

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...

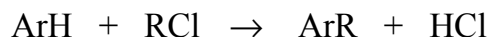
§1. ĐẶC TRƯNG CỦA QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

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*.

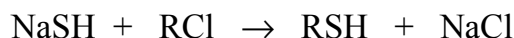
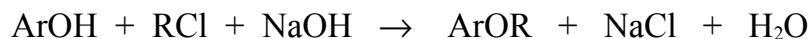
1. Alkyl hóa theo nguyên tử C: còn gọi là quá trình C - alkyl hóa

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



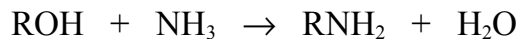
2. Alkyl hóa theo nguyên tử O và S: còn gọi là quá trình O - alkyl hóa và S - alkyl hóa

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.



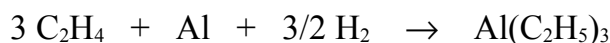
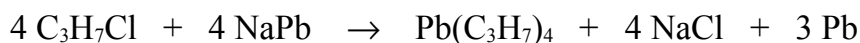
3. Alkyl hóa theo nguyên tử N: còn gọi là quá trình N - alkyl hóa

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.
- 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:



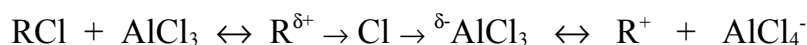
⇒ Tác nhân olefin có mạch càng dài, càng phân nhánh thì khả năng phản ứng càng lớn.

- 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.

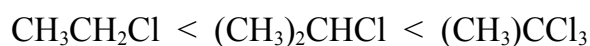
2. Tác nhân là các dẫn xuất clo - xúc tác và cơ chế

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.

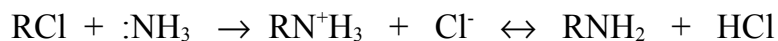
- C - alkyl hóa: xảy ra theo cơ chế ái điện tử dưới tác dụng chất xúc tác là các acid phi proton (FeCl_3 , AlCl_3) qua giai đoạn trung gian hình thành cacbocation:



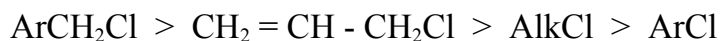
Khả năng phản ứng của các alkyl clorua phụ thuộc vào độ phân cực của liên kết C-Cl hoặc vào độ bền cacbocation và sẽ tăng khi chiều dài và mức độ phân nhánh của nhóm alkyl tăng:



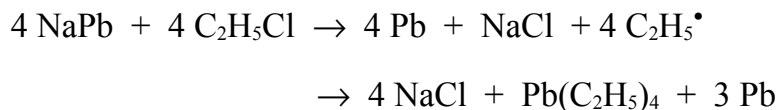
- O -, S-, N - alkyl hóa: xảy ra theo cơ chế ái nhân và không cần xúc tác



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

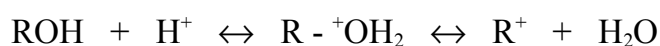


- Trong tổng hợp cơ kim và cơ nguyên tố: xảy ra theo cơ chế gốc tự do dưới tác dụng của kim loại



3. Tác nhân là các hợp chất có chứa O - xúc tác và 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
RCH = CH ₂	C _α - H	84 ÷ 100
	C _{ar} - H	96 ÷ 104
	O - H	50 ÷ 63
RCl	C _{ar} - H	34 ÷ 42
	O - H	≈ 0
	N - H	0 ÷ 25
ROH	O - H	0 ÷ 21
	N - H	21 ÷ 42
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	O - H	88 ÷ 104
CH ≡ CH	O - H	100 ÷ 117

§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

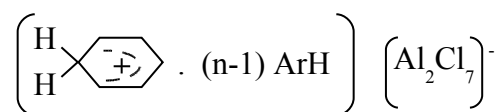
1.1. Xúc tác

Tùy thuộc vào tác nhân alkyl hóa mà có thể sử dụng các xúc tác khác nhau. **Các tác nhân alkyl hóa hydrocarbon 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 hydrocarbon thơm vì có khả năng alkyl hóa kém hơn.

- **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 hydrocarbon.
- **Khi tác nhân là olefin:** thường dùng xúc tác là AlCl_3 ; ngoài ra có thể dùng $\text{a.H}_2\text{SO}_4$, HF, H_3PO_4 trên chất mang, aluminosilicat, zeolit... Trong đó:
 - Khi xúc tác là $\text{a.H}_2\text{SO}_4$ hoặc HF: + quá trình ở pha lỏng
 - + $t = 10 \div 40^\circ\text{C}$
 - + $p = 0,1 \div 1 \text{ MPa}$
 - Khi xúc tác là $\text{a.H}_3\text{PO}_4$ rắn: + quá trình ở pha khí
 - + $t = 225 \div 275^\circ\text{C}$
 - + $p = 2 \div 6 \text{ MPa}$
 - Khi xúc tác là aluminosilicat, zeolit: + quá trình ở pha lỏng hoặc pha khí
 - + $t = 200 \div 400^\circ\text{C}$
 - + $p = 2 \div 6 \text{ MPa}$

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

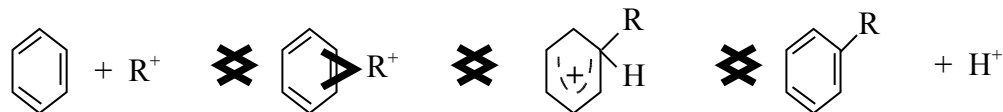
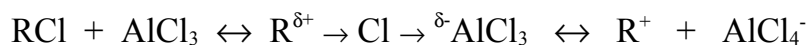
AlCl_3 ở trạng thái rắn hầu như không tan trong hydrocarbon và xúc tác rất yếu cho phản ứng. Tuy nhiên theo mức độ hình thành HCl , AlCl_3 bắt đầu chuyển qua trạng thái lỏng có màu sẫm. Chất lỏng này mặc dù không tan trong hydrocarbon nhưng có hoạt tính rất lớn và do đó tốc độ phản ứng sẽ tăng lên. Trạng thái hoạt động của AlCl_3 có thể chuẩn bị bằng cách sục khí HCl qua hệ huyền phù của AlCl_3 trong hydrocarbon, khi đó sẽ hình thành phức của AlCl_3 và HCl với 1 đến 6 phân tử hydrocarbon 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:



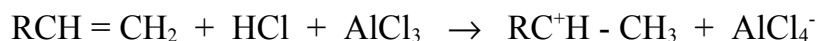
Nhằm đạt được vận tốc alkyl hóa cao ngay từ thời điểm bắt đầu phản ứng, phức này thường được chuẩn bị trước rồi sau đó đưa vào hệ phản ứng.

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).

1.3. Các phản ứng phụ

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

- ✓ 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.

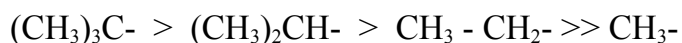
Ví dụ khi etyl hóa C_6H_6 sẽ xảy ra đến khi tạo thành hexa etylbenzen:



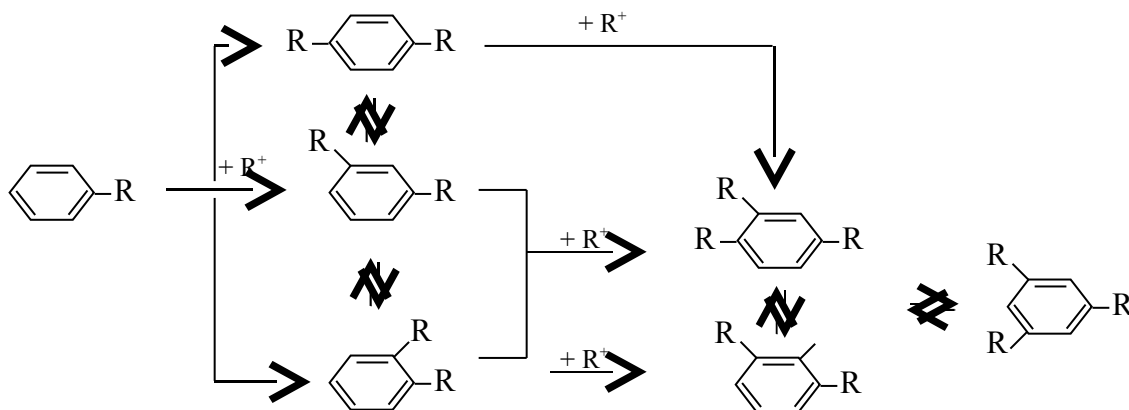
Mỗi phản ứng trong dãy này đều là các phản ứng bất thuận nghịch. Tuy nhiên khi dùng xúc tác Aluminosilicat hoặc Zeolit ở điều kiện tương đối khắc nghiệt hoặc khi dùng xúc tác $AlCl_3$ thì sẽ xảy ra phản ứng thuận nghịch với sự dịch chuyển vị trí của các nhóm alkyl:



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



Các khả năng hình thành sản phẩm nối tiếp:



- **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.

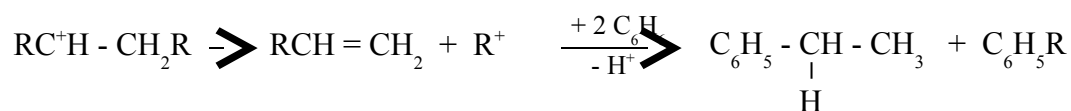
- **Phản ứng phân hủy các nhóm alkyl**

Nguyên nhân là do 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 C₃H₆ phản ứng với C₆H₆ có hình thành sản phẩm C₆H₅-C₂H₅

+ Khi C₂H₄ phản ứng với C₆H₆ có hình thành sản phẩm C₆H₅-CH₃.

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**

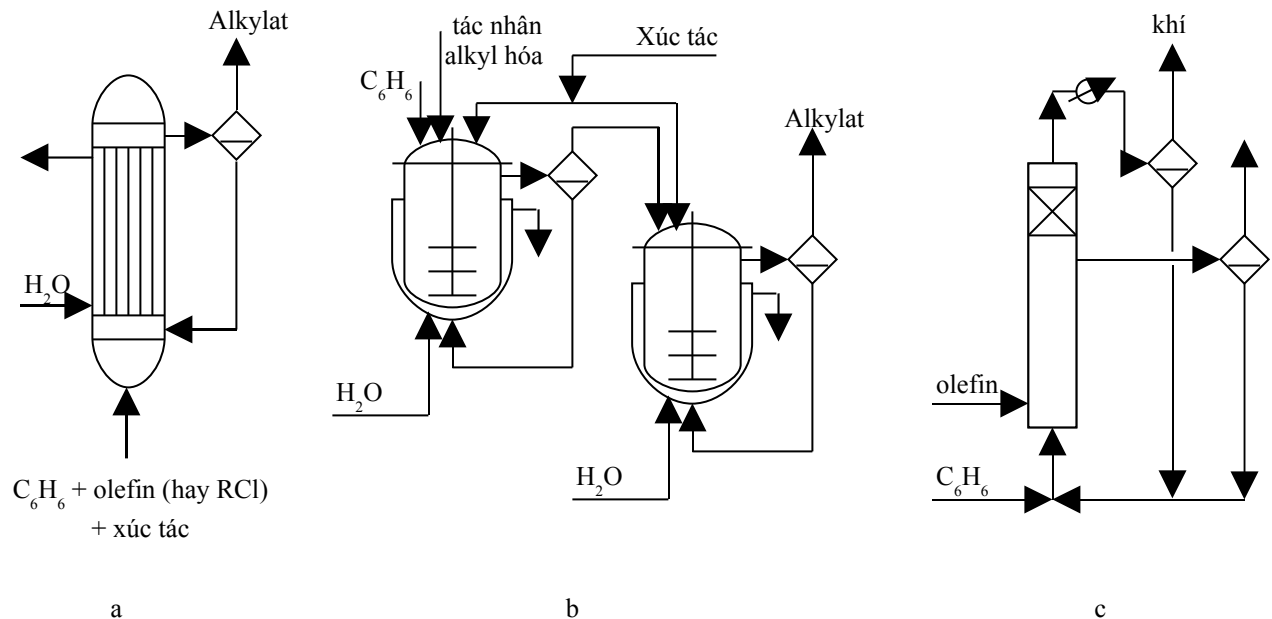
Nguyên nhân là do sự kết hợp nối tiếp của cacbocation với olefin (trùng hợp cation)



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 AlCl₃.



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

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 $136,186^\circ C$.

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.

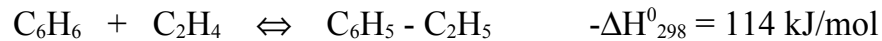
Hầu hết etylbenzen (>99%) được sử dụng để sản xuất monome Styren ($C_6H_5-CH=CH_2$) vì nó là hợp chất chủ đạo đảm bảo điều kiện kỹ thuật cũng như thương mại cho quá trình sản xuất styren. Đây là một monome rất quan trọng trong lĩnh vực sản xuất chất dẻo và cao su tổng hợp. Chỉ có khoảng 1% etylbenzen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

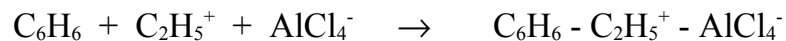
Phản ứng : đây là phản ứng tỏa nhiệt mạnh



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 nghệ 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 hydroclorua có tính chất kích động xúc tác, làm giảm lượng AlCl_3 cần thiết. Cơ chế hoạt động của hệ xúc tác $\text{AlCl}_3 - \text{HCl}$ như sau:

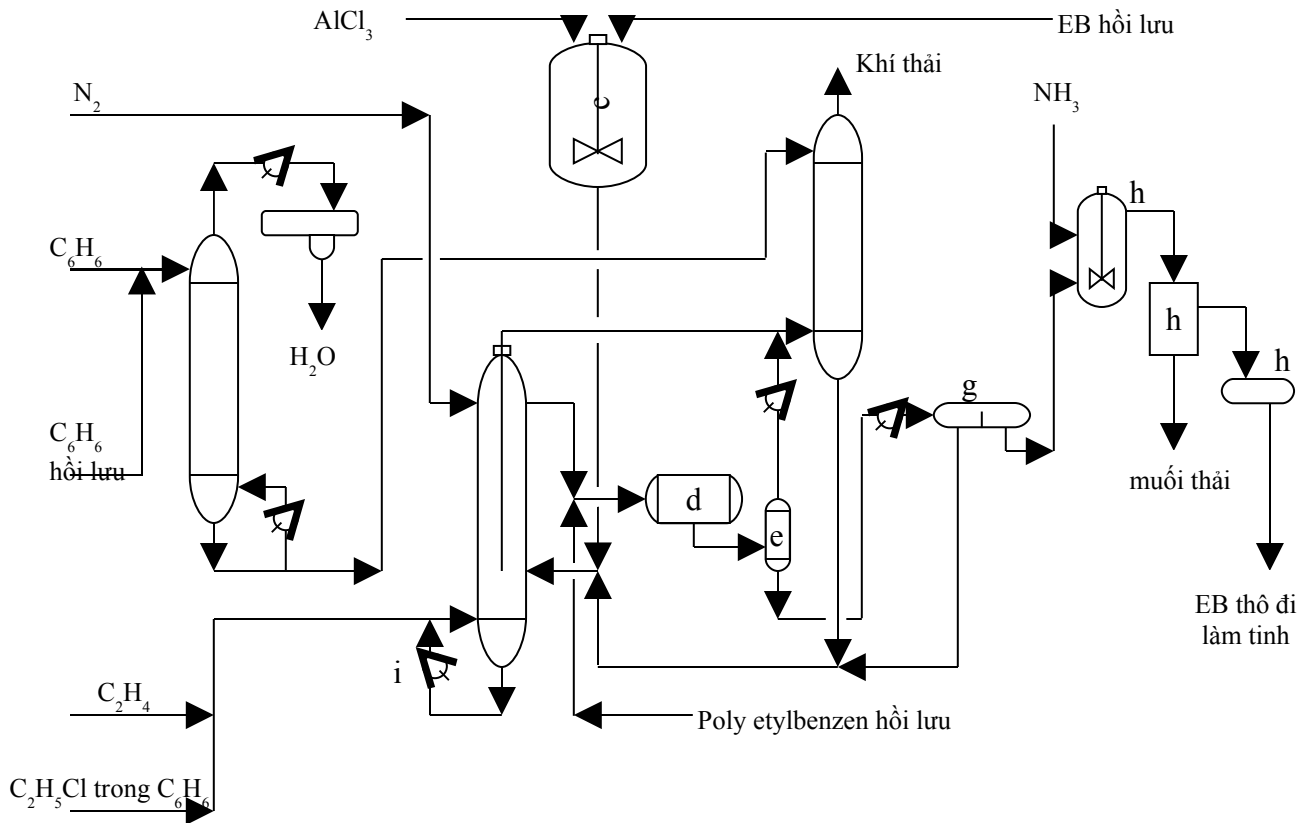


* Điều kiện vận hành phân xưởng:

- Nguyên liệu benzen phải sấy khô trước khi sử dụng (< 30 ppm H_2O)
- Nhiệt độ $t = 160 \div 180^\circ\text{C}$ tương ứng với áp suất tuyệt đối $p = 1.10^6 \text{ Pa}$
- Điều chỉnh tỷ số $\epsilon = \text{benzen/nhóm etyl} = 2 \div 2,5$ để hiệu suất thu sản phẩm tối đa

- $VVH \approx 2$
- 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

- tháp khử nước - b. Thiết bị phản ứng alkyl hóa - c. Thùng chuẩn bị xúc tác
- Thiết bị chuyển vị alkyl - e. Thiết bị bay hơi - f. Thiết bị rửa khí thải -
- Thiết bị tách lỏng - h. Hệ thống trung hòa - i. Thiết bị tạo 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 lắng (g). Tại (g) pha nặng lắng 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 BF₃ 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 BF₃
- + áp suất cao: 25 ÷ 35 bars
- + nhiệt độ thiết bị phản ứng thấp : 100 ÷ 150°C
- + $\beta_{\text{etylen/benzen}} = 0,15 \div 0,2$
- + nhiệt độ thiết bị chuyển vị alkyl = 180 ÷ 230°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 nhiều thuận lợi
- + 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:

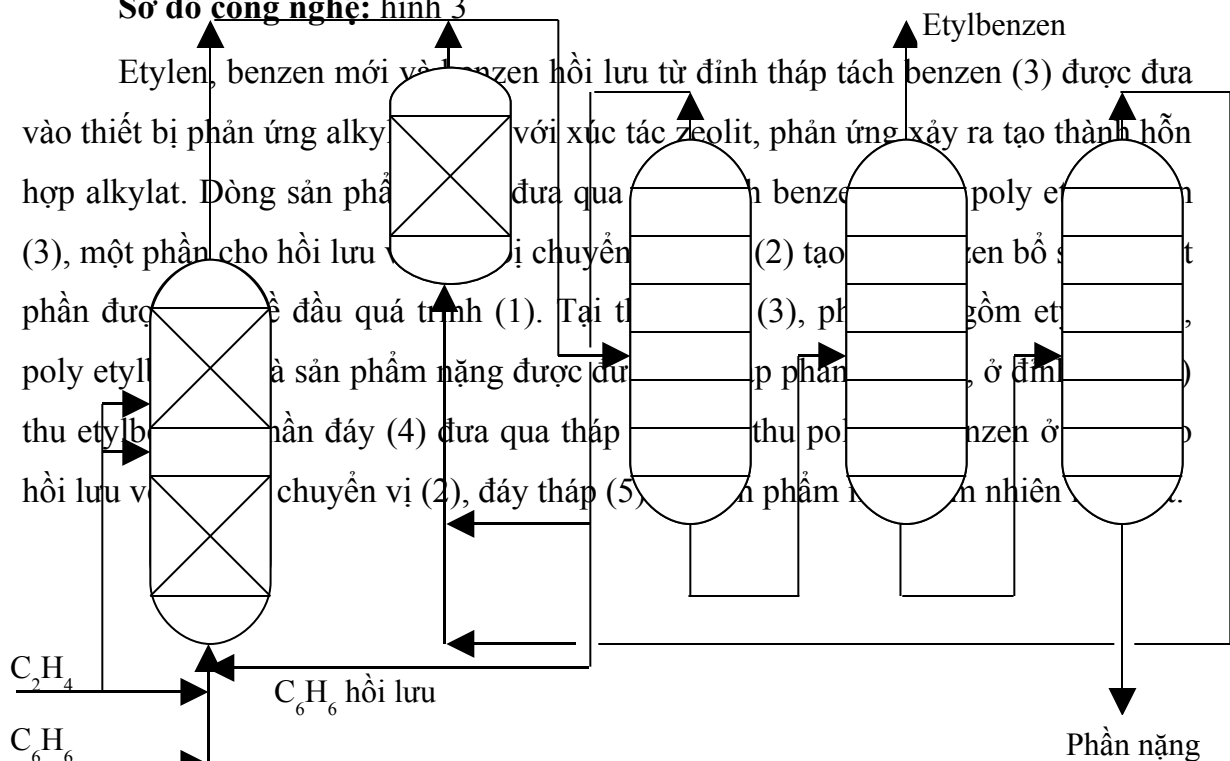
Hiện nay công nghệ xúc tác zeolit, pha lỏng, tầng xúc tác cố định của Lummus/UOP là công nghệ sản xuất etylbenzen hiện đại nhất có nhiều ưu điểm.

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



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

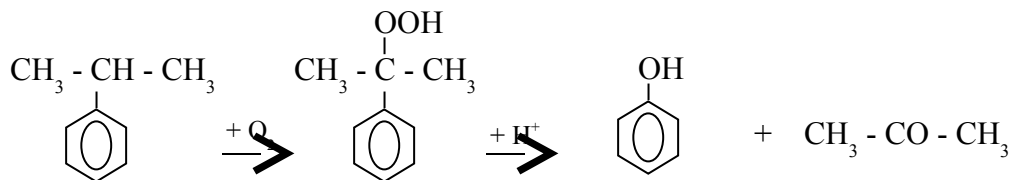
2.2. Tổng hợp isopropylbenzen

Isopropylbenzen $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ 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 isopropylbenzen 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 isopropylbenzen tổng hợp isopropylphenyl hydroperoxyt (còn gọi là hydroperoxyt cumol) $C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$ và từ đây tổng hợp phenol và acetone.



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 isoctan 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:

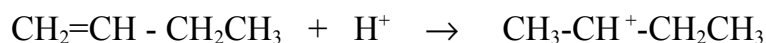


1. Hóa học và cơ sở lý thuyết

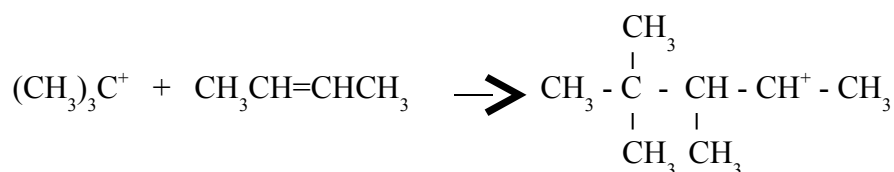
- **Nguyên liệu:** iso butan
- **Tác nhân alkyl hóa :** n- buten
- **Xúc tác:** HF khan hay H₂SO₄ 94 ÷ 96% (m) hay AlCl₃
- **Chế độ công nghệ:** tùy thuộc vào loại xúc tác sử dụng
 - Xúc tác là H₂SO₄: t = 4 ÷ 10°C
p = 3 ÷ 4 at
τ_{tx} = 20 ÷ 30 phút
 - Xúc tác là HF : t = 20 ÷ 35°C
p = 6 ÷ 8 at
τ_{tx} = 10 ÷ 20 phút
 - Xúc tác là AlCl₃: t = 50 ÷ 60°C
p = tương đối dương

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

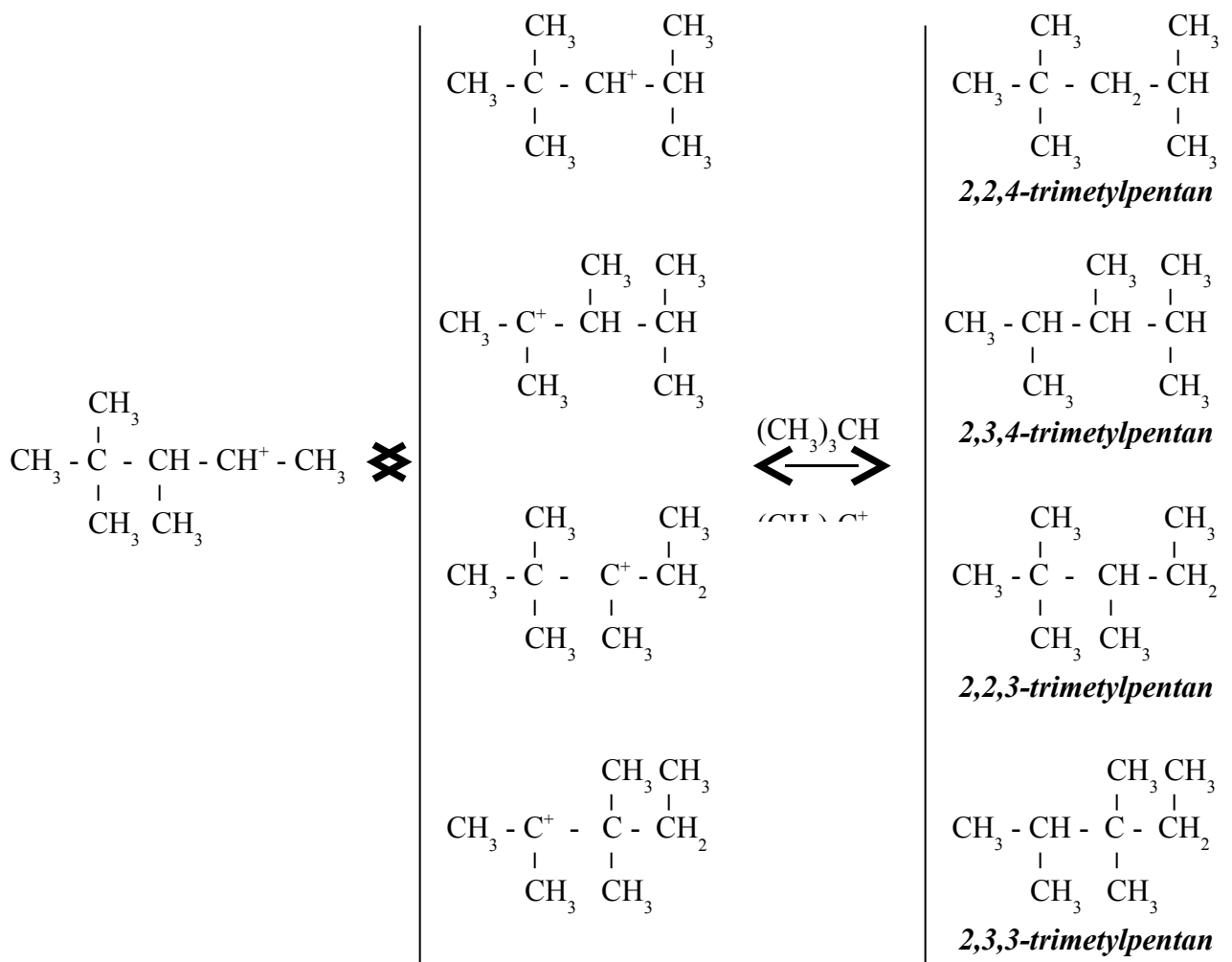
- Ban đầu olefin tham gia tạo ion cacboni:



- 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-butyl]CH₃CH⁺CH₂CH₃ + (CH₃)₃CH \rightleftharpoons CH₃CH₂CH₂CH₃ + (CH₃)₃C⁺



- o Cacbocation mới tạo thành dễ bị chuyển vị nội phân tử với sự di chuyển vị trí của H và các nhóm CH₃- và cuối cùng, các cacbocation này tác dụng với iso-butan sẽ tạo ra hỗn hợp các iso-octan và ter-butylcation: (2 bước này được biểu diễn chung như sau)

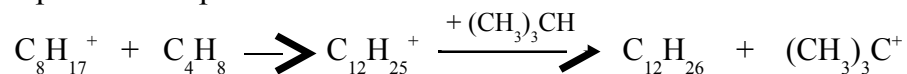


Cation (CH₃)₃C⁺ này thúc đẩy quá trình theo cơ chế chuỗi ion. Thành phần các isome phụ thuộc vào độ bền của các cacbocation trung gian và vận tốc phản ứng trao đổi của chúng với i-butan.

- **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 :



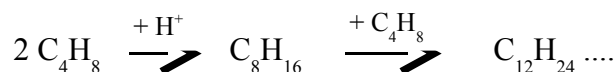
- **Phản ứng phân huỷ**

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 C₅ - C₇ và 5÷10% hydrocacbon C₉ hoặc cao hơn.

- **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.



- **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 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.

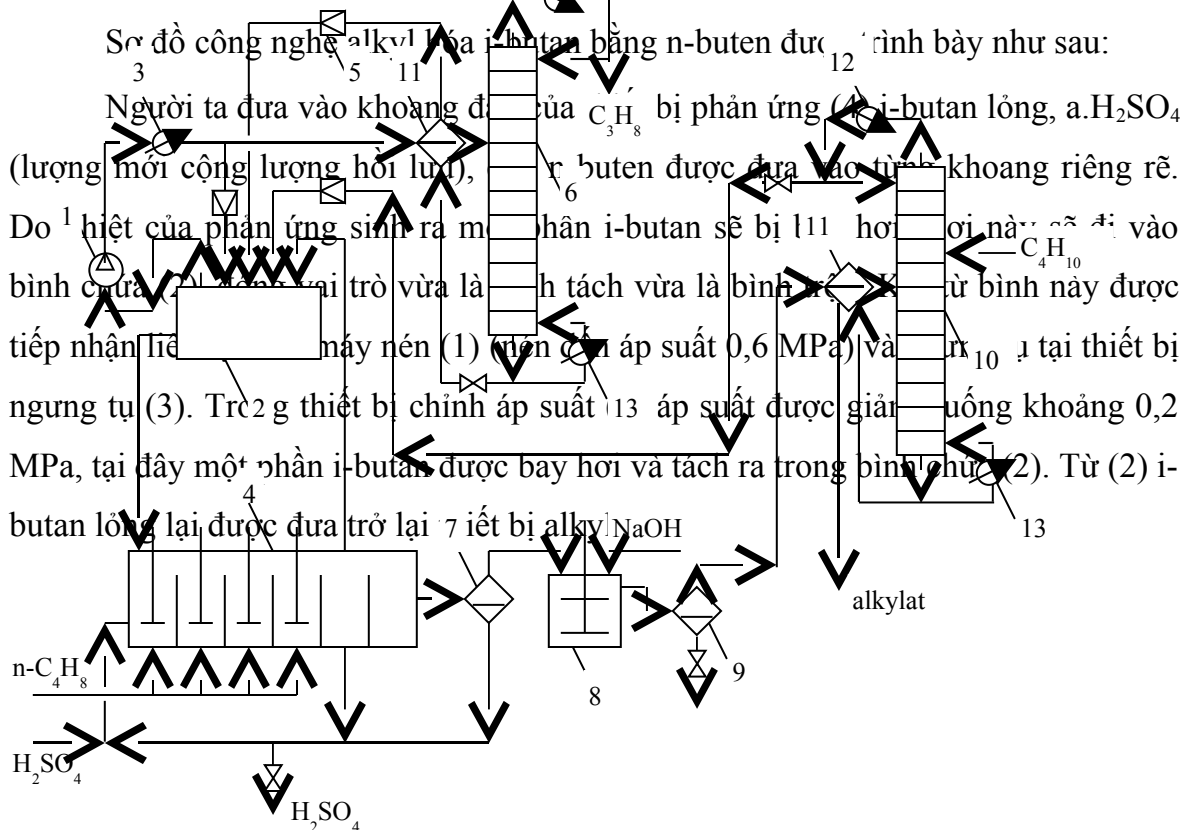
- **Thiết bị phản ứng**

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 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 hỗn hợp 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



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

Trong quá trình hoạt động liên tục trong i-butan sẽ xuất hiện propan do phân huỷ các hydrocacbon 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, hydrocacbon C₅ - C₇ và các hydrocacbon 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 hydrocacbon 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.

§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.

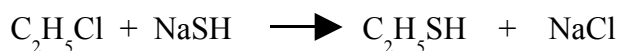
I. O-alkyl hóa

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 Etylclorua:



- 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....

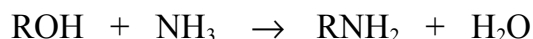
III. N- alkyl hóa

Để alkyl hóa ammoniac hoặc amin theo nguyên tử nitơ, người ta 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

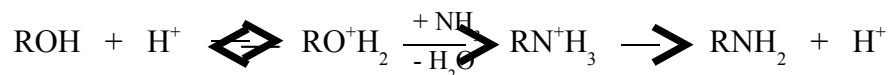
Sự tác dụng của rượu với ammoniac và amin theo phương trình:



Đây là quá trình tỏa nhiệt và không thuận nghịch.

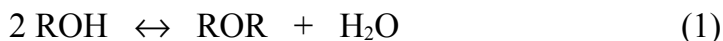
Chế độ công nghệ: các quá trình có giá trị cao trong sản xuất công nghiệp khi thực hiện ở:

- Pha khí
- Nhiệt độ: $350 \div 450^\circ\text{C}$
- 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:

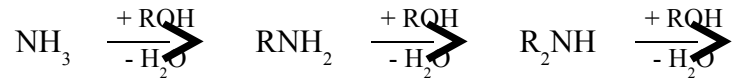


- Phản ứng phụ:

○ Phản ứng dehydrat:



- 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.

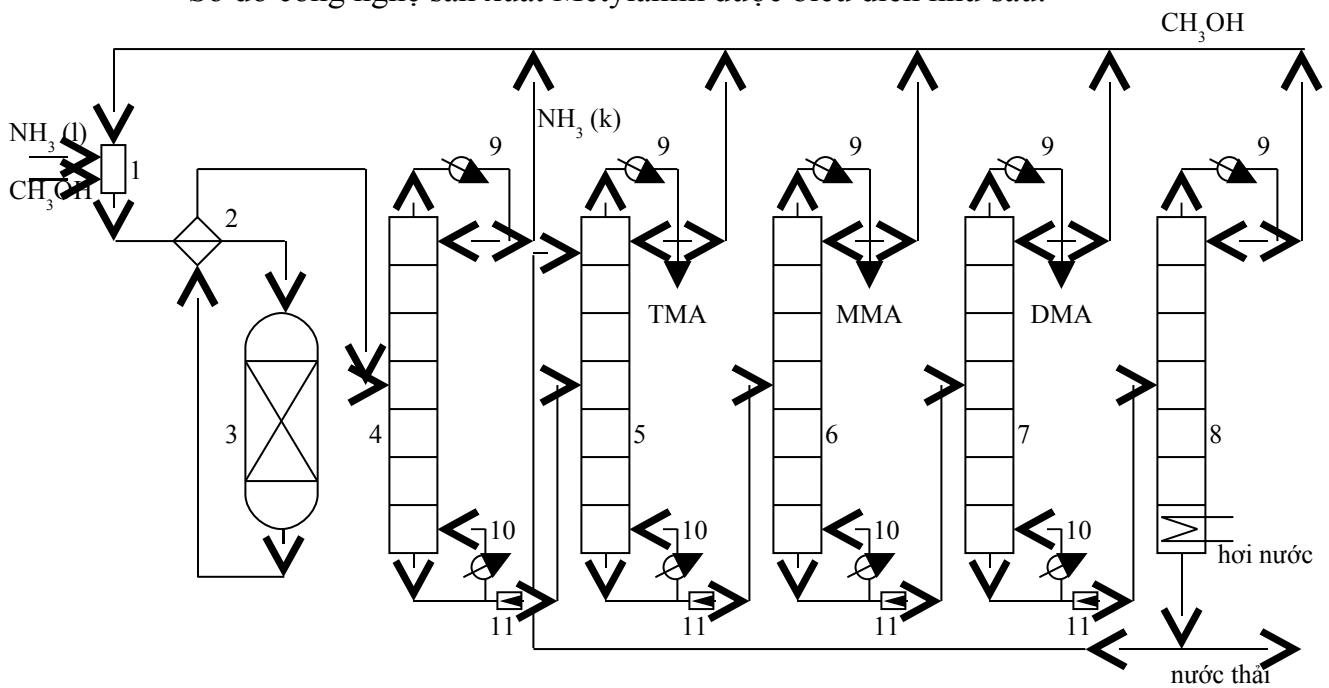


- Phản ứng chuyển vị các nhóm alkyl:



2. Công nghệ:

Sơ đồ công nghệ sản xuất Metylamin được biểu diễn như sau:



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

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%

**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 H₂ được gọi là quá trình hydro hóa.

I. Ứng dụng trong lĩnh vực Hóa dầu

Trong công nghiệp hóa dầu, quá trình đề hydro hóa được ứng dụng để tổng hợp chất hoạt động bề mặt, tổng hợp các monome có giá trị như Butadien_{1,3}; styren; formaldehyd; aceton; anilin...; còn quá trình hydro hóa thì được ứng dụng chính trong lĩnh vực Lọc dầu.

II. Ứng dụng trong lĩnh vực Lọc dầu

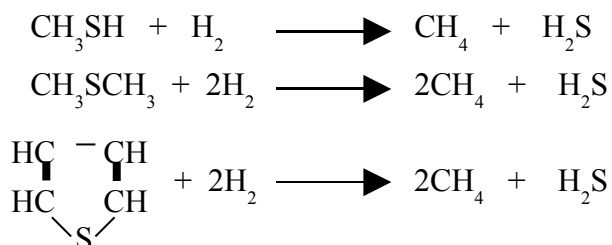
1. Quá trình hydro hóa

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 H₂

Mục đích:

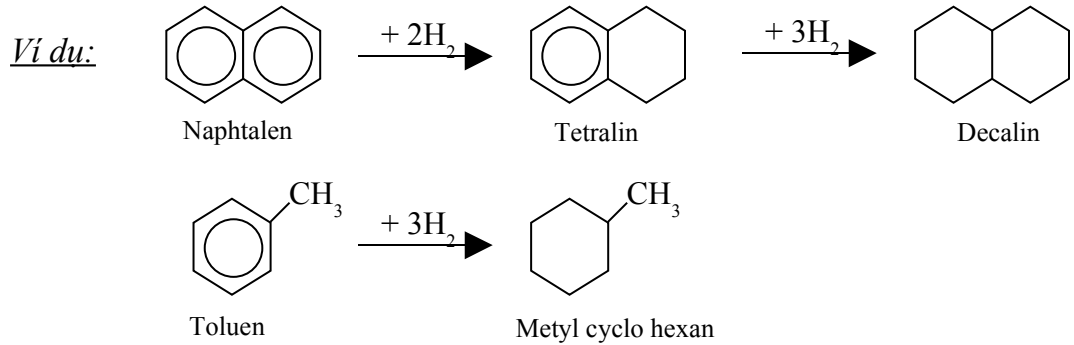
- Làm mềm nhằm ổn định các sản phẩm dầu mỏ
- Loại bỏ tạp chất của các sản phẩm dầu mỏ như S, N, O, halogen, vết kim loại...



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

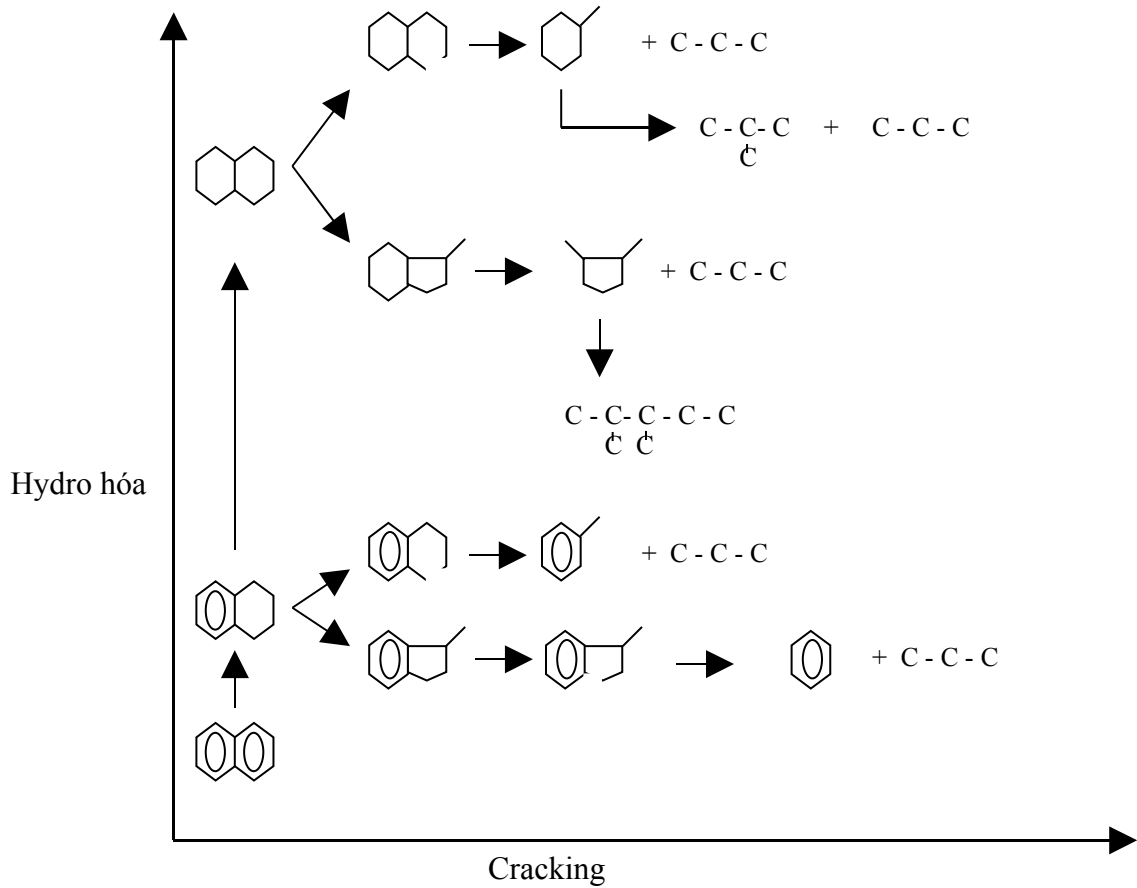


3) Hydrocracking

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 dụng 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 có hàm lượng hydrocarbon thơm cao, tức là xăng có chỉ số octan cao.

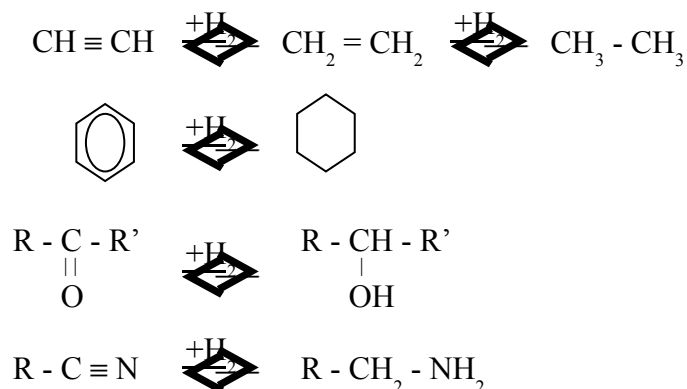
(quá trình này sẽ được học kỹ trong Môn: Các quá trình chuyển hóa Hóa học)

§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:

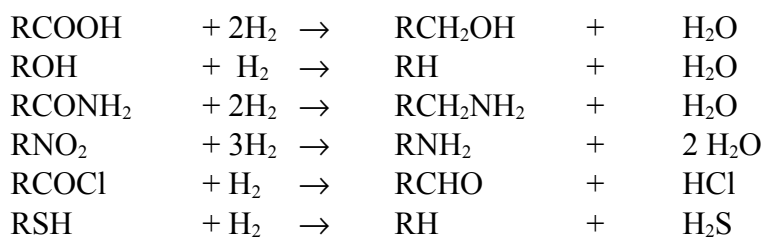
1. Phản ứng hydro hóa cộng hợp



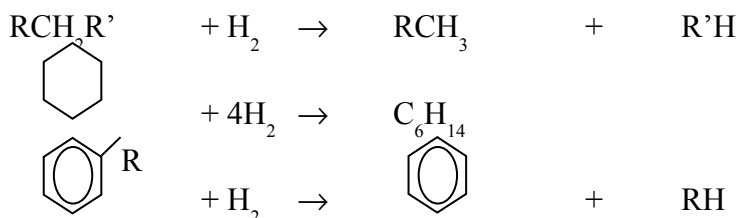
Lưu ý: đây là các phản ứng thuận nghịch

2. Phản ứng hydro hóa có sự tách loại

Đây là các phản ứng có tách loại các phân tử nhỏ như H₂O, HCl, NH₃, H₂S...



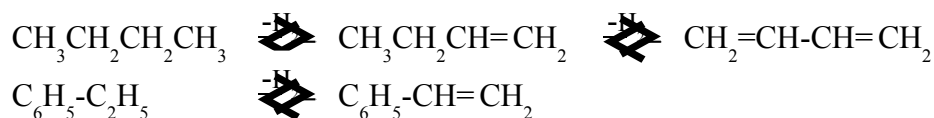
3. Phản ứng hydrocracking



I. Phân loại phản ứng đề hydro hóa

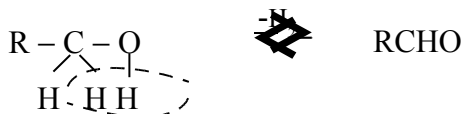
1. Phản ứng đề hydro hóa không có sự thay đổi vị trí các nguyên tử khác H

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

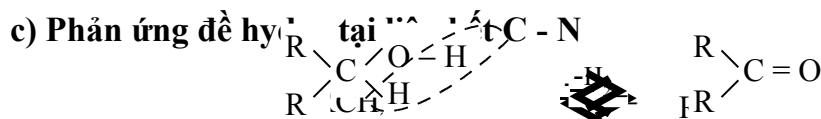


b) Phản ứng đề hydro tại liên kết C - O

- Rượu bậc 1:



- Rượu bậc 2:



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 hydrocarbon 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

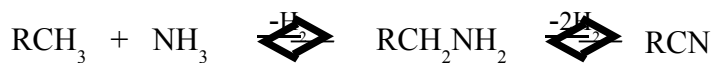
Đây là các phản ứng tạo các hợp chất đa vòng cao phân tử và cũng chính là phản ứng gây tạo cốc, cặn trong sản phẩm của các quá trình lọc dầu.



3. Phản ứng đề hydro tổng hợp

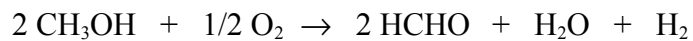
a) Phản ứng đề hydro ngưng tụ

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:

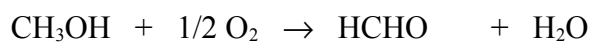


Thực chất phản ứng trên gồm 2 phản ứng :

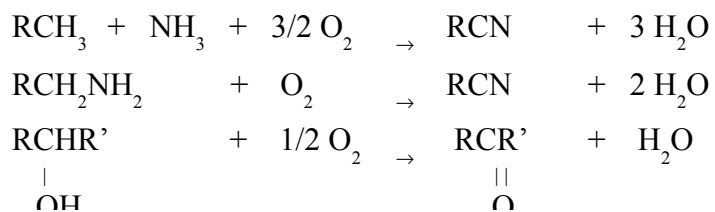
+ Phản ứng đề hydro hóa :



+ Phản ứng oxy hóa :



Ngoài ra còn có một số phản ứng đề hydro oxy hóa sau:



§ 3. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH

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

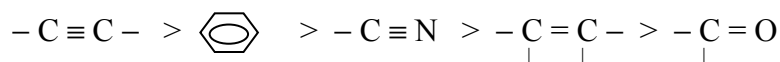
a) Phản ứng hydro hóa là phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng đề hydro hóa là phản ứng thu nhiệt. Cùng một quá trình thì phản ứng hydro hóa và phản ứng đề hydro hóa sẽ có cùng giá trị hiệu ứng nhiệt nhưng trái dấu.

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

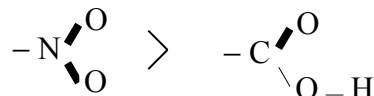
	Phản ứng	$-\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)
1	$RCH=CH_2 + H_2 \rightarrow RCH_2-CH_3$	113 ÷ 134
2	$CH\equiv CH + 2 H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$	311
3	$RH_a + H_2 \rightarrow RH_N$	200 ÷ 217
4	$RCHO + H_2 \rightarrow RCH_2OH$	67 ÷ 83
5	$R_2CO + H_2 \rightarrow R_2CHOH$	~ 58
6	$RCN + 2 H_2 \rightarrow RCH_2NH_2$	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

Nhận 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:

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

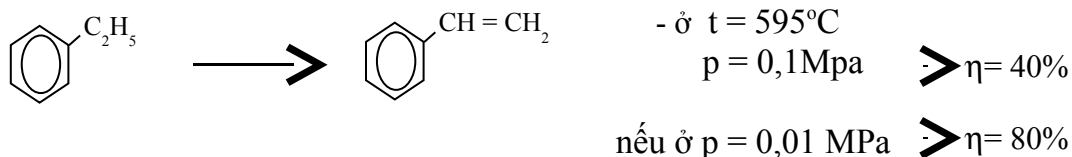
$$+ p = 1,5 \div 40 \text{ MPa}$$

- **Phản ứng dehydro 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:

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

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

Ví dụ:



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, Cr₂O₃, Fe₂O₃...
- 3) Các oxyt phức hay sulfid (sulfua): CuO.Cr₂O₃, ZnO.Cr₂O₃, CoO.MoO₃, NiO.WO₃, WS₂ (đây là xúc tác ra đời rất sớm, có hoạt tính cao nhưng dễ mất hoạt tính nên hiện nay ít dùng).

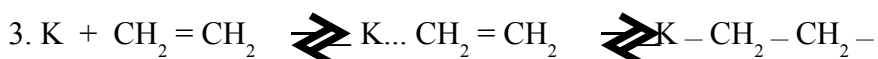
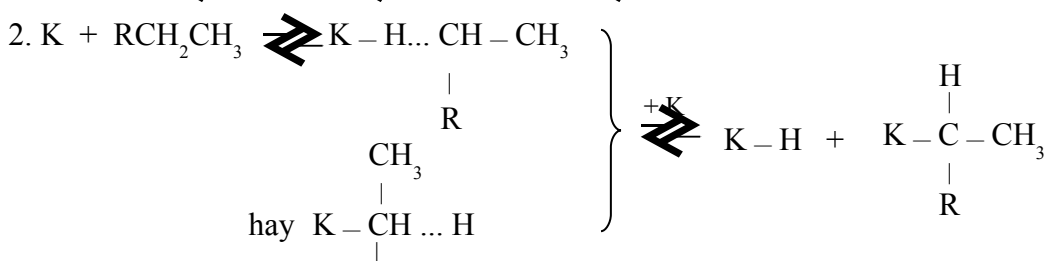
Các xúc tác này đặc biệt là xúc tác kim loại thường được phân bố trên các chất mang xốp và bổ sung vào đó là các chất kích động như là kim loại khác, oxyt khác.

3. Cơ chế phản ứng :

Ký hiệu K: trung tâm hoạt động của xúc tác

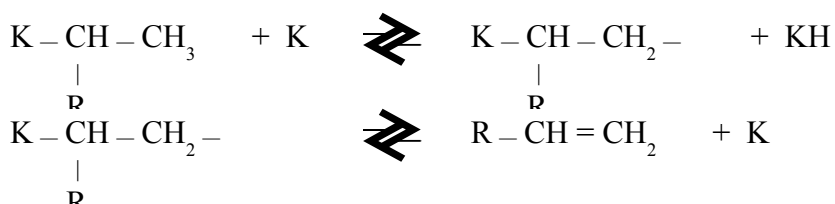
- Đầu tiên khi H₂ và các hydrocacbon bị hấp phụ lên xúc tác thì quá trình hấp phụ vật lý làm yếu các liên kết H - H, C - H và liên kết không no của hydrocacbon

Ví dụ:

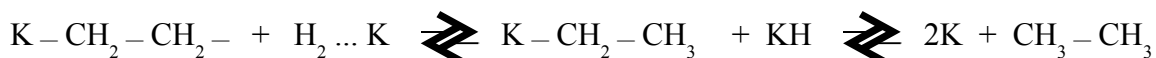


- Sau đó sẽ xảy ra sự hấp phụ hóa học:

* Đề hydro hóa:

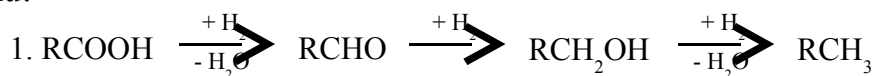


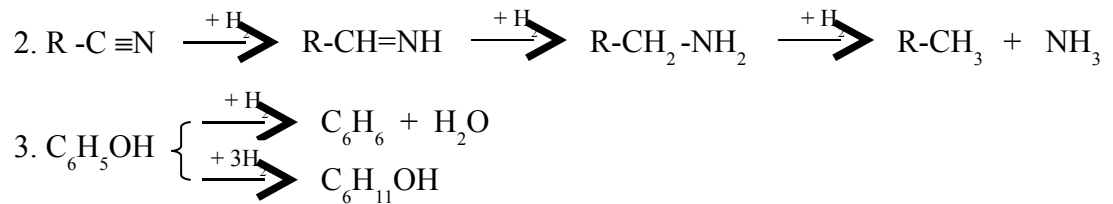
* Hydro hóa:



4. Tính chọn lọc của phản ứng:

Các phản ứng hydro hóa cũng như đề hydro hóa nếu không không 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
- 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 cho phép tiến hành quá trình với tính chọn lọc tốt hơn và hiệu suất cao hơn.
- Khả năng hấp phụ của chất xúc tác
- Nhiệt độ
- Thời gian tiếp xúc
 - 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 các quá trình dehydro hóa, chỉ khảo sát 3 nhóm có giá trị thực tế cao:

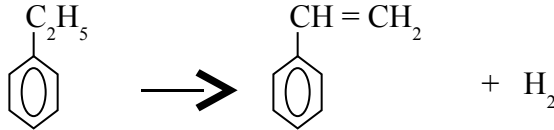
1. Quá trình dehydro oxy hóa rượu:

Ví dụ: quá trình sản xuất formaldehyt từ rượu metanol



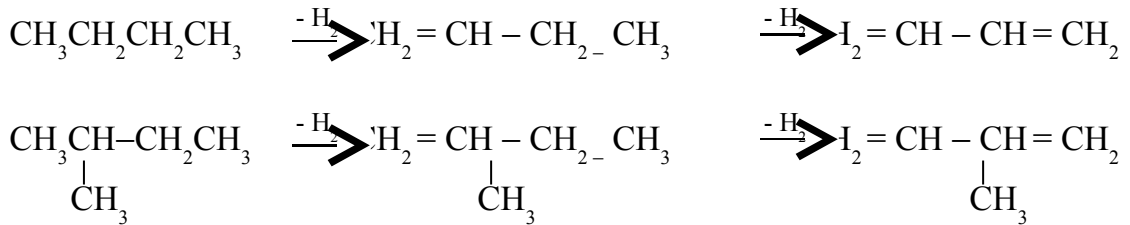
2. Quá trình dehydro hóa hợp chất alkyl thơm:

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

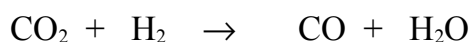
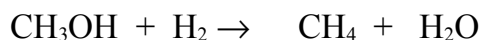
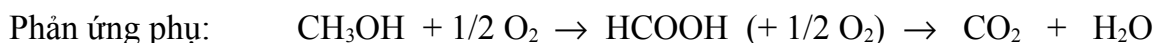
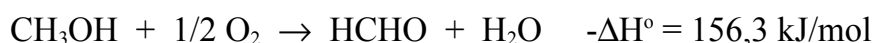
1. Tính chất của Formaldehyt

- 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 trong 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 sát trùng, diệt khuẩn; dùng làm chất ướp thơm, chất bảo quản xác thực động vật
- 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 phản 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

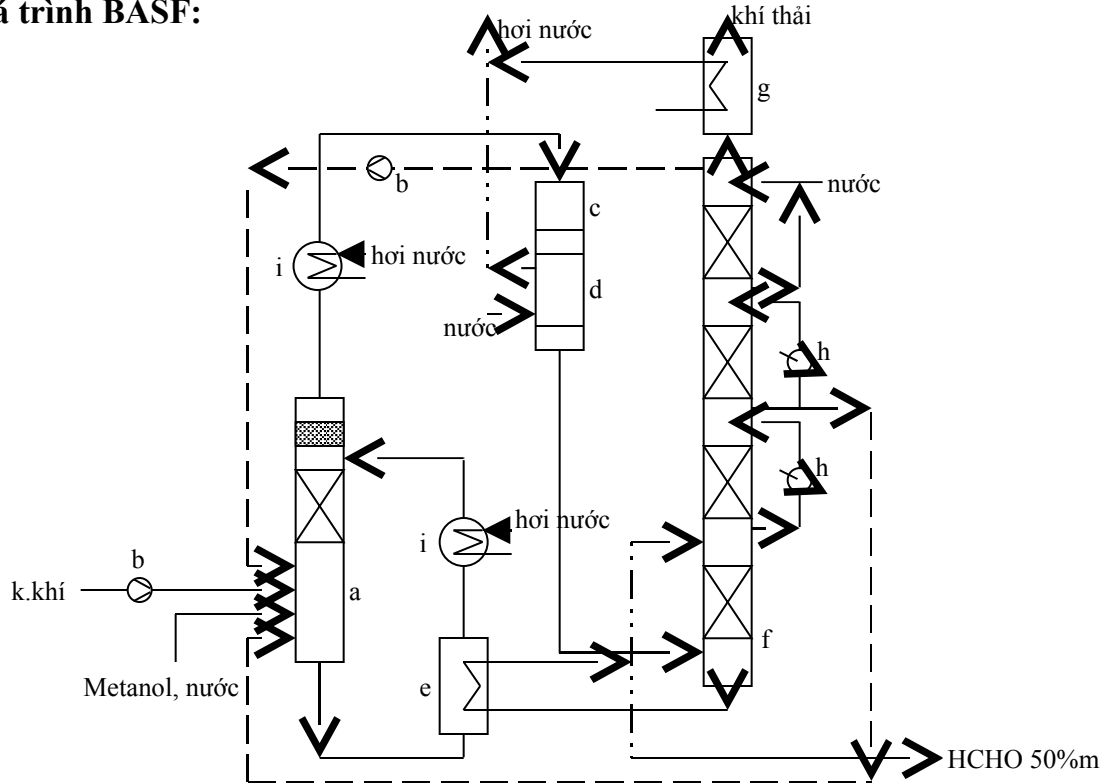


Trong 2 phản ứng chính, có thể lựa chọn tỷ lệ của các phản ứng sao cho phản ứng tổng cộng là tỏa nhiệt và lúc đó để tránh thất thoát nhiệt, người ta dùng lượng nhiệt này để nung nóng hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ phản ứng.

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. Độ chuyển hóa của CH₃OH là 77 ÷ 87% và thu hồi CH₃OH bằng chưng cất.

a. Quá trình BASF:



Hình 1: Sơ đồ công nghệ tổng hợp Formaldehyt theo quá trình BASF

a. Thiết bị bốc hơi

e. Thiết bị trao đổi nhiệt

b. Máy nén khí

f. Tháp hấp thụ

c. Thiết bị phản ứng

g. Thiết bị sản xuất hơi

nước

d. Thiết bị làm lạnh

h. Thiết bị làm lạnh

i. Thiết bị trao đổi nhiệt dùng hơi nước

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 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, H₂O 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 bằng 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 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 50% HCHO với hàm lượng MeOH trung bình là 1,3% m; 0,01% m acid formic. Hiệu suất của quá trình 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/m³). Trước khi đi đến lò đốt thì thành phần của khí bao gồm 4,8% V CO₂, 0,3% CO và 18% H₂ cũng như N₂, H₂O 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.

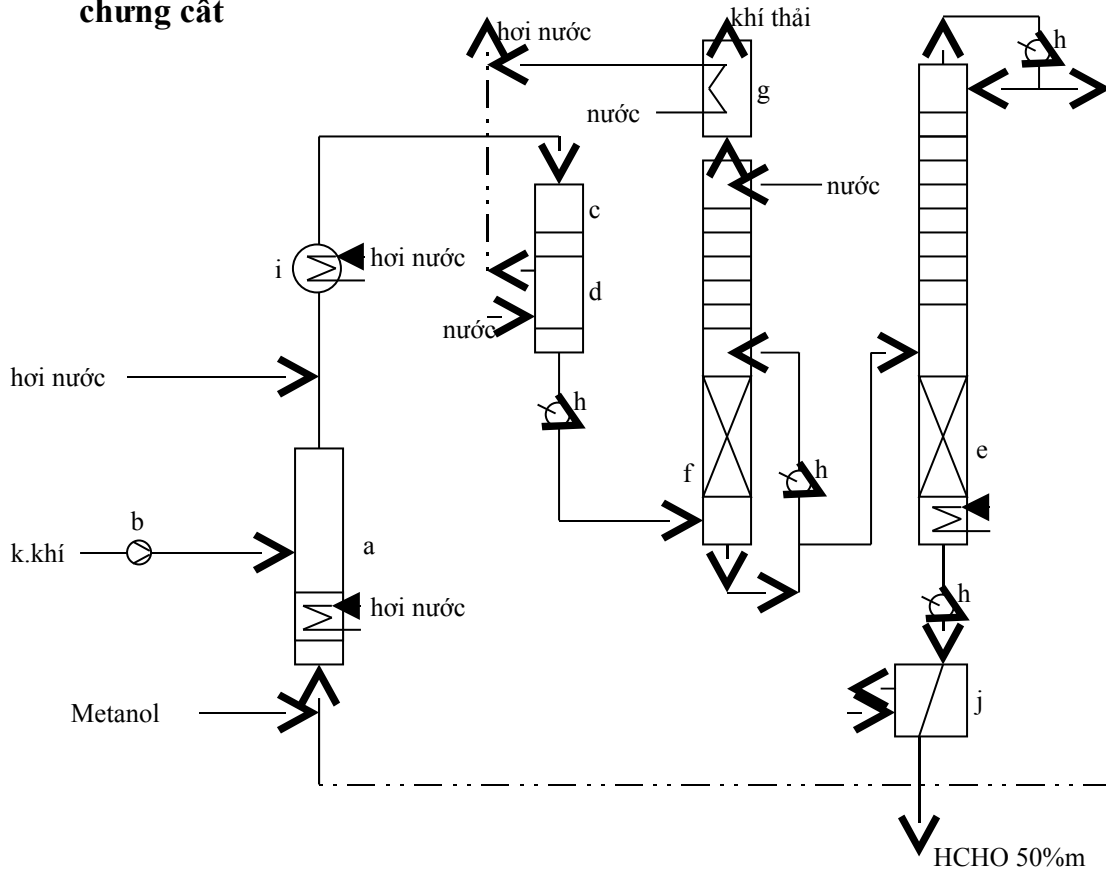
Trong một trường hợp khác, nếu không sử dụng khí đi ra ở giai đoạn 4 của tháp hấp thụ để tuần hoàn thì có thể sử dụng hỗn hợp hơi được lấy ra để đi đến thiết bị làm lạnh của giai đoạn 3 hoặc 4 để làm hơi tuần hoàn. Lượng hơi này có mục đích làm bốc hơi H₂O và MeOH, tạo ra tỷ lệ tối ưu giữa MeOH và H₂O. Đối với trường hợp này thì nhiệt độ của hơi đi ra khỏi giai đoạn 2 là 65°C. Hiệu suất của 2 công nghệ 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

hiệt 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



Hình 2: 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 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 khi 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 $590 \div 650^\circ\text{C}$ 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 $< 50\text{mg/kg}$.

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.

I.2. Quá trình oxy hóa MeOH thành HCHO - Quá trình Formox

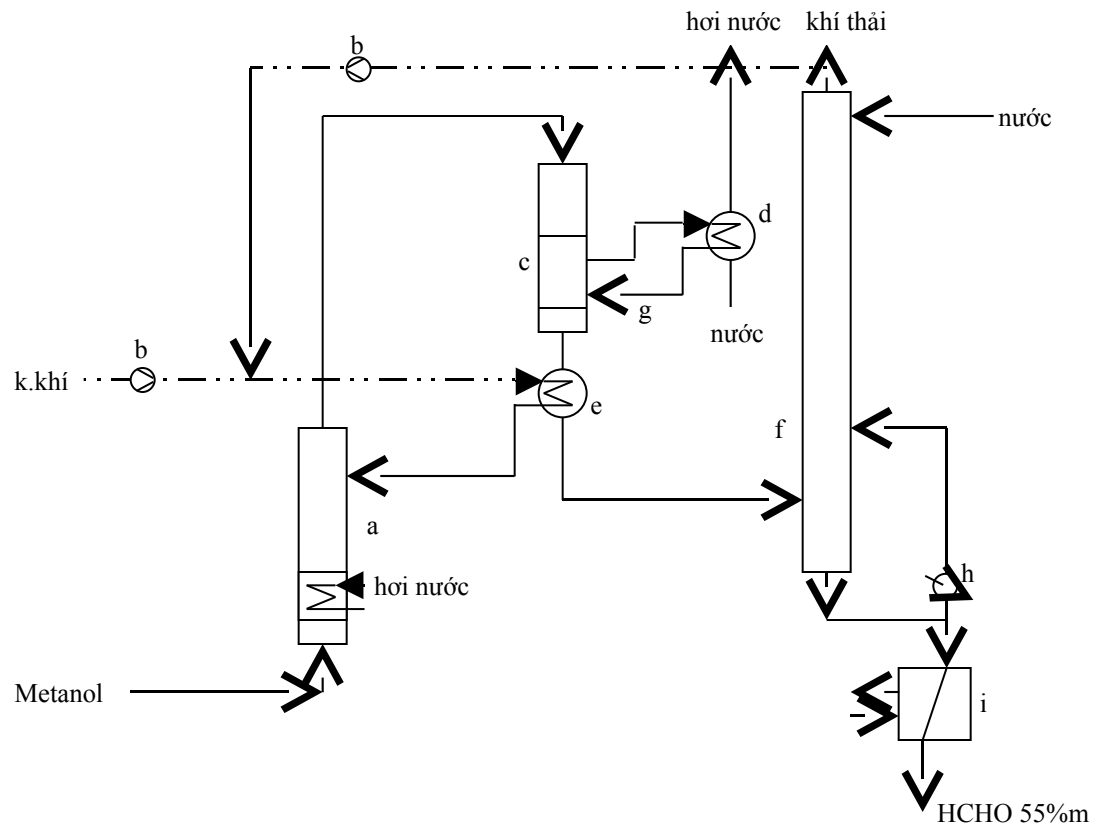
Đây là quá trình tổng hợp HCHO mới bằng phương pháp oxy hóa MeOH với lượng dư không khí cùng với sự có mặt của xúc tác Fe cải tiến - Molybden - Vanadi

oxyt $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{V}_2\text{O}_5]$ làm việc theo cơ chế oxy hóa - khử ở nhiệt độ $250 \div 400^\circ\text{C}$ cho độ chuyển hóa cao từ $98 \div 99\%$.

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:



Hình 3: Sơ đồ công nghệ của quá trình Formox

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

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 toả 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

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

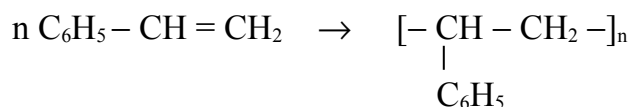
Bảng so sánh các chỉ tiêu kinh tế các quá trình :

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: $C_6H_5-CH=CH_2$

1. Tính chất của Styren

- Ở điều kiện thường, styren là một chất lỏng không màu có $t_s = 145^\circ C$ ở 0,1MPa; $d_4^{20}=0,907$
- Ứng dụng:
 - Styren dễ polyme hóa khi nung nóng hay dưới ảnh hưởng của các chất khởi đầu và tạo ra polyme rắn: polystyren

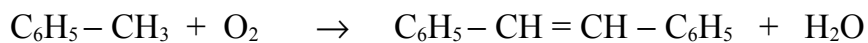


Polystyren có tính cách điện tốt và độ bền hóa học cao; dùng để chế tạo các chi tiết của công nghệ điện - điện tử, làm chất dẻo, xốp, nhựa.

- 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 $t = 700 \div 800^{\circ}\text{C}$
 - Độ chuyển hóa $C\% = 20 \div 30\%$
 - Hiệu suất sản phẩm : $50 \div 60\%$
- 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
 - Độ chuyển hóa cao hơn, độ chọn lọc cao (khoảng 90%)
 - Xúc tác: gồm 3 thành phần chính:
 - Pha hoạt động: Fe_2O_3 chiếm từ $55 \div 80\%$
 - Pha kích động: Cr_2O_3 chiếm từ $2 \div 28\%$
 - Muối Kali: K_2CO_3 chiếm từ $15 \div 35\%$
 - Ngoài ra còn một vài oxyt phụ.

Chất xúc tác làm việc liên tục từ 1 ÷ 2 tháng, sau đó đem đốt cháy lớp than cốc bằng không khí. Thường tuổi thọ của xúc tác từ 1 ÷ 2 năm.

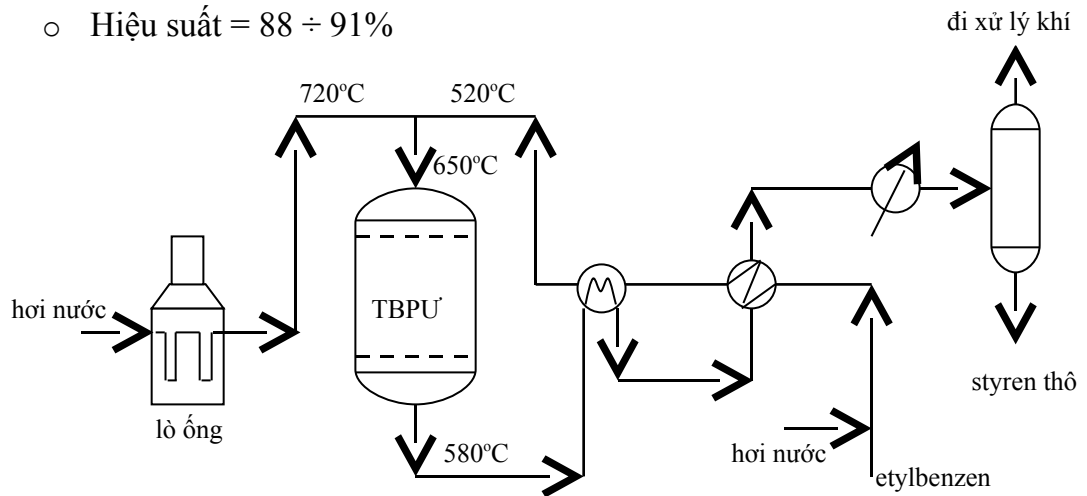
3. **Sơ đồ công nghệ:** tùy thuộc phương thức làm việc của TBPU, có 2 dạng quá trình công nghệ chính:

- 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 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 $1,4 \div 2$ bars

- Tỷ lệ khối lượng Hơi nước / Etylbenzen = $2 \div 3$
- VVH = $0,45 \div 0,65$
- Độ chuyển hóa (1 chu trình) = 40%
- Hiệu suất = $88 \div 91\%$



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 $520 \div 550^\circ\text{C}$ 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 $15000 \div 17000$ 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.

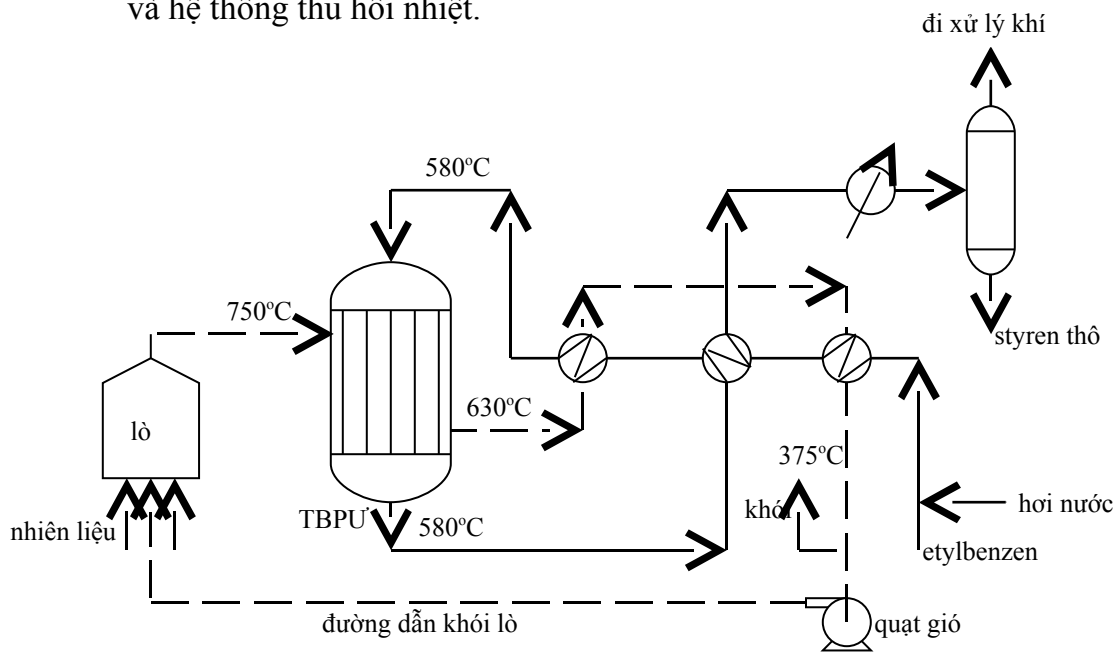
3.2. Quá trình dehydro hóa đẳng nhiệt

Tiêu biểu có quá trình BASF.

- Đặc điểm: thiết bị phản ứng ống chùm có $h_{\text{ống}} = 2,5 \div 4$ m; $\Phi_{\text{ống}} = 10 \div 20$ 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.

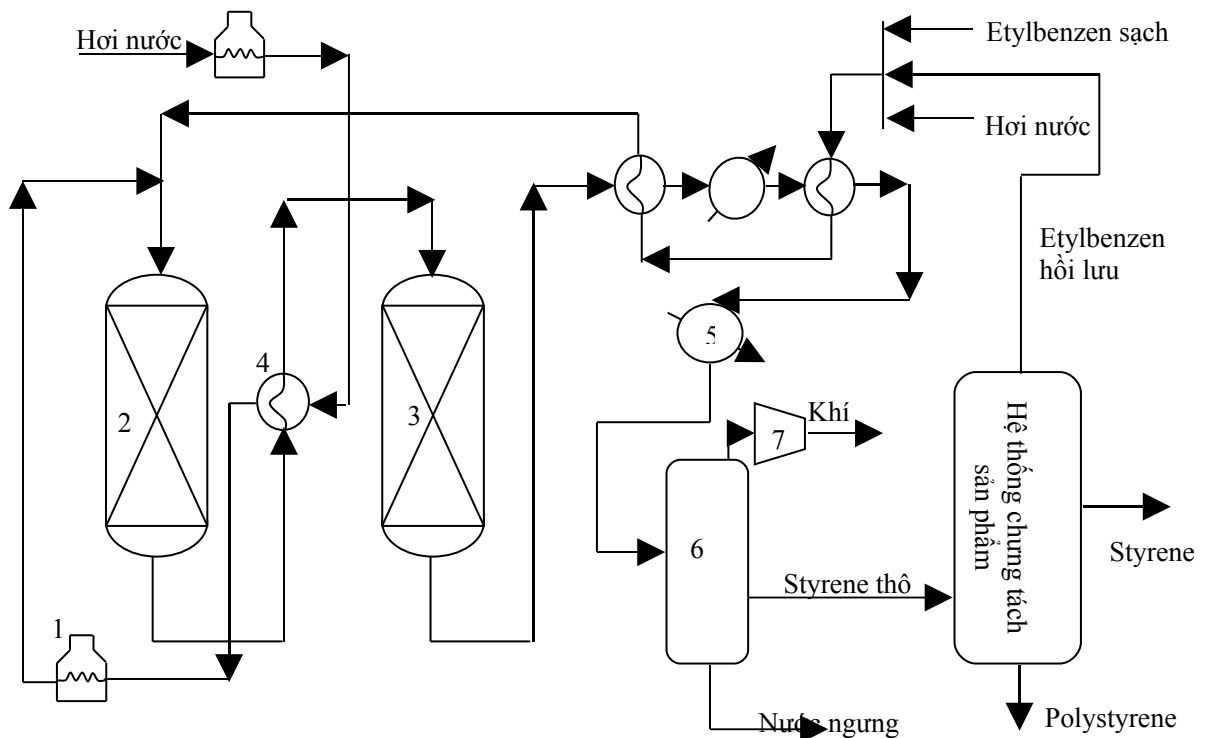


Thuyết minh dây chuyền BASF: trong sơ đồ BASF, chất tải nhiệt được sử dụng là khói lò. Etylbenzen và hơi nước được cho bay hơi và làm nóng quá nhiệt nhờ quá trình TĐN với dòng sản phẩm ra khỏi TBPU'. Khói lò sau khi TĐN sẽ hạ nhiệt độ xuống còn 375°C, một phần được thải ra, và phần còn lại được gia nhiệt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

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

3.3. Quá trình dehydro hóa đoạn nhiệt 2 TBPU'

Để khắc phục nhược điểm của sơ đồ đoạn nhiệt và đẳng nhiệt, một công nghệ mới sản xuất Styren nhiều ưu việt được sử dụng phổ biến là quá trình dehydro hóa đoạn nhiệt sử dụng 2 TBPU' nối tiếp.



Hình 4: Sơ đồ công nghệ dehydro hóa đoạn nhiệt tổng hợp Styren 2 TBPƯ

1. Lò gia nhiệt

5. Thiết bị ngưng tụ

2,3. TBPƯ đoạn nhiệt

6. TB tách 3 pha

4. TB gia nhiệt

7. Máy nén

3.4. 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 khô 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

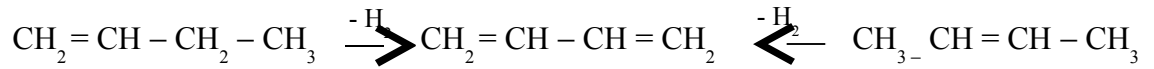
1. Tính chất Butadien-1,3 và Isopren

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, CCl_4 .
- Tạo hỗn hợp nổ với không khí trong khoảng nồng độ $2,0 \div 11,5\%$ (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 C_4 của sản phẩm nhiệt phân phân đoạn lỏng dầu mỏ (**đã học trong chương sản xuất olefin - môn KTHHHC**). Đây là phương pháp kinh tế nhất cho phép đáp ứng đến $40 \div 50\%$ 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

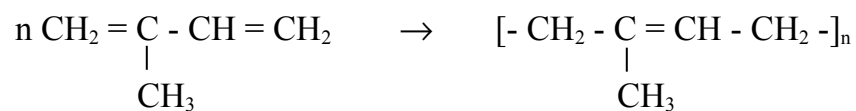


1.2. Tính chất Isopren

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, aceton, benzen.
- Tạo hỗn hợp nổ với không khí trong khoảng nồng độ 1,7 ÷ 11,5% (V)
- Ứng dụng:

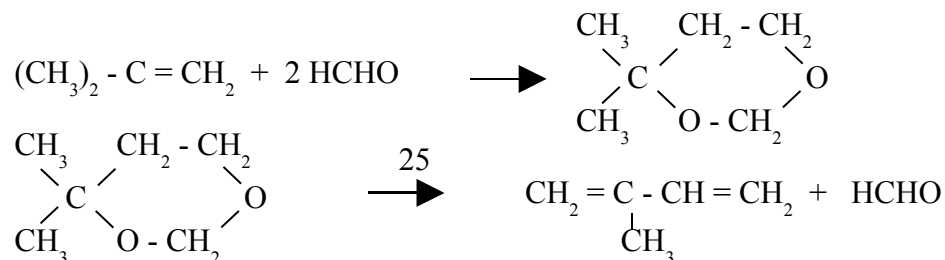
- Polyme hóa với xúc tác cơ kim sản xuất cao su polyisopren



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

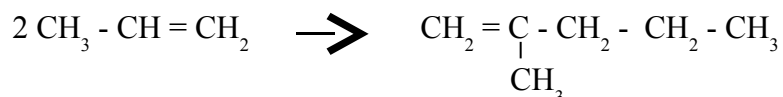
- Sản xuất: để sản xuất isopren cũng dùng 3 phương pháp như trường hợp Butadien-1,3. Tuy nhiên do sự phức tạp về thành phần dẫn đến khó khăn lớn cho việc phân tách các phân đoạn ban đầu hay thu nhận được làm ảnh hưởng đến giá trị của phương pháp tổng hợp isopren. Ngoài ra còn có 2 phương pháp khác:

- Đi từ Isobuten và formaldehyt HCHO : 2 giai đoạn

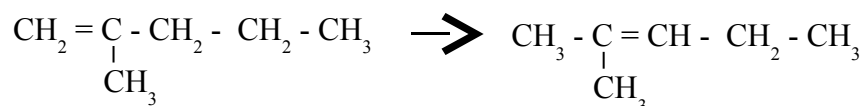


○ Đi từ Propylen: thực hiện phản ứng qua 3 giai đoạn

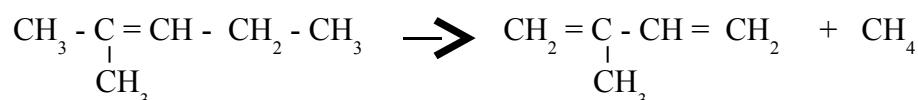
- Dime hóa



- Isome hóa



- Cracking

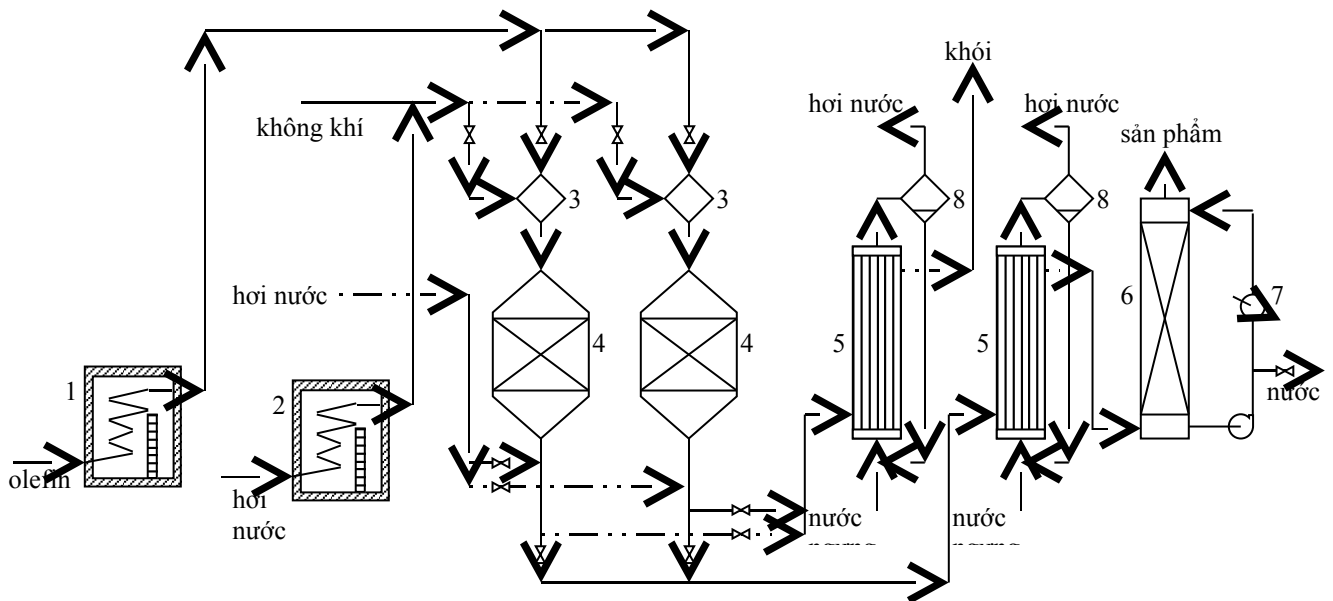


2. Công nghệ dehydro hóa sản xuất Butadien-1,3 và Isopren

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
- $\text{VVH} = 150 \div 200 \text{ h}^{-1}$
- Áp suất tổng vượt quá chút ít so với áp suất khí quyển

- Nhiệt độ tối ưu dehydro hóa buten $600 \div 650^{\circ}\text{C}$; %C = $40 \div 50\%$; %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 $550 \div 600^{\circ}\text{C}$; %C = 40% ; %S = $82 \div 84\%$
- TBPU: loại thiết bị phản ứng đoạn nhiệt với tầng xúc tác cố định có chiều dày $80 \div 90\text{cm}$. 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 $30 \div 40^{\circ}\text{C}$.
- Sơ đồ công nghệ:



Hình5: 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

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

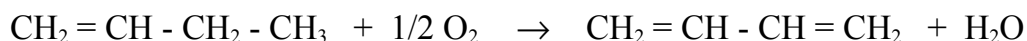
không khí. Nhiệt của các khí tái sinh và phản ứng được dùng để tạo hơi. Sau đó các khí tái sinh sẽ được thải ra ngoài còn khí phản ứng thì đem đi phân tách

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

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.

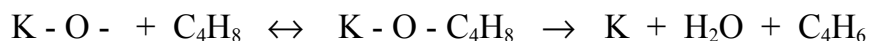


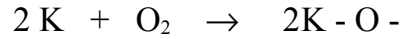
Các điều kiện công nghệ:

- 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%

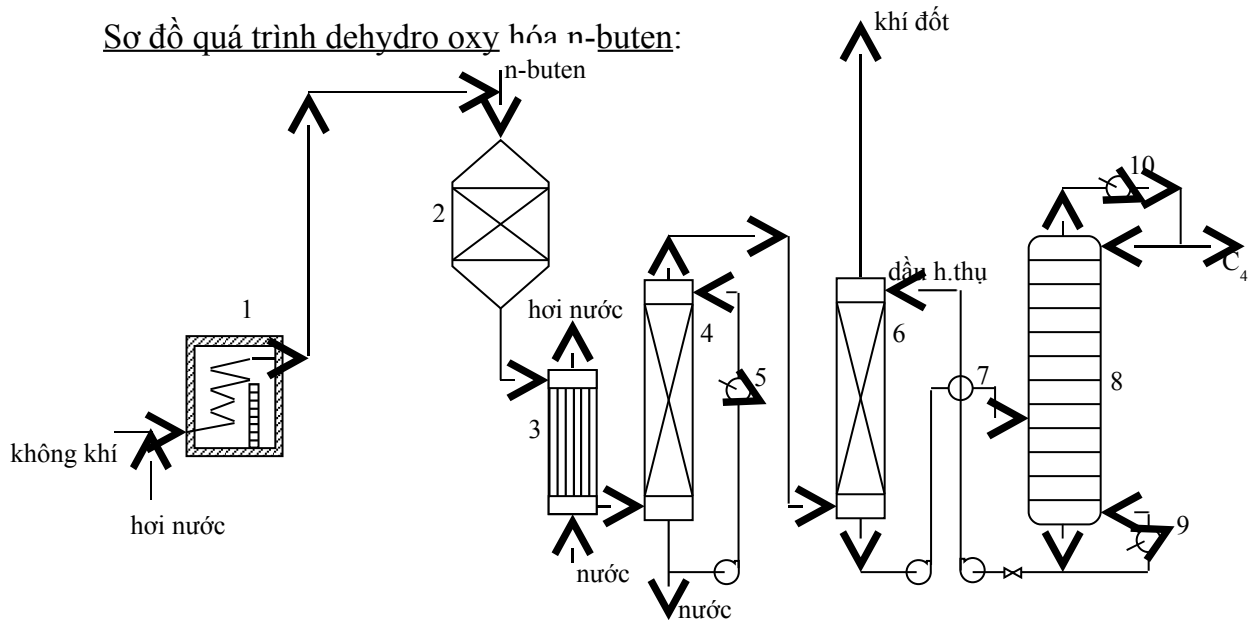
Đối với Isopren: khoảng 85%

- 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:



Hình 6: Sơ đồ công nghệ dehydro oxy hóa n-buten thành butadien-1,3

- | | | |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1. Lò đốt ống | 4. Thiết bị lọc khí | 8. Tháp tách hơi |
| 2. TBPU | 5, 7. Thiết bị làm lạnh | 9. nồi đun |
| 3. Thiết bị tạo hơi | 6. Thiết bị hấp thụ | 10. Thiết bị ngưng tụ |

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 $t = 400 \div 500^\circ\text{C}$ và áp suất $p = 0,6 \text{ MPa}$. 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 hydrocarbon 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 III: TỔNG HỢP TRÊN CƠ SỞ OXYT CACBON

Các phản ứng tổng hợp hữu cơ trên cơ sở oxyt cacbon trong những năm gần đây được phát triển rộng rãi trong công nghiệp. Các loại phản ứng sau đây được ứng dụng nhiều nhất:

- 1) Tổng hợp từ oxyt cacbon và hydro nhằm điều chế hydrocacbon mạch thẳng và rượu mạch thẳng.
- 2) Các quá trình tổng hợp các hợp chất chứa oxy: hydrofocmyl hóa, cacboxyl hóa là những giai đoạn quan trọng để điều chế hàng loạt aldehyt, acid cacboxylic và các sản phẩm chuyển hóa của chúng (như rượu, ester và các chất khác)

Trong tương lai các quá trình này chắc chắn sẽ còn phát triển mạnh vì sự thiếu hụt dầu mỏ và khả năng tổng hợp từ nguyên liệu ban đầu là than đá.

Trong tất cả các sản phẩm tổng hợp trên cơ sở oxyt cacbon, rượu Methanol được quan tâm hàng đầu bởi vì hàng loạt ứng dụng to lớn của nó.

Methanol là một hợp chất hữu cơ quan trọng trong ngành hóa tổng hợp. Từ năm 1974 đến năm 1985 người ta đã xây dựng 14 phân xưởng sản xuất Methanol trên cơ sở khí tổng hợp. Sản lượng của Methanol hàng năm tăng đáng kể: năm 1988 là 19 triệu tấn, năm 1989 là 21 triệu tấn. Điều đó có nghĩa là mỗi năm tăng 10% sản lượng Methanol.

I. TÍNH CHẤT CỦA METHANOL

Methanol là một chất lỏng không màu, có tính độc cao, có mùi tương tự Etanol, tan trong nước, rượu, benzen, ester và trong nhiều dung môi hữu cơ khác nhưng ít hòa tan trong các chất béo và dầu nhưng lại hòa tan tốt các loại nhựa.

Một số tính chất vật lý cơ bản của Methanol:

- Nhiệt độ sôi: 65,5°C
- Nhiệt độ đóng rắn: -97°C
- Áp suất tới hạn: 8,097 MPa

- Nhiệt độ tới hạn: 239,49°C

Methanol là một chất dễ cháy, tạo hỗn hợp nổ với không khí với hàm lượng 6 - 34,7% thể tích.

II. ỨNG DỤNG CỦA METHANOL

Methanol là một trong những nguồn nguyên liệu hóa học ban đầu quan trọng .

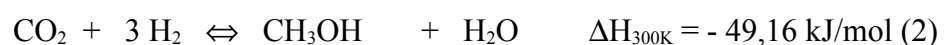
- Khoảng 85% lượng methanol sản xuất được sử dụng trong công nghiệp hóa dầu như là một nguyên liệu bắt đầu cho quá trình tổng hợp như dùng để :
 - Sản xuất Formaldehyd: chiếm khoảng 40%
 - Sản xuất MTBE
 - Sản xuất acid acetic: chiếm khoảng 9%
 - Sản xuất Metyl metacrylat , dimetyl terephthalat ...
 - Sản xuất xăng (công nghệ MTG), sản xuất olefin (công nghệ MTO)
- Methanol còn được sử dụng làm dung môi tuy nhiên do có tính độc cao nên vấn đề sử dụng methanol tinh khiết cho ứng dụng này bị giới hạn.
- Một phần nhỏ Methanol sử dụng cho mục đích năng lượng
- Methanol được sử dụng trong các hệ thống làm lạnh
- Methanol còn được sử dụng như là một chất chống đông
- Methanol được sử dụng để bảo vệ các đường ống dẫn khí tự nhiên

III. SẢN XUẤT METHANOL

Hiện nay Methanol (MeOH) được sản xuất chủ yếu từ khí tổng hợp. Trong mục đích sản xuất MeOH, khí tổng hợp có thể đi từ khí tự nhiên, naphtha, dầu đốt nặng, than ... Tuy nhiên, người ta sản xuất khí tổng hợp chủ yếu từ khí tự nhiên.

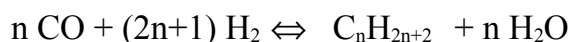
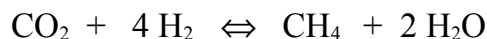
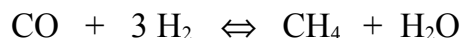
1. Các phản ứng của quá trình

Các phản ứng hình thành MeOH từ khí tổng hợp bao gồm:

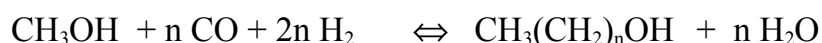
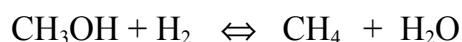


CO được tạo ra từ phản ứng (3) sẽ tiếp tục tham gia tạo thành MeOH theo phản ứng (1).

Ngoài ra còn có các phản ứng phụ như:



Đồng thời MeOH tạo thành lại tiếp tục chuyển hóa thứ cấp:



2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình

2.1. Nhiệt độ:

Phản ứng (1) tổng hợp MeOH từ khí tổng hợp là một phản ứng tỏa nhiệt đồng thời kèm theo sự giảm thể tích nên theo nguyên lý cân bằng Le Chatelier thì phản ứng tiến hành thuận lợi ở nhiệt độ thấp và áp suất cao. Nếu tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía phân ly MeOH, hiệu suất quá trình giảm.

Thực vậy:	T ⁰ C	K _p
	200	0,34
	300	1,1.10 ⁻³

Tuy nhiên nếu nhiệt độ quá thấp thì xúc tác không có hoạt tính do đó trong thực tế vẫn phải dùng nhiệt độ sao cho xúc tác có hoạt tính. Đối với mỗi loại xúc tác khác nhau thì ta có các khoảng nhiệt độ khác nhau.

Trước năm 1960, với xúc tác ZnO-Cr₂O₃ thì nhiệt độ khoảng 320 ÷ 450°C. Sau đó với sự có mặt của CuO trong xúc tác cho phép giảm nhiệt độ xuống khoảng 200 ÷ 300°C.

2.2. Áp suất

Theo như trình bày ở trên thì phản ứng tổng hợp MeOH tiến hành thuận lợi ở áp suất cao. Khi tăng áp suất cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành MeOH. Phụ thuộc vào nhiệt độ người ta chọn áp suất phù hợp với các thông số nhiệt động, và nói chung nhiệt độ càng cao thì áp suất phải càng lớn. Khoảng thay đổi của áp suất từ 5 đến 20 ÷ 35 MPa. Tùy theo áp suất của quá trình mà người ta chia thành 2 loại quá trình tổng hợp MeOH:

- Quá trình áp suất cao: 25 ÷ 35 MPa
- Quá trình áp suất trung bình: 10 ÷ 25 MPa
- Quá trình áp suất thấp: 5 ÷ 10 MPa

2.3. Hiệu suất chuyển hóa của quá trình - Thời gian tiếp xúc

Mặc dù phản ứng tiến hành thuận lợi ở nhiệt độ thấp và áp suất cao, tuy nhiên càng tiến gần tới độ chuyển hóa cân bằng sẽ không có lợi vì năng suất MeOH sẽ giảm do độ chọn lọc giảm (xuất hiện nhiều sản phẩm phụ hơn). Vì vậy độ chuyển hóa thực tế chỉ khoảng 15 ÷ 20% trong thời gian tiếp xúc của các chất phản ứng từ 10 ÷ 40 giây.

2.4. Xúc tác

Hầu hết các quá trình sản xuất MeOH ngày nay đều đi từ nguyên liệu khí tổng hợp. Quá trình này được thực hiện ở chế độ công nghệ áp suất thấp và áp suất cao, nên ở đây chúng ta chỉ đề cập đến xúc tác sử dụng cho quá trình sản xuất MeOH ở áp suất thấp và áp suất cao.

a. Xúc tác cho quá trình tổng hợp MeOH ở áp suất cao

Công nghệ đầu tiên tổng hợp MeOH đi từ nguyên liệu khí tổng hợp ở áp suất cao sử dụng hệ xúc tác ZnO _ Cr₂O₃. Xúc tác này làm việc ở áp suất 25 ÷ 35 MPa, nhiệt độ 300 ÷ 450°C.

Dolgob đã tìm ra loại xúc tác tốt với thành phần 8ZnO.Cr₂O₃. Loại xúc tác này bền nhiệt, ít bị ngộ độc, có độ ổn định cao đối với các hợp chất lưu huỳnh và Clo có trong thành phần nguyên liệu.

Tuy nhiên, quá trình tổng hợp MeOH ở áp suất cao với hệ xúc tác này không có tính kinh tế. Một thế hệ xúc tác mới có chứa đồng có độ hoạt động cao hơn, độ chọn lọc tốt hơn đang được sử dụng. Và quá trình tổng hợp MeOH áp suất cao đã ngừng hoạt động từ giữa năm 1980.

b. Xúc tác cho quá trình tổng hợp MeOH ở áp suất thấp

Trước khi được sử dụng cho việc tổng hợp MeOH ở áp suất thấp bởi ICI vào thập niên 1960, các xúc tác có chứa đồng được biết đến như một chất hoạt động hơn, chọn lọc hơn ZnO-Cr₂O₃. Đó là xúc tác CuO-ZnO được mô tả bởi BASF vào đầu thập niên 1920, xúc tác này được sử dụng ở áp suất 15 MPa và 300°C.

Tuy nhiên các ứng dụng công nghệ của xúc tác này đã bị hạn chế bởi các bất lợi sau: hàm lượng tạp chất như H₂S và các hợp chất Clo đã làm giảm nhanh chóng hoạt tính xúc tác. Dù vậy xúc tác CuO-ZnO đã chứng tỏ là một ứng cử viên hứa hẹn nhất cho việc sản xuất MeOH ở áp suất thấp và nhiệt độ thấp.

Xúc tác tổng hợp MeOH ở áp suất thấp được sử dụng trong công nghiệp lần đầu vào năm 1966 bởi ICI. Xúc tác này ngoài 2 thành phần chính là CuO và ZnO thì luôn có một hay nhiều phụ gia. Đó là Al₂O₃, Cr₂O₃ ...

- Với hệ xúc tác hoạt động hơn nên quá trình tổng hợp MeOH có thể thực hiện ở 220 ÷ 230°C và 5 MPa. Ở chế độ này có thể tránh được hiện tượng sớm lão hóa của Cu. Đồng thời độ chọn lọc của xúc tác mới này đã cho phép tổng hợp MeOH với độ tinh khiết lên đến 99,5%. Các sản phẩm phụ luôn tồn tại ở quá trình áp suất cao như dimetyl ether, các rượu cao hơn, các hợp chất cacbonyl và metan thì được giảm đáng kể ở quá trình áp suất thấp, thậm chí được loại bỏ hoàn toàn.

2.5. Tỷ số giữa CO và H₂

Tỷ số CO : H₂ phụ thuộc vào loại xúc tác sử dụng.

- Nếu sử dụng xúc tác ZnO - Cr₂O₃ , tỷ số CO : H₂ = 1:2
- Nếu sử dụng xúc tác đồng, tỷ số CO : H₂ = 1:5

3. Cơ chế

Đầu thập niên 1980, việc nghiên cứu cơ chế hầu hết dựa trên cơ sở hydro hóa CO thành MeOH.

Hiện nay, bản chất của các trung tâm hoạt động trong xúc tác CuO_ZnO_Al₂O₃ vẫn còn đang là vấn đề gây nhiều tranh cãi. Có thể các tâm hoạt động trong quá trình tổng hợp MeOH áp suất thấp là các ion đồng trong pha CuO.

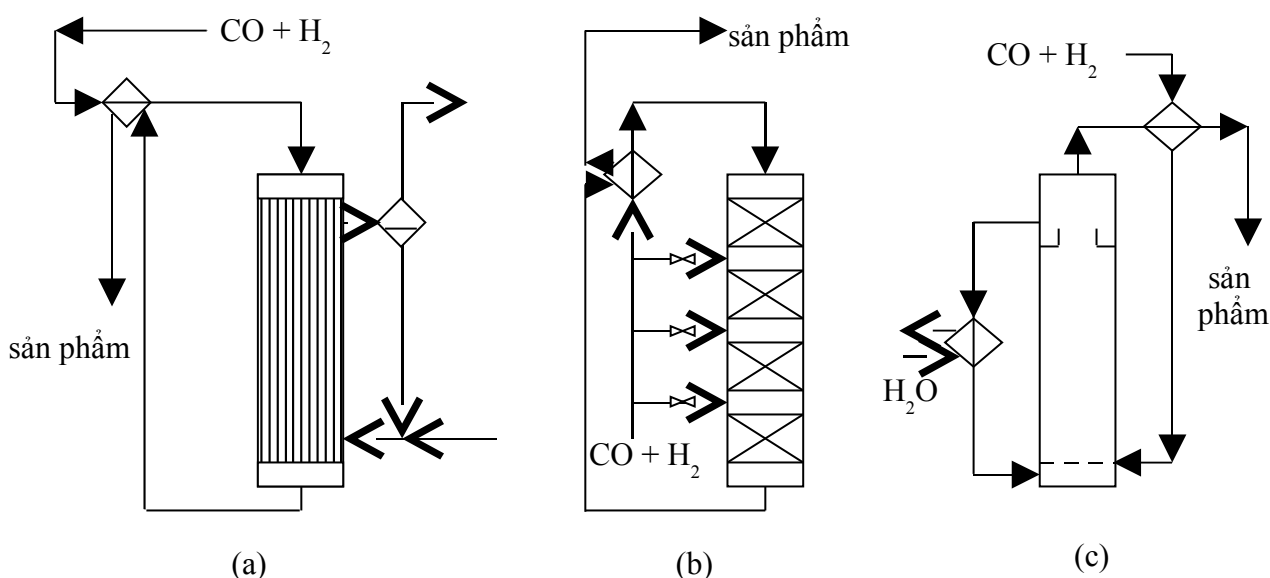
Cơ chế của phản ứng có thể được biểu diễn như sau:



Trong đó K: trung tâm hoạt động

IV. CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TỔNG HỢP METHANOL

Các thiết bị này tương đối đa dạng, phụ thuộc vào phương pháp giải nhiệt và tiến hành phản ứng. Có 3 dạng thiết bị phản ứng tổng hợp MeOH:



Hình 1: Các dạng thiết bị phản ứng chính để tổng hợp MeOH

a-Thiết bị phản ứng dạng ống;

b-Thiết bị phản ứng đẳng áp;

c-Thiết bị phản ứng hệ 3 pha (tổng hợp trong pha lỏng)

- **Thiết bị phản ứng dạng ống:** đây là thiết bị thông dụng nhất, còn gọi là thiết bị đẳng nhiệt, trong ống có chứa chất xúc tác và hỗn hợp khí chuyển

động tại đây được làm lạnh bằng lượng nước giữa các ống. Lượng nhiệt do nước hấp thụ sẽ được sử dụng để đốt nóng hỗn hợp khí ban đầu.

Điển hình cho loại này có công nghệ của hãng Lurgi chiếm khoảng 30% tổng lượng MeOH sản xuất trên thế giới, năng suất 1200 ÷ 1500 tấn/ngày.

- **Thiết bị phản ứng đẳng áp:** hiện nay người ta sử dụng các thiết bị đẳng áp nhiều hơn so với thiết bị đẳng nhiệt, trong đó xúc tác được sắp thành 4 lớp liên tục và khí nguyên liệu được đưa vào từng bậc.

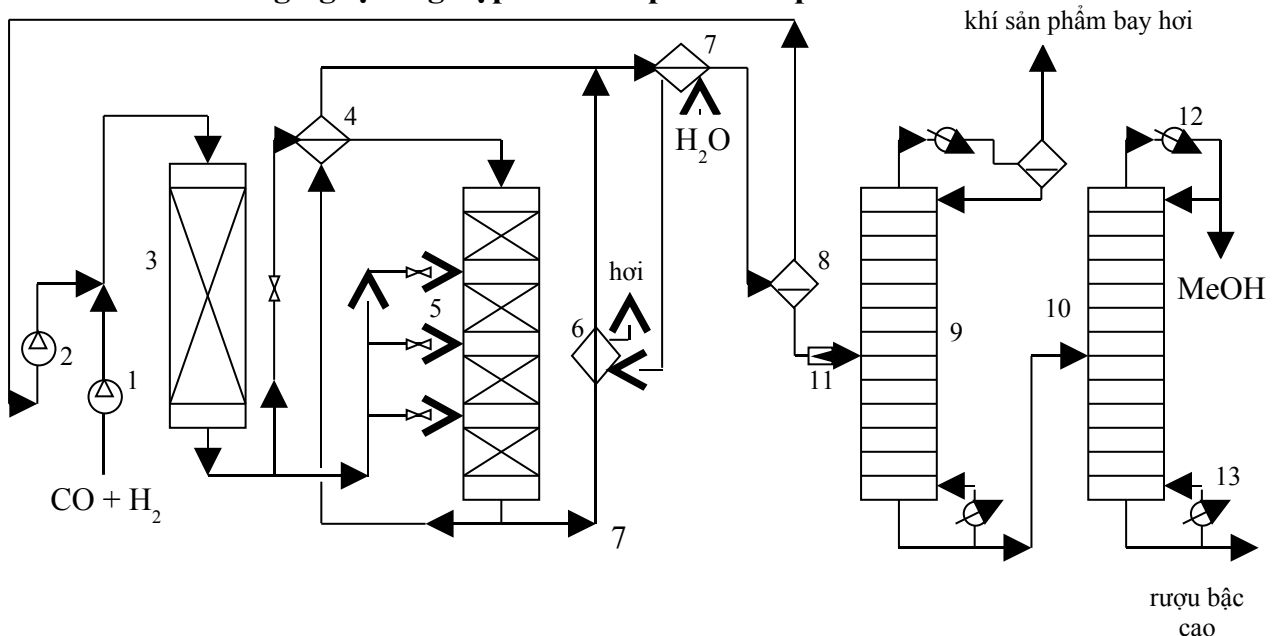
Điển hình cho loại này có công nghệ của hãng ICI (chỉ gồm một tầng xúc tác) chiếm khoảng 60% tổng lượng MeOH sản xuất trên thế giới, năng suất 3000 tấn/ngày.

Ngoài ra còn có hãng Amonia - Casale với thiết bị phản ứng nhiều tầng xúc tác, năng suất 3000 tấn/ngày; hãng Topsoe, hãng Kellog với thiết bị phản ứng phân riêng nối tiếp nhau, năng suất > 3000 tấn/ngày.

- **Thiết bị phản ứng hệ 3 pha:** thời gian gần đây xuất hiện thêm một phương pháp tiến hành phản ứng gọi là “tổng hợp hệ 3 pha”. Quá trình thực hiện trong pha lỏng của hydrocarbon (có nhiệm vụ là làm môi trường để thực hiện phản ứng, nhưng chưa được công bố rộng rãi là hydrocarbon gì). Xúc tác được phân bố trong hydrocarbon tạo ra một hệ huyền phù. Phản ứng xảy ra trong hệ huyền phù này.

V. CÁC QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT METHANOL

1. Sơ đồ công nghệ tổng hợp MeOH áp suất thấp với TBPU' nhiều bậc



Hình 2: Sơ đồ công nghệ tổng hợp MeOH

- 1- Máy nén KTH; 2- Máy nén khí tuần hoàn; 3- Thiết bị hấp phụ;
4- Thiết bị trao đổi nhiệt; 5- Thiết bị phản ứng; 6- Thiết bị tái tạo hơi;
7- Sinh hàn; 8- Thiết bị tách áp suất cao; 9,10- Tháp chưng cất;
11- Thiết bị chỉnh áp suất; 12- Thiết bị làm lạnh; 13- Thiết bị đun nóng.

Hỗn hợp khí sau khi được làm sạch sẽ được nén bằng máy nén turbin (1) đến $5 \div 10$ MPa và trộn với phân khí tuần hoàn cũng đã nén đến áp suất trên ở máy nén (2). Sau đó các khí trên được đi qua thiết bị hấp phụ (3) để tách khỏi pentacacbonyl sắt $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Chất này được hình thành khi CO tác dụng với Fe chế tạo thiết bị phản ứng và phân rã trong thiết bị phản ứng để sinh ra sắt kích thước mịn.

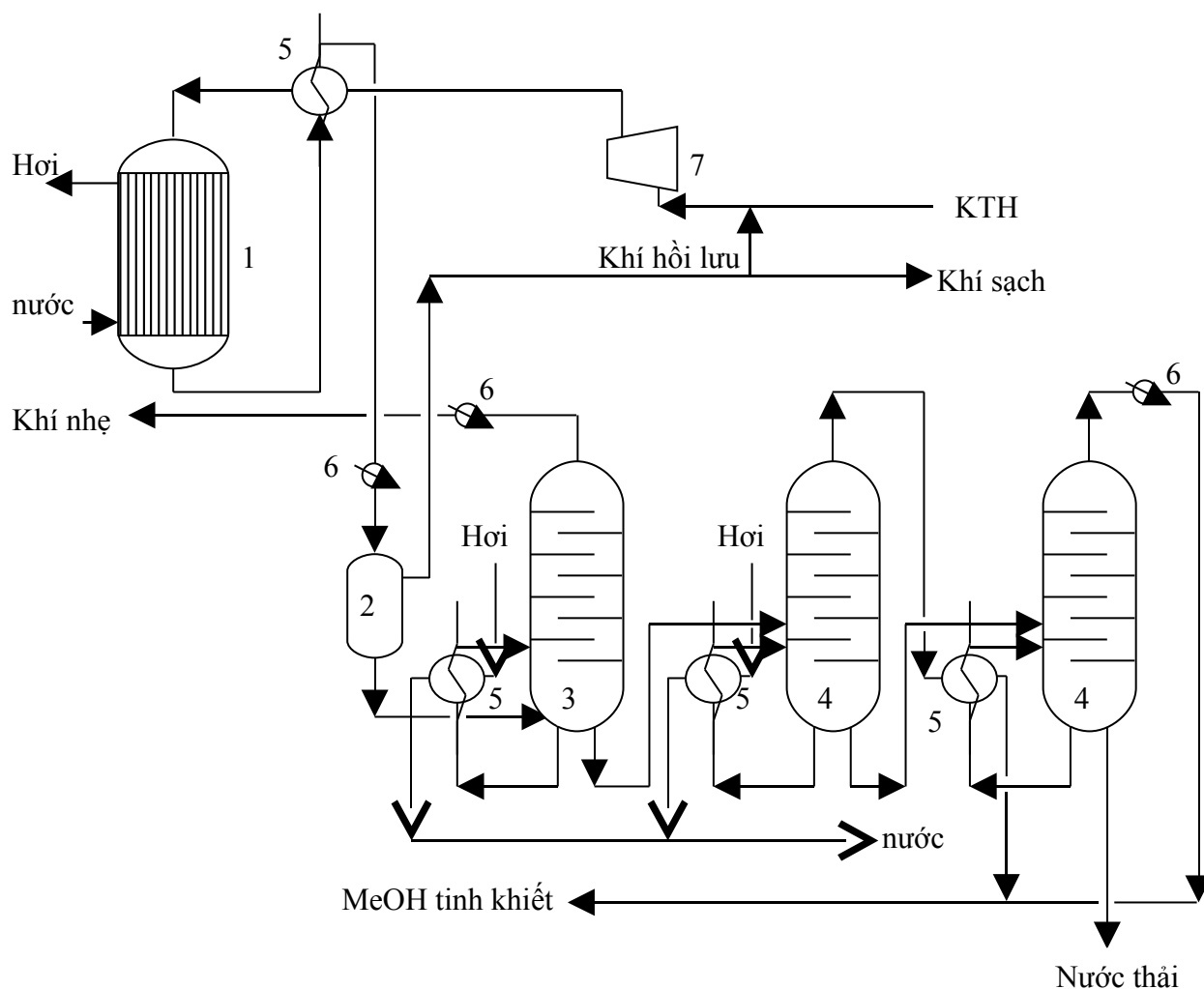
Sau khi qua thiết bị hấp phụ (3), hỗn hợp khí tách ra thành 2 dòng khí: một dòng được đốt nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt (4) và đưa vào TBPU từ phía trên, còn dòng kia đi vào TBPU giữa các tầng xúc tác dưới dạng khí lạnh để hiệu chỉnh nhiệt độ và đồng thời tái nhiệt. Hỗn hợp khí đi từ trên xuống qua các tầng xúc tác và ra khỏi đáy ở nhiệt độ gần bằng 300°C .

Khí ra khỏi TBPU cũng được chia làm 2 dòng: dòng thứ nhất quay trở lại thiết bị trao đổi nhiệt (4) để đốt nóng khí ban đầu, còn dòng thứ hai qua thiết bị tái tạo hơi (6), tại đây nhiệt lượng của khí sử dụng để thu nhận hơi áp suất cao. Sau đó 2 dòng khí trên hợp nhất trở lại và được làm lạnh tại sinh hàn (7), khi đó MeOH sẽ

được ngưng tụ và tách ra khỏi khí ở thiết bị tách (8). Khí đi ra từ phần trên của thiết bị tách (8) sẽ được đưa vào máy nén (2) và quay lại phản ứng tiếp tục.

Phần lỏng ngưng tụ từ phía dưới thiết bị (8) sẽ được chỉnh lưu áp suất đến gần áp suất khí quyển và được chưng tách trong cột chưng (9) để tách MeOH khỏi các khí hòa tan cũng như các sản phẩm bốc hơi (DME), các khí này được đem đốt sau khi tách. Ở cột chưng (10), MeOH sẽ được tiếp tục tách khỏi các phân đoạn nặng (rượu bậc cao). MeOH thành phẩm có độ tinh khiết cao (99,5%) và hiệu suất quá trình vào khoảng 95% (đã tính các mất mát có thể xảy ra).

2. Sơ đồ công nghệ tổng hợp MeOH áp suất thấp của hãng Lurgi:



Hình 3: Sơ đồ công nghệ tổng hợp MeOH áp suất thấp của Lurgi

1. Thiết bị phản ứng dạng ống 5. Thiết bị trao đổi nhiệt

2. Thiết bị tách

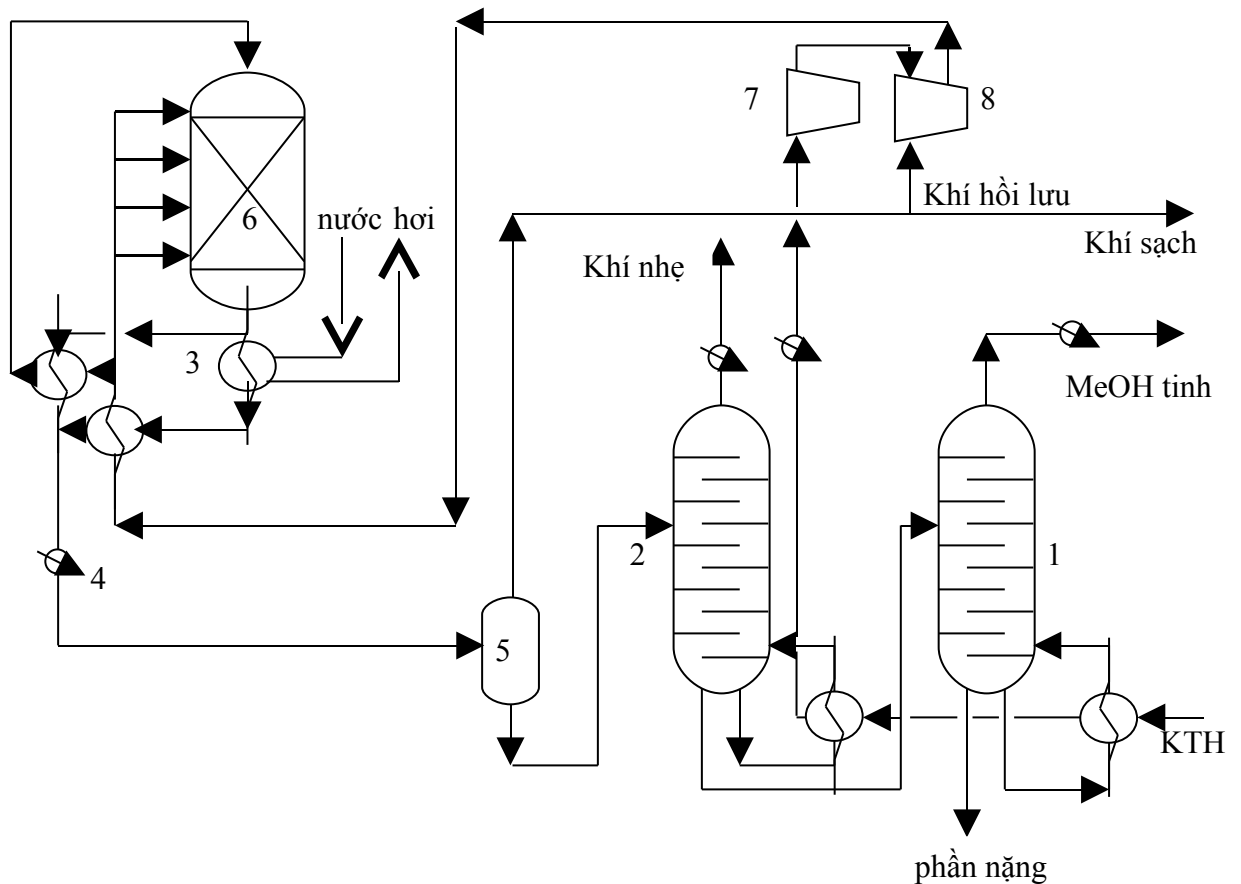
6. Thiết bị làm lạnh

3. Cột tách phân đoạn nhẹ

7. Máy nén hồi lưu tuần hoàn

4. Tháp tách MeOH

3. Sơ đồ công nghệ tổng hợp MeOH áp suất thấp của hãng ICI:



Hình 4: Sơ đồ công nghệ tổng hợp MeOH áp suất thấp của hãng ICI

1. Tháp tách MeOH sạch

5. Thiết bị phân ly

2. Tháp tách phần nặng

6. Thiết bị phản ứng

3. Thiết bị trao đổi nhiệt

7. Máy nén khí phản ứng

4. Thiết bị làm lạnh

8. Máy nén khí tuần hoàn

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):

+ 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 các hợp chất trung gian như:

+ DCE: dicloetan → phần lớn dùng để sản xuất VCM

+ Clobenzen là tác nhân alkyl hóa → sản xuất ra các hợp chất chứa Oxy như rượu, phenol...

- sản xuất dung môi có độ hòa tan cao: CCl_4 ; $\text{CHCl}_2 - \text{CCl}_3$; CH_2Cl_2

- sản xuất các tác nhân lạnh: freon (dẫn xuất clo - flo) như $\text{F}_{1,2}$ (CF_2Cl_2); $\text{F}_{2,2}$ (CHFCl_2)

- 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 } halogen hóa

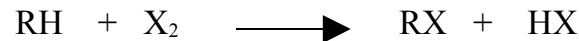
- phản ứng cộng
- phản ứng cắt mạch

Những tác nhân halogen hóa thường dùng nhất là halogen tự do và hydro halogen khan nước. Nhiệt độ sôi của chúng ở điều kiện thường như sau:

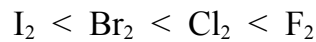
F ₂	-188,0 °C	HF	19,4 °C
Cl ₂	-34,6 °C	HCl	-83,7 °C
F ₂	58,8 °C	HBr	-67,0 °C

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 X₂:



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:



* Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng



X	- ΔH ₂₉₈ (KJ/mol)
F	460
Cl	105
Br	34
I	-50

1.2. Thế bằng hydrohalogen HX

- Thế nhóm hydroxyl

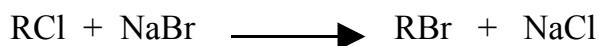


Phản ứng này được xem như là phản ứng este hóa giữa acid và alcol tạo thành halogenua và H₂O

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

- Thế halogen bằng Halogen

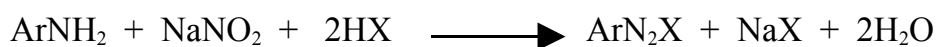
Ứng dụng để điều chế các dẫn xuất F, Br, I từ những hợp chất chứa Cl



- Thế các hợp chất amin

Có thể thực hiện phản ứng thế một nhóm chức amin bậc 1 của hydrocarbon 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 N₂:

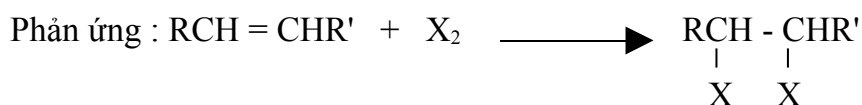
Ví dụ:



2. Halogen hóa cộng hợp: là phản ứng cộng X₂, HX hay các Halogenua vào nối đôi hoặc nối ba.

2.1. Cộng hợp vào nối đôi: các tác nhân như X₂, 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 X₂:



Tất cả các X₂ đều có thể tham gia phản ứng này.

- **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 qui tắc Maccôpnhicôp với sự có mặt của xúc tác Halogenua kim loại.

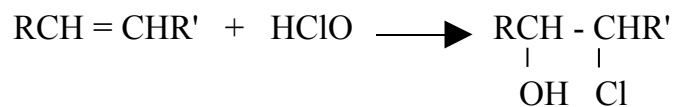
* Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng halogen hóa cộng hợp như sau:

Hiệu ứng nhiệt	- ΔH ₂₉₈ ⁰ (KJ/mol)	
Phản ứng	CH ₂ =CH ₂ + X ₂ → $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	CH ₂ =CH ₂ + HX → $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array}$
X		
F	540	42
Cl	184	71

Br	92	88
I	17	88

- Cộng HClO:

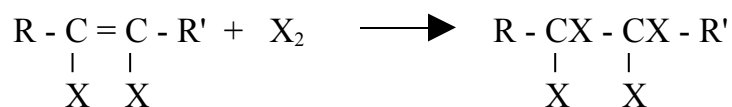
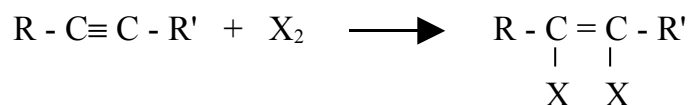
Hợp chất HClO được tạo thành bằng cách sục Clo vào H₂O sau đó cho phản ứng với olefin để tạo Clohydrin.



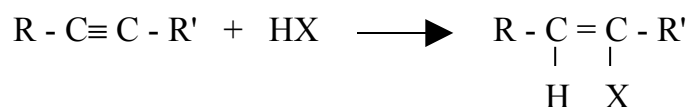
2.2. Cộng vào nối ≡

Các X₂ 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 X₂:

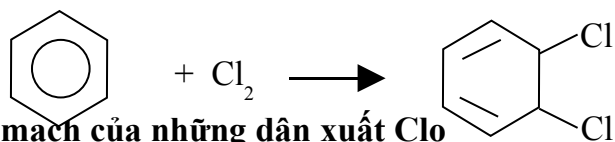


- Cộng với HX:



2.3. Cộng vào nhân thơm

Các X₂ có thể tham gia cộng hợp vào nhân thơm khi được chiếu sáng



3. Phản ứng cắt mạch của những dân xuất Clo

Một số phản ứng tiêu biểu:





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 hydrocarbon (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. Nếu như 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.

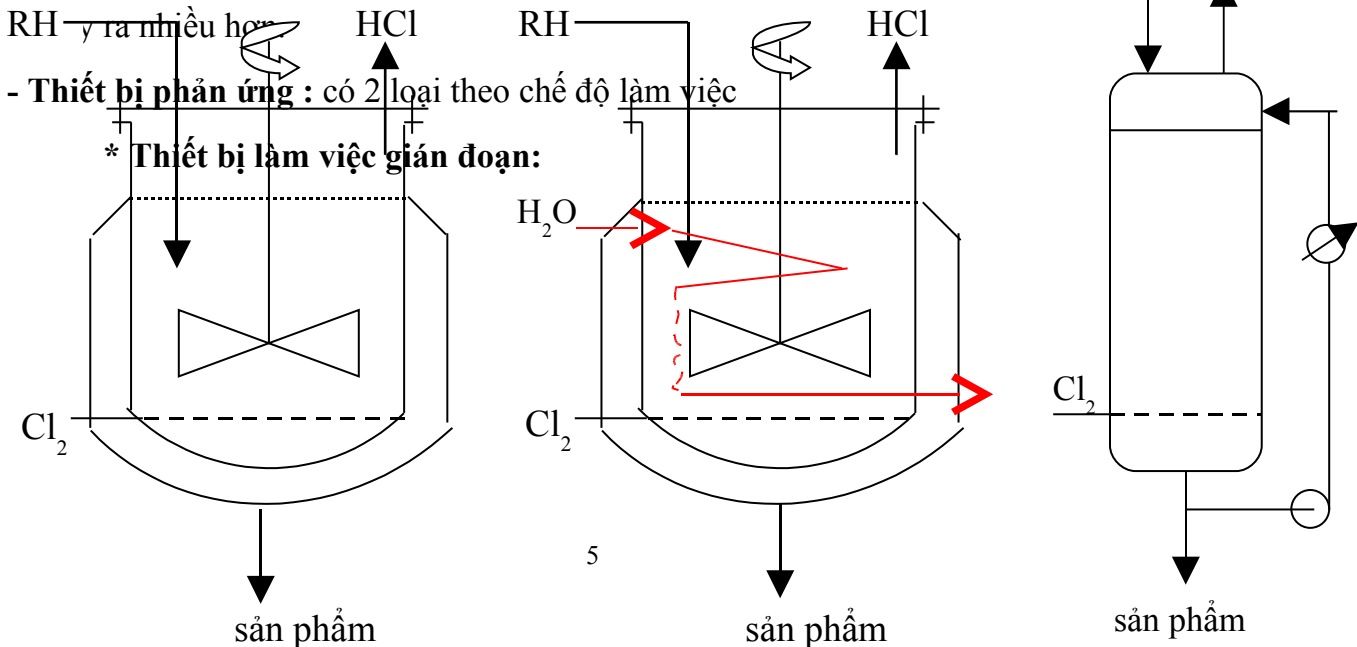
- Đặc điểm:

+ khi thế nguyên tử H bằng nguyên tử Cl, hoặc khi cộng với phân tử Cl_2 hay HCl 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.

+ khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng lên và khi đó các phản ứng RH HCl



(a)

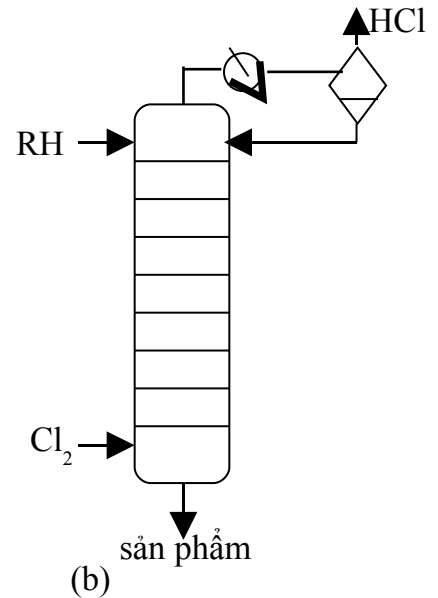
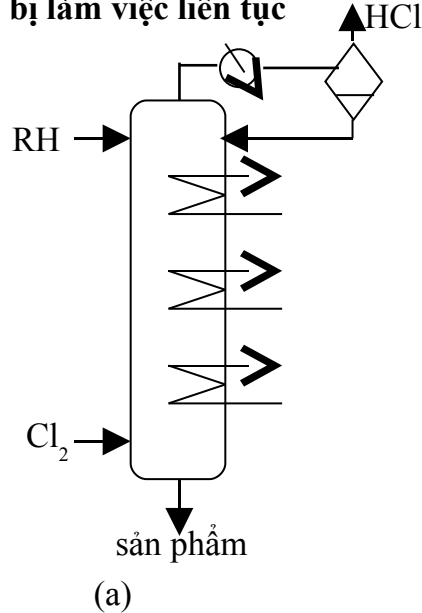
(b)

(c)

- 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 nên xảy ra nhiều phản ứng phụ, do đó 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 :

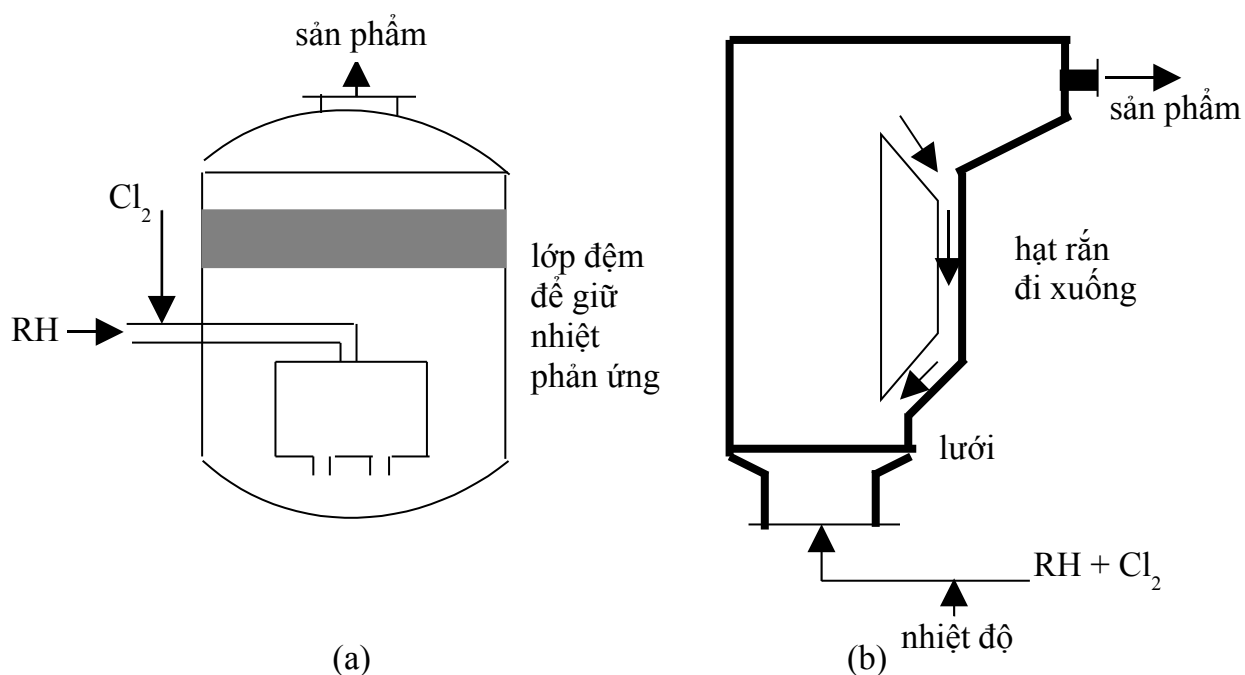
- thiết bị ống chùm: với lớp xúc tác cố định đặt trong ống

- 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 $300 \div 400^{\circ}\text{C}$. Do đó thiết bị phải được lót gạch chịu lửa.

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

3.1. Chuẩn bị chất phản ứng

- hóa hơi Clo lỏng
- tách ẩm
- làm sạch kim loại hoặc muối kim loại
- làm sạch các hợp chất lưu huỳnh bằng Hydro hóa (quá trình HDS)

3.2. 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

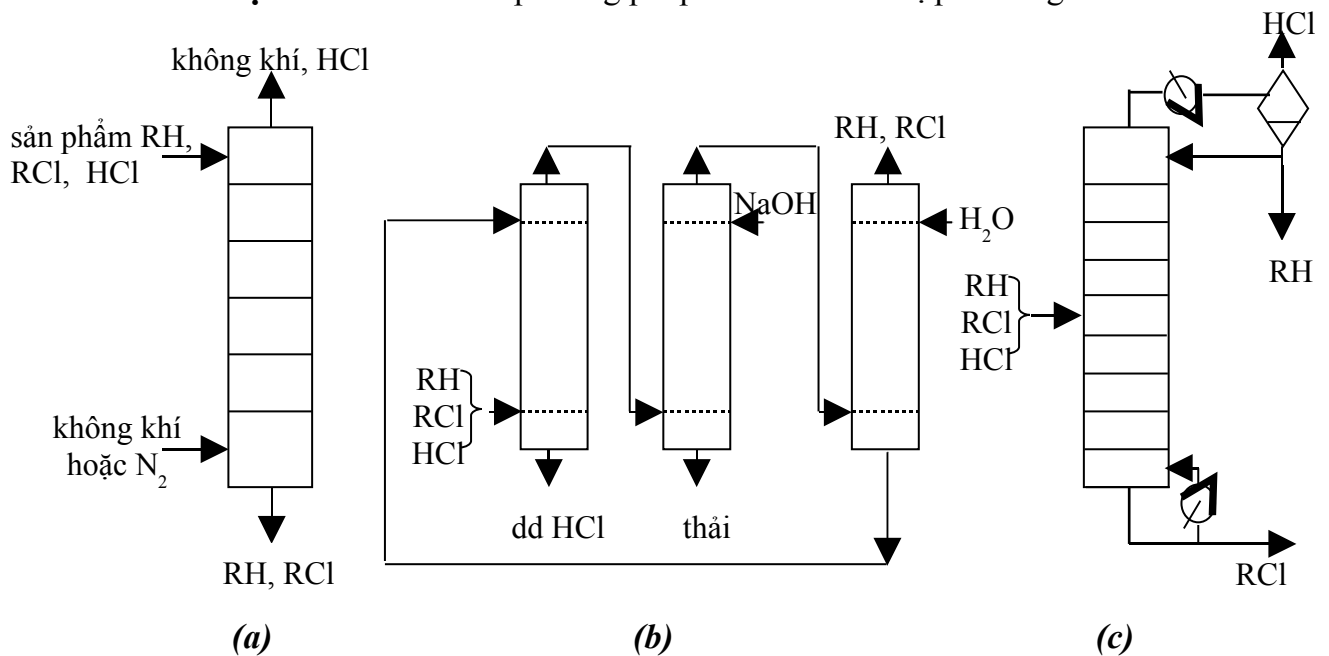
- tách HCl từ khí:

+ 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: sản phẩm lỏng sau khi tách khí vẫn còn chứa một lượng HCl cần làm sạch và sau đó phân riêng 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 N_2 .

- loại (b): đối với trường hợp cần tách kỹ HCl: rửa bằng H_2O → rửa bằng dung dịch kiềm → rửa lại một lần nữa bằng H_2O .

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 (không vòng)
- 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.
- 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 $80 \div 100^\circ\text{C}$ 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 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

+ dùng nhiệt

- đối với những quá trình xảy ra với vận tốc lớn sẽ dễ gây cắt mạch C-C; để khắc phục người ta thường dùng các biện pháp sau:

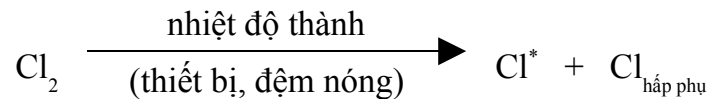
- cho thừa parafin
- pha loãng parafin trong một dung môi thích hợp
- pha loãng Cl₂ bằng một khí trơ
- tiến hành phản ứng với nhiệt độ thấp.

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:

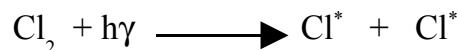
+ **dùng nhiệt:** thường dùng cho quá trình pha khí

Khi đó Cl₂ dưới tác dụng của nhiệt sẽ phân huỷ tạo ra gốc tự do Cl^{*}



+ **dùng ánh sáng:**

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

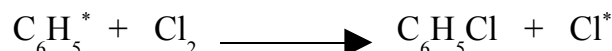


+ **dùng chất khơi mào:**

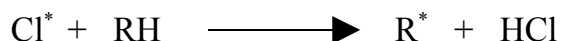
Điều kiện là chất khơi mào phải có khả năng bị phân huỷ thành gốc tự do ở nhiệt độ vừa phải, thông thường người ta dùng peroxit benzoil hoặc 2,2-azo bis izobutyronitril.



Các gốc tự do tạo thành sẽ tương tác với phân tử Cl₂ nhanh chóng tạo gốc Cl^{*}:

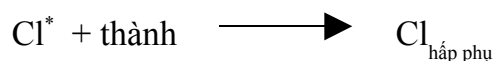


- Giai đoạn phát triển chuỗi



- Giai đoạn dứt chuỗi

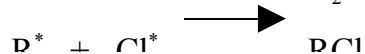
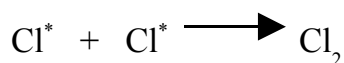
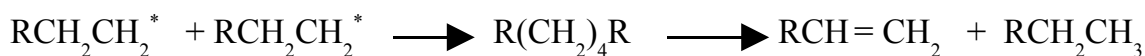
+ **pha khí:** sự dứt chuỗi chủ yếu xảy ra do va chạm với thành thiết bị



→ hiện tượng dứt chuỗi bậc 1

+ **pha lỏng:** dứt chuỗi bằng cách kết hợp các gốc

→ hiện tượng dứt chuỗi bậc 2



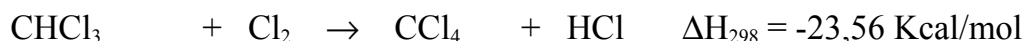
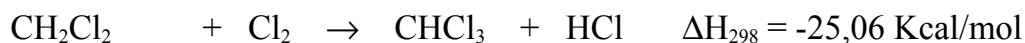
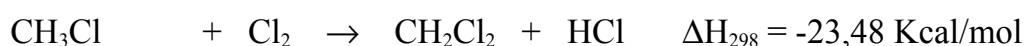
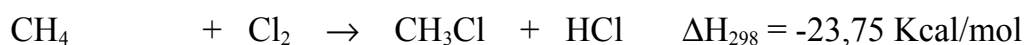
Cơ chế dứt chuỗi phụ thuộc vào: + độ bền liên kết

+ mật độ của các gốc

+ khả năng hoạt động của các gốc

1.3. Quá trình clo hóa metan

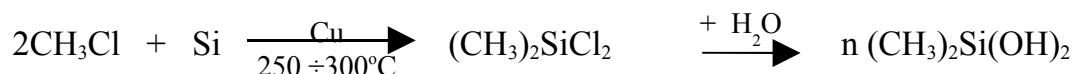
1.3.1. Sản phẩm của quá trình clo hóa metan: tạo sản phẩm theo các phản ứng

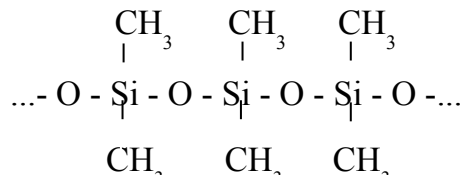


Ứng dụng của các sản phẩm clorua metan:

+ **CH₃Cl:** ở điều kiện thường là chất khí không màu có $t_{\text{nt}} = -23,7^\circ\text{C}$, tan trong nước và một số dung môi như benzen, acid acetic, etanol...

- 60 ÷ 80% dùng để sản xuất Silicon





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

- còn lại: làm tác nhân methyl hóa

- trước đây được dùng để sản xuất TML (tetra methyl chì)

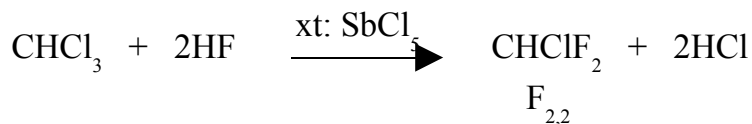
+ **CH₂Cl₂**: ở điều kiện thường là một chất lỏng không màu, có độ bay hơi cao, sôi ở 40,2°C, có độ hòa tan rất cao nên chủ yếu được dùng làm dung môi như dung môi tẩy sơn, dung môi trích ly...

+ **CHCl₃**: ở điều kiện thường là một chất lỏng không màu, sôi ở 61,3°C; có mùi đặc trưng; hơi của CHCl₃ 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.

- dùng để sản xuất monome cho nhựa polytetra flo etylen hay còn gọi là Teflon



-dùng để sản xuất freon



+ **CCl₄**: ở điều kiện thường là một chất lỏng sôi ở 76,7°C có tính độc cao nên ít được sử dụng rộng rãi; trước đây chủ yếu được dùng để sản xuất freon

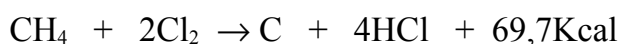


Khoảng 10% còn lại dùng làm dung môi .

1.3.2. Công nghệ clo hóa metan

Tùy 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 (°C)	Cl ₂ : CH ₄	Thành phần sản phẩm (%)			
		CH ₃ Cl	CH ₂ Cl 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

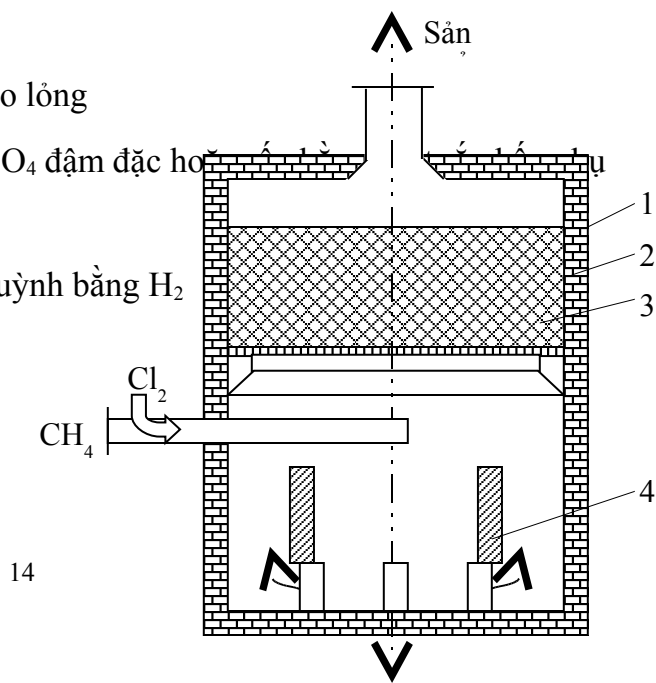
a. Chuẩn bị chất phản ứng ban đầu

Gồm các công đoạn: - Hóa hơi Clo lỏng

- Tách ẩm hơi Clo bằng acid H₂SO₄ đậm đặc hoặc chưng cất đẳng phí.

- làm sạch các hợp chất của lưu huỳnh bằng H₂

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 khan được 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 $400 \div 450^\circ\text{C}$, 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

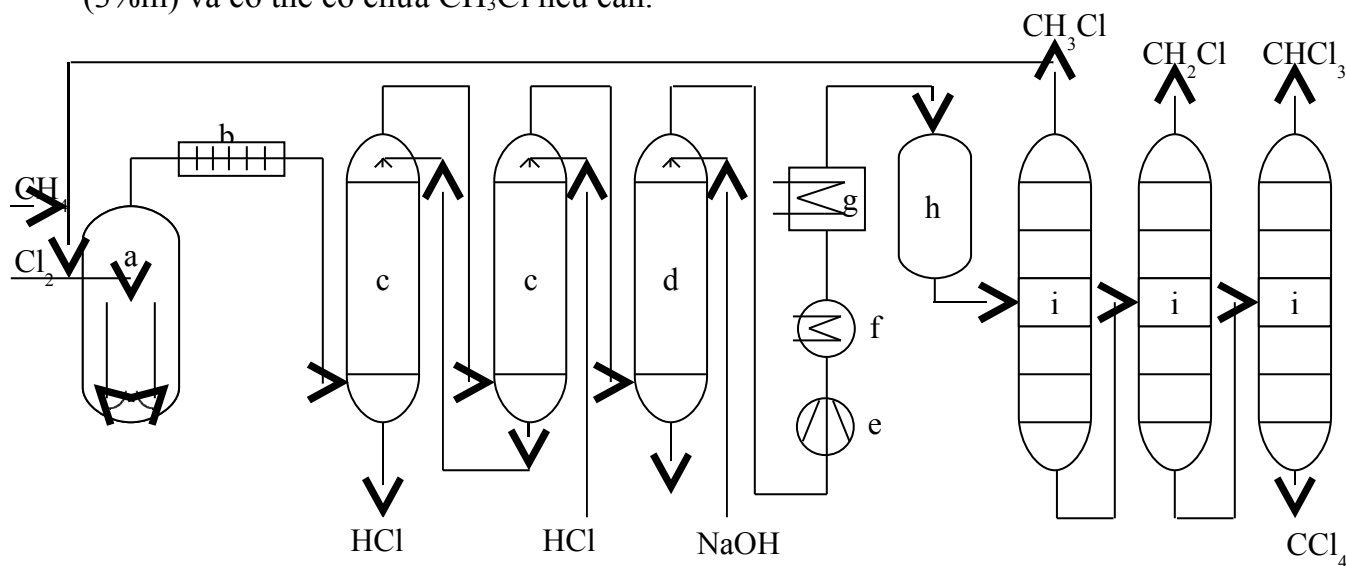
Hỗn hợp khí sản phẩm thu được thường dùng H_2O để hấp thụ khí HCl hoặc dùng dung dịch HCl nồng độ thấp hoặc dùng dung dịch NaOH để trung hòa. Sau đó dùng máy nén, nén khí sản phẩm đến $25 \div 100$ atm. Lượng CH_4 dư càng nhiều thì nén đến áp suất càng cao. Cuối cùng là sấy và tách phần khí hoàn lưu 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 $350 \div 450^\circ\text{C}$. Hỗn hợp khí phản ứng đi ra ở đỉnh được làm nguội nhờ thiết bị làm lạnh bằng không 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 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.

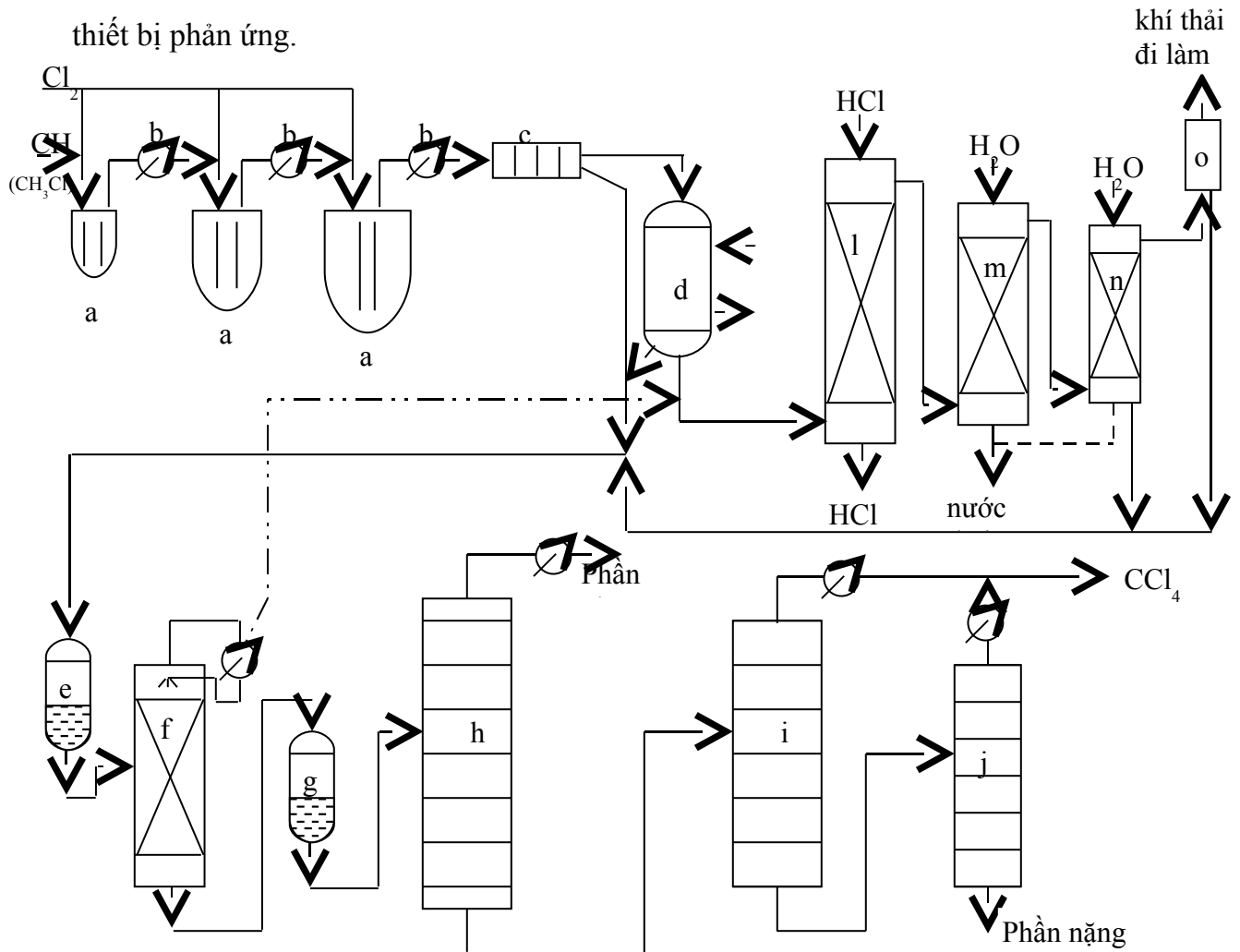


**Hình 1: Sơ đồ Clo hóa CH_4 bằng phương pháp Hoechst
(sản xuất CH_2Cl_2 và CHCl_3)**

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

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.



Hình 2: Sơ đồ sản xuất CCl_4 bằng quá trình Clo hóa CH_4 (Hoechst)

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| a. hệ 6 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 tách pha |
| l. hấp thụ đoạn nhiệt HCl | o. thiết bị phân tách khí thải |

Nguyên liệu với lượng dư CH_4 (và CH_3Cl hồi lưu) 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 còn chứa thành phần khí tự do CH_3Cl , Cl_2 , HCl được đưa sang thiết bị tách nước (f), các vết nước thu hồi bằng chưng cất và đưa 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). Cặn cuối cùng với thành phần chứa $2 \div 3\%$ m CCl_4 dùng để sản xuất hexacloetan, tetracloetylen, tricloetylen.

1.4. Quá trình clo hóa etan

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

- Tính chất của Clorua etan: Ở điều kiện thường, là chất khí không màu, hóa lỏng ở $12,2^\circ\text{C}$, tan ít trong nước.
- Ứng dụng:
 - làm dung môi trích ly cho cho chất thơm, dùng trong y học
 - làm tác nhân etyl hóa
 - trước đây dùng để sản xuất TEL

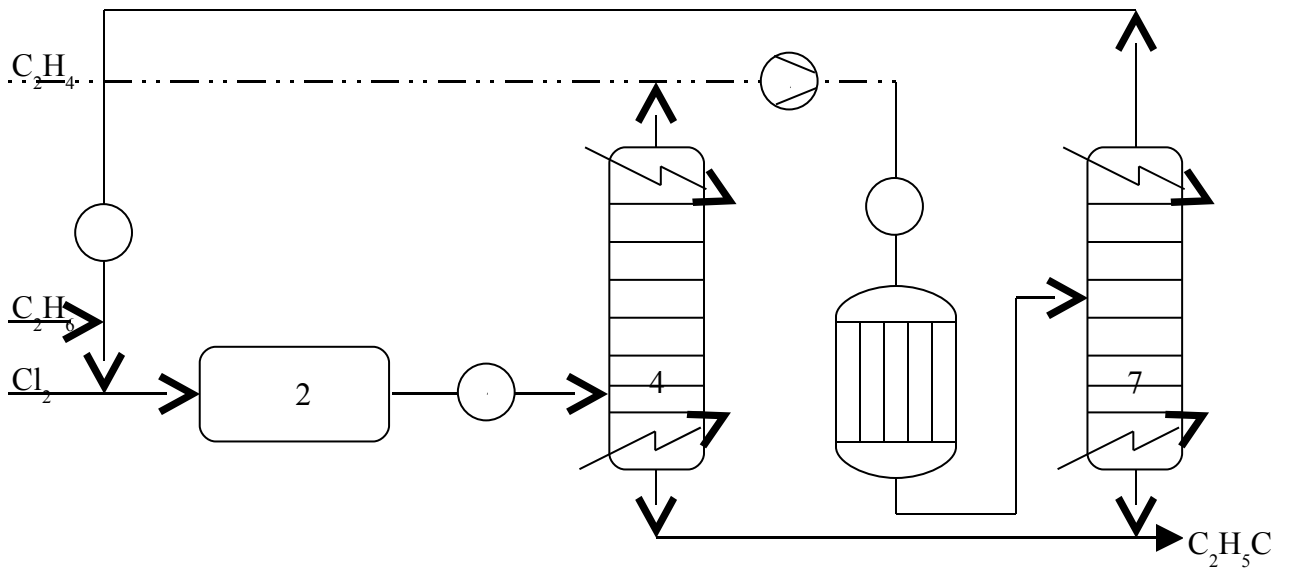
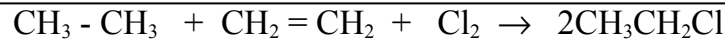
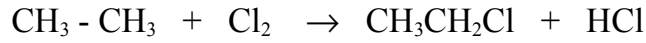
1.4.2. Các phương pháp sản xuất $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$:

- clo hóa etan

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

Sơ đồ công nghệ quá trình Shell:

Quá trình thực hiện theo phản ứng sau:



Hình 3: Sơ đồ công nghệ Shell sản xuất C₂H₅Cl

1. thiết bị gia nhiệt
2. thiết bị clo hóa với C₂H₆: Cl₂ = 4:1 và t = 400÷450°C
3. thiết bị trao đổi nhiệt (ngưng tụ)
4. tháp chưng tách C₂H₅Cl và HCl
5. máy nén
6. thiết bị phản ứng: hydroclo hóa ống chùm
7. Tháp chưng tách C₂H₅Cl, etan chưa phản ứng, HCl và C₂H₄

1.5. Quá trình clo hóa parafin cao phân tử

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

- dẫn xuất clo của phân đoạn $C_{14} \div C_{17}$: chứa khoảng 50% clo \rightarrow làm chất hóa dẻo cho PVC
- dẫn xuất clo của phân đoạn $C_{10} \div C_{13}$: chứa khoảng 70 \div 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 cháy, ít bay hơi
- phụ gia cho dầu cắt kim loại (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
$C_{20} - C_{28}$:	20% Cl	\rightarrow Witaclo 520
	40% Cl	\rightarrow Witaclo 540 ...

- **Điều kiện phản ứng:**

- Clo hóa pha lỏng
- Nhiệt độ thấp (để tránh sản phẩm có màu)

\Rightarrow dùng ánh sáng để khơi mào cho phản ứng, vì vậy cho phép thực hiện phản ứng ở nhiệt độ từ 80 \div 100°C

- **Thiết bị phản ứng:**

- Có nguồn sáng
- Sục Cl_2 vào pha lỏng parafin
- Có trao đổi nhiệt để tránh sản phẩm có màu

- **Sản phẩm:** sản phẩm chứa hàm lượng clo cao nhất khoảng 71 \div 72%. Nếu hàm lượng clo cao hơn thì độ nhớt sẽ phẩm sẽ cao.

2. CLO HÓA OLEFIN: chia làm 2 quá trình

- cộng Cl vào nối đôi (Cl₂, HCl, HOCl): → phổ biến

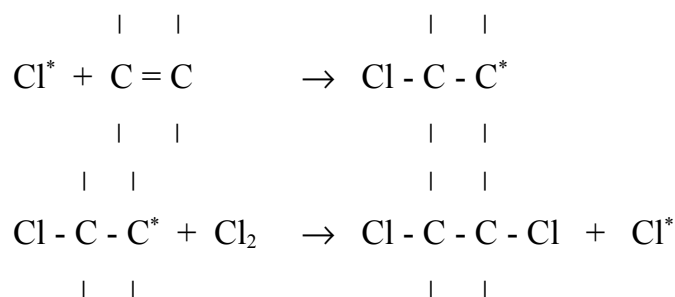
- thế H trên nguyên tử C no hoặc không no bằng nguyên tử Cl trong pha khí

2.1. Cộng vào nối đôi

- **Cộng Cl₂:**

Phản ứng cộng Cl₂ vào nối đôi có thể tiến hành trong pha khí hoặc pha lỏng

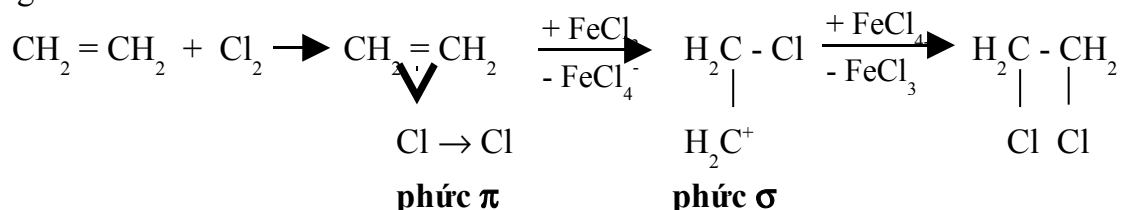
o pha khí: cơ chế chuỗi gốc ở nhiệt độ cao



o 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 (FeCl₃, AlCl₃) đồng thời xúc tác này vừa làm dung môi cho quá trình

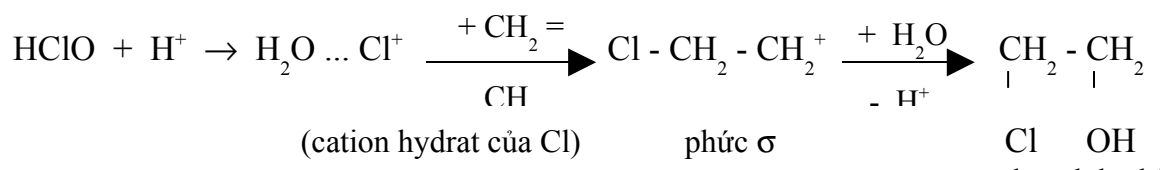
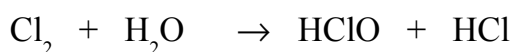
Trong 2 quá trình này quá trình pha lỏng được ứng dụng nhiều trong công nghiệp.

Phản ứng :

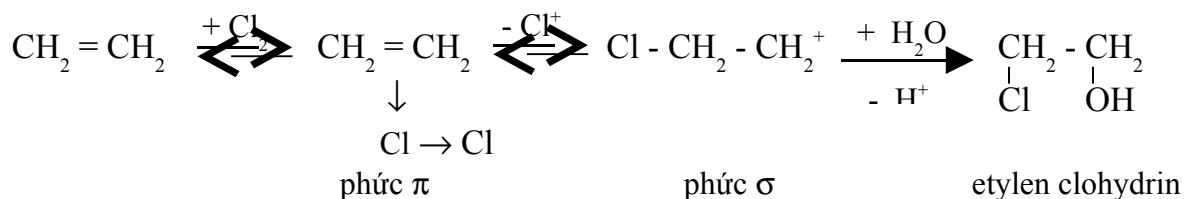


Nguyên tắc clo hóa pha lỏng: sự chất phản ứng dạng khí cũng như khí Cl₂ lỏng đã sấy khô qua sản phẩm lỏng; phản ứng xảy ra trong pha lỏng ở 70 ÷ 100°C.

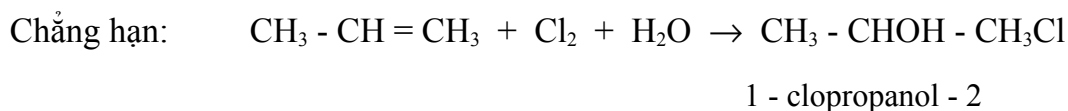
- **Cộng bằng HOCl:** phản ứng này được gọi là phản ứng clohydrin



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 đính với nguyên tử C dễ hidro hóa nhất.



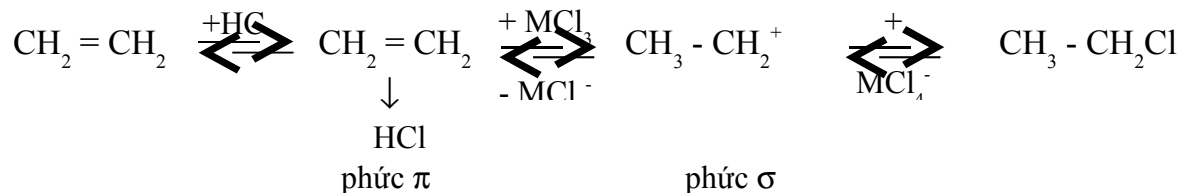
- **Cộng bằng HCl**

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

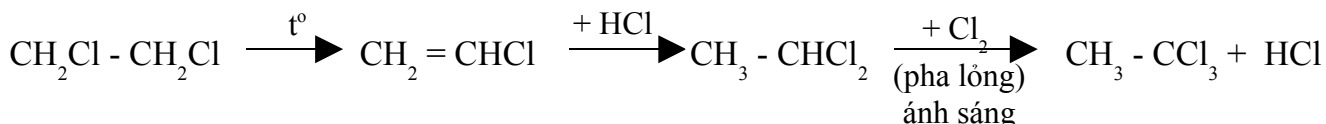
Sản lượng VCM trên thế giới được sản xuất từ 1,2-DCE là chủ yếu, một phần nhỏ đi từ C_2H_2 .

2.2.2. Dicloetan (1,2 - DCE): $t_s = 83,5^\circ\text{C}$; $t_{nc} = -35,3^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,253$

Ứng dụng:

- khoảng 85% : sản xuất VCM

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



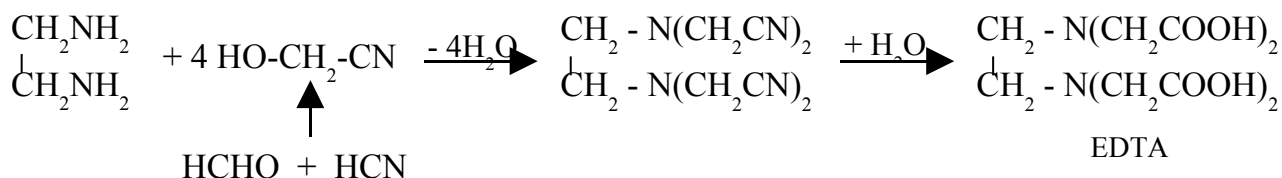
- Còn lại:

+ sản xuất etylen diamin

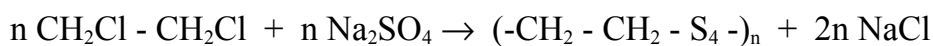
→ dùng làm chất ức chế ăn mòn acid

→ điều chế etylen diamin tetra acetic acid (EDTA) : chất tạo phức

vòng càng (chelate)



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



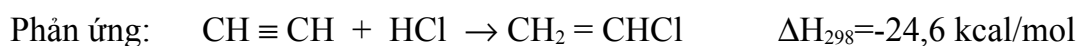
+ dùng làm chất dẫn Pb trong xăng có nước Pb

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 C₂H₂
- Clo hóa: cộng Cl₂ vào C₂H₄ và crackinh DCE
- Kết hợp hydroclo hóa và clo hóa với nguyên liệu là C₂H₂ và C₂H₄
- Oxyclo hóa C₂H₄
- Kết hợp Cl₂ hóa và oxyclo hóa C₂H₄

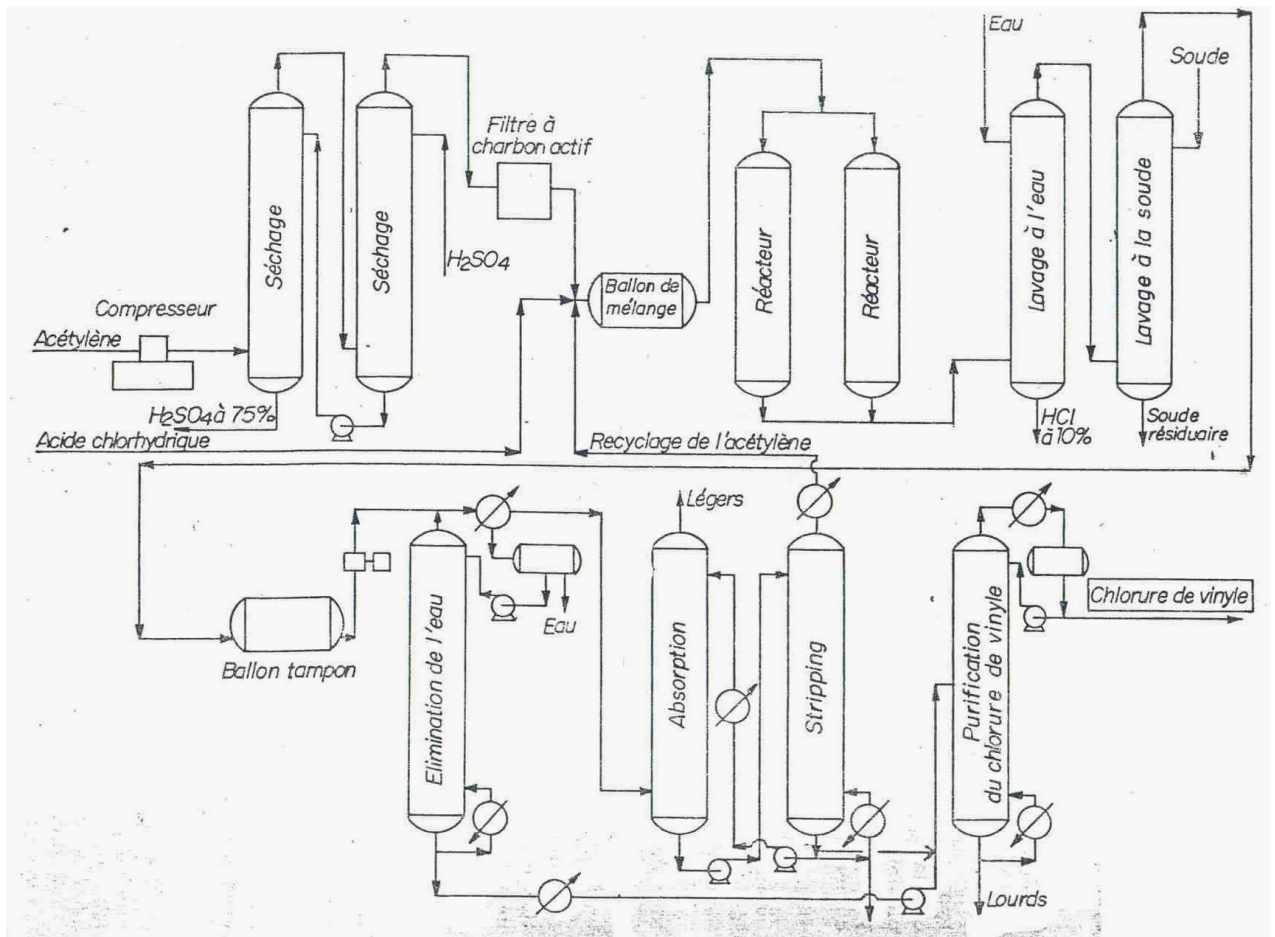
2.3.1. Quá trình hydroclo hóa C₂H₂



- 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, $h_0 \approx 3\text{m}$; $\Phi_0 \approx 5\text{cm}$
 - + $t_{\text{pr}} = 150 \div 250^\circ\text{C}$
 - + $p \approx 1,5\text{ bar}$
 - + 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 4: Sơ đồ công nghệ hydroclo hóa acetylen sản xuất VCM

Một vài thông số: + TBPU' có H = 4m, Φ_{tb} = 2m
 + 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 C₂H₂ chưa chuyển hóa. Phần lỏng thu được sẽ cho qua cột stripping để tiếp tục tách nước; 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 C₂H₂ để tách khí thải, khi đó điều kiện làm việc của tháp stripping sẽ mềm hơn.

2.3.2. Quá trình clo hóa C₂H₄

C₂H₄ rẻ hơn C₂H₂ từ 2 đến 3 lần. Các quá trình gần đây đều áp dụng công nghệ Clo hóa hay Oxy clo hóa C₂H₄ 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) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} \quad \Delta H_{298} = - 52 \text{ kcal/mol}$

(2) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl} \quad \Delta H_{298} = + 16 \text{ kcal/mol}$

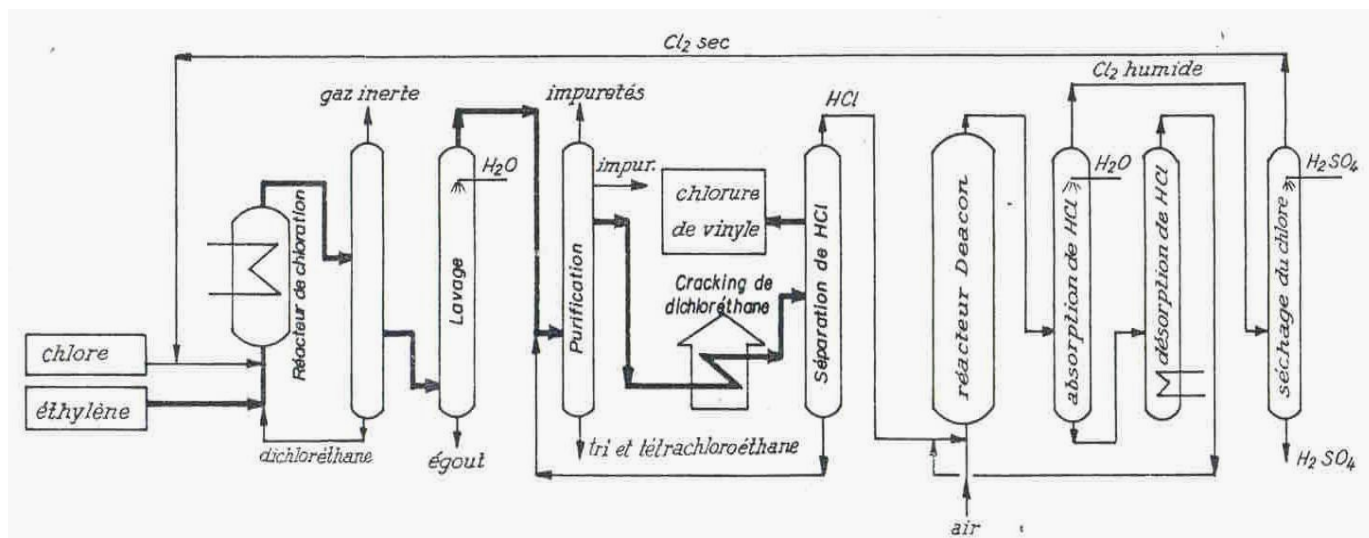
+ **Phản ứng (1):** có thể tiến hành trong pha khí, tuy nhiên quá trình trong pha lỏng với xúc tác clorua kim loại phổ biến hơn. Môi trường lỏng ở đây là DCE hồi lưu.

Yêu cầu đối với nguyên liệu:

- C₂H₄ có độ sạch cao để tránh sản phẩm phụ vì các halogenua của C₃, C₃⁼ rất khó tách khỏi VCM

- Cl₂ 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 5: Sơ đồ công nghệ clo hóa Etylen sản xuất VCM

Một vài thông số:

- + Thiết bị phản ứng: $t = 40 \div 50^{\circ}\text{C}$, $p = 5$ bars, xúc tác là FeCl_3
- + 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 .

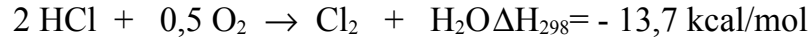
Công nghệ mới: (sơ đồ HTC) công nghệ phổ biến nhất hiện nay là công nghệ clo hóa nhiệt độ cao (HTC). Thiết bị phản ứng làm việc ở nhiệt độ 100°C và không có sự giải nhiệt mà kết hợp nhiệt phản ứng dùng để bốc hơi DCE và chưng tách hỗn hợp phản ứng. Tháp phản ứng được gọi là tháp CD (distillation and 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 $200 \div 300^{\circ}\text{C}$
- không dùng xúc tác: phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $400 \div 500^{\circ}\text{C} \rightarrow$ phổ biến hơn

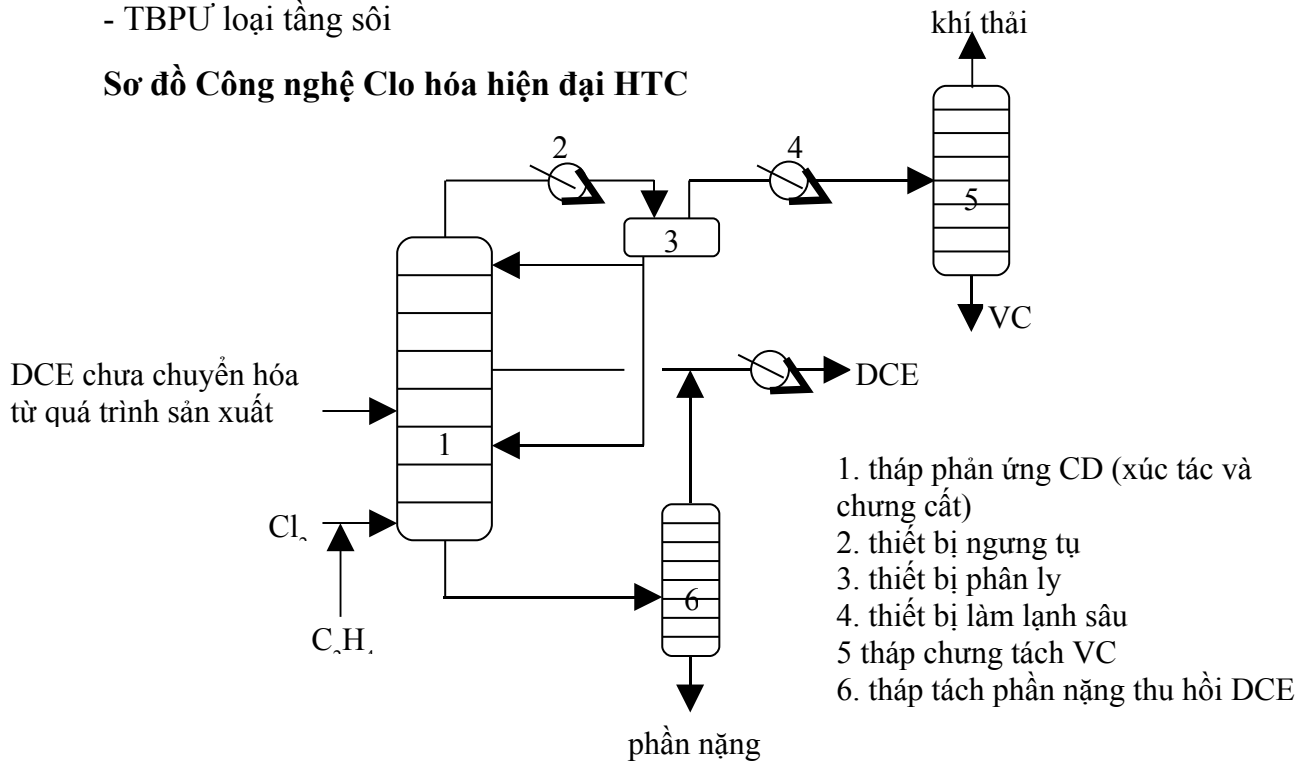
TBPU nhiệt là loại lò ống; $p = 2 \div 3\text{MPa}$; $\tau_{\text{lưu}} = 10 \div 20$ giây; $\%C = 50 \div 60\%$; $\eta_{\text{VCM}} = 95 \div 99\%$

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



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

Sơ đồ Công nghệ Clo hóa hiện đại HTC



Hình6: Sơ đồ công nghệ Clo hóa Etylen HTC

2.3.3. Quá trình kết hợp hydroclo hóa và clo hóa

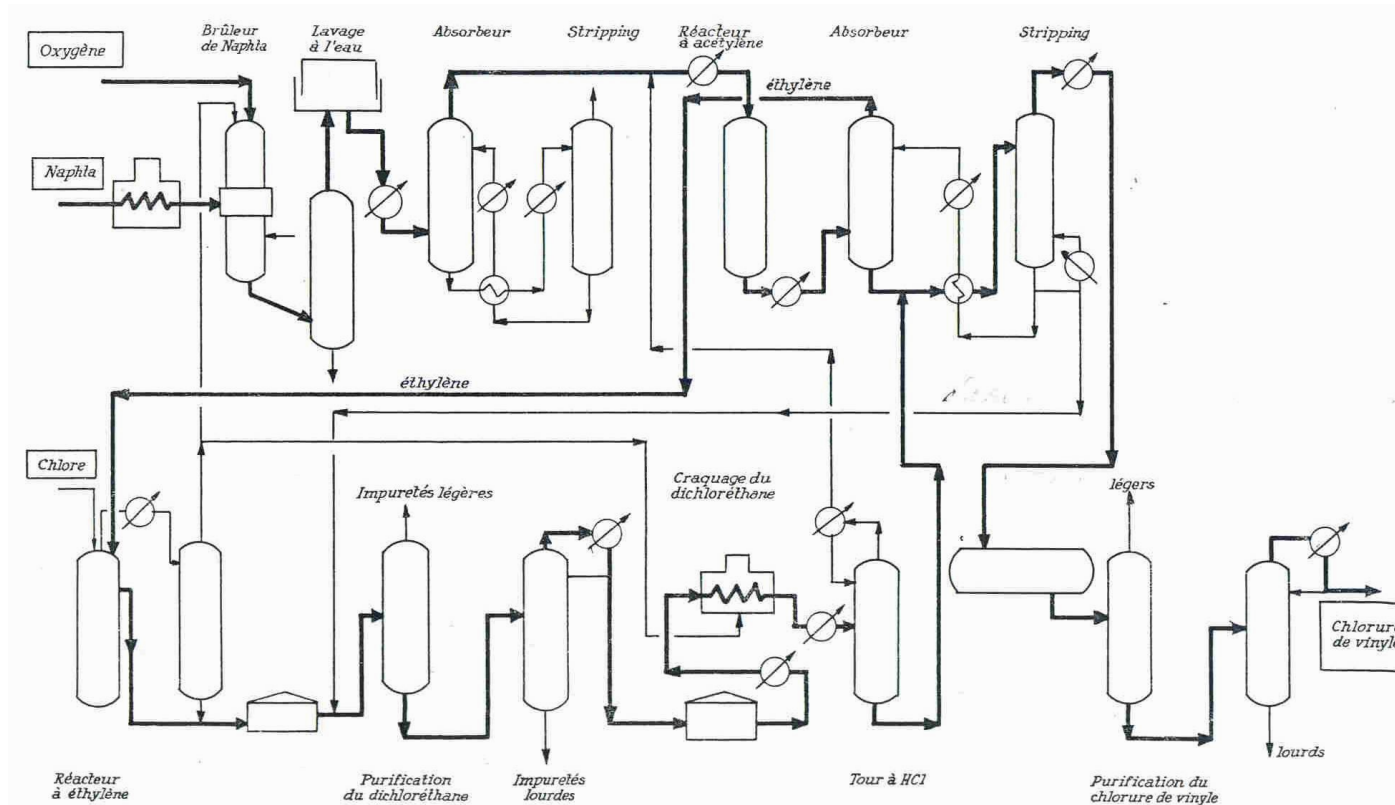
Để tránh sản phẩm phụ là HCl từ quá trình clo hóa C_2H_4 , một phương pháp cải tiến kết hợp giữa C_2H_4 và C_2H_2 theo một tỷ lệ hợp lý.

Các phản ứng của quá trình bao gồm:

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

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 sử dụng nguyên liệu là phân đoạn Naphta có sơ đồ như trên hình vẽ sau:



Hình 7 : Quá trình Kureha sản xuất VCM từ etylen và acetylen

Quá trình này sử dụng nguyên liệu là phân đoạn Naphta, gồm các giai đoạn:

1/ Nhiệt phân bằng O_2 trong lò đốt:

Lò đốt gồm 2 phòng đặt chồng lên nhau (kiểu Wulf).

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 ₂ H ₂	9,1
H ₂	28,8	C ₂ H ₄	10,8
CO	13,3	C ₂ ⁺	1,0
CH ₄	11,0	Aromatic	1,1

2/ Nén và tinh chế (không có trong sơ đồ)

3/ Thực hiện phản ứng hydroclo hóa C₂H₂

Tại đầu vào của thiết bị phản ứng hydroclo hóa acetylen có lắp đặt hệ thống đo lưu lượng C₂H₂ 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.

4/ Thực hiện phản ứng clo hóa C₂H₄

Phản ứng được thực hiện trong dung môi (DCE) với xúc tác FeCl₃

Lượng Cl₂ đưa vào sẽ tỷ lệ với lượng C₂H₄ có trong hỗn hợp 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.

5/ Thực hiện phản ứng 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%.

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 :

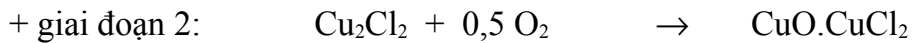


- đây là một phản ứng tỏa nhiệt rất mạnh

- xúc tác : halogenua kim loại có hóa trị thay đổi, phổ biến nhất là CuCl₂ có thêm một số halogenua kim loại kiềm khác trên chất mang là Al₂O₃.

- Yêu cầu nguyên liệu: C_2H_4 sạch C_2H_2 vì nó dễ tạo hợp chất polyclo; 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

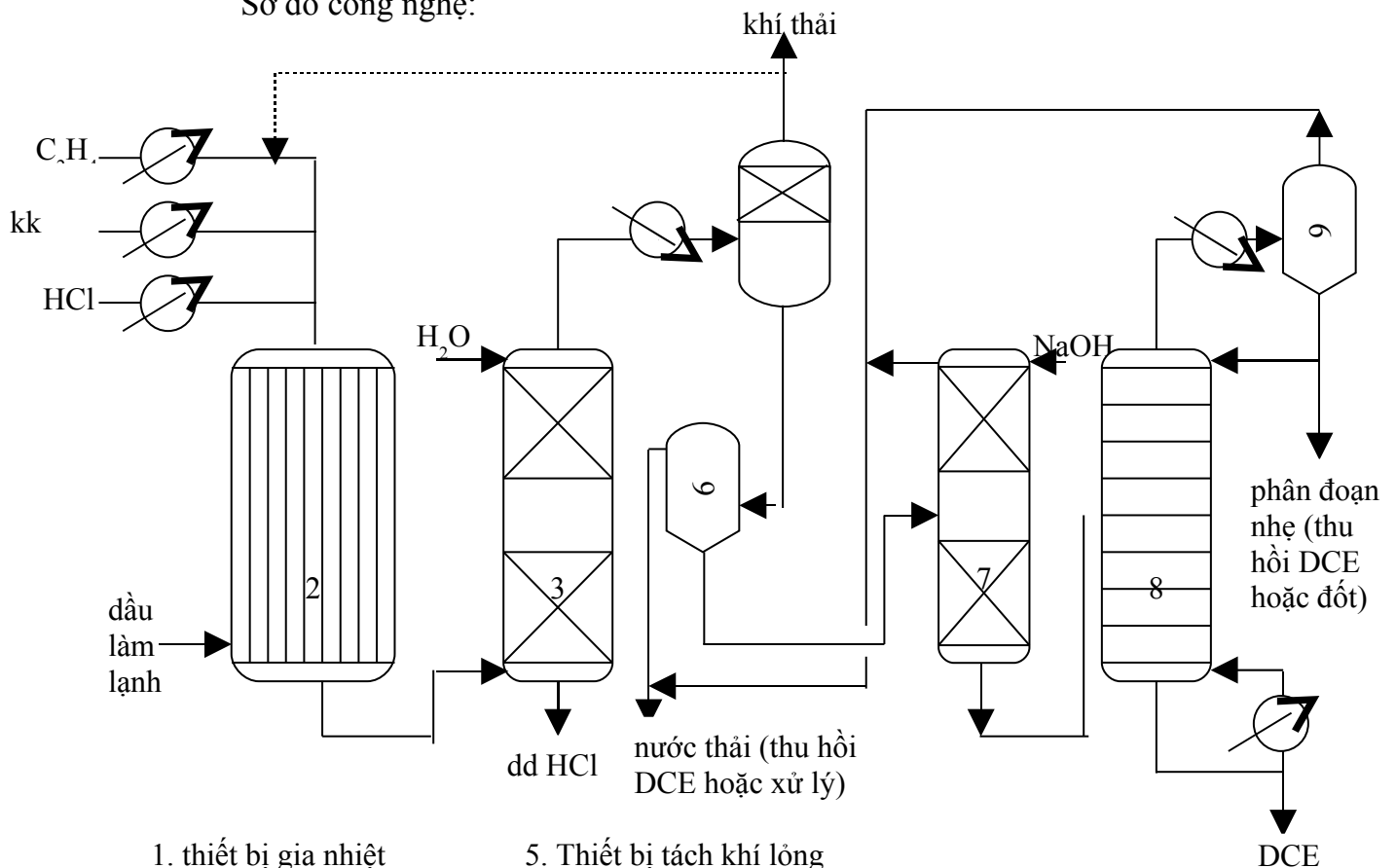


- mức độ chuyển hóa: $\%C_{C_2H_2, HCl} = 93 \div 97\%$

- độ chọn lọc : $\%S = 91 \div 96\%$

- thiết bị phản ứng : loại ống chùm

Sơ đồ công nghệ:



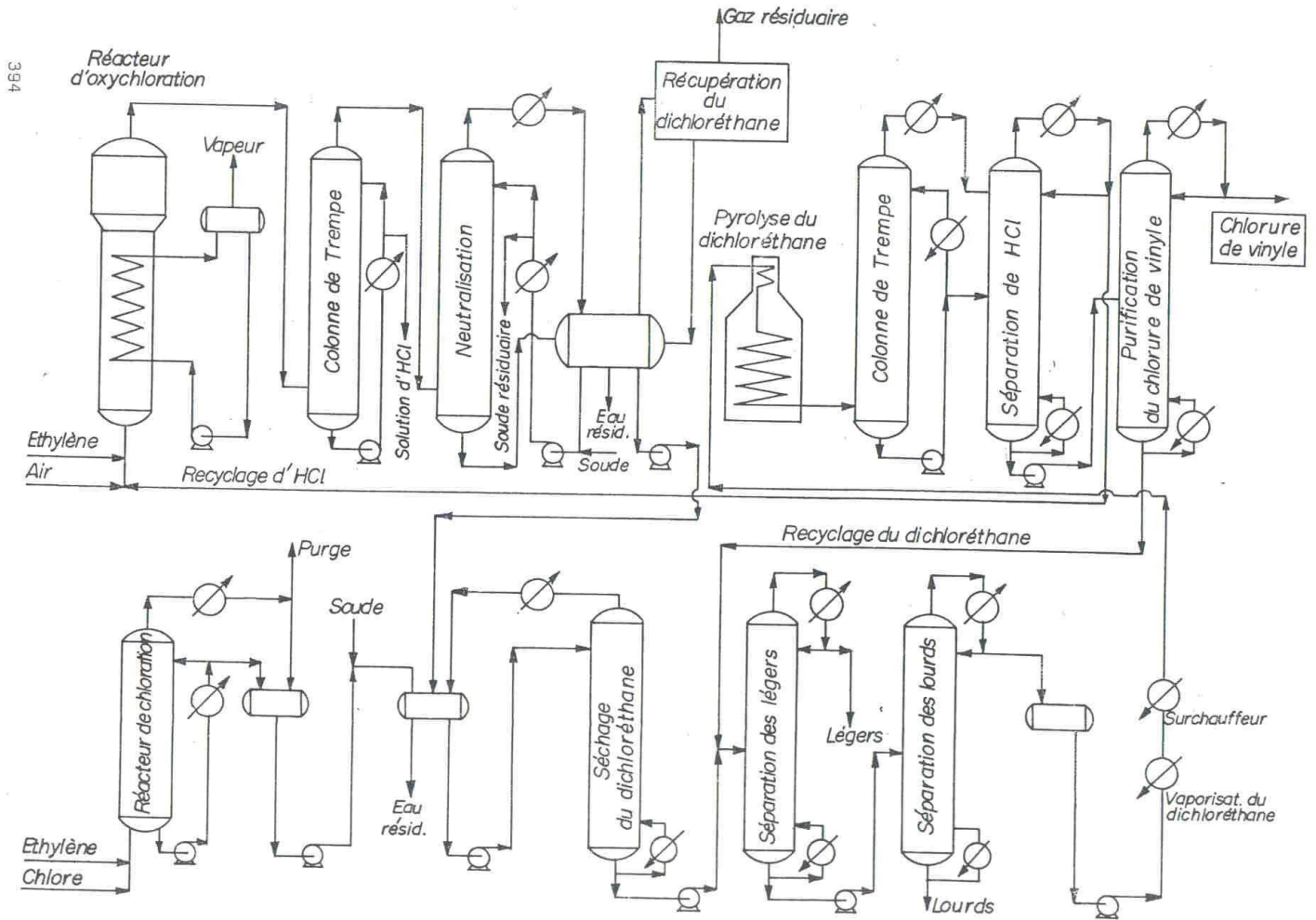
1. thiết bị gia nhiệt
2. thiết bị phản ứng
3. tháp khử HCl
4. thiết bị làm lạnh ngưng tụ

5. Thiết bị tách khí lỏng
6. Thiết bị phân ly 2 pha lỏng
7. Thiết bị rửa DCE
8. Tháp chưng tách
9. thiết bị phân ly khí - lỏng

Hình 8 : Sơ đồ công nghệ oxyclo hóa etylen bằng a.HCl

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

Sơ đồ công nghệ:

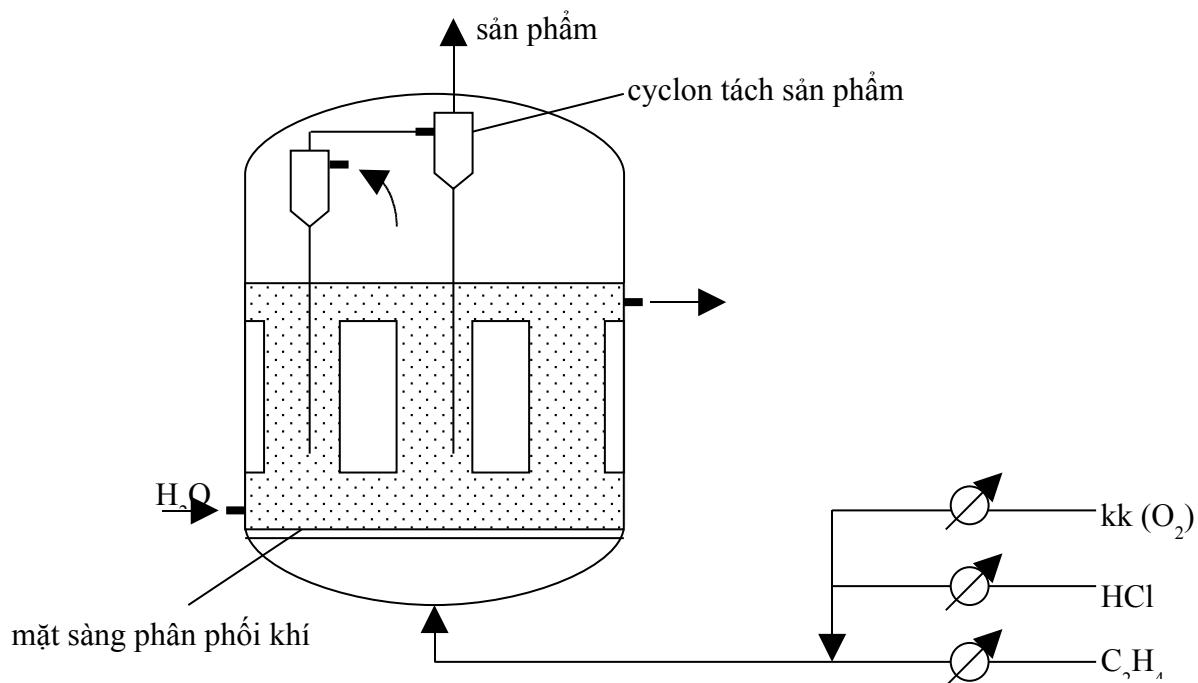


Hình 9: Sơ đồ sản xuất VCM kết hợp clo hóa và oxyclo hóa etylen

2.3.6. Thiết bị oxyclo hóa hiện đại

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

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



Hình 10 : Thiết bị phản ứng oxyclo hóa hiện đại

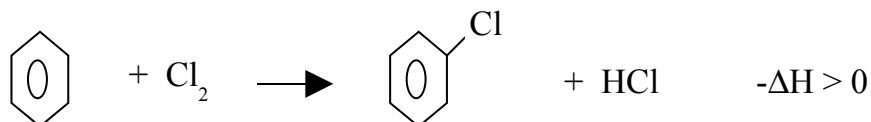
II. Quá trình clo hóa các hydrocacbon thơm

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

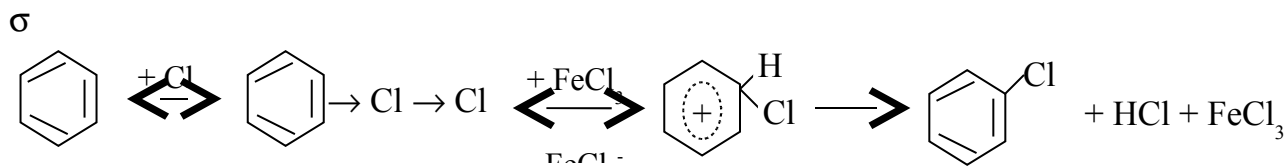


Đặc điểm

- 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

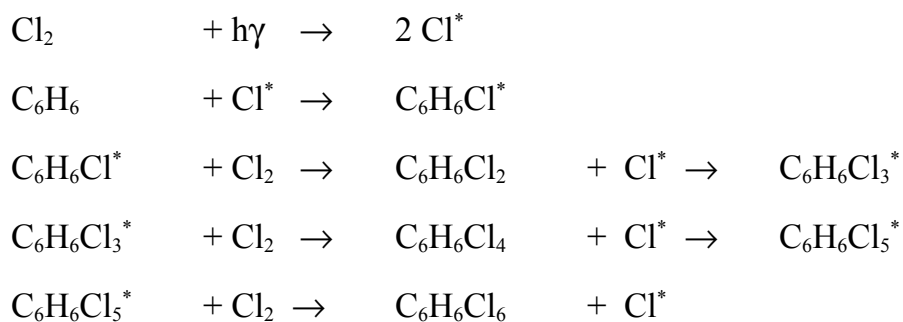


- nếu cho thừa Cl_2 và thời gian phản ứng kéo dài thì quá trình thế sẽ xảy ra sâu hơn và có thể xảy ra hoàn toàn để tạo CCl_6 . Tuy nhiên mỗi giai đoạn tiếp theo sẽ xảy ra chậm hơn giai đoạn trước.

2. Cộng vào nhân thơm

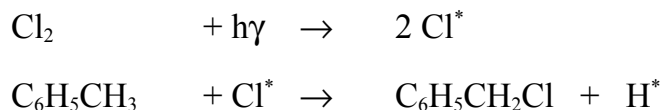
Phản ứng cộng Cl_2 vào nhân thơm tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau theo cơ chế gốc và có thể cộng hoàn toàn để tạo thành hexaclocyclohexan.

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

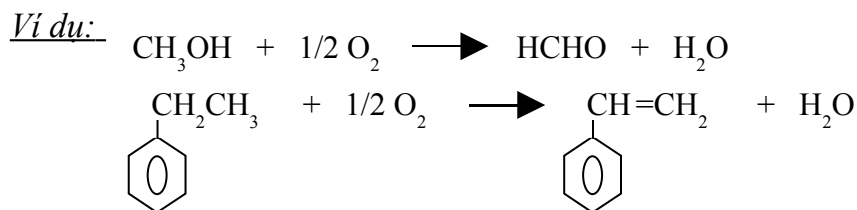
I. Vai trò của quá trình oxy hóa

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 O₂ 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 CO₂ và H₂O. 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:

- tiêu hao nguyên liệu
 - tỏa nhiệt lớn → khó khống chế
- } giảm hiệu suất sản phẩm chính

Tuy nhiên đây là một phản ứng phụ luôn đi kèm với phản ứng oxy hóa không hoàn toàn.

2. Phản ứng oxy hóa không hoàn toàn

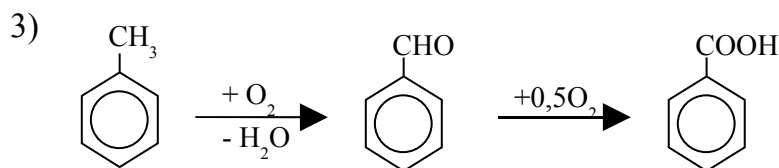
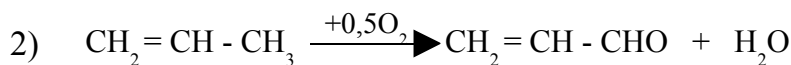
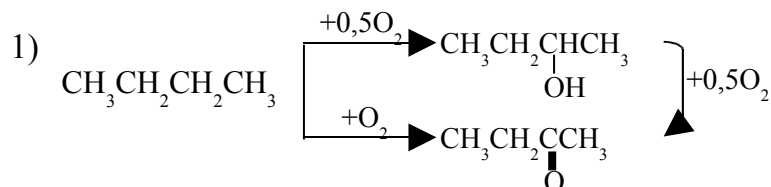
Đây là một phản ứng quan trọng và được chia làm 3 loại.

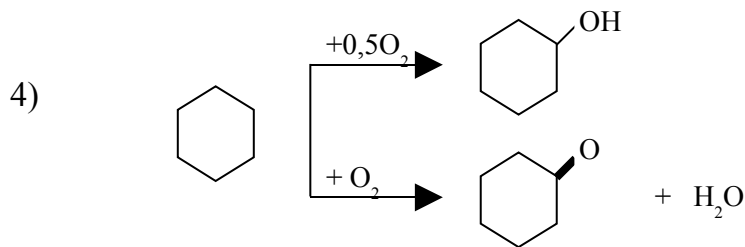
2.1. Phản ứng oxy hóa không đứt mạch C-C

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...

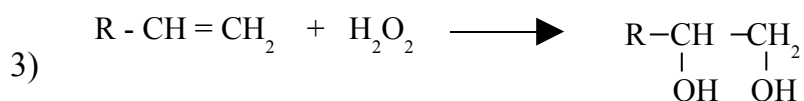
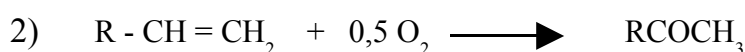
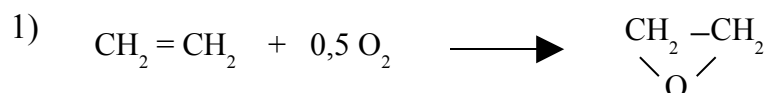
Ví dụ:





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

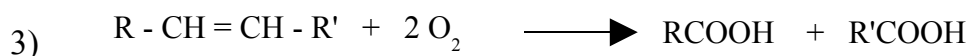
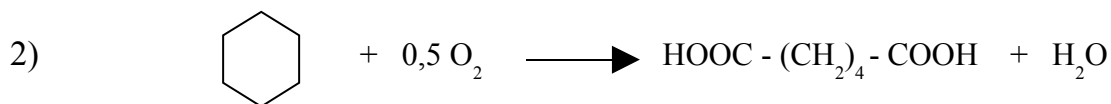
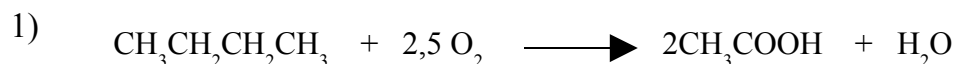
Ví dụ:



2.2. Phản ứng oxy hóa phân hủy

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

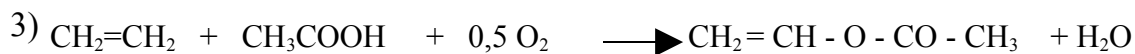
Ví dụ:



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

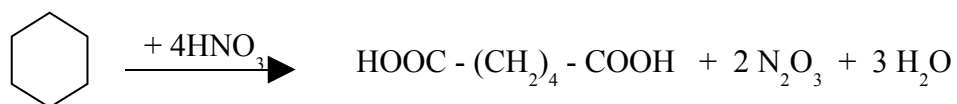
Trong kỹ thuật phòng thí nghiệm, thường hay dùng các tác nhân oxy hóa là KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , Cr_2O_3 ,... Nhưng trong công nghiệp người ta cố gắng sử dụng các tác nhân oxy hóa rẻ tiền, thường sử dụng:

- **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.

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

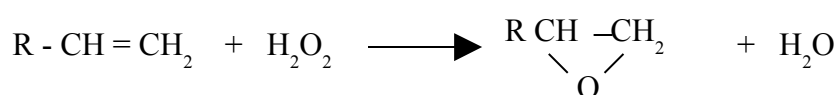
- **Acid HNO_3** : là tác nhân được sử dụng rộng rãi sau O_2 kỹ thuật.

Ví dụ:



- **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%.

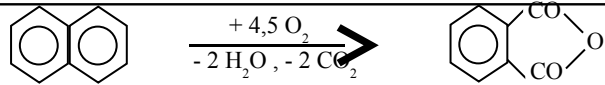
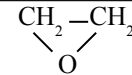
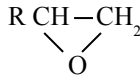
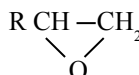
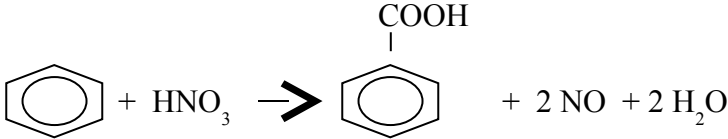
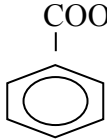
IV. Đặc trưng năng lượng của phản ứng oxy hóa

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.

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	$-\Delta H_{298}$ (kJ/mol)
1	$\text{RCH}_2\text{R} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{RCH OHR}$	$146 \div 188$
2	$\text{RCH}_2\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCOR} + \text{H}_2\text{O}$	≈ 355
3	$\text{RCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$284 \div 336$
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	567,4
5	$\text{RCHO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{RCOOH}$	$260 \div 271$

6	$RCH_2CH_2R + 1,5O_2 \rightarrow 2RCOOH + H_2O$	982 ÷ 1003
7	 $\xrightarrow[-2H_2O, -2CO_2]{+4,5O_2}$	1807
8	$CH_2=CH_2 + 0,5 O_2 \rightarrow CH_3CHO$	218,2
9	$CH_2=CH_2 + 0,5 O_2 \rightarrow$ 	103,3
10	$R-CH=CH_2 + H_2O_2 \rightarrow$  $+ H_2O$	≈ 210
11	$R-CH=CH_2 + CH_3COOH \rightarrow$  $+ CH_3COOH$	≈ 210
12	 \rightarrow  $+ 2 NO + 2 H_2O$	361

§2. SỰ OXY HÓA CHUỖ GỐC

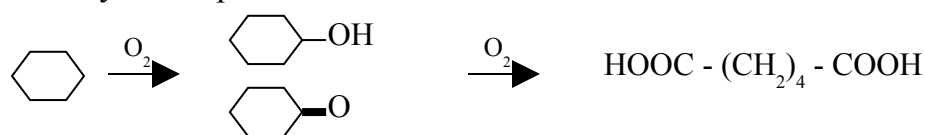
I. Đặc điểm

- 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 :

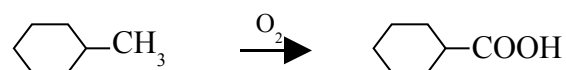
- Oxy hóa parafin và dẫn xuất



- 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:
 1. Phản ứng tự oxy hóa hay oxy hóa nhiệt
 2. 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

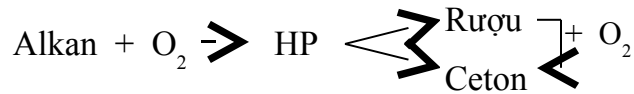
- Là sản phẩm đầu tiên của quá trình oxy hóa hydrocacbon



hydroperoxyt

2. Rượu và các hợp chất cacbonyl

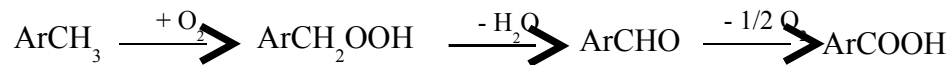
- Là sản phẩm thứ cấp của sự oxy hóa hydrocacbon thông qua giai đoạn tạo HP:



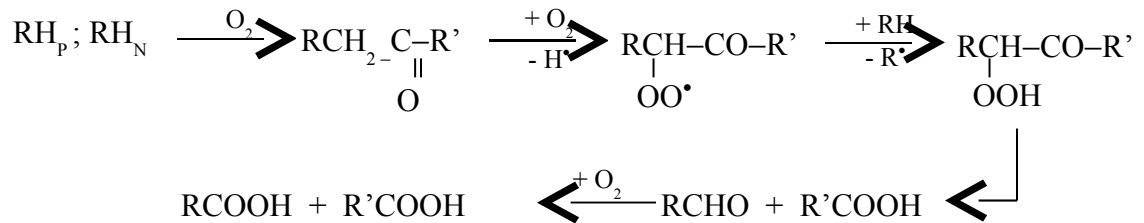
3. Acid cacboxylic

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. Aldehyt

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 TBPƯ 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 O₂ 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 $h = 10 \div 15 \text{ m}$; $\Phi = 2 \div 3 \text{ m}$
- 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 tỏa nhiệt vì vậy vấn đề thu hồi nhiệt và tận dụng nhiệt là rất quan trọng.

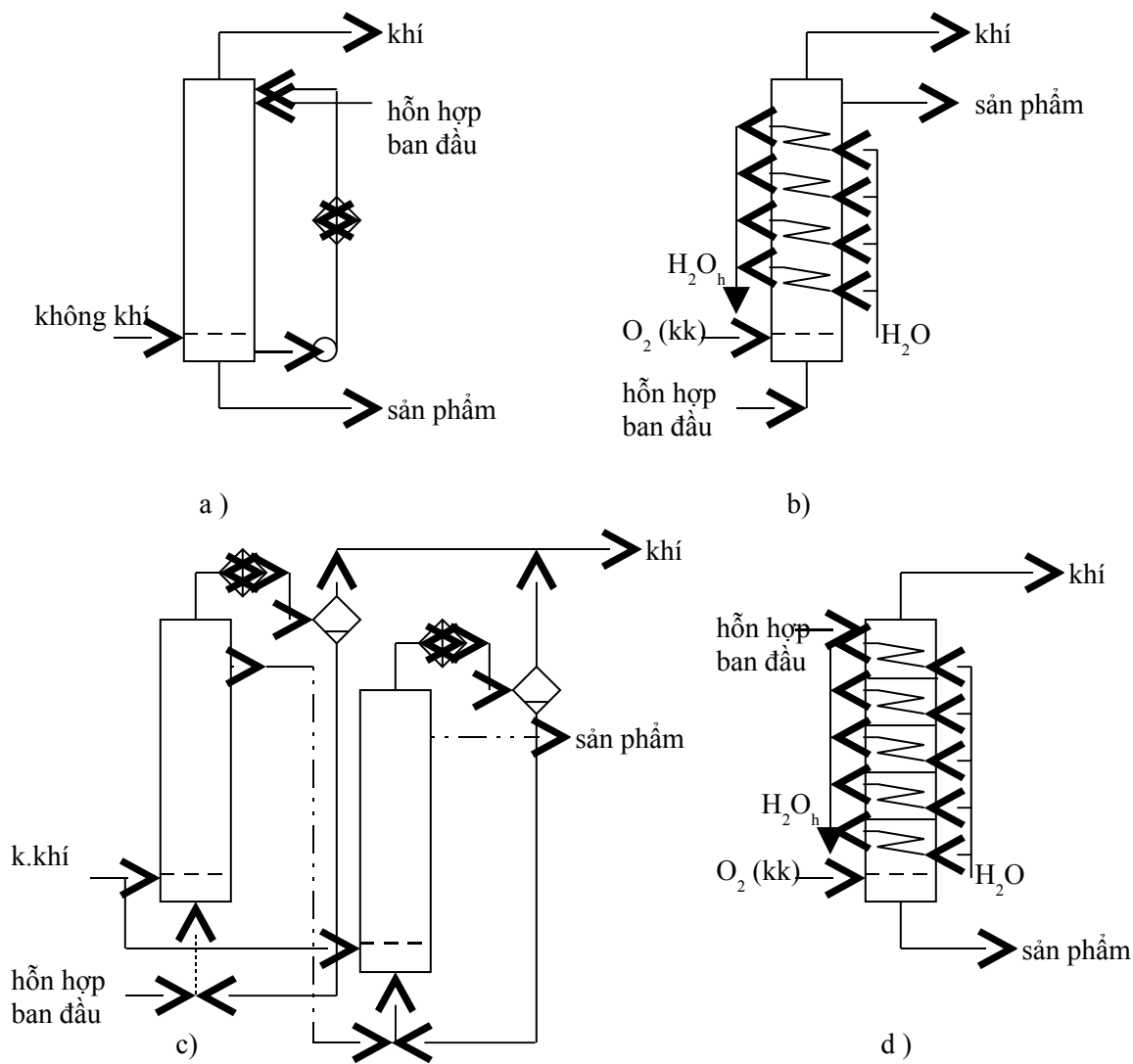
Cách bố trí hệ thống trao đổi nhiệt có thể đặt bên trong TBPU nhưng làm cho cơ cấu thiết bị thêm phức tạp; thông thường hệ thống trao đổi nhiệt đặt ở bên ngoài và chất lỏng hoàn lưu sẽ chảy qua nó.

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**

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



Hình 1: Hệ thiết bị phản ứng đối với quá trình oxy hóa ở pha lỏng bằng O_2 phân tử

- **Một số điểm cần chú ý:**

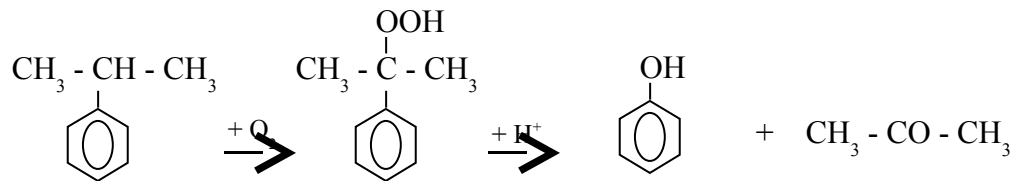
- Quá trình oxy hóa sẽ được điều chỉnh bằng cách thay đổi tốc độ vào của tác nhân oxy hóa cũng như nguyên liệu hữu cơ.
- Nhiệt độ thường được đo tại một vài điểm trên chiều cao của TBPU'.
- Hỗn hợp phản ứng được lấy đem phân tích sau một thời gian nhất định.

IV. QUÁ TRÌNH OXY HÓA ĐIỀU CHẾ HYDROPEROXYT (HP)

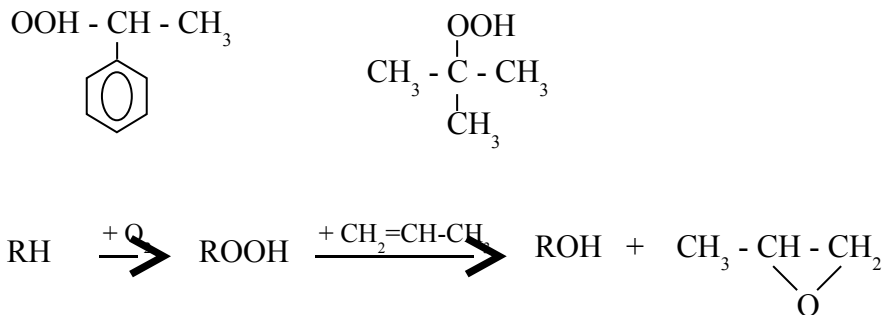
1. Ứng dụng của HP

- Làm nguyên liệu tổng hợp hữu cơ:

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



- 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. 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 chuyển hóa 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:
 - Quá trình oxy hóa isopropylbenzen thành HP isopropylbenzen được tiến hành ở áp suất : $0,3 \div 0,5$ MPa.
 - Nhưng đối với quá trình oxy hóa isobutan thành HP isobutan được tiến hành ở áp suất : $5 \div 8$ 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 C_6H_5OH

- Ở điều kiện thường tồn tại ở dạng tinh thể có $t_{nc} = 42^\circ C$; $t_s = 181,4^\circ C$.
- 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

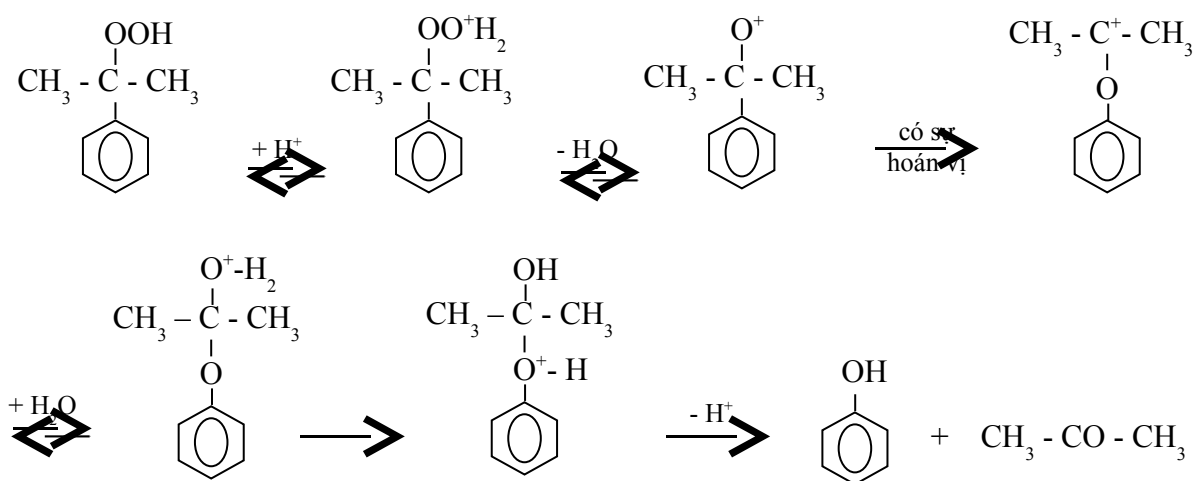
- Ở điều kiện thường tồn tại ở trạng thái lỏng có $t_s = 56,1^\circ C$
- Hòa tan hoàn toàn trong nước và nhiều dung môi hữu cơ
- Dễ cháy và tạo với không khí hỗn hợp nổ nguy hiểm ở nồng độ giới hạn từ $2,2 \div 13\%$ (phần thể tích)
- Ứng dụng: được sử dụng rộng rãi làm dung môi và các sản phẩm trung gian để tổng hợp hữu cơ như nhựa epoxy, nhựa polyeste ...

- **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% H₂SO₄) 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

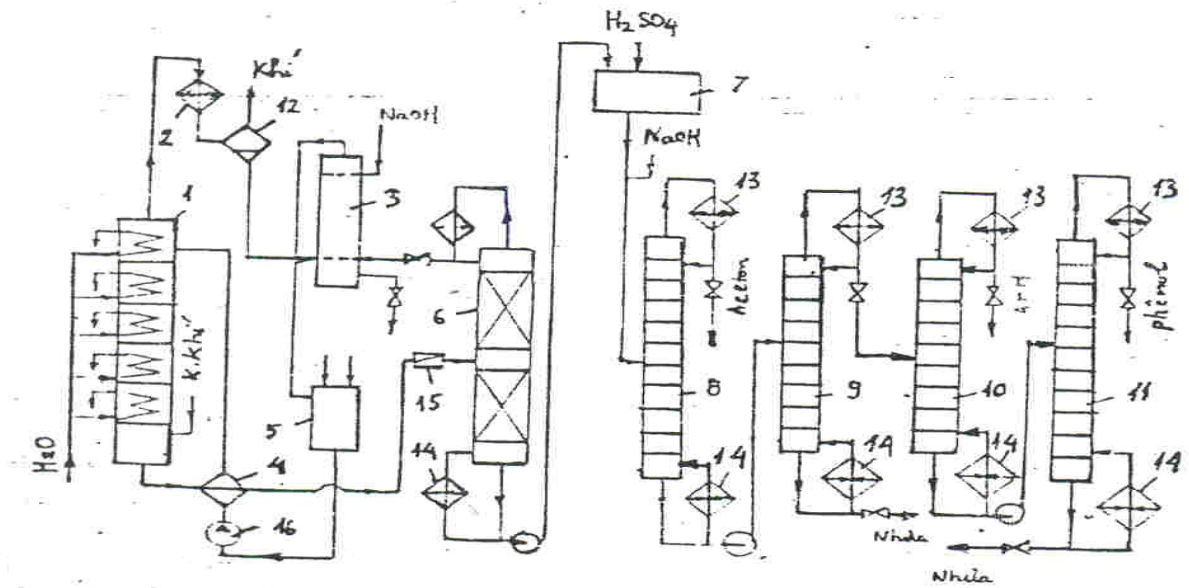
d1. Tổng hợp HP của iso propylbenzen:

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 bồn 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 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 với độ chân không cỡ 665 Pa sẽ làm tăng nồng độ HP đến 88 ÷ 92%.



Hình 2: Sơ đồ công nghệ điều chế phenol và aceton bằng Cumol

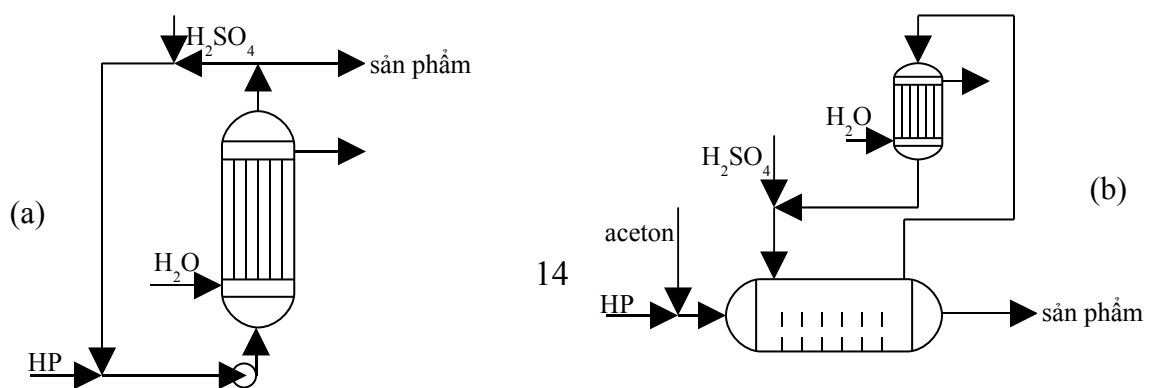
- 1-Tháp phản ứng 2- Thiết bị làm lạnh 3- Tháp rửa 4- Trao đổi nhiệt
 5- Thùng chứa 6, 8, 11- Tháp chưng phân đoạn 7- Hệ thống phân hủy HP
 12-Phân ly; 13- Bộ phận tách; 14- Bộ phận đun sôi; 15- Van tiết lưu; 16- Bơm

d2. Phân huỷ HP IPB tạo thành phenol và aceton

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 aceton.

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



- Loại (a): thiết bị hoàn lưu dòng
- Loại (b): thiết bị tách nhiệt nhờ sự bốc hơi acetone

d3. Chung 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 acetone; 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 dễ 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 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 → tổng hợp PVA: bán sản phẩm để sản xuất sợi nylon.

* phản ứng với rượu tạo este: dùng làm dung môi cho sản xuất sơn.

* làm nguyên liệu để sản xuất aceton, thuốc diệt cỏ...

+ trong đời sống

+ trong y học: dùng để sản xuất dược 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

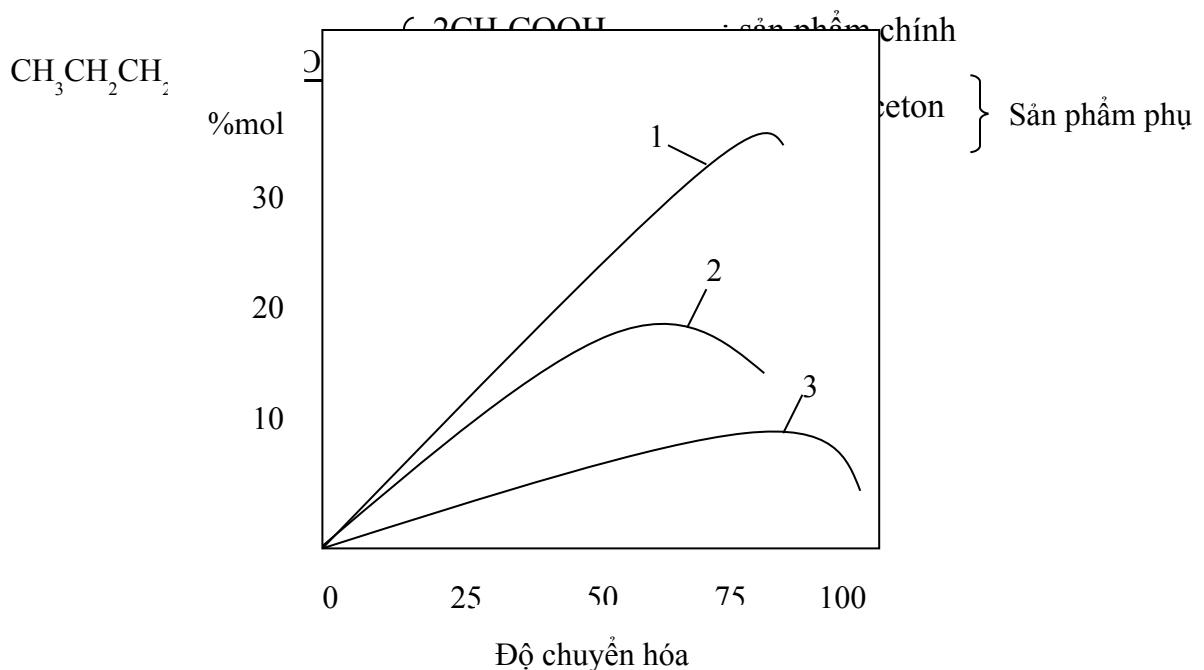
+ tổng hợp từ C_2H_2 , C_2H_4 .

+ 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:



Hình3: Sự phụ thuộc giữa nồng độ các sản phẩm oxy hóa n-butan pha lỏng vào mức độ chuyển hóa



Điều kiện công nghệ: quá trình oxy hóa n-butan bằng không khí tạo thành dung dịch acid acetic được thực hiện ở:

$$t = 160 \div 190^\circ\text{C} \quad P = 6 \text{ MPa}$$

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 $\text{C}_5 - \text{C}_8$

Ưu điểm: nguyên liệu rẻ tiền

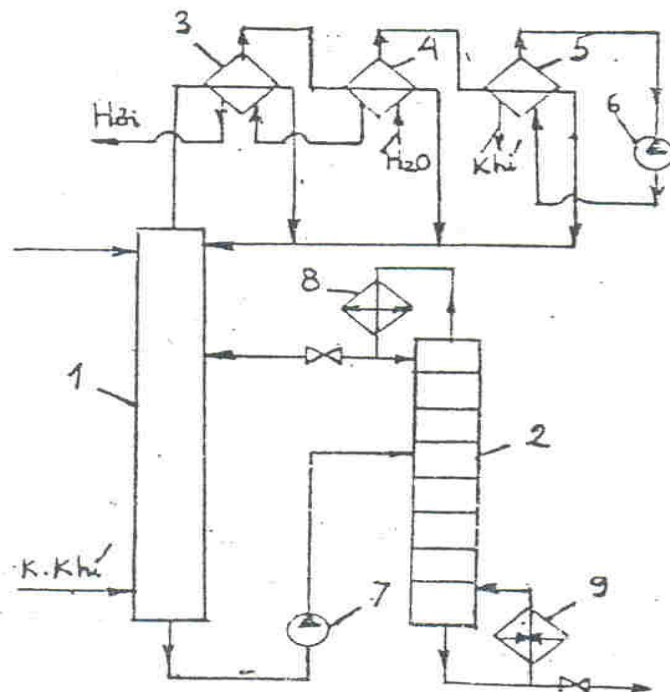
Sản phẩm phức tạp do có chứa hỗn hợp i và n parafin nên làm cho tiến trình phản ứng cũng rất phức tạp, tuy nhiên có thể chia chúng thành 2 nhóm:

+ các acid : formic, acetic, propionic, succinic với hiệu suất tính trên 100 kg nguyên liệu là $20 : (70 \div 75) : (10 \div 15) : (5 \div 10)$ (kg)

+ các chất trung gian: rượu, ceton...

Điều kiện công nghệ: $t = 170 \div 200^\circ\text{C} \quad P = 5 \text{ MPa}$

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



Hình 4 : Sơ đồ oxy hóa phân đoạn xăng nhẹ sản xuất axit cacboxylic

1- Tháp phản ứng; 2- Tháp chưng phân đoạn 3- Thiết bị tái sinh hơi

4- Trao đổi nhiệt; 5- Làm nguội; 6- Máy giảm áp; 7-Bơm; 8- Ngưng tụ; 9- Nồi đun

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

Khi oxy hóa parafin với số nguyên tử C trung bình khoảng 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

$C_5 - C_6$: 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 dicacboxylic

*** 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: $\text{Mn}^{2+} : \text{K}^+ = 1 : 1$

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

Chẳng hạn để đạt được %C từ 30 ÷ 35% ở $t = 80^\circ\text{C}$ sau $\tau = 110\text{h}$

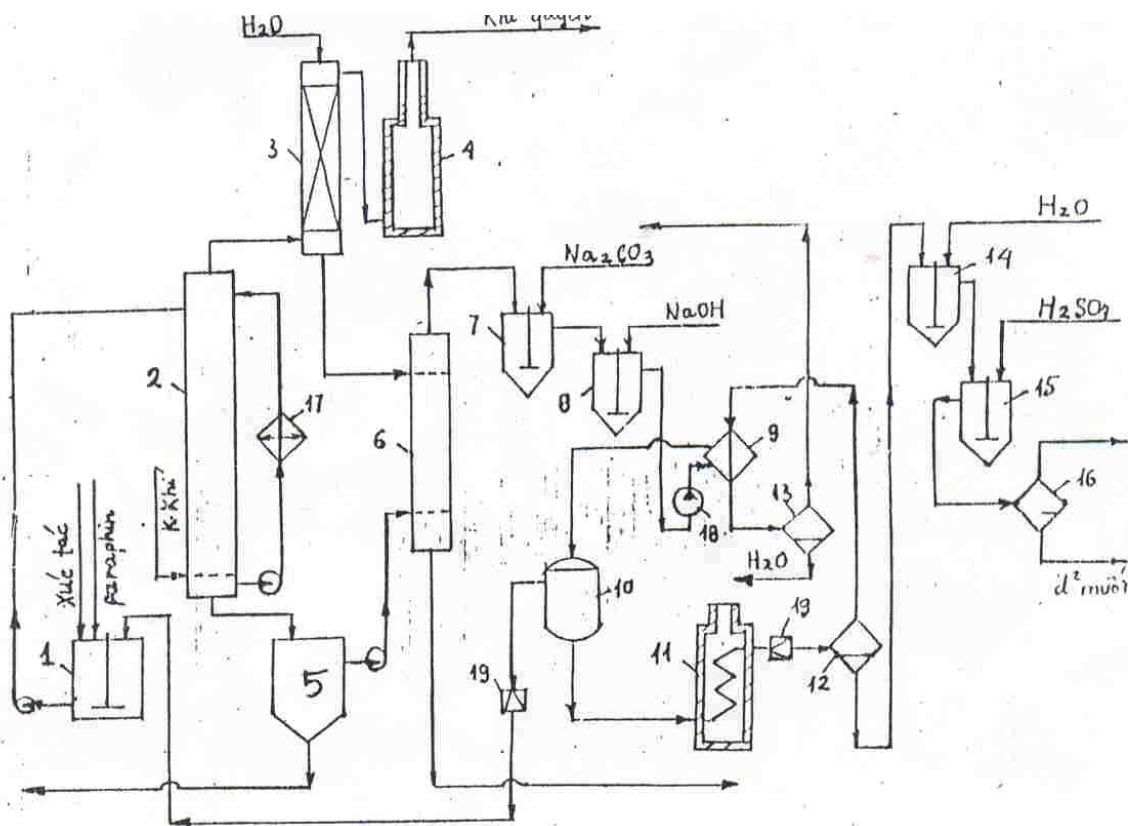
ở $t = 100^\circ\text{C}$ sau $\tau = 38\text{h}$

ở $t = 110^\circ\text{C}$ sau $\tau = 24\text{h}$

- 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 $\phi = 1 \div 2\text{mm}$.

- 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 $\tau = 15 \div 20\text{h}$.

* **Sơ đồ công nghệ:**



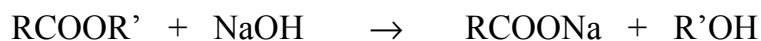
Hình 5: Sơ đồ công nghệ oxy hóa parafin rắn

- 1- Bình khuấy trộn; 2- Tháp oxy hóa; 3,6- Tháp rửa; 4- Bình nung
 5- Bình lắng; 7,8- Thiết bị xà phòng hóa; 9- Bộ phận TĐN 10- Nồi hấp
 11- Lò nung ống xoắn 12,13,16- Bộ phận tách; 14,15- Thùng khuấy
 17- Bộ phận làm nguội 18- Bơm 19- Van điều áp

Thuyết minh: 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 thành muối và bằng dung dịch kiềm trong thiết bị xà phòng hóa (8):



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 naptén thành rượu và ceton:

* **Đặc điểm:** + thực hiện ở pha lỏng

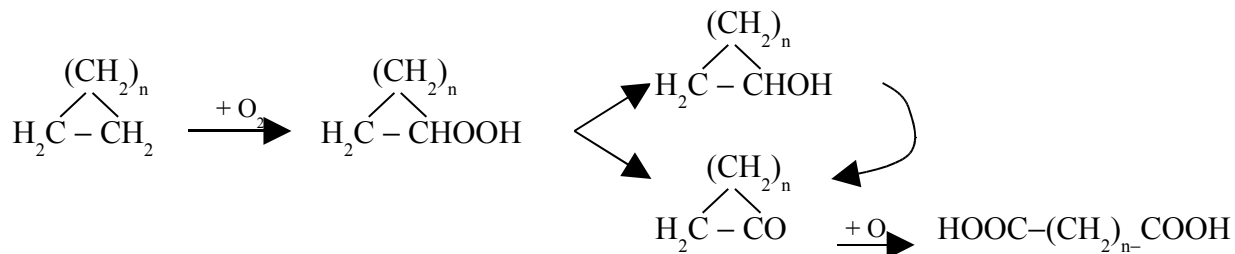
+ tác nhân oxy hóa là không khí

+ 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 napten 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.

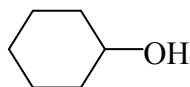


1. Quá trình oxy hóa napten có xúc tác:

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 H₂O ở 97.8°C với hàm lượng nước là 80%_m

- hòa tan được trong hầu hết các dung môi hữu cơ

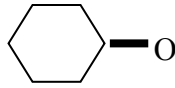
- có tính gây mê

- 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 HOOC - (CH₂)₄ - 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 $t = 135 \div 150^\circ\text{C}$ với xúc tác là Ni

1.1.2. Cyclohexanon



- ở điều kiện thường: là một hydrocarbon 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 g/ 100 g H_2O ở 20°C

và cũng ít hòa tan nước: 9.5 g H_2O / 100 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 hydrocarbon 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 $t = 400 \div 450^\circ\text{C}$ trên hệ xúc tác là Zn - Fe

1.2. Điều kiện công nghệ

+ xúc tác: muối Co 4 ÷ 5%

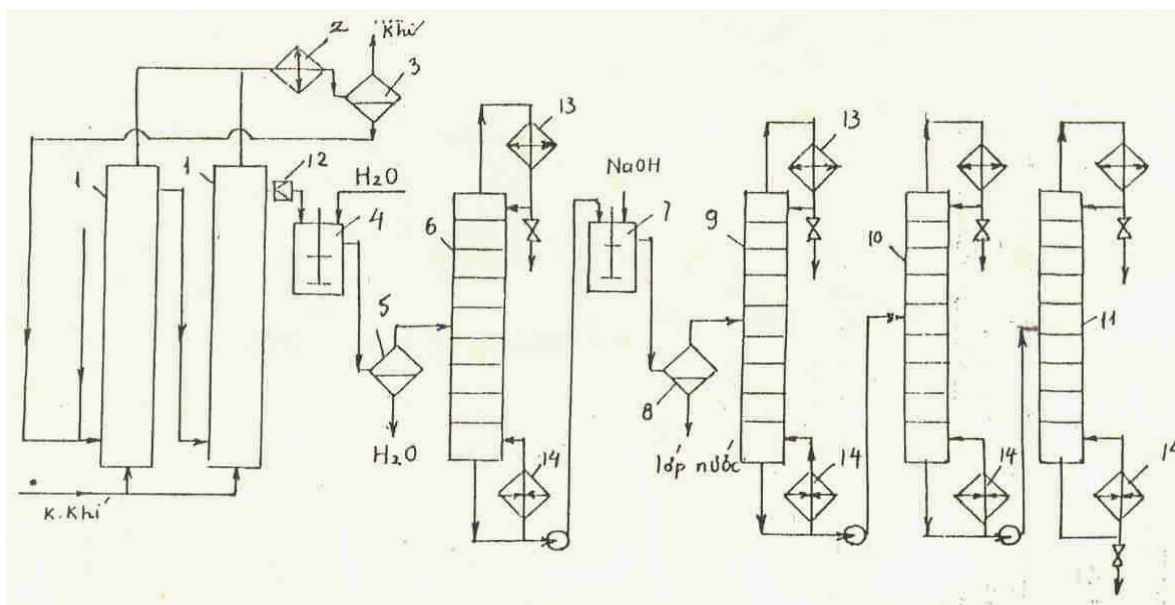
+ $t = 120 \div 160^\circ\text{C}$

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

+ Thiết bị phản ứng: cascad 3 ÷ 4 tháp

Sơ đồ công nghệ:

Thuyết minh: sự oxy hóa thực hiện trong cascad 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 khi qua bộ phận tách (3); sau đó sẽ tham gia vào dòng cyclohexan nhập liệu.



Hình 6 : Sơ đồ công nghệ oxy hóa cyclohexan thành hỗn hợp anol và anon

1- Các tháp oxy hóa; 2- Bộ phận ngưng tụ; 3,5,8- Bộ phận tách; 4,7- Khuấy trộn;
6,9,10,11- Các tháp chưng phân đoạn; 12- Van tiết lưu; 13- Ngưng tụ; 14- Nồi đun

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 chừa 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 hủy HP. Lớp hữu cơ tách ra khỏi lớp nước trong bộ phận tách (8) và chưng 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.

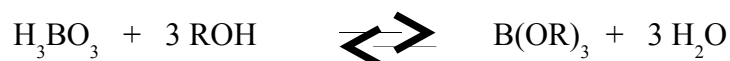
Ngày nay, phương pháp được dùng phổ biến là phương pháp nhiệt.

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

- Nguyên tắc:

+ oxy hóa napten $C_8 - C_{12}$ 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:

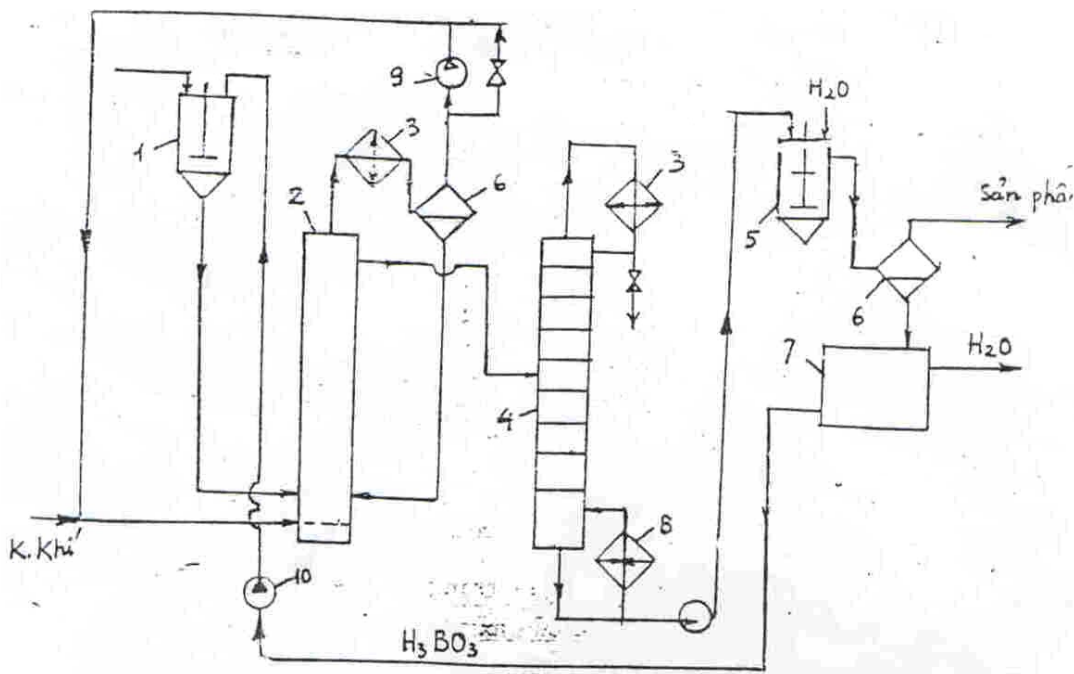


Các ete này không có khả năng oxy hóa tiếp tục nên ngăn cản được sự oxy hóa sâu hơn và sau khi thủy phân bằng H_2O sẽ thực hiện phản ứng nghịch tạo thành rượu và tái sinh acid boric.

- Sơ đồ công nghệ:

Thuyết minh: 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 O_2 nhờ bộ phận hoàn lưu khí đi ra ở bộ phận ngưng tụ (3). Các chất oxy hóa tạo ra được chưng tách hydrocarbon 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 H_2O 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 H_3BO_3 .



Hình 7: Sơ đồ công nghệ oxy hóa cyclododecan khi có mặt axit Boric

- 1- Thiết bị khuấy trộn; 2- Tháp oxy hóa; 3- Ngưng tụ; 4- Tháp chưng phân đoạn;
 5- Bộ phận thủy phân; 6- Phân tách; 7- Hệ thống tái sinh axit Boric; 8- Nồi đun;
 9- Máy nén hoàn lưu; 10- Bơm

- Ưu điểm : ở mức độ chuyển hóa lớn (30 ÷ 35%) vẫn cho độ chọn lọc tương đối cao (90%) với tỷ lệ Rượu : Ceton ≈ 9 : 1
- Nhược điểm: cần phải bổ sung cơ cấu phụ để tái sinh H_3BO_3 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: $HOOC-(CH_2)_4-COOH$

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

- ở điều kiện thường: trạng thái rắn, có $t_{nc} = 152^\circ C$; khối lượng riêng 1.36 g/cm^3 .
- 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 → 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

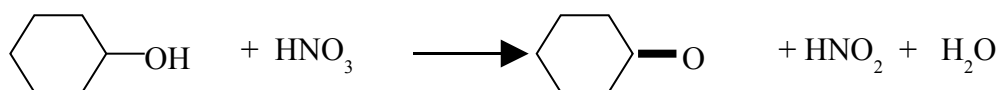
2. Công nghệ oxy hóa cyclohexan 2 giai đoạn:

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

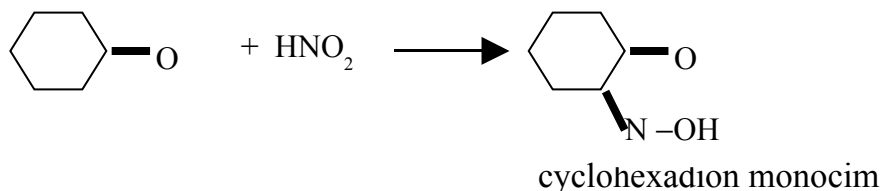
- giai đoạn 2: oxy hóa cyclohexanol và cyclohexanon tạo ra ở trên bằng acid HNO₃ để tạo thành acid adipic.

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

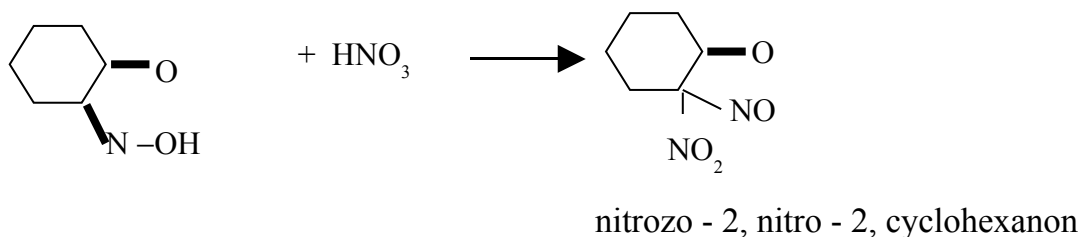
+ Dehydro hóa cyclohexanol thành cyclohexanon



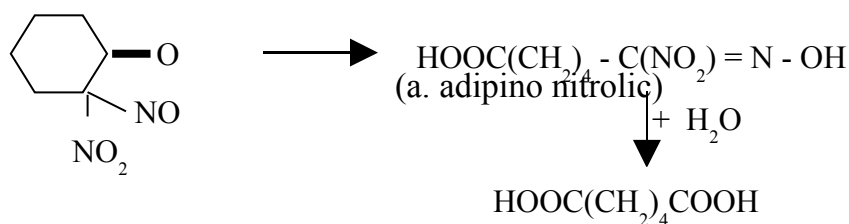
+ cyclohexanon sẽ bị oxy hóa



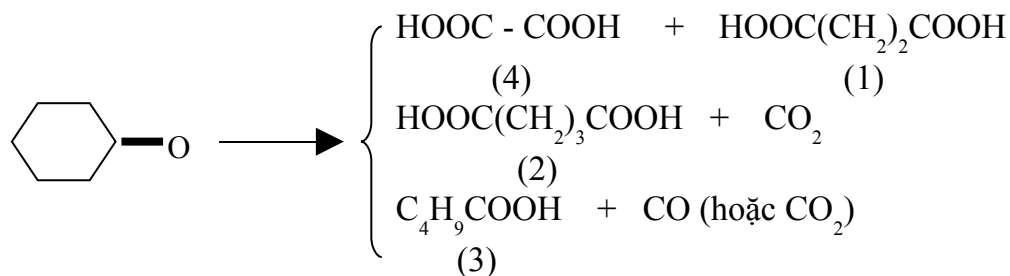
+Sau đó tiếp tục oxy hóa



+ thủy phân



Ngoài ra còn có các phản ứng tạo thành các acid glutaric (2); a.oxalic (4); a.suxcinic (1); a.valeric (3)



- Chế độ công nghệ:

+ nồng độ tối ưu của HNO₃: 40 ÷ 60% và lượng a.HNO₃ 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. HNO₃.

+ áp suất: 0,3 ÷ 0,5 MPa

+ 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

+ xúc tác: hỗn hợp CuO - NH₄VO₃ (vanadat amoni) , còn gọi là xúc tác Cuva, với hàm lượng của mỗi cấu tử là khoảng 0.07% so với cyclohexanol.

+ 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:

Trên hình vẽ thể hiện giai đoạn 2 là giai đoạn oxy hóa cyclohexanol thành acid adipic bằng acid HNO₃.

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 chòm ống (2) được làm lạnh bởi H₂O. Tại (2) khi t = 60÷80°C; p = 0,3÷0,5 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

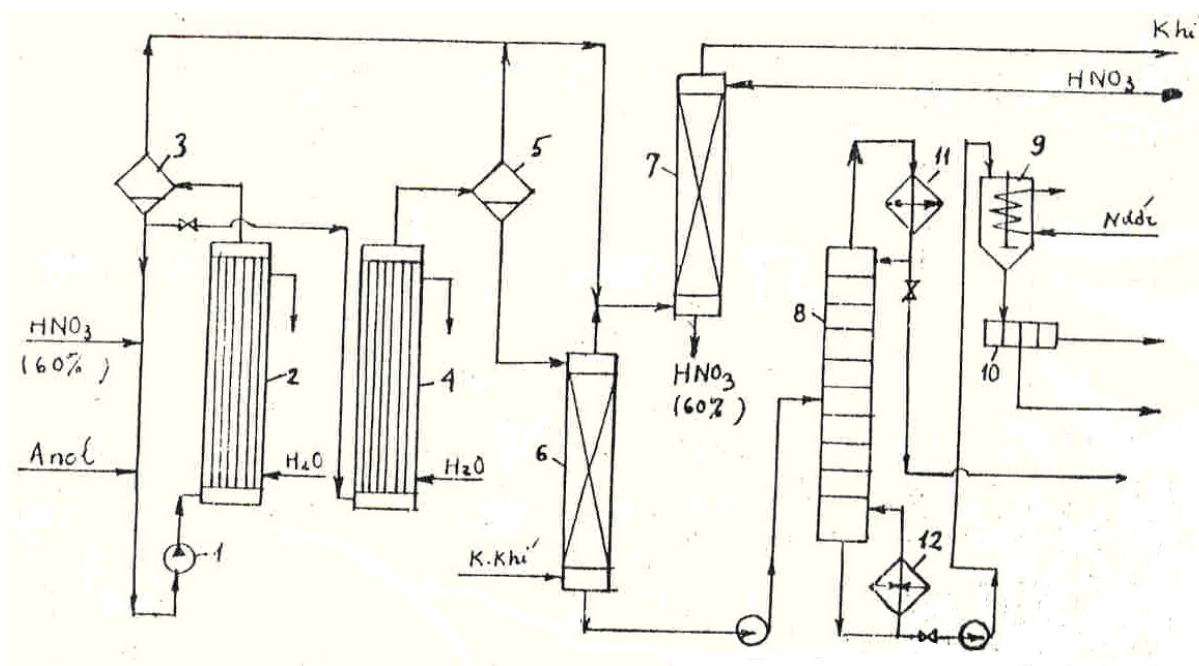
lại; phần còn lại thì đưa vào thì đưa vào TBPU (4) để tiến hành giai đoạn II của sự oxy hóa. Hỗn hợp sản phẩm của giai đoạn II được tách ra khỏi các N_xO_y trong bộ phận tách (5) và kể đó thổi không khí qua chúng trong bộ phận làm sạch khí (6). Khí tách ra cùng với các N_xO_y từ bộ phận tách (3) và (5) 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 với nhiều thiết bị)



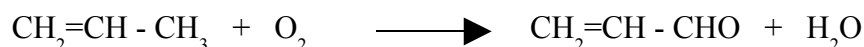
Hình 8: Sơ đồ công nghệ oxy hóa cyclohexanol thành axit adipic

1- Bơm; 2,4- Thiết bị phản ứng; 3,5- Thiết bị phân tách; 6,7- Bộ phận làm sạch khí; 8- Chưng chân không; 9- Máy kết tinh; 10- Máy ly tâm; 11- Máy tách; 12- Nồi đun

§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:

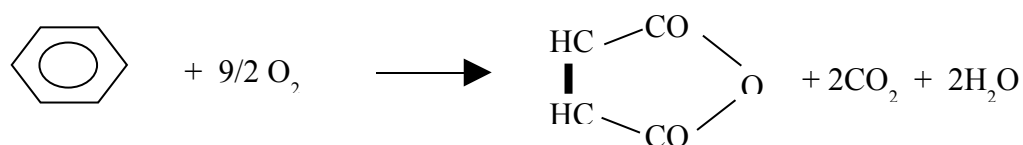
1/ oxy hóa olefin và các dẫn xuất tại nguyên tử C no, liên kết đôi vẫn được bảo toàn



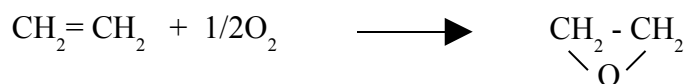
2/ oxy hóa amoni các hydrocacbon để điều chế hợp chất nitril



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:

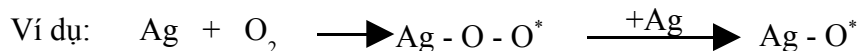
- Kim loại: Ag, Cu
- Oxyt kim loại chuyển tiếp: CuO, Cu₂O, V₂O₅,...
- Hỗn hợp oxyt và muối của các kim loại chuyển tiếp đặc biệt như Vanadat, Molipdat, Vonframmat... của Zn, Co, Bi...

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

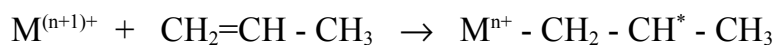
Trong cơ chế của phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể, sự hấp phụ các chất phản ứng (O_2 , hydrocacbon) lên bề mặt xúc tác giữ vai trò rất quan trọng, làm tăng xác suất va chạm tại trung tâm hoạt động, do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

- Đối với O_2 : O_2 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 O_2 chuyển thành trạng thái ion gốc và nó có thể bị phân hủy.



Tương tự như vậy, đối với xúc tác 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

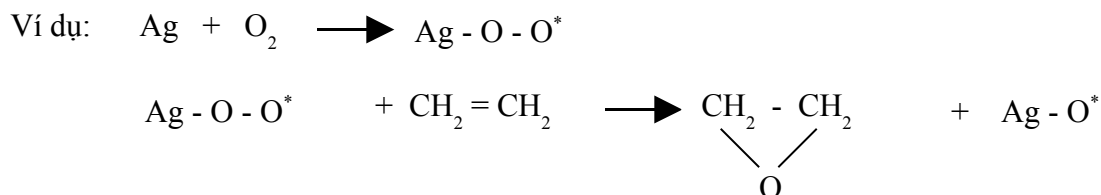


Ngược lại với quá trình trên thì trong trường hợp này thì các ion kim loại sẽ chuyển từ trạng thái hóa trị cao sang trạng thái hóa trị thấp.

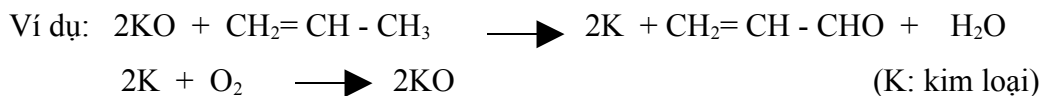
Như vậy khi phản ứng xảy ra thì kim loại tồn tại ở nhiều hóa trị khác nhau.

*** 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 kim loại. Sau đó kim loại kết hợp với phân tử O_2 để trở về trạng thái đầu tiên.



3. Công nghệ quá trình :

- **Chế độ công nghệ:**

- tiến hành ở pha khí, xúc tác ở dạng rắn

- áp suất $p = 0,3 \div 2$ MPa

- nhiệt độ $t = 250 \div 300$ đến $450 \div 500^\circ\text{C}$ 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.

4. Thiết bị phản ứng:

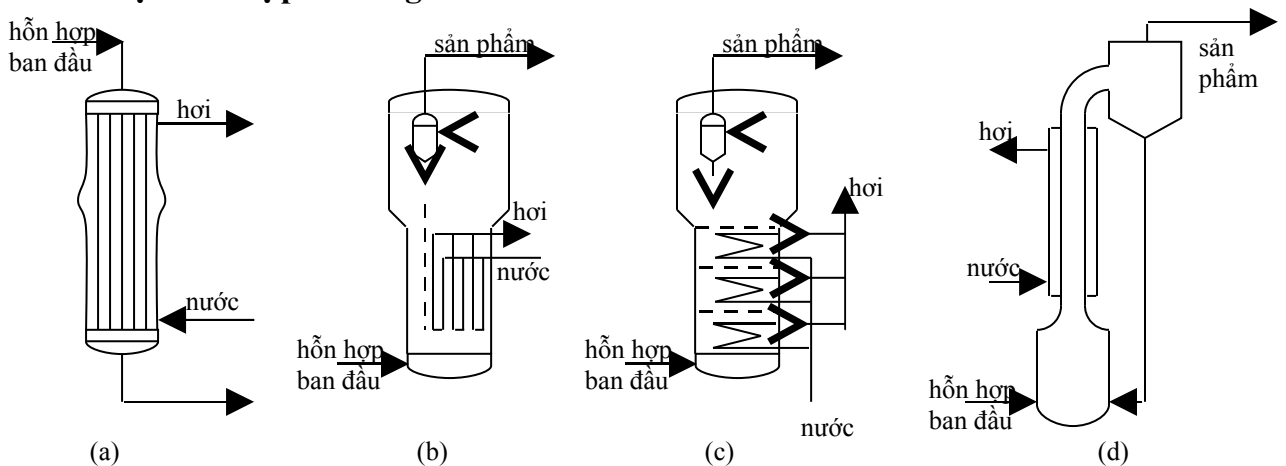
- **Yêu cầu:** Cũng như quá trình oxy hóa chuỗi gốc, quá trình oxy hóa xúc tác dị thể là một quá trình tỏa nhiệt do vậy phải thiết kế thiết bị phản ứng thỏa mãn các yêu cầu:

+ bề mặt trao đổi nhiệt tốt: kết cấu của thiết bị phải đảm bảo quá trình thoát nhiệt tốt, tránh tích nhiệt cục bộ.

+ bề mặt tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất phản ứng phải lớn

+ vật liệu chế tạo thiết bị phù hợp

- **Các loại thiết bị phản ứng :**



Hình 9: Các TBPƯ oxy hóa dị thể

a/ thiết bị dạng ống với lớp xúc tác cố định

b/TBPƯ với lớp xúc tác giả lỏng

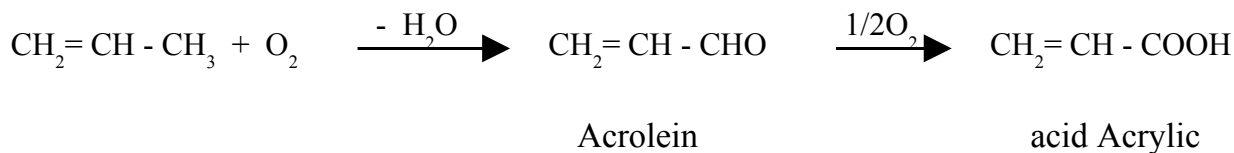
c/ TBPƯ với lớp phân đoạn xúc tác giả lỏng

d/ TBPƯ với dòng xúc tác đi lên

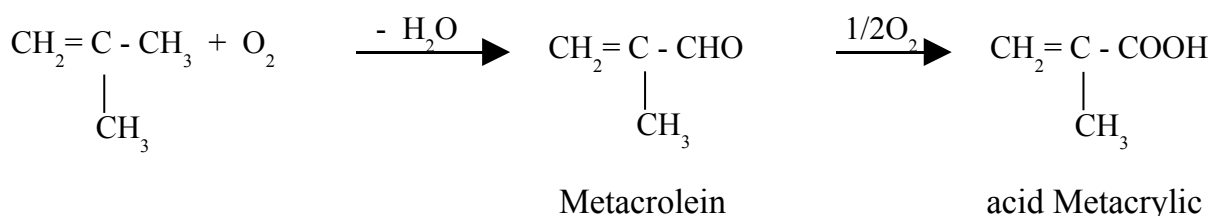
II. Quá trình oxy hóa olefin theo nguyên tử Cacbon no

Điển 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 $370 \div 400^\circ\text{C}$

hay 2h ở $320 \div 350^\circ\text{C}$

- loại molipdat: thời gian tiếp xúc là 1 ÷ 2h ở $400 \div 500^\circ\text{C}$

+ tác nhân oxy hóa : O_2 hay không khí

+ tác nhân pha loãng: hơi nước từ 25 ÷ 50% thể tích

+ TBPU : loại ống chùm , 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 TBPU 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 → dễ dàng polyme hóa và copolyme hóa với các monome khác để tạo ra 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

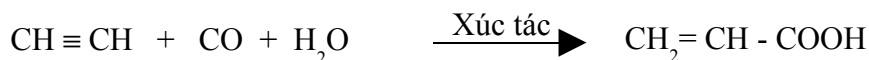
+ Thủy phân Cyanhydrin etylen



+ Polyme hóa β - propiolacton và chung phân hủy với nước:



+ Phản ứng giữa CO, C₂H₂ và H₂O có mặt muối Ni làm xúc tác



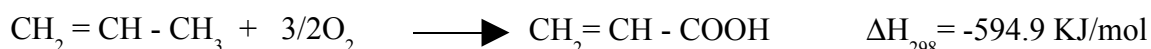
+ Thủy phân Acrylonitril với sự có mặt của H⁺.



+ Trong công nghiệp: sản xuất theo phương pháp oxy hóa Propylen 1 giai đoạn hoặc 2 giai đoạn.

1.2.2. Quá trình oxy hóa propylen một giai đoạn sản xuất Acid Acrylic

Đây là quá trình oxy hóa trực tiếp Propylen thành acid acrylic



- Tỷ lệ Propylen : Hơi nước : Không khí = 10 : 40 : 50 (%V)

- Xúc tác: Co_2O_3 . Bi_2O_3 . MoO_3

- Nhiệt độ: $200 \div 300^\circ\text{C}$

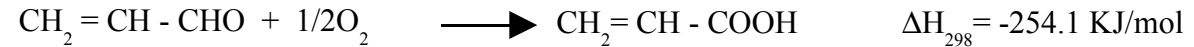
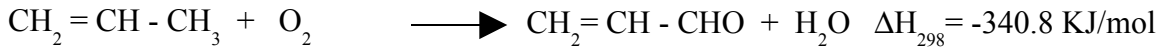
- Thời gian tiếp xúc: $0,5 \div 2\text{h}$

- Khi hiệu suất quá trình là 72% thì hỗn hợp phản ứng chủ yếu gồm có acid acrylic, acrolein, CO_2 , và propylen chưa chuyển hóa. Sau đó tiến hành tách và cho hồi lưu acrolein và propylen.

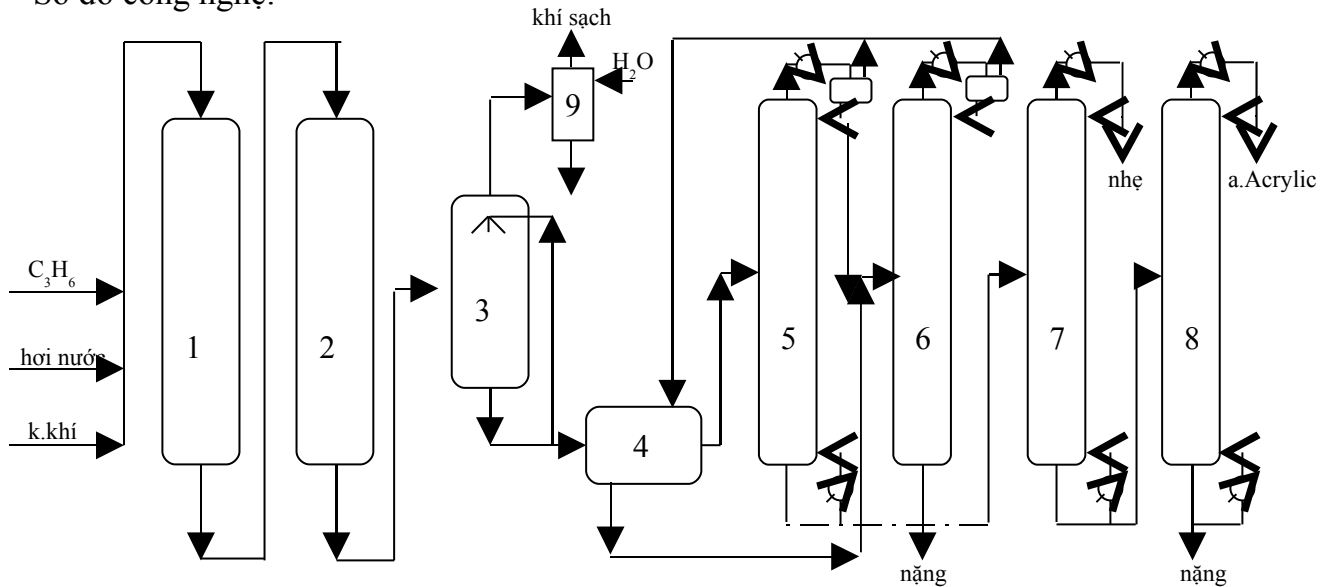
- Khi độ chọn lọc của quá trình lớn hơn 90% sẽ tạo ra các sản phẩm phụ chủ yếu là CO_2 và acid acetic.

1.2.3. Quá trình oxy hóa propylen hai giai đoạn sản xuất Acid Acrylic

Đây là quá trình có giai đoạn trung gian tạo thành Acrolein.



Sơ đồ công nghệ:



Hình 10: Sơ đồ công nghệ oxy hóa propylen 2 giai đoạn sản xuất a.Acrylic

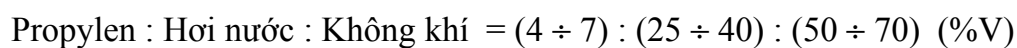
1,2. Thiết bị phản ứng 3. Thiết bị làm lạnh nhanh 4. Thiết bị trích ly

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:



+ nhiệt độ: $t = 300 \div 400^\circ\text{C}$

+ thời gian lưu: $\tau = 2$ giây

- Giai đoạn 2: xảy ra trong thiết bị phản ứng thứ hai

+ nhiệt độ: $t = 250 \div 300^\circ\text{C}$

+ thời gian lưu: $\tau = 0,5 \div 2$ giây

+ Xúc tác: Co_2O_3 . Bi_2O_3 . MoO_3

- Hiệu suất acid acrylic đạt $80 \div 85\%$ theo propylen.

- Độ tinh khiết acid acrylic đạt trên 99% .

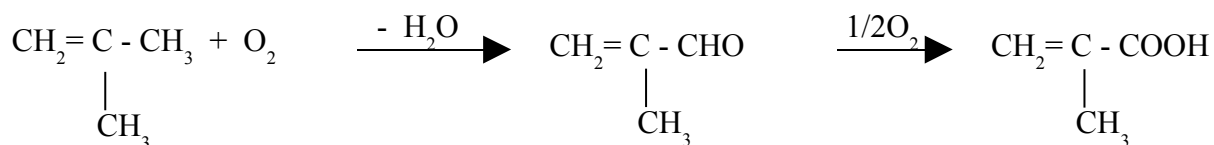
2. Quá trình oxy hóa i-buten để sản xuất Metacrolein và acid Metacrylic

Cũng tương tự như quá trình oxy hóa propylen, khi oxy hóa i-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 : $t = 350 \div 450^{\circ}\text{C}$
- + áp suất: áp suất khí quyển
- + Hỗn hợp phản ứng được pha loãng bằng hơi nước
- + độ chuyển hóa: $96 \div 98\%$
- + độ chọn lọc của Metacrolein: $80 \div 90\%$

- 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 : $t = 250 \div 350^{\circ}\text{C}$
- + áp suất: áp suất khí quyển
- + độ chuyển hóa của Metacrolein : $80 \div 90\%$
- + độ chọn lọc của Acid Metacrylic: $70 \div 80\%$

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:

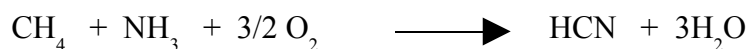


Phản ứng này được phát hiện đầu tiên vào những năm 30 và ban đầu cho Metan. Sau đó trong những năm 50 và 60 thì ứng dụng các phản ứng này cho olefin và metylbenzen.

1. Quá trình oxy hóa amoni metan sản xuất acid Cynilic

Acid Cynilic (HCN) là một chất lỏng rất độc, có $t_s = 25,7^{\circ}\text{C}$. 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°C.

Tỷ lệ các cấu tử được trộn như sau: CH₄ : NH₃ : 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 CO, CO₂, H₂, N₂...

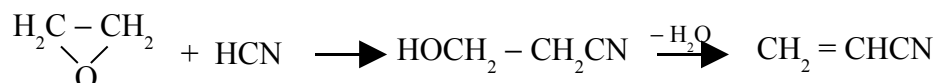
Hiệu suất HCN của quá trình đạt được khoảng 80%.

2. Quá trình oxy hóa amoni propylen sản xuất Acrylonitril

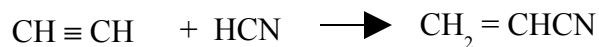


2.1. Tính chất của Acrylonitril

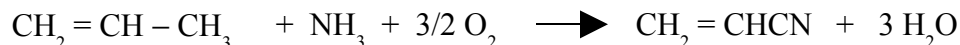
- Ở điều kiện thường là chất lỏng có t_s = 77,3°C
- Tan hạn chế trong nước: 7,3% ở 20°C
- Tạo hỗn hợp đẳng phí với nước ở t_s = 70,7°C với 12,5% H₂O
- Tạo với không khí hỗn hợp nổ nguy hiểm trong giới hạn 3 ÷ 17% V
- Ứng dụng:
 - Được sử dụng chủ yếu ở dạng monome trong sản xuất sợi tổng hợp polyacrylonitril
 - 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) ⇒ sản xuất nhựa; hoặc tổng hợp Acrylamid ⇒ xử lý nước cống hay copolyme trong sản xuất nhựa.
- Phương pháp sản xuất:
 - Đi từ Etylen oxyt:



- Đi từ acetylen:



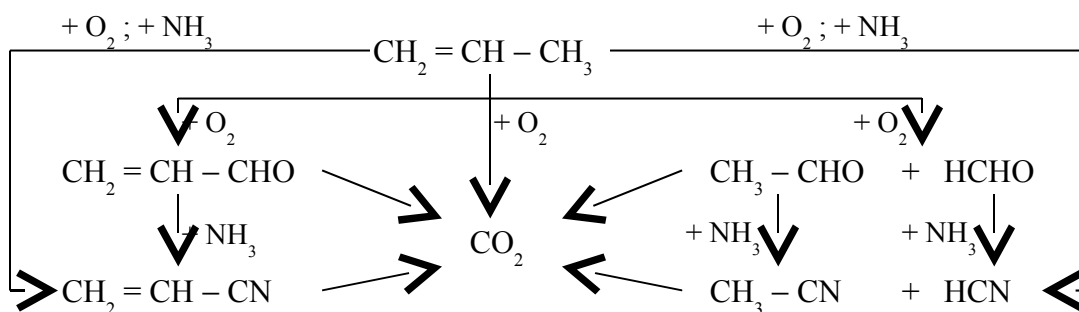
- Đi từ propylen bằng quá trình oxy hóa amoni:



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, CH₃CN, HCHO, CH₃CHO, CO₂. Sơ đồ phản ứng có thể biểu diễn:



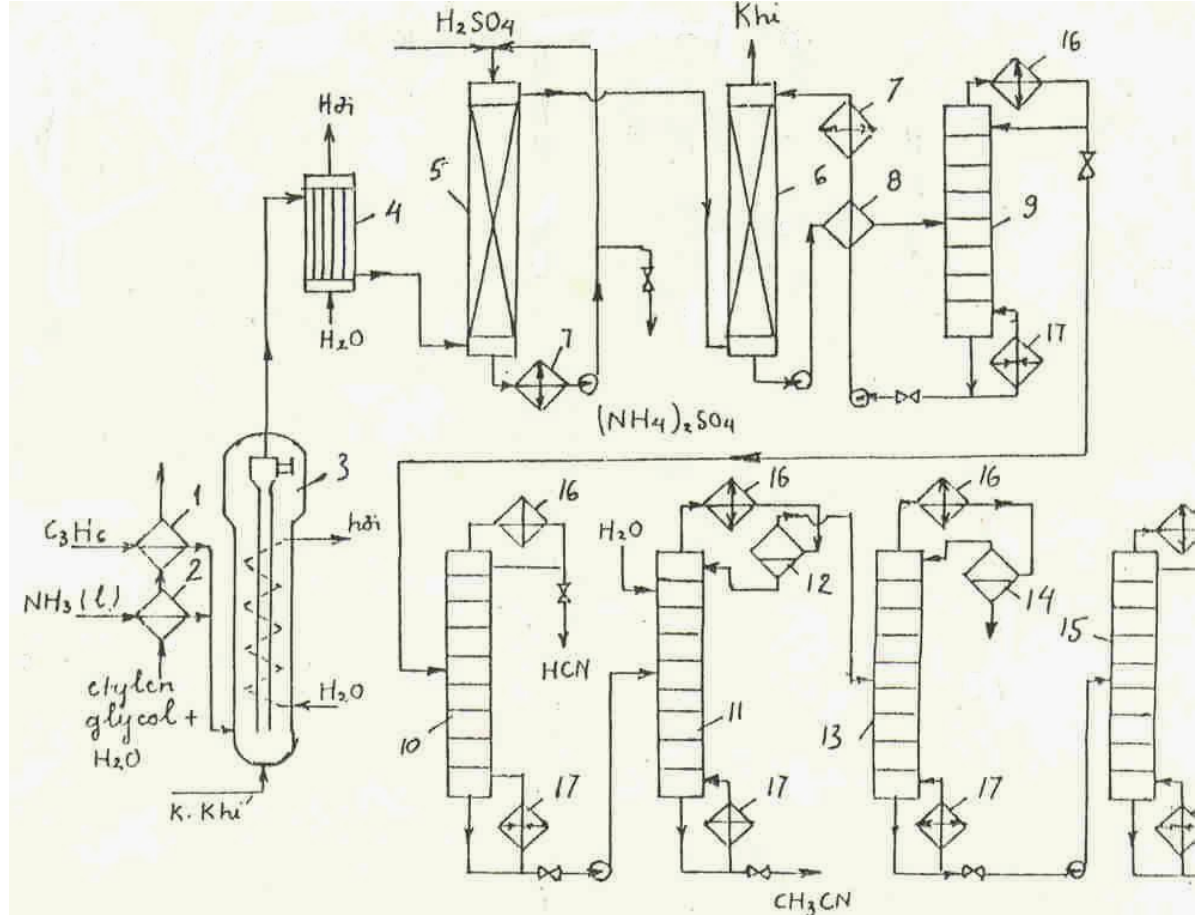
- Xúc tác: có nhiều loại khác nhau với nhiều thành phần rất đa dạng như Vanadimolipdat bismut (VMoO₄ - Bi₂O₃), uran - antimon ... trên chất mang
- Tác nhân oxy hóa: không khí với tỷ lệ C₃H₆:NH₃:O₂ = (0,9÷1) : 1: (1,2÷1,4) (V)
- Nhiệt độ t = 370 ÷ 500°C Điều kiện tối ưu: t = 420 ÷ 470°C
- Áp suất p = 0,2 ÷ 1,4 MPa p = 0,2 MPa
- Thời gian tiếp xúc: τ ≈ 6s
- TBPU: loại thiết bị với tầng xúc tác giả lỏng

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 (CH₃CN) thì chúng cũng được xuất xưởng dưới dạng thương phẩm, do vậy giá thành của sản phẩm

chính Acrylnitril cũng giảm. Ở những công nghệ khác nhau lượng HCN và CH_3CN là $50 \div 200$ và $25 \div 100$ kg trên 1 tấn sản phẩm chính.

Sơ đồ phản ứng :



Hình 11: Sơ đồ công nghệ tổng hợp Acrylonitril

- 1,2- Thiết bị bốc hơi; 3- TBPU; 4- Nồi hơi; 5,6- Thiết bị hấp thụ; 7- Sinh hàn;
 8- Thiết bị TĐN; 9- Cột bay hơi; 10,15- Cột chưng cất phân đoạn; 11- Cột trích ly;
 12,14- Thiết bị tách; 13- Cột sấy đẳng phí; 15- Thiết bị ngưng tụ; 17- Đun nóng

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 NH₃ trong thiết bị hấp thụ (5). Tại đây dung dịch (NH₄)₂SO₄ trong a.H₂SO₄ được tuần hoàn liên tục, sau một thời gian dung dịch này được tái sinh và kết tinh sẽ thu lại khoảng 400 kg (NH₄)₂SO₄ trên 1 tấn Acrylonitril.

Tiếp tục từ khí trong thiết bị hấp thụ (6), H₂O 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 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 H₂O, 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 tháp (15).

3. Quá trình oxy hóa amoni các xylene



- **Mục đích chính:** sản xuất các phtalonitril (là dinitril của acid phtalic)

Có 3 dạng phtalonitril:

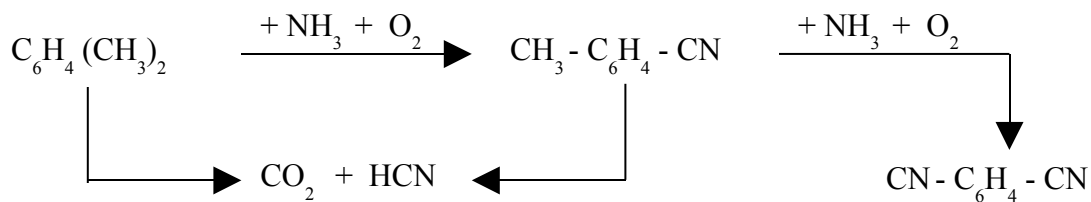
+ meta - phtalonitril: được sản xuất từ m - xylene, được ứng dụng trong tổng hợp m- xylendiamin là một monome quan trọng trong công nghệ các polyamid chịu nhiệt, polyuretan...

+ ortho - phtalonitril: hầu như không được sử dụng

+ para - phtalonitril: còn gọi là terphtalonitril 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, có giai đoạn tạo sản phẩm trung gian là toluennitril, ngoài ra còn xuất hiện các sản phẩm phụ khác là CO₂, HCN...



+ sử dụng lượng dư lớn NH₃ và O₂ : gấp 2 ÷ 3 lần lượng xylen

+ xúc tác : hỗn hợp oxyt V₂O₅ - Cr₂O₅ ; V₂O₅ - Mo₂O₅ ; hoặc hỗn hợp oxyt của V, Ti, Mo và Bi

+ nhiệt độ: t = 350 ÷ 480°C

+ áp suất: p = khí quyển

+ thiết bị phản ứng : loại xúc tác cố định hoặc giả lỏng

+ Thời gian tiếp xúc: τ = 1 ÷ 2 giây

+ Sơ đồ: 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 phtalic, anhydric maleic...

1. Tính chất của các anhydric phtalic (AP), anhydric maleic (AM)

- **Anhydric phtalic (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°C; nhiệt độ thăng hoa t = 284,5°C

+ ứng dụng:

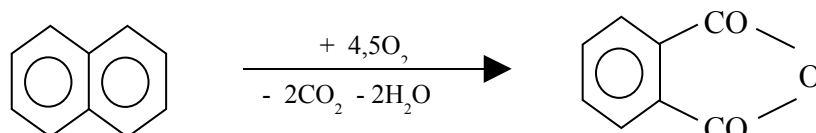
* chủ yếu dùng để sản xuất nhựa ankyd bằng phản ứng đa tụ với glycerin, rượu đa chức...

* tạo este với các rượu C₄ - C₈: là những chất hóa dẻo cho vật liệu polyme

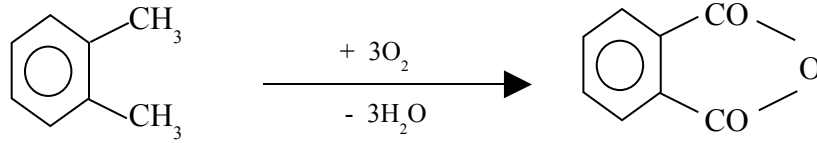
* tổng hợp chất màu

+ Phương pháp sản xuất : 2 phương pháp

* oxy hóa naphtalen



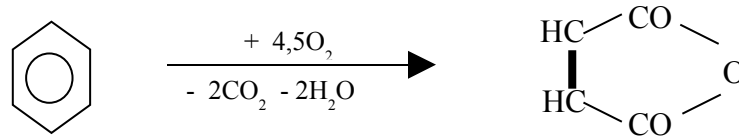
* oxy hóa o - xylen



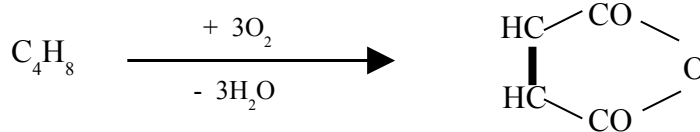
- Anhydric maleic (AM):

- + điều kiện thường: 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 polyeste
- + Phương pháp sản xuất: có 2 phương pháp

* oxy hóa Benzen trong pha khí bằng không khí

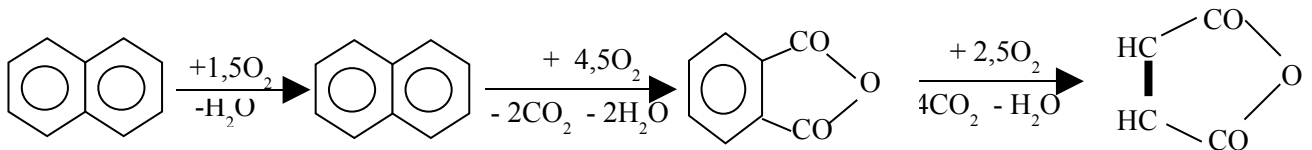


* oxy hóa buten



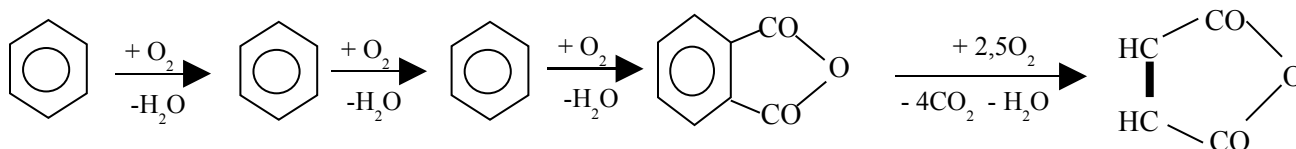
2. Sản xuất AP:

- Sơ đồ tổng hợp AP từ naphthalen như sau:



- + Ưu điểm: có thể tiến hành với độ chuyển hóa hoàn toàn của naphthalen
- + Hiệu suất AP khoảng 90%, hiệu suất AM và 1,4- naphthoquinon rất bé, sản phẩm phụ chủ yếu là CO_2 .
- + Xúc tác : V_2O_5 với chất kích động K_2SO_4 trên chất mang SiO_2
- + nhiệt độ : $t = 360 \div 400^\circ\text{C}$

- Sơ đồ tổng hợp AP từ o - xylen như sau:



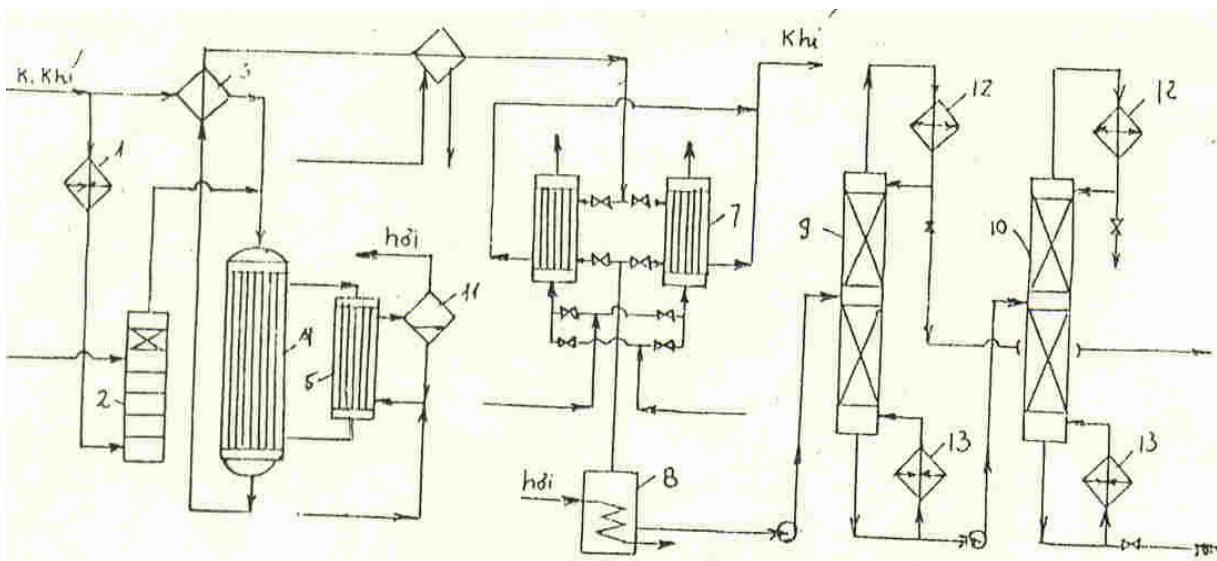
+ Khi tiến hành với độ chuyển hóa hoàn toàn thì hiệu suất AP thấp hơn (khoảng 70 ÷ 75%) còn hiệu suất AM tăng lên 5 ÷ 8%. Vì vậy có thể thu AM dưới dạng thương phẩm.

+ Xúc tác : hỗn hợp $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ (hoặc TiO_3)

+ nhiệt độ : $t = 370 \div 400^\circ\text{C}$

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 12: Sơ đồ công nghệ điều chế AP từ Naphtalen

1- Thiết bị đốt nóng; 2- Thiết bị bốc hơi; 3,6- Thiết bị TĐN; 4- TBPU;

5- Thiết bị sinh hơi; 7- Thiết bị ngưng tụ; 8- Thùng chứa; 9,10- Tháp chưng cất

11- Thiết bị thu hồi hơi; 12-Thiết bị ngưng tụ; 13- Thiết bị đun nóng

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 naphthalen 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

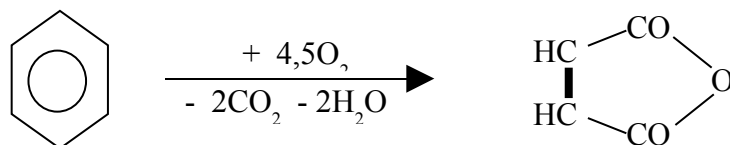
Ổ (10): tách AP tinh khiết

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-xylen 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 : $t = 350 \div 400^\circ\text{C}$

+ hiệu suất AM : $70 \div 75\%$

- Sơ đồ công nghệ: tương tự như sản xuất AP chỉ khác giai đoạn tách sản phẩm .

V. Quá trình oxy hóa tại nối đôi của olefin

Điển 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: là một chất khí không màu có $t_s = 11^\circ\text{C}$; $t_{nc} = -112,5^\circ\text{C}$; $d = 0,896$

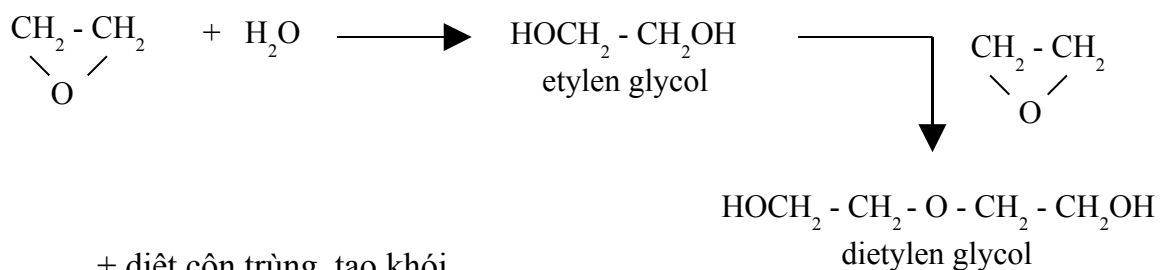
- tan trong các dung môi hữu cơ và nước

- rất dễ cháy

- tạo hỗn hợp nổ với không khí trong giới hạn: $3 \div 80\% \text{ V}$

- 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:

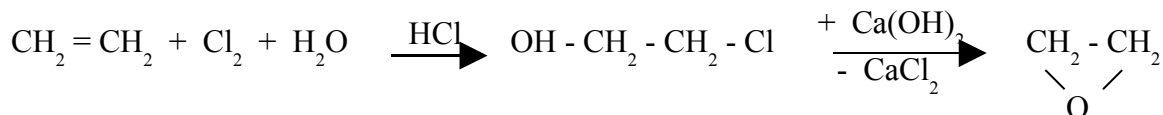
+ trong tổng hợp glycol như etylen glycol, polyetylen glycol, etanol amin...



+ 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.

Thực tế khi thêm 0,01 ÷ 0,02% khối lượng các hợp chất này thì độ chọn lọc tăng khoảng 5%.

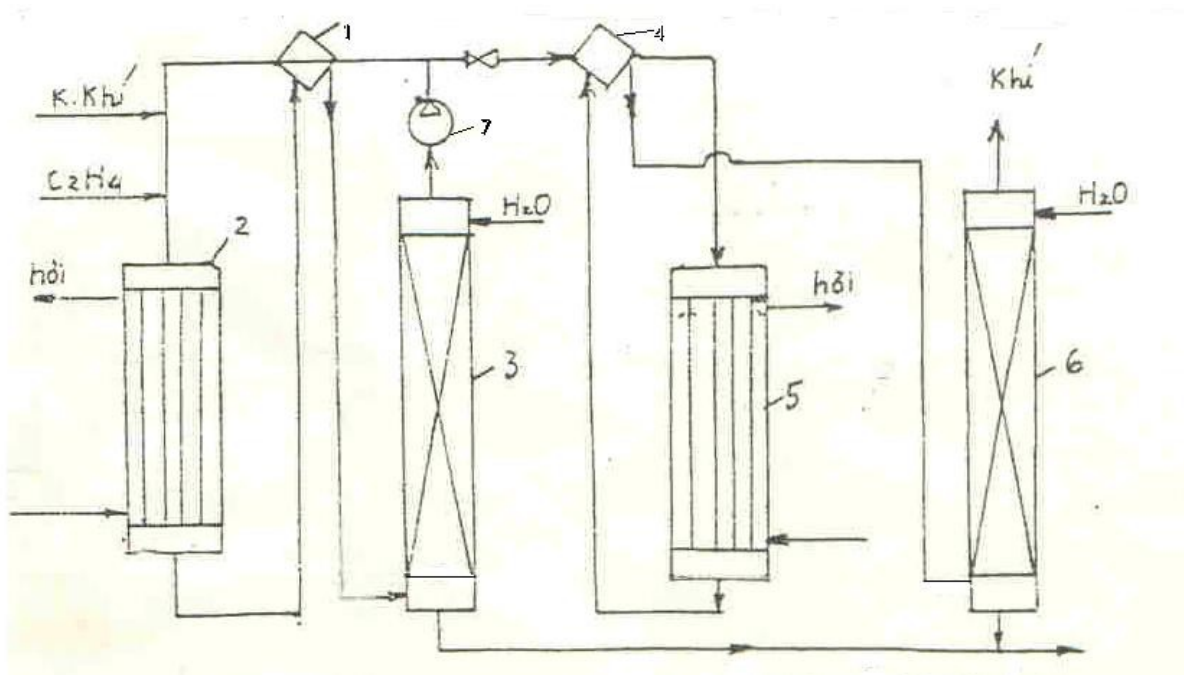
+ nhiệt độ : $t = 220 \div 280^\circ\text{C}$

+ áp suất: $p = 1 \div 3\text{MPa}$

+ Thiết bị phản ứng: dùng loại thiết bị xúc tác tầng sôi hoặc có thể dùng loại ống chùm

+ tác nhân oxy hóa : O_2 hoặc không khí

- Sơ đồ công nghệ oxy hóa etylen bằng không khí



Hình 13: Sơ đồ tổng hợp Etylenoxyt bằng oxy hóa etylen bằng không khí

1,4- Thiết bị TĐN; 2,5- TBPƯ; 3,6- Thiết bị hấp thụ; 7-Máy nén

* **Đặc điểm:** gồm 2 thiết bị phản ứng và 2 tháp hấp thụ EO, thực hiện 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: $\approx 65\%$

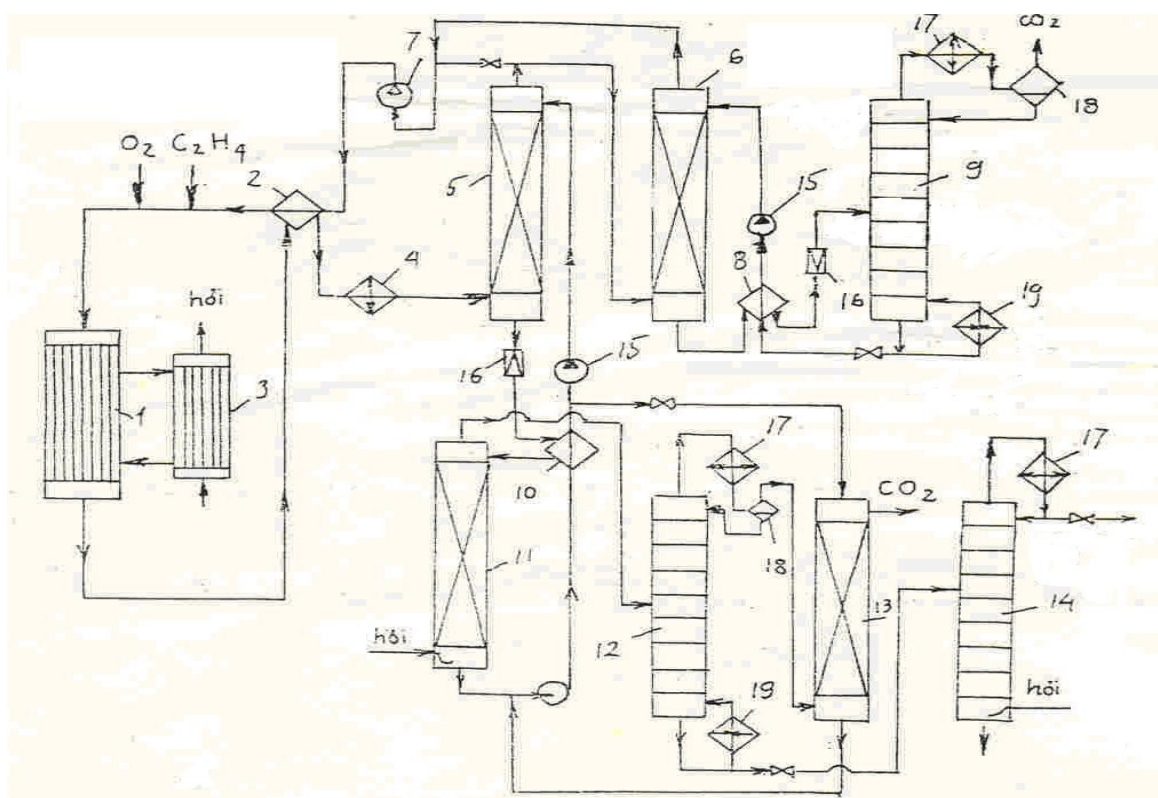
+ độ chuyển hóa tổng của etylen $\approx 90\%$

* Một số thông số:

+ Hỗn hợp khí vào (2): $4 \div 6\%V C_2H_4$; $6 \div 8\% O_2$; $8 \div 10\% CO_2$; còn lại N_2 .

+ τ_{tx} trong (2) = $1 \div 4$ giây \rightarrow độ chuyển hóa : $30 \div 40\%$

- Sơ đồ công nghệ oxy hóa etylen bằng oxy :



Hình 14: Sơ đồ công nghệ điều chế Etylenoxyt theo phương pháp oxy hóa bằng oxy

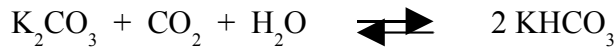
1- TBPƯ; 2,8,10- Thiết bị TĐN; 3- Thiết bị sinh hơi; 5,6,13- Thiết bị hấp thụ; 15-Bơm

4- Sinh hàn; 7- Máy nén; 9- Thiết bị giải hấp; 11- Tháp bóc hơi; 16- Van chỉnh áp;

12,14- Tháp chưng phân đoạn; 17- Thiết bị ngưng tụ; 18- Bình tách; 19- Bộ cấp nhiệt

*** Đặc điểm:**

- + chỉ có một thiết bị phản ứng
- + Etylen được lấy dư so với oxy với độ chuyển hóa của C₂H₄ khoảng 10%
- + có sự tuần hoàn của khí không hấp thụ
- + có sự tạo thành CO₂ khá lớn → cần phải có giai đoạn làm sạch CO₂ bằng dung dịch K₂CO₃:



Thuyết minh: Khí tuần hoàn có chứa CO₂ được nén đến áp suất cần thiết (khoảng 2MPa), được đốt nóng trong bộ trao đổi nhiệt (2) nhờ nhiệt của khí phản ứng rồi trộn với etylen và oxy mới. Hỗn hợp khí thu được có thành phần 20 ÷ 30%V C₂H₄; 7 ÷ 8% O₂; 4,5%CO₂; còn lại N₂... sẽ đi vào thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp khí sản phẩm chứa 1,8 ÷ 2%V Etylen oxyt sẽ được làm lạnh trong thiết bị trao đổi nhiệt (2), sinh hàn (4) và sau đó đi vào thiết bị hấp thụ (5). Tại đây, etylen oxyt và CO₂ sẽ bị hấp thụ bởi nước. Hỗn hợp khí còn lại sẽ chia làm 2 dòng: một dòng đi trực tiếp vào hệ thống hồi lưu và một dòng đi vào thiết bị hấp thụ (6) để làm sạch CO₂ bằng dung dịch Cacbonat Kali. Khí sạch CO₂ sẽ được tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

Dung dịch nước của etylenoxyt và CO₂ từ đáy của thiết bị hấp thụ (5) được chỉnh áp suất đến 0,5MPa và sau đó đưa vào thiết bị bốc hơi (11) qua bộ trao đổi nhiệt (10). Tại đây người ta tách etylenoxyt, CO₂ và một phần nước. Phần lớn lượng nước lấy ra ở đáy và sau khi làm lạnh ở (10) được đưa trở lại thiết bị hấp thụ (5). Hỗn hợp hơi etylenoxyt, CO₂ và một phần nước được đưa qua tháp chưng phân đoạn (12) để thu etylenoxyt ở đáy tháp. Phần Etylenoxyt lẫn trong CO₂ sẽ được thu hồi bằng hấp thụ nước trong tháp (13).

CHƯƠNG VI: QUÁ TRÌNH NITRO HÓA

§1. NHỮNG ĐẶC TRƯNG VỀ QUÁ TRÌNH NITRO HÓA

- **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:

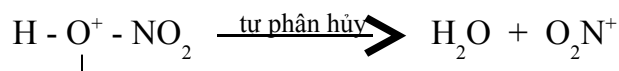
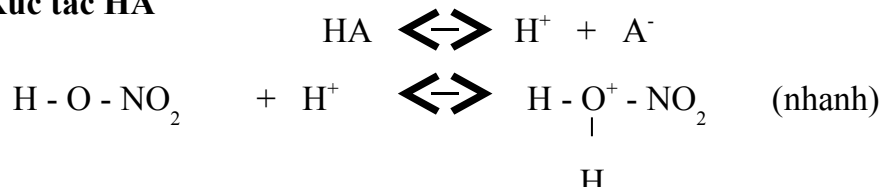
1. Khi nitro hóa hydrocacbon thơm, dưới tác động của xúc tác, phản ứng xảy ra theo cơ chế cation

Xúc tác : có 2 loại

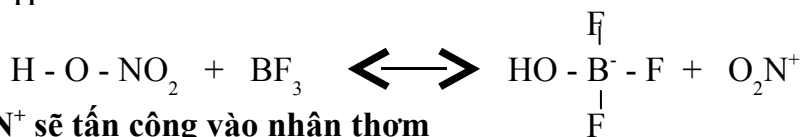
- + xúc tác có proton HA: H_2SO_4 , H_3PO_4 ; trong đó a. H_2SO_4 là phổ biến nhất
- + xúc tác không proton: BF_3 ... → xúc tác Lewis

1.1. Trường hợp tác nhân nitro hóa là HNO₃

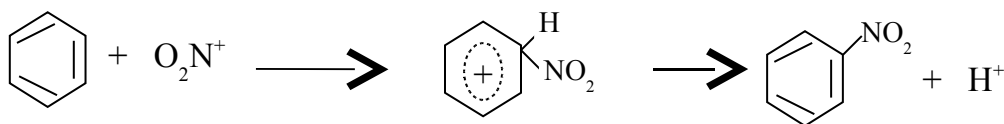
- Xúc tác HA



- Xúc tác Lev H



- Sau đó ion O₂N⁺ sẽ tấn công vào nhân thơm

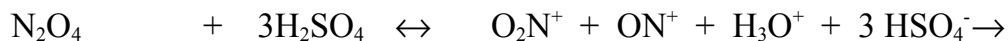
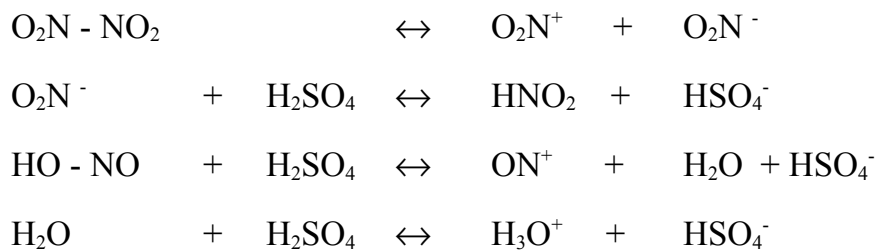


1.2. Trường hợp tác nhân nitro hóa là N₂O₄

N₂O₄ là dạng dime của NO₂

NO₂ ở điều kiện thường là chất khí, khi hạ nhiệt độ thì dime hóa tạo N₂O₄

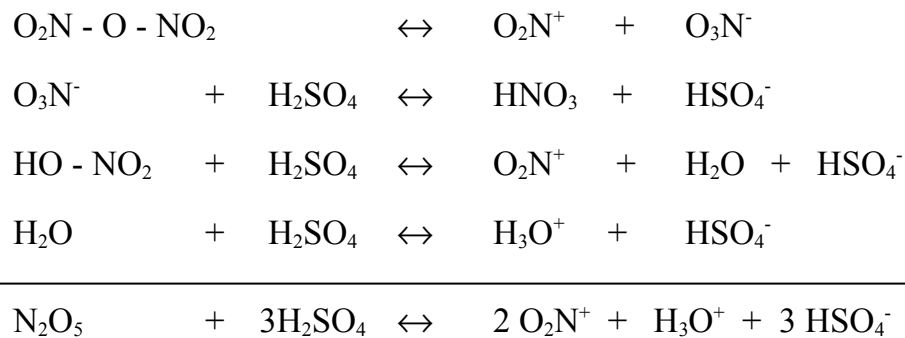
Khi có mặt của xúc tác acid H₂SO₄ quá trình xảy ra theo cơ chế sau:



Vậy cứ một phân tử N₂O₄ thì tạo ra một gốc O₂N⁺

1.3. Trường hợp tác nhân nitro hóa là N₂O₅

Khi có mặt của xúc tác acid H₂SO₄ quá trình xảy ra theo cơ chế sau:

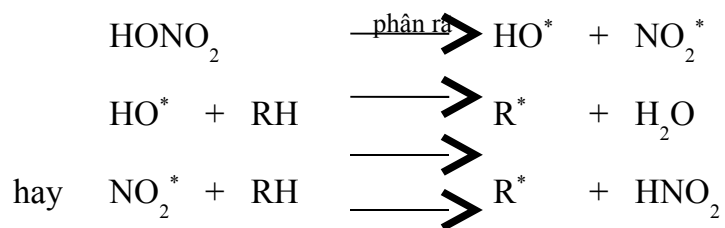


→ Vậy cứ một phân tử N_2O_5 thì tạo ra hai gốc O_2N^+

→ Khi dùng N_2O_5 thì hiệu quả hơn dùng N_2O_4

* Tương tự như phản ứng thế Cl, 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.

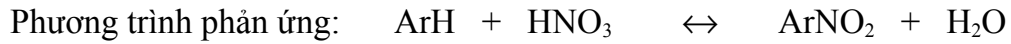
2. Khi nitro hóa hydrocacbon parafin, dưới tác động của nhiệt hoặc chất khơi mào, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do



§2. CÁC QUÁ TRÌNH NITRO HÓA THEO NGUYÊN TỬ CACBON

I. Nitro hóa các hydrocacbon thơm

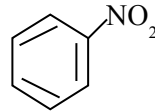
- Nitro hóa các hydrocacbon thơm (Ar) là quá trình thế 1 nguyên tử H trên nhân thơm bằng một nhóm NO_2^+ . Quá trình này thường xảy ra trong pha lỏng ở nhiệt độ cao với tác nhân nitro hóa là HNO_3 , N_2O_4 , N_2O_5 với sự có mặt của H_2SO_4 .



- Trong các hydrocacbon thơm được dùng trong công nghiệp 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 là hỗn hợp sulfonitro hoặc chỉ dùng HNO_3 có nồng độ cao

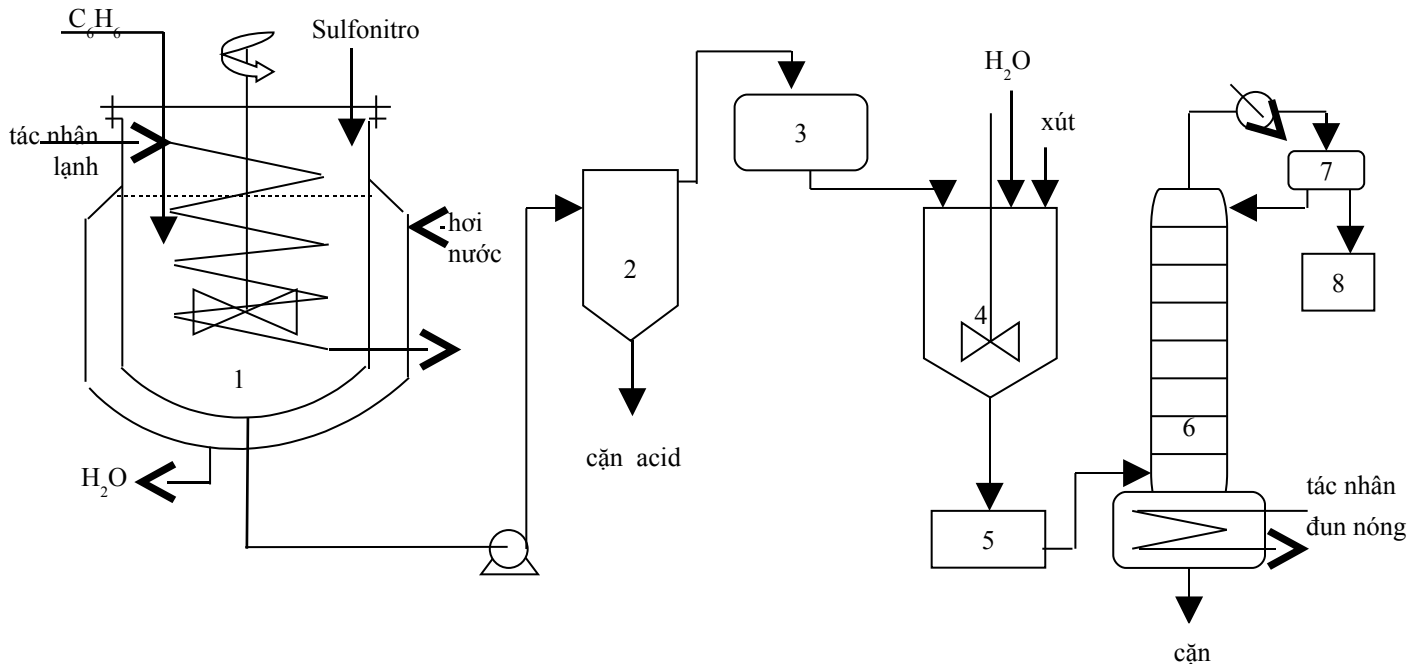
1.1. Nitro hóa benzen bằng hỗn hợp Sulfonitro

- Quá trình này thường thực hiện theo phương thức gián đoạn

- Hỗn hợp sulfonitro có thành phần như sau:
- $$\begin{aligned} \text{HNO}_3 &= 32 \div 39\% \\ \text{H}_2\text{SO}_4 &= 53 \div 60\% \\ \text{H}_2\text{O} &\approx 8\% \end{aligned}$$

Tỷ lệ tối ưu: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 53 : 35 : 12$

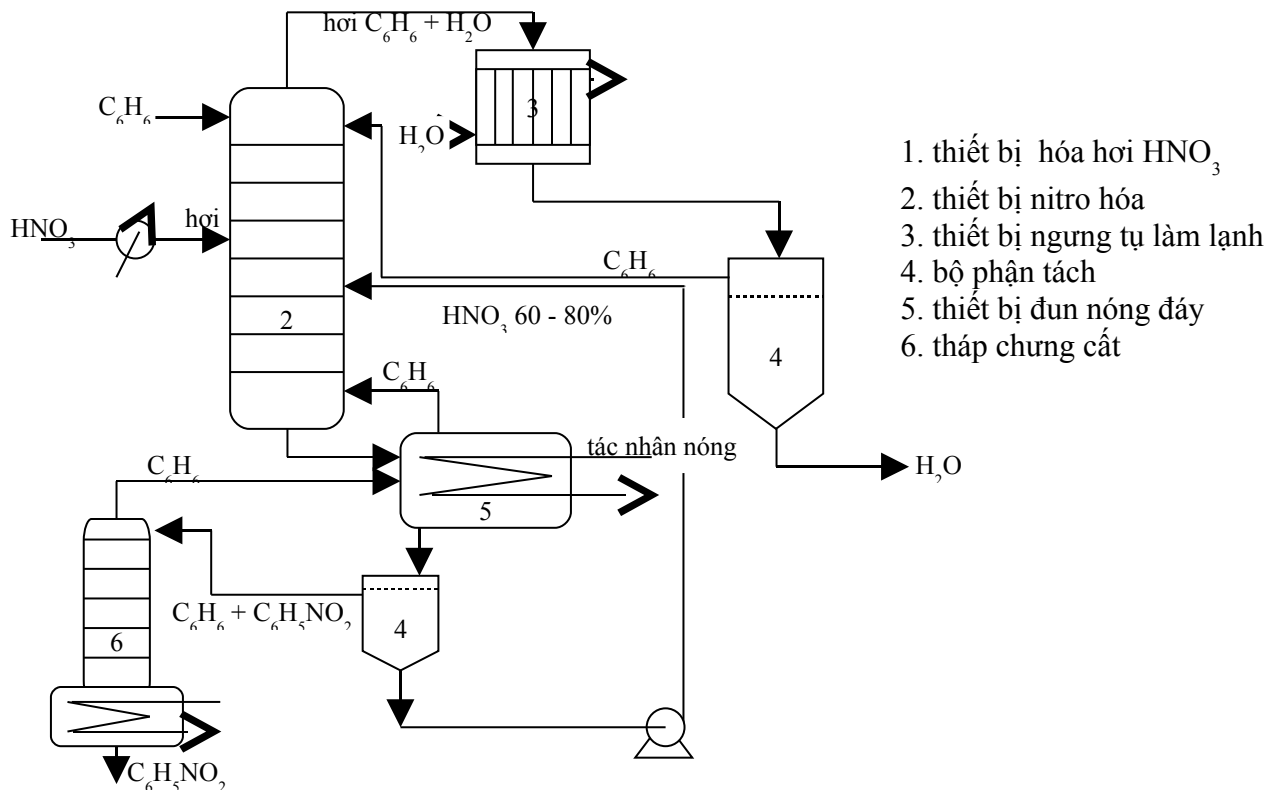
- Tỷ lệ Sulfonitro : Benzen = 2 ÷ 2,5 (sao cho đảm bảo $\text{HNO}_3 : \text{C}_6\text{H}_6 \approx 0,8$)
- nhiệt độ : gồm 2 chế độ chia theo 2 giai đoạn
 - + giai đoạn 1: $t = 50 \div 55^\circ\text{C}$; $\tau = 2 \div 3\text{h}$
 - + giai đoạn 2: nhiệt độ cao hơn, khoảng 90°C



Hình 1: Sơ đồ công nghệ nitro hóa Benzen bằng hỗn hợp Sulfonitro

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1. thiết bị nitro hóa | 5. thùng chứa |
| 2. thiết bị lắng gạn | 6. tháp chưng |
| 3. bể chứa nitrobenzen thô | 7. thiết bị ngưng tụ hồi lưu |
| 4. thiết bị rửa | 8. bể chứa nitrobenzen sạch |

1.2. Nitro hóa benzen bằng HNO₃ đậm đặc: Đây là quá trình liên tục chỉ dùng a. HNO₃ đậm đặc có nồng độ 60 ÷ 65%. TBPU là tháp chóp.



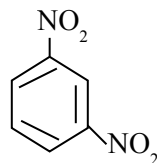
Hình 2: Sơ đồ công nghệ nitro hóa Benzen bằng acid HNO_3 đậm đặc

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 ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$) 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 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ được cho qua tháp chưng (6). Benzen thu được ở đỉnh (6) và đưa trở lại (5); còn $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ thu được ở đáy (6). Phần dưới của thiết bị tách (4) là HNO_3 có thể lẫn một ít $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ được bơm trở lại tháp.

2. Sản xuất m - dinitrobenzen



- ở điều kiện thường: tồn tại ở trạng thái rắn, có $t_{nc} = 89,9^{\circ}\text{C}$; $t_s = 300 \div 302^{\circ}\text{C}$

- được dùng nhiều trong công nghệ hóa màu để sản xuất hợp chất như:

+ m - nitranilin [$\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$] \rightarrow thuốc, sản xuất thuốc nhuộm

+ m - phenylène diamin [$\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$] \rightarrow thuốc, 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 $-\text{NO}_2$ thứ hai vào nhân thơm \rightarrow giai đoạn này khó thực hiện hơn. Tác nhân gồm: $1/3 \text{HNO}_3 + 2/3 \text{H}_2\text{SO}_4$; nhiệt độ quá trình = $40 \div 90^{\circ}\text{C}$

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 $350 \div 500^{\circ}\text{C}$ dưới tác dụng của acid HNO_3 40÷70%

- nitro hóa trong pha lỏng ở $100 \div 200^{\circ}\text{C}$ dưới tác dụng của acid HNO_3 50÷70%

- nitro hóa trong pha lỏng hoặc pha khí bằng NO_2

- Đặc điểm:

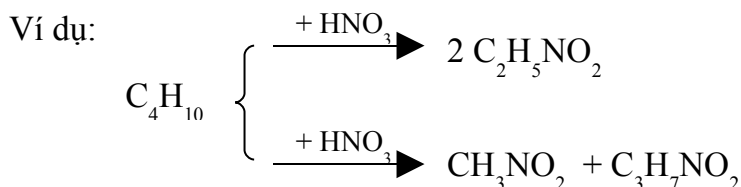
+ quá trình nitro hóa xảy ra do sự thay thế nguyên tử H bằng nhóm NO_2^* , khả năng phản ứng thay đổi theo sự sắp xếp:



+ sản phẩm của quá trình là hỗn hợp các đồng phân nitroparafin

+ quá trình pha khí xảy ra với lượng dư parafin: tỷ lệ $\text{RH}_p : \text{NO}_2^* = 3:2 \div 10:1$

+ 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



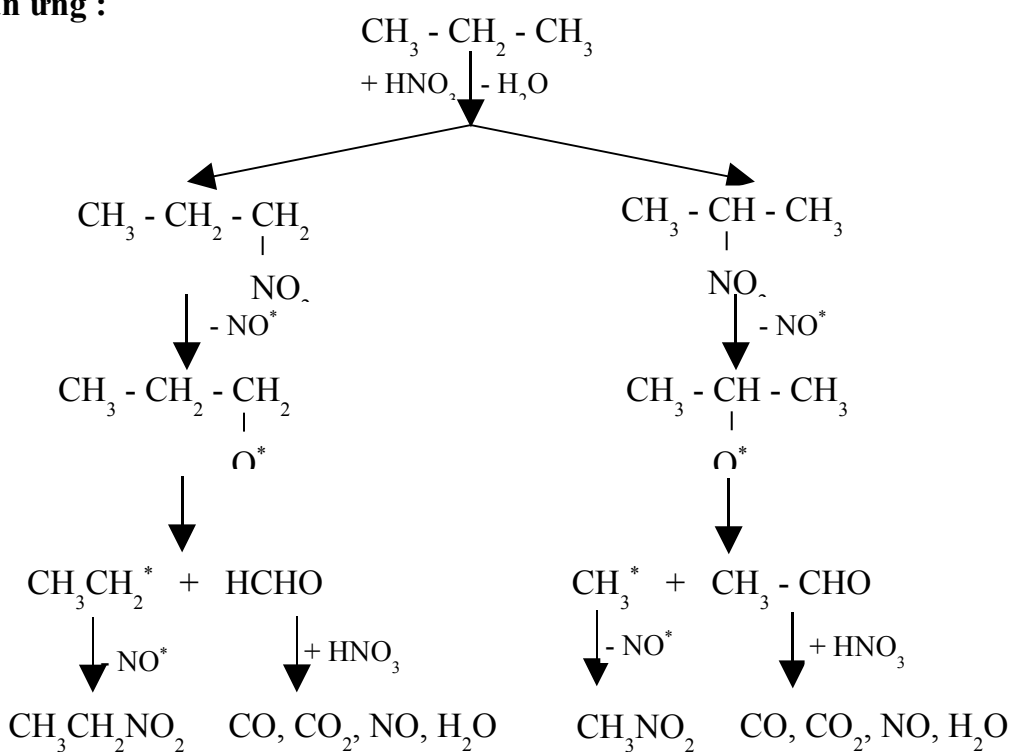
Còn quá trình nitro hóa trong pha lỏng thì ngược lại, hầu như không có sự hiện diện của nitroparafin thấp phân tử.

+ phản ứng phụ là phản ứng oxy hóa bằng a.HNO₃ hoặc N₂O₅ hay N₂O₄

→ làm giảm hiệu suất của sản phẩm chính, thường chỉ đạt 50 ÷ 80% tính theo N₂O₅.

Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ phản ứng phụ sẽ tăng.

Sơ đồ phản ứng :



Hỗn hợp sản phẩm chứa:

- 25% nitrometan CH₃NO₂ (t_s = 101,2°C)
- 10% nitroetan CH₃CH₂NO₂ (t_s = 114°C)
- 25% 1-nitropropan CH₃CH₂CH₂NO₂ (t_s = 131,6°C)
- 40% 2-nitropropan CH₃CHNO₂CH₃ (t_s = 120,3°C)

Các sản phẩm này có thể chung cất phân đoạn để chia tách.

*** Công nghệ nitro hóa propan**

Diễn hình là quá trình nitro hóa propan bằng a.HNO₃ 40 ÷ 70%

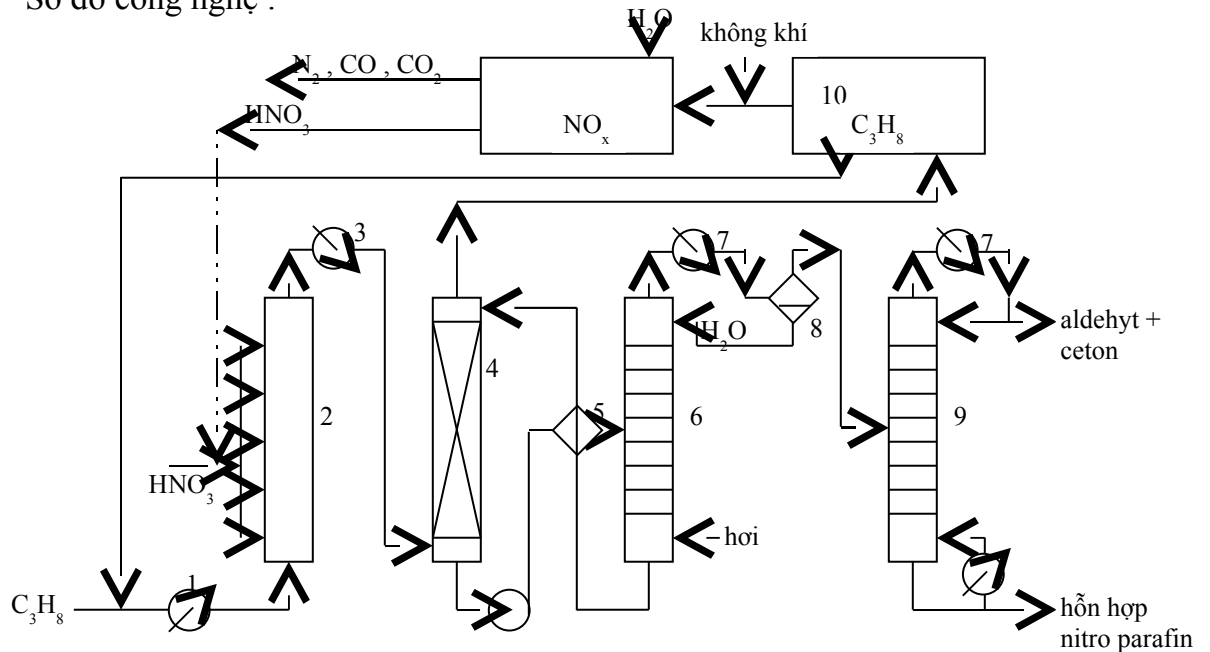
$$t = 400 \div 450^{\circ}\text{C}$$

$$p = 0,5 \div 1 \text{ MPa}$$

$$\tau_{\text{tx}} = 0,5 \div 2 \text{ giây}$$

$$\text{Tỷ lệ mol } \text{C}_3\text{H}_8 : \text{HNO}_3 = 5:1$$

Sơ đồ công nghệ :



Hình 3: Sơ đồ công nghệ nitro hóa propan

- | | |
|----------------------------|---|
| 1. Thiết bị đun nóng | 6. Thiết bị bóc 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 ₃ H ₈ và tái sinh HNO ₃ |

Thuyết minh: quá trình nitro hóa propan trong pha khí bằng HNO₃ 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.HNO₃; 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 ($(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cl}$) nhằm kết hợp với các hợp chất cacbonyl bay hơi tạo thành oxim. Các khí không ngưng sẽ được đưa vào hệ thống (10) 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 oxyt nitơ có trong khí đi ra từ thiết bị hấp thụ. Khí này chứa khoảng 85% C_3H_8 và 10% NO .

BỘ LAO ĐỘNG–THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TỔNG CỤC DẠY NGHỀ
Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)

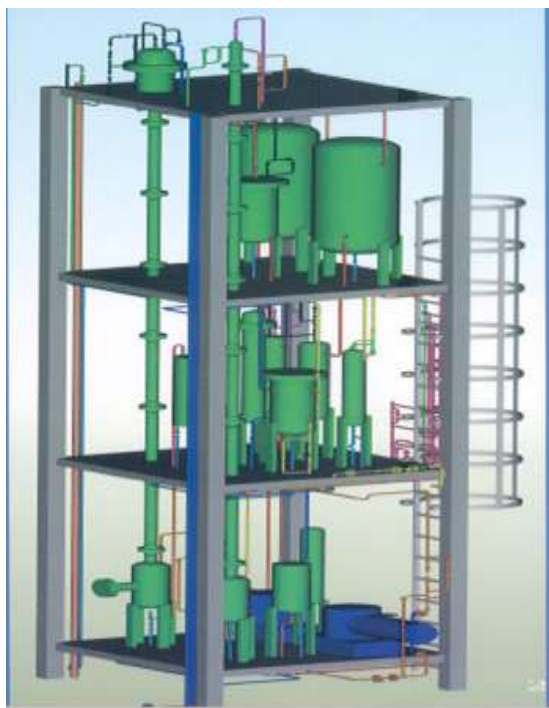
Logo

Sách hướng dẫn giáo viên

Mô đun: THÍ NGHIỆM CHUYÊN NGÀNH
Mã số: HD H

Nghề: SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM LỌC DẦU

Trình độ: lành nghề



Hà Nội–2004

Tuyên bố bản quyền:

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình
Cho nên các nguồn thông tin có thể
được phép dùng nguyên bản hoặc trích
dùng cho các mục đích về đào tạo và
tham khảo.

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc
sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu
lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để
bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan
ngênh các thông tin giúp cho việc tu sửa
và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp
Tiểu ban Phát triển Chương trình Học
liệu

.....

.....

Mã tài liệu:.....

Mã quốc tế ISBN:.....

Lời tựa

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Sách hướng dẫn giáo viên là tài liệu hướng dẫn giảng dạy cho từng mô đun.môn học trong hệ thống mô đun và môn học đào tạo cho

nghềở cấp độ

Các thông tin trong tài liệu có giá trị hướng dẫn giáo viên thiết kế và tổ chức các bài dạy cho mô đun.môn học một cách hợp lý. Giáo viên vẫn có thể thay đổi hoặc điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và bối cảnh thực tế trong quá trình đào tạo.

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành Sách hướng dẫn giáo viên chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà nội, ngày tháng..... năm....

Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
Lời tựa	3
MỤC LỤC	4
CÁC HOẠT ĐỘNG HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN	7
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	8
LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT	9
BÀI 1. LÝ THUYẾT CHƯNG CẮT DẦU THÔ	10
BÀI 2. THÍ NGHIỆM CRACKING DẦU NẶNG.....	22
BÀI 3. PHA CHẾ SẢN PHẨM DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM.....	27
BÀI 4. ISOME HÓA N-HEXAN	33
BÀI 5. ALKYL HÓA ISOBUTAN.....	39
BÀI 6. LÀM SẠCH LƯU HUỖNH TỪ DẦU DIESEL.....	42
BÀI 7. THÍ NGHIỆM TỔNG HỢP REFORMING	46
ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU.....	50
ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	60
NHỮNG GỢI Ý VỀ TÀI LIỆU PHÁT TAY	78
KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔĐUN.....	79

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Các phòng thí nghiệm luôn có một vai trò quan trọng trong nghiên cứu và sản xuất thuộc các ngành kinh tế quốc dân. Với tính chất phổ biến và yêu cầu về khoa học cũng như mức độ an toàn, đặc biệt trong lĩnh vực hoá chất, cho nên những kiến thức và kỹ năng trong phòng thí nghiệm rất cần thiết không những cho những ai hoạt động trong ngành Hoá dầu mà còn cần cho bất kỳ nhân viên thí nghiệm nào để đảm bảo kết quả đặt khi thí nghiệm và an toàn lao động.

Mục tiêu của mô đun

Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức, kỹ năng và phong cách thực hành các thí nghiệm chuyên ngành của nghề sản xuất dầu mỏ để:

1. Hiểu được tất cả các thí nghiệm chuyên ngành của nghề sản xuất các sản phẩm dầu mỏ.
2. Thực hiện được các thí nghiệm chuyên ngành theo tiêu chuẩn ASTM hoặc TCVN.
3. Áp dụng được kiến thức trong nhà trường để thực hành trong công nghiệp nhằm thực hiện được các thí nghiệm như chưng cất dầu thô, chế biến dầu thô, làm sạch các sản phẩm dầu, kiểm tra chất lượng của các sản phẩm dầu mỏ.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Khi hoàn thành mô đun này, học sinh có khả năng:

1. Chưng cất dầu thô ở áp suất thường và chân không.
2. Thực hiện được quá trình cracking xúc tác, reforming xúc tác và các quá trình khác trong điều kiện công nghiệp.
3. Làm sạch dầu thô và các sản phẩm dầu.
4. Thực hiện thí nghiệm tổng hợp.
5. Kiểm tra chất lượng các sản phẩm dầu mỏ.
6. Thực hiện các thí nghiệm làm trong PTN hóa dầu.

Nội dung chính các bài của mô đun

Bài 1: Thí nghiệm chưng cất dầu thô ở áp suất thường và chân không.

Bài 2: Thí nghiệm cracking xúc tác phân đoạn dầu nặng.

Bài 3: Pha chế sản phẩm dầu nhờn thương phẩm.

Bài 4: Thí nghiệm isome hóa n-hexan.

Bài 5: Thí nghiệm alkyl hóa isobutan bằng isobutylene.

Bài 6: Thí nghiệm làm sạch lưu huỳnh từ dầu diesel.

Bài 7: Thí nghiệm tổng hợp reforming.

CÁC HOẠT ĐỘNG HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

Hoạt động 1:

Học trên lớp về:

- Thành phần của dầu thô, phương pháp chưng cất dầu thô và phương pháp xác định tính chất của sản phẩm đã chưng cất, cách pha chế dầu nhờn thương phẩm.
- Bản chất hóa học và cơ chế phản ứng, cách điều chế xúc tác, phương pháp phân tích sản phẩm của các quá trình: cracking xúc tác, isome hóa, alkyl hóa isobutan, khử lưu huỳnh trong dầu diesel, reforming tổng hợp.

Hoạt động 2:

Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến các sơ đồ và quy trình điều chế xúc tác và thí nghiệm do giáo viên hướng dẫn.

Hoạt động 3:

Xem trình diễn và thực hành trên các sơ đồ thí nghiệm.

Hoạt động 4:

Thực hành tự sơ cứu. sơ cứu với trường hợp nhiễm độc và bỏng hoá thông thường.

Hoạt động 5:

Tham quan về trang bị, cách bố trí và các chuẩn mực về hành vi trong quá trình thí nghiệm trong một phòng thí nghiệm chuyên ngành Lọc Hóa Dầu hay phòng thí nghiệm ở một Nhà máy Chế biến Dầu khí.

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức

- Hiểu được cơ sở lý thuyết và xúc tác (nếu có) của các quá trình thí nghiệm.
- Thao tác đúng và đầy đủ theo các quy trình thí nghiệm.
- Mô tả chính xác các sơ đồ thí nghiệm.
- Giải thích đúng các nguyên nhân gây tai nạn trong phòng thí nghiệm.

Về kỹ năng

- Phân tích chính xác các sản phẩm của các sơ đồ thí nghiệm.
- Sử dụng thành thạo và đúng kỹ thuật các dụng cụ và thiết bị cho các sơ đồ thí nghiệm.
- Bảo quản và bảo dưỡng các sơ đồ thí nghiệm.
- Sử dụng hóa chất an toàn.
- Tính toán dự trữ vật tư, nguyên liệu cho các sơ đồ thí nghiệm.

Về thái độ

- Nghiêm túc trong việc sử dụng và bảo dưỡng các sơ đồ thí nghiệm.
- Luôn chủ động kiểm tra và đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.
- Chủ động xem xét tình trạng dụng cụ, thiết bị và hóa chất trong phòng thí nghiệm.
- Nhắc nhở đồng nghiệp đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.

LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT

1. Trang bị, dụng cụ

- 1 cân phân tích điện tử(độ chính xác 0.001g), 1 tủ sấy, 1 bình hút ẩm
- Bình thủy tinh 20ml(chứa sản phẩm lỏng)
- Máy nén khí,
- Bộ chưng cất kiểu D-86
- Thiết bị Microactivity test
- Sơ đồ alkyl hóa
- Sơ đồ quá trình đồng phân hóa.
- Máy phân tích sắc ký khí GC, kim lấy sản phẩm khí
- Máy sắc ký chưng cất mô phỏng DGC
- Thiết bị sinh khí hydro

2. Vật tư, hóa chất

- Khí Argon, chất lượng 99,999
- Khí Nitơ chất lượng 99,999
- Khí He chất lượng 99,999
- Dung dịch NaCl bão hòa
- Aceton tráng rửa hệ thống
- Nguyên liệu: 100 ml phân đoạn xăng $T_{sd}-80^{\circ}\text{C}$ (isomer). VGO(cracking). phân đoạn xăng $80-180^{\circ}\text{C}$ (reforming).
- Bình khí Iso butan công nghiệp. Bình khí butylen công nghiệp. Axít Sunfuric. Oxit nhôm. NaOH(alkyl hóa).
- Hạt thạch anh hoặc silion carbide. Bông thạch anh
- Xúc tác: 4 g xúc tác Pt. Al_2O_3 (isomer). Xúc tác FCC. xúc tác reforming

GỢI Ý CÁC NỘI DUNG CHO TỪNG BÀI

BÀI 1. LÝ THUYẾT CHƯNG CẮT DẦU THÔ

Mã bài: HD H1

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ CÁC KIẾN THỨC CƠ BẢN CỦA DẦU THÔ

- Thành phần của dầu thô
- Ảnh hưởng của bản chất dầu thô đến quá trình chưng cất

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

1. Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản về thành phần của dầu thô:

Thành phần của dầu thô tuy rất phức tạp nhưng chúng chứa chủ yếu 2 nguyên tố chính là C và H, ngoài ra còn chứa các nguyên tố S, O, N, kim loại. Các nguyên tố này thuộc về hai nhóm hydrocacbon và phi hydrocacbon.

Hợp chất hydrocacbon trong dầu thô gồm có: parafin (n-parafin và iso-parafin), napthen, aromat. Lưu ý dầu thô không chứa olefin.

Hợp chất phi hydrocacbon trong dầu thô: các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy, các phức cơ kim của vanadi, niken, hợp chất nhựa và asphalten.

2. Giảng cho học viên hiểu đặc điểm của từng thành phần trong dầu thô

Cần lưu ý một số vấn đề sau:

Phân loại dầu thô theo thành phần hydrocacbon.

Thành phần của các họ hydrocacbon trong những loại dầu thô khác nhau là khác nhau nhưng thành phần các nguyên tố C, H là gần như giống nhau.

“Dầu ngọt” là dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 0,5% khối lượng có giá trị kinh tế cao.

Các hợp chất phi hydrocacbon ảnh hưởng xấu đến chất lượng của dầu vì tốn thêm chi phí xử lý do gây ngộ độc xúc tác trong các quá trình chế biến thứ cấp và ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

3. Giảng cho học viên nắm vững được ảnh hưởng của bản chất dầu thô đến quá trình chưng cất

Việc lựa chọn công nghệ cho nhà máy lọc dầu nói chung và phân xưởng chưng cất nói riêng phụ thuộc vào hai yếu tố kinh tế kỹ thuật như vốn đầu tư, chi phí vận hành, bảo dưỡng, bản chất nguyên liệu dầu thô, cơ cấu sản phẩm và công suất chế biến... là những thông số đầu vào quan trọng.

Bản chất dầu thô và định hướng sản phẩm của nhà máy có ảnh hưởng quyết định đến việc thiết kế một phân xưởng chưng cất, ví dụ như có hay không có cụm chưng cất chân không.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng những câu hỏi cụ thể, ví dụ:

Theo cách phân loại dựa vào thành phần hydrocacbon thì có bao nhiêu loại dầu thô?

Dầu thô có chứa olefin không?

Dầu thô Việt Nam thuộc loại dầu gì? Giải thích.

Hợp chất phi hydrocacbon có trong dầu thô có tác hại như thế nào?

Bản chất dầu thô ảnh hưởng như thế nào đến quá trình chưng cất?

Đánh giá học viên qua thái độ khi nghe giảng, phát biểu xây dựng bài, trả lời câu hỏi, tham gia thảo luận và đưa ra ý kiến nhận xét khi xem 2 phụ lục.

HOẠT ĐỘNG II: GIẢNG VỀ NHỮNG KIẾN THỨC CƠ BẢN TRONG CHƯNG CẤT DẦU THÔ

- Cơ sở của quá trình chưng cất
- Nguyên lý hoạt động của tháp chưng cất
- Các loại tháp chưng cất

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Học viên phải nắm vững những nội dung sau:

- Cơ sở của quá trình chưng cất dầu thô.
- Nguyên lý làm việc của tháp chưng cất
- Tháp chưng cất: các loại tháp chưng cất và ưu nhược điểm của từng loại
- Việc chọn tháp chưng cất là quá trình tính toán tối ưu hai yếu tố kinh tế kỹ thuật như: vốn đầu tư thiết bị, chi phí vận hành, bảo trì, công suất chế biến...

Cách thức kiểm tra đánh giá

Trong khi giảng bài, giáo viên có thể đặt câu hỏi để đánh giá sự hiểu biết của học viên.

- Đường kính và chiều cao của tháp ảnh hưởng như thế nào đến quá trình chưng cất ?
- Sự thay đổi nhiệt độ trong tháp chưng cất?
- Chỉ số hồi lưu: Cách xác định, ý nghĩa của chỉ số hồi lưu?

HOẠT ĐỘNG III: GIẢNG VỀ CHƯNG CẤT KHÍ QUYỀN

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản về chưng cất khí quyển:

- Mục đích của quá trình chưng cất khí quyển.
- Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chưng cất khí quyển và ảnh hưởng của chúng đến hiệu suất, chất lượng của các phân đoạn sản phẩm (hình vẽ trong giáo trình học viên là sơ đồ minh họa một phân xưởng chưng cất khí quyển).
- Trao đổi nhiệt trong phân xưởng chưng cất.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài, mức độ hiểu biết của học viên về sơ đồ chưng cất như trong giáo trình và giải pháp tận dụng nhiệt cho sơ đồ đó.

Một số câu hỏi:

- Các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất khí quyển?
- Các chỉ tiêu kiểm soát chất lượng các phân đoạn sản phẩm?
- Mục đích của việc sử dụng thiết bị stripper và vai trò của hơi nước trong thiết bị đó?

HOẠT ĐỘNG IV: GIẢNG VỀ CHƯNG CẤT CHÂN KHÔNG

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản về chưng cất chân không:

- Mục đích, ý nghĩa của quá trình chưng cất chân không. Lưu ý đặc tính đa dạng sản phẩm của quá trình chưng cất chân không: làm nguyên liệu cho cracking xúc tác, hydrocracking hay thu các phân đoạn dầu nhờn.
- Các chỉ tiêu kiểm soát chất lượng của các phân đoạn sản phẩm.
- Quá trình chưng cất chân không.
- Các công nghệ chưng cất chân không. Lưu ý vai trò của hơi nước trong chưng cất chân không ướt.
- Đặc điểm của quá trình chưng cất chân không.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài, mức độ hiểu biết của học viên về sơ đồ chưng cất chân không của phụ lục 2 và 3.

Một số câu hỏi:

- Tại sao phải dùng quá trình chưng cất chân không trong nhà máy lọc dầu?
- Các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất chân không?
- Các chỉ tiêu kiểm soát chất lượng các phân đoạn sản phẩm?
- Vai trò của hơi nước trong quá trình chưng cất chân không?

HOẠT ĐỘNG V: GIẢNG VỀ SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT

- Các phân đoạn sản phẩm từ quá trình chưng cất
- Ứng dụng của các phân đoạn sản phẩm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Giúp học viên nắm vững các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất khí quyển và chưng cất chân không: khoảng nhiệt độ sôi, thành phần, ứng dụng.
- Giúp học viên hiểu được khoảng nhiệt độ sôi (điểm cất giữa các phân đoạn), thành phần của một phân đoạn có thể thay đổi phụ thuộc vào bản chất dầu thô, yêu cầu chất lượng của sản phẩm...
- Sản phẩm của quá trình chưng cất có thể khác nhau phụ thuộc vào bản chất dầu thô và công nghệ chế biến.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài, mức độ hiểu biết của học viên về các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất phụ thuộc vào bản chất dầu thô và công nghệ chế biến.

Một số câu hỏi:

- Năng lượng cung cấp cho nhà máy lọc dầu được lấy từ đâu?
- “Bất kỳ một nhà máy lọc dầu nào cũng có cặn chưng cất chân không”: phát biểu đó đúng hay sai?
- Phân biệt khái niệm naphta và xăng?

HOẠT ĐỘNG VI: GIẢNG VỀ CÁC THIẾT BỊ ĐI KÈM TRONG CHƯNG CẤT DẦU THÔ

- Thiết bị chưng cất tiêu chuẩn
- Lò nung
- Thiết bị làm lạnh, thiết bị trao đổi nhiệt
- Bơm
- Máy nén
- Máy sắc ký khí

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản của thiết bị:

- + Cấu tạo
- + Nguyên lý hoạt động
- + Ứng dụng của thiết bị trong công nghiệp dầu khí
- Học viên phải phân biệt được các loại bơm dùng trong công nghiệp dầu khí.
- Giúp học viên hiểu: hai bộ phận quan trọng nhất của máy sắc ký là cột và đầu dò. Trong công nghiệp dầu khí thường sử dụng sắc ký khí cột mao quản, đầu dò ion hoá ngọn lửa (FID).

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài Một số câu hỏi:

- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của bơm ly tâm, máy nén pittong?
- Phân biệt bơm ly tâm và bơm thể tích?
- Đặc điểm của phương pháp sắc ký?
- Nguyên lý hoạt động của hệ thống sắc ký khí?
- Ứng dụng của phương pháp sắc ký khí?

HOẠT ĐỘNG VII: GIẢNG VỀ MỘT SỐ THUẬT NGỮ CƠ BẢN DÙNG TRONG CHƯNG CÁT DẦU THÔ

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Giúp học viên nắm vững một số thuật ngữ cơ bản dùng trong thí nghiệm chưng cất dầu thô.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên qua việc chuẩn bị bài, trả lời các câu hỏi Cần lưu ý rằng một số thuật ngữ trong bài mà các học viên đã học trong bài giảng lý thuyết chưng cất.

HOẠT ĐỘNG VIII: THÍ NGHIỆM CHƯNG CÁT DẦU MỎ THEO TIÊU CHUẨN ASTM D2892

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải nhắc nhở học viên thực hiện nội qui an toàn lao động trong phòng thí nghiệm.
- Học viên phải nắm vững những kiến thức tổng quan của phương pháp
 - + Phạm vi áp dụng: phương pháp này được dùng để chưng cất dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ (trừ khí hoá lỏng, naptha cực nhẹ và các phân đoạn có nhiệt độ sôi đầu lớn hơn 400⁰C) tới nhiệt độ 400⁰C, sử dụng cột chưng cất phân đoạn 14-18 đĩa lý thuyết, tỷ số hồi lưu 5:1.

- + Tóm tắt phương pháp.
 - + Ý nghĩa và ứng dụng.
 - Học viên phải nắm vững qui trình thí nghiệm trước khi tiến hành thí nghiệm
 - + Chuẩn bị mẫu: mẫu dầu thô phải được đựng trong bình kín và giữ ở nhiệt độ thấp để tránh bay hơi, sau đó đun nóng đến nhiệt độ lớn hơn điểm chảy 5°C và lắc đều. Mẫu phải được loại nước trước (hàm lượng nước không quá 0,3% thể tích)
 - + Chuẩn bị thiết bị:
 - + Các dụng cụ phải đầy đủ, sạch, khô.
 - + Kiểm tra tất cả các thiết bị, đảm bảo vận hành an toàn, ổn định, hệ thống chưng cất phải đảm bảo kín.
 - + Tiến hành chưng cất: gồm các bước chính sau:
 - + Nạp nguyên liệu: lưu ý việc xác định lượng nguyên liệu cần nạp dựa vào thể tích bình cất và cột chưng cất được sử dụng.
 - + Tách loại khí: thu phân đoạn khí hoà tan trong dầu thô, lượng khí hoà tan coi như đã tách hết ra khi nhiệt độ hơi ổn định ở 15°C trong một thời gian sau đó tăng lên. Các bể chứa khí hoà tan được làm lạnh bằng CO_2 rắn. Dùng bình chứa sau khi đã lau khô, hút chân không để chứa khí hoà tan (ở dạng khí hóa lỏng), bình chứa cũng được làm lạnh bằng CO_2 rắn. Dem bình chứa khí hóa lỏng đi phân tích thành phần bằng sắc ký.
 - + Chưng cất ở áp suất khí quyển: tiến hành chưng cất dầu thô đến nhiệt độ 310°C (tương đương với nhiệt độ hơi ở đỉnh là 210°C)
 - + Chưng cất ở áp suất 13,3 kPa: tiến hành chưng cất dầu thô đến nhiệt độ 310°C ở áp suất 13,3 Kpa.
 - + Chưng cất ở áp suất thấp hơn: tiến hành chưng cất dầu thô ở áp suất thấp để đạt điểm cắt cuối
- Học viên phải biết điều chỉnh nhiệt cung cấp để đảm bảo thiết lập được trạng thái làm việc của tháp như mong muốn.
- Học viên phải biết cách xác định thể tích của mẫu thông qua đo tỷ trọng, cân mẫu chính xác.
- Học viên ghi lại các thông số trong quá trình thí nghiệm
 - + Thông số quá trình: áp suất, độ giảm áp, nhiệt độ..
 - + Thông số của phân đoạn: khoảng nhiệt độ, khối lượng...

Học viên biết cách chuyển nhiệt độ ở áp suất thấp về nhiệt độ ở áp suất khí quyển (xem Phụ lục 1, 2).

Học viên biết cách tính toán và báo cáo kết quả theo yêu cầu trong giáo trình.

1.1 Chưng cất khí quyển

1.1.1 Bình chưng cất

Phải có kích cỡ lớn hơn thể tích mẫu ít nhất 50%, có cổ nhánh que thăm nhiệt. Khi dùng bình thuỷ tinh để dễ quan sát, để đảm bảo an toàn, thể tích bình không lớn hơn 10L.

Cổ nhánh que thăm phải được sử dụng như một ống thăm nhiệt, cách đáy bình khoảng 5mm để đảm bảo rằng vào cuối quá trình chưng cất nó vẫn được nhúng trong mẫu. Nếu có thêm cổ nhánh thứ hai, nó có thể được dùng để đo độ giảm áp bằng dòng nitơ hay dùng cho thanh khuấy cơ học hoặc cả hai.

Nếu dùng một bình cầu có khuấy từ, đáy bình phải hơi phẳng hay có hình lõng chảo để khuấy từ có thể quay tự do mà không mài mòn thuỷ tinh. Khi đó, que thăm nhiệt phải cách xa thanh khuấy từ 40 ± 5 mm.

1.1.2 Hệ thống cấp nhiệt

Phải duy trì được sự sôi hoàn toàn với tốc độ ổn định ở tất cả các mức áp suất khác nhau.

Một lớp vỏ cấp nhiệt điện bao phủ phần nửa dưới của bình. Mật độ toả nhiệt vào khoảng $0,5 - 0,6 \text{ W.cm}^2$ là đủ. Cần sử dụng vải thạch anh có gia cố sợi niken để bảo đảm tuổi thọ hợp lý.

Nửa trên của bình được phủ bằng một áo bảo ôn để tránh thất thoát nhiệt và được cấp nhiệt vào khoảng $0,25 \text{ W.cm}^2$.

1.1.3 Cột chưng cất phân đoạn

Có thể là cột nhồi hay cột tầng đĩa thực, có đặc điểm như trong Bảng 1.1 giáo trình học viên, thoả mãn các đặc điểm sau:

Đường kính của cột nằm trong khoảng 25 – 70mm.

Hiệu lực tách phải nằm trong khoảng 14 – 18 đĩa lý thuyết khi hồi lưu hoàn toàn.

Cột chưng cất gồm một cột thuỷ tinh và thiết bị hồi lưu, được phủ toàn bộ trong một vỏ chân không tráng thuỷ có độ chân không vĩnh cửu nhỏ hơn $0,1 \text{ mPa}$ (10^{-6} mmHg).

Cột phải được gắn một lớp vỏ bảo ôn cách nhiệt, có khả năng duy trì nhiệt độ thành ngoài lớp vỏ thủy tinh chân không cân bằng với nhiệt độ hơi bên trong.

Thiết bị chia dòng hồi lưu được định vị theo đường kính của cột nằm trên phần được nhồi hay tầng đĩa trên cùng, có khả năng phân dòng ngưng tụ chính xác.

1.1.4 Sinh hàn

Phải có công suất vừa đủ để ngưng tụ toàn bộ lượng hơi $C_4 - C_5$ trong dầu thoát ra bằng tác nhân làm lạnh có nhiệt độ khoảng -20°C .

1.1.5 Các bể lạnh

Hai bể lạnh có tác nhân lạnh là đá khô và hỗn hợp cần được nối liên tiếp với nhau để ngưng tụ các cấu tử nhẹ thoát ra (nếu có) như khi bắt đầu quá trình chưng cất. Khi chưng cất chân không, dùng một bể kiểu Dewar được làm lạnh bằng đá khô để bảo vệ thiết bị đo chân không khỏi các hơi bay lên.

1.1.6 Bộ thu khí

Được nối với đầu ra của bể lạnh sau khi qua thiết bị hút ẩm bằng CaCl_2 khan, nhằm thu các khí không ngưng tụ được.

1.1.7 Bộ thu phân đoạn

Cho phép thu phần cất mà không có gián đoạn trong lúc thu hồi sản phẩm từ ống thu ở áp suất khí quyển hay ở áp suất thấp hơn.

1.1.8 Các bình chứa sản phẩm

Phải có kích cỡ thích hợp với lượng dầu thô đem chưng cất, khoảng 100 – 500ml.

1.2 CHƯNG CẤT Ở ÁP SUẤT THẤP

Ngoài các thiết bị trong chưng cất khí quyển phải còn bao gồm:

1.2.1 Bơm chân không

Phải có khả năng duy trì áp suất ổn định trên toàn bộ áp suất làm việc, phải có công suất đủ lớn để giảm áp suất trong ống thu từ áp suất khí quyển xuống 0,25 kPa (2mmHg) ít 30 giây mà không làm xáo trộn hệ thống trong quá trình hút hết các ống thu ở áp suất chân không.

1.2.2 Thiết bị đo chân không

Toàn bộ hệ thống đo áp suất phải được bảo vệ bằng bể đá lạnh và duy trì nhiệt độ bằng đá khô CO_2 để tránh hơi ngưng tụ, đặc biệt là hơi nước.

1.2.3 Bộ điều khiển áp suất

Phải có khả năng duy trì áp suất của hệ thống ổn định ở tất cả các áp suất làm việc. Sự điều khiển tự động có thể làm việc nhờ một dụng cụ điều hoà nguồn chân không. Thiết bị thích hợp là một van solenoid điều tiết (solenoid valve) được gắn giữa bơm chân không và một thùng dự trữ có dung tích ít nhất 10l.

1.3 Thiết bị đo và ghi dữ liệu.

1.4 Thiết bị đi kèm

Giáo viên có thể dùng Excel tính trước nhiệt độ qui đổi ở 3 mức áp suất 100 mmHg, 10 mmHg và 2 mmHg, sau đó in thành các bảng cho học viên.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên qua việc chuẩn bị bài, trả lời các câu hỏi, thao tác thí nghiệm, báo cáo kết quả thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG IX: TIẾN HÀNH THÍ NGHIỆM CHƯNG CÁT HYDROCACBON NẶNG THEO TIÊU CHUẨN ASTM D2892

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải nhắc nhở học viên thực hiện nội qui an toàn lao động trong phòng thí nghiệm.

Học viên phải nắm vững những kiến thức tổng quan của phương pháp

- + Phạm vi áp dụng:
- + Chưng cất hỗn hợp hydrocacbon nặng có nhiệt độ sôi đầu lớn hơn 150⁰C, sử dụng cột chưng cất chân không có độ chênh áp nhỏ, sản phẩm được lấy ra hoàn toàn (không có hồi lưu).
- + Nhiệt độ làm việc tối đa là 565⁰C (nhiệt độ qui đổi về áp suất khí quyển).
- + Thông thường, phương pháp này dùng để chưng cất cặn dầu thô từ chưng cất ASTM D2892 (có nhiệt độ làm việc tối đa qui đổi về áp suất khí quyển không quá 400⁰C). Tuy nhiên đường cong chưng cất và tính chất của các phân đoạn thu được từ hai phân đoạn này là không giống nhau.
- + Tóm tắt phương pháp.
 - + Ý nghĩa và ứng dụng.
- Học viên phải thuộc qui trình làm thí nghiệm trước khi tiến hành thí nghiệm:
 - + Chuẩn bị mẫu: mẫu phải được đựng trong bình kín không có dấu hiệu rò rỉ, cần làm nóng vừa đủ để mẫu chảy lỏng trước khi sử dụng khi quan sát thấy mẫu có nhiều sáp hoặc đông đặc.

- + Chuẩn bị thiết bị:
- + Các dụng cụ phải đầy đủ, sạch, khô.
- + Kiểm tra tất cả các thiết bị, đảm bảo vận hành an toàn, ổn định.
- + Kiểm tra độ kín của hệ thống chưng cất.
- + Tiến hành thử nghiệm
- Học viên phải biết cách đo tỷ trọng, cân mẫu, đo thể tích chính xác.
- khi lấy các ống thu sản phẩm phải đảm bảo áp suất hệ thống không đổi
- - Học viên biết cách chuyển nhiệt độ ở áp suất chân không về nhiệt độ ở áp suất khí quyển (xem phụ lục 1, 2).
- Học viên biết cách tính toán và báo cáo kết quả theo yêu cầu trong giáo trình.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên qua việc chuẩn bị bài, trả lời các câu hỏi, thao tác thí nghiệm, báo cáo kết quả thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên trả lời các câu hỏi về lý thuyết thực hành.
- Điểm từ phần thực hành.

Cần chú ý đến trong số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Bản chất dầu thô ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Câu 2 (2 đ). Đường kính và chiều cao của tháp ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Câu 3 (2 đ). Sự thay đổi nhiệt độ trong tháp chưng cất? Các phân đoạn sản phẩm trong quá trình chưng cất khí quyển?

Câu 4 (4 đ) Chuyển đổi các nhiệt độ sau đây ở áp suất 13,3 kPa (100 mmHg) về nhiệt độ ở áp suất thường, 1atm (760 mmHg): 50⁰C, 52⁰C, 54⁰C, 56⁰C.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Bản chất dầu thô ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Đáp án:Bản chất dầu thô ảnh hưởng nhiều đến công nghệ chế biến, chất lượng sản phẩm, vốn đầu tư. Ví dụ như dầu thô Việt Nam, dầu nhẹ, sạch, ít lưu huỳnh, hàm lượng kim loại thấp nên trong thiết kế công nghệ không có cụm xử lý lưu huỳnh trong nguyên liệu, không có cụm chưng cất chân không, hiệu suất sản phẩm trắng cao.

Câu 2 (2 đ). Đường kính và chiều cao của tháp ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Đáp án:Đường kính và chiều cao của tháp chưng cất ảnh hưởng đến công suất chế biến, chất lượng sản phẩm và vốn đầu tư. Tháp có đường kính lớn sẽ cho công suất chế biến lớn, tháp có chiều cao lớn sẽ tách tốt hơn. Tuy nhiên vốn đầu tư lại lớn và ngược lại Vì vậy trong thực tế, khi thiết kế, phải tối ưu hóa chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật với mục đích đạt hiệu quả cao.

Câu 3 (2 đ). Sự thay đổi nhiệt độ trong tháp chưng cất? Các phân đoạn sản phẩm trong quá trình chưng cất áp suất khí quyển?

Đáp án: Nhiệt độ trong tháp sẽ giảm dần từ đáy tháp đến đỉnh tháp. Đáy tháp có nhiệt độ cao nhất và đỉnh có nhiệt độ thấp nhất. Tuy nhiên nhiệt độ của đáy tháp không được vượt quá nhiệt độ phân huỷ của dầu thô.

Quá trình chưng cất khí quyển thu được các phân đoạn sau: Phân đoạn khí (C₁-C₄), phân đoạn naphtha (T_{sôi cuối} < 180⁰C, C₅-C₁₁), phân đoạn kerosen (180 – 250, C₁₁ – C₁₆), phân đoạn diesel (250 – 350, C₁₆ C₂₁) và cặn khí quyển (> 360⁰C, từ C₂₂ trở đi).

Câu 4 (4 đ). Chuyển đổi các nhiệt độ sau đây ở áp suất 13,3 kPa (100 mmHg) về nhiệt độ ở áp suất thường, 1atm (760 mmHg): 50⁰C, 52⁰C, 54⁰C, 56⁰C.

Đáp án: Dựa vào Phụ lục 1 hoặc công thức (1) và (2) của Phụ lục 2 thu được các kết quả tương ứng: $108,5^{\circ}\text{C}$, $110,8^{\circ}\text{C}$, $113,1^{\circ}\text{C}$ và $115,4^{\circ}\text{C}$

BÀI 2. THÍ NGHIỆM CRACKING DẦU NẶNG

Mã bài: HD H2

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ Ý NGHĨA CỦA VIỆC CRACKING DẦU NẶNG, THIẾT BỊ, PHƯƠNG PHÁP, THIẾT BỊ ĐÁNH GIÁ NGUYÊN LIỆU & SẢN PHẨM.

- Cơ sở hóa học của quá trình cracking xúc tác
- Động, nhiệt động học quá trình, các thông số ảnh hưởng đến quá trình cracking xúc tác.
- Cơ chế phản ứng
- Nguyên liệu cho quá trình cracking, xúc tác cho quá trình
- Công nghệ cracking dầu cặn trong nhà máy lọc dầu, thiết bị MAT trong phòng thí nghiệm.
- Sản phẩm của quá trình, phương pháp phân tích và đánh giá.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững vai trò, tầm quan trọng của quá trình cracking trong công nghiệp lọc dầu. bản chất hóa học cũng như cơ chế phản ứng.
- Phải làm cho học viên nắm công nghệ chế biến, Thiết bị thí nghiệm cracking dầu nặng, xúc tác của quá trình.
- Phải làm cho học viên nắm vững phương pháp đánh giá nguyên liệu và sản phẩm sau khi xử lý.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên đối với bài thí nghiệm bằng các ví dụ, câu hỏi cụ thể như:

- Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?
- Cơ sở hóa học, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking?
- Tại sao trước khi tiến hành thí nghiệm, phải kiểm tra độ kín của thiết bị MAT?
- Tại sao sử dụng nước muối bão hòa thay cho nước cất trong cột thu gom khí cracking của thiết bị MAT?

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU THIẾT BỊ DÙNG ĐỂ CRACKING DẦU NẶNG TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM (THIẾT BỊ MAT)

- Tổ chức thảo luận về sơ đồ công nghệ của thiết bị xử lý và nguyên tắc hoạt động từng bộ phận cũng như tổng thể.

- Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ thực tế và nhận biết được các bộ phận của thiết bị.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm vững về công nghệ cracking trong công nghiệp cũng như thiết bị MAT trong phòng thí nghiệm.

Các học viên phải phân biệt được các bộ phận và nắm được tính năng của mỗi loại cũng như tổng thể của sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên nhận xét về từng bộ phận.
- Cho học viên xác định tính năng, mô tả hoạt động của các bộ phận trên sơ đồ xử lý cũng như vận hành tổng thể.

HOẠT ĐỘNG 3: THẢO LUẬN ĐẶC ĐIỂM VÀ CÁCH SỬ DỤNG THIẾT BỊ MAT, GC, DGC.

- Tổ chức thảo luận về đặc điểm của từng bộ phận của thiết bị như MAT, GC, DGC
- Hướng dẫn học viên cách sử dụng, điều khiển hoạt động các bộ phận, vận hành các thiết bị.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững đặc điểm chính, nguyên tắc hoạt động của thiết bị MAT (cracking dầu nặng trong phòng thí nghiệm) cũng như GC, DGC.
- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thực hành, phân tích sản phẩm cracking thu được.
- Các học viên phải hiểu, biết cách vận hành sơ đồ MAT, GC, DGC.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc xác định các số đo thể hiện trên bảng điều khiển như nhiệt độ, lưu lượng khí, áp suất...
- Cho học viên phân biệt mức giới hạn của mỗi bộ phận cũng như của sơ đồ
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm., Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

HOẠT ĐỘNG 4: THỰC HÀNH CRACKING DẦU NẶNG VÀ PHÂN TÍCH, ĐÁNH GIÁ SẢN PHẨM CRACKING

- Tổ chức thành nhóm 5 – 10 sinh viên và cho thực hành thí nghiệm cracking dầu nặng theo hướng dẫn trong giáo trình giành cho sinh viên.

- Hướng dẫn học viên ghi nhận kết quả đúng và chính xác trong nhật kí khi vận hành thiết bị MAT.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả cracking dầu nặng (Các thông số vận hành).
- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích sản phẩm khí (GC), sản phẩm lỏng (DGC).
- Học viên phải biết cách thao tác chính xác các thiết bị, vật dụng trong suốt quá trình xử lý.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của mỗi số đo thể hiện trên các bộ phận của thiết bị MAT, GC, DGC. Nhận biết được các yếu tố ảnh hưởng đến số đo này.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của việc ghi chép nhật kí vận hành trong suốt quá trình thí nghiệm

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc và nhận xét về các thông số của thiết bị
- Cho học viên đọc và ghi chép các thông số vào nhật kí vận hành
- Cho học viên tính toán kết quả và cho điểm.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên làm ví dụ, làm bài tập tính toán kết quả.
- Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?

Câu 2 (2 đ). Cơ sở hóa học, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking?

Câu 3 (2 đ). Vì sao phải thải bỏ nguyên liệu trong 20 giây đầu tiên của quá trình thí nghiệm?

Câu 4 (4 đ). Nêu cách xác định đường chuẩn của bơm nguyên liệu cho thiết bị MAT. Ví dụ minh họa.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?

Đáp án: Quá trình cracking dầu nặng luôn có vai trò quan trọng trong nhà máy lọc dầu, chính những quá trình này biến những sản phẩm có giá trị thấp (dầu nặng) thành những sản phẩm có giá trị cao hơn (Xăng, LCO, HCO) đem lại lợi ích rất lớn trong ngành lọc dầu. Trong các nhà máy lọc dầu, cracking dầu nặng đóng vai trò quan trọng nhất trong việc sản xuất xăng có chất lượng, suất lượng cao phục vụ cho nhu cầu sử dụng

Câu 2 (2 đ). Cơ sở hóa học, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking?

Đáp án: Quá trình cracking xúc tác được tiến hành ở điều kiện:

- Nhiệt độ: 470-550°C,
- Áp suất: 2-3 Mpa
- Tốc độ không gian thể tích: từ 1-20 m³.m³.h (tùy theo dây chuyền công nghệ).

Nhiều phản ứng hóa học sẽ xảy ra trong quá trình và các phản ứng này sẽ quyết định chất lượng và hiệu suất của quá trình, đó là:

- Phản ứng phân hủy cắt mạch (bẻ gãy), phản ứng cracking
- Phản ứng đồng phân hóa,
- Phản ứng chuyển vị trí của Hydro, phản ứng ngưng tụ, polyme hóa và phản ứng tạo cốc.

Các phản ứng phân hủy là phản ứng thu nhiệt mạnh, phản ứng đồng phân hóa, chuyển vị hydro, polyme hóa và phản ứng ngưng tụ là các phản ứng tỏa nhiệt yếu.

Câu 3 (2 đ). Vì sao phải thải bỏ nguyên liệu trong 20 giây đầu tiên của quá trình thí nghiệm?

Đáp án: Trong thí nghiệm này cần đảm bảo chắc chắn là các thời gian bắt đầu phản ứng thì nguyên liệu phải vào lò phản ứng, có như vậy mới đảm bảo kết quả tính toán hiệu suất chính xác, vì vậy 20 giây đầu tiên dùng để lấp đầy đường ống dẫn vào lò phản ứng và loại bỏ những bọt khí trong ống Xylanh nếu có trong quá trình nạp liệu và dần chúng ra theo đường xả

Câu 4 (4 đ). Nêu cách xác định đường chuẩn của bơm nguyên liệu. Ví dụ minh họa.

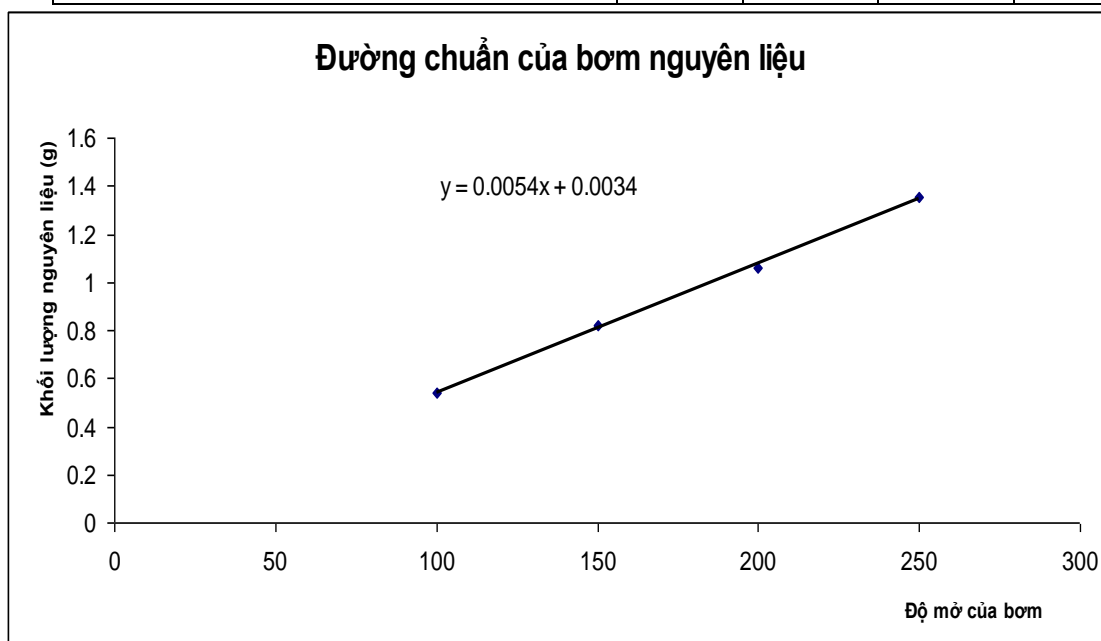
Đáp án: Bơm nguyên liệu hoạt động như một pittong – Xylanh. Lượng nguyên liệu vào ống phản ứng nhiều hay ít phụ thuộc vào tốc độ di chuyển của pittong và tốc độ này được cài đặt theo độ mở của bơm, vì vậy đường chuẩn được xây dựng dựa vào độ mở và lượng nguyên liệu thu được.

Tương ứng với một loại nguyên liệu, chúng ta nên xây dựng đường chuẩn riêng trong quá trình sử dụng. Tháo đường dẫn nguyên liệu vào ống

phản ứng và đưa ra ngoài hững trong một cái cốc. Cài đặt độ mở 100, 150, 200, 250 bơm nguyên liệu trong 75 giây và lần lượt cân khối lượng nguyên liệu thu được trong cốc. Từ bảng số liệu đó dùng phương pháp bình phương cực tiểu xác định được phương trình của đường chuẩn.

Ví dụ:

Độ mở của bơm	100	150	200	250
Khối lượng nguyên liệu thu được (g)	0.537	0.823	1.0613	1.353



Trong đó: y: khối lượng nguyên liệu thu được. x: độ mở của bơm

BÀI 3. PHA CHẾ SẢN PHẨM DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM

Mã bài: HD H3

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ PHA CHẾ SẢN PHẨM DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM

Các kiến thức cơ bản về dầu nhờn.

Tổ chức thảo luận về các hợp phần của dầu nhờn: dầu gốc, phụ gia.

Giúp học viên hiểu được qui trình pha chế dầu nhờn trong nhà máy và qui trình pha chế mẫu thử nghiệm trong phòng thí nghiệm nhà máy.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Học viên phải nắm vững kiến thức sau:

1. Dầu nhờn

Khái niệm, công dụng của dầu nhờn.

Các cách phân loại dầu nhờn

Cách phân loại dầu nhờn động cơ.

2. Thành phần của dầu nhờn

a. Dầu gốc:

Nguồn gốc của dầu gốc.

Khái niệm dầu gốc khoáng và dầu gốc tổng hợp

Phân loại dầu gốc khoáng và dầu gốc tổng hợp.

b. Phụ gia trong dầu nhờn:

Khái niệm.

Hàm lượng phụ gia trong dầu nhờn.

Mục đích.

Chức năng.

Những tính chất chung.

3. Qui trình pha chế dầu nhờn thương phẩm

Những công việc chính trong quá trình pha chế.

Các thông số của quá trình pha chế.

Những yêu cầu đặt ra đối với việc thiết kế, chế tạo dây chuyền pha chế.

Qui trình pha chế mẫu dầu nhờn trong phòng hoá nghiệm.

Qui trình pha chế dầu nhờn trong nhà máy.

Cách thức kiểm tra, đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng những câu hỏi cụ thể, ví dụ:

Công dụng của dầu nhờn là gì?

Hãy kể tên một số loại dầu nhờn tiêu biểu?

Giải thích ý nghĩa các thông tin ghi trên bao bì sản phẩm sau: dầu động cơ ô tô API CD.SF, SAE 50?

Những ưu điểm và hạn chế của dầu nhớt tổng hợp so với dầu gốc khoáng?

Hàm lượng phụ gia trong dầu nhớt là bao nhiêu?

Phụ gia đóng gói là gì?

Vai trò của KCS trong qui trình pha chế dầu nhớt thương phẩm?

Kể tên các cụm thiết bị chính trong nhà máy pha chế?

Đánh giá học viên qua thái độ khi nghe giảng, phát biểu xây dựng bài, trả lời câu hỏi

HOẠT ĐỘNG 2: THỰC HÀNH PHA CHẾ DẦU NHỚT TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Xác lập đơn pha chế mẫu dầu máy nén lạnh.

Pha chế mẫu.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

1. Phải nhắc nhở học viên thực hiện nội qui an toàn lao động trong phòng thí nghiệm.

2. Chọn mẫu dầu nhớt cần pha chế là dầu máy nén lạnh vì loại dầu này số chỉ tiêu chính cần phân tích đánh giá chất lượng không nhiều (cụ thể: độ nhớt, nhiệt độ đông đặc).

3. Xác lập đơn pha chế.

a. Pha chế dầu gốc:

Trong thực tế để pha chế một loại dầu gốc có một độ nhớt xác định người ta thường trộn nhiều loại dầu gốc có độ nhớt khác nhau (trong giáo trình thực nghiệm này gồm 2 loại).

Tỷ lệ phối trộn của các loại dầu gốc được xác định dựa vào biểu đồ xác định độ nhớt hỗn hợp 2 loại dầu gốc.

Cách làm: Kẻ đường thẳng (a) nối hai điểm trên hai trục đứng chỉ độ nhớt của 2 loại dầu gốc thành phần. Trên một trục đứng tìm đúng điểm độ nhớt yêu cầu của hỗn hợp, từ đó kẻ đường thẳng song song với trục nằm ngang.

Đường thẳng này sẽ cắt đường thẳng (a) tại một giao điểm. Từ giao điểm này kẻ một đường thẳng song song với trục đứng cắt trục nằm ngang tại một điểm, từ điểm đó ta sẽ tìm ra tỷ lệ phần trăm khối lượng của hai dầu gốc thành phần cần pha trộn.

b. Pha chế phụ gia:

Lượng phụ gia cần pha trộn được tính theo phương pháp nội suy dựa vào bảng đặc tính phụ gia Ethyl HiTEC 623 như trong giáo trình học viên.

4. Thực hành pha chế:

Hướng dẫn học viên cân lượng dầu gốc và phụ gia đảm bảo chính xác.

Khi phối trộn dầu gốc cũng như phụ gia phải chú ý các thông số pha chế: nhiệt độ, tốc độ gia nhiệt, tốc độ khuấy, thời gian khuấy để đảm bảo phối trộn mẫu dầu được đồng nhất.

Cách thức kiểm tra, đánh giá

Kiểm tra đánh giá học viên qua:

Giải thích được cách lập công thức pha chế.

Kỹ năng làm thí nghiệm: an toàn, đúng, chính xác...

Thái độ nghiêm túc, ham hiểu biết khi làm thí nghiệm.

Cách trình bày, bảo vệ kết quả thu được.

HOẠT ĐỘNG 3: XÁC ĐỊNH CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM PHA CHẾ ĐƯỢC

Đo độ nhớt động học ở 40⁰C.

Đo độ đông đặc.

Đánh giá nhận xét mẫu dầu nhờn pha chế được.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

1. Đo độ nhớt động học ở 40⁰C

Nguyên tắc: đo thời gian chảy của dầu. Độ nhớt động học của dầu được xác định dựa vào thời gian chảy đo được và hằng số nhớt kế.

Qui trình: chú ý

- + Chuẩn bị đầy đủ dụng cụ thí nghiệm.
- + Chọn nhớt kế phù hợp, nhớt kế phải sạch.
- + Khi đã cho nhớt kế chứa mẫu vào bể ổn định nhiệt thì không được thêm hoặc rút bớt nhớt kế để tránh thay đổi nhiệt độ.
- + Đo thời gian chảy của dầu từ vạch thứ nhất đến vạch thứ hai bằng đồng hồ bấm giây.

Đánh giá: so sánh kết quả đo được với yêu cầu đặt ra.

2. Đo điểm đông đặc

Nguyên tắc: mẫu dầu được đun nóng, sau đó được làm lạnh theo một tốc độ qui định, cứ sau một khoảng nhiệt độ là 3⁰C lại kiểm tra tính linh động của mẫu một lần. Nhiệt độ đông đặc của dầu là nhiệt độ mà tại đó dầu không chảy nữa khi ta nghiêng bình đựng nó.

Qui trình: xem giáo trình học viên. Chú ý:

- + Thời gian lấy mẫu ra quan sát không được quá 3s

+ Khi để ống nghiệm nằm ngang mà mẫu vẫn chảy thì phải tiến hành thí nghiệm lại từ đầu.

Đánh giá: so sánh kết quả đo được với yêu cầu đặt ra.

Cách thức kiểm tra, đánh giá

Kiểm tra đánh giá học viên qua:

Giải thích được cách chọn các chỉ tiêu của một loại dầu nhờn xác định để đo.

Biết cách đánh giá chất lượng dầu nhờn.

Kỹ năng làm thí nghiệm: an toàn, đúng, chính xác...

Thái độ nghiêm túc, ham hiểu biết khi làm thí nghiệm.

Cách trình bày, bảo vệ kết quả thu được.

HOẠT ĐỘNG 4: ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM

Những qui định về chất lượng dầu nhờn.

Những chỉ tiêu cần kiểm tra theo qui định của:

- + Dầu gốc.
- + Phụ gia.
- + Thành phẩm trong bể pha chế.
- + Sản phẩm xuất xưởng.

Cho học viên xem các thông tư, các nghị định hướng dẫn của Bộ khoa học công nghệ, Bộ thương mại và thảo luận.

Giúp học viên hiểu rõ: không như các sản phẩm nhiên liệu như xăng, diesel... hiện nay ở nước ta chưa có TCVN qui định chất lượng dầu nhờn.

Giải thích các tiêu chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn ASTM đã dùng trong giáo trình.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

Học viên làm ví dụ, làm bài tập được giao.

Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ). Nêu quy trình pha chế dầu nhờn và các yêu cầu kỹ thuật?

Câu 2 (3 đ). Các chỉ tiêu đánh giá chất lượng đối với dầu gốc và đối với phụ gia?

Câu 3 (4 đ). Lập công thức pha chế sản phẩm dầu nhờn có các đặc trưng kỹ thuật sau:

- + Độ nhớt động học ở 40⁰C: 68 mm.s² (cSt)
- + Nhiệt độ đông đặc : 30⁰C

Hướng dẫn:

- + Sử dụng hai loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500.
- + Phụ lục 1: Biểu đồ để tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn hai loại dầu nhờn.
- + Phụ lục 2: Đặc tính kỹ thuật của phụ gia HiTEC 623.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ). Nêu quy trình pha chế dầu nhờn và các yêu cầu kỹ thuật?

Đáp án: Hiện nay, do dầu gốc có nhiều loại với cấp độ nhớt khác nhau cũng như các loại phụ gia đều được đóng gói chuyên dùng. Nên tùy vào yêu cầu của từng chủng loại dầu, việc pha chế dầu bôi trơn chỉ bao gồm:

- Lựa chọn dầu gốc thích hợp, thông thường là 2-3 loại có độ nhớt khác nhau cho một đơn pha chế.
- Lựa chọn phụ gia đóng gói và một số phụ gia rời cần thiết theo đơn pha chế của các hãng phụ gia hướng dẫn để đạt được một loại dầu có các tính chất và cấp phẩm chất yêu cầu.
- Việc pha chế chỉ là quá trình khuấy trộn, làm phân tán đồng nhất các loại phụ gia và dầu gốc với nhau.

Để đạt được sự phân tán đồng nhất, quan trọng nhất là chọn được các thông số của quá trình pha chế: nhiệt độ pha chế, thời gian khuấy trộn, tốc độ khuấy.

Tất cả các dây chuyền pha chế hiện nay đều được thiết kế và chế tạo để đảm bảo:

- Cân đong nguyên liệu (dầu gốc và phụ gia) chính xác để đảm bảo dầu thành phẩm có độ nhớt và tỷ lệ phụ gia nằm trong một khoảng sai số cho phép.
- Tăng cường hiệu quả khuấy trộn để thời gian trộn ngắn nhất, gia nhiệt ít nhất (giảm chi phí).
- Hệ thống pha chế phải đảm bảo riêng biệt, không được lẫn khi pha các loại dầu có các phụ gia không tương thích.

- Các thông số của chế độ pha chế được thiết kế và kiểm định trước khi sản xuất hàng loạt cho một loại dầu để đạt được dầu thành phẩm đồng nhất hoàn toàn.
- Khi sản xuất một loại dầu nhờn nào đó phải pha chế thử và kiểm tra trước trong phòng thí nghiệm.
- Các mẻ pha chế đều được kiểm tra những thông số cần thiết để đảm bảo độ đồng nhất.
- Đóng gói thành phẩm vào bao bì, đảm bảo đủ khối lượng hoặc thể tích.
- Đảm bảo an toàn vệ sinh môi trường.

Câu 2 (3 đ). Các chỉ tiêu đánh giá chất lượng đối với dầu gốc và đối với phụ gia?

Đáp án: a. Đối với dầu gốc

Việc kiểm tra tiến hành theo lô sản phẩm, phải kiểm tra được các chỉ tiêu:

- + Độ nhớt.
- + Chỉ số độ nhớt.
- + Nhiệt độ chớp cháy cốc hở.
- + Chỉ số axít.

b. Đối với phụ gia

Việc kiểm tra tiến hành theo lô hàng nhập, phải kiểm tra các chỉ tiêu theo chào hàng của hãng sản xuất để khẳng định lại tỷ lệ pha chế của công thức đã chọn:

- + Độ nhớt.
- + Nhiệt độ chớp cháy.
- + Hàm lượng nguyên tố kim loại

Câu 3 (4 đ). Lập công thức pha chế sản phẩm dầu nhờn có các đặc trưng kỹ thuật sau:

- + Độ nhớt động học ở 40⁰C: 68 mm.s² (cSt)
- + Nhiệt độ đông đặc : 30⁰C

Hướng dẫn:

- + Sử dụng hai loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500.
- + Phụ lục 1: Biểu đồ để tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn hai loại dầu nhờn.
- + Phụ lục 2: Đặc tính kỹ thuật của phụ gia HiTEC 623.

Đáp án: Đơn pha chế: Dầu gốc 150 SPN: 28,8% kl. Dầu gốc 500 SPN: 71,2% kl. Phụ gia HiTEC 623: 0,12% kl (Vì lượng phụ gia qua nhỏ nên ta xem như sai số).

BÀI 4. ISOME HÓA N-HEXAN

Mã bài: HD H5

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG GIẢI MỤC ĐÍCH Ý NGHĨA VÀ CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH ĐỒNG PHÂN HÓA

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Dạy về mục đích của quá trình đồng phân hóa trong công nghiệp lọc hóa dầu, vị trí của tổ hợp này trong nhà máy.

Trình bày cơ sở lý thuyết: cơ chế phản ứng, những chuyển hóa của từng nhóm hydrocacbon trong điều kiện phản ứng.

Trình bày các thể hệ xúc tác cho quá trình đồng phân hóa

Trình bày phương pháp điều chế một loại xúc tác

Giới thiệu một số công nghệ đồng phân hóa

Cách chọn nguyên liệu phù hợp cho quá trình đồng phân hóa và những yêu cầu về thành phần hydrocacbon, các tạp chất...

Ảnh hưởng các thông số vận hành (nhiệt độ, áp suất, tuần hoàn khí hydro, vận tốc thể tích) đến chất lượng sản phẩm thu được.

Chất lượng xăng đồng phân hóa

Giới thiệu sơ lược về quy trình điều chế xúc tác đồng phân

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

Việc trả lời câu hỏi trên bài giảng, trong lúc thảo luận nhóm.

Kết quả bài báo cáo tổng kết.

Kết quả giải bài tập và trả lời câu hỏi trong giáo trình.

Có thể hỏi các câu hỏi cụ thể như sau:

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU SƠ ĐỒ THÍ NGHIỆM ĐỒNG PHÂN HÓA

Hỏi kiểm tra kiến thức cơ bản của sinh viên về quá trình thí nghiệm

Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ khối và so sánh trên sơ đồ thực nghiệm. Nhận biết được các bộ phận của thiết bị trên hình vẽ và trên sơ đồ.

Giảng về chức năng và nguyên lý hoạt động của các bộ phận trong sơ đồ.

Giảng giải cách điều khiển các thông số vận hành trên từng thiết bị cụ thể.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên nắm vững nguyên lý hoạt động và sử dụng thành thạo các thiết bị.

Học viên phải đọc được giá trị thang đo và điều chỉnh đúng theo yêu cầu.

- Các học viên phải phân biệt được các bộ phận và nắm được tính năng

của mỗi loại cũng như tổng thể của sơ đồ.

Học viên biết kiểm tra và xử lý những sự cố trong quá trình vận hành sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá hiểu biết của học viên qua:

Thái độ tiếp thu bài giảng.

Thao tác sử dụng các thiết bị. sử dụng thiết bị an toàn.

Trong suốt thời gian giảng giải, yêu cầu học viên trả lời những vấn đề liên quan.

HOẠT ĐỘNG 3: GIỚI THIỆU NGUYÊN LIỆU, XÚC TÁC VÀ CÁC THÔNG SỐ VẬN HÀNH

Giải thích cách lựa chọn nguyên liệu phù hợp với mục đích của quá trình đồng phân hóa trong thí nghiệm này.

Giới thiệu loại xúc tác được sử dụng cho sơ đồ, nêu một vài đặc trưng cơ bản của xúc tác.

Nêu các thông số vận hành.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên hiểu cơ sở để lựa chọn nguyên liệu.

Các học viên được quan sát hình dạng ngoài và biết những đặc tính cơ bản của loại xúc tác dùng trong thí nghiệm.

Cho học viên biết các thông số vận hành trong thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Yêu cầu học viên giải thích sự lựa chọn nguyên liệu cho thí nghiệm.

Cho học viên trả lời những câu hỏi về loại xúc tác sử dụng và các thông số vận hành của sơ đồ.

HOẠT ĐỘNG 4: TRÌNH BÀY CÁC BƯỚC CHUẨN BỊ TRƯỚC KHI VẬN HÀNH SƠ ĐỒ

Hướng dẫn học viên:

Phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng.

Kiểm tra và khởi động các nguồn cấp khí.

Cách nạp liệu nhờ bơm vi lượng

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên biết được phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng, ý nghĩa của các thao tác.

Các học viên phải biết cách đóng mở bình nén khí an toàn, biết khởi động máy sinh khí hydro.

Học viên phải biết gắn nạp nguyên liệu vào bơm vi lượng và điều chỉnh chính xác vận tốc nạp liệu trên thang đo của máy.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Cho học viên thao tác, giáo viên quan sát và đánh giá.

Hỏi học viên ý nghĩa của một vài thao tác nào đó.

Yêu cầu học viên đọc giá trị trên thang đo của thiết bị.

HOẠT ĐỘNG 5: TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA TRONG ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM

Hướng dẫn học viên trình tự các bước khởi động hệ thống.

Tiến hành phản ứng theo các thông số vận hành đã chọn.

Hướng dẫn học viên cách đóng mở các van và chọn đường dẫn theo đúng các bước trong quy trình thí nghiệm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ:

Phải làm cho từng học viên nắm vững thứ tự các bước khởi động sơ đồ đúng quy trình.

Phải cho học viên thuần thục cách đóng mở các van và kiểm tra đường ống dẫn đúng kỹ thuật.

Học viên biết tiến hành phản ứng đúng theo những thông số đã chọn.

Học viên cần hiểu rõ đường đi của các dòng khí và cách vận hành của các dòng khí ở các chế độ vận hành khác nhau (phản ứng, đốt cốc, hoàn nguyên)

Học viên biết xử lý những sự cố trong quá trình phản ứng, điều chỉnh các thiết bị trong giới hạn an toàn.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

Thao tác khởi động sơ đồ.

Điều chỉnh thông số vận hành đúng.

Thao tác đóng mở các van, thứ tự mở các đường ống dẫn đúng trình tự đảm bảo an toàn.

Trả lời câu hỏi của giáo viên trong suốt quá trình thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG 6: KẾT THÚC PHẢN ỨNG. THU SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH ĐỒNG PHÂN HÓA

Hướng dẫn học viên trình tự các thao tác khi thời gian phản ứng kết thúc.

Phương pháp thu sản phẩm lỏng và sản phẩm khí.

Đọc chính xác giá trị trên các thiết bị đo (đồng hồ đo lưu lượng khí sản phẩm, ...).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm vững và thao tác thuần thục các công đoạn khi thời gian phản ứng kết thúc.

Học viên biết cách thu sản phẩm lỏng, sản phẩm khí đúng kỹ thuật, đảm bảo không thất thoát.

Học viên phải đọc được giá trị trên các thiết bị đo đầu ra.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Trình tự thao tác, Đọc chính xác kết quả của thiết bị đo.

Trả lời câu hỏi của giáo viên:

- 1.Mục đích của quá trình đồng phân hoá?
- 2.Các thể hệ xúc tác cho quá trình đồng phân hóa ?
- 3.Nguyên liệu của quá trình đồng phân hoá?

HOẠT ĐỘNG 7: TÁI SINH XÚC TÁC

Giảng cho học viên cơ chế tạo cốc trong quá trình đồng phân hóa và ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác.

Hướng dẫn học viên các bước tiến hành tái sinh xúc tác.

Gợi ý khía cạnh và mức độ

Dạy về cơ chế tạo cốc trên bề mặt xúc tác trong quá trình phản ứng và ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác.

Học viên phải biết phương pháp tái sinh dùng trong thí nghiệm này và trình tự các bước thực hiện.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Thao tác thực hành trên sơ đồ.

Trả lời câu hỏi của giáo viên.

HOẠT ĐỘNG 8: PHÂN TÍCH SẢN PHẨM BẰNG MÁY SẮC KÝ KHÍ.

ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THU ĐƯỢC.

- Phải làm cho học viên nắm vững nguyên tắc sắc ký khí.
- Học viên cần nắm được thông số vận hành thiết bị sắc ký khí HP 6890 Plus
- Học viên cần nắm được các bước tiến hành khi sử dụng máy sắc ký khí.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Dạy nguyên tắc phân tích bằng máy sắc ký khí.
- Học viên cần nắm các thông số vận hành thiết bị sắc ký khí.

- Học viên hiểu và biết sử dụng phần mềm xử lý kết quả
- Học viên biết đọc và ứng dụng kết quả phân tích. Đánh giá kết quả thu được.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Hỏi học viên về nguyên lý hoạt động máy sắc ký khí.
- Cho học viên thao tác bơm mẫu và phân tích kết quả trên máy.
- Từng học viên ghi nhận kết quả phân tích theo bảng ở Bảng 4.1 (Giáo trình học viên). Nhận xét kết quả thu được.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên làm ví dụ, làm bài tập được giao.
- Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích của quá trình đồng phân hóa?

Câu 2 (4 đ). Ảnh hưởng của sự tạo cốc? Vì sao phải đốt cốc sau thí nghiệm? Giải thích ý nghĩa các bước trong quá trình đốt cốc?

Câu 3 (4 đ). Tính thể tích nguyên liệu (phân đoạn C₅-C₆) cần cho thí nghiệm đồng phân hóa nếu các thông số vận hành của sơ đồ thí nghiệm như sau: khối lượng xúc tác Pt.Al₂O₃ là 2 g, tốc độ nạp liệu 1,2 h⁻¹, tỷ trọng khối của xúc tác (compacted bulk density) là 600 kg.m³. Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 2h.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích của quá trình đồng phân hóa?

Đáp án: Công nghệ đồng phân hoá nhằm chuyển hoá các parafin mạch thẳng của phân đoạn xăng nhẹ thành các parafin mạch nhánh (các *iso*-parafin) để nâng cao trị số octan của xăng, đồng thời cũng cho phép thu các *iso*-parafin riêng biệt như isopentan làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp cao su isopren là nguyên liệu tốt cho quá trình alkyl hoá hoặc tổng hợp MTBE.

Câu 2 (4 đ). Ảnh hưởng của sự tạo cốc? Vì sao phải đốt cốc sau thí nghiệm? Giải thích ý nghĩa các bước trong quá trình đốt cốc?

Đáp án: Cốc tạo ra trong quá trình phản ứng sẽ phủ lên bề mặt xúc tác, che mất các tâm hoạt động, kết quả là hoạt tính của xúc tác sẽ giảm. Vì thế sau thí

thí nghiệm phải đốt cốc, hoàn nguyên xúc tác bằng khí Hydro để trả lại hoạt tính gần như ban đầu cho xúc tác.

Ý nghĩa các bước trong quá trình đốt cốc:

- Cài đặt nhiệt độ 400°C: cốc tạo ra trên bề mặt xúc tác chỉ bị đốt cháy hoàn toàn ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ phản ứng (280°C), phản ứng đốt cốc xảy ra chậm và chỉ một phần lượng cốc bị đốt cháy, vì thế phải nâng nhiệt độ lên 400°C.

- Thổi khí Nitơ trong vòng 5 phút: nhằm đuổi hết khí Hydro trong hệ thống sau khi phản ứng kết thúc tránh hiện tượng cháy nổ khi dùng dòng không khí để đốt cốc.

- Ngưng cấp khí trơ, cấp không khí: thực hiện đốt cốc nhờ oxy trong không khí.

- Tiến hành đốt cốc trong thời gian 1h: Với nguyên liệu và loại xúc tác cụ thể trong thí nghiệm này đây là thời gian tối ưu, đảm bảo lượng cốc được đốt cháy hoàn toàn, sau quá trình hoàn nguyên thì hoạt tính xúc tác sẽ trở lại gần như ban đầu.

Câu 3 (4 đ). Tính thể tích nguyên liệu (phân đoạn C₅-C₆) cần cho thí nghiệm đồng phân hóa nếu các thông số vận hành của sơ đồ thí nghiệm như sau: khối lượng xúc tác Pt.Al₂O₃ là 2 g, tốc độ nạp liệu 1,2 h⁻¹, tỷ trọng khối của xúc tác (compacted bulk density) là 600 kg.m³. Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 2h.

Đáp án: Tốc độ nạp liệu là tỷ lệ của thể tích nguyên liệu trên một 1 m³ xúc tác trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} \Rightarrow V_{xt} = \frac{VVH \cdot V_{xt} \cdot t}{1}$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h⁻¹). V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m³). V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m³). t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác:

$$V_{xt} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,002}{600} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3\text{)}$$

Thể tích nguyên liệu cần cho phản ứng là: V_{nl} = 1,2 · 3,3 · 10⁻⁶ · 2 = 7,9 · 10⁻⁶ (m³) hoặc 8 ml.

BÀI 5. ALKYL HÓA ISOBUTAN

Mã bài: HD H5

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ MỤC ĐÍCH, Ý NGHĨA, VAI TRÒ QUÁ TRÌNH, BẢN CHẤT HÓA HỌC & CƠ CHẾ PHẢN ỨNG, THIẾT BỊ, PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ SẢN PHẨM THU ĐƯỢC

Sơ đồ phản ứng, cách lắp đặt sơ đồ thí nghiệm

Kiểm tra bình khí butane và butylen

Chọn và điều chế xúc tác

Bản chất hóa học và cơ chế phản ứng

Phương pháp kiểm tra chất lượng sản phẩm sau khi làm sạch

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Giảng về mục đích, ý nghĩa của quá trình alkyl hóa trong công nghiệp lọc dầu, vị trí của tổ hợp này trong nhà máy lọc dầu.
- Bản chất hóa học và cơ chế phản ứng
- Các thể hệ xúc tác của quá trình, ưu nhược điểm của từng loại
- Công nghệ alkyl hóa trong công nghiệp, thiết bị alkyl hóa trong phòng thí nghiệm lọc-hóa dầu, Các thông số vận hành
- Chất lượng sản phẩm xăng alkylat, phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm trong phòng thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Trình bày chỉ số octane (RON & MON) của các cấu tử chính trong xăng alkylat ?
- Các thông số vận hành của quá trình ?
- Tại sao phải kiểm tra bình khí butan, butylen trước khi tiến hành thí nghiệm?

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU THIẾT BỊ ALKYL HÓA ISO BUTANE, ĐẶC ĐIỂM VÀ CÁCH SỬ DỤNG THIẾT BỊ ALKYL HÓA TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

- Giới thiệu, sau đó tổ chức thảo luận về sơ đồ công nghệ alkyl hóa trong công nghiệp, sơ đồ thí nghiệm.
- Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ thực tế và nhận biết được các bộ phận của thiết bị, giúp các học viên mô tả hoạt động của quá trình.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về công nghệ alkyl hóa trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm.
- Các học viên phải biết cách thao tác lắp ráp sơ đồ, kiểm tra an toàn các bình khí, cách thức tiến hành thí nghiệm trên sơ đồ.
- Các học viên phải biết phương pháp phân tích, đánh giá sản phẩm alkylat thu được.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên nhận xét về từng bộ phận.
- Cho học viên mô tả cách thức tiến hành thí nghiệm trên sơ đồ.

HOẠT ĐỘNG 3: THỰC HÀNH ALKYL HÓA ISOBUTAN, PHÂN TÍCH CÁC SẢN PHẨM THU ĐƯỢC.

Tổ chức thành nhóm 5 sinh viên và cho thực hành alkyl hóa iso butan theo hướng dẫn trong giáo trình giành cho học viên cũng như phân tích các sản phẩm thu được.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm.
- Học viên phải biết cách thao tác chính xác các thiết bị, vật dụng trong suốt quá trình xử lý.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho điểm học viên cách thức lắp ráp sơ đồ thí nghiệm
- Cho điểm học viên cách thức kiểm tra các bình khí trước khi tiến hành thí nghiệm.
- Cho điểm học viên dựa trên kết quả thí nghiệm thu được.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên trả lời các câu hỏi về lý thuyết thực hành.
- Điểm từ phần thực hành.

Cần chú ý đến trong số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (1 đ). Mục đích của quá trình ankylation trong nhà máy lọc dầu?

Câu 2 (3 đ). Thông số vận hành của quá trình đối với hai loại xúc tác phổ biến H_2SO_4 và HF?

Câu 3 (2 đ) Tại sao lượng isobutan phải dùng nhiều hơn gấp nhiều lần lượng butylen trong phản ứng anky hóa?

Câu 4 (4 đ). Xác định khối lượng isobutan hòa tan trong 2,5 lít axit sunfuric (đậm đặc 99,5%) ở điều kiện khuấy trộn lý tưởng. 0°C. Tỷ trọng axit là 1,84 kg.l

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (1 đ). Mục đích của quá trình anky hóa trong nhà máy lọc dầu?

Đáp án: Nhằm sản xuất ankylate cấu tử pha xăng có chỉ số RON cao, ngoài ra còn thu nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ và hóa dầu

Câu 2 (3 đ). Thông số vận hành của quá trình đối với hai loại xúc tác phổ biến H₂SO₄ và HF?

Đáp án: Các thông số vận hành:

+ Xúc tác axit sunfuric:

Nhiệt độ: 0-10°C

Áp suất: 1 -3 atm

Tỷ lệ axit. Hydrocacbon: 1-1,5

Tỷ lệ isobutan.butylen: 5.1 8.1

Thời gian lưu: 10-60 phút

+ Xúc tác axit HF:

Nhiệt độ: < 45°C

Áp suất: 10-14 atm

Tỷ lệ axit. Hydrocacbon: 1-4

Tỷ lệ isobutan.butylen: 10.1 15.1

Thời gian lưu: 20 -40 giây

Câu 3 (2 đ) Tại sao lượng isobutan phải dùng nhiều hơn gấp nhiều lần lượng butylen trong phản ứng anky hóa?

Đáp án: Nhằm hạn chế phản ứng polyme hóa butylen không mong muốn.

Câu 4 (4 đ). Xác định khối lượng isobutan hòa tan trong 2,5 lít axit sunfuric (đậm đặc 99,5%) ở điều kiện khuấy trộn lý tưởng. 0°C. Tỷ trọng axit là 1,84 kg.l

Đáp án: Lượng iso butan hòa tan trong axit H₂SO₄ ở điều kiện trên là: 0,1 % khối lượng.

Khối lượng axit sử dụng:

$$m = V \times d$$

d: tỷ trọng axit = 1,84

do vậy: $m = 2,5 \times 1,84 = 4,6 \text{ kg}$

Lượng iso butan hòa tan trong axit H₂SO₄: $m_{iC_4} = (0,1 \times 4,6 \times 1000) / 100 = 4,6$

BÀI 6. LÀM SẠCH LƯU HUỖNH TỪ DẦU DIESEL

Mã bài: HD H6

Việc thực hành xử lý lưu huỳnh cho dầu diesel được thực hiện trên sơ đồ hydroprocessing theo qui trình hết sức nghiêm ngặt về mặt an toàn. Đòi hỏi các kĩ thuật viên phải thao tác chính xác, tuân thủ nghiêm ngặt các qui định về an toàn, phòng chống cháy nổ. Các thông số vận hành phải được ghi chép cẩn thận để phục vụ cho quá trình kiểm soát hoạt động, tính toán, xử lý kết quả sau này

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ Ý NGHĨA CỦA VIỆC XỬ LÝ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL, THIẾT BỊ XỬ LÝ VÀ ĐÁNH GIÁ SẢN PHẨM.

- Lựa chọn dầu diesel cần làm sạch
- Chọn thiết bị làm sạch
- Phương pháp điều chế xúc tác xử lý lưu huỳnh
- Kiểm tra các nguồn khí, cách thức kiểm tra độ kín của pilot
- Phương pháp vận hành theo sơ đồ pilot
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm sau khi làm sạch

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững ý nghĩa của việc xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel, bản chất hóa học cũng như cơ chế phản ứng.
- Phải làm cho học viên nắm công nghệ, xúc tác xử lý
- Phải làm cho học viên nắm vững phương pháp đánh giá nguyên liệu và sản phẩm sau khi xử lý.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi, cụ thể như:

- Giới hạn cho phép của hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel hiện nay và sắp đến ở Việt nam và trên thế giới là bao nhiêu?
- Tại sao phải ghi chép cẩn thận nhật ký thí nghiệm trong suốt quá trình vận hành thiết bị?
- Tại sao phải kiểm tra bình khí hydro, độ kín, độ an toàn của thiết bị trước khi vận hành?

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU THIẾT BỊ DÙNG ĐỂ XỬ LÝ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL

■ Tổ chức thảo luận về sơ đồ công nghệ của thiết bị xử lý cũng như nguyên tắc hoạt động từng bộ phận cũng như tổng thể.

■ Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ thực tế và nhận biết được các bộ phận của thiết bị.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

■ Phải làm cho học viên nắm vững về công nghệ xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm.

■ Các học viên phải phân biệt được các bộ phận và nắm được tính năng của mỗi loại cũng như tổng thể của sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

■ Cho học viên nhận xét về từng bộ phận.

■ Cho học viên xác định tính năng của các bộ phận trên sơ đồ xử lý.

HOẠT ĐỘNG 3: THẢO LUẬN ĐẶC ĐIỂM VÀ CÁCH SỬ DỤNG THIẾT BỊ XỬ LÝ LƯU HUỖNH BẰNG HYDRO.

■ Tổ chức thảo luận về đặc điểm của từng bộ phận của thiết bị.

■ Hướng dẫn học viên cách sử dụng, điều khiển hoạt động các bộ phận.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

■ Phải làm cho học viên nắm vững đặc điểm chính của thiết bị xử lý

■ Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thực hành.

■ Các học viên phải biết cách vận hành sơ đồ pilot.

Cách thức kiểm tra đánh giá

■ Cho học viên đọc xác định các số đo thể hiện trên các thiết bị đo lường.

■ Cho học viên phân biệt mức giới hạn của mỗi bộ phận cũng như của sơ đồ

■ Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm., Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

HOẠT ĐỘNG 4: THỰC HÀNH XỬ LÝ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL

■ Tổ chức thành nhóm 5 – 10 sinh viên và cho thực hành xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel theo hướng dẫn trong giáo trình giành cho sinh viên.

■ Hướng dẫn học viên ghi nhận kết quả đúng và chính xác trong nhật kí thí vận hành thiết bị pilot

Gợi ý các khía cạnh và mức độ:

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel.
- Học viên phải biết cách thao tác chính xác các thiết bị, vật dụng trong suốt quá trình xử lý.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của mỗi số đo thể hiện trên các bộ phận của thiết bị xử lý lưu huỳnh. Nhận biết được các yếu tố ảnh hưởng đến số đo này.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của việc ghi chép nhật kí vận hành trong suốt quá trình thí nghiệm

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc và nhận xét về các thông số của thiết bị
- Cho học viên đọc và ghi chép các thông số vào nhật kí vận hành
- Cho học viên tính toán kết quả và cho điểm.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên trả lời các câu hỏi về lý thuyết thực hành.
- Điểm từ phần thực hành.

Cần chú ý đến trong số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Nêu các nguyên liệu dùng cho quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro?

Câu 2 (2 đ). Mục đích các công đoạn sản xuất xúc tác cho quá trình xử lý lưu huỳnh?

Câu 3 (2 đ). Tại sao phải kiểm tra bình khí hydro, độ kín, độ an toàn của thiết bị trước khi vận hành?

Câu 4 (4 đ). Xác định lượng khí hydro còn dư sau phản ứng khử lưu huỳnh. Thời gian phản ứng 8 giờ, hàm lượng hydro trong khí sau phản ứng là 87,29 % mol và lượng khí đo được sau phản ứng 14,53 ft³.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Nêu các nguyên liệu dùng cho quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro?

Đáp án: Nguyên liệu cho quá trình xử lý lưu huỳnh cũng như các hợp chất nitơ... trong công nghiệp thường là:

- + Phân đoạn dầu DO từ chưng cất khí quyển
- + LCO (Light Cycle Oil) từ quá trình cracking xúc tác
- + Phân đoạn DO từ quá trình cracking nhiệt...

Câu 2 (2 đ). Mục đích các công đoạn sản xuất xúc tác cho quá trình xử lý lưu huỳnh?

Đáp án: Mục đích của các công đoạn của quá trình sản xuất xúc tác như sau:

- + Nghiền: Ảnh hưởng đến cấu trúc lỗ xốp, diện tích bề mặt xúc tác ...
- + Tạo hình: Ảnh hưởng đến việc tiếp xúc, độ giảm áp của lớp xúc tác..
- + Sấy sơ bộ: Tránh hiện tượng kết dính các hạt xúc tác sau khi tạo hình
- + Nung: Loại nước trong xúc tác, tạo hoạt tính cho chất mang
- + Tẩm: Tẩm muối các kim loại cần thiết lên chất mang
- + Sấy: Loại nước trong xúc tác
- + Nung: Loại hoàn nước, tạo ổn định cho xúc tác.

Câu 3 (2 đ). Tại sao phải kiểm tra bình khí hydro, độ kín, độ an toàn của thiết bị trước khi vận hành?

Đáp án: Thiết bị dùng để làm sạch lưu huỳnh trong dầu diesel còn có tên gọi là thiết bị hydroprocessing. Đặc điểm chính của thiết bị này là phải có tính an toàn cao khi thao tác ở áp suất, nhiệt độ cao và khí hydro rất dễ rò rỉ, gây cháy nổ.

Câu 4 (4 đ). Xác định lượng khí hydro còn dư sau phản ứng khử lưu huỳnh. Thời gian phản ứng 8 giờ, hàm lượng hydro trong khí sau phản ứng là 87,29 % mol và lượng khí đo được sau phản ứng 14,53 ft³.

Đáp án: Thể tích hydro dư sau phản ứng

$$V_i = \frac{N_i \cdot V_t}{100}$$

trong đó:

V_i = thể tích chất i trong sản phẩm khí (ml)

N_i = phần trăm mol của các chất trong sản phẩm khí (%mol)

Do đó:

$$V_{\text{hydro}} = (87,29 \times 14,53 \times 28,317) \cdot 100 = 359,151 \text{ lít}$$

BÀI 7. THÍ NGHIỆM TỔNG HỢP REFORMING

Mã bài: HD H7

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG GIẢI NHỮNG HIỂU BIẾT CƠ BẢN VỀ QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC.

- Giảng về mục đích của quá trình reforming trong công nghiệp Lọc hóa dầu, vị trí của tổ hợp này trong nhà máy.
- Trình bày cơ sở lý thuyết: cơ chế phản ứng, những chuyển hóa của từng nhóm hydrocacbon trong điều kiện reforming.
- Cách chọn nguyên liệu phù hợp mục đích của quá trình và những yêu cầu về thành phần hydrocacbon, các tạp chất...
- Nêu các thể hệ xúc tác đã và đang được áp dụng cho Công nghệ reforming.
- Phương pháp điều chế loại xúc tác lưỡng chức Pt.Al₂O₃.
- Ảnh hưởng các thông số vận hành (nhiệt độ, áp suất, tuần hoàn khí hydro, vận tốc thể tích) đến chất lượng sản phẩm thu được.
- Chất lượng xăng reforming (reformat).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được những kiến thức cơ bản nhất về quá trình reforming.
- Học viên phải hiểu và phân tích đúng ảnh hưởng các thông số vận hành đến chất lượng sản phẩm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Việc trả lời câu hỏi trên bài giảng, trong lúc thảo luận nhóm.
- Kết quả bài báo cáo tổng kết.
- Kết quả giải bài tập và trả lời câu hỏi trong giáo trình.

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU SƠ ĐỒ THÍ NGHIỆM REFORMING XÚC TÁC

- Giảng cho học viên cách thiết lập mô hình thí nghiệm reforming trên cơ sở lý thuyết của quá trình.
- Giảng về chức năng và nguyên lý hoạt động của các bộ phận trong sơ đồ.
- Giảng giải cách điều khiển các thông số vận hành trên từng thiết bị cụ thể.

Gợi ý các khía cạnh và mức đ:

- Phải cho học viên nắm vững nguyên lý hoạt động và sử dụng thành thạo các thiết bị.
- Học viên phải đọc được giá trị thang đo và điều chỉnh đúng theo yêu cầu.
- Học viên biết kiểm tra và xử lý những sự cố trong quá trình vận hành sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá hiểu biết của học viên qua:

- Thái độ tiếp thu bài giảng.
- Thao tác sử dụng các thiết bị.
- Trả lời các câu hỏi

HOẠT ĐỘNG 3: GIỚI THIỆU VỀ NGUYÊN LIỆU, XÚC TÁC VÀ CÁC THÔNG SỐ VẬN HÀNH

- Giải thích cách lựa chọn nguyên liệu phù hợp với mục đích của quá trình reforming xúc tác trong thí nghiệm này.
- Giới thiệu loại xúc tác được sử dụng cho sơ đồ, nêu một vài đặc trưng cơ bản của xúc tác.
- Nêu các thông số vận hành.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải cho học viên hiểu cơ sở để lựa chọn nguyên liệu.
- Các học viên được quan sát hình dạng ngoài và biết những đặc tính cơ bản của loại xúc tác dùng trong thí nghiệm.
- Cho học viên biết các thông số vận hành trong thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Yêu cầu học viên giải thích sự lựa chọn nguyên liệu cho thí nghiệm.
- Cho học viên trả lời những câu hỏi về loại xúc tác sử dụng và các thông số vận hành của sơ đồ reforming.

HOẠT ĐỘNG 4: CÁC BƯỚC CHUẨN BỊ TRƯỚC KHI VẬN HÀNH SƠ ĐỒ

Hướng dẫn học viên:

- Phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng.
- Kiểm tra và khởi động các nguồn cấp khí.
- Cách nạp liệu nhờ bơm cao áp.
- Kiểm tra độ kín của hệ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên biết được phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng, ý nghĩa của các thao tác.

Các học viên phải biết cách đóng mở bình nén khí an toàn, biết khởi động máy sinh khí hydro.

Học viên phải biết gắn bình chứa nguyên liệu vào bơm cao áp và điều chỉnh chính xác vận tốc nạp liệu trên thang đo của máy.

Học viên hiểu nguyên tắc kiểm tra độ kín của hệ và tự thao tác đúng kỹ thuật.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Cho học viên thao tác, giáo viên quan sát và đánh giá.

Hỏi học viên ý nghĩa của một vài thao tác nào đó.

Yêu cầu học viên đọc giá trị trên thang đo của thiết bị.

HOẠT ĐỘNG 5: TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG REFORMING TRONG ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM

Hướng dẫn học viên trình tự các bước khởi động hệ thống.

Tiến hành phản ứng theo các thông số vận hành đã chọn.

Hướng dẫn học viên cách đóng mở các van và chọn đường dẫn theo đúng các bước trong quy trình thí nghiệm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho từng học viên nắm vững thứ tự các bước khởi động sơ đồ đúng quy trình.

Phải cho học viên thuần thục cách đóng mở các van và kiểm tra đường ống dẫn đúng kỹ thuật.

Học viên biết tiến hành phản ứng đúng theo những thông số đã chọn.

Học viên biết điều chỉnh các thiết bị trong giới hạn an toàn.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

Thao tác khởi động sơ đồ.

Điều chỉnh thông số vận hành đúng.

Thao tác đóng mở các van, kiểm tra đường ống dẫn đúng kỹ thuật.

Trả lời câu hỏi của giáo viên trong suốt quá trình thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG 6: KẾT THÚC PHẢN ỨNG. THU SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING.

Hướng dẫn học viên trình tự các thao tác khi thời gian phản ứng kết thúc.

Phương pháp thu sản phẩm lỏng và sản phẩm khí.

Đọc chính xác giá trị trên các thiết bị đo (áp suất của các cyclon, đồng hồ đo lưu lượng khí sản phẩm, dung tích chứa reformat).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm vững và thao tác thuần thục các công đoạn khi thời gian phản ứng kết thúc.

Học viên biết cách thu sản phẩm lỏng, sản phẩm khí đúng kỹ thuật, đảm bảo không thất thoát.

Học viên phải đọc được giá trị trên các thiết bị đo đầu ra.

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Trình tự thao tác.

Đọc chính xác kết quả của thiết bị đo.

Trả lời câu hỏi của giáo viên.

HOẠT ĐỘNG 7: TÁI SINH XÚC TÁC

Giảng cho học viên cơ chế tạo cốc trong quá trình reforming và ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác.

Hướng dẫn học viên các bước tiến hành tái sinh xúc tác.

Gợi ý khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên hiểu cơ chế tạo cốc trên bề mặt xúc tác trong quá trình reforming và ảnh hưởng của nó đến hoạt tính xúc tác.

Học viên phải biết phương pháp tái sinh dùng trong thí nghiệm này và trình tự các bước thực hiện.

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Thao tác thực hành trên sơ đồ.

Trả lời câu hỏi của giáo viên:

1. Sự cần thiết của quá trình reforming xúc tác trong sản xuất xăng ?
2. Nguyên lý quá trình reforming xúc tác ?
3. Đặc trưng xúc tác reforming ?

HOẠT ĐỘNG 8: PHÂN TÍCH SẢN PHẨM BẰNG MÁY SẮC KÝ KHÍ.

ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THU ĐƯỢC.

Phải làm cho học viên nắm vững nguyên tắc sắc ký khí.

Học viên cần nắm được thông số vận hành thiết bị sắc ký khí HP 6890

Plus

Học viên cần nắm được các bước tiến hành khi sử dụng máy sắc ký khí.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm được phương pháp phân tích bằng máy sắc ký khí.

Học viên phải nắm các thông số vận hành thiết bị sắc ký khí HP 6890 Plus

Học viên phải thuần sử dụng thuần thực phần mềm tính toán kết quả

Học viên phải đọc chính xác và biết đánh giá kết quả thu được.

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Hỏi học viên về nguyên lý hoạt động máy sắc ký khí.

Cho học viên thao tác trên máy.

Từng học viên lên ghi và đánh giá kết quả phân tích.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

Học viên làm ví dụ, làm bài tập được giao.

Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ) Sự cần thiết của quá trình reforming xúc tác trong sản xuất xăng ?

Câu 2 (2 đ) Đặc trưng xúc tác reforming ?

Câu 3 (1 đ) Có thể thay thế dòng khí Nitơ bằng khí Hydro hay Oxy trong quá trình kiểm tra độ kín của hệ được không? Giải thích.

Câu 4 (4 đ). Sau 1 h tiến hành thí nghiệm reforming xúc tác, người sử dụng 12 ml phân đoạn 80-180⁰C. Lò phản ứng là một ống thép hình trụ có đường kính ngoài 20mm và dày 2mm. Lớp xúc tác chứa Pt-Re.Al₂O₃ (ρ=750 kg.m³) cao 30 cm. Tính vận tốc nạp liệu của thí nghiệm trên và nhận xét kết quả thu được.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ) Sự cần thiết của quá trình reforming xúc tác trong sản xuất xăng ?

Đáp án: Định nghĩa: Reforming xúc tác là quá trình lọc dầu nhằm chuyển hóa phân đoạn naphta nặng được chưng cất trực tiếp từ dầu thô hoặc từ một số quá trình chế biến thứ cấp khác như FCC, hidrocracking, visbreaking, có chỉ số octan thấp (RON =30-50) thành hợp phần cơ sở của xăng thương phẩm có chỉ số octan cao (RON =95-104).

Bản chất hóa học: quá trình chuyển hóa các n-parafin và naphten có mặt trong phân đoạn thành các hydrocacbon thơm. Chính các hydrocacbon thơm với chỉ số octan rất cao đã làm cho xăng reforming có chỉ số octan cao đứng hàng đầu trong số các xăng thành phần.

Thành phần xăng thông dụng hiện nay trên thế giới:

Xăng cracking xúc tác (mà chủ yếu là xăng FCC):	35% t.t
Xăng reforming xúc tác	: 30% t.t
Xăng alkyl hóa	: 20% t.t
Xăng isomer hóa	: 15% t.t

Câu 2 (2 đ) Đặc trưng xúc tác reforming ?

Đáp án:

- Xúc tác reforming: xúc tác lưỡng chức năng

Chức năng hydro – dehydro hóa được thực hiện bởi các kim loại ở dạng phân tán.

Chức năng axit nhằm sắp xếp lại các mạch cacbon (đồng phân hóa, đóng vòng..) được thực hiện bởi oxyt nhôm có bề mặt riêng lớn và được Clo hóa để điều chỉnh lực axit thích hợp.

- Chức năng kim loại đóng vai trò chính, giúp hình thành các hợp chất hydrocacbon không no và hydro hoá các naphten.

Câu 3 (1 đ) Có thể thay thế dòng khí Nitơ bằng khí Hydro hay Oxy trong quá trình kiểm tra độ kín của hệ được không? Giải thích.

Đáp án:

- Không thể thay thế được
- Do nếu thay dòng khí bằng khí hydro hay oxy trong quá trình kiểm tra độ kín của hệ thì không an toàn: do hệ chưa biết có kín hay không. Trong trường hợp nếu hệ đó hở thì hydro hay oxy có thể gây ra cháy nổ khi bị rò rỉ.

Câu 4 (4 đ). Sau 1 h tiến hành thí nghiệm reforming xúc tác, người sử dụng 12 ml phân đoạn 80-180⁰C. Lò phản ứng là một ống thép hình trụ có đường kính ngoài 20mm và dày 2mm. Lớp xúc tác chứa Pt-Re.Al₂O₃ (ρ=750 kg.m³) cao 30 cm. Tính vận tốc nạp liệu của thí nghiệm trên và nhận xét kết quả thu được.

Đáp án: Tốc độ nạp liệu (tốc độ thể tích) được xác định bằng tỷ số giữa thể tích nguyên liệu và thể tích xúc tác sử dụng trong thiết bị phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} \quad (1)$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h^{-1}).

V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m^3).

V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m^3).

t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác trong lò phản ứng:

$$V_{xt} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h + \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$$

Ở đây, D – đường kính ngoài của lò phản ứng (m).

d – đường kính trong của lò phản ứng (m).

σ – độ dày của thành lò phản ứng (m).

h – chiều cao lớp xúc tác (m).

Theo điều kiện bài toán, thể tích lớp xúc tác là:

$$V_{xt} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h + \frac{\pi d^2}{4} \cdot h = 3,14 \cdot \frac{(0,02)^2}{4} \cdot 0,03 + 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot h \quad (m^3)$$

Từ (1), tốc độ nạp liệu đã tiến hành trong thí nghiệm là:

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 1,58 \quad h^{-1}$$

Theo lý thuyết vận tốc nạp liệu tối ưu cho phép thu sản phẩm lỏng cao nhất với chỉ số octane mong muốn nằm trong khoảng $1,5 \text{ h}^{-1}$. Giảm tốc độ thể tích sẽ dẫn đến giảm hiệu suất xăng, tăng lượng sản phẩm khí và tăng tốc độ tạo cốc. Khi hoạt động không được phép giảm tốc độ thể tích thấp hơn $\frac{1}{2}$ so với thiết kế hay nhỏ hơn $0,75 \text{ h}^{-1}$. Thí nghiệm trên đã tiến hành với $VVH = 1,58 \text{ h}^{-1} > 0,75 \text{ h}^{-1}$, như vậy đảm bảo yêu cầu.

CÁC TÀI LIỆU ĐI KÈM CHO BÀI THỰC HÀNH

1. Sơ đồ quan hệ theo trình tự học nghề

Bảng 1.1: Tính chất cơ bản của dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng

Tính chất cơ bản của dầu thô	Dầu Bạch Hổ	Dầu Đại Hùng
Tỷ trọng, °API	40,20	30,25
Khối lượng riêng ở 15°C, g.ml	0,8236	0,8742
Điểm chảy, °C	+36	+22
Hằng số đặc trưng K_{UOP}	12,39	12,01
Độ nhớt ở		
50°C, cSt	5,29	6,89
70°C, cSt	3,43	4,51
Phân tử lượng, đvC	240	259
Hàm lượng parafin rắn, % kl	27	15
Hàm lượng lưu huỳnh, % kl	0,04	0,09
Hàm lượng nitơ, % kl	0,03	0,05
Hàm lượng cacbon, % kl	86,19	86,90
Hàm lượng hydro, % kl	13,73	12,80
Chỉ số axit, mg KOH.g	0,037	0,62
Chỉ số COK Conradson, %kl	0,82	3,83
Hàm lượng nhựa, % kl	1,88	7,4
Hàm lượng asphalten, % kl	0,50	2,56
Hàm lượng niken, ppm	1	5
Hàm lượng vanadi, ppm	<1	<1
Thành phần chưng cất ASTM D2892 đến:		
200°C, % kl	20,11	14,58
350°C, % kl	49,19	45,32
500°C, % kl	78,25	74,42

Nguồn: Hội nghị Khoa học Công nghệ 2000 “Ngành dầu khí trước thềm thế kỷ 21”

Bảng 1.2: Bảng ghi kết quả chưng cất mẫu

Khối lượng dầu thô: $M = \dots\dots\dots$ g

Tỷ trọng dầu thô: $d_4^{15} = \dots\dots\dots$

Thể tích dầu thô: $V = \dots\dots\dots$ ml

STT	Nhiệt độ °C	Khối lượng, g	%Khối lượng	%Klượng Cộn độn	Tỷ trọng ở 15°C	%Thể tích	%T. tích cộn độn
1	$C_1 - C_4$						
2	$C_5 - 70$						
3	80						
4	90						
...	...						
...	...						
...	>360						
	Thu hồi						
	Dính						
	ướt						
	Mất mát						

Bảng 4.1: KẾT QUẢ ĐỒNG PHẦN HÓA

Nguyên liệu:		Ngày:	
Xúc tác		Nhóm thí nghiệm:	
1. Thông số thí nghiệm:			
Nhiệt độ phản ứng(°C)			
Vận tốc nạp liệu(h ⁻¹):			
Tỷ lệ mol H ₂ .NL:			

2. Các đại lượng theo thời gian phản ứng:

	Sau 30 ph	Sau 60 ph
Thể tích nguyên liệu(ml):		
Tổng lưu lượng khí		

3. Kết quả thí nghiệm:

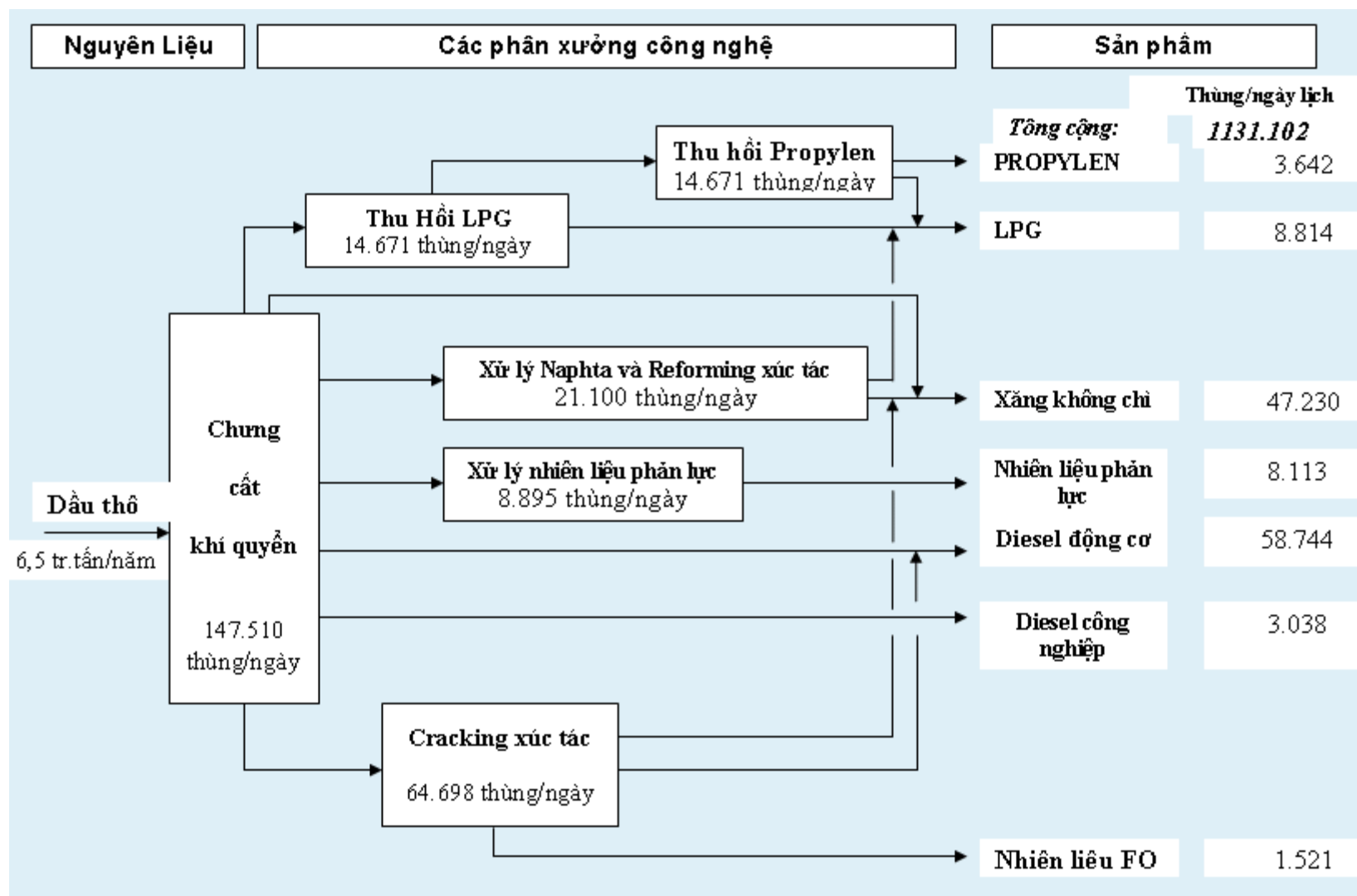
Thành phần,% tl	Nguyên liệu	Sản phẩm 30ph	Sản phẩm 60ph
C1			
C2			
C3			
iC4			
nC4			
iC5			
nC5			
22DMC4			
CyC5			
23DMC4			
nC6			
22DMC5			
Benzen			
iC4.(nC4+iC4)			
iC5. (nC5+iC5)			
iC6. (nC6+iC6)			
22DMC4. (nC6+iC6)			
23DMC4. (nC6+iC6)			
RON			
d15			

Bảng 7.1: THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT NGUYÊN LIỆU
REFORMING

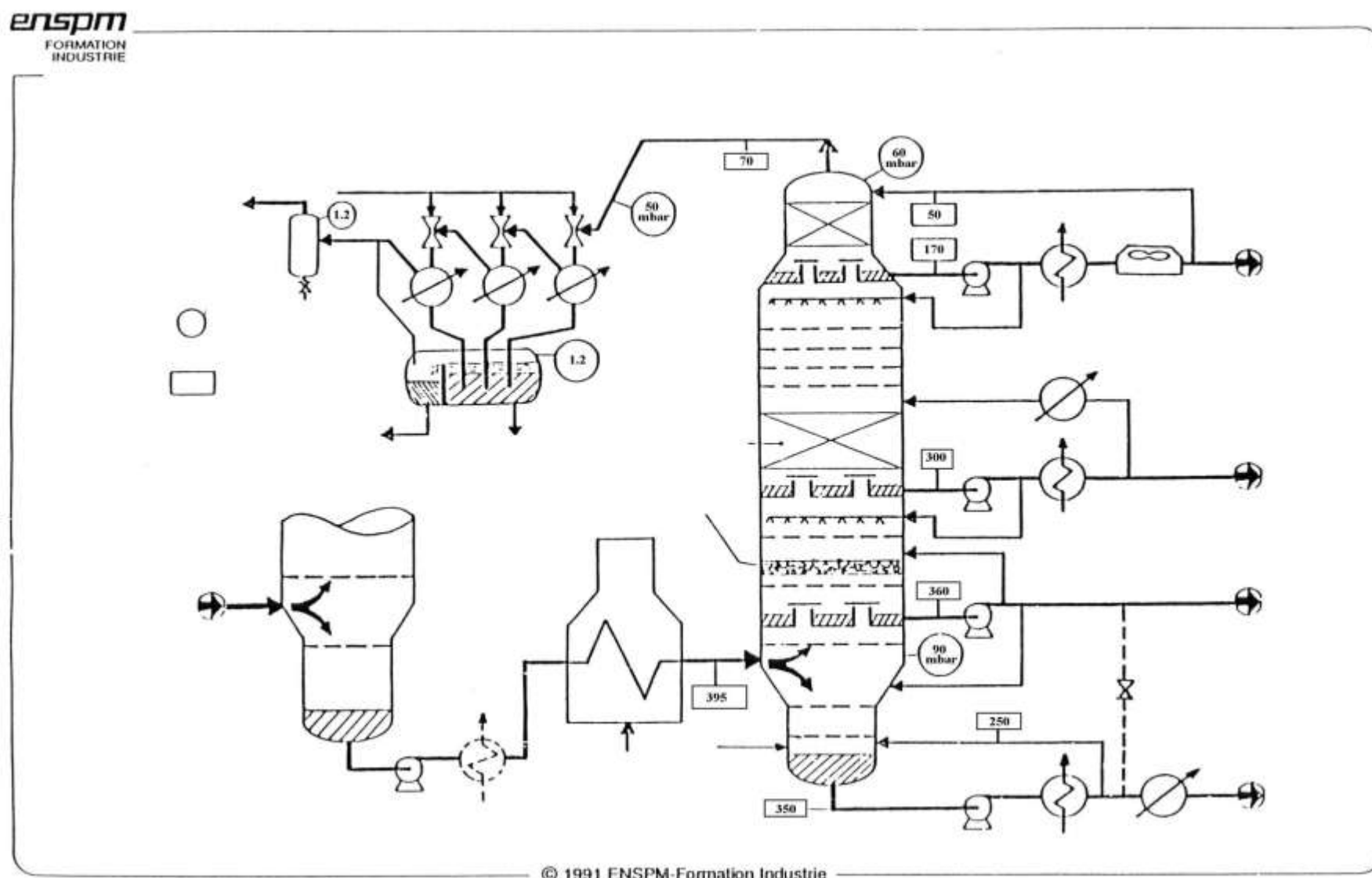
Thành phần và tính chất nguyên liệu					
Thành phần .Tính chất	n-paraffin	Iso-paraffin	Naphthene	Aromatic	Tổng
C ₆					
C ₇					
C ₈					
C ₉					
C ₁₀					

C_{11+}					
<i>Tổng, % tl</i>					
N + 2A					
Tỉ trọng					
KLPT _{trung bình}					
RON					

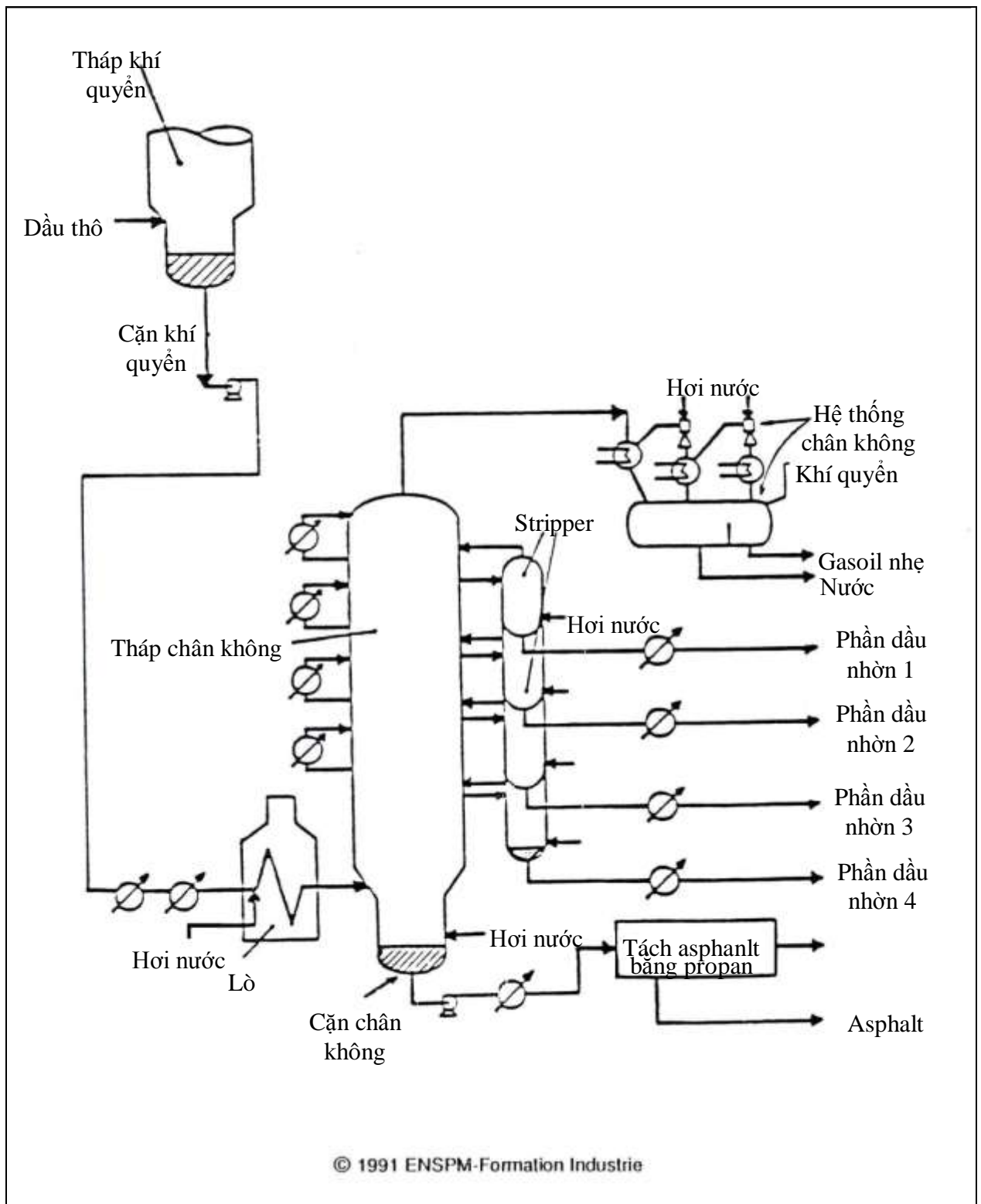
Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ nhà máy lọc dầu số 1



Hình 1.2: Chưng cất chân không để nhận nguyên liệu cho cracking xúc tác



Hình 1.3: Chưng cất chân không để nhận dầu nhờn



ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

ĐÁP ÁN CÂU HỎI LÝ THUYẾT

Chưng cất dầu thô

Câu 1. Dầu thô có những thành phần nào? Trong dầu thô có chứa olefin không? Tại sao?

Đáp án:

+ Thành phần của dầu thô bao gồm thành phần hydrocacbon và thành phần phi hydrocacbon. Trong đó thành phần hydrocacbon chiếm chủ yếu, Cacbon: 84-87%, hydro: 11-14%

+ Dầu thô không chứa olefin vì trong điều kiện áp suất cao, các quá trình bẻ gãy mạch không thể xảy ra.

Câu 2. Ảnh hưởng của thành phần phi hydrocacbon trong dầu thô đến quá trình chế biến dầu khí?

Đáp án: Thành phần phi hydrocacbon trong dầu thô có những tác hại sau:

- + Gây ăn mòn thiết bị
- + Ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm
- + Tốn kém cho xử lý nguyên liệu

Câu 3. Vì sao phải dùng quá trình chưng cất chân không trong nhà máy lọc dầu? Các phân đoạn sản phẩm của quá trình này?

Đáp án: Mục đích của quá trình chưng cất chân không là để tách tiếp các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao mà không làm phân huỷ.

- Các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất chân không:
 - + Phân đoạn vacuum gasoil làm nhiên liệu diesel
 - + Phân đoạn distillate làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác
 - + Phân đoạn distillate làm dầu gốc

+ Cặn làm bitum:

Cracking dầu nặng:

Câu 4. Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?

Đáp án: Quá trình cracking dầu nặng luôn có vai trò quan trọng trong nhà máy lọc dầu, chính những quá trình này biến những sản phẩm có giá trị thấp (dầu nặng) thành những sản phẩm có giá trị cao hơn (Xăng, LCO, HCO) đem lại lợi ích rất lớn trong ngành lọc dầu. Trong các nhà máy lọc dầu, cracking dầu nặng đóng vai trò quan trọng nhất trong việc sản xuất xăng có chất lượng, suất lượng cao phục vụ cho nhu cầu sử dụng

Câu 5. Tại sao trước khi tiến hành thí nghiệm, phải kiểm tra độ kín của thiết bị MAT?

Đáp án: Trước khi tiến hành thí nghiệm, phải kiểm tra độ kín của thiết bị MAT, bởi vì nếu thiết bị bị hở:

+ Sản phẩm cracking sẽ thoát ra ngoài không khí, sản phẩm khí, lỏng thu được sau phản ứng không đặc trưng, thí nghiệm không chính xác.

+ Sản phẩm cracking sẽ thoát ra ngoài không khí sẽ rất nguy hiểm, vì nó chất cháy, rất dễ gây ra cháy nổ, ngoài ra trong sản phẩm cracking còn có các yếu tố ảnh hưởng đến sức khỏe khác như H_2S , Mercaptane, các hợp chất thơm...

Câu 6. Vì sao sau 15 phút phải thay bể làm lạnh sâu bằng nước thường?

Đáp án: Trong quá trình thí nghiệm, dùng bể làm lạnh sâu để ngưng hoàn toàn các cấu tử C_5^+ , nhưng đồng thời quá trình này cũng dễ dàng ngưng tụ một ít C_4^+ , vì vậy thay đổi bể làm lạnh sâu bằng nước thường khoảng $15^\circ C$, với nhiệt độ này lượng khí C_4^+ hòa tan trong sản phẩm lỏng tiếp tục bay hơi, lúc đó thành phần sản phẩm khí chính xác hơn.

Pha chế dầu nhờn thương phẩm

Câu 7. Nêu những công dụng chính của dầu nhờn?

Đáp án: Công dụng chủ yếu của dầu nhờn:

Bôi trơn các bề mặt.

Giảm mài mòn.

Chống ăn mòn kim loại

Làm mát máy.

Làm kín máy.

Làm sạch máy.

Ngoài ra, tùy thuộc mục đích sử dụng mà còn có nhiều sản phẩm dầu nhờn khác có công dụng riêng: hoạt động bề mặt, cách điện, môi trường truyền năng lượng....

Câu 8. Các thành phần pha chế dầu nhờn thương phẩm? Chức năng của phụ gia?

Đáp án: Thành phần pha chế dầu nhờn thương phẩm gồm có dầu nhờn gốc và phụ gia.

+ Dầu gốc

Dầu gốc được sử dụng nhiều nhất là các phân đoạn dầu khoáng gốc dầu mỏ, được chế biến theo công nghệ truyền thống. Ngoài ra còn có thể dùng một số loại dầu gốc tổng hợp hay dầu gốc động thực vật.

+ Phụ gia

Phụ gia là những hợp chất hữu cơ, cơ kim, vô cơ, thậm chí là các nguyên tố hóa học được pha vào các chất bôi trơn như dầu mỡ nhờn, chất lỏng chuyên dụng với nồng độ thông thường từ 0,01 – 5% khối lượng, trong một số trường hợp có thể vài phần triệu tới trên 10% khối lượng, để nâng cao các tính chất riêng biệt cho sản phẩm cuối cùng.

Phụ gia được đưa vào dầu bôi trơn nhằm mục đích: Giảm những đặc tính không tốt, tăng những đặc tính tốt của dầu gốc, thêm những đặc tính tốt theo yêu cầu của thiết bị, phương tiện đòi hỏi mà dầu gốc không có.

Chức năng của phụ gia:

- Làm tăng độ bền ô xy hóa (chất ức chế ô xy hóa hoặc phụ gia chống ô xy hóa).
- Ngăn chặn hiệu ứng xúc tác của kim loại trong quá trình ô xy hóa và ăn mòn (chất khử hoạt tính kim loại).
- Chống ăn mòn (chất ức chế ăn mòn).
- Chống sự tạo cặn bám và cặn bùn (phụ gia tẩy rửa).
- Chống gỉ (chất ức chế gỉ).
- Giữ các tạp bẩn ở dạng huyền phù (phụ gia phân tán).
- Tăng chỉ số độ nhớt (phụ gia tăng chỉ số độ nhớt).
- Giảm nhiệt độ đông đặc (phụ gia làm giảm nhiệt độ đông đặc).
- Làm dầu có thể trộn lẫn với nước (phụ gia tạo nhũ).
- Chống tạo bọt (phụ gia chống tạo bọt).
- Ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật (phụ gia diệt khuẩn).
- Làm cho dầu có khả năng bám dính tốt (phụ gia tăng độ bám dính).
- Tăng khả năng làm kín (phụ gia làm kín).
- Giảm ma sát (phụ gia giảm ma sát).
- Chống sự kẹt xước các bề mặt kim loại (phụ gia chịu cực áp).
- Làm giảm và ngăn chặn sự mài mòn (phụ gia chống mài mòn).

Câu 9. Tại sao phải xác định điểm đông đặc của dầu nhờn?

Đáp án: Nhằm đánh giá khả năng bảo quản, vận chuyển, sử dụng dầu nhờn trong điều kiện nhiệt độ thấp.

Đồng phân hóa

Câu 10. Mục đích của quá trình Đồng phân hóa?

Đáp án: Công nghệ đồng phân hoá nhằm chuyển hoá các parafin mạch thẳng của phân đoạn xăng nhẹ thành các parafin mạch nhánh (các *iso*-parafin) để nâng cao trị số octan của xăng, đồng thời cũng cho phép thu các *iso*-parafin riêng biệt như isopentan làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp cao su isopren là nguyên liệu tốt cho quá trình alkyl hoá hoặc tổng hợp MTBE.

Câu 11. Các thể hệ xúc tác cho quá trình đồng phân hóa?

Đáp án: Song song với cải tiến công nghệ các chất xúc tác cũng được cải tiến nhiều để đáp ứng các yêu cầu công nghệ. Cho đến nay đã có 4 thể hệ xúc tác đồng phân hóa ra đời:

Xúc tác kiểu Friedel Kraft, chủ yếu là $AlCl_3$. Đây là xúc tác pha lỏng, có ưu điểm làm việc ở nhiệt độ thấp ($80-100^\circ C$). Xúc tác là axit mạnh nên dễ ăn mòn thiết bị và dễ bị đầu độc bởi các tạp chất có trong nguyên liệu như S, N và hơi nước. Do đó đòi hỏi phải làm sạch nguyên liệu trước khi đưa vào đồng phân hóa. Ngày nay loại xúc tác này được dùng chủ yếu để sản xuất isobutan do n-butan dễ làm sạch.

Xúc tác đa chức năng Pt .oxyt nhôm (hoặc Pt (Pd).Al-SiO₂). Hệ xúc tác này ít bị đầu độc bởi các tạp chất trong nguyên liệu và không gây ăn mòn thiết bị. Tuy nhiên phải làm việc ở nhiệt độ cao ($350-500^\circ C$), không thuận lợi về nhiệt động học nên hiệu suất sản phẩm đồng phân không cao.

Xúc tác thể hệ 3 được gọi chung là hệ xúc tác “ Pt.Alumine được Clo hóa ”, nhằm khắc phục nhược điểm làm việc ở nhiệt độ cao của hệ xúc tác trên bằng cách đưa các tác nhân chứa Cl (giống như xúc tác Friedel Kraft) vào hệ. Kết quả thu được hệ xúc tác làm việc ở nhiệt độ thấp hơn (khoảng $150^\circ C$). hiệu suất sản phẩm đạt cao hơn, RON cao hơn. Tuy nhiên chế độ vận hành khắc nghiệt hơn do phải làm sạch nguyên liệu, và việc đưa Cl vào hệ không đơn giản. Ngoài ra đây là loại xúc tác không tái sinh, vấn đề chất thải xúc tác cần lưu ý

Xúc tác đa chức năng chứa zeolit (chủ yếu loại mordenit). Xúc tác được đặc trưng bởi chức năng axit của chất mang zeolit và chức năng hydro-dehydro hóa của Pt (hoặc Pd) được phân tán trên bề mặt zeolit. Cho phép làm việc ở nhiệt độ không quá cao ($250^\circ C$), ít nhạy với các chất đầu độc có trong nguyên liệu, điều kiện vận hành dễ hơn hệ trên, xúc tác được tái sinh để làm việc lại nên không gặp khó khăn vấn đề chất thải Nhược điểm là giá thành xúc tác cao hơn và nhiệt độ làm việc vẫn còn khá cao nên chất lượng sản phẩm (chỉ số RON) thấp hơn.

Hiện nay chủ yếu thế giới sử dụng các xúc tác của 2 thế hệ cuối Trên các bảng dưới đây nêu ví dụ về chất lượng sản phẩm đồng phân hóa thu được từ 2 loại xúc tác trên.

Câu 12. Vai trò của khí Nitơ trong thí nghiệm? Có thể thay thế dòng không khí trong quá trình đốt cốc bằng khí Nitơ được không? Giải thích.

Đáp án: Vai trò của khí Nitơ trong thí nghiệm:

- Làm sạch hệ thống trước khi tiến hành phản ứng.
- Đuổi khí Hydro ra khỏi lò phản ứng trước khi tiến hành đốt cốc bằng không khí.

Không thể thay thế được vì:

Đốt cốc là quá trình oxy hóa các hợp chất cao phân tử (cốc) ở nhiệt độ cao nhờ oxy trong dòng không khí. Khí Nitơ không thể đốt cốc được.

Ankyl hóa:

Câu 13. Các loại xúc tác dùng trong công nghệ ankyl hóa? Đặc điểm của thế hệ xúc tác mới (axit rắn)?

Đáp án: Xúc tác cho quá trình alkyl hóa isobutan phổ biến hiện nay trên thế giới là H_2SO_4 , HF, hiện nay người ta đang nghiên cứu thế hệ xúc tác axit rắn nhằm khắc phục những điểm yếu khi dùng axit dạng lỏng nhưng vẫn còn một số hạn chế so với hệ xúc tác axit lỏng. Về mặt công nghệ thì chỉ có Haldor Topsoe tạo ra công nghệ sử dụng xúc tác rắn, nhưng mức độ sử dụng công nghệ mới chưa được các nhà lọc dầu quan tâm. Trên bảng sau trình bày công nghệ alkyl hóa isobutan với xúc tác HF và H_2SO_4 hiện nay trên thế giới đang sử dụng.

Các loại xúc tác rắn đang được nghiên cứu hiện nay trên thế giới như: Zeolit (MCM-22, HY), nhựa Nafion (Nhựa perfluorinat), Nhựa Styrene-divinylbenzene + BF_3 , HF- SbF_5 . Al_2O_3 , SiO_2 - BF_3 , Kẽm sunfat...

Các loại axit rắn này có đặc điểm chung thuận lợi khi phản ứng ở nhiệt độ thấp, RON cao, nhưng độ ổn định của xúc tác kém, khó tái sinh.

Câu 14. Vì sao phải lấy tỷ lệ isobutan.butylen rất cao trong quá trình quá trình này?

Đáp án: Nhằm giảm thiểu phản ứng polyme hóa butylen.

Câu 15. Mục đích việc kiểm tra bình khí butan và butylen trước khi tiến hành thí nghiệm?

Đáp án: Phải kiểm tra các bình khí butan, butylen trước khi tiến hành thí nghiệm để đảm bảo các công tác an toàn phòng chống cháy nổ và đủ lượng nguyên liệu cần thiết cho phản ứng (tỷ lệ isobutan.butylen).

Làm sạch lưu huỳnh từ dầu diesel

Câu 16. Vì sao phải loại bỏ lưu huỳnh ra khỏi dầu diesel?

Đáp án: Trong thành phần diesel luôn luôn tồn tại lưu huỳnh, chủ yếu dưới dạng mercaptane. Nó cần được phải xử lý để:

- + Giảm thiểu ô nhiễm môi trường
- + Giảm thiểu quá trình ăn mòn thiết bị
- + Nâng cao chất lượng sản phẩm

Câu 17. Hàm lượng lưu huỳnh tối đa cho phép trong dầu diesel hiện nay trên thế giới là bao nhiêu?

Đáp án:Giới hạn cho phép của hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel hiện nay và sắp đến trên thế giới là bao nhiêu?

Năm	trước 6.1997	Sau 6.1997	2005	2008
Giới hạn tối đa cho phép (ppm)	2000	500	50	5

Câu 18. Tại sao phải ghi chép cẩn thận nhật ký thí nghiệm trong suốt quá trình vận hành thiết bị?

Việc thực hành xử lý lưu huỳnh cho dầu diesel được thực hiện trên sơ đồ hydroprocessing theo qui trình hết sức nghiêm ngặt về mặt an toàn. Đòi hỏi các kĩ thuật viên phải thao tác chính xác, tuân thủ nghiêm ngặt các qui định về an toàn, phòng chống cháy nổ. Các thông số vận hành phải được ghi chép cẩn thận để phục vụ cho qua trình kiểm soát hoạt động, tính toán, xử lý kết quả sau này cũng như việc đánh giá năng lực của người vận hành.

Reforming tổng hợp:

Câu 19. Mục đích của quá trình reforming xúc tác?

Đáp án: Reforming xúc tác là một trong các quá trình quan trọng của công nghiệp lọc và hoá dầu hiện đại, được sử dụng để nâng cao chất lượng xăng và thu nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu. Ngoài ra quá trình này còn cho phép nhận được khí hydro kỹ thuật cho các phân xưởng làm sạch nguyên liệu và xử lý hydro các sản phẩm dầu mỏ.

Câu 20. Nêu các phản ứng chính (có lợi) trong quá trình reforming xúc tác?

Đáp án: Để đạt được những mục đích chính của quá trình reforming xúc tác thì trên xúc tác reforming phải xảy ra các phản ứng sau:

- phản ứng khử hydro(dehydro hoá) naphten thành hydrocacbon thơm.
- phản ứng dehydro vòng hoá n-parafin.
- phản ứng izome hoá n-parafin.
- phản ứng dehydroizome hoá các alkyl xyclopentan.

Câu 21. Tác dụng của việc sử dụng khí Hydro trong thí nghiệm? Ảnh hưởng của khí Hydro đến chất lượng và hiệu suất thu sản phẩm chính của quá trình?

Đáp án:

+ Tác dụng:

- Giảm hiện tượng tạo cốc
- Giúp hoàn nguyên xúc tác

+ Ảnh hưởng: khi các điều kiện khác không đổi, tăng áp suất riêng phần của hydro sẽ làm giảm hiệu suất và chất lượng xăng (giảm RON).

ĐÁP ÁN CÁC BÀI TẬP

Bài 1. Chuyển đổi các nhiệt độ sau đây ở áp suất 13,3 kPa (100 mmHg) về nhiệt độ ở áp suất thường, 1atm (760 mmHg): 50⁰C, 52⁰C, 54⁰C, 56⁰C.

Gợi ý: Dựa vào Phụ lục 1 hoặc công thức (1) và (2) của Phụ lục 2

Đáp án: 108,5⁰C, 110,8⁰C, 113,1⁰C và 115,4⁰C

Bài 2. Dựa vào đồ thị Hình 3, với áp suất làm việc là 10 kPa, nếu sử dụng cột Propack có đường kính là 25 mm và 50 mm thì tốc độ lấy sản phẩm mong muốn là bao nhiêu?

Gợi ý: Đồ thị thiết lập mối quan hệ giữa tốc độ lấy sản phẩm và áp suất làm việc của cột chưng cất cho một dải áp suất làm việc khác nhau và với các cột có đường kính khác nhau.

Đáp án: 50 ml.giờ và 200 300 ml.giờ

Bài 3. Tiến hành một thí nghiệm trên thiết bị MAT, nguyên liệu tham gia quá trình phản ứng là 0.8286gam. Sản phẩm lỏng thu được là 0.4792 gam. Phân tích sắc ký chưng cất mô phỏng sản phẩm lỏng thu được ta có kết quả sau:

Thành phần lỏng thu được

Số thứ tự	phân đoạn	(%)
1	Gasoline (C5~216 ⁰ C) (q)	80
2	LCO (216~360 ⁰ C) (r)	16
3	HCO (360 ⁰ C+) (s)	4

Coi như thí nghiệm có độ thu hồi 100% (không có sự mất mát trong quá trình thí nghiệm) và lượng C₅⁺ trong sản phẩm khí bằng 0

Tính toán:

1. Tính hiệu suất xăng
2. Tính hiệu suất LCO
3. Tính hiệu suất HCO
4. Độ chuyển hóa

Bài giải

1. Hiệu suất xăng

$$Y_g = \frac{(X_g \cdot V_L \cdot \gamma(C_5))}{W_F} = \frac{(0.8 \cdot 0.4792 \cdot 100\%)}{0.8286} = 46.26\%$$

2. Hiệu suất LCO

$$Y_l = \frac{X_l \cdot V_L \cdot 100\%}{W_F} = \frac{0.16 \cdot 0.4792 \cdot 100\%}{0.8286} = 9.253\%$$

3. Hiệu suất HCO

$$Y_h = \frac{X_h \cdot V_L \cdot 100\%}{W_F} = \frac{0.04 \cdot 0.4792 \cdot 100\%}{0.8286} = 2.313\%$$

4. Độ chuyển hóa

$$\begin{aligned} \text{Độ chuyển hóa thô (\% khối lượng)} &= 100\% (Y_l + Y_h) \\ &= 100 - (9.253 + 2.313) = 88.434\% \end{aligned}$$

Bài 4. Giải thích ý nghĩa của các thông số ghi trên vỏ bao bì dầu nhớt động cơ xe gắn máy: API SG. SAE 20W50?

Hướng dẫn:

“API SG” là thông số chỉ đặc tính chất lượng của dầu nhớt của Viện Dầu mỏ Hoa Kỳ (API): dầu nhớt dùng cho động cơ chạy bằng xăng, có cấp chất lượng SG.

“SAE 20W50” là thông số chỉ đặc tính độ nhớt của dầu nhớt của Hiệp hội Kỹ sư Ô tô Hoa Kỳ (SAE): dầu này khi sử dụng ở môi trường nhiệt độ thấp thì có độ nhớt tương đương với dầu SAE 20W nhưng ở môi trường nhiệt độ cao thì có độ nhớt tương đương với dầu SAE 50.

Bài 5. Xác định độ nhớt động học ở 40⁰C của dầu nhớt hỗn hợp phối trộn từ 2 loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500 với tỷ lệ tương ứng là 60%kl và 40%kl.

Hướng dẫn: sử dụng biểu đồ tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn từ hai loại dầu nhớt.

Kết quả: độ nhớt động học ở 40⁰C của dầu nhớt hỗn hợp: 47,4 cSt.

Bài 6. Tính thể tích nguyên liệu (phân đoạn C₅-C₆) cần cho thí nghiệm đồng phân hóa nếu các thông số vận hành của sơ đồ thí nghiệm như sau: khối lượng xúc tác Pt.Al₂O₃ là 2,5 g, tốc độ nạp liệu 1,5 h⁻¹, tỷ trọng khối của xúc tác

(compacted bulk density) là 650 kg.m^3 . Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 1h.

Bài giải: Tốc độ nạp liệu là tỷ lệ của thể tích nguyên liệu trên một 1 m^3 xúc tác trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} \quad \text{hoặc} \quad VVH \cdot V_{xt} \cdot t$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h^{-1}).

V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m^3).

V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m^3).

t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác:

$$V_{xt} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,0025}{650} \cdot 3,8 \cdot 10^3 \quad (\text{m}^3)$$

Thể tích nguyên liệu cần cho phản ứng là:

$$V_{nl} = 5,3 \cdot 8,10 \cdot 1 \quad \text{hoặc} \quad 5,7 \cdot 10 \quad (\text{m}^3) \quad \text{hoặc} \quad 5,7 \text{ ml.}$$

Đáp số: 5,7 ml.

Bài 7. Tính tỷ lệ isobutan.butylen. tỷ lệ axit.hydrocacbon của thí nghiệm alkyl hóa iso butan.

- Tỷ lệ isobutan.butylen = $4 \cdot 0,5 = 8,1$
- Tỷ lệ axit.hydrocacbon = $2 \cdot (2 + 0,25) = 0,89$

Bài 8. Xác định tốc độ thể tích khối (PPH) trong bài thí nghiệm làm sạch dầu DO

$$PPH = (\text{khối lượng nguyên liệu. khối lượng xúc tác}). 1 \text{ giờ}$$

Khối lượng xúc tác: 10,0 gam

Khối lượng nguyên liệu: 23,0 gam

$$\text{Do vậy: } PPH = 23 \cdot 10 = 2,3 \text{ h}^{-1}$$

Bài 9. Sau 1,5 h tiến hành thí nghiệm reforming xúc tác, người sử dụng 8 ml phân đoạn $80-180^\circ\text{C}$. Lò phản ứng là một ống thép hình trụ có đường kính ngoài 20mm và dày 2mm. Lớp xúc tác chứa Pt-Re. Al_2O_3 ($\rho=750 \text{ kg.m}^3$) cao 30 cm. Tính vận tốc nạp liệu của thí nghiệm trên và nhận xét kết quả thu được.

Bài giải: Tốc độ nạp liệu (tốc độ thể tích) được xác định bằng tỷ số giữa thể tích nguyên liệu và thể tích xúc tác sử dụng trong thiết bị phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt}.t} \quad (1)$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h^{-1}).

V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m^3).

V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m^3).

t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác trong lò phản ứng:

$$V_{xt} = \frac{\pi D^2}{4} . h + \frac{\pi (D - 2\sigma)^2}{4} . h$$

Ở đây, D – đường kính ngoài của lò phản ứng (m).

d – đường kính trong của lò phản ứng (m).

σ – độ dày của thành lò phản ứng (m).

h – chiều cao lớp xúc tác (m).

Theo điều kiện bài toán, thể tích lớp xúc tác là:

$$V_{xt} = \frac{\pi (0,2)^2}{4} . h + \frac{\pi (0,02)^2}{4} . h = 3,14 . (0,02)^2 . 0,03 = 7,6 . 10^{-6} \quad (m^3)$$

Từ (1), tốc độ nạp liệu đã tiến hành trong thí nghiệm là:

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt}.t} = \frac{8 . 10^{-3}}{7,6 . 10^{-6} . 1,5} = 0,7 \quad h^{-1}$$

Theo lý thuyết vận tốc nạp liệu tối ưu cho phép thu sản phẩm lỏng cao nhất với chỉ số octane mong muốn nằm trong khoảng $1,5 \text{ h}^{-1}$. Giảm tốc độ thể tích sẽ dẫn đến giảm hiệu suất xăng, tăng lượng sản phẩm khí và tăng tốc độ tạo cốc. Khi hoạt động không được phép giảm tốc độ thể tích thấp hơn $\frac{1}{2}$ so với thiết kế hay nhỏ hơn $0,75 \text{ h}^{-1}$. Thí nghiệm trên đã tiến hành với $VVH = 0,7 \text{ h}^{-1} < 0,75 \text{ h}^{-1}$, như vậy không đảm bảo yêu cầu.

B10. Dựa vào số liệu sau:

Khối lượng dầu thô: $M = 3236 \text{ g}$

Tỷ trọng: $D_4^{15} = 0,8397$

Số liệu chưng cất:

TT	Nhiệt độ $^{\circ}\text{C}$	Khối lượng, g	% trọng lượng	% trọng lượng cộng dồn	Tỷ trọng ở 15°C	% thể tích	% thể tích cộng dồn
1	$T_{sđ} 70$	64.8			0.6655		
2	70-80	22.5			0.6928		

3	80-90	27.1			0.7090		
4	90-100	31.6			0.7163		
5	100-110	28.4			0.7241		
6	110-120	25.8			0.7286		
7	120-130	25.8			0.7314		
8	130-140	27.7			0.7359		
9	140-150	32.3			0.7405		
10	150-160	36.5			0.7454		
11	160-170	42.7			0.7496		
12	170-180	46.9			0.7512		
13	180-190	48.6			0.7522		
14	190-200	47.6			0.7523		
15	200-210	46.3			0.7537		
16	210-220	48.2			0.7556		
17	220-230	51.5			0.7624		
18	230-240	56.1			0.7702		
19	240-250	61.0			0.7769		
20	250-260	67.2			0.7823		
21	260-270	72.7			0.7869		
22	270-280	75.6			0.7909		
23	280-290	74.0			0.7949		
24	290-300	67.2			0.7991		
25	300-310	59.3			0.8028		
26	310-320	56.1			0.8060		
27	320-330	58.7			0.8093		
28	330-340	64.5			0.8128		
29	340-350	67.8			0.8170		
30	350-360	59.0			0.8289		
31	> 360	1752			0.9789		
	Thu hồi	12.0			--		
	Dính ướt	2.0			--		
	Mất mát				--		

Yêu cầu tính toán:

1. Tính thể tích dầu thô

Thể tích dầu thô được tính theo công thức: $V = M.D$

(i) Gợi ý

Trong đó: M là khối lượng dầu thô

D là tỷ trọng của dầu thô

Đáp án: $V=3882$ ml

2. Tính % trọng lượng, % trọng lượng cộng dồn, % thể tích, % thể tích cộng dồn.

(ii) Gợi ý

% trọng lượng = $m.M$

Trong đó:

m là khối lượng của phân đoạn, ví dụ phân đoạn $T_{sđ} - 70$ có $m= 64,8$ gam

M là khối lượng của dầu thô đem chưng cất

% trọng lượng cộng dồn= \sum % trọng lượng các phân đoạn, ví dụ: % trọng lượng phân đoạn $T_{sđ} - 80 =$ % trọng lượng phân đoạn $T_{sđ} - 70 +$ % trọng lượng phân đoạn $70 - 80$.

% thể tích = $v.V$

Trong đó: V là thể tích của mẫu dầu thô

v là thể tích của phân đoạn, v được tính theo công thức sau

$v=m.d$ (m: khối lượng phân đoạn, d là tỷ trọng của phân đoạn)

% thể tích cộng dồn = \sum % thể tích các phân đoạn

(Ví dụ: % trọng lượng phân đoạn $T_{sđ} - 80 =$ % thể tích phân đoạn $T_{sđ} - 70 +$ % thể tích phân đoạn $70 - 80$)

Đáp án:

Sau đây là đáp án tính cho một số phân đoạn, học viên tự tính tiếp các phân đoạn còn lại từ 90°C trở đi

TT	Nhiệt độ $^{\circ}\text{C}$	Khối lượng, g	% trọng lượng	% trọng lượng cộng dồn	Tỷ trọng ở 15°C	% thể tích	% thể tích cộng dồn
1	$T_{sđ} 70$	64,8	1,99	1,99	0,6655	2,54	2,54
2	70-80	22,5	0,69	2,68	0,6928	0,84	3,38
3	80-90	27,1	0,83	3,15	0,7090	0,98	4,36

3. Vẽ đồng thời 2 đường cong chưng cất điểm sôi thực mô tả mối quan hệ giữa nhiệt độ sôi % trọng lượng và nhiệt độ sôi % thể tích.

Gợi ý: Trục tung (trục thẳng đứng) chỉ giá trị nhiệt độ sôi

Trục hoành (trục nằm ngang) chỉ giá trị % khối lượng hoặc thể tích

Bài 11. Tiến hành một thí nghiệm trên thiết bị MAT, nguyên liệu tham gia quá trình phản ứng là 0,8286gam, sau thí nghiệm thu được 770 ml khí ở nhiệt độ 27°C và áp suất bằng 765.2 mmHg.

Với thành phần khí thu được từ sắc ký khí như sau:

Số thứ tự	Tên sản phẩm khí	% Mole từ sắc ký đồ
1	N ₂ (b)	80,571
2	H ₂ (a)	1,713
3	CH ₄ (c)	1,573
4	C ₂ H ₆ (d)	0,588
5	C ₂ H ₄ (e)	1,143
6	C ₃ H ₈ (f)	3,482
7	C ₃ H ₆ (g)	2,104
8	I-C ₄ H ₁₀ (h)	4,980
9	n-C ₄ H ₁₀ (i)	1,327
10	1-C ₄ H ₈ (j)	0,171
11	i-C ₄ H ₈ (k)	0,137
12	t-2-C ₄ H ₈ (l)	0,182
13	c-2-C ₄ H ₈ (m)	0,138
14	1,3-C ₄ H ₆ (n)	1,891
15	C ₅ +	0,000

Coi như thí nghiệm có độ thu hồi 100% (không có sự mất mát trong quá trình thí nghiệm)

Tính toán:

1. Khối lượng sản phẩm khí thu được
2. Tính hiệu suất khí

Bài giải

Thành phần khí thu được bao gồm khí sản phẩm và cả khí Nitơ thổi sản phẩm và làm sạch. Vì vậy phải loại khí Nitơ trong quá trình tính toán.

Bảng phân tích sản phẩm khí quy đổi lại thành phần khí (không có Nitơ)

Thể tích sản phẩm khí

$$V_t^o \frac{100 - V_{N_2}}{100} = \frac{100 - 80,571}{100} \cdot 770 = 137,54 \text{ ml}$$

N_{N_2} : phần mol khí Nitơ trong khí thu được

V_t : thể tích tổng khí thu được trong thí nghiệm (bao gồm cả Nitơ)

Từ bảng phân tích sắc ký khí thu được ta quy đổi thành phần các khí sản phẩm (không có Nitơ)

Số thứ tự	Tên sản phẩm khí	% Mole
2	H ₂ (a)	8,815
3	CH ₄ (c)	8,098
4	C ₂ H ₆ (d)	3,027
5	C ₂ H ₄ (e)	5,880
6	C ₃ H ₈ (f)	17,91
7	C ₃ H ₆ (g)	10,82
8	i-C ₄ H ₁₀ (h)	25,63
9	n-C ₄ H ₁₀ (i)	6,831
10	1-C ₄ H ₈ (j)	0,880
11	i-C ₄ H ₈ (k)	0,706
12	t-2-C ₄ H ₈ (l)	0,934
13	c-2-C ₄ H ₈ (m)	0,711
14	1,3-C ₄ H ₆ (n)	9,734
15	C ₅ +	0

1. Khối lượng khí sản phẩm

Thể tích từng khí sản phẩm được tính theo công thức sau:

$$V_i = \frac{N_i \cdot \gamma_i^o}{100}$$

Khối lượng từng khí sản phẩm được tính theo công thức

$$W_i = \frac{Y_i \cdot M_i}{22412} \text{ g}$$

Số thứ tự	Tên	% Mole	Phân tử lượng (g.mol)	V _i	W _i
1	H ₂ (a)	8,815	2	12,0	0,001071
2	CH ₄ (c)	8,098	16	11,0	0,007874
3	C ₂ H ₆ (d)	3,027	30	4,12	0,005519
4	C ₂ H ₄ (e)	5,880	28	8,00	0,010006
5	C ₃ H ₈ (f)	17,91	44	24,4	0,047913

6	C3H6 (g)	10,82	42	14,7	0,027632
7	i-C4H10 (h)	25,63	58	34,9	0,09034
8	n-C4H10 (i)	6,831	58	9,30	0,024079
9	1-C4H8 (j)	0,880	56	1,19	0,002996
10	i-C4H8 (k)	0,706	56	0,96	0,002404
11	t-2-C4H8 (l)	0,934	56	1,27	0,003181
12	c-2-C4H8 (m)	0,711	56	0,96	0,002423
13	1,3-C4H6 (n)	9,734	54	13,2	0,031942
14	C5+	0	75	0	0

Tổng khối lượng khí:

$$W_g \sum z_i = 0,2574$$

2. Hiệu suất khí

$$Y_k = \frac{W_g \sum z_i}{W_F} = \frac{0,2574}{0,8286} = 31,1\%$$

Bài 12. Lập công thức pha chế sản phẩm dầu nhờn có các đặc trưng kỹ thuật sau:

- + Độ nhớt động học ở 40°C: 68 mm.s² (cSt)
- + Nhiệt độ đông đặc: 30°C

Hướng dẫn:

- + Sử dụng hai loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500.
- + Phụ lục 1: Biểu đồ để tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn từ hai loại dầu nhờn.
- + Phụ lục 2: Đặc tính kỹ thuật của phụ gia HiTEC 623.

Kết quả:

Đơn pha chế:

- Dầu gốc 150 SPN: 28,8% kl
- Dầu gốc 500 SPN: 71,2% kl
- Phụ gia HiTEC 623: 0,12% kl

(Vì lượng phụ gia quá nhỏ nên ta xem như sai số)

Bài 13. Trong công nghiệp, quá trình đồng phân hóa n-hexan được thực hiện trong lò phản ứng chứa nhiều ống nhỏ nạp xúc tác Pt.Al₂O₃. Kích thước của mỗi ống như sau: đường kính trong 50 mm, chiều dài 6m. Tính số ống cần thiết cho lò phản ứng theo điều kiện vận hành dưới đây: công suất của tổ hợp

tính theo nguyên liệu lỏng $V_{nl} = 150 \text{ m}^3 \cdot \text{ngày}$, tốc độ nạp liệu $VVH = 2 \text{ h}^{-1}$, hiệu suất chuyển hóa của nguyên liệu trong một vòng tuần hoàn là $X = 60\%$.

Gợi ý: 1) hệ số tải trọng của lò phản ứng được tính theo công thức:

$$K_{tt} = \frac{1}{1 - X}$$

Trong đó X phần nguyên liệu chưa được phản ứng.

2) thể tích vùng phản ứng (m^3):

$$V_{pu} = \frac{V_{nl}}{VVH} K_{tt}$$

Bài giải:

Trước hết tính hệ số tải trọng của lò phản ứng:

$$K_{tt} = \frac{1}{1 - X} = \frac{1}{1 - 0,4} = 1,67$$

ở đây 0,4 – phần nguyên liệu chưa được phản ứng (1-0,6).

Thể tích vùng phản ứng:

$$V_{pu} = \frac{V_{nl}}{VVH} K_{tt} = \frac{150}{24 \cdot 2} \cdot 1,67 = 5,22 \text{ (m}^3\text{)}$$

Thể tích của một ống đựng xúc tác:

$$V_{oxl} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot l = \frac{3,14 \cdot (0,05)^2}{4} \cdot 6 = 0,012 \text{ (m}^3\text{)}$$

Tổng số ống cần thiết cho lò phản ứng là:

$$N = \frac{V_{pu}}{V_{oxl}} = \frac{5,22}{0,012} = 435 \text{ (ống)}$$

Đáp số: 435 ống.

Bài 14. Xác định khối lượng iso butan hòa tan trong 2 lít axit sunfuric (đậm đặc 99,5%) ở điều kiện khuấy trộn lý tưởng. 0°C . Tỷ trọng của axit là 1,84 kg.l

Lượng iso butan hòa tan trong axit H_2SO_4 ở điều kiện trên là: 0,1 % khối lượng.

Khối lượng axit sử dụng:

$$m = V \times d$$

d : tỷ trọng axit = 1,84

do vậy: $m = 2 \times 1,84 = 3,68 \text{ kg}$

Lượng iso butan hòa tan trong axit H_2SO_4 :

$$m_{iC4} = (0,1 \times 3,68 \times 1000) \cdot 100 = 3,68 \text{ g}$$

Bài 15. Xác định lượng khí hydro còn dư sau phản ứng. Thời gian phản ứng 8 giờ, hàm lượng hydro trong khí sau phản ứng là 89.136 % mol và lượng khí đo được sau phản ứng 15,17 ft³.

Thể tích hydro thu được sau phản ứng

$$V_i = \frac{N_i \cdot V_t^0}{100}$$

trong đó:

V_i = thể tích chất i trong sản phẩm khí (ml)

N_i = phần trăm mol của các chất trong sản phẩm khí (%mol)

Do đó:

$$V_{\text{hydro}} = (89,136 \times 15,17 \times 28,317) \cdot 100 = 382,900 \text{ lít}$$

Bài 16. Tính đường kính lò phản ứng của tổ hợp reforming xúc tác công suất 850 tấn.ngày, biết rằng: nguyên liệu là phân đoạn 80-180⁰C ($d_4^{20} = 0,725$, M=109), nhiệt độ và áp suất trong lò phản ứng là 500⁰C và 3,5MPa, tốc độ thể tích nạp liệu VVH=1,5h⁻¹, bội số tuần hoàn hydro là w=1000 m³.m³ nguyên liệu. Hệ số nén của hơi nguyên liệu và của hydro lần lượt là 0,8 và 1. Vận tốc chuyển động của hỗn hợp hơi trong lò phản ứng là v=0,45 m.s.

Gợi ý:

Thể tích hơi nguyên liệu tại nhiệt độ T và áp suất P được xác định bằng công thức:

$$V_{nl}^T = \frac{G_{nl}}{M \cdot 24} \cdot 22,4 \cdot \frac{(T + 273) \cdot 0,101}{273 \cdot P \cdot 3600} \cdot Z_{nl}$$

Trong đó, V_{nl}^T thể tích hơi nguyên liệu tại điều kiện phản ứng, (m³.s).

G_{nl} – công suất của tổ hợp, (tấn.ngày).

M – khối lượng phân tử trung bình của nguyên liệu (kg.kmol).

Z_{nl} – hệ số nén đối với hơi nguyên liệu.

Thể tích của hydro tuần hoàn:

$$V_{th}^T = \frac{G_{nl}}{24 \cdot d_4^{20}} \cdot \frac{(T + 273)}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z_{hydro}$$

Trong đó, w bội số tuần hoàn hydro, (m³.m³).

Bài giải:

Thể tích hơi nguyên liệu tại điều kiện phản ứng (T=500⁰C, P=3,5MPa):

$$V_{nl}^{500} = \frac{G_{nl}}{24.M} \cdot 22,4 \cdot \frac{(T - 273) \cdot 0,101}{273 \cdot P \cdot 3600} \cdot Z \cdot \frac{850000}{24 \cdot 109} \cdot 22,4 \cdot \frac{(500 - 273) \cdot 0,101}{273 \cdot 3,5 \cdot 3600} \cdot 0,8 \cdot 0,132 \quad (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

Thể tích khí hydro tuần hoàn:

$$V_{th}^T = \frac{G_{nl}}{24 \cdot d_4^{20}} \cdot \frac{(T - 273)}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z_{hydro}$$

$$= \frac{850000}{24 \cdot 725} \cdot 1000 \cdot \frac{(500 - 273)}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{3,5} \cdot 1 \cdot 11 \quad (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

Thể tích xúc tác trong các lò phản ứng:

$$V_{xt} = \frac{V_{nl}}{V_{VH}} = \frac{850}{24 \cdot 0,725 \cdot 1,5} = 32,57 \quad (\text{m}^3)$$

Tiết diện của lò phản ứng:

$$F = \frac{V_{nl}^{500}}{v} = \frac{V_{th}^{500}}{0,45} = \frac{0,132 \cdot 11}{0,45} = 2,76 \quad (\text{m}^2)$$

Đường kính của lò phản ứng:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,76}{3,14}} = 1,9 \quad (\text{m})$$

Đáp số: 1,9 m

NHỮNG GỢI Ý VỀ TÀI LIỆU PHÁT TAY

1. Các bài kiểm tra, tính toán kết quả (giáo viên tự chuẩn bị)
2. Các bài tập về tính hiệu suất, tốc độ thể tích, khối lượng, công thức pha chế (dựa vào bài mẫu giáo viên soạn thêm cho học viên)
2. Các hướng dẫn sử dụng thiết bị hỗ trợ trong thực hành như cân, các dụng cụ thể tích. (giáo viên tự chuẩn bị).
3. Tài liệu giới thiệu về các dạng thiết bị, dụng cụ của các nhà cung cấp khác nhau (giáo viên liên hệ với các nhà cung cấp để có tài liệu, hoặc tra trên mạng internet để cập nhật các tài liệu mới).
4. Các bảng nội quy phòng thí nghiệm (giáo viên liên hệ với các phòng thí nghiệm để có mẫu tham khảo).
5. Sơ đồ bố trí phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị).
6. Sơ đồ thiết kế phòng thí nghiệm: bàn, hệ thống thoát nước, hệ thống điện,... (giáo viên tự chuẩn bị)
7. Sơ đồ phòng cháy, chữa cháy cho phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị)

KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔĐUN

Trong khi chấm điểm các hoạt động trong bài thực hành, giáo viên cần dành ra một tỷ lệ phần trăm điểm nhất định cho việc đánh giá về hành vi, ứng xử, thao tác, sự tuân thủ nội quy, qui chế trong phòng thí nghiệm.

Đánh giá, cho điểm:

Đối với mỗi bài học: *tổng số điểm là 10*

- Kiểm tra cá nhân trước lớp về kiến thức bài thực hành (3 điểm)
- Qua bài thực hành. (5 điểm)
- Qua ý thức chấp hành nội quy phòng thí nghiệm. (2 điểm)

Đối với toàn bộ mô-đun: tổng điểm 100 (trong đó 70 điểm tối đa cho 7 bài học và 30 điểm tối đa cho một bài kiểm tra tổng hợp cuối kỳ)

Tổng điểm	Kết quả
50-100	Đạt
40-49	Thi lại lần hai
<40	Không đạt, học lại

Việc đánh giá kết quả cuối cùng theo đúng quy chế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ASTM D 2892 99a: Standard test method for distillation of crude petroleum (15 Theoretical plate column)
2. ASTM D 5236 99a: Standard test method for distillation of heavy hydrocarbon mixture (vacuum potstill method).
3. P.Vaxcixenxk, Kỹ thuật phòng thí nghiệm I, II, III. Nhà xuất bản đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1979.
4. Giáo trình thí nghiệm hóa đại cương. Trường đại học kỹ thuật tp HCM, 1994
5. A.P.Kreskov (người dịch: Từ Vọng Nghi, Trần Tứ Hiếu). Cơ sở hóa học phân tích, tập I, II, Nhà xuất bản đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1990
6. Douglas A. Skoog. Analytical Chemistry, USA, 1963
7. Nguyễn Quang Huỳnh, Doãn Học Phòng, Sổ tay công nhân thí nghiệm hóa chất. Nhà xuất bản công nhân kỹ thuật, Hà nội, 1985
8. F.Elizabeth Prichard, Quality in the analytical chemistry laboratory, Published on behalf of ACOL, USA, 1995
9. Nguyễn Dương, Hướng dẫn công tác phòng cháy, chữa cháy ở nhà máy xí nghiệp. Nhà xuất bản công an nhân dân, Hà nội, 1983
10. Laboratory design, USA, 1982

BỘ LAO ĐỘNG - THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TỔNG CỤC DẠY NGHỀ
Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)



Sách hướng dẫn giáo viên

**Mô đun: THỰC TẬP VẬN HÀNH TRÊN HỆ
THỐNG MÔ PHÒNG**
Mã số: HD O

Nghề: VẬN HÀNH THIẾT BỊ HÓA DẦU
Trình độ: lành nghề



Hà Nội - 2004

Tuyên bố bản quyền :

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình

Cho nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo.

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan nghênh các thông tin giúp cho việc tu sửa và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp

Tiểu ban Phát triển Chương trình Học liệu

Mã tài liệu

Mã quốc tế ISBN:

LỜI TỰA

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Sách hướng dẫn giáo viên là tài liệu hướng dẫn giảng dạy cho từng mô đun/môn học trong hệ thống mô đun và môn học đào tạo cho nghề vận hành thiết bị chế biến dầu khí ở cấp trình độ lành nghề.

Các thông tin trong tài liệu có giá trị hướng dẫn giáo viên thiết kế và tổ chức giảng dạy cho mô đun/môn học một cách hợp lý. Giáo viên có thể thay đổi hoặc điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và bối cảnh thực tế trong quá trình dạy học.

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành sách hướng dẫn giáo viên chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà nội, ngày tháng.... năm....

Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC	3
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN.....	6
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun.....	6
Mục tiêu của mô đun	6
Mục tiêu thực hiện của mô đun	7
Nội dung chính của mô đun.....	7
Các hình thức dạy - học chính trong mô đun	8
LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT CHO MÔ ĐUN	9
GỢI Ý TỔ CHỨC THỰC HIỆN BÀI DẠY	10
BÀI 1 KHÁI NIỆM HỆ THỐNG MÔ PHÒNG.....	10
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	10
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	10
1.1. THUYẾT TRÌNH BÀI GIẢNG VÀ HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH.....	10
1.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	12
1.3. THAM QUAN THỰC TẬP	12
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	13
NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP.....	13
CÁC BÀI KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ MẪU	13
BÀI 2 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ CHUNG CÁT DẦU THÔ Ở ÁP SUẤT THƯỜNG (CDU)	14
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	14
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	14
2.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	14
2.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	19
2.3. THAM QUAN THỰC TẬP	19
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	20
BÀI 3 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ CRACKING XÚC TÁC CẶN	21
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	21
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	21
3.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	21

3.3. THAM QUAN THỰC TẬP	27
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	28
BÀI 4 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ REFORMING TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC (CCR)	29
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	29
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	29
4.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	29
4.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	35
4.3. THAM QUAN THỰC TẬP	35
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	36
BÀI 5 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ NAPHTHA BẰNG HYDRO (NHT)	37
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	37
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	37
5.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	37
5.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	42
5.3. THAM QUAN THỰC TẬP	43
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	43
BÀI 6 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ PHÂN XỬ LÝ ĐỒNG PHÂN HÓA NAPHTHA NHẸ (ISOMER)	45
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	45
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	45
6.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	45
6.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	50
6.3. THAM QUAN THỰC TẬP	51
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	51
BÀI 7 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ GO BẰNG HYDRO (GO- HTU)	53
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	53
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	53
7.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	53
7.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	58
7.3. THAM QUAN THỰC TẬP	59
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	59

BÀI 8 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ THU HỒI PROPYLENE (PRU)	61
PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ	61
PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC	61
8.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH	61
8.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU.....	66
8.3. THAM QUAN THỰC TẬP.....	67
PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ.....	67
TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	68
KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔ ĐUN.....	70
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN	71
TÀI LIỆU THAM KHẢO	72

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Các nhà máy lọc hóa dầu hiện nay đều được thiết kế để có thể thực hiện công việc điều khiển máy móc, thiết bị từ phòng điều khiển trung tâm nhờ hệ thống điều khiển tự động kiểu phân tán (DCS). Nhân viên vận hành theo dõi và điều khiển hoạt động toàn bộ nhà máy từ bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm. Để giúp học viên hình thành kỹ năng điều khiển, làm quen với máy móc thiết bị hệ thống điều khiển để rút ngắn thời gian thực tập trực tiếp tại các cơ sở sản xuất, người ta xây dựng các mô hình mô phỏng hoạt động của các phân xưởng bằng các chương trình mô phỏng trên máy tính. Các thiết bị được mô phỏng, thiết kế hình dạng ngoài giống như thiết bị trang bị trong hệ thống điều khiển máy móc thiết bị (từ bàn điều khiển cho đến máy tính thiết kế,...).

Với phương thức đào tạo này cho phép đơn giản được chương trình, giảm được thời gian thực tập tại cơ sở sản xuất, giảm chi phí đào tạo nhưng vẫn đạt được kết quả đào tạo cao.

Mục tiêu của mô đun

Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức, kỹ năng về vận hành các quá trình công nghệ cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí. Học xong mô đun này học viên phải có đủ năng lực:

- Mô tả được nguyên lý chung của hệ thống mô phỏng, các thiết bị chính, chức năng, nhiệm vụ của các thiết bị.
- Mô tả được đặc tính của một số phân xưởng, loại thiết bị khác nhau trong công nghệ lọc hóa dầu.
- Làm quen với vận hành nhà máy lọc hóa dầu hiện đại từ phòng điều khiển thông qua hệ thống điều khiển phân tán (DCS), bao gồm các nhiệm vụ khởi động (Start-up), vận hành bình thường (Normal Operation), dừng phân xưởng theo kế hoạch và dừng khẩn cấp (Emergency Shutdown-ESD).
- Rút ngắn được thời gian thực tập ở nhà máy hoặc Pilot.
- Mô tả và thực hiện được quy trình cơ bản về khởi động, dừng khẩn cấp phân xưởng, thiết bị (từ phòng điều khiển trung tâm) thông qua hệ thống điều khiển phân tán (DCS) và hệ thống dừng khẩn cấp (ESD).

- Mô tả được sơ đồ đường ống, thiết bị đo lường (P&ID's) của một số phân xưởng công nghệ chính trong công nghệ lọc hóa dầu.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Học xong mô đun này học viên phải có đủ năng lực:

- Khởi động được các phân xưởng chính trong công nghệ chế biến dầu khí trên hệ thống thiết bị mô phỏng, bao gồm:
 - + Phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường (CDU)
 - + Phân xưởng Cracking xúc tác cận (RFCC)
 - + Phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR)
 - + Phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT)
 - + Phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER)
 - + Phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU)
 - + Phân xưởng thu hồi Propylene (PRU)
- Xử lý được một số sự cố thường xảy ra trong quá trình vận hành các phân xưởng nói trên.
- Dừng khẩn cấp các phân xưởng theo từng tình huống cụ thể.
- Mô tả được khái quát quá trình điều khiển nhà máy lọc hóa dầu hiện đại từ phòng điều khiển trung tâm.

Nội dung chính của mô đun

Bài 1 Khái niệm hệ thống mô phỏng

Bài 2 Vận hành phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường (CDU)

Bài 3 Vận hành phân xưởng Cracking xúc tác cận (RFCC)

Bài 4 Vận hành phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR)

Bài 5 Vận hành phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT)

Bài 6 Vận hành phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER)

Bài 7 Vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU)

Bài 8 Vận hành phân xưởng thu hồi Propylene (PRU)

Các hình thức dạy - học chính trong mô đun

Hoạt động 1: Nghe giáo viên giới thiệu về hệ thống mô phỏng.

Hoạt động 2: Thực tập vận hành các phân xưởng chính trong công nghiệp lọc hoá dầu như: chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, Cracking xúc tác cặn (RFCC), Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), xử lý Naphtha bằng hydro (NHT), đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER), xử lý GO bằng hydro (GO-HTU), thu hồi Propylene (PRU).

Hoạt động 3: Tự nghiên cứu tài liệu.

Hoạt động 4: Tham quan, thực tập tại phòng điều khiển trung tâm nhà máy lọc hoá dầu hoặc pilot.

LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT CHO MÔ ĐUN

Đây là mô đun thực hành với thời lượng lớn, hệ thống thiết bị và phương thức đào tạo tương đối mới ở Việt nam, vì vậy, yêu cầu nguồn lực phục vụ cho mô đun có những yêu cầu tương đối đặc biệt:

- Phải có hệ thống thiết bị mô phỏng vận hành bao gồm tối thiểu mô hình các phân xưởng công nghệ như sau: chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, Cracking xúc tác cặn (RFCC), Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), xử lý Naphtha bằng hydro (NHT), đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER), xử lý GO bằng hydro (GO-HTU), thu hồi Propylene (PRU).
- Có phòng thực hành đủ tiêu chuẩn về kích thước, hệ thống điều hoà thông gió để đảm bảo điều kiện vận hành của thiết bị mô phỏng. Số lượng máy tính mô phỏng cho học viên đủ lớn để đảm bảo chất lượng đào tạo.
- Các phần mềm thiết kế, phần mềm hỗ trợ cho hoạt động mô đun phải được cài đặt đầy đủ với phiên bản mới nhất.

GỢI Ý TỔ CHỨC THỰC HIỆN BÀI DẠY

BÀI 1. KHÁI NIỆM HỆ THỐNG MÔ PHÒNG

Mã bài: HD 01

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt thì cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy và học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

- Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như các tài liệu hướng dẫn các bước thao tác cho khởi động phân xưởng, tài liệu hướng dẫn vận hành của nhà cung cấp thiết bị, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...

- Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt đầy đủ các mô hình mô phỏng trình bày trong giáo trình và các phần mềm hỗ trợ khác.

Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một bàn điều khiển,...

- Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xưởng như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống thiết bị đo lường của mô hình.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

1.1. THUYẾT TRÌNH BÀI GIẢNG VÀ HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

1.1.1. Giới thiệu

Trước khi thực tập vận hành từng phân xưởng, học viên cần phải làm quen với hệ thống mô phỏng để có các kiến thức cơ bản về hệ thống nhằm hỗ trợ cho việc thực hành cụ thể từng mô hình được tốt hơn.

1.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

1.1.2.1. Những lưu ý chung

Trước hết cần phải lưu ý rằng các nội dung trình bày trong giáo trình là những kiến thức khái quát chung về hệ thống mô phỏng. Do việc mua sắm thiết bị hệ thống sẽ được tiến hành sau khi bộ giáo trình hoàn thành, vì vậy, hệ thống máy móc có thể có những khác biệt nhất định so với nội dung đề cập trong giáo trình. Mỗi một nhà cung cấp thiết bị, phần mềm cho hệ thống mô phỏng có những khác biệt và điểm mạnh riêng mà trong khuôn khổ

của giáo trình không thể đề cập hết, giáo viên có nhiệm vụ căn cứ vào hệ thống thiết bị thực tế để có những hiệu chỉnh thích hợp cho bài giảng.

Trong quá trình mua sắm hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung chương trình đào tạo, để đưa ra các yêu cầu cho nhà cung cấp nhằm tận dụng hết khả năng hệ thống thiết bị đáp ứng tốt nhất mục tiêu đào tạo đặt ra. Kèm theo hệ thống máy móc thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng, giáo viên cần cập nhật các thông tin này cùng với giáo trình để hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế.

1.1.2.2. Sơ đồ hệ thống mô phỏng

a. Sơ đồ hệ thống mô phỏng

Cho dù các nhà cung cấp khác nhau thì cấu hình của hệ thống mô phỏng vận hành các phân xưởng công nghệ điển hình đều tương đối giống nhau như mô tả trong hình H.1-2 của giáo trình. Trong bài học này, nhiệm vụ quan trọng nhất của giáo viên là giới thiệu cho học viên hiểu được vai trò, nhiệm vụ của hệ thống mô phỏng và kỹ năng thao tác bàn điều khiển, kỹ năng thao tác các thiết bị ngoài hiện trường và nhận biết các thiết bị ngoài hiện trường (như các loại van, phương thức vận hành,...).

Để học viên hiểu được bản chất của hệ thống mô phỏng quá trình vận hành, giáo viên cần mô tả khái quát hoạt động của nhân viên vận hành ở phòng điều khiển trung tâm và nhân viên vận hành ngoài hiện trường qua đó học viên hình dung được mối tương quan giữa hoạt động thực hành trong hệ thống mô phỏng và hoạt động trong thực tế.

b Chức năng của các thành phần

Trong phần này, giáo viên có thể giảng sơ bộ về lý thuyết cho học viên trước khi hướng dẫn cụ thể trên hệ thống thực hành. Các thông tin hệ thống như: cấu hình máy, các phần mềm ứng dụng trong từng máy cũng cần được giới thiệu để cho học viên nắm được và tự tìm hiểu tiếp trong quá trình học tập.

Về các máy trong hệ thống mô phỏng nên tập trung giới thiệu kỹ về máy tính mô phỏng bàn điều khiển dành cho học viên thực tập vận hành (mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm) và máy tính mô phỏng cho nhân viên vận hành ngoài hiện trường.

Để học viên có đủ khả năng thể thao tác trên bàn phím khi đi vào thực tập từng mô hình (thực tập vận hành từng phân xưởng), bài học này có ý nghĩa quan trọng là giáo viên phải giới thiệu cho học viên tính năng, cách sử

dụng bàn phím điều khiển (hoặc trên màn hình nếu màn hình kiểu cảm biến "touch screen"), các phím điều khiển đặc biệt, các đường đặc tuyến,... phục vụ cho việc vận hành.

Giáo viên cần thực hành mẫu cho học viên về cách điều khiển các thông số công nghệ cơ bản, nhiệt độ, áp suất, lưu lượng. Cách thức đặt giá trị điều khiển cho các bộ điều khiển tự động.

1.1.2.3. Các mô hình mô phỏng

Giáo viên giới thiệu cho học viên các mô hình mô phỏng được cài đặt trong hệ thống, đặc biệt đi sâu vào các mô hình mô phỏng nằm trong phạm vi chương trình bảo gồm: Phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp khí quyển (CDU), phân xưởng Cracking xúc tác cận (RFCC), phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT), phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER), phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU), phân xưởng thu hồi Propylene (PRU). Các mô hình khác như nhà máy chế biến khí, các phân xưởng xử lý LPG, Kerosene, trung hòa kiềm, polypropylene và các thiết bị quan trọng trong nhà máy như lò đốt, máy nén khí,... được xem là chương trình mở rộng.

1.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Mặc dù mô đun này thiết kế nhằm mục tiêu xây dựng kỹ năng vận hành cho học viên là chính. Tuy nhiên, việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng. Nhiều vấn đề do thời lượng giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên như các ký hiệu trên bản vẽ trên sơ đồ công nghệ, ý nghĩa của các con số,... đây là những kiến thức quan trọng để học viên thực hiện các bước thực hành. Các vấn đề học viên cần phải tự nghiên cứu mở rộng như cấu trúc bàn phím điều khiển, chức năng của từng nút trên bàn phím, các phím thao tác tổ hợp,...

1.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Địa điểm tham quan, thực tập thích hợp cho bài học là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy công nghệ, trong điều kiện cho phép tham quan các phòng điều khiển trung tâm của các nhà máy chế biến dầu khí là tốt nhất. Hiện tại, ở Việt nam đã có các nhà máy chế biến dầu khí sử dụng phòng điều khiển trung tâm (Nhà máy chế biến khí, nhà máy Condensate,...) và trong tương lai gần là các nhà máy lọc hoá dầu. Các trung tâm, phòng thí nghiệm dạng mô phỏng thực (dạng pilot) cũng là các địa chỉ thay thế tốt cho học viên thực tập. Các nhà máy lọc dầu ở Việt nam trong tương lai nếu được

thiết kế có các hệ thống mô phỏng trực tuyến phục vụ cho công tác đào tạo cán bộ vận hành cũng là các địa chỉ thay thế phù hợp cho học viên thực tập, tham quan vì các hệ thống này vừa sát với thực tế nhưng lại không gây những rủi ro trong quá trình thực tập của học viên.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP

Cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho củng cố kiến thức của học viên được tốt hơn, đồng thời là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng đào tạo. Đối với bài học về khái niệm hệ thống mô phỏng, việc đánh giá học viên sẽ thực hiện thông qua cả lý thuyết và thực hành, nhưng thực hành là chính. Việc đánh giá lý thuyết chỉ cho phần khái niệm về hệ thống mô phỏng chung.

Về lý thuyết, cần kiểm tra kiến thức của học viên về vai trò của hệ thống mô phỏng, chức năng của từng bộ phận trong hệ thống mô phỏng. Về thực hành: kiểm tra thao tác của học viên theo những nhiệm vụ cụ thể về chức năng bàn điều khiển,... Trong bài học này chỉ kiểm tra học viên vào cuối bài học không kiểm tra trước và trong quá trình học tập.

CÁC BÀI KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ MẪU

Trong khuôn khổ chương trình đào tạo, với bài học này chỉ đưa ra các bài kiểm tra lý thuyết, về kiểm tra thực hành giáo viên căn cứ vào hệ thống máy móc cụ thể hệ thống mô phỏng được trang bị để ra đề bài kiểm tra thực hành. Một số bài kiểm tra mẫu được trình bày dưới đây.

Bài B.1-1

1. Trình bày sơ đồ hệ thống mô phỏng vận hành điển hình, chức năng của từng bộ phận.
2. Hãy cho biết bộ phận nào trong hệ thống mô phỏng đào tạo kỹ năng vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cho học viên.

Bài B.1-2

1. Trình bày chức năng cơ bản của máy tính giáo viên hướng dẫn.
2. Hãy cho biết bộ phận nào trong hệ thống mô phỏng đào tạo kỹ năng vận hành ngoài hiện trường cho học viên.

BÀI 2. VẬN HÀNH PHÂN XỬNG CHƯNG CÁT DẦU THÔ Ở ÁP SUẤT THƯỜNG (CDU)

Mã bài: HD O2

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt thì cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy và học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như các tài liệu hướng dẫn các bước thao tác để khởi động phân xửng chưng cất ở áp suất khí quyển, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...

Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xửng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và các phần mềm hỗ trợ khác.

Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa khoảng 4 học viên trên một bàn điều khiển,...

Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xửng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển như: phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống thiết bị đo lường của mô hình, tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

2.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

2.1.1. Giới thiệu

Phân xửng chưng cất dầu thô có ý nghĩa quan trọng đối với nhà máy lọc, hoá dầu. Trạng thái hoạt động của phân xửng có ảnh hưởng lớn tới hoạt động chung của toàn bộ nhà máy. Vì vậy, đào tạo kỹ năng vận hành phân xửng này có tầm quan trọng đối với học viên. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên vị trí, tầm quan trọng của phân xửng chưng cất dầu thô ở áp suất thường trong công nghiệp chế biến dầu khí để từ đó xác định đúng tinh thần học tập vận hành phân xửng này.

Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những liên hệ với sơ đồ công nghệ của phân xửng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt nếu có nhằm tránh bỏ ngỡ khi thực tập tại phòng điều khiển trung tâm tại nhà máy có sơ đồ công nghệ không hoàn toàn giống với mô hình đã được đào tạo.

2.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

2.1.2.1. Những lưu ý chung

Trước hết cần phải lưu ý rằng các nội dung trình bày trong giáo trình là những kiến thức khái quát về mô hình mô phỏng của phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường. Có nhiều nhà cung cấp hệ thống mô phỏng cho phân xưởng, với mỗi nhà cung cấp có thể có một số khác biệt về sơ đồ công nghệ, ký hiệu,... tuy nhiên, sự khác biệt này không nhiều và không làm thay đổi bản chất quá trình công nghệ và các bước vận hành cơ bản. Mặc dù vậy, giáo viên phải kiểm tra kỹ những khác biệt của mô hình mô phỏng thực tế so với giáo trình để có hiệu chỉnh, giải thích cho học viên.

Trong quá trình mua sắm trang thiết bị của hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung của giáo trình để giảm bớt sự không đồng nhất giữa các tài liệu. Kèm theo hệ thống máy móc thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng, giáo viên cần cập nhật các thông tin này cùng với giáo trình để hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Một điểm lưu ý, các phần mềm mô phỏng đều của các công ty nước ngoài, vì vậy, các sơ đồ công nghệ trong giáo trình không dịch sang tiếng Việt để học viên làm quen với từ ngữ này trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ cho học viên trong quá trình hướng dẫn thực hành hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên.

2.1.2.2. Sơ đồ công nghệ mô hình mô phỏng và các thiết bị chính của mô hình mô phỏng

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (CDU), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng chưng cất sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình chưng cất dầu thô ở áp suất thường được xây dựng trên cơ sở công nghệ chưng cất dầu thô một tháp chính, không sử dụng tháp tách sơ bộ.

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ chưng cất dầu thô trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt hơn cho việc vận hành máy móc thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình

huống bất thường xảy ra. Các bộ phận chính giáo viên cần mô tả cho học viên bao gồm:

- Bộ phận cấp dầu thô và gia nhiệt sơ bộ.
- Thiết bị tách muối.
- Lò gia nhiệt dầu thô.
- Tháp chưng cất chính.
- Các tháp sục cạnh tháp chưng cất chính.
- Hệ thống thu hồi khí.

Để nâng cao hiệu quả của quá trình thực hành, giảm bớt thời lượng, giảng dạy về lý thuyết, giáo viên yêu cầu học viên tự nghiên cứu ôn luyện công nghệ của phân xưởng này trước khi bước vào bài học. Đây có thể được xem xét là một trong nội dung tự nghiên cứu tài liệu của học viên. Giảm bớt được thời gian giới thiệu về lý thuyết sẽ tăng cường thời gian thực hành trên máy.

2.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Đây là nội dung quan trọng của bài học này, nhiệm vụ khởi động phân xưởng là nhiệm vụ trọng tâm của cán bộ vận hành ở cấp độ đào tạo nhân viên vận hành lành nghề.

Khởi động phân xưởng chưng cất dầu thô trên hệ thống mô phỏng nhìn chung tuân thủ theo đúng các bước công việc trong thực tế. Trên sơ đồ công nghệ mô phỏng như trình bày trong các hình vẽ từ CDU-01 đến CDU-03 trong giáo trình. Giáo viên phát tài liệu hướng dẫn khởi động cho học viên. Các bước khởi động trong tài liệu do giáo viên cung cấp phải rõ ràng phù hợp với thực tế bao gồm:

1. Nạp nguyên liệu.
2. Tuần hoàn dầu LGO.
3. Chuẩn bị khởi động lò gia nhiệt dầu thô.
4. Khởi động lò gia nhiệt dầu thô.
5. Nạp dầu thô.
6. Hồi lưu sản phẩm ngưng tụ đỉnh.
7. Nâng nhiệt độ dòng dầu tới chế độ vận hành bình thường.
8. Khởi động bơm tuần hoàn nhiệt thân tháp chưng cất chính.

9. Rút các phân đoạn khỏi tháp cất chính.
10. Sục hơi đáy tháp.
11. Khởi động máy nén.
12. Chạy thử hệ thống thu gom nước chua.
13. Khởi động thiết bị tách muối.
14. Thu sản phẩm và đưa phân xưởng về chế độ vận hành bình thường.

Mỗi bước khởi động trên đều có những hướng dẫn thao tác chi tiết, cụ thể. Để thực hiện được công việc này giáo viên cần căn cứ vào tài liệu của nhà cung cấp máy móc, thiết bị của hệ thống mô phỏng và giáo trình để chuẩn bị tài liệu hướng dẫn vận hành có nội dung phù hợp nhất cho học viên. Nội dung tài liệu hướng dẫn phải đủ chi tiết, dễ hiểu để giúp cho học viên có thể tự chủ thao tác.

Tuỳ theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

2.1.2.4. Dừng phân xưởng

Dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng theo kế hoạch như do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng (tùy thuộc vào từng quốc gia). Dừng phân xưởng mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của nhà máy nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Nếu dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn sản sinh quá lớn trong quá trình dừng phân xưởng. Đối với nhân viên vận hành, việc dừng phân xưởng bình thường là một kỹ năng bắt buộc.

Giáo viên cần giới thiệu cho học viên các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch bao gồm:

Khi bắt đầu dừng phân xưởng bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng áp suất của thiết bị trong phân xưởng;

Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Kèm theo các mô hình mô phỏng các nhà cung cấp thiết bị sẽ kèm theo các bước cơ bản để dừng phân xưởng áp dụng cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình, tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng khẩn cấp như: do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện hoặc do thiên tai bất ngờ (động đất,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của nhà máy nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, bình tĩnh xử lý các tình huống. Ngoại trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố nhân viên vận hành cần phải xem xét xử lý tình huống trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động cao thường phải kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp tự động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn, nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS (tương đương như mô hình mô phỏng) hoặc khởi động bằng

tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng được thực hiện bằng các bước do nhân viên vận hành thực hiện (đề phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp gặp sự cố). Trong khuôn khổ của mô hình mô phỏng phân xưởng này cũng như các mô hình khác xây dựng các bước dừng khẩn cấp do nhân viên vận hành thực hiện để rèn luyện kỹ năng cho học viên.

2.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

Giáo viên cần nêu rõ cho học viên ảnh hưởng các sự cố tới hoạt động của phân xưởng, biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên thành thạo vận hành, giáo viên bắt đầu gài các sự cố định trước trong quá trình vận hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

2.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Mặc dù mô đun này thiết kế cho việc thực hành là chính nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên. Tuy nhiên, việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề cho học viên tự nghiên cứu bao gồm: các bản vẽ P&ID's của phân xưởng, các dạng sơ đồ công nghệ của phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển. Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp học viên thao tác nhanh hơn và hiểu được bản chất của mỗi công việc thực hành.

Ngoài ra còn nhiều vấn đề là do thời lượng chương trình có giới hạn, giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên các vấn đề chung như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

2.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Địa điểm tham quan thực tập lý tưởng là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy công nghệ, trong điều kiện cho phép, tham quan các phòng

điều khiển trung tâm của các nhà máy chế biến dầu khí là tốt nhất. Với phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường có thể tham quan phòng điều khiển của phân xưởng riêng biệt hoặc các cụm chưng cất tương tự.

Để tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho việc củng cố kiến thức của học viên được tốt hơn, là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng học viên sau khi tốt nghiệp. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển thì việc đánh giá học viên được tiến hành thông qua kết quả thực hành khởi động phân xưởng, xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình thực hành.

Nội dung kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng, học viên được đánh giá là đạt yêu cầu nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, trình độ học viên được đánh giá qua khả năng xử lý sự cố.

BÀI 3. VẬN HÀNH PHÂN XỬỞNG CRACKING XÚC TÁC CẶN

Mã bài: HD O3

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt với bài học này cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một máy mô phỏng bàn điều khiển trung tâm,...

Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xửởng cracking xúc tác cặn và các phần mềm hỗ trợ khác.

Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như: các tài liệu hướng dẫn các bước cho khởi động, dừng bình thường, dừng khẩn cấp phân xửởng cracking xúc tác cặn dựa trên giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp hệ thống mô hình mô phỏng, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...

Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xửởng cracking xúc tác cặn như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống thiết bị đo lường (P&ID's) của mô hình, tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

3.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

3.1.1. Giới thiệu

Phân xửởng cracking xúc tác cặn có ý nghĩa quan trọng đối với nhà máy lọc, hoá dầu. Trạng thái hoạt động của phân xửởng có ảnh hưởng lớn tới hoạt động chung của nhà máy. Vì vậy, đào tạo kỹ năng vận hành phân xửởng này có tầm quan trọng đối với học viên. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên vị trí, vai trò của phân xửởng cracking xúc tác cặn trong nhà máy lọc hoá dầu để từ đó học viên xác định được tầm quan trọng của công tác vận hành phân xửởng này trên cơ sở đó xác định đúng tinh thần học tập. Phân xửởng cracking được xem như trái tim của nhà máy lọc hoá dầu, là phân xửởng gia tăng giá trị dầu thô lớn nhất đồng thời là bước khởi đầu tạo ra các nguyên liệu cho hoá dầu.

Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những đánh giá, so sánh với sơ đồ công nghệ của phân xưởng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt (nếu có) nhằm tránh bối ngỡ khi thực tập nếu mô hình thực tế không hoàn toàn giống với mô hình đã đào tạo.

3.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

3.1.2.1. Những lưu ý chung

Trước hết cần phải lưu ý rằng các nội dung trình bày trong giáo trình là những kiến thức khái quát về mô hình mô phỏng của phân xưởng cracking xúc tác cặn. Trên thế giới hiện nay có nhiều nhà cung cấp mô hình mô phỏng cho phân xưởng cracking, với mỗi nhà cung cấp có thể có một số khác biệt về sơ đồ công nghệ, ký hiệu (do có những thoả thuận riêng với các nhà bản quyền công nghệ khác nhau cho phân xưởng này),... Tuy nhiên, sự khác biệt này không nhiều và không làm thay đổi bản chất quá trình công nghệ và các bước vận hành cơ bản. Mặc dù vậy, giáo viên phải kiểm tra những khác biệt của mô hình mô phỏng thực tế so với giáo trình để có hiệu chỉnh, chuẩn bị tài liệu hướng dẫn thực hành cho học viên phù hợp với điều kiện thực tế.

Trong quá trình mua sắm, trang bị hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung của giáo trình để giảm bớt sự không đồng nhất giữa các tài liệu. Kèm theo hệ thống máy móc thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng. Giáo viên cần nghiên cứu, cập nhật các thông tin này, kết hợp cùng với giáo trình để xây dựng tài liệu hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Một điểm lưu ý khác là các phần mềm mô phỏng đều của các công ty nước ngoài, vì vậy, các sơ đồ công nghệ trong giáo trình không dịch sang tiếng Việt mục đích để học viên làm quen với từ ngữ này trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ cho học viên trong quá trình hướng dẫn hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên.

3.1.2.2. Sơ đồ công nghệ mô hình mô phỏng

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ cracking trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt

hơn cho việc vận hành máy móc thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình huống bất thường xảy ra.

Để quá trình đào tạo đạt hiệu quả cao, học viên sau khi đào tạo có thể tiếp cận ngay được với công việc vận hành tại phòng điều khiển trung tâm cũng như ngoài hiện trường, mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng cracking xúc tác cần được xây dựng trên sơ đồ công nghệ sử dụng phổ biến hiện nay. Có nhiều nhà bản quyền cho công nghệ cracking và do vậy cũng có nhiều kiểu sơ đồ công nghệ khác nhau. Trong khuôn khổ của chương trình đào tạo sẽ lựa chọn mô hình công nghệ cracking xúc tác cần tầng sôi có thiết bị tái sinh xúc tác một bậc. Trong thực tế, sự khác biệt giữa các công nghệ chủ yếu ở kết cấu tách xúc tác và sản phẩm phản ứng trong thiết bị phản ứng, kiểu thiết bị tái sinh (một bậc hay hai bậc có bộ phận làm nguội xúc tác hay không). Giáo viên cần nhấn mạnh cho học viên những sự khác biệt này để học viên hiểu rõ bản chất vấn đề và không bị ngỡ khi gặp phải sự khác biệt giữa thực tế và mô hình được đào tạo. Sự khác biệt giữa các công nghệ sẽ được học viên đào tạo hoàn chỉnh, nâng cao trong quá trình làm việc thực tế. Cần nhấn mạnh dù cho có sự khác biệt nhất định giữa các công nghệ cracking, nhưng kỹ năng vận hành phân xưởng đòi hỏi không có sự khác biệt nhiều. Nếu học viên thành thạo vận hành mô theo một công nghệ thì việc tiếp cận công nghệ khác sẽ không mất nhiều thời gian.

Để giúp cho học viên hiểu được bản chất quá trình vận hành, giáo viên cần nhắc lại khái quát quá trình công nghệ cracking trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng (hình vẽ FCC-001 đến FCC-003 trong giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp thiết bị). Giới thiệu sơ lược quá trình công nghệ diễn ra trong các thiết bị chính của phân xưởng, vị trí của các thiết bị trong sơ đồ công nghệ, bao gồm:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu
- Khu vực thiết bị phản ứng.
- Bộ phận tái sinh xúc tác.
- Tháp chưng cất chính.
- Cột tách dầu tuần hoàn nhẹ.
- Cột tách dầu tuần hoàn nặng.
- Hệ thống thu hồi sản phẩm đỉnh.

Để tập trung thời gian cho thực hành, giáo viên có thể giao nhiệm vụ tìm hiểu, ôn lại quá trình công nghệ như là nhiệm vụ tự nghiên cứu tài liệu của học viên, các quá trình công nghệ diễn ra trong các thiết bị chính đã được giới thiệu kỹ trong các tài liệu khác của chương trình đào tạo như giáo trình "Thiết bị chế biến dầu khí".

3.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Cũng như các phân xưởng khác, nhiệm vụ khởi động phân xưởng là nhiệm vụ quan trọng đối với một nhân viên vận hành. Công tác khởi động đòi hỏi những kỹ năng vận hành tương đối cao. Việc khởi động phân xưởng cracking xúc tác càng đặc biệt quan trọng do phân xưởng này có nhiều bộ phận phức tạp, công suất thiết bị lớn và có nhiều mối quan hệ với các phân xưởng khác đòi hỏi phải có sự phối hợp đồng bộ. Giáo viên cần tập trung để xác định các thao tác cụ thể để khởi động phân xưởng theo các bước cơ bản sau:

- Sục hơi nước vào hệ thống thiết bị.
- Nâng áp suất hệ thống.
- Khởi động thiết bị gia nhiệt không khí.
- Tuần hoàn dầu trong hệ thống.
- Nạp xúc tác.
- Khởi động hệ thống cấp dầu nhiên liệu vào lò tái sinh xúc tác.
- Tuần hoàn xúc tác.
- Tiến hành kiểm tra các thông số công nghệ.
- Nạp nguyên liệu vào lò phản ứng.
- Thiết lập hoạt động của tháp chưng cất chính.
- Thiết lập chế độ lấy sản phẩm trung gian cạnh tháp.
- Thiết lập chế độ hoạt động của lò phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác.
- Chuyển phân xưởng về chế độ vận hành bình thường.

Việc xây dựng các bước vận hành cần phải dựa vào giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị. Tùy trường hợp cụ thể, giáo viên có thể nhập hoặc tách một số bước để học viên dễ hiểu.

Tùy theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm

và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

3.1.2.4. Dừng phân xưởng

Dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng theo kế hoạch như do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng (tùy thuộc vào từng quốc gia). Dừng phân xưởng mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của nhà máy nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Nếu dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn quá lớn trong quá trình dừng. Đặc biệt đối với phân xưởng cracking xúc tác cặn có chế độ hoạt động khắc nghiệt, nhiều loại sản phẩm trung gian có liên quan đến nhiều phân xưởng khác và hệ thống năng lượng phụ trợ (trong phân xưởng RFCC thường bố trí thiết bị sản xuất hơi hoặc sản xuất điện từ hệ thống tận dụng năng lượng nguồn khí thải từ thiết bị tái sinh xúc tác), nếu dừng phân xưởng không thích hợp dễ dẫn đến sự cố hoặc ảnh hưởng tới hiệu quả kinh tế nhà máy do quá trình tái chế biến lớn. Đối với nhân viên vận hành, việc dừng phân xưởng bình thường là một kỹ năng bắt buộc.

Các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch mà giáo viên cần giới thiệu cho học viên bao gồm:

Khi bắt đầu dừng phân xưởng bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng áp suất của thiết bị trong phân xưởng;

Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Đi kèm theo hệ thống máy móc, thiết bị, các nhà cung cấp thiết bị của hệ thống mô hình mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị và các hướng dẫn cơ bản các bước thực hành cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình, tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Trong thực tế có nhiều tình huống phải dẫn đến dừng khẩn cấp phân xưởng để đảm bảo an toàn cho máy móc, thiết bị của phân xưởng. Việc dừng phân xưởng có thể xảy ra cục bộ, cũng có thể dẫn đến dừng khẩn cấp toàn bộ nhà máy. Trừ trường hợp đặc biệt, việc dừng sự cố phân xưởng RFCC trong giai đoạn ngắn thường không dẫn đến dừng toàn bộ nhà máy.

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng khẩn cấp đối với phân xưởng cracking. Các trường hợp phải dừng khẩn cấp phân xưởng này có thể liệt kê như do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện hoặc do thiên tai bất ngờ (động đất có cường độ mạnh,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của nhà máy nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước, vì vậy đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, bình tĩnh xử lý các tình huống. Ngoại trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố, nhân viên vận hành cần phải xem xét, xử lý tình huống trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp để hạn chế tối đa tổn thất.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động hiện đại thường phải kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp tự động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn, nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS (tương đương như mô hình mô phỏng) hoặc khởi động bằng tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng được thực hiện

bằng các bước do nhân viên vận hành thực hiện (đề phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp gặp sự cố). Trong khuôn khổ của mô hình mô phỏng phân xưởng này cũng như các mô hình khác, xây dựng các bước dừng khẩn cấp để rèn luyện kỹ năng cho học viên. Giáo viên sẽ đưa ra các tình huống để học viên thực hiện dừng khẩn cấp phân xưởng.

3.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng cracking, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,... cần phải có các bước xử lý thích hợp.

Giáo viên cần nêu rõ cho học viên sự ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng đối với từng sự cố cụ thể và biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên thành thạo vận hành, giáo viên bắt đầu gài các sự cố vào mô hình trong quá trình thực hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

II. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Mặc dù mô đun này thiết kế nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên là chính. Tuy nhiên, việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề để học viên tự nghiên cứu bao gồm: các bản vẽ P&ID's của phân xưởng, các dạng sơ đồ công nghệ của phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển. Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp học viên thao tác nhanh hơn, hiệu quả hơn nhờ hiểu được bản chất của mỗi công việc thực hành.

Ngoài ra, còn nhiều vấn đề mà do hạn chế về thời lượng trên lớp giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên trong các buổi giới thiệu lý thuyết chung, ví dụ như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

3.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Địa điểm tham quan thực tập lý tưởng là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy công nghệ có phân xưởng cracking, trong điều kiện cho phép, tham quan các phòng điều khiển trung tâm của các nhà máy chế biến dầu khí

là tốt nhất. Với phân xưởng cracking xúc tác cặn, có thể tham quan phòng điều khiển của phân xưởng nếu nhà máy có kết cấu đặt phòng điều khiển phân bố theo từng phân xưởng.

Để tiết kiệm thời gian nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho việc củng cố kiến thức của học viên được tốt hơn, là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng đào tạo. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng cracking xúc tác cặn, việc đánh giá học viên thông qua kết quả thực hành khởi động phân xưởng, dừng phân xưởng trong các tình huống và xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình vận hành.

Nội dung bài kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng. Học viên được đánh giá là hoàn thành công việc nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, học viên còn được đánh giá qua thao tác dừng phân xưởng trong các tình huống và qua khả năng xử lý sự cố. Các tình huống sự cố thường đã được mặc định trong phần mềm của nhà cung cấp hệ thống mô phỏng. Giáo viên cũng có thể phát triển các tình huống sự cố từ máy tính thiết kế (Engineering Computer) được trang bị trong hệ thống mô phỏng.

BÀI 4. VẬN HÀNH PHÂN XỬ LỬNG REFORMING TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC (CCR) Mã bài: HD O4

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt với bài học này cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một máy mô phỏng bàn điều khiển trung tâm,...

Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xử lửng reforming tái sinh xúc tác liên tục và các phần mềm hỗ trợ khác.

Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như: các tài liệu hướng dẫn khởi động, dừng bình thường, dừng khẩn cấp phân xử lửng reforming tái sinh xúc tác liên tục dựa trên giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp hệ thống mô hình mô phỏng, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...

Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xử lửng reforming tái sinh xúc tác liên tục như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống thiết bị đo lường (P&ID's) của mô hình, tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

4.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

4.1.1. Giới thiệu

Mô hình mô phỏng phân xử lửng reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR) được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xử lửng reforming sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình quá trình reforming trong khuôn khổ giáo trình này được xây dựng trên cơ sở công nghệ reforming có thiết bị tái sinh xúc tác liên tục với lò phản ứng kiểu xếp chồng (theo công nghệ của UOP). Giáo viên cần giới thiệu cho học viên các kiểu công nghệ chính áp dụng hiện nay, lý do tại sao lại lựa chọn dạng công nghệ này để thiết lập mô hình mô phỏng. Cần lưu ý trước cho học viên trong khuôn khổ của chương trình không giới thiệu phần mô phỏng vận hành bộ phận tái sinh xúc tác do đây là kỹ năng đòi hỏi có trình độ vận hành cao, không nằm trong mục tiêu chương trình đào tạo. Kỹ năng

này sẽ được đào tạo, hoàn thiện trong thời gian học viên làm việc thực tế sau này. Đây có thể được xem là phần kiến thức nâng cao trong quá trình thực hành cũng như là phần kiến thức học viên sẽ được đào tạo tiếp trong quá trình làm việc.

Phân xưởng reforming có ý nghĩa quan trọng đối với nhà máy lọc, hoá dầu, có thể nói với yêu cầu cao về chất lượng xăng như hiện nay nếu không có phân xưởng reforming thì không thể sản xuất được xăng cao cấp nếu chỉ sử dụng các cấu tử pha trộn nội tại trong nhà máy. Ngoài ra, đây là phân xưởng quan trọng tạo nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu (sản xuất BTX). Vì vậy, đào tạo kỹ năng vận hành phân xưởng reforming có tầm quan trọng đối với học viên. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên vị trí, vai trò của phân xưởng reforming trong nhà máy lọc hoá dầu để từ đó học viên xác định được đúng tinh thần học tập. Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những liên hệ với sơ đồ công nghệ của phân xưởng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt (nếu có) nhằm tránh bối rối khi thực tập, làm việc nếu mô hình thực tế không hoàn toàn giống với mô hình đã đào tạo.

4.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

4.1.2.1. Những lưu ý chung

Trước hết cần phải lưu ý rằng các nội dung trình bày trong giáo trình là những kiến thức khái quát về mô hình mô phỏng của phân xưởng reforming với bộ phận tái sinh xúc tác liên tục kiểu lò phản ứng xếp chồng (stack). Trên thế giới hiện nay có nhiều nhà cung cấp mô hình mô phỏng cho phân xưởng reforming, với mỗi nhà cung cấp có thể có một số khác biệt về sơ đồ công nghệ, ký hiệu (do có những thoả thuận riêng với các nhà bản quyền công nghệ cho phân xưởng này),... Phân xưởng reforming có bộ phận tái sinh xúc tác liên tục hiện nay có hai kiểu cơ bản căn cứ theo cách thức bố trí lò phản ứng xếp chồng (stack) hay được đặt cạnh nhau (side by side). Công nghệ bố trí lò phản ứng xếp chồng có nhiều ưu điểm, vì vậy, công nghệ này hiện được sử dụng phổ biến hơn. Trong chương trình đào tạo này, mô hình mô phỏng được xây dựng trên cơ sở công nghệ lò phản ứng kiểu xếp chồng.

Trong quá trình mua sắm, trang bị hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung của giáo trình để giảm bớt sự không đồng nhất giữa các tài liệu. Kèm theo hệ thống máy móc thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng. Giáo viên cần nghiên cứu, cập nhật các thông tin này, kết

hợp cùng với giáo trình để xây dựng tài liệu hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Một điểm lưu ý, các phần mềm mô phỏng đều của các công ty nước ngoài, vì vậy, các sơ đồ công nghệ trong giáo trình không dịch sang tiếng Việt mục đích để học viên làm quen với từ ngữ này trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ cho học viên trong quá trình hướng dẫn hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên.

4.1.2.2. Sơ đồ công nghệ mô hình mô phỏng

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ reforming trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt hơn cho việc vận hành máy móc thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình huống bất thường xảy ra.

Như đã đề cập ở trên, để quá trình đào tạo đạt hiệu quả cao, học viên sau khi đào tạo có thể tiếp cận ngay được với công việc vận hành tại phòng điều khiển trung tâm cũng như ngoài hiện trường, mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ sử dụng phổ biến hiện nay. Có nhiều nhà bản quyền công nghệ cho công nghệ reforming và do vậy cũng có nhiều kiểu sơ đồ công nghệ khác nhau. Trong khuôn khổ của chương trình đào tạo sẽ lựa chọn mô hình công nghệ reforming tái sinh xúc tác liên tục với kiểu lò phản ứng xếp chồng (theo công nghệ UOP).

Giáo viên cần nhấn mạnh cho học viên những sự khác biệt này để học viên hiểu rõ bản chất vấn đề và không bị bối rối khi gặp phải sự khác biệt giữa sơ đồ công nghệ thực tế và mô hình được đào tạo. Cần nhấn mạnh dù cho có sự khác biệt nhất định giữa các công nghệ reforming, nhưng kỹ năng vận hành phân xưởng đòi hỏi không có sự khác biệt nhiều. Nếu học viên thành thạo vận hành mô theo một công nghệ thì việc tiếp cận công nghệ khác sẽ không mất nhiều thời gian. Các kỹ năng liên quan đến sự khác biệt công nghệ sẽ được học viên hoàn thiện trong quá trình làm việc thực tế.

Để giúp cho học viên hiểu được bản chất quá trình vận hành, giáo viên cần nhắc lại quá trình công nghệ reforming trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng (hình vẽ CCR-01 trong giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp thiết bị). Giới thiệu sơ lược quá trình công nghệ diễn ra trong các thiết bị chính của phân xưởng, vị trí của các thiết bị trong sơ đồ công nghệ, bao gồm:

- Bộ phận chuẩn bị và gia nhiệt sơ bộ nguyên liệu.
- Thiết bị phản ứng và phân tách sản phẩm.
- Bộ phận chưng cất ổn định sản phẩm.

Để tập trung thời gian cho thực hành, giáo viên có thể giao nhiệm vụ tìm hiểu, ôn lại quá trình công nghệ reforming như là một nhiệm vụ tự nghiên cứu tài liệu của học viên, các quá trình công nghệ diễn ra trong các thiết bị chính đã được giới thiệu kỹ trong các tài liệu khác của chương trình đào tạo như giáo trình "Thiết bị chế biến dầu khí".

4.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Cũng như các phân xưởng khác, nhiệm vụ khởi động phân xưởng là nhiệm vụ quan trọng đối với một nhân viên vận hành. Công tác khởi động đòi hỏi những kỹ năng vận hành tương đối cao. Việc khởi động phân xưởng reforming là tương đối quan trọng và khó do phân xưởng này có nhiều thiết bị đòi hỏi kỹ năng vận hành cao (như bộ phận tái sinh xúc tác), vì vậy, trong phạm vi chương trình không giới thiệu kỹ năng vận hành thiết bị tái sinh xúc tác. Kỹ năng vận hành thiết bị này được đào tạo ở bậc nghề cao hơn. Dựa trên nội dung của giáo trình, tài liệu của nhà cung cấp thiết bị, giáo viên xây dựng các bước thao tác cụ thể phù hợp mô hình thực tế cho các nhiệm vụ khởi động phân xưởng. Khởi động phân xưởng được phân chia theo hai bộ phận của phân xưởng:

- Bộ phận ổn định sản phẩm (tháp Stabilizer).
- Phần thiết bị phản ứng.

Tùy theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo

viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

4.1.2.4. Dừng phân xưởng

Dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy nhưng lại có ý nghĩa quan trọng đối với sự an toàn, hiệu quả kinh tế. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng theo kế hoạch như do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng (tùy thuộc vào từng quốc gia). Dừng phân xưởng mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của nhà máy nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Nếu dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn quá lớn trong quá trình dừng. Đặc biệt đối với phân xưởng reforming có rất nhiều môi trường cần phải được cách ly đúng cách nếu không sẽ gây ra thảm họa về cháy nổ (như cần cách ly hydrocacbon, hydro với không khí bằng khí ni-tơ,...), Đối với nhân viên vận hành, dừng phân xưởng bình thường là một kỹ năng bắt buộc.

Các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch mà giáo viên cần giới thiệu cho học viên bao gồm:

- Khi bắt đầu dừng phân xưởng bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng áp suất của thiết bị trong phân xưởng;
- Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Đi kèm theo thiết bị, các nhà cung cấp thiết bị của hệ thống mô hình mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị và các hướng dẫn cơ bản các bước thực hành cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình, tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Trong thực tế có nhiều tình huống phải dẫn đến dừng khẩn cấp phân xưởng để đảm bảo an toàn cho máy móc, thiết bị của phân xưởng. Việc dừng phân xưởng có thể xảy ra cục bộ, cũng có thể dẫn đến dừng khẩn cấp toàn bộ nhà máy. Trừ trường hợp đặc biệt dừng sự cố phân xưởng CCR trong giai đoạn ngắn thường không dẫn đến dừng toàn bộ nhà máy. Tuy nhiên, các phân xưởng xử lý bằng hydro sử dụng nguồn hydro từ phân xưởng CCR sẽ phải dừng hoạt động (các phân xưởng xử lý bằng hydro như, naphtha, GO, Kerosene, cặn chưng cất khí quyển, cặn chưng cất chân không,...).

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng khẩn cấp đối với phân xưởng reforming. Các trường hợp phải dừng khẩn cấp phân xưởng có thể liệt kê như do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện, mất khí nit-ơ hoặc do thiên tai bất ngờ (động đất có cường độ mạnh,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của nhà máy nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước, vì vậy đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, bình tĩnh xử lý các tình huống. Ngoài trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố, nhân viên vận hành cần phải xem xét, xử lý tình huống để đưa phân xưởng trở về tình trạng bình thường trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp để hạn chế tối đa tổn thất.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động hiện đại bao giờ cũng kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn, nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS hoặc khởi động bằng tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng có thể do nhân viên vận hành thực hiện (để phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp gặp sự cố). Trong khuôn khổ của mô hình mô phỏng phân xưởng này cũng như các mô hình khác xây dựng các bước dừng khẩn cấp do nhân viên vận hành thực hiện để rèn luyện kỹ năng cho học viên. Giáo viên sẽ đưa ra các tình huống để học viên thực hiện dừng khẩn cấp phân xưởng.

4.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), tùy sự cố cụ thể mà có các giải pháp khắc phục sự cố riêng hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn

xảy ra như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố, hệ thống cấp khí ni-tơ gặp sự cố,... cần phải có các bước xử lý tương ứng thích hợp.

Giáo viên cần nêu rõ cho học viên sự ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng đối với từng sự cố cụ thể và biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên thành thạo vận hành, giáo viên bắt đầu gài các sự cố vào mô hình trong quá trình thực hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

4.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Mặc dù mô đun này thiết kế nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên là chính. Tuy nhiên, việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề để học viên tự nghiên cứu bao gồm: các bản vẽ P&ID's của phân xưởng reforming, các dạng sơ đồ công nghệ phân xưởng reforming của các nhà bản quyền công nghệ khác nhau. Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp học viên thao tác nhanh hơn, hiệu quả hơn nhờ hiểu được bản chất của mỗi công việc thực hành.

Ngoài ra, còn nhiều vấn đề mà do hạn chế về thời gian thực hành giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên trong các buổi giới thiệu chung, ví dụ như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

4.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Địa điểm tham quan thực tập lý tưởng cho vận hành phân xưởng reforming là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy chế biến dầu khí có phân xưởng reforming, trong điều kiện cho phép, tham quan các phòng điều khiển trung tâm của các nhà máy lọc dầu có phân xưởng reforming tương tự như mô hình mô phỏng được đào tạo là tốt nhất. Trong trường hợp bất khả kháng (khi Việt nam chưa có nhà máy lọc dầu) thì việc tham quan các phòng thí nghiệm lớn có hệ thống mô phỏng thực (pilot) cũng là phương án thay thế có thể chấp nhận được.

Để tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho việc củng cố kiến thức của học viên được tốt hơn, là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng đào tạo. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng reforming, việc đánh giá học viên thông qua kết quả thực hành khởi động phân xưởng, dừng phân xưởng trong các tình huống và xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình vận hành.

Nội dung bài kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng. Học viên được đánh giá là hoàn thành nhiệm vụ (đạt yêu cầu) nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, học viên còn được đánh giá qua thao tác dừng phân xưởng trong các tình huống và qua khả năng xử lý sự cố. Các tình huống sự cố thường đã được mặc định trong phần mềm của nhà cung cấp hệ thống mô phỏng. Giáo viên cũng có thể phát triển các tình huống sự cố từ máy tính thiết kế (Engineering Computer) được trang bị trong hệ thống mô phỏng.

BÀI 5. VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ NAPHTHA BẰNG HYDRO (NHT)

Mã bài: HD 05

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt, với bài học vận hành phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro (NHT) cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

- Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một máy mô phỏng bàn điều khiển trung tâm,...
- Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng NHT và các phần mềm hỗ trợ khác.
- Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như: các tài liệu hướng dẫn các bước cho khởi động, dừng bình thường, dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro dựa trên giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp hệ thống mô hình mô phỏng, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...
- Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị đo lường (P&ID's) của mô hình, nghiên cứu trước tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

5.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

5.1.1. Giới thiệu

Mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro (NHT) trong khuôn khổ chương trình đào tạo được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro sử dụng phổ biến hiện nay. Nhìn chung, công nghệ xử lý naphtha không có sự khác biệt lớn giữa các nhà bản quyền công nghệ và có nguyên lý hoạt động tương tự như các quá trình xử lý bằng hydro khác. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên mục đích của quá trình xử lý naphtha bằng hydro, một số khác biệt về sơ đồ công nghệ trong thực tế (cấu hình công nghệ các nhà máy khác nhau có thể làm ảnh

hường ít nhiều đến sơ đồ công nghệ. Ví dụ như một số phân xưởng NHT phải xử lý toàn bộ phân đoạn naphtha và butylene, nhưng một số phân xưởng chỉ xử lý naphtha nặng). Trong mô hình này nguyên liệu sử dụng là toàn bộ phân đoạn naphtha từ phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển mà không xử lý phân đoạn nhẹ hơn C₅.

Mặc dù không có ý nghĩa quan trọng như phân xưởng CCR, nhưng đây là phân xưởng không thể thiếu và luôn đi kèm với các phân xưởng CCR và phân xưởng Isome hoá. Phân xưởng NHT có nhiệm vụ chuẩn bị nguyên liệu đủ tiêu chuẩn cho quá trình reforming và isome hoá. Đây là công nghệ phổ biến và tương tự với rất nhiều quá trình xử lý bằng hydro khác. Vì vậy, đào tạo kỹ năng vận hành phân xưởng này có tầm quan trọng đối với học viên. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên vị trí, vai trò của phân xưởng NHT để từ đó học viên xác định được tầm quan trọng của công tác vận hành phân xưởng này trên cơ sở đó xác định đúng tinh thần học tập. Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những liên hệ với sơ đồ công nghệ của phân xưởng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt (nếu có) nhằm tránh bỏ ngỏ khi thực tập, vận hành (nếu mô hình thực tế không hoàn toàn giống với mô hình đã đào tạo).

5.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

5.1.2.1. Những lưu ý chung

Cũng như các mô hình khác, trước hết cần phải lưu ý rằng nội dung trình bày trong giáo trình về mô hình mô phỏng của phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro là các kiến thức cơ bản. Trên thế giới hiện nay có nhiều nhà cung cấp mô hình mô phỏng cho phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro, với mỗi nhà cung cấp có thể có một số khác biệt về sơ đồ công nghệ, ký hiệu (do có những thoả thuận riêng với các nhà bản quyền công nghệ cho phân xưởng này),... Tuy nhiên, sự khác biệt giữa các nhà cung cấp không nhiều do bản chất quá trình công nghệ không quá phức tạp. Nhưng dù vậy, trong quá trình mua sắm trang thiết bị của hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung của giáo trình để giảm bớt sự không đồng nhất giữa các tài liệu. Kèm theo hệ thống máy móc, thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng. Giáo viên cần nghiên cứu, cập nhật các thông tin này, kết hợp cùng với giáo trình xây dựng tài liệu hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Một điểm lưu ý, các phần mềm mô phỏng đều của các công ty nước ngoài, vì vậy, các sơ đồ công nghệ trong giáo trình không dịch sang tiếng Việt mục

đích là để học viên làm quen với từ ngữ chuyên môn trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ cho học viên trong quá trình hướng dẫn thực hành hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên. Điểm lưu ý nữa là phần tái sinh xúc tác không được giới thiệu trong chương trình vì đây là hoạt động ít xảy ra (vòng tái sinh xúc tác khoảng 2- 3 năm) và đòi hỏi trình độ vận hành cao.

5.1.2.2. Sơ đồ công nghệ mô hình mô phỏng

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ xử lý naphtha bằng hydro trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt hơn cho việc vận hành máy móc thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình huống bất thường xảy ra.

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro (NHT), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng xử lý naphtha sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng này được xây dựng trên cơ sở nguyên liệu là phân đoạn naphtha thu từ phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển, thiết bị phản ứng là kiểu lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định.

Giáo viên cần giới thiệu cho học viên sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng trực tiếp trên màn hình máy tính mô phỏng bàn điều khiển của học viên. Các thành phần chính của phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro cần phải được giới thiệu bao gồm:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và lò phản ứng.
- Bộ phận nén khí.
- Bộ phận phân tách sản phẩm cao áp và thấp áp.
- Bộ phận chưng cất.

Trong đó giáo viên cần đặc biệt quan tâm đến thiết bị phản ứng và bộ phận chưng cất.

5.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Khởi động phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro được xây dựng trên cơ sở hai phần chính của phân xưởng:

- Các bước khởi động thiết bị phản ứng.
- Các bước khởi động bộ phận chưng cất.

Với mỗi bộ phận này, giáo viên xây dựng cụ thể các bước vận hành cho học viên thực hiện trên cơ sở hướng dẫn trong giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị.

Tuỳ theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

5.1.2.4. Dừng phân xưởng

Dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy nhưng lại có ý nghĩa quan trọng đối với sự an toàn, hiệu quả kinh tế của nhà máy. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro theo kế hoạch như: do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng. Dừng phân xưởng mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Nếu

dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn quá lớn trong quá trình dừng. Đối với nhân viên vận hành, dừng phân xưởng bình thường là một kỹ năng bắt buộc.

Các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch mà giáo viên cần giới thiệu cho học viên bao gồm:

- Khi bắt đầu dừng phân xưởng bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng và áp suất của thiết bị trong phân xưởng.
- Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Đi kèm theo thiết bị, các nhà cung cấp thiết bị của hệ thống mô hình mô phỏng phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị và các hướng dẫn cơ bản các bước thực hành cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Trong thực tế có nhiều tình huống phải dẫn đến dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro để đảm bảo an toàn cho máy móc, thiết bị của phân xưởng. Việc dừng phân xưởng có thể xảy ra cục bộ, cũng có thể dẫn đến dừng khẩn cấp toàn bộ nhà máy. Trừ trường hợp đặc biệt, việc dừng sự cố phân xưởng NHT trong giai đoạn ngắn thường không dẫn đến dừng phân xưởng CCR (do có nguyên liệu dự phòng), phân xưởng isome hoá có thể phải dừng hoạt động (tuỳ thuộc vào quan điểm thiết kế).

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro. Các trường hợp phải dừng khẩn cấp phân xưởng có thể liệt kê như do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện, mất nguyên liệu hoặc nguồn hydro hoặc do thiên tai (động đất có cường độ mạnh,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước, vì vậy đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, bình tĩnh xử lý các tình huống. Ngoài trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố, nhân viên vận hành cần phải xem xét, xử lý tình huống để cố gắng đưa phân xưởng trở

về hoạt động bình thường trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp để hạn chế tối đa tổn thất.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động hiện đại bao giờ cũng kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp tự động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn (động đất cường độ mạnh,...), nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS hoặc khởi động bằng tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng được thực hiện bằng các bước do nhân viên vận hành thực hiện (đề phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp gặp sự cố). Trong khuôn khổ của mô hình mô phỏng phân xưởng này cũng như các mô hình khác đã xây dựng các bước dừng khẩn cấp do nhân viên vận hành thực hiện để rèn luyện kỹ năng cho học viên. Giáo viên sẽ đưa ra các tình huống để học viên thực hiện dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro.

5.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp khắc phục sự cố khác nhau hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống cấp khí hydro gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,... cần phải có các bước xử lý thích hợp.

Giáo viên cần nêu rõ cho học viên sự ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng đối với từng sự cố cụ thể và biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên thành thạo vận hành, giáo viên bắt đầu gài các sự cố định trước vào mô hình trong quá trình thực hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

5.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Như đã đề cập trong các bài học trước, mặc dù mô đun này thiết kế nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên là chính, nhưng việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề để học viên tự nghiên cứu có thể bao gồm: các bản vẽ P&ID's của phân xưởng, các dạng sơ đồ công nghệ phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro. Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp

học viên thao tác nhanh hơn, hiệu quả hơn nhờ hiểu được bản chất của mỗi bước thao tác trong thực hành.

Ngoài ra, còn nhiều vấn đề mà do hạn chế về thời gian trên lớp giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên trong các buổi giới thiệu chung, ví dụ như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

5.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Địa điểm tham quan thực tập lý tưởng là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy chế biến dầu khí có phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro, trong điều kiện cho phép, tham quan các phòng điều khiển trung tâm của các nhà máy lọc dầu có phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro tương tự như mô hình mô phỏng đã được đào tạo trong chương trình là tốt nhất. Trong trường hợp bất khả kháng (khi Việt nam chưa có nhà máy lọc dầu) thì việc tham quan các cơ sở sản xuất khác có xử lý nguồn naphtha tương tự hoặc các phòng thí nghiệm lớn có hệ thống mô phỏng thực (pilot) cũng là phương án thay thế có thể chấp nhận được.

Để tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho việc củng cố kiến thức của học viên được tốt hơn, là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng học viên sau khi tốt nghiệp. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro, việc đánh giá học viên thông qua kết quả thực hành khởi động phân xưởng, dừng phân xưởng trong các tình huống và xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình vận hành.

Nội dung bài kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng. Học viên được đánh giá là hoàn thành công việc nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, học viên còn được đánh giá qua thao tác dừng phân xưởng trong các tình huống và qua khả năng xử lý sự cố. Các tình huống sự cố thường đã được mặc định trong phần mềm của nhà cung cấp hệ thống mô phỏng. Giáo viên cũng có thể phát triển các tình huống sự cố từ máy tính thiết kế (Engineering Computer) được trang bị trong hệ thống mô phỏng để làm phong phú thêm nội dung đánh giá.

BÀI 6. VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ PHÂN XỬ LÝ ĐỒNG PHÂN HÓA NAPHTHA NHẹ (ISOMER) Mã bài: HD O6

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt với bài học vận hành phân xử lý đồng phân hóa naphtha nhẹ (isome hoá - ISOMER) cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

- Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một máy mô phỏng bàn điều khiển trung tâm,...
- Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xử lý isome hoá (ISOMER) và các phần mềm hỗ trợ khác.
- Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như: các tài liệu hướng dẫn các bước cho khởi động, dừng bình thường, dừng khẩn cấp phân xử lý isome hoá dựa trên giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp hệ thống mô hình mô phỏng, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...
- Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xử lý isome hoá như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống thiết bị đo lường (P&ID's) của mô hình, nghiên cứu trước tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

6.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

6.1.1. Giới thiệu

Mô hình mô phỏng vận hành phân xử lý isome hoá naphtha nhẹ (ISOMER) trong khuôn khổ chương trình đào tạo được xây dựng trên sơ đồ công nghệ được sử dụng phổ biến hiện nay. Theo sơ đồ công nghệ này, dòng nguyên liệu và hydro đi qua lò phản ứng một lần không được tuần hoàn lại như một số công nghệ sử dụng trước đây, các lò phản ứng được đặt theo kiểu nối tiếp (Lead - lag). Giáo viên cần phân tích cho học viên đặc điểm sơ đồ công nghệ này so với các sơ đồ công nghệ khác, giới thiệu cho học viên

mục đích của quá trình isome hoá. Quá trình isome hoá là một trong quá trình gia tăng giá trị sản phẩm lọc dầu, cụ thể là nâng cao trị số octane của naphtha nhẹ (là một trong cấu tử pha xăng) do đó tăng được trị số octan chung của xăng, nhờ đó nâng cao hiệu quả kinh tế dự án. Ngoài ra quá trình công nghệ này còn làm giảm bớt hàm lượng chất độc hại (Benzene) trong xăng isomere và nhờ đó giảm được hàm lượng chất độc hại trong xăng thương phẩm. Hầu hết các nhà máy lọc dầu hiện nay đều lắp đặt phân xưởng này nếu muốn sản xuất được xăng có chất lượng cao mà không cần phải nhập cấu tử pha xăng từ bên ngoài. Do tính phổ biến của công nghệ isome hoá, nên yêu cầu về kỹ năng vận hành phân xưởng này là tương đối quan trọng đối với nhân viên vận hành. Giáo viên cần phân tích để học viên nhận thức được vị trí, tầm quan trọng của phân xưởng để xác định đúng tinh thần học tập. Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những liên hệ với sơ đồ công nghệ của phân xưởng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt (nếu có) nhằm tránh bỏ ngỡ khi thực tập, vận hành (nếu mô hình thực tế không hoàn toàn giống với mô hình đã đào tạo).

6.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

6.1.2.1. Những lưu ý chung

Tương tự như các mô hình mô phỏng quá trình vận hành đã trình bày trong các bài học trước, giáo viên cần lưu ý nội dung trình bày trong giáo trình về vận hành trên mô hình mô phỏng của phân xưởng đồng phân hoá naphtha nhẹ (isome hoá) là những kiến thức cơ bản nhất. Do hiện nay trên thế giới có nhiều nhà cung cấp mô hình mô phỏng cho phân xưởng isome hoá, mỗi nhà cung cấp này lại có một số khác biệt về sơ đồ công nghệ, ký hiệu (do có những thoả thuận riêng với các nhà bản quyền công nghệ khác nhau),... Tuy nhiên, sự khác biệt giữa các nhà cung cấp không nhiều do bản chất quá trình công nghệ không quá phức tạp, sự khác biệt thường chủ yếu là ở phương thức có hay không tuần hoàn nguyên liệu, khí hydro và vấn đề có tách hexan hay không. Nhưng dù vậy, trong quá trình mua sắm, trang bị hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung của giáo trình để giảm bớt sự không đồng nhất giữa các tài liệu. Kèm theo hệ thống máy móc thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng, giáo viên cần nghiên cứu, cập nhật các thông tin này, kết hợp cùng với giáo trình xây dựng tài liệu hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Như đã đề cập ở các bài học trên,

các phần mềm mô phỏng đều được xây dựng bởi các công ty nước ngoài, vì vậy, các chú thích trong sơ đồ công nghệ trong giáo trình không dịch sang tiếng Việt mục đích là để học viên làm quen với từ ngữ này trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể hỗ trợ học viên dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ trong quá trình hướng dẫn hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên.

6.1.2.2. Sơ đồ công nghệ mô hình mô phỏng

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ đồng phân hóa naphtha nhẹ trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt hơn cho việc vận hành máy móc thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình huống bất thường xảy ra.

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xưởng isome hoá (ISOMER), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng ISOMER sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng này được xây dựng trên cơ sở nguyên liệu là phân đoạn naphtha nhẹ của quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (sau khi đã được xử lý trong phân xưởng NHT, thiết bị phản ứng là kiểu lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định với hai lò phản ứng xếp nối tiếp (Lead - Lag). Giáo viên cần giới thiệu cho học viên sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng trực tiếp trên màn hình máy tính mô phỏng bàn điều khiển của học viên, trước khi cho học viên thực hiện các công việc khác. Các thành phần chính của phân xưởng ISOMER cần giới thiệu bao gồm:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu (sấy nguyên liệu và khí hydro).
- Thiết bị phản ứng.
- Thiết bị chưng cất và xử lý khí.

Giáo viên cần tập trung giới thiệu cho học viên vai trò của thiết bị sấy nguyên liệu và hydro, giải thích lý do cần thiết bị này là do tuổi thọ của xúc tác phụ thuộc vào lượng tạp chất tích lũy do nguyên liệu phản ứng mang vào trong quá trình hoạt động mà trong đó nước và các hợp chất ô-xy hoá là các tạp chất thường gặp nhất. Các chất này gây ra hiện tượng mất hoạt tính vĩnh viễn của xúc tác. Vì vậy, nguyên liệu trước vào lò phản ứng được sấy

(thường bằng phương pháp hấp phụ) để loại bỏ nước và các tạp chất khác có hại cho xúc tác. Các thiết bị khác không có gì quá đặc biệt, vì vậy giáo viên không cần phải giới thiệu sâu cho học viên.

6.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Khởi động phân ISOMER bao gồm các bước chính sau:

Các bước khởi động thiết bị phản ứng.

- Bổ sung axit.
- Các bước khởi động bộ phận chưng cất.

Với mỗi bộ phận này, giáo viên cần xây dựng cụ thể các bước vận hành cho học viên thực hiện trên cơ sở các bước hướng dẫn trong giáo trình và tài liệu hướng dẫn vận hành của nhà cung cấp thiết bị.

Tuỳ theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

6.1.2.4. Dừng phân xưởng

Như đã đề cập trong các bài học khác, dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy nhưng lại có ý nghĩa quan trọng đối với sự an toàn, hiệu quả kinh tế của nhà máy. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng ISOMER theo kế hoạch như do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng. Dừng phân xưởng theo kế hoạch mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng ISOMER nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Nếu dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn quá lớn trong quá trình dừng. Đối với nhân viên vận hành, dừng phân xưởng bình thường là một kỹ năng bắt buộc.

Cũng như các phân xưởng khác, giáo viên cần giới thiệu cho học viên các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch bao gồm:

- Khi bắt đầu dừng phân xưởng bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng và áp suất của thiết bị trong phân xưởng;
- Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Đi kèm theo thiết bị, các nhà cung cấp thiết bị của hệ thống mô hình mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị và các hướng dẫn cơ bản các bước thực hành cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Các trường hợp phải dừng khẩn cấp phân xưởng có thể liệt kê như do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện, mất nguyên liệu hoặc nguồn hydro, do thiên tai (động đất có cường độ mạnh,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước, vì vậy đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, người vận hành cần bình tĩnh xử lý các tình huống. Trong thực tế có nhiều tình huống phải dẫn đến dừng khẩn cấp phân xưởng ISOMER để đảm bảo an toàn cho máy móc, thiết bị của phân xưởng. Việc dừng phân xưởng có thể xảy ra cục bộ, cũng có thể dẫn đến dừng khẩn cấp toàn bộ nhà máy. Trừ trường hợp đặc biệt, việc dừng sự cố phân xưởng ISOMER không ảnh hưởng nhiều đến hoạt động các

phân xưởng khác. Các phân xưởng khác vẫn hoạt động bình thường khi phân xưởng ISOMER gặp sự cố. Khi đó naphtha nhẹ sẽ được đưa về bể chứa trung gian hoặc đưa tới bể chứa isomerate tùy thuộc vào quan điểm vận hành của nhà máy và thời gian khắc phục sự cố.

Ngoại trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố, nhân viên vận hành cần phải xem xét, xử lý tình huống để đưa phân xưởng trở về tình trạng bình thường trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp để hạn chế tối đa tổn thất.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động hiện đại bao giờ cũng kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp tự động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn, nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS hoặc khởi động bằng tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng được thực hiện bằng các bước do nhân viên vận hành thực hiện (đề phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp gặp sự cố). Trong khuôn khổ của mô hình mô phỏng phân xưởng này cũng như các mô hình khác, đã xây dựng các bước dừng khẩn cấp do nhân viên vận hành thực hiện để rèn luyện kỹ năng cho học viên. Giáo viên sẽ đưa ra các tình huống để học viên thực hiện dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro.

6.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng ISOMER, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp khắc phục sự cố khác nhau hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,... cần phải có các bước xử lý thích hợp.

Giáo viên cần nêu rõ cho học viên sự ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng đối với từng sự cố cụ thể và biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên thành thạo vận hành, giáo viên bắt đầu gài các sự cố định trước vào mô hình trong quá trình thực hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

6.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Như đã đề cập trong các bài học trước, mặc dù mô đun này thiết kế nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên là chính, nhưng việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề để học viên tự nghiên cứu có thể bao gồm: các bản

vẽ P&ID's của phân xưởng, các dạng sơ đồ công nghệ phân xưởng ISOMER (có tuần hoàn nguyên liệu, không tuần hoàn nguyên liệu, có hoặc không có tách tách isohexane). Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp học viên thao tác nhanh hơn, hiệu quả hơn nhờ hiểu được bản chất của mỗi bước thao tác trong thực hành.

Ngoài ra, còn nhiều vấn đề mà do hạn chế về thời gian trên lớp giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên trong các buổi giới thiệu chung, ví dụ như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

6.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Cũng như các mô hình vận hành khác, địa chỉ lý tưởng cho học viên tham quan thực tập mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng ISOMER là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy chế biến dầu. Trong điều kiện cho phép, tham quan các phòng điều khiển trung tâm của các nhà máy lọc dầu có phân ISOMER tương tự như mô hình mô phỏng đã được đào tạo trong chương trình là tốt nhất. Trong trường hợp bất khả kháng (khi Việt nam chưa có nhà máy lọc dầu) thì việc tham quan các cơ sở sản xuất khác có công nghệ isome hoá hoặc các phòng thí nghiệm lớn có hệ thống mô phỏng thực (pilot) cũng là phương án thay thế có thể chấp nhận được.

Để tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Như đã đề cập trong các bài học trên, cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho việc củng cố kiến thức của học viên được tốt hơn, là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng đào tạo. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng isome hoá, việc đánh giá học viên dựa trên kết quả thực hành

khởi động phân xưởng, dừng phân xưởng trong các tình huống và xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình vận hành.

Nội dung bài kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng isome hóa. Học viên được đánh giá là hoàn thành công việc nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, học viên còn được đánh giá qua thao tác dừng phân xưởng trong các tình huống và qua khả năng xử lý sự cố do giáo viên đặt ra. Các tình huống sự cố thường đã được mặc định trong phần mềm của nhà cung cấp hệ thống mô phỏng. Giáo viên cũng có thể phát triển các tình huống sự cố từ máy tính thiết kế (Engineering Computer) được trang bị trong hệ thống mô phỏng để làm phong phú thêm nội dung đánh giá.

BÀI 7. VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÍ GO BẰNG HYDRO (GO-HTU)

Mã bài: HD 07

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt với bài học vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU) cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

- Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một máy mô phỏng bàn điều khiển trung tâm,...
- Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU) và các phần mềm hỗ trợ khác.
- Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như: các tài liệu hướng dẫn các bước cho khởi động, dừng bình thường, dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý GO bằng hydro dựa trên giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp hệ thống mô hình mô phỏng, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...
- Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xưởng xử lý GO bằng hydro như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống & thiết bị đo lường (P&ID's) của mô hình, nghiên cứu trước tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

7.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

7.1.1. Giới thiệu

Nhìn chung công nghệ xử lý GO bằng không có sự khác biệt lớn giữa các nhà bản quyền công nghệ và có nguyên lý hoạt động tương tự như các quá trình xử lý bằng hydro khác. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên mục đích của quá trình xử lý GO bằng hydro, một số khác biệt về sơ đồ công nghệ trong thực tế (cấu hình công nghệ các nhà máy khác nhau có thể làm ảnh hưởng ít nhiều đến sơ đồ công nghệ. Ví dụ như một số phân xưởng GO-HTU chỉ xử lý LGO, HGO hoặc LCO và ngược lại). Trong mô hình mô phỏng của

chương trình, nguyên liệu sử dụng là toàn bộ GO từ phân xưởng chưng cất dầu thô và LCO từ phân xưởng cracking xúc tác cặn.

Phân xưởng GO-HTU không có ý nghĩa nhiều trong thay đổi tính chất vật lý của phân đoạn nhưng lại có ý nghĩa quan trọng trong việc thay đổi thành phần các cấu tử độc hại (lưu huỳnh, ni-tơ), olefins, aromatics chứa trong phân đoạn. Phân xưởng xử lý GO bằng hydro chủ yếu là loại bỏ tạp chất lưu huỳnh, ni-tơ để sau khi pha trộn diesel có hàm lượng các chất độc hại đáp ứng yêu cầu tiêu chuẩn chất lượng. Ngoài ra, quá trình xử lý bằng hydro làm no hoá olefins giúp cho sản phẩm ổn định hơn trong quá trình bảo quản. Xử lý GO bằng hydro là công nghệ phổ biến và tương tự với rất nhiều quá trình xử lý bằng hydro khác. Vì vậy, đào tạo kỹ năng vận hành phân xưởng này có tầm quan trọng đối với học viên, nắm vững kỹ năng vận hành phân xưởng này cho phép rút ngắn thời gian đào tạo vận hành các phân xưởng xử lý bằng hydro tương tự khác (như xử lý cặn chưng cất dầu thô, cặn chưng cất chân không, phân đoạn kerosene,...bằng hydro). Giáo viên cần giới thiệu cho học viên vai trò của phân xưởng xử lý GO bằng hydro trong công nghiệp chế biến dầu khí để học viên xác định đúng tinh thần học tập. Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những liên hệ với sơ đồ công nghệ của phân xưởng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt (nếu có) nhằm tránh bỏ ngỏ khi thực tập, vận hành (nếu mô hình thực tế không hoàn toàn giống với mô hình đã đào tạo).

7.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

7.1.2.1. Những lưu ý chung

Tương tự như các mô hình mô phỏng đã trình bày trong các bài học trên, giáo viên cần lưu ý nội dung trình bày trong giáo trình về vận hành mô hình mô phỏng của phân xưởng xử lý GO bằng hydro là những kiến thức cơ bản nhất. Trên thế giới có nhiều nhà cung cấp mô hình mô phỏng cho phân xưởng này, do vậy có thể có sự khác biệt nhất định giữa các sơ đồ công nghệ của các nhà cung cấp (do có những thoả thuận riêng giữa nhà cung cấp hệ thống mô phỏng với các nhà bản quyền công nghệ khác nhau),... Tuy nhiên, sự khác biệt giữa các nhà cung cấp nhìn chung không nhiều do bản chất quá trình công nghệ không quá phức tạp, sự khác biệt thường chủ yếu là ở phương thức sử dụng nguyên liệu nóng (trực tiếp từ phân xưởng CDU, RFCC) hay nguyên liệu nguội (từ bể chứa). Nhưng dù vậy, trong quá trình mua sắm, trang bị hệ thống mô phỏng, cần phải bám vào nội dung của giáo trình để giảm bớt sự không đồng nhất giữa các tài liệu. Kèm theo hệ thống

máy móc, thiết bị, nhà cung cấp hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn vận hành và các thông tin chi tiết khác về hệ thống mô phỏng. Giáo viên cần nghiên cứu, cập nhật các thông tin này, kết hợp cùng với hướng dẫn trong giáo trình để xây dựng tài liệu hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Như đã đề cập ở các bài học trên, các phần mềm mô phỏng đều được xây dựng bởi các công ty nước ngoài, vì vậy, các chú thích trong sơ đồ công nghệ trong giáo trình không được dịch sang tiếng Việt, mục đích là để học viên làm quen với từ ngữ trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể hỗ trợ học viên dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ trong quá trình hướng dẫn hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên.

7.1.2.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính mô hình mô phỏng

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ xử lý GO bằng hydro trên sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt hơn cho việc vận hành máy móc, thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình huống bất thường xảy ra.

Như đã đề cập ở trên, mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng xử lý GO bằng hydro cũng là quá trình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phản ứng, tháp chưng cất,... Công nghệ xử lý GO bằng hydro bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và lò phản ứng.
- Bộ phận nén khí.
- Bộ phận phân tách sản phẩm cao áp và thấp áp.
- Bộ phận chưng cất và tách nước.

Thiết bị quan trọng nhất của quá trình xử lý GO bằng hydro là thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Trong mô hình này, lò phản ứng và bộ phận chưng cất là bộ phận quan trọng, giáo viên cần giới thiệu sơ bộ và yêu cầu học viên nghiên cứu lại kiến thức về công nghệ liên quan đến các cụm thiết bị này mà học viên đã được học tập trong các giáo trình khác như "Thiết bị chế biến dầu khí".

7.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Khởi động phân xưởng xử lý GO bằng hydro được thực hiện theo các bộ phận thiết bị trong phân xưởng. Cụ thể khởi động được xây dựng trên các bộ phận chính sau:

- Khởi động thiết bị phản ứng.
- Khởi động bộ phận chưng cất và tách nước.

Với mỗi bộ phận này, giáo viên xây dựng cụ thể các bước vận hành cho học viên thực hiện trên cơ sở hướng dẫn trong giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị.

Tuỳ theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

7.1.2.4. Dừng phân xưởng

Như đã đề cập trong các bài học khác, dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy nhưng lại có ý nghĩa quan trọng đối với sự an toàn, hiệu quả kinh tế của nhà máy. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng GO-HTU theo kế hoạch như do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng (tùy thuộc vào quy

định của từng quốc gia). Dừng phân xưởng mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng GO-HTU nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Nếu dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn quá lớn sản sinh trong quá trình dừng phân xưởng. Đối với nhân viên vận hành, dừng phân xưởng bình thường là một kỹ năng bắt buộc.

Cũng như các phân xưởng khác, giáo viên cần giới thiệu cho học viên các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch bao gồm:

- Khi bắt đầu dừng phân xưởng, bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng và áp suất của thiết bị trong phân xưởng;
- Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Đi kèm theo thiết bị, các nhà cung cấp thiết bị của hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị và hướng dẫn các bước thực hành cơ bản cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Các trường hợp phải dừng khẩn cấp phân xưởng có thể liệt kê như do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện, mất nguyên liệu hoặc nguồn hydro, do thiên tai lớn (động đất có cường độ mạnh,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước, vì vậy đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, người vận hành cần bình tĩnh xử lý các tình huống. Trong thực tế có nhiều tình huống phải dẫn đến dừng khẩn cấp phân xưởng GO-HTU để đảm bảo an toàn cho máy móc, thiết bị của phân xưởng. Việc dừng phân xưởng có thể xảy ra cục bộ, cũng có thể dẫn đến dừng khẩn cấp toàn bộ nhà máy. Trừ trường hợp đặc biệt, dừng sự cố phân xưởng GO-HTU không ảnh hưởng nhiều đến hoạt động các phân xưởng khác. Các phân xưởng khác vẫn hoạt động bình thường khi phân xưởng GO-HTU gặp sự cố, khi đó GO sẽ được

đưa về bể chứa trung gian, tuy nhiên khi phân xưởng GO-HTU gặp sự cố dài phải xem xét dừng phân xưởng khác.

Ngoại trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố, nhân viên vận hành cần phải xem xét, xử lý tình huống để đưa phân xưởng trở về tình trạng hoạt động bình thường trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp để hạn chế tối đa tổn thất.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động hiện đại bao giờ cũng kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp tự động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn, nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS hoặc khởi động bằng tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng được thực hiện bằng các bước do nhân viên vận hành thực hiện (đề phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp gặp sự cố). Trong khuôn khổ của chương trình đào tạo, mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro cũng như các mô hình khác đã xây dựng các bước dừng khẩn cấp do nhân viên vận hành thực hiện để rèn luyện kỹ năng cho học viên. Giáo viên sẽ đưa ra các tình huống để học viên thực hiện dừng khẩn cấp phân xưởng xử lý GO bằng hydro.

7.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng GO-HTU, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp khắc phục sự cố khác nhau hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu, hydro gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,... cần phải có các bước xử lý thích hợp.

Giáo viên cần trình bày cho học viên sự ảnh hưởng của từng sự cố tới hoạt động của phân xưởng và biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên thành thạo vận hành phân xưởng, giáo viên bắt đầu gài các sự cố định trước vào mô hình trong quá trình thực hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

7.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Như đã đề cập trong các bài học trước, mặc dù mô đun này thiết kế nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên là chính, nhưng việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề để học viên tự nghiên cứu có thể bao gồm: các bản

vẽ P&ID's của phân xưởng, các dạng sơ đồ công nghệ phân xưởng GO-HTU (Sử dụng nguyên liệu nóng hay nguội). Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp học viên thao tác nhanh hơn, hiệu quả hơn nhờ hiểu được bản chất của mỗi bước thao tác trong thực hành.

Ngoài ra, còn nhiều vấn đề mà do hạn chế về thời gian trên lớp giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên trong các buổi giới thiệu chung, ví dụ như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

7.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Cũng như các mô hình vận hành khác, địa điểm lý tưởng cho học viên tham quan thực tập mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng GO-HTU là các phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy chế biến dầu có quá trình xử lý GO bằng hydro. Trong điều kiện cho phép, tham quan các phòng điều khiển trung tâm của các nhà máy lọc dầu có phân GO-HTU tương tự như mô hình mô phỏng được đào tạo trong chương trình là tốt nhất. Trong trường hợp bất khả kháng (khi Việt Nam chưa có nhà máy lọc dầu) thì việc tham quan các cơ sở sản xuất khác có công nghệ xử lý bằng hydro tương tự hoặc các phòng thí nghiệm lớn có hệ thống mô phỏng thực (pilot) cũng là phương án thay thế có thể chấp nhận được.

Để tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Như đã đề cập trong các bài học trên, với bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho học viên củng cố kiến thức được tốt hơn, là cơ sở đánh giá trình độ học viên và nâng cao ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng đào tạo. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng xử lý GO bằng hydro, việc đánh giá học viên dựa trên kết quả thực hành khởi

động phân xưởng, dừng phân xưởng trong các tình huống và xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình vận hành.

Nội dung bài kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng. Học viên được đánh giá là hoàn thành công việc và đạt yêu cầu nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, học viên còn được đánh giá qua thao tác dừng phân xưởng trong các tình huống và qua khả năng xử lý sự cố do giáo viên đặt ra. Các tình huống sự cố thường đã được mặc định trong phần mềm của nhà cung cấp hệ thống mô phỏng. Giáo viên cũng có thể phát triển các tình huống sự cố từ máy tính thiết kế (Engineering Computer) được trang bị trong hệ thống mô phỏng để làm phong phú thêm nội dung đánh giá.

BÀI 8. VẬN HÀNH PHÂN XỬNG THU HỒI PROPYLENE (PRU)

Mã bài: HD O8

PHẦN I - CÔNG VIỆC CHUẨN BỊ

Để quá trình dạy và học thu được hiệu quả tốt, với bài học vận hành phân xưởng thu hồi và xử lý propyleneop(PRU) cần phải có một số yêu cầu về phương tiện, trang thiết bị dạy học tối thiểu và sự chuẩn bị thích hợp của giáo viên, học viên. Các yêu cầu về trang thiết bị dạy học và công tác chuẩn bị của giáo viên, học viên bao gồm nhưng không giới hạn các nội dung chính sau:

- Phòng thực hành phải đủ số lượng máy cho học viên thực hành, tốt nhất là tối đa 4 học viên trên một máy mô phỏng bàn điều khiển trung tâm,...
- Hệ thống mô phỏng phải được cài đặt mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng thu hồi và xử lý propylene (PRU) và các phần mềm hỗ trợ khác.
- Giáo viên phải chuẩn bị các tài liệu liên quan đến bài học như: các tài liệu hướng dẫn các bước cho khởi động, dừng bình thường, dừng khẩn cấp phân xưởng thu hồi và xử lý propylene (PRU) dựa trên giáo trình và tài liệu của nhà cung cấp hệ thống mô hình mô phỏng, các tình huống sự cố dự kiến đặt ra cho học viên xử lý,...
- Về phía học viên phải chuẩn bị các kiến thức liên quan đến phân xưởng thu hồi và xử lý propylene (PRU) như phải thuộc các sơ đồ công nghệ, đường ống & thiết bị đo lường (P&ID's) của mô hình, nghiên cứu trước tài liệu hướng dẫn vận hành, thông thạo bàn phím điều khiển.

PHẦN II - TỔ CHỨC CÁC HOẠT ĐỘNG DẠY VÀ HỌC

8.1. HƯỚNG DẪN THỰC HÀNH

8.1.1. Giới thiệu

Nhìn chung, quá trình thu hồi và xử lý propylene không có sự khác biệt lớn giữa các công nghệ và các nhà máy trong thực tế. Giáo viên cần giới thiệu cho học viên mục đích của quá trình thu hồi và xử lý propylene. Việc thu hồi propylene không chỉ góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế của nhà máy do giá của sản phẩm này cao so với LPG mà còn góp phần làm tăng chất lượng của LPG (do làm giảm hàm lượng olefins trong LPG đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm). Ngoài ra, propylene là nguyên liệu cho sản xuất

polypropylene một sản phẩm có giá trị kinh tế cao góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế của nhà máy.

Nguyên liệu cho quá trình thu hồi xử lý propylene là phân đoạn khí hydrocacbon nhẹ thu hồi từ phân xưởng cracking xúc tác.

8.1.2. Những vấn đề lưu ý về nội dung trong hoạt động giảng dạy

8.1.2.1. Những lưu ý chung

Tương tự như các mô hình mô phỏng đã trình bày trong các bài học khác, giáo viên cần lưu ý nội dung trình bày trong giáo trình về vận hành mô hình mô phỏng của phân xưởng xử thu hồi và xử lý propylene là những kiến thức chung, cơ bản nhất. Trên thế giới có nhiều nhà cung cấp mô hình mô phỏng cho phân xưởng này, do vậy, có thể có sự khác biệt nhất định giữa các sơ đồ của các nhà cung cấp (do có những thoả thuận riêng giữa nhà cung cấp hệ thống mô phỏng với các nhà bản quyền công nghệ khác nhau) và có sự khác biệt về phạm vi, nhiệm vụ của phân xưởng,... Trong phạm vi chương trình đào tạo, mô hình phân xưởng thu hồi xử lý propylene chỉ giới hạn từ quá trình tách propane và propylene mà không đề cập đến quá trình thu gom hỗn hợp LPG từ phân xưởng cracking và tách C_4 . Giáo viên cần giới thiệu sơ qua cho học viên hiểu được quá trình công nghệ từ thu hồi LPG đến tách Butane (C_4) trước khi đưa vào tháp tách $C_3/C_3=$.

Giáo viên cần nghiên cứu, cập nhật các thông tin, kết hợp cùng với nội dung hướng dẫn vận hành trong giáo trình để xây dựng tài liệu hướng dẫn học viên cho phù hợp với điều kiện thực tế. Như đã đề cập ở các bài học trên, các phần mềm mô phỏng đều được xây dựng bởi các công ty nước ngoài, vì vậy, các chú thích trong sơ đồ công nghệ trong giáo trình không được dịch sang tiếng Việt, mục đích là để học viên làm quen với từ ngữ trong mô hình cũng như trong vận hành thực tế sau này. Giáo viên có thể hỗ trợ học viên dịch trực tiếp ý nghĩa các thuật ngữ trong quá trình hướng dẫn hoặc đây được xem là phần công việc tự nghiên cứu tài liệu của học viên.

Căn cứ trên mô hình mô phỏng thực tế được trang bị, giáo viên có những liên hệ với sơ đồ công nghệ của phân xưởng đang sử dụng phổ biến hiện nay để học viên nắm được sự khác biệt (nếu có) nhằm tránh bỡ ngỡ khi thực tập, vận hành (nếu mô hình thực tế không hoàn toàn giống với mô hình đã được đào tạo).

8.1.2.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính của mô hình mô phỏng

Trong mục này, thực chất là nhắc lại kiến thức về quá trình công nghệ quá trình thu hồi và xử lý propylene dựa trên sơ đồ công nghệ của mô hình

mô phỏng. Giáo viên cần mô tả khái quát quá trình công nghệ xảy ra trong các phần chính của phân xưởng với các tên, ký hiệu thiết bị cụ thể. Mục đích của hoạt động này là giúp cho học viên ôn lại và hiểu rõ bản chất của quá trình công nghệ nhằm hỗ trợ tốt hơn cho việc vận hành máy móc thiết bị, đặc biệt là xử lý các tình huống bất thường xảy ra.

Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng xử lý thu hồi và xử lý propylene cũng là quá trình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phân tách, xử lý,... Phân xưởng thu hồi xử lý propylene tương đối đơn giản bao gồm các bộ phận chính sau:

- Phần đỉnh tháp tách.
- Phần đáy tháp tách.
- Thiết bị gia nhiệt đáy.

Thiết bị quan trọng nhất của phân xưởng là tháp phân tách Propane/Propylene (C3/C3=). Trong mô hình này, tháp phân tách C3/C3= được chia làm hai phần riêng biệt (phần đỉnh tháp và phần đáy tháp) để nâng cao hiệu quả phân tách và giảm chiều cao tháp. Trong thực tế, kết cấu của tháp tách có thể có sự khác biệt nhất định nhưng nhìn chung có đặc điểm là số lượng đĩa chưng cất rất nhiều để đáp ứng yêu cầu sản xuất ra propylene có độ tinh khiết cao đáp ứng yêu cầu chất lượng cho quá trình sản xuất polypropylene.

8.1.2.3. Khởi động phân xưởng

Khởi động phân xưởng thu hồi và xử lý propylene được thực hiện theo các bộ phận thiết bị trong phân xưởng. Các bước khởi động phân xưởng này tương đối đơn giản, chủ yếu là các bước vận hành tháp phân tách, thiết bị trao đổi nhiệt. Giáo viên cần xây dựng tài liệu hướng dẫn các bước vận hành cụ thể cho học viên thực hiện trên cơ sở hướng dẫn trong giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị.

Tuỳ theo điều kiện cụ thể, giáo viên chia học viên thành các nhóm thực tập trên các máy tính mô phỏng bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm và máy tính mô phỏng vận hành thiết bị hiện trường. Học viên thực tập trên máy điều khiển thiết bị hiện trường và học viên thực tập trên máy mô phỏng bàn điều khiển được bố trí để luân chuyển cho nhau nhằm rèn luyện kỹ năng cho học viên ở cả vị trí vận hành trong phòng điều khiển trung tâm cũng như vị trí vận hành ngoài hiện trường. Do mô phỏng quá trình vận hành phân xưởng là mô phỏng thực, vì vậy, việc bố trí thời gian thực hành phải được sắp

xếp hợp lý, phù hợp với thời gian cần thiết chạy chương trình mô phỏng (ở mức độ trung bình) để có thể kết thúc công việc khởi động phân xưởng nằm trong khoảng thời gian thời khóa biểu quy định. Trong trường hợp nếu thời gian thực hiện khởi động phân xưởng trên mô hình mô phỏng theo thời gian thực quá dài, giáo viên cần hiệu chỉnh thời gian mô phỏng quá trình khởi động (hệ thống mô phỏng được trang bị chức năng này) cho phù hợp với thời gian thực hành của học viên. Chức năng thay đổi thời gian mô phỏng được thực hiện ở máy của giáo viên hướng dẫn.

8.1.2.4. Dừng phân xưởng

Như đã đề cập trong các bài học khác, dừng phân xưởng là hoạt động xảy ra với tần suất thấp trong quá trình vận hành nhà máy nhưng lại có ý nghĩa quan trọng đối với sự an toàn, hiệu quả kinh tế của nhà máy. Dừng phân xưởng bao gồm dừng phân xưởng bình thường (theo kế hoạch) và dừng phân xưởng khẩn cấp.

a. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Giáo viên cần giải thích cho học viên lý do cần phải dừng phân xưởng thu hồi và xử lý propylene theo kế hoạch như do yêu cầu về bảo dưỡng định kỳ máy móc, thiết bị, do yêu cầu thanh tra định kỳ của cơ quan chức năng. Dừng phân xưởng mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng thu hồi và xử lý propylene nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng đối hoạt động của phân xưởng nói riêng và toàn bộ nhà máy nói chung. Nếu dừng phân xưởng không đúng quy định có thể gây mất an toàn cho máy móc, thiết bị, gây tổn thất về kinh tế do lượng sản phẩm không đạt tiêu chuẩn quá lớn sản sinh trong quá trình dừng phân xưởng. Đặc biệt, đối với phân xưởng thu hồi và xử lý propylene hoạt động ở áp suất cao, môi trường dễ cháy nổ. Hầu hết các nhà máy lọc dầu hiện nay đều có phân xưởng thu hồi và xử lý propylene (đi kèm theo phân xưởng cracking). Do tính phổ biến của phân xưởng, kỹ năng vận hành phân xưởng này là quan trọng đối với nhân viên vận hành và là mục tiêu cần đào tạo cho học viên. Cũng như các phân xưởng khác, giáo viên cần giới thiệu cho học viên các nguyên tắc cơ bản dừng phân xưởng theo kế hoạch bao gồm:

- Khi bắt đầu dừng phân xưởng, bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng và áp suất của thiết bị trong phân xưởng;
- Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng.

Đi kèm theo thiết bị, các nhà cung cấp thiết bị của hệ thống mô phỏng sẽ cung cấp các tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị và hướng dẫn các bước thực hành cơ bản cho phân xưởng. Giáo viên căn cứ vào sơ đồ công nghệ thực tế của mô hình, giáo trình và tài liệu hướng dẫn của nhà cung cấp thiết bị để xây dựng một quy trình dừng phân xưởng bình thường hoàn chỉnh, phù hợp với thực tế.

b. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Các trường hợp phải dừng khẩn cấp phân xưởng có thể liệt kê như: do sự cố bất ngờ của máy móc, thiết bị, do sự cố mất nguồn điện, mất nguyên liệu hoặc nguồn hydro hoặc do thiên tai (động đất có cường độ mạnh,...). Dừng phân xưởng khẩn cấp mặc dù có tần suất thấp trong quá trình hoạt động của phân xưởng nhưng lại có ý nghĩa rất quan trọng. Khác với dừng phân xưởng có kế hoạch, dừng phân xưởng khẩn cấp là tình huống không được chuẩn bị trước, vì vậy nó đòi hỏi bản lĩnh của người vận hành rất cao, người vận hành cần bình tĩnh xử lý các tình huống. Trong thực tế có nhiều tình huống phải dẫn đến dừng khẩn cấp phân xưởng thu hồi và xử lý propylene để đảm bảo an toàn cho máy móc, thiết bị của phân xưởng. Việc dừng phân xưởng có thể xảy ra cục bộ, cũng có thể dẫn đến dừng khẩn cấp toàn bộ nhà máy. Trừ trường hợp đặc biệt dừng sự cố phân xưởng thu hồi và xử lý propylene sẽ dẫn chỉ đến phải dừng phân xưởng cracking và kéo đến các phân xưởng khác có liên quan đến phân xưởng cracking như phân xưởng khí chưa no phải dừng hoạt động. Từ phân tích trên cho thấy trạng thái hoạt động của phân xưởng thu hồi và xử lý propylene có ảnh hưởng lớn đến hoạt động chung của nhà máy. Ngoài trừ các sự cố lớn, vì lý do an toàn của nhà máy cần phải dừng khẩn cấp phân xưởng, khi xảy ra sự cố, nhân viên vận hành cần phải xem xét, xử lý tình huống để đưa phân xưởng trở về hoạt động bình thường trước khi quyết định dừng phân xưởng khẩn cấp để hạn chế tối đa tổn thất.

Các nhà máy chế biến dầu khí ngày nay được trang bị hệ thống điều khiển tự động hiện đại bao giờ cũng kèm theo hệ thống dừng khẩn cấp tự động (ESD). Khi sự cố nằm ngoài tầm kiểm soát hoặc khi gặp thiên tai lớn, nhân viên vận hành sẽ khởi động hệ thống dừng khẩn cấp tự động từ màn hình điều khiển DCS hoặc khởi động bằng tay hệ thống dừng khẩn cấp. Việc dừng khẩn cấp cũng được thực hiện bằng các bước do nhân viên vận hành thực hiện (đề phòng ngay cả hệ thống dừng khẩn cấp tự động gặp sự cố).

Trong khuôn khổ của mô hình mô phỏng vận hành phân xưởng này cũng như các mô hình khác đã xây dựng các bước dừng khẩn cấp do nhân viên vận hành thực hiện để rèn luyện kỹ năng cho học viên. Giáo viên sẽ đưa ra các tình huống để học viên thực hiện dừng khẩn cấp phân xưởng.

8.1.2.5. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng PRU, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp khắc phục sự cố khác nhau hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu, hydro gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,... cần phải có các bước xử lý thích hợp.

Giáo viên cần nêu rõ cho học viên sự ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng đối với từng sự cố cụ thể và biện pháp khắc phục các sự cố này. Sau khi học viên vận hành thành thực mô hình, giáo viên bắt đầu gài các sự cố định trước vào mô hình trong quá trình thực hành để học viên xử lý tình huống. Chức năng gài sự cố trước được thực hiện ở máy tính của giáo viên hướng dẫn.

8.2. TỰ NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU

Như đã đề cập trong các bài học trước, mặc dù mô đun này được thiết kế nhằm đào tạo kỹ năng vận hành ở phòng điều khiển trung tâm cũng như vận hành ngoài hiện trường cho học viên là chính, nhưng việc tự nghiên cứu của học viên cũng là vấn đề quan trọng để hỗ trợ cho việc thực hành của học viên được tốt hơn. Các chủ đề để học viên tự nghiên cứu có thể bao gồm: các bản vẽ P&ID's của phân xưởng, các dạng sơ đồ công nghệ phân xưởng PRU (có tách C3/C4 hay không). Việc làm quen và thông thạo với các tài liệu này giúp học viên thao tác nhanh hơn, hiệu quả hơn nhờ hiểu được bản chất của mỗi bước thao tác trong thực hành.

Ngoài ra, còn nhiều vấn đề mà do hạn chế về thời gian trên lớp giáo viên không thể truyền đạt hết cho học viên trong các buổi giới thiệu chung, ví dụ như các ký hiệu trên bản vẽ, ý nghĩa của các con số, cách thức thay đổi các thông số điều khiển... đây là những kiến thức quan trọng để hỗ trợ nâng cao trình độ, kỹ năng vận hành cho học viên. Căn cứ vào tình hình cụ thể, giáo viên cần định hướng cho học viên các chủ đề, tài liệu cần nghiên cứu ngoài thời gian thực hành.

8.3. THAM QUAN THỰC TẬP

Cũng như các mô hình mô phỏng quá trình vận hành phân xưởng khác, địa chỉ lý tưởng cho học viên tham quan, thực tập là phòng điều khiển phân xưởng thu hồi và xử lý propylene hoặc bàn điều khiển phân xưởng này tại phòng điều khiển trung tâm ở các nhà máy chế biến dầu khí. Tham quan các cơ sở sản xuất khác có tháp tách $C_3/C_3=$ và các phòng thí nghiệm lớn có hệ thống mô phỏng thực (pilot) cũng là phương án thay thế có thể chấp nhận được.

Để tiết kiệm thời gian, nâng cao hiệu quả của hoạt động tham quan thực tập, cần kết hợp nhiều mục đích (không tham quan riêng biệt từng mô hình mà sẽ tham quan tất cả các phân xưởng được đào tạo trong mô-đun này). Trước khi đi thực tập tại cơ sở, giáo viên cần tổ chức buổi giới thiệu ngắn về quy định an toàn tại các trung tâm điều khiển để tránh những sự cố xảy ra do không tuân thủ quy trình an toàn vận hành.

PHẦN III CÁCH THỨC KIỂM TRA ĐÁNH GIÁ

Như đã đề cập trong các bài học khác, cũng như bất cứ quá trình học tập nào, việc kiểm tra đánh giá học viên là một điều cần thiết để giúp cho học viên củng cố kiến thức của mình được tốt hơn, đồng thời là cơ sở đánh giá, phân loại trình độ học viên. Qua công tác kiểm tra đánh giá sẽ nâng cao thêm ý thức học tập của học viên nhờ đó nâng cao được chất lượng đào tạo. Đối với bài học về thực tập vận hành trên mô hình mô phỏng phân xưởng thu hồi và xử lý propylene, việc đánh giá học viên dựa trên kết quả thực hành khởi động phân xưởng, dừng phân xưởng trong các tình huống và xử lý các sự cố xảy ra trong quá trình vận hành.

Nội dung bài kiểm tra thực hành sẽ là yêu cầu học viên khởi động phân xưởng. Học viên được đánh giá là hoàn thành công việc và đạt yêu cầu nếu khởi động thành công phân xưởng trong khoảng thời gian quy định. Ngoài ra, học viên còn được đánh giá qua thao tác dừng phân xưởng trong các tình huống và qua khả năng xử lý sự cố do giáo viên đặt ra. Các tình huống sự cố thường đã được mặc định trong phần mềm của nhà cung cấp hệ thống mô phỏng. Giáo viên cũng có thể phát triển các tình huống sự cố từ máy tính thiết kế (Engineering Computer) được trang bị trong hệ thống mô phỏng để làm phong phú thêm nội dung đánh giá.

TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

Bài B.1-1

1. Sơ đồ hệ thống mô phỏng vận hành cần trình bày như hình H-1.2 trong giáo trình với đầy đủ các chú giải. Chức năng chính của các bộ phận trong hệ thống mô phỏng như sau:
 - Máy tính chủ: Có chức năng thực hiện các chương trình cài đặt sẵn giúp hệ thống mạng vận hành theo đúng chức năng thiết kế. Các mô hình vận hành được cài đặt và thực hiện nhờ máy tính chủ. Máy tính chủ thực hiện chức năng vừa là máy chủ của mạng đồng thời là máy chạy các phần mềm mô phỏng.
 - Máy tính giáo viên hướng dẫn: Thực hiện các chức năng hướng dẫn, giám sát hoạt động của học viên, đưa ra các tình huống rèn luyện kỹ năng cho học viên. Cho phép lựa chọn bài học, giao diện người máy phù hợp từng điều kiện.
 - Máy tính thiết kế: Máy tính thiết kế có chức năng cho phép phát triển các phần mềm mới để đưa vào ứng dụng, nhìn chung đây là chức năng nâng cao dành cho giáo viên và trình độ đào tạo cao hơn.
 - Máy tính thiết bị hiện trường: Mô phỏng quá trình điều khiển các thiết bị hiện trường không thể điều khiển từ phòng điều khiển trung tâm. Máy tính này giúp cho học viên làm quen với thao tác vận hành thiết bị hiện trường, nhận biết các kiểu thiết bị, các thức vận hành. Làm quen phương thức phối hợp giữa nhân viên vận hành ngoài hiện trường và nhân viên phòng điều khiển trung tâm.
 - Máy tính cho học viên: Hiện thị các màn hình như trong quá trình vận hành thực tế, mô phỏng quá trình điều khiển từ phòng điều khiển trung tâm. Học viên sẽ ra lệnh điều khiển từ bàn phím (hoặc màn hình nếu màn hình kiểu "touch screen"), chương trình mô phỏng sẽ có đáp ứng như quá trình vận hành trong thực tế. Học viên sẽ được rèn luyện kỹ năng vận hành qua máy tính này.
2. Kỹ năng vận hành của học viên sẽ được đào tạo ở máy tính mô phỏng bàn điều khiển dành cho học viên.

Bài B.1-2

1. Máy tính giáo viên hướng dẫn có chức năng cơ bản sau:

- Hiện thị giao diện hoạt động giữa hệ thống và học viên, các chế độ hiện thị đảm bảo dễ dàng cho quá trình sử dụng giảm tối đa thao tác bàn phím;
 - Cho phép giáo viên lựa chọn mô hình vận hành cho học viên.
 - Cho phép lựa chọn chế độ hoạt động của mỗi mô hình.
 - Ra đề bài cho học viên.
 - Cho phép biến đổi thời gian mô phỏng so với thời gian thực.
 - Đặt chế độ điều khiển từ xa cho các thiết bị hiện trường. Giáo viên có thể thay đổi trạng thái của một số thiết bị hiện trường.
 - Đặt trước một số sự cố thiết bị.
 - Thay đổi các thông số đầu vào chương trình mô phỏng: Hệ thống cho phép thay đổi một số thông số mô phỏng do giáo viên hướng dẫn quyết định tại thời điểm bắt đầu chạy chương trình.
 - Theo dõi các thông số công nghệ.
 - Hiện thị lại màn hình và ghi các sự kiện: Chức năng này cho phép giáo viên hướng dẫn xem lại toàn bộ điều kiện công nghệ đã xảy ra bao gồm cả các thao tác của giáo viên và học viên hiện thị trên màn hình.
3. Kỹ năng vận hành ngoài hiện trường cho học viên được đào tạo trên máy tính mô phỏng hoạt động vận hành ngoài hiện trường (Field Computer). Máy tính này thực hiện chức năng vận hành như là nhân viên vận hành ngoài hiện trường trong mô hình mô phỏng. Học viên sẽ thực hiện các nhiệm vụ theo yêu cầu của nhân viên vận hành ở phòng điều khiển trung tâm (trong mô hình mô phỏng là học viên ở máy tính mô phỏng bàn điều khiển trung tâm). Ngoài ra với một số mô hình cho phép mô phỏng để học viên nhận biết được kiểu dạng các thiết bị hiện ngoài hiện trường và kỹ năng vận hành.

KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔ ĐUN

Đánh giá kết quả mô đun này được thực hiện sau khi kết thúc mô đun. Việc đánh giá kết quả học tập dựa trên hình thức thi thực hành (100%). Thi thực hành nhằm đánh giá kỹ năng sử dụng bàn điều khiển, kỹ năng vận hành và xử lý sự cố của học viên. Nội dung của bài thi phải tổng hợp các kỹ năng khởi động phân xưởng, xử lý sự cố, dừng phân xưởng và kỹ năng thao tác thiết bị hiện trường.

Mỗi học viên sẽ được đánh giá trên ba nội dung thực hành chính:

- Khởi động phân xưởng.
- Dừng phân xưởng (bình thường).
- Xử lý sự cố.

Khởi động phân xưởng được xem là mục tiêu chính quá trình đào tạo do vậy cũng là trọng tâm trong quá trình kiểm tra đánh giá. Học viên được cho là đạt yêu cầu nếu khởi động thành công phân xưởng từ bàn điều khiển trong khoảng thời gian quy định. Nếu vượt quá thời gian quy định hoặc khởi động không thành công thì coi là không đạt yêu cầu. Từ thời gian coi là đạt yêu cầu giáo viên chia ra các mức 10-20% thời gian quy định để cộng hoặc trừ đi số điểm cho học viên tùy thuộc vào thời gian học viên thực hiện nhanh hay chậm hơn so thời gian chuẩn.

Với kỹ năng dừng phân xưởng được đánh giá là đạt yêu cầu nếu thao tác theo đúng hướng dẫn.

Với kỹ năng xử lý sự cố: Học viên được coi là đạt yêu cầu nếu phát hiện được nguyên nhân sự cố và khắc phục được sự cố.

Điểm đánh giá chung được tính trên cơ sở trọng số như sau: Khởi động phân xưởng được đánh giá với trọng số 70%, xử lý sự cố 20% và dừng phân xưởng có trọng số là 10%. Trong điều kiện lượng sinh viên lớn có thể đánh giá thực hành có thể thực hiện theo từng nhóm.

Điểm từ 5 trở lên là điểm đạt yêu cầu.

Điểm 4 có thể xét vớt.

Điểm 3 là phải đào tạo lại.

CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

1. By-pass: Đường bỏ qua một thiết bị hoặc một van điều khiển phục vụ cho quá trình vận hành, khởi động và bảo dưỡng thiết bị.
2. LCO: Phân đoạn dầu trung bình nhẹ cracking (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Light Cycle Oil)
3. HCO: Phân đoạn dầu trung bình nặng cracking (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Heavy Cycle Oil)
4. LGO: Phân đoạn dầu trung bình nhẹ quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Light Gasoil).
5. HGO: Phân đoạn dầu trung bình nặng quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Heavy Gasoil).
6. P&ID's: Sơ đồ công nghệ đường ống và thiết bị điều khiển (được viết tắt từ các từ Piping & Instrument Diagrams).
7. BTX: Đây là ba hợp chất thơm làm nguyên liệu cho hóa dầu là Benzene, Toluene và Xylene (BTX được viết tắt của các hợp chất này).
8. DCS: Hệ thống điều khiển phân tán (được viết tắt từ các từ Distributed Control System).
9. ESD: Hệ thống dừng khẩn cấp (được viết tắt từ các từ Emergency Shutdown).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. www.tridentusa.com/simulation.
- [2]. www.Process-studio.com
- [3]. INDISS Quick references for Instructor Mode
- [4]. Operator Training Simulators (OTS), SIMSCI-ESSCON
- [5]. J.L Humphrey and G.E. Keller, II
- [6]. Separation Process Technology, Mc Graw-Hill Book, New York, 1997.
- [7]. J.D. Seader and E.J. Henley - Separation Process Principles, J. Wiley, New York, 1998.

1. Chuyên gia tư vấn nội dung : PGS.TS Đinh Thị Ngọc
2. Chuyên gia phát triển sách : Trần Ngọc Chuyên
3. Trưởng tiểu ban CDC Hóa dầu : Lê Thị Thanh Hương
4. Giáo viên biên soạn sách : Lê Thị Thanh Hương

cùng nhất trí cấu trúc bài và mẫu định dạng này.

Chuyên gia phát triển sách	Chuyên gia tư vấn nội dung	Trưởng tiểu ban CDC	Giáo viên biên soạn sách
----------------------------	----------------------------	---------------------	--------------------------

Trần Ngọc Chuyên	PGS.TS Đinh Thị Ngọc	Lê Thị Thanh Hương	Lê Xuân Huyền
------------------	----------------------	--------------------	---------------

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC	1
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN.....	4
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun.....	4
Mục tiêu của mô đun	4
Mục tiêu thực hiện của mô đun	4
Nội dung chính của mô đun.....	4
CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN	5
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	6
BÀI 1. NGUỒN NGUYÊN LIỆU	7
Mã bài: HDE1	7
Giới thiệu	7
Mục tiêu thực hiện	7
Nội dung chính.....	7
1. Parafin	7
2. Olefin	10
3. Hydrocacbon thơm	22
4. Axetylen	26
5. Khí tổng hợp.....	27
6. Thực hành điều chế etylen và khảo sát tính chất của etylen	33
7. Câu hỏi	35
BÀI 2. SẢN PHẨM TỪ AXETYLEN	36
Mã bài: HDE2	36
Giới thiệu	36
Mục tiêu thực hiện	36
Nội dung chính.....	36
1. Sản xuất axetylen từ cacbuacanxi.....	36
2. Sản xuất vinylclorua (VC) và polyvinylclorua (PVC).....	38
3. Tổng hợp vinyl axetat (VA), polyvinyl axetat (PVA)	45
4. Thực hành điều chế axetylen và khảo sát tính chất của axetylen....	50
5. Câu hỏi và bài tập.....	52
BÀI 3. QUÁ TRÌNH OXY HÓA.....	53
Mã bài: HDE3	53
Giới thiệu	53
Mục tiêu thực hiện	53

Nội dung chính.....	53
1. Định nghĩa và phân loại phản ứng oxy hóa.....	53
2. Tác nhân oxy hóa và kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa	55
3. Kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa	57
4. Oxy hóa xúc tác dị thể	57
5. Oxy hóa đồng thể.	69
6. Thực hành điều chế axit benzoic.....	86
7. Câu hỏi và bài tập.....	88
BÀI 4. TỔNG HỢP CÁC CHẤT HỮU CƠ TRUNG GIAN	89
Mã bài: HDE4	89
Giới thiệu	89
Mục tiêu thực hiện	89
Nội dung chính	90
1. Quá trình halogen hóa.....	90
2. Quá trình sunfo hóa.....	115
3. Nitro hóa	121
4. Thực hành	123
5. Câu hỏi và bài tập.....	127
BÀI 5. CHẾ TẠO CHẤT TẨY RỬA	128
Mã bài: HDE5	128
Giới thiệu	128
Mục tiêu thực hiện	128
Nội dung chính.....	128
1. Phân loại chất hoạt động bề mặt (HĐBM).....	128
2. Nguyên liệu sản xuất các chất tẩy rửa	131
3. Cơ chế tẩy rửa.	140
4. Công nghệ điều chế chất tẩy rửa	141
5. Một số qui trình công nghệ sản xuất chất tẩy rửa	151
6. Xác định hoạt tính tẩy rửa.	159
7. Thực hành tổng hợp chất tẩy rửa dạng lỏng (nước rửa chén)	164
8. Câu hỏi và bài tập.....	166
BÀI 6. TỔNG HỢP THUỐC TRỪ SÂU	167
Mã bài: HDE6	167
Giới thiệu	167
Mục tiêu thực hiện	167
Nội dung chính.....	167
Một số công nghệ tổng hợp thuốc trừ sâu	167
Ứng dụng của thuốc trừ sâu.....	177
3. Phân loại thuốc trừ sâu	182

Câu hỏi và bài tập.....	185
BÀI 7. CÁC SẢN PHẨM CỦA OLEFIN VÀ HYĐROCACBON THƠM.....	186
Mã bài: HDE7	186
Giới thiệu	186
Mục tiêu thực hiện	186
Nội dung chính	186
1. Sản phẩm từ etylen và propylen.....	186
2. Sản phẩm từ benzen và đồng đẳng	190
3. Các sản phẩm từ butađien, styren, iso-pren và clopren.....	194
4. Thực hành tổng hợp polystyren	200
5. Câu hỏi và bài tập.....	202
CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG VÀ NÂNG CAO	203
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN	205
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	206

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Tổng hợp hóa dầu nhằm giới thiệu những kiến thức cơ bản về hóa học, nhiệt động học, cơ chế phản ứng, xúc tác và sơ đồ công nghệ các quá trình thuộc lĩnh vực chế biến dầu mỏ và tổng hợp hóa dầu. Người lao động nào, làm việc liên quan đến lĩnh vực tổng hợp hóa dầu, tổng hợp hữu cơ cơ bản cần được trang bị khối kiến thức này. Nếu thiếu, dẫn đến việc thực hiện các quá trình công nghệ tổng hợp hữu cơ - hóa dầu bị sai.

Mục tiêu của mô đun

Học xong mô đun, học viên có khả năng:

- Mô tả được các nguồn nguyên liệu để tổng hợp hóa dầu.
- Tổng hợp được các sản phẩm hóa dầu có ích cho nền kinh tế từ các sản phẩm lọc dầu.
- Xác định được các tính chất đặc trưng của các sản phẩm đã điều chế.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Khi hoàn thành mô đun này học viên có khả năng:

- Mô tả lý thuyết của các quá trình tổng hợp hóa dầu.
- Thực hiện một số thí nghiệm tổng hợp các chất hữu cơ
- Tính toán cân bằng vật chất, cân bằng nhiệt lượng của một số quá trình
- Xác định các tính chất của sản phẩm điều chế được.
- Làm sạch các sản phẩm đã điều chế.
- Thực hiện các thí nghiệm của mô đun trong phòng thí nghiệm.

Nội dung chính của mô đun

Bài 1: Nguồn nguyên liệu.

Bài 2: Sản phẩm từ axetylen.

Bài 3: Quá trình oxy hóa.

Bài 4: Tổng hợp các chất hữu cơ trung gian.

Bài 5: Chế tạo chất tẩy rửa.

Bài 6: Tổng hợp thuốc trừ sâu.

Bài 7: Các sản phẩm của olefin và hydrocacbon thơm.

CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

Học trên lớp về:

- Giới thiệu tính chất của các nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.
- Trình bày các phương pháp tổng hợp trên cơ sở axetylen
- Phân tích bản chất hóa học và cơ chế phản ứng dị thể khí-lỏng.
- Trình bày các quá trình biến đổi các sản phẩm lọc dầu thành các sản phẩm trung gian.
- Giới thiệu các phương pháp chế tạo chất tẩy rửa và cơ chế tẩy rửa.
- Trình bày vai trò của thuốc trừ sâu trong nông nghiệp.
- Mô tả ứng dụng của các sản phẩm được điều chế từ etylen, propylen, benzen và đồng đẳng.
- Cách sử dụng, bảo quản các dụng cụ cơ bản của các thí nghiệm trong mô đun.
- Các thao tác cơ bản của các thí nghiệm.

Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến công nghệ tổng hợp hóa dầu.

Xem trình diễn về cách tiến hành các thí nghiệm tổng hợp hóa dầu.

Làm các bài thí nghiệm tổng hợp hóa dầu.

Tham quan về công nghệ, trang thiết bị dùng trong công nghệ tổng hợp hóa dầu của một số cơ sở sản xuất.

Khảo sát nghiên cứu thị trường cung cấp các nguồn nguyên liệu và tiêu thụ sản phẩm tổng hợp hóa dầu.

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức:

- Mô tả đầy đủ cơ sở lý thuyết các quá trình tổng hợp hóa dầu cơ bản.
- Vận dụng đúng và đầy đủ các lý thuyết đã học trên lớp vào các thí nghiệm tổng hợp hóa dầu.
- Vận dụng đúng và chính xác các thao tác căn bản trong phòng thí nghiệm.

Về kỹ năng:

- Tính toán được cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt lượng của các quá trình tổng hợp hóa dầu.
- Mô tả đầy đủ tính chất của nguyên liệu và sản phẩm, quá trình công nghệ tổng hợp hóa dầu.
- Thao tác đúng các sơ đồ công nghệ tổng hợp hóa dầu.
- Thực hiện được các thí nghiệm của mô đun trong phòng thí nghiệm của trường.

Về thái độ:

- Nghiêm túc trong việc củng cố lý thuyết, vận hành các qui trình công nghệ.
- Luôn chủ động kiểm tra và thao tác đúng các thí nghiệm trong mô đun.
- Chủ động xem xét tình trạng của hệ thống thiết bị, hóa chất trong phòng thí nghiệm.
- Nhắc nhở đồng nghiệp đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.

BÀI 1. NGUỒN NGUYÊN LIỆU

Mã bài: HDE1

Giới thiệu

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

Khi tiến hành học bài này, cần chú ý tìm hiểu về các nguồn nguyên liệu mới để chất lượng sản phẩm được nâng cao.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

- Mô tả tính chất các nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu
- Kiểm tra nguyên liệu đầu vào
- Làm sạch nguyên liệu đầu vào
- Thực hiện các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm

Nội dung chính

1. Parafin

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

1.1. Parafin thấp phân tử

1.1.1. Giới thiệu

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

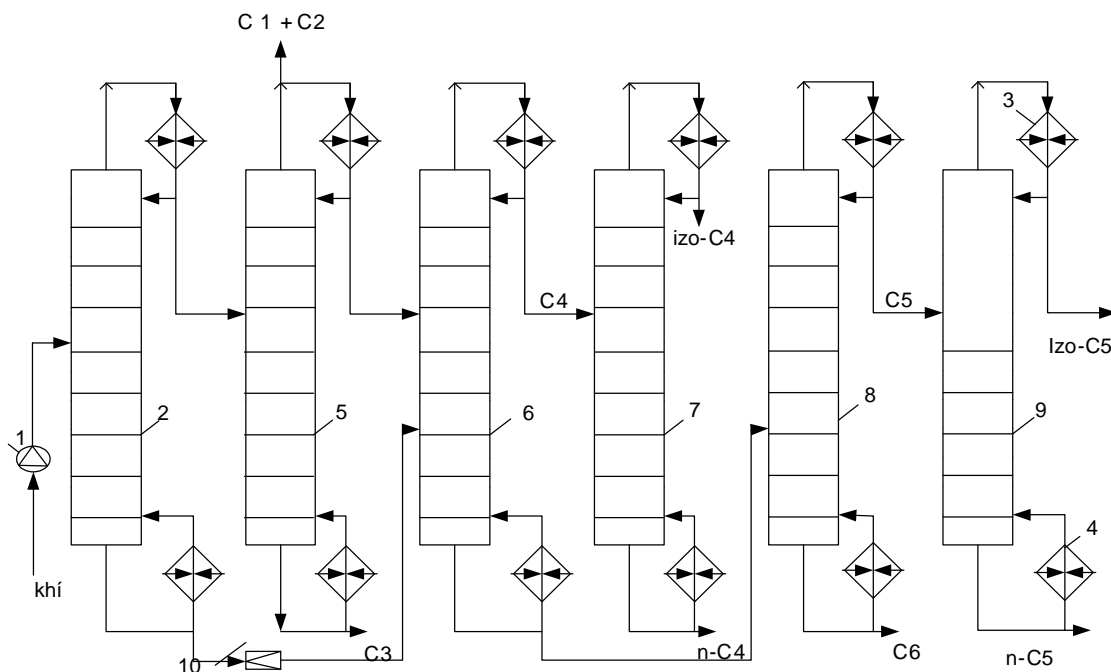
Parafin thấp phân tử không tan trong nước và chất lỏng phân cực, nhưng bị hấp thụ bởi những hydrocacbon khác và các chất hấp phụ rắn. Parafin thấp phân tử tạo với không khí những hỗn hợp nổ nguy hiểm.

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

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

1.1.2. Tách parafin thấp phân tử

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



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

- 1 – Máy nén; 2, 5, 6, 7, 8, 9 – Tháp chưng cất phân đoạn;
3 - Thiết bị ngưng tụ; 4 - Thiết bị đun nóng; 10 - Thiết bị điều chỉnh áp suất.

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

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

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

Metan và etan trong khí khô, có thể tách ra bằng cách chưng cất phân đoạn ở nhiệt độ thấp, lượng hồi lưu được làm lạnh bằng propan, etan lỏng với áp suất 4,0 - 4,5MPa. Khí thiên nhiên có tới 96% - 97% CH₄ nên có thể dùng trực tiếp như metan kỹ thuật.

1.2. Parafin cao phân tử

Giới thiệu

Nhiệt độ nóng chảy của parafin cao phân tử tăng dần theo chiều dài mạch cacbon, nhiệt độ nóng chảy của parafin mạch thẳng lớn hơn parafin phân nhánh tương ứng. Một điểm khác biệt của *n*-parafin là có khả năng tạo tinh thể cộng hợp với cacbamat và zeolit.

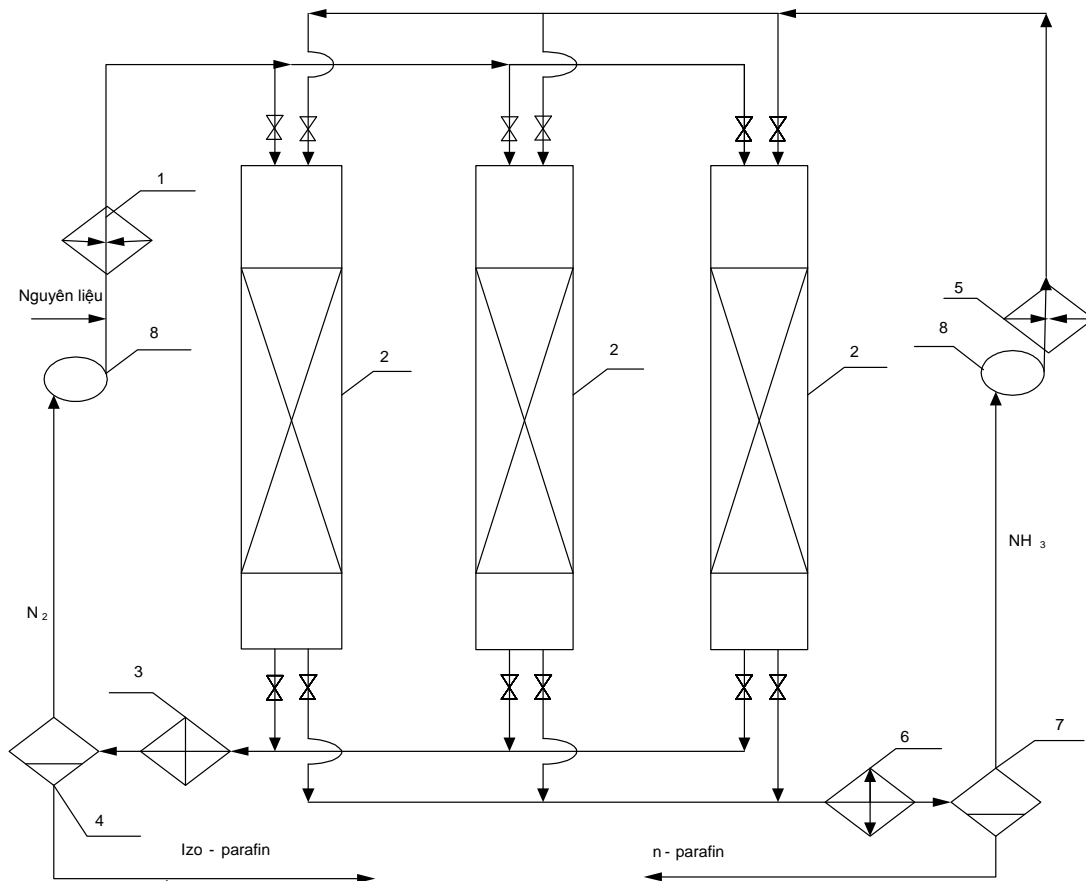
Trong mỡ bôi trơn, gasoil, dầu lửa có thể chứa đến 30% *n*-parafin. Để tách chúng, người ta dùng một số phương pháp tách: phương pháp kết tinh, tách bằng cacbamat, tách bằng zeolit.

Tách parafin cao phân tử: Tách *n*-parafin bằng zeolit

Đây là phương pháp mới, tiến bộ, được sử dụng nhiều. Nó dùng cho bất cứ phân đoạn nào, cho độ tách *n*-parafin cao (80% – 98%) và độ sạch cao (98% – 99.2%). Quá trình gồm 2 giai đoạn chính là hấp phụ *n*-parafin và giải hấp phụ *n*-parafin. Chúng có thể thực hiện ở pha lỏng hay pha khí ở nhiệt độ đến 300°C – 350°C và áp suất khác nhau. Giải hấp phụ bằng áp suất thấp, tăng nhiệt độ để đẩy những chất khác ra (*n*-pentan, ammoniac) hoặc kết hợp những phương pháp này.

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

Người ta trộn vào phân đoạn dầu với khí mang (N₂), gia nhiệt và hóa hơi trong khi thiết bị gia nhiệt (1). Hỗn hợp hơi khí thu được cho vào một trong ba thiết bị hấp phụ (2) đã chứa đầy zeolit. Tại đây, xảy ra quá trình hấp phụ *n*-parafin. Làm lạnh hỗn hợp thoát ra sau khi hấp phụ qua bộ làm lạnh (3) rồi tách phần ngưng đã tách parafin ra khỏi khí mang trong bộ phân tách(4). Khí mang này lại đem trộn với phân đoạn ban đầu. Khi chất hấp phụ bị parafin bão hòa hoàn toàn thì chuyển hỗn hợp khí mang với phân đoạn dầu vào bộ hấp phụ thứ hai, còn trong bộ thứ nhất sẽ xảy ra quá trình giải hấp phụ. Người ta cho vào bộ hấp phụ thứ nhất những khí giải hấp phụ (ví dụ như NH₃) đã làm nóng sơ bộ ở bộ gia nhiệt (5). Sau khi giải hấp phụ, người ta làm lạnh hỗn hợp chất giải hấp phụ và parafin trong bộ làm lạnh (6) và tách chúng trong thiết bị phân tách(7). Khí giải hấp phụ lại quay vòng vào giải hấp phụ. Một trong ba thiết bị hấp phụ làm việc ở giai đoạn hấp phụ, còn hai thiết bị còn lại - giải hấp phụ, như thế quá trình đóng mở các dòng chảy đều tự động.



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

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

2. Olefin

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

2.1. Phương pháp nhiệt phân và cracking nhiệt

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

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

2.2. Phương pháp cracking xúc tác

Cracking xúc tác là quá trình dùng để sản xuất olefin $C_3 - C_4$, trong đó có

iso-C₄. Cho đến ngày nay, quá trình ngày càng được cải tiến và hoàn thiện, nhằm mục đích nhận nhiều xăng hơn với chất lượng xăng ngày càng cao và nhận được cả nguyên liệu có chất lượng tốt cho công nghệ tổng hợp hóa dầu.

Quá trình cracking xúc tác thường được tiến hành ở điều kiện công nghệ như sau: nhiệt độ khoảng 470 – 550⁰C, áp suất trong vùng lỏng của lò phản ứng $P = 0.27\text{MPa}$, tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu, tùy theo dây chuyền công nghệ mà có thể đạt từ 1 – 120m³/h.m³(1 – 120h⁻¹). Xúc tác cracking ngày nay, thường dùng phổ biến là xúc tác chứa zeolit mang tính axit. Sản phẩm của quá trình là một hỗn hợp phức tạp của hydrocacbon các loại khác nhau mà loại có số nguyên tử cacbon từ 3 trở lên với cấu trúc mạch nhánh chiếm chủ yếu.

2.3. Tách olefin

Khí thu được từ những quá trình cracking và nhiệt phân khác nhau về thành phần (theo số liệu ở bảng 1.1). Chúng có thể được chia ra làm ba nhóm:

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

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

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

a. Chuẩn bị khí để tách

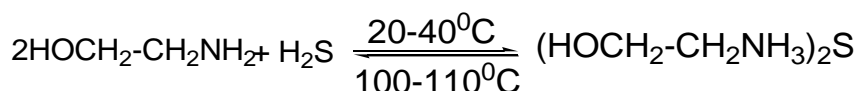
Trong khí cracking và nhiệt phân có nhiều tạp chất cần phải làm sạch sơ bộ. Một số trong đó gây ăn mòn thiết bị (H₂S, CO₂), số khác kết tụ lại gây tắt (H₂O) đường ống và thiết bị, một số khác có nhiệt độ sôi gần với olefin và làm bẩn phân đoạn thu được (axetylen, metylaxetylen). Ngoài ra, trong khí còn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

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

Phương pháp làm sạch khí khỏi H₂S và CO₂ được chọn tùy vào nồng độ

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

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



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

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

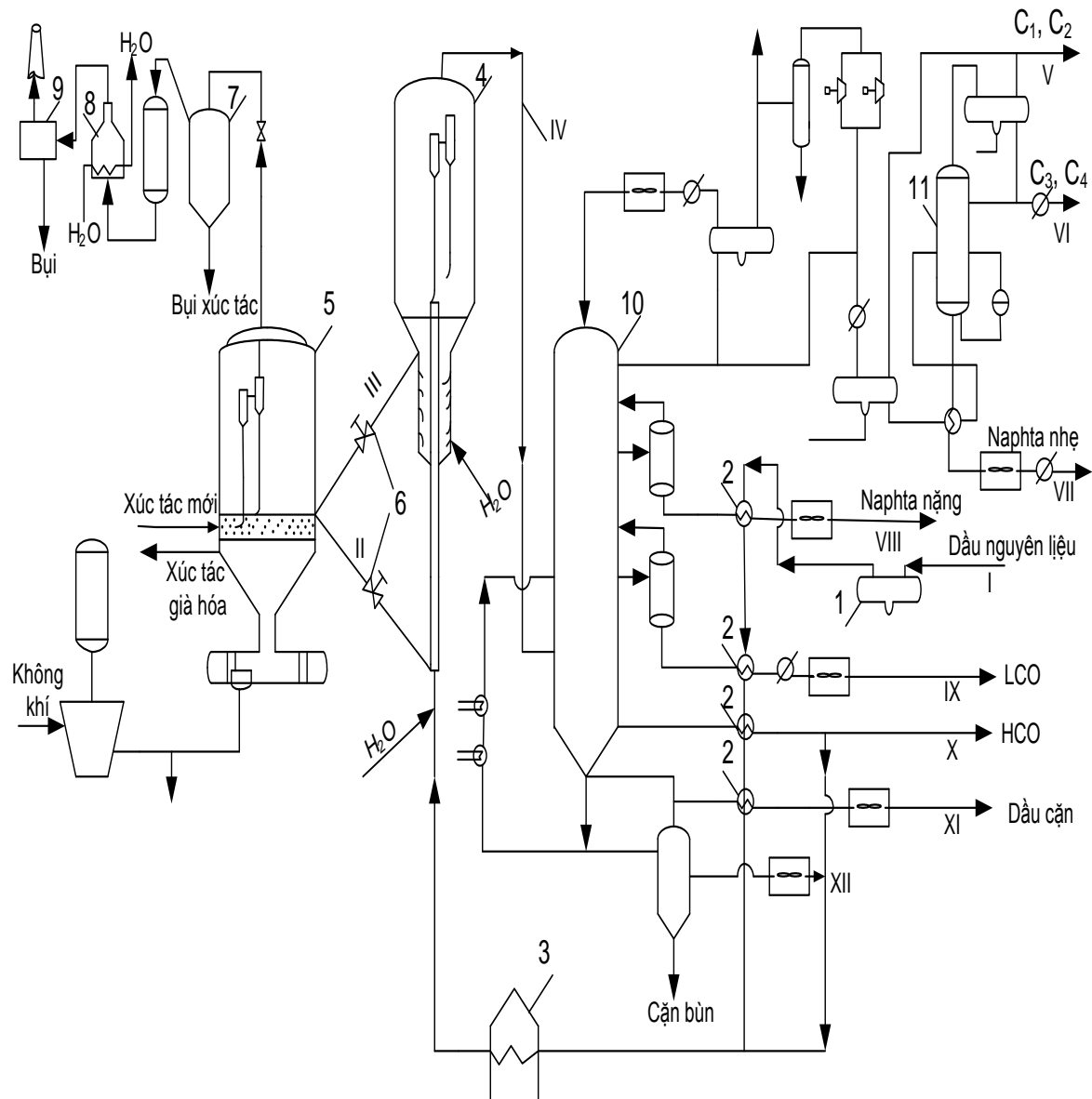
Cấu tử	Cracking xúc tác	Nhiệt phân hydrocacbon khí	Nhiệt phân hydrocacbon lỏng
CH ₄	6-7	16-18	15-20
C ₂ H ₄	2,5-3,5	36-38	30-40
C ₂ H ₆	6-7	26-28	5-8
C ₃ H ₆	14-17	10-12	15-20
C ₃ H ₈	13-15	5-6	1-3
C ₄ H ₈	19-22	2-4	8-12
C ₄ H ₁₀	20-32	-	1-3
C ₄ H ₆	-	1-3	5-7
H ₂	0,7-0,9	1,5-2	0,9 -1,2

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



Để đạt mục đích này, người ta cho xúc tác paladi (trên chất mang) và chất xúc tác crom – coban – niken làm việc ở nhiệt độ 150^oC – 230^oC. Cùng với axetylen, một số dien có khả năng phản ứng bị hydro hóa, nếu muốn giữ chúng, người ta chỉ hydro hóa etylen, sau khi đã tách phân đoạn C₄. Người ta thực hiện việc làm sạch này trong phân đoạn C₂ – C₃ cần phải thêm H₂.

b. Phân tách các phân đoạn sản phẩm của cracking xúc tác



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

1 – Bồn chứa nguyên liệu; 2 – Thiết bị trao đổi nhiệt; 3 – lò đốt; 4 – Thiết bị phản ứng; 5 – Thiết bị tái sinh xúc tác; 6 – Van điều khiển; 7 – Buồng lắng bụi xúc tác; 8 – Thiết bị tận dụng nhiệt; 9 – Lọc điện; 10 – cột chưng cất phân đoạn; 11 – Thiết bị tách

Tổng quát dây chuyền công nghệ gồm 3 phần chính:

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

Hoạt động của dây chuyền như sau:

Nguyên liệu mới (I) từ bể chứa nguyên liệu (1), được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm (2), nguyên liệu mới có thể được trộn với phân đoạn tuần hoàn HCO (X) và cặn đáy (XII), sau đó cho qua lò đốt nguyên liệu cracking (3). Nguyên liệu sau khi ra khỏi (3) được tiếp xúc với dòng xúc tác nóng tái sinh (II) ở đáy thiết bị phản ứng (4) và xảy ra phản ứng cracking xúc tác. Sau khi tách khỏi xúc tác, dòng hơi sản phẩm (IV) được chuyển đến cột chưng cất phân đoạn (10). Áp suất trong thiết bị phản ứng được khống chế bằng bộ phận điều chỉnh áp suất của cột phân đoạn. Xúc tác đã làm việc được cho qua vùng tách hơi (còn gọi là bộ phận rửa xúc tác) bằng cách thổi hơi nước vào.

Xúc tác có chứa cốc (III) được chuyển qua van điều khiển (6) và khống chế bởi bộ kiểm tra mức xúc tác trong lò phản ứng và sau đó đi vào lò tái sinh. Mục đích chính của tái sinh là đốt cháy lớp cốc bám trên xúc tác bằng oxy của không khí. Xúc tác đã tái sinh được chuyển vào ống phản ứng đứng sau khi đã được đuổi sạch khí qua một van lá mà sự hoạt động của van này được khống chế, điều khiển tự động bởi bộ phận điều chỉnh nhiệt độ của reactor, rồi sau đó xúc tác được trộn với nguyên liệu cracking và hoàn thành một chu trình. Đồng thời người ta tháo xúc tác bẩn, già hóa ra và bổ sung xúc tác mới để đảm bảo độ hoạt tính ổn định của xúc tác theo thời gian làm việc.

Khí của quá trình cháy cốc và các hạt xúc tác chuyển động từ pha đặc vào pha loãng của đỉnh lò tái sinh, được qua 2 cấp cyclon để giữ lại các hạt xúc tác và tách khí. Sau đó, khối khí được qua buồng lắng (7) để tách tiếp bụi xúc tác rồi qua bộ phận tận dụng nhiệt (8), tiếp theo khối khí được làm sạch khỏi bụi xúc tác bằng lọc điện (9) rồi đi ra ngoài theo ống khói.

Dòng hơi sản phẩm (IV), được nạp vào cột chưng cất phân đoạn (10) để tách chia thành các sản phẩm khác nhau. Xăng và phần nhẹ hơn được cho qua bộ phận ngưng tụ rồi vào thiết bị tách khí (11). Sau khi tách khí, ta nhận được phân đoạn C_1 , C_2 (V) mà chúng có thể dùng làm khí nhiên liệu trong nhà máy. Phân đoạn C_3 , C_4 (VI) chứa nhiều propylen và buten được tách ra và dùng làm nguyên liệu cho nhà máy alkyl hóa và sản phẩm tiếp theo là xăng (VII) đã khử butan.

Từ cột phân đoạn chính ta còn nhận được các phân đoạn sản phẩm như naphta nặng (VIII), LCO (IX), và HCO (X). Phần HCO có thể cho tuần hoàn lại thiết bị phản ứng (4), và cuối cùng là phân đoạn dầu cặn (XI) đã được làm sạch khỏi bùn xúc tác. Một phần sản phẩm đỉnh của thiết bị

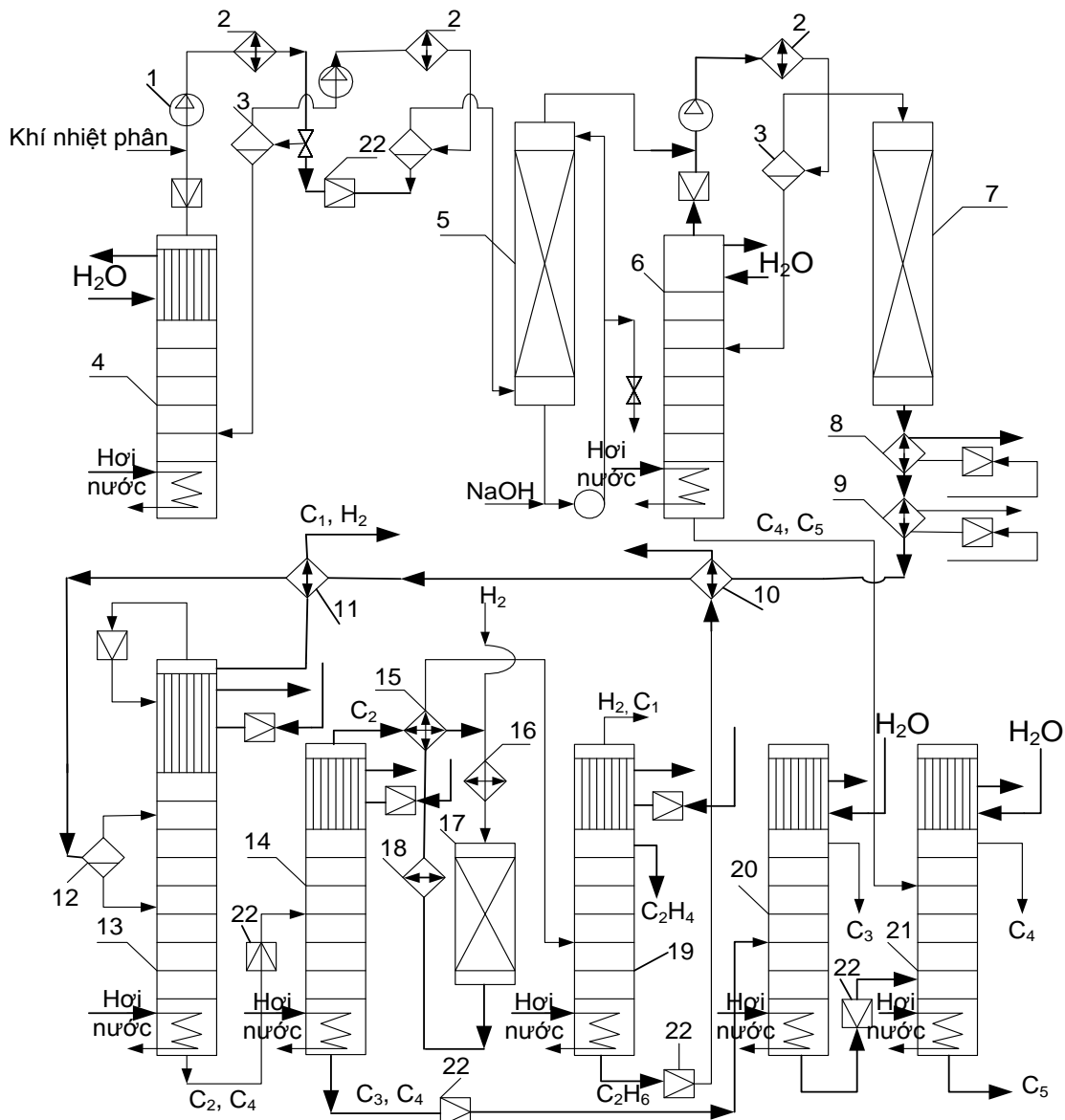
tách bùn xúc tác cũng được cho tuần hoàn với HCO.

c. Tách khí từ quá trình nhiệt phân

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

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

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



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

1 – Máy nén khí; 2,8,9,10,11,18 – Thiết bị làm lạnh; 3,12 - Thiết bị tách; 4,6 – Tháp tạo hơi; 5 – Thiết bị lọc đệm; 7 - Thiết bị làm khô; 13,14,19,20,21 – Tháp chưng cất phân đoạn; 15 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 16 - Bộ phận cấp nhiệt; 17 - Thiết bị làm sạch; 22 – Van chỉnh áp.

Khí từ thiết bị nhiệt phân được nén từ từ trong 5 bậc của thiết bị nén khí tuabin (1) (trên sơ đồ chỉ có ba mức độ), sau mỗi bậc, khí được qua bộ làm lạnh (2) và bộ tách (3), tại đó nó được tách khỏi phần ngưng tụ (nước và những chất hữu cơ). Để tách những hydrocacbon nặng nhất, người ta tách phần ngưng tụ bậc tiếp theo và cho quay lại bộ nén bậc trước (trên sơ đồ chỉ có nén bậc I và II). Nhờ đó hiệu ứng chưng cất được thiết lập và trong phần ngưng sau bậc I của bộ nén khí là hydrocacbon lỏng ở điều kiện thường. Chúng được tách ra trong khí hòa tan trong tháp tách hơi (4). Phần ngưng tụ được chuyển qua phần chế biến, còn khí quay lại đường hút bậc I của bộ nén khí.

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

Sau khi tách hydrocacbon cao, khí chuyển đến thiết bị làm khô (7) đã chứa đầy Al_2O_3 hoặc zeolit và tiếp đến bộ phận làm lạnh sâu để tách khí. Để tiết kiệm, người ta làm lạnh sơ bộ khí từng bậc nhờ chất làm lạnh có độ lệch nhiệt độ khác nhau. Khí đi qua hai thiết bị làm lạnh (8) và (9) nhờ vòng làm lạnh propan. Ở trong bộ thứ nhất, propan hóa hơi khi $t^0 = -5^0C$ đến -15^0C ở áp suất cao, còn trong bộ thứ hai thì ở áp suất không khí và nhiệt độ = -45^0C , điều đó tiết kiệm được năng lượng khi nén chất làm lạnh. Làm lạnh tiếp trong bộ làm lạnh (10) nhờ quá trình hóa hơi phân đoạn etan thu được khi tách khí, và trong bộ làm lạnh (11) nhờ chất làm lạnh là phân đoạn metan. Khí được tách ra khỏi chất lỏng trong thiết bị tách (12), những dòng này chuyển đến những đĩa tương ứng của tháp chưng cất (13). Tháp này được gọi là tháp tách metan. Nhiệm vụ của nó là tách phân đoạn metan khỏi những hydrocacbon nặng hơn được thu lại ở dưới tháp. Metan là chất khí khó hóa lỏng, ngoài ra nó được làm loãng bởi H_2 và như thế càng làm giảm nhiệt độ

ngưng tụ của nó. Bởi vậy, để lập lượng hồi lưu trong tháp tách metan cần phải làm lạnh thật sâu. Do đó, việc làm lạnh được thực hiện nhờ quá trình hóa hơi etylen lỏng từ vòng lạnh ở áp suất khí quyển và nhiệt độ $t^0 = -100^0\text{C}$. Để thay đổi từng phần quá trình làm lạnh này bằng phân đoạn metan thu được, người ta chặn đến áp suất 0,5 – 0,6 MPa và dùng nó làm lạnh phía trên của tháp.

Chất lỏng dưới tháp tách metan (13) gồm hydrocacbon $\text{C}_2 - \text{C}_4$. Mục tiêu tiếp theo là tách C_2 và C_3 được thực hiện trong tháp chưng cất (14), được gọi là tháp tách etan. Áp suất sử dụng bình thường trong tháp là 2,5 MPa, còn nhiệt độ phía trên tháp gần -10^0C . Bởi vậy, để lập lượng hồi lưu phải làm lạnh nhờ vòng lạnh propan. Phía trên tháp (14) thoát ra là hỗn hợp etylen và etan với tạp chất axetylen và khối lượng không đáng kể metan và propylen. Phân đoạn này được đưa đến bộ phận làm sạch bằng hydro hóa để làm sạch khí khỏi axetylen. Người ta gia nhiệt nó trong bộ trao đổi nhiệt (15) nhờ nhiệt của dòng ngược và sau đó đến bộ gia nhiệt (16). Sau đó, người ta thêm vào một lượng nhỏ H_2 và hydro hóa trong thiết bị làm sạch (17) trên xúc tác không đồng nhất.

Làm sạch phân đoạn này bằng nước trong bộ làm lạnh (18) và sau khi làm sạch cho qua bộ trao đổi nhiệt (15), tiếp tục nó được chuyển đến tháp chưng cất (19) gọi là tháp etylen. Nhiệm vụ của nó là tách etylen và etan, và đồng thời làm sạch etylen khỏi metan và những dẫn suất khác khi làm sạch hydro. Tháp (19) thường làm việc ở áp suất 2,0 – 2,3MPa và nhiệt độ phía trên tháp là -30^0C đến -35^0C . Do đó, để làm lạnh phần ngưng hồi lưu người ta sử dụng chu trình làm lạnh propan. H_2 cùng tạp chất metan và etylen thoát ra từ phía trên tháp, được cho quay lại giai đoạn nén khí ban đầu tương ứng. Etylen lỏng từ một trong những đĩa phía trên tháp (19) được thu lại. Đôi khi nó được giữ lại ở trạng thái lỏng và khi đó chuyển đến nơi bảo quản hoặc xitec vận chuyển. Thường nó dùng ở dạng khí và có thể yêu cầu ở những áp suất khác nhau. Phần phân đoạn etan lỏng ngưng tụ lại ở tháp (19) bị chặn lại và sử dụng độ lạnh của nó như mô tả ở phần trên.

Chất lỏng trong tháp tách etan (14) chuyển đến tháp tách propan (20). Trong tháp (20), dưới áp suất ~ 20 MPa, phân đoạn propan, propylen được chưng cất. Người ta làm lạnh phần ngưng hồi lưu bằng nước. Người ta thu và bảo quản phân đoạn này ở dạng lỏng, nhưng tùy vào áp suất yêu cầu trong giai đoạn tổng hợp tiếp theo mà người ta sử dụng độ lạnh của nó cho nhu cầu này hoặc khác. Phân đoạn $\text{C}_4 + \text{C}_5$ được thu hồi ở dưới tháp tách propan và đưa qua tách thêm thành phân đoạn buten và penten trong tháp (21).

d. Cô đặc và tách phân đoạn olefin

- Phân đoạn olefin thu được khi tách khí nhiệt phân thường chứa đến 2 – 3% mentan và etan, còn nếu không làm sạch khỏi axetylen thì có đến 1 – 2% hydrocacbon này. Trong những thiết bị hiện đại, chất lượng etylen tăng đáng kể vì để polyme hóa nó thành polyetylen cần phải đạt độ tinh khiết lớn hơn 99,9%.
- Tùy thuộc vào nguồn thu mà có thể thu được propylen và propan với tỉ lệ khác nhau. Khi tách nó từ khí cracking, hàm lượng propylen chỉ đạt 30 - 40%(v); còn khi nhiệt phân hydrocacbon lỏng, hàm lượng propylen đạt 90 - 95%(v) propylen. Những cấu tử khác là hydrocacbon C₂ 0,2 - 2,0%(v). Còn khi không làm sạch bằng hydro thì có 0,5 – 2,0%(v) metylaxetylen và propadien. Thường người ta dùng phân đoạn propylen để tổng hợp, không cần phải làm sạch thêm. Đối với các quá trình tổng hợp cần hàm lượng propylen cao hơn, tốt hơn là tiến hành cô đặc, đồng thời tách một khối lượng propan bằng chưng cất. Khi chưng cất, trong propan có cả metylaxetylen cùng propadien. người ta thu propylen có độ sạch cao (99,9%) cần thiết để sản xuất polypropylen.
- Phân đoạn buten: Cũng tùy vào nguồn gốc thu mà có thể chia ra không chỉ theo hàm lượng tương đối của buten và butan mà còn theo tỷ lệ của những đồng phân khác nhau của chúng, bao gồm cả butadien-1,3.

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

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

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

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



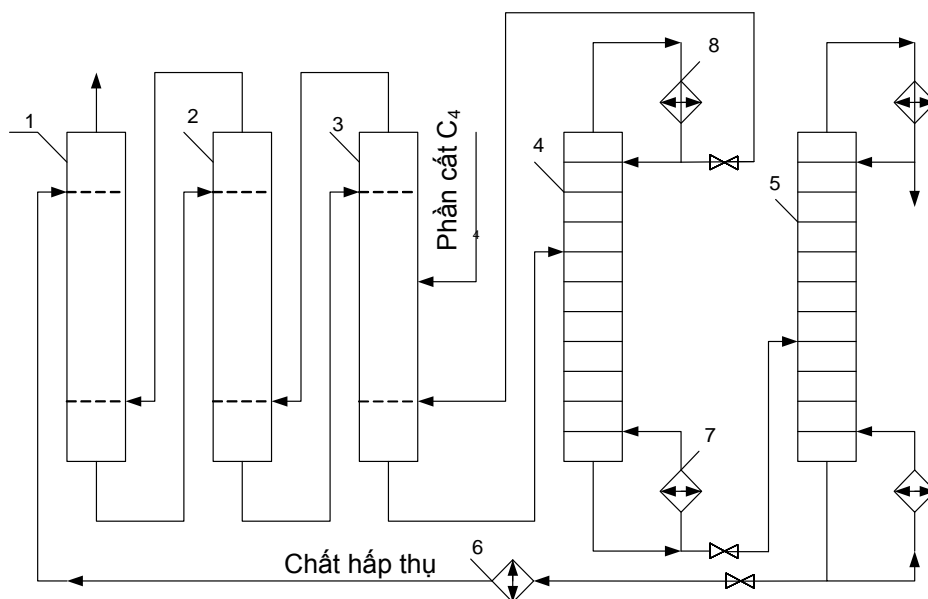
Những phức này cùng với butadien-1,3 bền hơn so với phức của olefin.

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

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

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

Chất hấp thụ đã làm lạnh được cho vào phía trên thiết bị chiết tách đầu tiên (1) và chuyển động từ trên xuống qua tất cả ba thiết bị. Người ta cho phân đoạn C_4 ban đầu vào đoạn giữa bộ chiết tách thứ ba và nó được đẩy lên trên như những phân đoạn nhẹ và nó được chuyển từ thiết bị này qua thiết bị kia bằng bơm. Phân đoạn C_4 đã tách khỏi butadien -1,3 ($\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$) được lấy ra từ phần trên của bộ chiết tách (1) - bộ này đóng vai trò như bộ phận tách. Dung dịch bão hòa từ dưới bộ chiết tách (3) bơm vào tháp tách hơi (4), tại đây với nhiệt độ $t = 40^{\circ}\text{C}$ phần olefin được chưng cất. Bởi vì chúng chứa nhiều butadien -1,3 nên chúng quay lại hấp thụ ở phía dưới tháp (3).



Hình 1.5. Sơ đồ công nghệ tách butadien -1, 3 từ phân đoạn C_4

bằng phương pháp hấp thụ.

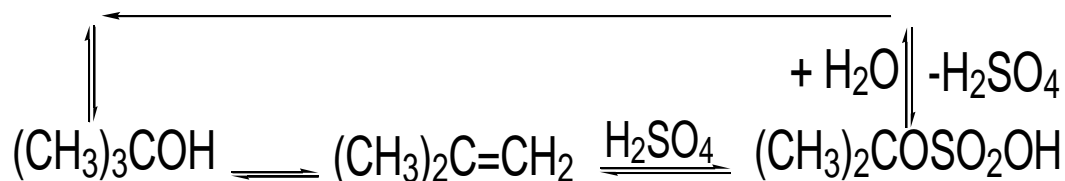
1, 3 - Thiết bị trích ly; 4, 5 - Thiết bị tạo hơi; 6 – Sinh hàn;

7 - Thiết bị đun nóng; 8 - Thiết bị ngưng tụ.

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

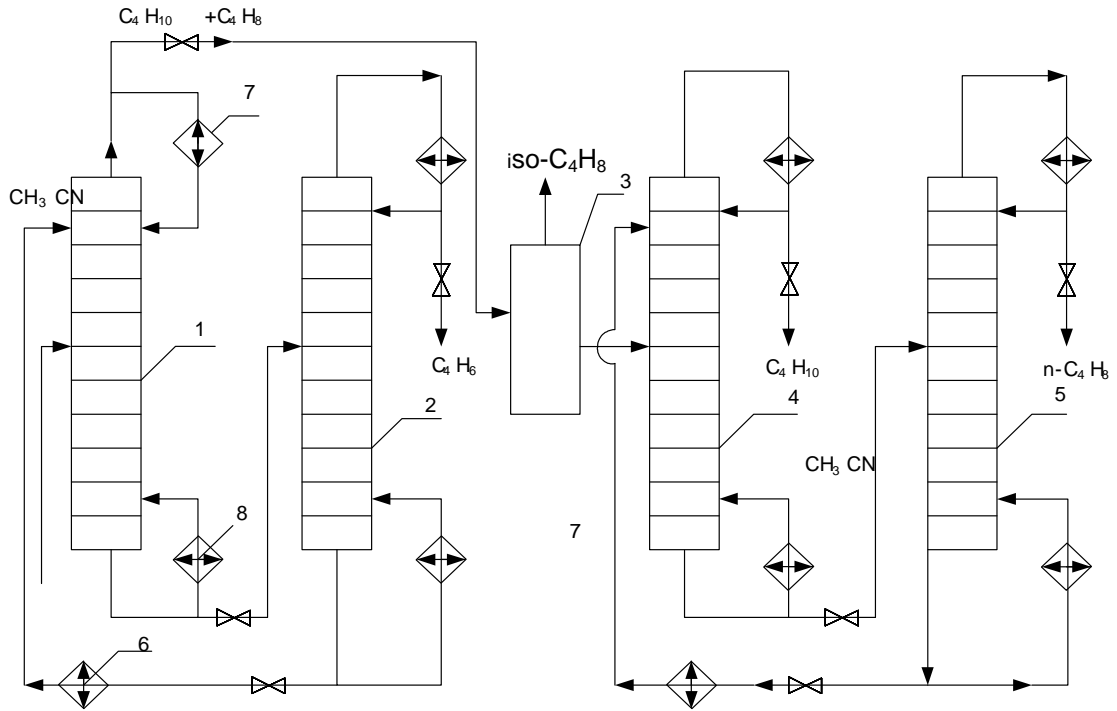
Hiện nay để tách butadien-1,3 người ta thường dùng phương pháp chưng cất chiết tách. Theo so sánh, furfural là chất chiết tách có ưu thế hơn axetonitril và N-metyl-pirolidon. Khi có chúng, quá trình khác biệt về quá trình hóa hơi tương đối của butadien -1,3 và olefin tăng lên nhờ đó butadien-1,3 có thể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

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



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

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



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

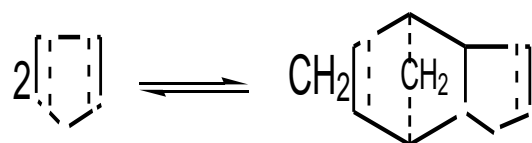
- 1, 4 - Tháp chưng cất phân đoạn; 2, 5 - Tháp tạo hơi;
 3 - Bộ phận hấp phụ hóa học *iso*-buten; 6 - Sinh hàn;
 7 - Thiết bị ngưng tụ; 8 - Bộ cung cấp nhiệt.

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

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

Hợp chất	Cracking xúc tác	Nhiệt phân	Hợp chất	Cracking xúc tác	Nhiệt phân
<i>n</i> -pentan	12	26	Xyclopentan	-	1-2
<i>izo</i> -pentan	60	24	Pentađien	-	9
<i>n</i> -penten	12	12	<i>Izo</i> -pren	-	12
<i>izo</i> -penten	16	12	Xyclo pentađien	-	8-12

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



Người ta giữ phân đoạn penten dưới áp suất và nhiệt độ $t = 100^\circ\text{C}$ –

120⁰C, tiến hành chưng cất phần hydrocacbon còn lại khỏi những dime có nhiệt độ sôi cao. Sau đó depolyme hóa bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ $t = 200^{\circ}\text{C}$ thì thu được xyclopentadien. Hydrocacbon này và dime của nó là nguyên liệu chính cho hàng loạt các quá trình tổng hợp.

Izo-pren từ phân đoạn C₅ của nhiệt phân hydrocacbon lỏng được tách khi chưng cất chiết tách kết hợp với việc chưng cất từng phần những tạp chất và chưng cất nguyên liệu của phân đoạn, bởi vì hấp thụ hóa học bằng dung dịch ammoniac-đồng trong trường hợp này không hiệu quả.

3. Hydrocacbon thơm

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

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

Toluen và xylen có nhiệt độ bắt cháy thấp nên độ nguy hiểm cháy của chúng rất lớn. Sự độc hại của chúng vượt trội hơn những hydrocacbon loại khác và độc tố trong máu phá hủy tuần hoàn máu tủy xương. Do đó nồng độ cho phép trong không khí tại nơi sản xuất đối với benzen là 20mg/m³

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

3.1. Thơm hóa những sản phẩm dầu

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

Reforming xúc tác là một trong số các quá trình quan trọng của công nghiệp chế biến dầu. Quá trình này cho phép sản xuất các cấu tử cao octan

cho xăng, các hợp chất hydrocacbon thơm (BTX) cho tổng hợp hóa dầu. Ngoài ra, quá trình còn cho phép nhận được khí hydro kỹ thuật với giá rẻ nhất so với các quá trình điều chế hydro khác. Quá trình reforming xúc tác thường dùng nguyên liệu là phân đoạn xăng có trị số octan thấp, đó là phân đoạn xăng của quá trình chưng cất trực tiếp từ dầu thô, hay từ phân đoạn xăng của cracking nhiệt, cốc hóa hay vibsreking.

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

3.2. Quá trình cốc hóa than đá

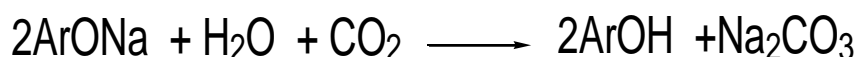
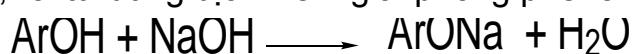
Quá trình cốc hóa bị kéo theo bởi quá trình chuyển hóa hóa học sâu phần hữu cơ của than. Cũng như trong những quá trình cắt mạch nhiệt những sản phẩm dầu mỏ, trong quá trình cốc hóa, những sản phẩm lỏng và khí được tạo thành từ than đá ít hơn từ dầu mỏ. Vì vậy, hiệu suất cốc của nó rất lớn (75 – 80%),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

3.3. Tách và làm sạch hydrocacbon thơm

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

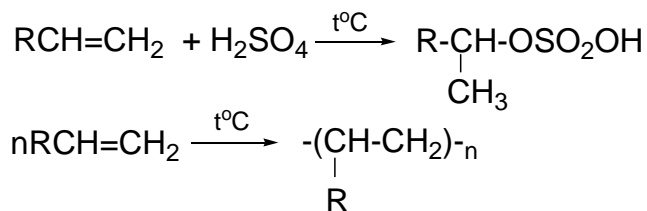
Với sản phẩm thu được từ phương pháp ankyl hóa benzen và cốc hóa than đá. Quá trình làm sạch bao gồm những giai đoạn cơ bản sau:

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



- Giai đoạn quan trọng là làm sạch hydrocacbon thơm khỏi olefin. Đối

với sản phẩm thu được từ quá trình cốc hóa than đá có chứa ít olefin, người ta xử lí bằng axit sunfuric H₂SO₄ 90% – 93%. Khi đó phần olefin chuyển thành ankylsulfat và chuyển vào lớp axit và phần còn lại bị polyme hóa.

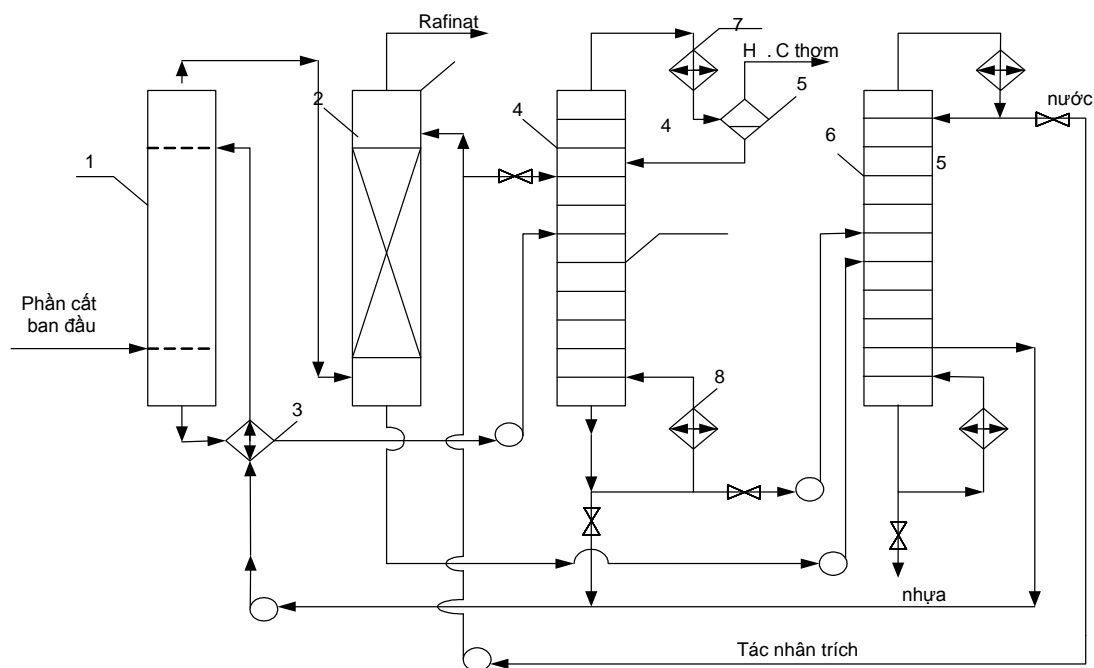


Với sản phẩm từ quá trình nhiệt phân, có chứa một lượng lớn olefin, nên việc làm sạch chúng bằng H₂SO₄ không hiệu quả. Khi đó, người ta thực hiện sự hydro hóa hỗn hợp sản phẩm trên xúc tác không ảnh hưởng đến vòng thơm.

- Đối với phân đoạn sản phẩm thu từ sự cốc hóa, sau khi làm sạch bằng H₂SO₄, chúng được chưng cất để thu được sản phẩm cuối cùng. Nhưng đối với sản phẩm thu được từ nhiệt phân và reforming xúc tác, có chứa rất nhiều parafin nên chưng cất thường không thực hiện được. Lúc đó, người ta dùng chiết tách hydrocacbon thơm bằng dung môi chọn lọc (di-, tri-, và tetra etylenglycol) và để tăng độ chọn lọc, người ta thêm vào quá trình chiết tách 5% – 8% nước.

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

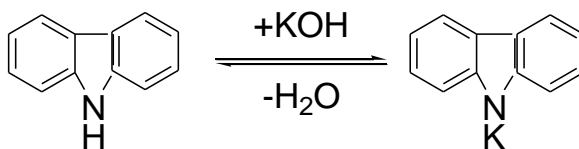
Người ta cho phân đoạn nguyên liệu ban đầu vào phần dưới tháp chiết tách (1), nó được chuyển lên trên ngược dòng với chất chiết ly từ phía trên tháp đi xuống. Phần rafinat thoát ra từ phía trên tháp có mang theo một lượng chất chiết ly, để tái sử dụng nó, người ta rửa rafinat trong bể (2) bằng nước,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



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

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

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



Đặc tính các phân đoạn hydrocarbon thơm

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

đến 0,6g Br₂/100g) và parafin (độ sunfit hóa không nhỏ hơn 99%)

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

Phân đoạn xylen: có thể được chia theo tỷ lệ đồng phân của xylen và hàm lượng etylbenzen, có nhiệt độ sôi gần với xylen (136,2^oC). Tạo thành khi phân hóa nhiệt nguyên liệu. Thành phần ví dụ của phân đoạn xylen như sau:

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

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

4. Axetylen

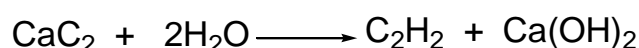
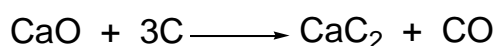
Axetylen là chất khí không màu, ở dạng tinh khiết có mùi ete yếu. Nó có giới hạn nổ trong không khí lớn, độ nguy hiểm về nổ của axetylen càng gia tăng do quá trình phân hủy nó thành những chất đơn giản tỏa nhiều nhiệt. Tính quan trọng khác của axetylen là khả năng hòa tan của nó lớn hơn nhiều so với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

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

4.1. Chế biến axetylen đi từ cacbua canxi

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

Khi phân hủy cacbua canxi cần phải tuân thủ một số điều kiện để quá trình thực hiện bình thường. Phản ứng này là phản ứng không đồng nhất, còn vận tốc của nó phụ thuộc vào kích thước hạt cacbua.

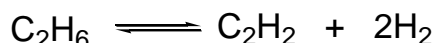
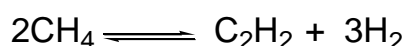


Khối phản ứng phải khuấy trộn, bởi vì trên hạt cacbua có thể tạo thành lớp ngăn cản quá trình phân hủy của cacbua, dẫn đến quá trình cháy cục bộ. Cần phải lấy nhiệt ra khỏi vùng phản ứng một cách đều đặn, để bảo đảm cho axetylen không bị polyme hóa và phân hủy.

4.2. Chế biến axetylen đi từ hydrocacbon

Người ta thu được axetylen từ metan và những parafin khác theo phản

ứng thuận nghịch sau:



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

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

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

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

5. Khí tổng hợp

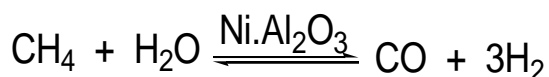
Khí tổng hợp là hỗn hợp khí gồm hydro và oxit cacbon theo các tỉ lệ thể tích khác nhau từ 1:1 đến 1: 2 - 2.3.

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

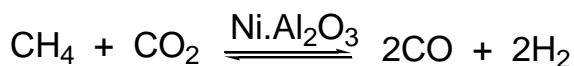
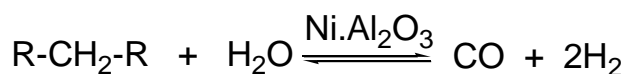
5.1. Chuyển hóa hydrocacbon

5.1.1. Hướng dùng xúc tác

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



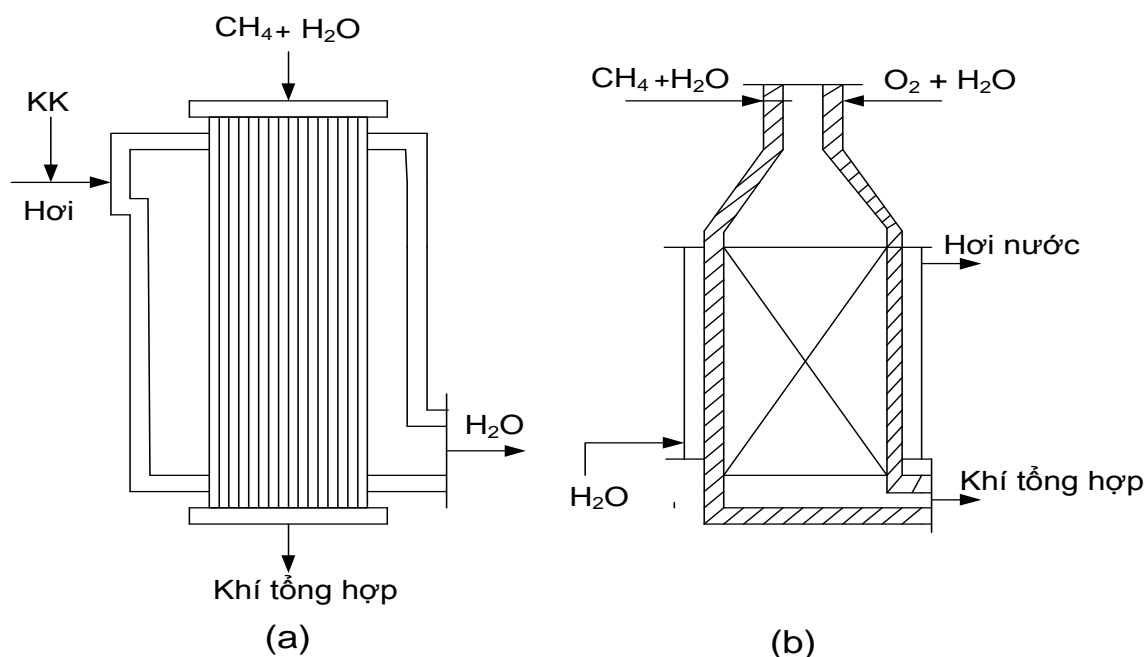
Tỉ lệ sản phẩm giữa H_2 : CO khá cao, trong khi đó để sử dụng cho tổng hợp hữu cơ, tỉ lệ này rất nhỏ, từ 1: 1 đến 2 - 2.3: 1. Các tỉ lệ nhỏ này đạt được bằng cách, hoặc tiến hành chuyển hóa các hydrocacbon lỏng hoặc thêm vào hơi nước một lượng dioxit cacbon trong khi chuyển hóa



Công nghệ của quá trình gồm nhiều giai đoạn: chuẩn bị nguyên liệu,

chuyển hóa, tái sinh nhiệt, làm sạch sản phẩm khỏi CO_2 . Trong giai đoạn đầu, cần lưu ý xúc tác niken rất nhạy với các hợp chất chứa lưu huỳnh. Do vậy, hàm lượng lưu huỳnh phải khống chế trong giới hạn 1mgS/m^3 . Nếu các nguyên liệu sử dụng không đáp ứng yêu cầu này, thì phải tiến hành quá trình loại lưu huỳnh bằng xúc tác. Giai đoạn chuẩn bị nguyên liệu còn bao gồm trộn khí với hơi nước và đun nóng sơ bộ hỗn hợp phản ứng.

Các thiết bị sử dụng cho quá trình chuyển hóa hydrocacbon



Hình 1.8. Các thiết bị phản ứng sử dụng cho sự chuyển hóa xúc tác hydrocacbon

a - Lò ống; b - Lò chuyển hóa oxy

Do quá trình thu nhiệt lớn, các chuyển hóa hydrocacbon được thực hiện trong các lò ống (hình 1.8a). Nguyên liệu được đưa vào ống có chứa xúc tác dị thể và được đốt nóng bằng khí đối lưu, nhiệt độ đạt được chủ yếu bằng phương pháp bức xạ nhiệt. Nhược điểm của hệ thống này là đòi hỏi các ống phải có độ chịu nhiệt lớn, mặt khác thể tích hữu dụng của lò tương đối thấp vì xúc tác chỉ chiếm một phần nhỏ thể tích của các ống.

Để khắc phục nhược điểm trên, người ta đưa một hệ thống khác, trong đó các phản ứng thu nhiệt thực hiện đồng thời với các phản ứng tỏa nhiệt (hình 1.8b). Cụ thể là quá trình đốt cháy một phần hydrocacbon khi đưa oxy vào sẽ làm cho hiệu ứng nhiệt của toàn bộ các quá trình trở nên dương.

Các tính toán cho thấy đối với hệ thống này cần đưa hỗn hợp CH_4 và O_2 theo tỉ lệ 1,0: 0,55 để tránh quá trình nổ xảy ra. Hơn nữa, hỗn hợp này sẽ bị làm

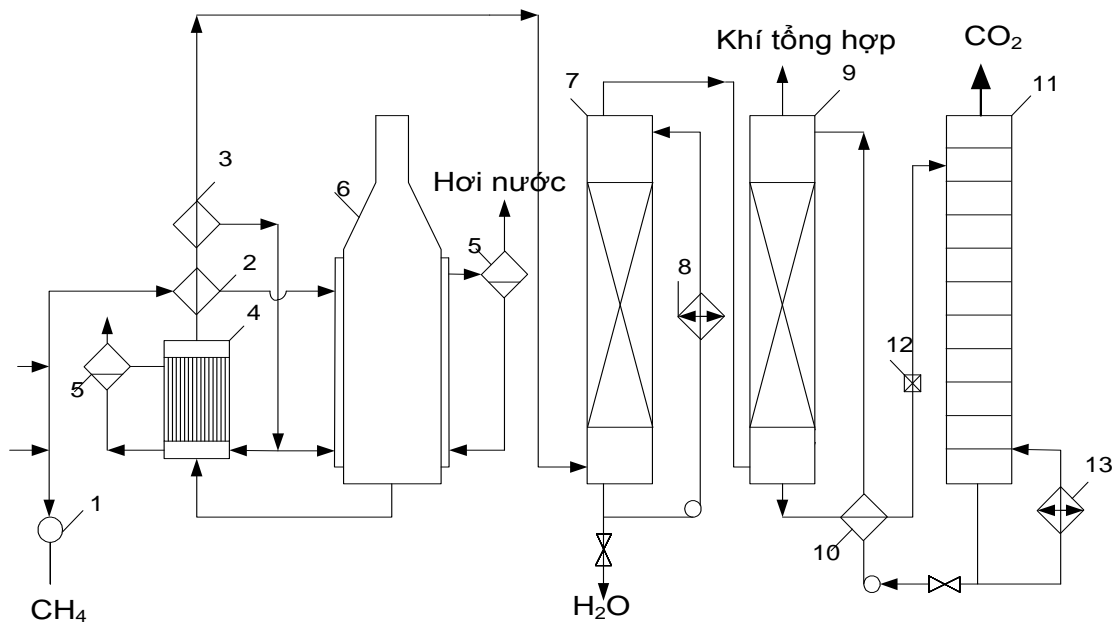
loãng bởi hơi nước, do đó sẽ hạn chế tối đa quá trình nổ. Tỷ lệ thể tích giữa hơi nước và metan có thể thấp hơn so với trường hợp không có oxy, cụ thể là từ 1: 1 đến 2,5 ÷ 3,0:1. Quá trình này được gọi là oxy hóa, nó không đòi hỏi quá trình giải nhiệt từ bên trong và có thể thực hiện trong các lò với lớp xúc tác dày đặc.

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

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

Sơ đồ nguyên tắc của quá trình chuyển hóa metan (khí thiên nhiên) bằng phương pháp oxy hóa dưới áp suất cao được trình bày trên hình 1.9.

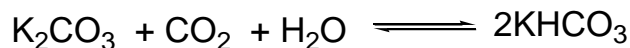
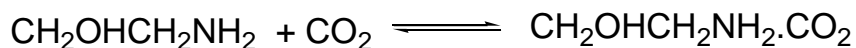
Metan nguyên liệu được làm sạch khỏi lưu huỳnh (nếu cần). Sau đó, được nén trong máy nén (1) đến 2 – 3MPa và trộn với một lượng hơi nước và CO_2 cần thiết. Hỗn hợp này được đun nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt (2) đến 400°C , sau đó được đưa vào thiết bị chuyển hóa (6). Tại đây, người ta cũng đưa vào hỗn hợp khí oxy và hơi nước. Thiết bị chuyển hóa được làm lạnh ở lớp vỏ áo, nhiệt tỏa ra sẽ tái sinh hơi nước với áp suất 2 – 3MPa và hơi này được thu hồi ở thiết bị thu hồi hơi nước (5). Nhiệt của khí đi ra ($800 - 900^\circ\text{C}$), được sử dụng trong nồi hơi tái sinh hơi (4) để điều chế hơi áp suất. Từ đây, hơi nước thu được sẽ tiếp tục được sử dụng trong quá trình chuẩn bị nguyên liệu. Quá trình làm lạnh được kết thúc trong thiết bị tưới nước (7), nước này được đối lưu trong sinh hàn (8).



Hình 1.9. Sơ đồ công nghệ oxy hóa khí thiên nhiên dưới áp suất cao
 1 - Máy nén; 2, 3, 10 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 4 - Nồi hơi tái sinh hơi;
 5 - Thiết bị thu hồi hơi; 6 - Thiết bị phản ứng; 7 - Thiết bị tưới nước làm lạnh;
 8 - Sinh hàn; 9 - Thiết bị hấp thụ; 11 - Thiết bị giải hấp phụ;
 12 - Thiết bị chỉnh áp; 13 - Thiết bị đun nóng.

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

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



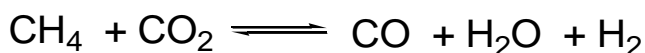
Quá trình hấp phụ CO₂ được tiến hành trong thiết bị hấp thụ (9), hỗn hợp khí thu được ở đây sẽ đưa đi sử dụng. Còn quá trình tái sinh dung dịch hấp phụ được tiến hành ở thiết bị (11).

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

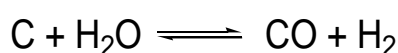
5.1.2. Hướng dùng nhiệt

Quá trình chuyển hóa hydrocacbon ở nhiệt độ cao (1350 – 1450⁰C) xảy

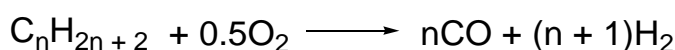
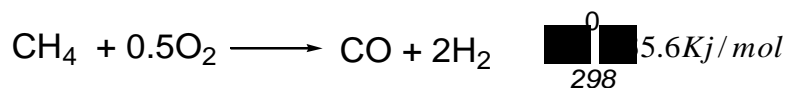
ra không có mặt xúc tác. Bản chất của quá trình này là oxy hóa nhiệt không hoàn toàn khí metan (hoặc các phân đoạn lỏng của dầu mỏ), trong đó phản ứng cơ bản nhất là oxy hóa CH₄ thành hỗn hợp CO, H₂O và H₂:



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



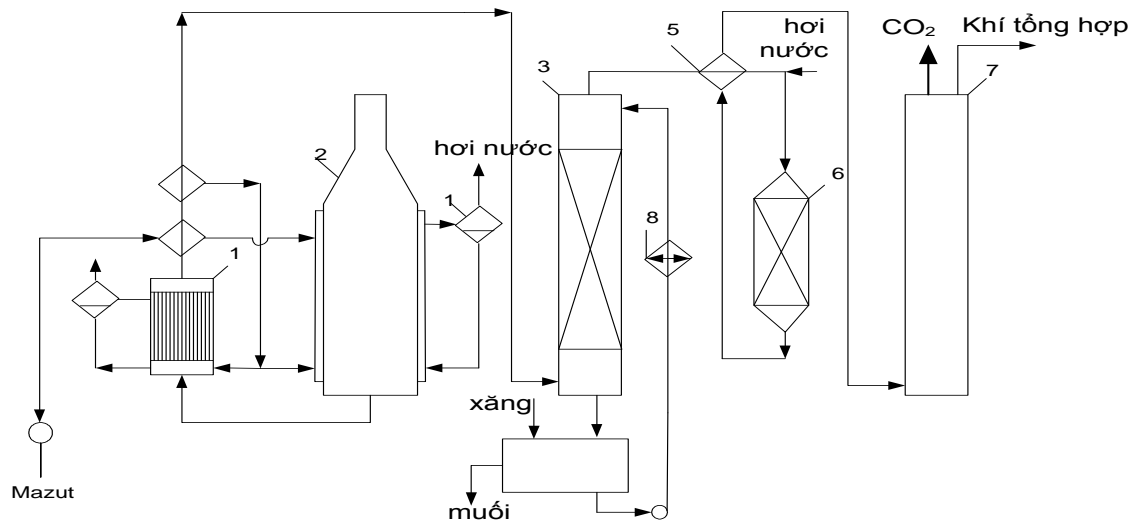
Hiệu suất tạo thành cacbon tăng đáng kể trong quá trình chuyển hóa hydrocacbon lỏng ở nhiệt độ cao. Do vậy để hạn chế nó, người ta thường thêm một lượng hơi nước vào nguyên liệu ban đầu. Như vậy, quá trình này có nhiều điểm giống với quá trình nhiệt phân oxy hóa metan thành axetylen, chỉ khác là thời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



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

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

Sơ đồ công nghệ chuyển hóa mazut được biểu diễn trên hình 1.10.



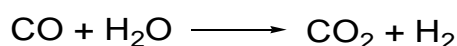
Hình 1.10. Sơ đồ công nghệ chuyển hóa nhiệt độ cao của mazut
 1 - Thiết bị nhiệt; 2 - Thiết bị phản ứng; 3 - Thiết bị thu hồi bụi than;
 4 - Thiết bị lắng; 5 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 6 - Thiết bị chuyển hóa oxit cacbon;
 7 - Khối làm sạch sản phẩm khỏi CO₂; 8 – Sinh hàn.

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

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

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

một phần oxyt cacbon:

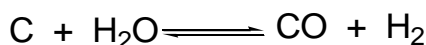


Hỗn hợp khí thu được ở đây sẽ có tỉ lệ H_2 : CO cần thiết và tiếp tục được đi qua thiết bị trao đổi nhiệt (5), sau đó được làm sạch khỏi CO_2 trong khối (7) và mang đi sử dụng.

Để điều chế 1000m^3 hỗn hợp CO + H_2 cần 250kg mazut (hoặc 380m^3 khí thiên nhiên), $250 - 270\text{m}^3$ oxy và 60kg hơi nước. Trong đó, tại thiết bị nhiệt sẽ tái sinh $850 - 900\text{kg}$ hơi áp suất cao.

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

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



Cân bằng của phản ứng chuyển dịch về bên phải khi nhiệt độ $1000^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$.

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



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

6. Thực hành điều chế etylen và khảo sát tính chất của etylen

Hóa chất, dụng cụ

- | | |
|-----------------------|-----------------------------------|
| - 02 ống nghiệm Pyrex | - Cát sạch |
| - 02 ống nghiệm trung | - Etanol công nghiệp |
| - 01 ống dẫn khí | - H_2SO_4 đậm đặc |
| - 02 nút cao su | - KMnO_4 đậm đặc |
| - 01 pipet 2ml | - Nước cất |
| - 02 kẹp sắt | |
| - 01 bình tia nước | |
| - 01 đèn cồn | |

Các chỉ dẫn an toàn

- Các ống nghiệm cần được sấy khô.
- Cần đậy nút cao su vào ống nghiệm ngay khi sinh ra khí etylen.
- Ống nghiệm phải được hơ nóng đều trước khi tiến hành đun ống nghiệm trên ngọn lửa đèn cồn.
- Lấy axit sunfuric trong tủ hút và cho axit vào ống nghiệm đúng theo

chỉ dẫn và thứ tự.

- An toàn về khí etylen như: không tiến hành thí nghiệm gần nơi có nguồn điện, các dụng cụ có thể gây cháy nổ...

Các công việc chuẩn bị

Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.

Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng và kết quả thí nghiệm.

Qui trình

Điều chế etylen

- Lấy 2ml etanol công nghiệp, một ít cát sạch cho vào ống nghiệm pyrex.
- Lấy 3ml axit sunfuric đậm đặc cho tiếp vào ống nghiệm trên
- Đậy ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí uốn cong, kẹp ống nghiệm vào giá và đun nóng cẩn thận hỗn hợp trên đèn cồn
- Quan sát màu sắc, mùi của khí etylen thoát ra ở ống dẫn khí.

Phản ứng oxy hóa của etylen bằng $KMnO_4$

- Cho vào ống nghiệm 2ml nước cất và nhỏ vào 2 giọt dung dịch $KMnO_4$ đậm đặc.
- Điều chế khí etylen như thí nghiệm trên
- Sục khí etylen vừa điều chế vào ống nghiệm này
- Quan sát quá trình biến đổi màu sắc của dung dịch $KMnO_4$ (từ màu tím sang không màu) và sản phẩm tạo thành trong ống nghiệm.

Kết quả

Ghi nhận kết quả thí nghiệm

Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế etylen và khảo sát tính chất của etylen					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện

		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và nhận xét hiện tượng
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu
		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Viết phương trình phản ứng và giải thích hiện tượng
		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị đã nhận

7. Câu hỏi

- 7.1. Kể tên các phương pháp tách parafin thấp phân tử, parafin cao phân tử?
Phương pháp nào cho hiệu quả tách cao nhất?
- 7.2. Kể tên các phương pháp sản xuất hydrocarbon thơm trong công nghiệp?
- 7.3. Hãy kể tên các phương pháp điều chế axetylen đi từ nguyên liệu metan.
Phương pháp nào tiêu tốn nhiệt năng ít nhất?
- 7.4. Mô tả cấu tạo và nguyên tắc hoạt động các thiết bị phản ứng điều chế khí tổng hợp đi từ nguyên liệu hydrocarbon theo hướng dùng xúc tác.

BÀI 2. SẢN PHẨM TỪ AXETYLEN

Mã bài: HDE2

Giới thiệu

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

Mục tiêu thực hiện

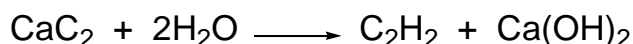
Học xong bài này học viên sẽ có khả năng:

- Mô tả các phương pháp tổng hợp trên cơ sở axetylen
- Tổng hợp một số chất như: axetylen, VC, VA
- Kiểm tra chất lượng của sản phẩm thu được
- Thực hiện các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm

Nội dung chính

1. Sản xuất axetylen từ cacbuacanxi

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



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

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

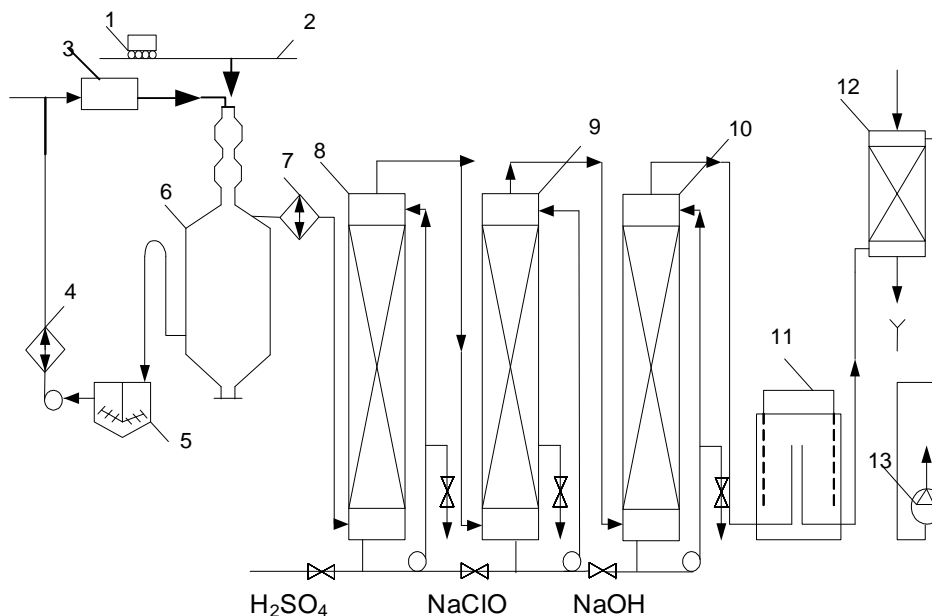
1.1. Phương pháp khô

Nhiệt phản ứng được lấy ra do một khối lượng nước dư, nhờ quá trình hóa hơi của nó. Ca(OH)_2 thu được ở dạng khô và nó được dùng để chế tạo vật liệu xây dựng

1.2. Phương pháp ướt

Nhiệt phản ứng được giải phóng bằng nước dư, để đun nóng nó lên 50 – 60⁰C. Trong đó, cứ 1kg cacbua canxi cần gần 10kg nước. Như thế, Ca(OH)₂ thu được ở dạng huyền phù trong nước, ít có lợi cho việc tận dụng tiếp theo.

Sơ đồ công nghệ điều chế axetylen từ cacbua canxi



Hình 2.1. Sơ đồ công nghệ điều chế axetylen từ cacbua canxi

- 1 – Toa chứa; 2 - Đường ray; 3 – Thùng cao vị; 4, 7 – Sinh hàn làm lạnh;
 5 - Thiết bị lắng; 6 - Thiết bị sinh axetylen; 8, 9, 10 – Tháp tưới;
 11 – Thùng chứa khí ướt; 12 - Thiết bị chắn lửa; 13 - Máy nén.

CaC₂ được tải đến trong những toa chứa (1), chuyển động theo đường ray (2), rồi được đổ vào bunke của bộ tái sinh (6) loại “ướt”. Sữa vôi thu được trong bộ tái sinh khi phân hóa CaC₂, cho qua thiết bị lắng (5), được khuấy liên tục nhờ bộ khuấy hình quạt. Bộ khuấy này chuyển phần bùn lắng đến khe máng tháo trung tâm. Bùn vôi được bơm bằng bơm đặc biệt đến những giếng lắng. Dung dịch Ca(OH)₂ trong nước, từ bể lắng (5), qua thiết bị làm lạnh (4) và nước thu hồi quay trở lại thùng cao vị (3). Tại đây, người ta thêm một lượng nước mới để bù vào lượng hao hụt. Từ thùng cao vị, nước chảy đến thiết bị tái sinh (6).

Axetylen tạo thành trong thiết bị tái sinh có nhiệt độ 50 – 60⁰C, nó được làm lạnh trong bộ làm lạnh (7), được tách khỏi phần ngưng tụ và chuyển qua thiết bị lọc bậc thang (8) với dòng hồi lưu là dung dịch H₂SO₄. Trong (8), axetylen được giải phóng khỏi phần dư ammoniac tan trong nước lúc tái sinh và lúc ngưng tụ tại bộ làm lạnh (7). Sau đó, chuyển đến thiết bị lọc (9) với

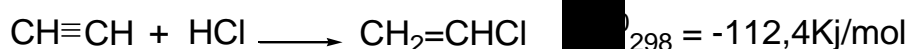
dòng hồi lưu là dung dịch hipoclorua natri. Cuối cùng, chuyển đến bộ lọc kiềm (10), để làm sạch clo bị nhiễm ở tháp hipoclorua. Đối với tất cả những dung dịch hấp thu thì phần hồi lưu được thực hiện nhờ bơm ly tâm. Phần dung dịch đã sử dụng, được lấy ra khỏi hệ thống một cách định kỳ và thay dung dịch mới. Axetylen đã làm sạch được thu lại trong thùng chứa khí “ướt” (11). Từ đây, nó được chuyển đi tiêu dùng bằng thiết bị nén khí (13), sau khi qua van thủy lực bảo hiểm hoặc thiết bị chắn lửa (12).

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

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

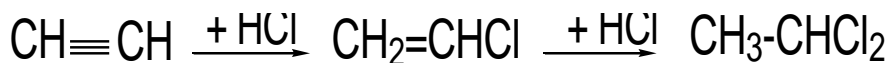
2.1. Cơ sở lý thuyết

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



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

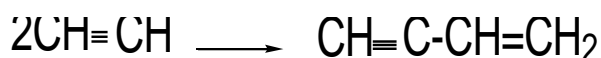
Cộng HCl vào axetylen xảy ra liên tiếp tạo thành vinyl clorua và 1, 1 – diclo etan



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

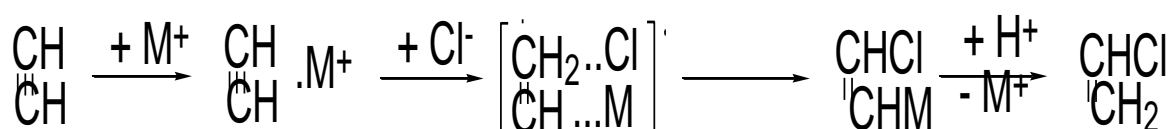
Đối với hydroclo hóa pha lỏng, tốt nhất là dùng muối Cu^+ , vì nó không bị

mất hoạt tính và ít làm tăng vận tốc cộng nước của axetylen. Xúc tác là Cu_2Cl_2 trong HCl. Khi có Cu_2Cl_2 , quá trình phụ dime hóa axetylen càng tăng, tạo thành vinyl axetylen



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

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



2.2. Công nghệ tổng hợp VC

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

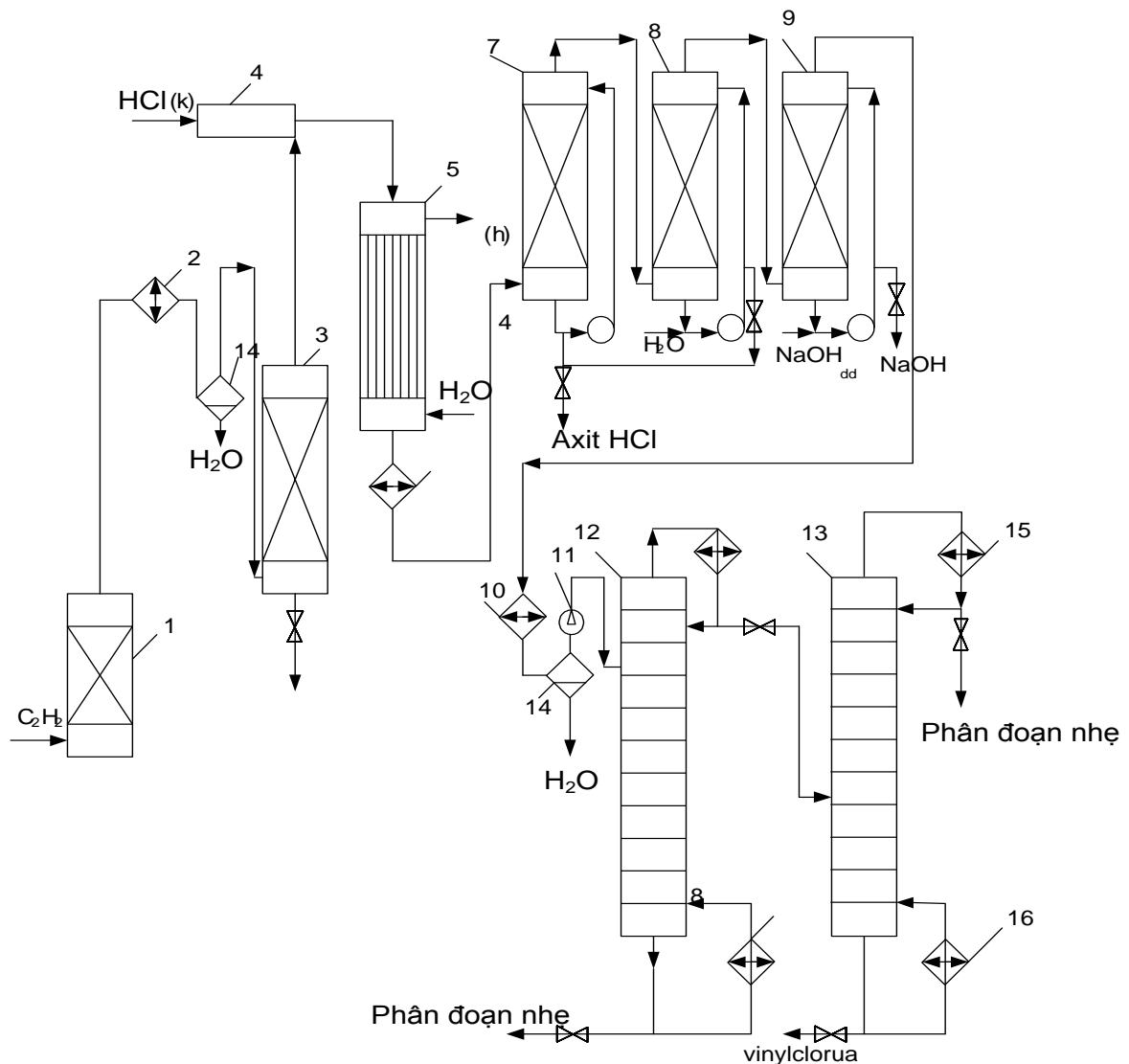
Hỗn hợp axetylen và clorua hydro cho qua vùng phản ứng có chứa đầy xúc tác rắn. Chất ban đầu phải khô, để không xảy ra quá trình tạo thành axetanđehit quá nhiều và không tạo sự ăn mòn quá mức cho thiết bị, HCl có tỉ lệ dư so với axetylen (5 – 10%) để làm tăng mức độ chuyển hóa axetylen. Nhiệt độ tối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

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

Sơ đồ công nghệ sản xuất thể hiện trên hình 2.2.

Axetylen đã làm sạch, cho qua chấn lửa (1) và làm khô nhờ quá trình ngưng tụ phần ẩm trong thiết bị làm lạnh nước muối (2) và sau đó, bằng kiểm

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

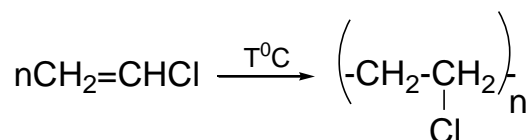


Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ điều chế vinylclorua bằng phương pháp hydroclo hóa axetylen.

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

15 - Thiết bị hồi lưu; 16 - Nồi đun.

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

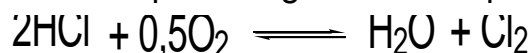


2.3. Clooxy hóa và quá trình kết hợp của nó với quá trình clo hóa

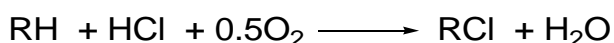
Trong tất cả các quá trình đã viết ở trên, để thay thế sự clo hóa và phân hủy các dẫn suất clo, thường tạo ra HCl mà người ta tận dụng nó ở dạng axit clohydric, hay đôi khi sử dụng cho sự hydroclo hóa. Tuy nhiên, các phương pháp tận dụng clo này đều có mặt hạn chế, như độ tinh khiết của axit clohydric thu được chưa cao, và sự chuyển hóa của nó trong các quá trình sản xuất nằm dưới mức yêu cầu. Vì vậy, vấn đề sử dụng hoàn toàn hơn clo, như chuyển nó thành HCl, hay khắc phục sự tạo thành HCl, đã trở nên quan trọng hơn tất cả đối với tính kinh tế của quá trình sản xuất chất hữu cơ chứa clo. Vấn đề này, sẽ được giải quyết nhờ quá trình clooxy hóa (hay gọi là oxyclo hóa).

a. Clooxy hóa

Phản ứng Dicon đã biết là phản ứng cơ sở của quá trình này



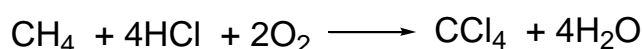
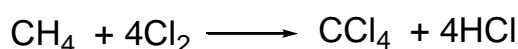
Do phản ứng tỏa nhiệt, cân bằng của nó dịch chuyển sang phải khi ở nhiệt độ thấp, nhưng tất cả các chất xúc tác đã biết trên cơ sở CuCl_2 đều chỉ cho phép làm việc ở $200 - 400^{\circ}\text{C}$.



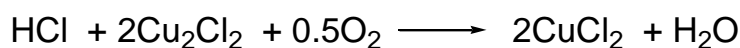
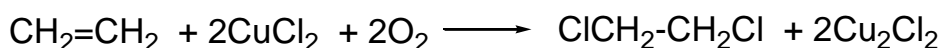
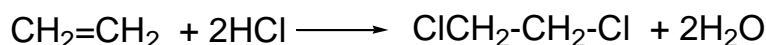
Ngoài phản ứng chính trên, còn xảy ra phản ứng oxy hóa hydrocacbon bằng oxy, thủy phân các dẫn suất clo bằng hơi nước và dehydroclo hóa. Do nguyên nhân này, quá trình có thể sử dụng đối với các tác nhân ổn định hay đối với metan, etylen, benzen và ở mức độ nhỏ đối với etan.

Trong quá trình oxy hóa metan, chỉ xảy ra phản ứng thế, trong đó tùy thuộc vào tỷ lệ của các tác nhân phản ứng mà nhận được hỗn hợp có thành phần khác nhau (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4). Khi đó, người ta kết hợp sự clo hóa trực tiếp metan với oxyclo hóa nhờ HCl tạo thành, kết quả clo được sử dụng

hoàn toàn, ví dụ:



Khi tiến hành clooxy hóa etylen ở 210 – 280⁰C, sẽ xảy ra sự cộng hợp clo theo liên kết đôi chứ không xảy ra phản ứng thế. Đối với trường hợp này, người ta đã xác định rằng, quá trình clo hóa thực hiện không phải bởi clo mà trực tiếp bởi CuCl₂, CuCl₂ được tái sinh dưới tác dụng của HCl và O₂:



Như vậy oxy sẽ oxy hóa CuCl₂ thành clorua Cu (I) và nhờ HCl chất này chuyển thành CuCl₂.

Các chất xúc tác của quá trình oxyclo hóa được chế tạo từ chất mang (đá bọt, silicat Al,...) bằng muối đã sấy khô. Cấu tử cơ sở của chúng là clorua Cu (II). Để giảm độ nóng chảy của nó, người ta bổ sung KCl vào, KCl sẽ tạo phức với CuCl₂. Người ta cũng đưa ra các loại xúc tác khác là hợp chất của các nguyên tố đất hiếm.

Đặc điểm nổi bật quan trọng của quá trình là tính tỏa nhiệt của nó rất cao, nên trong thiết bị phản ứng cần phải bố trí bộ phận trao đổi nhiệt. Thông thường, người ta sử dụng các thiết bị phản ứng với xúc tác giả lỏng, tác nhân lạnh được đưa vào trong nó, còn lượng nhiệt tỏa ra sẽ giảm nhờ bộ phận trao đổi nhiệt bên trong, làm bay hơi nước ngưng tụ để tái sinh hơi có áp suất tương ứng. Người ta có thể sử dụng các thiết bị phản ứng với lớp xúc tác cố định, chúng được chế tạo dưới dạng thiết bị vỏ ống như đã trình bày để hydroclo hóa axetylen.

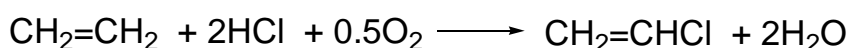
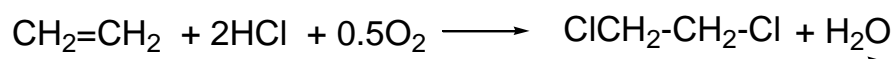
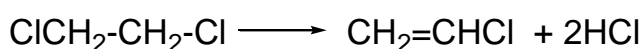
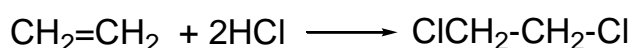
Không khí thường được sử dụng làm chất oxy hóa, trong đó để giảm thể tích thiết bị, vận chuyển chất dễ, cũng như tách loại các sản phẩm được tốt hơn, người ta vận hành thiết bị ở áp suất 0,3 – 1 MPa. Cũng vì mục đích này, đôi khi người ta sử dụng oxy kỹ thuật làm chất oxy hóa, nó cho phép tiến hành hồi lưu các chất chưa chuyển hóa. Oxy thường dùng với lượng dư nhỏ (gần bằng 5%) so với lượng lý thuyết cần để oxy hóa HCl. Tỷ lệ mol của HCl và tác nhân hữu cơ phụ thuộc vào số lượng các nguyên tử clo đưa vào trong phân tử. Độ chuyển hóa của HCl và oxy đạt 80 – 90% trong đó 2 – 5% hydrocacbon

ban đầu bị cháy thành CO₂.

b. Công nghệ tổng hợp vinyl clorua từ etylen

Phương pháp cân bằng theo clo để sản xuất vinyl clorua từ etylen là phương pháp quan trọng trong các quá trình clooxy hoá. Nó là sự kết hợp của ba quá trình:

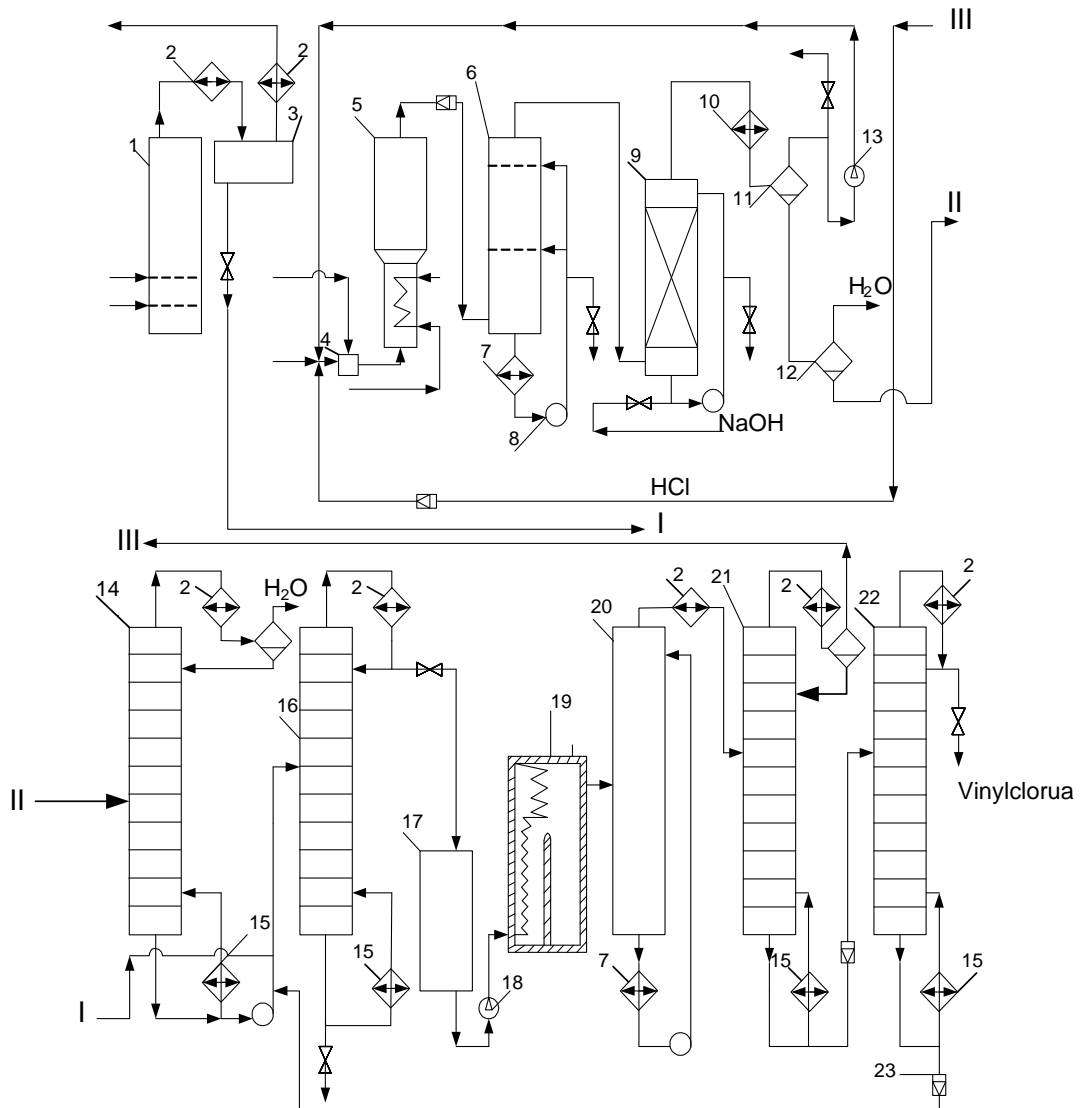
- Cộng hợp trực tiếp clo và etylen tạo thành 1,2 – dicloetan.
- Dehydroclo hóa nhiệt 1,2 – dicloetan thành clorua vinyl.
- Clooxy hóa etylen thành 1,2 – dicloetan với quá trình tham gia của HCl tạo ra khi dehydroclo hóa.



Quá trình tổng hợp từ etylen, clo và oxy, sẽ nhận được clorua vinyl. Trong đó, clo được sử dụng hoàn toàn và không tạo thành HCl. Phương pháp này, không cần sử dụng axetylen đắt tiền, giá thành monome nhận được giảm từ 25 – 30% so với phương pháp hydroclo hóa axetylen. Vì vậy, hiện nay nó là phương pháp kinh tế nhất để tổng hợp vinyl clorua.

Sơ đồ công nghệ tổng vinylclorua theo phương pháp tổ hợp được biểu diễn trên hình 2.3.

Phản ứng cộng hợp clo trực tiếp vào etylen thành 1,2 – dicloetan thực hiện trong tháp clo hóa (1). Ở đây, clo và etylen được cho vào qua các lưới sục khí tương ứng. Trong tháp, mực chất lỏng luôn thay đổi, xúc tác (FeCl₃) hòa tan trong chất lỏng này. Nhiệt phản ứng làm bay hơi 1,2 – dicloetan, hơi của nó thoát lên phía trên và ngưng tụ trong thiết bị làm lạnh ngưng tụ (2). Phần ngưng chảy xuống bồn chứa (3). Từ đây, một phần của nó cho hồi lưu trở về tháp (để giữ chế độ nhiệt bình thường cho phản ứng và mực chất lỏng không đổi), phần còn lại (I) được mang đi chưng cất phân đoạn tại tháp chưng cất (16). Trong bồn chứa (3), từ phần ngưng sẽ tách được các khí còn lại, các khí này, có thể được làm lạnh bổ sung bằng dung dịch muối trong thiết bị làm lạnh (2), để hạn chế quá trình mất mát 1,2 – dicloetan. Khí thoát ra từ thiết bị làm lạnh này, được mang đi làm sạch và sau đó thải vào khí quyển.



Hình 2.3. Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylclorua theo phương pháp tổ hợp.

- 1 - Thiết bị clo hóa; 2, 7, 10 - Thiết bị làm lạnh ngưng tụ; 3 - Bồn chứa;
- 4 - Thiết bị trộn; 5 - Thiết bị phản ứng; 8 – Bơm hoàn lưu;
- 9 - Thiết bị lọc khí; 6, 20 - Thiết bị làm lạnh, khuấy trộn trực tiếp;
- 11, 12 - Thiết bị phân ly; 13 – Máy nén; 16, 21, 22 – Tháp chưng cất; 17 - Thiết bị định lượng; 18 – Bơm; 19 - Buồng đốt; 13 – Van tiết lưu.

Giai đoạn oxyclo hóa tiến hành trong thiết bị phản ứng (5) với lớp xúc tác giả lỏng, dưới áp suất 0,5MPa ở nhiệt độ 260 – 280⁰C. Khí etylen hồi lưu và clorua hydro (III), được trộn sơ bộ trong ống, sau đó là trong thiết bị trộn (4), oxy kỹ thuật sẽ bổ sung vào thiết bị này. Cần phải khuấy trộn để đảm bảo đạt được thành phần hỗn hợp cần thiết, tránh gây nổ cho quá trình làm việc. Trong thiết bị phản ứng (5), nhiệt tỏa ra được làm bay hơi nước ngưng và sẽ

thu hồi được hơi nước quá nhiệt. Hơi này lại được sử dụng cho hệ thống thiết bị này.

Các khí phản ứng bao gồm etylen chưa chuyển hóa, oxy và clorua hydro cũng như hơi 1,2 – dicloetan và tạp chất khí trơ sẽ được làm lạnh trong thiết bị làm lạnh (6) bằng hỗn hợp nước và 1,2 – dicloetan hồi lưu từ thiết bị làm lạnh (7). Một phần hỗn hợp hơi, khí đã làm lạnh được tinh chế ra khỏi HCl và CO₂ trong thiết bị lọc khí đốt cháy bằng kiềm (9) và sẽ được làm lạnh lần cuối trong thiết bị phân tách (11), sau đó hồi lưu khí tuần hoàn (hỗn hợp etylen, oxy và các chất trơ) về quá trình oxyclo hóa nhờ máy nén (13).

Phần ngưng từ thiết bị phân tách (11), chuyển sang thiết bị phân tách (12). Ở đây, sẽ tách được phần nặng hơn là 1,2 – dicloetan ra khỏi nước. Nó được sử dụng để pha loãng chất kiềm dùng làm sạch khí trong thiết bị lọc khí (9).

1,2 – dicloetan thu nhận khi oxyclo hóa được bão hòa bằng nước (II), nên nó cần phải xử lý tiếp theo trong tháp chưng cất (14) với quá trình hỗ trợ của nồi đun (15), thiết bị làm lạnh ngưng tụ (2) và thiết bị phân tách (12). Sau khi cả hai dòng 1,2 – dicloetan từ các giai đoạn clo hóa trực tiếp và oxyclo hóa không chuyển hóa khi nhiệt phân, sẽ được phối trộn với nhau. Trong tháp chưng phân đoạn (16), sẽ chưng tách được 1,2 – dicloetan ra khỏi các clorua bậc cao và nó sẽ được thu hồi trong thiết bị định lượng (17) với độ tinh khiết cao. Quá trình nhiệt phân 1,2 – dicloetan thành clorua vinyl và HCl tiến hành trong buồng đốt ống (19) ở áp suất 1,5 – 2 MPa và nhiệt độ 500⁰C. Các khí phản ứng, được làm lạnh trong thiết bị làm lạnh (20) bởi 1,2 – dicloetan tuần hoàn và sau đó là trong thiết bị làm lạnh ngưng tụ (2) bởi nước. Tiếp theo, hỗn hợp sẽ tham gia vào tháp chưng cất phân đoạn (2) với quá trình hỗ trợ của nồi đun, thiết bị làm lạnh ngưng tụ và thiết bị phân tách(11). Áp suất trong tháp cho phép ngưng tụ HCl dưới dạng dung dịch và tiến hành tinh chế sản phẩm tinh khiết ra khỏi HCl. Khí HCl này, được chuyển sang quá trình oxyclo hóa. Chất lỏng ở đáy tháp (21) gồm clorua vinyl và 1,2 – dicloetan chưa chuyển hóa được đưa qua tháp (22), làm việc dưới áp suất để bảo đảm ngưng tụ clorua vinyl và chưng tách nó ra khỏi 1,2 – dicloetan chưa chuyển hóa. 1,2 – dicloetan này, được hồi lưu trở về quá trình chưng cất phân đoạn.

Clorua vinyl nhận được có hàm lượng tinh khiết 99,9% và đây là một điều thuận lợi cho quá trình polyme hóa tiếp theo.

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

3.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình vinyl hóa

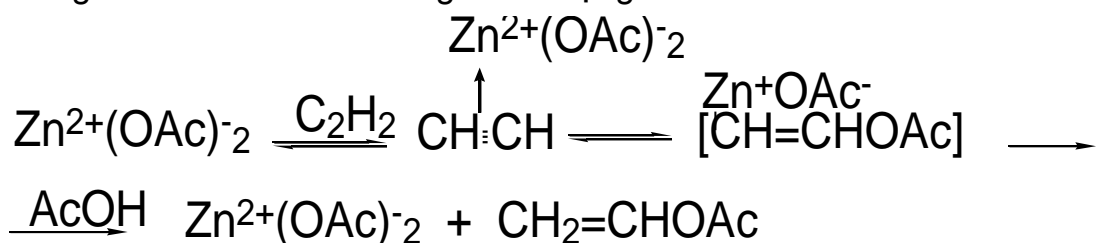
Vinyl hóa tức là đưa nhóm vinyl vào các hợp chất khác nhau, có thể được thực hiện bằng các phương pháp trực tiếp và gián tiếp. Các phương pháp trực tiếp dựa trên phản ứng của các chất với axetylen và được chia làm 2 nhóm: vinyl hóa dưới tác dụng của xúc tác là các muối kim loại chuyển tiếp như (Zn, Cu)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

Vinyl hóa dưới tác dụng của xúc tác kim loại chuyển tiếp dùng để tổng hợp vinyl axetat. Nhóm các quá trình này tương tự như quá trình hợp nước và hydroclo hóa axetylen nhằm tổng hợp axetanđehit và vinyl clorua. Bằng con đường này, trong công nghiệp người ta sản xuất vinyl axetat, vinyl axetylen và acrylonitril

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

3.2. Công nghệ tổng hợp VA

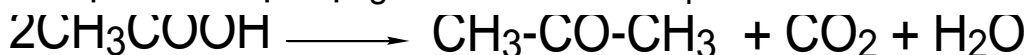
Tổng hợp vinyl axetat bằng cách cho axetylen tác dụng với axit axetic. Xúc tác cho phản ứng này là axetat kẽm trên chất mang là than hoạt tính. Quá trình này, được thực hiện trong pha khí ở nhiệt độ 170 – 220°C. Cơ chế của phản ứng bao gồm các giai đoạn hấp phụ hóa học axetylen tạo thành phức π với ion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



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



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



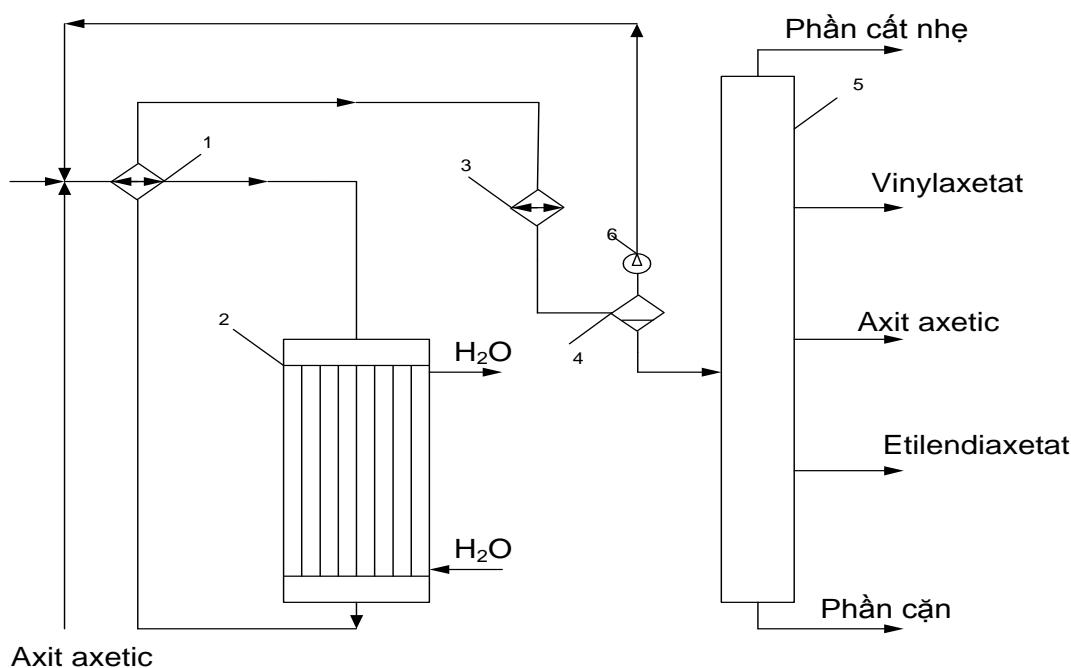
Tất nhiên, còn xảy ra quá trình trùng hợp của một số chất trong hệ phản

ứng, kết quả là tạo thành các hợp chất nhựa. Để tránh sự phát triển mạnh của các phản ứng phụ, để tăng năng suất của thiết bị phản ứng, cần giữ độ chuyển hóa của axit axetic ở mức độ thấp (khoảng 60%). Khi đó, hiệu suất vinyl axetat sẽ đạt 95 – 98% tính theo axit axetic và 92 – 95% tính theo axetylen.

Trong sản xuất công nghiệp, tỉ lệ mol giữa axetylen và axit axetic từ 3.5:1 đến 5:1. Xúc tác được chuẩn bị bằng cách tẩm axetat kẽm lên than hoạt tính, sau đó sấy khô. Xúc tác điều chế bằng phương pháp này chứa 30% axetat kẽm và có hoạt tính cao ở nhiệt độ 180⁰C. Sau một thời gian dài hoạt động, hoạt tính của nó sẽ giảm dần, do một lượng nhựa bám trên bề mặt. Vì vậy, cần phải nâng nhiệt độ từ từ lên 210 – 220⁰C.

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

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



Hình 2.4. Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ axetylen

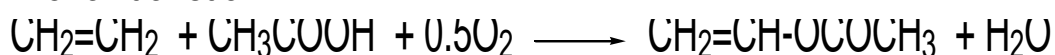
- 1 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 2 - Thiết bị phản ứng; 3 - Thiết bị ngưng tụ làm lạnh;
4 - Hệ thống lọc; 5 - Khối chưng cất; 6 - Thiết bị nén khí.

Hỗn hợp các chất ban đầu được gia nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt (1) và sau đó được đưa đến thiết bị phản ứng (2). Hỗn hợp đi ra từ thiết bị phản ứng (2), sẽ được làm lạnh liên tục, đầu tiên là trong thiết bị trao đổi nhiệt (1),

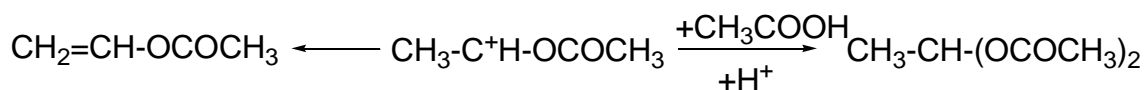
sau đó là trong hệ thống làm lạnh bằng nước (3). Tại đây, các chất lỏng sẽ ngưng tụ. Phần axetylen chưa chuyển hóa, sẽ được đưa trở lại, để chuẩn bị cho hỗn hợp phản ứng ban đầu. Còn phần lỏng thu được, sẽ chuyển qua hệ thống chưng cất (5). Tại đây, sẽ thu được phân đoạn nhẹ, vinyl axetat, axit axetic (được đưa về phản ứng) và etylenaxetat. Cặn không bay hơi sẽ mang đi đốt.

3.3. Tổng hợp vinylaxetat từ etylen (phương pháp axetoxy hoá)

Các tính chất, ứng dụng và điều chế vinylaxetat (VA) từ axetylen đã được xem xét ở phần trước. Do việc sử dụng nguyên liệu axetylen đắt tiền, nên phương pháp này đã được thay thế bằng phương pháp oxy hóa kết hợp etylen với axit axetic:

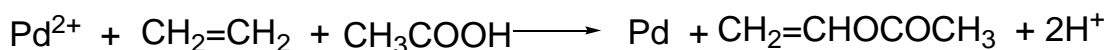
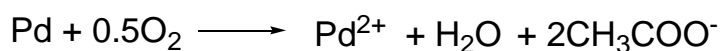


Phản ứng xảy ra trên xúc tác paladi. Nếu quá trình tác dụng xảy ra không phải trong môi trường nước, mà trong môi trường axit axetic thì cacbuacation trung gian sẽ có cấu tạo $\text{CH}_3-\text{C}^+\text{H}-\text{OCO}-\text{CH}_3$ và có thể kết hợp không những với phân tử axit axetic thứ hai để tạo ra etylenaxetat, mà còn tách proton tạo thành vinylaxetat



Quá trình pha lỏng này, được thực hiện với xúc tác $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ trong môi trường axit axetic có thêm axetat-natri hoặc clorua liti. Ngoài etylenaxetat, các sản phẩm phụ có thể là n-buten (do quá trình dime hóa của etylen) và axetanđehit. Do trong phản ứng có sinh ra nước, nên quá trình tích tụ của nước, sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành axetanđehit. Nếu giữ một tỷ lệ nào đó cố định giữa axit axetic và nước thì có thể kết hợp tổng hợp vinylaxetat và axetanđehit. Do hiệu suất sản phẩm thấp và mức độ ăn mòn cao, nên quá trình pha lỏng được thay thế bằng quá trình pha khí và hiện đang được ứng dụng rộng rãi.

Tổng hợp VA trong pha khí được thực hiện với xúc tác dị thể (Pd trên SiO_2 , Al_2O_3 hoặc aluminosilicat với phụ gia axetat natri) có chứa một lượng muối đồng thực hiện chức năng chất mang thúc đẩy quá trình oxy hóa Pd thành hóa trị 2:

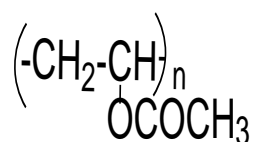


Quá trình tiến hành ở nhiệt độ 170 – 180⁰C và áp suất 0,5 – 1MPa bằng cách cho hỗn hợp tác chất qua lớp xúc tác dị thể. Tác nhân oxy hóa sử dụng là oxy. Hỗn hợp ban đầu bao gồm etylen, hơi axit axetic và oxy với tỉ lệ thể tích ~ 8: 4: 1, và độ chuyển hóa của chúng sau khi qua một thiết bị phản ứng lần lượt là 10, 20 và 60 – 70%. Độ lựa chọn theo vinylaxetat đạt 91 – 92%, sản phẩm phụ chủ yếu là CO₂ và lượng các hợp chất còn lại chiếm khoảng 1%.

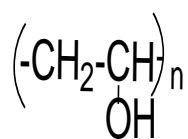
Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ etylen trong pha khí được biểu diễn trên hình 2.5.

Hỗn hợp etylen mới bổ sung và etylen hồi lưu, cùng với axit axetic được đun nóng trong thiết bị phản ứng dạng ống (2), với lớp xúc tác cố định. Hỗn hợp phản ứng, sau đó được làm lạnh trong sinh hàn (4) và rửa khí trong các tháp tưới (5), (6) bằng axit axetic và nước để thu hồi vinylaxetat và axit axetic. Phần lớn khí sau khi rửa, được đưa trở lại phản ứng thông qua máy nén (7), còn một phần nhỏ đi vào bộ phận tách CO₂. Sản phẩm đáy của (5) và (6) sẽ đưa vào công đoạn chưng tách ở cột chưng phân đoạn (9).

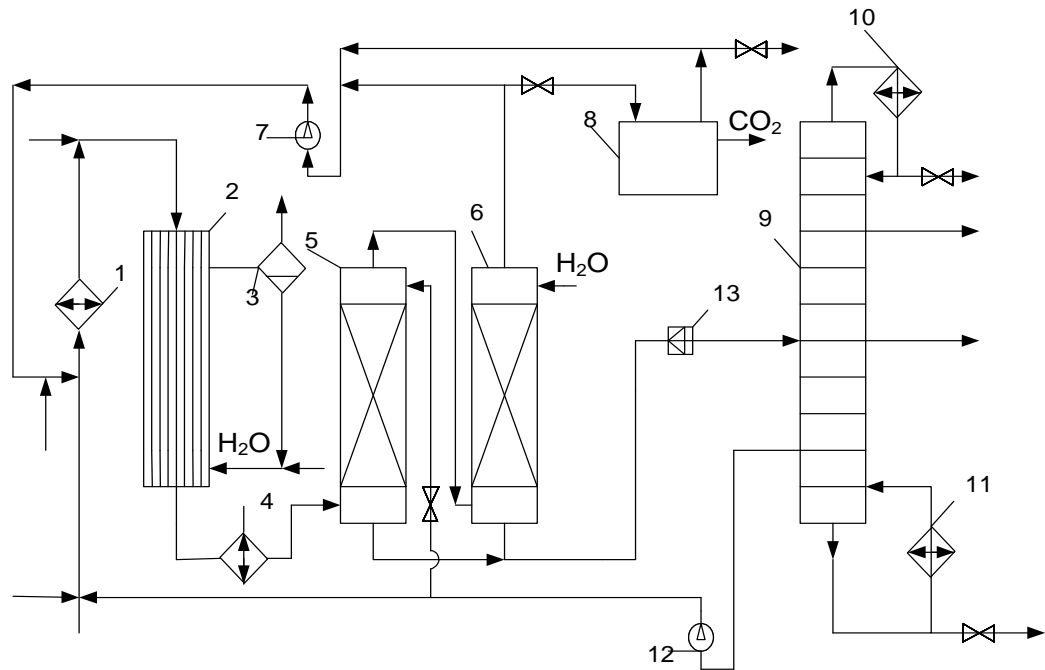
Vinyl axetat là chất lỏng, nhiệt độ sôi 72⁰C, tạo với không khí hỗn hợp nổ. Đây là một trong những monome quan trọng, khi trùng hợp sẽ tạo thành polyvinylaxetat:



Polyme này có tính bám dính cao và được ứng dụng trong sản xuất keo dán và vecni. Khi thủy phân polyvinylaxetat, sẽ thu được một polyme rất thông dụng khác, đó là polyvinylancol



polyvinylancol được sử dụng làm chất nhũ hóa và chất tăng độ nhớt cho các dung dịch nước. Thủy phân một phần polyvinylaxetat sẽ thu được polyme dễ tạo màng và có thể dùng làm vải giả da. Ngoài ra, các copolyme của vinylaxetat với vinylclorua và các monome khác cũng được ứng dụng rộng rãi trong kỹ thuật.



Hình 2.5. Sơ đồ công nghệ tổng hợp vinylaxetat từ etylen.

- 1 - Thiết bị đốt nóng hơi ; 2 - Thiết bị phản ứng ; 3 - Bộ thải khí ; 4 – Sinh hàn ;
 5, 6 – Tháp tưới ; 7 – Máy nén ; 8 - Bộ phận tách CO₂ ; 9 - Hệ thống chưng cất phân đoạn ; 10 - Thiết bị ngưng tụ ; 11 - Bộ cấp nhiệt ; 12 – Bơm ;
 13 – Van chỉnh áp suất.

4. Thực hành điều chế axetylen và khảo sát tính chất của axetylen

4.1. Hóa chất, dụng cụ

- | | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| - CaC ₂ (rắn), cát sạch | - 01 ống nghiệm pyrex |
| - H ₂ O | - 01 ống nghiệm trung |
| - KMnO ₄ 1% | - 01 ống dẫn khí, 01 pipet 2ml |
| - AgNO ₃ 0.1N | - 02 nút cao su, 02 kẹp sắt |
| - NH ₄ OH 2N | - 01 đèn cồn |
| | - 01 bình tia |

4.2. Các chỉ dẫn an toàn

- Cần đậy nút cao su vào ống nghiệm ngay khi sinh ra khí axetylen.
- Ống nghiệm phải được hơ nóng đều trước khi tiến hành đun ống nghiệm trên ngọn lửa đèn cồn.

4.3. Các công việc chuẩn bị

- Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.
- Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng kết quả thí nghiệm.

4.4. Qui trình

4.4.1. Điều chế axetylen và oxy hóa axetylen bằng KMnO₄

- Cho khoảng 0.2g CaC₂ (rắn) và 5ml nước cát vào ống nghiệm

- Đậy thật nhanh ống nghiệm bằng nút cao su có nối với một ống dẫn khí
- Kẹp ống nghiệm vào kẹp sắt
- Đun nóng ống nghiệm trên ngọn lửa đèn cồn. Khí axetylen hình thành và thoát ra ở ống dẫn khí
- Sục khí axetylen vào ống nghiệm chứa sẵn 3ml dung dịch KMnO_4 0.1N.
- Nhận xét quá trình thay đổi màu sắc và sản phẩm tạo thành trong ống nghiệm chứa dung dịch KMnO_4 0.1N.

4.4.2. Điều chế axetylua bạc

- Lấy 0.1ml AgNO_3 0.1N bằng pipet cho vào một ống nghiệm
- Lấy tiếp 2 giọt dung dịch NH_4OH 2N bằng ống nhỏ giọt cho vào ống nghiệm trên
- Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch NH_4OH 2N bằng ống nhỏ giọt vào ống nghiệm và lắc kỹ cho đến khi dung dịch trong suốt hoàn toàn.
- Điều chế khí axetylen như ở thí nghiệm trên.
- Dẫn khí axetylen vừa điều chế vào ống nghiệm có chứa dung dịch AgNO_3 0.1N và dung dịch NH_4OH 2N
- Quan sát cho nhận xét quá trình thay đổi màu sắc, sự hình thành chất rắn trong ống nghiệm

4.5. Kết quả

Ghi nhận kết quả thí nghiệm

4.6. Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế axetylen và khảo sát tính chất của axetylen					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện
		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và

					nhận xét hiện tượng
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu
		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Viết phương trình phản ứng và giải thích hiện tượng
		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị

5. Câu hỏi và bài tập

- 5.1. Kể tên các phương pháp sản xuất axetylen đi từ cacbua canxi. Phương pháp nào gây ô nhiễm môi trường? Giải thích?
- 5.2. So sánh chất lượng sản phẩm axetylen của 2 phương pháp sản xuất: đi từ nguyên liệu cacbua canxi và hydrocacbon?
- 5.3. Trình bày đặc điểm các loại xúc tác sử dụng trong tổng hợp VA, VC?
- 5.4. Trình bày đặc điểm công nghệ của quá trình tổng hợp VC? (xúc tác, phản ứng chính, phụ, các yếu tố công nghệ)
- 5.5. Hãy mô tả sự ảnh hưởng của xúc tác, tỉ lệ nguyên liệu đến thành phần sản phẩm của quá trình tổng hợp VA?

BÀI 3. QUÁ TRÌNH OXY HÓA

Mã bài: HDE3

Giới thiệu

Giá trị thực tiễn của quá trình oxy hóa trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ - hóa dầu rất quan trọng. Phần lớn các hợp chất có giá trị đều được tổng hợp bằng quá trình oxy hóa như rượu, anđehit, xeton, axit cacboxylic và các anhydrit của chúng, các oxit olefin, các nitril..., các sản phẩm trung gian, dung môi, các monome và nguyên liệu để sản xuất vật liệu polyme và chất hóa dẻo.

Nguồn nguyên liệu của quá trình oxy hóa khá đa dạng và phổ biến, (phần lớn là các hydrocacbon). Bên cạnh đó, các tác nhân oxy hóa rẻ tiền và dễ tìm, trong đó oxy không khí được sử dụng chủ yếu. Những nguyên nhân trên cho thấy, các quá trình oxy hóa được sử dụng rộng rãi trong công nghệ tổng hợp hữu cơ - hóa dầu, thay thế những phương pháp khác có hiệu quả kinh tế thấp.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả bản chất hóa học và cơ chế phản ứng dị thể khí - lỏng.
- Thực hiện phản ứng oxy hóa axetanđehit để điều chế axit axetic trên sơ đồ công nghệ.
- Tổng hợp formalin từ metanol
- Thực hiện các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm.

Nội dung chính

1. Định nghĩa và phân loại phản ứng oxy hóa

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

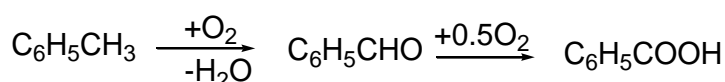
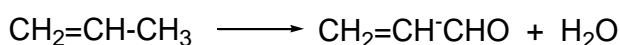
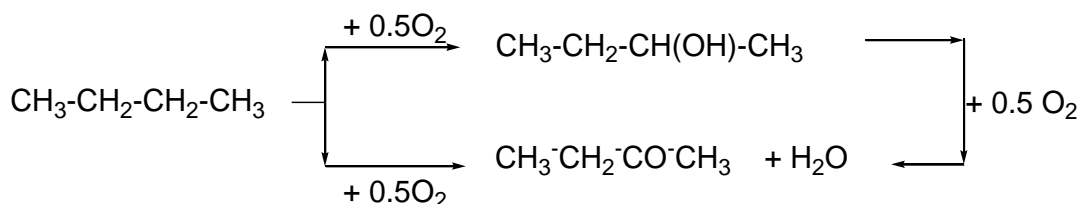


Như vậy, trong hóa hữu cơ, quá trình oxy hóa được xem là quá trình chuyển hóa các chất dưới tác dụng của các tác nhân oxy hóa. Cần phải phân biệt quá trình oxy hóa hoàn toàn và chưa hoàn toàn. Ta biết rằng khi cháy

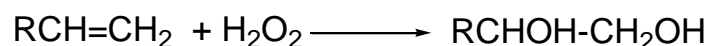
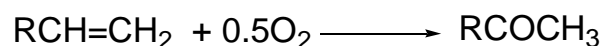
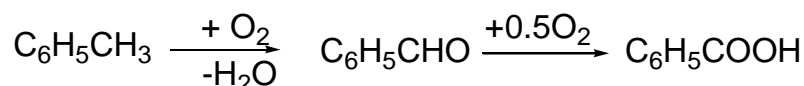
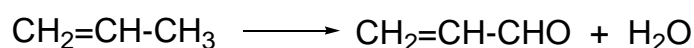
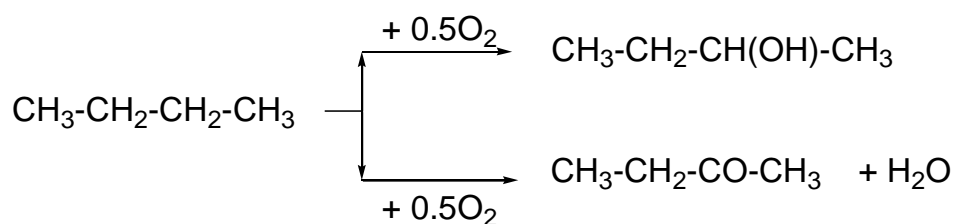
hoàn toàn, các chất sẽ chuyển thành CO₂ và H₂O.

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

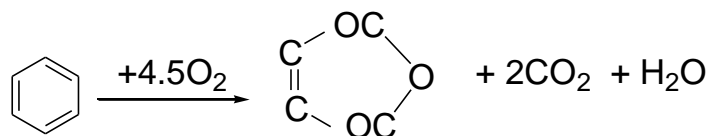
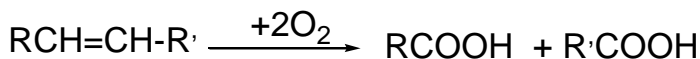
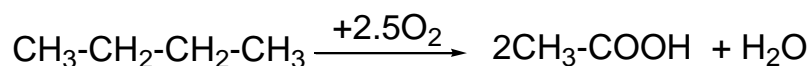
Oxy hóa không đứt mạch, khi đó số nguyên tử cacbon vẫn không đổi so với hợp chất ban đầu. Các phản ứng này lại có thể tiếp tục chia làm 2 nhóm: oxy hóa theo nguyên tử cacbon no trong các parafin, naphten, olefin, ankyl vòng thơm và các dẫn xuất của chúng đặc biệt là rượu và andehit



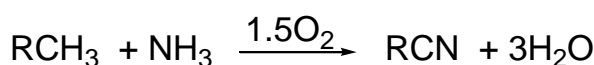
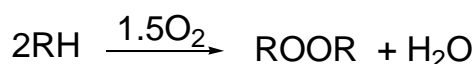
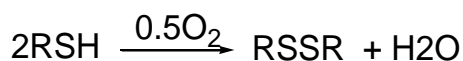
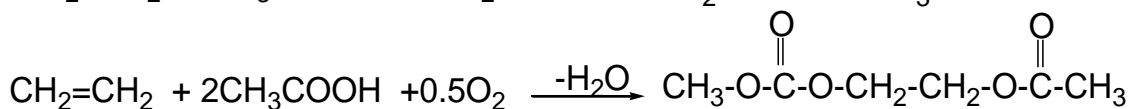
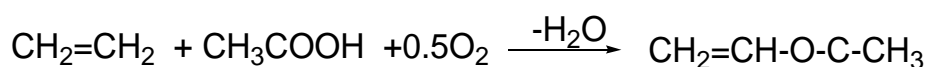
Nhóm thứ hai là oxy hóa theo các liên kết đôi tạo thành epoxit (epoxi hóa), các hợp chất cacbonyl hay glycol.



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



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

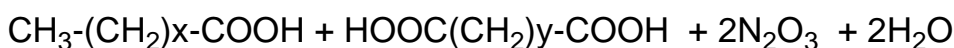
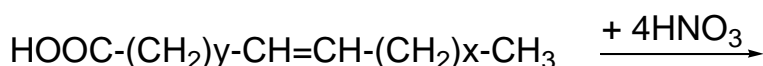
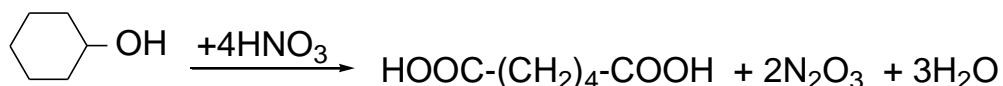


2. Tác nhân oxy hóa và kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa

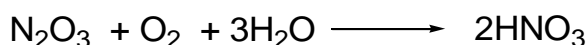
Trong phòng thí nghiệm, để tổng hợp hữu cơ, người ta sử dụng nhiều tác nhân oxy hóa như pemanganat (ở môi trường kiềm, trung tính hay axit), dicromat, trioxit crom, peoxyt của vài kim loại (mangan, chì, natri). Nhưng trong công nghiệp tổng hợp hóa dầu và hữu cơ, người ta cố gắng sử dụng các tác nhân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

Oxy phân tử (dạng không khí, oxy kỹ thuật hay hỗn hợp nitơ-oxy hàm lượng O_2 thấp) là tác nhân oxy hóa quan trọng nhất. Người ta sử dụng nó, để tiến hành phần lớn các phản ứng đã nêu ra ở trên của quá trình oxy hóa. Oxy tinh khiết có tác dụng oxy hóa rất mạnh, nhưng sử dụng nó lại tốn chi phí để tách oxy từ không khí. Khi oxy hóa ở pha khí, quá trình hiện diện của nitơ sẽ gây khó khăn cho việc tách và quá trình hồi lưu sản phẩm. Do đó, người ta sử dụng oxy kỹ thuật khi oxy hóa bằng không khí tốc độ phản ứng chậm, nhưng được khắc phục bằng cách tăng nhiệt độ cũng như áp suất chung nghĩa là tăng áp suất riêng phần của oxy.

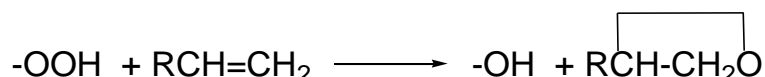
Axit nitric là tác nhân oxy hóa được sử dụng rộng rãi sau oxy. Tác dụng của nó bao giờ cũng kèm theo quá trình nitril hóa một phần hợp chất hữu cơ và điều này càng được thúc đẩy nếu tăng nồng độ của nó. Do nguyên nhân này, để oxy hóa người ta sử dụng HNO₃ 40 – 60%. HNO₃ không được sử dụng để oxy hóa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



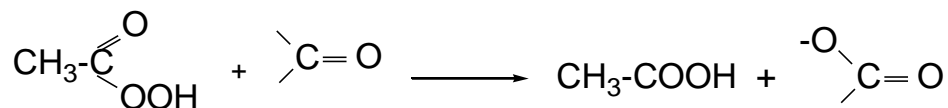
Khi tham gia phản ứng oxy hóa, HNO₃ sẽ bị khử đến oxyt nitơ (NO hay N₂O₃). Hiệu quả kinh tế của sản phẩm, phụ thuộc nhiều vào khả năng tận dụng các oxyt này và quá trình tái sinh của HNO₃ không chuyển hóa. Vấn đề này, sẽ được giải quyết bằng cách oxy hóa oxyt nitơ trong nước hay trong dung dịch HNO₃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



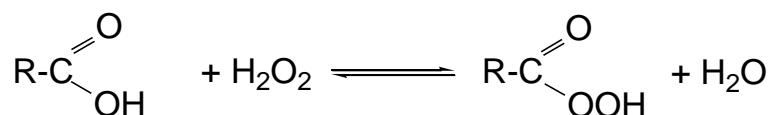
Hợp chất peroxyt mà chủ yếu là peroxyt hydro và paraxyt axetic (còn gần đây là hydroperoxyt) được sử dụng như những tác nhân oxy hóa trong tổng hợp hữu cơ và hóa dầu. Do tương đối đắt tiền nên người ta chỉ sử dụng nó trong những phản ứng không xảy ra dưới tác dụng oxy phân tử hay HNO₃. Điều này liên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



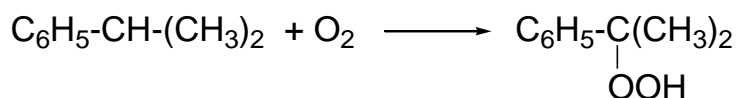
Phản ứng của peoxyt axit với xeton có giá trị kém hơn do chủ yếu tạo thành rượu bậc cao hay lacton (phản ứng Baier – Vilier).



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



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

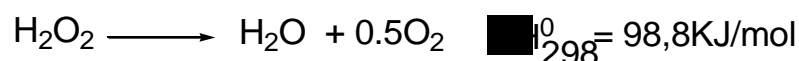


3. Kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa

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

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

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



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

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

4. Oxy hóa xúc tác dị thể

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

a. Xúc tác dị thể của quá trình oxy hóa

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

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

Oxyt của kim loại chuyển tiếp như CuO + Cu₂O, V₂O₅ cũng như các oxyt khác. Hỗn hợp oxyt và muối của kim loại chuyển tiếp.

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

b. Cơ chế phản ứng

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



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

Các hydrocarbon hấp thụ trên các kim loại tương đối yếu và thuận nghịch. Chúng hấp thụ trên xúc tác oxyt hoặc muối mạnh hơn, trong đó các electron cần thiết để tạo liên kết sẽ nằm ở phân tử olefin.

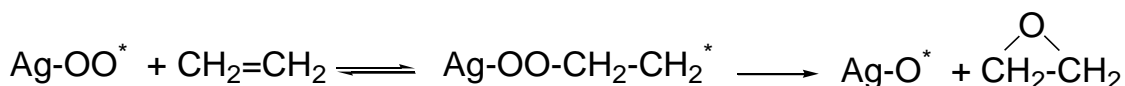
Phân tử olefin này, sẽ chuyển sang trạng thái gốc ion nhờ quá trình hấp thụ hoá học.



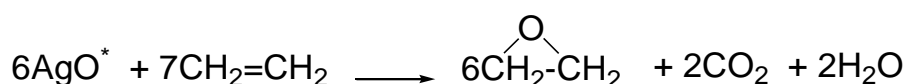
Ion kim loại khi đó, sẽ bị khử thành một trong các dạng hóa trị thấp. Khi có quá trình tương tác đồng thời giữa oxy và hydrocarbon, các ion kim loại thường nằm ở các trạng thái hóa trị khác nhau, kết quả là hóa trị kim loại thường là một phân số. Như ion vanadi khi oxy hoá naphtalen bằng không khí thì có hóa trị trung bình ~4,3 so với 5 trong V₂O₅. Rõ ràng là trạng thái ion kim loại, xác định bởi các tính chất oxy hóa khử của môi trường và phụ thuộc vào tỷ lệ của oxy và hydrocarbon, cũng như quá trình có mặt của hơi nước... Khi

đó, ở trong thời gian đầu của quá trình, các xúc tác sẽ chuyển từ từ sang trạng thái ổn định, ở các điều kiện của phản ứng, và sự thay đổi các điều kiện này, sẽ làm thay đổi hoạt tính và tính chọn lọc của xúc tác.

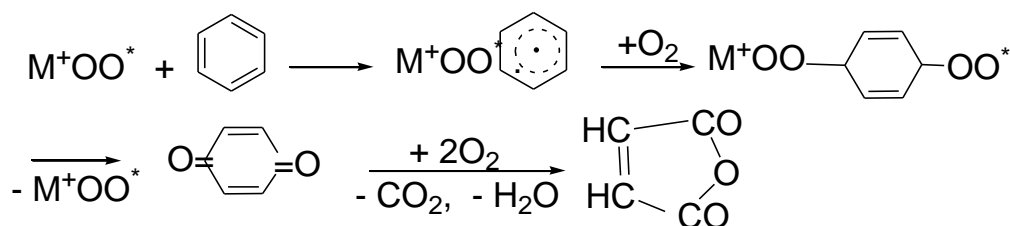
Có hai dạng cơ chế chủ yếu của quá trình oxy hóa xúc tác dị thể. Một là hydrocacbon sẽ hấp phụ lên bề mặt của chất xúc tác. Lúc đầu sự hấp phụ xảy ra theo gốc ion của oxy, sau đó tương tác với nó tạo thành sản phẩm oxy hoá. Ví dụ điển hình nhất là quá trình tổng hợp etylenoxyt.



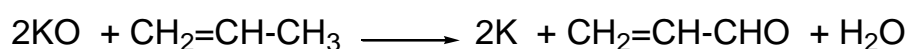
Người ta cho rằng, các sản phẩm oxy hóa hoàn toàn sẽ nhận được từ etylen và Ag-O; điều này tương ứng với khả năng lựa chọn của quá trình (85%)



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



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



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

Hai cơ chế nêu trên, có thể xem là những trường hợp biên: có cả cơ chế trung gian. Khó có thể hình dung một cách chính xác, cơ chế trung gian này, vì cho đến nay, vẫn chưa xác định được cấu tạo bề mặt của sản phẩm trên bề mặt, cũng như vai trò của chúng trong quá trình oxy hóa.

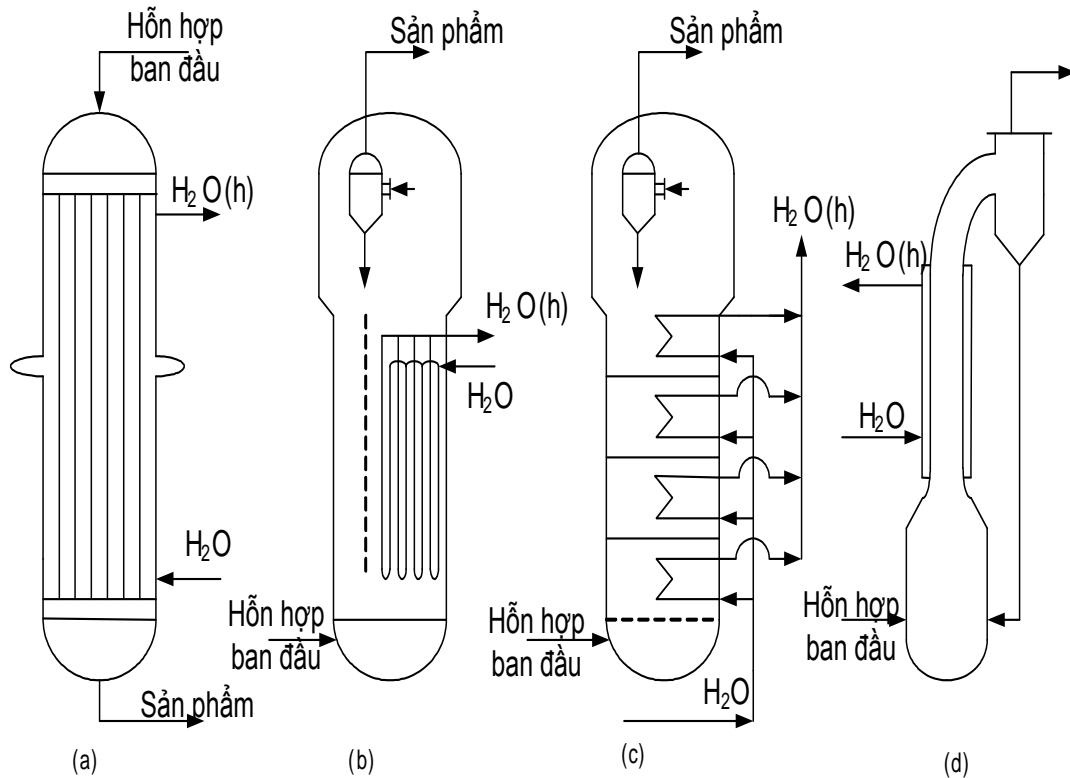
Sự ức chế các phản ứng song song của quá trình oxy hóa hoàn toàn dựa vào quá trình thay đổi tỷ số giữa các tác nhân, thường không có tính khả thi, mà chỉ có nhiệt độ mới giữ vai trò quyết định đối với điều này. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxy hoá hoàn toàn từ 21 – 42 KJ/mol.

Có thể nhận thấy, nếu tính toán các chi phí để hồi lưu các hydrocarbon chưa chuyển hóa trong từng quá trình, sẽ tồn tại một mức độ chuyển hóa tối ưu, được xác định bởi các chỉ tiêu kinh tế. Ở các điều kiện như nhau, mức độ chuyển hóa được điều chỉnh bằng 2 phương pháp: thời gian tiếp xúc hoặc dùng thiếu oxy. Và dĩ nhiên, xúc tác và phương pháp tổng hợp nó giữ vai trò quan trọng. Việc bổ sung các hoạt chất biến tính hay sử dụng hỗn hợp oxyt và muối, đều tạo khả năng thay đổi mạnh hoạt tính và tính lựa chọn. Các oxyt của molipden và bismut ($\text{MoO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 1:2$) là các xúc tác chọn lọc cho quá trình oxy hóa dị thể propylen vì những ưu điểm về kích thước hạt xúc tác, độ xốp...

c. Thiết bị phản ứng của sự oxy hóa xúc tác dị thể

Các phản ứng oxy hóa này, thường tiến hành dưới áp suất khí quyển, nhưng ngày càng có nhiều công nghệ, trong đó quá trình oxy hóa xúc tác dị thể được tiến hành dưới áp suất 0.3 – 2 MPa. Điều này cho phép tăng cường năng suất quá trình, giảm kích thước thiết bị và dễ dàng cho sự tách hydrocarbon không chuyển hóa cũng như sản phẩm tạo thành. Nhiệt độ quá trình khác nhau sẽ thay đổi từ 250 – 300⁰C đến 450 – 500⁰C. Do tính nổ nguy hiểm của hỗn hợp hydrocarbon với oxy, nên người ta đưa vào một vài phương pháp sau, để thoát khỏi vùng nồng độ nguy hiểm: oxy hóa bằng khí hồi lưu, có bổ sung không khí bên ngoài hay oxy ở nồng độ olefin thấp (3 – 5% thể tích), oxy hóa với hydrocarbon dư bằng oxy kỹ thuật được pha loãng bằng hơi nước.

Quá trình oxy hóa pha khí được thực hiện ở nhiệt độ cao. Vì vậy kết cấu của thiết bị phản ứng, phải được thiết kế sao cho đảm bảo quá trình giải nhiệt và loại trừ vùng nhiệt cục bộ. Do hệ số dẫn nhiệt từ khí tới thành thiết bị không lớn, nên vấn đề này phức tạp hơn nhiều so với quá trình oxy hóa trong pha lỏng. Việc tăng cường bề mặt trao đổi nhiệt sẽ có ý nghĩa lớn, vì nhờ đó, sẽ tận dụng được nhiều nhiệt phản ứng để tạo hơi nước.



Hình 3.1. Thiết bị phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể

a - Thiết bị phản ứng với píp xúc tác dị thể.

b - Thiết bị phản ứng với lớp xúc tác giả lỏng.

c - Thiết bị phản ứng được chia làm nhiều ngăn với lớp xúc tác giả lỏng.

d - Thiết bị phản ứng với lớp xúc tác đi lên.

Do chỉ tiêu kinh tế của quá trình oxy hóa cao, nên các thiết bị đẳng áp thường không sử dụng trong quá trình này. Người ta thường sử dụng nhất là thiết bị dạng ống với lớp chất xúc tác cố định, nằm trong các ống và được làm lạnh qua khoảng trống bởi chất làm lạnh (hình 3.1a). Các ống có đường kính 10 – 25mm, sẽ tạo ra khả năng giải nhiệt và thiết lập sự cân bằng nhiệt theo tiết diện ngang. Để sử dụng tốt vùng thể tích chất xúc tác chiếm chỗ, người ta đưa vào thiết bị các tác nhân đã được đun nóng sơ bộ. Phương pháp tốt nhất để giải nhiệt thoát ra là dùng nhiệt đun nóng nước ngưng trong khoảng trống giữa các ống, để tái sinh lại hơi nước. Đôi khi, người ta sử dụng quá trình làm lạnh bằng chất mang nhiệt (quá trình nóng chảy của muối...), qua đó nước ngưng tụ được đun sôi và hơi tạo ra trong quá trình công nghệ sẽ được làm nguội trở lại.

Các ưu điểm của thiết bị dạng ống chùm là đơn giản về cấu tạo và quá

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

Đối với nhiều quá trình oxy hóa, người ta sử dụng các thiết bị phản ứng với lớp xúc tác dị thể khí lỏng (hình 3.1b). Chúng giống với các thiết bị của quá trình cracking xúc tác trước đây, chỉ khác là thời gian sử dụng xúc tác lâu hơn, vì ở đây, lượng cốc và nhựa hóa ít hơn. Xúc tác được sử dụng ở dạng vi cầu.

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

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

Để hạn chế nhược điểm này, người ta sử dụng thiết bị với lớp xúc tác giả lỏng, mà trong đó ngoài các mạng phân bố cơ sở, còn có một vài mạng chia thể tích phản ứng thành nhiều khoang riêng biệt (hình 3.1c). Có thể giảm quá trình phối trộn nghịch, bằng cách sử dụng dòng xúc tác đi lên, cùng với khí trong các thiết bị phản ứng (hình 3.1d). Ống phản ứng được làm lạnh bằng nước trong vỏ áo. Xúc tác được tách trong thiết bị tách hay xyclon và được đưa trở về theo đường ống, vào phần dưới của thiết bị phản ứng. Trong thiết bị biểu diễn trên hình 3.1d thì điều kiện trao đổi nhiệt bất lợi hơn thiết bị trên hình 3.1c, do diện tích trao đổi nhiệt thấp hơn. Tuy nhiên, thiết bị phản ứng tương tự có thể được thực hiện ở dạng các ống kết hợp và quá trình làm lạnh xảy ra ở giữa các ống.

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

d. Tổng hợp metanol bằng phương pháp oxy hóa metan

Hiện nay, metanol được sản xuất trong công nghiệp chủ yếu bằng phương pháp chuyển hóa từ khí tổng hợp. Dựa theo áp suất tiến hành, Người

ta phân loại quá trình tổng hợp như sau:

- + Quá trình áp suất cao: 25 – 30MPa
- + Quá trình áp suất trung bình: 10 - 25MPa
- + Quá trình áp suất thấp: 5 - 10MPa

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

Phản ứng tạo thành metanol là phản ứng xúc tác dị thể điển hình, có thể được mô tả bằng cơ chế hấp phụ - nhả hấp phụ. Bản chất các trung tâm hoạt động của xúc tác Cu-ZnO-Al₂O₃ trong công nghiệp vẫn đang được nghiên cứu. Thành phần khí nguyên liệu, đặc biệt là tỷ lệ CO₂ và H₂O đóng vai trò quan trọng trong việc xác định hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác.

Al₂O₃ tồn tại ở dạng vô định hình. Chức năng của Al₂O₃ trong xúc tác Cu-ZnO-Al₂O₃ bao gồm: chống lại sự kết dính của hạt đồng mịn, ổn định sự phân tán cao của hệ xúc tác Cu-ZnO, tạo thành các hốc trống trên bề mặt bằng các kết hợp Al₂O₃ vào mạng lưới của Cu. Ngoài ra Al₂O₃ đóng vai trò quan trọng là chất hoạt hóa cấu trúc cho xúc tác Cu-ZnO bằng cách cải tiến độ bền cơ và độ bền lâu dài của xúc tác.

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

Xúc tác có chứa kim loại đồng có hoạt tính hơn kẽm oxit và crom oxit. Độ bền nhiệt tăng lên với xúc tác Cu-ZnO được bổ sung Al₂O₃ và nó được dùng cho sự chuyển hóa khí tổng hợp tinh khiết thành metanol. Vì hoạt tính của xúc tác cao nên phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 220⁰C – 230⁰C tại áp suất 5MPa.

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

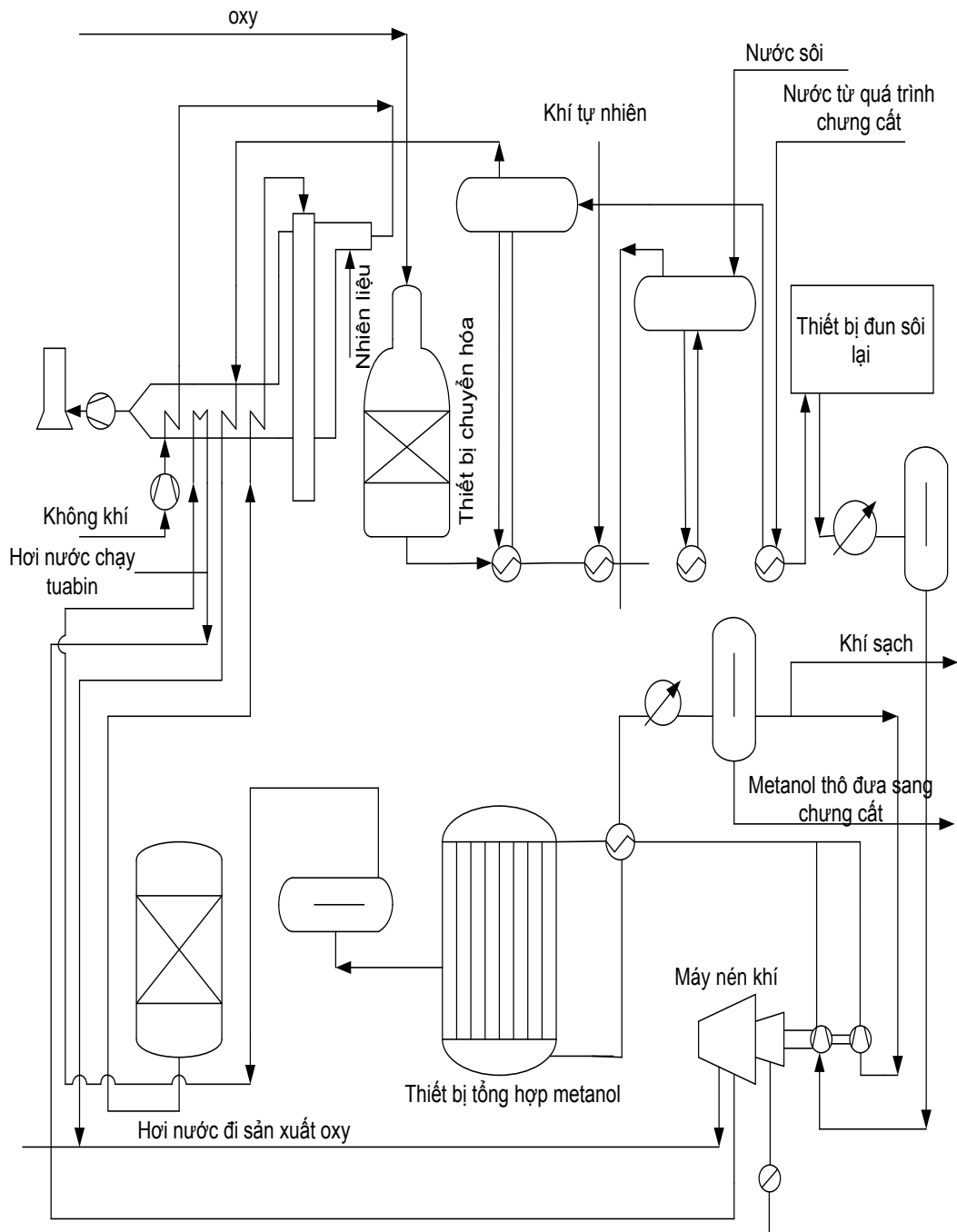
Xúc tác cũng có thể bị mất hoạt tính do bị phân hủy nhiệt nếu sử dụng thành phần khí tuần hoàn không hợp lý, điều chỉnh nhiệt độ không đúng hoặc

nạp quá nhiều xúc tác ban đầu gây hiện tượng quá nhiệt cục bộ.

f. Sơ đồ tổng hợp metanol dưới áp suất thấp

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

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



Hình 3.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất metanol từ khí thiên nhiên và khí đồng hành

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

- + Giai đoạn 1: quá trình reforming tổ hợp để chuyển hóa hydrocacbon thành khí tổng hợp.
- + Giai đoạn 2: quá trình chuyển hóa khí tổng hợp thành metanol ở áp suất thấp.

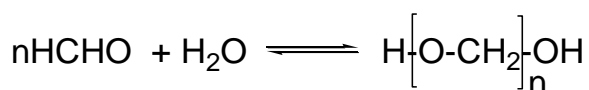
Nguyên liệu sau khi được gia nhiệt sơ bộ, tách lưu huỳnh, sau đó chia làm 2 dòng. Một dòng được bão hòa hơi nước, tiếp tục được gia nhiệt và dẫn tới thiết bị chuyển hóa sơ cấp bằng quá trình reforming hơi nước. Hỗn hợp khí sau khi đã chuyển hóa một phần trong thiết bị sơ cấp có áp suất cao được trộn với dòng nguyên liệu còn lại và đưa vào thiết bị chuyển hóa thứ cấp. Tại đây, hỗn hợp khí được chuyển hóa ở áp suất 3.5MPa và nhiệt độ 960⁰C nhờ quá trình reforming tự nhiên có bổ sung dòng oxy. Nhiệt lượng của khí tổng hợp và khí thải của quá trình được sử dụng cho thiết bị phát sinh hơi nước, gia nhiệt sơ bộ cho hỗn hợp nguyên liệu ban đầu, đun nóng cho các tháp chưng cất. Sau khi làm lạnh bằng không khí hoặc nước, khí tổng hợp được nén đến áp suất 8MPa trước khi đưa sang thiết bị tổng hợp metanol. Trong thiết bị tổng hợp metanol, xúc tác đồng được đặt trong các ống thẳng đứng, nước sôi quá nhiệt được dẫn ở bên ngoài. Phản ứng xảy ra trong điều kiện gần như đẳng nhiệt. Nhiệt độ phản ứng được điều khiển chính xác bằng áp suất của hơi nước. Điều kiện phản ứng đẳng nhiệt và xúc tác có độ chọn lọc cao cho phép hạn chế các sản phẩm phụ tạo thành ở mức thấp nhất. Hỗn hợp sau phản ứng, sau khi làm lạnh được đưa sang tháp tách. Khí chưa chuyển hóa được máy nén đưa trở lại thiết bị tổng hợp trộn với nguyên liệu mới.

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

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

g. Công nghệ tổng hợp formandehit

Formandehit là chất khí không màu (ở trạng thái không chứa nước) và có mùi hăng cay, nhiệt độ ngưng tụ 19⁰C ở 0.1 MPa. Khi bảo quản dễ bị polyme hóa và ít khi xuất hiện dạng polyme rắn là paraformandehit (paraform) vì dễ bị depolyme hóa. Paraform là polyme mạch thẳng với mắt xích cơ bản là oxy metylen (số lượng chúng từ (8 – 100)



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

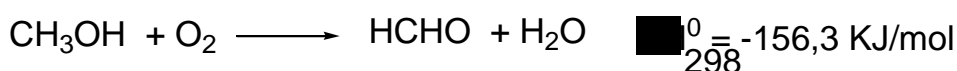
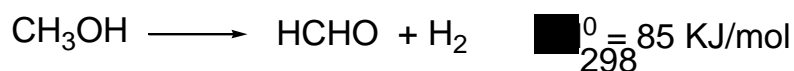
Formandehit được sản xuất với qui mô lớn và dùng để sản xuất hàng loạt các polyme (phenol, ure–melaminoformandehit, polyformandehit) và dùng làm chất trung gian để tổng hợp *izo-pren*, pentaerytrit, hexametylen tetramin (urotropin) và các chất có giá trị khác.

h. Oxy hóa metanol thành formandehit

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

i. Dehydro hóa và oxy hóa đồng thời metanol

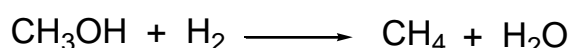
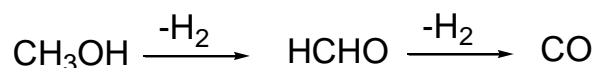
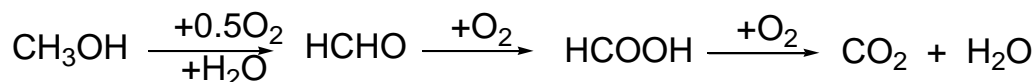
Dehydro hóa rượu bậc 1 như metanol kém thuận lợi hơn so với rượu bậc 2 theo các điều kiện cân bằng và tính lựa chọn của phản ứng. Do nguyên nhân này, cũng như do tính thu nhiệt của quá trình mà người ta tiến hành đồng thời dehydro oxy hóa metanol.



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

quá trình có thể tiến hành trong thiết bị đoạn nhiệt không có bề mặt trao đổi nhiệt.

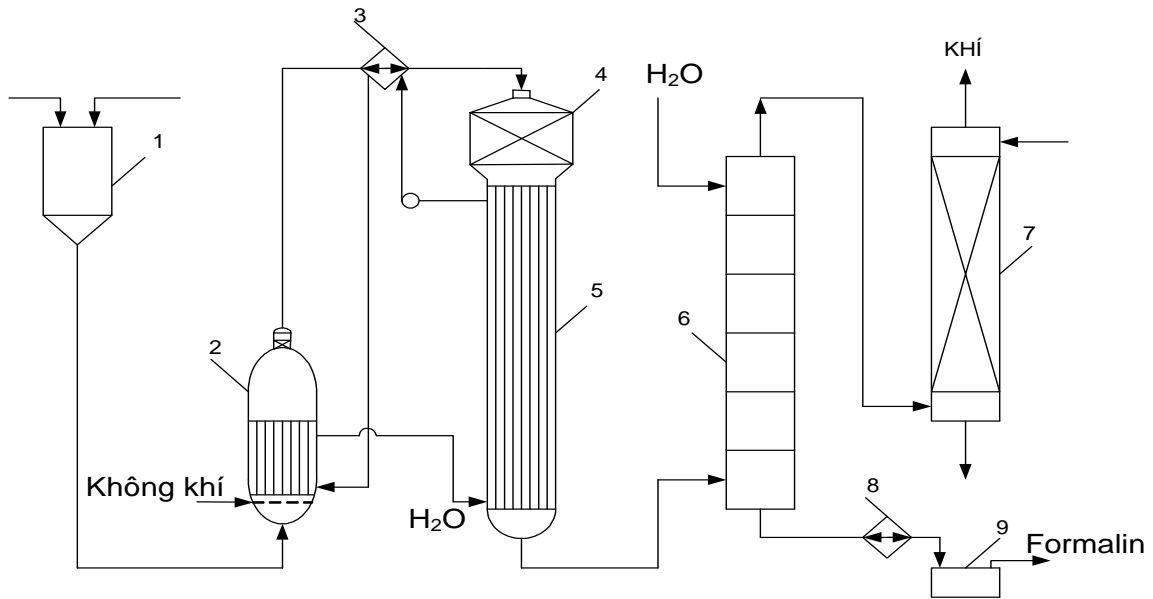
Khi tổng hợp formandehit, ngoài các phản ứng cơ bản còn xảy ra các quá trình phụ như oxy hóa sâu, dehydro hóa sâu và hydro hóa dẫn đến tạo thành oxit cacbon, axit formic, nước và metan...



Quá trình dehydro hóa tiến hành với sự thiếu oxy. Vì vậy, phản ứng oxy hóa sâu hơn sẽ không phát triển mạnh. Cũng do đó, quá trình dehydro hóa được kích hoạt bởi oxy sẽ xảy ra nhanh hơn tất cả các phản ứng phụ nêu trên và không chậm như dehydro hóa các rượu bậc 1 khác. Điều này cho phép thực hiện các phản ứng ở nhiệt độ cao hơn (500 – 600⁰C), tốc độ lớn và thời gian tiếp xúc từ 0,01 ÷ 0,03s. Hiệu suất formandehit trên nguyên liệu đạt 80 – 85% khi độ chuyển hóa của metanol 85 – 90%. Chất xúc tác của quá trình tổng hợp formandehit bằng phương pháp này là Cu kim loại (ở dạng lưới hay phoi) hay Ag phủ trên Al₂O₃. Chất xúc tác sau cùng sẽ cho hiệu quả cao nhất và dùng rộng rãi trong công nghiệp.

Sơ đồ công nghiệp sản xuất formandehit bằng phương pháp dehydro oxy hóa metanol biểu diễn trên H.3.3.

Metanol chứa 10 – 12% nước từ thùng cao vị (1) chảy liên tục vào thiết bị đun sôi (2). Trong đó, không khí được đưa qua cơ cấu phân phối để làm sạch khói bụi và các chất bẩn khác. Không khí được sục qua lớp nước – metanol ở phía dưới thiết bị đun sôi. Trong 1 lít của hỗn hợp hơi tạo thành cần chứa ~0,5 g metanol. Việc đạt được thành phần như trên là rất quan trọng để hạn chế quá trình nổ và để quá trình xảy ra bình thường. Vì vậy, công việc của hệ thống đun sôi là hoàn toàn tự động để giữ thường xuyên hỗn hợp ở trạng thái lỏng với nhiệt độ 48 – 50⁰C, nhờ vậy đảm bảo chế độ nhiệt độ cần thiết và độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng đoạn nhiệt.



Hình 3.3. Sơ đồ công nghệ sản xuất formalin.

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

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

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

Một trong các phương pháp là tại tháp hấp thụ sẽ hấp thụ formandehit cũng như metanol chưa phản ứng nằm trong sản phẩm, với số lượng đủ đạt để ổn định formandehit. Trong trường hợp này mâm trên cùng chất hấp thụ được làm lạnh bằng dung dịch nước muối, còn tháp (7) chỉ dùng để lọc khí.

Còn nếu muốn nhận được formalin không có metanol (đôi khi yêu cầu cho các mục đích khác nhau) thì cần có cơ cấu để tách metanol.

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

5. Oxy hóa đồng thể.

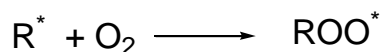
5.1. Cơ sở lý thuyết

Cơ chế tạo thành các sản phẩm oxy hóa đồng thể

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

a. Hydroperoxyt

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

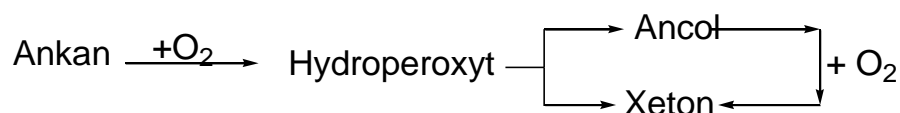


Phản ứng tương tác của gốc peroxyt với hydrocacbon (phản ứng sau sẽ xác định cấu tạo của hydroperoxyt tạo thành và các sản phẩm kế tiếp của quá trình oxy hóa). Trong các trường hợp này, khả năng phản ứng của các nguyên tử hydro, vẫn tuân theo các quy luật chung cho các phản ứng gốc và được xác định bởi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

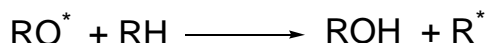
Hydroperoxyt là những hợp chất không bền, dễ dàng chuyển hóa thành sản phẩm khác khi oxy hóa. Vì vậy, nồng độ của chúng trong hỗn hợp phản ứng thường thấp, nhất là trong các phản ứng oxy hóa có xúc tác hay phản ứng oxy hóa ở nhiệt độ cao. Hydroperoxyt bậc 1 là sản phẩm kém bền nhất (RCH_2-OOH hay $ArCH_2-OOH$) còn hydroperoxyt bậc 3 thì bền hơn ($(CH_3)_3C-OOH$; $C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$). Các hợp chất bậc 2 tương đối bền là hydroperoxyt của cycloankan C_8-C_{12} , olefin và hợp chất ankylaren.

b. Rượu và hợp chất cacbonyl

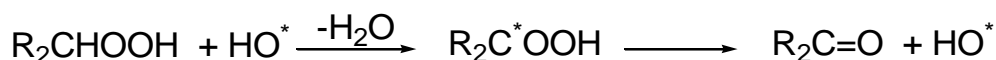
Là các sản phẩm thứ cấp của quá trình oxy hóa hydrocacbon. Rượu nhận được nhiều khi oxy hóa parafin là naphten nhưng không tạo thành được từ hợp chất ankyren. Theo sơ đồ của San Hebek-Pritskov, các sản phẩm này sẽ tạo thành khi oxy hóa thông qua giai đoạn hydroperoxyt:



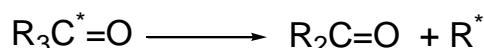
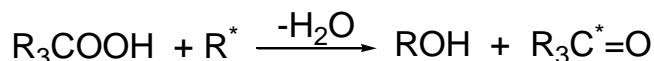
Hydroperoxyt sẽ bị phân hủy dưới nhiệt độ cao hay khi oxy hóa có xúc tác tạo ra rượu và hợp chất cacbonyl. Quá trình phân hủy này, có thể xảy ra theo cơ chế phân tử, tuy nhiên trong quá trình oxy hóa thì các sản phẩm được tạo thành chủ yếu theo cơ chế mạch:



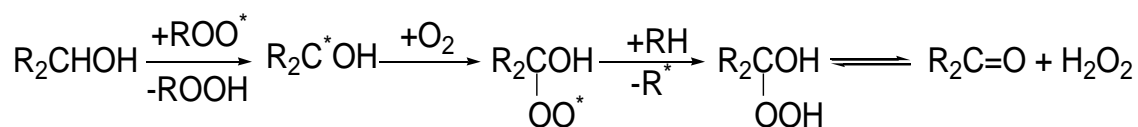
Xeton được tạo ra từ hydroperoxyt bậc 2 qua giai đoạn gốc hydroperoxyt trung gian:



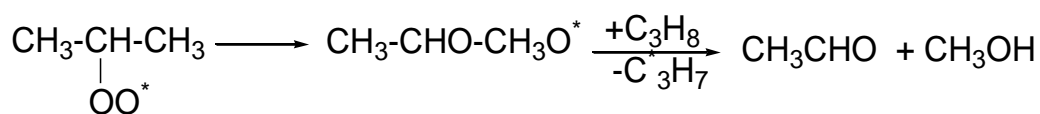
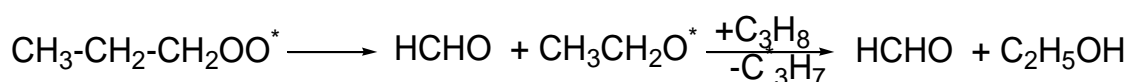
Hydroperoxyt bậc 3 trong quá trình chuyển hóa mạch, sẽ tạo ra rượu và xeton nhờ quá trình cắt liên kết cacbon-cacbon:



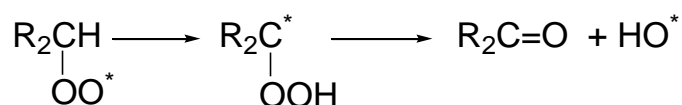
Rượu chuyển thành xeton cũng theo cơ chế mạch ở trong hỗn hợp phản ứng và diễn ra như sau:



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



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

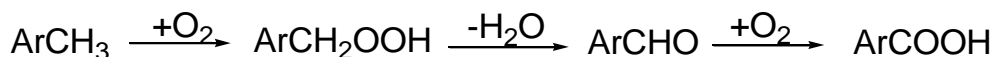


Khi xúc tác là muối của kim loại có tính chuyển đổi hóa trị sẽ tạo ra phức với các gốc peroxyt. Các phức này, sẽ chuyển hóa trong môi trường định hướng của ion trung tâm, khi oxy hóa nó thành trạng thái có hóa trị cao nhất.

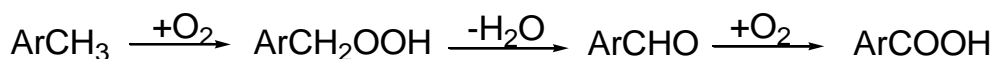


c. Axit cacboxylic

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

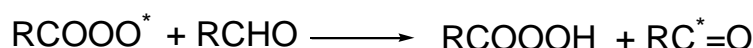
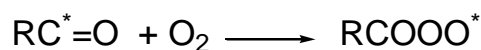


Khi oxy hóa parafin và naphten, axit cacboxylic sẽ được tạo thành cùng với quá trình cắt đứt mạch cacbon. Rất có thể xeton là các sản phẩm được hình thành trước khi sinh ra axit. Chúng dễ bị oxy hóa hơn so với hydrocacbon tương ứng, và chủ yếu ở nguyên tử C bên cạnh nhóm cacboxylic, để tạo ra gốc α - xetoperoxyt và α - xetohydroperoxyt, sau đó sẽ xảy ra quá trình đứt liên kết C-C, ví dụ:

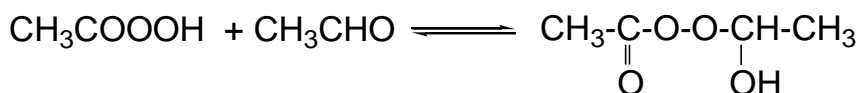


Các axit béo thấp phân tử và axit béo thơm, trong các điều kiện nhẹ nhàng, thường bền với quá trình oxy hóa tiếp tục.

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



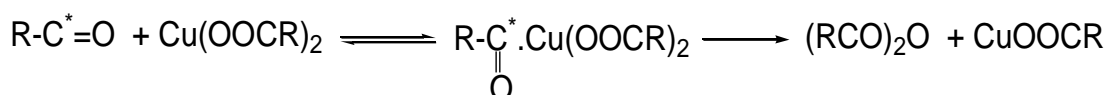
Peroxyaxit có khả năng kết hợp với các anđehit để tạo ra hợp chất peroxit, mà trong trường hợp oxy hóa axetanđehit gọi là axetanđehitperaxetat (2 – hydroxyetylperaxetat).



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



Ngoài peroxyaxit và axit cacboxylic, thì sản phẩm khác của quá trình oxy hóa anđehit là anhyđrit. Quá trình tạo thành các anhyđrit nhờ sử dụng xúc tác hỗn hợp (muối Co hay Mn với muối Cu) và áp suất O₂ cục bộ thấp. Một trong các cơ chế có khả năng của quá trình tạo ra anhyđrit, là quá trình chuyển hóa của gốc axyl trong môi trường định hướng của nguyên tử Cu:



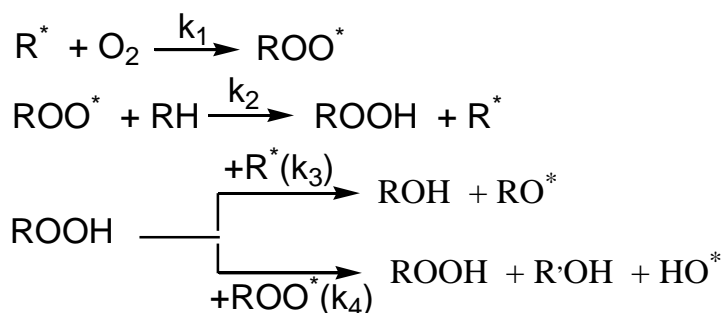
Sau khi điều chế, muối Cu hóa trị 1 sẽ lại oxy hóa peroxyaxit thành trạng thái có hóa trị cao hơn.

Tính chọn lọc của quá trình oxy hóa đồng thể

Tính chọn lọc phụ thuộc vào sự phát triển các phản ứng song song hay nối tiếp khi tạo thành các sản phẩm chính và phụ. Các phản ứng song song, có thể xảy ra bởi 2 yếu tố: phản ứng theo các nguyên tử cacbon khác nhau trong phân tử của tác nhân ban đầu hoặc là quá trình tạo thành song song các chất với các nhóm chức khác nhau. Phản ứng đầu tiên, sẽ phụ thuộc vào khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử hydro khác nhau, trong quá trình tấn công vào chúng bởi gốc peroxyt hay các gốc chứa oxy khác. Trong mối quan hệ này, quá trình oxy hóa gốc - mạch sẽ được đặc trưng bởi tính chọn lọc tương ứng cao, phụ thuộc vào độ hoạt động yếu của các gốc peroxyt. Điều này cho phép, khi tổng hợp tec-pentylhydroperoxyt, với sự có mặt trong phân

từ *izo*-pentan cả 3 dạng nguyên tử hydro, hoặc điều chế các sản phẩm chuyển hóa chủ yếu theo vị trí cacbon bậc 2 khi oxy hóa *n*-parafin.

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



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

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

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

Như vậy, hiệu suất của rượu có thể tăng nếu giảm áp suất riêng phần của O₂ khi oxy hóa ở pha khí. Đối với quá trình oxy hóa andehit, sẽ dẫn đến quá trình tăng hiệu suất anhydrit do các axit cacboxylic.

Sự chuyển hóa nối tiếp, đóng vai trò quan trọng đối với quá trình oxy hóa gốc - mạch. Ngoài các sản phẩm đã xem xét ở trên, có thể nhận được oxyxeton, dixeton, và xetocacboxylic, este, lacton,... Cuối cùng, có thể sẽ gặp quá trình oxy hóa hoàn toàn cho tới CO₂. Phương pháp chủ yếu, làm giảm tác dụng của phản ứng phụ này là điều chỉnh mức độ chuyển hóa. Theo đó, tất cả các quá trình oxy hóa gốc - mạch được chia thành 2 nhóm:

Các quá trình xảy ra, nhằm điều chế chủ yếu các chất bền với quá trình oxy hóa tiếp tục (axit béo thấp phân tử và axit thơm). Khi đó, mức độ chuyển hóa không giữ vai trò chủ yếu trong tính chọn lọc, mặc dù nó có thể ảnh hưởng lên các chỉ tiêu khác (làm chậm phản ứng, làm kết tủa xúc tác). Trong trường hợp này, mức độ chuyển hóa có thể là khác nhau, (thường từ 95 – 99%) còn các chất trung gian có thể đưa trở lại oxy hóa cùng với tác nhân chưa chuyển hóa.

Các quá trình trên, hướng vào chủ yếu để tổng hợp các hợp chất trung gian có khả năng phân hủy hay oxy hóa tiếp tục (hydroperoxyt, rượu, xeton,

axit béo cao phân tử). Vì vậy, mức độ chuyển hóa giữ vai trò rất quan trọng và nó được khống chế trong khoảng từ 5 – 30%. Ở đây, cần phải thực hiện quá trình tái sinh và hồi lưu tác nhân không chuyển hóa, và các quá trình này cần được tối ưu hóa bằng giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc của tính chọn lọc vào mức độ chuyển hóa.

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

Các thiết bị phản ứng

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

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

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

Trên hình 3.4a biểu diễn thiết bị điển hình cho quá trình oxy hóa gián đoạn, với bộ phận làm lạnh đặt ở bên ngoài và chất lỏng hồi lưu qua sinh hàn nước. Sự hồi lưu, có thể tiến hành theo phương pháp ngược dòng do sự

chênh lệch tỉ trọng của các chất lỏng ở trong tháp và trong bộ phận hoàn lưu. Tác nhân ban đầu sẽ cho vào thiết bị, và được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết (trong thời gian này nước trong bộ phận làm lạnh sẽ chuyển thành hơi). Sau đó, bắt đầu đưa không khí vào. Các cơ cấu phân phối trong thiết bị thường ở dạng ống chùm, sàng hay mâm lưới.

Sự tiến hành liên tục của quá trình ở 1 tháp sục duy nhất, sẽ có thể thực hiện khi điều chế các sản phẩm bền với quá trình oxy hóa tiếp tục (axit axetic, các axit thơm). Trong trường hợp này, chất oxy hóa và không khí được đưa trực tiếp vào phần dưới thiết bị phản ứng, còn sản phẩm thì thu hồi ở phía trên (hình 3.4b). Việc loại nhiệt tỏa ra sẽ được tiến hành bằng bất kì phương pháp nào đã nêu trên, nhưng trên hình sẽ không biểu diễn cấu tạo trong của bộ phận làm nguội.

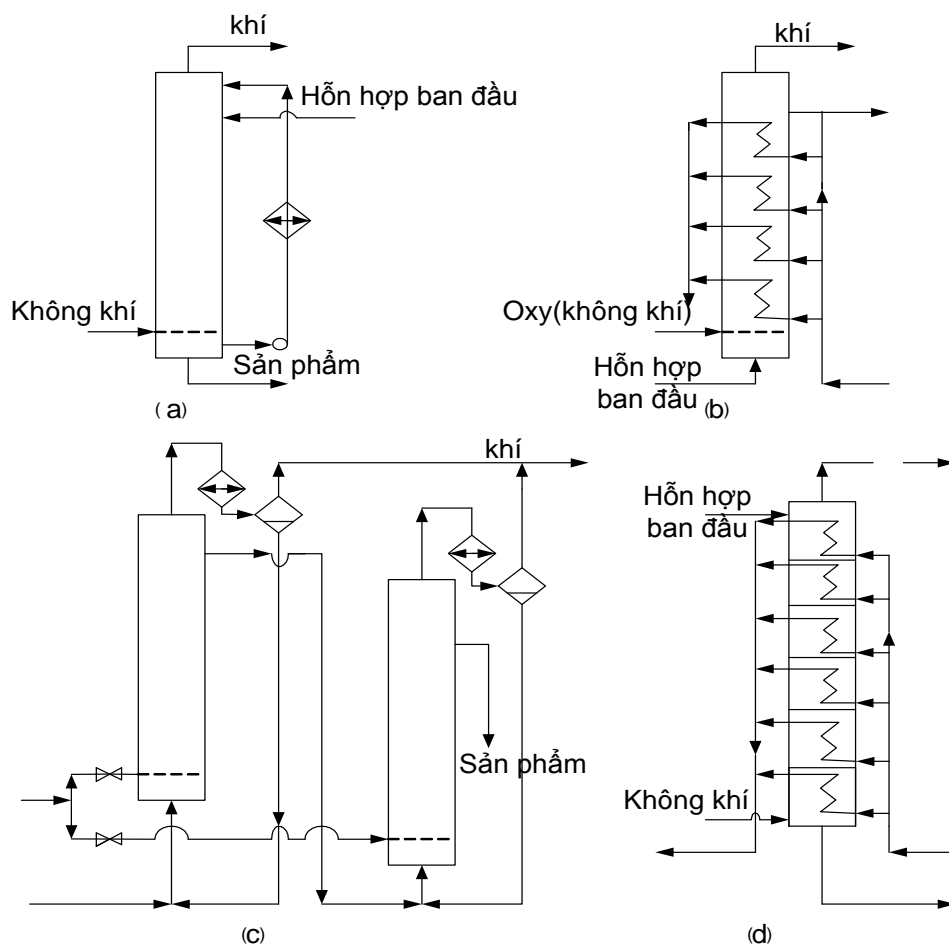
Nếu độ chọn lọc của phản ứng, phụ thuộc mạnh vào mức độ chuyển hóa của tác nhân ban đầu, thì việc sử dụng 1 tháp sục duy nhất sẽ không thuận lợi đối với quá trình liên tục, do sự trộn lẫn mạnh của chất lỏng. Trên hình 3.4c biểu diễn cascading của các tháp sục: hỗn hợp phản ứng lỏng sẽ lần lượt chảy từ tháp này sang tháp khác, còn không khí thì được cho vào từng tháp một. Ở đây, trình bày phương pháp tách nhiệt bằng cách dùng nhiệt để làm bay hơi hydrocarbon hay dung dịch. Hơi của chúng, sẽ được ngưng tụ ở trong bình ngưng nằm phía dưới mỗi tháp, và quá trình ngưng tụ xảy ra trong thiết bị phản ứng.

Trên hình 3.4d biểu diễn một dạng thiết bị phản ứng liên tục khác cho quá trình oxy hóa là tháp mâm. Trong đó, chất lỏng sẽ chảy từ trên xuống dưới, từ mâm một sang các mâm khác, còn không khí thì chuyển động ngược lại từ dưới lên trên. Đối với bộ phận làm lạnh dạng ống xoắn, được bố trí ở trong lớp chất lỏng trên mỗi mâm, và nước sẽ chảy bên trong ống. Ngoài ra, có thể đặt bộ phận làm lạnh ở ngoài, khi đó, chất lỏng trên mỗi mâm sẽ chảy qua từng bộ phận làm nguội riêng.

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

Đối với quá trình oxy hóa pha lỏng, cần phải loại trừ quá trình tạo thành hỗn hợp nổ nguy hiểm cục bộ, tức là cần có sự pha trộn khí thường xuyên ở trong phần trên của tháp sục và khoảng không trên mỗi tháp mâm trong thiết

bị phản ứng hình 3.4d. Điều này đã đạt được, nhờ mức độ chuyển hóa cao của O_2 , kết hợp với áp suất đã chọn, dựa vào các cấu tử dễ bay hơi của tác nhân hữu cơ ban đầu. Đôi khi trong khoảng không trên chất lỏng, người ta cho thêm vào khí N_2 . Nói chung, đối với quá trình sản xuất dễ gây sự cháy nổ (oxy hóa parafin), thì cần phải bố trí thêm các phương tiện phòng chống sự cháy để tránh thiệt hại.



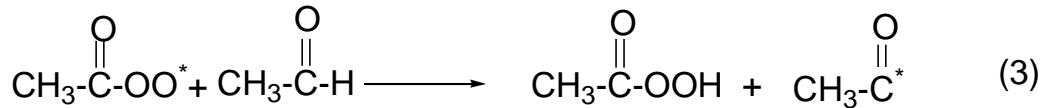
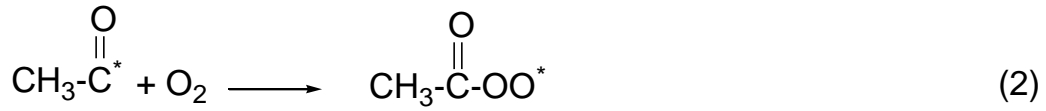
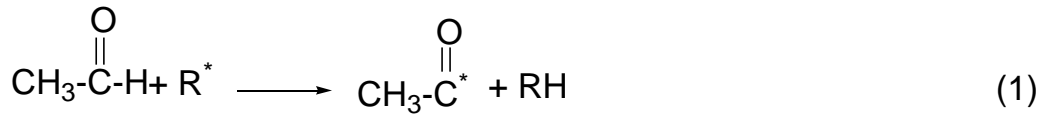
Hình 3.4. Hệ thống thiết bị phản ứng oxy hóa đồng thể pha lỏng.

- a - Thiết bị gián đoạn dạng tháp với bộ phận làm lạnh đặt ngoài.
- b - Thiết bị liên tục dạng tháp với bộ phận làm lạnh đặt trong.
- c – Cascad của các tháp với bộ phận làm lạnh hơi.
- d – Tháp mâm

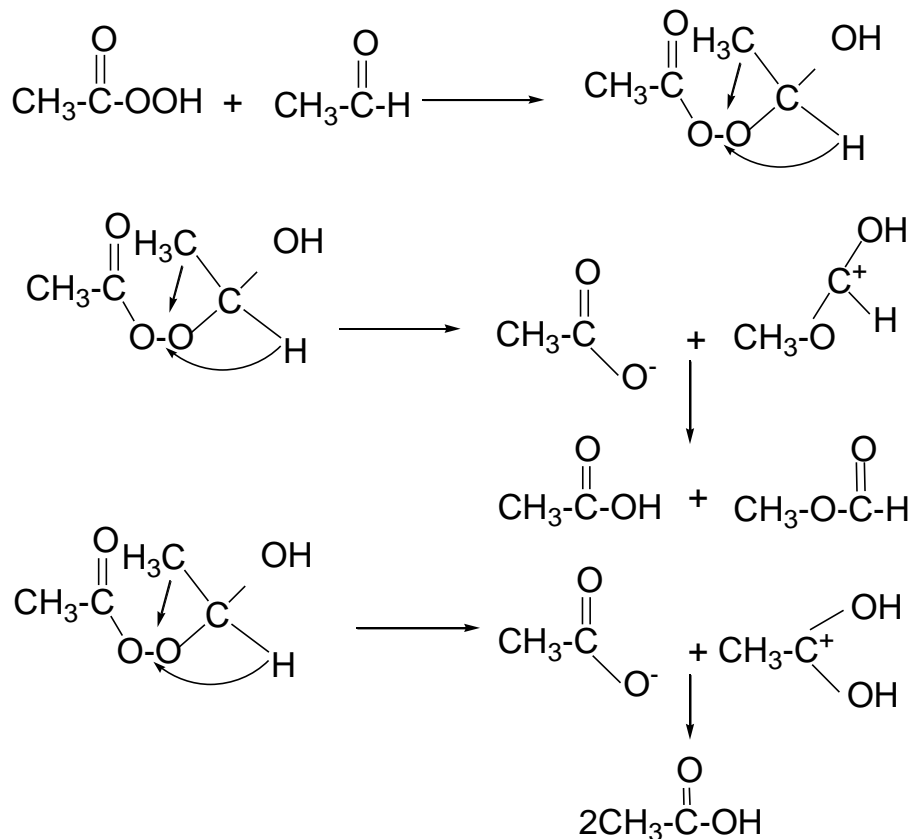
Tổng hợp axit axetic

Cơ chế phản ứng

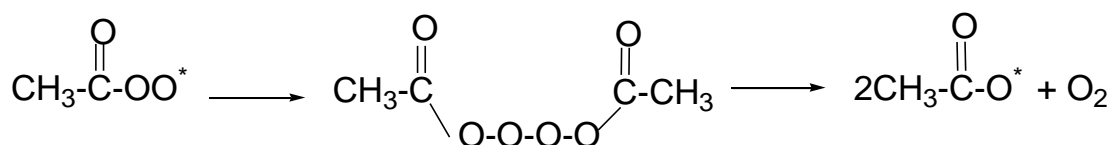
Quá trình oxy hóa axetanđehit để tạo thành axit axetic, xảy ra theo cơ chế tạo gốc tự do. Trong đó, sinh ra sản phẩm trung gian là axit peaxetic (phương trình 3).

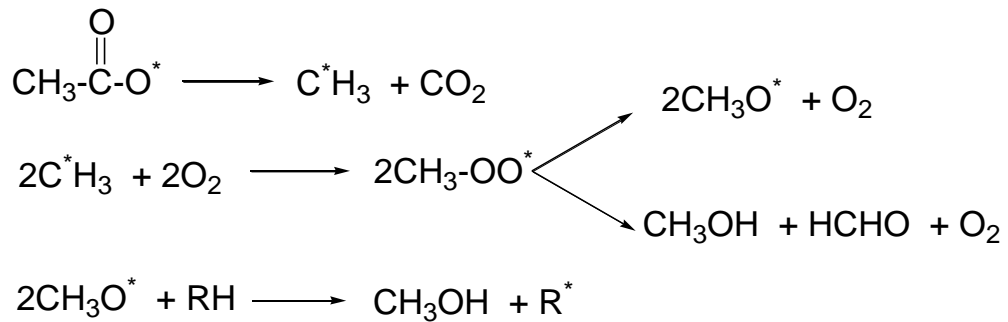


Axit peaxetic sau đó có thể phản ứng với axetanđehit để tạo thành axetanđehit monoaxetat (AMP). AMP phân hủy nhanh chóng tạo thành axit axetic, nhờ quá trình chuyển vị của gốc hidrit trong phản ứng Baeyer-Villiger. Ngoài ra, còn xảy ra quá trình chuyển dịch gốc metyl để tạo metyl format:



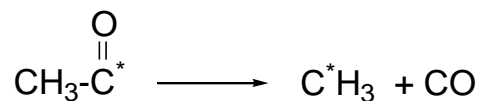
Quá trình chuyển dịch của nhóm ankylyl trở nên dễ dàng hơn nhiều, đối với các anđehit cao hơn, đặc biệt là nếu có nhánh ở vị trí α . Giai đoạn ngắt mạch, trước tiên xảy ra theo hướng phản ứng lưỡng tử, của các gốc axetylperoxy, tạo sản phẩm trung gian là tetraoxit:





Phản ứng trên, là nguồn gốc sinh ra hầu hết các sản phẩm phụ của quá trình oxy hóa axetanđehit như: CO, CH₃OH, HCHO và HCOOH. Sự oxy hóa không có xúc tác, có thể làm giảm hiệu ứng cung cấp cho quá trình chuyển hóa axetanđehit, dẫn đến làm giảm tối thiểu nồng độ CH₃CHO cần duy trì trong môi trường phản ứng. Nó cũng giữ cho nồng độ các gốc axetyl peroxyt ổn định ở mức thấp, bằng cách thúc đẩy phản ứng (3). Trong phản ứng không có xúc tác, cần đặc biệt chú ý ngăn chặn nồng độ của AMP đạt tới giới hạn nổ.

Các phản ứng phân hủy gốc tự do, có thể trở nên quan trọng ở nhiệt độ cao hoặc khi nồng độ oxy thấp:



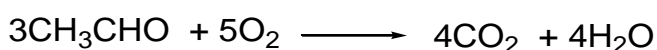
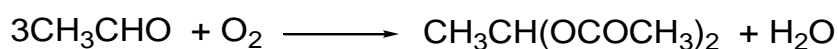
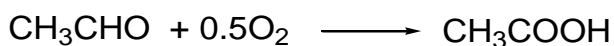
Tốc độ của phản ứng decacbonyl hóa tăng khi tăng nhiệt độ, tuy nhiên nó chỉ trở nên quan trọng, khi oxy không đủ để lọc sạch các gốc axetyl (phương trình 2).

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình

a. Ảnh hưởng của nguyên liệu axetanđehit

Do CH₃CHO dễ bị biến đổi thành parađehit làm cho sản phẩm của quá trình không tinh khiết, có lẫn nhiều tạp chất, gây khó khăn cho việc tinh chế và làm sạch sản phẩm, hiệu quả không cao.

Cùng một điều kiện oxy hóa và xúc tác, axetanđehit có thể bị biến đổi thành nhiều sản phẩm khác nhau:



Để khắc phục các hiện tượng này, ta phải khống chế nghiêm ngặt chế độ oxy hóa, dùng xúc tác thích hợp và sử dụng axetanđehit > 99%, không quá 1% parađehit và anđehit crotonic.

Mặt khác, hàm lượng của axetanđehit có ảnh hưởng đến quá trình tạo thành axit peraxetic, nếu hàm lượng axetanđehit trong thiết bị oxy hóa tăng lên quá mức, thì lượng peraxit tạo thành giảm xuống, còn nếu giảm hàm lượng CH_3CHO , thì làm tăng lượng peraxit trong vùng phản ứng, vì giai đoạn 1 tạo peraxit nhanh hơn giai đoạn 2. Điều này, dẫn đến sự tích tụ axit peraxetic, sẽ không có lợi cho quá trình và dễ gây nổ. Vì vậy, cần phải khống chế làm lượng axetanđehit thích hợp khi cho vào.

Oxy

Vận tốc oxy hóa không phụ thuộc vào nồng độ oxy mà chỉ phụ thuộc vào tốc độ hòa tan khí O_2 vào khối lỏng (yếu tố khuếch tán khi chuyển oxy từ pha khí và pha lỏng).

b. Ảnh hưởng của xúc tác

Xúc tác sử dụng cho quá trình oxy hóa CH_3CHO , có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng và hướng phản ứng theo chiều tạo sản phẩm chính và đảm bảo quá trình chảy qua tất cả giai đoạn với vận tốc như nhau.

Các xúc tác như axetat của sắt, đồng, coban đều làm tăng nhanh quá trình oxy hóa axetanđehit thành axit peraxetic, nhưng làm chậm tốc độ của giai đoạn tạo thành anhydrit. Do đó, một khối lượng axit peraxetic tích tụ lại trong thiết bị phản ứng dẫn đến tiếng nổ.

Mặt khác, khi sử dụng hỗn hợp axetat của (đồng, coban) làm xúc tác và tiến hành trong môi trường dung môi là etyl axetat, thì có thể nhận được axit axetic cùng với anhydrit axetic, và hiệu suất anhydrit axetic lớn hơn, do etyl axetat có khả năng tạo hỗn hợp đẳng phí với nước, làm tách nước ra khỏi quá trình. Điều này chứng tỏ, hiệu suất sản phẩm chính, phụ thuộc vào bản chất của xúc tác.

Hiện nay, xúc tác tốt nhất cho quá trình là axetat mangan và xúc tác hỗn hợp của axetat (mangan – coban), cho hiệu suất sản phẩm chính cao, khắc phục được nhược điểm của các xúc tác đã kể trên, có khả năng tái sinh axit peraxetic. Đặc biệt là hỗn hợp xúc tác của axetat (mangan – coban) có hoạt độ và độ chọn lọc cao, do có sự tổ hợp tương trợ lẫn nhau. Hàm lượng xúc tác có mặt trong khối phản ứng, có ảnh hưởng đến vận tốc oxy hóa. Khi tăng nồng độ xúc tác thì tốc độ phản ứng không tăng hoặc tăng rất chậm. Giới hạn đã định là 0,05 đến 0,1% trọng lượng.

c. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng, ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa axetanđehit. Nhiệt độ ảnh hưởng đến nồng độ axit peaxetic, tức là ảnh hưởng đến vận tốc oxy hóa. Khi tăng nhiệt độ sẽ thúc đẩy được các giai đoạn phản ứng, đặc biệt là phản ứng phân hủy axit peaxetic. Quá trình oxy hóa pha lỏng axetanđehit thường được tiến hành trong khoảng nhiệt độ $60 \div 80^{\circ}\text{C}$. Nếu nhiệt độ thấp hơn sẽ dẫn tới quá trình tích tụ hợp chất axit peaxetic trong phản ứng và phát sinh hiện tượng nổ. Nếu nhiệt độ tăng cao quá, tuy làm tăng tốc độ phản ứng chính, song cũng thúc đẩy các phản ứng phụ, đặc biệt là phản ứng oxy hóa hoàn toàn axetanđehit, do chúng dễ bay hơi, đồng thời gây nguy hiểm, vì hơi axetanđehit bay lên tạo với oxy hỗn hợp nổ trong giới hạn rộng. Do đó, việc tăng nhiệt độ lại phải đi kèm với việc tăng áp suất. Để duy trì nhiệt độ trong thiết bị trong khoảng như vậy, người ta phải giải nhiệt phản ứng bằng cách tiến hành oxy hóa trong thiết bị dạng tháp, trong tháp có đặt các ống xoắn làm lạnh.

d. Ảnh hưởng của áp suất

Nói chung, áp suất ít ảnh hưởng đến quá trình. Tuy nhiên, do axetanđehit là chất lỏng rất dễ bay hơi, mà điều kiện làm việc đòi hỏi phải tiến hành trong pha lỏng, nên trên thực tế người ta thường thực hiện quá trình ở áp suất $3 \div 4$ at, để giữ cho axetanđehit ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ phản ứng ($60 \div 75^{\circ}\text{C}$). Nếu sử dụng áp suất cao quá, sẽ gây tốn kém cho việc chế tạo thiết bị.

e. Ảnh hưởng của lượng nước

Lượng nước trong thiết bị phản ứng có ảnh hưởng tới hiệu suất thu sản phẩm. Khi lượng nước giảm, dẫn đến tăng quá trình tạo thành của sản phẩm phụ anhyđrit axetic, đồng thời hiệu suất của sản phẩm chính giảm, do vận tốc của phản ứng thủy phân anhyđrit axetic giảm. Khi lượng nước tăng, thì hàm lượng axit peraxetic tăng và hiệu suất sản phẩm chính tăng, tuy nhiên nếu lượng nước tăng quá, sẽ làm pha loãng sản phẩm, gây khó khăn cho quá

trình tinh chế sau này.

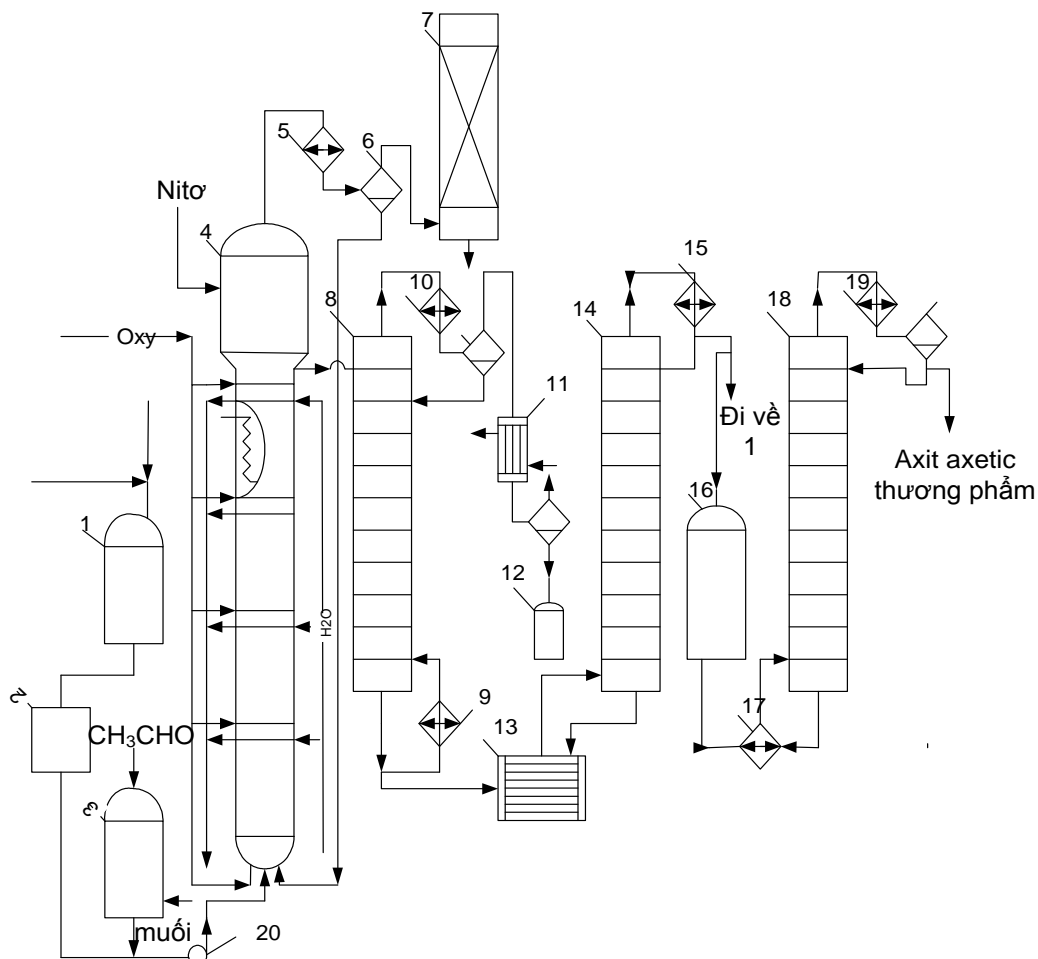
Dây chuyền công nghệ tổng hợp axit axetic

Dung dịch xúc tác được chuẩn bị trong thiết bị (1), bằng cách hòa tan axetat mangan trong axit axetic. Dung dịch này, cho qua thùng chứa trung gian (2) cùng với axetanđehit đã được làm lạnh bằng nước muối từ bể chứa axetanđehit (3), nhờ bơm (20) nạp ở áp suất 4at vào phía đáy tháp oxy hóa (4). Tháp này, bên trong được chế tạo bằng nhôm hoặc thép hợp kim không gỉ (Cr – Ni – Mo). Oxy kỹ thuật được đưa vào (4) đến (5) dọc theo chiều cao của cột tháp, qua ống phân phối đặc biệt. Cột tháp được nạp đầy chất lỏng đến gần phần mở rộng. Chất lỏng chuyển động càng lên cao, nồng độ axit axetic càng tăng, nồng độ axetanđehit càng giảm. Trong quá trình oxy hóa, đáy cột tháp được duy trì ở nhiệt độ 60°C và áp suất $3,8 \div 4\text{at}$, còn trên đỉnh cột tháp, giữ ở nhiệt độ và áp suất tương ứng là 75°C và $2,8 \div 3\text{at}$. Việc khống chế nghiêm ngặt chế độ nhiệt độ, có ý nghĩa hết sức quan trọng, bởi vì nếu nhiệt độ thấp hơn khoảng $60 - 70^{\circ}\text{C}$, thì sẽ dẫn tới quá trình tích tụ peaxit axetic, còn nếu nhiệt độ cao hơn, sẽ thúc đẩy phản ứng phụ, đặc biệt là phản ứng oxy hóa hoàn toàn axetanđehit. Để pha loãng hỗn hợp hơi gây nổ, (tức tránh quá trình tích tụ peaxit axetic và quá trình tương hợp của hỗn hợp hơi axetanđehit và oxy gây nổ) người ta cho nitơ liên tục vào phần trên cùng của cột tháp.

Hỗn hợp hơi và khí đi ra từ cột oxy hóa (4), được đưa sang thiết bị ngưng tụ làm lạnh (5), tại đây có nhiệt độ $20 \div 30^{\circ}\text{C}$ nên hơi axit axetic, axetanđehit và hơi nước được ngưng tụ. Phần dung dịch ngưng tụ trong đó hòa tan phần lớn axetanđehit chưa phản ứng, sau đó được tách riêng khỏi hơi trong thiết bị phân tách (6) và được đưa trở lại đáy cột tháp oxy hóa. Hơi tách ra, được rửa trong tháp rửa (7) bằng nước để tách hết phần axetanđehit dư và axit axetic, rồi thải ra ngoài trời.

Axit axetic thô, lấy liên tục từ phần mở rộng của cột tháp oxy hóa (4), qua máng cạnh sườn, đưa sang tháp tinh chế (8), tại đây các hợp chất có nhiệt độ sôi thấp (tức là các sản phẩm dễ bay hơi) bị đuổi ra. Hơi của chúng được ngưng tụ trong thiết bị hồi lưu (10), một phần ngưng tụ được hồi lưu về (8), phần còn lại qua thiết bị ngưng tụ làm lạnh (11), rồi vào bộ phận thu gom (12) và đưa đi xử lý tiếp. Axit axetic đã tách khỏi các tạp chất có nhiệt độ sôi thấp, (phần lớn ở đáy cột (8)) được đưa liên tục vào thiết bị đun sôi (13), rồi vào tháp (14) để chưng cất lần 2, tại đây ở nhiệt độ 125°C , axit axetic bay hơi tách khỏi xúc tác, paranđehit, axit crotonic và các sản phẩm đã bị hóa nhựa khác.

Hơi axit axetic, được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ hồi lưu (15), một phần axit axetic tách ra đưa trở lại tưới trong tháp (14), một lượng nào đó lấy cho vào (1) để chuẩn bị dung dịch xúc tác, còn phần lớn đưa đi để làm sạch khỏi tạp chất trong thiết bị phản ứng (16). Ở đây, axit axetic được làm sạch bằng KMnO_4 để oxy hóa các tạp chất chứa trong nó.



Hình 3.5. Sơ đồ công nghệ tổng hợp axit axetic bằng phương pháp oxy hóa axetanđehit trong pha lỏng.

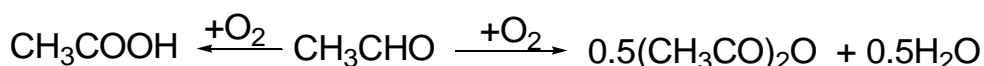
- 1 - Thiết bị chuẩn bị xúc tác lỏng; 2 – Thùng chứa trung gian;
- 3 - Bể chứa axetanđehit; 4 – Tháp moxy hóa; 6 - Thiết bị phân ly;
- 5, 11 - Thiết bị ngưng tụ làm lạnh; 7 - Bộ lọc khí; 8, 14 – Tháp thu hồi;
- 9, 13 - Thiết bị đun sôi; 10, 15, 19 - Thiết bị ngưng tụ hồi lưu;
- 12 - Bộ phận thu gom axit; 16 - Thiết bị phản ứng;
- 17 - Bộ phận bốc hơi; 18 – Tháp đệm; 20 – Bơm.

Để tách axetat mangan tạo thành, người ta cho bay hơi axit axetic một lần nữa trong bộ phận đun bốc hơi (17) ở nhiệt độ $120 \div 125^{\circ}\text{C}$, hơi đi ra

được đưa vào tháp đệm (18) để lọc sạch hơi axit axetic một lần nữa, rồi qua ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ (19), đưa tiếp sang thiết bị phân tách(6). Axit axetic sạch (sản phẩm tinh khiết) được gọi là axit axetic thương phẩm, một phần nhỏ lượng axit này đưa trở lại tháp (18). Trong phương pháp này, để thu được 1 tấn axit axetic cần 0,78 ÷ 0,8 tấn CH₃CHO, 240m³ oxy kỹ thuật và 9kg KMnO₄.

Tổng hợp đồng thời axit axetic và anhydrit axetic

Phần trước đã nói rằng trong các điều kiện xác định khi oxy hóa anđehit thì song song với axit cacboxylic cũng nhận được anhydrit.



Do khi tạo thành anhydrit, không tìm thấy được quá trình tách nước, nên gây ra khả năng thủy phân nó thành axit. Một trong các điều kiện để tổng hợp đồng thời anhydrit và axit là tách loại nhanh nước. Để làm được điều này, người ta sử dụng các chất phụ đẳng phí (etylaxetat, diizopropyl ete), nhưng về sau người ta đã xác định là có thể không cần chúng. Lúc đó, các yếu tố chính điều chỉnh hiệu suất giữa axit và anhydrit sẽ được tạo ra bởi:

Thành phần của chất xúc tác đồng thể, có thể là hỗn hợp muối Co hay Mn với các muối Cu (Co + Cu; Mn +Cu) theo tỷ lệ tương ứng 1: (1 ÷ 3) hay thậm chí là dùng nồng độ của nó lớn trong dung dịch phản ứng này. Sử dụng chất oxy hóa là không khí loãng (7 – 9%) phần thể tích O₂, và tiến hành quá trình oxy hóa trong vùng khuếch tán (sẽ làm giảm nồng độ của axit trong pha lỏng và làm tăng nồng độ các gốc tự do CH₃-C^{*}=O mà thông qua nó tạo ra anhydrit).

Trong các điều kiện này, tỉ lệ giữa axit và anhydrit tạo thành có thể thay đổi đến (3 ÷ 5): (7÷5).

Phương pháp oxy hóa trực tiếp axetanđehit, thành hỗn hợp anhydrit axetic và axit axetic kinh tế hơn, trong đó nhận được 2 sản phẩm có giá trị.

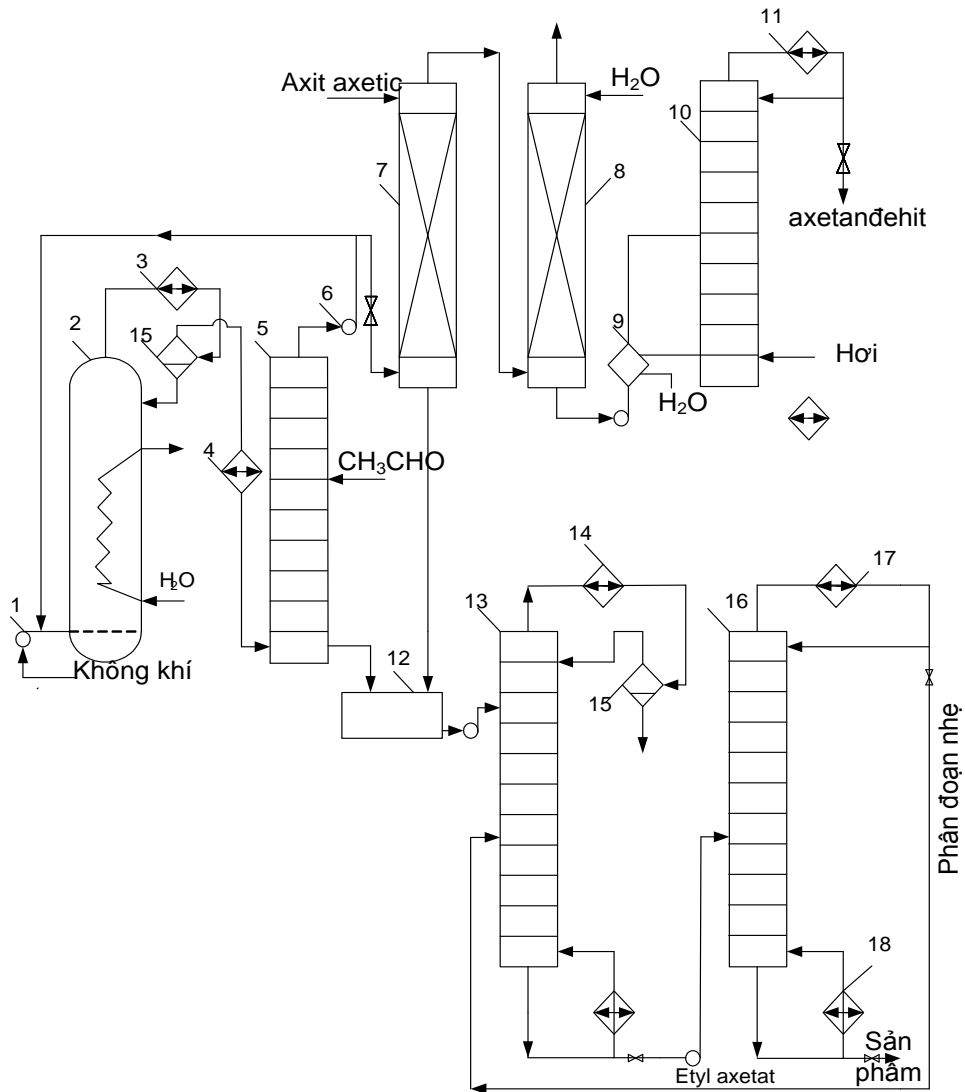
Để tổng hợp đồng thời, người ta sử dụng 2 phương pháp. Trong trường hợp đầu, quá trình được tiến hành trong tháp sục khí với môi trường là etylaxetat, ở 50 – 70⁰C và P = 0,4MPa. Sự oxy hóa được gây ra bởi không khí (không phải bởi oxy) với xúc tác tạo ra từ axetat của Cu,Co theo tỉ lệ 10:1 hay 2:1, dung môi, axetanđehit. Dung dịch xúc tác được đưa liên tục vào tháp oxy hóa, còn không khí thì sục qua hỗn hợp phản ứng. Hơi thoát ra cùng với không khí, được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ hoàn lưu, nước sẽ tách ra, còn etylaxetat thì đưa trở về tháp, Axetanđehit dễ bay hơi, sẽ được hấp thụ

bằng nước từ khí, sau đó tái sinh nó ở bộ phận chưng kếp tiếp. Hỗn hợp phản ứng thu từ tháp oxy hóa, được mang đi phân tách để tách hỗn hợp dung môi với nước và axetanđehit chưa chuyển hóa. Sau đó, ở trong các tháp khác sẽ tiếp tục chưng tách lần lượt axit axetic, anhyđrit axetic, còn dung dịch chất xúc tác thì đưa trở lại giai đoạn oxy hóa.

Đối với phương pháp 2, quá trình oxy hóa thực hiện ở 55 – 60°C không có dùng dung môi để hòa tan các chất xúc tác, với tác nhân oxy hóa là không khí nghèo oxy (7 – 9% thể tích oxy). Trong thiết bị phản ứng dạng tháp có chứa các ống xoắn làm lạnh, người ta đưa vào hỗn hợp không khí cùng với dòng khí tuần hoàn chứa hơi axetanđehit. Hỗn hợp phản ứng gồm chủ yếu là axit axetic, anhyđrit axetic cùng với chất xúc tác hòa tan trong nó. Đặc điểm nổi bật của phương pháp này là đưa vào thiết bị phản ứng một lượng lớn khí, qua cơ cấu phân phối khí đặc biệt, nhằm tạo ra khả năng xáo trộn mạnh chất lỏng. Các sản phẩm được tách ra (ở dạng hơi) cùng với khí bay lên, còn dung dịch chất xúc tác nằm lại trong thiết bị phản ứng và làm việc tiếp trong chu kỳ sau, và hầu như nó không bị mất hoạt tính xúc tác.

Sơ đồ công nghệ tổng hợp đồng thời axit axetic và anhyđrit axetic biểu diễn trên hình 3.5.

Không khí tinh khiết ban đầu, được nén trong máy nén không khí (1), dưới áp suất lớn hơn áp suất khí quyển không nhiều và được trộn với khí hồi lưu, có chứa hơi axetanđehit. Hỗn hợp vừa thu nhận (7 – 9%(v)O₂, 25 – 30%(v) axetanđehit, 1%(v) axit axetic, còn lại là N₂), sẽ cho vào thiết bị phản ứng (2) qua mạng lưới phân phối và sục qua dung dịch chất xúc tác, sau đó nó lôi theo hơi của các sản phẩm. Hỗn hợp khí hơi được làm lạnh tức thời bằng nước, trong thiết bị ngưng tụ (3) và hồi lưu phần ngưng tụ về thiết bị phản ứng, để trong thiết bị các chất được duy trì thường xuyên ở dạng lỏng. Sau đó, tiến hành làm nguội tiếp tục trong thiết bị ngưng tụ (4) và thiết bị bão hòa (5) nhờ axetanđehit được vào, và do đó axetanđehit được đun sôi, còn các sản phẩm thì được ngưng tụ từ khí.



Hình 3.6. Sơ đồ công nghệ tổng hợp đồng thời axit axetic và anhydrit axetic.

- 1 - Máy nén không khí; 2 - Thiết bị phản ứng; 3, 4 - Thiết bị ngưng tụ;
 5 - Thiết bị bảo hòa; 6 – Máy nén khí; 7 – Thiết bị lọc khí; 8 - Thiết bị hấp thụ;
 9 - Thiết bị trao đổi nhiệt; 10, 16 – Tháp chưng cất phân đoạn; 11, 14, 17 - Thiết
 bị ngưng tụ hồi lưu; 12 - Bồn chứa; 13 – Tháp tách nước; 15 - Thiết bị phân
 ly; 18 - Nồi đun.

Hỗn hợp hơi – khí phía trên thiết bị bão hòa (5) qua máy nén khí, được đưa trở về phối với không khí nhập liệu, và sau đó đưa vào thiết bị phản ứng. Tất nhiên, phần khí dư có thể loại bỏ khỏi hệ thống để không làm loãng quá mức hỗn hợp phản ứng. Khí tách ra này chứa phần lớn axetanđehit được rửa trong thiết bị lọc khí (7), bằng lượng nhỏ axit axetic (để hấp thụ hơi anhydrit axetic), và sau đó rửa trong tháp hấp thụ (8) bằng nước để thu hơi toàn bộ axetanđehit. Từ dung dịch nhận được trong tháp chưng cất phân đoạn (10) cùng

với thiết bị ngưng tụ hồi lưu nước muối (11), sẽ tái sinh được axetanđehit, và sau đó đưa trở về thiết bị bão hòa (5) và thiết bị thực hiện phản ứng. Không khí sau khi làm việc, sẽ đưa về khí quyển qua tháp hấp thụ (8).

Phần ngưng tụ sau thiết bị bão hòa (5) và thiết bị lọc khí (7), sẽ chảy vào bồn chứa (12). Sản phẩm thô này chứa 58 – 60% (phần khối lượng) anhydrit axetic, 28 - 30% (phần khối lượng) axit axetic, 9 – 10% (phần khối lượng) nước, 1– 2% (phần khối lượng) etylliden axetat và một lượng nhỏ axetanđehit, formanđehit. Do khả năng thủy phân cao của anhydrit axetic (đặc biệt ở nhiệt độ cao) trong phương pháp 1, nên người ta tiến hành chưng cất phân đoạn cùng với etylaxetat trong tháp (13), với thiết bị ngưng tụ hồi lưu (14) và thiết bị phân tách (15), sau đó, từ hỗn hợp sản phẩm ở tháp (16), sẽ tách được etylaxetat và đưa trở về tháp (13). Axit axetic và anhydrit axetic nhận được ở dạng tinh khiết, sau khi chưng phân đoạn tiếp tục (trên sơ đồ không biểu diễn). Hiệu suất sản phẩm đạt 95% theo lý thuyết.

6. Thực hành điều chế axit benzoic

6.1. Hóa chất, dụng cụ

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| - Toluene tinh khiết | - 01 bình cầu đáy tròn 500ml |
| - KMnO_4 (rắn) | - 01 sinh hàn hồi lưu |
| - Axit HCl 36.5% | - 01 Bình lọc áp suất kém. |
| | - 01 Máy khuấy |
| | - 01 Beacher 500ml |

6.2. Các chỉ dẫn an toàn

- Kiểm tra nước làm lạnh trong sinh hàn cẩn thận.
- Tiến hành axit hóa hỗn hợp phản ứng trong tủ hút và HCl phải cho vào chậm, thành từng giọt và pH của hỗn hợp phải kiểm tra nhiều lần liên tục.

6.3. Các công việc chuẩn bị

- Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.
- Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng kết quả thí nghiệm.

6.4. Qui trình

- Cho vào bình cầu đáy tròn 500ml có lắp sinh hàn hồi lưu 10g toluen (0.1mol), 70ml nước cất và 17.5g KMnO_4 tán nhỏ. Đun và khuấy hỗn hợp phản ứng trong 3 giờ đến khi dung dịch mất màu của thuốc tím.
- Sau khi phản ứng kết thúc, nếu dung dịch còn màu hồng thì cho thêm một ít axit oxalic hoặc vài giọt ancol etylic

- Lọc bỏ kết tủa manganđioxit và rửa 2 – 3 lần bằng nước sôi (mỗi lần dùng 10 – 15ml). Cô cạn hỗn hợp qua lọc đến khi còn thể tích 100ml và axit hóa với HCl đến phản ứng axit. Lọc lấy axit benzoic trên phễu bucher, rửa bằng nước lạnh và sấy khô.

6.5. Kết quả

Khối lượng axit. Tính hiệu suất phản ứng.

6.6. Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế axit benzoic bằng phản ứng oxy hóa toluen					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện
		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và đầy đủ
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu
		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Viết phương trình phản ứng, nhận xét sản phẩm và tính hiệu suất phản ứng
		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị đã nhận

7. Câu hỏi và bài tập

- 7.1. Nêu định nghĩa và sự phân loại quá trình oxy hóa. Viết các phản ứng minh họa cho quá trình phân loại.
- 7.2. Trình bày đặc điểm các tác nhân dùng trong quá trình oxy hóa và kỹ thuật an toàn trong quá trình oxy hóa.
- 7.3. Nêu nguyên tắc hoạt động của các thiết bị sử dụng trong quá trình oxy hóa đồng thể trong pha lỏng.
- 7.4. Trình bày đặc điểm của các xúc tác dùng trong quá trình oxy hóa dị thể.
- 7.5. Hãy kể tên các yếu tố ảnh hưởng đến độ chọn lọc sản phẩm của quá trình oxy hóa axetalđehit trong pha lỏng.

BÀI 4. TỔNG HỢP CÁC CHẤT HỮU CƠ TRUNG GIAN

Mã bài: HDE4

Giới thiệu

Halogen hóa là tất cả quá trình mà trong đó người ta đưa nguyên tử halogen vào hợp chất hữu cơ. Tùy thuộc vào loại halogen, người ta chia ra thành phản ứng clo hóa, brom hóa, iod hóa và flo hóa.

Khi sunfo hóa người ta sẽ thu được các sunfonic axit cũng như các dẫn xuất của các axit, trong đó nguyên tử lưu huỳnh liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon.

Nitro hóa là quá trình được sử dụng để tổng hợp các hợp chất nitro, trong đó nguyên tử nitơ cũng nối trực tiếp với cacbon.

Các quá trình trên đây có giá trị thực tế rất to lớn, vì các sản phẩm thu được hiện nay được ứng dụng rộng rãi. Các ankylsunfat, ankansunfonat và arensunfonat là những chất hoạt động bề mặt thông dụng nhất. Còn các hợp chất nitro hiện được sử dụng để tổng hợp các amin, isoxyanat, thuốc trừ sâu. Bên cạnh đó, halogen hóa là một trong những quá trình quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, bằng cách này, người ta thu được với khối lượng lớn:

1. Sản phẩm trung gian của clorua hữu cơ (1,2 – diclo etan, clohidrin) khi đưa nguyên tử clo có độ linh động vào phân tử cho phép chuyển hóa tiếp những dẫn xuất clo để thu được một loạt chất quan trọng.
2. Monome chứa clo và flo (vinyclorua, vinylidenclorua, tetra floetylen).
3. Dung môi clo (diclo metan, tetraclor metan, tri và tetra cloetylen).
4. Thuốc trừ sâu chứa clo và brom (hexacloxyclohexan, những axit và phenol của dẫn xuất clo). Ngoài ra, những dẫn xuất halogen còn được dùng làm chất làm lạnh (dẫn xuất clo – flo được gọi là freon), trong y học cloral, cloetan dùng làm mỡ bôi trơn và chất dẻo v.v...

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả các quá trình biến đổi các sản phẩm lọc dầu thành các sản phẩm trung gian.
- Điều chế một số chất như: nitrobenen, benzensunfonic axit.
- Kiểm tra chất lượng các sản phẩm thu được.
- Thực hiện các thí nghiệm trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Nội dung chính

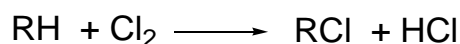
1. Quá trình halogen hóa

1.1. Khái niệm quá trình halogen hóa

1.1.1. Các phản ứng hóa học

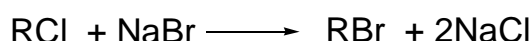
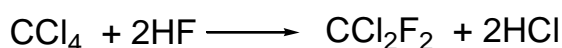
Những dẫn suất halogen thu được bằng 3 cách cơ bản: phản ứng thế, phản ứng kết hợp và phản ứng cắt mạch.

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

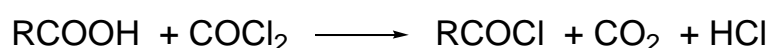
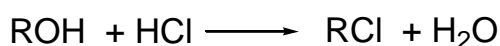


Quá trình thế có thể xảy ra trên nguyên tử cacbon bão hòa hoặc không bão hòa hoặc trong nhân thơm. Khả năng thay thế được duy trì trong những dẫn xuất khác nhau của hydro cacbon.

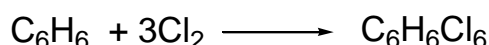
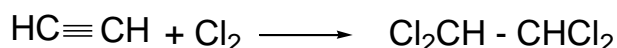
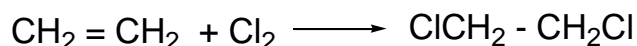
Thay một nguyên tử halogen bằng một nguyên tử khác: dùng để thu được những dẫn xuất flo, brom, iod từ những hợp chất chứa clo.



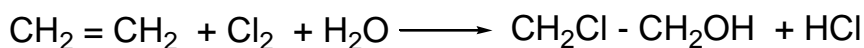
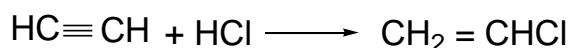
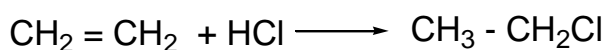
Thay những nhóm OH bằng nguyên tử halogen: được dùng để điều chế một số dẫn xuất halogen, như là floanhyrit axit.



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

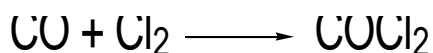


Những hidro halogen được liên kết theo nối đôi và nối ba (hydro halogen hóa), còn những olefin tham gia vào phản ứng clohydro hóa:

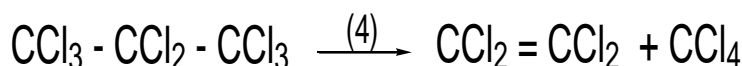
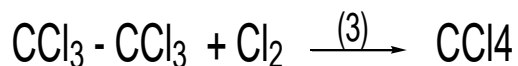
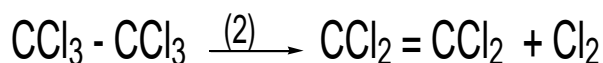
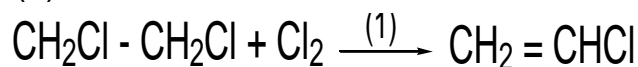


Khả năng halogen hóa kết hợp đối với những phản ứng kể trên được giữ ổn định ở nhiều hydro cacbon chưa bão hòa.

Trường hợp đặc biệt của clo hóa cộng hợp, lại là quá trình liên kết clo vào những nguyên tử nằm ở trạng thái hóa trị thấp nhất, ví dụ như tổng hợp phosgen từ oxyt cacbon và Clo.



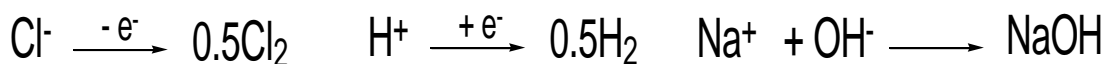
Phản ứng cắt mạch: nó có ý nghĩa quan trọng nhất. Quá trình dehydro clo hóa xảy ra rất dễ dàng (1), ngược lại với quá trình kết hợp với HCl. Do quá trình dễ dàng xảy ra khi ở nhiệt độ cao trong dẫn xuất declo. Quá trình declo hóa (2), ngược lại với quá trình kết hợp với clo, và quá trình cắt mạch theo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



1.1.2. Những tác nhân halogen hóa

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

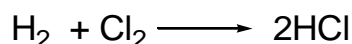
Clo thu được bằng điện phân dung dịch NaCl (nước muối) và hydro



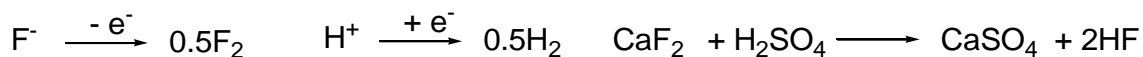
Khí clo thu được có nồng độ khoảng 92% Cl_2 , có chứa tạp N_2 , O_2 và CO_2 . Chúng có thể được tách ra bằng cách hóa lỏng clo, quá trình hóa hơi của nó

sẽ cho sản phẩm sạch.

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



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



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

1.1.3. Kỹ thuật an toàn trong những quá trình halogen hóa

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

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

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

15.4%); C₂H₄Cl₂ (6.2 ÷ 16.0) (% thể tích).

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

1.2. Clo hóa chuỗi gốc

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

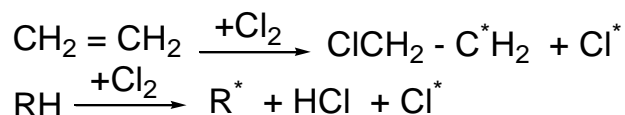
1.2.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình

Cơ chế và động học của phản ứng

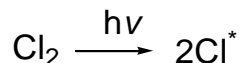
Những quá trình này liên quan tới những phản ứng chuỗi không phân nhánh, qua sự tạo thành trung gian của nguyên tử clo và của gốc tự do.

Sự hình thành chuỗi: Khi tiến hành clo hóa theo phương pháp nhiệt (clo hóa nhiệt) ở pha khí, quá trình hình thành gốc tự do đạt được nhờ sự cắt phân tử clo dưới tác động của nhiệt độ cao, cùng với sự tham gia của thành hoặc nắp bình phản ứng, nhờ quá trình hấp thụ hóa học, mà làm giảm nhẹ sự bẻ gãy nối Cl-Cl:

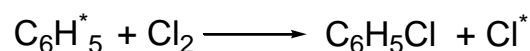
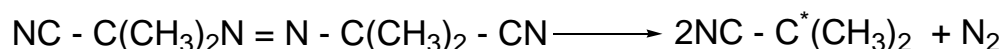
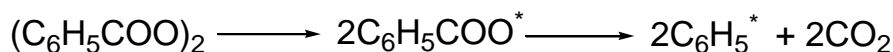
Đôi khi clo hóa nhiệt xảy ra ở nhiệt độ vừa phải (100 – 200°C), nhiệt độ này không đủ để phá vỡ liên kết Cl-Cl. Gốc tự do trong trường hợp này, được tạo thành khi tương tác qua lại của clo và những chất hữu cơ khác:



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

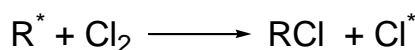
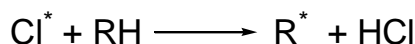


Cuối cùng, khi clo hóa hóa học, người ta thêm chất khởi đầu, nghĩa là chất có khả năng bị phân hủy thành gốc tự do ở nhiệt độ vừa phải, thường là peroxit benzoil và 2,2 – azo – bis (izobutylronitrit). Gốc tự do tạo thành khi tương tác với phân tử clo nhanh chóng cho gốc clo:

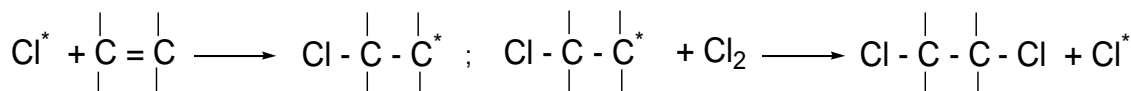


Quá trình phát triển chuỗi mạch: nó xảy ra nhờ sự hình thành của nguyên

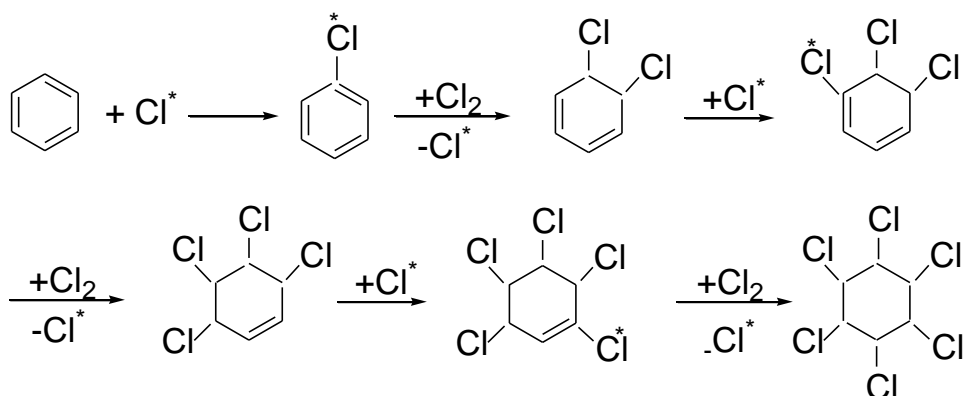
từ clo trong giai đoạn hình thành chuỗi. Khi thay thế mắt xích của chuỗi từ 2 phản ứng đơn giản lặp lại:



Quá trình kết hợp với olefin xảy ra như sau:



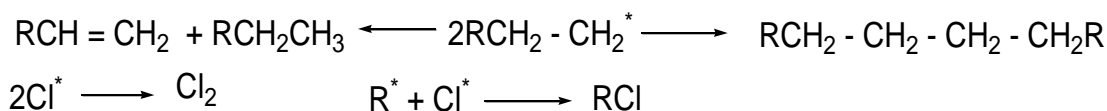
Quá trình kết hợp phức tạp hơn theo nối $\text{C}_{\text{thom}} - \text{C}_{\text{thom}}$



Chiều dài của chuỗi, nghĩa là số mắt xích trong đó, khi clo hóa những chất tinh khiết có thể đạt tới mười ngàn. Khi dùng những chất kỹ thuật, chuỗi chỉ gồm khoảng mấy trăm mắt xích.

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

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



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

1.2.2. Những sản phẩm thu được

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

Polycloetan: 1,1,2 – tricloetan $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ là chất lỏng, có nhiệt độ sôi 113.9°C . Người ta thu được nó từ 1,2-dicloetan, cùng sự tạo thành sản phẩm phụ 1,1,2,2 và 1,1,1,2-tetracloetan. Nó được dùng để sản xuất monome chính

là vinylidenclorua $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$

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

Pentacloetan: $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$, chất lỏng, có nhiệt độ sôi $186,8^\circ\text{C}$, nó được tổng hợp bằng cách clo hóa 1,2-dicloetan hoặc 1,1,2,2-tetracloetan. Nó được dùng để chế biến dung môi cần thiết – tetracloetylen $\text{CCl}=\text{CCl}_2$, hexacloetan - CCl_3CCl_3 , là tinh thể (nhiệt độ bốc cháy $185,6^\circ$), thu được bằng cách clo hóa triệt để bất cứ cloetan nào. Nó được dùng để sản xuất triflo-tricloetan $\text{Cl}_2\text{CFCF}_2\text{Cl}$ (dung môi) và đặc biệt là triflocloetylen $\text{CClF}=\text{CF}_2$ (monome) và freon.

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

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

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

Dẫn xuất clo của aren: benzylclorua $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, là chất lỏng, sôi ở $179,3^\circ\text{C}$. Người ta thu được bằng clo hóa toluen với sự tạo thành sản phẩm phụ là benzalclorua $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, benzotriclorua $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ và clotoluen $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Benzylclorua được ứng dụng trong các quá trình đưa nhóm benzyl vào những chất khác như điều chế benzylxenlulo, benzyl ete, benzyl ancol, benzyl amin, butyl bezyl phtalat (chất rất dẻo) và những chất khác.

P-xylendiclorua $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ được sản xuất bằng clo hóa *p*-xilen và dùng để tổng hợp polyme bền nhiệt.

Hexaclo-*m* và hexaclo-*p*-xylen $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}_3$ là tinh thể; người ta thu nó bằng cách clo hóa *m*- và *p*-xylen tương ứng. Nó dùng để sản xuất dicloanhidrit izo-phtalic axit $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2]$ (tạo thành khi hydro hóa hexaclorit). Ngoài ra, hexaclo-*p*-xilen là dược phẩm để chữa bệnh.

1,2,3,4,5,6-hexacloxyclohexan, hoặc hexacloran $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ thu được bằng cách cộng Cl_2 vào benzen với quá trình tạo thành sản phẩm phụ hepta- và

octa-cloxyclohexan. Sản phẩm kỹ thuật là hỗn hợp 8 đồng phân lập thể, trong số đó chỉ có đồng phân α là có hoạt tính để làm thuốc trừ sâu (tinh thể, nóng chảy 112-113⁰C). Hàm lượng của nó trong sản phẩm kỹ thuật là 11-18%, bởi vậy người ta thực hiện tuyển tính đồng phân α bằng cách chiết tách để thu được sản phẩm giàu hexacloran có chứa 80-90%, đồng phân α và được gọi là lindan (99% đồng phân α). Những đồng phân còn lại để xử lý thành triclobenzen, bằng cách dehydroclo hóa. Hexacloran được dùng làm thuốc trừ sâu.

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

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

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

Khi clo hóa quang hóa, việc chọn nhiệt độ không giới hạn trong khoảng giới hạn nào cả, bởi vì nó hoàn toàn không ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng. Hơn nữa, nó thích hợp hơn khi làm lạnh bằng nước. Vì vậy, tổng hợp quang hóa hexacloxyclohexan thực hiện ở 40 – 60⁰C.

Khi dùng chất khởi đầu, việc chọn nhiệt độ được quy ước bằng vận tốc lớn nhất có thể, của quá trình phân hóa chúng. Nhiệt độ bằng 70 – 100⁰C đối với azo-bis izo-butylronitril và 100 – 120⁰C đối với peoxit benzoil, khi có sự liên hệ giữa nhiệt độ và nồng độ chất khởi đầu

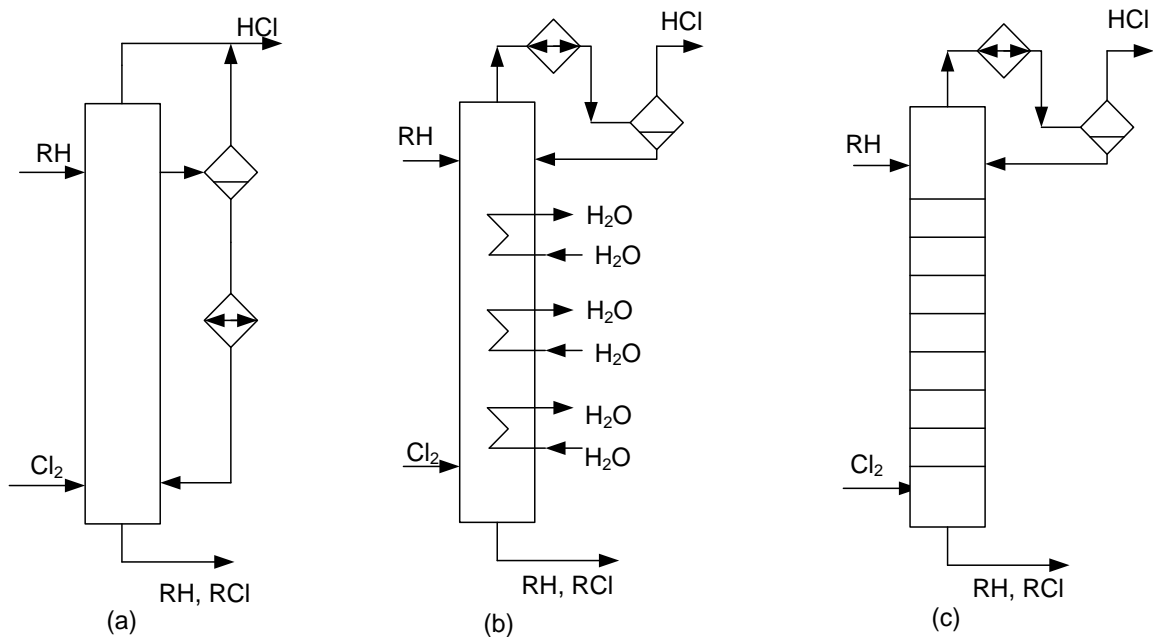
Do đó, để giảm lượng chất khơi mào, người ta giảm nhiệt độ và nồng độ chất khơi đầu, nhưng điều này dẫn đến giảm vận tốc phản ứng và tăng chi phí cho giai đoạn phản ứng. Vì nó đòi hỏi sự tối ưu về điều kiện của quá trình theo tiêu chuẩn kinh tế. Lượng chất khơi đầu có thể giảm, nếu cho vào từng phần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

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

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

Sơ đồ lò phản ứng đặc trưng để clo hóa góc chuỗi pha lỏng được mô tả trên hình 4.1.

Sơ đồ thứ nhất (hình 4.1a) dùng để cho quá trình tuần hoàn và là tháp sục khí rỗng với bộ phận làm lạnh đặt ở ngoài. Quá trình hồi lưu phản ứng qua thiết bị làm lạnh, được thực hiện bắt buộc (nhờ bơm), hoặc nhờ quá trình hồi lưu tự nhiên (dưới ảnh hưởng của sự chênh lệch tỷ trọng của bọt khí đầy và nóng của chất lỏng trong tháp và phần lạnh hơn không chứa khí của chất lỏng trong vòng hoàn lưu). Bằng phương pháp này, người ta thu được polycloparafin. Khi clo hóa polyme, trong dung dịch có thể thoát nhiệt phản ứng nhờ quá trình hóa hơi của dung môi. Dung môi này được ngưng tụ và quay lại vào lò phản ứng nhờ bộ phận làm lạnh ngược dòng.



Hình 4.1. Hệ thống thiết bị Clo hóa chuỗi gốc pha lỏng.
 a- Thiết bị tiến hành với quá trình tuần hoàn làm lạnh bên ngoài.
 b- thiết bị liên tục với sự làm lạnh bên trong.
 c- Thiết bị liên tục với sự làm lạnh ngược dòng.

Phương án hoạt động liên tục của lò phản ứng có quá trình làm lạnh không hiệu quả vì sự khuấy trộn mạnh hỗn hợp phản ứng và làm giảm độ chọn lọc. Vì lý do này, thiết bị phản ứng hoạt động liên tục dùng ở dạng tháp sục khí với sự làm lạnh bên trong (hình 4.1b) nhờ những ống xoắn (đôi khi nhờ vỏ bọc nước) và thiết bị ngưng tụ ngược. Chất lỏng và khí thường chuyển động ngược dòng nhau, khi đó để giảm việc khuấy trộn mạnh và để tăng độ chọn lọc, tốt nhất là phân nhỏ thiết bị phản ứng theo chiều cao của dây đĩa hoặc theo bậc của thiết bị phản ứng.

Khi clo hóa với các chất có nhiệt độ sôi thấp (1,1 – và 1,2- diclo etan), nhiệt thoát ra được đưa ra ngoài nhờ quá trình hóa hơi của những chất này trong dòng HCl. Trong trường hợp này, việc làm lạnh trong là không cần thiết, và vai trò này được giao cho thiết bị làm lạnh ngược dòng. (hình 4.1c).

1.2.4. Công nghệ của quá trình

a. Công nghệ của clo hóa chuỗi gốc pha lỏng

Công nghệ của clo hóa gốc chuỗi pha lỏng gồm nhiều giai đoạn: chuẩn bị các chất phản ứng ban đầu, clo hóa, xử lý khí thoát ra và tận dụng HCl, xử lý phần đã phản ứng và tách sản phẩm phản ứng.

Chuẩn bị chất phản ứng: thường là hóa hơi clo lỏng và gia nhiệt nó đến nhiệt độ gần với nhiệt độ phòng. Những chất phản ứng hữu cơ thường được

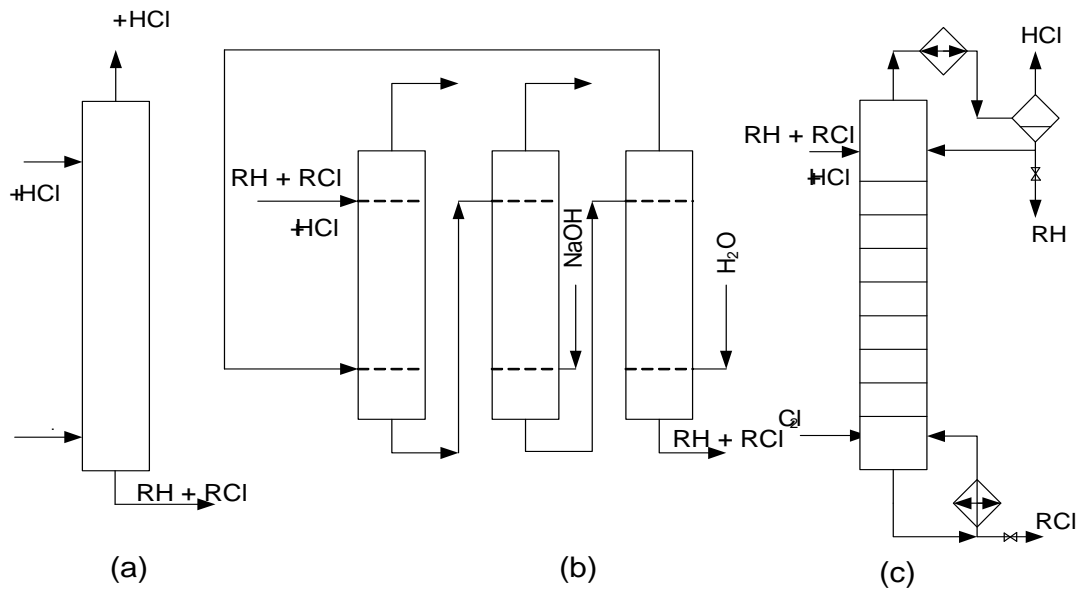
dùng ngay, chúng được chuyển đến thiết bị phản ứng bằng bơm. Nếu có ẩm, người ta làm khô clo bằng H_2SO_4 , còn chất phản ứng hữu cơ - bằng cách chưng cất đẳng phí hoặc nhờ chất hấp phụ rắn. Đôi khi, người ta làm lạnh những kim loại hoặc muối của chúng, chúng có tác dụng xúc tác phản ứng ion, và khi đó clo được lọc khỏi vẩy sắt, còn chất phản ứng hữu cơ thì được chưng cất. Cuối cùng, khi có hợp chất lưu huỳnh trong sản phẩm (hoặc những chất ức chế khác), người ta thực hiện làm sạch lưu huỳnh bằng hydro.

Xử lý khí thoát ra: trước tiên là thu hơi chất phản ứng hữu cơ ban đầu từ chúng, người ta dùng cách làm lạnh bằng dung dịch muối hoặc dùng hấp thụ bằng dung môi (tốt hơn hết là dùng sản phẩm phụ có nhiệt độ sôi cao từ chính quá trình sản xuất này). Khi clo hóa những chất không bay hơi, ví dụ parafin cứng và mềm, người ta làm lạnh khí bằng nước là đủ. Sau đó tách HCl từ khí. Khi clo hóa cộng hợp, lượng HCl rất ít, trong trường hợp này người ta rửa khí bằng nước, và thải nó vào hệ thống thải, khi clo hóa thế, người ta thu được lượng HCl lớn, và tận dụng nó, sau khi đã hấp thụ bằng nước sẽ thu được HCl 20-30%. Khí còn lại cho ra ngoài không khí.

Xử lý phần đã phản ứng: gồm làm sạch sản phẩm khỏi dung dịch HCl và tách sản phẩm.

Để làm sạch khỏi HCl, người ta dùng nhiều phương pháp (hình 4.2). Khi thu chất ít bay hơi, (cloparafin, benzenclorua, hexacloran, cloxilen) tiến hành thổi HCl vào trong tháp bằng N_2 hoặc không khí (sơ đồ 4.2a). Trong trường hợp khác, thường rửa dung dịch trong tháp chiết tách bằng nước, dung dịch kiềm và nước một lần nữa khi chuyển động ngược dòng (sơ đồ b). Điều này dẫn đến sự tạo thành một lượng lớn nước thải. Trong những thiết bị hiện đại hơn, người ta chưng cất HCl cùng với lượng dư chất phản ứng ban đầu trong tháp chưng cất (sơ đồ 4.2c), cùng với quá trình ngưng tụ chất lỏng liên tục, chất lỏng này được cho quay lại phản ứng và tách HCl vào đường thoát khí. Những sơ đồ loại trừ phần rửa, là những sơ đồ tiên bộ nhất.

Sau khi làm sạch khỏi HCl, sản phẩm chính thu được ở dạng hoàn tất (polycloparafin); chỉ yêu cầu kết tinh hóa (hexacloxylen) hoặc chưng cất dung môi với hơi nước, lọc hay kết tinh (polyme đã clo hóa hexacloxylohexan). Trong những trường hợp khác, người ta thực hiện chưng cất để tách chất phản ứng hữu cơ chưa chuyển hóa, sản phẩm chính và phụ (tổng hợp cloetan, benzen clorua).



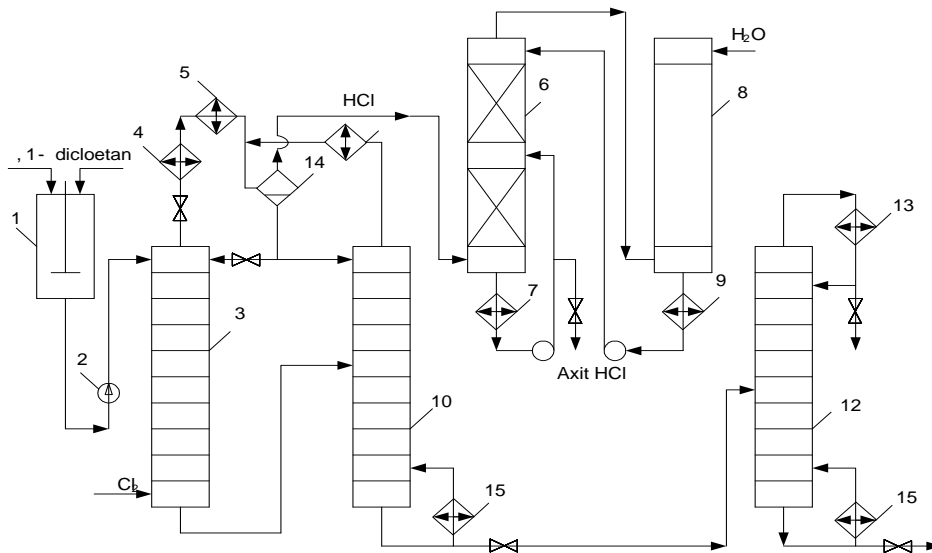
Hình 4.2. Sơ đồ công nghệ làm sạch sản phẩm của quá trình clo hóa.

a - Thổi HCl bằng không khí hoặc nitơ.

b - Rửa sản phẩm bằng nước hoặc dung dịch kiềm

c - Đuổi HCl cùng với lượng dư chất phản ứng ban đầu.

Sơ đồ công nghệ clo hóa chuỗi gốc pha lỏng điển hình là quá trình tổng hợp metylchloroform từ 1,1- dicloetan được biểu diễn trên hình 4.3.



Hình 4.3. Sơ đồ công nghệ điều chế 1, 1, 1 - tricloetan.

1 - Bình chứa; 2 - Bơm; 3 - Thiết bị clo hóa; 4, 5 - Thiết bị ngưng tụ ngược;

6, 8 - Thiết bị rửa hấp thụ; 7, 9 – Thiết bị sinh hàn; 10, 12 – Tháp chưng cất phân đoạn; 11, 13 - Thiết bị ngưng tụ hồi lưu; 14 - Thiết bị tách; 15 - Nồi đun.

Dung dịch thu được, được bơm liên tục bằng bơm (2) vào phía trên của

thiết bị clo hóa (3), còn phía dưới cho clo dạng khí. Quá trình thoát nhiệt phản ứng nhờ sự hóa hơi 1,1-diclo etan trong dòng HCl dưới áp suất 0,2 – 0,3MPa. Hơi của nó, được ngưng tụ trong thiết bị làm lạnh ngược (4), (5) và phần ngưng quay trở lại thiết bị phản ứng. Metycloroform có nhiệt độ sôi cao, nhiệt độ chất lỏng trên các đĩa cũng tăng từ trên xuống dưới, từ 70 đến 100⁰C, như gần với tính chất tối ưu của nhiệt độ trong thiết bị phản ứng. Khí kéo theo hơi 1,1 - diclo etan và để giảm quá trình hao hụt nó, người ta làm lạnh khí bằng dung dịch nước muối trong thiết bị ngưng tụ ngược (5), từ đây, phần ngưng chảy ngược vào thiết bị clo hóa. Khí đã làm sạch khỏi hơi chất hữu cơ, được cho vào hấp thụ HCl trong thiết bị lọc khí (6), dòng tưới là axit HCl loãng. Vì quá trình tỏa nhiệt nhiều khi hấp thụ HCl và với mục đích thu được HCl đậm đặc (30 – 33%), phần dưới của bộ lọc khí, lắp một hệ thống lưu axit này qua ống sinh hàn grafit (7). Phần HCl còn lại được hấp thụ bằng nước trong bộ lọc khí (8), còn khí thoát ra được thải vào không khí; axit HCl 5 – 7% thu được trong (8) chuyển vào ống sinh hàn (9) làm lạnh và chuyển đi "làm đặc" trong bộ lọc khí (6).

Phần phản ứng lỏng từ dưới thiết bị clo hóa (3), chuyển đến tháp chưng cất (10) có kèm thiết bị ngưng tụ hồi lưu đun sôi và ngưng tụ (11). Tại đây, người ta chưng cất HCl và 1,1-dicloetan. Người ta tách phần HCl ra khỏi phần ngưng và cho đến ống dẫn khí thoát ra từ thiết bị clo hóa. Phần ngưng tụ, một phần để làm dòng tưới cho tháp, phần còn lại (hoàn lưu) cho quay lại phía trên thiết bị clo hóa. Chất lỏng dưới tháp (10) được chuyển đến tháp (12) để thu metylcloroform ở dạng hóa hơi. Phần còn lại từ chưng cất có chứa một khối lượng lớn 1,1,2 - tricloetan và tetracloetan. Từ chúng có thể tách tricloetan (để chế biến vinylidenclorua), còn tetracloetan dùng để chế biến tricloetylen hoặc những sản phẩm hữu cơ khác.

b. Công nghệ clo hóa chuỗi gốc pha khí

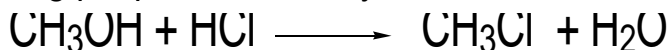
Sản phẩm thu được

Khi clo hóa ở pha khí, số sản phẩm thu được không nhiều, đó là những dẫn xuất clo của metan, allyl và metaly l clorua, diclobuten.

Dẫn xuất clo của metan: clometan CH₃Cl (ở áp suất không khí – khí ngưng tụ ở -23,7⁰C) dùng làm tác nhân metyl hóa khi sản xuất dimetyloxilan (CH₃)₂SiCl₂ và những metylxilan khác, metylenmercaptan CH₃SH. Metylenclorua (diclometan) CH₂Cl₂ (chất lỏng, sôi ở 39,8⁰C) dùng làm dung môi. Cloroform (triclometan) CHCl₃ (chất lỏng, sôi ở 61,2⁰C) dùng để điều chế chất làm lạnh – freon CHClF₂ và monome quan trọng – tetrafloetylen CF₂ =

CF₂. Tetra clometan CCl₄ (chất lỏng, sôi ở 76,5⁰C) dùng làm dung môi, là cấu tử trong một số thuốc trừ sâu và nguyên liệu để chế biến freon (CCl₂F₂ và CCl₃F).

Tất cả dẫn xuất này có thể thu được bằng cách clo hóa metan ở dạng hỗn hợp có thành phần khác nhau. Nhưng để tổng hợp clometan, người ta thường dùng phương pháp khác, đó là hydroclo hóa metanol.



Sản phẩm thu được tinh khiết hơn. Hơn nữa, nó cho phép thu được dẫn xuất clo khác từ metanol qua chất trung gian clometan, bằng cách clo hóa tiếp tục trong pha khí. Trong trường hợp này, không yêu cầu làm sạch sâu để tách metan khỏi dẫn xuất clo. Để sản xuất tetraclometan, hiện nay người ta dùng những phương pháp rất kinh tế, dựa trên quá trình clo hóa những chất clo hữu cơ ban đầu.

Allyl clorua CH₂=CHCH₂Cl và metalyl clorua CH₂=C(CH₃)CH₂Cl là chất lỏng sôi ở 45⁰C và 72,2⁰C. Chất đầu được dùng để đưa nhóm allyl vào những chất khác nhau (tổng hợp ete có nhóm allyl, allylamino, allylsacaro và đặc biệt để sản xuất epiclohydrin CH₂ClCH-CHO, là nguyên liệu chính trong tổng hợp nhựa epoxy và glixerin. Diclorua tạo thành khi clo hóa propylen được dùng như nước trừ sâu dưới tên gọi "chế phẩm DD". Metalylclorua là thuốc trừ sâu cũng được dùng để đưa nhóm metalyl khi chế biến metalyl sulfonat CH₂=C(CH₃)CH₂SO₂ONa. Allyl và metalyl clorua thu được bằng cách clo hóa những propylen và *izo*-buten tương ứng trong pha khí.

Diclobuten có ý nghĩa quan trọng, là sản phẩm trung gian của tổng hợp hữu cơ, 1,4 đồng phân là cơ sở của một trong những phương pháp điều chế adipodinitril CN(CH₂)₄CN, hexametylen diamin NH₂(CH₂)₆NH₂ và axit adipic HOOC(CH₂)₆COOH, chúng dùng để sản xuất sợi poliamit. 1,2 đồng phân dễ dàng chuyển hóa thành cloropren CH₂=CClCH=CH₂, đây là phương pháp hiện đại nhất để tổng hợp monome quan trọng này. Khi clo hóa còn xảy ra sự đồng phân hóa, có thể thu được bất cứ đồng phân nào nếu xem nó là sản phẩm chính.

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

Điều quan trọng là phải chọn nhiệt độ và tỉ lệ chất phản ứng. Khi tổng hợp allyl và metalylclorua, là sản phẩm chính có chứa một nguyên tử clo, do đó quá trình thực hiện với dư hydrocacbon, nhưng không quá lớn, bởi vì diclorua cũng có thể dùng được. Nếu tỉ lệ mol hydrocacbon với clo là 5:1 khi tổng hợp allylclorua và 2:1 khi điều chế metalylclorua, hiệu suất những dẫn

suất clo này đạt tới 80%, khi đó lượng hydrocacbon được tách ra và cho quay ra trở lại phản ứng. Khi sản xuất allylclorua, việc chọn nhiệt độ được quy định bằng độ chọn lọc cao của quá trình thay thế so với phản ứng cộng và phản ứng xảy ra không nhiều, quá trình thực hiện ở 150 – 200⁰C. Cuối cùng, tổng hợp diclobuten thực hiện ở nhiệt độ gần 300⁰C và dư butadien -1,3.

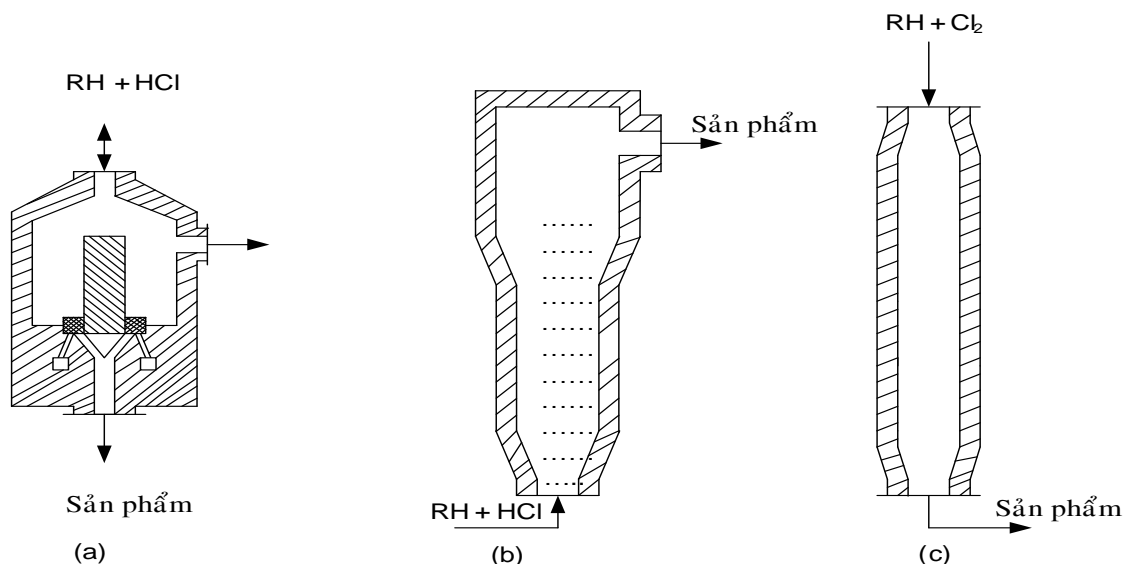
Khi clo hóa metan thì sản phẩm chính thường là metanclorua, cloruaform, tetraclometan hoặc hỗn hợp của chúng. Khi metylenclorua là sản phẩm chính, tỷ lệ mol của metan với clo là ~ 4:1. Clo hóa nhiệt metan thực hiện ở 500 – 550⁰C, còn bằng nhiệt cùng với sự có mặt xúc tác thì ở 350 – 400⁰C.

Clo hóa trong pha khí luôn được thực hiện ở áp suất khí quyển và liên tục cho hỗn hợp chất phản ứng qua thiết bị clo hóa. Công đoạn quan trọng là trộn những chất ban đầu, phải đảm bảo có được hỗn hợp đồng nhất ngay tức khắc. Do đó, phải có thiết bị trộn đặc biệt ví dụ như loại tiếp tuyến, nó có dòng xoáy mạnh và khuấy đều hỗn hợp.

Các thiết bị phản ứng cho clo hóa ở pha khí có 3 loại chính (hình 4.4). Đặc điểm chung của chúng là lớp bảo vệ vỏ thép, (khỏi tác dụng của nhiệt độ cao và ăn mòn) bằng lớp lót lò bằng sứ. Tác dụng cuối cùng của nó là dùng nhiệt của phản ứng để đốt nóng hỗn hợp đến nhiệt độ cần thiết và tỏa nhiệt vào môi trường xung quanh. Khi đó, tùy vào cân bằng nhiệt của quá trình mà cho lượng chất phản ứng làm lạnh vào thiết bị clo hóa, (khi tổng hợp polyclorua metan, hiệu ứng nhiệt của phản ứng rất lớn) hoặc gia nhiệt sơ bộ (để thu được allylclorua).

Trong trường hợp đầu của clo hóa nhiệt, người ta dùng thiết bị clo hóa loại 4.4a, trong đó chất phản ứng lạnh được gia nhiệt nhanh nhờ vòi phun nóng đóng vai trò bình trữ nhiệt. Khi clo hóa nhiệt xúc tác cũng tiến hành như vậy nhờ những cấu tử nung nóng của lớp xúc tác giả lỏng hoặc nhờ chất truyền nhiệt (4.4b). Khi đó, để tổng hợp các quá trình tỏa nhiệt mạnh như polyclorua metan, quá trình điều chỉnh nhiệt độ có thể nhờ sự phun CCl₄ lỏng. Trong tất cả các trường hợp đều có sự khuấy trộn hỗn hợp theo chiều dọc rất mạnh. Tổng hợp allylclorua, phản ứng có thể bắt đầu xảy ra khi khuấy trộn, và người ta dùng thiết bị clo hóa dạng ống rỗng với chiều cao so với đường kính rất lớn (4.4c).

Thời gian lưu trong những quá trình clo hóa khác nhau thay đổi trong khoảng 0,1 – 2 giây.



Hình 4.4. Thiết bị phản ứng clo hóa trong pha khí.

a - Thiết bị phản ứng với tác nhân nhiệt rắn

b - Thiết bị phản ứng với lớp tải nhiệt giả lỏng

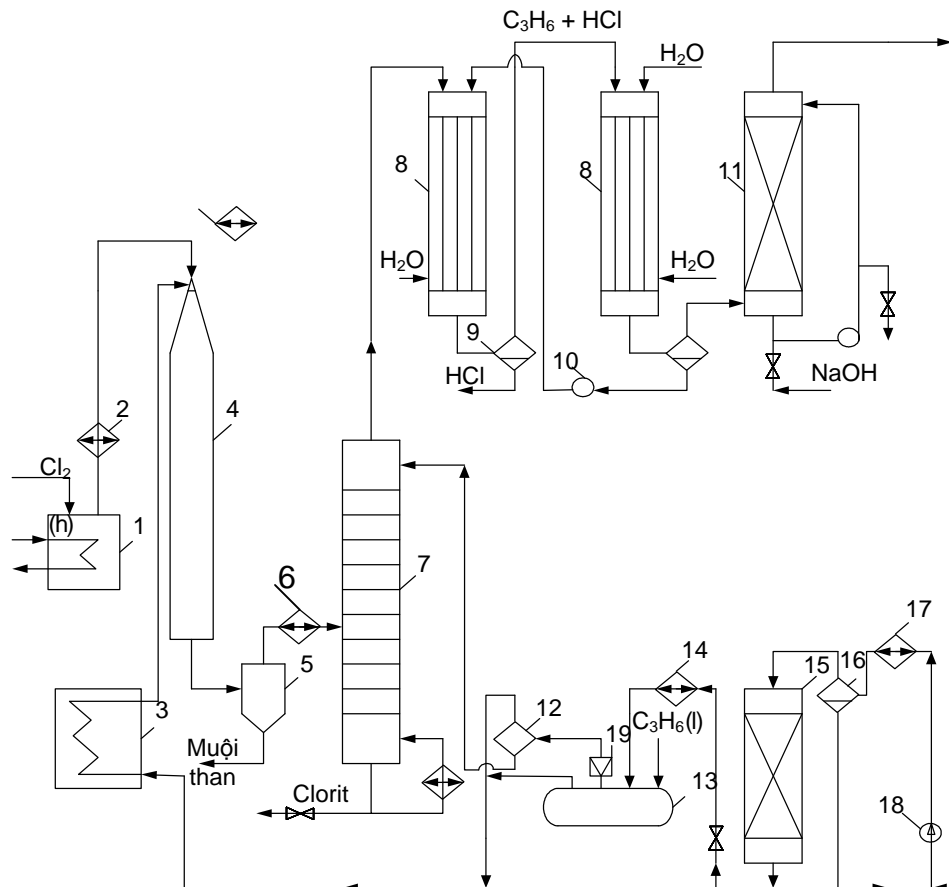
c - Thiết bị phản ứng với sự đun nóng sơ bộ hỗn hợp.

Công nghệ của quá trình

Sơ đồ công nghệ clo hóa ở pha khí gồm những giai đoạn như ở clo hóa pha lỏng. Chuẩn bị chất phản ứng gồm hóa hơi clo lỏng, đốt nóng sơ bộ clo dạng khí, sấy chất phản ứng với nhau và với lượng hoàn lưu. Trong trường hợp allylclorua và metalyclorua, người ta hóa hơi và đốt nóng hydrocarbon ban đầu đến nhiệt độ cần thiết.

Sau phản ứng, làm sạch hỗn hợp khỏi HCl, tách những chất hồi lưu và sản phẩm chính. Để thực hiện nguyên công đoạn này, người ta dùng 2 sơ đồ cơ bản.

1. Khi khó ngưng tụ sản phẩm (như khi tổng hợp metylenclorua trong lượng dư CH_4 lớn). Đầu tiên, người ta làm sạch tất cả hỗn hợp khỏi HCl và thu được HCl – 30%, sau đó nén lại, sấy, tách phần khí hồi lưu và chưng cất sản phẩm lỏng.
2. Khi có khả năng dễ dàng ngưng tụ sản phẩm, Đầu tiên, người ta tách chúng khỏi phần hồi lưu và HCl, sau đó chưng cất. Hỗn hợp khí được làm sạch khỏi HCl, còn phần hồi lưu cho sấy và cho quay lại phản ứng.



Hình 4.5. Sơ đồ công nghệ sản xuất allylclorua.

- 1 - Thiết bị hóa hơi; 2 - Thiết bị gia nhiệt; 3 - Lò ống; 4 - Thiết bị clo hóa; 5 - cyclon; 6, 17 - Sinh hàn làm lạnh; 7 - Tháp tách hơi ngưng tụ; 8, 9, 12, 16 - Thiết bị tách; 14 - Thiết bị ngưng tụ; 15 - Thiết bị sấy hấp phụ; 18 - Máy nén khí; 19 - Van tiết lưu.

Sơ đồ công nghệ sản xuất allylclorua được mô tả trên hình 4.5.

Clo lỏng hóa hơi trong thiết bị (1) và được gia nhiệt sơ bộ trong thiết bị gia nhiệt (2), sau đó chúng qua lưu lượng kế và vào thiết bị clo hóa (4). Đốt nóng propylen đến 350°C trong lò ống (3) và nó đi đến phía trên của thiết bị clo hóa, để đóng vai trò tác nhân trộn. Hỗn hợp phản ứng nóng cho qua cyclon (5) để tách cốc và muối than, qua thiết bị làm lạnh (6) để có thể thu hồi năng lượng, sau đó vào tháp tách hơi ngưng tụ (7). Với propylen lỏng, nhờ quá trình hóa hơi của nó, mà khí được làm lạnh và tất cả dẫn xuất clo được ngưng tụ hoàn toàn.

Propylen và HCl từ phía trên tháp (7), chuyển đến hấp thụ clorua hydro để thu được HCl đậm đặc. Theo hình vẽ, có sơ đồ hấp thụ dạng màng trong thiết bị vỏ ống grafit (8), trong đó nhiệt hấp thụ được lấy nhờ nước và như thế

thu được HCl có nồng độ cao nhất. Trong mỗi ngăn của thiết bị hấp thụ (8), khí và nước (hoặc HCl) chuyển động thẳng từ trên xuống, nhưng đồng thời nó có dòng ngược – do quá trình cho nước vào thiết bị hấp thụ cuối (theo đường khí) và cho axit loãng vào thiết bị đầu. Sau khi qua thiết bị phân tách thứ 2, người ta làm lạnh thêm để tách khỏi HCl trong thiết bị lọc khí kiềm (11), còn propylen chưa phản ứng được nén trong thiết bị nén khí (18) đến áp suất 1,5 – 2,0MPa.

Làm lạnh propylen trong ống sinh hàn (17) và tách nước ngưng tụ trong bộ phân tách (16). Sau đó, khí cho qua sấy và vào bộ hấp phụ (15) chứa Al_2O_3 (hiệu lực của chất sấy là 2 ÷ 3 chu kỳ làm việc, trong đó thực hiện liên tục quá trình hấp phụ, thổi, giải hấp phụ bằng khí nóng và lại thổi). Phần propylen khô trong trạng thái khí được tiết lưu, nó đến lò ống (3) và từ đây đi đến phản ứng. Khối lượng còn lại được ngưng tụ trong thiết bị (14) và được thu hồi trong bể (13). Sự tiết lưu propylen lỏng xảy ra, trong đó nó được làm lạnh và một phần được hóa hơi. Những hơi này cùng khí từ bể (13), hợp với propylen đi đến phản ứng, và propylen lỏng tưới cho tháp (7).

Phân đoạn propylen sạch, tùy thuộc vào áp suất của nó, trạng thái kết tụ và mức độ sấy, có thể cho vào những điểm khác nhau của sơ đồ công nghệ. Cho phân đoạn lỏng khô vào bể (13) dưới áp suất. Khi hoàn lưu, trong khí tích tụ những tạp chất trơ và để tránh quá trình hòa loãng nhiều lần, người ta cho thoát ra một lượng khí vào ống khí nhiên liệu. Hỗn hợp dẫn xuất clo từ dưới tháp (7) chuyển đến chưng cất (trong sơ đồ không có). Khi đó allylclorua được tách khỏi clopropylen và diclorua có nhiệt độ sôi cao hơn, chúng thu được ở dạng sản phẩm kỹ thuật tinh khiết.

1.3. Clo hóa xúc tác theo cơ chế ion

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

1.3.1. Các phản ứng hóa học

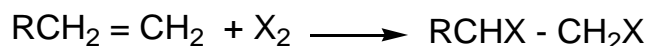
a. Halogen hóa cộng hợp bằng halogen tự do

Cộng halogen theo nối đôi $C=C$

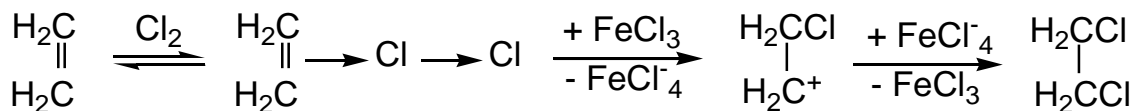
Trước đây đã gặp quá trình cộng clo vào olefin trong pha khí theo cơ chế gốc chuỗi. Nếu khi đó là pha lỏng thì sự tăng vận tốc ít và xảy ra trong dung dịch. Cơ chế phản ứng thay đổi được chứng minh, nhờ quá trình vắng mặt của ánh sáng và ảnh hưởng của những chất kích hoạt hóa học.

Khi cho chất phản ứng ban đầu qua pha lỏng (chất lỏng này thường là

sản phẩm phản ứng), dễ dàng xảy ra quá trình cộng clo hoặc brom theo nối đôi:



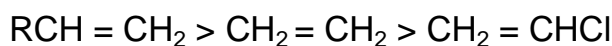
Phản ứng này xảy ra rất nhanh, thậm chí khi ở nhiệt độ thấp, nhưng những xúc tác loại axit không proton làm tăng tốc phản ứng (ví dụ $FeCl_3$). Cơ chế của quá trình nằm trong quá trình cộng ái điện tử với sự tạo thành phức và phức trung gian.



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



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

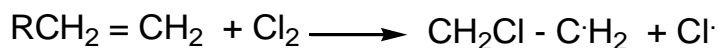


Axetylen cũng có khả năng cộng clo:



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

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



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

Sản phẩm thu được

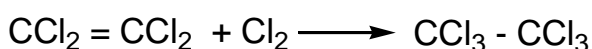
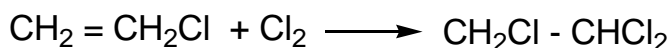
Sản phẩm thu được với số lượng lớn nhất là 1,2-dicloetan CH_2ClCH_2Cl

(chất lỏng, sôi ở 83,5⁰C). Người ta thu được nó nhờ phản ứng cộng clo vào etylen và được dùng để sản xuất monome vinylclorua CH₂=CCl₂, polyclorua etan và etylen (đặc điểm của dung môi tri- và tetracloretylen CHCl=CCl₂ và CCl₂=CCl₂), cũng như etylendiamin NH₂CH₂CH₂NH₂, cao su polisulfua thiocol (-CH₂CH₂-Sx-)n và loại sản phẩm khác. 1,2 dicloetan có trong thành phần của một số chất hun (diệt côn trùng).

1,2-diclopropan ClCH₂CHClCH₃ (chất lỏng, sôi 98,6⁰C) thu được nhờ clo hóa propylen. Người ta dùng như chất hun khói cho cao su và để tổng hợp cao su polysulfua.

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

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



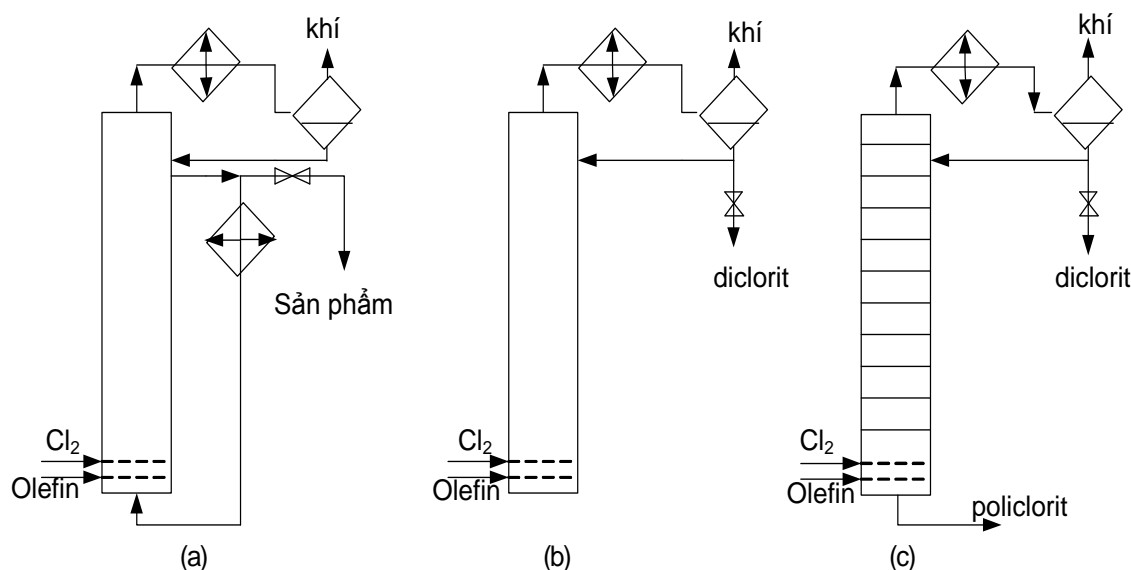
1,1,2,2 – tetracloran - CHCl₂CHCl₂ thu được bằng cách clo hóa axetylen và dùng để sản xuất dung môi tricloretan. Vì giá thành axetylen cao nên phương pháp này ít hiệu quả và được thay bằng phương pháp khác hiệu quả hơn là chế biến etylen thành 1,2 -dicloetan.

Công nghệ của quá trình

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

Thực hiện quá trình bằng cách cho sạch chất phản ứng dạng khí qua sản phẩm lỏng, trong dung dịch xảy ra quá trình tương tác. Trước đây, để tránh phản ứng thế, người ta cố giữ nhiệt độ thấp ở mức độ có thể được (30⁰C), nhưng trong trường hợp này, sự thoát nhiệt làm giảm năng suất của lò phản ứng. Hiện nay, người ta thực hiện quá trình với cường độ cao hơn ở 70⁰C - 100⁰C, còn để giảm quá trình thế, người ta dùng tác động của oxi và xúc tác. Xúc tác dùng đặc biệt là FeCl₃ hoặc mẫu gang cho vào lò phản ứng tạo thành

FeCl_3 dưới tác động của clo. Tỷ lệ chất phản ứng hữu cơ và clo trong trường hợp này gần với tỉ lượng với lượng dư nhỏ của olefin (~ 5%) để đảm bảo chuyển hóa hoàn toàn clo.



Hình 4.6. Hệ thống phản ứng clo hóa xúc tác ion trong pha lỏng
 a - Với sự làm lạnh bên ngoài; b – Cùng với nhiệt của sự hóa hơi;
 c – Cùng với sự clo hóa và chưng cất

Thiết bị phản ứng cho những quá trình này có 3 loại (hình 4.6). Trong trường hợp đầu, người ta thực hiện phản ứng trong tháp sôi bọt khí (sơ đồ a) với hệ thống làm lạnh bên ngoài và ống sinh hàn ngược. Tại đây, hơi mang theo sản phẩm, ngưng tụ tách khỏi khí thoát ra. Phần ngưng tụ cho quay lại thiết bị phản ứng, còn sản phẩm tích tụ cho thoát qua ống chuyển phụ và đến bộ phận xử lý tiếp theo.

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

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

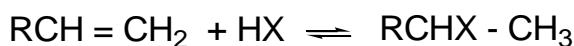
Người ta xử lí khí thoát ra, cũng như trong trường hợp clo hóa gốc chuỗi pha lỏng, nhưng khác ở chỗ vì lượng HCl không lớn lắm. Đầu tiên, người ta hấp thụ bằng nước, sau đó thải HCl loãng ra. Sản phẩm lỏng của phản ứng, nếu cần, phải làm sạch khỏi xúc tác và mang đi chưng cất.

b. Hidrohalogen hóa

Trong số những quá trình này thì sự hidrohalogen hóa vào nối đôi và nối ba của cacbon – cacbon có ý nghĩa thực tế quan trọng

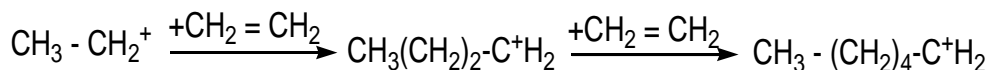
Hidrohalogen hóa vào nối đôi

Như đã nêu ở phần trước, hidrohalogen hóa là phản ứng tỏa nhiệt thuận nghịch. Cân bằng của phản ứng dịch chuyển về bên phải khi giảm nhiệt độ, và khi nhiệt độ $T < 50^{\circ}\text{C}$ phản ứng thực tế không có chiều nghịch.



Khả năng phản ứng của những hidrohalogen khác nhau tăng theo dãy sau: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

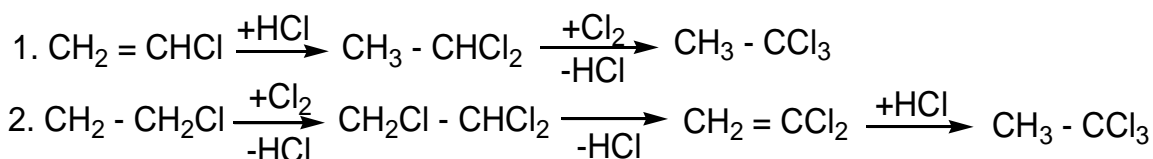
Khi hidroclorua thường xảy ra phản ứng phụ là polyme hóa hợp chất chưa no



Sản phẩm thu được

Sản phẩm chủ yếu nhất trong chúng là etylclorua $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, là chất khí ở điều kiện thường (nhiệt ngưng tụ là $12,3^{\circ}\text{C}$). Người ta thu nó bằng cách cộng HCl vào etylen khi có xúc tác AlCl_3 . Sản phẩm phụ là polyme thấp phân tử etylclorua, dùng nhiều như tác nhân etyl hóa để sản xuất dietyldiclosilan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, tetraetylchì $\text{Pb}((\text{C}_2\text{H}_5)_4)$, etylmecaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ và etylxenlulo, cũng như để làm thuốc gây mê tại chỗ trong y học.

Những quá trình khác của hidroclorua hóa liên hệ với việc sản xuất dung môi hiệu dụng – metylcloroform đã nói ở phần trước. Một trong số những phương pháp điều chế nó là từ vinylclorua, người ta hidroclorua hóa vinylclorua thành 1,1-dicloetan (etylđien clorua) CH_3CHCl_2 (chất lỏng, sôi ở $57,3^{\circ}\text{C}$) và clo hóa tiếp theo cơ chế gốc chuỗi thành metylcloroform. Một phương pháp khác từ 1,2-dicloetan qua giai đoạn trung gian tạo thành 1,1,2-tricloetan, (vinylindenclorua) và hidroclorua hóa tiếp thành metylcloroform.



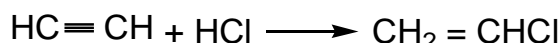
Công nghệ của quá trình

Để dịch chuyển cân bằng theo hướng cần thiết, giảm phản ứng phụ polyme hóa, người ta thực hiện hydroclo hóa ở nhiệt độ thấp hoặc giảm từ từ (từ - 10 đến 30 – 40⁰C), lượng dư HCl khoảng 3 – 5%. Khi hydroclo hóa etylen và vinylclorua, người ta dùng phương pháp tốt nhất của sự tác động qua lại của 2 khí – làm sủi bọt chúng qua sản phẩm lỏng của phản ứng (tương tự sự tác động của olefin với clo). Những khí sẽ hòa tan trong chất lỏng có chứa xúc tác, và chúng phản ứng trong dung dịch này. Đối với tổng hợp cloetan, để giữ nó trong trạng thái lỏng, cần phải có nhiệt độ thấp hoặc áp suất cao.

Thực hiện quá trình trong thiết bị phản ứng loại tháp sủi bọt, khi đó sơ đồ cụm thiết bị phản ứng tương tự như đã mô tả trên hình 4.6a. Người ta tách phần ngưng tụ từ khí thoát ra sau khi làm lạnh, còn HCl dư chuyển đi hấp thụ bằng nước. Sản phẩm lỏng chảy qua ống dẫn phụ của tháp, người ta trung hòa bằng kiềm và chưng cất. Trong trường hợp tổng hợp cloetan, ngoài sơ đồ mô tả ở trên còn có sơ đồ khác (hình 4.6b). Khi đó nhiệt thoát ra được lấy ra ngoài chỉ bằng thiết bị ngưng tụ ngược, nhờ quá trình hóa hơi sản phẩm trong thiết bị phản ứng. Vì độ bay hơi của cloetan cao, nên nó cần được tách khỏi khí thoát ra (hấp thụ hoặc hấp phụ).

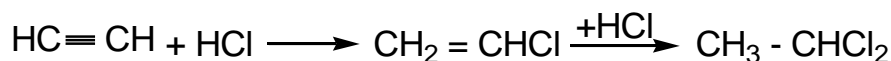
c. Hydro clo hóa nối ba

Phản ứng cộng HCl vào axetylen, đặc trưng cho liên kết nối ba.



Theo độ tỏa nhiệt của mình, nó vượt trội hơn 2 lần so với phản ứng hydroclo hóa olefin. Nó có chiều ngược lại ít, nhưng khi giảm nhiệt độ, cân bằng hoàn toàn dịch chuyển về phía phải. Hằng số cân bằng khi tạo thành vinylclorua bằng 8.10^4 ở 200⁰C và ở 7.10^2 ở 300⁰C.

Cộng HCl vào axetylen xảy ra liên tiếp tạo thành vinylclorua và 1,1 – dicloetan.



Vì vậy hydroclo hóa axetylen và những đồng đẳng của nó được thực hiện khi có xúc tác chọn lọc, nó làm tăng vận tốc giai đoạn cộng đầu tiên. Xúc tác cho mục đích này là muối Hg²⁺ và Cu⁺. Trong số những muối Hg²⁺ người ta dùng clorua thủy ngân HgCl₂. Ngoài phản ứng cơ bản, nó còn tăng vận tốc của cả phản ứng hydrat hóa axetylen tạo thành axetanđehit. Do nguyên nhân này, cũng như vì sự mất hoạt tính của clorua thủy ngân trong dung dịch HCl, người ta dùng nó trong pha khí ở 150 – 200⁰C.

Đối với hydroclo hóa pha lỏng, tốt nhất là dùng muối Cu^+ , vì nó không mất hoạt tính và ít làm tăng vận tốc phản ứng cộng nước của axetylen. Xúc tác là dung dịch Cu_2Cl_2 trong HCl , có chứa clorua amon.

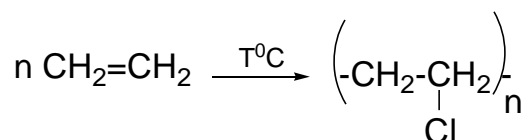
Khi có Cu_2Cl_2 , quá trình phụ dime hóa axetylen càng tăng, tạo thành vinylaxetylen



Để giảm phản ứng này và quá trình tổng hợp song song những dẫn xuất clo, cần phải có nồng độ HCl cao. Khởi đầu quá trình, không ngừng "tăng cường" axit, tức là cho clorua hydro vào để bù lại lượng của nó mất đi vào việc hydroclo hóa.

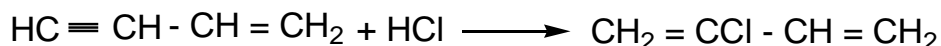
Sản phẩm thu được

Vinylclorua $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (khí không màu, ngưng tụ ở $-13,9^\circ\text{C}$) như đã gặp ở phần trước. Nó là 1 monome quan trọng, dùng nhiều để tổng hợp vật liệu polyme khác nhau. Khi polyme hóa có peroxit nó tạo ra polivinyl clorua (PVC).



Nó còn dùng làm sản phẩm trung gian để tổng hợp 1,1,2 - tricloetan, vinyliden clorua, metylcloroform.

Cloropren: $\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$ (chất lỏng, sôi ở $59,4^\circ\text{C}$) thu được trong công nghiệp bằng cách hydroclo hóa vinylaxetylen ở pha lỏng ở $40 - 60^\circ\text{C}$ có mặt Cu_2Cl_2 .

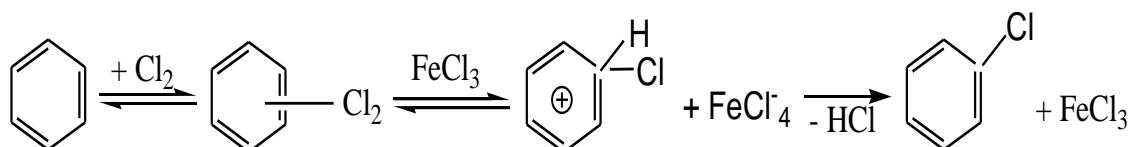


Clopren là monome chính để sản xuất cao su tổng hợp có tính chịu dầu cao.

d. Clo hóa vào nhân thơm

Phần trước đã xem xét phản ứng clo hóa gốc chuỗi vào hợp chất thơm (thay vào nhánh và cộng vào nối $\text{C}_{\text{thơm}}-\text{C}_{\text{thơm}}$), quá trình thay thế vào nhân xảy ra nhờ xúc tác của phản ứng ion hóa, khi đó thực tế đây là hướng duy nhất clo hóa hợp chất thơm.

Xúc tác clo hóa vào nhân thơm cũng như cộng clo và HCl với olefin là axit không proton, trong số chúng, chất có giá trị thực tế và rẻ nhất là FeCl_3 . Đối với mục đích này, người ta dùng cả sắt. Khi có mặt xúc tác, khác với quá trình clo hóa gốc chuỗi nhiệt độ cao, phản ứng có cơ chế ái điện tử và xảy ra qua sự tạo thành phức $\blacksquare/\text{à}\blacksquare$

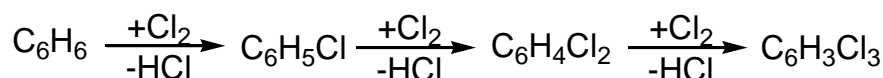


Cách giải thích khác là quá trình tạo thành sơ bộ phức $\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$, trong đó một trong những nguyên tử clo có độ ái điện tử cao. Tất cả cơ chế tuân theo một phương trình vận tốc duy nhất, từ thực nghiệm:

$$r = k [\text{FeCl}_3] [\text{ArH}] [\text{Cl}_2]$$

Theo phương trình trên, sự ảnh hưởng của nhóm thế đến nhân thơm sẽ khác nhau. Những nhóm đẩy điện tử (CH_3 - HO -) sẽ hoạt hóa nhân và hướng thế ở vị trí ortho và para, những nhóm hút điện tử ($-\text{NO}_2$) làm giảm hoạt tính của nhân và hướng quá trình thế nào vị trí meta là chủ yếu. Cuối cùng, những nguyên tử clo tiếp theo vị trí ortho và para. Quá trình clo hóa rất nhạy với ảnh hưởng của nhóm thế. Ví dụ toluen được clo hóa nhanh hơn nhiều lần so với benzen, còn phenol tham gia phản ứng thậm chí khi không có xúc tác.

Tương tự những phản ứng clo hóa thế khác, quá trình xảy ra theo loại chuyển hóa liên tiếp – song song với sự thay thế dần những nguyên tử H_2 , cho đến khi nhận được sản phẩm clo hóa mong muốn.



Trong hệ thống các phản ứng này, vì ảnh hưởng làm giảm hoạt tính của clo, mỗi giai đoạn tiếp theo xảy ra chậm hơn giai đoạn trước, và sự khác biệt về vận tốc của chúng lớn hơn khi clo hóa parafin (ví dụ, clobenzen bị clo hóa chậm hơn benzen 8 lần). Độ chọn lọc của quá trình được điều chỉnh cũng như trong những phản ứng thế clo khác, chỉ thay tỉ lệ clo và hợp chất thơm.

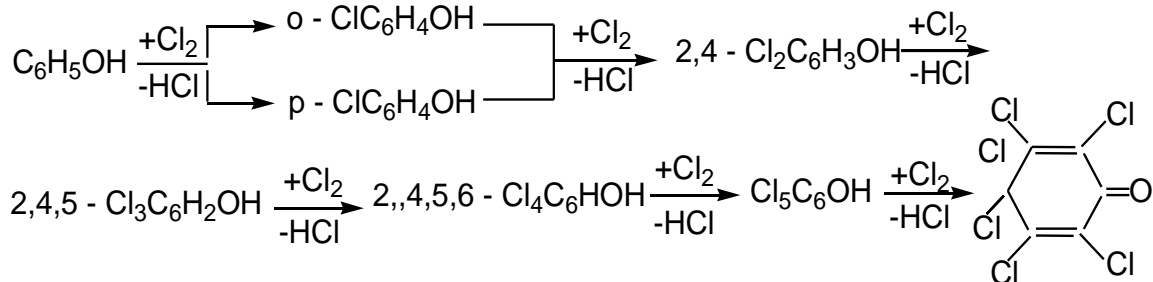
Sản phẩm thu được

Clobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (chất lỏng, sôi ở 132°C) thu được bằng cách clo hóa benzen với sự tạo thành sản phẩm phụ diclobenzen. Sử dụng như dung môi và bán sản phẩm để tổng hợp một số nitro-clobenzen, clo-anylin, nitrophenol (trước đây từ clobenzen người ta thu được phenol và thuốc trừ sâu DDT). Diclobenzen $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ tạo thành khi sản xuất clobenzen, đó là hỗn hợp đồng phân 40% ortho, 55% para, 5% meta. Tinh chế hóa nó, tách được *p*-diclobenzen kỹ thuật, dùng làm dung môi lại từ tinh thể hóa là *o*-diclobenzen kỹ thuật, dùng làm dung môi hexaclobenzen C_6Cl_6 (t° nóng chảy -231°C) thu được bằng cách clo hóa bất kỳ clorua benzen nào. Nó là thuốc diệt nấm và bán sản phẩm để sản xuất penta-clophenol và phenolat tương ứng.

Clonaphtalen: chủ yếu là monoclonaphtalen $C_{10}H_7Cl$ và hỗn hợp tri-, tetraclonaphtalen, thu được bằng cách clo hóa naphtalen và dùng để sản xuất chất lỏng nhóm etyl và chất thay thế sáp (mang tên chalo – sáp).

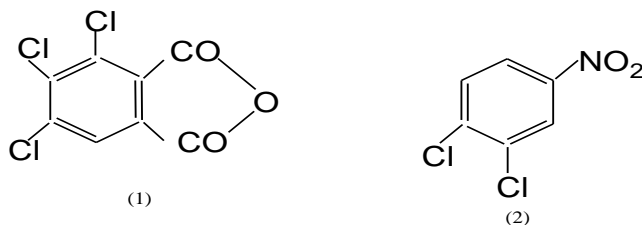
Sovol là biphenyl – clo hóa với 4 – 5 nguyên tử clo trong phân tử. Thu nó bằng cách clo hóa biphenyl và dùng nó như chất nhựa hóa của polime, là mỡ bôi trơn và mỡ cách điện, cũng như bảo quản gỗ.

Khi clo hóa phenol, những clophenol sau liên tục được tạo thành:



Chất cuối cùng, khi thủy phân cho tetra-clobenzoquinon (clo palnyl), nó thu được bằng cách clo hóa tri-clophenol trong môi trường H_2SO_4 và được dùng trong tổng hợp polyme. Pentaclophenol thu được bằng cách clo hóa triclophenol hoặc bằng thủy phân kiềm hexeaclobenzen và người ta dùng nó như thuốc sát trùng công nghiệp, đặc điểm để bảo vệ gỗ. Cùng mục đích này, cũng như thuốc diệt cỏ, người ta dùng penta-clophenolat natri C_6Cl_5-ONa . 2,4-diclophenol và 2,4,5-triclophenol thu được bằng cách clo hóa phenol. Cùng là bán sản phẩm để tổng hợp thuốc diệt cỏ chính, sản phẩm ngưng tụ của chúng với muối của axit monocloaxetic (chế phẩm 2,4-D và 2,4,5-T) chúng có công thức chung là $ArOCH_2COONa$. Cùng công dụng này còn có 2-metyl-4clophenol thu được bằng cách clo hóa o-crezol.

Trong số những sản phẩm clo hóa hydrocacbon thơm chúng ta nhớ lại anhiđrit tetraclo-ftalic (1) và 3,4-diclonitrobenzen(2).



Anhiđric tetracloftatic thu được từ anhiđric ftalic và được dùng để thu vật liệu polyime không chảy, 3,4-diclonitrobenzen được tổng hợp bằng clo hóa. p-clonitrobenzen, nó là sản phẩm để tổng hợp thuốc diệt cỏ propanit và diuron.

Công nghệ của quá trình

Những phản ứng đã xem ở trên được thực hiện trong pha lỏng, khi clo sủi bọt qua chất phản ứng ban đầu, trong đó sản phẩm ban đầu được tích lũy dần dần. Theo công nghệ, quá trình này kết hợp một số đặc điểm của việc clo hóa gốc - chuỗi trong pha lỏng và clo hóa ion – xúc tác olefin. Nó tương tự quá trình clo hóa gốc - chuỗi ở đặc trưng nối tiếp của các phản ứng, sự bố trí hệ thống phản ứng và các giai đoạn xử lý khí thoát ra còn giống clo hóa ion – xúc tác olefin là sử dụng khí clo điện ly, xúc tác ở dạng các thanh thép kép (hay gậy) hoặc là FeCl_3 và ở trình tự các giai đoạn xử lý hỗn hợp phản ứng lỏng.

Việc chuẩn bị nguyên liệu bao gồm: sấy khí clo bởi axit sunfuric và sấy tác nhân hữu cơ bằng phương pháp đồng sôi hay các phương pháp khác.

Quá trình clo hóa được tiến hành gián đoạn hay liên tục, trong đó phương pháp dùng giải lượng lớn nhiệt tỏa ra là rất quan trọng đối với cả 2 trường hợp. Trước đây cho rằng, quá trình clo hóa benzen có khả năng thực hiện ở nhiệt độ thấp và giải nhiệt nhờ quá trình làm nguội hỗn hợp phản ứng bằng nước mà không ảnh hưởng đến năng suất thiết bị. Bây giờ, người ta đã tìm ra được nhiệt độ không gây ảnh hưởng lên thành phần sản phẩm và quá trình được tiến hành ở $70 - 100^\circ\text{C}$, khi giải nhiệt bằng phương pháp có hiệu quả hơn là dùng nó để đun sôi benzen dư từ phần ngưng tụ hồi lưu. Phương pháp như trên cũng sử dụng cho quá trình clo hóa các chất dễ sôi hơn, khi đó quá trình xảy ra trong dung dịch của dung môi dễ bay hơi (ví dụ trong dung dịch 1,2-dicloetan). Trong các trường hợp này, sự bố trí của hệ thống phản ứng tương tự như hình 4.1c, trong đó để hạn chế các phản ứng phụ của quá trình clo hóa sâu hơn thì cần phân đoạn một cách hợp lý tháp bởi các mâm. Quá trình clo hóa một vài chất có nhiệt độ sôi cao, (phenol, naphtalen) tất nhiên sẽ được tiến hành cả ở hỗn hợp lỏng cũng như trong dịch nóng chảy của các chất không dùng dung môi. Lúc đó, nhiệt được giải nhờ các cơ cấu làm lạnh đặt ở trong hay ngoài (tương tự như hình 4.1a và b). Khi đưa vào các nguyên tử clo gây ra sự giảm tốc độ phản ứng và làm tăng nhiệt độ nóng chảy hỗn hợp, cần phải tăng từ từ nhiệt độ phản ứng từ $150 \div 180^\circ\text{C}$.

Việc xử lý các khí thoát ra bao gồm thu hồi các chất hữu cơ chứa clo dễ bay hơi (bằng phương pháp làm lạnh hay hấp thụ) và dùng HCl để điều chế axit clohydric đậm đặc. Quá trình bố trí hệ thống này tương tự như hình 4.3.

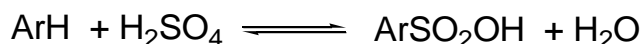
2. Quá trình sunfo hóa

2.1. Hóa học và cơ sở lý thuyết

Để tiến hành sunfo hóa các hợp chất thơm, người ta sử dụng chủ yếu là

axit sunfuric, oleum và SO_3 .

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

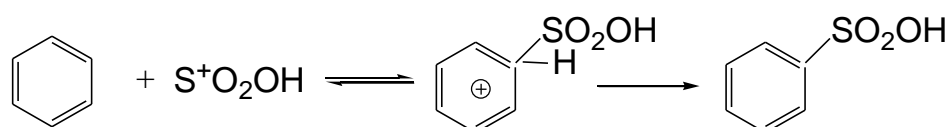
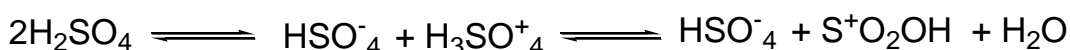


Xảy ra với sự tỏa nhiệt mạnh (một phần nhiệt này do nước sinh ra làm loãng axit sunfuric). Do vậy, hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc nhiều vào nồng độ ban đầu của axit và có giá trị khoảng 146 KJ/mol. Cân bằng thường dịch chuyển về phía bên phải ở điều kiện thường, nhưng nếu tăng nhiệt độ và đồng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

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

$$r = k [\text{ArH}] / [\text{H}_2\text{O}]^2$$

Người ta cho rằng, tác nhân tấn công trực tiếp vào nhân thơm là SO_2^+OH



Sự tạo thành các sản phẩm phụ trong quá trình sunfo hóa rất ít, phụ thuộc chủ yếu vào khả năng oxy hóa của axit sunfuric.

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

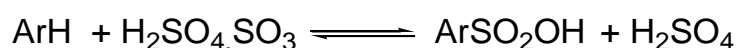
Do tính thuận nghịch của quá trình và độ giảm hoạt tính mạnh của axit bị làm loãng bởi nước sinh ra, phản ứng sunfo hóa thường kết thúc ở nồng độ nhất định của axit. Hiện tượng này được đặc trưng bằng giá trị α của phản ứng. Giá trị α được tính bằng nồng độ của SO_3 trong axit đã tác dụng cho đến khi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

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

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

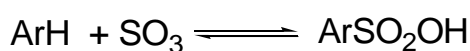
Quá trình sunfo hóa bằng axit sunfuric thường phải tiến hành ở nhiệt độ cao (80 - 100°C), do axit này có khả năng sunfo hóa không cao. Hỗn hợp phản ứng bao gồm hai pha, và phản ứng diễn ra trong pha axit, yếu tố khuấy trộn không gây ảnh hưởng lớn như các phản ứng khác.

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

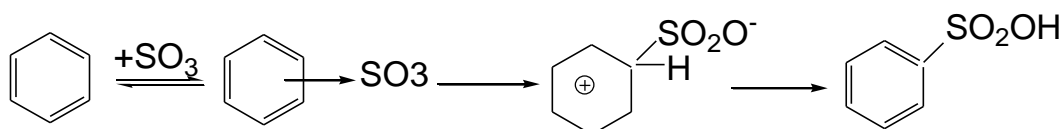


Phản ứng này là không thuận nghịch và tỏa nhiệt mạnh, hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào nồng độ của oleum và có giá trị 180 KJ/mol đối với oleum 20%. Giai đoạn tiếp theo là sự tham gia của axit sunfuric.

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

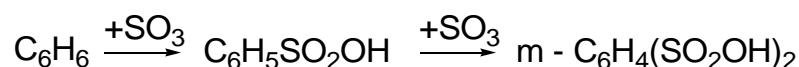


Đây cũng là phản ứng không thuận nghịch và một trong những phản ứng tỏa nhiệt mạnh nhất trong tổng hợp hữu cơ ($\Delta H_{298}^0 = -217$ KJ/mol). Cơ chế giai đoạn đầu của quá trình sunfo hóa các hydrocacbon thơm vào hydrocacbon qua các phức π và π -rung gian:



Phản ứng có bậc nhất theo ArH và SO_3 và xảy ra gần như tức thời. Do đó trong quá trình dị thể, vận tốc phụ thuộc vào các yếu tố khuếch tán và vào mức độ khuấy trộn, giải nhiệt.

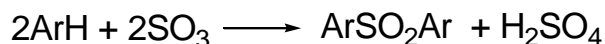
Khác với quá trình sunfo hóa bằng axit sunfuric và oleum, với tác nhân SO_3 gây ra một số lớn các phản ứng phụ. Khả năng hoạt động hóa học của các hợp chất này thường dẫn đến việc tạo thành nhóm sunfo thứ hai trong vòng thơm theo sơ đồ của các quá trình nối tiếp sau:



Điều này được sử dụng trong tổng hợp *m*-benzen disunfonic axit (từ đây sẽ điều chế được rezocxin). Ở đó, giai đoạn đầu thực hiện với H_2SO_4 , còn giai

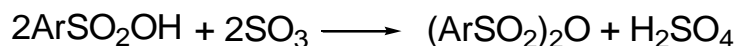
đoạn sau dưới tác dụng của oleum.

Khi sunfo hóa bằng oleum và SO_3 sẽ sinh ra một lượng sunfon:



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

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



Lượng anhydrit tăng khi SO_3 dư nhiều.

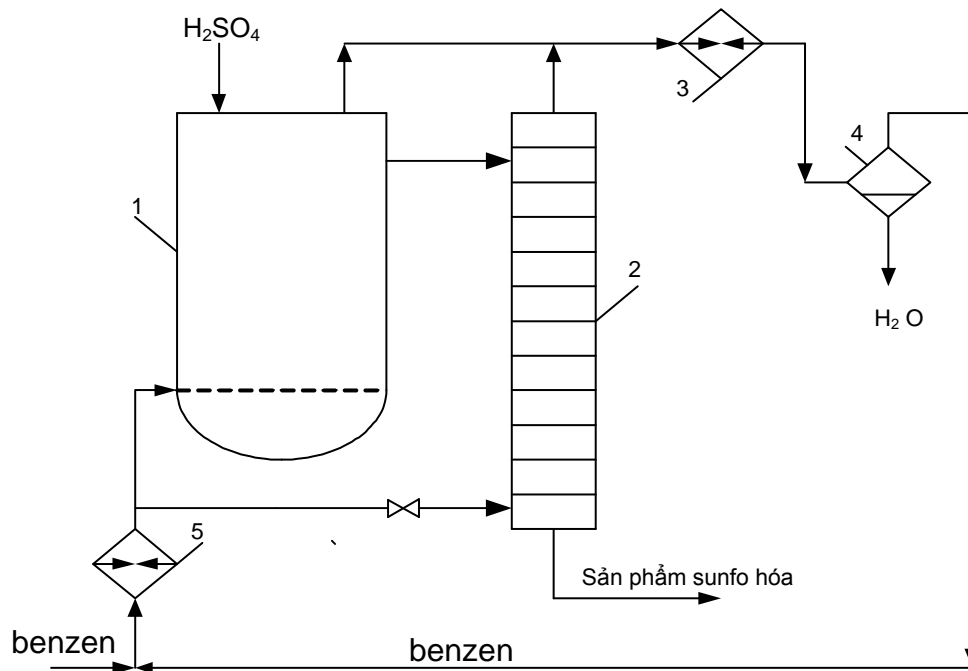
Các phản ứng phụ trên đây, cũng như các quá trình oxy hóa và phân hủy các nhóm ankyl dưới tác dụng của SO_3 , sẽ được hạn chế nếu chọn được tỉ lệ các cấu tử ban đầu tham gia phản ứng hợp lý, phương pháp khuấy trộn thích hợp và đặc biệt là chế độ nhiệt độ tối ưu (trong các phản ứng sunfo hóa bằng oleum và SO_3 nhiệt độ có thể thay đổi từ -10^0 đến $40 - 60^0\text{C}$).

2.2. Công nghệ quá trình

Một trong những vấn đề quan trọng cần giải quyết khi sunfo hóa các hợp chất thơm, là sử dụng triệt để các tác nhân sunfo hóa và chuyển lượng dư của nó về dạng axit loãng hoặc dạng muối. Sự có mặt của axit loãng hay muối vô cơ đòi hỏi thêm một công đoạn tách sản phẩm chính và làm phức tạp thêm qui trình công nghệ.

Khi sunfo hóa bằng axit sunfuric thì vấn đề trên được giải quyết khá đơn giản đối với các hợp chất hydrocacbon thơm dễ bay hơi. Khi đó, nước sinh ra trong phản ứng có thể chưng tách dưới dạng hỗn hợp đẳng phí cùng với hydrocacbon chưa chuyển hóa. Phương pháp này còn có tên gọi sunfo hóa "trong hơi nước", đặc biệt được áp dụng rộng rãi để sunfo hóa benzen và toluen. Nó cũng có thể ứng dụng để sunfo hóa các hợp chất có nhiệt độ sôi cao, nhưng cần phải thêm một tác nhân thứ ba tạo hỗn hợp đẳng phí với nước. Đôi khi, có thể không cần tác nhân thứ ba tạo hỗn hợp đẳng phí, thì phải tiến hành ở nhiệt độ cao hoặc trong chân không.

Sunfo hóa bằng axit sunfuric "trong hơi nước", thông thường được tiến hành ở nhiệt độ cao ($160 - 180^0\text{C}$) và phải tách nước triệt để. Quá trình này có thể được thực hiện theo phương pháp sunfo hóa liên tục benzen được biểu diễn trên hình 4.7.



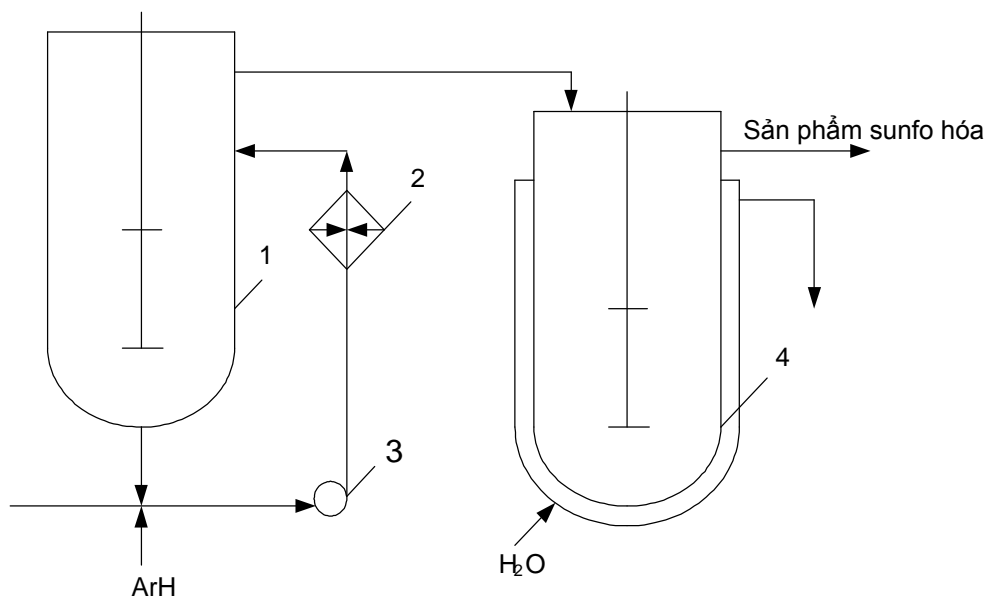
Hình 4.7. Sơ đồ sunfo hóa benzen “trong hơi nước”

1, 2 – Thiết bị phản ứng; 3 – Sinh hàn; 4 – Thiết bị tách; 5 – Thiết bị gia nhiệt

Benzen mới và benzen thu hồi được cho bay hơi và đun nóng trong thiết bị (5), sau đó sục vào thiết bị phản ứng (1). Axit sunfuric (dưới dạng đậm đặc 90 – 93%) được đưa liên tục vào thiết bị phản ứng này. Chất lỏng từ thiết bị phản ứng (1) chảy vào thiết bị phản ứng (2). Ở dưới thiết bị này, người ta cũng cho hơi benzen vào và chuyển động ngược chiều với chất lỏng.

Phản ứng sunfo hóa xảy ra trong các mâm của thiết bị (2). Thành phần hỗn hợp sunfo hóa thay đổi từ trên xuống dưới theo hướng ngày càng chứa nhiều benzen sunfonic axit. Benzen từ thiết bị (1) và (2) cùng với hơi nước đưa đi xử lý tiếp tục. Hơi benzen từ thiết bị (1) và (2) cùng với hơi nước được ngưng tụ trong sinh hàn (3), sau đó được tách trong thiết bị (4) thành hai lớp: benzen và nước. Benzen sau khi được trung hòa sơ bộ sẽ đưa trở lại phản ứng.

Một phương pháp khác sử dụng SO_3 triệt để hơn là dùng oleum để sunfo hóa các hợp chất thơm. Oleum có hàm lượng SO_3 ban đầu cao hơn và các tính toán cho thấy, sự tiêu hao của nó trên một đơn vị sản phẩm thấp hơn so với khi sử dụng axit sunfuric.



Hình 4.8. sơ đồ sunfo hóa hydrocacbon thơm với oleum

1, 4 – Thiết bị phản ứng; 2 – Sinh hàn; 3 – Bơm.

Quá trình sunfo hóa bằng oleum thông thường được tiến hành theo phương pháp gián đoạn, bằng cách cho từ từ hydrocacbon thơm vào oleum, cộng với khuấy trộn và làm lạnh. Quá trình sunfo hóa bằng oleum theo phương pháp liên tục, để tổng hợp chất hoạt động bề mặt (hình 4.8) được thực hiện trong một chùm thiết bị phản ứng (từ 3 – 4 thiết bị). Trong thiết bị phản ứng đầu tiên có hệ thống vỏ áo làm lạnh gắn với sinh hàn (2), người thực hiện giai đoạn đầu của quá trình (là giai đoạn phát nhiệt mạnh nhất), trong đó SO_3 gần như được sử dụng hết. Oleum và hỗn hợp phản ứng đã làm lạnh được trộn trên hệ thống bơm (3). Các thiết bị phản ứng còn lại, sẽ tiếp tục thực hiện những giai đoạn tiếp theo, trong đó nhiệt độ được nâng lên từ từ tại thiết bị kế tiếp, nhằm sử dụng triệt để axit sunfuric.

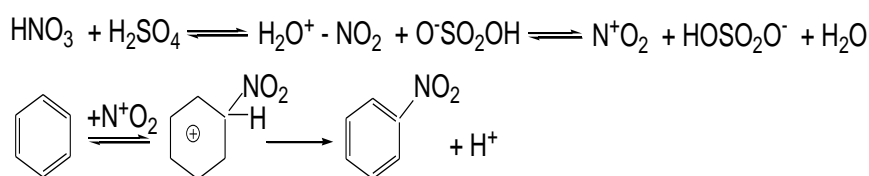
Hiệu quả kinh tế của từng phương pháp chủ yếu phụ thuộc vào mức độ sử dụng SO_3 . Có hai phương án sunfo hóa các hợp chất thơm bằng SO_3 . Phương án đầu tiên áp dụng đối với các chất ít bay hơi, sẽ sunfo hóa bằng hơi SO_3 có làm loãng bằng không khí. Công nghệ của phương pháp này tương tự như sunfo hóa rượu, olefin. Phương án thứ hai là tiến hành phản ứng trong dioxyt lưu huỳnh lỏng, chất này sẽ hòa tan SO_3 và hydrocacbon. Ở nhiệt độ sôi của dioxyt lưu huỳnh là -10°C , quá trình xảy ra ở những điều kiện êm dịu, nhiệt của phản ứng được giải phóng do quá trình bốc hơi của SO_3 . Điều này cho phép tránh hiện tượng nhiệt cục bộ và giảm bớt các quá trình phụ. Công nghệ của phương án này tương tự như khi sunfat hóa rượu bằng closunfuric axit.

3. Nitro hóa

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

a. Nitro hóa các hợp chất thơm

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



Ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng phản ứng của vòng thơm, cũng như sự định hướng vị trí của nhóm NO_2 cũng tuân theo các quy luật chung của phản ứng thế ái điện tử trong vòng thơm. Do ảnh hưởng của nhóm NO_2 trong nhân thơm rất lớn, nên vận tốc của các giai đoạn nitro hóa tiếp theo giảm đi rõ rệt so với giai đoạn trước $[(k_n/k_{n-1}) \ll 1]$. Vì vậy phản ứng có thể được thực hiện với hiệu suất rất cao đối với các sản phẩm có mức độ thế khác nhau (mono, di hoặc trinitro) nếu chọn điều kiện nhiệt độ và tác nhân nitro hóa hợp lý. Ví dụ, khi nitro hóa toluen, đầu tiên ở điều kiện mềm ($40^\circ C$) sẽ tạo thành mononitrotoluen (hỗn hợp 58 – 59% đồng phân orto, 4-5% meta và 36-39% para). Các đồng phân này ở điều kiện nhiệt độ cao ($70 - 80^\circ C$) sẽ cho các dinitrotoluen (hỗn hợp đồng phân 2,4 và 2,6), cuối cùng là trinitrotoluen.

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

$$NF = C_{H_2SO_4} \cdot 140 / (140 - C_{HNO_3})$$

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

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

Trong đó 18 và 63 là khối lượng phân tử của nước và HNO₃.

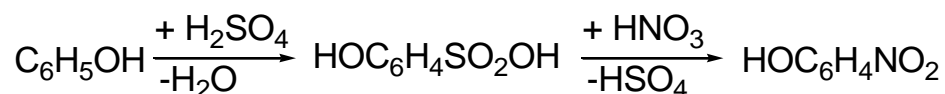
Như vậy, giá trị NF chính là nồng độ của H₂SO₄ sau phản ứng, với điều kiện đã tiêu hao hết HNO₃. Đối với mỗi loại hợp chất thơm, đều có giá trị NF tới hạn. Giá trị này sẽ càng cao nếu khả năng phản ứng của hợp chất đó càng thấp. Trong thực tế, thường người ta sử dụng một lượng ít HNO₃ dư nhằm tăng mức độ nitro hóa và tăng độ chuyển hóa của hydrocacbon. Tất nhiên, khi đó mức độ tiêu hao của HNO₃ sẽ nhỏ hơn 100%. Ví dụ, trong trường hợp nitro hóa toluen, giá trị NF ở giai đoạn đầu phải là 70, giai đoạn thứ hai là 82, còn ở các giai đoạn tương ứng là 96; 90; và 50 – 60%. Tương ứng như vậy, benzen cũng bị nitro hóa thành nitrobenzen (NF = 70; 65 – 70⁰C). Sau đó là *m*-dinitrobenzen (NF = 88; 80 – 90⁰C).

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

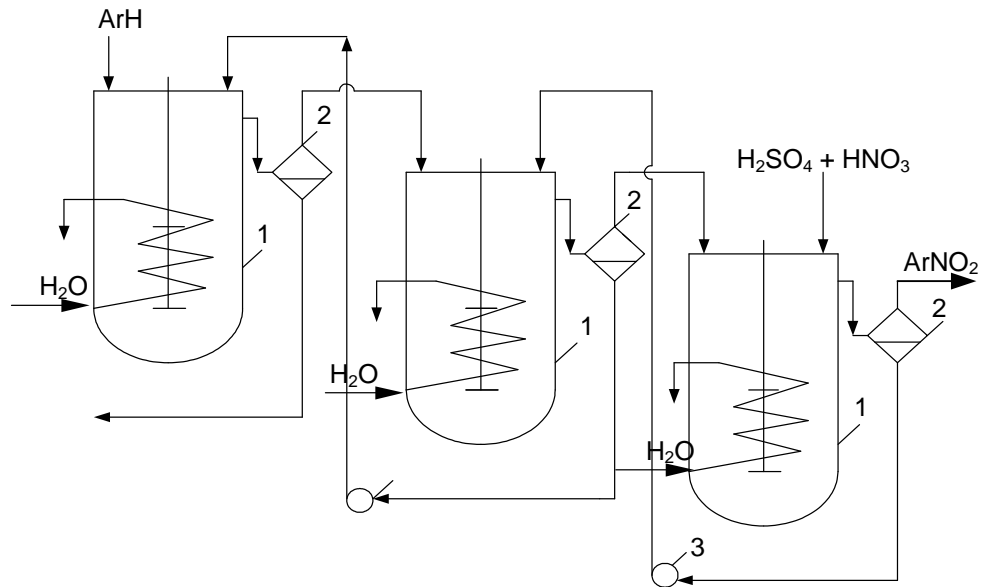
Khi nitro hóa hydrocacbon và các dẫn suất clo, hỗn hợp phản ứng bao gồm hai chất lỏng không trộn lẫn với nhau. Để tránh hiện tượng nhiệt cục bộ và các phản ứng phụ oxy hóa, cần phải khuấy trộn và làm lạnh tốt. Quá trình thường được tiến hành trong hệ thống các thiết bị phản ứng nối tiếp có gắn hệ thống khuấy. Sau mỗi thiết bị phản ứng là thiết bị tách để phân tách pha hydrocacbon khỏi hỗn hợp nitro hóa. Hỗn hợp nitro hóa mới (hoặc hydrocacbon), được đưa vào thiết bị phản ứng cuối cùng. Tại đây, ở điều kiện nhiệt độ cao sẽ sử dụng được toàn bộ hỗn hợp nitro hóa. Lượng axit còn lại, sau thiết bị cuối này sẽ đưa trở lại các thiết bị phản ứng trước nó (hình 4.9).

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

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



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



Hình 4.9. Hệ thống thiết bị phản ứng nitro hóa các hợp chất thơm.
1 - Thiết bị phản ứng nitro hóa; 2 - Thiết bị lọc; 3 - Bơm.

4. Thực hành

4.1. Tổng hợp etylbromua

4.1.1. Hóa chất, dụng cụ

- Etanol 96%
- KBr tinh khiết
- H₂SO₄ đậm đặc
- Bình cầu đáy tròn 250ml
- 01 Cột cất Vigreux
- 0.1 Sinh hàn thẳng
- 01 Erlen 250ml
- 01 Co cổ 24/26
- 01 Nhiệt kế 100⁰C
- 01 Phễu chiết

4.1.2. Các chỉ dẫn an toàn:

- Lấy axit sunfuric trong tủ hút và theo đúng chỉ dẫn về cách lấy và xử lý cho hóa chất.
- Erlen thu hồi sản phẩm chưng cất phải được làm lạnh tốt.
- Tốc độ chưng cất phải đúng theo hướng dẫn thí nghiệm.

4.1.3. Các công việc chuẩn bị

- Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.
- Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng kết quả thí nghiệm.

4.1.4. Qui trình

- Cho vào bình cầu đáy tròn dung tích 250ml, 28ml etanol và 20ml nước. Làm lạnh, vừa lắc vừa thêm dần từ từ 33ml H₂SO₄ đậm đặc, sau đó cho tiếp 30g KBr.
- Đầu cuối của co cổ phải nhúng vào bình erlen đựng nước đá. Đun hỗn hợp phản ứng và cất thu lấy etylbromua với tốc độ 2 – 3 giọt/giây.
- Cho sản phẩm thô vào phễu chiết và lắc thận trọng với H₂SO₄ đậm đặc lạnh (bằng 1/5 thể tích của sản phẩm), để loại ete là sản phẩm phụ tạo thành trong quá trình phản ứng. Sau đó rửa với nước, trung hòa với dung dịch NaHCO₃ 10%, rửa với nước, làm khan bằng CaCl₂ khan và chưng cất lấy sản phẩm qua cột Vicgơ và lấy phân đoạn có nhiệt độ sôi 35 – 40⁰C.

4.1.5. Kết quả

Ghi nhận dung tích etylbromua. Tính hiệu suất phản ứng.

4.1.6. Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế etylbromua bằng phản ứng halogen hóa ancol etylic.					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện
		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và đầy đủ
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu

		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Viết phương trình phản ứng, nhận xét sản phẩm và tính hiệu suất phản ứng
		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị đã nhận

4.2. Tổng hợp nitrobenzen

4.2.1. Hóa chất, dụng cụ

- Benzen
- HNO₃ 65%
- H₂SO₄ đậm đặc
- Na₂CO₃ 10%
- CaCl₂
- 01 Bình cầu 2 cổ
- 01 sinh hàn hồi lưu
- 01 nhiệt kế 100⁰C
- 01 nhiệt kế 300⁰C
- 01 bình cầu đáy bằng 100ml
- 01 phễu chiết 200ml
- 01 bình chưng cất 100ml
- 01 sinh hàn không khí

4.2.2. Các chỉ dẫn an toàn

- Benzen được lấy trong tủ hút
- Lấy axit HNO₃ 65%, H₂SO₄ đậm đặc theo đúng hướng dẫn và cho vào thí nghiệm theo đúng thứ tự.
- Quá trình rửa nitrobenzen bằng phễu chiết được tiến hành trong tủ hút.

4.2.3. Các công việc chuẩn bị

Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.

Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng kết quả thí nghiệm.

4.2.4. Qui trình

- Cho 30ml HNO₃ vào bình cầu 2 cổ. Lắp hệ thống thí nghiệm. Vừa lắc vừa cho thêm chậm 37.5ml H₂SO₄ đậm đặc vào. Làm lạnh hỗn hợp axit đến 30⁰C. Sau đó cho từng lượng nhỏ benzen qua ống sinh hàn vào bình phản ứng. Lắc kĩ, giữ nhiệt độ hỗn hợp ở 60⁰C trong 1 giờ.

- Để nguội, đổ hỗn hợp vào phễu chiết, tách bỏ phần axit ở dưới. Rửa pha nitrobenzen bằng nước, rồi bằng dung dịch Na_2CO_3 10%, cuối cùng rửa bằng nước. (lúc này lớp nitrobenzen nằm dưới).
- Cho nitrobenzen vào bình cầu đáy bằng, cho vào một ít CaCl_2 khan, đun nhẹ tới khi trong hẳn.
- Gạn nitrobenzen vào bình chưng. Lắp sinh hàn không khí, chưng lấy sản phẩm ở $201 - 211^\circ\text{C}$.

4.2.5. Kết quả

Ghi nhận dung tích nitrobenzen thu được. Tính hiệu suất phản ứng.

4.2.6. Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế etylbromua bằng phản ứng halogen hóa ancol etylic.					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện
		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và đầy đủ
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu
		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Viết phương trình phản ứng, nhận xét sản phẩm và tính hiệu suất phản ứng

		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị đã nhận
--	--	-----------------------	--	--	---

5. Câu hỏi và bài tập

- 5.1. Kể tên các tác nhân sử dụng trong quá trình halogen hóa? Hãy viết các phương trình điều chế một số tác nhân cơ bản?
- 5.2. Trình bày một vài sản phẩm thu được của quá trình clo hóa chuỗi gốc và mô tả ứng dụng của chúng trong ngành công nghệ hóa học.
- 5.3. Trình bày đặc điểm công nghệ của quá trình clo hóa chuỗi gốc pha lỏng.
- 5.4. Mô tả cấu tạo và nêu nguyên tắc hoạt động của các thiết bị phản ứng clo hóa gốc chuỗi pha lỏng.
- 5.5. Nêu nguyên tắc hoạt động của các thiết bị phản ứng clo hóa gốc chuỗi pha khí.
- 5.6. Trình bày một vài sản phẩm thu được của quá trình clo hóa xúc tác ion, mô tả tổng quan ứng dụng của chúng trong ngành công nghệ hóa học.
- 5.7. Trình bày đặc điểm công nghệ của quá trình clo hóa xúc tác ion trong pha lỏng.
- 5.8. Trình bày đặc điểm của các tác nhân sử dụng trong quá trình sunfo hóa hydrocacbon thơm.
- 5.9. Nêu cơ chế phản ứng nitro hóa hydrocacbon thơm với xúc tác là axit sunfuric.

BÀI 5. CHẾ TẠO CHẤT TẨY RỬA

Mã bài: HDE5

Giới thiệu

Từ lâu, con người đã biết dùng một số dung dịch tẩy rửa tự tạo lấy, như dùng nước tro để ngâm tẩy dầu mỡ, dùng nước bồ kết để gội đầu và giặt tẩy. Ngày nay, do nhu cầu về chất tẩy rửa rất lớn, mà chất tẩy rửa như xà phòng lại được chế tạo từ xút và các loại dầu thực vật như dầu dừa, dầu mè... Các loại dầu này nên dùng làm thực phẩm cho con người. Do đó, phải tìm các chất tẩy rửa thay thế rẻ tiền hơn, tốt hơn.

Dựa trên cơ sở phân tích trên, người ta thấy rằng có thể dùng những chất hoặc hỗn hợp các chất có tính tẩy và tính hấp phụ để tẩy rửa. Do đó, họ đã dùng các chất hữu cơ có tính hấp phụ và chất tạo bọt, mang đi kiểm hóa thành muối kiềm. Khi phân tán trong nước nó vừa có tính tẩy, vừa có tính hấp phụ, đồng thời cho thêm chất phụ gia để hỗ trợ 2 tính chất trên. Các ankylsunfat, ankansunfonat và arensunfonat là những chất hoạt động bề mặt thông dụng, chúng được tổng hợp từ các quá trình sunfat hóa, sunfo hóa, sunfoclo hóa và sunfooxy hóa.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả các phương pháp chế tạo chất tẩy rửa và cơ chế tẩy rửa
- Chế tạo chất tẩy rửa từ nguyên liệu trong nước.
- Xác định hoạt tính tẩy rửa của sản phẩm đã điều chế trong phòng thí nghiệm.

Nội dung chính

1. Phân loại chất hoạt động bề mặt (HĐBM)

1.1. Chất hoạt động bề mặt nonionic (NI)

1.1.1. Đặc điểm chung

Có khả năng HĐBM không cao. Êm dịu với da, lấy dầu ít. Làm bền bọt, tạo nhũ tốt. Có khả năng phân giải sinh học

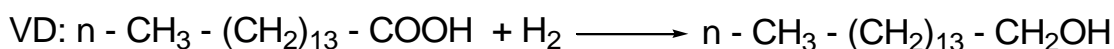
Ít chịu ảnh hưởng của nước cứng và pH của môi trường, tuy nhiên có khả năng tạo phức với một số ion kim loại nặng trong nước....

1.1.2. Phân loại và cách tổng hợp

Hiện nay được dùng phổ biến nhất là quá trình etoxy hóa từ rượu béo với oxyt etylen: Công thức chung: $R-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$.

Các rượu béo này có nguồn gốc thiên nhiên: dầu thực vật, mỡ động vật

thông qua phản ứng H₂ hóa từ axit béo tương ứng:



Hoặc từ rượu tổng hợp: bằng cách cho olefin-1 phản ứng với H₂SO₄, rồi thủy phân (thu được rượu bậc 2). Trong thương mại, loại này có tên gọi: tecitol 15-s-7, union caride 15-s-9...

Copolimer: Công thức chung: HO-(OE)_n-(OP)_m-(OE)_n-H.

Hoặc: HO-(OP)_n-(OE)_m-(EP)_n-H.

Tỷ số PO/OE có thể thay đổi: 4 - 1 hoặc 9 - 1. Trọng lượng phân tử thấp nhất: 2000đvC, thông dụng nhất hiện nay là loại n = 2 và m = 30, chúng tạo bọt kém nên dùng phổ biến trong các sản phẩm tẩy rửa chuyên dùng cho máy: máy rửa chén, máy giặt, không gây hại cho môi trường, độc tính yếu. Tuy nhiên dùng lượng không lớn vì khả năng phân hủy sinh học chậm.

Các oxyt amin, ankyl amin, rượu amit, polyglycerol ete, polyglucosit (APG)...

Nhóm này có tính chất nổi trội là rất ổn định với chất tẩy có clo, nước javel, chất oxy hóa... thường dùng làm tác nhân nền, tăng tính ổn định bọt, làm sệt, tạo ánh sáng xà cừ cho sản phẩm... đặc biệt dễ bị phân hủy sinh học, đó là oxit amin, ankyl amin, ankylmonoetanolamit, polyglycerol ete, ankyl polyglucosit (APG), sunfonat Betain, ankylaminopropylsunfo betain, betain etoxy hóa.

1.2. Chất HDBM anionic

1.2.1. Đặc điểm chung

Có khả năng HDBM mạnh nhất so với các loại khác. Làm tác động tẩy rửa chính trong khi phối liệu. Khả năng lấy dầu cao. Tạo bọt to nhưng kém bền... Bị thụ động hóa (mất khả năng tẩy rửa trong nước cứng, cứng tạm thời, các ion kim loại nặng (Fe³⁺, Cu²⁺...))

1.2.2. Phân loại và tổng hợp

Chất HDBM anionic rất đa dạng và từ rất lâu con người đã biết sử dụng trong công việc giặt giũ.

Chia làm hai loại chính:

Có nguồn gốc thiên nhiên:

Đó chính là sản phẩm từ phản ứng xà phòng hóa của các este axit béo với glycerin (dầu cọ, dầu dừa, dầu nành, dầu lạc, dầu cao su... mỡ heo, mỡ cừu, mỡ bò, mỡ hải cẩu, mỡ cá voi...)

Có nguồn gốc từ dầu mỡ:

Thông qua phản ứng ankyl hóa, sunfo hóa các dẫn xuất ankyl, aryl,

anlylbenzen sunfonic.

Parafin sunfonate (SAS): hiện nay các SAS chưa được sử dụng cho bột giặt vì giá thành còn cao. Do có khả năng phân hủy sinh học tốt nên rất được khuyến khích sử dụng.

PAS: là chất HĐBM dạng este do phản ứng giữa rượu béo và oleum SO_3 .

1.3. Chất HĐBM cationic

Đặc điểm chung

Có khả năng HĐBM không cao.

Là chất HĐBM có nhóm ái nước là ion dương: thông thường là các dẫn xuất của muối amin bậc bốn của clo. Êm dịu với da, tẩy dầu ít, không dùng với mục đích tạo bọt. Làm bền bọt, tạo nhũ tốt... Có khả năng phân giải sinh học kém, hiện nay người ta dùng clorua ditylamin amoni bậc bốn vì khả năng phân giải sinh học tốt hơn. Tương lai trên thị trường, sẽ có các cationic dạng nhóm chức este để phân giải sinh học hơn cho môi trường, và giảm khả năng gây dị ứng khi sử dụng. Chủ yếu làm triệt tiêu tĩnh điện cho tóc, vải sợi... nên lượng dùng rất ít.

1.4. Chất HĐBM lưỡng tính

1.4.1. Đặc điểm chung

Có khả năng HĐBM không cao

Là chất HĐBM có các nhóm lưỡng cực vừa tích điện âm vừa tích điện dương (amin, este). Ở pH thấp chúng là chất HĐBM cationic và là anionic ở pH cao. Có khả năng phân hủy sinh học. Lượng dùng khoảng 0,2% -1% trong các sản phẩm tẩy rửa.

1.4.2. Phân loại và cách tổng hợp

Trong nhóm các chất HĐBM lưỡng tính, hiện nay các dẫn xuất từ betain được sử dụng rộng rãi nhất. Chúng gồm các nhóm chính sau: Ankylamino propyl betain,

Khi R là gốc lauryl thì có tính tẩy rửa rất tốt, khả năng tạo bọt mạnh, không làm khô da, dịu cho da... hiện nay trên thị trường thường thấy phối trong: dầu gội, sữa tắm, nước rửa chén... với tên gọi: cocoamino propyl betain (CAPB).

1.5. Dung dịch cao phân tử (CPT)

a. Khái niệm

Dung dịch cao phân tử là hệ keo ưa lỏng. Khá bền về nhiệt độ, là hệ keo thuận nghịch. Do kích thước lớn nên có những tính chất đặc thù mà các

dung dịch khác không có. Dung dịch cao phân tử được hình thành do quá trình hòa tan vào trong dung môi có ϵ thích hợp.

b. Đặc điểm cấu trúc cơ bản chất cao phân tử:

$$M(\text{tb}) = 10^4 - 10^6 \text{ đvc.}$$

Có cấu dạng khác nhau: thẳng, nhánh, lưới không gian. Đa phần CPT tồn tại 2 liên kết: liên kết hóa học (vài trăm Kcal/mol) và liên kết giữa các CPT (vài Kcal/mol). Tính dẻo là do quá trình quay liên kết C-C...

Độ phân cực CPT tăng \rightarrow chu kỳ phục hồi tăng...

Số cầu nối ngoại phân tử tăng: giảm tính đàn hồi, mất khả năng biến dạng...

Số nhóm có cực tăng: độ nhớt tăng, tính dẻo và tính chảy giảm...

Vì vậy cần phải có hiểu biết nhất định về dung dịch CPT để phục vụ tốt khi phối liệu các sản phẩm từ CPT.

2. Nguyên liệu sản xuất các chất tẩy rửa

2.1. Axit đodexy benzen sunforic

2.1.1. Tính chất lý học

Đodexy benzen sunfo axit, viết tắt là DBSA, có công thức phân tử là: $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$

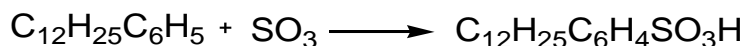
Là chất lỏng màu đen nâu nên gọi là kem đen. Có độ nhớt cao, có phân tử lượng $M = 326 \text{ đvc}$, tỷ trọng $d = 1,05$. Ở nhiệt độ thường có hơi SO_3 bay ra nên có mùi hắc và gây độc hại cho cơ quan hô hấp.

Khi gặp nước có hiện tượng vón cục lại và rất khó tan, tan ít khi khuấy mạnh.

Khi rơi vào da làm khô da, để lâu làm bỏng nhẹ. Trên thị trường bán DBSA có hàm lượng 96% đến 98% còn từ 1 đến 2% là H_2SO_4 , từ 1 đến 2% là chất chưa bị sunfo hóa.

Điều chế

Trong công nghiệp, người ta điều chế DBSA bằng cách sunfo hóa đodexy benzen.



Trong quá trình sản xuất, người ta sục SO_3 từ dưới tháp đi lên. Còn đodexy benzen thì tưới từ trên xuống. Để tăng diện tích tiếp xúc, nên dùng đệm xốp ở trong tháp, việc này làm tăng hiệu suất tạo DBSA.

Trong quá trình sunfo hóa, còn một lượng SO_3 hòa tan vào DBSA, do đó DBSA còn một lượng SO_3 mang theo trong sản phẩm và cũng còn một phần các chất chưa bị sunfo hóa.

2.1.2. Ứng dụng

DBSA được sử dụng làm chất tạo bọt trong công nghiệp sản xuất các chất tẩy rửa, DBSA được dùng sản xuất DBSNa là chất tẩy rửa chính. Ngoài ra, DBSA còn được dùng trong công nghệ tuyển khoáng.

2.1.3. Bảo quản

DBSA được nhập từ nước ngoài chứa trong thùng kín. Để ở nơi khô ráo và mát. Kho chứa DBSA không được gần lửa, phải đảm bảo quy tắc phòng chống cháy vì DBSA dễ cháy. Khi dùng xong phải đậy kín vì nó có hơi độc SO_3 bay ra. Kho chứa và nơi sản xuất phải thoáng.

Khi sử dụng tránh để DBSA bám vào da, vào mắt, cần có khẩu trang, găng tay cao su, kính bảo hộ, giày, mũ...

Không để DBSA đổ ra nền vì nó độc và rất trơn sẽ bị té ngã. Khi đã bị đổ cần thu gom vào bồn thu hồi và phải làm sạch nền, bằng thấm mùn cưa quét dọn đi.

Không để các hóa chất khác lẫn vào kho DBSA. Khi bị DBSA bám vào da cần rửa ngay bằng nước vòi chảy rồi rửa bằng xà phòng cho sạch.

2.2. Natri hydroxit - NaOH

2.2.1. Tính chất lý học

Natri hydroxit là chất rắn, tinh thể có màu trắng có tỷ trọng $d = 2,13$, phân tử lượng $M=40$ đvC. Trong không khí rất dễ hút ẩm chảy rữa. Tan nhiều trong nước, ở 20°C tan 109 gam/100g H_2O và ở 100°C 347 gam/100g H_2O . Nóng chảy ở 318°C và sôi ở 1388°C .

Dung dịch xút có tính ăn da nên còn gọi là xút ăn da. Bị xút bám vào da để lâu gây bỏng nặng, do đó ta phải rửa ngay bằng dòng nước chảy, rồi rửa bằng xà phòng cho kỹ, nhiều lần.

2.2.2. Điều chế

Trong công nghiệp, người ta điều chế xút bằng nhiều phương pháp. Nhưng hiện nay phương pháp điện phân dung dịch muối ăn được dùng nhiều nhất.

Nguyên tắc của phương pháp này là dùng dòng điện một chiều điện phân dung dịch muối ăn, giữa hai điện cực có màng ngăn. Ở trong dung dịch phân tách ra các ion.

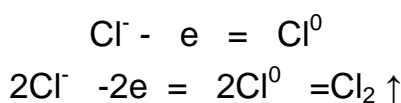


Và nước cũng phân táchít



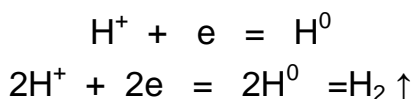
Tại cực dương:

ion Cl^- và ion OH^- tới, nhưng chỉ có ion Cl^- phóng điện (nhường điện tử vào điện cực dương).



Tại cực âm

ion Na^+ và ion H^+ tới. Nhưng chỉ có ion H^+ là phóng điện (nhận điện tử từ điện cực âm).



Còn dung dịch có các ion Na^+ và OH^- chính là dung dịch xút, dung dịch chảy ra còn mang theo muối chưa bị điện phân. Người ta mang cô đặc rồi làm lạnh cho muối kết tinh, mang đi tách muối ra, còn dung dịch xút thu được mang đi sử dụng trong công nghiệp.

Sở dĩ phải có màng ngăn giữa hai điện cực là để tránh cho clo bay sang cực âm, tác dụng với xút tạo nước javen và làm cho hiệu suất điện phân giảm.

2.2.3. Ứng dụng

Xút là một trong các hóa chất cơ bản nhất. Nó được ứng dụng rất nhiều trong công nghệ giấy, công nghệ sản xuất chất tẩy rửa, công nghệ nhuộm tẩy vải, công nghệ sản xuất thủy tinh lỏng...

2.2.4. Bảo quản

Xút sản xuất nội địa là dung dịch xút, được chứa vào các thùng bằng sắt. Xút nhập ngoại là xút rắn, cũng đựng vào thùng sắt. Thùng chứa xút phải kín vì dễ hút ẩm, chảy rỉa.

Khi sử dụng xút, người công nhân nhất thiết phải đeo bảo hộ lao động từ quần áo, ủng, găng tay, khẩu trang kín...

Khi bị xút bám vào da phải rửa ngay bằng vòi nước chảy, rồi rửa bằng xà phòng thật kỹ.

Kho chứa xút phải khô thoáng, hệ thống điện phải cao, công tắc phải để bên ngoài phòng kho. Tránh để hở các đường dây điện ở trong các kho hóa chất nhất là kho xút, vì điện dễ bị rò ra do ẩm.

2.3. Natri cacbonat - Na_2CO_3

2.3.1. Tính chất lý học

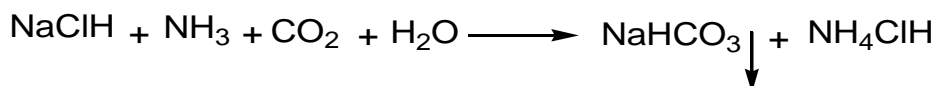
Natri cacbonat còn gọi là soda, là chất rắn, tinh thể màu trắng, có tỷ trọng $d = 2.53$, phân tử lượng $M = 106$ đvC. Nhiệt độ nóng chảy là 851°C . Khi đun nóng cao hơn nữa nó bị phân hủy.

Sôđa dễ tan trong nước, ở 20⁰C tan là 21,5g/100g H₂O, ở 100⁰C tan là 45,5g/100g H₂O. Trong không khí ẩm nó dễ hút nước và chảy rữa.

Trên thị trường sôđa phải có hàm lượng như sau: Na₂CO₃ ≥ 99% các chất không tan ≤ 0,1%. Màu trắng và không có mùi.

2.3.2. Điều chế

Trong công nghiệp điều chế sôđa hiện nay dùng phương pháp solvay. Nguyên tắc của phương pháp là dùng nước muối bão hòa hấp thụ NH₃ và CO₂ tạo thành natri bicacbonat kết tủa.

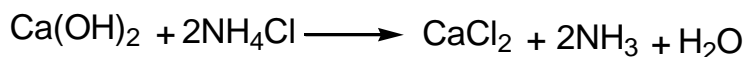


Sau đó lọc lấy NaHCO₃ rồi đem nung được sôđa



Khí CO₂ được thu quay trở lại công đoạn trước.

Amoni clorua NH₄Cl được tái sử dụng NH₃, để quay trở lại công đoạn đầu bằng nước vôi tác dụng trong tháp tái sinh NH₃ theo phản ứng:



2.3.3. Ứng dụng

Sôđa dùng rất nhiều trong công nghệ chế biến thực phẩm, công nghệ nhuộm, chế tạo chất tẩy rửa, trong công nghiệp thủy tinh dùng sôđa làm chất trợ dung. Trong dược phẩm để chế tạo natri bicacbonat làm thuốc khử toan cho đau dạ dày

Sôđa cũng là hóa chất cơ bản được dùng rất nhiều.

2.3.4. Bảo quản

Sôđa phải đựng trong bao kín, thùng kín; kho để sôđa phải khô ráo và thoáng mát. Sôđa cũng ăn da nên khi sử dụng cần có trang bị bảo hộ lao động.

2.4. Natri silicat - Na₂SiO₃

2.4.1. Tính chất lý học

Natrisilicat là chất rắn tinh thể trong suốt, tỷ trọng d=2,4. Phân tử lượng M=124 đvc, có nhiệt độ nóng chảy là 108⁰C.

Natrisilicat dễ hút nước. Ngậm nước thành công thức nước là: Na₂SiO₃.9H₂O. Tan nhiều trong nước nóng, ít tan trong nước lạnh.

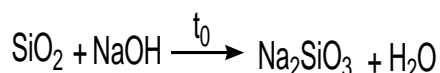
Trong công nghiệp dùng natrisilicat khoảng 39%. Gọi là thủy tinh lỏng có quy chuẩn như sau:

Hàm lượng nước ≤ 60%

Hàm lượng $\text{Na}_2\text{O} \geq 10\%$
 Modul silicat từ 2,4 đến 2,8
 Tỷ trọng $d=1,383$
 Chất không tan $\leq 0,5\%$

2.4.2. Điều chế

Trong công nghiệp điều chế thủy tinh lỏng bằng cách cho cát tác dụng với dung dịch xút trong thùng sắt được đun nóng. Trong cát chủ yếu là SiO_2 tác dụng với xút theo phương trình phản ứng



Sau đó đem lọc lấy dung dịch thủy tinh lỏng đóng vào thùng phuy.

2.4.3. Ứng dụng và bảo quản

Thủy tinh lỏng được dùng trong công nghệ sản xuất xà phòng, bột giặt, kem giặt, trong công nghệ sản xuất keo dán và trong công nghệ sản xuất xi măng. Làm chất kết tinh xây các lò chịu axit...

Thủy tinh lỏng bảo quản trong các thùng phuy kín. Khi bị đổ ra nền phải dọn đi hết.

Khi sử dụng cần trang bị quần áo bảo hộ lao động.

2.5. Natritripoly photphat - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

2.5.1. Tính chất lý học

Tripoly photphat natri là chất kết tinh, tinh thể nhỏ dạng bột màu trắng. Tỷ trọng $d=0,8$. Phân tử lượng $M=368$ đvC. Thành phần quy ra $\text{P}_2\text{O}_5=57,6\%$ và $\text{Na}_2\text{O}=42,2\%$. Dễ tan trong nước: ở 20°C tan $25,8\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ ở 100°C tan $40,26\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$. Dễ hút ẩm chảy rữa. Nó tồn tại ở hai dạng thù hình: là dạng hydrat hóa chậm và dạng hydrat hóa nhanh. Trong thực tế hai dạng này lẫn lộn với nhau.

Trên thị trường có hai loại natri tripoly photphat có các tiêu chuẩn sau:

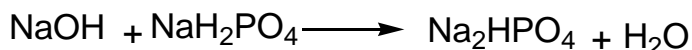
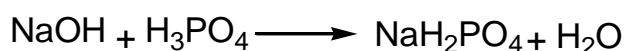
Bảng 5.1. Bảng tiêu chuẩn natri tripolyphotphat

Chỉ tiêu	Loại 1	Loại 2
Ẩm	$\leq 1\%$	$\leq 2\%$
P_2O_5	$\geq 55\%$	$\geq 47,5\%$
pH (dd 1%)	9 -10	9 -10
Chất không tan	$\leq 0,1\%$	$\leq 0,25\%$

2.5.2. Điều chế

Trong công nghiệp, người ta điều chế tripoly photphat natri bằng cách

trung hòa axit photphoric bằng xút đến pH = 9 ÷ 10 phản ứng xảy ra các nấc



Sau đó đem cô đặc, kết tinh rồi đem sấy kết tủa khô, ta được sản phẩm là $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Ở nhà máy Supe photphat Lâm Thao - Vĩnh Phú đã sản xuất được natri tripoly photphat.

2.5.3. Ứng dụng và bảo quản

Natri tripolyphotphat được dùng chủ yếu trong công nghệ sản xuất các chất tẩy rửa. Nó có tác dụng thấm ướt, tẩy nhẹ và thủy phân ra NaOH. Nó còn làm mất tác hại của nước cứng, nước lợ. Do đó, làm cho bột giặt, kem giặt dùng được ở vùng nước lợ và nước cứng.

Natri tripolyphotphat được đựng trong túi kín, vì nó dễ hút ẩm chảy rữa. Nó ở dạng bột, nhẹ dễ bị gió cuốn nên khi dùng phải có khẩu trang kéo hít phải có hại cho đường hô hấp, phải dùng kính bảo hộ. Dùng xong còn thừa phải bao gói kỹ.

2.6. Natrisunfat - Na_2SO_4

2.6.1. Tính chất lý học

Natri sunfat là chất kết tinh màu trắng có vị đắng chát của ion SO_4^{2-} , tỷ trọng $d = 2,7$, phân tử lượng $M = 142$ đvC. Nhiệt độ nóng chảy là $88,5^\circ\text{C}$. Tan nhiều trong nước. Ở 29°C tan $19,4\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$. Ở 100°C tan $42,5\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$. Nó dễ hút ẩm chảy rữa. Natri sunfat còn ở dạng ngậm nước có công thức là: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Có tỷ trọng $d=1,73$ và phân tử lượng $M=322$ đvC

Trên thị trường bán natri sunfat có hai loại theo các chỉ tiêu sau

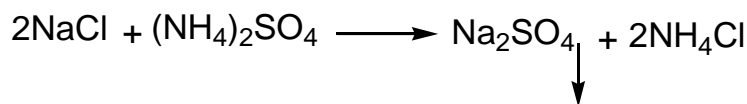
Bảng 5.2. Bảng tiêu chuẩn natri sunfat

Chỉ tiêu	Loại 1	Loại 2
Độ ẩm	$\leq 2\%$	$\leq 6\%$
Na_2SO_4	$\geq 98\%$	$\geq 90\%$
NH_4Cl	0	$\leq 1\%$
NaCl	$\leq 0,2\%$	$\leq 1,5\%$

Bột dạng tơi không đóng cục. Màu trắng ngà. Không có mùi khai.

2.6.2. Điều chế

Trong công nghiệp điều chế natri sunfat từ muối ăn và amon sunfat:



Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 103°C , được kết tủa huyền phù Na_2SO_4 ,

mang đi lọc được kết tủa Na_2SO_4 , còn dung dịch chứa NH_4Cl cùng một ít NaCl , Na_2SO_4 và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tan trong dịch được mang đi làm nguội, NH_4Cl kết tinh được lọc ra; nước cái (dung dịch lọc) lại được đưa quay trở lại sản xuất vì trong nước cái còn $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , NH_4Cl và Na_2SO_4 .

2.6.3. Ứng dụng và bảo quản

Natri sunfat được dùng nhiều trong kỹ thuật sản xuất thủy tinh, sản xuất giấy, trong công nghệ lạnh và trong sản xuất các chất tẩy rửa.

Trong công nghệ sản xuất chất tẩy rửa, nó có tác dụng làm tăng hoạt tính của chất tẩy rửa DBSNa , làm chất độn để hạ giá thành sản phẩm.

Bảo quản natri sunfat trong các bao kín bằng nhựa PVC. Kho chứa phải khô ráo và thoáng.

Khi sử dụng cần trang bị quần áo bảo hộ, không được để đổ ra nền nhà vì nó hút ẩm gây ẩm, ăn mòn các đồ dùng kim loại, ngấm vào bê tông và phá hủy.

2.7. Hydro peroxit - H_2O_2 (nước oxy già)

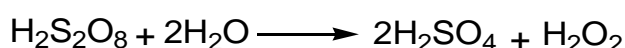
2.7.1. Tính chất lý học

Dung dịch hydro peoxit không màu, có mùi hắc và có tính độc. Đưa ra ánh sáng có bọt khí bay ra, do bị ánh sáng kích thích nó tự phân hủy tạo ra oxy bay lên và nước.

Hydro peoxit tan nhiều trong nước, dung dịch đặc có thể làm bỏng da, ở nhiệt độ cao cũng tự phân hủy tạo nước và oxy.

2.7.2. Điều chế hydro peoxit

Người ta cho axit persulfuric thủy phân bằng nước



Sau đó chưng cất ngưng tụ được H_2O_2 trong dung dịch

2.7.3. Ứng dụng và bảo quản.

Hydro peoxit được dùng nhiều trong công nghệ tẩy trắng các chế phẩm, bông, vải... trong y học dùng để sát trùng các vết thương, rửa các vết thương sâu.

Bảo quản hydro peoxit: chứa trong bình thủy tinh, hoặc bình nhựa kín có màu để ngăn ánh sáng. Để ở nơi nhiệt độ thấp. Tránh để gần nơi chứa chất cháy vì như vậy sẽ gây cháy tỏa nhiệt, làm H_2O_2 bị phân hủy ra oxy cung cấp cho quá trình cháy mãnh liệt hơn.

Khi sử dụng cần đeo găng tay cao su, khẩu trang và quần áo bảo hộ lao động.

Khi bị hydro peoxit đổ lên da phải rửa ngay bằng nước vòi chảy.

2.8. Natri tetraborat - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

2.8.1. Tính chất lý học

Natri tetraborat là chất kết tinh màu trắng không mùi. Có tỷ trọng $d=2,37$, phân tử lượng là $M=201$ đvc. Nóng chảy ở 741°C . Ít tan trong nước lạnh, tan nhiều trong nước nóng

Natri tetraborat ngậm nước có tinh thể màu đục, công thức tương ứng: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, phân tử lượng $M = 381$ đvc.

Trên thị trường natri tetraborat phải bảo đảm các chỉ tiêu sau:

Tinh thể trắng, cứng không mùi

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ có hàm lượng $\geq 99\%$

Chất không tan $\leq 0.1\%$

pH của dung dịch 1% là 9 – 10.

2.8.2. Điều chế

Trong tự nhiên nguyên tố Bo tồn tại 3 dạng: axit Boric H_3BO_3 , tetraborat ngậm nước $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ và quặng asarit MgHBO_3 . Người ta cùng điều chế từ 3 loại quặng trên.

2.8.3. Ứng dụng và bảo quản:

Natri tetraborat dùng nhiều trong y học để sát trùng, trong công nghệ thuộc da dùng để chống thối, sát khuẩn. Trong sản xuất men trên đồ sắt tráng men, trong công nghệ thủy tinh dùng làm chất trợ dung. Trong công nghệ chất tẩy rửa làm chất diệt khuẩn, chống hôi cho quần áo và đồ tẩy rửa.

Natri tetraborat bảo quản trong túi, hộp kín, để nơi khô ráo. Tránh tiếp xúc với các hóa chất khác; khi sử dụng phải dùng đồ bảo hộ, khẩu trang và găng tay.

2.9. Natri cacboxy metylxenlulo

Kí hiệu CMC, Công thức: $\text{R} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{Na}$

2.9.1. Tính chất lý học

Là chất bột trắng ngà không mùi. Nó phân tán trong nước tạo thành hệ keo là chất hoạt động và hấp phụ rất tốt.

Bảng 5.3. Chỉ tiêu CMC phải đạt trên thị trường

Độ ẩm	$\leq 10\%$
Độ nhớt dung dịch 1%	6 – 30 CPS
pH dung dịch 1%	7 – 10
Hàm lượng chất hoạt động	50 – 60%

2.9.2. Công dụng và bảo quản

Natri cacboxy metylxenlulo dùng làm chất nhũ hóa. Tăng khả năng phân tán trong công nghệ sơn, keo, mực in, hồ sợi vải.

Dùng trong chất tẩy rửa, tăng khả năng phân tán tạo keo, chống phân lớp cho kem giặt, ngăn cản chất bẩn bám trở lại quần áo khi giặt, trợ giúp cho chất tẩy rửa.

CMC chứa trong bao kín để tránh ẩm. Không để tiếp xúc với hóa chất khác, không để gần lửa.

Khi sử dụng phải dùng đồ bảo hộ, khẩu trang và găng tay.

2.10. Natri clorua (NaCl)

2.10.1. Tính chất vật lý

Là chất rắn kết tinh, tinh thể hình khối lập phương màu trắng không màu có vị mặn, tỷ trọng $d = 2,16$, phân tử lượng $M = 58,5$ đv.c.

Nóng chảy ở 800°C , sôi ở 144°C . Tan nhiều trong nước. Ở 20°C tan $36\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$, ở 100°C tan $39,1\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$. Trong không khí nó dễ hút ẩm chảy rữa.

2.10.2. Ứng dụng và bảo quản

Muối là nguyên liệu dùng nhiều trong công nghiệp hóa chất.

Trong đời sống muối là gia vị, trong kem giặt nó có khả năng tăng tính tẩy rửa đồng thời là chất độn.

Muối được bảo quản trong kho khô ráo, đựng trong bao kín, kho chứa muối không nên để các dây điện trần, các ổ cắm công tắc đều phải để ngoài kho.

Khi sử dụng cần có găng tay cao su tránh tiếp xúc, vì nó không ăn da nhưng làm khô héo da tay.

2.11. Chất tẩy huỳnh quang

Chất tẩy huỳnh quang có tính chất hấp phụ tia sáng tử ngoại, phản xạ tia sáng xanh. Do đó, khi nó bám lên vải làm cho vải có ánh sáng xanh, làm người ta có cảm giác sạch, sáng đẹp. Chúng là các chất hữu cơ như; Tynofan, Kavafort, lececofort, kí hiệu chung là FWA.

Tùy theo từng loại, mà khi sử dụng ta phải chọn cho thích hợp; có loại dùng cho sợi bông, có loại dùng cho vải nilon, có loại dùng trong nước nóng, có loại dùng trong nước lạnh.

Tuy nhiên, các chất huỳnh quang có nhược điểm là bám trên vải rồi bị ánh sáng phân hủy, do đó dùng nhiều ngày vải sẽ bị ố vàng dầu. Do đó, cũng thật hạn chế khi sử dụng.

2.12. Chất thơm

Chất thơm được tổng hợp từ các chất hữu cơ hoặc chiết từ các dầu thực vật có mùi thơm. Trong công nghệ chất tẩy rửa và hóa mỹ phẩm, chất thơm được dùng nhiều để khi dùng nó để lưu lại mùi thơm trên vải làm cho người ta có cảm giác thơm mát sạch.

Các chất thơm có yêu cầu sau:

Có mùi thơm đặc trưng

Sản phẩm ở dạng lỏng tinh khiết

Màu vàng nhạt hoặc da cam

Tỷ trọng $d = 1 \div 0,5$

Giá thành hạ.

Trong thực tế các chất thơm rất đắt tiền, vậy ta sử dụng và quản lí chúng hợp lí. Tính chất của chúng là: Dễ bay hơi, có mùi thơm đặc trưng, dễ cháy tạo CO_2 và H_2O ... và tỏa nhiều nhiệt. Có chất có tính kích thích khứu giác gây khó chịu, do đó khi sử dụng phải đúng liều lượng. Có chất dùng được trong thực phẩm, có chất cấm dùng. Vậy phải sử dụng đúng theo qui định.

3. Cơ chế tẩy rửa.

3.1. Các chất bẩn trong quần áo đồ dùng

Trong quần áo và đồ dùng có các chất bẩn, cần tẩy rửa giặt sạch đi, các chất bẩn có thể chia làm các loại sau:

Các chất vô cơ, muối khoáng, bụi.

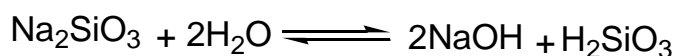
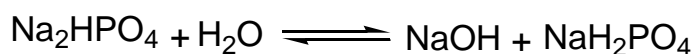
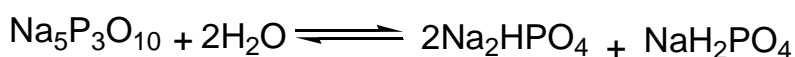
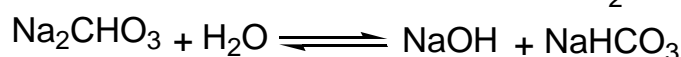
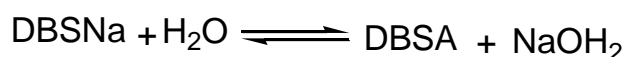
Các chất hữu cơ như mỡ, các axit hữu cơ, các tế bào chết của da người, ghét cáu bẩn.

Các vi khuẩn nấm mốc, các kí sinh trùng, vi trùng.

Tất cả các chất bẩn cần được tẩy rửa sạch.

3.2. Quá trình tẩy rửa

Khi hòa tan các chất tẩy rửa vào nước, các chất sẽ hòa tan, phân tán đều trong nước, một số chất thủy phân một phần như:



Và H_2SiO_3 cùng với CMC tạo thành hệ keo có tính hấp phụ. DBSNa và BDSA hoạt động bề mặt để tạo bọt khi khuấy trộn.

Các chất Na_2SO_4 , muối ăn NaCl sẽ tan vào nước hỗ trợ cho quá trình tẩy

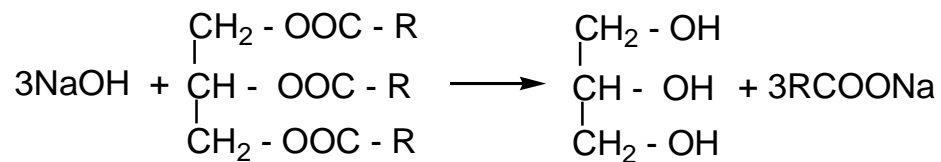
rửa.

Khi ta ngâm quần áo đồ dùng vào dung dịch trên, quá trình xảy ra như sau. Trước tiên các chất ngấm vào sợi vải làm sợi vải trương lên. Tiếp theo là xút (do các chất thủy phân ra) tác dụng với các chất béo, các axit hữu cơ tạo thành các chất dễ tan. Đồng thời các chất có khả năng hấp phụ các chất bẩn và lúc này các chất có tính diệt nấm, diệt khuẩn, diệt kí sinh trùng tiêu diệt các chất bẩn đó.

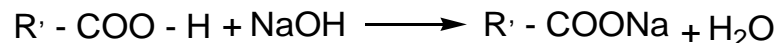
Để hỗ trợ cho quá trình xảy ra nhanh, ta phải khuấy trộn (vò, chà xát). Nếu có điều kiện dùng nước nóng để tẩy rửa, vì phản ứng hữu cơ có tốc độ chậm nên ta phải ngâm. Thời gian dài nhất là 2 giờ.

Các phản ứng tẩy chất béo, axit hữu cơ có thể biểu diễn như sau:

Tẩy chất béo



Tẩy các axit hữu cơ



Cuối cùng ta dùng nước để rửa sạch các đồ dùng quần áo. Ta phải rửa làm nhiều lần để các chất bẩn cùng các chất tẩy rửa trôi đi hết sau đó đem phơi khô.

Trong tương lai người ta dùng các chất tẩy rửa vi sinh. nghĩa là người ta không dùng chất tẩy rửa theo cơ chế hóa học: xút phản ứng với các hữu cơ như lâu nay, mà dùng vi sinh vật ở dạng men vi sinh phân hủy các chất bẩn tạo thành các chất dễ tan trong nước. Phối hợp với các chất hấp phụ làm sạch đồ dùng cần tẩy rửa. Trên thế giới, đã nhiều nước tiên tiến dùng phương pháp vi sinh để tẩy rửa, nó ưu điểm tránh ô nhiễm môi trường, lượng sử dụng chuyên chở ít. Nhưng có nhược điểm là quá trình tẩy rửa chậm, đòi hỏi có thời gian vì phản ứng vi sinh có tốc độ chậm.

Hiện nay công nghệ sản xuất các chất tẩy rửa của Việt Nam chủ yếu là các sản phẩm bột giặt, kem giặt và các sản phẩm tương tự. Chúng ta sẽ lần lượt nghiên cứu các công nghệ đó.

4. Công nghệ điều chế chất tẩy rửa

4.1. Công nghệ sunfat hóa

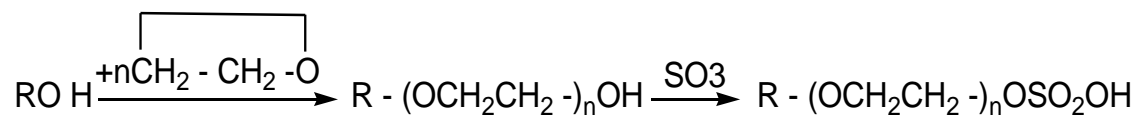
Các chất HĐBM dạng ankylsunfat có thể chia thành 3 nhóm chính:

Các ankylsunfat bậc nhất được tổng hợp từ rượu bậc nhất mạch thẳng.

Những rượu này, có thể là các sản phẩm của quá trình thủy phân axit béo thiên nhiên, (ví dụ rượu laurilic C₁₂H₂₃OH, miristilic C₁₄H₂₉OH) hoặc được tổng hợp bằng cách hydro hóa các axit béo cao phân tử, thu được trong quá trình oxy hóa parafin hoặc tổng hợp oxo.

Các ankylsunfat bậc hai (còn gọi là typol) được tổng hợp từ H₂SO₄ và olefin mạch thẳng (α – olefin thu được trong quá trình crachking nhiệt parafin hoặc tổng hợp cơ nhôm), hoặc từ rượu bậc hai thu được bằng phương pháp oxy hóa trực tiếp parafin mềm. Các nhóm sunfoeste trong phân tử typol nằm ở nguyên tử cacbon bậc hai bất kỳ, do vậy nguyên liệu để tổng hợp chúng ngoài α – olefin còn có n – olefin với nối đôi nằm giữa mạch thu được bằng cách dehydro hóa parafin mềm.

Este sunfat được tổng hợp bằng sunfat hóa các sản phẩm của quá trình kết hợp 2-3 mol etylenoxit với rượu hoặc ankylphenol:



Các tính chất HĐBM của ankylsunfat phụ thuộc vào cấu tạo và chiều dài nhóm ankyl cũng như vị trí của nhóm sunfat. Các tính chất này sẽ giảm mạnh nếu có quá trình phân nhánh của mạch cacbon. Do vậy, trong tổng hợp các chất HĐBM người ta thường sử dụng các rượu và olefin mạch thẳng. Ngoài ra, còn một nguyên nhân nữa là quá trình phân nhánh mạch cacbon sẽ làm giảm khả năng phân hủy sinh hóa của các chất HĐBM.

Khả năng tẩy rửa mạnh nhất quan sát được ở những ankylsunfat với nhóm sunfoeste cuối mạch (tức là ở cacbon bậc nhất), và tính tẩy rửa sẽ giảm theo sự di chuyển của nhóm này giữa mạch. Ví dụ với penta-dexylsunfat C₁₅H₃₁OSO₂ONa, sự ảnh hưởng vị trí sunfoeste đến khả năng tẩy rửa như sau:

Bảng 5.4. Ảnh hưởng vị trí sunfoeste đến khả năng tẩy rửa

Số nguyên tử C với nhóm OSO ₂ ONa	1	2	4	6	8
Khả năng tẩy rửa (%)	120	100	80	50	30

Khả năng tẩy rửa cao nhất cho những ankylsunfat bậc nhất đạt được khi mạch hydrocacbon chứa 12-16 nguyên tử cacbon, còn đối với ankylsunfat bậc hai giá trị này là 15-18. Trong trường hợp 1-ankylsunfat khả năng tẩy rửa thay đổi như sau:

Bảng 5.5. Khả năng thay đổi tính tẩy rửa của 1-ankylsunfat

Số lượng bộ nguyên tử cacbon	11	13	15	17	19
Khả năng tẩy rửa (%)	20	40	120	140	130

Có thể thấy rằng để tổng hợp các chất tẩy rửa dạng ankylsunfat nên sử dụng các rượu bậc nhất là α – olefin C12 – C18 mạch thẳng.

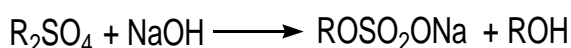
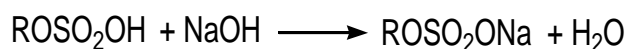
Xét theo các tính năng tẩy rửa thì các ankylsunfat bậc nhất được xem là các chất HĐBM tốt nhất, sau đó là các ankylsunfat bậc hai. Trong công nghiệp các chất tẩy rửa, ankylsunfat được sản xuất dưới dạng hỗn hợp lỏng (hàm lượng chất HĐBM là 20 – 40%) hay dạng bột. Chúng được sử dụng làm bột giặt quần áo, vải, len...

4.1.1. Sunfat hóa bằng axit sunfuric

Quá trình sunfat hóa rượu và olefin bằng H_2SO_4 , để tổng hợp chất tẩy rửa có nhiều điểm giống nhau. Cả hai phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thấp ($0 \div 40^\circ C$), có khuấy trộn mạnh và giải nhiệt nhanh. Khi thực hiện quy trình gián đoạn, người ta sử dụng thiết bị phản ứng có cánh khuấy và cho từ từ axit vào rượu hoặc olefin. Khi phản ứng xảy ra, hỗn hợp sẽ trở nên sệt, do đó cản trở quá trình khuấy và làm lạnh. Còn nếu thực hiện quy trình sản xuất liên tục thì sử dụng các thiết bị nối tiếp có cánh khuấy.

Trong quá trình sunfat hóa rượu, hỗn hợp thu được chủ yếu chứa ankylsunfuric axit, ngoài ra còn có axit và rượu chưa tham gia phản ứng. Còn trong sunfat hóa olefin, ngoài sản phẩm chính còn có olefin chưa tham gia phản ứng, một lượng diankylsunfuric axit, ete và polime. Sơ đồ khối xử lý hỗn hợp này được trình bày trên hình 5.1.

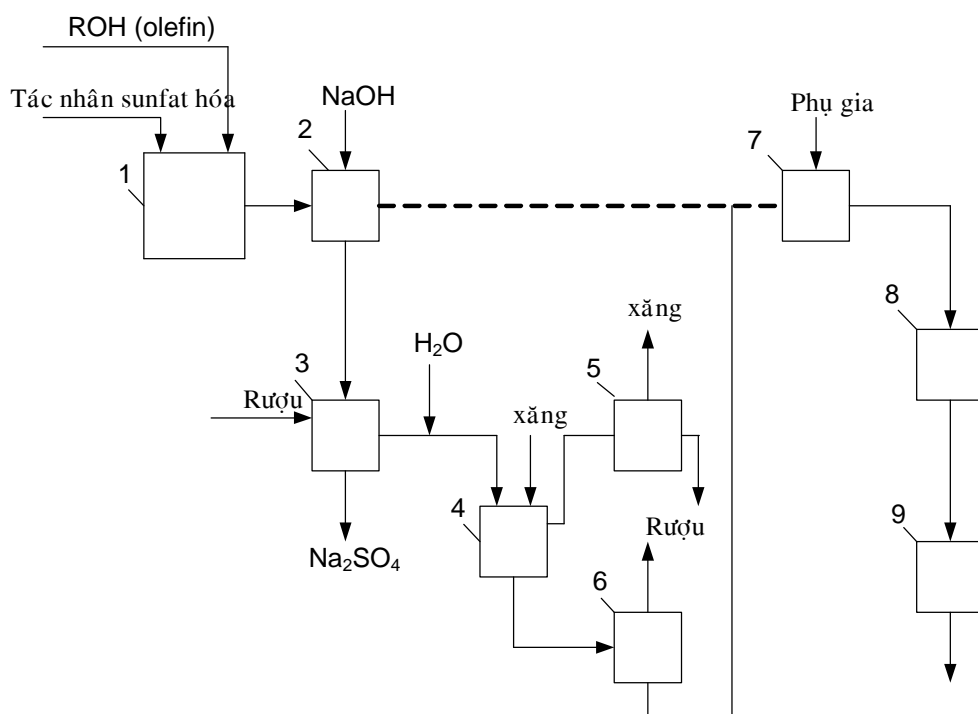
Hỗn hợp được trung hòa bằng kiềm đậm đặc ở khối thứ hai, tại đây nhiệt độ không được phép quá $60^\circ C$, và xảy ra các phản ứng sau:



Ngoài ra, lượng axit dư sẽ trở thành sunfatnatri. Người ta phân tách hỗn hợp này ở khối 3 bằng cách dùng rượu (etanol hoặc isopropanol) để trích ly các chất hữu cơ, còn lại là sunfatnatri (nó được tách ra như là chất thải). Sau đó, dung dịch rượu chứa các chất hữu cơ được làm loãng bằng nước và tại khối (4) được trích ly bằng xăng để tách các chất hữu cơ ban đầu chưa tham gia phản ứng, và tách các sản phẩm phụ. Hỗn hợp trích ly sẽ được xử lý trong khối (5) bằng cách chưng cất xăng, phần còn lại sẽ được đưa trở về quá trình sunfat hóa. Còn dung dịch các ankylsunfat trong nước - rượu từ khối (4) được

chuyển qua khối (6) để chưng cất rượu, phần dung dịch nước còn lại sẽ đi vào khối (7), tại đây ankylsunfat được trộn hợp với các cấu tử khác nhau như phosphat, soda, cacbonxylmetyl xenlulo, chất tẩy... để tạo thành chất tẩy rửa. Sau đó hỗn hợp này sẽ được sấy trong khối (8) và nghiền, đóng gói trong khối (9).

Nếu sản xuất các chất tẩy rửa chất lượng thấp, theo qui trình đơn giản thì có thể không cần các khối 3, 4, 5 và 6. Hỗn hợp sau khi trung hòa, sẽ trực tiếp đi vào công đoạn trộn, hay trước đó có thể tiến hành chưng cất các chất hữu cơ bằng hơi nước. Chất tẩy rửa sản xuất theo qui trình này sẽ chứa nhiều muối sunfatnatri.



Hình 5.1. Sơ đồ các quá trình chính sản xuất CHĐBM dạng ankylsunfat
 1 - Sunfat hóa; 2 - Trung hòa; 3 - Tách sunfatnatri; 4 - Trích ly; 5 - Tái sinh xăng và tách các cấu tử chưa phản ứng; 6 - Tái sinh rượu; 7 - Trộn hợp;
 8 - sấy; 9 - nghiền và đóng gói.

Những nhược điểm của qui trình trên có thể kể đến là: tận dụng không hết nguyên liệu ban đầu, thải ra nhiều sunfatnatri, công nghệ tương đối phức tạp khi phải sản xuất chất tẩy rửa chất lượng cao. Do vậy, hiện nay phương pháp này đã được thay thế bằng các công nghệ tiên tiến hơn.

4.1.2. Sunfat hóa rượu bằng axit closunfuric

Tính ưu việt của phương pháp này, là quá trình phản ứng bất thuận

ngịch, vận tốc phản ứng cao, cho phép tỷ lệ sử dụng đương lượng của các cấu tử ban đầu và hiệu suất chuyển hóa thành ankylsunfat gần như đạt giá trị lý thuyết. Ngoài ra, gần như không có sản phẩm phụ, duy nhất chỉ có khí HCl sinh ra, nhưng rất dễ thu được lại dưới dạng dung dịch 20 – 30%. Sản phẩm duy nhất của phản ứng này là ankylsunfuric axit, điều này cho phép đơn giản hóa tối đa giai đoạn xử lý sản phẩm, đồng thời có thể tổng hợp chất tẩy rửa thành phẩm có chất lượng cao, không lẫn muối vô cơ. Với những ưu thế trên đây, hiện nay phương pháp sunfat hóa này đang được ứng dụng rộng rãi.

Một trong những đặc điểm của phương pháp sunfat hóa rượu bằng closunfuric axit là quá trình tạo thành khí HCl, đôi khi khó loại hết do hỗn hợp trở nên sệt. Người ta đề nghị nhiều biện pháp loại bỏ HCl như sử dụng dung môi, chân không..., nhưng biện pháp hữu hiệu nhất là tiến hành phản ứng trong thiết bị tạo cho chất lỏng có bề mặt riêng lớn.

Sơ đồ một loại thiết bị này được trình bày trên hình 5.2.a. Trong thiết bị dạng đĩa này, có lắp hệ thống ống xoắn giải nhiệt và cánh khuấy. Tại tâm đĩa, người ta cho closunfuric axit và rượu vào, tại đây một phần các cấu tử sẽ tác dụng với nhau. Sau đó, người ta cho hỗn hợp chảy qua kẽ hở giữa đĩa với thành nồi phản ứng (thành nồi phản ứng được làm lạnh bằng vỏ áo nước). Như vậy, trên thành nồi phản ứng, quá trình sẽ tiếp tục và kết thúc, đồng thời khí HCl được thoát ra dễ dàng hơn. Hỗn hợp thu được sẽ đi vào bộ phận trung hòa. Như vậy theo phương pháp này chỉ cần sử dụng các khối 1, 2, 7, 8 và 9 trên hình 5.1, đồng thời thêm một khối thu hồi HCl.

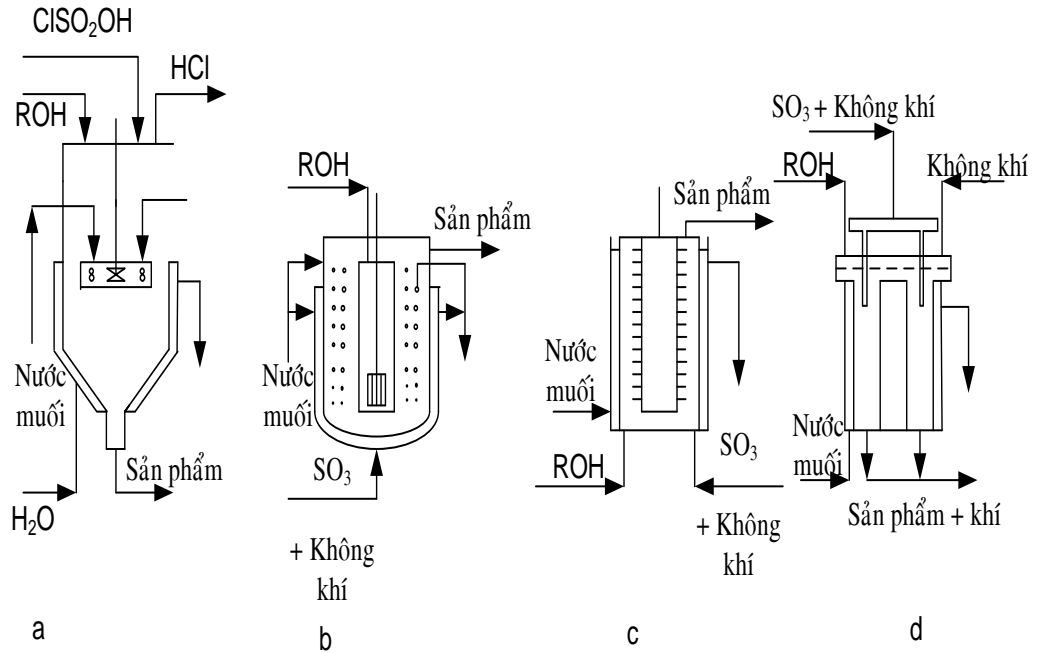
4.1.3. Sunfat hóa rượu bằng SO₃

Phương pháp này cũng có nhiều ưu điểm tương tự khi sử dụng closunfuric axit. Ngoài ra, giá thành của SO₃ rẻ hơn so với closunfuric axit, đồng thời không sinh ra khí HCl. Do vậy, có thể nói đây là phương pháp tiên tiến nhất và hiện nay chúng đang thay thế các phương pháp khác trong sản xuất công nghệ.

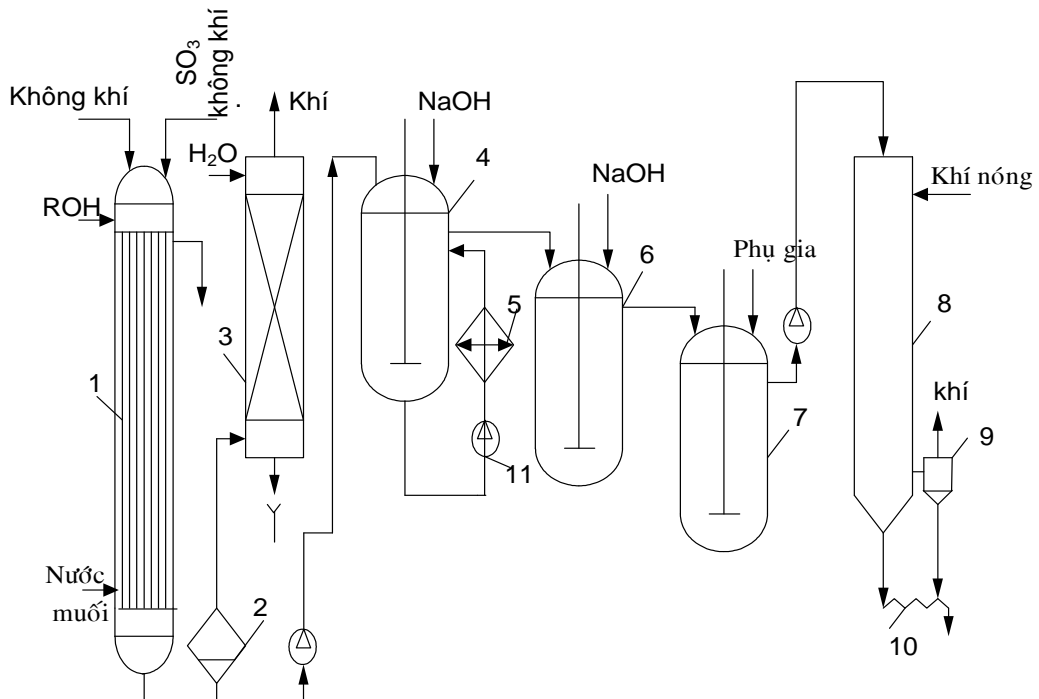
Các khó khăn chủ yếu khi thực hiện phương pháp sunfat hóa rượu bằng SO₃ là vận tốc phản ứng rất lớn, độ tỏa nhiệt mạnh, dễ dẫn tới hiện tượng nhiệt cục bộ, thúc đẩy các phản ứng phụ và sản phẩm có màu tối. Để hạn chế các khó khăn trên, người ta khắc phục bằng cách làm loãng khí SO₃ bằng không khí đến nồng độ thể tích 4 – 7%. Tại những nhà máy sản xuất theo phương pháp này với công suất lớn, người ta kết hợp thêm thiết bị oxy hóa SO₂ (khí SO₂ thu được từ các nhà máy luyện kim màu).

Các thiết bị phản ứng được trình bày trên hình 5.2 (a, b, c, d). Như trên

hình 5.2b, người ta sử dụng thiết bị với cánh khuấy tuabin, làm lạnh bằng hệ thống ống xoắn và vỏ áo. Bên trong thiết bị, nhờ cánh khuấy hình trụ quay sẽ giúp cho quá trình quay trộn và giải nhiệt tốt. Hoặc trên hình 5.2c là thiết bị với ống xoay có gắn các thanh kim loại bên ngoài tạo điều kiện khuấy trộn tốt nhất. Còn ở thiết bị trên hình 5.2d, người ta tạo ra các chùm ống và phản ứng xảy ra trong khoảng không gian giữa các ống (còn gọi là thiết bị dạng màng).



Hình 5.2. Các dạng thiết bị phản ứng dùng để sunfat hóa và sunfo hóa
 a - thiết bị dạng đĩa. b - thiết bị với cánh khuấy tuabin
 c - thiết bị với ống xoay. d - thiết bị dạng màng



Hình 5.3. Sơ đồ công nghệ sản xuất chất tẩy rửa trên cơ sở ankylsunfat.

1 - Thiết bị phản ứng; 2 - Thiết bị lọc; 3 - Thiết bị hấp thụ; 4, 6 - Thiết bị trung hòa; 5 - Thiết bị làm lạnh; 7 - Thiết bị trộn; 8 - Thiết bị sấy phun;

9 – cyclon; 10 – Băng tải; 11 – Bơm.

Sơ đồ công nghệ sản xuất chất tẩy rửa trên cơ sở ankylsunfat được thể hiện trên hình 5.3.

Rượu, không khí và khí SO_3 được đưa liên tục vào thiết bị dạng màng (1). Khí thoát ra từ thiết bị này được tách bởi thiết bị tách (2), sau đó hấp thụ tại thiết bị (3) để làm sạch khỏi khí SO_3 . Ankylsunfuric axit được đưa qua trung hòa tại thiết bị (4), có kèm theo bộ phận làm lạnh (5), tại đây nhiệt độ không để vượt quá 60°C . Tiếp theo tại thiết bị (6), người ta tiến hành trung hòa chính xác, tức là hỗn hợp qua thiết bị này sẽ có $\text{pH} = 7$ (được kiểm tra bằng pH kế). Hỗn hợp sau khi trung hòa sẽ được đưa vào thiết bị trộn (7), ở đây người ta thêm các chất phụ gia như phosphat, soda, chất tẩy, cacboxymetyl xenlulo để tạo thành chất tẩy rửa. Hỗn hợp thu được sẽ bơm vào thiết bị sấy phun (8). Các hạt rắn sẽ thu hồi ở cyclon (9). Bột giặt thành phẩm từ thiết bị (8), (9) được truyền qua công đoạn đóng gói theo băng.

4.2. Chất hoạt động bề mặt dạng ankylarensunfonat

Các chất hoạt động bề mặt này có nhóm ankyl nối với nhân thơm (phần kỵ nước) và phần ưa nước là nhóm sunfonat SO_2ONa . Chúng được chia thành hai loại:

4.2.1. Sunfonat dầu mỡ

Được tổng hợp bằng sunfo hóa các phân đoạn dầu mỡ có chứa hydrocacbon ankylaromatic.

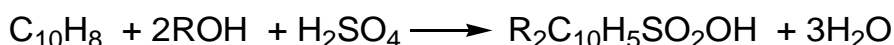
4.2.2. Sunfonat tổng hợp

Các ankylarensunfonat dầu mỡ được điều chế khi xử lý các phân đoạn dầu mỡ khác nhau bằng oleum. Đôi khi chúng được tạo thành ngẫu nhiên khi dearomatic hóa các mỡ bôi trơn bằng oleum. Các hydrocacbon ankylaromatic có trong dầu mỡ rất khác biệt về cấu tạo (chiều dài và số nhóm ankyl, số nhân thơm), do vậy các sunfonat thu nhận từ chúng là một hỗn hợp tương đối phức tạp, phụ thuộc vào khối lượng phân tử trung bình của mỡ ban đầu mà các sunfo axit thu được có thể tan trong nước hoặc trong dầu.

Các sunfonat dầu mỡ có tính hoạt động bề mặt thấp hơn so với các loại tổng hợp nhưng chúng có giá thành rẻ hơn. Chúng có mùi (do các tạp chất trong mỡ) và có màu (đôi khi có màu đen), do vậy chúng được sử dụng một

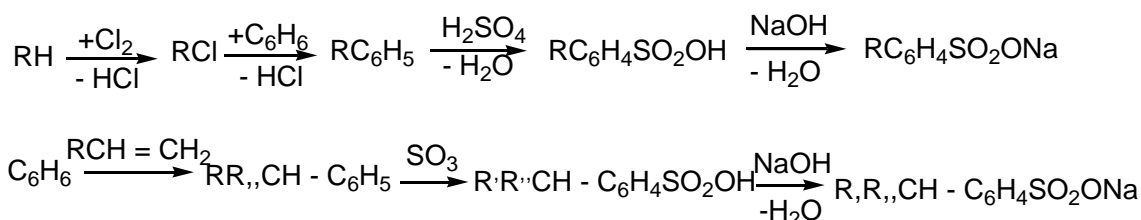
cách hạn chế để làm chất tẩy rửa. Ứng dụng chủ yếu của các sunfonat này là dùng làm các chất tăng độ nhớt cho dầu mỡ, chất nhũ hóa hoặc đông tụ trong công nghiệp dầu mỏ, các tác nhân tạo bọt...

Các ankylarensunfonat tổng hợp (còn gọi là sunfonol) là các chất tẩy rửa chủ yếu (chiếm gần 50% tổng sản lượng các chất tẩy rửa các loại). Sản phẩm nổi tiếng đầu tiên của dạng này là Nokal, được tổng hợp từ naphtalen, xử lý bằng isopropanol (hoặc isobuttanol) và axit sunfuric. Axit sunfuric đồng thời thực hiện hai chức năng là xúc tác cho quá trình ankyl hóa và tác nhân sunfo hoá, trong đó sẽ có hai nhóm ankyl tham gia vào nhân thơm:



Do hoạt tính bề mặt của các sản phẩm dạng Nokal tương đối thấp, người ta đã nghiên cứu khả năng tổng hợp các chất HĐBM từ benzen bằng cách ankyl hóa và sunfo hóa nó. Các kết quả cho thấy, các tính chất HĐBM của ankylarensunfonat phụ thuộc rất nhiều vào cấu tạo của nhóm ankyl. Ví dụ, nếu nhóm phenylsunfonat ở vị trí 1 và nhóm ankyl có cấu tạo mạch thẳng thì các tính chất tẩy rửa cực đại đạt được khi nhóm ankyl chứa 11 -14 nguyên tử cacbon. Vị trí của nhóm phenylsunfonat với mạch hydrocacbon thẳng của nhóm ankyl thì các đồng phân 2 và 3 có tính chất tẩy rửa tốt nhất, còn khi nhóm thế chuyển về giữa mạch thì tính tẩy rửa cũng bị giảm.

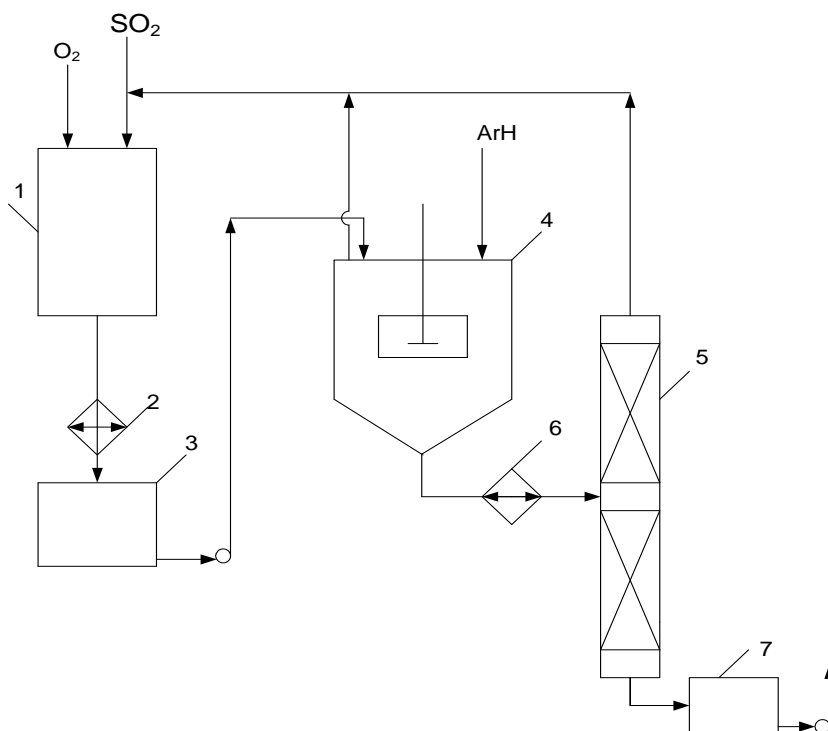
Từ các số liệu trên nhận thấy, để tổng hợp ankylarensunfonat nên sử dụng ankylenzen với nhóm ankyl C_{10} - C_{16} , tốt nhất là C_{11} - C_{14} . Do vấn đề phân hủy sinh hóa, các nhóm ankyl càng ít phân nhánh càng tốt, còn việc sử dụng dodexyl benzensunfonat (DBSA) tổng hợp từ tetrame của propylen, đã bị hủy bỏ ở nhiều nước. Hiện nay, nguồn nhóm ankyl chủ yếu được khai thác từ các phân đoạn dầu hôi của dầu parafin hoặc các parafin mềm tách ra từ các phân đoạn thu được từ ure hay zeolit; ngoài ra có thể sử dụng *n*-olefin với nối đôi cuối mạch hoặc giữa mạch thu được trong quá trình cracking parafin cứng hay dehydro hóa parafin mềm. Khi sử dụng parafin, toàn bộ quá trình bao gồm: clo hóa, ankyl hóa benzen, bằng ankylclorua, sunfo hóa và trung hòa. Nếu sử dụng olefin làm nguyên liệu thì quá trình sẽ là ankyl hóa, sunfo hóa và trung hòa



Sản phẩm thu được là một hỗn hợp các sunfonat chứa các nhóm ankyl có độ dài khác nhau. Ngoài ra, do quá trình isome hóa dưới ảnh hưởng của AlCl_3 sẽ tạo ra các chất trong đó nhóm phenylsunfonat gắn với các nguyên tử cacbon bậc 2 của nhóm ankyl.

Ankylarensunfonat là những chất tinh thể rắn. Khi nhóm ankyl có độ phân nhánh thì các chất này tan tốt trong nước. Khi chiều dài nhóm ankyl tăng, độ phân nhánh ít, sẽ làm giảm khả năng hòa tan trong nước và rượu. Các chất này hầu như không màu không mùi. Chúng được sử dụng để tổng hợp các bột giặt quần áo, vải, len, ...

Sơ đồ công nghệ của phương pháp này không khác biệt nhiều so với quá trình sunfat hóa rượu. Qui trình công nghệ đã đơn giản hóa được thể hiện trên hình 5.4. Tại khối (1), người ta thực hiện quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 bằng oxy không khí. Sản phẩm thu được sau khi làm lạnh và ngưng tụ ở sinh hàn (2), được chứa trong thùng chứa (3) là dung dịch của SO_3 nồng độ 10 – 15% trong SO_2 lỏng. Dung dịch này cùng với dung dịch hydrocacbon trong SO_2 được đưa vào thiết bị phản ứng (4). Hỗn hợp chất lỏng đi ra khỏi thiết bị (4) còn chứa khoảng 5 – 7% SO_2 . Để tách lượng SO_2 này, người ta tiến hành đun nóng và sau đó cho bốc hơi ở thiết bị bốc hơi (5). Chất lỏng còn lại đi vào thùng chứa (7) và sau đó đưa đi xử lí tiếp tục (trung hòa, trộn, sấy, đóng gói). Phần SO_2 bốc hơi ở thiết bị (5) được đưa trở lại khối (1).



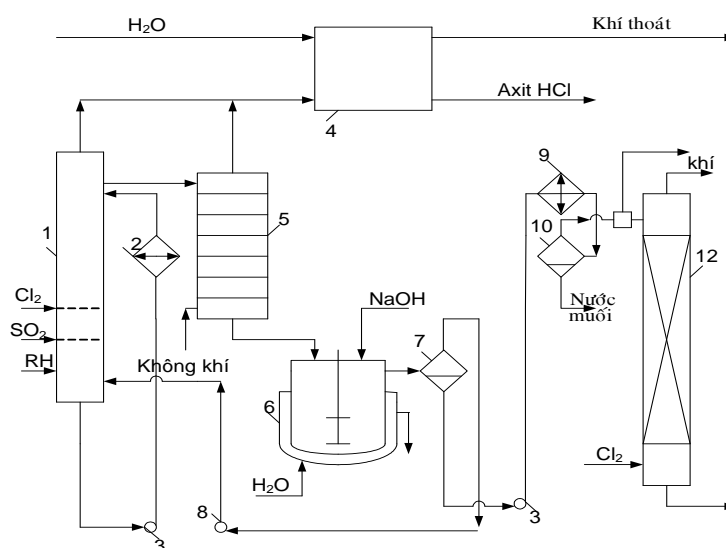
Hình 5.4. Sơ đồ công nghệ của quá trình sunfo hóa

- 1 - Khối oxy hóa SO₂ thành SO₃; 2 – Sinh hàn; 3, 7 – Thùng chứa;
4 - Thiết bị phản ứng; 5 - Thiết bị bốc hơi; 6 - Hệ thống gia nhiệt.

Hình 5.5 dưới đây là sơ đồ công nghệ xuất CHĐBM dạng ankansunfonat bằng phương pháp sunfoclo hóa – quang hóa. Hoạt động của dây chuyền như sau:

Cl₂ nhận được bằng phương pháp bốc hơi clo lỏng, được trộn với SO₂ (lượng SO₂ lấy dư khoảng 5% so với clo) và đưa vào phía dưới của thiết bị phản ứng (1), các chất khí này sẽ sục vào lớp chất lỏng chứa trong thiết bị này. Người ta cũng đưa vào tháp phản ứng (1), lượng parafin mới cùng với parafin thu hồi sau phản ứng. Nhiệt của phản ứng được giải phóng bằng sinh hàn (2), hỗn hợp phản ứng đi qua sinh hàn này bằng hệ thống bơm (3). Khí thải đi ra từ thiết bị (1) bao gồm HCl và SO₂ chưa phản ứng. Các khí này được đưa vào làm sạch ở khối (4).

Hỗn hợp ở thiết bị (1) sẽ chảy từ bên hông qua thiết bị thổi không khí (5). Tại đây, lượng HCl và SO₂ tan trong hỗn hợp sẽ được loại bỏ bởi luồng không khí. Tiếp theo hỗn hợp được trung hòa bằng dung dịch kiềm ở 100°C trong thiết bị (6), để lắng trong thiết bị (7). Lớp ở trên là phần hydrocacbon chưa chuyển hóa và một lượng nhỏ ankyclorua, phần này được đưa hồi lưu lại phản ứng bằng bơm (8). Lớp ở dưới được làm lạnh trong thiết bị (9) đến 5 – 10°C và tách trong thiết bị (10). Phần sản phẩm được tiếp tục xử lí, bằng cách pha loãng với nước đến 20% trong thiết bị trộn (11) và tẩy trắng trong tháp (12). Giai đoạn cuối cùng là cô chân không để thu nhận ankansunfonat dưới dạng dung dịch trong nước với nồng độ 60%.



Hình 5.5. Sơ đồ công nghệ sản xuất CHĐBM dạng ankansunfonat

bằng phương pháp sunfoclo hóa – quang hóa.

1 - Tháp phản ứng; 2, 9 - Sinh hàn; 3, 8 - Bơm; 4 - Khối thu khí HCl và làm sạch khí thải; 5 - Thiết bị thổi không khí; 6 - Thiết bị trung hòa; 7, 10 - Thiết bị tách; 11 - Thiết bị trộn; 12 - Tháp tẩy trắng.

5. Một số qui trình công nghệ sản xuất chất tẩy rửa

5.1. Sản xuất chất tẩy rửa dạng bột

Việc sản xuất những bột giặt truyền thống được chia làm ba giai đoạn chính:

- Sản xuất một hỗn hợp chất chịu được nhiệt độ cao, sau đó được phun thổi thành bột.
- Ta có được bột cơ bản, sau khi để nguội được gia thêm vào những thành phần nhạy cảm hơn.
- Sau đó được bột hoàn chỉnh, mang đi đóng gói.

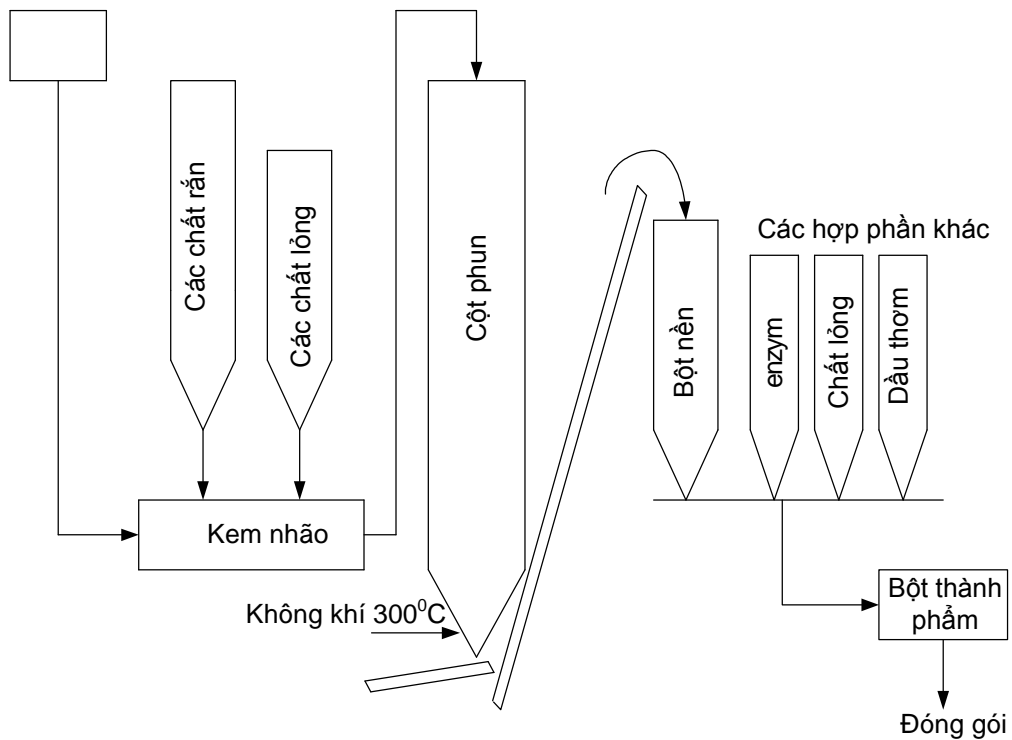
5.1.1. Chuẩn bị một hỗn hợp kem nhão và phun sấy.

Hỗn hợp có được bằng cách thêm vào hỗn hợp nguyên liệu như photphat hoặc zeolit, cacbonat, sunfat, chất hoạt động bề mặt, polyme, chất tẩy quang.

Một số lưu ý cần phải được thực hiện, chẳng hạn các axit béo (axit sunfonic cần phải được trung hòa riêng trong một máy trộn khác trước khi được đưa vào trong kem nhão. Hỗn hợp này được khuấy trộn mạnh để có quá trình đồng nhất tốt, xong đưa vào một máy trộn thứ hai mà thời gian lưu lại đây được kiểm tra, cho phép hydrat hóa các muối vô cơ (sunfatnatri, cacbonat và tripolyphosphat natri tự nhiên).

Bằng cách bơm với áp suất cao, hỗn hợp được đưa qua những vòi phun có đường kính nhất định trên nóc tháp và rơi trong một luồng không khí nóng ngược dòng (khoảng 400⁰C).

Từ đó có những hạt nhỏ (500 – 700 μ m) bột căn bản. Bột căn bản này được để nguội lại từ từ sau khi đã được chuyển ra ngoài khí trời, sau đó được tồn trữ trong cyclon.



Hình 5.6. Sơ đồ tổng quát sản xuất bột giặt.

5.1.2. Hoàn tất

Các chất thành phần nhạy cảm (enzym, terborat, TAED, tác nhân chống bọt, dầu thơm...) cần được thêm vào ở nhiệt độ $t < 35^{\circ}\text{C}$, để tránh quá trình phân hủy của chúng.

Bột hoàn chỉnh được trộn lẫn kỹ nhờ sử dụng các thiết bị trộn (chẳng hạn phương pháp chày).

Lưu ý rằng ở giai đoạn này cần nhấn mạnh về thao tác bổ sung enzym, đòi hỏi những biện pháp an toàn chặt chẽ nhằm mục đích tránh nguy cơ đối với sức khỏe công nhân. Đặc biệt, cần tránh quá trình tạo bọt enzym, các biện pháp thực hiện trong thao tác các enzym phải tuân thủ đúng.

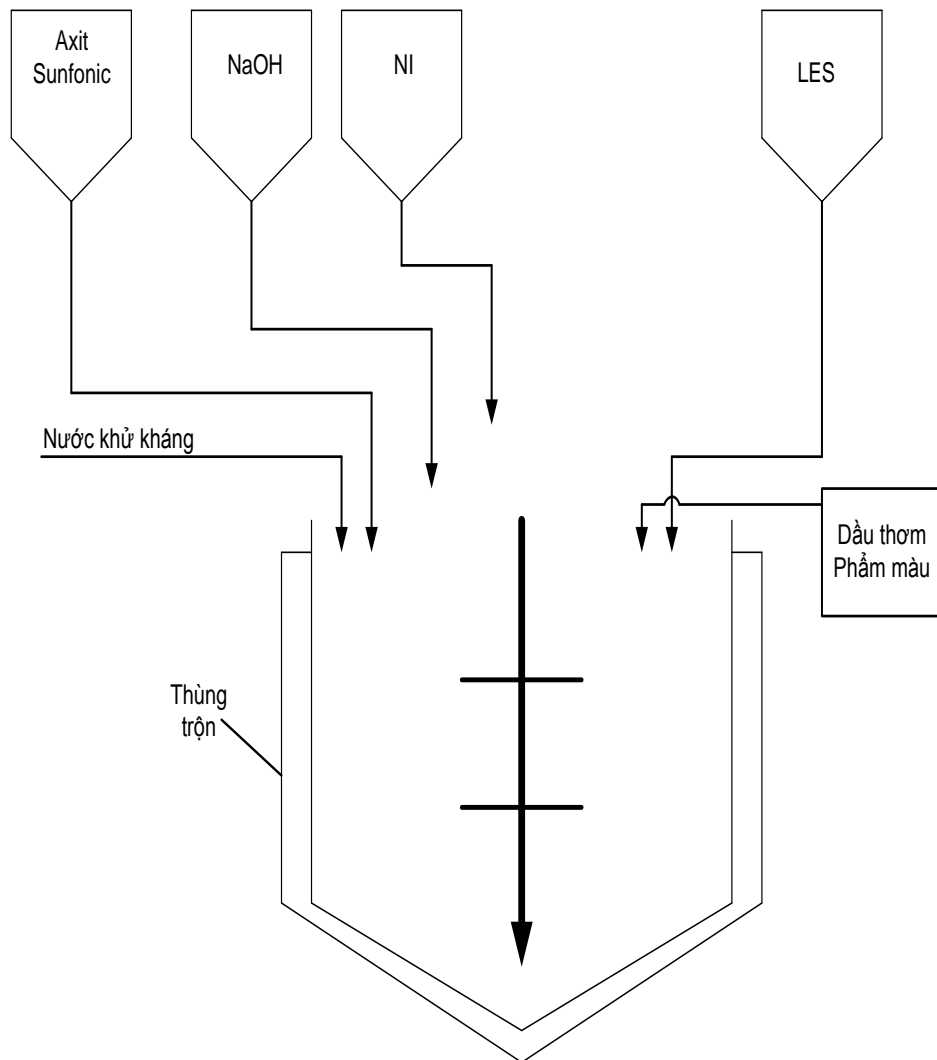
Đóng gói

Sau khi trộn, sản phẩm được đóng thành gói, hộp hoặc trong thùng nhỏ trong đó người ta thêm vào tùy theo trường hợp kiểu dụng cụ lượng bột.

5.2. Sản xuất sản phẩm tẩy rửa dạng lỏng

Phần lớn thuốc giặt dạng nước được điều chế bằng những bồn trộn có máy khuấy trộn. Để đơn giản hóa, chúng tôi lấy ví dụ thiết kế chế tạo những sản phẩm tẩy rửa lỏng không liên tục (hình 5.7). Tuy nhiên mỗi thiết kế khác nhau về các bơm (dùng để chuyển có cắt và không cắt...), những thùng trung gian để trộn trước các hỗn hợp, những máy khuấy trộn (với những cánh

khuấy hoặc những tuabin có tốc độ thay đổi, những mô tơ không gây cháy...) Nhưng trong tổng thể, các thiết kế trên căn bản không khác nhau nhiều.

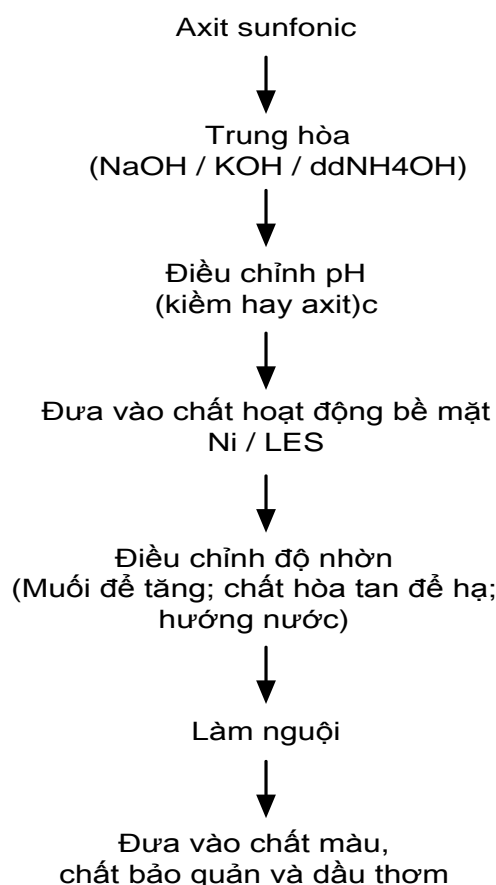


Hình 5.7. Sơ đồ tổng quát điều chế sản phẩm tẩy rửa dạng lỏng

5.2.1. Sản xuất các sản phẩm tẩy rửa dạng lỏng rửa chén bát

Sản xuất sản phẩm lỏng để rửa chén bằng tay rất đơn giản.

Có thể sơ đồ hóa như sau:



Lưu ý trong quá trình:

Khuấy chậm trong giai đoạn trung hòa.

pH phải trung tính trước khi cho vào chất hoạt động bề mặt NI (chất HĐBM không ổn định trong môi trường axit).

Kiểm tra độ nhớt: quá trình gia thêm một lượng muối lớn sẽ gây ra không đạt về độ nhớt của sản phẩm. Xấu nhất là hiện tượng tách lớp những hợp chất hữu cơ, sản phẩm đục sữa ở nhiệt độ quá cao. Các chất có hương nước có thể được thêm trực tiếp vào nước trước khi thêm những chất khác vào. Chức năng của các chất hương nước không phải chỉ để điều chỉnh độ nhớt mà còn ảnh hưởng đến điểm đục.

Quá trình dùng các chất bảo quản được khuyến cáo (có thể khác nhau từ nước này sang nước khác tùy theo luật pháp).

5.2.2. Sản xuất các dầu gội

Việc sản xuất dầu gội có thể có vẻ đơn giản, mỗi nhà sản xuất có "bí quyết" của mình. Những phương thức chế biến rất khác nhau

Phương pháp thường dùng nhất là:

Điều chế những hỗn hợp pha nước trong những máy trộn phụ (chẳng hạn như tương đục EGMS hoặc EGDS, dầu thơm + polyme + chất bảo quản).

Đưa thêm chất hoạt động bề mặt (ví dụ LES) vào nước nóng trong bồn chính, trong khi khuấy trộn mạnh.

Chú ý: LES 80% có thể trở nên rất quánh khi đưa vào dung dịch, dẫn đến quá trình tạo những khối khó tan. Cần đưa nó vào bồn trộn với nước nhờ một bơm có một tỉ suất cắt cao. Sự thêm vào những hỗn hợp pha sẵn theo trình tự được thiết lập trước và phù hợp với từng nguyên liệu để có sự ổn định tốt của sản phẩm cuối cùng. Gia thêm những chất thành phần nhạy cảm khi hỗn hợp đã nguội lại với nhiệt độ dưới 30⁰C và CAPB - chất đồng hoạt động bề mặt phải được thêm vào khi nguội.

Để minh họa, chúng tôi trình bày ở đây một ví dụ chế tạo dầu xả theo bằng sáng chế của P & G (9).

Tất cả những chất thành phần ngoại trừ chất bảo quản, dầu thơm, các tác nhân trị liệu (chống gàu) được cho thêm vào nước cất ở nhiệt độ

65 ÷ 74⁰C. Hỗn hợp này được khuấy trộn trong 15 phút. Sau đó dung dịch được làm nguội ở 49⁰C, kế đến thêm những thành phần chất khác vào như chất bảo quản, dầu thơm, những tác nhân chống gàu.... hỗn hợp sau đó được làm nguội tiếp tục đến 38⁰C và khuấy với tỷ suất cắt cao trong 2 phút.

Chú ý: Thiết bị sản xuất phải không bị nhiễm khuẩn (như trong trường hợp các chất làm mềm vải). Trang bị nhà xưởng và các nguyên liệu (đặc biệt màu và nước) phải tôn trọng điều kiện ấy.

5.3. Sản xuất xà phòng

5.3.1. Các công việc ban đầu

Tẩy trắng và tẩy mùi

Người ta có thể làm trắng và tẩy mùi các loại dầu hỗn hợp trước hoặc sau khi trộn.

Quá trình tẩy trắng và tẩy mùi cho phép loại trừ khỏi dầu những chất ô nhiễm có trong dầu (caroten, máu, mucin, diệp lục tố...), cũng như những tạp chất từ bên ngoài (nước, rỉ sét, bụi...)

Các công đoạn tẩy trắng dầu gồm:

Máy trộn.

Đun nóng/ làm nguội dầu.

Bộ lọc chính

Bộ lọc hoàn tất

Loại trừ căn bản, chế biến thành bánh dầu dùng làm thức ăn cho gia súc.

5.3.2. Sản xuất xà phòng bằng phương pháp trung hòa axit béo

Phương thức này gồm ba công đoạn:

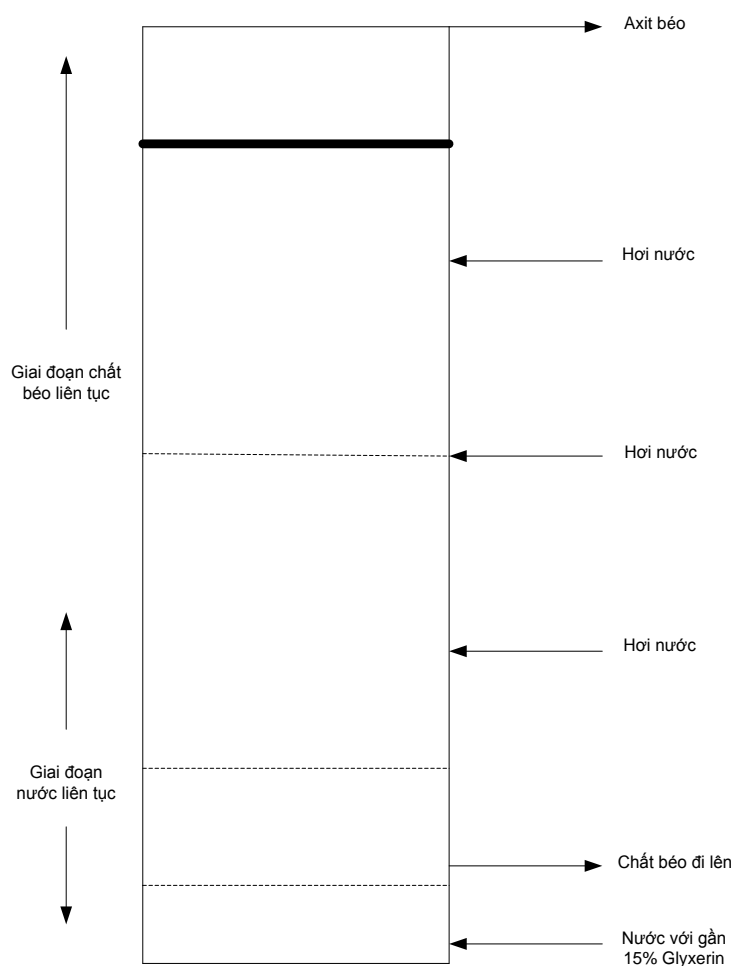
- Điều chế các axit béo.
- Chưng cất các axit béo.
- Trung hòa các axit béo.

Điều chế các axit béo

Một cột phân tách nhận từ trên là nước và bên dưới là chất béo.

Trong phần dưới của cột, chất béo (với tỷ trọng kém) có khuynh hướng đi lên trên bằng cách xuyên qua hỗn hợp nước/ glycerin phía bên trên của cột.

Ngược lại, trong phần trên, nước (tỷ trọng lớn) đi xuống xuyên qua chất béo (sơ đồ được mô tả ở hình 5.8)



Hình 5.8. Điều chế axit béo

Chưng cất axit béo

Chưng cất cho phép loại trừ những chất rất dễ bay hơi/ mùi (<5%)

Chưng cất chính để loại trừ chất béo, cũng như các axit béo đã biến chất

hoặc polyme hóa (5% và hơn)

Trung hòa các axit béo

Quá trình trung hòa các axit béo thường được thực hiện trong một vòng phản ứng. Người ta đưa vào máy trộn có tỷ suất cắt cao: Một hỗn hợp axit béo chưng cất ở 100°C; dung dịch xút đậm đặc ở 90°C; nước chứa muối, glyxerin và các chất bảo quản. Hỗn hợp này được bơm vào vòng dưới áp suất (5atm) ở khoảng 140°C.

Ta được hỗn hợp xà phòng / nước (ví dụ: 76/24) sau đó được sấy khô.

Sấy khô xà phòng nhão

Xà phòng nhão có được (bằng cách điều chế trên hay cách khác) được sấy trong một thiết bị bốc hơi chân không, để có được xà phòng khô chín 12 – 14% nước.

Hoàn tất xà phòng.

Thuận lợi về kinh tế cho các nhà máy sử dụng trực tiếp những vảy hoặc nui xà phòng, vì sản xuất xà phòng căn bản chất lượng, rất tốn kém và cần nhiều kinh phí. Trở lại quá trình điều chế xà phòng, sau khi sấy khô, tiếp tục đưa qua công đoạn tồn trữ xà phòng để hoàn tất trong cyclon, cung cấp liên tục xà phòng vào máy đóng gói.

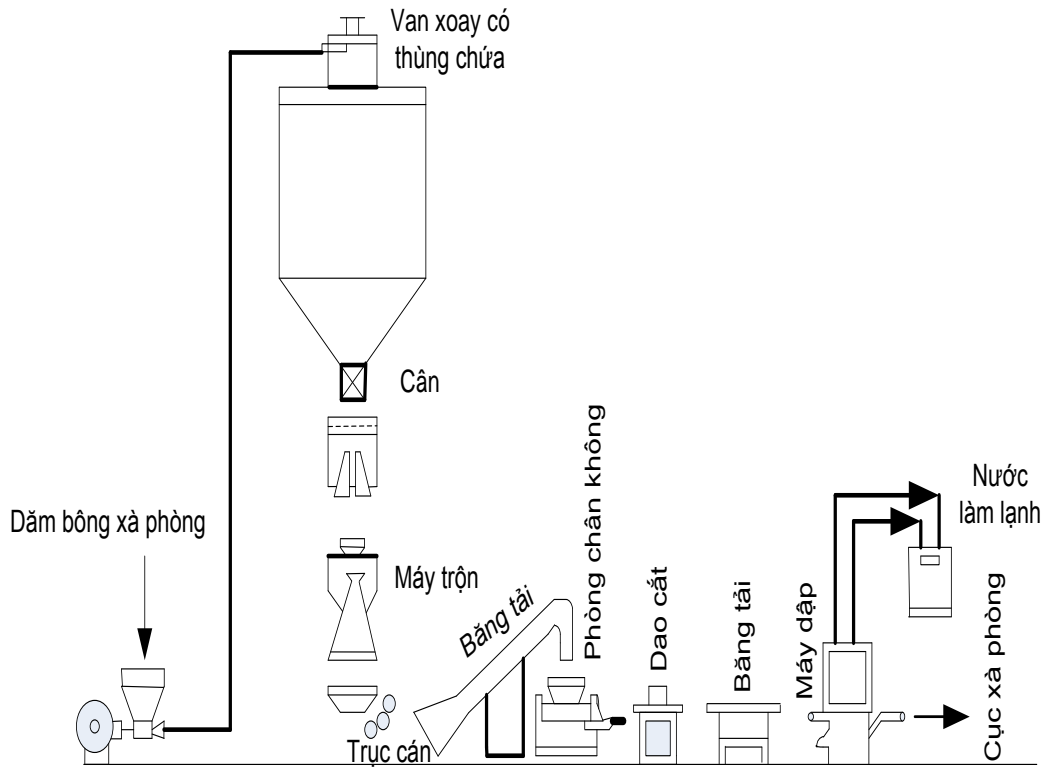
Khi chế tạo xà phòng bánh, cục 200 – 300kg, vảy xà phòng được trộn với chất màu, dầu thơm trong một máy đùn, xong đưa vào một dây trục lăn bằng thép quay với tốc độ khác nhau và ngược chiều, mục đích ở đây là tạo độ mịn và loại trừ mọi hạt xơ cứng trên xà phòng. Các máy cán được làm lạnh bằng nước (vì quá trình cán làm tăng nhiệt độ của xà phòng).

Một máy đùn thứ 2, cho phép cải tiến quá trình đồng nhất của hỗn hợp, nó thường lắp ghép với một bộ phận chân không (để loại bọt khí). Bộ phận được rút chân không cuối cùng, có hình chóp kín với một tấm có đục tấm ở giữa, từ đây cho ta một thanh xà phòng liên tục, dài, sẵn sàng để cắt và dập thành cục.

Sau đó, thanh xà phòng được cắt thành bánh có chiều dài đã định, kế đó được dập dưới áp lực trong những khuôn được làm lạnh, để tránh xà phòng dính vào khuôn. Quá trình dập khuôn tạo ra một lượng xà phòng thừa, lượng này được đưa trở lại vào đầu dây chuyền sản xuất để đùn lại. Lưu lượng đùn, dập khoảng 200 – 300 cục xà phòng / phút.

Sau đó các cục xà phòng được bọc bằng một bìa cứng bảo vệ xà phòng khỏi hư hại khi vận chuyển, sau đó được bao giấy trang trí. Sau cùng chúng được gom lại và đóng kiện. Hình 5.9 mô tả toàn bộ sơ đồ dây chuyền hoàn tất

xà phòng.



Hình 5.9. Chu trình hoàn tất xà phòng

5.4. Sản xuất kem đánh răng

Phương thức sản xuất kem đánh răng có chứa hai tác nhân chống sâu răng bao gồm: một máy trộn chính và những thùng phụ, trong đó có thể pha chế những hỗn hợp trung gian.

Hòa tan florua trong 30 lít nước tinh khiết trong một thùng inox 200 lít. Người ta đưa hỗn hợp này qua một thùng inox khác bằng cách bơm. Dung dịch này là dung dịch A.

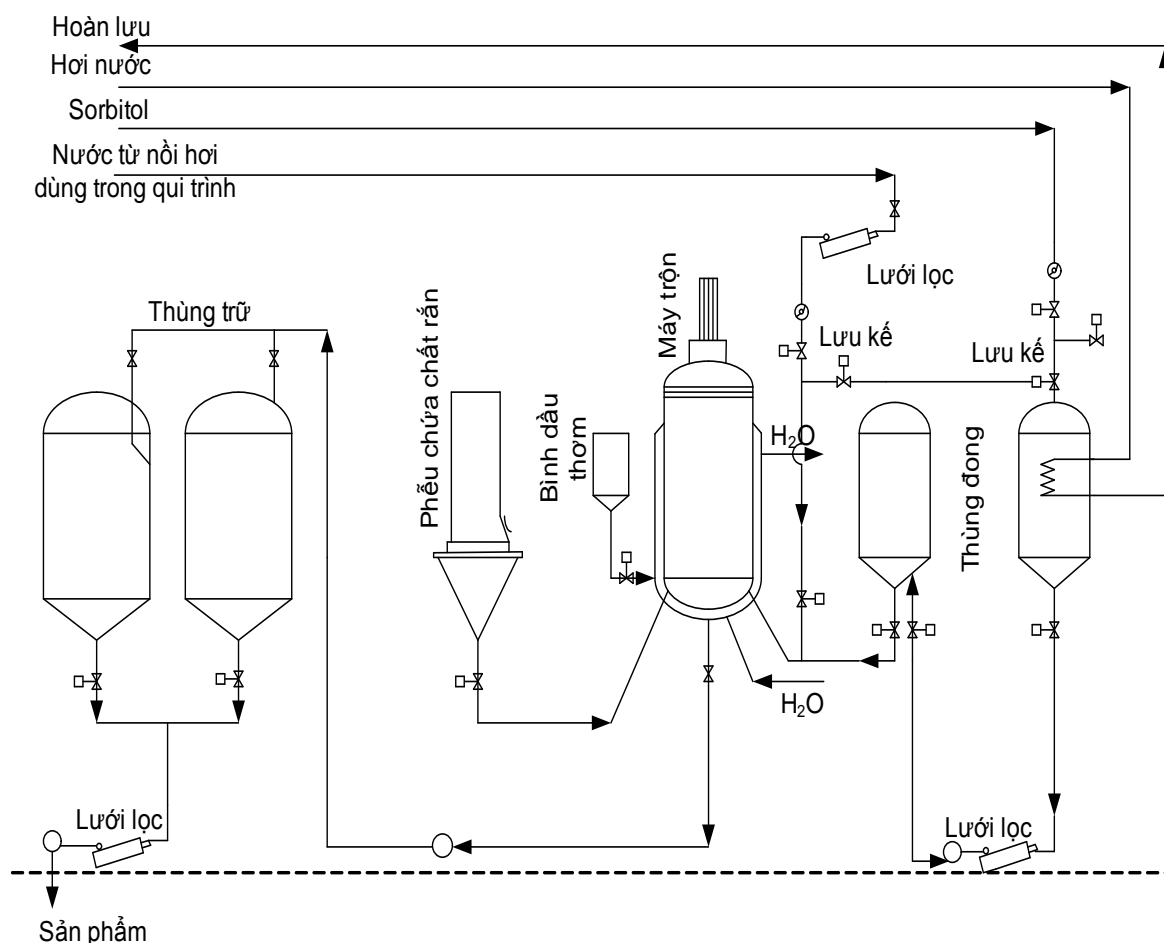
Trong thùng 200 lít khác, tiếp tục hòa tan hỗn hợp saccharinat natri và benzoat natri trong 100 lít nước tinh khiết. Đây là dung dịch B.

Người ta bơm dung dịch B vào máy trộn chính qua bộ lọc. Cho máy trộn hoạt động trong thời gian cần thiết để có được một hỗn hợp đồng nhất. Cho thêm lauryl sunfatnatri, vài phút sau cho tiếp carraghenat natri và dung dịch A, sau cùng là dầu thơm, trong đó người ta đã hòa trước parahydroxybenzoat metyl.

Cho máy chạy trong 30 phút cho đến khi có được một quá trình đồng nhất hoàn toàn.

Bọt khí được loại tại bộ phận chân không trong 15 phút.

Sau đó kem được lọc, làm đồng nhất và trữ vào thùng. Sơ đồ hình 5.10 cho thấy một ví dụ về dây chuyền sản xuất kem đánh răng.



Hình 5.10. Dây chuyền điều chế kem đánh răng

6. Xác định hoạt tính tẩy rửa.

6.1. Kiểm nghiệm hiệu năng chất làm mềm sợi vải

Nhiều phương pháp khác nhau đã được kiểm nghiệm giúp đo lường cách khách quan độ mềm của vải.

Cho đến ngày nay, không một phương pháp nào thật sự làm chúng ta thỏa mãn và nhà triển khai phải nhờ đến nhóm chuyên môn đã được huấn luyện để đánh giá bằng tay.

Phương pháp này có thể so sánh với phương pháp đã được mô tả trên đây. Nó phân loại các mẫu vải (thông thường loại vải khăn lau) từ mềm nhất đến khô cứng nhất và hay so sánh bằng cách sờ tay, các mẫu vải này với một số vải đối chứng. Vải đối chứng này, được giặt trong các điều kiện khá đặc biệt và được làm mềm với ít hay nhiều chất xả, tạo nên một gam độ mềm.

Bảng 5.6. Thang độ mềm.

Hoàn toàn mềm	100%
Rất mềm	90%
Khá mềm	80%
Mềm	70%
Ít mềm	60%
Trung bình	50%
Hơi cứng	40%
Cứng	30%
Khá cứng	20%
Rất cứng	10%
Hoàn toàn cứng	0

6.2. Kiểm nghiệm hiệu năng các sản phẩm rửa chén, đĩa

Hiệu năng của nước rửa chén được đo lường chủ yếu nhờ vào 2 thông số đo lường bọt, về lượng bọt và tính chất của bọt trong quá trình tẩy rửa.

Để đánh giá khả năng tạo bọt nhiều thông số được xem là quan trọng:

Bản chất vết bẩn

Tính đồng bộ của các vết bẩn trên chén, đĩa.

Nhiệt độ nước.

Nồng độ của sản phẩm

Quá trình đánh giá thời điểm thực sự khi sản phẩm không còn bọt nữa (% bề mặt không phủ bọt..)

Thông thường, cuộc kiểm nghiệm được thực hiện bằng cách rửa một số chén đĩa đã được vấy bẩn trước (loại và lượng vết bẩn khá rõ ràng, thời gian vết bẩn khô và điều kiện gây khô phải được xác định) và đo mức bọt trong các khoảng thời gian đều đặn, và đếm số chén đĩa được rửa trước khi bọt tan hoàn toàn.

Nói chung thao tác này được thực hiện bởi nhân viên nhiều kinh nghiệm (chẳng hạn 3 người) để có một điểm trung bình khi quan tâm đến thói quen của từng người.

6.3. Kiểm nghiệm hiệu năng các chất tẩy rửa bề mặt cứng

6.3.1. Đánh giá hiệu năng các chất tẩy rửa thông dụng

Để đánh giá hiệu năng của một chất tẩy rửa đa dụng trong nhà, thông thường người ta giả áp dụng sản phẩm và cơ năng cần thiết khi tẩy rửa.

Để được thế, người ta thường dùng một thiết bị (Gardner), mà bộ phận

cọ rửa được cân và sau đó được thấm ướt bằng dung dịch chất tẩy dùng để kiểm nghiệm. Bộ phận này, được thực hiện một động tác tuần hoàn trên một bản thể được chọn và được gây bẩn bằng một vết bẩn (mỡ, bụi, các vết khác...), vết bẩn này phải được phân phối hết sức đồng đều.

Sau một số lần cọ xát qua lại, người ta đánh giá độ sạch của bề mặt bởi một nhóm kiểm nghiệm (bảng so sánh các sản phẩm khác nhau) và người ta đo mức phản chiếu của thực thể được tẩy rửa bằng phản xạ kế.

6.3.2. Kiểm nghiệm hiệu năng các bột và nước cọ rửa.

Để đánh giá hiệu năng của một chất tẩy, dù ở dạng bột hay dạng lỏng, chúng ta cần lưu tâm đến 2 vấn đề cơ bản:

Loại nền trên đó các loại sản phẩm này thường được sử dụng.

Loại vết bẩn và màu có thể gặp thấy trên các nền này.

Như thế có thể có nhiều vết bẩn kết hợp, mỗi nhà sản xuất có phương pháp riêng để tạo nên các vết bẩn của mình

Nền: có thể là nền gạch men, thép không gỉ, vật có phân lớp

Vết và chất bẩn: vết mỡ dầu, gỉ sắt, bụi, vết thực phẩm...

Tùy tình hình, người ta có thể nhờ chuyên gia nghiên cứu giàu kinh nghiệm để kiểm nghiệm hiệu năng.

6.4. Kiểm nghiệm hiệu năng xà phòng tắm

6.4.1. Hiệu năng tổng quát

Các cuộc kiểm nghiệm cần đến một nhóm kiểm nghiệm gồm nhiều người, rửa tay nhiều lần trong một ngày với nhiều sản phẩm khác nhau, dùng để kiểm nghiệm. Người ta xác định các tiêu chuẩn sau:

Lượng bọt

Hình dạng bọt

Tác dụng của sản phẩm lên da, trong và sau khi tẩy rửa: mịn màng, thô ráp

Độ hao mòn của xà phòng

Hương thơm trong khi tẩy rửa và sau một thời gian sử dụng

Các khuyết điểm được quan sát trên xà phòng: tạo gel (mush), vết nứt, điểm cứng...

Tác dụng của xà phòng diệt khuẩn

Tác dụng vệ sinh

Để chứng minh được tác dụng diệt khuẩn, người ta sử dụng nhiều loại kiểm nghiệm:

BTC Test (Bactecial Contact Time)

Cuộc kiểm nghiệm này được dùng để chứng minh tính chất hoạt động diệt khuẩn tùy theo thời gian cần thiết để diệt hơn 99,9% các vi sinh vật. Một lượng nào đó các vi sinh vật được đưa vào xà phòng dùng để nghiên cứu, sau đó mẫu được lấy ra theo các quãng thời gian đều đặn, sau thời gian ủ, người ta đếm lại các vi khuẩn.

6.4.2. Kiểm nghiệm bằng dầu tay

Cách đánh giá khác có thể được thực hiện như sau đây: Lợi ích chủ yếu của chất diệt khuẩn chứa đựng trong xà phòng, là chất này đọng lại trên da sau khi rửa tay hay thân thể. Do đó, sản phẩm chống vi khuẩn kết tụ này, sẽ ngăn cản quá trình tăng trưởng các vi khuẩn chứa trong các lỗ chân lông, nang...cũng như các vi khuẩn nhiễm qua tiếp xúc bên ngoài hay từ môi trường.

Trong kiểm nghiệm này sau khi rửa tay, các ngón tay được cho tiếp xúc với một gel chứa các loại vi khuẩn chọn lọc.

Quá trình ngăn cản các vi khuẩn tăng trưởng ở điểm tiếp xúc của các ngón tay, cho thấy quá trình tồn đọng của sản phẩm diệt khuẩn trên đó.

6.5. Kiểm nghiệm hiệu năng dầu gội đầu

Một trong những tiêu chuẩn chính để nghiên cứu một dầu gội đầu mới là quá trình áp dụng của nó trên tóc.

Để nghiên cứu vấn đề này, người ta luôn cần đến các nhà uốn tóc chuyên nghiệp, dày dặn kinh nghiệm đánh giá các thuộc tính chủ yếu của các công thức mới.

Sau đó các phòng kiểm nghiệm và các cuộc trắc nghiệm người tiêu dùng, giúp thẩm định một cách tinh tế hơn. Nhưng như mỗi lần triển khai một chất tẩy rửa mới, các quá trình đo lường trong phòng thí nghiệm giúp san bằng các khó khăn ban đầu.

6.5.1. Đánh giá trong phòng thí nghiệm

Các vấn đề chủ yếu là:

Khả năng tạo bọt:

Để diễn lại cách bàn tay chuyển động khi gội đầu, người ta đã phát triển một vài kỹ thuật: chẳng hạn máy xay thực phẩm cho công thức mới. Quá trình khó khăn chủ yếu là tính có thể diễn lại kiểm nghiệm (thời gian/tốc độ quay, nhiệt độ, bọt...). Một chất bản tiêu chuẩn cũng có thể được thêm vào (chất bản lấy từ tóc ra).

Phương pháp này giúp thiết lập mối tương quan về khối lượng bọt với kết quả đo lường, không chỉ về độ nhớt hoặc về khối lượng đặc trưng của nó.

Cũng có những phương pháp khác tương tự nhưng nhìn chung cũng vẫn gặp những bất lợi được mô tả như ở trên đây.

Tính tẩy rửa

Phương pháp cổ điển là nhúng một bề mặt được vấy bẩn vào trong một dung dịch kiểm nghiệm trong các điều kiện chính xác về thời hạn, nhiệt độ và chuyển động máy.

6.5.2. Đánh giá trên thực tế và đánh giá bằng giác quan

Như chúng ta vừa thấy, không có gì có thể thay thế một quá trình đánh giá trực tiếp trên mái tóc thật. Thông thường, người ta dùng phương pháp so sánh (nửa mái tóc được gội với dầu tham chiếu, nửa mái kia với dầu nguyên mẫu), hai chuyên viên kinh nghiệm làm việc cùng một lúc.

Người ta thường gội thành 2 lần với một lần xả giữa 2 lần gội ấy.

Các nhân tố được xét đến trong quá trình kiểm nghiệm này là:

Tính chất bọt và lượng bọt (khối lượng, độ mịn, độ dẻo, tỉ trọng, dễ xả...)

Dễ sử dụng

Tính tẩy rửa

Đặc tính mỹ phẩm

Tốc độ khô

Trên tóc khô: tính dễ chải, độ bóng, lượng dầu tăng lên, tóc bị chẻ.

Người ta có thể theo dõi một vài tiêu chuẩn trong nhiều ngày, sau khi dùng sản phẩm. Số lần gội với cùng một loại dầu thật quan trọng để theo dõi hiệu năng dài hạn (ví dụ: trong trường hợp dầu gội đầu chống nhờn hay chống gàu).

Người ta cũng cần kiểm nghiệm các nguyên mẫu trên các loại tóc khác nhau

6.6. Kiểm nghiệm hiệu năng kem đánh răng

Nhiều phương pháp khác nhau có thể được sử dụng để đo, chẳng hạn hiệu năng của một tác nhân chống sâu răng. Ở đây chúng ta đưa ra 2 thí nghiệm:

Kiểm nghiệm trong phòng thí nghiệm

Kiểm nghiệm lâm sàng

6.6.1. Kiểm nghiệm trong phòng thí nghiệm

Nguyên tắc được dựa trên việc đo độ hòa tan trong axit của chất hydroxyapatit (HAP) là thành phần cấu tạo của men. Độ hòa tan càng kém, men càng chống sự tấn công của axit hơn.

Để thực hiện điều này, người ta sử dụng bột HAP. Bột này được sử dụng

với các hợp chất có chứa flo, rồi cho tiếp xúc với axit trong một thời gian. Sau khi lọc và sấy khô, người ta cân lượng HAP còn lại. Do đó, người ta xác định được độ hòa tan của nó, bằng cách so sánh với một HAP không được xử lí (đối chứng).

Quá trình sai biệt độ hòa tan của 2 sản phẩm, giúp biết rõ hiệu năng của tác nhân chống sâu răng được kiểm nghiệm.

Thay vì dùng bột HAP, người ta cũng có thể dùng các chất chiết từ răng và người ta tiến hành cùng một cách thức như đã mô tả ở trên.

6.6.2. Kiểm nghiệm lâm sàng

Một kem đánh răng được kiểm nghiệm cùng một lúc với các kem đối chứng, trên các bệnh nhân mang chứng sâu răng. Họ đánh răng hai lần mỗi ngày, mỗi lần 2 phút $\frac{1}{2}$, lần đầu buổi sáng sau bữa điểm tâm và lần kia buổi tối sau khi đi ngủ.

Cuộc nghiên cứu nhắm đến các trẻ em từ 8 đến 14 tuổi, sống ở nội trú suốt năm học, như thế đảm bảo cho việc kiểm tra hằng ngày, và đã kéo dài trong 3 năm liền.

Các nha sĩ đã kiểm tra định kì bệnh sâu răng theo các tiêu chuẩn xác định và được áp dụng bởi O>M>S, được biết như là chỉ số CAO răng: C: sâu răng, A: không bị sâu, O: phải trám.

7. Thực hành tổng hợp chất tẩy rửa dạng lỏng (nước rửa chén)

7.1. Hóa chất, dụng cụ

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| - LAS | - 02 beacher 250ml |
| - Natrixylensunfonat | - 01 đũa khuấy |
| - Tripoliphotphat | - 01 ống nhỏ giọt |
| - Ure | - 01 pipet 2ml |
| - Etanol | - Bếp điện |
| - CMC | |
| - HEC | |
| - Na_2CO_3 | |
| - PVA | |
| - Na_2SO_4 | |

7.2. Các chỉ dẫn an toàn

- Keo PVA phải được chuẩn bị trước khi tiến hành thí nghiệm.
- Kiểm tra pH của nước rửa chén ngay khi tiến hành phản ứng trung hòa và sau khi hoàn thành phản ứng.

7.3. Các công việc chuẩn bị

Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.

Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng kết quả thí nghiệm.

7.4. Qui trình

- Cho 10g LAS, 5g Na_2CO_3 vào trong becher 250ml, khuấy mạnh bằng đũa thủy tinh, để ổn định trong khoảng 10 phút.
- Cân 5g PVA (đã nấu sẵn), 1g CMC, 1g HEC cho vào becher 250ml, thêm 100ml nước, đun nóng, để nguội.
- Đổ dung dịch keo vào hỗn hợp chất hoạt động bề mặt trên, khuấy nhẹ, thêm nước đủ 250ml. Tiếp tục cho các chất trợ khác vào, chỉnh pH và cuối cùng cho hương, màu.

7.5. Kết quả

Ghi nhận sản phẩm.

7.6. Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế nước rửa chén.					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện
		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và đầy đủ
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu
		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Nhận xét sản phẩm
		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị đã nhận

8. Câu hỏi và bài tập

- 8.1. Trình bày cơ chế tẩy, hấp phụ trong quá trình tẩy rửa (giặt)
- 8.2. Trình bày tính chất của DBSA và nêu các ứng dụng của DBSA trong tổng hợp chất tẩy rửa.
- 8.3. Nêu các tính chất của xút và viết các phản ứng hóa học minh họa tính chất.
- 8.4. Nêu một số ứng dụng của xoda trong công nghệ hóa học.
- 8.5. Một mẻ kem giặt sử dụng 169 kg kem đen có hàm lượng 96% DBSA. Hãy tính lượng xoda cần dùng trung hòa hết lượng kem trên, biết rằng xoda có hàm lượng 99%.
- 8.6. Giải thích vì sao kem giặt có chứa natri tripoliphotphat dùng trong môi trường nước lợ, nước cứng được?
- 8.7. Trình bày tính chất và một số ứng dụng của CMC?
- 8.8. Trình bày quá trình kiểm nghiệm hiệu năng sản phẩm kem đánh răng.

BÀI 6. TỔNG HỢP THUỐC TRỪ SÂU

Mã bài: HDE6

Giới thiệu

Thuốc bảo vệ thực vật là những hợp chất độc có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp hóa học, được dùng để phòng và trừ sâu bệnh, cỏ dại, chuột...hại cây trồng và nông sản. Thuốc bảo vệ thực vật gồm nhiều nhóm khác nhau, gọi theo tên nhóm sinh vật hại, như thuốc trừ sâu dùng để trừ sâu hại, thuốc trừ bệnh dùng để trừ bệnh cây...Trừ một số trường hợp, còn nói chung mỗi nhóm thuốc chỉ có tác dụng đối với sinh vật gây hại thuộc nhóm đó.

Thuốc trừ sâu được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau, trong đó những thuốc trừ sâu chứa clo và brom (hexacloxyclohexan, những axit và phenol của dẫn xuất clo) được tổng hợp bằng quá trình halogen hóa.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả vai trò của thuốc trừ sâu trong nông nghiệp
- Tổng hợp một loại thuốc trừ sâu chứa photpho.
- Kiểm tra hoạt tính trừ sâu trong điều kiện phòng thí nghiệm.

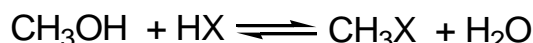
Nội dung chính

Một số công nghệ tổng hợp thuốc trừ sâu

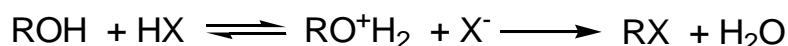
Halogen hóa các hợp chất chứa oxy và nitơ

Hydrohalogen hóa các rượu

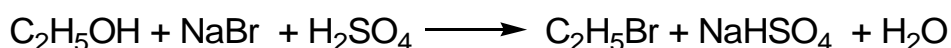
Là quá trình thế nhóm -OH bằng các nguyên tử clo hay brom, phản ứng thuận nghịch tỏa nhiệt sau:



Trong trường hợp đối với các rượu bậc 3, bậc 2 và bậc 1 cao phân tử, có thể tiến hành phản ứng trong pha lỏng không cần xúc tác. Cơ chế của phản ứng bao gồm quá trình proton hóa rượu và quá trình thế các nhóm $^+\text{OH}_2$ kế tiếp.



Ở các trường hợp khác, đặc biệt đối với các rượu thấp phân tử bậc 1, thì cần phải có xúc tác giữ vai trò là chất mang nước để dịch chuyển cân bằng sang phải. Như để điều chế bromua etyl người ta sử dụng axit sunfuric đặc. Axit này có tác dụng tái sinh đồng thời HBr từ bromua natri:

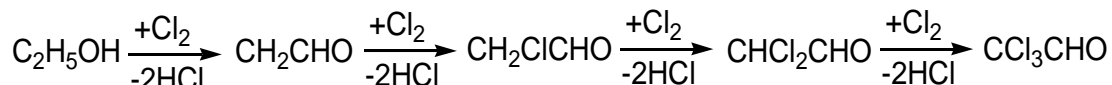


Đối với các quá trình pha lỏng, người ta thường sử dụng dung dịch $ZnCl_2$ bão hòa trong axit clohydric, còn đối với pha khí người ta dùng $ZnCl_2$ trên các chất mang xốp.

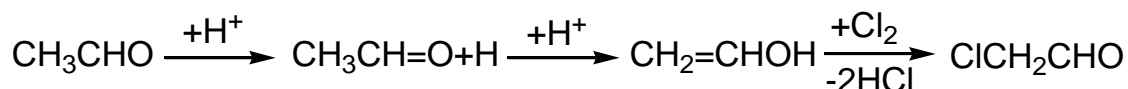
Sản phẩm có số lượng nhiều nhất nhận được bằng phương pháp clo hóa các rượu là clometan CH_3Cl . Nó được tiến hành từ HCl khan và metanol trong pha khí với xúc tác dị thể ($ZnCl_2$ trên silicagen hay đá bọt). Tại $200 - 350^\circ C$, để dịch chuyển cân bằng sang phải người ta dùng một lượng dư khoảng $20 - 50\%$ HCl. Phản ứng tiến hành trong thiết bị ống đoạn nhiệt với lớp xúc tác cố định. Các sản phẩm trong phản ứng bao gồm: các tác nhân chưa chuyển hóa, CH_3Cl , H_2O và sản phẩm phụ dimetyl ete, sẽ được làm nguội; khi đó từ chúng axit clohydric và metanol sẽ ngưng tụ. Metanol được chưng cất và hoàn lưu trở về phản ứng. Hỗn hợp khí tạo thành sẽ tinh chế ra khỏi dimetyl ete bằng axit đậm đặc, kế tiếp là trung hòa, sấy và ngưng tụ. Đối với quá trình tổng hợp clometan, phương pháp này hiệu quả kinh tế hơn là clo hóa metan.

Clo hóa các rượu - andehyt và xeton

Trong quá trình clo hóa rượu bằng clo tự do, đầu tiên xảy ra sự oxy hóa rượu thành andehit hay xeton, sau đó thì xảy ra quá trình thế liên tiếp các nguyên tử hydro trong nhóm ankyll bằng clo.



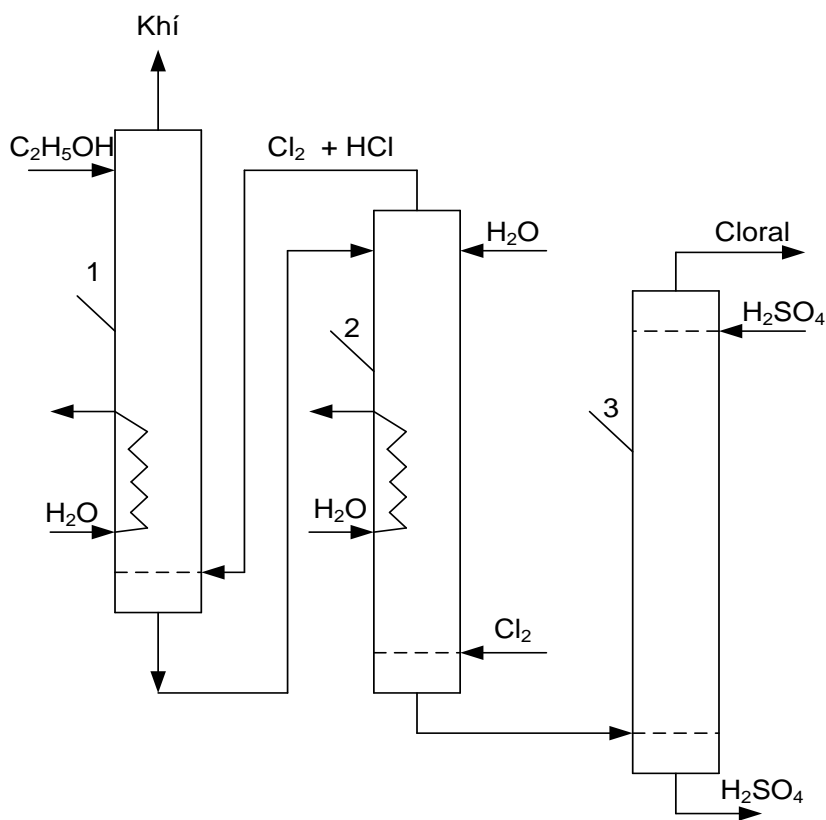
Nếu andehit hay xeton là tác nhân ban đầu, thì phản ứng chỉ xảy ra quá trình thế các nguyên tử hydro gắn trên nguyên tử cacbon, nằm cạnh nhóm cacbonyl. Tốc độ clo hóa hợp chất carbonyl tỷ lệ thuận với nồng độ của chúng, không phụ thuộc vào nồng độ clo và sẽ được tăng cường bởi các axit trong đó một phần có axit HCl tạo thành.



Trong số các sản phẩm của quá trình clo hóa rượu, andehit, xeton thì 1,1,3-triclo axeton và hexaclo axeton là những chất có giá trị thấp, còn sản phẩm quan trọng nhất là cloral CCl_3CHO . Chất lỏng này ($t_s = 97,8^\circ C$) được sử dụng để sản xuất hàng loạt thuốc trừ sâu quý hiếm, đặc biệt là tricloaxetat natri và clorofoc.

Trong công nghiệp, nó được điều chế nhờ quá trình clo hóa etanol, trong đó giai đoạn đầu tiên xảy ra với tốc độ cao, còn giai đoạn kết thúc thì tương đối chậm. Vì vậy, đối với quá trình gián đoạn cần phải tăng từ từ nhiệt độ từ

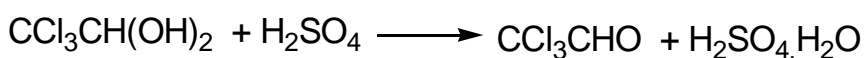
40 đến 80 ÷ 90⁰C. Còn đối với quá trình tổng hợp liên tục thì tiến hành trong cascader chứa hai tháp sục khí với dòng lỏng và khí ngược chiều nhau (hình 6.1).



Hình 6.1. Hệ thống phản ứng để điều chế Cloral
1,2. tháp phản ứng; 3. tháp rửa.

Trong tháp đầu tiên (1) nhờ quá trình làm lạnh, nhiệt độ được giữ từ 55 ÷ 65⁰C, còn rượu và hỗn hợp clo với HCl được cho vào hệ thống ở cuối tháp (2). Chất lỏng chứa hỗn hợp các cloaxetanđehit, axetal và polyaxetal của chúng sẽ chảy sang tháp thứ (2) làm việc ở 90⁰C. Ở đây, clo và nước được đưa vào, vai trò của nước là thủy phân axetal để tạo điều kiện sử dụng rượu hoàn toàn hơn.

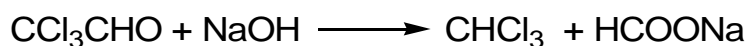
Sản phẩm nhận được sau tháp (2) là hỗn hợp cloral-hyđrat, poly-axetal của cloral và các dẫn xuất dicloaxetanđehit tương ứng. Nó được xử lý bằng axit sunfuric đậm đặc, khi đó các hyđrat và axetal bị phân hủy để tạo thành cloral tự do.



Cloral được tách ra khỏi axit sunfuric và mang đi chưng cất, khi chưng cất phân đoạn nhẹ chứa dicloaxetanđehit sẽ được hồi lưu trở về quá trình clo

hóa. Sản phẩm nhận được có độ tinh khiết 97 – 98%.

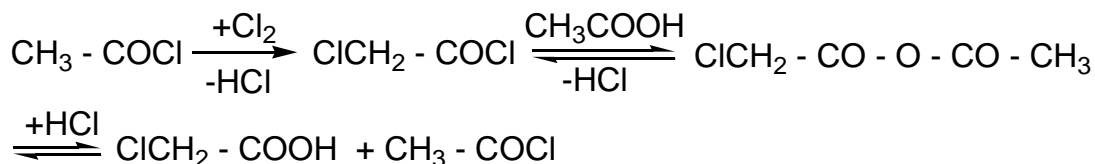
Cloral dưới tác dụng của kiềm bị phân hủy tạo thành clorofoc và muối của axit formic.



Trước đây đã trình bày phương pháp cơ bản để điều chế clorofoc từ etanol và hypochloriccanxi nhưng bây giờ phương pháp này hầu như không còn được quan tâm nữa.

Tổng hợp các dẫn xuất axit

Các axit cloacetylic mạch thẳng, thường được điều chế nhờ quá trình clo hóa các axit cacboxylic, phản ứng này được xúc tác bởi các chất PCl_3 , clorua lưu huỳnh, tạo khả năng chuyển axit cacboxylic thành anhydrit và cloanhhydrit, các sản phẩm này cũng là các chất xúc tác. Sự ảnh hưởng của chúng với clo và các axit cloacetylic, sẽ xảy ra khi phân hủy các anhydrit.



Phản ứng cũng dẫn đến quá trình tạo thành các sản phẩm thay thế liên tiếp nguyên tử hydro, trên nguyên tử carbon nằm cạnh nhóm cacboxylic.

Thành phần các sản phẩm, như thường lệ sẽ được điều chỉnh khi thay đổi tỷ lệ của clo và axit cacboxylic. Phản ứng xảy ra khi sục khí clo vào hỗn hợp axit lỏng và xúc tác ở nhiệt độ tăng từ từ đến $150 \div 170^\circ\text{C}$.

Axit monocloaxetic ClCH_2COOH (là chất tinh thể) nhận được nhờ quá trình clo hóa axit axetic với anhydrit axetic là chất xúc tác. Nó được sản xuất dưới dạng axit tự do thay muối natri, và dùng để sản xuất các chất diệt cỏ dạng clophenoxyaxetat. $\text{ArOCH}_2\text{COONa}$ cũng như cacboxy metyl xenluloxen CH_2COONa .

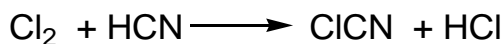
Axit tricloaxetat CCl_3COOH ở dưới dạng muối natri nó là thuốc diệt cỏ. Việc thay thế ba nguyên tử clo vào trong phân tử axit axetic là một điều rất khó. Vì vậy, axit tricloaxetic được điều chế trong công nghiệp nhờ quá trình oxy hóa cloral bằng axit nitric:



Axit diclopropionic $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$ được điều chế bằng quá trình clo hóa axit propionic với xúc tác PCl_3 và phenol. Ở dưới dạng muối natri nó là thuốc diệt cỏ được sử dụng rộng rãi.

Cloxian ClCN (chất khí có mùi gắt; nhiệt độ ngưng tụ $12,6^\circ$) là cloanhhydrit

của axit xianit (HOCN), trong môi trường kiềm sẽ thủy phân thành dạng muối của nó. Trong môi trường nước trung tính nó bền, còn khi có mặt của axit sẽ bị polyme hóa. Trong công nghiệp, nó được điều chế nhờ quá trình clo hóa bằng axit mạnh trong môi trường nước.



Cloxián là cấu tử dễ bay hơi nhất trong hỗn hợp và nó được chưng cất liên tục ra khỏi hỗn hợp phản ứng, sau đó là ngưng tụ và sấy khô, do tạp chất nước sẽ gây ra quá trình polyme hóa nó khi bảo quản. Cloxián sử dụng để sản xuất xianua clorua bằng phương pháp vòng hóa trime với xúc tác là các axit.

Xianua clorua (chất tinh chế, $t_{nc}^0=146^0\text{C}$) được điều chế theo phản ứng này trong pha khí hay lỏng. Nếu là pha khí thì quá trình xảy ra ở 400^0C trong thiết bị phản ứng dạng ống với chất xúc tác là than hoạt tính, còn đối với pha lỏng người ta sử dụng xúc tác là axit clohydric hay clorua sắt ở 300^0 và 4MPa. Xianua clorua sử dụng chủ yếu để tổng hợp các thuốc diệt cỏ dạng triazin (ximazin, propazin).

Clo hóa theo nguyên tử nitơ

Cũng tương tự như các phản ứng, trong đó clo liên kết với các nguyên tử cacbon (clo hóa theo nguyên tử cacbon) mà chúng ta đã gặp ở trên. Tuy nhiên, nó có điểm khác biệt là dẫn đến quá trình tạo thành liên kết N-Cl (clo hóa theo nguyên tử nitơ). Các axit amic là những chất có khả năng này, trong đó khi clo hóa chúng sẽ nhận được các cloamit. Chúng chứa các nguyên tử clo hoạt động và sử dụng phổ biến rộng rãi để làm chất tẩy trắng và sát trùng mạnh. Các cloamit của axit arsunfonic là chất có giá trị lớn nhất.

Các monocloamin B và T là muối mononatri của các monocloamit benzen hay toluen sunfomic axit. Chúng nhận được khi clobenzen hay clotoluen sunfemit tương tác với hydrocloricnatri. Các monocloamin tạo thành sẽ được kết tinh và thu nhận ở dạng tinh khiết. Chúng hòa tan trong nước và sử dụng dưới dạng dung dịch nước 0,5 ÷ 5%.

Các dicloamin B và T là dicloamic của benzen hay toluen sunfomic axit. Chúng được điều chế bằng cách clo hóa dung dịch huyền phù nước và các sunfamic hay các dung dịch kiềm của sunfamic:

Các dicloamin kết tủa dưới dạng tinh thể, sau đó chúng được lọc và sấy khô. Chúng không hòa tan trong nước và sử dụng dưới dạng dung dịch với các dung môi hữu cơ.

Carbamic $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ và melamin cũng cho khả năng clo hóa theo nguyên

tử nitơ. Khi clo hóa, từ melemine sẽ nhận được hexachloro melamin là chất có hàm lượng clo hoạt động cao, nó cũng được sử dụng hiệu quả để làm thuốc sát trùng.

Tổng hợp thuốc trừ sâu họ cacbamat (muối của axit cacbamic)

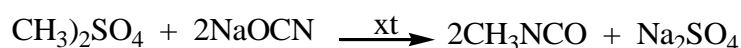
Tổng hợp chất trung gian metyl iso-cyanat (MIC)

Metyl iso-cyanat là một chất trung gian để điều chế một số thuốc trừ sâu nhóm cacbamat.

MIC là một chất độc hại, dễ bay hơi, dễ cháy và có tác động như một loại hơi cay dù với một lượng nồng độ thật nhỏ.

MIC là một iso-cyanat hữu cơ được tạo thành bởi phản ứng giữa 1 cyanat kim loại và một tác nhân metyl hóa và metyl iso-cyanat được tạo thành bởi phản ứng của sodium cyanat (SDC) và dimetyl sunfat (DMS). Qua phản ứng, nhóm metyl của dimetyl sunfat được chuyển hóa thành iso-cyanat.

Phản ứng diễn ra như sau:



Phản ứng này có thể mô tả từng bước chi tiết:

Đehydrat (loại nước)

SDC, chất xúc tác và dung môi được nạp vào bồn phản ứng MIC và gia nhiệt đến nhiệt độ thích hợp.

Ấm độ chứa trong nguyên liệu được tách khỏi nguyên liệu thô cùng với một phần dung môi bằng sự chưng cất đơn giản dưới áp suất kém (độ ẩm phải được loại trừ trước khi tiến hành phản ứng tạo MIC vì nước dễ dàng tác dụng với MIC để tạo thành các dẫn xuất ure và cacbon dioxit



Phản ứng này xảy ra chậm nhưng do phát sinh nhiệt, vận tốc phản ứng và áp suất được gia tăng một cách nhanh chóng.

Hơi dung môi có chứa ẩm được ngưng tụ tại máy ngưng tụ và chảy về bồn tiếp nhận dung môi (solvent receiver). Tại bồn này, do sự khác biệt về trọng lượng riêng nên nước tách khỏi dung môi dễ dàng và dung môi đã tách nước được dùng lại cho mẻ kế tiếp.

Phản ứng MIC

Sau bước loại nước, dimetyl là phản ứng tỏa nhiệt và nhạy với nhiệt độ. Do đó tốc độ nhỏ giọt không đổi và nhiệt độ của phản ứng phải được điều khiển cẩn thận.

MIC tạo thành cùng với sự nhỏ giọt của DMS ở cùng thời điểm được nạp

vào cột nhồi (MIC packing column). Hầu hết dung môi bị bay hơi cùng với MIC được ngưng tụ ở khu vực ngưng tụ dưới áp suất thấp của cột nhồi và hoàn lưu về bồn phản ứng. MIC có độ tinh khiết thấp chứa một phần dung môi được tinh khiết hóa bởi sự cân bằng pha khí đi ngang qua phần trên của cột nhồi.

Khi sự nhỏ giọt của DMS hoàn tất, một lượng nhỏ nguyên liệu thô (DMS, SDC) và MIC hoàn lưu vẫn còn nằm lại trong các bồn phản ứng và cột nhồi.

Trong suốt phản ứng MIC, nhiệt độ đỉnh của cột nhồi được kiểm soát một cách không đổi bởi hệ thống kiểm soát tự động. Sau khi xong giai đoạn nhỏ giọt DMS, giai đoạn tái gia nhiệt được tiến hành bởi sự gia tăng nhiệt độ của bồn phản ứng để tạo phản ứng cho số nguyên liệu chưa phản ứng hết và thu hồi MIC tồn đọng. Điều kiện vận hành sự tái nhiệt tương tự như giai đoạn nhỏ giọt DMS.

Sau 3 giờ và khi không còn MIC chảy vào bồn tiếp nhận MIC, phản ứng hoàn tất.

Sự thu hồi dung môi

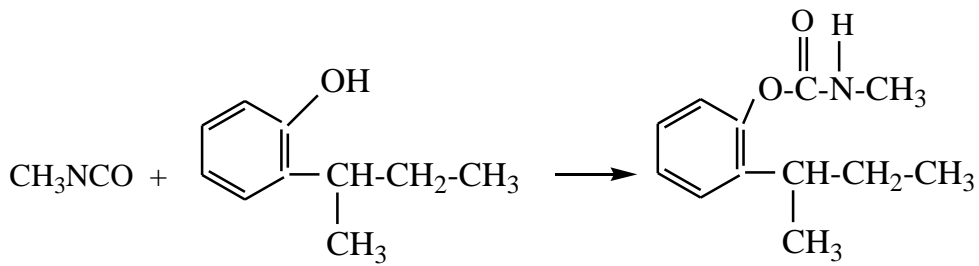
Sau khi phản ứng MIC hoàn tất, dung môi chứa sản phẩm phụ và chất xúc tác vẫn còn đọng lại trong bồn phản ứng MIC. Dung môi tồn đọng được thu hồi bởi sự chưng cất áp suất chân không và được sử dụng lại cho mẻ kế tiếp. Để thu hồi dung môi, bồn phản ứng nâng nhiệt độ ở áp suất 200mmHg/chân không tuyệt đối. Dung môi được làm bay hơi, ngưng tụ và chảy vào bồn tiếp nhận dung môi

Sau khi thu hồi dung môi, DMS, những sản phẩm phụ và một phần dung môi vẫn còn đọng lại trong bồn phản ứng để hòa tan các chất vô cơ, sau đó dung dịch nước thải được chuyển đến bồn rửa dung môi có cánh khuấy trộn. Nạp thêm nước vào bồn rửa dung môi và khuấy trộn đủ thời gian để chất vô cơ hòa tan một cách hoàn toàn.

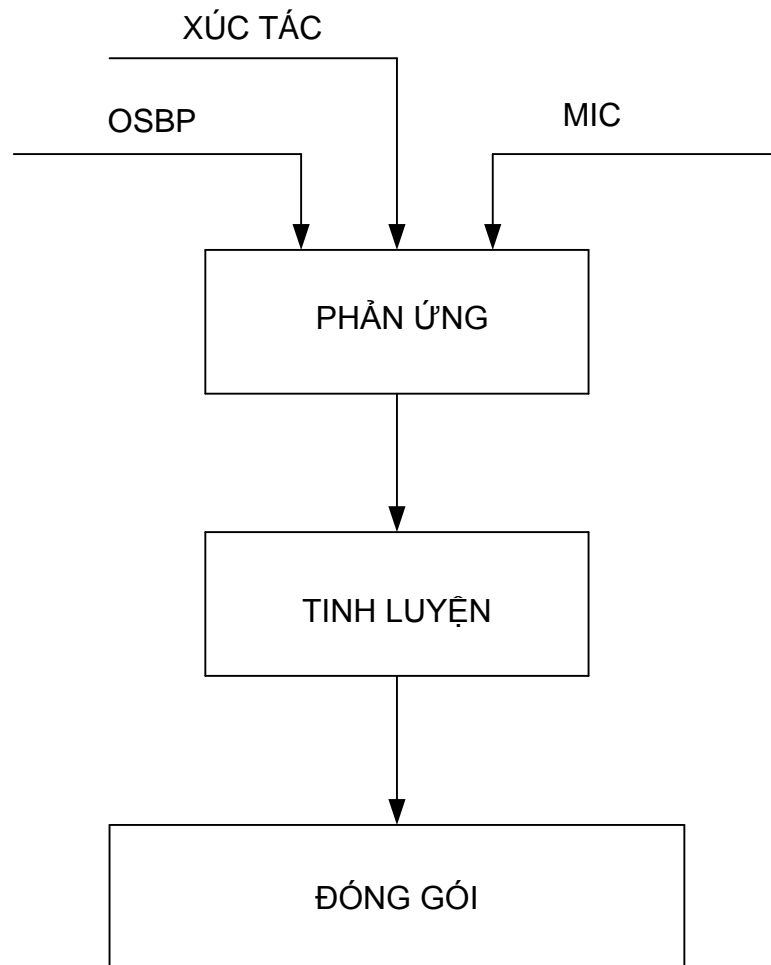
Sau khi kết thúc sự khuấy trộn, nước thải được cung ứng đến bồn tách ly dung môi và ở đây phần lớn dung môi được tách khỏi nước thải do sự khác biệt trọng lượng riêng. Dung môi tách ra được chuyển đến bồn chứa dung môi thu hồi, còn nước thải được chuyển đến thiết bị xử lý nước thải.

Tổng hợp thuốc trừ sâu butyl phenol metylcyanat (BPMC)

BPMC là một loại thuốc trừ sâu gốc cacbamat, được sử dụng để ngăn chặn sâu đục thân và sâu đục lá. BPMC được tổng hợp từ phản ứng giữa MIC với orto-sec-butyl phenol (OSBP). Tốc độ phản ứng rất nhạy với nhiệt độ. Phản ứng được mô tả như sau:



a. Sơ đồ khối sản xuất BPMC



Hình 6.2. Sơ đồ khối sản xuất BPMC

b. Mô tả qui trình tổng hợp BPMC

OSBP và chất xúc tác được nạp vào bồn phản ứng cacbamat. Phản ứng khởi đầu bằng sự thêm vào từng giọt MIC. Nhiệt độ phản ứng phải được khống chế cẩn thận bằng cách kiểm soát liên tục lượng MIC cho vào. Phát ứng sinh nhiệt vì vậy việc làm lạnh nhờ dòng hồi lưu trong hệ thống ống xoắn và lớp vỏ áo bên ngoài để loại trừ nhiệt phản ứng.

Sau khi kết thúc sự nhỏ giọt MIC, điều kiện phản ứng phải được duy trì

không đổi kèm theo sự khuấy trộn liên tục suốt 2 giờ để một số OSBP còn lại phản ứng với MIC ở mức độ tối đa. Khi phản ứng được hoàn tất (dựa trên kết quả phân tích mẫu), hỗn hợp sản phẩm được cung cấp đến thiết bị tinh chế BPMC (BPMC stripper).

c. Tinh luyện BPMC

Sản phẩm chứa một lượng nhỏ MIC chưa phản ứng và chất xúc tác được đưa đến bộ phận xử lý và MIC cùng chất xúc tác được khử hoàn toàn để BPMC có độ tinh khiết cao.

Không khí nóng và khô (ở 60°C) được phun qua thiết bị tinh chế BPMC để loại đi chất chưa phản ứng, BPMC được bơm đưa vào thiết bị tinh chế và tiếp xúc với không khí bốc lên qua cột nhồi của phần trên thiết bị stripper. Không khí và MIC chưa phản ứng tách ra được chuyển qua bộ phận ngưng sương (demister) lắp đặt trong bộ phận tách (separator) của thiết bị stripper.

Khí phế thải chứa không khí và MIC được cung cấp đến tháp lọc khí (gas scrubber) và MIC bị phân hủy do tiếp xúc với dung dịch sodium natrihydroxit (NaOH) có trong tháp lọc và khí được chuyển đến thân ống khói nồi hơi.

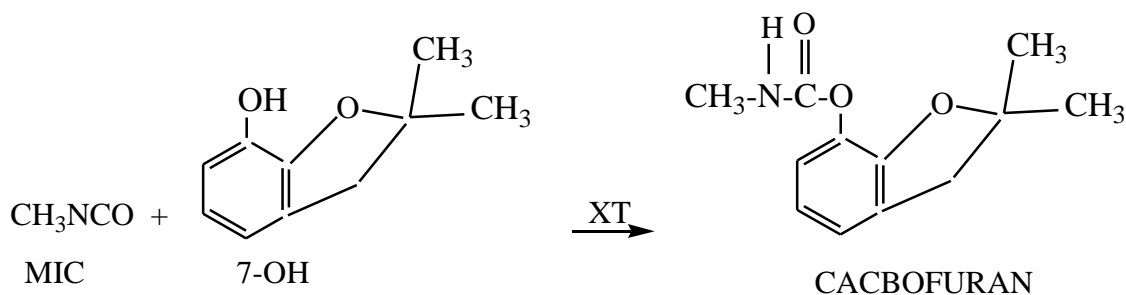
Khi sự phân tích mẫu từ BPMC stripper đạt yêu cầu về những đặc tính sản phẩm, BPMC được đóng kiện thành phẩm.

Tổng hợp thuốc trừ sâu cacbofuran

Cacbofuran là loại thuốc phổ biến sử dụng trừ sâu, mạt, diệt tuyến trùng trong cây cỏ, trong đất. Nó cũng có thể áp dụng cho đất trồng trọt và họ cây có lá. Cacbofuran cho thấy rõ hoạt tính phần còn thừa lại vẫn tốt và phân tán nhanh chóng trong đất. Nó thật lý tưởng để sử dụng thích hợp cho những vụ mùa như lúa, ngô, củ cải, lạc, thuốc lá, bông vải và các loại rau...

Cacbofuran được tổng hợp bằng phản ứng giữa MIC và 7-OH (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxy benzofuran).

Phản ứng diễn ra như sau:

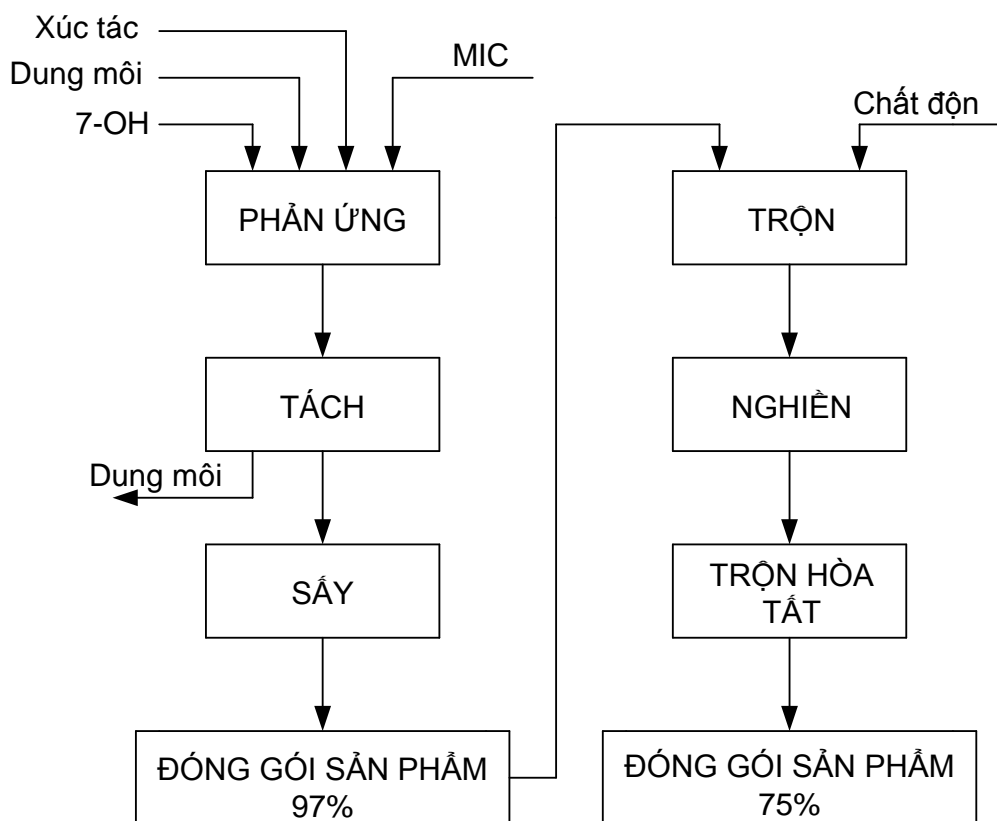


Sau khi phản ứng tổng hợp cacbofuran hoàn tất, chất phản ứng, hỗn hợp cacbofuran và dung môi được tách ly bởi máy ly tâm.

Bột đã được lọc, được sấy khô trong máy sấy và đóng thùng đạt 97%

cacbofuran. Cacbofuran (97%) được trộn với phụ gia và chất độn theo công thức pha chế thích hợp và được nghiền thành bột mịn bằng máy nghiền đạt kích thước <325 mesh.

a. Sơ đồ khối quá trình tổng hợp cacbofuran



Hình 6.3. Sơ đồ khối quá trình tổng hợp cacbofuran

b. Mô tả tóm tắt qui trình tổng hợp cacbofuran

7-OH, dung môi và chất xúc tác được nạp vào bồn phản ứng và nhỏ giọt MIC để bắt đầu phản ứng. Vì tốc độ phản ứng rất nhạy với sự thay đổi nhiệt độ nên tốc độ nhỏ giọt MIC được kiểm soát chặt chẽ và tự động. Nhiệt độ phản ứng được kiểm soát nhờ sự làm lạnh tuần hoàn của hệ thống ống xoắn và lớp vỏ bọc ngoài.

Sau khi hoàn tất việc nhỏ giọt MIC, phải duy trì điều kiện phản ứng không đổi với sự khuấy trộn trong 2 giờ. Khi phản ứng hoàn tất (qua việc phân tích mẫu), sản phẩm phản ứng được bơm vào bồn ổn định và được làm lạnh bằng phương pháp tuần hoàn với etylen glycol để kết tinh cacbofuran trong dung môi.

c. Ly tâm và thu hồi dung môi

Huyền phù cacbofuran trong bồn kết tinh được cung cấp vào máy ly tâm

theo nguyên tắc trọng lượng một cách định kỳ. Hoạt động ly tâm được thực hiện dưới sự kiểm soát tuần hoàn từng mẻ một.

Sau khi lọc, váng lọc cacbofuran được cào bằng dao trong máy ly tâm và được xả xuống máy sấy. Phần dung môi lọc đi ngang qua vải lọc và được dẫn vào bồn chứa dung môi thu hồi và được đưa vào chu trình kế tiếp. Sau vài chu kỳ nó được tinh chế phần tạp chất có từ phản ứng cacbamat bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ thích ứng

Dung môi đã tinh chế được chuyển vào bồn chứa dung môi mới và phần còn lại dưới đáy bồn chưng cất dung môi được đưa vào thùng chứa để xử lý dưới dạng phế thải.

d. Quá trình sấy

Bột cacbofuran được lọc bởi máy ly tâm chứa một lượng nhỏ dung môi.

Trong khi cánh khuấy của máy sấy quay đều, một lượng nhỏ dung môi bị bay hơi và được ngưng tụ lại bởi bộ gom tụ dung môi (solvent trap), còn váng cacbofuran được trộn đồng nhất.

Sau 2 giờ sấy khô, cacbofuran có độ tinh khiết cao (97%) được đóng thùng để sản xuất cacbonfuran 75%.

e. Sự định dạng cacbofuran

Căn cứ vào sự phân tích độ tinh khiết của cacbofuran công nghiệp, cacbonfuran được cân chính xác theo công thức pha chế thích hợp và trộn với một lượng đúng của chất phụ gia và chất độn. Cacbofuran đã cân đúng và chất phụ gia được đưa vào ngăn cấp liệu và hỗn hợp được trộn đều trong máy trộn thứ nhất (sơ cấp)

Hỗn hợp đồng nhất được cung cấp đến máy nghiền từ bộ phận cấp liệu kiểu vít xoắn, bột được nghiền mịn bởi áp lực khí nén cao. Trong quá trình nghiền, hỗn hợp được truyền tải đi và tập trung ở trong cyclon và thiết bị lọc kiểu túi (bag filter). Bột sản phẩm mịn được chuyển đến và trộn lại trong máy trộn thứ 2 (thứ cấp).

Sản phẩm hoàn tất được đóng vào thùng

Cacbofuran có tính độc hại cao, vì thế những công cụ sản xuất cacbofuran phải đảm bảo không thoát bụi ra ngoài.

Ứng dụng của thuốc trừ sâu

Thuốc trừ sâu (insecticide) dùng để trừ côn trùng gây hại. Một số loại thuốc trừ sâu còn có hiệu lực trừ nhện hại cây trồng. Tác động của thuốc trừ sâu đối với côn trùng gần giống như đối với nhện hại.

2.1. Tác động của thuốc trừ sâu

2.1.1. Xâm nhập của thuốc trừ sâu vào cơ thể côn trùng

Thuốc trừ sâu có đặc tính thẩm thấu qua vỏ cơ thể côn trùng gọi là thuốc trừ sâu tiếp xúc (contactinsecticide). Các loại thuốc trừ sâu tiếp xúc có khả năng hòa tan trong lipit và lipoprotein, và độ hòa tan này càng cao hiệu lực tiếp xúc của thuốc càng mạnh. Lớp biểu bì trên vỏ của cơ thể côn trùng (epicuticula) chứa lipit và những chất giống colestecin, là những chất hòa tan được nhiều hợp chất thuốc trừ sâu hữu cơ. Song thuốc không qua được lớp biểu bì ngoài, (exocuticula) do vỏ cứng (protein đã thuộc da) và cũng rất khó qua lớp biểu bì trong (endocuticula) mà thành phần chủ yếu là kitin. Song hai lớp biểu bì này không bao giờ phủ toàn bộ cơ thể côn trùng, mà có chỗ là những đoạn da mềm như các đoạn khớp đầu, ngực, bàn chân, chân lông, râu, cơ quan cảm giác. Thuốc xâm nhập qua chỗ da mềm này và qua các tuyến tiết dịch vào lớp hạ bì và màng đáy (hypodermis), rồi từ đó vào tế bào thần kinh, tế bào máu và được truyền đi khắp cơ thể thông qua hệ tuần hoàn. Các chế phẩm chứa dung môi hữu cơ thẩm thấu qua lớp biểu bì mạnh hơn các dạng chế phẩm không chứa dung môi hữu cơ. Dung môi hữu cơ trong chế phẩm có khả năng hòa tan chất béo, thấm ướt nhanh qua lớp biểu bì trên, hoạt chất trong chế phẩm lại ở dạng hòa tan nên dễ thẩm thấu qua vật cản hơn. Do vậy, thuốc trừ sâu tiếp xúc ở dạng sữa hoặc dung dịch hiệu lực trừ sâu mạnh hơn ở dạng khác.

2.1.2. Thuốc xâm nhập qua đường tiêu hóa

Loại thuốc trừ sâu tác động qua đường tiêu hóa gọi là thuốc vị độc (stomach insecticide). Qua miệng vào đường ruột cùng với thức ăn, thuốc được hấp thụ chủ yếu ở đoạn ruột giữa qua bao ruột peritrophit, rồi khuếch tán qua lớp biểu bì ruột vào tế bào thần kinh, máu và được truyền đi khắp cơ thể. Một lượng nhỏ thuốc cũng có thể thẩm thấu qua thành ruột trước vào thành ruột sau và được giữ lại ở đó, nhất là ở vùng tế bào tuyến rectum của ruột sau. Quá trình đồng hóa và bài tiết thức ăn tiến triển càng chậm, chất độc lưu lại trong ruột lâu, lượng chất độc xâm nhập vào cơ thể càng lớn. Tuy nhiên một phần chất độc bị phân giải do tác động của men tiêu hóa và độ pH của dịch ruột.

2.1.3. Thuốc xâm nhập qua đường hô hấp

Những loại thuốc ngoài tác động qua đường tiếp xúc, vị độc còn gây hiệu lực qua đường hô hấp, do một phần thuốc biến thành thể khí gọi là thuốc có tác dụng xông hơi (fumigant action). Chất độc xâm nhập qua lỗ thở cơ thể côn trùng và từ đó qua hệ thống khí quản và vi khí quản vào tổ chức tế bào, thông

qua quá trình thông hơi (chủ yếu ở khí quản) và khuếch tán (ở vi khí quản). Thuốc xâm nhập qua đường hô hấp gây độc nhanh và mạnh hơn so với xâm nhập qua đường ruột và qua vỏ cơ thể côn trùng, bởi thuốc tác động ngay tới tế bào thần kinh. Cường độ hô hấp côn trùng càng mạnh thuốc càng xâm nhập nhanh.

2.2. Quá trình gây độc của thuốc trừ sâu

Hoạt động sống của côn trùng rất tinh vi, phức tạp và được tạo nên bởi quá trình trao đổi chất và năng lượng với sự điều khiển của hệ thần kinh. Hệ thần kinh điều hòa mọi hoạt động của cơ thể, là cầu nối cơ quan cảm giác với cơ quan khác trong cơ thể, cấu thành nên quá trình hoạt động nhịp nhàng trong hệ thống sống. Một trong chuỗi hoạt động sống này bị tác động bởi chất độc, thể cân bằng trong hệ bị phá vỡ, hoạt động sống bị ngừng trệ và cơ thể côn trùng bị tử vong.

2.2.1 Quá trình gây độc của thuốc lân hữu cơ và cacbamat

Các chất độc lân hữu cơ và cacbamat ức chế hoạt tính men colinettecazo (CHE) làm cho quá trình dẫn truyền kích thích thần kinh bị tê liệt. Sự ức chế này của lân hữu cơ gọi là photphoril hóa và của cacbamat gọi là cacbamil hóa men CHE. Quá trình dẫn truyền kích thích thần kinh, liên quan chặt chẽ tới việc giải phóng ra đầu mút dây thần kinh chất dẫn truyền kích thích thần kinh là axetylcolin (còn gọi là chất môi giới hoặc chất trung gian). Axetylcolin làm nhiệm vụ dẫn truyền xung qua khe xinap của tế bào thần kinh, rồi lại được thủy phân thành colin và axetat. Axetylcolin là este của axit axetic và colin, sinh tổng hợp nhờ men colinettecazo. Trong tế bào não, Axetylcolin được thủy phân nhờ men colinettecazo đặc hiệu gọi là Axetylcolinettecazo. Men này rất nhạy cảm đối với sự ức chế của thuốc lân hữu cơ và cacbamat. Các ettecazo khác trong tế bào não cũng thủy phân axetylcolin nhưng chậm hơn và gọi là pseudocolinettecazo. Tương quan cân bằng sinh tổng hợp axetylcolin (và quá trình giải phóng ra nó từ các liên kết protit) với quá trình thủy phân axetylcolin bằng men colinettecazo, có ý nghĩa lớn đối với sự dẫn kích thích thần kinh. Khi men CHE bị ức chế, thể cân bằng dẫn truyền kích thích thần kinh bị phá vỡ và bị tê liệt hoàn toàn. Mặt khác axetylcolin không được thủy phân nên tích lũy lại với lượng lớn, gây hiện tượng quá kích thích thần kinh làm cho dây thần kinh tổn thương và đứt đoạn. Song photphoril hóa và cacbamil hóa men CHE là quá trình thuận nghịch. Men CHE không bị phá hủy và thay đổi hoạt tính sinh học khi được giải phóng ra khỏi chất ức chế lân hữu cơ và cacbamat. Côn trùng trúng độc lân hữu cơ, ngoài biểu hiện tê liệt

thần kinh còn bị rối loạn trao đổi nước như ứ đọng dịch trong xoang phù tạng và xuất huyết qua miệng. Qua đó trọng lượng cơ thể bị giảm tới 1/3. thuốc lân hữu cơ có các kiểu cấu trúc photphat (1), photpho-amidat (2), photphonat(3), photphorothionat(4), photphorothiolat(5), photphorothiolothionat (6), photphonothionat (7), photphonothiolothionat (8).

Kiểu cấu trúc P=S có ái lực liên kết men CHE yếu hơn P=O. Trong cơ thể côn trùng và động vật nóng cấu trúc P=S được chuyển thành cấu trúc P=O dưới tác dụng của men oxy hóa khử (men hệ xitocrom và men nhóm -SH)

Do vậy thuốc lân hữu cơ có cấu trúc photphat (TEPP, DDVP, phosphamidon, EPN, dibrom. Phosdrin,...) hiệu lực khởi điểm cao hơn kiểu cấu trúc thiono và thiol (malathion, dimethoat, gusathion, diazinon,...)

2.2.2 Quá trình gây độc của thuốc dimethylaminopropandithiol (DAPD):

Các hợp chất dimetyl amino propan dithiol như cartap, bensultap là những hợp chất đồng đẳng (analogue) hoặc tiền chất trừ dịch hại (propesticide) của hợp chất độc nereistoxin tự nhiên. DAPD không ức chế men CHE nhưng lại ức chế hoạt tính của thụ quan (receptor) màng sau xinap tế bào thần kinh trung ương, làm tê liệt quá trình dẫn truyền kích thích thần kinh, cơ chế tác động này giống cơ chế gây độc Nicotin.

2.2.3 Quá trình gây độc của thuốc clo hữu cơ, pyrethroit và oxihydrocacbon (như trebon)

Là những chất độc đối với tế bào thần kinh. Tế bào thần kinh chỉ huy hoạt động sống của cơ thể, thông qua phản xạ và được dẫn truyền dưới hình thức xung điện qua quá trình phát sinh liên tục điện thế hoạt động, trong đó điện thế trước là nguyên nhân cho điện thế sau và điện thế đầu sinh ra do tác nhân kích thích. Người ta cho rằng, quá trình chuyển vận ion K^+ và Na^+ qua màng là nguyên nhân của sự phát sinh điện thế hoạt động để dẫn truyền hoạt động xung. Thuốc trebon (ethofenprox), DDT, DMDT, perthane, dicofol, TDE, chloropropylat,... làm tê liệt dẫn truyền xung trên sợi trục tế bào thần kinh (axon), chủ yếu là ở hệ thần kinh ngoại biên, thông qua phản ứng liên kết với màng sợi trục mà những chất tham gia phản ứng là thành phần protein, lipid và men của màng. Sự liên kết phức chất phát triển nhanh ở nhiệt độ thấp (dưới $25^{\circ}C$). Ở nhiệt độ cao, (trên $25^{\circ}C$) quá trình này xảy ra chậm hoặc không xảy ra. Theo narahashi (1971) hậu quả của phản ứng liên kết thuốc với thành phần chất của màng đã cản trở việc vận chuyển ion và ức chế hấp thụ ion Na^+ , K^+ của màng, gây nên hiện tượng mất phân cực kéo dài và không hình thành được điện thế hoạt động của màng sợi trục. DDT và các hợp chất clo

hữu cơ còn ức chế hoạt tính men đặc hiệu atpazo và một số men khác nhưng không ức chế men CHE. Côn trùng trúng độc trebon, DDT và các hợp chất tương tự DDT, thể hiện trạng thái nhiễm độc thần kinh vận động và cảm giác như run rẩy, co giật, tê liệt các chi và tử vong. Thuốc HCH gây độc tế bào thần kinh và tế bào hầu hết cơ quan nội quan, qua ức chế phân chia nhân tế bào ở trung kì, dẫn đến hiện tượng đa bội thể, tức là xuất hiện tế bào nhiều nhân không đồng nhất. Côn trùng bị nhiễm độc HCH lúc đầu bị kích động vận động, về sau co giật, liệt chi, cánh bị duỗi thẳng ngang. Các hợp chất pyrethroid có thể gây hiện tượng mất cực và qua đó ức chế hình thành điện thế hoạt động của tế bào thần kinh hoặc ức chế hấp thụ ion Na^+ và K^+ của màng tế bào, ức chế truyền xung từ thần kinh ngoại biên tới thần kinh trung ương.

2.3. Các hợp chất ức chế trao đổi chất và trao đổi năng lượng

Trao đổi chất và trao đổi chuyển hóa năng lượng trong cơ thể sống có liên quan với nhau. Không có trao đổi chuyển hóa năng lượng thì không có trao đổi chất, vì hoạt động sống của hệ thống sống đòi hỏi có quá trình tiêu hao năng lượng, và được lấy từ các hợp chất hữu cơ dưới dạng thức ăn thông qua chuỗi hô hấp mô. Đó là quá trình oxy hóa sinh học diễn ra dưới nhiều bước với sự tham gia của các men. Các hợp chất asen, rotenon và xianua (HCN), gây tác động đến sự hô hấp mô qua ức chế hoạt tính men hô hấp như: men hydrogenuzo (xúc tác tách và vận chuyển nguyên tử hydro từ cơ chất đến ubiquinon), men xitocrom b, c_1 , c và men oxidaza (xúc tác vận chuyển điện tử đến oxy, hoạt hóa oxy phân tử). Asen ức chế hoạt tính men piruvat dehydrogenazo và men α -xetoglutarat dehydrogenazo, làm tích lũy axit xetonic, do đó ngăn cản quá trình oxy hóa khử piruvat để hình thành axetyl-CoA là nguyên liệu của chu trình Krebs.

2.4. Các hợp chất ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng (IGR):

Cơ thể côn trùng có hai nhóm hooc môn ecdizon (hooc môn lột xác) và juvenil (hooc môn trẻ) điều hòa sinh trưởng, phát dục và biến thái của côn trùng. Ecdizon được tổng hợp ở các tuyến nội tiết, dưới tác động của hoocmon não và có ở tất cả các pha phát triển, và trước khi côn trùng lột xác hàm lượng ecdizon trong huyết tương tăng, nhưng lại giảm khi lớp vỏ xuất hiện dấu hiệu lột xác. Juvenil chỉ xuất hiện ở giai đoạn ấu trùng và biến mất ở giai đoạn nhộng và trưởng thành. Juvenil bị ức chế hoạt tính hoặc ngay cả nồng độ juvenil quá cao trong huyết tương, đều làm cho trứng phát triển không bình thường (không nở được hoặc ấu trùng bị chết sau khi nở), ấu trùng không hóa nhộng,.... một số các hợp chất ức chế sinh trưởng và phát

triển côn trùng là những hooc môn ecdizon và juvenil nhân tạo, khi được sâu hấp thụ vào cơ thể sẽ làm tăng hàm lượng trong huyết tương gây mất cân bằng sinh lý, do đó phá vỡ quá trình biến thái của côn trùng.

Một số hợp chất khác ức chế trực tiếp tổng hợp kitin, do đó phá vỡ quá trình lột xác của côn trùng.

Côn trùng có lớp vỏ áo rất chắc và thể tích lại không thay đổi sau khi đã hình thành nên chúng, phải thay vỏ mới qua mỗi lần phát triển gọi là lột xác. Vì hợp chất kitin (poli-axetyl-glicoamin) là thành phần quan trọng của vỏ cơ thể nên quá trình tổng hợp kitin quyết định tới việc lột xác của côn trùng. Không có quá trình tổng hợp kitin thì sự lột xác không thể xảy ra, và do đó quá trình phát triển cơ thể ấu trùng bị ngừng trệ. Xúc tác cho sự tổng hợp kitin là men kitin-UDPN-axetyl gluco aminyl transferazo (kitin-UDPN-axetyl): UDPN-axetyl-glicoamikitin.

Hợp chất ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng nêu trên, ức chế sinh tổng hợp kitin bằng cách liên kết với men kitin-UDPN-axetyl, làm mất hoạt tính của men này; kích thích hoạt động men phenoloxidazo và kitinazo, đưa đến sự ngăn cản hình thành lớp cuticula mới; ức chế hoạt tính men chuyển hóa chất ecdizon, gây tích tụ chất ecdizon, có tác dụng kích thích quá trình hoạt động men kitinazo, làm cho kitin không tích tụ được. Người ta còn cho rằng, hợp chất điều khiển sinh trưởng côn trùng, ức chế sinh tổng hợp ADN trong tế bào mô non của lớp biểu bì mô ở phần bụng, cũng làm cho ấu trùng không lột xác được.

3. Phân loại thuốc trừ sâu

3.1. Thuốc trừ sâu chứa clo

Đa số hầu hết hợp chất trừ sâu clo hữu cơ bền vững trong môi trường sống nên đã bị cấm sử dụng ở nhiều nơi trên thế giới. Các loại cơ bản gồm:

- Camphechlor
- DDT (gesarol, neocid)
- Methoxychlor (metox, DMDT)
- Hợp chất nhóm cloxiclođien

3.2. Thuốc lân hữu cơ

Thuộc nhóm thuốc trừ sâu lân hữu cơ có nhiều hợp chất, trong đó có hợp chất rất độc. Xét trong thực tế ở nước ta, ít có khả năng áp dụng nên chúng tôi không đề cập tới những hợp chất lân hữu cơ có độ độc cấp tính quá cao (thuộc nhóm độc I) và những hợp chất đã bị cấm sử dụng ở Việt Nam. Thuốc lân hữu cơ gồm các loại cơ bản sau:

- Chlorpyrifos
- Chlorpyrifos – methyl
- Diazinon
- Dimethoate
- Ethoprophos
- Fenamifos

3.3. Thuốc cacbamat

- Bendiocarb
- Cacbaryl
- Methomyl

3.4. Thuốc pyrethroit.

Từ xa xưa, con người đã dùng bột hai loài hoa cúc để trừ côn trùng và nhện hại hoa màu. Đó là hoa cúc *chrysanthemum cinerariaefolium* và *C.roseum* có chứa 6 este của axit cyclopropan cacboxylic rất độc đối với côn trùng và nhện hại là pyrethrin I, cinerin I, jasmolin I có tên chung là *crysanthemat* và pyrethrin II, cinerin II, jasmolin II và gọi chung là pyrethrat. Trong hoa cúc trừ sâu (khô) các este pyrethrin chiếm 73% và được chế biến thành dạng bột 45 – 55% hoặc 25% có trộn lẫn với chất tăng hiệu PBO dùng trừ côn trùng y tế và thú y, trừ sâu mọt hại kho và phun cho cây trồng. Dưới tác động của ánh sáng, các este pyrethrin phân giải và mất hiệu lực rất nhanh chóng, pyrethrin thuộc nhóm độc III, LD₅₀ per os: 273 – 2370 mg/kg, LD₅₀ derman: 1500 mg/kg, ADI: 0.04 mg/kg, PHI: không qui định. thuốc rất độc đối với cá, độc nhưng có tác dụng xua đuổi đối với ong mật.

Nghiên cứu đặc điểm của các este *ci*Clopropan cacboxilat tự nhiên, đặc biệt là cấu trúc hóa học của pyrethrin có ưu điểm hơn các este pyrethrin tự nhiên. Những dẫn xuất đó gọi là pyrethroit. Hiện nay có trên 30 hợp chất pyrethroit dùng để trừ côn trùng và nhện hại thực vật, nhiều nhất là Acrinathrin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Fenvalerat, fenpropathrin, Flucythrinat, Permethrin...Nhóm thuốc pyrethroit có những đặc điểm sau:

Lượng hoạt chất sử dụng trên đơn vị diện tích thấp, có khi chỉ 8 – 10g/ha nên làm giảm đáng kể lượng chất độc rải trên môi trường sinh thái.

Có tác dụng chọn lọc cao, ít độc hại hơn đối với thiên địch có ích, trừ được chung sâu chống thuốc lân, clo và cacbamat, tuy nhiên hiện tượng sâu chống pyrethroit, lân, clo hữu cơ và cacbamat cũng xảy ra.

Pyrethroit hòa tan nhanh trong lipid và lipoprotein nên tác dụng tiếp xúc

mạnh, nhưng cho đến nay chưa có loại thuốc pyrethroid nội hấp và gây tác dụng xông hơi mạnh. Thuốc gây hiện tượng choáng độc nhanh (knock – down – effect), kích thích cây phát triển và có tác dụng xua đuổi một số loài côn trùng.

Độ độc cấp tính đối với người và động vật máu nóng thấp hơn so với nhiều hợp chất lân hữu cơ, chóng phân hủy trong cơ thể sống và trong môi trường, nhưng thuốc rất độc đối với cá và các loại động vật thủy sinh và hiệu lực thấp đối với sâu đục thân lúa.

Các hợp chất pyrethroid có cấu trúc hóa học lập thể rất phức tạp, có nhiều cấu hình khác nhau, tạo nhiều đồng phân lập thể và hiệu lực trừ sâu của mỗi đồng phân lập thể có thể khác nhau (xem bảng 6.1). Căn cứ vào hiệu lực trừ sâu và quá trình tác động phối hợp giữa các đồng phân lập thể mà người ta có thể sử dụng đơn hoặc hỗn hợp các đồng phân.

Bảng 6.1. So sánh hiệu lực trừ sâu deltamethrin (3) và (7) đồng phân lập thể của deltamethrin

TT	cấu hình nguyên tử cacbon	cấu hình nguyên tử cacbon số 3	cấu hình nguyên tử cacbon trong vòng benzyl (gọi là cấu hình α)	hiệu lực trừ sâu ⁽¹⁾
1	R	R	R	0
2	R	S	R	0
3	R	R	S	+++++
4	R	S	S	++++
5	S	R	R	0
6	S	S	R	0
7	S	R	S	0
8	S	S	S	0

0 = không có hiệu lực, +++++ = hiệu lực cao nhất.

- Các hợp chất cyfluthrin
- Các hợp chất cyhalothrin

3.5. Thuốc dimethyl amino propan dithiol (DAPD)

- Bensultap
- Cartap và cartaphydrochloride

3.6. Thuốc ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng (IGR)

Các loại thuốc có cơ chế ức chế quá trình sinh trưởng và phát triển côn trùng còn được gọi là thuốc điều hòa sinh trưởng côn trùng (insect growth

regulator, viết tắt là IGR) được sử dụng từ những năm 80 để trừ sâu chống thuốc lân, clo hữu cơ, cacbamat và pyrethroit. Tuy nhiên, hiện tượng sâu chống thuốc IGR cũng phát triển nhanh. Nhóm thuốc IGR có đặc điểm:

IGR gây hiệu lực chậm nhưng kéo dài, nhiều hợp chất chỉ có tác dụng đối với pha ấu trùng hoặc ấu trùng, nhộng, trứng mà không có hiệu lực trực tiếp đối với pha trưởng thành.

IGR tác dụng chọn lọc cao, ít gây hại ký sinh có ích, ít độc đối với người, động vật máu nóng và môi sinh.

Thuốc tác động qua tiếp xúc, đường tiêu hóa và nội hấp.

- Buproferin
- Chlorfluazuron

3.7. Các nhóm thuốc trừ sâu hóa học khác.

- Diafenthiuron
- Ethofenprox

Câu hỏi và bài tập.

- 4.1. Nêu khái niệm về thuốc trừ sâu?
- 4.2. Mô tả tác động của thuốc trừ sâu?
- 4.3. Công nghệ tổng hợp MIC từ DMS và SDC gồm mấy giai đoạn? Giai đoạn nào cần được thực hiện đầu tiên? Vì sao?
- 4.4. Trình bày tổng quát quá trình gây độc của thuốc trừ sâu?
- 4.5. Mô tả quá trình gây độc của thuốc clo hữu cơ?
- 4.6. Trình bày những đặc điểm cơ bản của thuốc lân hữu cơ?
- 4.7. Mô tả một số đặc điểm cơ bản của thuốc ức chế sinh trưởng và phát triển côn trùng?

BÀI 7. CÁC SẢN PHẨM CỦA OLEFIN VÀ HYDROCACBON THƠM

Mã bài: HDE7

Giới thiệu

Olefin dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ hóa dầu. Olefin có thể chia làm 2 nhóm: olefin thấp phân tử và olefin cao phân tử. Các monome và các chất ban đầu để tổng hợp vật liệu polyme, các chất hóa dẻo phần lớn được tổng hợp từ olefin. Việc sản xuất chúng chiếm vị trí rất quan trọng trong nền công nghiệp tổng hợp hữu cơ cơ bản và hóa dầu, nhằm cung cấp nguyên liệu cho công nghiệp plastic, cao su tổng hợp, sơn tổng hợp, keo, vật liệu màng, sợi...

Về giá trị, hydrocacbon thơm là nguyên liệu để tổng hợp hữu cơ, đứng thứ 2 sau olefin. Trong số những nguyên liệu thu được từ hóa thạch thì benzen và xylen có ý nghĩa nhất.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả ứng dụng của các sản phẩm được điều chế từ etylen, propylen, benzen và đồng đẳng.
- Điều chế axit terephthalic từ *p*-xylen bằng phương pháp oxy hóa.
- Thực hiện phản ứng este hóa với axit đã điều chế ở trên để tạo ra polyme.
- Thực hiện các thí nghiệm làm trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Nội dung chính

1. Sản phẩm từ etylen và propylen.

1.1. PP(polypropylen)

1.1.1. Tính chất

a. Tính chất chung

Khối lượng riêng (g/cm^3): 0.91 - 0.94

Chỉ số chảy: (g/10 phút): 0.5 - 150

Nhiệt nóng chảy: ($^{\circ}\text{C}$): 170

PP là nguyên liệu cứng không độc, không mùi, trong suốt. Độ bền kéo, độ cứng cao hơn PE. PP có khả năng cách điện tần số cao, lực va đập thấp ở nhiệt độ thấp. PP kháng nhiệt tốt hơn polyetylen (PE), đặc biệt ở nhiệt độ cao, tính chất cơ học tốt hơn. PP có tính bám dính kém.

PP dễ dàng bị phá hủy bởi tia UV và dễ cháy.

b. Tính chất cơ lí, nhiệt

PP có nhiệt độ nóng chảy cao (khoảng 170°C). Ở 150°C, PP có thể rắn nhưng khi đến gần nhiệt độ nóng chảy, PP chuyển sang trạng thái mềm cao, khi giảm nhiệt độ nóng chảy đến 120°C, PP bắt đầu kết tinh, PP có thể chịu nhiệt đến 300°C. Nếu môi trường không có tác nhân oxi hay ozon, ngay cả khi gia nhiệt vài giờ, có thể sử dụng thêm chất ổn định cho PP nếu trường hợp gia công ở nhiệt độ quá cao.

Tránh tiếp xúc với một số kim loại như: Cu, Mn hoặc các hợp kim chứa nó sẽ làm giảm tính chất PP. Ngoài ra, để bảo vệ PP khỏi tia tử ngoại, tránh hiện tượng oxi hóa, có thể sử dụng thêm 2% muội than.

c. Độ bền hóa học

Ở nhiệt độ thường, PP không tan trong các dung môi hữu cơ ngay cả khi tiếp xúc lâu và chỉ trương trong các hydrocacbon thơm và dẫn xuất clo, nhưng ở nhiệt độ trên 80°C thì PP bắt đầu tan trong 2 loại dung môi trên. Độ bền của PP đối với dung môi tăng theo độ kết tinh polyme. Khi tiếp xúc lâu với dung môi phân cực, PP không bị thay đổi và không bị biến tính. Tất cả các dạng PP đều không hút nước.

d. Các tính chất khác

PP là loại polyme nhiệt dẻo có tỷ trọng thấp, độ bền kéo đứt, tính ổn định nhiệt của nó cao hơn PE. Tính cách điện và tính thấm khí kém hơn PE. Nhược điểm của PP là chịu lạnh kém, ở -20°C PP rất dễ bị oxi hóa.

Để ổn định và nhuộm màu có thể sử dụng các amin, muội than, các màu vô cơ và hữu cơ vào hỗn hợp PP, có thể trộn PP với cao su thiên nhiên để tổng hợp các nhiên liệu khác.

1.1.2. Các phương pháp gia công

Gia công bằng phương pháp ép phun (sản xuất các đồ gia dụng),

Gia công bằng phương pháp tráng (tráng màng đơn, màng ghép, màng phức hợp).

Phương pháp gia công đùn tạo chỉ và dệt (ứng dụng làm bao bì), Phương pháp đùn đường ống hoặc kết hợp thổi chai.

1.1.3. Ứng dụng

Dùng để sản xuất các vật dụng trong gia đình như: chén, tô, thau, ca...

Dùng để sản xuất các loại kết bia, hộp đựng thịt...

Các loại chai, lọ thuốc y tế, màng mỏng bao bì, ống dẫn.

Các vật liệu cách điện tần số cao, tấm, vật kẹp cách điện.

Sợi PP, dép giả da.

1.2. PE (polyetylen): Công thức cấu tạo: [- CH₂ - CH₂ -]_n

1.2.1. Tính chất chung

Bảng 7.1. Một số tính chất cơ bản của PE

Độ kết tinh (%)	65	75	85	95
Tỷ trọng (g/cm ³)	0.92	0.935	0.95	0.96
Độ cứng tương đối	1	2	3	4
Nhiệt độ chảy mềm (°C)	100	110	120	130
Lực kéo (kg/cm ³)	140	180	250	400
Độ giãn dài (%)	500	300	100	20

PE trong mờ và màu trắng, tỷ trọng nhỏ hơn 1, mạch có nhiều nhánh thì độ kết tinh thấp hơn, nhiệt độ nóng chảy thấp, lực kéo thấp hơn. Khi đốt với ngọn lửa, có thể cháy được (dễ cháy) và có mùi parafin. PE có độ kháng nước cao, kháng hóa chất và tính cách nhiệt và điện tốt, độ giãn dài lớn. Hệ số giãn nở nhiệt của PE cao, không mùi vị, không độc, không hút ẩm.

1.2.2. Một số loại phổ biến và ứng dụng

a. HDPE (high density polyetylen)

Được tổng hợp từ etylen thành HDPE ở áp suất thấp 8 - 40kg/cm³ và nhiệt độ 80°C.

Phân tử lượng trung bình từ: 80.000 - 3.000.000, khi phân tử lượng tăng thì độ bền kéo đứt, giãn dài, và va đập tăng. Cấu trúc mạch dài, sắp xếp một cách trật tự và đều đặn, ít mạch nhánh, với cấu trúc này làm cho HDPE có tỷ trọng cao và độ kết dính lớn hơn.

$$\rho = 0.945 - 0.97 \text{ g/cm}^3.$$

Độ kết tinh từ 85 - 95%, do đó độ sản phẩm đục mờ.

Điểm hóa mềm thấp (120°C) nên PE dễ gia công.

Lực kéo đứt 220 - 300kg/cm², loại tốt có cường độ kéo đứt đạt tới 600kg/cm³. Độ giãn dài 200 - 400%, lực uốn 170kg/cm³.

Ứng dụng

Túi đựng hóa chất, thực phẩm ... Sản phẩm thổi các loại (thùng chứa, chai lọ ...). Các loại ống dẫn nước, dẫn chất lỏng hóa học, ống xếp cách nhiệt và các loại sản phẩm gia dụng, thùng chứa các loại, giá kệ hàng.

b. LDPE (low density polyetylen)

Được tổng hợp từ etylen thành LDPE ở áp suất cao 1000 - 3500kg/cm², phân tử lượng trung bình từ 80.000 - 500.000. Cấu trúc mạch dài có chứa nhiều mạch nhánh ngắn. Cấu trúc này làm cho LDPE có tỷ trọng thấp và độ kết tinh cũng thấp hơn. $\rho = 0.91 - 0.93 \text{ g/cm}^3$.

Độ kết tinh 60 - 70%. Vì vậy sản phẩm trong hơn HDPE, ở 10°C LDPE hoàn toàn ở trạng thái vô định hình, trong suốt.

Điểm hóa mềm thấp (90°C), dễ gia công, chịu hóa chất tốt, cách điện tốt (dùng làm dây cáp điện).

Ứng dụng

Dùng để sản xuất các loại sản phẩm gia dụng, các loại màng (film), màng co, sản phẩm thổi các loại như chai lọ, các loại ống.

c. LLDPE

Được chế tạo bằng một quá trình áp suất cao để tạo ra những tính chất cơ học đặc biệt với loại PE tỷ trọng thấp. Dùng cho sản xuất màng mỏng (film) có chỉ số chảy từ 0.9 - 2.5 với các độ dày khác nhau. Dùng sản xuất các đồ dùng gia đình, các vật dụng có kích thước lớn, chiều dài rất mỏng. Sản xuất bể hóa học, nắp các loại thùng đựng thực phẩm, và để tăng cường tính chất cơ lý ta trộn thêm vào một số loại phụ gia.

d. VLDPE (very low density polyetylen)

Được chế tạo bằng phương pháp trùng hợp triet để dưới áp suất cao, nhằm đạt được sự mềm dẻo cao tuyệt đối, bền dai, bền gãy, căng và khả năng bảo vệ môi trường cao. Được dùng để sản xuất màng co, màng căng, găng tay bảo hộ, tham gia qua quá trình làm biến đổi tính chất của các loại chất dẻo, màng công nghiệp, màng nhiều lớp.

1.3. Chất độn

1.3.1. Mục đích sử dụng

Chất độn được nghiên cứu sử dụng cho polyme, đóng vai trò quan trọng: giảm giá thành, tăng một số tính năng cơ lý, có thể tăng thêm khả năng kháng môi trường.

Chất độn có khả năng tăng một số tính chất cơ lý cho sản phẩm được gọi là chất độn gia cường (bổ cường), còn chất độn không làm tăng tính chất cơ lý thậm chí còn làm giảm tính chất cơ lý của sản phẩm gọi là chất độn trợ. Chất độn trợ được sử dụng với mục đích chính là giảm giá thành.

Mỗi loại polyme thường chỉ sử dụng một số loại chất độn phù hợp vì ảnh hưởng đến giá thành, phương pháp gia công, màu sắc sản phẩm.

Chất độn đóng vai trò như một chất hấp phụ và polyme hấp phụ xung quanh các hạt độn. Từ đó, các mạch polyme có thể định hướng được. Nhờ vậy, mà độ bền vật liệu được tăng lên. Tuy nhiên, lượng chất độn chỉ cho vào đến một giới hạn nhất định, sau đó nếu tăng lượng chất độn lên thì tính chất polyme sẽ bị giảm xuống do các phân tử polyme không còn đủ để bao bọc

quanh các chất phụ gia.

Loại chất độn được sử dụng cho polyme có thể ở dạng hạt hoặc ở dạng sợi (sợi đơn hoặc loại sợi đã dệt). Độn loại sợi trong nhựa nhiệt dẻo ít được sử dụng do sẽ gây khó khăn cho gia công sản phẩm. Khi sử dụng chất độn dạng sợi, cơ tính của sản phẩm tăng lên rất nhiều so với độn dạng hạt.

Khả năng gia cường cho vật liệu là một hàm số tỉ lệ thuận với số lượng liên kết, kết dính giữa nhựa và độn, diện tích bề mặt riêng của chất độn và hàm lượng chất độn. Như vậy, diện tích bề mặt riêng là một trong những tính chất quan trọng của chất độn. Hiệu quả của chất độn tùy thuộc vào diện tích bề mặt: chất hoạt động bề mặt, tác nhân phân tán, polyme phân cực ... hấp phụ hạt phản ứng với bề mặt độn. Tuy nhiên, do tính chất của từng loại vật liệu polyme mà khả năng tương tác với từng loại chất độn khác nhau. Trong một số trường hợp, cơ tính của polyme tăng lên vài lần cho đến hàng chục ngàn lần. Tuy nhiên, có loại polyme khi sử dụng chất độn, lại làm giảm hầu hết các tính năng cơ lý của sản phẩm.

1.3.2. Hàm lượng sử dụng

Chất độn chiếm tỉ lệ nhỏ so với trọng lượng nguyên liệu chính PP. Tùy từng loại polyme, mà sử dụng hàm lượng chất độn khác nhau hoặc có thể không sử dụng.

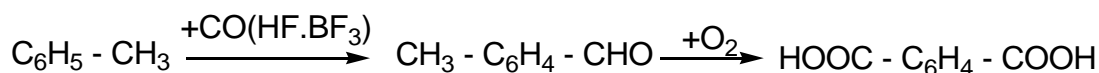
1.4. Phụ gia

Thông thường phụ gia trong gia công polyme gồm các loại: phụ gia hóa dẻo, phụ gia chống tia tử ngoại, màu. Trong đó, màu được sử dụng với mục đích tạo màu sắc cho sản phẩm, có thể sử dụng màu vô cơ (thường là các oxit kim loại) thường giá thấp, chịu nhiệt, bền môi trường. Màu hữu cơ thường có màu sắc phong phú nhưng giá cao, kém bền.

2. Sản phẩm từ benzen và đồng đẳng

2.1. Axit terephthalic

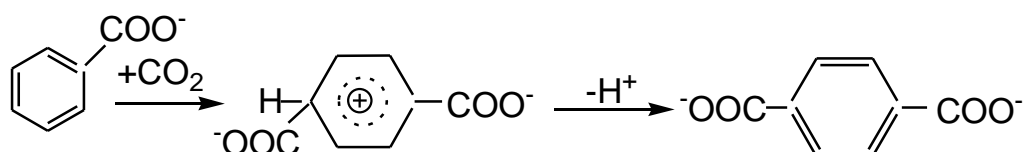
Công thức phân tử: $C_6H_4(COOH)_2$, là tinh thể, nhiệt độ thăng hoa $300^{\circ}C$. So với các axit dicarboxylic của quá trình isome hóa và của benzen, nó hòa tan kém hơn trong nước và các chất lỏng hữu cơ. Axit terephthalic và ete dimetyl của nó (dimetylterephthalat) giữ vai trò quan trọng trong sản xuất sợi tổng hợp labxan (tecilen), là sản phẩm trùng ngưng của nó với etylenglycol. Để điều chế axit terephthalic, người ta sử dụng nguyên liệu là *p*-xylen. Do *p*-xylen có giá thành tương đối cao, nên người ta đã thay nó bằng hàng loạt phương pháp tổng hợp axit terephthalic từ toluen. Một phương pháp bao gồm: điều chế *n*-toluylaldehyd và oxy hóa nó thành axit.



Trong phương pháp khác, người ta thực hiện phản ứng chuyển không cân đổi muối của axit thơm ở 400 – 450^oC với xúc tác là cacbonat, oxit hay muối hữu cơ cadimi:

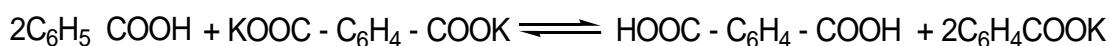


Các phương pháp nghiên cứu trong khí quyển, đã xác định rằng các quá trình này xảy ra theo cơ chế phân tách CO₂ và cacboxyl hóa kế tiếp nhân thơm, nhờ khả năng gây ra hiệu ứng cảm ứng âm của ion cacboxylat.



Vì vậy, quá trình sẽ tiến hành thuận lợi hơn dưới áp suất CO₂ (0.3 – 1MPa).

Bằng phương pháp này, từ toluen qua axit benzoic và muối của nó, có thể điều chế axit terephthalic. Tuy nhiên, ở phương án đầu phương pháp không được sử dụng do 2 khuyết điểm: hỗn hợp nằm ở trạng thái rắn, nên không thuận lợi cho việc vận chuyển cũng như các công việc khác và cần dùng một lượng kiềm lớn (để tạo muối) và axit sunfuric (để tách axit terephthalic tự do), mà ở dạng phế phẩm khó sử dụng là sunfat kali. Trong thời gian gần đây, đã đưa ra các thông tin về sự khắc phục các nhược điểm này: quá trình thực hiện dưới dạng huyền phù (muối được huyền phù hóa trong dimethylterephthalat), như vậy dễ vận chuyển. Còn để điều chế benzoat kali và tách axit terephthalic tự do, sẽ sử dụng phản ứng trao đổi muối

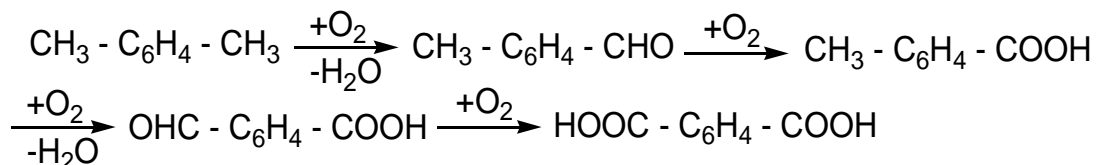


Do các khuyết điểm của phương pháp oxy hóa nhiều giai đoạn di – và polimetyl của hợp chất thơm, thành các axit di hay policacboxylic vừa xem trên, nên cần tiến hành nghiên cứu phương pháp một giai đoạn. Kết quả đã tìm ra một vài phương án tổng hợp với đặc điểm chung là sử dụng axit axetic làm dung môi

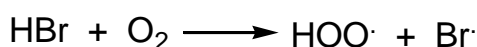
Trong nhóm đầu của phương pháp, người ta sử dụng các chất kích thích cho quá trình oxy hóa (axetanđehit, metyletylxeton, paraanđehit) và axetat coban để làm xúc tác. Các chất kích thích sẽ được oxy hóa cùng với hydrocacbon thơm tạo axit axetic. Vai trò của chúng càng thể hiện mạnh nếu giữ coban ở hóa trị 3 nhờ vào sự oxy hóa Co²⁺ bởi các axit peroxit trung gian

tạo thành. Các phương án khác của quá trình một giai đoạn với xúc tác là Co hay Co – Mn và được kích thích bằng chất phụ là các bromua đặc biệt là NaBr cũng được sử dụng rất rộng rãi.

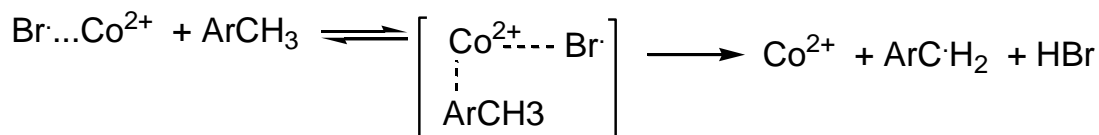
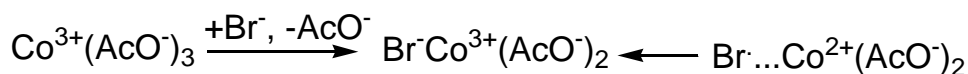
Quá trình nghiên cứu oxy hóa xilen khi có sự tham gia của chất xúc tác bromua kim loại đã cho thấy rằng, quá trình có thể xảy ra theo 2 giai đoạn khác nhau. Lúc đầu chỉ oxy hóa được 1 nhóm metyl và chỉ sau khi sử dụng hết xilen tự do thì mới bắt đầu chuyển hóa axit cacboxylic, trong đó giai đoạn 2 chậm hơn giai đoạn 1. Do đó quá trình diễn ra theo cơ chế tương ứng sau:



Cơ chế tác dụng của các chất xúc tác bromua kim loại vẫn thường chưa rõ ràng. Người ta cho rằng, khi oxy hóa các chất khác nhau với sự có mặt của chúng thì trật tự của các phản ứng theo các tác nhân ban đầu và các cấu tử của chất xúc tác rất khác nhau. Ban đầu, từ các bromua sẽ tạo ra bromua hydro, được oxy hóa thành brom tự do và tham gia vào giai đoạn sinh mạch:



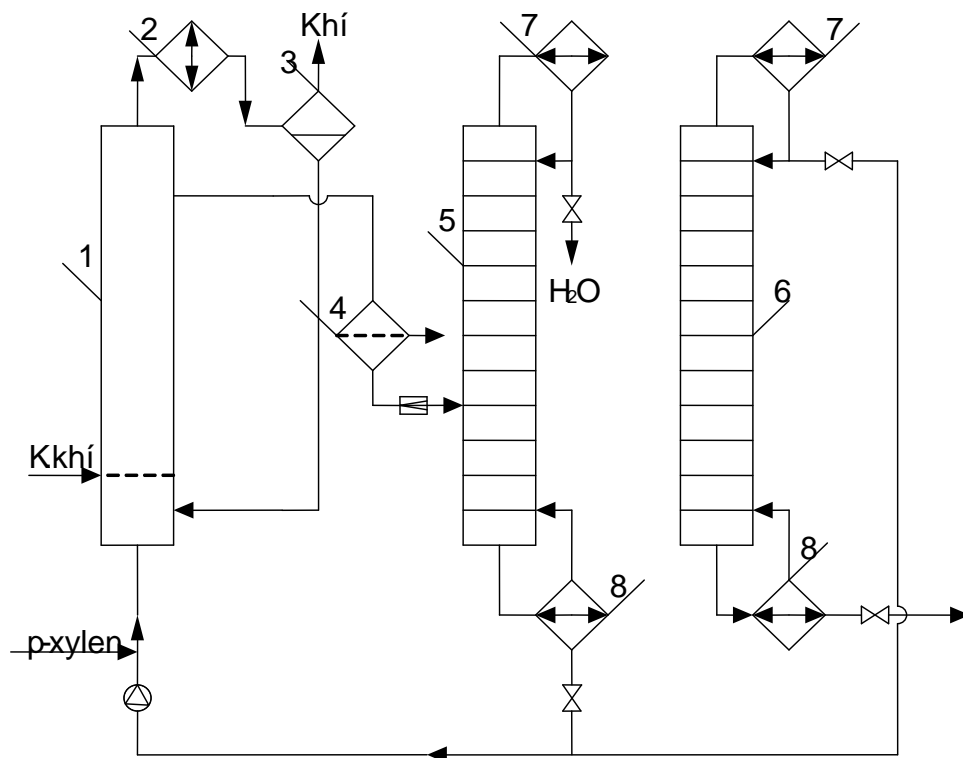
Theo nhận xét của nhiều ý kiến khác nhau đều đồng ý rằng, chất xúc tác chỉ thể hiện chức năng ở dạng muối chuyển vị có Co ở hóa trị 3, lúc đó Brom sẽ mang tính chất của gốc tự do còn hydrocacbon sẽ tham gia phản ứng dựa vào sự chuyển vị của electron qua ion bromua;



Vì vậy, ảnh hưởng làm mất hoạt tính của các nhóm cacboxylic không xảy ra ở mức độ mạnh, như đối với xúc tác thường không có mặt các chất kích thích bromua.

Phương pháp một giai đoạn, oxy hóa xilen thành axit dicacboxylic được dùng rộng trong công nghiệp và thậm chí còn loại trừ các quá trình tổng hợp nhiều giai đoạn axit terephthalic. Quá trình oxy hóa các xilen thực hiện bằng không khí trong dung dịch axit axetic ở 125 – 275⁰C và áp suất đến 4MPa.

Thiết bị phản ứng sử dụng là loại tháp sục khí hay các thiết bị có cánh khuấy; nhiệt tỏa ra được dùng để đun sôi hydrocacbon, nước và axit axetic. Axit axetic và chất xúc tác sau khi tách ra khỏi các sản phẩm lại đưa trở về tiến hành quá trình oxy hóa. Do nước tạo ra sẽ làm giảm tốc độ phản ứng nên cần phải loại ra khỏi axit axetic tái sinh.



Hình 7.1. Sơ đồ công nghệ tổng hợp axit terephthalic 1 giai đoạn

- 1- Thiết bị phản ứng; 2 - Thiết bị ngưng tụ; 3 - Thiết bị tách; 4 - Thiết bị ly tâm;
5 – Tháp chưng cất phân đoạn; 6 - Nồi tái sinh axit axetic; 7 - Thiết bị phân ly;
8 - Nồi đun; 9 – Bơm.

Trên hình 7.1 biểu diễn sơ đồ công nghệ điều chế axit terephthalic 1 giai đoạn bằng quá trình oxy hóa *p*-xylen. Trong thiết bị phản ứng (1), người ta đưa vào *p*-xylen, không khí, axit axetic tái sinh và chất xúc tác (để tránh làm thất thoát 2 cấu tử sau cùng, người ta cho dung dịch nhập liệu của chất xúc tác vào axit axetic –trên sơ đồ không biểu diễn). Nhiệt phản ứng dùng để đun sôi axit axetic và nước, còn hơi thì được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ (2). Phần ngưng được tách ra khỏi không khí trong thiết bị tách (3) và hồi lưu về

thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp phản ứng là dung dịch huyền phù của axit terephthalic trong dung môi. Dịch huyền phù này được lọc trong thiết bị li tâm (4), trong đó axit terephthalic được rửa bằng axit axetic nhập liệu và mang đi tinh chế lại. Từ dịch lọc, người ta chưng tách nước trong tháp chưng phân đoạn (5), còn ở đáy tháp sẽ thu được axit axetic cùng với chất xúc tác hòa tan trong nó và đưa trở về thiết bị phản ứng (1). Trong dịch axit, khi hồi lưu nhiều lần các tạp chất nhựa được tích lũy, vì vậy phần axit cần đưa vào tháp (6) để tái sinh. Axit axetic chưng tách ra khỏi phần nặng và hồi lưu trở về thiết bị phản ứng (1). Còn phần nặng có thể bỏ hay tái sinh lại coban trong nó.

Đối với axit terephthalic điều chế bằng phương pháp 1 giai đoạn, thì cần đưa đi tinh chế đặc biệt để tách ra khỏi *p*-cacboxylbenzandehit. Để thực hiện điều này, người ta sử dụng phương pháp hydro hóa dung dịch nước huyền phù ở nhiệt độ và áp suất cao, khi đó, các tạp chất sẽ trở thành các hợp chất hòa tan mạnh (cac oxyaxit) và chuyển vào trong pha nước.

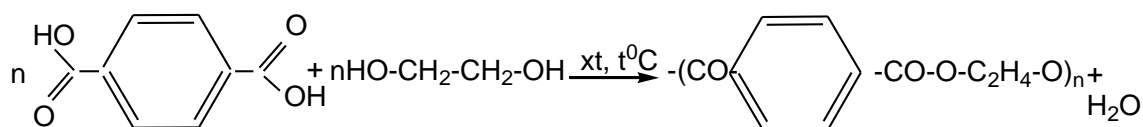
Tốt hơn là nên tinh chế axit terephthalic bằng cách este hóa nó thành dimethylterephthalat và kết tinh lại chất này.

2.2. Phản ứng este hóa axit terephthalic

Sợi polyeste được hình thành trên cơ sở của phản ứng este hóa axit 2 chức và rượu 2 chức. Axit 2 chức thường dùng phổ biến để tổng hợp sợi polyeste là axit terephthalic.

Sợi polyeste có rất nhiều ứng dụng. Một trong những ứng dụng quan trọng đi từ monome ban đầu axit terephthalic là điều chế tơ lapxan.

Tơ lapxan là loại tơ trông gần giống như sợi len nhưng bền hơn len rất nhiều. Vải dệt từ tơ lapxan bền với nhiệt độ, ánh sáng, axit, kiềm, chất oxy hóa. Điều chế tơ lapxan bằng phản ứng trùng ngưng giữa axit terephthalic và etylenglycol



3. Các sản phẩm từ butadien, styren, iso-pren và clopren

Cao su styren butadien (SBR)

Butadien ở điều kiện thường là chất khí không màu, ngưng tụ thành lỏng ở -4.3°C (áp suất khí quyển). Với không khí, cho hỗn hợp nổ trong khoảng nồng độ 2% – 11.5% (phần thể tích) và có đặc tính như phá hủy màng nhầy hay gây tác dụng phụ.

Nó là monome cơ sở để tổng hợp cao su. Trong quá trình đồng trùng hợp gốc-mạch, butadien-1,3 cùng với styren, α -methylstyren hay acronitril sẽ tạo ra các polime đồng trùng hợp, mà trong các đại phân tử của chúng thường chứa các mắt xích của các chất ban đầu.

Cao su styren butadien là loại cao su tổng hợp được sản xuất nhiều nhất trong số các loại cao su tổng hợp khác. Nó chiếm 80% cao su tổng hợp được tiêu thụ ở Mỹ. Có rất nhiều loại cao su SBR thay đổi tùy theo hàm lượng styren, chất ổn định, nhiệt độ đồng trùng hợp styren – butadien, trộn thêm dầu, than đen...

Sơ lược về nguyên liệu và cách chế tạo

Nguyên liệu để làm cao su styren – butadien gồm:

Butadien: được sản xuất từ sản phẩm dầu mỏ như butan và butylen trong đó butylen là nguồn chính thu được từ nhiệt phân (cracking) ở các xưởng lọc dầu.

Styren được sản xuất từ etylbenzen do tác dụng của benzen và etylen.

Phản ứng đồng trùng hợp thực hiện theo hệ thống polyme hóa ở dạng nhũ (emulsion) (nhiệt độ đồng trùng hợp 122⁰C) theo công thức sau:

Bảng 7.2. Công thức chế tạo cao su styren – butadien.

Hóa chất	(%khối lượng)
Soap flakes	5
<i>n</i> - dodecyl mercaptan	0,5
Potassium persunphat	0,3
Styren	22,85
Butadien	70
Short stop - hydroquinon	0,1
Antioxidant	1,25

Các monome được nhũ hóa bằng xà phòng trở thành thể nhũ tương dầu trong nước. Dodecyl percaptan là chất điều hòa khối lượng polime. Potassium persunphat là chất khơi mào phản ứng polime. Hydroquinon chấm dứt phản ứng polime hóa và chất phòng lão bảo vệ polime khỏi bị oxy hóa.

Tính năng của sản phẩm cao su SBR

Nhược điểm của sản phẩm cao su SBR so với sản phẩm cao su thiên nhiên về các tính chất sau:

Tính năng cơ học

Tính chống nứt thấp nhất ở nhiệt độ cao. Ở 100⁰C sẽ mất đi 60% tính chống nứt.

Tính chịu nhiệt thấp, ở 94⁰C cao su bị lưu hóa mất đi 2/3 cường lực và 30% tỉ lệ dẫn dài.

Độ loãng vết nứt

Tính năng thao tác

Lượng tiêu hao năng lượng trong sơ hỗn luyện lớn. Nếu sơ luyện lâu dài độ dẻo kém dần vì tạo trong cao su các liên kết không gian 3 chiều.

Độ dẻo thấp nên khó điều đầu khuôn

Nhiệt nội sinh lớn nên gây tổn thất lớn đối với nhiệt độ bị uốn, ép nhiều lần.

Cao su SBR không có chất độn, cường lực kéo đứt rất thấp không đáp ứng được yêu cầu sử dụng, do đó sử dụng cao su này cần phải có một lượng chất độn bổ cường lớn, đặc biệt là than đen.

Tốc độ lưu hóa cao su SBR chậm hơn so với cao su thiên nhiên

Kiểm nghiệm tính năng cơ lý của cao su SBR thường pha chế theo công thức sau:

Bảng 7.3. Công thức thử nghiệm tính năng cơ lý của cao su SBR

Cao su sống	100% phần trọng lượng
Than đen gar	50
Cao su khoáng	5
Axit stearic	5
ZnO	5
Xúc tiến DM	0.6
Xúc tiến DPG	0.45
Lưu huỳnh	2

Trước khi hỗn hợp luyện nên tiến hành nhiệt sơ luyện làm cho độ nặn đạt 1000 defo.

Cao su polybutadien (PB)

Polybutadien là thành phần chính trong hỗn hợp làm lốp xe và các hỗn hợp khác, do đó polybutadien đã chiếm hàng thứ 2 sau SBR trong các loại cao su tổng hợp.

Nguyên liệu là butadien

Tính năng cao su – sodium butadien của liên Xô

Cấu trúc hóa

Cấu trúc hóa của cao su sodium với nhóm nguyên tử ở đoạn cuối, qua nhiều lần rửa vẫn không khử hết Na.

Sức dính

Độ nặng của cao su sống tăng thì sức dính giảm xuống. Độ dính của cao su sodium butađien không chênh lệch lắm so với cao su thiên nhiên trên các vật liệu kim loại. Nếu cho thêm than đen có thể tăng độ nhớt.

Sơ luyện

Khác với cao su thiên nhiên và SBR, cao su sodium butađien không thể dùng nhiệt để sơ luyện và độ nặng cao su sống sẽ giảm xuống khi nhiệt độ tăng, và độ hòa tan sẽ giảm xuống vì hình thành cấu trúc không gian 3 chiều trong khối cao su. Tuy nhiên, nếu dùng thêm 2% phèn lã D và 3% axit stearic, khi tăng nhiệt độ có thể tăng độ nặng. Cao su sodium butađien khó gia công bằng máy móc.

Tính thu hút oxy

Cao su sống sodium butađien dễ thu hút oxy và mất đàn tính trong thời gian ngắn, cao su dễ bị cứng đờn. Do đó, trong quá trình gia công ban đầu phải dùng thuốc phèn lã 3-oxybutyric anđehit – α – naphthylamin (1 – 2%) hay phèn lã D (0.5 – 2%)

Tính nặng cao su lưu hóa:

Cao su sodium butađien lưu hóa không có chất độn lực kéo đứt chỉ từ 12 – 18kg/cm³.

Các sản phẩm khác

Với mức chất độn bằng nhau, sản phẩm polybutađien có sức kháng xé, sức kháng hút nước và độ kháng còn thấp hơn cao su thiên nhiên và cao su SBR

Vì tính thấm khí cao nên điện trở và tính kháng điện của PB gần giống cao su thiên nhiên. Ở nhiệt độ thấp độ nảy của cao su PB không thay đổi nhiều do đó PB được phối hợp với các loại cao su khác để cải thiện tính năng này cho hỗn hợp. Ví dụ với tỉ lệ 70/30 neopren WRJ/ polybutađien, điểm đờn của hỗn hợp tốt hơn (-62°F), độ biến dạng nén ít, giữ được lực kéo đứt tốt khi đã bị lão hóa (94% sau lão hóa 20 giờ ở 212°F).

Cao su polybutađien dùng trong băng tải phối hợp với cao su thiên nhiên cải thiện được tính cắt, tính xé rách, tính kháng mòn, kháng nhiệt tốt và tính kháng uốn khúc đập nứt tốt.

Ít khi dùng polybutađien mà không phối hợp với các loại cao su khác, chỉ trừ trường hợp cần độ kháng mài mòn, độ nảy cao, ví dụ làm banh golf hoặc banh trẻ con.

Cao su polyclopren

Trong các loại cao su tổng hợp, cao su polyclopren đứng hàng thứ 4 về

sản lượng và mức tiêu thụ. Năm 1982 mức tiêu thụ ở các nước tư bản là 294.000 tấn.

Sơ lược về nguyên liệu và sản xuất cao su sống

Polychloropren được hãng Dupont DeNemours giới thiệu vào năm 1932 và phát triển với tên thương mại là Neopren GN (1939). Nó là chất trùng hợp của 2-clorobutađien - 1,3.

Đầu tiên chúng được điều chế từ vinylacetylen. Từ năm 1966 chúng được tổng hợp chính từ butađien theo phương pháp của các hãng BP Chemical và Dupont DeNemours.

Polychloropren có rất nhiều nhãn hiệu. Đầu năm 1972 có đến 7 hãng sản xuất loại cao su này. Mỗi hãng sản xuất không dưới 10 nhãn hiệu và hãng Dupont DeNemours sản xuất đến 28 nhãn hiệu, mỗi nhãn hiệu có 1 đặc tính sử dụng riêng. Và mỗi ngày lại có thêm một nhãn hiệu mới.

Tính năng của cao su sống

Neopren dạng phiê được chia thành ba loại: thông dụng, làm keo và loại đặc biệt

Tính năng của cao su lưu hóa

Cao su cloropren dùng cho các mục đích thông thường có đặc tính sau:

Cao su polychloropren có thể lưu hóa bằng axit kim loại như PbO hay ZnO hoặc với hệ thống lưu hóa có tính lưu huỳnh và chất xúc tiến hữu cơ, tuy nhiên tốc độ lưu hóa của cao su cloropren chậm gấp đôi so với cao su thiên nhiên. Loại cao su này có đàn tính cao độ nên khó ép hình, ngoài ra rất dính kim loại tạo khó khăn cho thao tác hỗn luyện.

Cường lực kéo đứt, độ giãn dài khi đứt kém hơn so với cao su thiên nhiên, tính chịu nhiệt, chịu lạnh đều nhỏ. Khi ở 100⁰C cường lực chỉ còn lại 30 – 40% cường lực ở nhiệt độ thường.

Bên cạnh các khuyết điểm trên, cao su cloropren có các tính ưu việt sau:

Tính thấm khí nhỏ hơn cao su thiên nhiên khoảng $\frac{1}{2} + \frac{1}{3}$.

Nhiệt nội sinh của cao su polychloropren nhỏ hơn các loại cao su tổng hợp khác.

Nhiệt phân giải cao su polychloropren (133 – 158⁰C) cao hơn cao su thiên nhiên và khả năng chống cháy của cao su này cũng rất lớn vì trong phân tử có clo.

Cao su cloropren chịu tải trọng, chịu dầu khoáng rất tốt nên thường để sản xuất các sản phẩm chịu dầu.

Tính kháng oxi và ozon của cao su polychloropren rất mạnh, lực kéo đứt,

độ dẫn dài của cao su này ít bị thay đổi khi bị lão hóa do oxy.

Ứng dụng

Tùy theo loại polyclopren người ta sử dụng để sản xuất các sản phẩm sau:

Loại thông thường: sản phẩm đúc khuôn, sản phẩm ép xuất, ống băng tải, bọc dây điện, đế, gót giày, lốp xe, cán tráng vải và đệm chịu dầu v.v...

Loại chất dính: dùng làm các loại keo dính nhanh và cường độ dính lớn.

Loại đặc biệt: sản phẩm các sản phẩm chịu dầu cao, cứng rắn, chất làm dẻo có thể lưu hóa được để ép.

chất kết dính cao cứng để bảo vệ các thùng chứa, các turbine v.v...

Cao su tổng hợp polyisopren

Iso-pren, có công thức $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}=\text{CH}_2$ là chất lỏng không màu, sôi ở 34°C . Cùng với không khí, nó tạo ra hỗn hợp nổ trong khoảng nồng độ 1.7 – 11.5% (phần thể tích). Như đã biết, nó là đơn vị cấu trúc của cao su tự nhiên.

Cao su tổng hợp *iso-pren* có giá trị hơn butadien, mặc dù vậy, do tính khó khăn lớn của quá trình sản xuất nó nên lúc đầu người ta chọn cao su tổng hợp trên cơ sở butadien -1,3. *Iso-pren* được dùng để điều chế butyl bằng cách polyme hóa đồng thời *iso-buten* với lượng bổ sung nhỏ *iso-pren*. Ứng dụng chính của *iso-pren* được tìm thấy gần đây, là để sản xuất cao su polyiso-pren với cấu trúc điều hòa lặp thể, nhận được bằng cách *iso-pren* hóa với xúc tác cơ kim tương tự như điều chế cao su *cis-butadien*.

Trong số các loại cao su tổng hợp, được sản xuất nhằm mục đích làm lại hoặc cải tiến một phần tính năng của cao su thiên nhiên, chỉ có cao su tổng hợp polyiso-pren là có thành phần và cấu trúc hóa học gần gũi với cao su thiên nhiên nhất. Thành phần chính là *cis-1,4-polyiso-pren* như cao su thiên nhiên

Nguyên liệu đi từ nhiều nguồn hydrocacbon, cuối cùng là *iso-pren*. Phản ứng polyme hóa được thực hiện ở 550°C trong môi trường *iso-pentan* dưới áp suất 1.5bar với butyllithium làm chất xúc tác. Thời gian phản ứng 2 giờ, độ chuyển hóa khoảng 75%, nồng độ dung dịch cuối cùng khoảng 15% và khối lượng phân tử từ $1.10^6 - 2.10^6$

Tuy nhiên, với hàm lượng *cis - 1,4* như thế, ảnh hưởng nhiều đến lực kéo đứt và ứng suất của sản phẩm nếu dùng toàn cao su tổng hợp polyiso-pren. Do đó, để cải thiện nhược điểm này, người ta thường trộn thêm 15 – 20% cao su thiên nhiên.

Trong thành phần cao su tổng hợp poliiso-pren có thể được thêm dầu naphten với tỉ lệ 25% so với cao su.

Tính năng của sản phẩm

Nói chung tính năng của sản phẩm làm từ cao su polyiso-pren tổng hợp kém hẳn cao su thiên nhiên, chỉ có tính kháng biến dạng nén và tính kháng lão hóa tương đối tốt hơn, cao su tổng hợp polyiso-pren có hàm lượng cis -1,4 > 98%.

Tuy nhiên, ở nhiệt độ 100⁰C độ nảy của cao su polyiso-pren tổng hợp tốt hơn cao su thiên nhiên.

Loại polyiso-pren latex được hãng Shell chemical sản xuất năm 1962, tính năng của sản phẩm tương tự như sản phẩm của mủ li tâm cao su thiên nhiên.

Ứng dụng

Cao su polyiso-pren tổng hợp có thể được dùng trong các lĩnh vực hiện sử dụng cao su thiên nhiên như lốp xe tải, cán tráng vải màn hình lốp, lốp máy bay và lốp xe du lịch, sử dụng để sản xuất các mặt hàng dày dếp, sản phẩm cơ, đệm đỡ ô tô và động cơ.

4. Thực hành tổng hợp polystyren

4.1. Hóa chất, dụng cụ

- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| - Axit xinamic | - 01 bộ cát (Claizen) |
| - Hidroquinon | - 04 ống nghiệm |
| - Peoxit của cyclohexanon | - 01 nồi cách thủy |
| - Benzol peoxit | |
| - ZnCl ₂ | |

4.2. Các chỉ dẫn an toàn

4.2.1. Lắp nhiệt kế đúng theo hướng dẫn.

4.2.2. Tránh cho peroxit tiếp xúc với nguồn nhiệt và tác nhân oxy hóa.

4.3. Các công việc chuẩn bị

Chuẩn bị hóa chất đầy đủ. Dụng cụ khô, sạch.

Chuẩn bị sổ ghi chép hiện tượng kết quả thí nghiệm.

4.4. Qui trình

- Cho 30g axit cinamic vào bình Claizen, thêm vào một ít hidroquinon. Lắp nhiệt kế, sinh hàn, co cổ và bình hứng. Đun nóng bình để loại CO₂ và cất lấy styren ở nhiệt độ 100 – 120⁰C. Phản ứng kết thúc sau 2giờ.

- Cho styren thu được vào 4 ống nghiệm, thêm vào ống nghiệm một ít benzolperoxit, ống nghiệm thứ 2 cho vào một ít peoxit của cyclohexanon và cho kẽm clorua vào ống nghiệm thứ 3 và ống nghiệm thứ 4 một ít hidroquinon. Đun cách thủy cả 4 ống nghiệm trong khoảng thời gian 1giờ 30phút.

4.5. Kết quả

Nhận xét sản phẩm và giải thích.

Ghi nhận sản phẩm.

4.6. Phiếu đánh giá thực hành

Mục tiêu: Điều chế polistyren.					
Có thực hiện	Không thực hiện	Bước hoạt động	Đạt	Không đạt	Tiêu chuẩn của hoạt động
		1. Mặc trang phục			Mặc áo blue
		2. Nhận hóa chất và dụng cụ, thiết bị			Theo đúng yêu cầu của phòng thí nghiệm
		3. Sắp xếp chỗ làm việc			Đúng quy định, ngăn nắp và thuận tiện
		4. Tiến hành thí nghiệm			Đúng thao tác và đạt yêu cầu kỹ thuật
		6. Ghi nhận kết quả			Đảm bảo chính xác và đầy đủ
		7. Kết thúc thí nghiệm			Trả lại tình trạng ban đầu
		8. Xử lý kết quả thí nghiệm			Viết phương trình phản ứng, nhận xét sản phẩm và tính hiệu suất phản ứng
		9. Kết thúc công việc			Nộp phiếu kết quả và bàn giao dụng cụ, thiết bị đã nhận

5. Câu hỏi và bài tập

- 5.1. Nêu những tính chất đặc trưng của sản phẩm PP?
- 5.2. Trình bày ứng dụng của PE dưới các dạng sản phẩm khác nhau?
- 5.3. Mô tả vai trò của chất độn trong quá trình sản xuất polyme?
- 5.4. Trình bày cơ chế phản ứng và mô tả sự ảnh hưởng của xúc tác đến cơ chế phản ứng oxy hóa *p*-xylen tổng hợp axit terephtalic?
- 5.5. Hãy nêu những nhược điểm của cao su SBR so với sản phẩm cao su tự nhiên?
- 5.6. Trình bày những tính năng của cao su polybutadien?
- 5.7. Hãy nêu những đặc điểm tổng quát về cao su *iso*-pren?

CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG VÀ NÂNG CAO

1. Trình bày cơ sở chọn phương pháp trích tách parafin thấp phân tử và parafin cao phân tử? Lấy ví dụ minh họa cụ thể.
2. Hãy nêu vai trò của xúc tác dùng trong quá trình cracking? Trình bày khả năng tái sinh các loại xúc tác?
3. Trình bày đặc điểm của quá trình tách, làm sạch sản phẩm hydrocacbon thơm thu được từ quá trình reforming?
4. Nêu thành phần của sản phẩm olefin thu được từ 2 quá trình cracking nhiệt và cracking xúc tác.
5. So sánh những phương pháp chế biến axetylen.
6. Tìm hiểu về xúc tác dùng trong các quá trình tổng hợp VC, VA?
7. Trong công nghệ tổng hợp VC từ axetylen, tỉ lệ các tác nhân tham gia phản ứng ảnh hưởng đến độ chọn lọc của sản phẩm như thế nào? Giải thích?.
8. Trình bày sự ảnh hưởng của các yếu tố đến độ chọn lọc của quá trình oxy hóa đồng thể.
9. Hãy mô tả đặc điểm cấu tạo và nguyên tắc hoạt động của các thiết bị sử dụng trong quá trình oxy hóa xúc tác dị thể?
10. Hãy nêu vai trò của xúc tác trong quá trình oxy hóa axetanđehit pha lỏng tạo thành axit axetic?
11. Tính toán cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt lượng của quá trình sản xuất axit axetic, năng suất 30.000 tấn/năm theo phương pháp oxy hóa axetanđehit trong pha lỏng với xúc tác ban đầu là mangan axetat? Các số liệu cụ thể như sau:
 - Axit axetic: 99.3% trọng lượng
 - Tạp chất:
 - + paraanđehit: 0.2% trọng lượng
 - + Axit axetic: 0.25% trọng lượng
 - + Anđehit crotonic: 0.05% trọng lượng
 - + Nước: 0.2% trọng lượng
 - Hiệu suất chung của quá trình: 96%
 - Tổn thất axit axetic: 4% trọng lượng
 - Thành phần xúc tác lỏng:
 - + Axetatmangan: 5% trọng lượng

+ Axit axetic: 70% trọng lượng

+ Nước: 25% trọng lượng

12. Nêu tính chất các nguồn nguyên liệu chính để tổng hợp kem giặt
13. Hãy mô tả tổng quát quá trình tổng hợp sản phẩm tẩy rửa dạng lỏng?
14. Trình bày đặc điểm quá trình sản xuất xà phòng bằng phương pháp trung hòa axit béo?
15. Trình bày tổng quát quá trình kiểm nghiệm hiệu năng sản phẩm dầu gội?
16. Tìm hiểu những vấn đề nảy sinh khi dùng thuốc bảo vệ thực vật.

CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

1. Paraphin: là hydrocacbon no mạch hở, trong công thức phân tử chỉ có liên kết đơn. Công thức tổng quát C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)
2. Olefin: là hydrocacbon chưa no, trong công thức phân tử có chứa một liên kết đôi. Công thức tổng quát C_nH_{2n} ($n \geq 2$)
3. Hydrocacbon thơm: hydrocacbon trong công thức phân tử có chứa nhân thơm. Công thức tổng quát C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).
4. Khí tổng hợp: Là hỗn hợp khí gồm 2 thành phần chính H_2 và CO với tỉ lệ khác nhau.
5. Cracking: là phản ứng bẻ gãy mạch C-C của hydrocacbon.
6. Reforming là tập hợp hàng loạt các phản ứng nhằm nâng cao chất lượng của xăng động cơ, trong đó xảy ra 2 phản ứng cơ bản là đồng phân hóa paraffin thành *iso*-paraffin và dehydro hóa các hydrocacbon vòng 6 cạnh thành hydrocacbon thơm.
7. Zeolit: là chất xúc tác thể hệ mới, có cấu trúc rây phân tử, có bề mặt riêng lớn, có độ bền cơ và bền nhiệt lớn, độ chọn lọc và hoạt tính cao.
8. Quá trình cốc hóa: là sự tạo ra các sản phẩm cốc như muội than, các vòng thơm ngưng tụ đa vòng.
9. Quá trình ankylation: là quá trình đưa nhóm anky (C_nH_{2n+1}) vào trong phân tử hợp chất hữu cơ ban đầu.
10. Quá trình nitro hóa: là quá trình đưa nhóm nitro (NO_2) vào trong phân tử hợp chất hữu cơ ban đầu.
11. Quá trình sunfat hóa, sunfo hóa: là quá trình đưa nhóm sunfat, sunfo (HSO_4 , HSO_3) vào trong phân tử hợp chất hữu cơ ban đầu.
12. Gốc tự do: là những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có chứa e độc thân và không mang điện tích.
13. Tác nhân cation: tác nhân mang điện tích dương.
14. Bậc cacbon: Được tính bằng số nguyên tử cacbon liên kết trực tiếp với nguyên tử đó.
15. Liên kết ion: là liên kết hóa học được hình thành do lực hút tĩnh điện của các ion mang điện tích trái dấu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Hiếu, Công nghệ chế biến dầu, Nhà Xuất Bản Khoa Học Kỹ Thuật. Hà Nội, 2002.
2. Louis Hồ Tấn Tài, Các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân, Nhà xuất bản Dunod, 1999.
3. Nguyễn Xuân Hiền, Công nghệ học cao su, Trung tâm dạy nghề quận 3, thành phố Hồ Chí Minh, 1987.
4. Nguyễn Thị Minh Hiền, Công nghệ chế biến khí tự nhiên và khí đồng hành, Nhà Xuất Bản Khoa Học Kỹ Thuật. Hà Nội, 2002.
5. Phan Minh Tân, Tổng hợp hữu cơ – hóa dầu I, II, Nhà xuất bản Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, 2002.
6. Trần Văn Thạnh, Trần Thị Việt Hoa, Phạm Thành Quân, Kỹ Thuật thực hành tổng hợp hữu cơ, Nhà xuất bản Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh, 2002.
7. Trần Quang Hùng, Thuốc bảo vệ thực vật, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội 1999.
8. Andre Loupy, Trần Kim Quy, Lê Ngọc Thạch, Phương pháp học mới về tổng hợp hữu cơ, Đại học tổng hợp thành phố Hồ Chí Minh, 1995.