

PHAN MINH TÂN

TỔNG HỢP

HỮU CƠ VÀ HÓA DẦU



NHA XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

Phan Minh Tân

**TỔNG HỢP
HỮU CƠ VÀ HÓA DẦU**

TẬP 1

(Tái bản lần thứ hai)

**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2010**

MỤC LỤC

<i>LỜI NÓI ĐẦU</i>	5
<i>MỞ ĐẦU</i>	7
<i>Chương 1</i>	
NHỮNG NGUYÊN LIỆU CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP HÓA DẦU VÀ HỮU CƠ CƠ BẢN	22
1.1. Parafin	32
1.2. Olefin	30
1.3. Hydrocacbon thơm	56
1.4. Axetylen	73
1.5. Oxit cacbon và khí tổng hợp	84
<i>Chương 2</i>	
CÁC QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA	94
2.1. Đặc tính của quá trình alkyl hóa	93
2.2. Alkyl hóa theo nguyên tử cacbon	98
2.3. Alkyl hóa theo nguyên tử oxy, lưu huỳnh và nitơ	123
2.4. Các quá trình β - oxyalkyl hóa và những tổng hợp khác trên cơ sở α - oxyt	139
2.5. Vinyl hóa	155
2.6. Alkyl hóa theo nguyên tử của các nguyên tố khác	161
<i>Chương 3</i>	
CÁC QUÁ TRÌNH DEHYDRO HÓA VÀ HYDRO HÓA	173
3.1. Phân loại các phản ứng dehydro hóa	173
3.2. Phân loại phản ứng hydro hóa	175
3.3. Cơ sở lý thuyết của các quá trình	176
3.4. Hóa học và công nghệ của quá trình dehydro hóa	189
3.5. Hóa học và công nghệ của quá trình hydro hóa	215
<i>Chương 4</i>	
TỔNG HỢP TRÊN CƠ SỞ OXYT CACBON	245
4.1. Tổng hợp từ oxyt cacbon và hydro	245

4.2. Quá trình tổng hợp oxo 251

4.3. Tổng hợp axit cacboxylic và các dẫn xuất
của chúng trên cơ sở oxyt cacbon 262

TÀI LIỆU THAM KHẢO 267

LỜI NÓI ĐẦU

TỔNG HỢP HỮU CƠ VÀ HÓA DẦU được biên soạn với mục đích giới thiệu cho sinh viên ngành Công nghệ Hóa học 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 hữu cơ cơ bản.

Nội dung của cuốn sách này được dịch và biên soạn theo cuốn sách "Hóa học và công nghệ tổng hợp hữu cơ cơ bản và hóa dầu" của tác giả N.N Lebedev (Nhà xuất bản "Hóa học", Matxcova - 1980) và có tham khảo thêm một số tài liệu khác.

Cuốn sách được chia làm hai tập:

Tập I bao gồm các nội dung sau:

- Nguyên liệu cho các quá trình tổng hợp hữu cơ và hóa dầu
- Các quá trình alkyl hóa
- Các quá trình hydro hóa và dehydro hóa
- Tổng hợp trên cơ sở oxyt cacbon

Tập II bao gồm các nội dung:

- Các quá trình halogen hóa
- Các quá trình oxy hóa
- Các quá trình thủy phân, cộng hợp nước, este hóa và amid hóa
- Các quá trình sunfat hóa, sulfo hóa và nitro hóa.

Tác giả chân thành cảm ơn PGS. Tiến sĩ Phạm Văn Bôn, người đề xuất và giúp đỡ nhiệt tình cho sự ra đời của cuốn sách này.

Tác giả cũng rất cảm ơn các bạn Lương Quốc Tuấn, Nguyễn Đình Khánh, Ngô Việt Liêm và các bạn đồng nghiệp đã giúp đỡ để hoàn thành bộ sách này. Rất mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp của các đồng nghiệp và quý độc giả.

Địa chỉ liên hệ: Khoa Công nghệ Hóa học và Dầu khí, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Q.10.

ĐT: (08)8637504

Tác giả

PGS. Tiến sĩ Phan Minh Tân

MỞ ĐẦU

Việc sản xuất các chất hữu cơ đã xuất hiện từ lâu, nhưng đầu tiên nó dựa trên sự chế biến nguyên liệu động vật hay thực vật như việc tách các chất có giá trị (đường, dầu béo) hay các sản phẩm phân giải chúng (xà phòng, cồn...). Tổng hợp hữu cơ để thu được những chất phức tạp từ những chất tương đối đơn giản hơn ra đời từ giữa thế kỷ 19 trên cơ sở các sản phẩm đồng hành có chứa các hợp chất thơm của sự cốc hóa than đá.

Sau đó, vào thế kỷ 20 dầu mỏ và khí đốt thiên nhiên ngày càng đóng vai trò quan trọng là nguồn nguyên liệu hữu cơ nhờ việc khai thác, vận chuyển và chế biến chúng rẻ hơn than đá. Và nền công nghiệp tổng hợp hữu cơ chủ yếu đã dựa vào ba dạng nguyên liệu ấy.

Trong các quá trình phân riêng vật lý, ngắt mạch bằng nhiệt hay xúc tác của chúng (cốc hóa, cracking, thủy phân, reforming, chuyển hóa) người ta thu được năm nhóm chủ yếu của các chất ban đầu để tổng hợp vô hạn các hợp chất khác:

- 1- Các hydrocacbon parafin (từ CH_4 đến $\text{C}_5 - \text{C}_{40}$)
- 2- Các olefin ($\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}$)
- 3- Các hydrocacbon thơm (benzen, toluen, xilen, naphtalen)
- 4- Axetylen
- 5- Cacbon oxit và khí tổng hợp (hỗn hợp CO và H_2).

Trong quá trình phát triển của mình, nền công nghiệp tổng hợp hữu cơ lại tách ra nhiều lĩnh vực như công nghệ các chất sơn, dược phẩm, plastic, sợi nhân tạo,... nhưng quan trọng nhất là công nghiệp tổng hợp hữu cơ cơ bản và hóa dầu.

Cụm từ "tổng hợp hữu cơ cơ bản" bao gồm việc sản xuất với quy mô lớn các chất dùng làm cơ sở và nguyên liệu cho tất cả công nghệ các chất hữu cơ còn lại. Còn "tổng hợp hóa dầu" phát triển trên cơ sở công nghệ các chất hữu cơ đi từ nguyên liệu dầu mỏ và thông thường bao gồm cả cơ chế hóa học các hydrocacbon dẫn xuất từ dầu mỏ (ngoại trừ việc sản xuất các chất vô cơ và polyme). Về mặt này nó là một bộ phận của tổng hợp hữu cơ cơ bản.

Các sản phẩm quan trọng nhất của tổng hợp hữu cơ cơ bản và hóa dầu

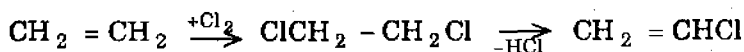
Các sản phẩm của ngành công nghiệp này rất đa dạng về cấu trúc, tính chất và lĩnh vực ứng dụng. Đó là các hydrocacbon khác nhau, các dẫn xuất có clo và flo, các rượu và phenol, các este đơn giản, các aldehyt

và ceton, các axit cacboxylic và dẫn xuất của chúng (các este, các anhidrit, các nitrit v.v...), các amin và các hợp chất có nitơ, các chất có chứa lưu huỳnh và photpho Về mặt công dụng tất cả chúng được chia làm hai nhóm:

- 1- Các chất trung gian để tổng hợp các chất khác trong lĩnh vực công nghệ hữu cơ;
- 2- Các sản phẩm cuối cùng để dùng trong nền kinh tế quốc dân.

Các hợp chất trung gian

Nhiều chất hầu như không được sử dụng thẳng trong nền kinh tế mà chỉ sản xuất để tổng hợp các chất quý giá khác. Đó là những hợp chất trung gian của ngành tổng hợp hữu cơ. Chẳng hạn sản lượng chủ yếu của 1,2-dicloetan được dùng để sản xuất clovinil:



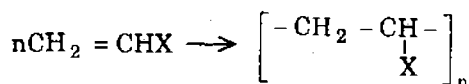
Nhiều chất khác như các dẫn xuất có clo, các andehit, các oxit olefin ... cũng thuộc loại này.

Vai trò, quy mô sản xuất và các chủng loại các hợp chất trung gian rất lớn, vì vậy việc tổng hợp dù một hợp chất hữu cơ tương đối đơn giản (huống chi là các hợp chất hữu cơ phức tạp) đều phải trải qua rất nhiều giai đoạn trung gian.

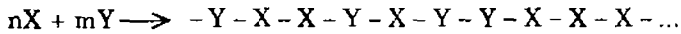
Các monome và các chất ban đầu để tổng hợp vật liệu polyme

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 sản xuất plastic, cao su tổng hợp, sơn tổng hợp, keo, vật liệu màng, sợi ...

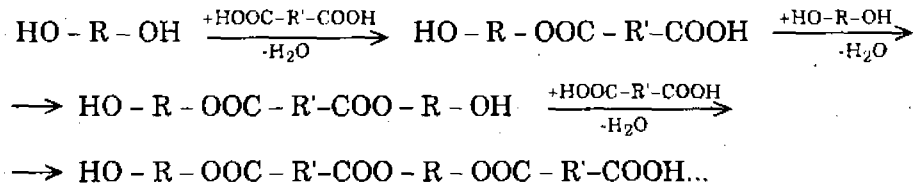
Tất cả các polyme tổng hợp đều sản xuất bằng hai con đường cơ bản là polyme hóa và đa tụ. Với con đường thứ nhất thì phải có các monome - là những chất khi có tác dụng của nhiệt, ánh sáng, chiếu xạ hay xúc tác thì liên kết với nhau lại mạch dài polyme có cùng thành phần gồm những mắt xích cơ bản như monome và không giải phóng ra bất kỳ chất có phân tử thấp nào:



Polyme hóa hai (hay nhiều nữa) monome khác nhau thành polyme có đại phân tử gồm các mắt xích theo một trật tự khác nhau của các monome:

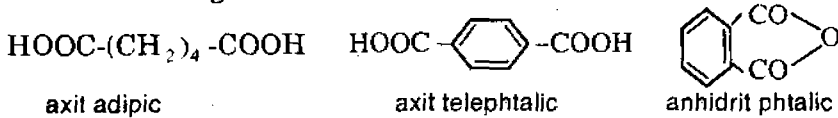


Trường hợp đa tụ thì các polyme tạo được có thành phần khác với các chất ban đầu và có tách ra các chất thấp phân tử như H_2O , HCl ... (do đó đúng hơn là không nên gọi các chất ban đầu dùng để đa tụ là các monome). Để các đại phân tử lớn lên liên tục thì các chất ban đầu phải có ít nhất hai nhóm định chức có khả năng tác dụng với nhau. Ví dụ, để tạo thành các polyeste các nhóm hydroxyl và cacboxyl tác dụng với nhau:

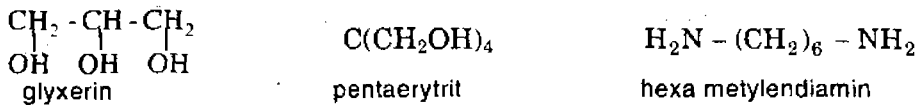


Trong số các monome thì quan trọng nhất là các hợp chất monome có nối đôi cacbon-cacbon ($C=C$) như monoefin (etylen, propylen, isobutylen), các dien (butadien-1,3 và isopren dùng để tổng hợp cao su) và stiren. Các monome có chứa halogen và nhóm vinyl cũng rất quan trọng, như vinylaxetat $CH_2=CH-OCOCH_3$, clovinyl $CH_2=CHCl$, các monome acrylic có mỗi nối đôi trong vết axit như acrylonitrit $CH_2=CHCN$, metylmetacrylat $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$.

Các chất ban đầu để đa tụ cũng bao gồm cả các hợp chất có hai hay nhiều nhóm chức khác nhau như các axit dicacbonic, các cloanhidrit và anhidrit của chúng:



cả fosgen $COCl_2$ và một loạt các axit polycacbonic và các anhidrit của chúng glycol và polyglycol, diamin:



Phenol, focmandehit, melamin, các chất tương tự của chúng cũng rất quan trọng để sản xuất polyme fenolandehit, ure và melamin-focmandehit. Một loạt các chất diclo $Cl-(CH_2)_n-Cl$, các hợp chất hữu cơ có silic R_2SiCl_2 và diisoxianat $O=C=NRN=C=O$ được dùng để sản xuất polysunfit, các polyme silicon, polyuretán ...

Trong các phản ứng polyme hóa và đa tụ thì độ tinh khiết của các tác chất có ý nghĩa vô cùng to lớn. Các tạp chất sẽ kìm hãm phản ứng hay làm gián đoạn sự tăng trưởng của các phân tử khi có polyme hóa, làm sai lệch tỉ lệ cần thiết giữa các tác chất khi đa tụ ..., làm cho các

polyme thành phẩm có phân tử lượng thấp và giảm các chỉ tiêu kỹ thuật so với yêu cầu. Do đó sản phẩm tổng hợp hữu cơ cơ bản và hóa dầu đòi hỏi độ tinh khiết của các monome phải từ 99,8 - 99,9% trở lên.

Các chất hóa dẻo và các chất phụ gia khác

Trong công nghiệp polyme thì các chất hóa dẻo và các chất phụ gia khác đóng vai trò rất quan trọng để tiến hành qua trình tổng hợp hay cải thiện đặc tính kỹ thuật của polyme và các chi tiết, chế phẩm, vật dụng.

Các chất hóa dẻo (hay làm mềm) là những chất phụ gia vào các polyme với tỉ lệ đến 30 - 40% để cải thiện tính đàn hồi và tuổi thọ của chúng. Bởi vì, thứ nhất là khi gia công polyme bằng các phương pháp cơ học như ép, cán, đùn..., thì nó phải đủ độ chảy dẻo, thứ hai là khi sử dụng các vật dụng phải đủ độ đàn hồi, không nứt vỡ khi làm việc hay khi bảo quản...

Yêu cầu chủ yếu đối với các chất hóa dẻo là tính tương hợp với polyme, độ bay hơi thấp để đảm bảo chất lượng vật dụng và sử dụng lâu dài vẫn không bị mất chất hóa dẻo. Một trong những nhóm chất hóa dẻo quan trọng là các este phức tạp có nhiệt độ sôi cao như dibutyl- và các diotyl phtalat, tricresyl photphat, một số este của các rượu cao với các axit dicarboxylic hay các axit cacboxylic cao phân tử với các rượu hai chức. Đối với cao su tổng hợp ngoài các dầu khoáng người ta còn dùng các sản phẩm tổng hợp khác như các hydrocarbon alkyl thơm, các polyolefin thấp phân tử làm chất làm mềm.

Công nghiệp tổng hợp hữu cơ và hóa dầu còn sản xuất một số chất phụ gia khác cho công nghệ polyme như các chất khơi mào và xúc tác thúc đẩy sự polyme hóa, các chất điều chỉnh và chất ức chế để kìm hãm sự polyme hóa, các chất ổn định để tránh sự phân hủy các vật liệu polyme khi sử dụng...

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

Các chất hữu cơ mà trong phân tử của nó có chứa đồng thời nhóm kỵ nước và nhóm háo nước (phân cực) có khả năng tạo solvat với nước thì nó có tính hoạt động bề mặt. Trong xà phòng các muối natri của các axit stearic và axit palmitic $R-COONa$ gồm một mạch cacbon dài và nhóm cacbonxylat đóng các vai trò nói trên. Do đặc tính cấu trúc như vậy, chất hoạt động bề mặt (SAA) tập trung ở mặt phân giới pha (mặt tiếp xúc pha) mà nhóm háo nước quay về phía nước còn nhóm kỵ nước quay về các cấu tử dầu béo của hỗn hợp. Nhờ vậy làm giảm sức căng bề

mặt, tạo khả năng thấm ướt vật liệu và làm chất bẩn tan vào trong nước. Các chất hoạt động bề mặt còn có các tính chất tạo nhũ tương và tính phân tán, tính tạo bọt xốp...

Các chất hoạt động bề mặt và chất rửa được sử dụng rất rộng rãi trong sinh hoạt - tẩy rửa vải và đồ vải cũng như các đồ dùng khác. Trong công nghiệp dệt nó được dùng để xử lý vải trước khi nhuộm, để rửa tơ và sợi; trong công nghệ chế tạo máy và gia công kim loại để làm sạch vết dầu và bẩn cơ học; trong công nghiệp mỹ phẩm nó là thành phần của mỹ phẩm và xà phòng tắm rửa; trong công nghiệp hóa học nó được dùng làm chất tạo nhũ trong các phản ứng dị thể (đặc biệt khi polyme hóa nhũ tương), để sản xuất các chất trừ sâu, diệt cỏ, nhũ hóa dùng trong sinh hoạt và nông nghiệp. Các chất hoạt động bề mặt ngày càng được dùng rộng rãi để tuyển nổi quặng, để sản xuất bê tông bọt và nhiều vật liệu xây dựng khác; trong công nghiệp dầu khí dùng để tăng sản lượng mỏ khai thác ...

Các chất hoạt động bề mặt và các chất tẩy rửa được chia làm hai loại là loại ion và loại không ion do có hay không các nhóm có khả năng phân ly trong dung dịch nước. Các chất thuộc loại ion thường là chất có nhóm hoạt động anion hay cation khi phân ly trong nước.

Trong số các chất thuộc loại anion hoạt động có xà bông (loại thường và loại sản xuất từ các axit béo tổng hợp có nhóm hoạt động là RCOO^-). Các chất hoạt động bề mặt đó có tính kiềm và có khả năng gây hại cho vải, nó tác dụng với các muối magie và canxi tạo các muối không tan làm giảm tính chất rửa trong nước cứng, chỉ hoạt động được khi nồng độ khá cao. Những nhược điểm đó chỉ khắc phục được nhờ những chất tẩy rửa tổng hợp hiện đại loại anion hoạt động, thường là những muối natri với các sunfo axit hữu cơ và các este axit của axit sunfonic.

Trong số đó có các alkylaryl sunfonat $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{ONa}$, alkylsunfonat RSO_2ONa và alkylsunfat ROSO_2ONa với các nhóm alkyl $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$.

Các chất hoạt động bề mặt loại cation hoạt động thường là các muối amon như alkylbenzyltrimetyl amon $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$.

Những năm gần đây người ta càng ngày càng dùng nhiều chất tẩy rửa không ion. Chúng được tổng hợp từ oxyt etylen với các chất hữu cơ khác như axit cacboxylic, các rượu, các amin và nhiều chất khác có nguyên tử hydro hoạt động. Mạch oxyetyl làm cho chúng có tính háo nước, như dạng $\text{R}(\text{COH}_2 - \text{CH}_2)_n\text{OH}$.