

**ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
KHOA HOÁ**

BÀI GIẢNG MÔN:

HÓA KỸ THUẬT

TRẦN THỊ NGỌC BÍCH

Chương I: NGUYÊN TẮC CỦA NỀN SẢN XUẤT HÓA HỌC

Mở đầu: Đối tượng của hoá học công nghiệp

Sản phẩm của công nghệ hoá học đóng vai trò rất quan trọng trong sự phát triển của một quốc gia. Từ những sản phẩm sử dụng trong sinh hoạt đến các sản phẩm công nghệ cao đều được sản xuất từ những nhà máy hoá học.

Quá trình sản xuất hoá học ở qui mô công nghiệp phụ thuộc rất nhiều yếu tố. Ngoài việc nghiên cứu động học các chuyển hoá hoá học cơ bản để chọn lựa cấu tạo thiết bị, xác định các tính chất như độ bền hoá, bền nhiệt, bền cơ học của thiết bị, nó còn giúp lựa chọn nguyên liệu và tổ chức lực lượng lao động phù hợp.

Tổ chức một quá trình sản xuất phải tính đến yếu tố kinh tế, tính kinh tế phụ thuộc

- Chất lượng và giá thành của nguyên liệu,
- Năng lượng tiêu tốn cho một đơn vị sản phẩm
- Trình độ cơ khí hoá, tự động hoá quá trình sản xuất.

Một cách tổng quát nhiệm vụ chủ yếu của công nghiệp hoá học là:

- Từ nguyên liệu đầu điều chế, tổng hợp thành các chất có giá trị khác nhau
- Nghiên cứu quá trình sản xuất hoàn chỉnh để đạt hiệu quả tốt nhất mà không gây ô nhiễm môi trường. Không ngừng cải tiến thiết bị để đáp ứng yêu cầu ngày càng cao của sản phẩm.
- Xác định các chế độ kỹ thuật để tăng năng suất, chất lượng sản phẩm ổn định.
- Xác định hiệu quả kinh tế và giải quyết hàng loạt các vấn đề kinh tế, kỹ thuật.

Những chỉ tiêu quan trọng đặc trưng cho hiệu quả kinh tế của một quá trình CN hoá học:

- Tiêu hao nguyên liệu, nhiên liệu cho một đơn vị sản phẩm thấp nhất.
- Hiệu suất và chất lượng sản phẩm cao nhất.
- Giá thành hạ.

Phương hướng hiện nay của ngành hoá học thế giới: giải quyết, p/ triển các mối liên quan:

- Đạt tối đa năng suất với một thiết bị sản xuất.
- Cơ khí hoá các quá trình lao động.
- Tự động hoá và điều khiển từ xa, thay các quá trình gián đoạn thành quá trình liên tục
- Sử dụng tổng hợp nguyên liệu.
- Liên hiệp các xí nghiệp sản xuất hoá học liên quan

Để đáp ứng các nhu cầu đặt ra ở trên, thực tế sản xuất hoá học phải tuân theo một số các nguyên tắc cơ bản sau

1.1. TĂNG TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Sản xuất hóa học là làm biến đổi thành phần hóa học của nguyên liệu để tạo ra các sản phẩm nhờ các phản ứng hóa học. Vì vậy, tốc độ của quá trình sản xuất phụ thuộc vào tốc độ của các phản ứng hóa học. → *Tăng tốc độ của các phản ứng hóa học* → *tác động đến giá thành sản phẩm.*

Giả sử trong một hệ xảy ra phản ứng hóa học giữa hai chất A và B ta có phương trình:



Phương trình tổng quát biểu thị tốc độ phản ứng: $v = \frac{dC}{dt}$

Đó là sự biến thiên nồng độ của các chất tham gia phản ứng/đơn vị thời gian.

- Với phản ứng một chiều diễn ra trong hệ đồng thể:

$$V = k \cdot C_a^m \cdot C_b^n$$

C_a - Nồng độ chất A

C_b - Nồng độ chất B

k - Hằng số tốc độ phản ứng

m, n - Hệ số tỉ lượng của các chất tương ứng

- Với phản ứng thuận nghịch và diễn ra trong hệ đồng thể:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_a^m \cdot C_b^n - k_2 C_d^q$$

- Nếu phản ứng hóa học xảy ra trong hệ dị thể (giữa khí - lỏng, khí - rắn, lỏng - rắn) thì ngoài yếu tố nồng độ, tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào diện tiếp xúc của các pha.

$$V = k \cdot \Delta C \cdot F$$

ΔC - Các yếu tố nồng độ

F - Diện tích tiếp xúc

Ngoài các yếu tố trên trong phương trình tốc độ còn có các yếu tố khác như chiều chuyển động của các chất tham gia phản ứng trong thiết bị (ngược chiều, cùng chiều...).

⇒ Để tăng tốc độ của phản ứng ta phải tăng hệ số tốc độ k . Hệ số này phụ thuộc vào nhiệt độ và chất xúc tác của phản ứng.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

E - Năng lượng hoạt động hóa học của phản ứng

T - Nhiệt độ tuyệt đối

R - Hằng số khí

Khi dùng xúc tác thì năng lượng hoạt động hóa học của phản ứng (E) sẽ giảm do đó làm tăng hệ số tốc độ của phản ứng (k). Nhiệt độ tăng cũng làm tăng hệ số tốc độ phản ứng.

1.1.1. Tăng nồng độ các chất tham gia phản ứng

* Các nguyên liệu ban đầu cần phải làm giàu, tức là loại bỏ bớt tạp chất.

* Khuếch tán sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng

Làm giảm tốc độ phản ứng nghịch, hoặc hạ thấp nồng độ cân bằng để tăng chênh lệch giữa nồng độ thực và nồng độ cân bằng.

Các phương pháp thường được dùng như sau:

- Sản phẩm ở thể khí: Dùng phương pháp ngưng tụ hấp thụ s/phẩm ra khỏi vùng p/ ứng.

- Sản phẩm ở thể lỏng: Tùy theo tính chất của sản phẩm mà có thể thực hiện tách sản phẩm bằng phương pháp kết tinh, cho bay hơi hoặc hấp thụ vào chất rắn.

- Sản phẩm ở thể rắn: Tháo sản phẩm ra liên tục để tăng nồng độ các cấu tử ban đầu

1.1.2. Sử dụng xúc tác thích hợp

Dùng xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa E nên tăng hằng số tốc độ k vì vậy làm tăng vận tốc phản ứng. Trong thực tế, hầu hết các quá trình sản xuất hóa học đều sử dụng các chất xúc tác để làm tăng tốc độ. Rất nhiều quá trình nếu thiếu chất xúc tác, trong điều kiện bình thường phản ứng hóa học xảy ra rất chậm, thậm chí hầu như không xảy ra, nhưng khi có mặt xúc tác thích hợp, ở nhiệt độ thích hợp thì phản ứng xảy ra nhanh gấp hàng triệu lần

Công nghiệp sản xuất các hợp chất hữu cơ càng cần có xúc tác. Ngoài các xúc tác hóa học còn có các xúc tác vi sinh.

1.1.3. Tăng nhiệt độ phản ứng

Như trên đã giải thích khi tăng nhiệt độ sẽ tăng hằng số tốc độ của phản ứng. Trong sản xuất hóa học hầu hết các phản ứng đều diễn ra ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thường, có khi rất cao. Về mặt lí thuyết nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng, nhưng ở nhiệt độ cao nhiều chất bị phân hủy, sự ăn mòn thiết bị rất nhanh, tiêu hao nhiều năng lượng cho quá trình sản xuất nên sự tăng nhiệt độ cần phù hợp với tình hình thực tế sản xuất.

1.1.4. Tăng diện tích tiếp xúc

Nhiều quá trình hóa học diễn ra trong hệ dị thể, trong trường hợp đó phản ứng diễn ra trên ranh giới tiếp xúc giữa hai pha, vì vậy tăng diện tích tiếp xúc giữa chúng sẽ làm tăng mạnh tốc độ của quá trình.

- Chất rắn thường được đập, nghiền.
- Chất lỏng đưa vào thiết bị dưới dạng dòng chảy hoặc tưới chảy tràn trên các vật đệm
- Khuấy trộn.

1.2. THỰC HIỆN CÁC QUÁ TRÌNH LIÊN TỤC TUẦN HOÀN KÍN

Trong sản xuất có những quá trình gián đoạn, liên tục, tuần hoàn

Quá trình liên tục là quá trình được thực hiện không mang tính chu kỳ: nguyên liệu được đưa vào đồng thời sản phẩm được lấy ra khỏi thiết bị một cách liên tục, các điều kiện phản ứng trong thiết bị luôn luôn ổn định. Quá trình liên tục có các ưu điểm sau:

- Năng suất làm việc của thiết bị cao, giảm được giá thành sản phẩm.
- Do giữ ổn định điều kiện làm việc của thiết bị nên dễ dàng tự động và cơ khí hóa.
- Giảm được chi phí xây dựng trên một đơn vị sản phẩm.

Đối với những quá trình hiệu suất chuyển hóa thấp, cần đưa các chất ban đầu chưa phản ứng quay trở lại điều kiện phản ứng ban đầu để tận dụng triệt để nguyên liệu, hiệu suất chuyển hóa. Quá trình như vậy gọi là quá trình liên tục tuần hoàn kín,

1.3. LIÊN HIỆP GIỮA CÁC XÍ NGHIỆP VÀ NHÀ MÁY

Trong sản xuất hóa học, có thể sản phẩm của nhà máy này là nguyên liệu của nhà máy khác hoặc nguyên liệu của nhà máy này là phế phẩm của nhà máy kia, vì vậy, sự liên hiệp sẽ làm giảm bớt chi phí vận chuyển, bảo đảm an toàn sản xuất, góp phần chống ô nhiễm môi trường, từ đó làm giảm giá thành sản phẩm. Do vậy các nhà máy hóa chất thường xây dựng cạnh nhau tạo ra một khu công nghiệp hóa học rộng lớn gồm nhiều ngành sản xuất.

Ví dụ: liên hiệp hóa chất Việt Trì, liên hiệp hóa chất phân đạm Bắc Giang, liên hiệp các nhà máy ở Biên Hòa, cụm công nghiệp khí điện đạm Phú Mỹ...

1.4. CƠ KHÍ HÓA VÀ TỰ ĐỘNG HÓA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT

Thực hiện cơ khí hóa, tự động hóa quá trình sản xuất ngoài mục đích tăng năng suất lao động, tăng hiệu quả sử dụng các nguồn nguyên liệu còn bởi nguyên nhân sau:

- Các phản ứng hóa học xảy ra trong thiết bị thường ở điều kiện t^0 cao, P cao ổn định và nghiêm ngặt, con người rất khó hoặc không điều khiển trực tiếp thủ công được.
- Các nguyên liệu cũng như các sản phẩm đều là những chất có thể ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến sức khỏe có khi còn gây cháy, nổ làm thiệt hại đến của cải và tính mạng.

⇒ Cơ khí hóa, tự động hóa quá trình sản xuất là một yêu cầu tất yếu khách quan không phải chỉ vì mục đích kinh tế mà còn vì an toàn đối với con người.

1.5. TẬN DỤNG CÁC PHÉ THẢI CN CHỐNG Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

Bên cạnh việc xử lý các chất độc hại có hại cho sức khỏe, người ta phải tìm cách biến các chất phế thải thành sản phẩm có ích cho con người.

Ví dụ : Trong sản xuất axit sunfuric giai đoạn đốt pirit sắt để tạo khí SO_2 đã sinh ra một khối lượng rất lớn Fe_2O_3 , quá trình làm sạch khí SO_2 cũng thu được bụi xỉ, oxit kim loại arsen và selen.

- Sử dụng phế thải làm giảm giá thành của sản phẩm chính, chống ô nhiễm môi trường

-Trong sản xuất hóa học hiện đại dùng rất nhiều chất xúc tác quý, sau một thời gian làm việc các chất này mất hoạt tính, người ta đã tìm cách tái sinh lại để phục hồi hoạt tính của chúng và tiếp tục dùng.

- Chống ô nhiễm môi trường không chỉ sử dụng các phế thải để chế biến thành các sản phẩm có ích mà còn phải chuyển hóa các chất thải của nhà máy thành những chất không hoặc ít làm hại môi trường.

Công nghiệp hóa học hàng ngày, hàng giờ đang cung cấp cho con người những chất mới, những sản phẩm tiêu dùng phục vụ nhu cầu cuộc sống ngày càng cao, nhưng cũng từng ngày, từng giờ đang đưa vào môi trường khối lượng lớn các chất độc, đầu độc chính sự sống của con người. Chống ô nhiễm môi trường trở thành một nguyên tắc của công nghiệp hóa học và phải là một tiêu chí đầu tiên được xét duyệt trước khi xây dựng một nhà máy, xí nghiệp

Chương II: SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

2.1. VAI TRÒ CỦA AXIT SUNFURIC

Axit sunfuric là một hóa chất được sử dụng rộng rãi nhất trong nền kinh tế quốc dân và cũng là một sản phẩm có khối lượng lớn của công nghiệp hóa học.

- Là một chất lỏng không màu. Nó chuyển sang màu vàng đen khi có lẫn tạp chất
- + Tan trong nước theo một tỷ lệ bất kỳ và tỏa nhiệt mạnh tạo ra các hydrat
- + Tỷ trọng 1,84g/cm³
- + Chất hoạt động mạnh, hoà tan phần lớn các kl và oxyt kl. Hút nước mạnh tạo các hydrat.
- Người ta thường oxi hóa SO₂ trên xúc tác rắn thành SO₃, nên được gọi là phương pháp tiếp xúc. Sản xuất được H₂SO₄ nồng độ trên 98%.
- Được sử dụng nhiều để sản xuất phân bón, chế biến nhiên liệu lỏng, tổng hợp hữu cơ, sản xuất thuốc nhuộm, dùng trong ngành luyện kim, mạ điện v.v....

2.2. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

Lưu huỳnh và các hợp chất chứa lưu huỳnh đều có thể làm nguyên liệu sản xuất H₂SO₄

2.2.1. Lưu huỳnh

S là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất ra khí SO₂. Dây chuyền sản xuất axit sunfuric đi từ lưu huỳnh đơn giản hơn đi từ các nguồn nguyên liệu khác vì nhiệt độ đốt cháy lưu huỳnh thấp và quá trình tinh chế khí SO₂ đơn giản hơn. S thường được khai thác từ các mỏ

2.2.2. Quặng pirit

- Thành phần chủ yếu của quặng pirit là pirit sắt FeS₂, ngoài ra còn có pirit của kim loại màu, các hợp chất của niken, đồng, silic, cacbonat, canxi, các oxyt nhôm, bạc và vàng.
- Hàm lượng lưu huỳnh trong quặng dao động từ 40 - 50%.

2.2.3. Thạch cao: CaSO₄ ngậm nước hoặc CaSO₄ khan. Ngày nay ít sử dụng

2.2.4. Các hợp chất chứa lưu huỳnh khác

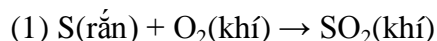
Sản phẩm phế thải và khí thải mà trong thành phần có chứa SO₂ đều được sử dụng để sản xuất axit sunfuric vừa kinh tế vừa giúp giải quyết các vấn đề về môi trường

2.3. QUI TRÌNH SẢN XUẤT

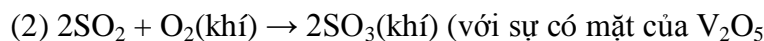
2.3.1. Sản xuất SO₂

Axit sulfuric được sản xuất từ lưu huỳnh, oxy và nước theo công nghệ tiếp xúc.

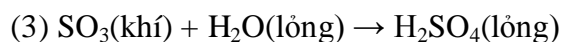
Trong giai đoạn đầu lưu huỳnh bị đốt để tạo ra điôxit lưu huỳnh.



Sau đó nó bị ôxi hóa thành triôxit lưu huỳnh bởi oxy với sự có mặt của chất xúc tác ôxit vanadi (V).



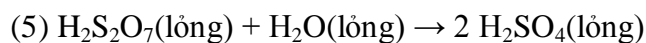
Cuối cùng triôxit lưu huỳnh được xử lý bằng nước (trong dạng 97-98% H₂SO₄ chứa 2-3% nước) để sản xuất axit sulfuric 98-99%.



Bên cạnh đó, SO_3 cũng bị hấp thụ bởi H_2SO_4 để tạo ra **ôleum** ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), chất này sau đó bị làm loãng để tạo thành axit sulfuric.



Ôleum sau đó phản ứng với nước để tạo H_2SO_4 đậm đặc.



2.3.2. Tinh chế hỗn hợp khí SO_2

Làm sạch và làm khô hỗn hợp khí SO_2

2.3.3. Oxi hoá SO_2 bằng xúc tác V_2O_5

2.3.3.1. Cơ sở lý thuyết

- Phản ứng giữa SO_2 và O_2 ở điều kiện thường và ở nhiệt độ cao hầu như không xảy ra
- Mặt khác SO_3 lại không bền ở nhiệt độ cao, dễ bị phân hủy thành SO_2 và O_2 . Như vậy phản ứng oxi hóa SO_2 bằng O_2 là một quá trình thuận nghịch và tỏa nhiệt.



Trong thực tế sản xuất người ta duy trì nhiệt độ khoảng 450°C khi dùng xúc tác là oxit vanadi (V_2O_5).

- *Xúc tác:*

Thời kỳ đầu người ta dùng Pt làm chất xúc tác, Pt có hoạt tính cao, nhưng không kinh tế. Những năm gần đây người ta dùng vanadi oxit V_2O_5 vì có hoạt tính cao hơn, trộn thêm Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO và V_2O_5 .

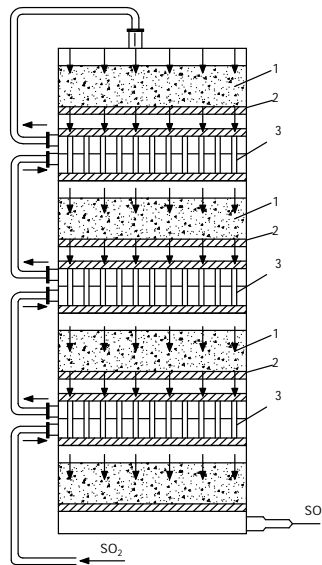
- *Nồng độ của các chất tham gia phản ứng:*

Nồng độ của O_2 trong hỗn hợp khí tăng \rightarrow tốc độ của phản ứng tăng \rightarrow cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành SO_3 , đồng thời hiệu suất chuyển hóa SO_2 thành SO_3 cũng tăng.

Trong sản xuất, oxy hóa SO_2 trên xúc tác vanadioxit ở $t^0 \approx 450^\circ\text{C}$, hàm lượng của oxy trong hỗn hợp khí 11% còn SO_2 là 7% thì độ chuyển hóa của SO_2 có thể đạt được 98%.

2.3.3.2. Thiết bị oxi hóa

Tại công ty supephotphat Lâm Thao có thiết bị kiểu này.



Hình II.4. Tháp oxy hoá

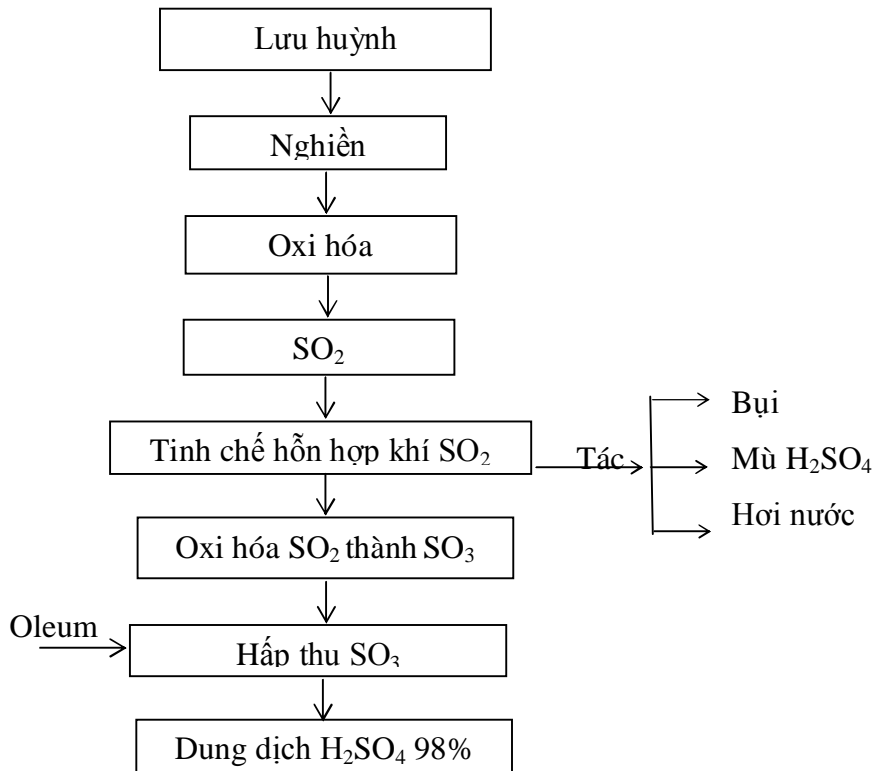
1 - Chất xúc tác; 2- Sàn đỡ xúc tác; 3 - Ống trao đổi nhiệt

2.3.4. Hấp thụ SO₃: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $\Delta H < 0$

- Để khắc phục hiện tượng SO₃ hấp thụ nước tạo thành “mù” axit sunfuric, người ta dùng oleum để hấp thụ (dung dịch SO₃ trong H₂SO₄ đậm đặc). Oleum hòa tan SO₃ tự do tạo thành dung dịch axit sunfuric.

- Thường dùng hai tháp hấp thụ đặt liền nhau để hấp thụ hoàn toàn SO₃ trong hỗn hợp khí (99%). Làm nguội khí SO₃ đến 30⁰C, giữ nhiệt độ trong tháp không quá 60⁰C, bằng cách làm nguội dung dịch tươi.

Quy trình sản xuất axit sunfuric lưu huỳnh



Chương III: TỔNG HỢP AMONIAC VÀ SẢN XUẤT AXIT NITRIC

3.1. GIỚI THIỆU CHUNG

- Nitơ có trong thành phần của các chất protit
- Có thể nói nitơ là nguyên tố của sự sống.
 - Hợp chất chủ yếu để tổng hợp protit trong thực vật là NH_3 và các muối của HNO_3
 - Ứng dụng quan trọng nhất của hợp chất chứa nitơ: phân bón và thức ăn gia súc.
 - NH_3 và HNO_3 còn được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất các sản phẩm trung gian, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, chất dẻo, dược phẩm, sợi hóa học...

Trong tự nhiên không có nhiều mỏ chứa hợp chất của nitơ \Rightarrow phải tìm những phương pháp để tổng hợp.

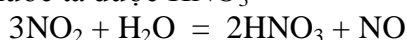
Phương pháp hồ quang

Ở nhiệt độ cao của ngọn lửa hồ quang, N_2 kết hợp trực tiếp với O_2 tạo thành NO



Tiếp theo: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 \quad \Delta H < 0$

Hấp thụ NO_2 bằng nước ta được HNO_3

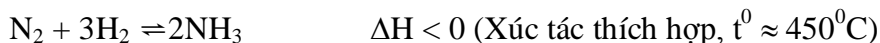


Khi trời có sấm sét, dưới tác dụng của hiện tượng phóng điện trong không gian đã xảy ra quá trình tác dụng trực tiếp giữa N_2 và $\text{O}_2 \Rightarrow$ vì sao, sau những trận mưa lớn có nhiều sấm sét thì lúa lại mau phát triển hơn. (bên cạnh việc phá vỡ nổi ba)

Phương pháp xianamit

Phương pháp amoniac

Là phương pháp phổ biến nhất chuyển N_2 đơn chất trong không khí \Rightarrow các hợp chất của N_2 .



Trong chương này sẽ trình bày chi tiết hơn quá trình chuyển N_2 đơn chất trong không khí \Rightarrow các hợp chất của N_2 qua con đường NH_3 .

3.2. SẢN XUẤT AMONIAC

- Nguyên liệu đầu để tổng hợp amoniac là H_2 và N_2 , không có sẵn trong tự nhiên \Rightarrow
- Điều chế từ nước và không khí, sau đó hỗn hợp với nhau theo tỉ lệ thích hợp
 - Tạo đồng thời hỗn hợp khí chứa cả H_2 và N_2 theo tỉ lệ thích hợp.

3.2.1. Điều chế hidro và Nitơ riêng

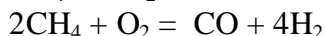
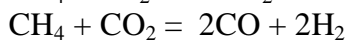
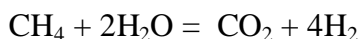
3.2.1.1. Điều chế nitơ

Không khí là nguồn nguyên liệu vô tận để cung cấp N_2 , kk chứa 78% N_2 , 21% O_2 , còn lại là một ít các khí trơ và C.

Thực hiện bằng cách: hóa lỏng không khí ở t^0 thấp và P cao, sau đó cho không khí lỏng bay hơi. Vì N_2 có nhiệt độ sôi thấp hơn nên bay hơi trước, còn O_2 bay hơi sau. Bằng cách bốc hơi phân đoạn, có thể lấy riêng được N_2 ở dạng nguyên chất còn O_2 dùng cho công nghệ hàn cắt và trong các bệnh viện.

3.2.1.2. Sản xuất khí hidro: trong công nghiệp

- Điện phân nước: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (Phương pháp này rất tốn điện nên ít dùng)
- Chuyển hóa khí metan hoặc đồng đẳng của nó: chuyển hóa metan thành hydro bằng các tác nhân và xúc tác thích hợp ở nhiệt độ từ $800^0\text{C} - 900^0\text{C}$.



CO sinh ra lại bị chuyển hóa tiếp thành CO₂ bằng hơi nước nhờ xúc tác Fe₂O₃, ở nhiệt độ 470 - 520⁰C: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

- Tách H₂ từ khí sinh ra trong quá trình chế tạo than cốc

Hóa lỏng các sản phẩm nhựa và chất hữu cơ có trong khí than cốc, hấp thụ NH₃ có trong khí, phần khí còn lại chứa chủ yếu là H₂.

* Sau khi đã có H₂ và N₂ người ta hỗn hợp chúng với nhau theo tỷ lệ phản ứng và đưa vào tháp tổng hợp NH₃.

3.2.2. Điều chế đồng thời H₂ và N₂ - Phương pháp khí than ướt

Tạo đồng thời hỗn hợp H₂ và N₂ đi từ các chất đầu là không khí, nước và than bằng cách cho hỗn hợp không khí - hơi nước đi qua than nóng đỏ sẽ thu được một hỗn hợp:

H ₂	: 40%;	O ₂	: 0,2%
N ₂	: 18 - 20%	CH ₄	: 0,5%
CO	: 31,7%	H ₂ S	: 0,1%
CO ₂	: 8 %		

Loại bỏ các khí CO, CO₂, H₂S, bụi ... để có hỗn hợp khí H₂ và N₂ là chủ yếu

3.2.2.1. Tách bụi

Hỗn hợp khí ra khỏi các lò khí hóa chứa nhiều bụi, tro và cả dầu máy. Dùng thiết bị lắng bụi li tâm, rửa qua nước, qua lọc điện để giữ tạp chất cơ học trên lại.

3.2.2.2. Tách H₂S

H₂S có trong hỗn hợp khí sẽ làm ngộ độc chất xúc tác của giai đoạn chuyển hóa CO và tổng hợp amoniac ⇒ phải loại bỏ thật triệt để.

3.2.2.3. Chuyển hóa CO thành CO₂

Trong khí chứa rất nhiều CO, người ta dùng hơi nước để chuyển hóa CO ⇒ CO₂ đồng thời thêm H₂ cho hỗn hợp khí.



3.2.2.4. Tách CO₂

Dùng nước để hấp thụ CO₂. Muốn hấp thụ hoàn toàn còn dùng các dung dịch kiềm.

3.2.2.5. Tách CO

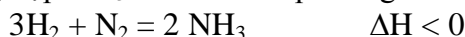
Quá trình chuyển hóa CO thành CO₂ là quá trình thuận nghịch nên trong hỗn hợp khí vẫn còn một lượng nhỏ CO. Dùng dung dịch muối axetat đồng trong dung dịch amoniac để hấp thụ triệt để hơn CO.

Sau khi qua các giai đoạn tinh chế, hỗn hợp khí còn lại chứa chủ yếu là H₂ và N₂.

3.2.3. Tổng hợp amoniac

3.2.3.1. Cơ sở lý thuyết:

Quá trình tổng hợp NH₃ diễn ra theo phương trình :



Là phản ứng thuận nghịch, tỏa nhiệt, giảm thể tích và cần xúc tác. Do vậy các điều kiện của phản ứng như t⁰, P, C sẽ có ảnh hưởng đến sự chuyển dịch cân bằng

- *Nhiệt độ*: thường duy trì nhiệt độ của phản ứng này khoảng 450⁰C do

Khi tăng dần nhiệt độ, tốc độ phản ứng ở giai đoạn đầu tăng dần, hệ nhanh đạt đến trạng thái cân bằng.

+ Nếu tăng nhiệt độ quá, hiệu suất chuyển N₂ ⇒ NH₃ giảm do ở nhiệt độ cao NH₃ bị phân hủy trở lại H₂ và N₂. Cân bằng chuyển dịch về phía trái.

+ Ở nhiệt độ thấp dưới 400°C tốc độ phản ứng nhỏ, nên không có lợi cho sản xuất.

- *Áp suất:* Trong sản xuất, thực hiện phản ứng này ở áp suất thấp 100 - 150at, hoặc trung bình 250 - 600at hoặc áp suất cao 600 - 1000at

Phản ứng theo chiều thuận là quá trình làm giảm P của hệ, nên khi tăng P phản ứng sẽ chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành NH_3 , H chuyển hoá cũng cao hơn.

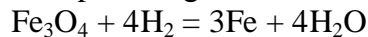
Sau khi tạo thành NH_3 cần được tách ra để cân bằng luôn chuyển theo chiều thuận.

Vì H chuyển hóa nitơ thành NH_3 thấp, H_2 và N_2 chưa tham gia phản ứng phải quay trở lại tháp tổng hợp nhiều lần nên tỉ lệ giữa H_2 và N_2 được giữ đúng tỷ lệ 3:1.

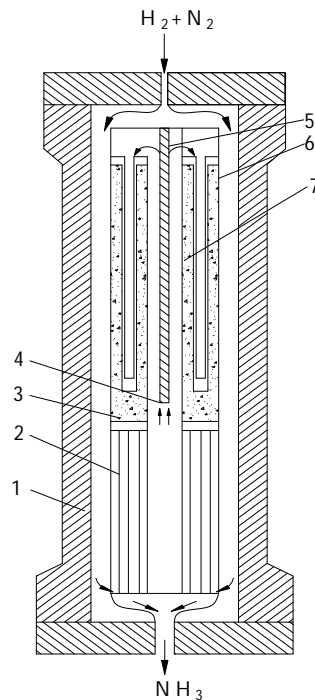
- *Chất xúc tác*

Phản ứng này nếu không có xúc tác thích hợp thì dù ở t^0 cao và P cao phản ứng cũng hầu như không xảy ra.

Xúc tác có thể là Fe, Pt, Mn v.v... Trong công nghiệp thường dùng chất xúc tác là sắt. Dạng ban đầu của xúc tác là hỗn hợp oxit FeO và Fe_2O_3 có thêm các chất phụ khác như Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , K_2O ... Trước khi cho hỗn hợp khí H_2 và N_2 đi qua xúc tác, xúc tác phải trải qua một quá trình gọi là "hoàn nguyên" bằng cách cho một dòng khí H_2 đi qua xúc tác ở nhiệt độ cao, các oxit sắt sẽ bị khử oxi tạo thành các nguyên tử kim loại phân bố trên bề mặt các oxit khác. Chính những tập hợp nguyên tử như vậy đóng vai trò xúc tác cho phản ứng.



3.2.3.2. Tháp tổng hợp amoniac



Hình III.1. Tháp tổng hợp NH_3
ở áp suất trung bình

Hỗn hợp nitơ - hidro đưa vào tháp tổng hợp từ trên xuống dưới qua không gian giữa hộp đựng xúc tác và vỏ tháp rồi vào bộ phận trao đổi nhiệt đi ngoài các ống dẫn NH_3 ra khỏi tháp, tiếp tục đi theo ống trung tâm lên phía trên hộp đựng xúc tác để đi vào các ống đặt trong khối xúc tác, tại đây hỗn hợp khí N_2 và H_2 được đốt nóng tới 450°C nhờ nhiệt tỏa ra trong phản ứng. Tác động này còn có tác dụng điều chỉnh nhiệt

độ của khối xúc tác không bị đốt nóng quá cao. Sau khi đạt được nhiệt độ như trên hỗn hợp khí H_2 và N_2 đi qua các lớp xúc tác để tạo thành NH_3 . Sản phẩm thu được qua các hệ thống ống dẫn xuống đáy tháp và ra ngoài để hóa lỏng NH_3

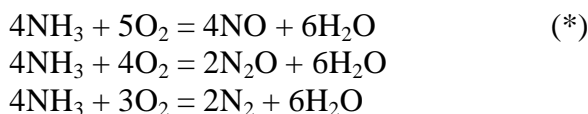
3.3. SẢN XUẤT AXIT NITRIC (HNO_3)

HNO_3 được dùng rất nhiều để sản xuất phân đạm, thuốc nổ. HNO_3 đậm đặc dùng để điều chế các hợp chất nitro dùng trong công nghiệp sản xuất các chất màu và nhiều hợp chất khác. \Rightarrow Là một axit vô cơ cực kỳ quan trọng trong đời sống

Khi dùng phương pháp hồ quang điện để cho nitơ tác dụng trực tiếp với oxi tạo thành NO tốn nhiều điện năng \Rightarrow phương pháp này không phát triển rộng rãi. Từ khi tổng hợp được NH_3 từ N_2 và H_2 thì người ta đều sản xuất HNO_3 từ amoniac. Quá trình này bao gồm các giai đoạn: oxi hóa NH_3 thành NO , oxi hóa NO thành NO_2 , hấp thụ NO_2 để thu được dung dịch HNO_3 nồng độ khoảng 50%. Muốn có HNO_3 đặc ta phải cô đặc.

3.3.1. Oxi hoá amoniac

Quá trình oxi NH_3 bằng oxi có thể diễn ra theo các phản ứng sau:



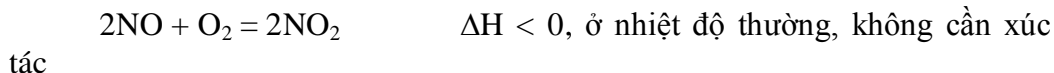
Để sản xuất axit nitric, người ta tìm cách để tốc độ của phản ứng (*) xảy ra nhanh chóng và hạn chế các phản ứng khác đến mức độ thấp nhất. Để đạt được điều đó ta dùng chất xúc tác thích hợp nhất là platin. Trong thực tiễn sản xuất người ta sử dụng hợp kim platin với rodi và paladi, (Pt - 95%, Rh - 3%, Pd - 2%)

Xúc tác được kéo thành sợi, rồi dệt thành lưới để tăng bề mặt tiếp xúc. Cũng các lưới xúc tác theo tiết diện của tháp oxi hóa. Tùy theo quá trình oxi hóa ở áp suất cao hay áp suất thường thì có 3 - 4 lưới, ở áp suất 10at dùng 16 - 19 lưới platin.

Hỗn hợp khí NH_3 phải sạch để không làm bẩn xúc tác Pt. Phản ứng oxi hóa NH_3 trên xúc tác cũng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao. Người ta duy trì nhiệt độ từ 800 - 900 $^{\circ}C$, vượt quá nhiệt độ này sẽ gây mất mát khối lượng của platin.

Để hiệu suất chuyển hóa của NH_3 thành NO cao người ta thường dùng dư oxi so với phương trình, cụ thể là oxi lớn hơn 1,7 lần so với NH_3 .

3.3.2. Oxi hoá NO



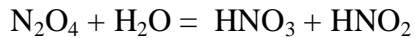
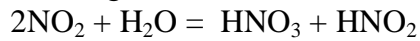
Dưới 150 $^{\circ}C$ phản ứng xảy ra hoàn toàn theo chiều thuận tạo thành NO_2 . Trên 150 $^{\circ}C$ hầu hết NO_2 bị phân hủy, cân bằng chuyển sang trái. Nhiệt độ cao hơn (800 $^{\circ}C$) sự oxi hóa NO thành NO_2 không xảy ra. (là phản ứng thuận nghịch)

Tăng áp suất, phản ứng oxi hóa NO thành NO_2 sẽ chuyển dịch theo chiều thuận

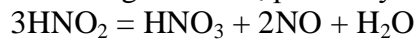
Điều kiện thích hợp cho quá trình oxi hóa này là nó xảy ra khắp không gian của dây chuyền sản xuất: trong các tháp hấp thụ, trên đường ống dẫn ...

3.3.3. Hấp thụ NO₂

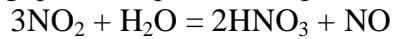
NO₂ và N₂O₄ tác dụng với nước



Axit nitơ HNO₂ không bền và bị phân hủy:



Phản ứng tổng quát của quá trình hấp thụ sẽ là:



- Để tăng tốc độ của quá trình hấp thụ NO₂ ta phải tăng diện tiếp xúc của khí với chất lỏng do đây là quá trình dị thể L-K. Bằng cách tạo ra các tháp có các đĩa nằm ngang, khí sẽ chui qua các đĩa từ đáy tháp đi lên còn chất lỏng sẽ chảy từ đỉnh tháp xuống các đĩa.

- Làm lạnh chất lỏng trong tháp hấp thụ đến t⁰ khoảng 75⁰C để hấp thụ tốt

Hấp thụ NO₂ ở điều kiện thường chỉ thu được axit nitric loãng khoảng 50%.

Khi tăng P của tháp hấp thụ đến 6 - 8at thì có thể thu được HNO₃ nồng độ khoảng 62%.

3.4. SẢN XUẤT HNO₃ ĐẶC

3.4.1. Cô đặc HNO₃ loãng

3.4.2. Chế tạo HNO₃ đặc từ N₂O₄ lỏng

Tiến hành quá trình hấp thụ N₂O₄ lỏng trong thiết bị có P= 50at ở 75⁰C.

Chương IV: CÔNG NGHỆ ĐIỆN HOÁ

4.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÔNG NGHỆ ĐIỆN HOÁ

NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

- Quá trình điện hoá: những quá trình hoá học xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều.

- Dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện ly tạo nên *hiện tượng điện phân*; đó là quá trình phân huỷ các chất điện ly và tạo nên ở các điện cực những chất mới.

- Thiết bị thực hiện quá trình điện phân được gọi là *thùng điện phân*.

Qui ước: - *Anốt* là cực dẫn dòng điện từ mạch ngoài vào thùng điện phân.

- *Catốt* là cực mà dòng điện từ thùng điện phân đi ra.

Khi dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện ly, các *anion* chạy đến anốt, còn các *cation* chạy đến catốt, và phóng điện trên các điện cực này.

Quá trình điện phân chỉ xảy ra khi điện áp cung cấp cho thùng điện phân lớn hơn một trị số gọi là *điện áp phân huỷ*. Mỗi chất điện ly có một trị số điện áp phân huỷ nhất định. *Điện áp phân huỷ* bằng hiệu đại số các thế anốt và catốt. Thế anốt và thế catốt gọi chung là *thế điện cực*, chính là hiệu điện thế giữa điện cực tương ứng và dung dịch.

Thế điện cực cần để ion phóng điện tính theo lý thuyết, thường thấp hơn thực tế

4.2. NHỮNG ỨNG DỤNG CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN HOÁ

- Dùng để điều chế hydro và ôxi, xút clo, các hợp chất chứa ôxi của clo; tổng hợp các hợp chất vô cơ như axit peroxidisulfuric và muối của nó là các persulfat dùng để điều chế nước oxi già, các hợp chất peroxit, pemanganat; đi oxit mangan...

- Thủy luyện các kim loại như đồng, niken, kẽm, coban, cadimi.... và cả các kim loại bột; nó cũng được dùng để điện phân môi trường nóng chảy nhằm điều chế các kim loại kiềm và kiềm thổ, các kim loại hiếm và đất hiếm...

- Sản xuất các nguồn điện hoá (pin, acquy) và mạ điện.

* Ưu điểm: - Công nghệ đơn giản;

- Sử dụng nguyên liệu và năng lượng toàn diện hơn;

- Tạo được nhiều sản phẩm có giá trị, có độ sạch cao;

* Nhược điểm: tiêu hao nhiều năng lượng do đó chi phí năng lượng chiếm một tỷ lệ tương đối cao trong giá thành sản phẩm. Chính vì vậy mà mức độ sử dụng các phương pháp điện hoá phụ thuộc nhiều vào trình độ điện khí hoá và giá điện năng ở từng nước.

4.2.1. Công nghệ điện phân điều chế xút - clo: dùng phổ biến hai phương pháp

- Phương pháp catốt rắn hay màng ngăn

- Phương pháp catốt thuỷ ngân (catốt lỏng)

4.2.1.1. Phương pháp catốt rắn.

a/ Muối và điều chế nước muối.

Muối là nguyên liệu chính để điều chế xút - clo bằng phương pháp điện phân và phải đảm bảo một số các tiêu chuẩn.

NaCl	≥	97,5%	Mg ⁺²	≤	0,05%
Chất không tan	≤	0,5%	K ⁺²	≤	0,02%
Ca ⁺²	≤	0,4%	SO ₄ ⁻²	≤	0,84%

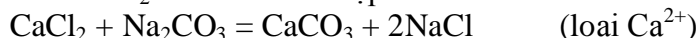
Nước muối được điều chế với nồng độ 310 - 315 g/l NaCl.

- Ion SO_4^{2-} làm tăng quá trình ăn mòn anot

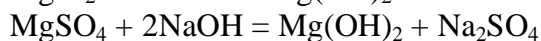
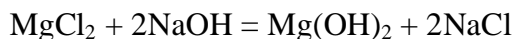
- Ion Ca^{+2} , Mg^{+2} là những ion có hại cho quá trình điện phân do Ca^{+2} , Mg^{+2} tác dụng với kiềm, tạo thành các hydroxit khó tan, kết tủa trên màng ngăn, bịt kín các lỗ màng, cản trở quá trình điện phân, vì vậy cần phải loại bỏ chúng (theo 3 phương pháp phổ biến)

* Phương pháp xôđa –xút

Dùng Na_2CO_3 , NaOH và BaCl_2 để kết tủa các tạp chất



Thực hiện ở t^0 cao để CaCO_3 kết tủa tinh thể lớn, độ hoà tan giảm để dằn cho quá trình lọc.



Kết tủa các ion Mg^{+2} bằng cách trộn nước muối mới điều chế với nước muối hồi lưu từ công đoạn điện phân sang, lượng xút trong nước muối hồi lưu thừa kết tủa các ion này.

* Phương pháp sữa vôi – xút

* Phương pháp sữa vôi – sunfat

Để kết tủa hoàn toàn các ion Mg^{+2} và Ca^{+2} , xút và xôđa cần phải cho dư và nhiệt độ của nước muối được tăng đến 40-50°C. Sau đó, trung hoà xút dư bằng HCl. Hàm lượng xút sau khi trung hoà phải khoảng 0,05 - 0,1g/l; còn xôđa là 0,2 - 0,3g/l.

b/ Điện phân.

* Cơ sở lý thuyết của quá trình điện phân.

Anốt graphit và catốt sắt có dạng lưới chia thùng điện phân làm hai phần: Không gian anốt và không gian catốt. Màng ngăn amiăng phủ trên catốt phía đối diện với anốt.

- Anot cần có độ bền cơ học, bền hoá học trong môi trường axit và độ dẫn điện lớn.

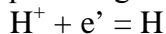
Điều quan trọng là có quá thế Clo nhỏ, quá thế oxy lớn. Thường dùng graphit bởi quá thế clo không lớn và khá bền. Tuy nhiên anot graphit bị phá huỷ do sự oxy hoá của oxy thoát ra trên anốt khi đó anốt bị chảy từng phần còn một số bị rơi rụng thành những mảnh nhỏ vì vậy thay thế bằng anot mạ platin cho phép giảm điện thế, giảm tiêu tốn năng lượng.

- Catốt: Vật liệu làm catốt phải có quá thế hydro thấp có độ dẫn điện cao, độ bền cơ học cao, dễ gia công. Thép được sử dụng để thỏa mãn các yêu cầu trên.

- Màng ngăn: Dùng vải amiăng hoặc sợi amiăng.

Khi dòng điện một chiều đi qua thùng điện phân các anion chủ yếu là OH^- , Cl^- , chạy về anốt, còn các cation, chủ yếu là H^+ và Na^+ chạy về catốt để phóng điện. Những ion nào có thế phóng điện thấp hơn thì phóng điện trước.

Trên catốt điện thế phóng điện của Na^+ lớn hơn của H^+ nhiều; do đó, chỉ có ion H^+ phóng điện theo phản ứng điện cực.



Catolit dư Na^+ và OH^- trở thành dung dịch xút.

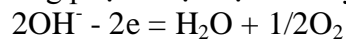
Trên anốt graphit, mặc dù OH^- có thế thuận nghịch thấp hơn Cl^- , nhưng quá thế của oxi cao làm cho thế phóng điện của Cl^- trở nên thấp hơn của OH^- chút ít, do đó, Cl^- phóng điện



Ngoài ra, trong quá trình điện phân còn xảy ra các quá trình phụ:

* Trên Catốt chỉ có H_2 thoát ra, không có phản ứng phụ

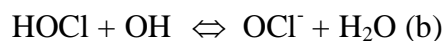
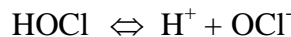
* Trên anốt có phản ứng phụ ở điện cực và oxy thoát ra



- Cl_2 tạo ra trên anốt sẽ hoà tan trong anolit và bị thủy phân theo phản ứng:



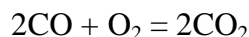
Axit hypochlorit (HOCl) tạo thành, chịu hai quá trình phân ly có chung một sản phẩm là OCl^-



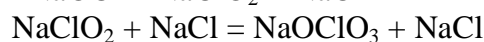
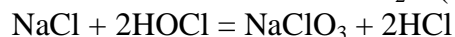
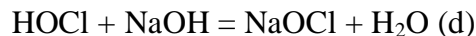
- Điện thế phóng điện của OCl^- trên anốt thấp hơn của Cl^- rất nhiều, nên dễ dàng phóng điện tạo thành COl_3^- theo phản ứng: $6\text{OCl}^- + 6\text{OH}^- - 6e = 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 3\text{O} +$

$3\text{H}_2\text{O}$ (c)

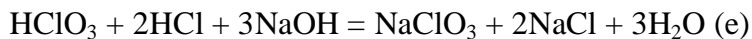
Oxi tạo thành ăn mòn anốt graphit: $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$



- Axit hypochlorit có trong dung dịch còn tác dụng với xút trong catolit tạo thành nhiều phẩm



Trong trường hợp không có màng ngăn, xút ở catolit sẽ t/dụng với axit của anolit theo p/ư:



Qua các phản ứng (b), (c), (d) và (e) ở trên ta thấy nguồn gốc của các phản ứng phụ xảy ra trong không gian anốt là do ion OH^- từ không gian catot sang. Do đó, để hạn chế các phản ứng phụ, cần phải dùng màng ngăn không cho các sản phẩm catolit, chủ yếu là OH^- , trộn lẫn với anolit. Vì vậy dung dịch muối ăn phải liên tục chảy từ không gian anốt sang không gian catot. Ngoài ra, màng ngăn còn có tác dụng giữ cho H_2 và Cl_2 không hỗn hợp được với nhau tạo thành một hỗn hợp nổ.

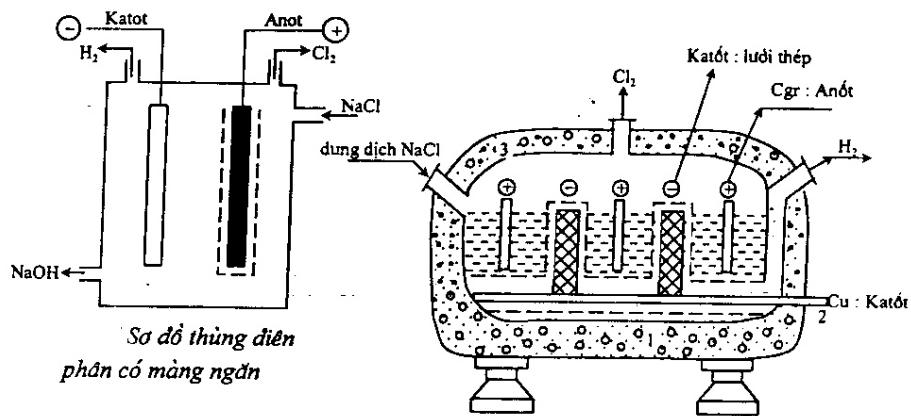
* *Điều kiện điện phân:*

- Mặc dù đã dùng màng ngăn, vẫn không ngăn được các phản ứng phụ, đặc biệt, khi mức độ phân huỷ muối ăn để tạo thành xút vượt quá 50% thì hiệu suất dòng điện giảm xuống nhanh. Do đó trong thực tế, người ta chỉ duy trì độ phân huỷ muối ăn khoảng 45-55%. Muối không bị phân huỷ sẽ theo dung dịch xút ra ngoài thùng điện phân.

- Nồng độ muối ăn trong dung dịch phải gần bảo hoà (khoảng 310-315g/l).

- Nhiệt độ điện phân tương đối cao, khoảng 85-97°C → tác dụng hạn chế các quá trình phụ giống như dung dịch muối đậm đặc. Ngoài ra, nhiệt độ và nồng độ dung dịch muối càng cao thì quá thế phóng điện của các ion và điện trở của dung dịch càng giảm.

c/ *Thùng điện phân.*



Hình IV.3. Cấu tạo thùng điện phân

1. Thanh đồng; 2. Anốt graphit; 3. Chì; 4. Lớp bảo vệ; 5. Catốt (lưới sắt);
6. Khung catốt, 7. Thanh Catốt; 8. Ống dẫn dung dịch kiềm; 9. Chất cách nhiệt; 10.
Nắp, 11. Đáy

Thùng điện phân phải kín để tránh không cho không khí lọt vào làm loãng khí hydro và clo tạo thành hỗn hợp nổ.

Để tránh mất điện, thùng điện phân được đặt trên chân cách điện và nước muối đưa vào thùng cũng như dung dịch kiềm đưa ra khỏi thùng đều qua bộ phận ngắt dòng đặc biệt.

d/ Lưu trình công nghệ điện phân.

4.2.1.2. Phương pháp catốt thủy ngân.

a/ Điều chế nước muối.

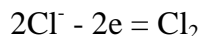
- Nước muối được chuẩn bị tương tự như trong phương pháp catốt rắn.
- Ngoài các tạp chất cần loại bỏ giống như trong trường hợp điện phân với catốt rắn (canxi, magiê, sunfat) trong điện phân với catốt thủy ngân, phải loại cả các kim loại nặng như crom, molipden, vanadi...vì chúng dần dần tạo nên hỗn hống có hại đến quá trình điện phân.
- Trong anolít từ phân xưởng điện phân đưa về có clo hoà tan, làm cho dung dịch có tính chất ăn mòn → cần phải khử hết clo hoà tan.
- Sau khi khử clo, dung dịch được hoà tan muối rắn và tinh chế tạp chất tương tự như trên.

b/ Cơ sở lý thuyết quá trình điện phân theo phương pháp catốt thủy ngân

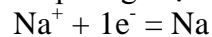
* Quá trình điện phân

- Sản phẩm có nồng độ cao hơn khi điện phân theo phương pháp catốt rắn có màng ngăn.
- Thùng điện phân dùng graphit làm anốt và dòng thủy ngân lưu động làm catốt. Nước muối được liên tục đưa vào thùng điện phân.

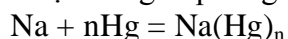
Khi cho qua dung dịch NaCl dòng điện một chiều, trên anốt graphit xảy ra sự phóng điện ion Cl⁻ và có khí clo thoát ra (giống như điện phân trong thùng catốt rắn)



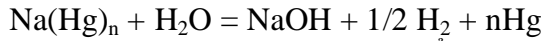
Trên catốt thủy ngân, quá thế của H⁺ rất cao nên thế phóng điện của nó trên catốt thủy ngân là rất lớn: 1,7-1,85 V trong khi thế phóng điện của Na⁺ trên catốt thủy ngân chỉ 1,2 V nên Na⁺ phóng điện:



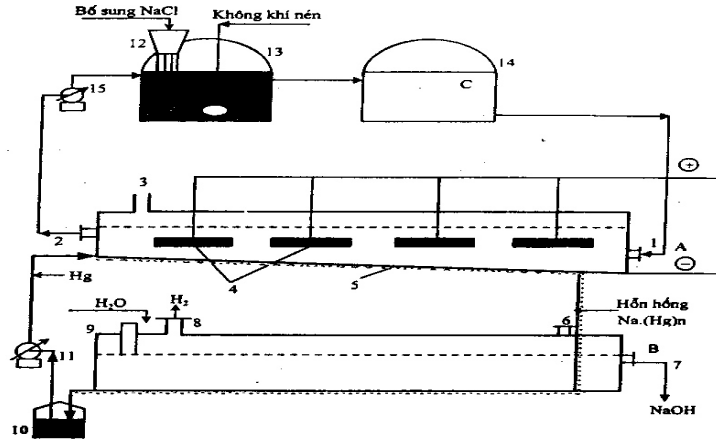
Na kim loại vừa giải phóng được Hg hòa tan tạo ra hỗn hống:



Hỗn hống được phân hủy trong thiết bị đặc biệt để tạo ra NaOH và H₂ theo phản ứng:



Trên anôt graphit, ngoài clo là sản phẩm chính, còn có quá trình phóng điện của OH⁻ tạo thành các sản phẩm phụ là O₂, CO₂ như ở thùng điện phân với catốt rắn. Trong công nghiệp, điện áp thực của quá trình điện phân giao động trong khoảng 4,4 ~ 4,8 von



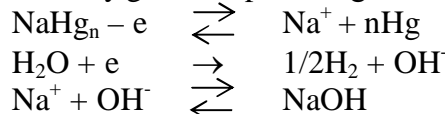
Hình IV.5. Sơ đồ hệ thống điện phân muối ăn sử dụng catốt thủy ngân.

- A- Thiết bị điện phân: B - Thiết bị phân hủy hỗn hống C- TB bổ sung muối
- | | | |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1. Cửa dung dịch muối vào | 6. Cửa dẫn hỗn hống vào | 12. Cửa bổ sung muối |
| 2. Cửa dung dịch muối ra | 7. Cửa tháo dung dịch xút ra | 13. Bể hòa tan. |
| 3. Cửa thu clo | 8. Cửa thu hydrô | 14. Bể điều hòa |
| 4. Anôt rắn | 9. Cửa dẫn nước vào | 15. Bơm dung dịch muối |
| 5. Catốt thủy ngân | 10. Bể chứa thủy ngân | 1b. QT phân hủy hỗn hống |
| | 11. Bơm hoàn lưu Hg | |

Thủy ngân, theo đáy nghiêng của thang điện phân, liên tục chảy vào thùng phân hủy hỗn hống. Nước nóng được liên tục đưa vào đáy để phân hủy hỗn hống, tạo thành xút và H₂



Thực tế, quá trình này gồm các phản ứng sau:



P/pháp này có thể điều chế được dd xút sạch, có nồng độ cao, khoảng 650-760g/l NaOH.

4.2.1.3. So sánh hai phương pháp điện phân.

* *ưu điểm*: Phương pháp điện phân với catốt thủy ngân có ưu điểm lớn là điều chế được xút sạch có nồng độ rất cao, gấp 5-6 lần nồng độ xút khi điều chế bằng phương pháp điện phân màng ngăn. Vì vậy tiết kiệm được nhiều hơi nước và năng lượng để cô đặc xút.

* *Nhược điểm*:

- Tiêu hao nhiều điện năng. E cần để sản xuất 1 tấn NaOH ≈ 1,3 lần so với pp Catốt rắn.

- Vốn đầu tư rất cao, cao hơn phương pháp màng ngăn tới 40%.
- Phải dùng Hg là kim loại quý, hiếm, đồng thời lại độc hại.

Do có nhiều nhược điểm như vậy, nên nếu không cần xút sạch (như trong công nghiệp sản xuất sợi nhân tạo) thì điện phân màng ngăn sử dụng thích hợp hơn, kinh tế hơn.

4.2.2. Cô đặc và điều chế xút rắn

4.2.2.1. Cô đặc xút.

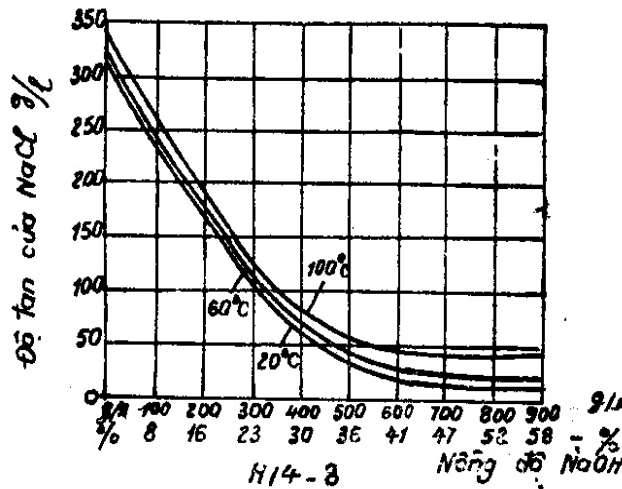
Xút điều chế bằng điện phân theo phương pháp màng ngăn, có ba thành phần chủ yếu:

NaOH: 100-140g/l; NaCl: 160-200g/l; Nước: ~900g/l

Độ tan của muối sẽ giảm nhiều khi tăng nồng độ xút trong dung dịch. Do đó cần phải cô đặc để nâng cao nồng độ của xút và loại được muối ăn trong dung dịch. Với dung dịch xút khoảng 40-50%, nhiệt độ hạ từ 100°C xuống 20°, độ tan của muối trong dung dịch giảm 2/3.

Độ tan của muối trong dung dịch xút đã cô đặc

Hàm lượng xút trong dung dịch (%)	Độ tan của muối ở những nhiệt độ khác nhau (g/l)		Tỷ trọng hàm lượng muối ở 20°C so với 100°C (%)
	100°C	20°C	
42	48,3	18,4	38
50	46,6	13,9	29,9



Hình IV.7. Độ tan của muối ăn trong dung dịch xút ở những nhiệt độ khác nhau

- Giai đoạn I: cô đặc qua ba nồi liên tiếp cho tới nồng độ 25-26% NaOH (khoảng 340g/l)
- Giai đoạn II: dùng hơi thứ cấp của nồi đầu ở giai đoạn thứ nhất cô đặc tiếp dung dịch xút đến nồng độ 42-50%.

4.2.2.2. Sản xuất xút tinh thể:

Xút tinh thể thuận lợi khi cần bảo quản và vận chuyển đi xa.

Dung dịch xút có nồng độ khoảng 50% được bơm vào thiết bị truyền nhiệt. Nhiệt được tận dụng nhiệt thừa bằng hơi thứ của các thiết bị cô đặc, dung dịch xút được cô đặc qua ba giai đoạn:

- Giai đoạn I: đưa dung dịch xút tới nồng độ 65%. Gia nhiệt bằng hơi thứ của thiết bị cô đặc.

- Giai đoạn II: đưa nồng độ xút lên 70-72%. Thực hiện ở áp suất 8 atm, và nhiệt độ 380°C.
- Giai đoạn cuối: ở áp suất thấp. Tại đây, dung dịch hoàn toàn hết nước, hàm lượng chất rắn đạt được 99%.

Xút nóng được đưa vào thiết bị kết tinh liên tục kiểu trống quay. Trong lòng trống chia thành các khu vực riêng có nhiệt độ khác nhau. Xút kết tinh trên ngoài của trống, được dao gạt rơi xuống máy nghiền, rồi từ đó đưa đi đóng thùng.

Chương V: SẢN XUẤT PHÂN BÓN HÓA HỌC

Trong sản xuất nông nghiệp hiện nay thường sử dụng hai loại phân bón chủ yếu là phân lân và phân đạm.

A/ Phân lân: là những hợp chất chứa nguyên tố photpho. Chất lượng hay hiệu quả của phân lân được đánh giá bằng hàm lượng P_2O_5 chứa trong nó mà cây có thể hấp thụ được. Hàm lượng này thường nhỏ hơn hàm lượng tổng số P_2O_5 có trong nó theo lí thuyết.

Các loại phân lân hiện nay thường dùng:

- Suphophat kép thành phần chính là $Ca(H_2PO_4)_2$.
- Phân lân nung chảy, hay còn gọi là phân lân thủy tinh thành phần chính là $Ca_3(PO_4)_2$.

Nguyên liệu chính để sản xuất các loại phân lân là apatit. Nước ta có mỏ apatit lớn và chất lượng cao ở Lào Cai.

B/ Phân đạm: là những hợp chất chứa nguyên tố nitơ.

Phân đạm gồm các loại sau: ure - $CO(NH_2)_2$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(NH_4)_2CO_3$.

Ngoài những hợp chất chỉ chứa nitơ hoặc photpho như trên còn có hợp chất chứa cả hai nguyên tố, loại phân bón đó thường gọi là phân hỗn hợp, ví dụ như amophot, đó là các muối amoni photphat.

5.1. SẢN XUẤT PHÂN LÂN

Suphophat là loại phân lân được dùng phổ biến. Tùy theo mức độ hòa tan mà người ta chia phân photphat thành 2 loại: loại hòa tan trong nước và loại không hòa tan

- Loại hòa tan trong nước gồm suphophat đơn và kép.
- Loại hòa tan trong axit gồm prexipiat – amophot nóng chảy.

Photphat là lớp khoáng chứa photpho chủ yếu dạng fluorapatit và các tạp chất khác. Hàm lượng P_2O_5 trong quặng photphat khoảng 20-30%.

Muốn điều chế phân photpho dễ dàng ngâm thâu để có thể sử dụng ở bất kỳ loại đất nào phải tiến hành chuyển muối photphat không hòa tan thành muối hòa tan hoặc dễ dàng ngâm thâu. Đó là mục đích chủ yếu của kỹ thuật phân lân

- Suphophat đơn $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$: còn chứa $CaSO_4$, điều chế qua 1 giai đoạn.
- Suphophat kép $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$: không chứa $CaSO_4$, điều chế qua 2 giai đoạn.

5.1.1. Sản xuất Superphosphat đơn theo phương pháp axit

Superphosphat đơn có hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu khoảng 14-20%.

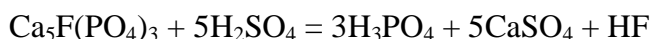
Ở nước ta hiện nay có nhà máy Lâm Thao (Phú Thọ) do Liên Xô cũ giúp đỡ xây dựng sản xuất Suphophat đơn theo phương pháp này.

5.1.1.1. Cơ sở lí thuyết

Cho H_2SO_4 tác dụng với fluorcanxi apatit $Ca_5F(PO_4)_3$. Đây là quá trình dị thể nhiều pha xảy ra chủ yếu ở vùng khuếch tán. Có thể chia thành 2 giai đoạn:

* *Giai đoạn 1:*

Đầu tiên phản ứng tiến hành trên bề mặt các hạt quặng, dư H_2SO_4 do đó tạo thành H_3PO_4 tự do, sunfat canxi kết tinh tách ra dưới dạng khan và nằm lại trong phân lân



Phản ứng này diễn ra với tốc độ rất nhanh so với tốc độ của phản ứng sau. Thường kết thúc sau 20 đến 40 phút kể từ khi trộn quặng apatit với dung dịch H₂SO₄.

Những yếu tố ảnh hưởng:

- Nồng độ H₂SO₄ ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình phân huỷ quặng trong điều kiện khuấy trộn liên tục. Nồng độ H₂SO₄ thích hợp là 62 - 68%, thấp hoặc cao hơn đều không thuận lợi.

- Nhiệt độ phản ứng duy trì khoảng 110-120⁰C → t⁰ ban đầu của dung dịch H₂SO₄ dao động từ 60 - 70⁰C tùy thuộc thời tiết từng mùa và nồng độ H₂SO₄.

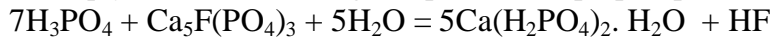
- Thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng: với nồng độ axit như trên thì thời gian lưu 2-4 phút.

- Độ nhỏ hạt quặng: để tăng diện tích tiếp xúc, nghiền quặng d= 0,15mm.

Nếu phản ứng thực hiện hoàn toàn thì chừng 70% apatit bị phân huỷ ở giai đoạn đầu này.

*** Giai đoạn 2:**

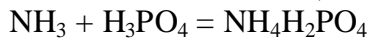
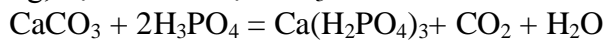
H₃PO₄ sinh ra tiếp tục tác dụng với quặng apatit tạo thành muối canxi photphat, là giai đoạn quyết định chất lượng của phân lân superphotphat.



Ở giai đoạn 2, lúc đầu phản ứng xảy ra rất nhanh, khi nồng độ Ca(H₂PO₄)₂ tăng lên thì tốc độ chậm dần và kết thúc sau khi ủ supe trong kho 6-25 ngày đêm tùy thuộc vào nguyên liệu, t⁰ ủ 35-45⁰C. Bởi vì màng mono canxi photphat tạo thành bao quanh hạt apatit làm giảm sự khuếch tán của H₃PO₄ và sự kết tinh pha rắn mới (Ca(H₂PO₄)₂·H₂O) xảy ra chậm.

+ Sau khi ủ một lượng H₃PO₄ tự do còn thừa phải qua giai đoạn trung hoà.

Dùng bột xương, bột đá vôi hoặc NH₃ khí:



* Superphôtphat đơn phải đảm bảo các yêu cầu chất lượng sau:

P₂O₅ không dưới 14-19%

Độ ẩm không quá 13-15%

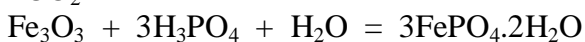
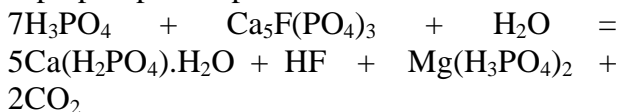
H₃PO₄ tự do (tính theo P₂O₅) ≤ 5-5,5%

5.1.1.2. Quá trình sản xuất superphotphat

5.1.2. Sản xuất superphotphat kép

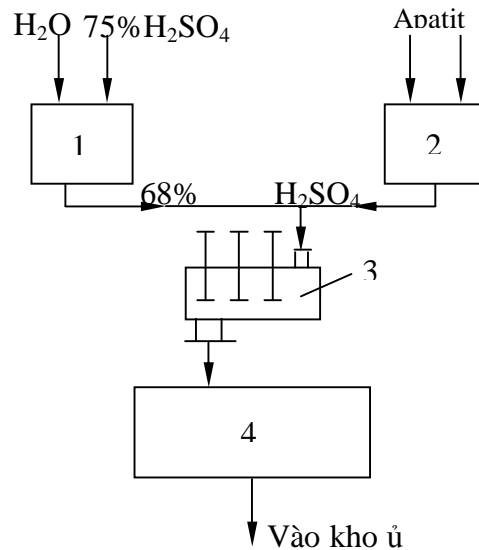
Trong thành phần của superphotphat kép không có CaSO₄. Hàm lượng P₂O₅ hiệu quả cao, tồn tại chủ yếu dưới dạng Ca(H₂PO₄) và một ít H₃PO₄ tự do.

Các phản ứng cơ bản xảy ra khi sản xuất superphotphat kép:



* **Điều kiện:** Nồng độ H₃PO₄ đậm đặc, t⁰ 80-90⁰C. Hiệu suất phân huỷ 70%

Qua quá trình ủ 25 ngày, apatit còn lại tiếp tục



Hình V.I. Sơ đồ sản xuất superphotphat theo phương pháp liên tục

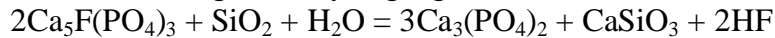
bị phân hủy, hiệu suất chuyển hoá tăng lên 77-83%. Sau đó sản phẩm được đem nghiền và tạo hạt.

5.1.3. Sản xuất phân lân thủy tinh

Thành phần chính của phân lân này là hỗn hợp của canxi photphat và magie photphat, ngoài ra còn có muối canxi silicat. Đây là loại phân có tính kiềm, ít hòa tan trong nước nhưng hòa tan nhiều trong axit citric 2% do đó dễ được axit trong rễ cây hấp thụ. Hàm lượng P_2O_5 khoảng 20-25%.

5.1.3.1. Cơ sở lý thuyết:

Nguyên liệu chính để sản xuất phân lân nung chảy là apatit và các loại đá (olivin, secpangtin và đolômit) được nung chảy bằng than cốc ở nhiệt độ 1450 - 1500⁰C trong các lò cao tương tự lò luyện gang

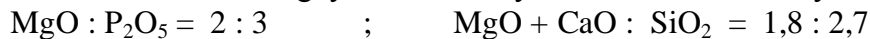


Nguyên tố F trong tinh thể quặng apatit đã tách ra khỏi nguyên liệu, toàn bộ sản phẩm chảy lỏng. Dùng một tia nước lạnh có áp suất cao làm lạnh đột ngột sẽ tạo ra $Ca_3(PO_4)_2$ có cấu tạo tinh thể giống thủy tinh, đặc biệt dễ hòa tan trong môi trường của đồng đất chua.

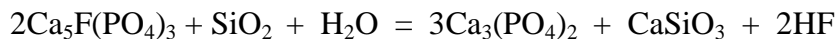
Ở nước ta có nhiều cơ sở sản xuất loại phân này như công ty phân lân Văn Điển, phân lân Ninh Bình, Xí nghiệp phân lân Bắc Giang...

5.1.3.2. Quá trình sản xuất

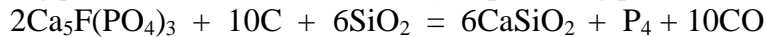
- *Giai đoạn 1*: đem trộn các nguyên liệu theo tỷ lệ đã tính toán sẵn. Tỷ lệ đó thường là:



Cho phối liệu vào lò nung ở $t^0 = 1450-1500^0C$, phối liệu sẽ chảy lỏng và xảy ra phản ứng



Nếu trong phối liệu có chứa than, sẽ xảy ra phản ứng phụ:



Làm lạnh đột ngột sản phẩm nóng chảy bằng dòng nước có áp lực 3-4atm để tạo hạt tinh thể

- *Giai đoạn 2*: Sấy và nghiền hạt tinh thể thành sản phẩm ở dạng bột.

- *Giai đoạn 3*: Thu hồi khí fluor bằng cách dùng sữa vôi hấp thụ.

5.2. SẢN XUẤT PHÂN ĐẠM

- Phần lớn phân đạm được sử dụng ở dạng rắn, trong đó khoảng 80% ở dạng phân đơn và 20% ở dạng phân phức hợp. Loại phân đơn chủ yếu là $NH_4(NO_3)$, $(NH_2)_2CO$. Nguyên tố dinh dưỡng tồn tại trong chúng là ion amôn (NH_4^+), nitrat (NO_3^-), và nhóm amin (NH_2).

- Tất cả các loại phân đạm đều hòa tan trong nước, thực vật hấp thụ tốt, dễ ngấm sâu vào đất.

Thực tế mọi loại phân đạm đều sản xuất từ amoniac, mà giá amoniac chiếm khoảng 60-75% tổng giá thành. Do đó chi phí sản xuất một tấn phân đạm các loại đều gần bằng nhau.

5.2.1. Sản xuất amoni nitrat

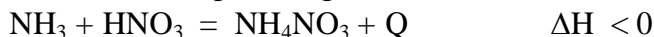
Amoni nitrat chứa 35% nitơ, là một trong những loại phân đạm thường dùng. Nó có thể dùng cho bất kỳ loại đất nào và bất kỳ loại cây cối nào. Nhược điểm cơ bản của loại phân này là:

- Có khả năng gây nổ rất mạnh \Rightarrow khó bảo đảm an toàn trong quá trình sản xuất, tàng trữ và vận chuyển.

- Dễ hút nước và khi thay đổi nhiệt độ, dễ chuyển một phần thành dạng tinh thể, dễ vón cục.

Thường sản xuất theo hai phương pháp: phương pháp bốc hơi và không bốc hơi.

Nguyên tắc sản xuất dựa vào phản ứng



Là phản ứng dị thể, tỏa nhiệt nên tận dụng nhiệt toả ra để cô đặc NH_4NO_3 .

Quá trình sản xuất gồm 4 giai đoạn

5.2.1.1. Giai đoạn trung hoà:

Để tăng bề mặt tiếp xúc người ta xếp trong thùng trung hoà những tấm đệm. Dùng vòi phun NH_3 qua lớp HNO_3 tấm trên các tấm đệm

- Nhiệt độ phản ứng: $110 - 135^\circ\text{C}$

Khi ra khỏi thiết bị nồng độ NH_4NO_3 đạt 63-64%

5.2.1.2. Giai đoạn cô đặc

Sau khi ra khỏi thiết bị trung hoà phải tiến hành cô đặc ở nhiệt độ 150°C , $P = 9\text{atm}$ để nâng cao nồng độ chuẩn bị cho giai đoạn kết tinh.

Cuối giai đoạn này nồng độ NH_4NO_3 đạt 82-84%

5.2.1.3. Giai đoạn kết tinh tạo hạt

Trước khi qua thiết bị kết tinh dung dịch NH_4NO_3 được chảy qua thiết bị cô đặc thứ 2 để nâng cao nồng độ lên 98%.

Phun dung dịch NH_4NO_3 ở nhiệt độ $t = 160^\circ\text{C}$ từ thiết bị cô đặc qua tháp tạo hạt. Các tia dung dịch NH_4NO_3 lỏng phun xuống gặp luồng không khí lạnh được hút từ dưới lên bằng quạt gió, nhiệt độ hạ xuống trong khoảng $60-90^\circ\text{C}$. Ra khỏi thiết bị gặp không khí các hạt ẩm kết tinh.

5.2.1.4. Sấy

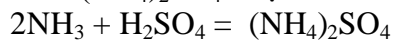
Làm giảm độ ẩm của hạt NH_4NO_3 xuống còn 0,9-1%. Phương pháp thường dùng là thổi luồng không khí lạnh -10°C ngược chiều với NH_4NO_3

* Yêu cầu công nghệ:

- Nồng độ HNO_3 45-50%; amoniac 60-80%, áp suất 2,5- 3,8 atm.

5.2.2. Sản xuất Amoni sunphat

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ chứa 21% N_2 , ít hút ẩm và kết khối, nhưng bón nhiều năm sẽ làm cho đất bị chua. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ được sản xuất theo phản ứng:

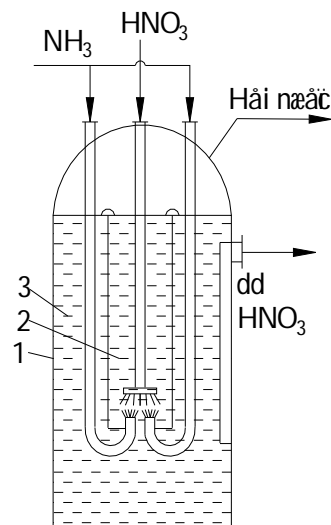


5.2.3. Sản xuất Ure

Ure $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ có dạng tinh thể hoặc dạng hạt. Nó là loại phân đạm có giá trị nhất và được sử dụng rộng rãi nhất, chứa 46% nitơ. Ure hòa tan nhiều trong nước, một phần tạo thành amôn cacbamat. Trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm thông thường ure không háo nước, còn khi độ ẩm không khí cao (95%) thì ure háo nước mạnh. Nó ít vón cục, không cháy nổ.

Ure sạch là những tinh thể không màu. Ure kỹ thuật có màu trắng hơi vàng

Ure còn dùng để điều chế nhựa formandehyt, sản xuất chất dẻo, keo dán, sợi tổng hợp.



Hình V.2. Thiết bị trung hoà HNO_3 bằng NH_3

1. Vỏ ; 2. Vùng trung hoà ; 3. Dd NH_4NO_3

Nguyên tắc sản xuất được dựa theo phản ứng

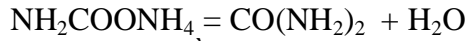


Trên thực tế quá trình này gồm 2 giai đoạn

- Giai đoạn 1: điều chế cacbamatamon



- Giai đoạn 2: Khử nước ở nhiệt độ cao



Nước tạo thành, lúc đầu làm tăng mức độ chuyển hoá vì nó tạo thành pha lỏng. Nhưng khi lượng nước sinh ra nhiều phản ứng sẽ chậm lại vì vậy trong quá trình phản ứng người ta cho tháo nước ra liên tục để tăng nồng độ ure tạo thành. Công ty phân đạm Bắc Giang áp dụng quá trình sản xuất này.

Chương VI: CÔNG NGHIỆP SILICAT

Phần lớn các tính chất quý giá của vật liệu silicat có được là nhờ phân tử của chúng có cấu trúc đặc biệt bởi nhóm tứ diện SiO_4 . Đặc trưng đối với cấu tạo này là sự liên kết rất bền vững giữa ion Si^{4+} và ion O_2^- làm cho silicat có tính cứng rắn và khả năng khó nóng chảy. Ngoài ra vật liệu silicat còn có độ bền hóa, bền nhiệt, rẻ tiền lại dễ kiếm.

6.1. SẢN XUẤT THỦY TINH

6.1.1. Nguyên liệu

* Nguyên liệu chính:

- Cát (SiO_2): là thành phần chủ yếu của các loại thủy tinh, chiếm 60 - 70%. Trong cát còn chứa các oxit khác như CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Nếu hàm lượng của Fe_2O_3 cao sẽ làm cho thủy tinh có màu làm giảm độ truyền ánh sáng. Thủy tinh thường đòi hỏi cát chứa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,2\%$, thủy tinh cao cấp $\leq 0,1\%$.

- Hàn the ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): ở nhiệt độ cao hàn the bị phân hủy cung cấp cho thủy tinh B_2O_3 . Oxit này làm giảm hệ số giãn nở của thủy tinh, tăng độ bền hóa, độ bền nhiệt. Nó thường được dùng cho thủy tinh trong phòng thí nghiệm, bóng đèn.

- Al_2O_3 làm tăng độ bền của thủy tinh, nhưng cũng làm cho quá trình nấu chảy khó khăn và giảm sự giãn nở của thủy tinh.

- Na_2CO_3 : cung cấp Na_2O cho thủy tinh. Có tác dụng hạ thấp nhiệt độ nấu và khử bọt. Nếu Na_2O nhiều sẽ làm giảm độ bền cơ học.

- BaO và PbO : làm cho thủy tinh có trọng lượng riêng lớn, chiết suất cao, ánh đẹp do đó được dùng trong việc sản xuất thủy tinh quang học. Hàm lượng PbO cao có thể tạo ra ngọc thạch nhân tạo để làm đồ trang sức.

* Nguyên liệu phụ:

Là các nguyên liệu đưa vào thủy tinh giúp quá trình nấu nhanh và có tác dụng như là chất khử bọt, khử màu, nhuộm màu hoặc tăng cường một tính chất riêng biệt nào đó.

- Chất khử bọt: Là chất có thể giải phóng khỏi thủy tinh các bọt khí. Các chất khử bọt thường dùng là muối nitrat, oxyt asen, sunfua, các muối fluor và amoni

Ví dụ: $\text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$

- Chất nhuộm màu: Gồm 2 loại

+ Chất nhuộm màu phân tử: Đó là các oxyt vô cơ mang màu

Mn_2O_3	: Cho màu tím	Selen	: Màu hồng
Coban	: Màu đen đến xanh đậm	Oxyt sắt	: Màu vàng, xanh

lục

Oxyt Cu, Cr : Màu vàng

+ Chất nhuộm màu phân tán keo

Gồm các hợp chất của Au, Cu, Sb (Antimon) nằm trong thủy tinh ở dạng phân tán keo thủy tinh, sau khi tạo hình thì đem gia công lần thứ hai với các chất nhuộm màu trên và sẽ cho các màu sắc khác nhau

Cu_2S , Sb_2O_3 : Cho màu đỏ

Au : Cho màu tím

- Chất gây đục: Chủ yếu là các hợp chất chứa Fluor như CaF_2 , Na_2SiF_6 AlF_3 tạo cho thủy tinh có màu trắng như sữa, như màu của sứ.

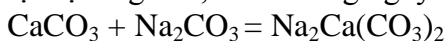
- Chất khử màu: Trong cát chứa nhiều ion Fe^{2+} sẽ cho màu tự nhiên của thủy tinh là màu xanh lục vì ion này gây màu rất mạnh. Để nhuộm màu trước hết phải khử màu Fe^{2+} bằng cách chuyển $FeO \Rightarrow Fe_2O_3$ dùng chất oxy hoá $NaNO_3$.

6.1.2. Quá trình nấu thủy tinh

Đầu tiên phối trộn các nguyên liệu theo đúng tỉ lệ và đảo trộn để nguyên liệu phân tán đồng đều vào nhau.

6.1.2.1. Giai đoạn tạo silicat: 600-1000°C

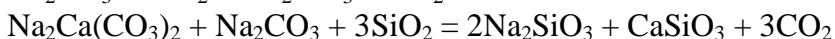
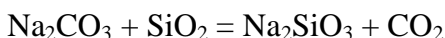
Khi nhiệt độ tăng dần, nước trong nguyên liệu bị tách ra, tạo ra các muối kép.



* 600 – 800°C muối kép tạo silicat và thoát CO_2



* 720 - 900°C



* 912°C: $CaCO_3$ bị phân hủy



* 1010°C: $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$

* Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nấu:

- Nhiệt độ: Nhiệt độ tăng quá trình nấu được rút ngắn. Ở 1300°C nấu thủy tinh thông thường hết 15 giờ, nếu 1400°C thì chỉ còn lại 5 giờ.

Nhưng nhiệt độ quá cao sẽ ảnh hưởng đến vật liệu chịu lửa lót nồi và nồi nấu thủy tinh. Thông thường sản xuất thủy tinh gia dụng nhiệt độ nấu 1400-1500°C

- Kích thước hạt nguyên liệu: phải đảm bảo, hạt to quá quá trình nấu sẽ khó khăn.

- Thành phần hoá học: Các oxyt kim loại kiềm và kiềm thổ có nhiệt độ nóng chảy thấp, nếu hàm lượng các oxyt này thấp thì quá trình nấu sẽ được dễ dàng nhưng lại ảnh hưởng đến tính chất hoá lý của thủy tinh. Các oxyt Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 làm tăng được các tính chất của thủy tinh nhưng lại làm tăng nhiệt độ nấu. Do đó quá trình hỗn hợp phối liệu theo một tỷ lệ sao cho đảm bảo được chất lượng sản phẩm đồng thời không chế nhiệt độ nấu vừa phải.

6.1.2.2. Giai đoạn tạo thủy tinh:

Bắt đầu từ 900°C đến 1200°C: Trong khoảng nhiệt độ này các muối silicat chảy lỏng thành một khối trong suốt, nhưng còn nhiều bọt khí và thành phần thủy tinh chưa đồng nhất.

6.1.2.3. Giai đoạn khử bọt:

Nhiệt độ khoảng 1400 - 1500°C

Ở giai đoạn này các bọt sẽ được thoát ra hết do nhiệt độ tăng làm độ nhớt của chất lỏng giảm và các chất khử bọt phát huy tác dụng (các khí như O_2 , CO_2 thoát ra). Cuối giai đoạn khử bọt, bằng mắt thường ta không thể nhìn thấy các bọt trong thủy tinh.

6.1.2.4. Giai đoạn đồng nhất

Sau khi giai đoạn khử bọt kết thúc, người ta vẫn phải giữ thủy tinh trong một thời gian nhất định ở nhiệt độ cao. Do ở nhiệt độ như vậy độ nhớt của thủy tinh rất thấp tạo điều kiện khuếch tán các thành phần của nguyên liệu đồng đều ở các hướng

6.1.2.5. Giai đoạn làm lạnh

Ở trạng thái quá lỏng không thể gia công thủy tinh thành sản phẩm được \Rightarrow phải hạ thấp nhiệt độ của xuống 1100 - 1300°C để có độ nhớt đảm bảo cho quá trình tạo hình.

6.1.3. Lò nấu thủy tinh

6.1.3.1. Lò làm việc gián đoạn

6.1.3.2. Lò làm việc liên tục

6.2. SẢN XUẤT XIMĂNG POOCLĂNG

6.2.1. Một số khái niệm

Những loại xi măng ngày nay đang sử dụng có những thành phần hóa học rất khác nhau và được sử dụng vào nhiều mục đích khác nhau như xi măng chịu nhiệt, xi măng chịu axit, kiềm, nước muối, xi măng xi v.v...

Xi măng Pooclang là loại chịu nước, sản xuất từ hai nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét nung đến 1450°C , sau đó làm lạnh và nghiền mịn để dùng chủ yếu trong xây dựng.

Thành phần hóa học xi măng Pooclang: gồm bốn loại oxit chủ yếu:

CaO	: 63% - 67%	Al ₂ O ₃	: 4 - 7%
SiO ₂	: 21% - 24%	Fe ₂ O ₃	: 2,5 - 4%

Nếu xét về thành phần khoáng thì trong xi măng Pooclang bao gồm canxi silicat, canxi aluminat và canxi ferit

Nếu kí hiệu: CaO = C; SiO₂ = S; Al₂O₃ = A; Fe₂O₃ = F
thì thành phần khoáng có trong xi măng là:

Canxi silicat	: C ₃ S, C ₂ S, C ₃ S ₂ ...
Canxi aluminat	: C ₃ A, C ₅ A, CA, CA ₂ ...
Canxi ferit	: C ₄ AF, C ₂ F, C ₃ A ₃ F, v.v...

Ngoài ra còn có khoáng chứa oxit kim loại kiềm.

* **C₃S**: Quyết định chất lượng xi măng. C₃S đông rắn nhanh cho cường độ chịu nén cao. C₃S chỉ hình thành trong quá trình nung luyện trên cơ sở các khoáng khác đã tạo thành pha lỏng.

6.2.2. Nguyên liệu sản xuất xi măng

- Đá vôi: đá vôi chiếm khoảng 75 - 80% khối lượng nguyên liệu.
- Đất sét: chiếm khoảng 20 - 35% phối liệu
- Phụ gia: Để tăng cường hoặc hạn chế một số tính nào đó của xi măng
- + Phụ gia khoáng hoá: Có tác dụng như xúc tác nhưng sau đó nằm lại trong xi măng.
- + Phụ gia điều chỉnh: để điều chỉnh tốc độ kết dính và thời gian đông rắn của sản phẩm
- + Phụ gia thủy: Tăng tính bền nước trong môi trường khô của xi măng: xỉ lò cao
- + Phụ gia đầy: Có tác dụng làm chất độn, giảm giá thành của sản phẩm: gạch, đá, vôi, tro.

Các nguyên liệu được trộn lẫn và nghiền mịn đến kích thước 0,06 - 0,07mm rồi đưa vào lò nung theo phương pháp ướt hoặc phương pháp khô theo một tỷ lệ đã tính toán

6.2.3. Nung luyện Clinker

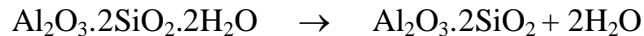
6.2.3.1. Các phản ứng hoá lý:

- *Phương pháp khô*: nguyên liệu được nghiền riêng từng loại hoặc nghiền chung thành dạng bột rồi trộn lẫn với nhau, cho thêm một ít nước để có thể đóng bánh hoặc vê viên.
- *Phương pháp ướt*: nghiền nguyên liệu cùng với nước tạo thành hỗn hợp dạng bùn (pato) sau đó rót vào lò nung.

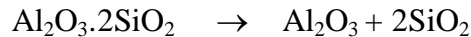
Dưới tác dụng của nhiệt độ cao các oxit trong nguyên liệu ban đầu phân hủy và tác dụng với nhau tạo thành những hợp chất mới gọi là các khoáng silicat. Các khoáng

đó ở t^0 cao (1450^0C) nằm trong pha lỏng. Khi làm lạnh kết lại thành những hạt gọi là clinker → nghiền mịn → xi măng → tác dụng với nước sau một thời gian sẽ đông rắn.

- Trong khoảng nhiệt độ từ $500 - 600^0\text{C}$ các khoáng sét mất nước.



- Ở nhiệt độ khoảng 900^0C các khoáng khan phân hủy thành các oxít:



- $t^0\text{C} \approx 1000^0\text{C}$ tạo ra $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ và $\approx 1200^0\text{C} - 1300^0\text{C}$ tạo ra $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ do tương tác giữa các axit tương ứng.

- Tại nhiệt độ trên 900^0C đá vôi cũng bị phân hủy.



Trong khoảng từ $800 - 1250^0\text{C}$ hầu hết các khoáng quan trọng trong thành phần của clinke xi măng đã được tạo thành. Riêng khoáng $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO}.\text{SiO}_2)$ được tạo thành rất chậm do kết quả phản ứng của C_2S với CaO . Quá trình này chỉ diễn ra với tốc độ nhanh khi có mặt của pha lỏng. Pha lỏng là do C_5A_3 và C_4AF ở nhiệt độ 1450^0C bị chảy lỏng tạo thành. Khoáng C_3S là thành phần quan trọng quyết định tính chất của xi măng. Nhưng khoáng này chỉ được tạo thành ở nhiệt độ cao. Do vậy nhiệt độ nung luyện clinke có ảnh hưởng đến chất lượng

6.2.3.2. Lò nung clinker

a. Lò đứng:

Là một hình trụ đứng, rỗng, chiều cao có kích thước gấp 3 – 4 lần đường kính. Lò được chia làm 3 vùng: vùng sấy, nung, làm sạch. Nguyên liệu đưa vào lò đứng ở dạng khô.

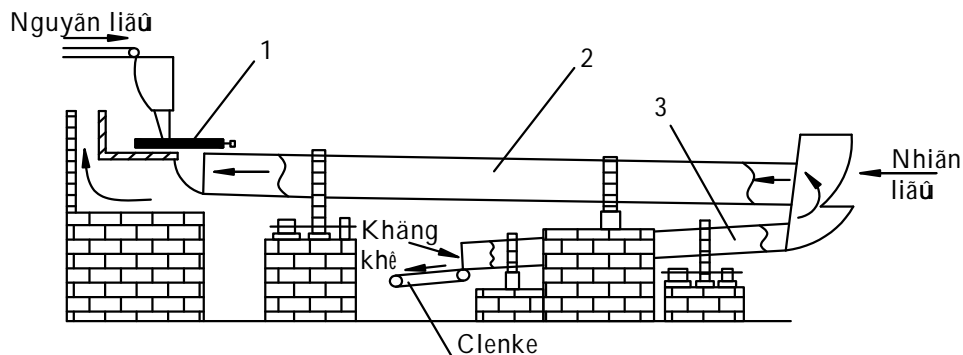
b. Lò quay:

Loại lò quay là một ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng một góc từ $3^0 - 5^0$. Chiều dài lớn hơn đường kính từ 30 – 40 lần.

Toàn bộ chiều dài lò được đặt trên một hệ thống bộ đỡ có con lăn, đặt trên trụ lò bằng bê tông. Lò làm việc theo nguyên tắc ngược chiều: nguyên liệu vào đầu cao (đầu lạnh) clinke ra đầu thấp (đầu nóng của lò), nhiên liệu và khí đi vào đầu thấp. Lò chia làm 6 vùng:

Vùng sấy và đốt nóng chiếm	50 – 60% chiều dài
Vùng phân hủy chiếm	20 – 23% chiều dài
Vùng tỏa nhiệt chiếm	5 – 4% chiều dài
Vùng kết khối chiếm	10 – 15% chiều dài
Vùng làm lạnh chiếm	2 – 4% chiều dài

Phôi liệu được nạp vào lò, chuyển động theo chiều dài của lò, chủ yếu là trượt trên bề mặt trong của lò. Thời gian vật liệu lưu trong lò vào khoảng 3 – 6 giờ.



Hình VI.3. Lò quay nung xi măng

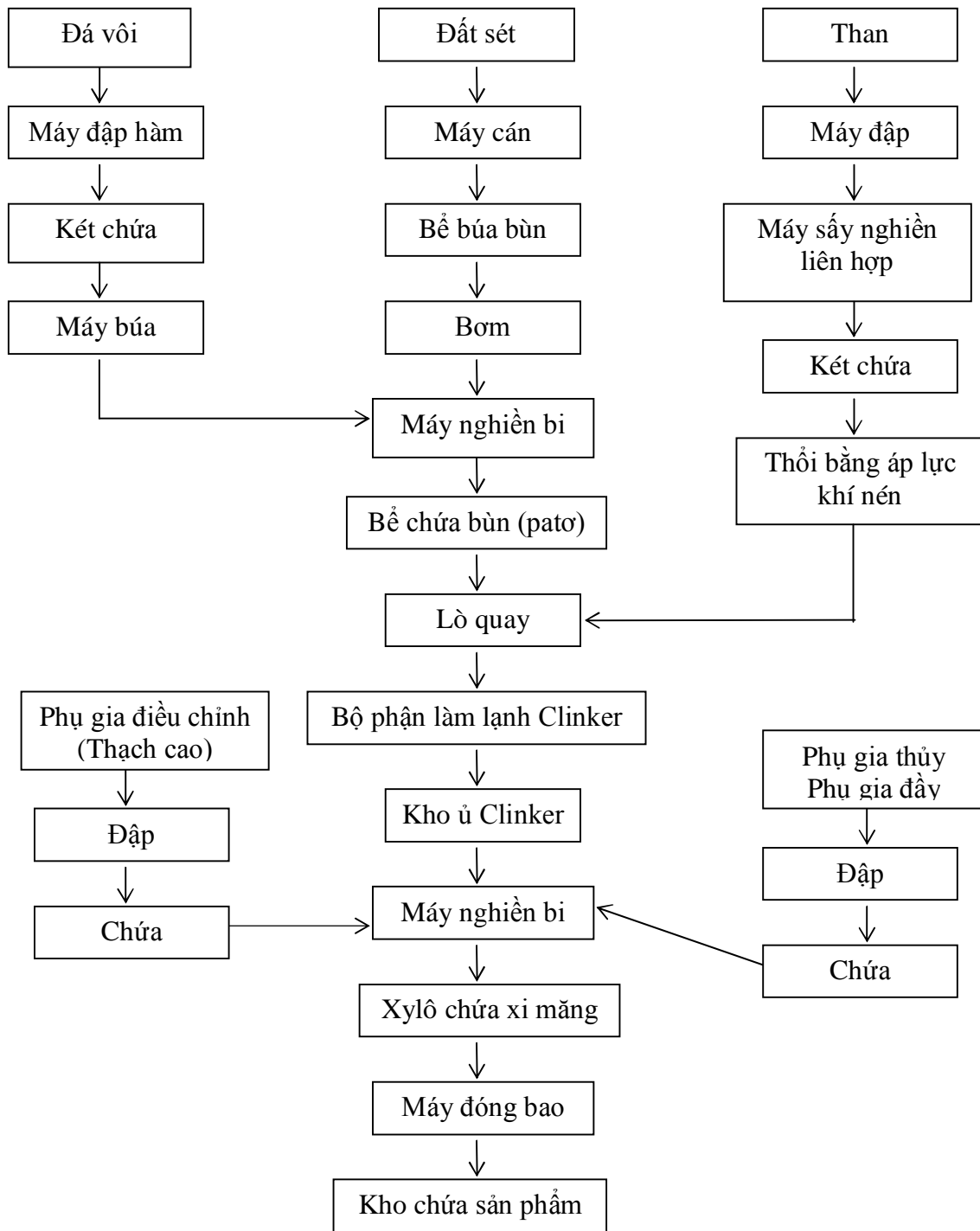
1. Bộ phận nạp nguyên liệu ; 2. Lò quay ; 3. Phần làm nguội sản phẩm

Vật liệu ra khỏi lò nung nhiệt độ 100 – 200⁰C. Đây mới là bán thành phẩm, người ta tiếp tục ủ, thêm phụ gia, nghiền và đóng bao chống ẩm để dễ vận chuyển đến nơi tiêu thụ.

6.2.4. Xử lý Clinker và tạo xi măng

- **Ủ:** Clinker ra khỏi lò được đưa vào kho ủ, ủ có tác dụng để các CaO tự do còn lại trong clinker hút hơi ẩm tạo ra Ca(OH)₂ làm nở thể tích. Khối clinker bị nứt nẻ dễ dàng cho quá trình nghiền

- **Nghiền:** Trong quá trình nghiền người ta cho vào các phụ gia như CaSO₄.2H₂O, xỉ lò cao. Độ mịn càng cao thì cường độ nén càng lớn độ kết dính và độ đóng rắn cao



Quy trình công nghệ sản xuất xi măng theo phương pháp lò quay

Chương VII: CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT GANG THÉP

7.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ GANG VÀ THÉP

Gang thép hay còn gọi là kim loại đen rất thường gặp trong đời sống. Kim loại đen chiếm 95% tổng số lượng kim loại dùng trong chế tạo dụng cụ, máy móc và xây dựng.

Thành phần chính của gang và thép là sắt và các nguyên tố khác như C, Si, Mn, P, S. Gang và thép chỉ khác nhau về tỉ lệ giữa Fe và thành phần C chứa trong nó

Thép chứa < 2% C; Gang chứa 2-6% C

Đối với thép hàm lượng P, S rất nhỏ vì nếu hàm lượng 2 nguyên tố này cao thì thép dễ bị phá huỷ trong môi trường ăn mòn.

7.1.1. Các loại gang

7.1.1.1. Gang xám

Nếu bẻ ra ta thấy vẩy đen lóng lánh trên mặt nền trắng, vẩy đen là garaphit. Nhiệt độ nóng chảy là $1200^{\circ}\text{C} - 1300^{\circ}\text{C}$. Gang xám dễ đúc.

7.1.1.2. Gang trắng

Nếu bẻ ra thì chỉ thấy một nền trắng, có thể coi như thép rất già. Hàm lượng cacbon chiếm từ 3 – 4%. Gang trắng khó đúc, thường để luyện thép.

7.1.1.3. Gang hợp kim

Ngoài C còn chứa các kim loại khác để gia tăng một số tính chất riêng biệt

7.1.2. Các loại thép

7.1.2.1. Thép cacbon

Thép cacbon chỉ chứa 1% C, rất ít các kim loại khác. Đây là loại thép rất cứng thường dùng làm mũi khoan, chế tạo công cụ. Tính chất của loại thép này do hàm lượng C quyết định

7.1.2.2. Thép hợp kim:

Chứa các nguyên tố Mn, Cr, Ni, Mo... chịu được nhiệt, ít bị ăn mòn

7.2. LUYỆN GANG

7.2.1. Nguyên liệu

7.2.1.1. Quặng sắt

- Quặng: Bao gồm các quặng sắt Fe_2O_3 và các quặng Fe_3O_4 qua giai đoạn chế biến sơ bộ như nghiền, đập, sàng, luyện viên. P, S thường lẫn trong quặng, sau khi luyện còn lại trong gang làm giảm chất lượng của gang và thép. Ngoài ra còn sử dụng sắt vụn, sắt hạt, xỉ lò cao.

7.2.1.2. Nhiên liệu

- Gồm than cốc, antraxit, than gỗ, khí thiên nhiên, khí lò cốc, dầu diesel.
- Có hai nhiệm vụ: cung cấp oxit C làm chất khử các oxit kim loại và cháy cung cấp nhiệt.

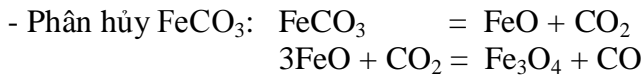
7.2.1.3. Chất trợ dung

Các chất đưa vào nguyên liệu để làm hạ nhiệt độ nóng chảy của phối liệu, tác dụng với bản quặng để tạo thành xỉ và khử được các hợp chất của S. Chất trợ dung thường dùng là đá vôi.

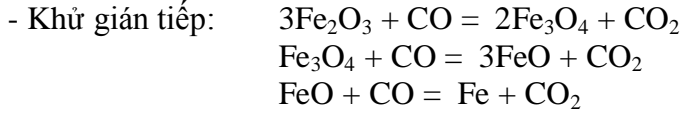
7.2.2. Các quá trình hoá học xảy ra trong lò cao

7.2.2.1. Sự phân hủy của các muối cacbonat

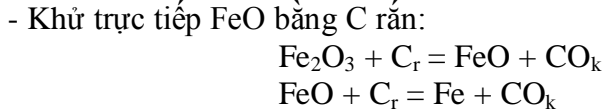
- Phân hủy CaCO_3 : $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$



7.2.2.2. Sự khử các oxit sắt thành Fe dưới tác dụng của CO.

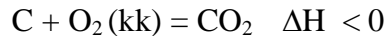


Fe nóng chảy hoà tan C, P, S và các kim loại khác tạo thành gang



* Quá trình khử gián tiếp hiệu suất cao hơn, vì khả năng tiếp xúc tốt hơn

7.2.2.3. Sự oxi hóa của than cốc



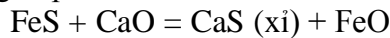
7.2.2.4. Sự tạo xỉ

Ở nhiệt độ cao chất trợ dung tác dụng với các oxit ở trong bản quặng hoặc bản được tạo ra trong quá trình tạo gang thành những hợp chất dễ chảy lỏng có tỉ trọng thấp hơn tỉ trọng của sắt, do đó nổi lên trên mặt của lớp gang

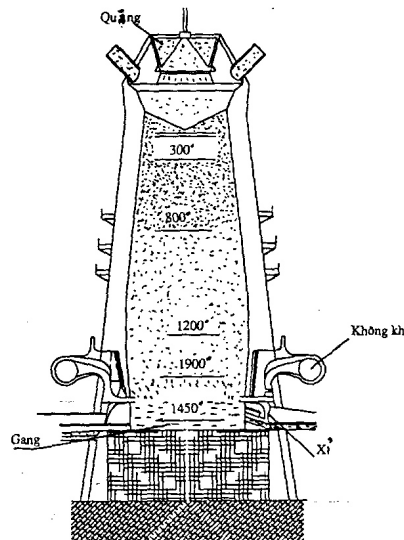
7.2.2.5. Sự khử lưu huỳnh trong lò cao

Một số hợp chất của S dễ bay hơi như SiS , SO_2 , H_2S bốc ra khỏi gang cùng khí lò.

Những hợp chất như FeS bị loại bỏ ở nồi lò theo phản ứng:



7.2.3. Lò cao luyện gang



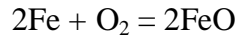
Hình VII.1. Lò luyện gang

7.3. LUYỆN THÉP

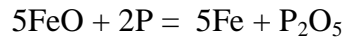
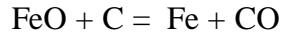
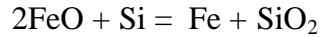
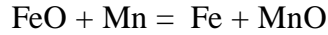
7.3.1. Cơ sở lý thuyết

- Trong thép, Fe chiếm hàm lượng cao nhất ngoài ra còn có C, Si, Mn, P, S. Hàm lượng của C nhỏ hơn 2%. Nhiệm vụ của quá trình luyện thép là hạ thấp hàm lượng của các nguyên tố này đến mức cần thiết bằng cách oxi hóa chúng thành những hợp chất và chuyển vào xỉ.

Đầu tiên cung cấp cho thép lỏng một lượng oxy cần thiết để oxi hóa Fe thành FeO



Tiếp theo, FeO khuếch tán vào khối gang lỏng thực hiện quá trình oxi hóa các nguyên tố khác thành xỉ để hạ thấp hàm lượng của chúng và khi đó gang chuyển thành thép.



Các oxit được tạo thành sẽ biến thành xỉ.

* FeO dư, một phần lớn tan trong thép và có ảnh hưởng xấu đến chất lượng thép. Để khử FeO ta lại đưa vào thép một lượng vừa đủ Mn để hoàn nguyên hết FeO dư.

* Để có được thép dân dụng chỉ cần điều hòa các thành phần sẵn có trong gang trên cơ sở các phản ứng hóa học trên.

7.3.2. Các phương pháp luyện thép

7.3.2.1. Phương pháp lò chuyển

- Nguyên liệu là gang lỏng vừa mới ra khỏi lò.
- Không dùng nhiên liệu để đốt mà dựa vào nhiệt của các phản ứng hóa học cùng với nhiệt của gang lỏng ban đầu.
- Thời gian luyện: 30 phút
- Tường lò: gạch chịu axit (SiO_2 , Al_2O_3)
- Chất tạo xỉ: đất sét, cát.

Thời gian luyện ngắn nên không điều chỉnh được quá trình nấu, thép có chất lượng không cao

a. Lò Betxome

b. Lò Tomat

* Ưu điểm: vốn đầu tư xây dựng nhỏ, thời gian nấu thép nhanh.

* Nhược điểm: nhiệt độ luyện không cao, không kịp điều chỉnh tỉ lệ các chất có trong thép nên chất lượng thép không cao.

7.3.2.2. Phương pháp luyện thép Mactanh

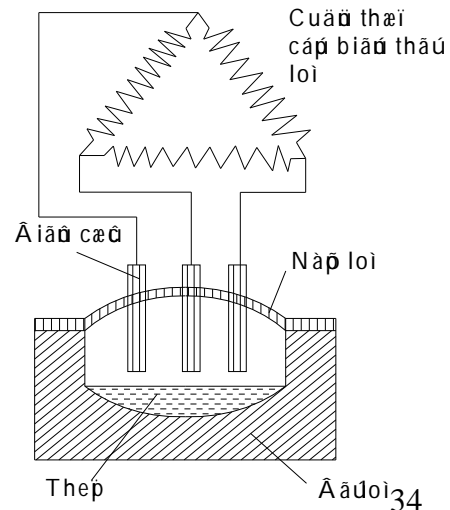
Không khí và khí đốt được dẫn vào lò đốt cháy trên mặt nguyên liệu, tỏa nhiệt làm toàn bộ vật liệu chảy lỏng, khi đó xảy ra các phản ứng như nêu ở phần trên. Một lớp xỉ được tạo thành trên mặt thép. Thành phần và tính chất của lớp xỉ có ảnh hưởng lớn đến chất lượng thép. Oxi thông qua lớp xỉ có tác dụng oxi hóa các tạp chất có trong gang.

Thời gian nấu một mẻ thép kéo dài nhiều giờ nên có đủ thời gian để phân tích, điều chỉnh thành phần của thép theo ý muốn. Lò Mactanh có công suất lớn và nhiệt độ luyện thép cao nên tạo ra thép có chất lượng cao hơn so với các lò chuyển.

7.3.2.3. Phương pháp hồ quang

* Phương pháp này dựa trên cơ sở nhiệt tỏa ra của ngọn lửa hồ quang để nấu chảy nguyên liệu

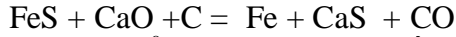
- Nguyên liệu: thép cũ, gang rắn.



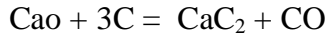
Hình VII.5. Lò hồ quang

- Hạ điện cực xuống gần kim loại và đóng mạch điện hồ quang. Dưới tác dụng của nhiệt độ hồ quang phát ra, nguyên liệu bị nấu chảy.

FeO có trong kim loại oxi hóa các tạp chất C, Si, Mn, P, v.v... như trong lò Mactanh. Để khử S được triệt để, gần cuối thời gian nấu cho vôi, huỳnh thạch (CaF_2) và bột than cốc vào lò. Ở nhiệt độ cao nhờ có CaO mà C,S bị khử triệt để hơn theo phương trình:



Cũng ở t^0 cao C trong than cốc tác dụng với CaO:



Nhờ có nhiệt độ cao, ở giai đoạn cuối người ta có thể cho thêm các kim loại khác vào để tạo ra thép hợp kim.

- Lò điện hồ quang rất thuận tiện trong việc chế tạo các loại thép có chất lượng cao và nấu lại các thép cũ để chế tạo các công cụ mới.

- Nhược điểm: năng suất không cao và giá thành thép cao, nếu điện năng đắt.

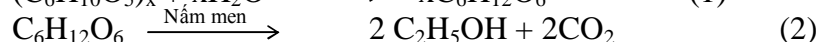
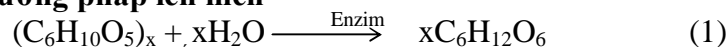
Ở nước ta, các nhà máy cơ khí đều có các lò điện hồ quang nhỏ từ 0,5 -1 tấn thép/một mẻ.

Chương VIII: TỔNG HỢP MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ CƠ BẢN

8.1. SẢN XUẤT RƯỢU ETYLIC (C₂H₅OH)

Rượu etylic được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống như dùng làm dung môi, dùng trong ngành y học và công nghiệp thực phẩm. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

8.1.1. Phương pháp lên men



8.1.1.1. Quá trình dịch hóa

Mục đích: Amilaza là loại enzym chuyển hoá tinh bột. Bình thường tinh bột không ở trạng thái hoà tan nên tác dụng của men amilaza lên nó rất khó khăn, quá trình dịch hoá làm phá vỡ cấu trúc của hạt tinh bột và chuyển về trạng thái hoà tan, giúp cho sự tác dụng của amilaza lên nó hiệu quả hơn

- Thường nấu ở $t^0 \sim 145^0C$ (ng/ liệu chưa nghiền kỹ) hoặc $t^0 \sim 130^0C$ (ng/ liệu nghiền kỹ)

- Những biến đổi xảy ra trong quá trình dịch hóa:

Khi đun tinh bột với nước lên tới 40^0C , hạt tinh bột bắt đầu trương nở, khi nhiệt độ cao hơn thể tích của hạt tinh bột tiếp tục tăng, mỗi liên kết giữa các phân tử của hạt tinh bột yếu dần và tới một lúc nào đó thì các phân tử tinh bột tan ra, hiện tượng này gọi là hồ hóa.

Photpho trong mỗi liên kết tinh bột bị đứt ra ở dạng tự do và tạo thành axit photphoric.

8.1.1.2. Quá trình đường hóa

- Do nấm men không có khả năng chuyển hóa tinh bột thành rượu. Chúng chỉ có khả năng sử dụng đường và chuyển đường thành rượu. Vì vậy sau khi dịch hóa và trước khi lên men, tinh bột cần được chuyển thành đường. Sự chuyển hoá tinh bột thành đường có thể xảy ra nhờ xúc tác hóa học (axit, bazơ) hoặc men amilaza (của thóc mầm hoặc nấm mốc).

+ Chuẩn bị dịch amilaza từ thóc mầm:

Thóc → phân loại → làm sạch → ngâm → nảy mầm → sấy → nghiền → phối chế dịch men

+ Hiện nay ngành vi sinh vật học phát triển mạnh và được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp, ngành sản xuất rượu đã áp dụng quá trình đường hóa nhờ dịch amilaza từ nấm mốc.

* Để đường hóa khối cháo người ta tiến hành như sau:

- Làm lạnh khối cháo đến nhiệt độ thích hợp cho sự hoạt động của men amilaza.

- Trộn dịch men với khối cháo để làm loãng và đường hóa

- Làm nguội dịch đường hóa đến nhiệt độ lên men và bơm sang bộ phận lên men.

8.1.1.3. Quá trình lên men rượu

- Là quá trình biến đường thành rượu etylic dưới tác dụng của nấm men.

- Nhiệt độ lên men $25 - 30^0C$. Hai phản ứng (1) và (2) xảy ra trong khoảng 50 giờ. Từ 1 tấn ngũ cốc cho khoảng 280 kg etanol và 260 kg CO₂ (sản xuất nước đá khô và nén vào chai, dùng trong đời sống và sản xuất). Hỗn hợp phản ứng chứa 8-12% etanol.

Lên men là giai đoạn cuối cùng và chủ yếu nhất của quá trình sản xuất rượu. Trong quá trình này, các chất men của nấm men thực hiện quá trình thủy phân đường phức

tạp thành đường đơn giản, còn các đường đơn giản như glucoza, fructoza có thể lên men trực tiếp và nhanh.

Ngoài rượu etylic còn tạo thành một số sản phẩm phụ như glixerin, axit succinic, axetaldehyt, metylic và một hỗn hợp amilic, butilic... gọi chung là dầu fulzen. Thường 95% đường chuyển thành rượu và CO₂, còn 5% đường biến thành các sản phẩm phụ khác.

- Lên men chính: Tốc độ lên men nhanh, 90-95% tổng lượng rượu tạo thành ở giai đoạn này - - Lên men phụ: Tốc độ lên men chậm, đường tiếp tục được chuyển hóa thành rượu và các sản phẩm tạo hương thơm cho rượu thành phẩm.

Các chỉ tiêu kỹ thuật của dấm chín được đánh giá bằng các chỉ số sau:

+ *Độ lên men*: Là độ đường sau khi lên men. Được tính theo % độ saccaromet.

+ *Độ axit*: Là chỉ tiêu đánh giá độ tinh khiết của quá trình lên men. Trong quá trình lên men độ axit tăng lên 0,2% do sự hoạt động sống của nấm men. Nếu độ axit tăng lên quá mức cho phép chứng tỏ có sự hoạt động của vi khuẩn và gây ức chế sự hoạt động của nấm men.

+ *Độ rượu của dấm chín* là % rượu thu được trong quá trình lên men.

8.1.1.4. Chung cất và tinh chế rượu etylic

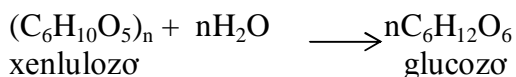
- Chung cất: Mục đích chính là tách rượu etylic cùng các tạp chất dễ bay hơi ra khỏi dấm chín, sau khi chung cất ta thu được cồn thô.

- Tinh chế: tách rượu etylic trong cồn thô ra khỏi các tạp chất dễ bay hơi khác

Rượu vang (do lên men từ nước quả), rượu cần là loại rượu không chung cất.

8.1.2. Phương pháp thủy phân gỗ

Gỗ được thủy phân bằng dung dịch H₂SO₄ loãng (0,3-1%) ở nhiệt độ 160-180⁰C và áp suất 12 atm. Trong quá trình thủy phân các polisaccarit chuyển thành monosaccarit



Trong gỗ có khoảng 50% xenlulozơ, sau khi thủy phân tạo thành glucôzơ theo phản ứng trên, tiến hành lên men để tạo thành rượu.

8.1.3. Phương pháp tổng hợp

- Sản xuất rượu bằng phương pháp tổng hợp cho hiệu suất thu hồi cao và nồng độ rượu cao

Thường tổng hợp rượu etylic theo phương pháp hydrat hoá olefin. Rượu tổng hợp được sử dụng làm cao su tổng hợp, axit acetic, hương liệu, dược phẩm và nhiều chất khác.

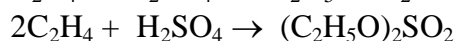
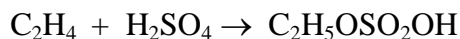
* *Nguyên liệu*: là etilen

Etilen là sản phẩm của quá trình cracking và nhiệt phân dầu mỏ. Người ta dùng các phân cắt dầu mỏ (xăng, dầu hỏa), hoặc khí thiên nhiên, khí chế biến dầu mỏ có chứa etan, propan, butan... nhiệt phân trên 700⁰C, sau đó chung phân đoạn ở áp suất thấp để tách riêng các olefin

8.1.3.1. Hidrat hoá gián tiếp có axit sunfuric tham gia

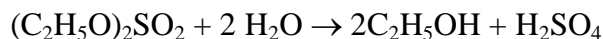
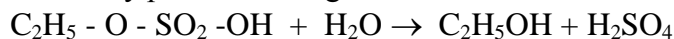
Nguyên liệu: hỗn hợp có 47-50% thể tích etilen, 50 - 52% etan và 1% chất khác.

+ Giai đoạn 1: Etilen tác dụng với axit sunfuric tạo thành etyl sunfat axit và este dietyl sunfat.



Điều kiện tối ưu của phản ứng: áp suất riêng phần của etilen là 15at, t⁰= 70-85⁰C và nồng độ axit sunfuric 97 -98%.

+ Giai đoạn 2: Thủy phân este bằng nước.



Trong quá trình còn có sản phẩm phụ là dietyl ete. Để giảm sản phẩm phụ, ta tách nhanh rượu ra khỏi vùng phản ứng, hay cho dư nước để tiến hành phản ứng thủy phân ete.



Cần tính toán tỉ lệ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ sao cho sau khi thủy phân nồng độ $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 50\text{-}60\%$.

8.1.3.2. Phương pháp hydrat hóa trực tiếp etilen

Điều kiện: $t^0 = 280\text{-}300^\circ\text{C}$; $P = 70\text{at}$; xúc tác H_3PO_4 /silicagen hoặc alumino silicat. Trong xúc tác chứa 35% H_3PO_4 tự do và có khả năng làm việc trong 400-500 giờ, sau đó giảm hoạt tính phải thay mới. Đây là phương pháp đơn giản và được phát triển nhanh.



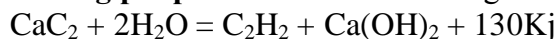
Phản ứng tiến hành trong pha hơi. Do H_3PO_4 dễ bay hơi và ăn mòn mạnh thiết bị, gần đây người ta sử dụng xúc tác vonfram oxit WO_3 .

Tỉ lệ hơi nước/olefin là 0,6/1 đến 0,7/1. Mức độ chuyển hóa sau mỗi quá trình $\approx 4,5\%$ theo etilen hoặc 7% theo nước. Hiệu suất xúc tác theo rượu 200 $\text{kg}/\text{m}^3\text{h}$. Sản phẩm thu được là dung dịch rượu 15%. Tuy mức độ chuyển hóa sau mỗi lần nhỏ nhưng do tuần hoàn etilen nên hiệu suất chung của rượu đạt 95%.

8.2. SẢN XUẤT ACETYLEN

- Acetylen là một sản phẩm quan trọng trong ngành công nghiệp tổng hợp hữu cơ
- Ở dạng nguyên chất acetylen có mùi ete nhẹ, khi cháy tỏa nhiệt mạnh nên thường dùng để cắt, hàn kim loại.
- Là nguyên liệu để sản xuất các hợp chất hữu cơ CH_3CHO , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Σ nhựa

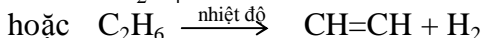
8.2.1. Phương pháp Cacbua canxi: thường sản xuất acetylen để hàn cắt kim loại



8.2.2. Phương pháp đi từ RH loại paraffin: Có 2 phương pháp, nhiệt phân oxi hoá và cracking

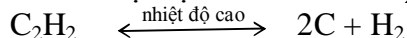
8.2.2.1. Nhiệt phân oxy hoá

Nguyên liệu ban đầu là khí thiên nhiên qua các quá trình nhiệt phân thu được C_2H_2



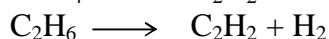
Điều kiện: là tăng t^0 và giảm áp suất nhiệt độ càng cao, hiệu suất chuyển hoá C_2H_2 càng lớn

Tuy nhiên ở nhiệt độ 1400-1500 $^\circ\text{C}$ C_2H_2 sẽ bị phân huỷ



Để khắc phục nhược điểm này thường tiến hành phản ứng với vận tốc lớn. Nguyên liệu chỉ ở trong khu vực phản ứng 1/1000 giây, sau đó làm lạnh nhanh để acetylen tạo thành khối bị phân huỷ.

8.2.2.2. Phương pháp cracking:



Có 2 loại cracking: cracking nhiệt và cracking điện

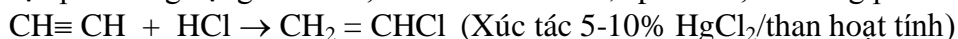
8.3. SẢN XUẤT VINYL CLORUA (CH₂=CHCl)

VC là bán sản phẩm quan trọng của công nghiệp sản xuất chất dẻo, polyme vinylclorua và các polime đồng trùng hợp. VC dùng chủ yếu để trùng hợp thành polivinyl clorua (PVC), dùng để sản xuất sợi hóa học clorin, sơn chịu ăn mòn v.v...

CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

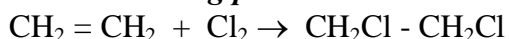
8.3.1. Phương pháp đi từ axetilen

Thực hiện phản ứng cộng với HCl, t⁰C = 140 -210⁰C, áp suất 1,5at trong pha khí



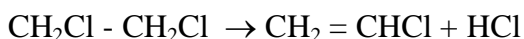
8.3.2. Phương pháp đi từ etilen

8.3.2.1. Sản xuất trong pha khí:

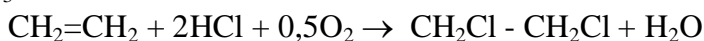


T⁰ phản ứng 100⁰C, 1,2 -điclo etan (Kp: 83,5⁰C) được làm lạnh tuần hoàn lại thiết bị, một phần được cất tách ra ở dạng sạch.

- Tiếp theo: dehidro hóa 1,2-điclo etan trong thiết bị ống ở 400 -500⁰C, áp suất 1-4 MPa

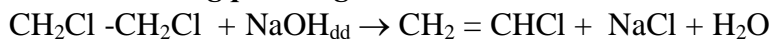


tạo thành VC (Kp : - 13,4⁰C), tách ra cùng với nước tuần hoàn. Sau đó chuyển hóa hiđro clorua bằng etilen và oxi hoặc không khí, ở 300⁰C có mặt CuCl₂/chất mang Al₂O₃.



Phản ứng đã sử dụng lượng lớn HCl sinh ra để oxi hóa etilen. 1,2-điclo etan quay trở lại thiết bị nhiệt phân.

8.3.2.2. Sản xuất trong pha lỏng



Nếu dư kiềm: $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Nếu dư nước, điclo etan bị phân hủy: $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCl}$ **Điều kiện:** phản ứng tiến hành với tỉ lệ đicloetan : NaOH 42%: metanol = 1 : 1,1 : 0,26. Môi trường đồng thể vì metanol hòa tan điclo etan. t⁰= 60 -70⁰C, T phản ứng 4 -5 giờ, P= 3-4at. Quá trình tiến hành trong thiết bị làm việc gián đoạn. Phương pháp này có nhược điểm là quá trình làm việc gián đoạn, thiết bị phức tạp, khó tự động hóa, hao tổn nhiều nguyên liệu

Chương IX: KỸ THUẬT NHIÊN LIỆU

Nhiên liệu là tên gọi chung của các chất cháy hữu cơ ở dạng rắn, lỏng, khí, có trong thiên nhiên hay nhân tạo, dùng làm nguồn cung cấp nhiệt hoặc làm nguyên liệu trong công nghiệp hóa chất. Nhiên liệu thiên nhiên gồm có than các loại, gỗ, dầu mỏ và khí thiên nhiên.

9.1. KỸ THUẬT SẢN XUẤT KHÍ THAN

9.1.1. Ý nghĩa

Khí hoá than là quá trình oxi hoá than không hoàn toàn thành khí gọi là khí than

- Ưu điểm: So với nguyên liệu rắn thì khí than có nhiều ưu điểm: đốt cháy hoàn toàn, có nhiệt cháy cao, dễ điều chỉnh ngọn lửa, khí cháy không tro bụi, dễ vận chuyển bằng đường ống.

Nhiên liệu khí được dùng phổ biến trong lò luyện thép, nấu thủy tinh, lò luyện cốc và làm nguyên liệu trong tổng hợp hoá học v.v...

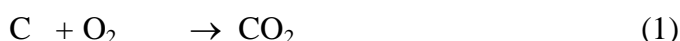
9.1.2. Cơ sở hoá lý sản xuất khí than

9.1.2.1. Nguyên lý chung

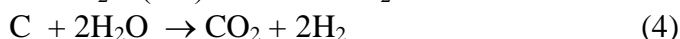
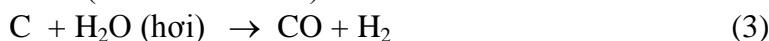
Đây thực chất là quá trình oxi hóa không hoàn toàn than thành khí, nhờ các tác nhân chứa oxi như không khí, hơi nước, khí cacbonic hoặc oxi nguyên chất. Quá trình này đã biến phần hữu cơ của than thành các sản phẩm khí, chủ yếu gồm CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, H₂S, v.v... ở nhiệt độ đến 1200⁰C.

9.1.2.2. Phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình hóa khí than

Phản ứng với oxi:



Phản ứng với nước (khí hoá than ướt):



Phản ứng với các sản phẩm khí vừa mới sinh ra do các phản ứng trên:



Ngoài ra còn có các phản ứng phụ:

Phản ứng của nguyên liệu khí với CO và H₂

Phản ứng của hai sản phẩm CO và H₂ tạo CH₄

Phương pháp khí hóa than ướt theo chiều thuận (khí được thổi từ dưới lên, than luôn đổ từ trên xuống) là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất.

9.1.3. Thiết bị khí hoá than

9.2. KỸ THUẬT LUYỆN CỐC

Luyện cốc là quá trình chuyển hoá than đá thành các sản phẩm than cốc

- Than cốc: Làm nhiên liệu dùng trong công nghiệp luyện kim, sản xuất phân lân nung chảy

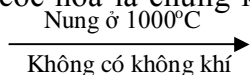
- Nhựa than cốc: Làm nguyên liệu và là nhiên liệu để sản xuất nhiều hợp chất có giá trị như toluen, benzen, rượu etylic, NH₃...

Trong than cốc hàm lượng C rất cao nên khi đốt toả nhiệt lượng rất lớn, cần thiết cho các nhà máy luyện gang thép.

9.2.1. Cơ sở hoá lý của quá trình luyện cốc

9.2.1.1. Khái niệm chung:

Thực chất quá trình cốc hoá là chưng khô than đá không có không khí, ở $t^0 > 1000^0\text{C}$.



Than đá

Than cốc

Các phản ứng diễn ra rất phức tạp bao gồm các hiện tượng vật lý và hoá học như hấp thụ, khử hấp thụ của hơi và khí, hấp thụ pha lỏng của trạng thái dẻo, các quá trình biến đổi trạng thái liên hợp, các chuyển hoá hóa học như đóng vòng, cắt đứt mạch...

9.2.1.2. Các giai đoạn của quá trình luyện cốc

a/ *Sấy*: Khi t^0 lên đến $100-200^0\text{C}$, hơi ẩm và khí hấp phụ (N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 ...) thoát ra.

b/ *Nhiệt phân than*: Nhiệt độ $200 - 400^0\text{C}$ là quá trình bán cốc hoá. Than bắt đầu phân huỷ, tạo thành các hợp chất hữu cơ bay hơi. Phần rắn còn lại là bán cốc, còn nhiều chất bay hơi.

Khi nhiệt độ đến 400^0C các khí tách ra gần hết và các đồng đẳng của metan, olefin, dầu bắt đầu thoát ra.

c/ *Giai đoạn tạo trạng thái dẻo*: Khi nhiệt độ đạt 400^0C khí than chuyển thành trạng thái dẻo, ở giai đoạn này có sự chuyển hoá cắt mạch C lớn để tạo thành các phân tử thấp hơn. Nhiệt độ hoá dẻo phụ thuộc vào chất lượng của than cốc hoá

d/ *Giai đoạn kết dính*: Khi khối chất lỏng đã đạt được đến độ nhớt nhất định, $t^0 = 500^0\text{C}$ khối dẻo bắt đầu kết dính chuẩn bị cho giai đoạn bán cốc

e/ *Tạo bán cốc*: Các sản phẩm thấp phân tử tăng trọng lượng phân tử nhờ các phản ứng trùng hợp và ngưng tụ.

f/ *Tạo cốc*: Nhiệt độ đạt đến $1000-1100^0\text{C}$ sản phẩm bán cốc chuyển thành cốc sự kết khối chặt khít hơn và tạo nên hiện tượng co lại, khối cốc tạo các vết nứt và cốc trở nên xốp.

Tùy theo loại than và chế độ cốc hoá sản phẩm thu được thường biến động.

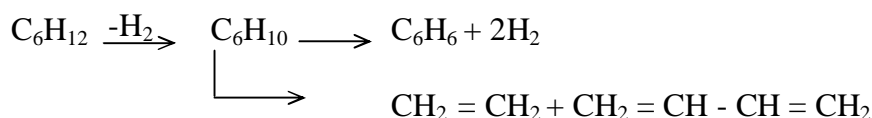
Than mỡ khi đốt nóng sẽ tạo khối dẻo có kích thước phân tử của chất hữu cơ và độ nhớt tương ứng với khả năng dính bám cao nhất. Than khí tạo khối dẻo ít nhớt và kết dính kém. Than gầy tạo ra khối dẻo rất nhớt, sự khuếch tán pha lỏng của khối dẻo rất khó, làm giảm khả năng kết dính giữa các hạt và khối dẻo. Thường hỗn hợp các loại than trên để luyện cốc.

9.2.2. Các phản ứng hoá học xảy ra khi tạo cốc

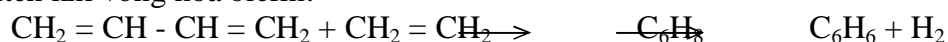
* Giai đoạn 1 ($t^0 \leq 500^0\text{C}$):

- Trước tiên là sự đứt mạch của các hợp chất dị vòng, cũng như sự đứt mạch của các nhóm cacboxyl, hidroxyl .. thoát ra các phân tử khí (N_2 , O_2 , CO , H_2O , H_2S , CH_4 , C_2H_4 ...)

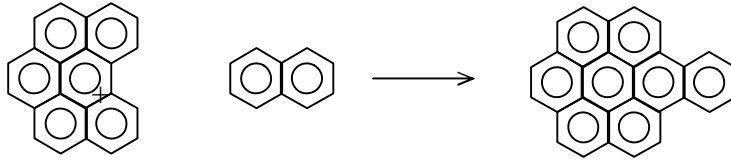
- Phản ứng khử hydro của naphten và xicloolefin xảy ra ở $t^0 = 500^0\text{C}$ tạo ra etilen, butadien, vòng thơm v.v...



* Giai đoạn 2: Sản phẩm cơ bản ($t^0 = 500 - 1000^0\text{C}$), là hidrocacbon thơm gọi là nhựa nhiệt độ cao. Hidrocacbon thơm còn có thể tạo thành do phản ứng khử hydro của naphten khi vòng hoá olefin.



Ngưng tụ các hydrocarbon thơm thấp thành các hydrocarbon thơmcao



Thực ra quá trình còn phức tạp và xảy ra nhiều loại phản ứng hơn. Sản phẩm tạo ra hàng trăm loại và phụ thuộc vào than ban đầu.

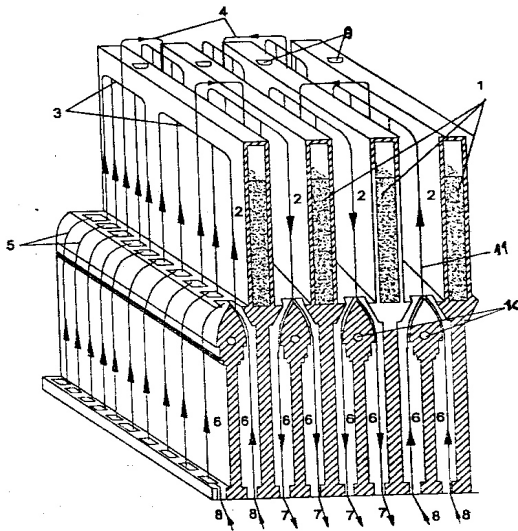
9.2.2. Giới thiệu lò luyện cốc

* Nguyên liệu: Nguyên liệu dùng điều chế than cốc cần bảo đảm tiêu chuẩn:

W : 6 - 8%; Hàm lượng P: 0,01%; Hàm lượng khí ~ 25%

Thành phần cỡ hạt 1 - 3mm hoặc 6 - 8mm

* Lò luyện cốc:



Hình IX.2. Lò luyện cốc

1. Buồng cốc; 2. Buồng đốt; 3. Rãnh nhóm; 4. Rãnh vắt; 5. Dẫn khí và; 6. Buồng thu hồi nhiệt; 7. Khí lò ra; 8. Khí đốt vào; 9. Cửa dàn đều than; 10. Khí ra khỏi lò đốt; 11. Khí vào lò đốt

9.3. KỸ THUẬT CHẾ BIẾN DẦU MỎ

9.3.1. Nguồn gốc thành phần và ý nghĩa của quá trình chế biến dầu mỏ

9.3.1.1. Nguồn gốc

Có nhiều ý kiến giải thích khác nhau về nguồn gốc của dầu mỏ. Tuy nhiên phần lớn ý kiến đều cho rằng dầu mỏ có nguồn gốc từ động, thực vật, những sinh vật ở biển và cả những xác động, thực vật ở trên đất liền theo các dòng sông đổ ra biển, qua biến đổi tạo nên dầu mỏ. Những vật liệu hữu cơ này đã tích đọng và biến đổi xảy ra trong khoảng thời gian ít nhất là hàng triệu năm, dưới nhiều điều kiện thay đổi khác nhau của môi trường, nhiệt độ, áp suất, vi khuẩn hoặc của các bức xạ do phóng xạ trong lòng đất v.v...

9.3.1.2. Thành phần hoá học

Thành phần hoá học của dầu mỏ và dầu khí nói chung rất phức tạp. Tuy vậy đều có một nét chung là thành phần các hợp chất loại hydrocarbon chiếm chủ yếu từ 50 đến 98%, từ C_1 đến C_{60} , trong đó C_1 đến C_4 nằm trong khí, còn C_5 đến C_{60} nằm trong dầu. Chúng gồm n-paraphin, iso - paraphin, xicloparaphin hay naphten, hydrocarbon thơm và hydrocarbon hỗn hợp. Phần còn lại dao động từ 2 đến 50% là các hợp chất dị

nguyên tố chứa O, N, S, hợp chất cơ kim và nhựa. Dầu mỏ trên thế giới khác nhau rất nhiều về thành phần hoá học, song về thành phần nguyên tố chủ yếu là C và H lại rất gần nhau, thay đổi trong phạm vi rất hẹp (C = 83 - 87% và H = 11 - 14%).

9.3.1.3. Ý nghĩa:

Dầu mỏ cung cấp một lượng lớn xăng cho các loại động cơ, cung cấp nguyên liệu cho công nghiệp, tạo ra những sản phẩm phục vụ công nghiệp, nông nghiệp và tiêu dùng như các loại sợi tổng hợp, chất dẻo, cao su nhân tạo, chất tẩy rửa tổng hợp, thuốc trừ sâu, thuốc chữa bệnh, hương liệu, dung môi, sơn, thuốc nổ v.v.. Ở Việt Nam dầu mỏ đang được thăm dò ở vùng thềm lục địa và cả trên đất liền và bắt đầu khai thác ở các mỏ Bạch Hổ, Rồng, Đại Hùng, Thanh Long .

9.3.2. Chế biến dầu mỏ

9.3.2.1. Chuẩn bị dầu thô trước khi đưa vào chế biến.

- Tách khí và ổn định dầu: Dầu ở dưới mặt đất chịu một áp suất lớn nên có một phần khí và xăng nhẹ hoà tan. Để tránh mất mát các chất này trong quá trình bảo quản và vận chuyển dầu thô cần tách khí bằng cách đun nóng nhẹ hoặc giảm áp suất, một phần khí hoà tan và xăng nhẹ sẽ tách ra, quá trình như vậy gọi là ổn định dầu.

- Tách nước lẫn trong dầu bằng cách đun nóng dầu thô, cho chất chống nhũ tương vào, khử nhũ tương bằng điện trường.

- Tách các muối khoáng và đất cát... bằng cách lắng lọc nhiều lần và chiết tách.

9.3.2.2. Chế biến giữ nguyên cấu tạo (chưng cất)

Quá trình chưng cất ở áp suất thường, hoặc chân không người ta thu được:

- Xăng, lấy ra ở đỉnh tháp, dùng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong.

- Dầu xăng là loại dầu dùng làm nhiên liệu cho động cơ phản lực.

- Dầu hoả được lấy trong khoảng nhiệt độ 180 - 280⁰C, dùng làm nhiên liệu cho động cơ, cho các nhu cầu tiêu dùng, nhưng nhiều nhất là làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất.

- Dầu nặng (dầu xôla) được lấy trong khoảng nhiệt độ 250 - 350⁰C, làm nhiên liệu cho động cơ diesel và dùng để cracking.

- Mazut được lấy ra ở đáy tháp chưng với nhiệt độ trên 275⁰C, chiếm tới 40 - 50% lượng dầu mỏ đem chưng. Mazut sẽ được chế biến tiếp trong tháp chưng chân không để lấy thêm một số sản phẩm.

Quá trình chưng chân không nhằm hạ nhiệt độ sôi của mazut, tránh được sự phân huỷ, áp suất chưng khoảng 60 mmHg. Sản phẩm của quá trình là các loại dầu bôi trơn và nhựa đường. Dầu bôi trơn có nhiệt độ sôi trong khoảng 250 - 350⁰C, là loại sản phẩm có tầm quan trọng thứ hai sau xăng

- Hắc ín là phần còn lại sau khi chưng, được lấy ra ở đáy tháp với nhiệt độ khoảng 380⁰C, có thể sử dụng trực tiếp hoặc qua chế biến để làm nhựa đường, chất lọc.

Chế biến dầu mỏ theo phương pháp này chỉ thu được 20% khối lượng xăng dầu từ dầu thô, do đó sử dụng dầu mỏ chưa kinh tế.

9.3.2.3. Chế biến khử cấu tạo

Quá trình chuyển hoá hoá học dầu mỏ từ các chất có phân tử lượng cao, cấu tạo phức tạp thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp, cấu tạo đơn giản hơn nhờ vào nhiệt độ (Cracking nhiệt), và xúc tác (Cracking xúc tác) gọi chung là quá trình cracking. Gần đây còn tiến hành rifoming xúc tác và hidrocracking để sản xuất ra nhiều xăng hơn và chất lượng xăng cao hơn, đồng thời tạo ra lượng lớn hơn các sản phẩm hoá học.

a) Cracking nhiệt

Phản ứng phân huỷ là phản ứng cơ bản nhất của quá trình cracking nhiệt, ngoài ra còn có các phản ứng ngưng tụ thứ cấp, phản ứng đồng phân hoá, phản ứng đóng vòng v.v

Trước đây trên 60% xăng được sản xuất bằng phương pháp này. Đồng thời, người ta còn thu được những hidrocarbon ở thể khí (từ $C_1 - C_4$), chiếm tỉ lệ lớn hidrocarbon không no, là nguyên liệu quý trong công nghiệp hoá chất. Nó khác với quá trình nhiệt phân là ở đây quá trình được thực hiện ở nhiệt độ trên $700 - 800^\circ\text{C}$ hoặc cao hơn và áp suất thường cao hơn chút ít để tạo ra hợp chất thơm và các hidrocarbon không no ở thể khí, bên cạnh có sản phẩm lỏng chứa nhiều hợp chất thơm như benzen, toluen.

Các phương pháp cracking nhiệt:

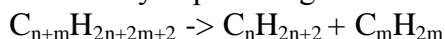
- Áp suất cao (12 - 70 at) và nhiệt độ tương đối thấp (dưới 540°C);
- Áp suất thấp (2 - 5 at) và nhiệt độ dưới 600°C ;
- Áp suất thường và nhiệt độ cao ($670 - 720^\circ\text{C}$);

Cracking nhiệt cho sản phẩm theo tỉ lệ: Xăng 13%, khí 5%, cặn 80%, mất mát 2%.

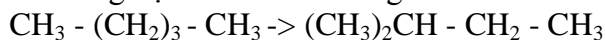
b) Cracking xúc tác

Những biến đổi hoá học xảy ra trong quá trình cracking xúc tác rất phức tạp, có thể nêu một số phản ứng chính xảy ra như sau:

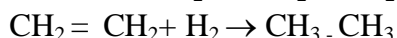
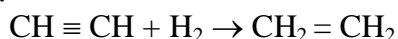
- Phản ứng phân huỷ mạch những phân tử có kích thước lớn thành những phân tử có kích thước nhỏ hơn. Đây là phản ứng chính của quá trình.



- Phản ứng đồng phân hoá là phản ứng tạo ra hidrocarbon có cấu trúc mạch nhánh. Đây là cấu tử làm tăng trị số octan của xăng.



- Phản ứng chuyển đời hidro: là quá trình kết hợp hidro vào phân tử hoặc thể một hay vài nguyên tử trong phân tử bằng hidro dưới tác dụng của xúc tác, vì vậy làm no được một số hydrocarbon không no, nhờ đó làm tăng kích thước ổn định hoá học các sản phẩm thu được



- Phản ứng ankylation và khử ankylation: phản ứng ankylation xảy ra mạnh ở nhiệt độ thấp, sẽ làm giàu hiệu suất khí; còn phản ứng khử ankylation xảy ra mạnh ở nhiệt độ cao, phản ứng này tạo nhiều khí.



- Phản ứng khử hidro - vòng hoá các hidrocarbon no



- Khử hidro các naphten: $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$

- Phản ứng trùng hợp xảy ra ở t^0 thấp, áp suất cao, chủ yếu đối với hidrocarbon không no.

- Phản ứng ngưng tụ xảy ra đối với hidrocarbon đa vòng. Phản ứng này là phản ứng tạo ra cốc bám lên bề mặt xúc tác, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Ngoài những phản ứng chính trên còn có thể xảy ra một số phản ứng phụ khác.

Về tốc độ phản ứng, so với cracking nhiệt, cracking xúc tác có tốc độ lớn hơn nhiều (đến hàng trăm, hàng nghìn lần). Nhờ độ chọn lọc của xúc tác cho phép quá trình xảy ra theo xu hướng tạo sản phẩm mong muốn.

Xúc tác cracking:

c) Reforming xúc tác

Từ các loại nguyên liệu chung cất trực tiếp, xăng của quá trình cốc hoá, xăng cracking nhiệt, tiến hành rifominh với xúc tác là $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hoặc $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Quá trình dùng xúc tác platin còn có tên platfominh, nếu thực hiện ở nhiệt độ $480 - 510^\circ\text{C}$ và áp suất 15 - 30at, thì tạo thành benzen, toluen, xilen, nếu ở 50at thì tạo thành xăng có chỉ số octan cao. Trong quá trình platfominh, ngoài các sản phẩm lỏng, người ta cũng thu được các sản phẩm ở thể khí (hiđro, metan, etan, propan,...)

Quá trình rifominh tạo ra sản phẩm xăng có chất lượng cao, chứa nhiều hidrocarbon thơm và paraffin, hidrocarbon olephin < 3%, hidrocarbon naphten < 10%. Hidrocarbon thơm có nhiệt độ sôi cao, có chỉ số octan cao. Hidrocarbon thơm nhận được là benzen, toluen, xilen, làm nguyên liệu tổng hợp. Trong khí chứa 70-90% hiđro, một phần hoàn lại thiết bị phản ứng, một phần dùng để làm sạch sản phẩm và sử dụng cho quá trình hidrocracking, sản xuất dầu nhờn.

d) Hidrocrackinh

Xúc tác hidrocracking được dùng là:

$\text{CoO}(2\% \text{Co}) + \text{MoO}_3(7\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ tổng hợp

$\text{NiS}(6\% \text{Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Tổng hợp

$\text{Ni}(7\%)$ đất sét + HF

Nguyên liệu dùng là xăng nhẹ, xăng khí, cặn dầu nặng, phần cất nhựa than đá và đá dầu để sản xuất nhiên liệu cho nồi hơi.

Mục đích của quá trình này là làm no hoá các sản phẩm bằng hiđro, làm bão hòa các olephin vào hidrocarbon thơm, sản xuất ra được nhiều xăng và xăng có chất lượng cao.

Hiện nay quá trình rifominh xúc tác và hidrocracking đang được áp dụng rộng rãi.

CHƯƠNG X: SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

10.1. SẢN XUẤT CAO SU

Cây cao su có nguồn gốc ở Nam Mỹ, mọc hoang dại trên một địa bàn rộng 5-6 triệu km², bao gồm toàn bộ lưu vực sông Amazon và các vùng kế cận.

10.1.1. Cao su thiên nhiên

10.1.1.1. Mủ cao su

Mủ cao su là một dung dịch keo, về thành phần hoá học gồm có:

Cis -1,4 - poliisopren	35 - 40%	Chất đạm	2%	Đường và inositols	
	1%				

Nhựa	2%	Chất khoáng	0,5%	Nước	~
60%					

10.1.1.2. Sơ chế mủ cao su

Mủ cao su sau khi cạo, để tránh đông tụ người ta cho thêm 3% amoniac và 5% formon hoặc hỗn hợp amoniac và axit boric. Formon được cho vào chén cạo lúc lấy mủ, còn amoniac cho vào thùng chứa khi thu mủ.

Lọc mủ và làm đông tụ mủ nước:

- Dùng rây lọc đơn giản hoặc máy lọc quay tròn để tách mủ đông, cành lá, vỏ cây.
- Chế biến mủ đông tụ thành tờ mỏng, hạt, thanh, crếp rồi đem sấy khô sau đó đem đóng bánh, bảo quản và tồn trữ để xuất đi nơi chế biến thành các sản phẩm cao su.

10.1.1.3. Chế biến sản phẩm cao su thiên nhiên

Nguyên liệu: là mủ nước ở nồng độ bình thường hoặc đã cô; mủ khô vẫn có tính đàn hồi.

a. *Sơ luyện cao su* (còn gọi sự nhai nhồi)

Đầu tiên làm cho cao su trở nên mềm dẻo nghĩa là chặt đứt những chuỗi dài cao phân tử, thành đoạn ngắn có khối lượng phân tử nhỏ hơn, khoảng 400 000, được một thứ bột nhão

- Máy nhồi gồm 2 trục bằng gang quay ngược chiều nhau. Trục quay chậm có vận tốc là v, thì trục quay nhanh có vận tốc là 1,4v. Thường trục quay chậm có vận tốc khoảng vài vòng/phút.

Trước khi cao su vào máy nhồi, cần làm cho cao su trở nên mềm và xốp giống như một tờ crếp, rồi chuỗi vào giữa 2 trục để cho máy nhai khô. Cao su chèn giữa 2 trục sẽ bị cán thành một cuộn nhỏ lên ở giữa. Sau khi máy chạy được khoảng 10 phút các cao phân tử cao su bị chặt đứt thành từng đoạn và được một thứ bột nhão nóng, dính và rất dẻo.

- Khi ra khỏi máy cao su có nhiệt độ khoảng 80 -100⁰C.

b. *Nhào trộn các phụ gia*

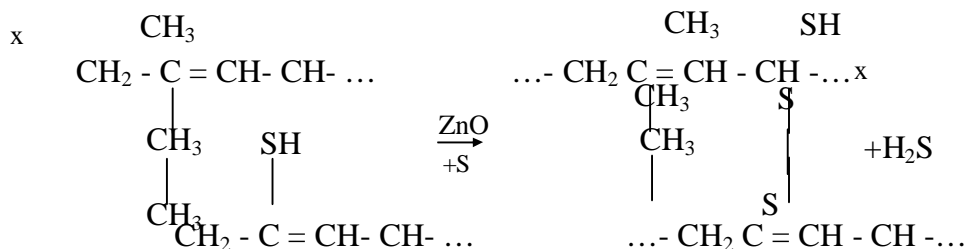
- Phụ gia tạo hoặc xúc tiến sự lưu hoá, cải thiện cơ, lí tính, phòng chống sự lão hoá. Với các máy trộn hiện đại, máy quay nhanh, nên nhiệt độ cao su tăng cao, khi ra khỏi máy nhiệt độ cao su 170⁰C vì vậy cần giảm nhiệt độ tránh cao su có thể bắt đầu bị lưu hoá, nên cho sang máy nhồi thứ 2 có nước chảy trong lòng hai hình trụ. Máy nhồi thứ 2 này có nhiệm vụ làm nguội hỗn hợp cao su xuống nhiệt độ không khí bên ngoài và cán cao su thành lá trơn láng, có bề dày khoảng 1 -1,5 cm.

c. *Gia công hỗn hợp:* Cán mỏng, dàn thành sợi hoặc thành ống, đúc lớp xe, đế dày v.v.,

d. *Sự lưu hoá:* Nhờ tác dụng của lưu huỳnh. Ở nhiệt độ $\geq 120^{\circ}\text{C}$ và áp suất cao S chảy lỏng và kết hợp các chuỗi phân tử cao su với nhau, tạo ra một mạng lưới chặt hơn

trước khi nhào trộn. Vì vậy cao su lưu hóa cứng chắc hơn và có tính chất cơ lí cao hơn cao su nguyên chất, hạn chế được sự lão hoá, cải thiện được nhiều tính chất cơ lí của cao su, chống rách, mài mòn

Vải tấm cao su có thể lưu hoá bằng không khí nóng ở 130⁰C, lốp xe thường lưu hoá nhiệt độ 160⁰C, có khi cao hơn; đế giày thường lưu hoá ở 200⁰C.



10.1.1.4. Công nghiệp cao su mũ nước (hay công nghệ latex)

Phương pháp chế biến từ mũ nước thường dùng là phương pháp nhúng. Người ta dùng những khuôn bằng sứ, thủy tinh, nhôm, gỗ đánh vecni, rồi nhúng vào mũ nước có pha trộn thêm chất lưu hoá, chất tăng tốc độ lưu hoá, chất chống lão hoá... Nhúng đi nhúng lại nhiều lần để được độ dày thích hợp bọc ngoài mặt khuôn. Sau đó đem phơi trong không khí nóng 80⁰C. Phương pháp nhúng dùng làm núm vú cho trẻ em, găng tay, dụng cụ y khoa...

10.1.2. Cao su tổng hợp

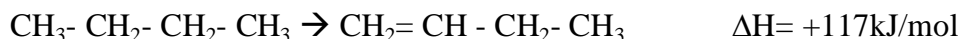
Cao su thiên nhiên chỉ đáp ứng được 1/3 nhu cầu cao su thế giới. Các loại cao su tổng hợp, đặc biệt là cao su buna - S, cao su buna - N, cao su chloropren cũng như cis - 1,4 - polibutadien và cis - 1,4 - poliisopren có ý nghĩa quan trọng.

10.1.2.1. Nguyên liệu

Butadien là một trong những monome chủ yếu để sản xuất cao su tổng hợp. Trong công nghiệp cao su tổng hợp, người ta điều chế butadien bằng cách khử hydro của butan.

a. Điều chế từ butan

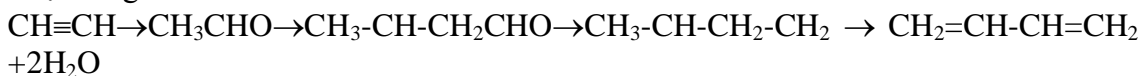
+ Điều chế butilen từ butan.



+ Điều chế butadien từ butilen:



b. Điều chế từ axetilen: Xúc tác Ni, t⁰C = 110⁰C và P = 30 MPa tạo ra butadiol - (1,3). Giai đoạn cuối cùng butadiol - (1,3) chuyển thành butadien - (1,3) với xúc tác là Na poliphosphat ở 270⁰C trong pha khí: Hiệu suất tạo thành là 70%... Với 1,5kg axetilen được 1 kg butadien.



10.1.2.2. Sản xuất cao su tổng hợp

a. Trùng hợp huyền phù

b) Trùng hợp dung dịch

10.2. CÔNG NGHỆ SỢI HÓA HỌC

10.2.1. Khái niệm chung

Sợi là vật liệu thu được từ chất vô cơ hay hữu cơ tổng hợp hoặc thiên nhiên, có chiều dài gấp hàng trăm, hàng nghìn lần đường kính. Gồm: sợi thiên nhiên và sợi hóa học.

10.2.1.1. Sợi thiên nhiên

- a) Sợi bông
- b) Len
- c) Sợi tơ tằm

10.2.1.2. Sợi hóa học

Sợi hóa học được sản xuất ra dưới hai dạng chính là xơ và tơ. Để sản xuất tơ chun, có nhiều phương pháp khác nhau, nhưng đều theo nguyên tắc chung: kéo căng sợi đến mức tối đa và cuộn lên các ống sợi - để sợi ổn định nhiệt ở trạng thái căng ấy - cuối cùng "thả lỏng" sợi cho co tự do rồi cuộn vào ống sợi, sợi sẽ có hình xoắn,蓬松, xộp, có độ chun cao.

Tính chất nhiễm điện của sợi cần được lưu ý. Sợi dễ nhiễm điện nên thường hút bụi từ không khí làm quần áo ta mặc chóng bị bẩn. Sợi hóa học (gồm sợi nhân tạo và sợi tổng hợp) có nhiều ứng dụng trong may mặc và trong kỹ thuật.

10.2.2. Sản xuất sợi thiên nhiên

Sợi nhân tạo có nguồn gốc từ nguyên liệu tự nhiên như xenlulozơ, protit, anginat. Từ xenlulozơ thu được visco, thường 1m³ gỗ cho 200kg xenlulozơ tương đương cho 151 kg sợi.

* Sản xuất sợi visco

Nhờ tính chất hút ẩm nên quần áo sợi visco hợp vệ sinh, làm vải lót cho quần áo. Sợi visco dễ dàng pha trộn với các loại sợi khác và đem lại cho loại vải mới này ưu điểm thoáng mát và hút mồ hôi. Ngoài may mặc, sợi visco còn được dùng trong công nghiệp làm vải màn cho lớp xe, chất độn trong vật liệu tấm, chất dẻo composit và nhiều công dụng khác.

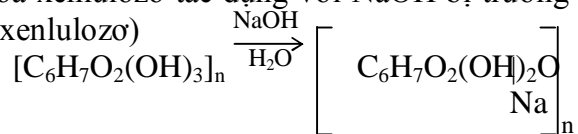
a) Nguyên liệu

Chủ yếu là xenlulozơ, gỗ: gỗ bô đề, thông, bạch đàn, cây mỡ Nguyên liệu này nhập vào nhà máy dưới dạng các tấm bìa xenlulozơ (600 × 800mm).

Xenlulozơ trong gỗ làm nguyên liệu phải đảm bảo 88% α- xenlulozơ (xenlulozơ không tan trong dung dịch NaOH 18 - 20% ở nhiệt độ phòng); khối lượng phân tử khoảng 100000 - 150000, nếu phân tử lượng thấp thì độ bền và độ dẻo của sợi sẽ kém.

b) Điều chế dung dịch kéo sợi

- *Kiểm hóa*: Các tấm gỗ được xếp đứng giữa các tấm thép đục lỗ trong thùng kiểm hóa, chứa dung dịch NaOH 17,5%, t⁰ = 20 - 50⁰C, thời gian 10 - 60 phút, trong quá trình kiểm hoá xenlulozơ tác dụng với NaOH bị trương mạnh và tạo thành xenlulozơ kiềm (alkali-xenlulozơ)



đồng thời xảy ra phản ứng: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3]NaOH)_n$

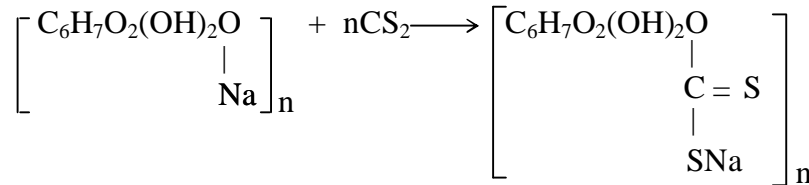
Các hemixenlulozơ và tạp chất polisaccarit tan trong kiềm. Sau đó, kiềm dư được ép hết và các tấm alkali-xenlulozơ được lấy ra khỏi thiết bị kiểm hóa. Dung dịch kiềm dư được loại các chất tan và dùng lại.

- *Nghiền*: Xenlulozơ kiềm hóa được đem nghiền trên máy nghiền liên tục hoặc gián đoạn. Bộ phận chủ yếu của máy nghiền liên tục là hai thớt, một cố định một quay, độ mịn quyết định bằng khoảng cách giữa hai thớt.

- *Nấu sơ bộ*: Đây là quá trình oxi hóa xenlulozơ bằng oxi không khí trong môi trường kiềm. Quá trình được tiến hành ở t⁰ = 20 - 22⁰C, T = 30 - 50 giờ. Giai đoạn này thường cho thêm các chất xúc tác như MnCl₂, CuCl₂, MnSO₄, CoCl₂, CoSO₄. Quá trình này

làm giảm độ trùng hợp xuống 2 -2,5 lần, do đó giảm độ nhớt của dung dịch kéo sợi ở giai đoạn sau, làm quá trình tạo hình sợi thực hiện dễ dàng.

- *Xantogenat hóa*: Xenlulozơ là một polime khó tan trong dung môi. Vì vậy, phải chuyển thành dẫn xuất ete của xenlulozơ và xantogenat xenlulozơ để tan trong kiềm loãng.

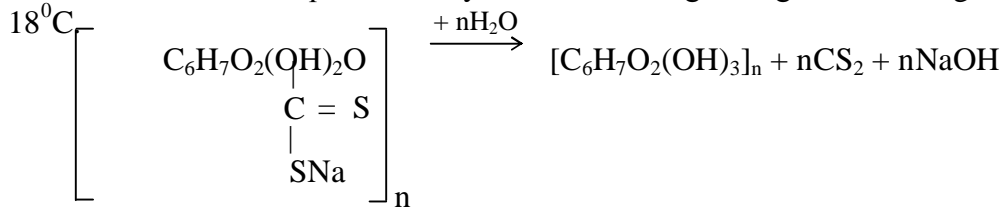


Quá trình thực hiện ở $t^0 = 22 - 30^0\text{C}$, $T = 1 - 2$ giờ, trong thiết bị đặc biệt.

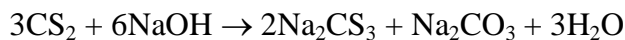
+ Khi quá trình xantogenat hóa kết thúc, cho tiếp kiềm loãng vào để hòa tan xantogenat. Xantogenat xenlulozơ dễ tan trong kiềm loãng (4 - 7%) tạo thành một dung dịch nhớt. Vì độ tan của xantogenat tăng khi hạ nhiệt độ, nên quá trình hòa tan này phải tiến hành ở nhiệt độ $6 - 10^0\text{C}$ trong khoảng 4 - 5 giờ. Dung dịch có màu vàng da cam, thường chứa 8 - 9% xenlulozơ và 6 - 7% NaOH gọi là dung dịch visco.

- *Nấu visco*: Dung dịch visco mới xantogenat hóa không dùng để kéo sợi ngay được vì nó không thể hóa rắn nhanh, cần phải giảm độ bền của visco để nó nhanh đông tụ khi tạo hình.

Thực chất của quá trình này là ủ visco trong thời gian 18 - 30 giờ ở $t^0 = 16 -$



CS_2 và xút phản ứng tạo thành nhiều sản phẩm trong đó chủ yếu là natri thiocacbonat.

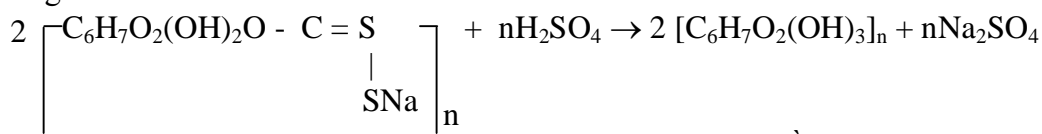


Do quá trình phân hủy mà độ bền của visco giảm (độ chín càng cao). Dung dịch visco được trộn đều để đồng nhất về độ chín và nồng độ, rồi được đưa qua máy lọc khung bản nhằm tách các tạp chất cơ học. Ở máy lọc ra, dung dịch được đuổi hết bọt khí và cacbon sunfua. Thời gian tách bọt kéo dài khoảng 10 - 20 giờ, đảm bảo để bọt không khí thoát hết khỏi dung dịch, nhờ vậy sợi sẽ không bị đứt khi kéo.

c) *Giai đoạn tạo hình sợi*:

Khi sợi chạy qua, trong dung dịch xảy ra các phản ứng sau:

- Đông tụ visco dưới tác dụng của chất điện li
- Phân hủy xantogenat dưới tác dụng của axit.
- Phân hủy các tạp chất sunfua có trong visco làm thoát ra H_2S và CS_2 . Các muối sunfat tăng cường quá trình đông tụ và kìm hãm quá trình axit sunfuric phân hủy xantogenat xenlulozơ:



Do các phản ứng trên, trong quá trình kéo sợi, thành phần và nhiệt độ của dung dịch kết tủa liên tục thay đổi. Vì vậy, phải liên tục gia nhiệt, tái sinh dung dịch và bổ sung dung dịch mới nhằm ổn định nhiệt độ và thành phần dung dịch kết tủa.

- *Cuộn sợi* : cuộn sợi liên tục hoặc gián đoạn.

d) *Hoàn thiện sợi*: T ~ 3 - 4 giờ. Sợi visco sau khi đã qua các quá trình trên, vẫn còn ở trạng thái trương và chứa khoảng 80% dung dịch đông tụ, do đó cần phải được xử lý tiếp tục:

- Rửa bằng nước ở 40 - 50°C để loại axit sunfuric và muối.

- Loại trừ S bằng dung dịch 1 - 2,5% natri sunfit, xút hoặc natri sunfat ở nhiệt độ 40 - 70°C.

- Rửa bằng axit yếu để loại các muối khó tan.

Với sợi dệt, cần tẩy trắng để loại Fe và các tạp chất có màu bằng Na hipoclorua ở 20 - 25°C.

* Sau mỗi quá trình trên, cần rửa kỹ sợi bằng nước và bằng dung dịch xà phòng oleat 0,3%.

* Nước dùng trong quá trình gia công tinh cần phải sạch, thường người ta dùng nước mềm, không chứa các ion kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ.

10.2.3. Sản xuất sợi tổng hợp

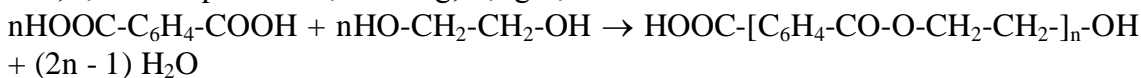
Sợi tổng hợp có nhiều tính chất hơn hẳn sợi nhân tạo: độ bền cao gấp 1,5 - 2 lần, có tính đàn hồi, tỉ trọng thấp, bền với tác dụng của vi sinh vật và các môi trường ăn mòn. Ngoài ra nguyên liệu để sản xuất sợi tổng hợp lại nhiều và rẻ.

* Sợi polieste

a) *Nguyên liệu*

b/ *Quá trình trùng ngưng*:

Điều kiện $t^0 = 270-280^{\circ}\text{C}$, không có không khí, xúc tác thường dùng là amin bậc bốn, tạo thành polime mạch thẳng, dạng sợi.



hoặc



Nước hoặc metanol tách ra như một sản phẩm phụ. Mạch phân tử tăng dần, cho đến khi đạt được một khối lượng phân tử xác định. Khối polime nóng chảy được đùn qua một khe hở vào nước để làm lạnh và tạo thành hạt nhỏ.

c) *Giai đoạn kéo sợi*

Từ bunke, các hạt polietilenglicol terephthalat rơi xuống lưới nung chảy, ở nhiệt độ 270 - 285°C, nhựa nóng chảy rơi xuống nón tiếp nhận rồi được bơm qua khuôn kéo. Sợi nóng chảy ở khuôn kéo ra, đi qua phòng thổi không khí để làm nguội, rồi vào thiết bị kéo sợi.

- Sau khi tạo thành, sợi được kéo dẫn ở nhiệt độ cao ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) sao cho tỉ số kéo dẫn $\approx 4 - 5$ lần.

- Sợi thương phẩm hiện được dùng pha với bông dệt thành vải popolin, phin, kaki, simili ... mà chúng ta thường gọi sai là pha nilon, chính là pha polieste hay nói cho chính xác hơn là polieste pha bông, pha visco, vì tính theo tỉ lệ polieste chiếm trên dưới 2/3 khối lượng và hoàn toàn không có một dấu vết nào của nilon.

Do tính chất cách nhiệt cao polieste được dùng nhiều làm các mặt hàng mùa đông vừa ấm vừa dễ giặt. Polieste nguyên chất dùng làm băng chuyền, băng tải tráng cao su, vải cách điện

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Bích, Phùng Tiến Đạt, Lê Viết Phùng, Phạm Văn Thường – *Hóa học Công nghệ và Môi trường*, NXB Giáo dục, 1999.
2. Trần Thị Bích, Phùng Tiến Đạt – *Hóa Kỹ thuật Đại cương*, T1, NXB Giáo dục, 1988.
3. Nguyễn Như Thịnh, Phan Sĩ Cát – *Hóa Kỹ thuật Đại cương*, NXB Công nhân Kỹ thuật, 1986.
4. Nguyễn Xuân Khôi - *Giáo trình Hóa Kỹ thuật Đại cương*, 2004.
5. Đỗ Bình - *Công nghệ axit Sunfuric*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2004.
6. Lê Thanh - *Bài giảng học phần Hoá học ứng dụng*- Khoa Hoá trường Đại học Sư phạm Huế.