

VÀI NÉT VỀ

XU THẾ PHÁT TRIỂN CỦA HÓA HỌC CHẾ BIẾN DẦU MỎ

NGUYỄN XUÂN DŨNG, NGUYỄN BÍCH HÀ

Tình hình phát triển của công nghiệp hóa dầu ngày nay là thước đo mức độ những tiến bộ khoa học kỹ thuật của nhiều ngành kinh tế quốc dân vì nó đóng một vai trò rất quan trọng trong việc nâng cao nhịp độ phát triển kinh tế.

Hiện tại, trên thế giới khoảng 6% dầu mỏ và khí dầu được dùng để chế biến các sản phẩm hóa chất (trừ nhiên liệu). Người ta dự đoán rằng đến năm 2.000, công nghiệp hóa chất sẽ chế biến khoảng 12% dầu mỏ và khí dầu khai thác được của thế giới (khoảng 1,5 tỉ tấn). Sự tăng vọt này của việc chế biến dầu mỏ thành các sản phẩm hóa chất đòi hỏi giải quyết rất nhiều vấn đề khoa học và kỹ thuật.

Cơ sở của công nghiệp hóa dầu hiện đại là sản xuất êtilen. Với quan điểm như vậy, người ta thường đánh giá tình hình công nghiệp hóa dầu của một nước dựa trên sự phát triển sản xuất êtilen của nước đó. Tại Hội nghị Dầu mỏ thế giới lần thứ 9 tổ chức tại Tôkiô (Nhật-bản) tháng 5 năm 1975 đã đề cập chủ yếu đến vấn đề nhiệt phân dầu mỏ nhằm mục đích sản xuất các ôlêfin thấp như êtilen, prôpilên. Như đã biết, người ta có thể thu được hiệu suất phản ứng cao nhất khi tiến hành nhiệt phân napa trong lò ống ở nhiệt độ từ 800 đến 870°C và thời gian tiếp xúc khoảng một giây. Khuynh hướng phát triển của quá trình nhiệt phân trong các năm gần đây là xây dựng các thiết bị cỡ lớn với công suất khoảng 500.000 đến 700.000 tấn/năm. Nâng cao tính chọn lọc của quá trình cũng như nghiên cứu những khả năng dùng các phân đoạn nặng từ gazôin đến dầu cất bằng

chân không có điểm sôi đến 500°C, mazut, nhựa đường và dầu thô làm nguyên liệu nhiệt phân. Chất mang nhiệt, ngoài hơi nước nấu quá, người ta còn dùng cả các kim loại như chì, catmi. Phương pháp nhiệt phân các sản phẩm cặn bã của dầu mỏ có nhiệt độ sôi cao như bitum với việc sử dụng hơi nước nấu quá đến 2.000°C đang được đẩy mạnh nghiên cứu. Gần đây, người ta còn sử dụng phương pháp hidrô - nhiệt phân để sản xuất êtilen. Quá trình này diễn ra trong môi trường hidrô cao áp, gần giống như hidrô crackinh nhưng không có sự tham gia của chất xúc tác, và thời gian tiếp xúc của nguyên liệu trong vùng nhiệt độ cao ngắn hơn nhiều.

Các qui luật động học của quá trình nhiệt phân hỗn hợp parafin và ôlêfin, parafin và naptên cũng như parafin và ankila của các hợp chất thơm đang được chú ý nghiên cứu. Đặc biệt, sự ứng dụng những phương pháp tối ưu, mô hình hóa và tính toán các quá trình nhiệt phân đã đem lại những hiệu quả kinh tế rất lớn.

Gắn liền với quá trình nhiệt phân là lĩnh vực nghiên cứu tách và đánh giá tất cả các sản phẩm thu được trong quá trình điều chế êtilen, đó là chế biến các sản phẩm nhiệt phân lỏng. Các công bố và các phát minh trên lĩnh vực này chủ yếu theo 3 phương hướng chính:

— Tinh chế bằng phương pháp hidrô hóa, một mặt để sản xuất xăng dầu và mặt khác, sản xuất benzen, tôluen, xilen. Ngoài nhiệt phân, refoocminh cũng là một trong những phương pháp chính để sản xuất hidrô cacbon

thơm. Sản phẩm hóa chất dầu mỏ dựa trên hiđrô cacbon thơm hiện nay tăng 30%. Trong tương lai, những quá trình hiđrô deankila hóa và phản ứng phân bố không đối xứng chiếm một vị trí quan trọng trong công nghiệp sản xuất hợp chất thơm.

— Tách các hiđrô cacbon thẳng và vòng rồi chế biến chúng.

— Tổng hợp nhựa hiđrô cacbon.

Hiện nay, những cơ sở khoa học kỹ thuật nghiên cứu các phản ứng hóa học dưới tác dụng của tia plasma ở nhiệt độ 2.000 đến 3.000°C với thời gian tiếp xúc rất ngắn đang được hoàn thiện. Các kết quả nhận được cho phép nâng cao hiệu suất và giảm kích thước thiết bị của hàng loạt quá trình công nghiệp như điều chế axêtilen, êtilen và những hiđrô cacbon khác từ xăng, dầu nặng và dầu mỏ, điều chế axêtilen và hiđrô kỹ thuật từ khí dầu; thu khí tổng hợp để điều chế vinylclorua.

Xúc tác đóng vai trò ngày càng quan trọng trong chế biến hóa học dầu mỏ. Những năm gần đây, việc áp dụng xúc tác phức kim loại và cơ kim như xúc tác Xiclé—Natta (Ziegler—Natta) cải biến, phức π —Allyl—kim loại, phức cacbonil kim loại v.v... đã đạt được những khả năng thực hiện trong những điều kiện nhẹ nhàng hàng loạt quá trình công nghiệp có tính chọn lọc, đạt hiệu suất cao, với giá thành hạ và tạo điều kiện thuận lợi cho việc phát hiện về nguyên tắc những phản ứng mới. Đó là quá trình ôligrô hóa, đồng ôligrô hóa có xúc tác các hợp chất không no kiểu ôlêfin, diôlêfin, este của axit acrylic... nhằm mục đích điều chế các mônôme mới, rất giá trị đối với ngành sản xuất các vật liệu cao phân tử.

Nhiều quá trình công nghiệp như trùng hợp êtilen ở áp suất thường, đồng phân hóa các ôlêfin, tổng hợp ôxô để điều chế andêhit và ancôla từ ôlêfin phản ứng hiđrô hóa v.v... được thực hiện nhờ xúc tác đồng thể.

Tổng hợp xúc tác dựa trên cơ sở phức kim loại chuyển tiếp gắn trên các chất mang khác nhau được áp dụng cho các phản ứng dime hóa, ôligrô hóa đã nói ở trên đang được nghiên cứu mạnh mẽ.

Xúc tác dị thể đã được nghiên cứu về lý thuyết và áp dụng thực tiễn từ lâu, chiều hướng phát triển mới trong lĩnh vực này là nghiên cứu tổng hợp các loại xúc tác có tính chọn lọc và độ hoạt động cao. Ví dụ, xúc tác điều chế benzen từ toluen bằng cách dehiđrô-metyl hóa, từ hexan bằng phản ứng dehiđrô hóa đóng vòng cũng như đi từ diêtilabenzen.

Các loại zeolit kiểu mới có chứa ôxit kim loại hoặc kim loại là những xúc tác làm tăng hiệu suất xăng và nâng cao chỉ số octan của xăng thu được trong quá trình crackinh các hiđrô cacbon. Xúc tác zeolit chứa paladi, zeolit trao đổi bằng các ion nguyên tố hiếm, các zeolit crôm, xeri được dùng cho các phản ứng đồng phân hóa hiđrocacbon không no, dehiđrô vòng hóa các hiđrocacbon no.

Một xu hướng chung của tiến bộ kỹ thuật các quá trình sản xuất hóa dầu là sự tiêu tốn năng lượng và nguyên liệu phải nhỏ nhất. Nói cách khác các chỉ tiêu kỹ thuật phải xích dần đến những chỉ số lý thuyết có thể có được về tính chọn lọc, độ chuyển hóa mà những chỉ số này được xác định bằng những qui luật nhiệt động học của các phản ứng và những tính chất lý hóa của chất tham gia phản ứng.

Vấn đề rất quan trọng trong chế biến dầu mỏ và hóa học dầu mỏ là loại bỏ các hợp chất chứa lưu huỳnh. Những phương pháp mới làm sạch dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ khỏi các hợp chất lưu huỳnh dựa trên cơ sở tương tác giữa các cấu tử có hại trong sản phẩm dầu mỏ với các phức chất kim loại chuyển tiếp có hóa trị thấp đã được các nhà hóa học Liên-xô đề ra. Cần lưu ý rằng ngày nay việc làm sạch dầu mỏ và các sản phẩm của chúng khỏi các hợp chất lưu huỳnh phải xuất phát trên quan điểm bảo vệ môi trường sống trên một qui mô rộng lớn.

Trong lĩnh vực hóa dầu phải kể đến những thành tựu thu được trong việc nghiên cứu phản ứng ôxi hóa và những ứng dụng của chúng: quá trình ôxi hóa propilen thành axit axêtic và propilen ôxit — những sản phẩm trung gian rất quan trọng của tổng hợp hữu cơ; các phương pháp điều chế axit axêtic, metylêtilxêton và các sản phẩm khác từ butan; điều chế axêtanđêhyt bằng các ôxi hóa trực tiếp êtilen với xúc tác đồng—paladi; tổng hợp anhidric malêic từ butan; phương pháp mới điều chế acrilônitril — sản phẩm đầu của len tổng hợp, bằng phản ứng amôni phân ôxi hóa propilen v.v...

Quá trình tổng hợp các loại ancôla từ C_3 đến C_{18} đi từ CO, H_2 và axêtilen đặc biệt dựa trên cơ sở izôpren và piperilen là những sản phẩm nhiệt phân lỏng (cho đến nay người ta đang tìm cách sử dụng piperilen là sản phẩm phụ chủ yếu trong quá trình nhiệt phân dầu mỏ). Sự phát triển những phương pháp chuyển hóa ancôla thành các dẫn xuất khác như muối amôni axit của alkylsunfat, đặc biệt là các chất tẩy rửa tổng hợp, sản xuất

từ nguyên liệu hóa dầu, thay thế xà phòng sản xuất bằng dầu mỡ động vật, thực vật là những vấn đề rất đáng chú ý.

Công nghiệp hóa dầu chế biến các hợp chất vô cơ như lưu huỳnh, muối than v.v... dùng trong công nghiệp cao su, các loại phân bón cho nông nghiệp dựa trên cơ sở amôniac. Một chiều hướng mới trong lĩnh vực này là sử dụng bitum để điều chế than hoạt tính có chất lượng cao và than cốc cho công nghiệp luyện kim.

Việc nghiên cứu thành phần hóa học, xác định bản chất và cấu tạo của hidrôcacbon, các hợp phần khác của dầu mỏ cũng như khí thiên nhiên, tìm ra những phương pháp mới để tách biệt và nghiên cứu những hidrôcacbon là một trong những phương hướng quan trọng của hóa học dầu mỏ. Trong những năm gần đây, trên lĩnh vực này, người ta đã đạt được những thành tựu quan trọng. Các phương pháp hóa học và vật lý hiện đại đã xác định trên 450 hidrôcacbon có trong dầu mỏ, đã phát triển các phương pháp tách izôparafin và hidrôcacbon napta bằng sắc ký, phát triển các phương pháp tách hidrôcacbon mạch vòng từ các phân đoạn dầu mỏ bằng cách tạo phức với thiourê, tách các hidrôcacbon có cấu trúc izôprenôit, nghiên cứu adamantan và đồng đẳng của nó đã mở ra một ngành mới — hóa học adamantan — có ý nghĩa rất lớn đối với công nghiệp dược phẩm và công nghiệp các vật liệu cao phân tử.

Trước tình hình dân số thế giới tăng ngày càng nhanh, việc phát hiện ra khả năng sử dụng vi sinh vật để sản xuất prôtêin tổng hợp và nhiều sản phẩm khác từ parafin và từ khí thiên nhiên có một ý nghĩa rất lớn. Trong khoảng hơn 10 năm nay, công nghiệp lên men sử dụng hidrôcacbon dầu mỏ đã trở thành một ngành công nghiệp được chú ý đặc biệt ở nhiều nước trên thế giới.

Năm 1968, Liên-xô là nước đầu tiên khánh thành nhà máy sản xuất nấm men đi từ parafin với công suất 12 000 tấn/năm. Và những nhà máy lớn hơn thế (600 000 tấn/năm) mới được xây dựng ở Liên-xô trong những năm gần đây. Các nhà máy sản xuất nấm men từ parafin cũng đã được xây dựng ở Cộng hòa dân chủ Đức, Rumani, Anh, Pháp,

Í, Nhật-bản, Braxin, Cộng hòa liên bang Đức v.v...

Người ta đã tính toán, chỉ cần sử dụng 1/10 sản lượng dầu hỏa của thế giới là đủ để sản xuất ra khối lượng prôtêin thỏa mãn nhu cầu của toàn nhân loại.

Parafin dầu hỏa và các sản phẩm oxy hóa của dầu hỏa (các rượu bậc thấp, axit axêtic v.v...) ngoài khả năng phối hợp với các phân bón hóa học để nuôi cấy vi sinh vật nhằm sản xuất các loại sản phẩm giàu prôtêin và vitamin, còn có thể sử dụng để chế tạo các loại sản phẩm khác có hoạt tính sinh học cao (axit amin, axit hữu cơ, axit nuclêic, vitamin v.v...).

Việc sử dụng vi sinh vật để phân giải nhanh chóng các hợp chất hidrôcacbon trong nước thải của nhà máy lọc dầu nhằm bảo vệ sự trong sạch của môi trường sống cũng có ý nghĩa rất quan trọng và do đó cũng được chú ý rất nhiều trong những năm gần đây.

Một điểm rất đặc biệt trong những năm gần đây là sự thiếu hụt dầu thô, kết quả của việc khủng hoảng năng lượng đã dẫn đến giá thành sản phẩm hóa dầu tăng lên, nhất là ở các nước tư bản châu Âu và châu Mỹ.

Sự thay đổi cơ cấu trong cân bằng năng lượng — nhiên liệu có thể là yếu tố quan trọng nhất khi dự báo sự phát triển công nghiệp hóa dầu trong tương lai. Do dự trữ của các mỏ dầu trên thế giới có hạn, vì vậy, đến cuối thế kỷ này người ta phải tính đến việc sử dụng các nguồn năng lượng mới: phản ứng hạt nhân, năng lượng mặt trời, nhiệt của lòng đất, thủy triều v.v..., khi đó dầu mỏ sẽ trở thành nguồn nguyên liệu quan trọng hơn nữa của công nghiệp hóa chất.

Quá trình hợp lý hóa sản xuất và sản xuất có hiệu quả các sản phẩm trung gian của hóa học hữu cơ và các sản phẩm cao phân tử từ nguyên liệu cơ bản của hóa dầu như ôxit cacbon và hidrô tạo ra nhiệm vụ rất quan trọng mang tính kinh tế của công nghiệp hóa chất hiện đại. Chắc chắn rằng trong thời gian tới, việc chế biến dầu mỏ và hóa dầu sẽ đạt được những tiến bộ lớn trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu và sản xuất.