LÊ VĂN HIẾU

CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU MỎ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

LÊ VĂN HIẾU

CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU MỎ

(Giáo trình dùng cho sinh viên trường Đại học Bách khoa và các trường khác)

In lần thứ 3 có chỉnh sửa

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÀ NỘI - 2006

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGs. Ts. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập: NGUYỄN NGỌC – PHẠM VĂN
Sửa bản in: BÙI THỊ HƯƠNG
Vẽ bìa: TRẦN THẮNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70- Trần Hưng Đạo – Hà Nội

In 800 cuốn khổ 16 x 24 cm, tại Công ty in Hàng không.
Giấy phép xuất bản số: 72 – 2005/CXB/12-39/KHKT,.cấp ngày 7/11/2005
In xong và nộp lưu chiểu tháng 11 / 2005.

MỞ ĐẦU

Công nghệ chế biến dầu mỏ được xem như bắt đầu ra đời vào năm 1859 khi mà Edwin Drake (Mỹ) khai thác được dầu thô. Lúc bấy giờ lượng dầu thô khai thác được còn rất ít, chỉ một vài nghìn lít ngày và chỉ phục vụ cho mục đích thắp sáng. Nhưng chỉ một năm sau đó, không chỉ riêng ở Mỹ mà ở cả các nước khác người ta cũng đã tìm thấy dầu. Từ đó sản lượng dầu khai thác ngày càng được tăng lên rất nhanh. Chúng ta có thể thấy rõ điều này từ các số liệu cho dưới đây.

Lượng dầu thô (không kể khí đốt) đã khai thác được trên thế giới

Năm	*Sản lượng (triệu tấn)*
1860	*0,1*
1880	*4,2*
1900	*19,9*
1920	*96,9*
1930	*296,5*
1945	*354,6*
1950	*524,8*
1955	*770,1*
1960	*1051,5*
1965	*1503,2*
1970	*2336,2*
1975	*2709,1*
1980	*3067,1*
1985	*3624,0*
1990	*3700*
1994	*3003,4*
1995	*2982,5*
1997 riêng ở Việt Nam	*10,1*

Từ các số liệu trên cho thấy, thế giới đã khai thác và chế biến một số lượng dầu khổng lồ và với tốc độ tăng trưởng hàng thập niên rất nhanh (tăng

gấp đôi trong khoảng 10 năm cho đến năm 1980).

Ngành công nghiệp dầu do tăng trưởng nhanh đã trở thành ngành công nghiệp mũi nhọn của thế kỷ 20. Đặc biệt từ sau Đại chiến Thế giới II, công nghiệp dầu khí phát triển nhằm đáp ứng hai mục tiêu chính là:

- Cung cấp các "sản phẩm năng lượng" cho nhu cầu về nhiên liệu động cơ, nhiên liệu công nghiệp và các sản phẩm về dầu mỡ bôi trơn.

- Cung cấp các hóa chất cơ bản cho ngành tổng hợp hóa dầu và hóa học, tạo ra sự thay đổi lớn về cơ cấu phát triển các chủng loại sản phẩm của ngành hóa chất, vật liệu. Hóa dầu đã thay thế dần hóa than đá và vượt lên công nghiệp chế biến than.

Công nghiệp chế biến dầu phát triển mạnh là nhờ các đặc tính quý riêng của nguyên liệu dầu mỏ mà nguyên liệu từ than hoặc các khoáng chất khác không thể có, đó là giá thành thấp, thuận tiện cho qúa trình tự động hóa, dễ khống chế các điều kiện công nghệ và có công suất chế biến lớn, sản phẩm thu được có chất lượng cao, ít tạp chất và dễ tinh chế, dễ tạo ra nhiều chủng loại sản phẩm đáp ứng mọi nhu cầu của các ngành kinh tế quốc dân.

Những sản phẩm năng lượng từ dầu khí dễ sử dụng, dễ điều khiển tự động, lại sạch sẽ, hầu như không có tro xỉ. Do vậy, ngày nay sản phẩm năng lượng dầu mỏ đã chiếm tới 70% tổng số năng lượng tiêu thụ trên thế giới. Trong tương lai gần, tỷ trọng năng lượng do dầu khí cung cấp có giảm đi một chút (còn khoảng 60 đến 65%), một phần do người ta đã tìm kiếm và áp dụng các nguồn năng lượng mới như năng lượng hạt nhân, một phần do xu thế tăng mục tiêu chế biến dầu cho sản xuất các hóa chất cơ bản, nhưng dầu khí hiện vẫn là nguồn nguyên liệu chủ yếu cung cấp năng lượng cho thế giới.

Trong số các sản phẩm năng lượng dầu mỏ, trước hết phải kể tới nhiên liệu xăng. Xăng cho động cơ ngày nay đã được nâng cấp rất nhiều về chất lượng, hoàn toàn đáp ứng được các yêu cầu của động cơ có tỷ số nén cao, hoạt động ổn định trong mọi điều kiện, không có hoặc rất ít độc tố có hại cho người sử dụng và môi trường. Tiếp theo là các nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel. Các dạng nhiên liệu này đã góp phần phát triển các động cơ có kích thước gọn nhưng lại có công suất lớn, có tải trọng cao, hiệu suất nhiệt hiệu dụng cao hơn nhiều so với động cơ xăng trước đây có cùng kích thước.

Nhiên liệu công nghiệp từ dầu khí cũng có nhiều đặc tính quý mà các dạng nhiên liệu khác như than đá không thể có được, đó là giá thành rẻ, dễ

vận chuyển và bảo quản, dễ hiện đại hóa và tự động hóa trong sử dụng, ít tạp chất và có nhiệt năng cao.

Bên cạnh các sản phẩm năng lượng, các sản phẩm phi năng lượng như các loại dầu mỡ bôi trơn và các loại dầu công nghiệp cũng chiếm phần quan trọng không kém. Tất cả các máy móc hay nói đúng hơn là mọi chi tiết chuyển động từ rất nhỏ (các chi tiết trong đồng hồ) đến các chi tiết khổng lồ trong máy nâng cần cẩu đều cần có dầu bôi trơn. Người ta ví dầu mỡ bôi trơn như là nguồn máu nóng trong động cơ, thiếu nó các động cơ không thể làm việc bình thường được. Đa số các sản phẩm dầu mỡ bôi trơn đều được chế tạo từ dầu mỏ.

Các sản phẩm hóa chất cơ bản từ công nghiệp dầu có độ tinh khiết cao, giá thành hạ, nên có chỉ số kinh tế cao. Chúng đã góp phần làm tăng nhanh các mặt hàng nhu yếu phẩm cho các nền kinh tế quốc dân, từ các vật dụng hàng ngày như vải sợi, chất dẻo, nhựa, đến các loại thuốc nhuộm, phân bón, thuốc nổ, thuốc trừ sâu... đều được chế ra từ dầu khí và ngày nay đã chiếm tới 90% tổng số các hợp chất hữu cơ trong công nghiệp hóa chất.

Ở Việt Nam, dầu khí đã được phát hiện và ngày 26/6/1986, tấn dầu đầu tiên đã khai thác được từ mỏ dầu Bạch Hổ. Tiếp theo nhiều mỏ dầu khí ở thềm lục địa phía Nam đã đi vào khai thác như mỏ Đại Hùng, mỏ Rồng, mỏ Rạng Đông, các mỏ khí như Lan Tây, Lan Đỏ... Năm 1994, chúng ta đã khai thác được 6,7 triệu tấn dầu, năm 1995 đã khai thác được 7,5 triệu tấn, năm 1997 chúng ta đã khai thác tới 10,1 triệu tấn dầu không kể khí và dự kiến năm 2000, sản lượng dầu khí của chúng ta có thể đạt 25 đến 30 triệu tấn dầu quy đổi (kể cả khí).

Nhà nước ta đã bắt đầu tiến hành xây dựng nhà máy chế biến dầu đầu tiên với công suất 6 triệu tấn năm. Đồng thời hàng loạt các dự án về sử dụng và chế biến khí đồng hành cũng như chuẩn bị xây dựng nhà máy chế biến dầu thứ 2 đang được phê duyệt. Như vậy ngành công nghiệp chế biến dầu khí nước ta đang bước vào thời kỳ mới, thời kỳ mà cả nước ta đang thực hiện mục tiêu công nghiệp hóa, hiện đại hóa. Chắc chắn sự đóng góp của ngành dầu khí trong công cuộc công nghiệp hóa đất nước sẽ rất có ý nghĩa, không những chỉ bằng các chỉ tiêu kinh tế cụ thể mà ngành công nghiệp mũi nhọn này còn là nguồn động viên tinh thần của toàn Đảng, toàn dân ta và nhất là các thành viên đang hoạt động trong ngành dầu khí, hăng hái lao động sáng tạo, góp phần xây dựng đất nước để sau vài thập niên tới sánh ngang

các nước tiên tiến trong khu vực và trên thế giới.

Công nghệ dầu khí trên thế giới ngày càng phát triển và luôn luôn được cải tiến. Để đáp ứng nhu cầu đào tạo và cập nhật công nghệ chế biến dầu khí cho sinh viên, chúng tôi biên soạn tập giáo trình này. Tuy đã có nhiều cố gắng, song không tránh khỏi những thiếu sót. Vì vậy tác giả rất cám ơn sự đóng góp chân thành của quí bạn đọc để khi tái bản giáo trình sẽ được hoàn chỉnh hơn.

Tác giả

Phần thứ nhất

DẦU KHÍ - NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHỨA HYDROCABON QUAN TRỌNG CHO CÔNG NGHIỆP

Chương 1

TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA DẦU KHÍ

Trong thiên nhiên, dầu mỏ nằm ở dạng chất lỏng nhờn, dễ bắt cháy. Khi khai thác, ở nhiệt độ thường nó có thể ở dạng lỏng hoặc đông đặc, có màu từ vàng đến đen; còn khí hydrocacbon thường ở dạng hòa tan trong dầu (khí đồng hành), hay ở dạng bị nén ép trong các mỏ khí (khí thiên nhiên).

Dầu khí không phải là một đơn chất mà là một hỗn hợp rất phức tạp của nhiều chất (có tới hàng trăm chất). Sự khác nhau về số lượng cũng như hàm lượng của các hợp chất có trong dầu khí dẫn đến sự khác nhau về thành phần của dầu ở các mỏ khác nhau và so với các khoáng cháy khác.

1.1. THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA DẦU KHÍ

1.1.1. Thành phần nguyên tố của dầu khí

Tuy trong dầu có chứa tới hàng trăm hợp chất khác nhau, nhưng các nguyên tố cơ bản chứa trong dầu khí phần lớn là cacbon C và hydro H (C chiếm 82-87%, H chiếm 11-14%). Ngoài các nguyên tố chính trên, trong dầu khí còn có mặt các nguyên tố khác như lưu huỳnh S chiếm 0,1 đến 7%, nitơ N chiếm 0,001đến 1,8%, oxy O chiếm 0,05 đến 1,0%, và một lượng rất nhỏ (tính bằng phần triệu) các nguyên tố khác như halogen (clo, iod), các kim loại như niken, vanadi, volfram... So sánh với các khoáng cháy khác như than đá thì hàm lượng của C và H trong dầu khí cao hơn nhiều (bảng 1-1).

Bảng 1-1. **Thành phần nguyên tố của một số khoáng cháy**

Nguyên tố / Khoáng cháy	C, %	H, %
Dầu khí	82 – 87	11 – 14
Đá dầu	70 – 76	9
Than bùn	55 – 60	6
Than nâu	74 – 75	5
Than đá	80 – 81	5,5

1.1.2. Thành phần hóa học của dầu khí

Các hợp chất có trong dầu khí chủ yếu là các hợp chất hữu cơ, đó là những hydrocacbon của thiên nhiên. Bên cạnh các hợp chất chính này còn có các hợp chất không thuộc hydrocacbon, đó là các chất ngoài C, H trong phân tử còn có mặt các nguyên tố khác như S, O, N hay cả kim loại.

1.1.2.1 Hydrocacbon - thành phần chủ yếu của dầu khí

Thành phần cơ bản của dầu khí là các hợp chất hydrocacbon. Trong dầu thô, các hợp chất này có thể chiếm tới 90% trọng lượng của dầu, còn trong khí thiên nhiên có thể tới 98% ÷ 99%. Hầu như tất cả các loại hợp chất hydrocacbon đều có mặt trong dầu, chỉ trừ hydrocacbon olefinic là không có trong hầu hết các loại dầu thô hoặc nếu có thì hàm lượng cũng rất nhỏ. Số nguyên tử cacbon có trong mạch có từ 1 cho tới 60 hoặc có thể cao hơn. Sau đây là những trình bày sơ lược về các loại hydrocacbon phổ biến nhất trong thành phần dầu khí.

a. Hydrocacbon parafin RH_p

Các hydrocacbon parafin có công thức tổng quát là C_nH_{2n+2}, trong đó *n* là số nguyên tử cacbon có trong mạch. Các hydrocacbon này là loại hydrocacbon no và có tên gọi tận cùng bằng -an. Ví dụ như metan CH_4, etan C_2H_6, propan C_3H_8, butan C_4H_{10}, hexan C_6H_{14}, heptan C_7H_{16}... Về cấu trúc, hydrocacbon parafin có hai loại, loại cấu trúc mạch thẳng còn gọi là *n*-parafin và loại có cấu trúc mạch nhánh còn gọi là *iso*-parafin. Ở điều kiện bình thường (nhiệt độ 25°C, áp suất khí quyển), các parafin mạch thẳng chứa từ 1 tới 4 nguyên tử cacbon trong phân tử đều nằm ở thể khí.

Các *n*-parafin mà phân tử chứa từ 5 tới 17 nguyên tử cacbon nằm ở thể lỏng, còn các parafin chứa từ 18 nguyên tử cacbon trở lên nằm ở dạng tinh thể rắn. Như vậy trong dầu mỏ, các hydrocacbon parafin có tồn tại ở cả ba dạng: khí, lỏng và rắn.

Những hydrocacbon parafin ở thể khí, khi nằm trong mỏ dầu, do áp suất cao, chúng hòa tan trong dầu. Sau khi lấy ra khỏi mỏ dầu, do giảm áp suất, chúng thoát ra khỏi dầu tạo nên khí đồng hành (với nghĩa là khí đi cùng theo dầu), có thành phần gồm metan, etan, propan, butan và một lượng nhỏ pentan, trong đó hydrocacbon C_3 và C_4 chiếm phần chủ yếu. Đối với khí thiên nhiên thì thành phần cũng bao gồm các cấu tử trên nhưng phần C_1 lại chiếm chủ yếu, còn C_2 đến C_4 có rất ít.

Các hydrocacbon parafin $C_5 \div C_{10}$ nằm trong phần nhẹ (trong xăng) của dầu, với cấu trúc nhánh là những cấu tử tốt của nhiên liệu xăng, vì làm cho xăng có khả năng chống kích nổ cao. Trong khi đó, các *n*-parafin lại có tác dụng xấu cho khả năng chống kích nổ (*n*-C_7 đã có trị số octan bằng 0). Những hydrocacbon parafin có số nguyên tử các bon từ C_{10} đến C_{16} nằm trong phần nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel, khi có cấu trúc thẳng lại là các cấu tử có ích cho nhiên liệu vì chúng có khả năng tự bốc cháy tốt khi trộn với không khí bị nén trong động cơ. Trong chế biến hóa dầu, những hydrocacbon parafin chứa trong phần nhẹ của dầu hay trong khí đồng hành lại là nguyên liệu rất tốt cho quá trình sản xuất olefin thấp như etylen, propylen, butylen và butadien, đó là những nguyên liệu "cơ sở" cho tổng hợp hóa học để sản xuất chất dẻo, sợi hóa học, cao su nhân tạo.... Những *n*-parafin có số nguyên tử cacbon cao từ C_{17} trở lên ở nhiệt độ thường thường ở dạng tinh thể rắn trong dầu. Nếu hàm lượng của các hydrocacbon loại này đủ lớn, chúng có thể làm cho toàn bộ dầu thô bị đông đặc, mất hẳn tính linh động, gây khó khăn việc khai thác, vận chuyển và bảo quản. Khi đó người ta phải áp dụng các biện pháp kỹ thuật chuyên biệt và công nghệ phức tạp để xử lý nhằm mục đích loại các parafin rắn đến mức độ cần thiết, sao cho sản phẩm có đủ độ linh động trong điều kiện sử dụng. Các parafin rắn tách ra này, rất may chúng lại là nguyên liệu quý cho các quá trình chế biến, sản xuất các sản phẩm tiêu dùng như nến, giấy sáp, diêm hay các vật liệu chống thấm. Nếu đem oxy hóa chúng, người ta nhận được các axit béo và alcol cao, đó là các nguyên liệu quý để tổng hợp các chất hoạt động bề mặt là loại chất có nhiều ứng dụng trong thực tế công nghiệp.

b. Hydrocacbon naphtenic RH_n (còn gọi là cycloparafin)

Loại hợp chất này có công thức tổng quát là C_nH_{2n}. Những hydrocacbon loại này thường gặp là loại một vòng, trong đó chiếm phần chủ yếu là loại vòng 5 và 6 cạnh. Loại vòng naphten 7 cạnh và lớn hơn rất ít gặp trong dầu. Những naphten có từ hai hay ba vòng ngưng tụ cũng ít gặp, nhưng loại naphten ngưng tụ với hydrocacbon thơm hay có mạch nhánh parafin dài lại hay gặp trong dầu mỏ. Loại này, do bị ảnh hưởng của các vòng hay nhánh bên dài nên tính chất thuần chủng của naphten không còn nguyên nữa mà đã mang tính chất lai hợp giữa chúng nên gọi là hydrocacbon lai hợp. Hydrocacbon lai hợp có số lượng lớn ở phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ.

Hydrocacbon naphtenic một vòng là thành phần quan trọng trong nhiên liệu động cơ, nó có tính chống kích nổ cao cho xăng, hydrocacbon naften một hay hai vòng có mạch nhánh parafin dài là những cấu tử rất tốt cho nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel, và nếu mạch nhánh parafin dài lại phân nhánh thì đó lại là các cấu tử tốt cho dầu bôi trơn vì chúng có tính chất nhớt nhiệt tốt, chỉ số nhớt cao.

c. Hydrocacbon thơm RH_A (hydrocacbon aromatic)

Hydrocacbon thơm có công thức tổng quát là C_nH_{2n-6}, có cấu trúc vòng 6 cạnh, đặc trưng là benzen và các dẫn xuất có mạch alkyl đính bên. Những hydrocacbon thơm nhiều vòng ngưng tụ cũng gặp trong dầu mỏ nhưng với hàm lượng thấp hơn.

Hydrocacbon thơm là các cấu tử có trị số octan cao nhất nên chúng là những cấu tử quý cho xăng. Nhưng nếu chúng có mặt trong nhiên liệu phản lực hay nhiên liệu diezel lại làm giảm chất lượng của các loại nhiên liệu này. Những hydrocacbon thơm 1 hay 2 vòng có mạch nhánh alkyl dài và có cấu trúc nhánh cũng là những cấu tử quý để sản xuất dầu nhờn có chỉ số nhớt cao. Những hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ cao hoặc không có nhánh parafin dài lại là những cấu tử có hại trong sản xuất dầu nhờn có chỉ số nhớt cao, cũng như trong các quá trình chế biến có xúc tác, do chúng nhanh chóng gây độc chất xúc tác.

1.1.2.2. Những thành phần khác (thành phần phi hydrocacbon) trong dầu mỏ

Những hợp chất phi hydrocacbon thường hay gặp trong dầu khí là CO_2, H_2S, N_2, He, Ar... (trong khí thiên nhiên) và các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy, các chất nhựa, asphanten và kim loại trong dầu mỏ.

b. Hydrocacbon naphtenic RH_n (còn gọi là cycloparafin)

Loại hợp chất này có công thức tổng quát là C_nH_{2n}. Những hydrocacbon loại này thường gặp là loại một vòng, trong đó chiếm phần chủ yếu là loại vòng 5 và 6 cạnh. Loại vòng naphten 7 cạnh và lớn hơn rất ít gặp trong dầu. Những naphten có từ hai hay ba vòng ngưng tụ cũng ít gặp, nhưng loại naphten ngưng tụ với hydrocacbon thơm hay có mạch nhánh parafin dài lại hay gặp trong dầu mỏ. Loại này, do bị ảnh hưởng của các vòng hay nhánh bên dài nên tính chất thuần chủng của naphten không còn nguyên nữa mà đã mang tính chất lai hợp giữa chúng nên gọi là hydrocacbon lai hợp. Hydrocacbon lai hợp có số lượng lớn ở phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ.

Hydrocacbon naphtenic một vòng là thành phần quan trọng trong nhiên liệu động cơ, nó có tính chống kích nổ cao cho xăng, hydrocacbon naften một hay hai vòng có mạch nhánh parafin dài là những cấu tử rất tốt cho nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel, và nếu mạch nhánh parafin dài lại phân nhánh thì đó lại là các cấu tử tốt cho dầu bôi trơn vì chúng có tính chất nhớt nhiệt tốt, chỉ số nhớt cao.

c. Hydrocacbon thơm RH_A (hydrocacbon aromatic)

Hydrocacbon thơm có công thức tổng quát là C_nH_{2n-6}, có cấu trúc vòng 6 cạnh, đặc trưng là benzen và các dẫn xuất có mạch alkyl đính bên. Những hydrocacbon thơm nhiều vòng ngưng tụ cũng gặp trong dầu mỏ nhưng với hàm lượng thấp hơn.

Hydrocacbon thơm là các cấu tử có trị số octan cao nhất nên chúng là những cấu tử quý cho xăng. Nhưng nếu chúng có mặt trong nhiên liệu phản lực hay nhiên liệu diezel lại làm giảm chất lượng của các loại nhiên liệu này. Những hydrocacbon thơm 1 hay 2 vòng có mạch nhánh alkyl dài và có cấu trúc nhánh cũng là những cấu tử quý để sản xuất dầu nhờn có chỉ số nhớt cao. Những hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ cao hoặc không có nhánh parafin dài lại là những cấu tử có hại trong sản xuất dầu nhờn có chỉ số nhớt cao, cũng như trong các quá trình chế biến có xúc tác, do chúng nhanh chóng gây độc chất xúc tác.

1.1.2.2. Những thành phần khác (thành phần phi hydrocacbon) trong dầu mỏ

Những hợp chất phi hydrocacbon thường hay gặp trong dầu khí là CO_2, H_2S, N_2, He, Ar... (trong khí thiên nhiên) và các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy, các chất nhựa, asphanten và kim loại trong dầu mỏ.

a. Các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh

Các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh là loại hợp chất khá phổ biến trong dầu. Người ta phát hiện trong dầu có khoảng 450 các hợp chất khác nhau, thì các hợp chất chứa lưu huỳnh đã chiếm tới 380 hợp chất. Phổ biến là các hợp chất như H_2S, mercaptan (RSH), disunfua, sunfua vòng... Nói chung các hợp chất chứa lưu huỳnh trong dầu là các chất có hại, vì trong khi chế biến chúng thường tạo ra các hợp chất ăn mòn thiết bị, gây ô nhiễm mạnh môi trường do khi cháy tạo ra SO_x, gây ngộ độc xúc tác và làm giảm chất lượng của sản phẩm chế biến. Vì thế, nếu hàm lượng S cao hơn giới hạn cho phép, người ta phải áp dụng các biện pháp xử lý tốn kém. Do vậy mà hàm lượng của hợp chất lưu huỳnh được coi là một chỉ tiêu đánh giá chất lượng dầu thô và sản phẩm dầu.

b. Các hợp chất nitơ

Các hợp chất nitơ có trong dầu khí thường là những hợp chất loại pyridin (dạng bazơ nitơ) và các hợp chất nitơ trung tính loại đồng đẳng của pyrol, indol hay cacbazol... Các hợp chất nitơ có thể chiếm tới 3% trong dầu. Tuy với số lượng nhỏ hơn các hợp chất lưu huỳnh, nhưng các hợp chất nitơ cũng là những chất có hại, rất độc cho xúc tác trong quá trình chế biến, đồng thời chúng phản ứng tạo nhựa, làm tối màu sản phẩm trong thời gian bảo quản. Khi có mặt trong nhiên liệu, các hợp chất nitơ cháy tạo ra khí NO_x là những khí rất độc, gây ăn mòn mạnh. Do vậy cũng như các hợp chất lưu huỳnh, khi hàm lượng các hợp chất nitơ vượt quá giới hạn cho phép, người ta cũng phải tiến hành loại bỏ chúng trước khi đưa dầu thô hay phân đoạn dầu vào quá trình chế biến.

c. Các hợp chất chứa oxy

Các hợp chất chứa oxy có trong dầu ở dạng các axít hữu cơ, phổ biến là axit naphtenic, phenol, keton và ete. Các hợp chất này thường tập trung ở phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao của dầu thô. Các axit naphtenic chủ yếu là loại vòng 5 hay 6 cạnh. Người ta cũng có tìm thấy các axit hữu cơ mạch thẳng với số nguyên tử cacbon từ 20, 21 trở lên. Hàm lượng các axit naphtenic chiếm khoảng 0,01 đến 0,04%, đôi khi lên đến 1,7%, còn hàm lượng của phenol rất ít, chỉ khoảng 0,001 đến 0,05%.

d. Các hợp chất cao phân tử

Đó là nhóm các chất nhựa, asphan, cacben và cacboit. Các hợp chất này

thường gặp ở phần có nhiệt độ sôi cao của dầu. Về cấu trúc, nhựa và asphan đều là hệ vòng thơm ngưng tụ cao, nhưng trọng lượng phân tử của nhựa nhỏ hơn asphan và độ ngưng tụ cũng thấp hơn. Người ta thường phân chia nhóm các hợp chất cao phân tử thành các nhóm nhỏ như sau:

. Nhựa trung tính là loại có khả năng tan trong xăng nhẹ, pentan hay trong etepetrol;

. Asphan không có khả năng tan trong etepetrol, nhưng có thể tan trong benzen nóng;

. Cacben chỉ tan trong pyridin hay sunfua cacbon;

. Cacboit là hợp chất không tan trong bất kỳ dung môi nào.

Trong dầu mỏ, hàm lượng nhựa và asphan dao động trong giới hạn khá rộng; nhựa có thể từ 4 đến 18%, còn asphan có thể từ 0 đến 6%.

Những hợp chất nhựa, asphan nếu có trong sản phẩm dầu sẽ làm giảm chất lượng của sản phẩm, làm cho sản phẩm có màu tối sẫm, dễ tạo cốc, tạo cặn muội khi cháy. Trong quá trình chế biến có xúc tác, nhựa và asphan sẽ gây ngộ độc xúc tác, làm giảm hoạt tính của xúc tác. Chúng chỉ có ích khi có mặt trong phần cặn dùng làm nguyên liệu để sản xuất bitum (nhựa đường) hoặc để sản xuất cốc dầu mỏ, vì khi đó chúng cho sản phẩm có chất lượng tốt.

Các kim loại có trong dầu dưới dạng các phức chất cơ kim và chỉ có số lượng nhỏ, phổ biến là hợp chất của niken, vanadi, ngoài ra còn có các kim loại khác như sắt, chì, đồng... với số lượng ít hơn. Các kim loại chứa trong dầu là thành phần có hại, chúng gây ngộ độc xúc tác trong chế biến, gây ăn mòn kim loại, làm giảm độ chịu nhiệt của thiết bị khi chúng có mặt trong nhiên liệu đốt lò.

1.2 CÁC ĐẶC TÍNH VẬT LÝ QUAN TRỌNG CỦA DẦU THÔ

1.2.1. Tỷ trọng

Khối lượng riêng của dầu là trọng lượng của 1 lít dầu tính bằng kilôgam. Tỷ trọng của dầu là khối lượng của dầu so với khối lượng của nước ở cùng một thể tích và ở nhiệt độ xác định. Do vậy tỷ trọng sẽ có giá trị đúng bằng khối lượng riêng khi coi trọng lượng của nước ở 4°C bằng 1. Trong thực tế, tồn tại các hệ thống đo tỷ trọng sau: d_4^{20}; d_4^{15}; $d_{15,6}^{15,6}$ (hay theođơn vị Anh, Mỹ là $S_p$gr 60/60°F); độ API (API = (141,5/s.g60°F/60°F)- 131,5), trong đó chỉ

số bên trên d là nhiệt độ của dầu trong lúc thử nghiệm, còn chỉ số bên dưới là nhiệt độ của nước khi thử nghiệm. Tỷ trọng của dầu dao động trong khoảng rộng, tùy thuộc vào loại dầu và có trị số từ 0,8 đến 0,99. Tỷ trọng của dầu tuy là con số đơn giản, dễ xác định, nhưng là thông số vật lý rất quan trọng trong đánh giá chất lượng dầu thô và trong thị trường buôn bán dầu thô.

1.2.2. Độ nhớt của dầu và sản phẩm dầu

Độ nhớt đặc trưng cho tính lưu biến của dầu cũng như ma sát nội tại của dầu. Do vậy, độ nhớt cho phép đánh giá khả năng bơm vận chuyển và chế biến dầu. Quan trọng hơn, độ nhớt của sản phẩm đánh giá khả năng bôi trơn, tạo mù sương nhiên liệu khi phun vào động cơ, lò đốt. Độ nhớt thường được đo bằng dụng cụ chuẩn riêng và có hai loại phổ biến là độ nhớt biểu kiến (°E) và độ nhớt động học (cSt).

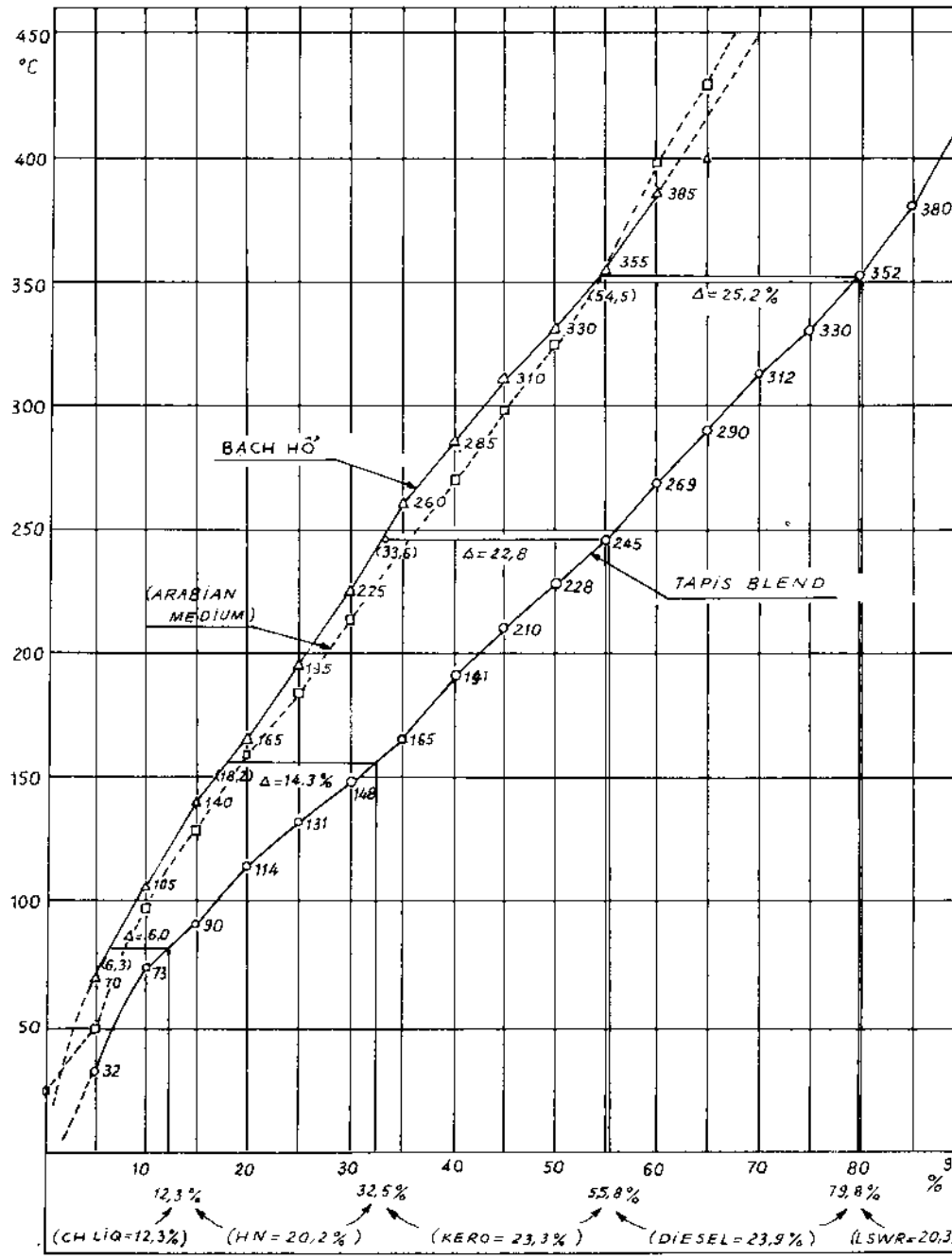
1.2.3. Thành phần phân đoạn

Như trên đã đề cập, dầu mỏ không phải là một đơn chất mà là một hỗn hợp phức tạp của nhiều chất nên không có nhiệt độ sôi cố định. Tại nhiệt độ nào đó cũng có hợp chất có nhiệt độ sôi tương ứng thoát ra khi tiến hành chưng cất. Do vậy ứng với mỗi loại dầu thô, thành phần thoát ra ở các nhiệt độ tương ứng khi chưng cất sẽ khác nhau. Đường cong biểu diễn tương quan giữa thành phần cất và nhiệt độ sôi gọi là đường cong chưng cất. Như vậy, mỗi một loại dầu thô sẽ có đường cong chưng cất riêng. Khi nghiên cứu dầu, người ta thường xác định hai loại đường cong chưng cất sau:

1. Đường cong chưng cất đơn giản, hay còn gọi là đường cong chưng cất Engler, đường cong chưng cất ASTM. Đó là đường cong biểu diễn quan hệ giữa nhiệt độ sôi và % thể tích khi chưng cất dầu trong dụng cụ chuẩn hóa mang tên Engler, khi chưng cất không có tinh luyện, không có hồi lưu. Đường cong này dùng để đánh giá khả năng sử dụng của sản phẩm dầu hay phân đoạn dầu.

2. Đường cong chưng cất điểm sôi thực ĐST, là đường cong chưng cất nhận được khi tiến hành chưng cất dầu thô trong thiết bị chưng có tinh luyện và hồi lưu, có khả năng phân chia tương ứng với số đĩa lý thuyết lớn hơn 10 và tỷ số hồi lưu $R_l = 5$. Nhờ có hồi lưu và tinh luyện mà đường cong này phản ánh chính xác hơn sự phân bố từng hợp chất với nhiệt độ sôi của chúng.

Hình 1-1 cho thấy đường cong chưng cất điểm sôi thực của một số loại dầu thô điển hình. Từ đường cong chưng cất cho thấy, rõ ràng là các loại dầu



Hình 1-1. Đường cong chưng cất điểm sôi thực của một vài loại dầu thô

khác nhau ở cùng khoảng nhiệt độ sôi như nhau, hiệu suất các sản phẩm chưng cất nhận được khác nhau rõ rệt. Những chất trong cùng một khoảng nhiệt độ sôi nào đó sẽ họp thành *một phân đoạn* và có hàm lượng nhất định. Sự phân bố về hàm lượng các phân đoạn trong dầu thô gọi là *thành phần phân đoạn* của dầu thô. Nói cách khác, thành phần phân đoạn là hiệu suất (% thể tích) phần cất của dầu tại các khoảng nhiệt độ sôi khác nhau.

Nhìn chung, dầu thô có thể chia thành nhiều phân đoạn khác nhau. Trong thực tế, người ta thường áp dụng hai kiểu mô hình cất phân đoạn như sau:

* *Theo cách thứ nhất,* dầu thô được chia thành ba phân đoạn: phân đoạn nhẹ; phân đoạn trung bình và phân đoạn nặng.

Phân đoạn nhẹ là phân đoạn bao gồm các cấu tử có khoảng nhiệt độ sôi từ nhiệt độ thường 28°C đến 30°C tới 180-200°C, còn gọi là phân đoạn xăng thô hay naphta. Phân đoạn này chứa hydrocacbon từ C_5 tới C_{10}, ở phân đoạn này chưa có hydrocacbon lai hợp mà chỉ có các hydrocacbon thuần chủng mang đặc tính parafin, naphten hay aromat. Trong chế biến, phân đoạn này được dùng làm nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu xăng cho động cơ hay dùng để sản xuất nguyên liệu cơ sở cho tổng hợp hóa dầu và hóa học, hoặc dùng làm dung môi.

Phân đoạn trung bình là phân đoạn có nhiệt độ sôi từ 200 đến 350°C. Trong phân đoạn này có mặt hydrocacbon từ C_{10} tới C_{20}. Về cấu trúc của hydrocacbon, ở phân đoạn này đã xuất hiện các hợp chất lai hợp, tuy với số lượng chưa nhiều. Phân đoạn này được dùng làm nguyên liệu để chế tạo nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel hay làm nguyên liệu cho quá trình cracking.

Phân đoạn nặng là phân đoạn có nhiệt độ sôi trên 350°C. Phân đoạn này chứa hydrocacbon từ C_{20} đến C_{60} với cấu trúc bị lai hợp phức tạp. Phân đoạn này được dùng để chế tạo nhiên liệu nặng (các loại FO), chế tạo dầu nhờn cho máy móc động cơ, chế tạo nhựa đường hoặc làm nguyên liệu cho quá trình cracking, hydrocracking.

* *Theo cách thứ hai,* người ta dựa vào tên các sản phẩm chế biến, khi đó dầu thô được chia thành các phân đoạn như sau:

- Phân đoạn khí bao gồm các hydrocacbon từ C_1 tới C_4;

- Phân đoạn xăng gồm các hợp chất có khoảng nhiệt độ sôi từ 28÷30°C tới 180°C;

- Phân đoạn kerosen gồm các hợp chất có khoảng nhiệt độ sôi từ

180-250°C (300°C).

- Phân đoạn gasoil gồm các hợp chất có khoảng nhiệt độ sôi từ 250 đến 350°C.

- Cặn chưng cất ở áp suất thường hay còn gọi là mazut có nhiệt độ sôi trên 350°C.

- Phân đoạn dầu nhờn gồm các chất có nhiệt độ sôi trong khoảng từ 350 đến 500°C.

- Phân đoạn gudron, bitum có nhiệt độ sôi trên 500°C.

Các phân đoạn xang, kerosen, gasoil là các sản phẩm có màu sáng nên còn gọi là sản phẩm trắng và chưng cất ở áp suất khí quyển. Còn phân đoạn dầu nhờn phải tiến hành chưng cất ở chân không. Với các loại dầu thô khác nhau, hiệu suất các phân đoạn trên rất khác nhau. Ngay trong cùng một mỏ dầu, dầu thô khai thác ở các độ sâu khác nhau cũng có thành phần phân đoạn khác nhau. Hình 1-1 cũng đưa ra ví dụ về cách chia thành các phân đoạn dầu từ dầu thô.

1.2.4. Nhiệt độ sôi trung bình

Nhiệt độ sôi trung bình của dầu thô và các phân đoạn dầu có quan hệ với các tính chất vật lý khác như tỷ trọng, độ nhớt, hàm nhiệt và trọng lượng phân tử của dầu. Do vậy nó là một thông số quan trọng được sử dụng trong đánh giá và tính toán công nghệ chế biến dầu. Từ đường cong chưng cất, ta dễ dàng xác định được nhiệt độ sôi trung bình thể tích, hay trọng lượng. Bằng các đồ thị chuyển đổi, ta có thể xác định được nhiệt độ sôi trung bình mol, nhiệt độ sôi trung bình.

1.2.5. Hệ số đặc trưng *K*

Hệ số đặc trưng *K* được dùng để phân loại dầu thô, tính toán thiết kế hay chọn điều kiện công nghệ chế biến thích hợp. Cũng như nhiệt độ sôi trung bình, *K* có quan hệ với các thông số vật lý quan trọng khác như tỷ trọng, trọng lượng phân tử và cả trị số octan hay xetan của sản phẩm dầu. *K* được xác định theo công thức sau:

$$K = \frac{T_m^{1/3}}{d(60°F/60°F)}$$

ở đây:

T_m - nhiệt độ sôi trung bình tính theo độ Rankine (°*R*)

$$^{o}R = t_m(^{o}F) + 460$$

Có thể tra t_m trên đồ thị hoặc tính theo công thức sau:

$$t_m = t_v + 2 \cdot [\frac{t_{90\%} - t_{10\%}}{170 + 0,075.t_v} + 1,5^3].$$

t_v (nhiệt độ sôi trung bình thể tích ^{o}F) = $(t_{30\%} + 2t_{50\%} + t_{70\%})/4$.

Một số tính chất đặc trưng của dầu thô Bạch Hổ Việt Nam và dầu thô Arabian Medium như sau:

No	Arabian Medium	Bạch Hổ
1. ^{o}API	30,5	40,5
2. $d(60/60^{o}F)$	0,8723	0,8224
3. Đường cong chưng cất	ở hình 1.1 khi cột có 15 đĩa.	
4. Áp suất hơi, kG/cm^2	0,450	0,205
5. S, %w_t	2,5	0,03
6. Nitơ, %w_t	0,131	0,0365
7. Điểm đông đặc, ^{o}C	-35	+35
8. Cacbon Conradson	5,86	0,74
9. Sáp parafin, %w_t	2,1	19,5
10. Vanadi (niken), ppm	38(10)	3(1).

1.3. CÁC SẢN PHẨM TRONG LỌC DẦU

Dưới đây tóm tắt các sản phẩm dầu khí thu được trong công nghệ lọc dầu.

- Sản phẩm nhẹ
  - Khí
  - LPG (khí hóa lỏng)
  - Xăng ôtô
  - Xăng máy bay
  - Xăng công nghiệp
  - Nhiên liệu phản lực
  - Chất đốt dân dụng
  - Dung môi pha son (white spirit)
- Sản phẩm trung bình
  - Nhiên liệu diezel
  - Dầu nhờn cọc sợi
  - Dầu nhờn máy
  - Dầu tuabin
  - Dầu thủy lực
  - Dầu nhờn khác

- Sản phẩm nặng:
  - Dầu công nghiệp
  - Sản phẩm nặng
    - Dầu nhờn động cơ
    - Dầu hộp số, bánh răng
    - Dầu loại khác
  - Sáp mềm (wax)
  - Dầu cắt gọt kim loại
  - Dầu cặn FO
  - Petrolactum
- Sản phẩm rắn:
  - Cốc dầu mỏ
  - Mỡ bôi trơn
  - Asphan
  - Lưu huỳnh

Phần thứ hai

CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN VẬT LÝ TRONG LỌC DẦU

Trong công nghệ liên hợp chế biến dầu, người ta thường chia ra hai khối quá trình chế biến chính: các quá trình chế biến vật lý và các quá trình chế biến hóa học. Các quá trình chế biến vật lý là nhóm các quá trình mà trong đó thành phần của các cấu tử có trong dầu thô không hề bị biến đổi, chúng chỉ được phân chia đơn thuần thành các nhóm có tính chất gần giống nhau bằng cách áp dụng các phương pháp phân chia vật lý như chưng cất, hấp phụ, hòa tan bằng dung môi hay kết tinh. Các quá trình chế biến hóa học, ngược lại, là các quá trình làm thay đổi các hợp chất có trong dầu thành các cấu tử mong muốn nhờ áp dụng các điều kiện biến đổi hóa học khác nhau như nhiệt độ, áp suất, tác nhân phản ứng hay tác dụng của chất xúc tác. Các cấu tử có trong dầu thô sẽ bị biến đổi, khác với các cấu tử có trong nguyên liệu ban đầu cả về số lượng và thành phần. Trong phần này, chúng ta đề cập đến các quá trình chế biến vật lý chính thường được áp dụng trong công nghiệp chế biến dầu.

Chương 2

CHUẨN BỊ NGUYÊN LIỆU DẦU KHÍ TRƯỚC KHI CHẾ BIẾN

Dầu thô vừa khai thác ở mỏ lên, ngoài phần chủ yếu là các hydrocacbon như đã giới thiệu ở trên, trong dầu còn lẫn nhiều tạp chất như tạp chất cơ học, đất đá, nước và cả muối khoáng. Chúng lẫn vào dầu khí và phổ biến là nằm ở dạng nhũ tương nên khó tách ở điều kiện bình thường. Nếu không tách các tạp chất này, khi vận chuyển hay tồn chứa và đặc biệt là khi chưng cất dầu, chúng sẽ tạo cặn bùn và các hợp chất ăn mòn, phá hỏng thiết bị,

làm giảm công suất chế biến. Vì thế trước khi đưa vào chế biến, dầu thô cần phải được cho qua các bước xử lý khác nhau.

2.1. ỔN ĐỊNH DẦU NGUYÊN KHAI

Dầu nguyên khai còn chứa các khí hòa tan như khí đồng hành và các khí phi hydrocacbon. Đại bộ phận chúng dễ tách ra khi giảm áp suất trong lúc phun ra khỏi giếng khoan. Nhưng dù sao vẫn còn lại một lượng nhất định lẫn vào trong dầu và cần phải tách tiếp trước khi đưa chúng vào chế biến nhằm mục đích hạ thấp áp suất hơi khi chưng cất dầu thô và nhận thêm nguồn nguyên liệu cho chế biến hóa dầu, vì rằng các khí hydrocacbon nhẹ ($C_1 \div C_4$) là nguồn nguyên liệu quý cho quá trình sản xuất olefin nhẹ. Ổn định dầu thực chất là chưng cất tách bớt phần nhẹ. Nhưng để tránh bay hơi cả phần xăng, tốt nhất là tiến hành chưng cất ở áp suất cao, khi đó chỉ có các cấu tử nhẹ hơn C_4 bay hơi còn các phần tử từ C_5 trở lên vẫn còn lại trong dầu.

2.2. TÁCH CÁC TẠP CHẤT CƠ HỌC, NƯỚC, MUỐI

2.2.1. Tách bằng phương pháp cơ học

2.2.1.1. Lắng

Bản chất của phương pháp lắng là dựa vào sự khác nhau về tỷ trọng của dầu và các tạp chất như đất đá, nước và muối. Nếu dầu có các tạp chất này, khi để lắng lâu ngày, các tạp chất sẽ tách ra và lắng xuống tạo thành hai lớp rõ rệt và có thể tách ra dễ dàng.

Tốc độ lắng của các hạt được tính theo công thức Stockes. Áp dụng khi kích thước hạt lớn hơn 0,5 μm:

$$V = \frac{r^2(d_1 - d_2)g}{18\eta}$$

trong đó:

V - vận tốc lắng, cm/s

r - đường kính của hạt;

d_1, d_2 - tỷ trọng của hạt và của dầu tương ứng;

g - gia tốc trọng trường;

η - độ nhớt động học của hỗn hợp.

Từ công thức này ta thấy, nếu kích thước hạt càng bé, sự chênh lệch về

tỷ trọng càng ít, độ nhớt của hỗn hợp càng lớn thì tốc độ lắng càng nhỏ và như vậy, để phân chia thành các lớp riêng biệt đòi hỏi thời gian càng lớn.

Để tăng tốc độ lắng, người ta thường dùng biện pháp gia nhiệt để giảm độ nhớt. Nhiệt độ thường được duy trì trong khoảng từ 50 đến 60°C để tránh mất mát dầu do bay hơi. Nếu duy trì quá trình ở áp suất cao, ta có thể nâng cao nhiệt độ để tăng tốc độ lắng mà không sợ mất mát vì áp suất hơi lúc này thấp hơn so với trường hợp dùng áp suất thấp.

2.2.1.2. Ly tâm

Ly tâm là phương pháp hay được dùng để tách nước và các tạp chất đất đá. Lực ly tâm càng lớn, càng có khả năng phân chia cao các hạt có tỷ trọng khác nhau khỏi dầu. Lực ly tâm tỷ lệ với bình phương số vòng quay ly tâm của roto, nên số vòng quay càng lớn, hiệu quả tách càng cao. Trong công nghiệp thường dùng máy ly tâm với số vòng quay từ 3500 đến 50.000 vòng/phút. Nhưng nếu số vòng quay càng lớn thì việc chế tạo thiết bị càng khó khăn và không thể chế tạo thiết bị với công suất lớn. Do vậy, lĩnh vực áp dụng của phương pháp này cũng bị hạn chế.

2.2.1.3. Phương pháp lọc

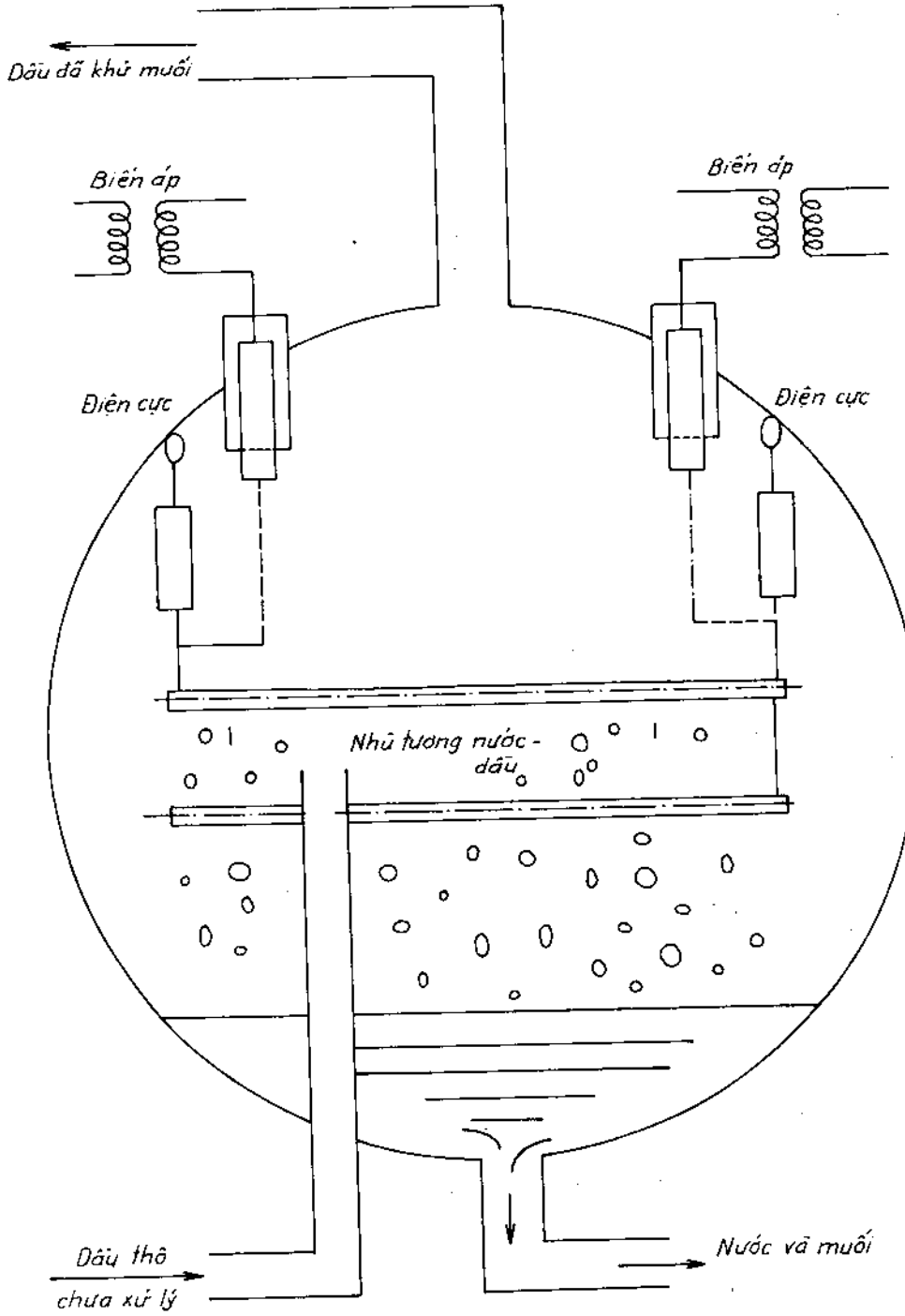
Để tách nước và các tạp chất đất đá khỏi dầu có thể dùng phương pháp lọc khi chúng ta cho thêm vào dầu một chất dễ thấm nước, dễ giữ nước và tách chúng ra. Các chất này thuộc loại các "chất trợ lọc". Ví dụ trong thực tế, người ta dùng bông thủy tinh để lọc nước khỏi dầu.

Phương pháp lọc tuy đơn giản và có thể đạt hiệu quả cao, nhưng gặp phải khó khăn là phải liên tục thay thế màng lọc do bẩn hay quá tải mà đôi khi việc thay thế cũng rất tốn kém và phức tạp.

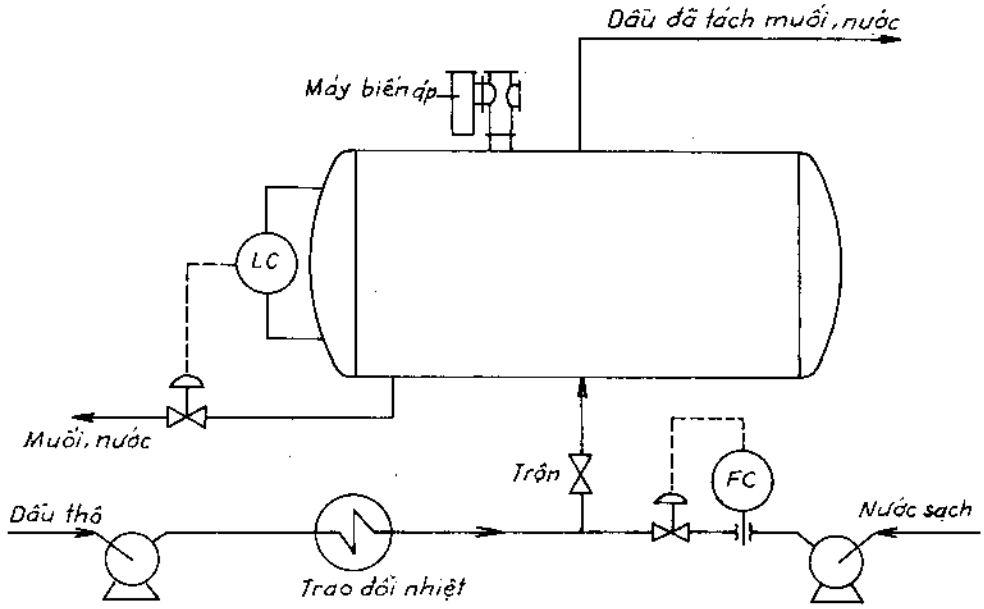
2.2.2. Các phương pháp khác

2.2.2.1. Tách nhũ tương nước trong dầu bằng phương pháp hóa học

Bản chất của phương pháp là cho thêm một chất hoạt động bề mặt để phá nhũ tương (còn gọi là chất khử nhũ). Khi các điều kiện thao tác như nhiệt độ, áp suất, rung động... được chọn ở chế độ thích hợp thì hiệu quả của phương pháp cũng rất cao. Song khó khăn là phải chọn được chất hoạt động bề mặt thích hợp, không gây hậu quả khó khăn cho chế biến sau này, cũng như không phân hủy hay tạo môi trường ăn mòn thiết bị.



Hình 2-1. Sơ đồ nguyên lý thiết bị khử muối, nước bằng điện



Hình 2-2. Sơ đồ công nghệ khử nước, muối bằng điện

2.2.2.2. Phương pháp dùng điện trường

Dùng điện trường để phá nhũ, tách muối khỏi dầu là một phương pháp hiện đại, công suất lớn, quy mô công nghiệp và dễ tự động hóa nên các nhà máy chế biến dầu có công suất lớn đều áp dụng phương pháp này.

Vì bản thân các tạp chất đã là các hạt dễ nhiễm điện tích, do vậy nếu ta dùng lực điện trường mạnh sẽ làm thay đổi điện tích, tạo điều kiện cho các hạt đông tụ hay phát triển làm cho kích thước lớn lên và như vậy chúng dễ bị tách ra khỏi dầu.

Tương tác giữa điện trường và các hạt làm cho các hạt tích điện và lắng xuống. Nguyên tắc này được áp dụng để tách muối, nước ra khỏi dầu thô. Dầu thô được gia nhiệt trước trong các thiết bị trao đổi nhiệt rồi được trộn với một lượng nước sạch để tạo thành nhũ tương chứa muối. Lực hút giữa các hạt tích điện làm cho các hạt lớn lên, ngưng tụ thành hạt có kích thước lớn và chúng dễ tách thành lớp nước nằm phía dưới lớp dầu. Trong thực tế, người ta pha thêm nước vào dầu với lượng từ 3 đến 8% so với dầu thô và có thể cho thêm hóa chất rồi cho qua van tạo nhũ. Sau khi đã qua thiết bị trao đổi nhiệt ở nhiệt độ 130 ÷ 150°C, muối trong dầu thô được chuyển vào nhũ tương và khi được dẫn vào khoảng cách giữa hai điện cực có hiệu điện thế từ 26.000 V trở lên, chúng tích điện, va vào nhau và tăng dần kích thước, cuối

cùng tách thành lớp nước nằm phía dưới lớp dầu. Để ngăn ngừa sự bay hơi dầu do tiếp xúc ở nhiệt độ cao, áp suất trong thiết bị tách muối được giữ ở áp suất từ 9 đến 12 kG/cm^2. Bộ phận an toàn được bộ trí ngay trong thiết bị. Khi tách một bậc, người ta có thể tách 90 ÷ 95% muối, còn nếu áp dụng tách hai bậc, sẽ nâng hiệu suất tách muối lên 99%.

Thiết bị tách muối và nước thường có dạng hình trụ hay hình cầu. Dạng hình trụ loại nằm ngang được sử dụng phổ biến hơn do dễ chế tạo, lắp đặt và tốn ít kim loại hơn. Thiết bị thường có kích thước như sau: đường kính 3 đến 5 m, chiều dài 18 đến 20 m, dung tích thường từ 100 đến 150 m^3 và có thể chịu được áp suất 18 đến 20 kG/cm^2.

Nguyên lý cấu tạo của thiết bị tách muối bằng điện được thể hiện ở hình 2 - 1 và sơ đồ tách ở hình 2 - 2.

Chương 3

CHƯNG CẤT DẦU THÔ

3.1. Ý NGHĨA CỦA QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT DẦU THÔ

Trong công nghiệp chế biến dầu, dầu thô sau khi đã được xử lý qua các quá trình tách nước, muối và tạp chất cơ học, được đưa vào chưng cất. Các quá trình chưng cất dầu ở áp suất khí quyển AD (Atmospheric Distillation) và chưng cất trong chân không VD (Vacuum Distillation) thuộc về nhóm các quá trình chế biến vật lý. Chưng cất ở áp suất khí quyển AD với nguyên liệu là dầu thô đôi khi còn gọi là quá trình CDU (Crude oil Distillation Unit), còn chưng cất VD dùng nguyên liệu là cặn của quá trình chưng cất AD, trong thực tế đôi khi còn gọi là cặn chưng cất (cặn thô hay mazut). Tùy theo bản chất của nguyên liệu và mục đích của quá trình mà chúng ta sẽ áp dụng chưng cất AD, VD, hay kết hợp cả hai AD-VD (gọi tắt là A-V-D). Các nhà máy hiện đại luôn luôn dùng loại hình công nghệ A-V-D. Các sơ đồ nguyên lý chưng cất được trình bày trên các hình 3 - 1, 3 - 2, 3 - 3 và 3 - 4.

Trong các sơ đồ chưng cất này ta có thiết bị trao đổi nhiệt *1*, lò đốt *2*, thiết bị làm lạnh *3*, tháp chưng cất *4*, tháp tái bay hơi *5*, bể chứa *6* và tháp chưng cất chân không *7*. Nguyên liệu đầu là dầu thô *I*, với các sản phẩm ra là xăng *II*, khí *III*, xăng nặng *IV*, hơi nước *V*, kerosen *VI*, gasoil nhẹ *VII*, gasoil nặng *VIII*, cặn AD *IX* và các loại dầu nhờn *X*, *XI*... hơi nước *V* được sử dụng trong các sơ đồ chưng cất AD và kết hợp AVD.

Khi áp dụng loại hình công nghệ AD, chúng ta chỉ chưng cất dầu thô với mục đích nhận các phân đoạn xăng (naphta nhẹ, naphta nặng); phân đoạn kerosen; phân đoạn diezel (nhẹ, nặng) và phần cặn còn lại sau chưng cất. Khi muốn chưng cất sâu thêm phần cặn thô nhằm mục đích nhận các phân đoạn gasoil chân không hay phân đoạn dầu nhờn, người ta dùng chưng cất VD. Phân đoạn gasoil chân không là nguyên liệu cho quá trình chế biến để nhận thêm xăng bằng quá trình cracking. Phân đoạn dầu nhờn được dùng để chế tạo các sản phẩm dầu mỡ bôi trơn. Còn phần cặn của chưng cất VD gọi là phân đoạn cặn gudron, được dùng để chế tạo bitum, nhựa đường hay làm nguyên liệu cho quá trình cốc hóa sản xuất cốc dầu mỏ. Như vậy, tùy theo

thành phần của dầu mỏ, nguyên liệu và mục đích chế biến mà người ta áp dụng loại hình công nghệ chưng cất thích hợp.

3.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT

Quá trình chưng cất dầu là một quá trình vật lý phân chia dầu thô thành các thành phần gọi là các phân đoạn. Quá trình này được thực hiện bằng các biện pháp khác nhau nhằm tách các phần dầu theo nhiệt độ sôi của các cấu tử có trong dầu mà không làm phân hủy chúng. Hơi nhẹ bay lên, ngưng tụ thành phần lỏng. Tùy theo biện pháp tiến hành chưng cất mà người ta phân chia quá trình chưng cất thành chưng đơn giản, chưng phức tạp, chưng cất nhờ cấu tử bay hơi, hay chưng cất trong chân không.

3.2.1. Chưng đơn giản

Chưng đơn giản là quá trình chưng cất được tiến hành bằng cách bay hơi dần dần, một lần hay nhiều lần, một hỗn hợp chất lỏng cần chưng.

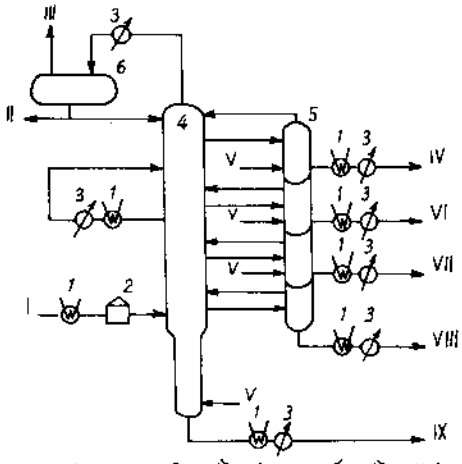
3.2.1.1. Chưng bay hơi dần dần

Sơ đồ chưng bay hơi dần dần được trình bày trên hình 3 - 5a, gồm thiết bị đốt nóng liên tục hỗn hợp chất lỏng trong bình chưng *1* từ nhiệt độ thấp tới nhiệt độ sôi cuối khi liên tục tách hơi sản phẩm và ngưng tụ hơi bay ra trong thiết bị ngưng tụ *3*, cuối cùng thu sản phẩm lỏng trong bể chứa *4*.

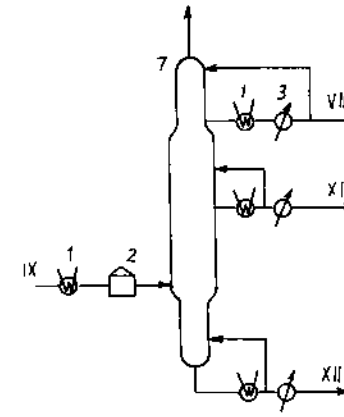
Phương pháp chưng như vậy thường được áp dụng trong phòng thí nghiệm, ví dụ chưng Engler và khi đó chúng ta nhận được đường cong chưng cất Engler tương ứng như đã đề cập trong chương 1.

3.2.1.2. Chưng cất bằng cách bay hơi một lần

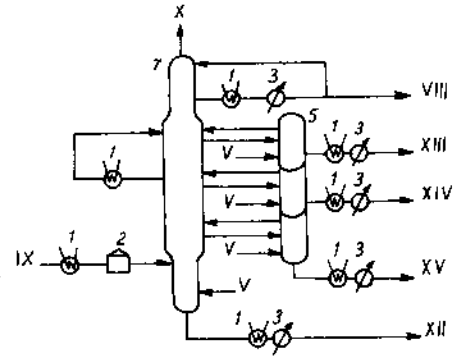
Sơ đồ chưng cất theo phương pháp này được trình bày trên hình 3 - 5b. Phương pháp này còn được gọi là bay hơi cân bằng. Hỗn hợp chất lỏng được cho liên tục vào thiết bị đun sôi *2*, ở đây hỗn hợp được đốt nóng đến nhiệt độ xác định và ở áp suất *p* cho trước. Pha lỏng - hơi được tạo thành và đạt đến trạng thái cân bằng, ở điều kiện đó lại được cho vào thiết bị phân chia một lần trong thiết bị đoạn nhiệt *5*. Pha hơi qua thiết bị ngưng tụ *3* rồi vào bể chứa *4*, từ đó ta nhận được phần cất; phía dưới thiết bị *5* là pha lỏng được tách ra liên tục và ta nhận được phần cặn. Tỷ lệ giữa lượng hơi được tạo thành khi bay hơi một lần với lượng chất lỏng nguyên liệu chưng ban đầu được gọi là phần chưng cất (gọi tắt là phần chưng).



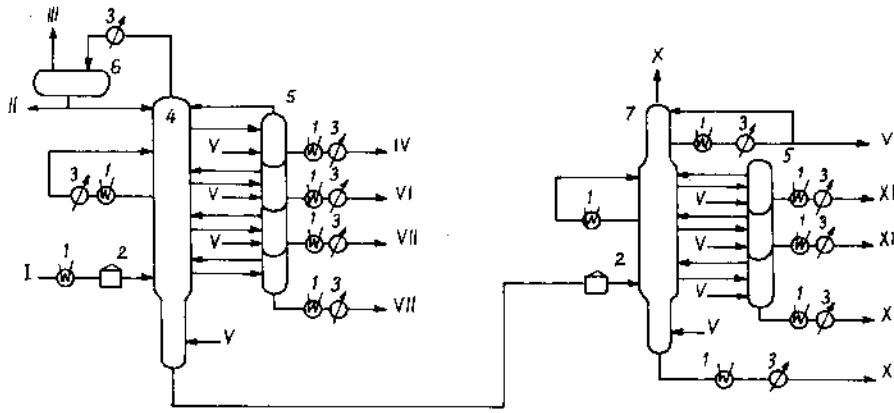
Hình 3-1. Sơ đồ chưng cất dầu thô loại AD



Hình 3-2. Sơ đồ chưng cất dầu thô loại VD



Hình 3-3. Sơ đồ chưng cất dầu thô loại VD nhận dầu nhờn



Hình 3-4. Sơ đồ chưng cất kết hợp AVD

Chưng cất bay hơi một lần như vậy sẽ cho phép nhận được phần chưng cất lớn hơn so với bay hơi dần dần ở cùng một điều kiện về nhiệt độ và áp suất. Ưu điểm nổi bật này của quá trình chưng cất cho phép áp dụng trong điều kiện thực tế chưng cất dầu. Tuy với nhiệt độ chưng bị giới hạn, nhưng vẫn cho phép nhận được một lượng phần cất lớn hơn.

3.2.1.3. Chưng cất bằng bay hơi nhiều lần

Đây là quá trình gồm nhiều quá trình chưng bay hơi một lần nối tiếp nhau ở nhiệt độ tăng cao dần (hay ở áp suất thấp hơn) đối với phần cặn. Trên hình 3 - 5c trình bày sơ đồ chưng hai lần. Phần cặn của chưng lần một là nguyên liệu cho chưng lần hai sau khi được đốt nóng đến nhiệt độ cao hơn. Từ đỉnh của thiết bị chưng lần một ta nhận được sản phẩm đỉnh, còn ở đáy của thiết bị chưng lần hai ta nhận được phần cặn.

Phương pháp chưng cất dầu bằng bay hơi một lần và bay hơi nhiều lần có ý nghĩa rất lớn trong thực tế công nghiệp chế biến dầu ở các dây chuyền hoạt động liên tục. Quá trình bay hơi một lần được áp dụng khi đốt nóng dầu trong các thiết bị trao đổi nhiệt, trong lò ống và tiếp theo quá trình tách pha hơi khỏi pha lỏng ở bộ phận cung cấp, phân phối của tháp tinh luyện. Hình 3 - 5 trình bày sơ lược các sơ đồ chưng cất đơn giản.

Chưng cất đơn giản, nhất là với loại bay hơi một lần, không đạt được độ phân chia cao khi cần phân chia rõ ràng các cấu tử thành phần của hỗn hợp chất lỏng. Để nâng cao khả năng phân chia một hỗn hợp chất lỏng, người ta phải tiến hành chưng cất có hồi lưu hay chưng cất có tinh luyện - đó là chưng cất phức tạp.

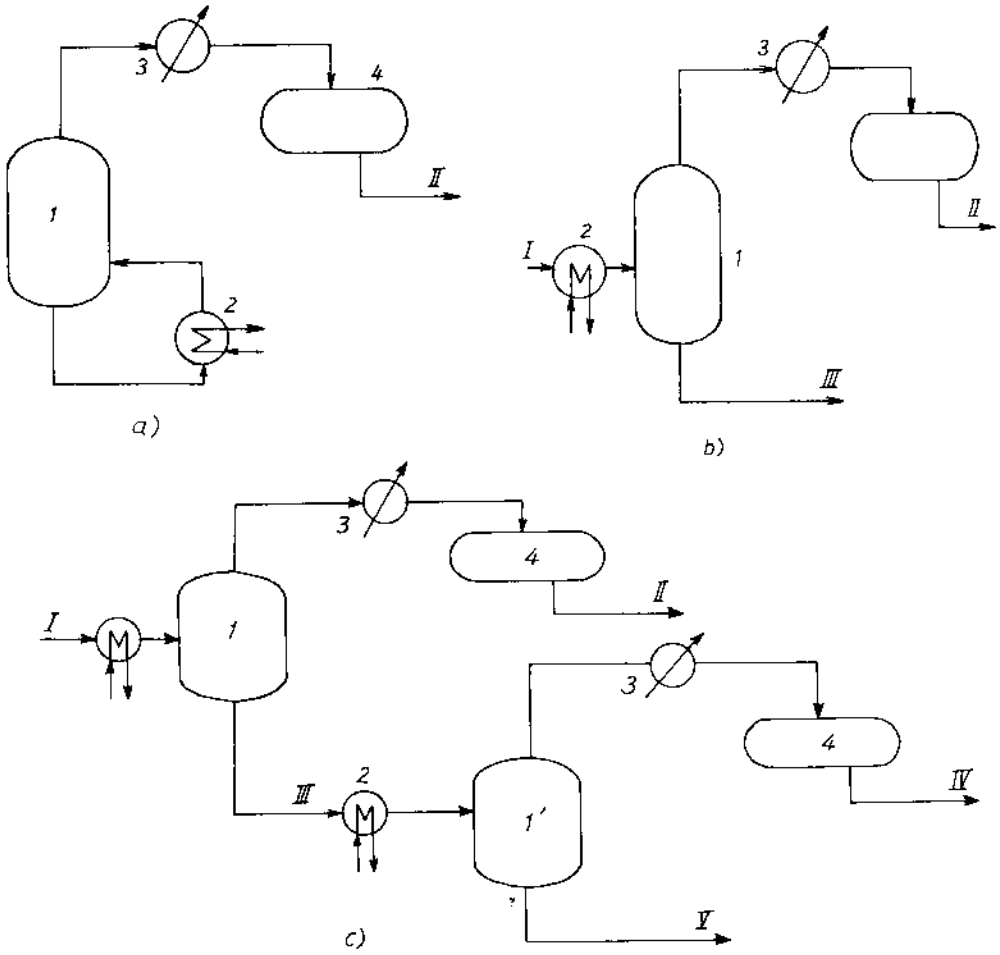
3.2.2. Chưng cất phức tạp

3.2.2.1. Chưng cất có hồi lưu

Chưng cất có hồi lưu là quá trình chưng khi lấy một phần chất lỏng ngưng tụ từ hơi tách ra cho quay lại tưới vào dòng hơi bay lên. Nhờ có sự tiếp xúc đồng đều và thêm một lần nữa giữa pha lỏng và pha hơi mà pha hơi khi tách ra khỏi hệ thống lại được làm giàu thêm cấu tử nhẹ (có nhiệt độ sôi thấp hơn) so với khi không có hồi lưu, nhờ vậy mà có độ phân chia cao hơn. Việc hồi lưu lại chất lỏng được khống chế bằng bộ phận đặc biệt và được bố trí phía trên thiết bị chưng.

3.2.2.2. Chưng cất có tinh luyện

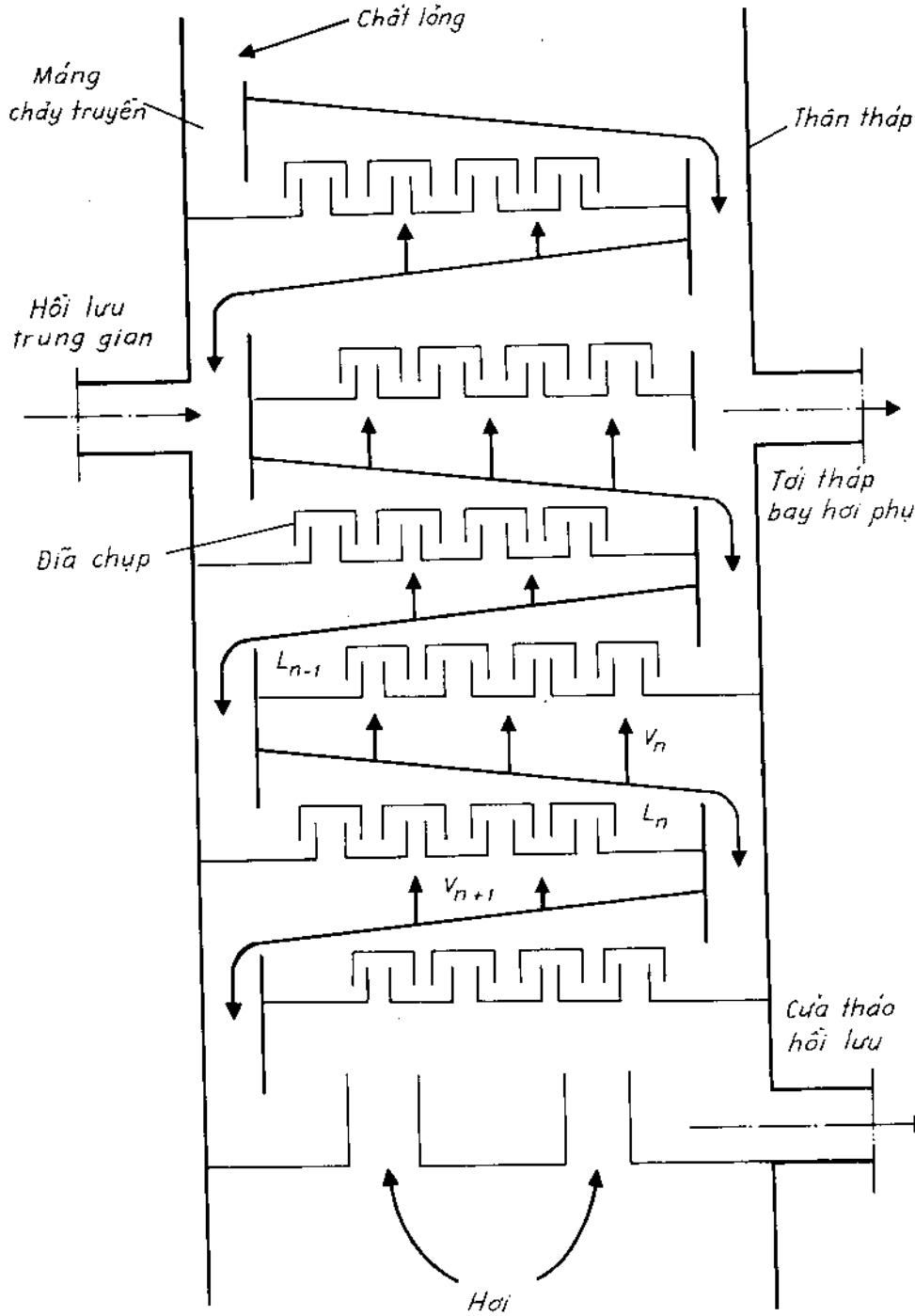
Chưng cất có tinh luyện còn cho độ phân chia cao hơn khi kết hợp với



Hình 3-5. Các sơ đồ chưng cất đơn giản
a. Chưng dần dần; b. Chưng bay hơi một lần; c. Chưng bay hơi nhiều lần

hồi lưu. Cơ sở của quá trình tinh luyện là sự trao đổi chất nhiều lần về cả hai phía giữa pha lỏng và pha hơi chuyển động ngược chiều nhau. Quá trình này được thực hiện trong tháp (cột) tinh luyện. Để đảm bảo sự tiếp xúc hoàn thiện hơn giữa pha hơi và pha lỏng, trong tháp được trang bị các "đĩa hay đệm". Độ phân chia một hỗn hợp các cấu tử trong tháp phụ thuộc vào số lần tiếp xúc giữa các pha (số đĩa lý thuyết), vào lượng hồi lưu ở mỗi đĩa và hồi lưu ở đỉnh tháp.

Công nghệ hiện đại chưng cất sơ khởi dầu thô dựa vào quá trình chưng cất một lần và nhiều lần có tinh luyện. Quá trình tinh luyện xảy ra trong tháp chưng cất phân đoạn có bố trí các đĩa. Hình 3 - 6 mô tả sự hoạt động của tháp tinh luyện.



Hình 3-6. Nguyên lý làm việc của các tầng đĩa trong tháp tinh luyện

Pha hơi V_n bay lên từ đĩa thứ n lên đĩa thứ n-1 được tiếp xúc với pha lỏng L_{n-1} chảy từ đĩa n-1 xuống, còn pha lỏng L_n từ đĩa n chảy xuống đĩa phía dưới n+1 lại tiếp xúc với pha hơi V_{n+1} bay từ dưới lên. Nhờ quá trình tiếp xúc như vậy mà quá trình trao đổi chất xảy ra tốt hơn. Pha hơi bay lên ngày càng được làm giàu thêm cấu tử nhẹ, còn pha lỏng chảy xuống phía dưới ngày càng chứa nhiều cấu tử nặng. Số lần tiếp xúc càng nhiều, quá trình trao đổi chất càng được tăng cường và kết quả phân tách của tháp càng tốt, hay nói cách khác, tháp có độ phân tách càng cao. Đĩa trên cùng có hồi lưu đỉnh, còn đĩa dưới cùng có hồi lưu đáy, nhờ có hồi lưu đỉnh và đáy mà làm cho tháp hoạt động liên tục, ổn định và có khả năng phân tách cao. Ngoài đỉnh và đáy, nếu cần người ta còn thiết kế hồi lưu trung gian, bằng cách lấy sản phẩm lỏng ở cạnh sườn tháp cho qua trao đổi nhiệt làm lạnh rồi quay lại tưới vào tháp. Khi lấy sản phẩm cạnh sườn của tháp, người ta trang bị thêm các bộ phận tách trung gian cạnh sườn tháp. Như vậy, theo chiều cao của tháp tinh luyện, ta sẽ nhận được các phân đoạn có giới hạn sôi khác nhau tùy thuộc vào chế độ công nghệ chưng và dầu thô nguyên liệu ban đầu.

3.2.3. Chưng cất trong chân không và chưng cất với hơi nước

Hỗn hợp các cấu tử có trong dầu thô thường không bền, dễ bị phân hủy khi tăng nhiệt độ. Trong số các hợp chất dễ bị phân hủy nhiệt, nhất là các hợp chất chứa lưu huỳnh và các chất cao phân tử như nhựa... các hợp chất parafin kém bền nhiệt hơn các hợp chất naphten và các naphten lại kém bền nhiệt hơn các hợp chất thơm. Độ bền nhiệt của các cấu tử tạo thành dầu không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc cả vào thời gian tiếp xúc ở nhiệt độ đó. Trong thực tế chưng cất, đối với các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, người ta cần tránh sự phân hủy nhiệt chúng khi đốt nóng. Tùy theo loại dầu thô, trong thực tế không nên đốt nóng quá 400 ÷ 420°C với dầu không có hay có chứa rất ít lưu huỳnh, và không quá 320 ÷ 340°C với dầu có và nhiều lưu huỳnh.

Sự phân hủy khi chưng cất sẽ làm xấu đi tính chất của sản phẩm, như làm giảm độ nhớt và nhiệt độ bắt cháy cốc kín của chúng, giảm độ bền oxy hóa. Nhưng quan trọng hơn là chúng gây nguy hiểm cho quá trình chưng cất vì chúng tạo thành các hợp chất ăn mòn và làm tăng áp suất của tháp. Để giảm mức độ phân hủy, thời gian lưu của nguyên liệu ở nhiệt độ cao cũng cần phải hạn chế. Ví dụ trong thực tế chưng cất, thời gian lưu của nguyên liệu dầu (phân đoạn cặn chưng cất khí quyển) ở đáy tháp AD không lớn hơn

5 phút và phân đoạn gudron khi chưng chân không VD chỉ vào khoảng từ 2 đến 5 phút.

Khi nhiệt độ sôi của hỗn hợp ở áp suất khí quyển cao hơn nhiệt độ phân hủy nhiệt của chúng, người ta phải dùng chưng cất trong chân không VD hay chưng cất với hơi nước để tránh phân hủy nhiệt. Chân không làm giảm nhiệt độ sôi, còn hơi nước cũng có tác dụng tương tự như dùng chân không: giảm áp suất riêng phần của cấu tử hỗn hợp làm cho chúng sôi ở nhiệt độ thấp hơn. Hơi nước được dùng ngay cả trong chưng cất khí quyển. Khi tinh luyện, hơi nước được dùng để tái bay hơi phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp còn chứa trong mazut hay trong gudron, trong nhiên liệu và dầu nhờn. Kết hợp dùng chân không và hơi nước khi chưng cất phần cặn sẽ cho phép đảm bảo hiệu quả tách sâu hơn phân đoạn dầu nhờn (có thể đến 550 ÷ 600°C).

Tuy nhiên, tác dụng của hơi nước làm tác nhân bay hơi còn bị hạn chế, vì nhiệt lượng bay hơi khác xa so với nhiệt độ đốt nóng chất lỏng. Vì thế nếu tăng lượng hơi nước thì nhiệt độ và áp suất hơi bão hòa của dầu giảm xuống, và sự tách hơi cũng giảm theo. Do vậy, lượng hơi nước có hiệu quả tốt nhất chỉ trong khoảng từ 2 đến 3% so với nguyên liệu đem chưng cất, khi số cấp tiếp xúc lý thuyết là 3 hoặc 4. Trong điều kiện như vậy, lượng hơi dầu tách ra từ phân đoạn mazút đạt tới 14 đến 23%. Khi chưng với hơi nước, số lượng phân đoạn tách ra được có thể tính theo phương trình sau:

$$G = \frac{M_f}{18} \cdot \frac{p_f}{P - p_r} \cdot z$$

ở đây:

G và z - số lượng hơi dầu tách được và lượng hơi nước;

M_f - phân tử lượng của hơi dầu;

18 - phân tử lượng của nước;

P - áp suất tổng cộng của hệ;

P_f - áp suất riêng phần của dầu ở nhiệt độ chưng.

Nhiệt độ của hơi nước cần phải không thấp hơn nhiệt độ của hơi dầu để tránh sản phẩm dầu ngậm nước. Do vậy, người ta thường dùng hơi nước có nhiệt độ trong khoảng 380 đến 450°C, áp suất hơi từ 0,2 đến 0,5 MPa.

Công nghệ chưng cất dầu với hơi nước có nhiều ưu điểm, ngoài việc giảm áp suất hơi riêng phần của dầu, nó còn tăng cường khuấy trộn chất lỏng, tránh tích nhiệt cục bộ, tăng diện tích bề mặt bay hơi do tạo thành những

tia và các bong bóng hơi. Người ta cũng dùng hơi nước để tăng cường đốt nóng cặn dầu trong lò ống khi chưng cất trong chân không. Khi đó đạt được mức độ bay hơi lớn cho nguyên liệu dầu, tránh và ngăn ngừa quá trình tạo cốc trong các ống đốt nóng. Tiêu hao hơi nước trong trường hợp này khoảng 0,3 đến 0,5% so với nguyên liệu.

Trong một vài trường hợp, chẳng hạn khi cần nâng cao nhiệt độ bắt cháy của nhiên liệu phản lực hay diezel, người ta không dùng chưng cất với hơi nước mà dùng quá trình bay hơi một lần để tránh tạo thành nhũ tương nước bền trong nhiên liệu.

3.3. SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT

Khi tiến hành chưng cất sơ khởi dầu mỏ, chúng ta nhận được nhiều phân đoạn và sản phẩm dầu. Chúng được phân biệt với nhau bởi giới hạn nhiệt độ sôi (hay khoảng nhiệt độ chưng), bởi thành phần hydrocacbon, độ nhớt, nhiệt độ chớp cháy, nhiệt độ đông đặc và bởi nhiều tính chất khác có liên quan đến việc sử dụng chúng. Dưới đây sẽ nói đến các sản phẩm của quá trình chưng cất.

a. Khí hydrocabon

Khí hydrocacbon thu được chủ yếu là C_3, C_4. Tùy thuộc công nghệ chưng cất, phân đoan C_3, C_4 nhận được ở thể khí hay đã được nén hóa lỏng. Phân đoạn này thường được dùng làm nguyên liệu cho quá trình phân tách khí để nhận các khí riêng biệt cho các quá trình chế biến tiếp, thành những hóa chất cơ bản hay được dùng làm nhiên liệu dân dụng.

b. Phân đoạn xăng

Phân đoạn xăng có nhiệt độ sôi từ 30 ÷ 35°C tới nhiệt độ 180°C, được tinh cất tiếp để nhận các phân đoạn hẹp như 30÷62°C; 62÷85°C; 85÷105°C; 105÷140°C hay phân đoạn rộng 85÷140°C dùng làm nguyên liệu cho quá trình izome hóa, reformig xúc tác với mục đích nhận xăng hay nhận hydrocacbon thơm loại benzen (B), toluen (T), xylen (X), hoặc làm nguyên liệu cho cracking nhằm sản xuất các olefin thấp như etylen, propylen, butylen và butadien. Ngoài ra phân đoạn xăng còn được dùng làm dung môi như dung môi parafinic (etepetrol) cho công nghiệp trích ly tinh dầu, pha chế mỹ phẩm.

c. Phân đoạn kerosen

Phân đoạn kerosen có nhiệt độ sôi trong khoảng 120-240°C, được dùng

làm nhiên liệu cho động cơ phản lực. Nếu hàm lượng lưu huỳnh hoạt động (mercaptan) cao, người ta phải tiến hành làm sạch nhờ xử lý bằng hydro. Phân đoạn 150-280°C hay 150-315°C từ các loại dầu ít lưu huỳnh được dùng làm dầu hỏa dân dụng, còn phân đoạn từ 140 đến 200°C thường được dùng làm dung môi (white spirit) cho công nghiệp sơn.

d. Phân đoạn diezel

Phân đoạn diezel là phân đoạn có nhiệt độ sôi từ 140 đến 360°C (380°C), được dùng làm nhiên liệu diezel. Khi nhận nhiên liệu này từ dầu mỏ có nhiều lưu huỳnh, người ta cũng phải khử các hợp chất lưu huỳnh bằng hydro hóa làm sạch. Phân đoạn 200-320°C (340°C) từ dầu mỏ chứa nhiều hydrocacbon parafin còn phải tiến hành tách *n*-parafin, *n*-parafin tách được sẽ dùng để sản xuất parafin lỏng.

e. Phân đoạn mazut

Phân đoạn cặn mazut là phân đoạn cặn chưng cất khí quyển, được dùng làm nhiên liệu đốt cho các lò công nghiệp hay được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình chưng cất chân không để nhận các cấu tử dầu nhờn hay nhận nguyên liệu cho quá trình cracking nhiệt, cracking xúc tác và hydrocracking.

f. Phân đoạn dầu nhờn

Phân đoạn 350-500°C; 350-540°C (580°C) được gọi là gasoil chân không. Được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác hay hydrocracking. Còn các phân đoạn dầu nhờn hẹp 320-400°C; 300-420°C; 400-450°C; 420-490°C; 450-500°C được dùng làm nguyên liệu cho sản xuất các loại dầu nhờn bôi trơn khác nhau.

g. Phân đoạn gudron

Phân đoạn gudron là phần cặn của quá trình chưng cất chân không, được dùng làm nguyên liệu cho quá trình cốc hóa để sản xuất cốc hoặc được dùng để chế tạo bitum các loại khác nhau hay để chế tạo thêm phần dầu nhờn nặng.

Phân đoạn xăng, kerosen, diezel, được gọi là các "sản phẩm trắng", vì chúng chưa bị nhuốm màu, phần còn lại gọi là sản phẩm "đen". Do vậy loại dầu mỏ nào có trữ lượng các sản phẩm trắng cao (còn gọi là tiềm lượng sản phẩm) thì đó là loại dầu rất tốt cho quá trình chế biến thu các sản phẩm về

nhiên liệu. Chính vì thế mà tiềm lượng sản phẩm trắng được xem là một trong những chỉ tiêu đánh giá chất lượng của dầu thô.

3.4. CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ VÀ SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CHƯNG CẤT DẦU

3.4.1. Các thông số công nghệ ảnh hưởng đến quá trình chưng cất

Các yếu tố công nghệ có ảnh hưởng trực tiếp tới hiệu suất và chất lượng của quá trình chưng cất là nhiệt độ, áp suất và phương pháp chưng cất.

Chế độ công nghệ chưng cất phụ thuộc nhiều vào chất lượng dầu thô ban đầu, vào mục đích và yêu cầu của quá trình, vào chủng loại sản phẩm cần thu và phải có dây chuyền công nghệ hợp lý. Vì vậy khi thiết kế quá trình chưng cất, chúng ta phải xét kỹ và kết hợp đầy đủ tất cả các yếu tố để quá trình chưng cất đạt hiệu quả kinh tế cao nhất. Sơ đồ nguyên lý làm việc của tháp chưng cất được trình bày trên hình 3 - 7. Các yếu tố công nghệ chưng cất dầu chính là các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình làm việc của tháp chưng cất. Sau đây chúng ta sẽ xét đến các yếu tố như vậy.

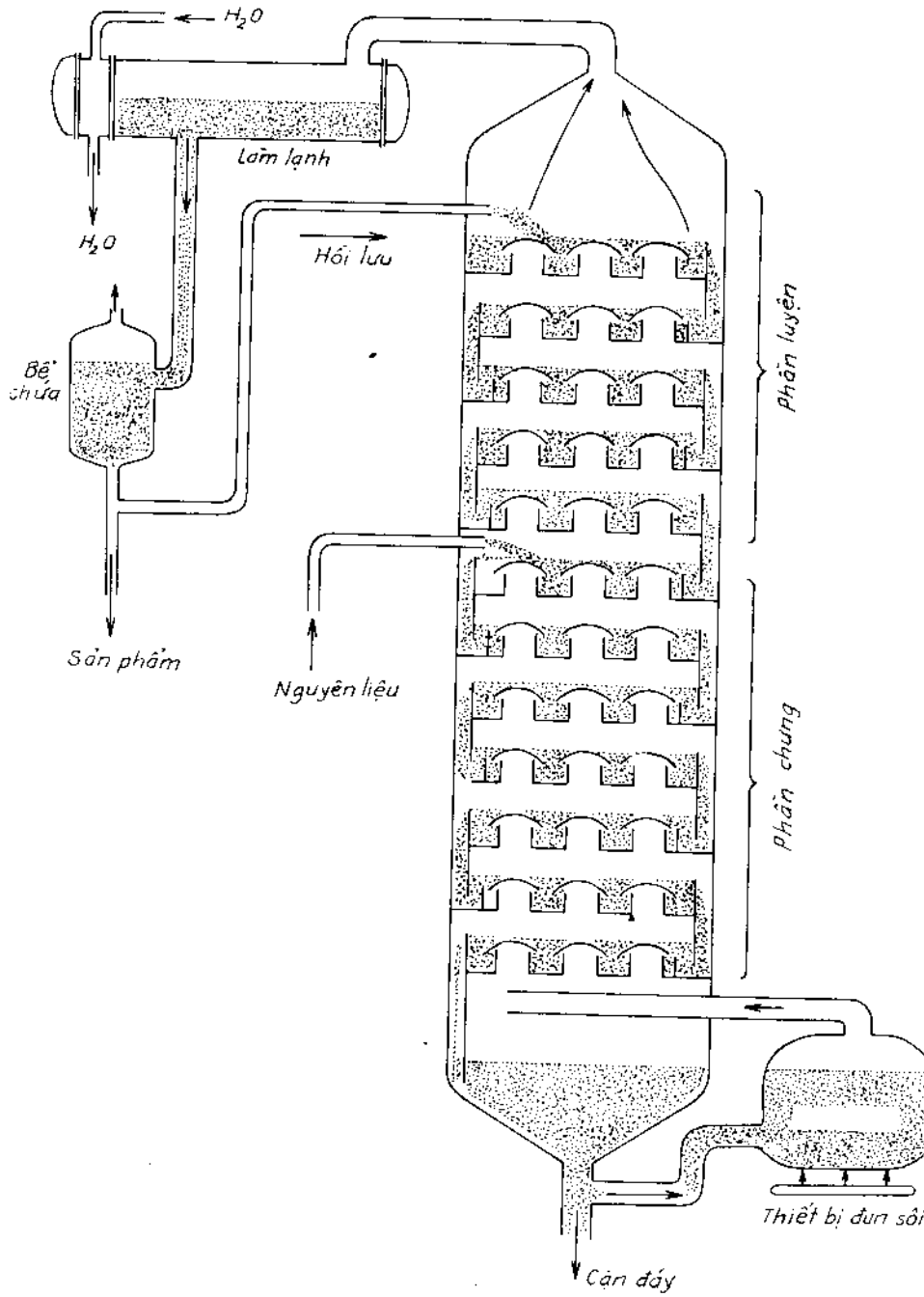
3.4.1.1. Chế độ nhiệt của tháp chưng luyện

Nhiệt độ là thông số quan trọng nhất của tháp chưng cất. Bằng cách thay đổi chế độ nhiệt của tháp, sẽ điều chỉnh được chất lượng và hiệu suất của sản phẩm. Chế độ nhiệt của tháp gồm nhiệt độ của nguyên liệu vào tháp, nhiệt độ đỉnh tháp, nhiệt độ trong tháp và nhiệt độ đáy tháp.

Nhiệt độ của nguyên liệu (dầu thô) vào tháp chưng được khống chế tùy theo bản chất của loại dầu thô, mức độ cần phân tách sản phẩm, áp suất trong tháp và lượng hơi nước đưa vào đáy tháp, nhưng chủ yếu là phải tránh được sự phân hủy nhiệt của nguyên liệu ở nhiệt độ cao. Do vậy, nhiệt độ lò ống đốt nóng phải được khống chế chặt chẽ.

Nhiệt độ đáy tháp chưng luyện phụ thuộc vào phương pháp bay hơi và phần hồi lưu đáy. Nếu bay hơi phần hồi lưu đáy bằng một thiết bị đốt nóng riêng biệt (reboiller), thì nhiệt độ đáy tháp sẽ ứng với nhiệt độ bốc hơi cân bằng ở áp suất tại đáy tháp. Nếu bốc hơi bằng cách dùng hơi nước quá nhiệt thì nhiệt độ đáy tháp sẽ thấp hơn nhiệt độ vùng nạp liệu. Nhiệt độ đáy tháp phải chọn tối ưu, tránh sự phân hủy các cấu tử nặng, nhưng lại phải đủ để tách hết hơi nhẹ khỏi phần cặn đáy.

Nhiệt độ đỉnh tháp được khống chế nhằm đảm bảo được sự bay hơi hoàn



Hình 3-7. Sơ đồ nguyên lý làm việc của tháp chưng cất

toàn sản phẩm đỉnh mà không gây ra sự cuốn theo các phần nặng khác. Muốn vậy, người ta phải dùng hồi lưu đỉnh tháp. Để tách xăng khỏi các phân đoạn khác, nhiệt độ đỉnh tháp chưng khi chưng cất ở áp suất khí quyển cần giữ trong khoảng 100 ÷ 120°C. Với tháp chưng chân không, khi áp suất chưng là 10 đến 70 mmHg thường nhiệt độ không quá 120°C để tách hết phần gasoil nhẹ còn lẫn trong nguyên liệu.

Dùng hồi lưu sẽ tạo điều kiện phân tách tốt hơn. Hồi lưu đỉnh tháp thường có hai dạng, hồi lưu nóng và hồi lưu nguội.

Hồi lưu nóng được thực hiện bằng cách cho ngưng tụ một phần hơi sản phẩm đỉnh ở nhiệt độ sôi của nó, sau đó cho tưới trở lại đỉnh tháp. Như vậy, chỉ cần cấp một lượng nhiệt đủ để bốc hơi. Tác nhân làm lạnh có thể dùng nước hay chính sản phẩm lạnh. Lượng hồi lưu nóng được tính theo công thức như sau:

$$R_n = \frac{Q}{i}$$

ở đây:

R_n - lượng hồi lưu nóng, kg/h;

Q - nhiệt lượng hồi lưu cần lấy để bốc hơi, kcal/h;

i - nhiệt ngưng tụ của sản phẩm lỏng, kcal/kg.

Do thiết bị hồi lưu nóng khó lắp ráp và gặp nhiều khó khăn cho việc vệ sinh, đặc biệt là khi công suất của tháp lớn, nên loại này ngày nay ít phổ biến.

Hồi lưu nguội là loại được thực hiện bằng cách làm nguội và ngưng tụ toàn bộ sản phẩm đỉnh rồi tưới trở lại đỉnh tháp. Khi đó lượng nhiệt cần thiết để cấp cho phần hồi lưu bao gồm nhiệt cần để đun nóng nó đến nhiệt độ sôi và nhiệt lượng cần để hóa hơi. Do vậy lượng hồi lưu nguội sẽ được tính bởi công thức sau:

$$R_{ng} = \frac{Q}{q_{11}^{h} - q_{12}^{l}} = \frac{Q}{i + (t_2 - t_1)C}$$

ở đây:

R_{ng} - lượng hồi lưu nguội;

Q - lượng nhiệt hồi lưu cần;

q_{11}^{h} - hàm nhiệt của hơi;

q_{t2}^{l} - lượng nhiệt của lỏng hồi lưu;

i - nhiệt lượng phần hơi cần;

C - nhiệt dung của sản phẩm hồi lưu;

t_2, t_1 - nhiệt độ của hơi và của lỏng tương ứng.

Hồi lưu nguội được sử dụng rộng rãi vì lượng hồi lưu thường ít, làm tăng rõ ràng chất lượng mà không làm giảm nhiều năng suất của tháp chưng.

Ngoài hồi lưu đỉnh, đáy, người ta còn sử dụng hồi lưu trung gian để tăng chất lượng của các sản phẩm cạnh sườn và điều chỉnh nhiệt độ trong tháp.

3.4.1.2. Áp suất của tháp chưng

Khi chưng cất dầu mỏ ở áp suất khí quyển, áp suất tuyệt đối trong tháp thường cao hơn một chút so với áp suất khí quyển, và ở mỗi một phần lấy sản phẩm ra, áp suất cũng có khác nhau, phụ thuộc vào việc tăng hay giảm nhiệt độ sản phẩm lấy ra khỏi tháp. Áp suất trong tháp chưng cất được khống chế bằng bộ phận điều chỉnh áp suất đặt ở thiết bị ngưng tụ

Khi chưng ở áp suất chân không, áp suất được khống chế trong khoảng từ 10 đến 70 mmHg. Độ chân không càng sâu, càng cho phép chưng sâu hơn, song nếu áp suất quá thấp sẽ khó chế tạo thiết bị với công suất lớn.

Sự làm việc ổn định của tháp chưng phụ thuộc nhiều vào áp suất trong tháp. Điều này thấy rõ trong phần dưới đây.

3.4.1.3. Những điểm cần chú ý khi điều chỉnh, khống chế chế độ làm việc của tháp chưng cất

Để duy trì sự làm việc ổn định của tháp chưng cất, chúng ta cần phải nắm vững các nguyên tắc sau:

1. Điều chỉnh áp suất trong tháp sẽ làm thay đổi điểm sôi của chất lỏng.

2. Nếu áp suất tăng lên, chất lỏng sôi ở nhiệt độ cao hơn. Nếu áp suất tăng cao quá, lượng chất lỏng trong tháp sẽ nhiều và như vậy sẽ dẫn đến hiện tượng "sặc" tháp, làm giảm hiệu quả phân tách.

3. Nếu các điều kiện khác trong tháp là cố định, thì sản phẩm đỉnh, sản phẩm cạnh sườn và sản phẩm đáy sẽ trở nên nhẹ hơn nếu áp suất trong tháp tăng lên.

4. Nếu nhiệt độ đáy quá thấp, sản phẩm đáy sẽ chứa nhiều phần nhẹ hơn.

5. Nếu nhiệt độ cấp liệu vào tháp quá thấp, lượng hơi trên các khay chứa

đĩa sẽ nhỏ, như vậy phần lỏng sẽ nhiều và chúng chảy xuống phía dưới vào bộ phận chưng sẽ càng nhiều.

6. Với sơ đồ chưng cất có sử dụng thiết bị reboiler, nếu nhiệt độ của reboiler quá thấp sẽ không tách hết phần nhẹ trong cặn và làm tăng lượng cặn.

7. Nếu nhiệt độ đỉnh quá cao, sản phẩm đỉnh sẽ quá nặng và có nhiều sản phẩm hơn so với thiết kế và ngược lại, nếu nhiệt độ đỉnh quá thấp, sản phẩm đỉnh sẽ quá nhẹ và sẽ có ít sản phẩm hơn.

8. Nhiệt độ cần thiết để tách phân đoạn dầu thô nặng sẽ cao hơn so với tách dầu thô nhẹ.

9. Chú ý nhất là nhiệt độ đỉnh tháp, tránh nhiệt độ quá cao do làm lạnh không đủ (ví dụ, do mất nước làm lạnh), dẫn đến thay đổi chế độ hồi hưu, ảnh hưởng nhiều đến chất lượng sản phẩm.

3.4.1.3. Các loại tháp chưng

Muốn có hiệu quả phân tách tốt, quá trình tiếp xúc pha trong tháp tinh luyện phải được xảy ra đồng đều, triệt để. Do vậy, người ta phải trang bị các cơ cấu bên trong tháp nhằm đạt được mục đích này. Trong thực tế thường chế tạo tháp với các loại đĩa khác nhau như đĩa chụp, đĩa lưới, đĩa đệm, đĩa lòng máng hay đĩa xupap... Cấu tạo của các loại đĩa có thể tham khảo ở các tài liệu riêng.

Phần phía trên đĩa nạp liệu của tháp thực hiện quá trình làm tăng nồng độ của các cấu tử nhẹ trong pha hơi nên được gọi là phần tinh luyện. Còn phần phía dưới đĩa nạp liệu của tháp thực hiện quá trình tách pha hơi khỏi pha lỏng và làm tăng nồng độ của cấu tử nặng trong cặn chưng nên được gọi là phần chưng. Do vậy phần đáy tháp phải cung cấp thêm nhiệt hay phải đưa thêm tác nhân bay hơi vào. Mức độ phân tách tốt hay không tốt phụ thuộc vào số đĩa được bố trí trong tháp và lượng hồi lưu. Nếu số đĩa lý thuyết quá ít thì tách không rõ ràng, nhưng nếu số đĩa quá lớn thì dẫn đến chiều cao của tháp quá lớn, gây khó khăn cho chế tạo lắp ráp, tăng vốn đầu tư, trong khi chỉ cần đạt đủ độ phân tách để nhận các phân đoạn dầu.

Trong thực tế tồn tại các loại tháp như dưới đây.

a. Tháp đệm

Trong tháp đệm, người ta bố trí các ngăn có chứa đệm với hình dạng

hoặc là hình vành khuyên, hoặc hình trụ có tấm chắn để tăng diện tích bề mặt tiếp xúc giữa pha hơi và pha lỏng. Nhược điểm của tháp đệm là quá trình tiếp xúc giữa hai pha lỏng hơi không tốt, không đồng đều ở toàn bộ đệm theo tiết diện ngang của tháp. Nhưng nếu đường kính tháp nhỏ hơn 1 mét, thì tháp đệm cũng có hiệu quả tương đương như các loại tháp khác. Vì vậy, loại tháp đệm hay được dùng trong các dây chuyền có công suất thấp, do dễ chế tạo và vốn đầu tư không cao.

b. Tháp với các loại đĩa chụp

Loại tháp này được sử dụng khá phổ biến trong công nghệ chưng cất dầu mỏ và các phân đoạn dầu. Các đĩa chụp có nhiều loại, chúng khác nhau bởi cấu tạo và hình dạng của chụp, nhằm tăng cường sự tiếp xúc pha trong tháp như đĩa hình chữ S, đĩa xupap...

c. Tháp với đĩa lòng máng, đĩa lưới hay đĩa sàng

Loại tháp này rất thích hợp cho chưng cất các cặn nặng hay sản phẩm có độ nhớt cao. Về cấu tạo và hình dạng chi tiết của các loại đĩa, có thể tra cứu trong các tài liệu tham khảo.

3.4.2. Lựa chọn sơ đồ công nghệ và chế độ công nghệ của quá trình chưng cất

Việc chọn sơ đồ công nghệ và chế độ công nghệ chưng cất trước hết hoàn toàn phụ thuộc vào các đặc tính của nguyên liệu và mục đích của quá trình chế biến.

a. Với dầu mỏ có chứa lượng khí hòa tan thấp (0,5 đến 1,2%), trữ lượng xăng thấp (12 đến 15% phân đoạn có nhiệt độ sôi đến 180°C) và hiệu suất các phân đoạn cho tới 350°C không lớn hơn 45% thì thuận tiện nhất và cũng phù hợp hơn cả là nên chọn sơ đồ chưng cất AD với bay hơi một lần và một tháp tinh cất. Sơ đồ công nghệ dạng này được trình bày trên hình 3 - 8.

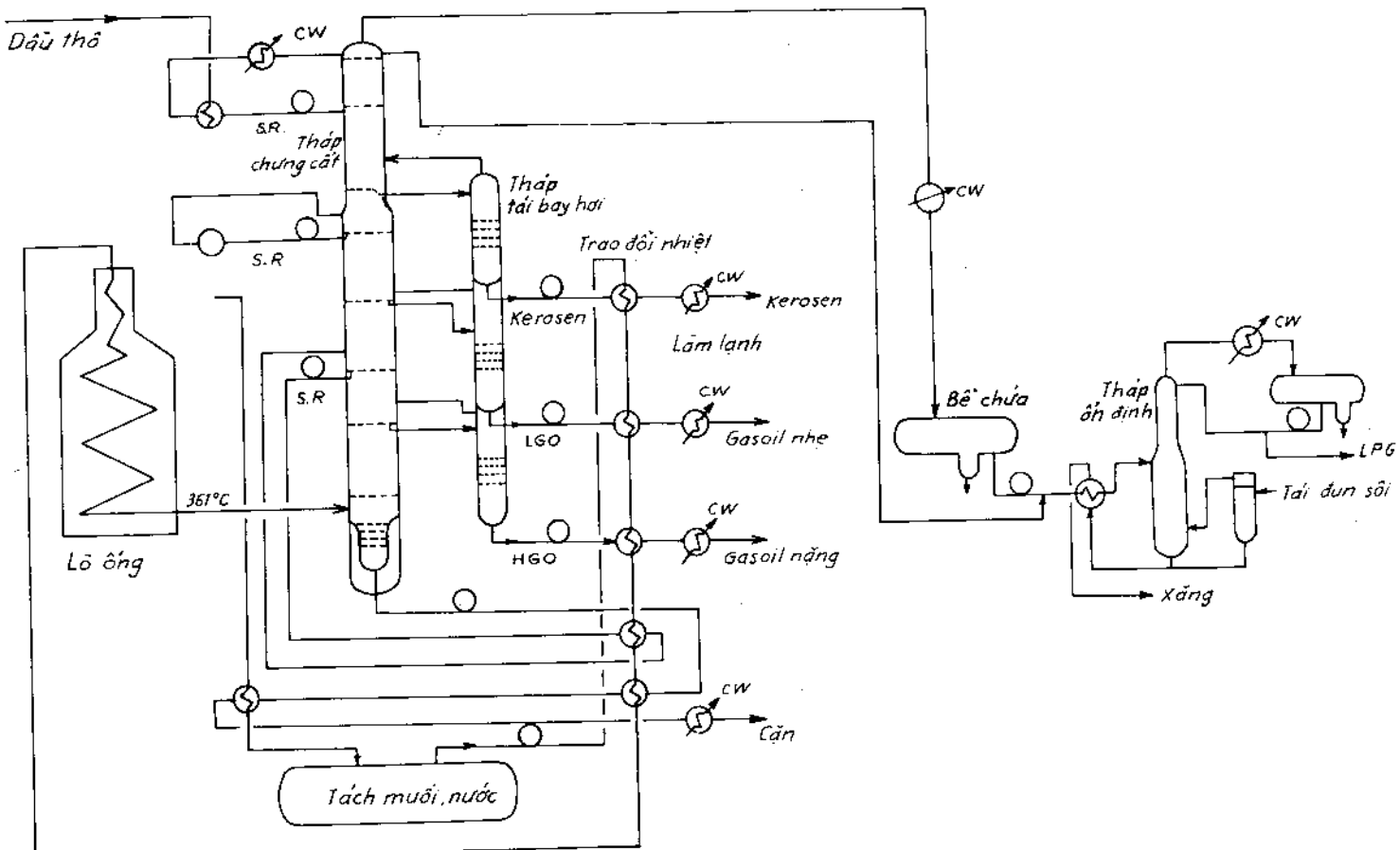
b. Với dầu mỏ chứa nhiều phần nhẹ, tiềm lượng sản phẩm trắng cao (50÷65%), chứa nhiều khí hòa tan (> 1,2%), chứa nhiều phân đoạn xăng (20÷30%), thì nên chọn sơ đồ chưng cất AD với bay hơi hai lần. Lần một tiến hành bay hơi sơ bộ phần nhẹ và tinh cất chúng ở tháp sơ bộ, còn lần hai tiến hành chưng cất phần dầu còn lại (hình 3 - 9). Như vậy ở tháp chưng sơ bộ, ta tách được phần khí hòa tan và phần xăng có nhiệt độ sôi thấp ra khỏi dầu. Để ngưng tụ hoàn toàn hơi bay lên, người ta phải tiến hành chưng cất ở áp suất cao hơn (khoảng 0,35 đến 1,0 đến MPa). Nhờ áp dụng chưng hai lần mà

ta có thể giảm được áp suất trong tháp thứ hai đến áp suất 0,14 - 0,16MPa và nhận được từ dầu thô lượng sản phẩm trắng nhiều hơn. Còn chưng cất ở áp suất thấp khi dùng nguyên liệu là cặn của chưng cất AD được dùng với mục đích hoặc nhận nguyên liệu cho cracking xúc tác hay hydrocracking (hình 3-11) hoặc nhận nguyên liệu cho sản xuất dầu nhờn bôi trơn (hình 3-12).

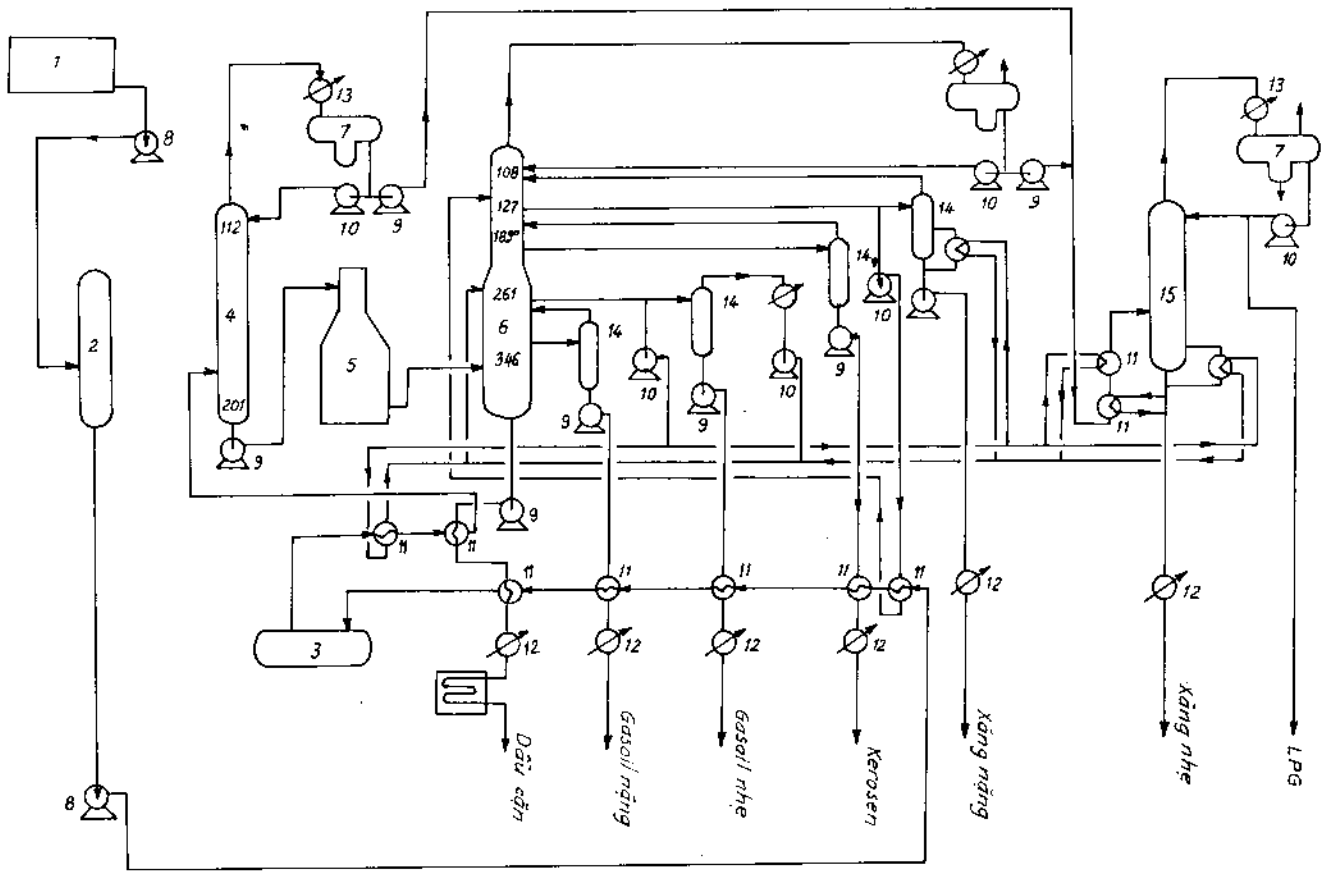
Sơ đồ chưng cất dầu thô với tháp bay hơi sơ bộ rất phổ biến trong các nhà máy chế biến dầu của Liên bang Nga và Tây Âu. Sơ đồ này cho phép đạt được độ sâu chưng cất cần thiết và linh hoạt hơn khi liên kết các khối AD và VD với các loại nguyên liệu dầu thô khác nhau. Hình 3 -10 và 11 trình bày sơ đồ chưng cất AD có hai cột phân đoạn với mục đích lấy nguyên liệu cho reforming xúc tác mà không lấy nguyên liệu cho sản xuất BTX. Còn hình 3 -13 trình bày sơ đồ công nghệ chưng cất A-V-D có kết hợp các quá trình khử nước, khử muối bằng điện với mục đích nhận nguyên liệu để sản xuất BTX.

Nguyên lý hoạt động của sơ đồ ở hình 3 - 13 như sau:

Nguyên liệu dầu thô cùng với chất khử nhũ tương được đưa vào đốt nóng trong các thiết bị trao đổi nhiệt *1*, sau đó đi vào thiết bị khử nước và muối bằng điện *2*. Dầu sau khi đã tách nước và muối được đưa vào thiết bị trao đổi nhiệt *1* và cho vào tháp tách sơ bộ *3*. Tại đây, người ta tiến hành tách phần lớn các cấu tử nhẹ của xăng và toàn bộ khí khỏi dầu. Ra khỏi đỉnh tháp *3*, khí hydrocacbon và xăng nhẹ được ngưng tụ trong các thiết bị làm lạnh ngưng tụ bằng không khí và bằng nước *4* rồi vào thùng chứa *5*, một phần chất lỏng ngưng tụ cho tưới hồi lưu lại tháp *3*. Khí và xăng từ thiết bị *5* được đưa vào tháp khử butan *14*. Dầu thô đã được tách bớt xăng từ đáy tháp *3* được cho qua lò đốt nóng *6*. Sau khi qua lò đốt, dầu có nhiệt độ cao được chia thành hai dòng: một dòng nhỏ được cho quay lại đáy tháp *3* để điều chỉnh nhiệt độ đáp tháp, còn dòng chính cho vào tháp AD số *7*. Hơi khí bốc lên từ đỉnh tháp được qua các thiết bị ngưng tụ làm lạnh rồi vào thùng chứa *5* và cùng với sản phẩm đỉnh của tháp *3* vào tháp khử butan *14*. Từ đĩa thứ *8* đến đĩa thứ *16 - 18* và đến đĩa thứ *28 - 30* của tháp chưng cất AD, người ta tách ra ba phân đoạn cạnh sườn: 180-220°C; 220÷280°C và 280-350°C. Mỗi phân đoạn được qua tách hơi phụ riêng biệt *8*. Hơi nước quá nhiệt cũng được đưa vào đáy của tháp chưng cất để tách hết các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp. Từ đáy tháp chưng cất AD số *7*, là phần cặn rộng (còn gọi là cặn thô hay mazut) được qua lò ống gia nhiệt để làm nguyên liệu cho tháp chưng chân không VD số *10*.

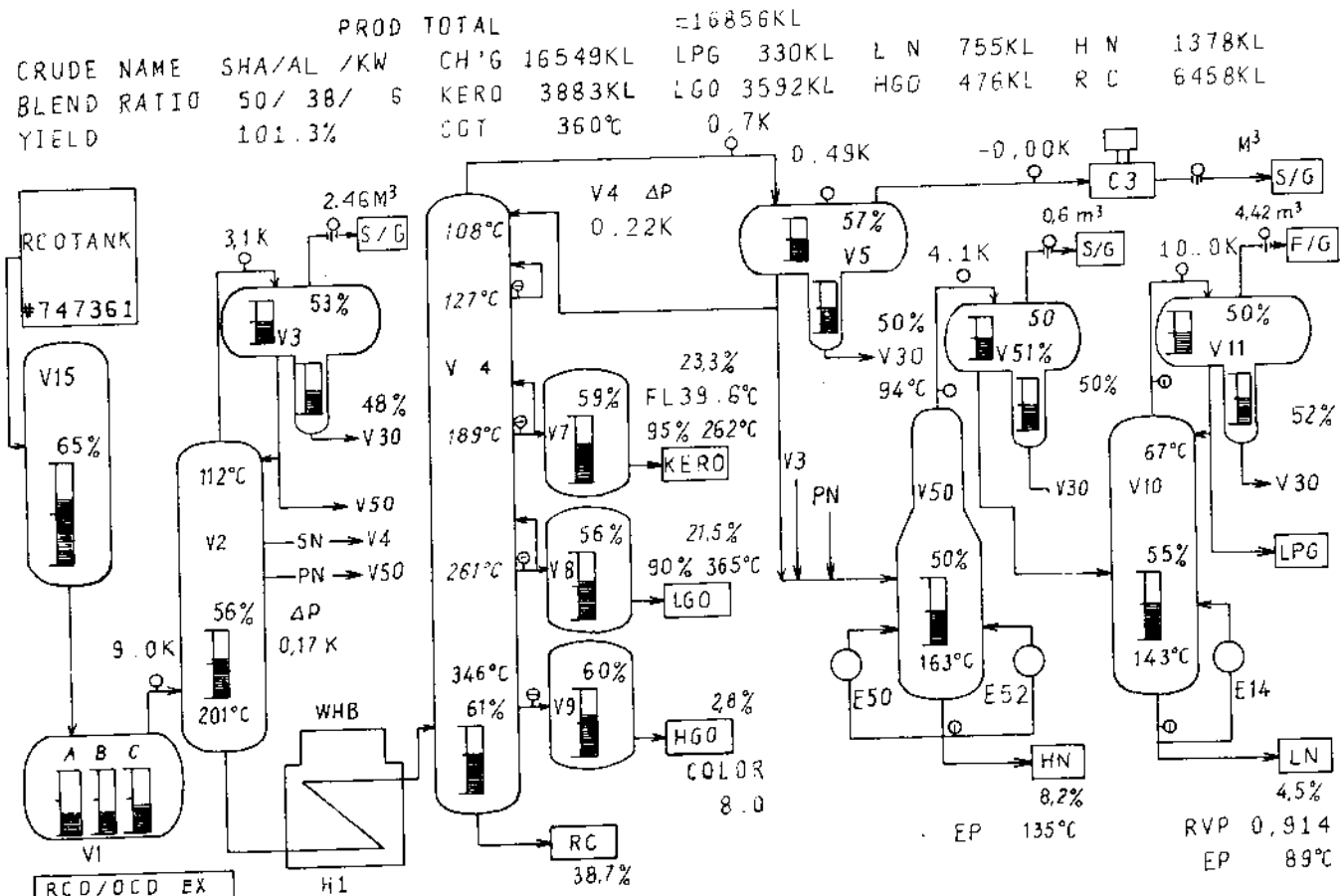


Hình 3-8. Sơ đồ công nghệ chưng cất loại một tháp

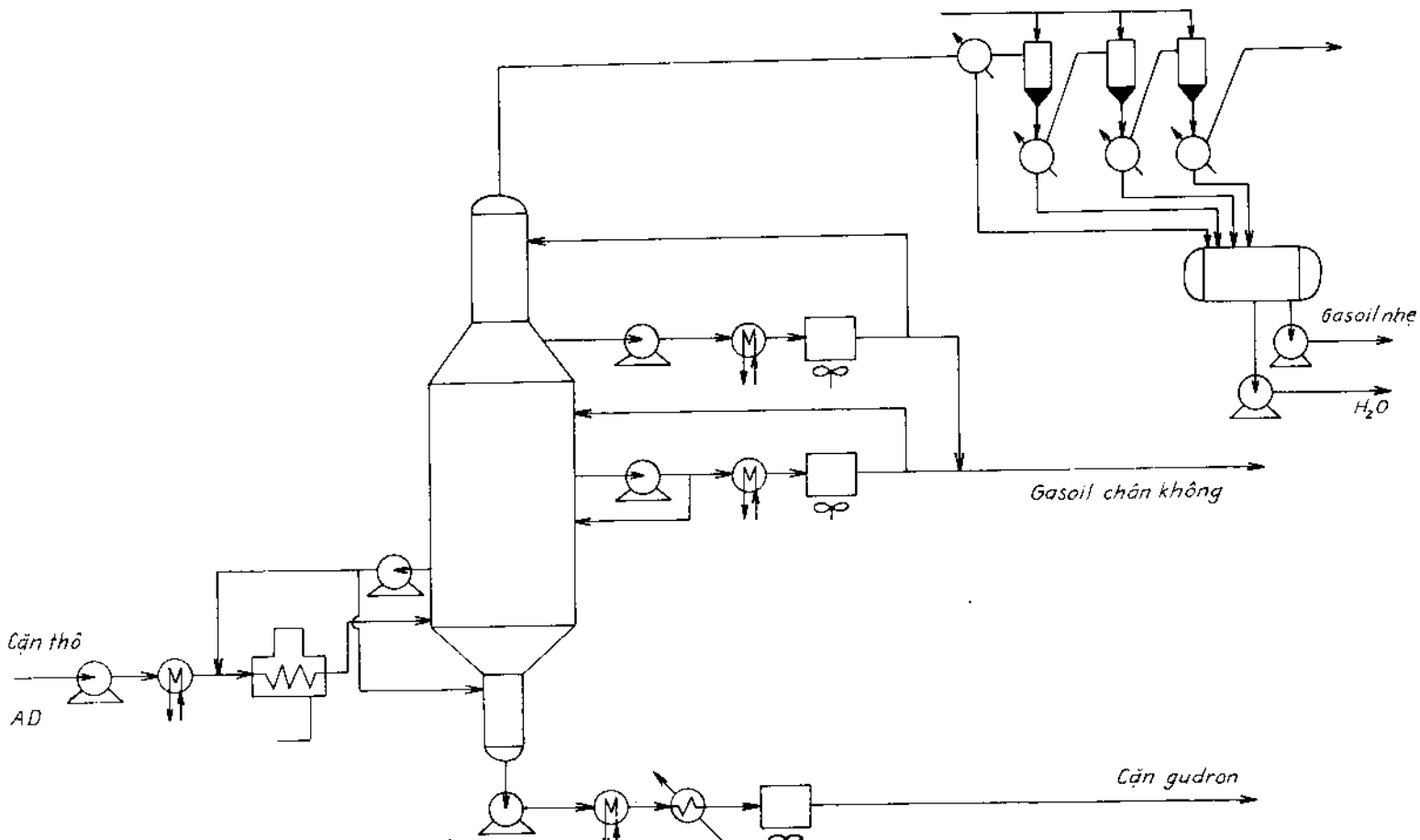


Hình 3-9. Sơ đồ công nghệ chưng cất loại hai tháp

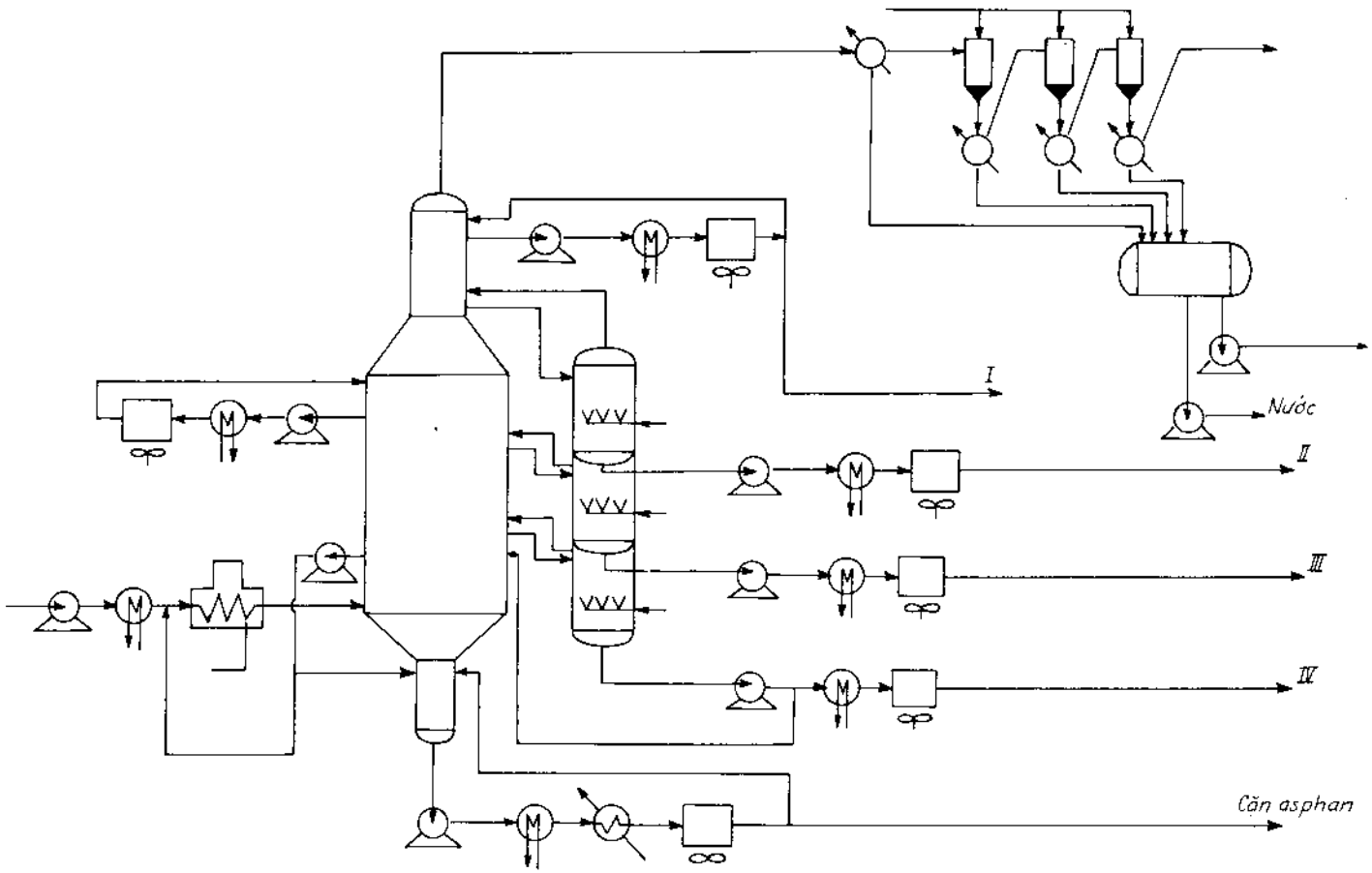
1. Bể chứa; 2. Bể lắng; 3. Tách muối và nước; 4. Tháp chưng sơ bộ; 5. Lò ống; 6. Tháp chưng chính; 7. Thùng chứa; 8, 9, 10. Bơm; 11. Trao đổi nhiệt; 12. Làm lạnh; 13. Ngưng tụ; 14. Tái bay hơi; 15. Tháp ổn định


PROD TOTAL =16856KL
CRUDE NAME SHA/AL /KW
BLEND RATIO 50/ 38/ 6
YIELD 101.3%
CH'G 16549KL
KERO 3883KL
CGT 360℃
LPG 330KL
LGO 3592KL
0.7K
L N 755KL
HGO 476KL
H N 1378KL
R C 6458KL
RCOTANK
#747361
V15
65%
A B C
V1
RCO/OCD EX
9.0K
V2
112℃
56%
201℃
ΔP
0.17 K
SN → V4
PN → V50
V50
V30
48%
V3
53%
3.1K
2.46M³
S/G
WHB
H1
108℃
127℃
V 4
189℃
261℃
346℃
61%
V4 ΔP
0.22K
59%
V7
23.3%
FL 39.6℃
95% 262℃
KERO
56%
V8
21.5%
90% 365℃
LGO
60%
V9
28%
HGO
COLOR
8.0
RC
38.7%
0.49K
57%
V5
V30
94℃
V3
PN
V50
50%
163℃
E50
E52
HN
8.2%
EP 135℃
-0.00K
C3
M³
S/G
0.6 m³
4.1K
50
V51%
50%
V30
4.42 m³
F/G
10.0K
50%
V11
52%
V30
67℃
V10
55%
143℃
E14
LPG
LN
4.5%
RVP 0.914
EP 89℃

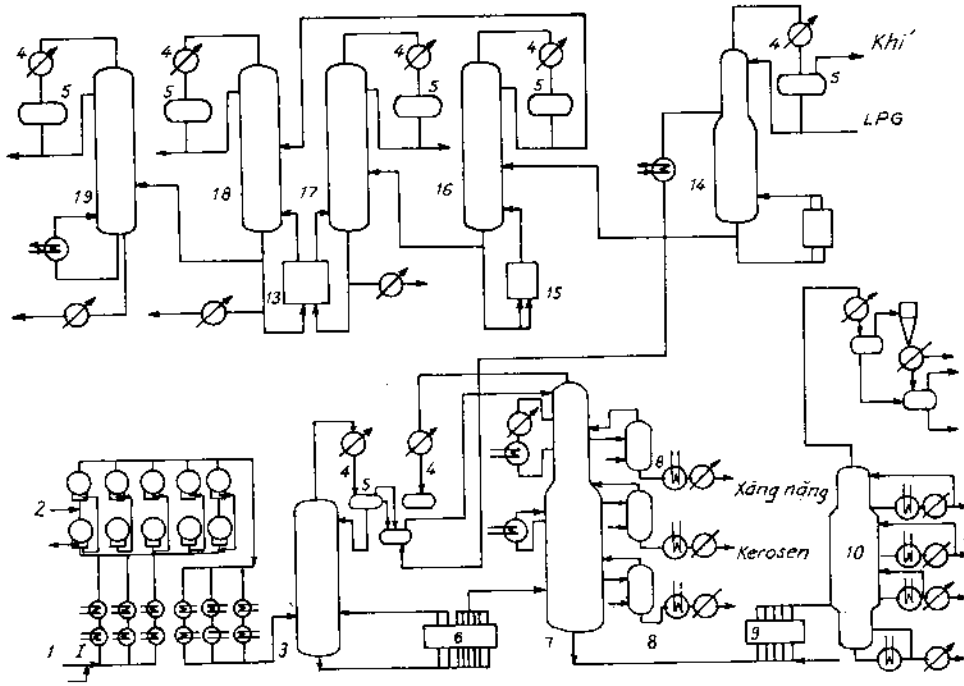
Hình 3-10



Hình 3-11. Chưng cất chân không nhận nguyên liệu cho FOC



Hình 3-12. Chưng cất chân không để nhận dầu nhờn



Hình 3-13. Chưng cất AVD có nhận nguyên liệu cho sản xuất BTX

1. Thiết bị trao đổi nhiệt; 2. Khử muối nước bằng điện; 3. Tháp chưng sơ bộ4. Làm lạnh ngưng tụ; 5. Bể chứa; 6, 9, 15. Lò ống; 7. Cột phân đoạn chính ở áp suất khí quyển; 8. Cột tách phụ; 10. Tháp chưng chân không; 11. Hệ thống tạo chân không; 12. Thiết bị tách khí; 13. Bể lắng; 14. Tháp khử butan; 16 + 19. Tháp phân chia xăng20. Thiết bị đốt nóng; I- Nguyên liệu; II- Chất khử nhũ; III- Nước sạch; IV- Hơi nước; V- Nước và muối; VI- Xăng nhẹ và khí; VII- Dầu đã tách xăng nhẹ; VIII- Xăng nặng; IX- Phân đoạn đến 180°C; X- Phân đoạn 180-280°CXI- Phân đoạn 280 - 350°C; XII- Hơi nước; XIII- Mazút; XIV- Khí; XV- Hơi dầu; XVI- Nước ngưng; XVII- Gasoil chân không nhẹ; XVIII- Phân đoạn dầu nhờn rộng; XIX- Dầu nhờn sẫm màu; XX- Gudron; XXI- Xăng chưa ổn định; XXII- LPG; XXIII- Khí C_1-C_2; XXIV- Phân đoạn C_5- 62°C; XXV- Phân đoạn 62 - 105°C; XXVI- Phân đoạn 62-85°C; XXVII- Phân đoạn 85- 105°C; XXVIII- Phân đoạn 105- 140°C; XXIX- Phân đoạn 140 - 180°C.

Phần gasoil chân không tách ra đầu tiên từ tháp *10*, sau khi làm lạnh, một phần được quay lại tưới hồi lưu đỉnh. Sản phẩm kế đó là phân đoạn dầu nhờn rộng, còn sản phẩm tiếp theo là phân đoạn tối màu hơn. Sản phẩm đáy là cặn gudron, sau khi tách ra, được làm lạnh và cho hồi lưu đáy tháp để điều chỉnh nhiệt độ của cặn trong khoảng 320 ÷ 330°C. Để tránh sự phân hủy ở đáy tháp VD số *10* và lò ống *9* cũng như các thiết bị bốc hơi phụ trợ, người ta cho hơi nước quá nhiệt vào. Hỗn hợp hơi hydrocacbon và hơi nước tách ra từ đỉnh tháp chưng VD số *10* được qua hệ thống tạo chân không sau khi đã được ngưng tụ trong thiết bị *4* rồi vào thiết bị tách hơi *12*. Pha hơi được bơm chân không *11* hút theo, còn pha lỏng cho qua thùng chứa *13* để phân tách riêng dầu và nước.

Xăng chưa ổn định từ thiết bị *5* cho qua trao đổi nhiệt *1* và đi vào ổn định trong tháp khử butan *14*. Phần $C_1 \div C_4$ tách ra ở đỉnh tháp, qua làm lạnh và được chia làm hai phần, một phần cho hồi lưu còn một phần được phân chia trong thiết bị phân chia khí thành khí ngưng tụ (LPG) và khí khô ($C_1 \div C_2$).

Xăng đã khử butan được cho qua chưng cất tiếp trong các tháp *16*, *17*, *18*, *19* thành các phân đoạn hẹp: C_5 - 62°C; 62 - 85°C; 85 - 105°C; 105 - 140°C; 140 - 180°C và 85 - 180°C, dùng làm nguyên liệu cho các quá trình sản xuất benzen, toluen, xylen, hay để sản xuất xăng có trị số octan cao bằng quá trình reforming xúc tác.

Chế độ công nghệ của dây chuyền như sau:

Thiết bị khử nước và muối:	Cấp 1	Cấp 2
Nhiệt độ dầu, °C:	135	125
Áp suất, MPa	1,2	1,1
Tiêu hao hơi, % so với dầu	5	3
. Cột tách sơ bộ		
Nhiệt độ, °C:		
- cấp liệu	205	
- đỉnh cột	155	
- đáy cột	240	
- tưới hồi lưu	70	
Áp suất, MPa	0,5	
Chỉ số hồi lưu, kg/kg	0,6/1	
. Cột chưng AD.		
Nhiệt độ, °C:		
- cấp liệu	365	

- đỉnh cột	146
- tại cửa ra của phân đoạn: 180- 230	196
- cửa ra tưới hồi lưu 1	216
- cửa ra của phân đoạn 230- 280:	246
- tưới hồi lưu 2	260
- cửa ra của phân đoạn 280- 360	312
- đáy tháp	342
- tại thiết bị chứa	60
Áp suất, MPa:	
- tại đỉnh tháp	0,25
- ở thiết bị chứa	0,20
Chỉ số hồi lưu, kg/kg	1,4/1
Tiêu hao hơi, % so với phân đoạn:	
180- 230°C	2
230- 280°C	1
280- 360°C	0,5
> 360°C	2,5
. Tháp chưng chân không VD	
Nhiệt độ, °C:	
- cấp liệu	395
- đỉnh cột	125
- tại cửa ra của gasoil nhẹ	195
- tại cửa ra của phân đoạn dầu nhờn rộng	260
- tại cửa ra của phân đoạn dầu tối màu	300
- tại đáy tháp	352
Áp suất chân không ở đỉnh tháp, kPa	8
. Tháp khử butan	
Nhiệt độ, °C	
- cấp liệu	145
- tại đỉnh tháp	75
- tại đáy tháp	190
- thùng chứa	55
Chỉ số hồi lưu, kg/kg	3,5/1
Áp suất, MPa:	
- đỉnh cột	1,1
- thùng chứa	1,05

. Các cột phân chia xăng	16	17	18	19
Nhiệt độ, °C:				
- cấp liệu	154	150	117	111
- đỉnh	134	132	82	96
- đáy	202	173	135	127
Chỉ số hồi lưu, kg/kg	1,3/1	2,4/1	4/1	2,2/1

Áp suất MPa				
- đỉnh tháp	0,45	0,13	0,35	0,20
- thùng chứa	0,42	0,10	0,32	0,17

Đặc tính của thiết bị trong sơ đồ chưng cất:

Thiết bị	Đường kính, m	Số đĩa	Khoảng cách giữa các đĩa
Tháp chưng sơ bộ:	5	24	600
- phần chưng		12	600
- phần cất		12	600
Tháp AD:			
- phần đỉnh	5	15	700
- phần giữa	7	23	700
- phần đáy	7	5	700
Cột khử butan:			
- phần đỉnh	2,8	21	600
- phần đáy	3,6	19	600
Cột chưng xăng:			
16	2,6	60	600
17	4,0	60	600
18	3,6	60	600
19	2,8	60	600
Cột chưng VD:			
- phần đỉnh	6,4	4	600
- phần giữa	9	10	900
- phần đáy	4,5	4	600

Cân bằng vật chất của dây chuyền công nghệ chưng cất A-V-D với dầu thô chứa nhiều phần nhẹ, công suất 6 đến 8 triệu tấn/năm như sau:

Nguyên liệu vào

Dầu thô, %	100
Sản phẩm ra, % so với dầu thô:	
- phân đoạn đến 180°C	19,13
- phân đoạn đến 180- 220°C	7,37
- phân đoạn đến 220- 280°C	11,0

- phân đoạn đến 280- 350°C	10,5
- phân đoạn gasoil chân không nhẹ	1,2
- phân đoạn dầu nhờn rộng	22
- phân đoạn gudron	28

Tháp tách butan và chưng cất xăng:

Nguyên liệu vào	% so với dầu	Cấu tử có ích tách ra khỏi dầu % so với cấu tử có ích	
Phân đoạn đến 180°C	19,13	100	90,1
Sản phẩm ra			
C_2 - C_4	0,23	100	92,5
C_3 - C_4	1,13	100	93
C_5 - 62°C	2,67	93,7	93
62 - 105°C	6,28	92,2	93,8
105 - 140°C	4,61	90,9	89,2
140 - 180°C	4,21	95,2	95,5

Chương 4

SẢN XUẤT DẦU NHỜN TỪ DẦU MỎ

4.1. GIỚI THIỆU CHUNG

Dầu mỡ nhờn có tầm quan trọng rất lớn trong việc bôi trơn các chi tiết chuyển động, giảm ma sát, giảm mài mòn và ăn mòn các chi tiết, tẩy sạch bề mặt, tránh tạo thành các lớp cặn bùn, tản nhiệt làm mát và làm khít các bộ phận cần làm kín... Trong số các chức năng kể trên thì chức năng bôi trơn là chức năng quan trọng nhất của dầu mỡ nhờn. Bôi trơn là biện pháp làm giảm ma sát đến mức thấp nhất, bằng cách tạo ra giữa bề mặt ma sát một lớp chất được gọi là chất bôi trơn. Chất bôi trơn có thể ở dạng lỏng (dầu nhờn) hay dạng đặc (mỡ), hay ở dạng rắn... Trong số đó, chiếm đa phần là dạng lỏng, dạng đặc chiếm phần thứ hai, còn chất bôi trơn dạng rắn thường chiếm rất ít và chỉ áp dụng trong một vài trường hợp riêng biệt như bôi trơn các ổ trục có nhiệt độ rất cao hoặc trong chân không, những nơi này không thể dùng dầu hay mỡ bôi trơn được. Chính vì thế dầu nhờn là vật liệu bôi trơn chủ yếu trong công nghiệp và trong kỹ thuật hiện nay.

Khi sử dụng đúng dầu mỡ nhờn sẽ tạo nên sự ngăn cách giữa các bề mặt ma sát, làm giảm tối đa ma sát, tránh mài mòn và có khả năng làm mát nếu dầu được chảy hồi lưu qua các chi tiết này.

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất dầu mỡ nhờn là dầu mỏ, chính xác là từ các hydrocacbon của dầu mỏ. Do giá thành sản xuất thấp nên các sản phẩm dầu mỡ nhờn được sử dụng rất phổ biến trong các loại chất bôi trơn. Về bản chất, dầu bôi trơn bao gồm các cấu tử dầu nhờn gốc (còn gọi là dầu gốc) được trộn thêm các phụ gia để cải thiện và tăng cường các tính năng sử dụng cho dầu nhờn. Trong chương này, chúng ta đề cập đến các vấn đề có liên quan đến quá trình sản xuất dầu gốc từ dầu mỏ.

4.2. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA PHÂN ĐOẠN DẦU NHỜN

Từ các phân đoạn dầu thô thích hợp cho sản xuất dầu gốc sẽ cho phép chúng ta tạo ra được các sản phẩm mong muốn với giá thành sản xuất thấp. Do vậy, thành phần chính của phân đoạn dầu nguyên liệu cần được khảo sát

kỹ, nhằm mục đích nhận dầu gốc có chất lượng cao. Các hợp chất có mặt trong nguyên liệu gồm các loại sau:

- Parafin mạch thẳng và mạch nhánh.

- Hydrocacbon naphten đơn vòng hay đa vòng có hoặc không chứa mạch nhánh alkyl.

- Các hydrocacbon thơm đơn vòng hay đa vòng có hoặc không chứa mạch nhánh alkyl.

- Các hợp chất lai hợp mà chủ yếu là loại lai hợp giữa naphten và parafin, giữa naphten và hydrocacbon thơm.

- Các hợp chất dị nguyên tố chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh.

Tính chất quan trọng nhất của dầu nhờn là độ nhớt và tính chất nhớt nhiệt của nó (hay đại lượng đặc trưng là chỉ số độ nhớt), tức là tính chất ít thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ. Các tính chất này chủ yếu được quyết định bởi thành phần của các hợp chất hydrocacbon chứa trong dầu gốc.

Nguyên liệu chính để sản xuất dầu nhờn là phân đoạn cặn sau chưng cất khí quyển có nhiệt độ sôi trên 300°C. Trong phân đoạn này có chứa các hợp chất hydrocacbon với số nguyên tử cacbon từ 21 cho đến 40 hay cao hơn. Do vậy những hydrocacbon trong phân đoạn này có trọng lượng phân tử lớn và có cấu trúc phức tạp, đặc biệt là dạng hydrocacbon lai hợp tăng lên rất nhiều.

Loại hydrocacbon *n*-parafin, *iso*-parafin thường có số lượng ít hơn so với naphten hay hydrocacbon thơm và dạng lai hợp, ngay cả ở dầu thô họparafinic điều này vẫn đúng. Các *iso*-parafin lại có số lượng ít hơn *n*-parafin, chúng có đặc điểm là có cấu trúc mạch chính dài, ít nhánh phụ và các nhánh chỉ là các nhóm metyl.

Các hydrocacbon naphten là loại chiếm đa số trong phân đoạn này, số vòng naphten có thể có từ 1 đến 4 (cũng có loại dầu đã phát hiện thấy naphten có số vòng đến 7 hoặc 9). Xung quanh vòng naphten thường có nhánh phụ là các nhóm metyl và đồng đẳng. Những loại naphten 1 hay 2 vòng có nhánh phụ là các hydrocacbon parafin dài, nhánh phụ thường là mạch alkyl thẳng hoặc nhánh và thường ít nhánh.

Các hợp chất thơm ở phân đoạn dầu nhờn thường gặp là loại 1, 2 hay 3 vòng thơm, còn loại nhiều vòng thơm ngưng tụ lại tập trung chủ yếu ở phần cặn gudron. Đại bộ phận các hợp chất thơm ở phân đoạn dầu nhờn là loại lai hợp, lai hợp naphten và hydrocacbon thơm hay parafin.

Các hợp chất phi hydrocacbon như các hợp chất chứa các nguyên tố oxy, nitơ, lưu huỳnh cũng chiếm phần lớn trong phân đoạn dầu nhờn. Các hợp chất chứa kim loại cũng gặp trong phân đoạn này. Nói chung các hợp chất phi hydrocacbon là các chất có hại, chúng tạo ra màu sẫm cho sản phẩm, làm giảm độ ổn định oxy hóa của sản phẩm. Vì thế trong quá trình sản xuất dầu nhờn, người ta phải áp dụng các biện pháp khác nhau để loại chúng ra khỏi dầu gốc.

Khi nghiên cứu các tính chất sử dụng của phân đoạn dầu nhờn, người ta thấy các hợp chất *n*- parafin với phân tử lượng lớn thường là parafin rắn (còn gọi là sáp), chúng làm giảm độ linh động của dầu nhờn nên hàm lượng của chúng cũng phải giảm tới mức cần thiết, đặc biệt với các dầu bôi trơn làm việc ở nhiệt độ âm. Nhưng các *iso*- parafin lại là thành phần rất tốt trong dầu bôi trơn vì chúng có độ nhớt thích hợp và tính chất nhớt nhiệt rất tốt. Số liệu ở bảng 4- 1 cho thấy, nếu mạch càng dài nhánh phụ ở vị trí đầu mạch và lại có nhánh thì chúng có chỉ số nhớt đặc biệt cao và đó là các cấu tử thích hợp nhất trong thành phần của dầu gốc có chất lượng cao.

Bảng 4- 1. **Chỉ số độ nhớt của izo-parafin C_{21} và C_{24}**

Hydrocacbon	Số nguyên tử cacbon trong phân tử.	Chỉ số độ nhớt.
2- metyl eicozan	21	165
3- metyl eicozan	21	146
4- metyl eicozan	21	145
5- metyl eicozan	21	140
2- metyl tricozan	24	170
2,2- dimetyl docozan	24	163
2,4- dimetyl docozan	24	144
2,4,6- trimetyl heneicozan	24	118

Các hydrocacbon naphten hay hydrocacbon thơm 1 vòng hoặc 2 vòng với mạch nhánh parafin dài khi có cùng nhiệt độ sôi thì độ nhớt cũng xấp xỉ nhau. Khi tăng chiều dài nhánh, độ nhớt tăng lên rõ rệt và chỉ số nhớt cũng tốt, đặc biệt là khi mạch nhánh alkyl lại phân nhánh. Còn đối với các naphten và hydrocacbon thơm nhiều vòng hoặc loại lai hợp naphten - hydrocacbon thơm thường có độ nhớt rất cao, song chỉ số nhớt lại rất thấp. Như vậy các hợp chất này không phải là cấu tử cần thiết cho dầu gốc để chế tạo dầu bôi trơn chất lượng cao. Mặt khác trong quá trình bảo quản hay làm việc, các

hợp chất này có xu hướng tạo nhựa mạnh, làm giảm nhanh chóng tính năng sử dụng của dầu nhờn.

Như vậy, chỉ có các hợp chất hydrocacbon với cấu trúc gồm naphten hay hydrocacbon thơm 1 vòng có nhánh *izo*-parafin dài và các *izo*-parafin mới là những cấu tử lý tưởng cho dầu bôi trơn, vì chúng không chỉ có độ nhớt đảm bảo mà còn có chỉ số độ nhớt cao, cho phép chế tạo được dầu nhờn có chất lượng cao. Trong trường hợp cần sản xuất dầu nhờn có chất lượng cao, rõ ràng chúng ta cần phải tiến hành loại bỏ các hợp chất không thích hợp ra khỏi dầu nhờn nguyên liệu. Đó là các hydrocacbon nhiều vòng, các hợp chất dị nguyên tố và ngay cả *n*-parafin có trọng lượng phân tử lớn. Bảng 4 - 2 cho ta biết những thành phần nào có trong phần cất chân không từ dầu thô là các cấu tử có lợi và các cấu tử nào có hại cần phải loại bỏ khi sản xuất dầu nhờn. Các loại dầu thô khác nhau sẽ cho thành phần phân đoạn dầu nhờn khác nhau và chỉ những phân đoạn dầu nhờn của dầu mỏ họ naphteno-parafinic parafino-naphtenic hay parafinic có khả năng sản xuất được dầu gốc có chất lượng cao. Ngược lại từ dầu mỏ họ naphten hay aromatic khó có khả năng chế tạo dầu nhớt có chỉ số nhớt cao. Trong trường hợp đó nếu muốn sản xuất dầu nhờn có chỉ số nhớt cao, người ta phải pha thêm một lượng lớn các phụ gia để làm tăng chỉ số nhớt, như vậy giá thành sẽ cao hơn. Những phụ gia này thường là các polyme như polyisobutylen, polymetacrylat, polyme của estevinylic, polyalkylstyren.

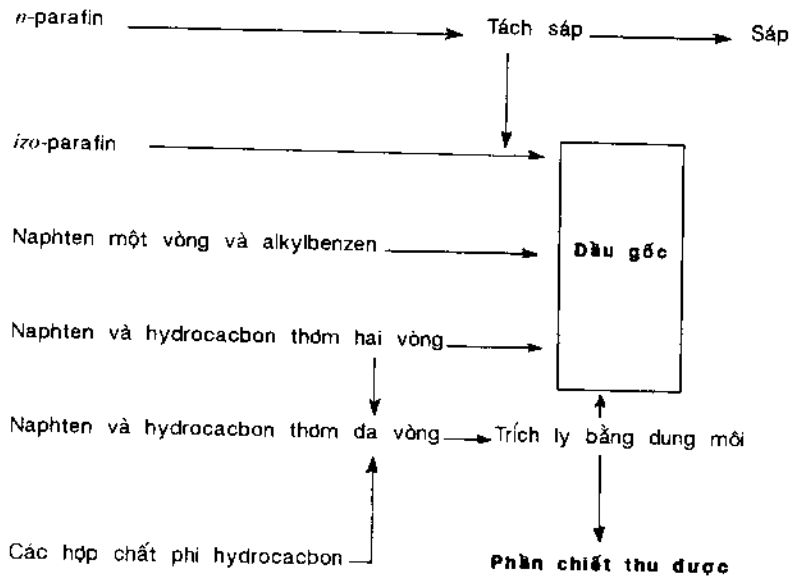
4.3. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT DẦU NHỜN GỐC

Việc tách các thành phần không mong muốn trong sản xuất dầu gốc được thực hiện nhờ các quá trình lọc dầu sẽ cho phép sản xuất dầu gốc chất lượng cao, ngay cả với phân đoạn dầu nhờn của dầu thô chưa thích hợp cho sản xuất dầu nhờn. Sơ đồ công nghệ chung để sản xuất dầu nhờn gốc từ dầu mỏ thường bao gồm các công đoạn như chỉ ra ở hình 4 -1, gồm các quá trình chính sau:

- Chưng chân không nguyên liệu cặn mazut;
- Chiết tách, trích ly bằng dung môi;
- Tách hydrocacbon rắn (sáp hay petrolactum);
- Làm sạch lần cuối bằng hydro hóa.

Quá trình tách asphan bằng dung môi propan thường được áp dụng để sản xuất dầu nhờn có độ nhớt cao từ nguyên liệu cặn gudron cũng được xếp vào quá trình chiết, trích ly bằng dung môi.

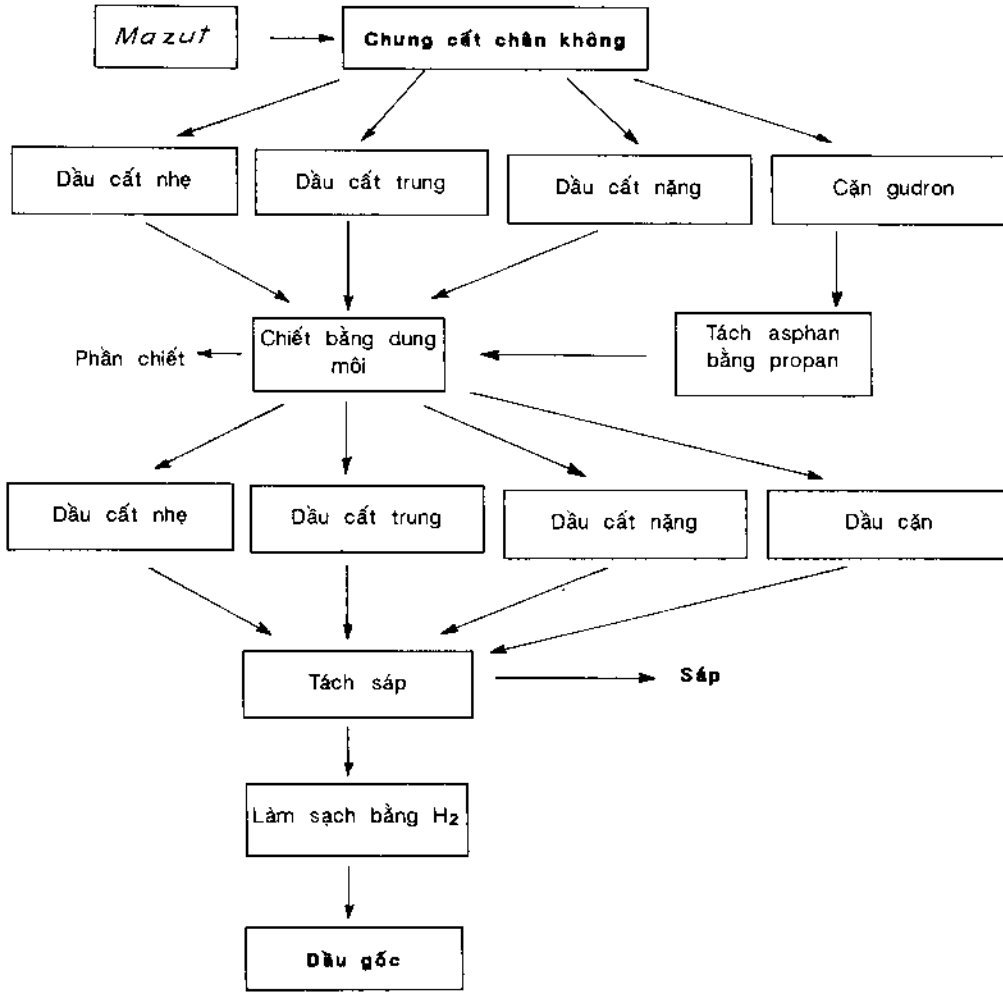
Bảng 4 - 2. **Thành phần của phân đoạn cất chân không**



4.3.1 Chưng cất chân không

Từ sơ đồ chung (hình 4 - 1), ta thấy công đoạn trong sản xuất dầu nhờn gốc là chưng chân không để tách lấy các phân đoạn riêng biệt dựa vào khoảng nhiệt độ sôi hay độ nhớt. Nguyên liệu của quá trình này là phần cặn của quá trình chưng cất khí quyển AD (còn gọi là mazut). Do đó mục đích của công đoạn này là điều chỉnh độ nhớt và nhiệt độ chớp cháy của phân đoạn dầu gốc. Sơ đồ chưng chân không được trình bày trên hình 4 - 2.

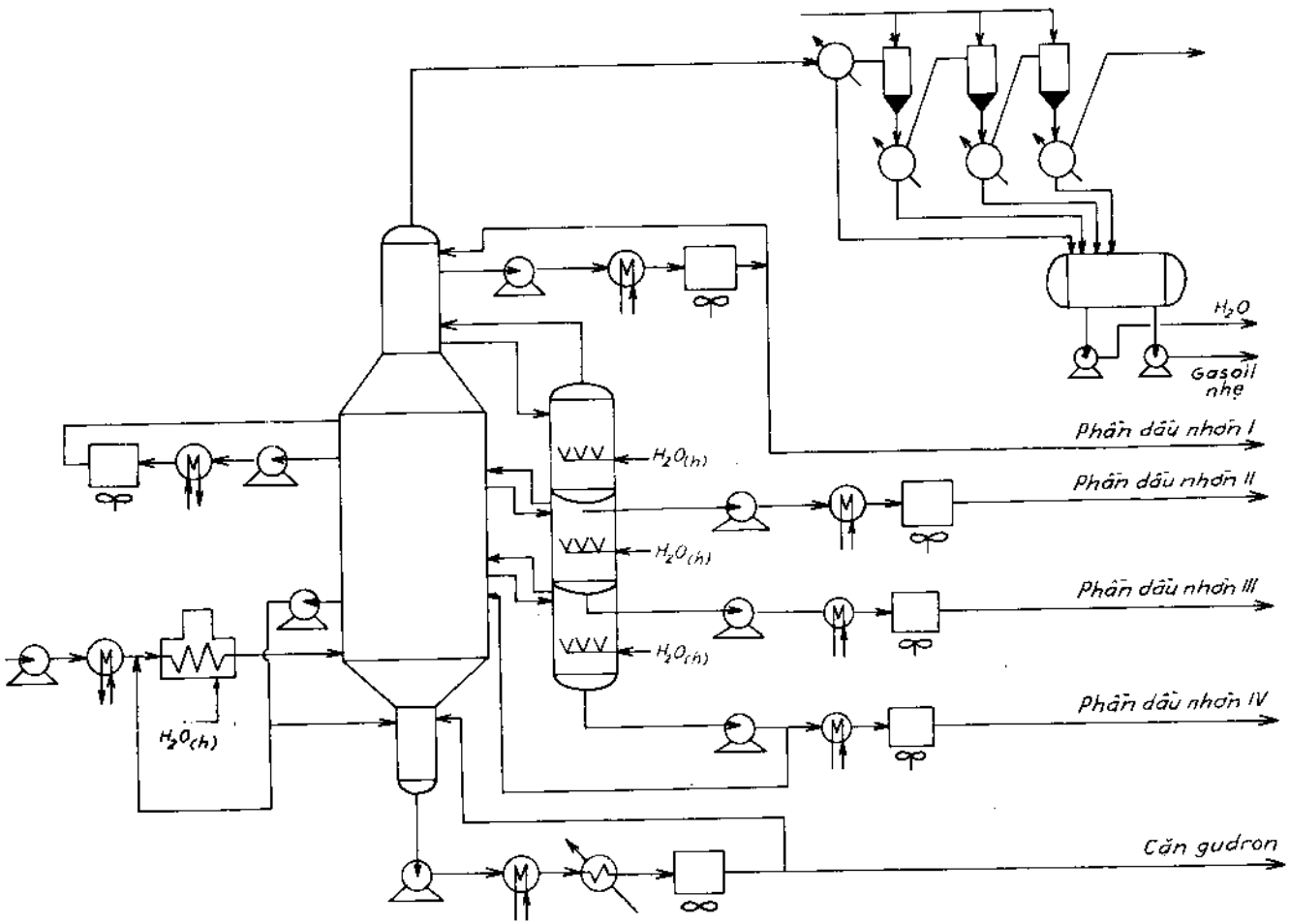
Chưng cất chân không cho phép nhận các phân đoạn dầu bôi trơn có độ nhớt khác nhau. Phần dầu nhẹ nhất, có độ nhớt nhỏ nhất thu được ở đỉnh tháp và phân đoạn nặng nhất thu được từ đáy tháp. Trong các phân đoạn sẽ có mặt tất cả các cấu tử có trong nguyên liệu của loại dầu mỏ đem chưng cất. Dễ dàng thấy rằng các dầu mỏ do khác nhau về thành phần các cấu tử nên chúng không cho phép nhận các phân đoạn dầu bôi trơn với chất lượng mong muốn. Nhưng nhờ công nghiệp chế biến dầu hiện đại, người ta có thể thu được dầu gốc chất lượng tốt từ bất kỳ dầu thô nào, song giá thành sản phẩm sẽ rất khác nhau và sẽ càng cao nếu nguyên liệu không thuận lợi. Dầu



Hình 4-1. Sơ đồ công nghệ sản xuất dầu gốc

thô tốt nhất cho việc sản xuất dầu gốc là các phân đoạn dầu nhờn có chứa nhiều hydrocacbon naphten và hydrocacbon thơm 1 vòng có nhánh parafin dài phân nhánh và các *izo*-parafin. Còn dầu thô xấu nhất là loại dầu chứa nhiều hydrocacbon đa vòng và hydrocacbon thơm ngưng tụ cao.

Khi chưng cất chân không, độ nhớt là hàm số của khoảng nhiệt độ sôi và cũng là hàm số của trọng lượng phân tử. Độ nhớt là một tham số quan trọng, bởi vì khi chưng cất chân không, khó có thể điều chỉnh chính xác nhiệt độ



Hình 4-2. Chưng cất chân không để nhận dầu nhờn

cất như trong chưng cất khí quyển. Do vậy nhiều khi không đảm bảo tuyệt đối chính xác nhiệt độ chớp cháy của phân đoạn dầu nhờn nào đó. Để điều chỉnh thông số này, người ta phải tiến hành tách các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp bằng cách chưng cuốn theo hơi nước trong các tháp bay hơi phụ.

4.3.2 Các quá trình trích ly, chiết tách bằng dung môi

Mục đích của quá trình trích ly là chiết tách các cấu tử không mong muốn chứa trong các phân đoạn dầu nhờn mà bằng chưng cất không thể loại ra được. Các cấu tử này thường làm cho dầu nhờn sau một thời gian bảo quản hay sử dụng bị biến đổi màu sắc, tăng độ nhớt, xuất hiện các hợp chất có tính axit không tan trong dầu, tạo thành cặn nhựa và cặn bùn trong dầu.

Nguyên lý của quá trình tách bằng dung môi là dựa vào tính chất hòa tan chọn lọc của dung môi được sử dụng. Khi trộn dung môi với nguyên liệu ở điều kiện thích hợp, các cấu tử trong nguyên liệu sẽ được phân thành hai nhóm: nhóm các cấu tử hòa tan tốt vào dung môi tạo thành pha riêng với tên gọi là pha chiết (extract), còn phần không hòa tan hay hòa tan rất ít vào dung môi gọi là rafinat. Sản phẩm có ích có thể hoặc nằm trong pha extract hay pha rafinat tùy theo dung môi sử dụng. Nhưng trong thực tế người ta quen gọi pha chứa sản phẩm là rafinat còn pha cần phải loại đi là pha extract. Dựa vào bản chất của dung môi mà người ta chia thành dung môi có cực và dung môi không cực hay dung môi hỗn hợp, nhưng cho dù là loại nào, dung môi được chọn phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Phải có tính hòa tan chọn lọc, tức là phải có khả năng phân tách thành hai nhóm cấu tử: nhóm có lợi và nhóm không có lợi cho dầu gốc. Tính chất này còn được gọi là độ chọn lọc của dung môi.

- Phải bền về hóa học, không phản ứng với các cấu tử của nguyên liệu, không gây ăn mòn và dễ sử dụng.

- Có giá thành rẻ, dễ kiếm.

- Có nhiệt độ sôi khác xa so với các cấu tử cần tách để dễ dàng thu hồi dung môi, tiết kiệm được năng lượng.

Ba loại dung môi có cực để tách phần hydrocacbon thơm và cặn nhựa ra khỏi các phân đoạn dầu nhờn cất hiện đang được sử dụng phổ biến đó là phenol, furfurol và N- metylpirolydon. Còn để tách các hợp chất nhựa asphan trong phân đoạn gudron, phổ biến là dùng propan lỏng.

4.3.2.1. Quá trình khử asphan trong phần cặn gudron

Do trong gudron có chứa nhiều các cấu tử không có lợi cho dầu gốc, nên nếu đưa trực tiếp vào trích ly sẽ không cho phép đạt chất lượng và hiệu quả mong muốn,chính vì thế người ta thường tiến hành khử asphan trước. Trong sản xuất dầu nhờn, phổ biến dùng propan lỏng để khử chất nhựa-asphan trong phân đoạn gudron.

Mục đích của quá trình này là ngoài việc tách các hợp chất nhựa-asphan còn cho phép tách cả các hợp chất thơm đa vòng, đã làm giảm độ nhớt, chỉ số khúc xạ, độ cốc hóa và nhận được dầu nhờn nặng có độ nhớt cao cho dầu gốc.

a. Cơ sở lý thuyết của quá trình

Cơ sở lý thuyết của quá trình là các hợp chất nhựa, asphan chiếm phần chủ yếu trong cặn gudron, chúng là các hợp chất có khả năng hòa tan kém trong dung môi không cực. Nhờ tính chất này,người ta chọn dung môi parafiníc để tách chúng. Dung môi tạo điều kiện cho quá trình đông tụ các chất nhựa -asphan và hòa tan chọn lọc hydrocacbon. Trong dung môi parafiníc, khả năng hòa tan các hợp chất hydrocacbon có thể sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau:

Naphten,parafin > Hydrocacbon thơm một vòng > Hydrocacbon thơm đa vòng.

Do vậy trong quá trình khử asphan, đồng thời đã xảy ra hai quá trình: đông tụ, lắng các chất nhựa asphan và trích ly các hợp chất hydrocacbon. Nếu tăng dần trọng lượng phân tử của dung môi không cực, sẽ làm tăng khả năng hòa tan của dung môi và như vậy sẽ làm giảm độ chọn lọc. Chính vì thế mà trong thực tế, propan lỏng là dung môi thích hợp nhất cho quá trình này.

Propan lỏng là một chất lỏng không màu, không mùi nhưng độc với thần kinh trung ương của người và động vật. Ở điều kiện bình thường nó là chất khí và có tỷ trọng $d_4^{20} = 0,5$. Propan lỏng có một tính chất đặc biệt là trong khoảng nhiệt độ từ 40°C đến 60°C, nó hòa tan rất tốt parafin, nhưng độ hòa tan sẽ giảm khi tăng nhiệt độ, ở nhiệt độ hòa tan tới hạn của propan (96,8°C) tất cả các hydrocacbon đều không tan trong propan. Trong khoảng nhiệt độ từ 40-96,8°C, các chất nhựa - asphan hầu như không tan trong propan, vì thế tính chất này sẽ quyết định chế độ công nghệ khử asphan bằng propan lỏng.

b. Các thông số công nghệ.

Các thông số công nghệ trong quá trình khử asphan trong gudron gồm nhiệt độ, tỷ lệ dung môi trên nguyên liệu và đặc trưng của nguyên liệu.

• Nhiệt độ ảnh hưởng rất mạnh đến khả năng hòa tan của propan. Khi nhiệt độ cao hơn 50°C, khả năng hòa tan giảm đi, làm hiệu suất phần rafinat giảm xuống, nhưng lại cải thiện được chất lượng của sản phẩm như giảm độ nhớt, độ cốc hóa, tăng màu sáng hơn. Trong thực tế, quá trình khử asphan được tiến hành với chế độ nhiệt độ như sau:

- nhiệt độ đỉnh tháp trích ly: 75 - 85°C;
- nhiệt độ đáy tháp trích ly: 50 - 60°C.

Nếu tăng nữa nhiệt độ đỉnh tháp, thì hiệu suất phần khử asphan quá nhỏ mặc dù chất lượng có cao hơn nhưng cũng không đạt chỉ tiêu kinh tế. Vì thế nhiệt độ đỉnh tháp chỉ cho phép nhỏ hơn hay bằng 85°C.

Nhiệt độ đáy tháp trích ly nếu giảm thấp sẽ tạo điều kiện hòa tan cả các hợp chất hydrocacbon thơm và nhựa, do đó nhiệt độ đáy tháp nhỏ nhất chỉ là 40°C.

• Tỷ lệ giữa propan/nguyên liệu

Do đồng thời xảy ra hai quá trình: lắng, đông tụ các chất nhựa asphan và trích ly các cấu tử hydrocacbon mà tỷ lệ giữa dung môi propan và nguyên liệu là thông số quan trọng. Khi khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi/nguyên liệu cho thấy, có tồn tại điểm thích hợp mà tại đó đạt được tỷ lệ nhỏ mà chất lượng dầu nhờn thu được là tốt nhất (hình 4-4).

Tại vùng tỷ lệ propan/nguyên liệu còn thấp, propan có tác dụng chủ yếu là chất đông tụ nhựa - asphan, nên trong khoảng này khả năng hòa tan và độ chọn lọc của dung môi thay đổi giống nhau. Nhưng khi tăng tỷ lệ propan/nguyên liệu xuất hiện điểm chuyển, lúc này khả năng hòa tan tăng nhanh còn độ chọn lọc lại tăng rất chậm, tức là chúng nghịch biến.

Khi tăng nhiệt độ trích ly, propan có đầy đủ các tính chất của dung môi chọn lọc. Nhưng nếu tăng nhiệt độ từ 90°C đến nhiệt độ hòa tan tới hạn và trong khoảng tỷ lệ propan/nguyên liệu thay đổi từ 1/1 đến 10/1, sẽ không thấy xuất hiện điểm chuyển đặc biệt và không tồn tại tỷ lệ tối ưu như khi nghiên cứu ở khoảng nhiệt độ thấp hơn 85°C. Đồ thị ở hình 4-4 cho thấy rõ điều này.

Ngoài ra, tỷ lệ propan/nguyên liệu thích hợp còn phụ thuộc vào chất lượng

của nguyên liệu dầu nhờn. Nếu gudron của nguyên liệu chứa nhiều hydrocacbon nặng như chất nhựa - asphan thì tỷ lệ dung môi propan/nguyên liệu cần thấp (chỉ từ 2/1 đến 3/1 tính theo khối lượng). Nhưng nếu gudron chứa ít chất nhựa - asphan thì tỷ lệ dung môi cần phải cao hơn (từ 4/1 đến 6/1) để đạt được độ cốc hóa như nhau (độ cốc hóa = 1%).

Qua nghiên cứu, Bodarenko đã thiết lập được một công thức thực nghiệm để tính gần đúng hiệu suất phần khử asphan phụ thuộc vào chất lượng của nguyên liệu như sau:

$$Y = 94 - 4X + 0,1(X - 10)^2$$

trong đó:

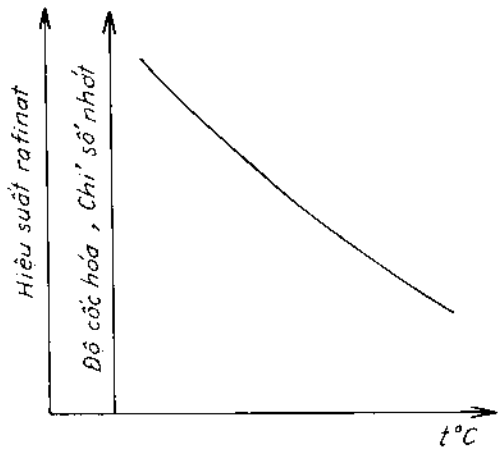
Y - hiệu suất (%) của dầu nhờn đã khử asphan với độ cốc hóa 1,1÷1,2%;

X - độ cốc hóa của gudron nguyên liệu (thường X = 4 ÷ 18%).

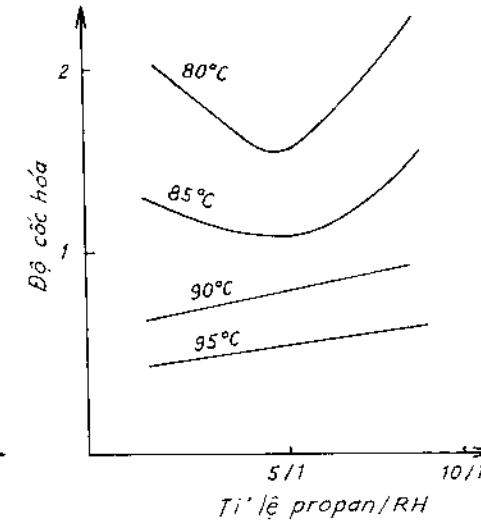
• Áp suất trong tháp trích ly

Để đảm bảo propan ở trạng thái lỏng thì áp suất trong tháp trích ly phải được duy trì ở mức 36 - 42 at (~ 3,6 - 4,2 MPa). Nếu áp suất quá cao, tỷ trọng của propan lớn và làm tăng độ hòa tan của nó, như vậy sẽ làm độ cốc hóa tăng, màu sản phẩm sẫm hơn và độ nhớt cao hơn.

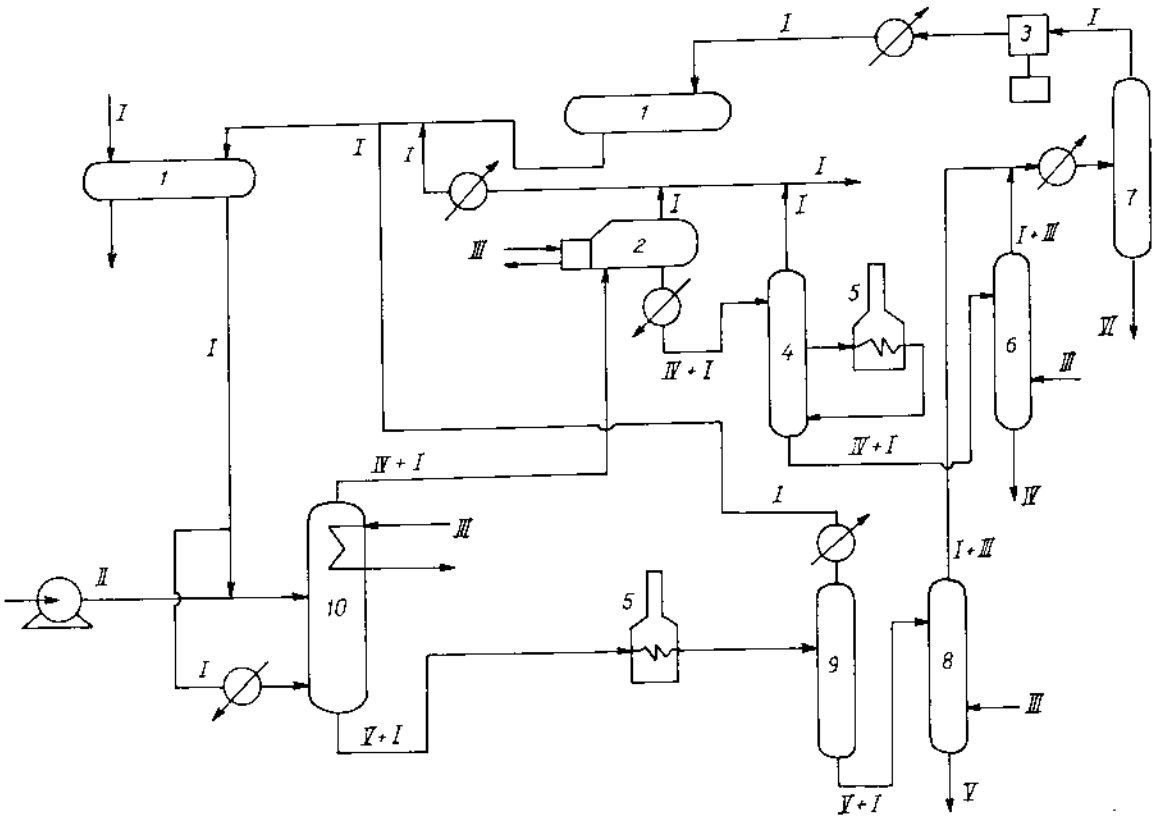
Sơ đồ nguyên lý tách asphan bằng propan lỏng được trình bày trên hình 4 - 5.



Hình 4-3.



Hình 4-4.



Hình 4-5. Sơ đồ tách asphan bằng propan lỏng

1. Bình chứa propan; 2. Thiết bị bay hơi; 3. Máy nén; 4. Cột khử dung môi ở rafinat; 5. Lò đốt nóng; 6. Tách dung môi khỏi rafinat; 7. Thiết bị lắng tách; 8. Cột tách dung môi khỏi asphan; 9. Cột tách dung môi khỏi asphan; 10. Cột trích ly; I- Propan lỏng; II- Nguyên liệu; III- Hơi nước; IV- Rafinat; V- Asphan; VI- Chất lỏng ngưng tụ.

Nguyên liệu gudron được tiếp xúc với propan lỏng lớn gấp 5 đến 8 lần tính theo thể tích nguyên liệu ở nhiệt độ trích ly thích hợp đã chọn trước. Rafinat gồm dung môi và 15 đến 20% khối lượng dầu. Dầu càng nhẹ thì lượng propan phải càng lớn. Pha extract chứa từ 30 đến 50% kh.l. propan, còn lại là khối lượng asphan. Đó không phải là dung dịch extract mà là một nhũ tương của nhựa và asphan trong propan. Propan được đưa vào đáy tháp, chuyển động ngược lên đỉnh, ngược chiều với nguyên liệu và hòa tan phần dầu nhờn từ nguyên liệu rồi mang theo lên đỉnh tháp. Các hợp chất nhựa - asphan được đi ra từ đáy tháp. Phần rafinat và extract đều được cho qua các tháp riêng biệt để tách dung môi. Propan tách ra được cho quay trở lại tuần hoàn trong hệ thống để sử dụng tiếp.

Công nghệ tách asphan bằng propan lỏng có thể tiến hành một cấp hay hai cấp tùy theo mục đích muốn tách triệt để hay không phần dầu nhờn cặn chứa trong gudron nguyên liệu. Quá trình hai cấp khác với quá trình một cấp là có hai tháp trích ly và ba tháp tách dung môi (tách rafinat 1 và 2 và tách extract), đồng thời sản phẩm sẽ là rafinat 1 và 2.

Ngày nay người ta đã thiết kế các dây chuyền với công suất tính theo nguyên liệu đạt tới 450 nghìn đến 650 nghìn tấn năm.

Với nguyên liệu là gudron từ dầu mỏ ta có bảng cân bằng vật chất của quá trình khử asphan 2 cấp như ở bảng sau đây:

Nguyên liệu	Gurdon từ dầu	
	Tây Xibia	Uzbekistan
Cấp 1		
Nguyên liệu vào, %		
- Gudron	100	100
- Propan	500	700
Cộng	600	800
Sản phẩm ra, %		
Rafinat	433	650
- propan	400	610
- asphan	33	40
Extract	167	150
- asphan	67	60
- propan	100	90
Cộng	600	800

Cấp 2		
Nguyên liệu vào, %		
Dung dịch asphan cấp 1:	167	150
- asphan	67	60
- propan	100	90
Propan	200	150
Cộng	367	300
Sản phẩm ra, %		
Dung dịch rafinat 2:	217	161
- dầu nhờn	8	6
- propan	209	155
Dung dịch extract cấp 2:	150	145
- asphan	59	57
- propan	91	88
Cộng	367	300

4.3.2.2. Các quá trình trích ly bằng dung môi chọn lọc

a. Công dụng

Các quá trình này có nhiệm vụ tách các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng, các hợp chất nhựa asphan bằng các dung môi có cực nhằm cải thiện thành phần hóa học của dầu nhờn. Các quá trình này được xem như là các quá trình làm sạch chọn lọc dầu nhờn.

b. Cơ sở lý thuyết

Các hợp chất nhựa và hydrocacbon thơm đa vòng là các hợp chất có hại, không mong muốn có mặt trong dầu nhờn. Sự có mặt chúng không những làm cho chất lượng dầu kém đi, chỉ số nhớt thấp mà chúng còn làm cho màu dầu rất xấu. Các hợp chất này bằng phương pháp chưng cất không thể loại bỏ được. Làm sạch dựa vào tính chất hòa tan chọn lọc của dung môi có cực, cho phép sản xuất ra được dầu gốc chất lượng cao từ bất kỳ dầu thô nào. Vai trò quan trọng trong quá trình làm sạch chọn lọc là tính chất của dung môi, đó là tác dụng của lực van der Waals (lực định hướng, cảm ứng, phân tán) xảy ra giữa dung môi và các hợp chất phân cực cần phải tách đi trong dầu nhờn. Yếu tố quan trọng của quá trình làm sạch chọn lọc là độ chọn lọc và khả năng hòa tan của dung môi.

Độ chọn lọc là khả năng phân tách rõ ràng các cấu tử nguyên liệu vào rafinat, bao gồm các hợp chất có ích như *iso*-parafin, naphten, lai hợp parafin-naphten và các hợp chất thơm một vòng, còn phần trích ly (extract) chỉ chứa các cấu tử có hại như là các hợp chất đa vòng, nhựa asphan và một lượng rất nhỏ các hợp chất có lợi.

Khả năng hòa tan của dung môi là đại lượng được thể hiện bằng lượng dung môi cần thiết để hòa tan một lượng xác định các cấu tử của nguyên liệu, hay nói cách khác là trong điều kiện để nhận rafinat có chất lượng xác định, lượng dung môi cần thiết càng ít để nhận được cùng một rafinat chất lượng tương đương, thì khả năng hòa tan của dung môi càng lớn. Về nguyên lý, độ chọn lọc và khả năng hòa tan là hai đại lượng ngược nhau, tăng chỉ tiêu này sẽ dẫn tới làm giảm chỉ tiêu kia.

Cũng cần nhớ rằng, độ chọn lọc và khả năng hòa tan của mỗi một dung môi không phải là đại lượng cố định mà chúng phụ thuộc vào thành phần hóa học của nguyên liệu.

Độ hòa tan của hydrocacbon trong dung môi có cực không chỉ phụ thuộc vào cấu trúc của hydrocacbon mà còn phụ thuộc vào nhiệt độ và thường tuân theo một số quy luật sau:

1. Khi tăng số vòng trong phân tử hydrocacbon thì độ hòa tan tăng.

2. Khi tăng chiều dài mạch alkyl, độ hòa tan giảm xuống.

3. Độ hòa tan giảm khi tăng số nguyên tử cacbon trong naphten.

4. Độ hòa tan của hydrocacbon thơm sẽ lớn hơn naphten khi có cùng số nguyên tử cacbon trong vòng.

5. Hydrocacbon lai hợp naphten - thơm có độ hòa tan cao hơn so với các naphten có cấu trúc tương tự.

6. Hydrocacbon parafin có độ hòa tan nhỏ nhất.

Như trên đã nói, ngày nay người ta đang sử dụng phổ biến ba loại dung môi có cực để tách các hợp chất nhựa và thơm đa vòng ra khỏi nguyên liệu dầu nhờn là phenol, furfurol và N-metylpyrolidon (NMP). Một số tính chất của các dung môi này được trình bày trong bảng 4 - 5.

Ở các nhà máy ở Liên bang Nga, dung môi chủ yếu dùng cho quá trình làm sạch chọn lọc là phenol. Phenol có khả năng hòa tan cao, tạo điều kiện thuận lợi cho làm sạch nguyên liệu dầu nhờn, nhất là loại có chứa nhiều cặn và độ nhớt cao, đồng thời dung môi này cũng rẻ tiền và dễ kiếm.

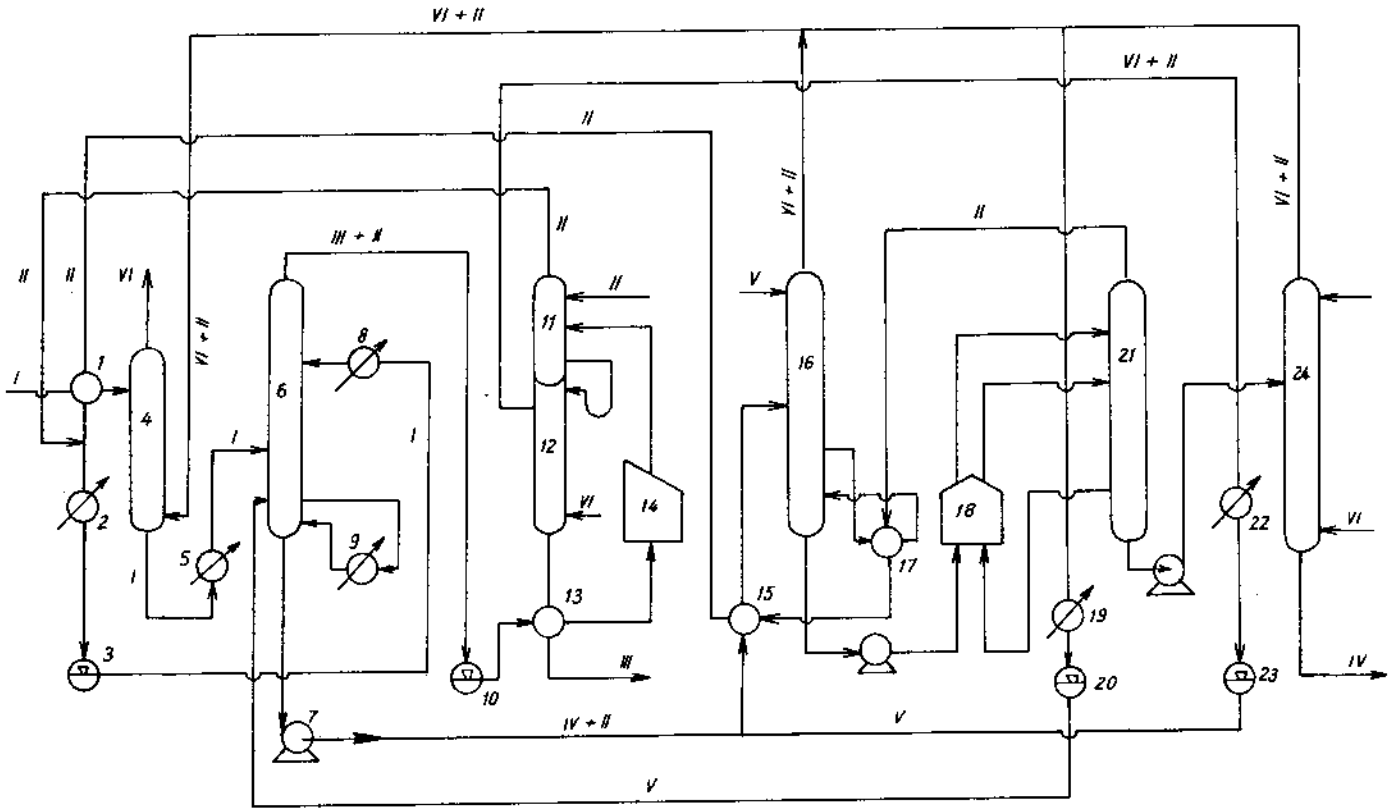
Bảng 4 - 5. **Một số tính chất của các dung môi**

Chỉ tiêu	Phenol	Furfurol	NMP
Khối lượng riêng ở 20°C, kg/m³	1060	1159	1033
Nhiệt độ sôi, °C	181	162	204
Nhiệt độ nóng chảy, °C	+41	-39	-24
Nhiệt độ tới hạn, °C	419	396	-
Nhiệt độ bắt cháy cốc hở, °C	79	59	-
Áp suất tới hạn, Mpa	6,07	5,3	1,04
Độ nhớt động học ở 50°C, Pa.s	32,4	11,5	10,4
Nhiệt bay hơi, kJ/kg	445,9	450,0	493,1
Nhiệt nóng chảy, kJ/kg	121,4	-	-
Nhiệt dung, kJ/kg.°K	2,039	1,59	1,67

Các nhà máy khác trên thế giới lại hay dùng quá trình làm sạch bằng furfurol do ít độc hại hơn so với phenol. Và tuy có khả năng hòa tan kém hơn phenol, nhưng dung môi này lại có độ chọn lọc cao hơn. Điều này sẽ cho hiệu quả lớn hơn khi dùng furfurol để làm sạch phần cất chứa nhiều hydrocacbon thơm. Tính oxy hóa mạnh và dễ tạo nhựa khi có mặt không khí và nước là nhược điểm chính của dung môi furfurol. Để tránh quá trình oxy hóa nó, trong công nghiệp người ta hay áp dụng các biện pháp sau: Bảo quản furfurol trong môi trường khí trơ; kiểm tra chặt chẽ nhiệt độ trong hệ thống đun nóng và tái sinh dung môi, hay khử khí sơ bộ khỏi nguyên liệu trước khi tiến hành trích ly, hoặc cũng có thể thêm chất chống oxy hóa đặc biệt vào furfurol.

Do khả năng hòa tan các chất nhựa của furfurol kém nên dung môi này chỉ áp dụng đối với nguyên liệu dầu nhờn có chất lượng cao, nghĩa là nguyên liệu chứa ít nhựa và các hợp chất đa vòng. Do vậy, ngày nay các quá trình này đã được thay thế bằng dung môi NMP có khả năng hòa tan tốt hơn, có độ chọn lọc cao hơn và nhất là có độ độc hại nhỏ hơn.

Trong quá trình làm sạch bằng phenol hay NMP, người ta phải giảm khả năng hòa tan của các dung môi này để tăng độ chọn lọc của chúng bằng cách cho thêm chất giảm khả năng hòa tan (còn gọi là chất chống hòa tan). Điều này làm cho quá trình trích ly hoàn thiện hơn và mở rộng thêm khả năng chọn điều kiện công nghệ tối ưu cho quá trình làm sạch.



Hình 4-6. Sơ đồ công nghệ làm sạch chọn lọc bằng phenol

c. Các sơ đồ công nghệ

c.1. Sơ đồ công nghệ làm sạch chọn lọc bằng phenol

Sơ đồ công nghệ làm sạch chọn lọc bằng phenol được trình bày trên hình 4 - 6, gồm các bộ phận chính sau:

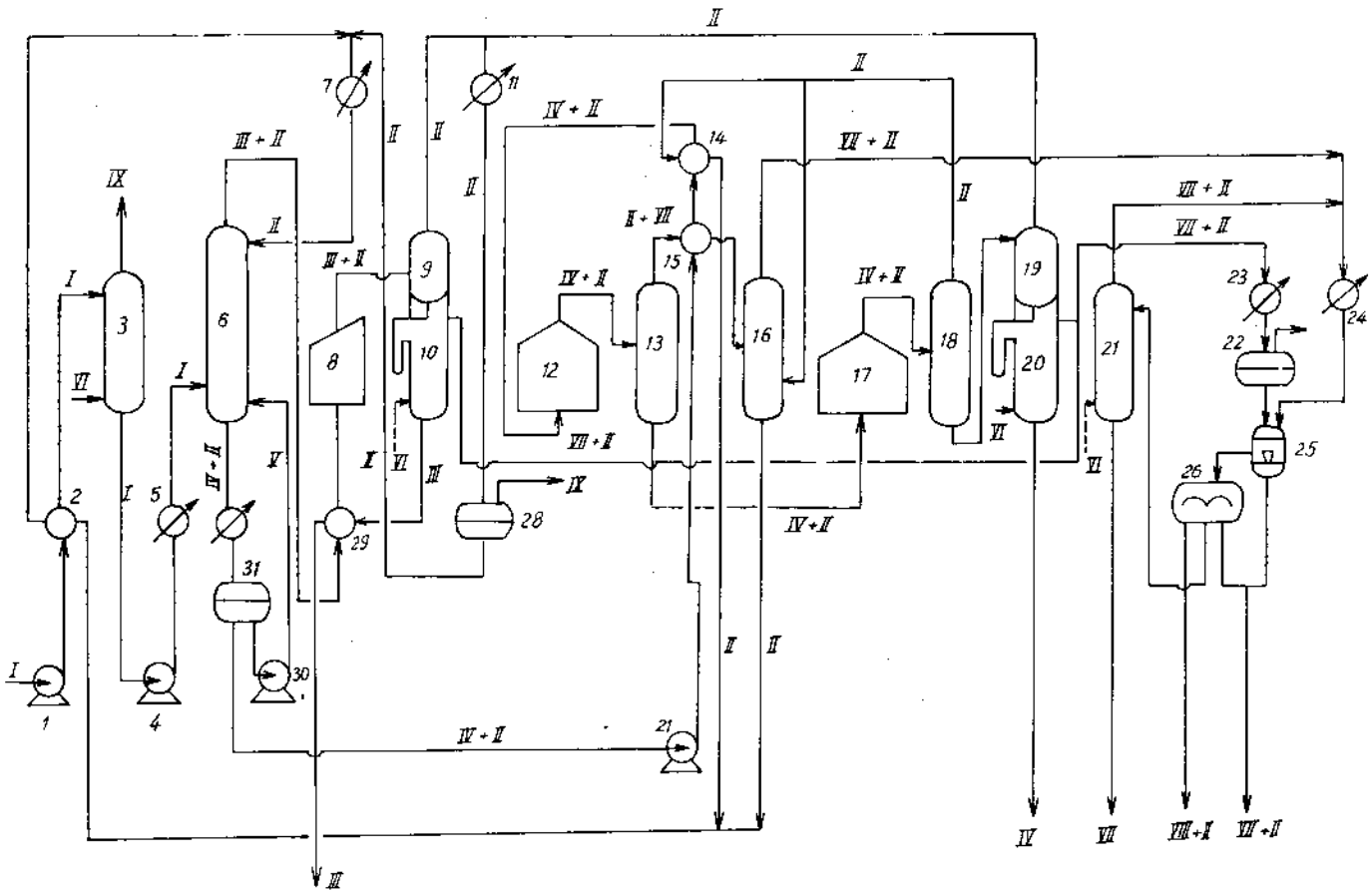
Trộn để hấp thụ nguyên liệu với hỗn hợp hơi đẳng phí của phenol - nước; trích ly và tái sinh phenol từ các dung dịch chiết và dung dịch rafinat.

Nguyên liệu qua thiết bị trao đổi nhiệt *1* được đưa vào đỉnh tháp hấp thụ *4*, ở đây nguyên liệu được tiếp xúc ngược dòng với hỗn hợp hơi đẳng phí phenol-nước đi ra từ tháp *16*. Hơi nước bay ra từ đỉnh tháp *4* được đưa vào bộ phận chuẩn bị hơi đẳng phí phenol-nước hoặc thải ra ngoài không khí tùy theo sơ đồ. Nguyên liệu từ cột hấp thụ *4* qua thiết bị làm lạnh *5* rồi đưa vào tháp trích ly *6*. Phenol được đưa vào từ đỉnh tháp *6* lấy từ bể chứa *3* qua thiết bị gia nhiệt *8*. Nước - phenol từ bể chứa *20* được cho vào đáy tháp trích ly *6*. Nhiệt độ của tháp *6* được điều chỉnh bằng nhiệt độ của nguyên liệu vào và nhiệt độ của phần tuần hoàn đáy sau khi qua trao đổi nhiệt ở thiết bị *9*.

Tái sinh dung dịch rafinat được thực hiện hai cấp ở các thiết bị *11* và *12*. Khi ra khỏi tháp *6*, rafinat tự chảy qua thiết bị trao đổi nhiệt *10, 13* và lò đốt *14* rồi vào tháp bay hơi *11*. Hơi phenol tách ra ở đỉnh tháp *11* được cho qua làm lạnh, ngưng tụ ở các thiết bị *1* và *2* rồi vào bể chứa *3*. Còn dung dịch rafinat chứa khoảng 5 đến 6% phenol từ đáy tháp *11* được cho qua tháp tách *12*. Hơi nước quá nhiệt được cho vào đáy thiết bị *12* để tách hơi phenol còn lại. Hơi phenol - nước bay ra từ đỉnh tháp *12* được cho qua làm lạnh *22*, ngưng tụ và cho vào bể chứa *23*. Rafinat cho qua trao đổi nhiệt *13* rồi vào bể chứa sản phẩm.

Tái sinh extract được thực hiện ở ba cấp. Đầu tiên dung dịch extract từ đáy tháp *6*, được bơm *7* cho qua trao đổi nhiệt *15* rồi vào tháp làm khô *16*. Hơi đẳng phí phenol - nước tách ra ở đỉnh tháp *16* được dẫn về cột hấp thụ *4* hoặc qua thiết bị làm lạnh *19* rồi vào bể chứa *20*. Dung dịch chiết đã tách ẩm từ đáy tháp *16* được qua trao đổi nhiệt *17* rồi được bơm qua lò *18* và vào tháp bay hơi *21*. Hơi phenol tách ra ở đỉnh tháp *21* qua *17* rồi trao đổi nhiệt *15*, sau đó được làm lạnh ở các thiết bị *1* và *2* rồi vào bể chứa *3*. Hơi phenol còn lại được tách hết trong tháp *24*. Phần bay ra từ đỉnh tháp *24* là hỗn hợp phenol - nước, còn phần đáy là phần chiết *IV* được cho ra khỏi dây chuyền.

Trong các dây chuyền hiện đại công suất lớn, người ta thường dùng sơ



Hình 4-7. Sơ đồ công nghệ trích ly bằng furfurol

đồ trích ly hai hay ba dòng. Sơ đồ loại này còn cho phép chế biến các dạng nguyên liệu khác nhau

c.2. Sơ đồ làm sạch chọn lọc bằng furfurol

Sơ đồ làm sạch chọn lọc bằng furfurol có các bộ phận chính sau:

Tách sơ bộ khí trong nguyên liệu; trích ly; tái sinh furfurol từ pha rafinat và pha chiết. Hình 4 - 7, trình bày sơ đồ của dây chuyền làm sạch chọn lọc bằng furfurol.

Khác với sơ đồ dùng phenol, trong sơ đồ dùng furfurol không có tháp hấp thụ, nhưng lại có tháp tách khí của nguyên liệu. Bộ phận khử khí nhằm tách không khí hòa tan trong nguyên liệu dầu nhờn do không khí này có thể oxy hóa tạo nhựa furfurol. Hoạt động của dây chuyền như sau:

Nguyên liệu được bơm *1*, cho qua thiết bị trao đổi nhiệt *2*, ở đây nó được đốt nóng đến nhiệt độ 130 ÷ 140°C rồi vào thiết bị tách không khí *3*. Thiết bị này là một hình trụ thẳng đứng có bố trí các đĩa bên trong. Thiết bị tách không khí *3* làm việc ở áp suất chân không (áp suất dư khoảng 9,5 đến 10 kPa). Nhiệt độ khử khí là 120 đến 130°C, không khí được tách cùng với hơi nước. Sau đó nguyên liệu đã khử khí được bơm *4* cho qua thiết bị trao đổi nhiệt *5* rồi vào tháp trích ly *6*.

Vì rằng khi làm sạch bằng furfurol, người ta không dùng chất chống hòa tan (chất làm giảm khả năng hòa tan của dung môi) nên để nâng cao khả năng trích ly, người ta cho tuần hoàn phần giả rafinat vào đáy tháp. Sơ đồ của bộ phận này gồm bơm tuần hoàn *30*, bể lắng giả rafinat *31* và thiết bị làm lạnh *32*, đồng thời dùng tháp tiếp xúc đĩa quay có hiệu suất cao.

Số cấp tái sinh furfurol từ các dung dịch ở các sơ đồ công nghệ khác nhau cũng khác nhau. Ví dụ ở sơ đồ trên hình 4 - 7, để tái sinh phần rafinat người ta dùng hai cấp, còn để tái sinh phần chiết người ta dùng bốn cấp.

Sơ đồ làm sạch dùng dung môi NMP không khác nhiều so với sơ đồ công nghệ dùng phenol hay furfurol. Từ các dây chuyền có sẵn, chỉ thay đổi đôi chút là có thể dùng cho dung môi NMP. Quá trình sử dụng NMP thay phenol và furfurol là kết quả của yêu cầu bảo vệ môi trường, sức khỏe và an toàn.

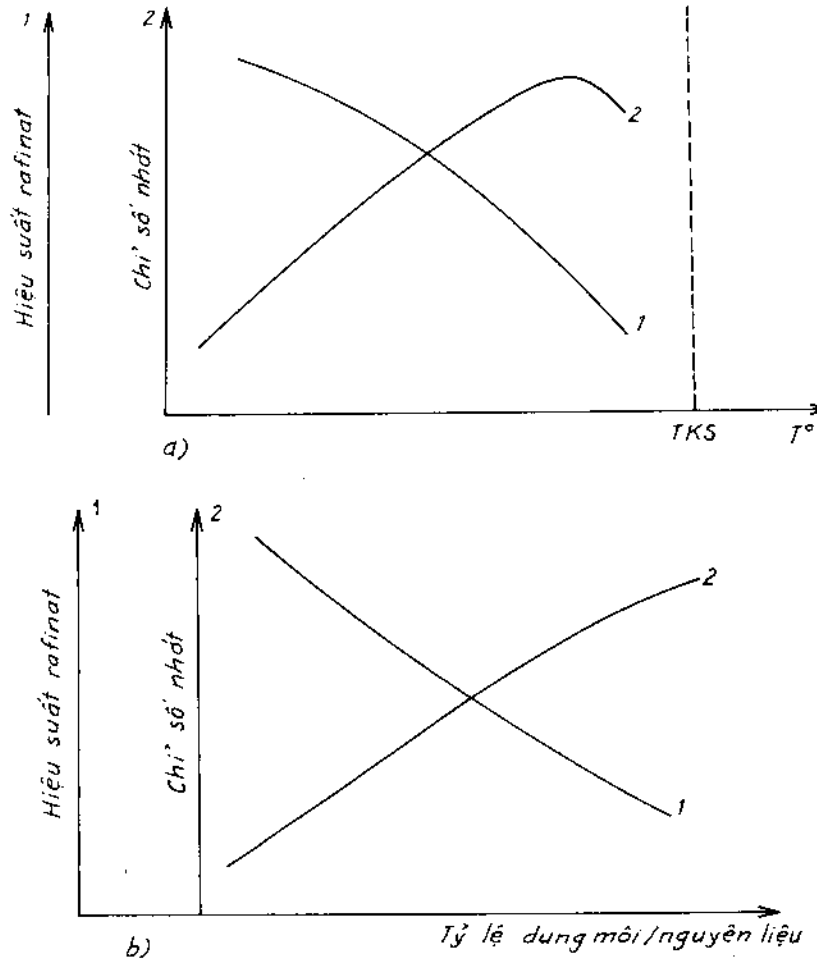
d. Chế độ công nghệ

Khi tiến hành quá trình làm sạch bằng dung môi chọn lọc, ngoài thành phần hóa học của nguyên liệu và của dung môi, cần phải xác định các điều kiện công nghệ của quá trình như tỷ lệ dung môi/nguyên liệu, chế độ nhiệt

độ và các chất pha thêm vào dung môi.

- Chế độ nhiệt độ

Nhiệt độ tiến hành quá trình, trước hết được chọn dựa vào đại lượng nhiệt độ tan lẫn hoàn toàn nguyên liệu vào dung môi và nhiệt độ đó gọi là nhiệt độ hòa tan tới hạn của dung môi (KTS). Nhiệt độ trích ly cần phải nhỏ hơn nhiệt độ KTS. Nhiệt độ hòa tan tới hạn của dung môi đối với phân đoạn dầu nguyên liệu phụ thuộc vào thành phần của phân đoạn và vào tỷ lệ dung môi/nguyên liệu. Dạng phụ thuộc giữa KTS và nồng độ của dung môi thường có dạng như đồ thị ở hình 4 - 8.



Hình 4-8. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến quá trình trích ly bằng dung môi

Khi biết KTS, vùng lắng rafinat cần chọn thấp hơn nhiệt độ này từ 5 đến 15°C (nhiệt độ đỉnh tháp trích ly). Để tạo động lực trích ly, cần có sự chênh lệch nhiệt độ đỉnh và đáy tháp trích ly trong khoảng từ 5 đến 30°C. Nhiệt độ này được điều chỉnh bằng nhiệt độ cấp liệu của nguyên liệu và dung môi vào tháp trích ly cũng như nhiệt độ của dòng tuần hoàn.

- *Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu*

Tỷ lệ dung môi/ nguyên liệu cũng là thông số cơ bản của quá trình trích ly, vì cùng với chế độ nhiệt, nó xác định hiệu suất và chất lượng của rafinat. Tùy theo yêu cầu về chất lượng của rafinat mà thông số này có thể thay đổi trong một phạm vi rộng (xem bảng 4 - 5).

Đặc trưng thay đổi của các thông số công nghệ cơ bản của quá trình trích ly bằng dung môi chọn lọc được biểu diễn ở các đồ thị trên hình 4 - 8.

Sự phụ thuộc của hiệu suất rafinat vào tỷ lệ dung môi/nguyên liệu và nhiệt độ trích ly có thể biểu diễn bằng phương trình thực nghiệm sau:

$$\lg (100 - R) = (a + bT) \lg S + cT + d$$

ở đây:

R - hiệu suất rafinat;

T - nhiệt độ trích ly, °C;

S - tỷ lệ dung môi/nguyên liệu;

a, b, c, d - các hằng số thực nghiệm.

Việc bổ sung chất làm giảm khả năng hòa tan của dung môi vào vùng trích ly tùy thuộc vào chất lượng của dầu nhờn nguyên liệu. Nếu nhiệt độ hòa tan tới hạn của nguyên liệu (KTS) càng thấp thì có thể bổ sung chất làm giảm khả năng hòa tan nhiều hơn và cũng cho hiệu quả cao hơn. Đôi khi cũng có thể bổ sung chất giảm khả năng hòa tan vào vùng rafinat. Nhờ có các chất giảm khả năng hòa tan mà làm sự phân pha tốt hơn, giảm khả năng tạo thành lớp nhũ tương bền giữa hai pha.

Ví dụ về các thông số công nghệ và cân bằng vật chất của quá trình trích ly bằng phenol và furfurol với các nguyên liệu khác nhau được trình bày ở các bảng 4 - 5 và 4 - 6.

4.3.3. Quá trình tách sáp

Sáp là một hỗn hợp mà chủ yếu là các parafin phân tử lớn và một lượng nhỏ các hydrocacbon khác có nhiệt độ nóng chảy cao (chúng dễ kết tinh ở

Bảng 4 - 5. **Chế độ công nghệ của quá trình trích ly**

Các thông số	Nguyên liệu	
	Dầu nhờn cất	Dầu nhờn khử asphan
	(Từ dầu thô vùng Tây Xibiri, nhiều lưu huỳnh)	
Dung môi	phenol	phenol
Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu (V/V)	1,5 ÷ 2 : 1	2 ÷ 2,5 : 1
Nhiệt độ tháp trích ly, °C:		
- đỉnh tháp	73 - 76	78 - 88
- đáy tháp	65 - 68	72 - 78
Dung dịch nước - phenol, % so với phenol:		
- vào đỉnh tháp	1 - 3	1 - 2
- vào đáy tháp	2 - 4	2 - 4
Từ dầu mỏ Bakinski		
Dung môi	furfurol	furfurol
Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu (V)	2,8/1	3,5/1
Nhiệt độ tháp trích ly, °C:		
- đỉnh tháp	115	130
- đáy tháp	70	85

nhiệt độ thấp) và kém hòa tan vào dầu nhờn ở nhiệt độ thấp. Vì thế chúng cần phải tách ra khỏi dầu nhờn. Trong thực tế, đa phần dầu gốc chế tạo từ dầu mỏ đều phải qua khâu tách sáp, xử lý tách parafin, chỉ ngoại trừ một khi mà hàm lượng của parafin không có ảnh hưởng tới độ linh động của dầu nhờn (khi làm việc ở các nước vùng nhiệt đới hay làm việc ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ bình thường). Tách parafin là một khâu quan trọng và khó khăn trong quá trình sản xuất dầu nhờn gốc. Có hai loại quy trình công nghệ hiện đang được sử dụng trong công nghiệp sản xuất dầu nhờn. Quy trình thứ nhất là làm lạnh để kết tinh sáp và dùng dung môi để hòa tan phần dầu đủ cho phép lọc nhanh tách sáp khỏi dầu nhờn. Quy trình thứ hai là cracking chọn lọc để bẻ gãy parafin tạo sản phẩm. Quá trình này còn được gọi là quá trình tách parafin dùng xúc tác. Tùy theo mức độ khử parafin mà người ta có thể phân thành quá trình khử parafin bình thường hay quá trình khử parafin triệt để. Trong quá trình khử parafin bình thường, người ta nhận được sản phẩm có nhiệt độ đông đặc từ -10 đến -15°C (-18°C). Còn ở quá trình tách triệt để (tách sâu), sản phẩm dầu nhờn gốc thường có nhiệt độ đông đặc từ - 30°C

Bảng 4 - 6. **Cân bằng vật chất của quá trình trích ly bằng phenol và furfurol**

	Nguyên liệu	
	Dầu nhờn cất (Từ dầu Tây Xibiri, nhiều lưu huỳnh	Dầu nhờn khử asphan
Vào tháp, %:		
- nguyên liệu	100	100
- furfurol	200	260
Tổng cộng	300	360
Ra khỏi tháp, %:		
Dung dịch rafinat:	64	71
- rafinat	56	60
- furfurol	8	11
Dung dịch chiết:	236	289
- phần chiết	44	40
- furfurol	192	249
Tổng cộng	300	360
* Khi dùng dung môi là furfurol và nguyên liệu từ dầu thô Bakinski		
Vào tháp, %:		
- nguyên liệu	100	100
- furfurol	370	450
Tổng cộng	470	550
Ra khỏi tháp, %:		
Dung dịch rafinat:	85	76
- rafinat	75	65
- furfurol	10	11
Dung dịch chiết:	385	474
- phần chiết	25	35
- furfurol	360	439
Tổng cộng	470	550

và thấp hơn. Cần nhớ rằng parafin cũng là cấu tử có chỉ số nhớt tốt, nên mức độ tách quá sâu parafin là điều không cần thiết. Hơn nữa, chi phí để tách triệt để parafin tốn kém hơn nhiều. Do đó trong công nghiệp, người ta chỉ tiến hành tách vừa đủ để đáp ứng nhu cầu cần thiết, rồi sau đó người ta pha thêm phụ gia chống đông cho dầu gốc.

4.3.3.1. Quá trình tách sáp bằng phương pháp kết tinh

Khi tiến hành làm lạnh phân đoạn dầu nhờn, sáp được tách ra do chúng

bị kết tinh. Như vậy bằng cách kết tinh có thể xử lý dầu nhờn chứa sáp. Quá trình này dựa vào nguyên lý kết tinh parafin rắn bằng cách làm lạnh, sau đó tách chúng khỏi dầu nhờ lọc hay ly tâm. Trong các dây chuyền sản xuất trước đây, dầu được làm lạnh ở các dàn lạnh, sau đó hỗn hợp đặc chứa dầu và sáp được chuyển qua bộ phận lọc ép áp suất. Tại đây những tinh thể sáp được giữ lại, còn dầu nhờn được chảy qua. Khi lớp sáp đã đủ dày, xả áp và tháo các bánh sáp thô ra. Phương pháp này có các nhược điểm sau:

- Làm việc gián đoạn và rất nhiều khâu phải dùng tới áp suất;
- Độ nhớt của dầu tách sáp lớn, gây trở ngại cho quá trình lọc, đặc biệt là với các loại dầu có độ nhớt cao;
- Không áp dụng được cho nguyên liệu là dầu cặn vì tách sáp không triệt để, do các vi tinh thể parafin được tạo ra trong quá trình không thể tách ra bằng lọc.

4.3.3.2. Tách sáp bằng dung môi chọn lọc

Để khắc phục các nhược điểm trên, người ta sử dụng dung môi để tăng độ linh động của dầu nhờn. Do sáp cũng có thể hòa tan vào dung môi, nên phải tiến hành ở nhiệt độ thấp và phải chọn dung môi thích hợp. Với dung môi có độ chọn lọc cao, có thể thu được phần lọc có độ nhớt thấp ngay ở nhiệt độ kết tinh sáp. Nhờ vậy có thể kết tinh được mọi thể loại sáp và lại dễ tách ra bằng lọc. Độ nhớt của hỗn hợp thấp còn cho phép thay quá trình lọc gián đoạn bằng quá trình lọc chân không liên tục có hiệu quả kinh tế cao. Một dung môi tách sáp tốt phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Ít (hay không) hòa tan sáp;
- Hòa tan tốt dầu nhờn ở tại nhiệt độ kết tinh sáp;
- Sáp ở dạng tinh thể lớn để dễ tách bằng lọc;
- Có nhiệt độ sôi thấp để dễ tách khỏi dầu, tiết kiệm năng lượng;
- Dung môi phải dễ kiếm, rẻ, không độc hại và không gây ăn mòn;
- Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu dầu thấp để giảm chi phí vận hành.

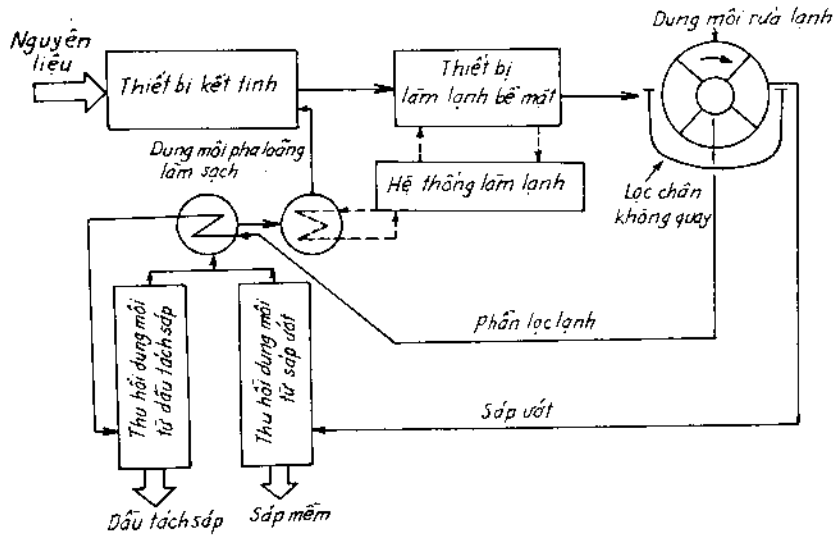
Người ta còn sử dụng hỗn hợp dung môi sao cho thích hợp với từng loại dầu nhờn nguyên liệu khác nhau. Một số loại dung môi hay được sử dụng trong phương pháp này gồm dung môi chính là các keton, hydrocacbon thơm và các dẫn xuất clo hữu cơ. Dùng hỗn hợp hai loại dung môi cho hiệu quả tốt hơn. Vì vậy phổ biến nhất là dùng dung môi keton - hydrocacbon thơm, ví

Bảng 4 - 7. **Các tính chất của dung môi dùng để tách sáp**

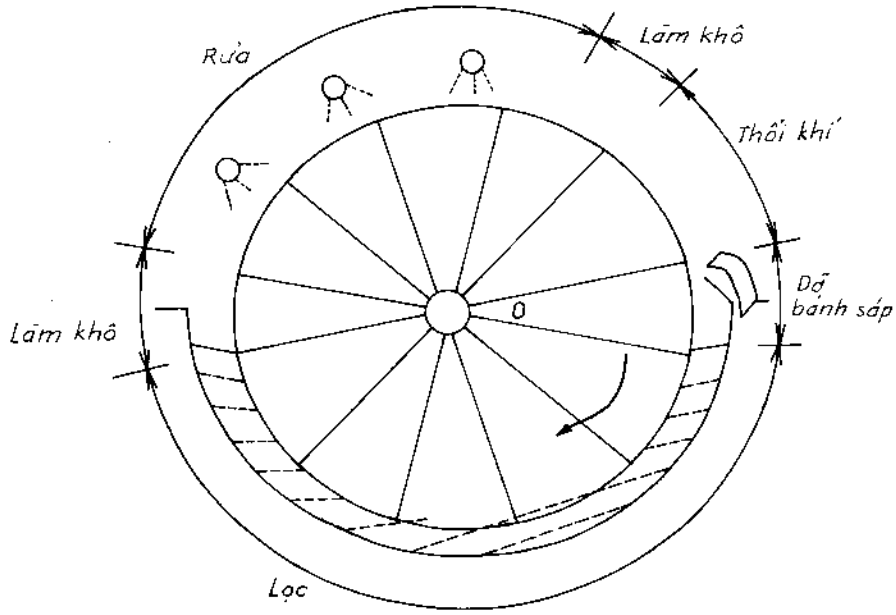
Chỉ tiêu	Axeton	MEK	MIBK	Toluen	Dicloetan	Metylen clorua
Khối lượng phân tử	58	72	100	92	99	85
Khối lượng riêng ở 25°C, kg/m³	788,5	799,7		862,3	1250	1330
Nhiệt độ sôi, °C	56	80	117	111	84	40
Nhiệt độ nóng chảy, °C	- 95	- 86	- 85	- 95	- 35,3	- 96,7
Hỗn hợp đẳng phí với nước có:						
- nhiệt độ sôi, °C	-	73,45	87,9	84,1		38,1
- nhiệt độ nóng chảy, °C	- 95	- 86	- 85	- 95	- 35,3	- 96,7

dụ như hỗn hợp của metyletyl keton (MEK) với toluen hay MEK với metylizobutylketon (MIBK). Một số tính chất cơ bản của các dung môi tách sáp có cho trong bảng 4 - 7.

Sơ đồ công nghệ tách sáp dùng dung môi được trình bày trên hình 4 - 9, gồm ba công đoạn: Pha trộn dầu nhờn cần tách sáp với dung môi rồi làm lạnh; lọc hỗn hợp đã làm lạnh để tách sáp; tái sinh, thu hồi dung môi để sử dụng lại.



Hình 4-9. Sơ đồ công nghệ tách sáp dùng dung môi chọn lọc.



Hình 4-10. Nguyên lý làm việc của trống lọc

Hoạt động của sơ đồ như sau: Dầu nhờn và dung môi được trộn với nhau theo chế độ công nghệ chọn trước ở thiết bị trộn (ví dụ như ở hình 4 - 9) rồi sau đó qua thiết bị làm lạnh (ở đây tác nhân lạnh có thể dùng amoniac, propan, etan hay etylen). Hỗn hợp lạnh gồm sáp và dung môi được đưa vào bộ phận lọc quay chân không hình trống để lọc tách sáp kết tinh. Bộ phận lọc quay chân không là thiết bị hình trụ được bọc bởi một lưới kim loại hoặc lưới bằng chất dẻo. Trống quay chậm quanh trục nằm ngang, phần dưới đi qua bể chứa hình trụ to hơn trống lọc, nơi để dầu và sáp được dẫn vào. Trống lọc được chia thành nhiều ngăn bởi các vách ngăn đi từ tâm ra ngoài thành, mỗi ngăn được nối với bộ phận hút chân không nhờ ống nối ở đuôi trống. Khi trống quay, những ống này nối với mỗi ngăn nhất định. Người ta tạo chân không bên trong trống. Khi ngăn nào đó đi qua hỗn hợp sáp dầu thì dầu và dung môi thấm qua lớp áo bọc và lưới rồi vào bên trong theo ống nối ra khỏi trống. Sáp bị giữ lại, tạo thành lớp bám trên bề mặt vải lọc và bị dồn ra xung quanh do chuyển động quay của trống. Lớp bánh sáp này sau đó qua bộ phận rửa bằng dung môi lạnh rồi được chuyển qua bộ phận làm khô và cuối cùng sáp tách ra bằng cách thổi nhẹ một luồng khí từ trong trống ra phía ngoài,

đẩy bánh sáp ra băng chuyền trước khi nó chạm tới dao nạo của trống lọc. Dung môi được thu hồi và tái sinh từ phần sáp và phần lọc rồi lại được đưa trở lại chu trình. Hình 4 - 10 mô tả nguyên lý cấu tạo và hoạt động của trống lọc.

Trong các dây chuyền sản xuất hiện đại, người ta thường dùng lọc hai cấp để tách triệt để sáp và tránh dầu lẫn vào sáp. Để tái sinh dung môi, thường người ta tiến hành chưng cất và chưng theo hơi nước ở 3 đến 4 tháp chưng.

Chế độ công nghệ

Các yếu tố cơ bản của quá trình tách sáp bằng dung môi bao gồm: chất lượng nguyên liệu, thành phần dung môi, tỷ lệ dung môi/nguyên liệu, tốc độ làm lạnh và nhiệt độ lọc.

Đặc trưng ảnh hưởng của các thông số cơ bản này đến hiệu suất dầu tách sáp, tốc độ lọc và nhiệt độ đông đặc đã được trình bày trên các đồ thị hình 4 - 3 và 4 - 4.

• *Chất lượng của nguyên liệu*

Chất lượng của nguyên liệu sẽ quyết định các yếu tố công nghệ khác và tuân theo một số quy luật sau:

1. Nhiệt độ sôi và độ nhớt của nguyên liệu càng lớn, càng khó tách hoàn toàn các parafin rắn, tốc độ lọc càng nhỏ và nhiệt độ đông đặc của dầu nhờn đã tách sáp sẽ càng cao. Vì thế quá trình tách sáp với dầu cặn sẽ có tốc độ lọc nhỏ hơn và năng suất thiết bị thấp hơn.

2. Độ nhớt và hàm lượng hydrocacbon rắn trong nguyên liệu càng lớn thì càng đòi hỏi phải tăng lượng dung môi pha loãng.

3. Thành phần phân đoạn của nguyên liệu càng hẹp thì tốc độ lọc cũng như liệu suất dầu nhờn sẽ cao hơn và hàm lượng dầu còn lại trong sáp mềm cũng nhỏ hơn.

• *Thành phần dung môi*

Hàm lượng keton trong dung môi keton-thơm (theo thể tích) thường được khống chế như sau: Trong hỗn hợp MEK-toluen là 40 đến 60%, còn trong với axeton-toluen là 25 đến 40%. Khi sử dụng keton và hỗn hợp MEK và MIBK, hàm lượng keton theo tỷ lệ thể tích là 3/1.

• *Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu và chế độ pha loãng*

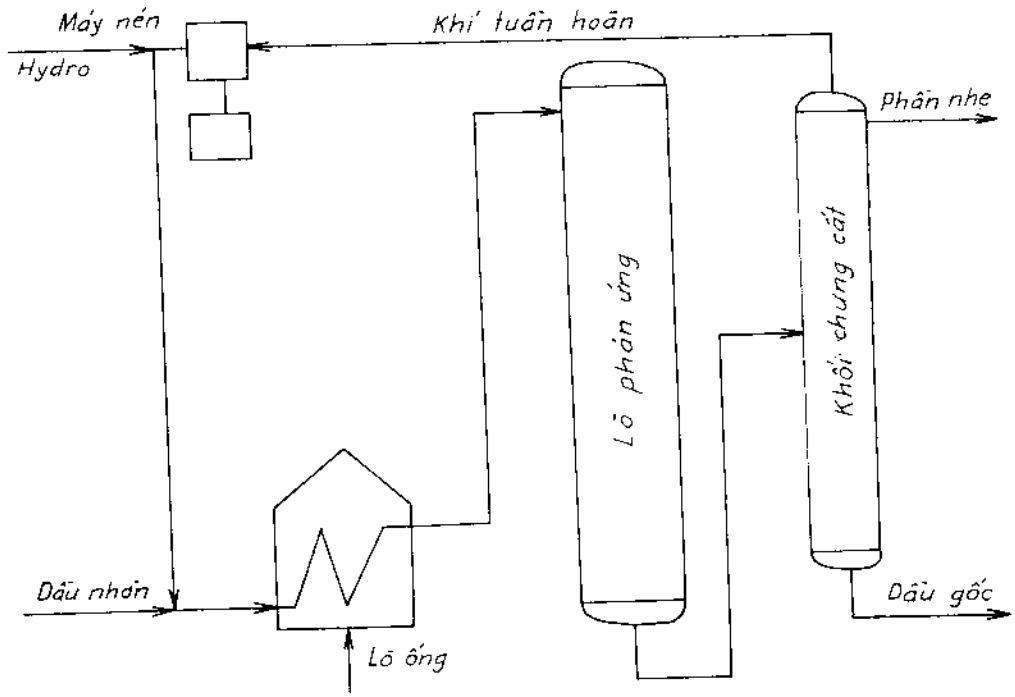
Dầu càng nhớt, hàm lượng parafin rắn càng nhiều thì tỷ lệ dung môi càng lớn. Tỷ lệ thích hợp phải được xác định bằng thực nghiệm. Khi tách sáp nguyên liệu cặn, người ta thường pha loãng một lần và cho dung môi vào ngay ở thiết bị trao đổi nhiệt. Còn khi tách sáp là phần dầu cất, người ta chia lượng dung môi ra làm một số lần (từ 3 đến 4 lần), lần đầu ở thiết bị trao đổi nhiệt hay trộn, lần tiếp theo ở thiết bị lọc.

Thông thường để pha loãng nguyên liệu trước cấp lọc thứ nhất, người ta dùng dung môi lạnh, còn để pha loãng cho cấp lọc thứ hai, có thể dùng ngay phần rafinat. Để rửa sáp, người ta dùng dung môi "khô".

• *Nhiệt độ làm lạnh cuối (nhiệt độ lọc)*

Nhiệt độ lọc cần phải giữ thấp hơn nhiệt độ đóng rắn của dầu cần tách sáp khoảng từ 5 - 10°C để quá trình tách sáp đạt hiệu quả tốt.

Ngoài các quá trình vừa kể trên, trong công nghiệp tách sáp người ta còn áp dụng các dung môi khác như axeton hoặc propan. Quá trình dùng propan chỉ khác quá trình khử asphan là nhiệt độ làm lạnh để kết tinh sáp đạt được do sự bay hơi từng phần propan trong hỗn hợp propan - dầu - sáp. Còn quá



Hình 4.11. Sơ đồ công nghệ hydro hóa làm sạch

trình tách sáp bằng xúc tác chưa được áp dụng rộng rãi mà còn đang ở giai đoạn nghiên cứu và thử nghiệm bán công nghiệp.

4.3.4. Quá trình làm sạch bằng hydro

Quá trình tinh chế sản phẩm dầu đã tách sáp là quá trình cần thiết nhằm loại bỏ các chất hoạt động về mặt hóa học, có ảnh hưởng đến độ màu của dầu gốc. Ví dụ, các hợp chất nitơ có ảnh hưởng rất mạnh đến màu sắc cũng như độ bền màu của dầu gốc, vì thế phải loại bỏ chúng và đó chính là yêu cầu của quá trình tinh chế bằng hydro.

Sơ đồ của quá trình làm sạch bằng hydro được trình bày trên hình 4 - 11. Nguyên liệu tiếp xúc với hydro trong điều kiện có xúc tác và nhiệt độ, áp suất cao. Thông thường sử dụng nhiệt độ 300 - 370°C, áp suất 40 đến 60 at (4 đến 5 MPa). Đa số các quá trình làm sạch bằng hydro thường dùng xúc tác coban - molipden (Mo - Co). Nguyên liệu dầu nhờn còn chứa các hợp chất của các nguyên tố O, N, S được chuyển hóa thành nước, amoniac và sunfuahydro (H_2S). Các hydrocacbon thơm một phần bị hydro hóa thành naphten. Tính chất của dầu nhờn sau khi hydro hóa làm sạch được thay đổi như sau:

Làm giảm độ nhớt	0 - 2
Làm tăng chỉ số nhớt	0 - 2
Hạ thấp nhiệt độ đông đặc, °C	0 - 2
Tăng sáng màu (độ)	1 - 2

4.3.5. Xu hướng cải tiến công nghệ sản xuất dầu gốc

Công nghệ sản xuất dầu gốc vừa nêu là công nghệ truyền thống và ngày càng được cải thiện nhằm tạo ra sản phẩm có chất lượng cao hơn, hiệu suất lớn hơn và kinh tế hơn. Một trong những hướng cải tiến là áp dụng các quá trình xử lý bằng hydro, có xúc tác, chẳng hạn như quá trình hydrocracking và hydroizome hóa.

Nhờ quá trình hydrocracking cho phép sản xuất được loại dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc thấp và chỉ số độ nhớt rất cao. Tùy theo điều kiện công nghệ người ta chia hydrocracking thành ba loại sau:

1. Hydrocracking khe khắt tiến hành ở áp suất hydro rất cao, từ 200 đến 250 at (20 đến 25 MPa).

2. Hydrocracking với độ khe khắt vừa phải tiến hành ở áp suất hydro từ 100 đến 150 at.

3. Hydrocracking ở điều kiện mềm tiến hành ở áp suất hydro từ 30 đến 70 at.

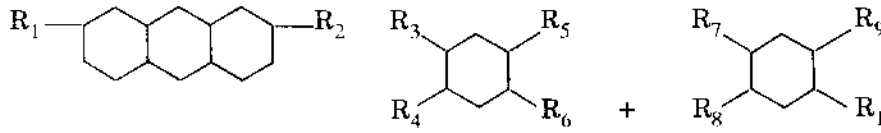
Quá trình hydrocracking hay dùng là loại 1 và 2, còn hydrocracking mềm chính là quá trình hydro hoa làm sạch vừa nêu trên.

Khi tiến hành hydrocracking để sản xuất dầu nhờn, người ta làm thay đổi thành phần hóa học và cấu trúc của nguyên liệu theo hướng tăng các hydrocacbon có chỉ số nhớt cao, nhiệt độ đông đặc thấp và độ ổn định oxy hóa cao. Như ở mục 4.1 đã nêu, sản phẩm chính của quá trình sẽ là các hợp chất một vòng loại naphten hay hợp chất thơm có mạch nhánh alkyl dài phân nhánh hoặc các *izo*-parafin từ C_{20} đến C_{40} có các nhánh phân nhánh. Vì thế khi tiến hành quá trình hydrocracking, ngoài các phản ứng hydrogenolyse các hợp chất dị nguyên tố nitơ, oxy, lưu huỳnh, các phản ứng mong muốn cần xảy ra là:

1. Hydro hóa các hợp chất thơm đa vòng thành naphten:

Chỉ số nhớt	≈ -60	≈ +20
Nhiệt độ đông đặc	> +50°C	< +20°C

2. Tiếp tục dehydro khử vòng các naphten đa vòng, hydrocacbon thơm và hydrocacbon lai hợp loại naphten thơm thành hydrocacbon đơn vòng:



Chỉ số nhớt:	20	110 - 140
Nhiệt độ đông đặc:	+20°C	< 0°C

3. Hydroizome hóa các hydrocacbon parafin:

Chỉ số nhớt:	125	119
Nhiệt độ đông đặc:	-19°C	-40°C

Như vậy trong quá trình phản ứng xảy ra, đã đồng thời nâng cao trị số

nhớt và giảm nhiệt độ đông đặc của dầu nhờn.

Nguyên liệu cho quá trình hydrocracking là phần dầu nhờn cất, phần dầu nhờn đã tách nhựa -asphan và hỗn hợp của chúng. Do khả năng linh động của quá trình mà người ta có thể dùng nguyên liệu với độ nhớt rất cao. Sản phẩm nhận được sau hydrocracking được dùng để chế tạo dầu gốc. Đặc điểm nổi bật nhất của dầu gốc nhận được bằng phương pháp này là có màu sắc đẹp và chỉ số nhớt rất cao. Ví dụ hiệu suất và các tính chất của dầu gốc nhận được bằng hydrocracking phân đoạn cặn đã khử asphan như sau:

Chỉ tiêu	Quá trình hydrocracking	
	chế độ khe khắt	chế độ vừa phải
Hiệu suất, % so với nguyên liệu	60	41
Độ nhớt ở 100°C	8,1	5,4
Chỉ số nhớt	125	133
Độ cốc hóa, %	0,009	0,005
Màu sắc	1	0,5

Tùy theo sơ đồ sản xuất mà sản phẩm hydrocracking có thể được đưa đi chưng cất và khử parafin thành các phân đoạn dầu gốc.

Nguyên liệu cho quá trình hydroizome hóa thường dùng là các parafin mềm (sáp) hoặc phân đoạn cất trực tiếp từ dầu thô chứa nhiều parafin với hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 0,03 ÷ 0,04%. Sản phẩm chính của quá trình hydroizome hóa là các *izo*-parafin, sau đó cũng được đưa vào chưng cất và tách parafin rắn để nhận dầu gốc có chất lượng cao. Dầu nhờn hydroizome hóa có chỉ số nhớt tốt và độ tiếp nhận phụ gia tốt.

Một số tính chất của dầu nhờn nhận được từ quá trình hydro-izome hóa với các nguyên liệu khác nhau như sau:

Nguyên liệu	Dầu cất ít nhớt	Độ nhớt lớn
Chỉ tiêu của sản phẩm		
Tỷ trọng ở 20°C, kg/m³	818	832
Chỉ số khúc xạ *n* ở 20°C	1,4580	1,4630
Nhiệt độ đông đặc, °C	- 52	- 18
Độ nhớt ở 100°C, cSt	3,3	7,0
Chỉ số nhớt	143	144

Chế độ công nghệ của quá trình hydrocracking và hydro-izome hóa như sau:

Thông số	Hydrocracking	Hydroizome hóa
Nhiệt độ, °C	350 - 420	360 - 440
Áp suất, MPa	10 - 25	4 - 7
Tốc độ thể tích, h^{-1}	0,4 - 1,5	0,5 - 1,5
Bội số tuần hoàn hydro, m^3/m^3	800 - 2000	1500 - 2000
Tiêu hao H_2 so với nguyên liệu, %	0,2 - 2	0,5 - 1

Như vậy các quá trình mới này đã cho phép sản xuất từ nguyên liệu có chất lượng thấp thành dầu nhờn gốc có chất lượng rất cao với giá thành có thể chấp nhận được.

4.3.6. Phân loại dầu gốc

Dựa vào độ nhớt và nhất là chỉ số nhớt, người ta phân dầu nhờn gốc thành các loại như sau:

Dầu gốc có chỉ số độ nhớt cao HVI

Dầu gốc có chỉ số độ nhớt trung bình MVI

Dầu gốc có chỉ số độ nhớt thấp LVI

Hiện nay cũng chưa có sự quy định thật rõ ràng về chỉ số độ nhớt của các loại nói trên. Trong thực tế chấp nhận là nếu chỉ số nhớt (VI) của dầu nhờn cao hơn 85 thì được gọi là dầu có chỉ số độ nhớt cao. Nếu chỉ số độ nhớt thấp hơn 30 thì dầu đó xếp vào loại có chỉ số độ nhớt thấp, còn dầu MVI nằm giữa hai giới hạn đó. Nhưng trong chế biến dầu, từ công nghệ hydrocracking có thể tạo ra được loại dầu gốc có chỉ số độ nhớt rất cao (> 140). Các loại dầu gốc này được xếp vào loại có chỉ số độ nhớt rất cao (VHVI) hay siêu cao (XHVI). Dầu LVI được sản xuất từ dầu mỏ họ naphten, nó được dùng khi mà chỉ số độ nhớt và độ ổn định oxy hóa không phải là chỉ tiêu chính được chú trọng nhiều. Dầu gốc MVI được sản xuất từ phần cất của dầu naphteno-parafin, nhưng không cần tách chiết sâu. Còn dầu gốc loại HVI thường được sản xuất từ dầu họ parafin qua tách chiết sâu bằng dung môi chọn lọc và tách sáp.

Phần thứ ba

CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN HÓA HỌC

Chương 5

QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN NHIỆT

5.1. GIỚI THIỆU

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, các quá trình chế biến thuần túy bởi nhiệt đã được áp dụng từ lâu nhằm chế biến các phân đoạn dầu khác nhau thành các sản phẩm lỏng (xăng, FO), khí và cốc. Các sản phẩm khí có chứa nhiều olefin rất thích hợp cho công nghệ tổng hợp hóa dầu và hóa học.

Dựa vào nguyên liệu, sản phẩm cần thu và điều kiện chính của quá trình (nhiệt độ, áp suất), người ta chia các quá trình chế biến nhiệt thành các quá trình cracking nhiệt; vibreking; cốc hóa; cracking hơi (còn gọi là pyrolise).

Bảng 5 - 1. trình bày các quá trình cũng như các điều kiện công nghệ và sản phẩm chính của quá trình.

Bảng 5 - 1. **Các quá trình chế biến nhiệt với các điều kiện công nghệ và sản phẩm của chúng**

Quá trình	Nguyên liệu	Sản phẩm chính	Nhiệt độ, °C	Áp suất, kg/cm^2
Cracking hơi	etan	axetylen	1000 - 1400	0,2 - 0,5
Cracking hơi	etan	etylen	800 - 850	0,2 - 2
Cracking hơi	propan - butan	etylen - propylen	770 - 800	0,2 - 2
Cracking hơi	xăng nhẹ	etylen - propylen	720 - 770	0,5 - 2
Cracking hơi	gasoil nhẹ	etylen - propylen	720 - 750	0,5 - 2
Cracking nhiệt	gasoil nhẹ	xăng	469 - 510	20 - 70
Cốc hóa	cặn nặng	cốc	480 - 530	1 - 10
Vibreking	cặn nặng	giảm độ nhớt	440 - 480	20 - 70

Quá trình cracking nhiệt cho phép nhận thêm xăng và xăng là sản phẩm chính của quá trình. Trong khi đó quá trình cốc hóa thì cốc dầu mỏ là sản phẩm chính. Còn ở quá trình pyrolise thì sản phẩm chính lại là khí chứa các olefin, diolefin hay axetylen.

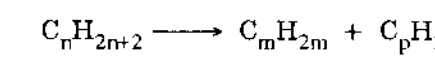
Các quá trình được tiến hành với các chế độ công nghệ khác nhau và nguyên liệu dùng cũng khác nhau. Trước khi nghiên cứu các quá trình cụ thể, chúng ta đề cập tới vấn đề chung nhất, đó là cơ sở lý thuyết của các phản ứng xảy ra khi chế biến nhiệt với nguyên liệu là hydrocacbon

5.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN NHIỆT

Quá trình chuyển hóa hóa học các hydrocacbon của một phân đoạn dầu dưới tác dụng của nhiệt là một quá trình hết sức phức tạp. Phức tạp do thành phần của các cấu tử trong phân đoạn. Vì thế trong quá trình đã diễn ra nhiều phản ứng mà chúng ta khó có thể kiểm soát nổi. Do vậy trong các công trình nghiên cứu, đã tiến hành nghiên cứu sự biến đổi của từng loại hydrocacbon riêng lẻ, rồi từ các kết quả nhận được, cho phép phán đoán, kết luận các ảnh hưởng đặc trưng nhất của các thông số công nghệ tới các phản ứng của các hydrocacbon.

5.2.1. Sự biến đổi của các hydrocacbon parafin

Các hydrocacbon parafin là loại no, trong phân tử chỉ có hai loại liên kết chính, đó là liên kết C – C và liên kết C – H. Liên kết C – C kém bền nhiệt hơn liên kết C – H, nên dưới tác dụng của nhiệt ở nhiệt độ cao sẽ xảy ra sự phân hủy, đứt mạch liên kết C – C trước. Khi đó tạo thành các hydrocacbon có trọng lượng phân tử nhỏ hơn. Ví dụ:



$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2}.$$

Nếu phân tử parafin mới tạo thành còn có mạch đủ dài, nó lại bị phân hủy tiếp. Chỉ khi số nguyên tử cacbon trong phân tử nhỏ hơn 4, lúc này parafin khá bền và khó bị đứt liên kết C–C, nên khi đó có thể xảy ra sự đứt liên kết C - H tạo thành hydro. Ví dụ:

$$C_qH_{2q+2} \longrightarrow C_qH_{2q} + H_2.$$

Vị trí đứt mạch C – C phụ thuộc nhiều vào điều kiện tiến hành quá trình như nhiệt độ, áp suất và thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ đó. Ở nhiệt độ càng cao và áp suất càng thấp, vị trí đứt mạch có xác suất lớn là

ở hai đầu mạch. Do vậy mà ở điều kiện này thường cho sản phẩm khí nhiều hơn. Như vậy, nếu muốn nhận nhiều sản phẩm khí chứa olefin, ta phải chọn nhiệt độ cao và áp suất thấp. Nhưng ở điều kiện nhiệt độ vừa phải (450 - 530°C) và áp suất cao thì vị trí đứt mạch lại có xác suất lớn là ở giữa mạch. Do vậy mà ở điều kiện này sẽ tạo điều kiện thuận lợi để tăng hiệu suất sản phẩm lỏng, giảm bớt hiệu suất khí. Đó là cơ sở quyết định điều kiện công nghệ khác nhau giữa cracking nhiệt và pyrolise. Cơ chế của quá trình được nhiều nhà nghiên cứu công nhận đó là cơ chế gốc-dây chuyền do Rice đề xướng. Theo thuyết này, cơ chế phân hủy các hydrocacbon parafin xảy ra qua các giai đoạn sau:

1. Tạo gốc tự do

Do liên kết C – C kém bền, ở nhiệt độ cao nó bị tách và tạo ra gốc tự do:

$$R - R_1 \longrightarrow R^* + R_1^*$$

Ví dụ:

$$C_7H_{16} \longrightarrow C_4{}^*H_9 + C_3{}^*H_7$$

Ở điều kiện áp suất thường và nhiệt độ lớn hơn 600°C, chỉ có các gốc H^*, $^*CH_3$ hay $^*C_2H_5$ là có khả năng tồn tại trong khoảng thời gian ngắn trước khi chúng va chạm vào nhau và gây nên phản ứng hóa học. Còn các gốc lớn hơn, rất không bền, chúng lập tức bị phân hủy tạo ra các gốc nhỏ và đồng thời tạo ra olefin. Ví dụ:

$$C_5{}^*H_{11} \longrightarrow C_4H_8 + {}^*CH_3$$
$$\longrightarrow C_5H_{10} + H^*$$

Trong khoảng thời gian nhất định (phần nghìn giây) nồng độ các gốc tự do tăng lên rất nhanh.

2. Các phản ứng của gốc tự do trong giai đoạn phát triển chuỗi

Gốc tự do phản ứng với nguyên liệu ban đầu và tạo thành gốc mới:

$$RH + H^* \longrightarrow H_2 + R^*$$
$$R_1H + R^* \longrightarrow RH + R_1^*.$$

Do độ bền của gốc tự do bậc 3 > bậc 2 > bậc 1 mà sự tách nguyên tử H ở nguyên liệu sẽ ưu tiên trước tiên là các *izo*-parafin, sau đó mới đến *n*-parafin.

Các gốc lớn rất dễ bị phân hủy thành các gốc nhỏ và do vậy tạo ra hướng

phản ứng mới. Chính vì thế mà người ta gọi là phản ứng dây chuyền phân nhánh.

Các gốc tự do có khả năng phản ứng lớn hơn nhiều lần khả năng phản ứng trực tiếp của hydrocacbon nguyên liệu. Năng lượng hoạt hóa của các phản ứng giữa các gốc tự do chỉ vào khoảng 10 đến 20 kcal/kmol, nghĩa là nhỏ hơn nhiều lần năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy trực tiếp. Các số liệu trong bảng 5 - 2 cho thấy rõ điều này. Chính vì thế mà sản phẩm cuối là hỗn hợp sản phẩm của các phản ứng giữa các gốc tự do với nhau và với nguyên liệu.

Bảng 5 - 2. **Cơ chế phân hủy nhiệt C_2H_6 (theo Rice)**

$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3^*$	E = 84 kcal /mol
$CH^*_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5^*$	E = 8 kcal /mol
$C_2H_5^* \longrightarrow C_2H_4 + H^*$	E = 40 kcal /mol
$H^* + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5^* + H_2$	E = 7 kcal /mol
$H^* + C_2H_5^* \longrightarrow C_2H_6$	E = 0 kcal /mol

3. Giai đoạn dừng phản ứng

Khi tốc độ tạo thành bằng tốc độ mất đi của các gốc tự do, phản ứng chuỗi coi như kết thúc. Sự mất các gốc tự do có thể do các gốc va chạm với nhau, phản ứng với nhau tạo thành phân tử trung hòa:

$$R^* + H^* \longrightarrow RH$$
$$R_1^* + R_2^* \longrightarrow R_1 - R_2$$
$$2H^* \longrightarrow H_2$$

Ví dụ với nguyên liệu là etan, phản ứng đứt mạch có thể trình bày như sau:

$$H^* + C_2H_5^* \longrightarrow C_2H_6$$
$$2C_2H_5^* \longrightarrow C_4H_{10}$$
$$H^* + CH_3^* \longrightarrow CH_4$$
$$2H^* \longrightarrow H_2$$

5.2.2. Sự biến đổi của các hợp chất olefin

Trong dầu thô ban đầu, hàm lượng olefin không đáng kể, nhưng dưới tác

dụng của nhiệt độ cao, các hợp chất olefin sẽ được tạo thành. Chúng có khả năng phản ứng cao hơn so với paraphin. Hydrocacbon olefin biến đổi đa dạng hơn và cũng phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện tiến hành phản ứng (nhiệt độ, áp suất). Ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao, các hydrocacbon olefin có trọng lượng phân tử thấp dễ bị trùng hợp. Phản ứng trùng hợp càng mạnh nếu áp suất càng tăng cao. Nhưng nếu tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng trùng hợp lại giảm xuống, nhường chỗ cho phản ứng phân hủy. Và nếu thời gian lưu trong vùng phản ứng càng lâu, thì sự phân hủy xảy ra càng mãnh liệt. Cơ chế phân hủy olefin cũng giống như cơ chế phân hủy parafin, nhưng phản ứng thuận lợi là đứt mạch liên kết C – C ở vị trí β so với nối đôi.

Ngoài phản ứng trùng hợp, phân hủy, các hydrocacbon olefin còn tham gia các phản ứng ngưng tụ, alkyl hóa với các hydrocacbon naphten hay hydrocacbon thơm tạo ra các hợp chất cao phân tử và cuối cùng là tạo thành nhựa và cốc.

5.2.3. Sự biến đổi của hydrocacbon naphten

RH naphten có độ bền nhiệt cao hơn so với parafin có cùng số nguyên tử cacbon trong mạch. Các biến đổi đặc trưng của hydrocacbon naphten ở nhiệt độ cao là thường xảy ra các phản ứng ưu tiên theo thứ tự sau:

- Khử nhánh alkyl
- Khử hydro tạo olefin vòng và sau đó tiếp tục tạo thành hydrocacbon thơm.
- Phân hủy vòng đối với các naphten đa vòng thành naphten đơn vòng.
- Khử naphten đơn vòng thành parafin và olefin hay diolefin

Như vậy, rõ ràng là các naphten khi tham gia phản ứng phân hủy nhiệt, sản phẩm tạo thành có đặc trưng "no" hơn so với parafin, và có xu hướng tạo thành nhiều các phân tử có trọng lượng trung bình, nghĩa là cho phép tạo nhiều sản phẩm lỏng hơn so với nguyên liệu là parafin.

5.2.4. Sự biến đổi của hydrocacbon thơm

Ở nhiệt độ cao, sự biến đổi của hydrocacbon thơm xảy ra theo quy luật sau:

- Khử nhánh alkyl
- Các gốc thơm ngưng tụ với nhau, khử hydro tạo thành gốc mới có phân tử lượng lớn hơn và nhiều vòng thơm hơn, cuối cùng phát triển thành hợp

chất cao phân tử gọi là cacboit hay còn gọi là cốc. Như vậy cốc dầu mỏ khác với cacbon nguyên tố ở chỗ chúng là hệ vòng thơm có độ ngưng tụ cao. Cốc tạo ra thường lắng đọng, bám vào thành ống phản ứng hay thiết bị trao đổi nhiệt, làm giảm tốc độ truyền nhiệt cũng như giảm năng suất của bơm, tăng chi phí vận hành. Nếu như quá trình của chúng ta không nhằm mục đích sản xuất cốc thì sự có mặt của hydrocacbon thơm đa vòng là hoàn toàn không có lợi cho quá trình.

5.3. CÁC QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ CỦA CHẾ BIẾN NHIỆT

Trong công nghệ lọc dầu, người ta thường áp dụng các quá trình cracking nhiệt, cốc hóa, vibreking, còn quá trình pyrolise (còn gọi là cracking hơi) được áp dụng trong công nghệ hóa dầu nhằm sản xuất olefin. Do vậy ở phần giáo trình này chỉ đề cập đến các quá trình của công nghệ lọc dầu.

5.3.1. Quá trình cracking nhiệt

Cracking nhiệt, vibreking, cốc hóa là các quá trình biến đổi nguyên liệu dầu mỏ dưới tác dụng của nhiệt độ cao thành các sản phẩm rắn, lỏng và khí. Thành phần về số lượng cũng như chất lượng của sản phẩm cuối được quyết định bởi các thông số công nghệ của quá trình như nhiệt độ, áp suất, thời gian phản ứng. Quá trình biến đổi nguyên liệu là một quá trình rất phức tạp, trong đó xảy ra hàng loạt các phản ứng vừa nối tiếp vừa song song. Trong các quá trình chế biến nhiệt khử cấu trúc, có hai vấn đề quan trọng cần phải giải quyết, đó là:

- Ngăn ngừa sự tạo thành cốc trong ống phản ứng hay trong các thiết bị trao đổi nhiệt;
- Đảm bảo hiệu quả sử dụng cao các trang thiết bị trong dây chuyền.

Muốn vậy, các nghiên cứu đã tập trung nghiên cứu về động học và cơ chế của quá trình. Đồng thời trong nghiên cứu cũng như trong thiết kế quá trình, người ta phải dùng nguyên liệu là các "cấu tử giả" tương đương hoặc là về thành phần hóa học hoặc là về thành phần công nghệ để có thể hạn chế bớt sự phức tạp do thành phần của nguyên liệu dầu. Khi đó hình thành hai nhóm lý thuyết: "nhóm công nghệ" và "nhóm hóa học".

Theo quan điểm của "nhóm công nghệ", các cấu tử riêng biệt dùng trong tính toán thiết kế là các hợp chất: khí, phân đoạn xăng, cặn cracking và cốc. Phương pháp "nhóm công nghệ" sử dụng sơ đồ sau để miêu tả quá trình cracking nhiệt:

$$A \xrightarrow{k} B \xrightarrow{k_2} G$$
$$A \xrightarrow{k_1} R$$

ở đây:

A - nguyên liệu cracking;

B - sản phẩm xăng;

G - sản phẩm khí;

R - cặn cracking và cốc.

Tốc độ các giai đoạn của quá trình được biểu diễn bằng các phương trình sau (với giả thiết tất cả các giai đoạn là đơn phân tử):

$$\frac{d(x + z)}{dt} = k\ (a - [x + z + y])$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - [x + z + y])$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 x$$

ở đây:

a - số mol của nguyên liệu ban đầu A;

x, y, z - số mol của A đã biến đổi thành xăng, cặn cracking cốc tương ứng;

k - hằng số tốc độ biến đổi A thành xăng và khí;

k_1 - hằng số tốc độ biến đổi A thành cặn cracking và cốc;

k_2 - hằng số tốc độ biến đổi xăng thành khí;

t - thời gian phản ứng.

Từ các phương trình trên, ta tìm được:

$$x = \frac{a.k}{k + k_1 - k_2}\ (e^{-k2.t} - e^{-(k+k_1)t})$$

$$y = \frac{a.k_1}{k + k_1}\ 1 - e^{-(k+k_2)t}$$

$$x + y + z = a[1 - e^{-(k+k_1)t}]$$

Thời gian ứng tới khi đạt hiệu suất xăng cực đại sẽ là:

$$t_{max} = \frac{\ln(k + k_1) - \ln k_2}{k + k_1 - k_2}$$

Phương pháp khác được dùng để miêu tả quá trình cracking nhiệt là phương pháp thành phần nhóm hóa học. Khác với phương pháp nhóm công nghệ, phương pháp thành phần nhóm hóa học đòi hỏi một số lượng lớn các phép phân tích về thành phần hóa học của nguyên liệu, và nó được áp dụng khi nghiên cứu sâu quá trình cracking nhiệt. Kết quả nhận được từ phương pháp này rất thuận lợi khi miêu tả quá trình cracking cặn dầu. Phương pháp này đã được trình bày khá chi tiết ở giáo trình "Hướng dẫn tính toán công nghệ các quá trình chế biến dầu".

5.3.1.1. Thông số công nghệ của quá trình

a. Nhiệt độ

Những thông số công nghệ quan trọng nhất ảnh hưởng đến quá trình cracking nhiệt là nhiệt độ, áp suất và thời gian phản ứng. Khi tăng nhiệt độ, tốc độ cracking tăng lên theo quy luật hàm số mũ. Trong khoảng nhiệt độ chọn trước, sự thay đổi các thông số về nhiệt độ và thời gian phản ứng có tác dụng tương hỗ lẫn nhau. Để giữ cho độ sâu biến đổi là như nhau, khi tăng nhiệt độ, cần thiết phải giảm thời gian phản ứng. Đại lượng nhiệt độ phản ứng là thông số rất quan trọng. Khi tăng nhiệt độ, tốc độ phân hủy tăng lên, và ngược lại khi giảm nhiệt độ tốc độ phản ứng trùng hợp lại tăng lên. Giảm nhiệt độ cracking sẽ làm giảm tốc độ của các phản ứng đa tụ. Như vậy, để tăng hiệu suất các sản phẩm phân hủy (khí, lỏng) và giảm hiệu suất các sản phẩm đa tụ (cặn nhựa, cốc) cần thiết phải giữ nhiệt độ phản ứng cao ứng với thời gian phản ứng thích hợp. Đó là nhiệm vụ chính của quá trình cracking nhiệt; còn đối với quá trình cốc hóa, ở đây sản phẩm chính là cốc, thì quá trình có hiệu suất tốt chỉ khi nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng nhiệt độ vừa phải.

b. Áp suất

Áp suất xác định trạng thái pha của hệ cũng như chiều hướng và tốc độ của phản ứng. Áp suất khi cracking phân đoạn gasoil nhẹ cần phải đảm bảo trạng thái lỏng của tác nhân phản ứng, bởi vì trạng thái lỏng tạo điều kiện tốt cho quá trình trao đổi nhiệt, không xảy ra sự quá nhiệt cục bộ, sự tạo cốc là cực tiểu, còn hiệu suất xăng là cực đại. Nếu cracking cặn nặng, cần phải giữ cho hệ thống ở trạng thái pha hỗn hợp hơi - lỏng. Nhiệt độ càng cao, áp suất càng thấp thì pha khí sẽ càng nhiều, tốc độ dòng trong lò ống sẽ càng lớn và cho phép giảm sự lắng đọng cốc trong các ống xoắn của lò. Nhưng

trong quá trình vibreking, ảnh hưởng của áp suất không lớn, tăng áp suất chỉ có tác dụng làm tăng một chút ít năng suất của thiết bị. Áp suất cao thường làm tăng nồng độ của các tác nhân tham gia phản ứng trong pha hơi, điều đó sẽ tạo điều kiện cho các phản ứng kết hợp như phản ứng polyme hóa, alkyl hóa và hydro hóa.

c. Nguyên liệu

Nguyên liệu của cracking nhiệt phổ biến nhất là phân đoạn mazút của chưng cất trực tiếp, phân đoạn gasoil nặng của quá trình cracking xúc tác hay cặn nặng của quá trình làm sạch. Chất lượng của nguyên liệu là một thông số quan trọng xác định chất lượng của sản phẩm. Khi điều kiện cracking không thay đổi, nếu ta dùng nguyên liệu có thành phần cất khác nhau sẽ cho kết quả khác nhau. Khi tăng giới hạn nhiệt độ sôi của nguyên liệu, tốc độ phản ứng cũng tăng lên. Điều này được chỉ ra ở bảng 5 - 3.

Bảng 5 - 3. **Ảnh hưởng giới hạn nhiệt độ sôi của phân đoạn đến hiệu suất xăng khi cracking nhiệt.**

Nguyên liệu	Giới hạn sôi, °C	Hiệu suất xăng, % kh.l
Phân đoạn ligroil	180 - 220	12,1
Phân đoạn kerosen	220 - 270	14,9
Phân đoạn gasoil	270 - 300	15,8
Phân đoạn xola	300 - 350	18,0

Đồng thời, hàm lượng các hydrocacbon trong nguyên liệu có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng sản phẩm. Điều này đã nêu ở phần cơ sở lý thuyết.

5.3.1.2. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ của quá trình cracking nhiệt phụ thuộc vào mục đích của quá trình, phụ thuộc vào nguyên liệu được sử dụng và các yêu cầu về chất lượng sản phẩm. Phổ biến rộng rãi nhất là sơ đồ công nghệ với hai lò đốt. Sơ đồ này được trình bày trên hình 5 - 1. Sơ đồ được dùng linh hoạt để cracking cặn dầu hoặc ở chế độ mềm (vibreking) hoặc ở chế độ cứng (cracking), hoặc nếu cracking phần cất cùng với mục đích vừa nhận xăng và vừa nhận phân đoạn gasoil chứa nhiều hydrocacbon thơm làm nguyên liệu cho quá trình sản xuất cacbon muội (black carbon).

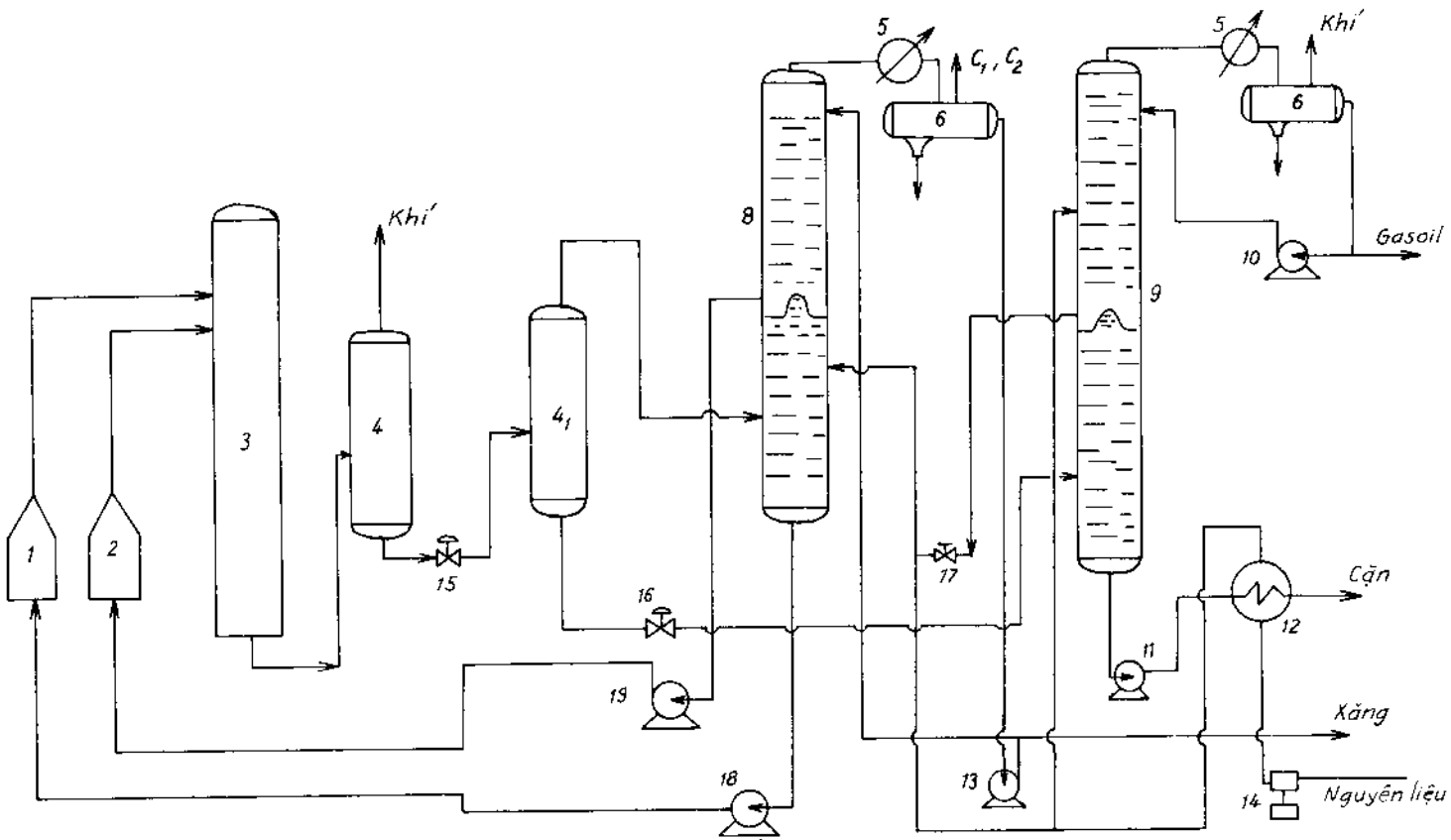
Hoạt động của sơ đồ công nghệ như sau:

Nguyên liệu là phần dầu nặng được bơm *14* cho qua thiết bị trao đổi nhiệt *12*, vào ở phần bên dưới của tháp tinh cất *8*, đồng thời cho vào ở phần đỉnh của thiết bị bay hơi áp suất thấp *9*. Từ thiết bị *9*, nguyên liệu được trộn với phân đoạn gasoil nặng và được đưa vào đáy tháp *8*. Dòng nguyên liệu và phần tuần hoàn được trộn với nhau rồi nhờ bơm *18* cho qua lò đốt nguyên liệu nặng *1*, sau đó vào buồng phản ứng *3*. Phân đoạn gasoil thu được ở đĩa "điếc" của tháp *8* nhờ bơm *19* cho qua lò đốt *2* để cracking sâu và tiếp tục vào thiết bị phản ứng *3*. Từ thiết bị *3*, sản phẩm đi vào thiết bị bay hơi áp suất cao *4*, ở đây phần nặng cracking được tách ra và được cho vào đáy tháp bay hơi áp suất thấp *9*, từ thiết bị này sẽ tách được phân đoạn gasoil. Phần nặng được ngưng tụ và cho quay lại tuần hoàn cùng với nguyên liệu, còn phần nhẹ tách ra ở đỉnh tháp *9* được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt sau đó đi ra khỏi dây chuyền.

Dòng hơi từ đỉnh thiết bị *4* được cho vào tháp *8*. Từ đỉnh tháp *8*, tách ra phần khí và xăng, sau đó được làm lạnh ở các thiết bị *5*, và tiếp theo được tách trong thiết bị tách khí *7*. Khí tách ra được dẫn đến dây chuyền phân tách khí, còn xăng được cho vào cột ổn định xăng, cuối cùng vào bể chứa xăng.

Chế độ công nghệ của dây chuyền cracking nhiệt loại hai lò đốt như sau:

		Nhiệt độ, °C	Áp suất, MPa
Lò đốt 1:	- vào	400 - 410	4,0 - 5,5
	- ra	450 - 490	2,2 - 2,7
Lò đốt 2:	- vào	380 - 390	4,0 - 4,5
	- ra	540 - 550	2,2 - 2,8
Lò phản ứng 3		470 - 500	1,5 - 2,5
Thiết bị bay hơi áp suất cao *4*:			
	- đỉnh tháp	415 - 430	
	- đáy tháp	410 - 420	
Tháp tinh cất *8*:			0,8 - 1,2
	- đỉnh tháp	190 - 210	
	- giữa tháp	275 - 320	
	- đáy tháp	380 - 410	
Tháp bay hơi áp suất thấp *9*:			0,15 - 0,35
	- đỉnh tháp	190 - 195	
	- giữa	290 - 310	
	- đáy	380 - 410	



Hình 5-1. Sơ đồ công nghệ cracking nhiệt

Trên thế giới phổ biến là các dây chuyền cracking với công suất đạt từ 600 ngàn tấn/năm đến 1.800 ngàn tấn/năm theo nguyên liệu. Còn với dây chuyền vibreking thì công suất thường cao hơn và đạt từ 800 ngàn đến 2.000 ngàn tấn/năm.

Thiết bị chính của dây chuyền là lò đốt, thiết bị phản ứng và cột tinh cất. Sau đây chỉ xét một vài thiết bị chính.

1. Lò ống

Trong dây chuyền cracking nhiệt, người ta hay dùng lò ống hai bậc: bức xạ-đối lưu loại buồng. Sơ đồ cấu trúc của lò gồm có hai buồng bức xạ và một buồng đối lưu. Trong buồng bức xạ, nhiên liệu được đốt cháy, cấp nhiệt cho lò. Người ta bố trí các ống phía trên và phía dưới ngọn lửa để nhận trực tiếp nhiệt bức xạ, còn ở buồng đối lưu là nhận nhiệt của khí khói chủ yếu do truyền nhiệt đối lưu. Trong buồng bức xạ, ở phía trên pha-ken của ngọn lửa, người ta bố trí khoảng 26 ống với đường kính 127 và 10 mm, ở phía dưới ngọn lửa, người ta bố trí khoảng 30 ống. Trong buồng đối lưu có khoảng 84 ống. Bề mặt đốt nóng tổng cộng khoảng 900 m^2. Để đốt, người ta bố trí 18 vòi đốt dọc theo chiều dài của buồng bức xạ, được nạp liệu nhiên liệu khí hay lỏng.

2. Cột tinh cất

Cột tinh cất là một thiết bị hình trụ thẳng đứng được chế tạo từ thép cacbon phía ngoài, còn phía trong được lót bằng thép mềm, bên trong tháp có bố trí các đĩa và được chia làm hai phần bởi một đĩa "điếc". Phần phía trên làm nhiệm vụ chưng luyện còn phần mềm phía dưới chỉ chưng tách các cấu tử nhẹ chứa trong cặn nặng. Vỏ ngoài còn có lớp cách nhiệt và các cửa để kiểm tra sự làm việc của tháp, để làm vệ sinh, lắp ráp và thay thế các đĩa. Khác với cột tinh cất dầu thô, tháp tinh cất này làm việc ở điều kiện áp suất cao (0,8 đến 1,0 MPa).

5.3.1.3. Sản phẩm của quá trình cracking nhiệt

Sản phẩm khí chứa nhiều hydrocacbon olefin và có thể còn có H_2S, sẽ được dẫn vào khối phân tách khí để tách riêng hydrocacbon parafin và olefin dùng thích hợp cho các mục đích khác nhau, như làm nguyên liệu cho tổng hợp hay làm nhiên liệu.

Sản phẩm xăng có trị số octan từ 55 đến 70 (MON sạch, không pha chì), chứa nhiều olefin nên thường phải qua giai đoạn xử lý bằng hydro hóa làm sạch và cho qua reforming xúc tác để nhận xăng có trị số octan cao và có độ

ổn định tốt. Gasoil thường được dùng làm nguyên liệu để chế tạo muội cacbon, hay để chế tạo các loại nhiên liệu FO khác nhau. Còn nếu đem hydro hóa làm sạch chọn lọc sẽ được dùng để chế tạo nhiên liệu diezel. Cặn cracking nhiệt thường được dùng làm nguyên liệu để chế tạo FO hay nguyên liệu cho quá trình cốc hóa.

Cân bằng vật chất tiêu biểu của quá trình cracking với hai lò đốt như sau:

Nguyên liệu vào, %	Cracking nhiệt		Vibroking
- phân đoạn > 350°C (dầu Romakinski)	100		
- phân đoạn > 460°C (dầu Arlanski)			100
- phân đoạn gasoil của cracking xúc tác		100	
Sản phẩm ra, %:			
- khí hydrocacbon	3,5	10,7	2,3
- LPG	3,6	2,3	3,0
- xăng	19,7	23,3	6,7
- kerosen - gasoil	5,3	28,5	
- cặn cracking	67,9	35,5	88,0
Tổng	**100**	**100**	**100**

5.3.2. Quá trình cốc hóa

Quá trình cốc hóa nhằm sản xuất cốc dầu mỏ từ các nguyên liệu là cặn nặng như cặn gudron, cặn của quá trình cracking nhiệt hay cặn của quá trình cracking xúc tác. Quá trình này được tiến hành ở điều kiện áp suất không cao và nhiệt độ từ 450 đến 520°C. Sản phẩm chính là cốc, được dùng cho công nghiệp luyện nhôm, chế tạo điện cực, cho các ngành công nghiệp khác như công nghệ điện tử, viễn thông... Ngoài ra ta cũng thu được các sản phẩm khác như khí, xăng và gasoil cốc hóa.

Quá trình cốc hóa là một dạng của quá trình cracking nhiệt. Sự tạo thành cốc là do các phản ứng ngưng tụ các hydrocacbon tạo thành các hợp chất cao phân tử có độ ngưng tụ vòng thơm cao. Như vậy, nếu nguyên liệu có chứa nhiều vòng không no, nhiều vòng thơm ngưng tụ có mạch bên dài, là các cấu tử dễ tham gia phản ứng ngưng tụ, sẽ cho hiệu suất và chất lượng cốc tốt nhất. Khả năng tạo cốc và hiệu suất cốc được đánh giá thông qua đại lượng gọi là độ cốc hóa Conradson. Độ cốc hóa của nguyên liệu càng cao, càng cho phép nhận nhiều cốc hơn.

5.3.2.1. Các công nghệ cốc hóa

Trong thực tế, các dây chuyền công nghệ cốc hóa được phân loại thành: cốc hóa gián đoạn; cốc hóa bán liên tục (còn gọi là cốc hóa chậm) và cốc hóa liên tục trong "lớp sôi" của các hạt cốc.

a. Cốc hóa gián đoạn

Cốc hóa gián đoạn là loại cổ điển nhất. Sơ đồ công nghệ của loại này rất đơn giản. Dây chuyền gồm một thiết bị chính là nồi cốc hóa, thường có dạng hình trụ đặt nằm ngang với đường kính từ 2 đến 4 m và chiều dài có thể tới 10 ÷ 12 m. Nguyên liệu được cho vào nồi cốc hóa, rồi được đốt trực tiếp để nâng dần nhiệt độ nhằm tách phần nhẹ và tạo cốc. Khi đạt tới nhiệt độ khoảng 450 - 460°C, lúc này bắt đầu có sự giảm nhiệt độ do quá trình tách phần nhẹ kết thúc. Khi đó người ta vẫn tiếp tục cấp nhiệt, nhiệt độ ở đáy nồi cốc có thể đạt tới 700 - 750°C. Khi quan sát thấy nhiệt độ bắt đầu giảm, người ta dừng cấp nhiệt, tắt vòi đốt và duy trì thêm một thời gian nữa để hoàn thiện quá trình tạo cốc. Sau đó nồi cốc hóa được làm lạnh đến nhiệt độ 250°C và tiến hành tháo cốc. Chu kỳ làm việc của quá trình khoảng 25 đến 35 giờ. Năng suất tối đa của một nồi cốc vào khoảng 5 tấn cốc.

b. Quá trình cốc hóa chậm

Loại công nghệ này được dùng khá phổ biến và rộng rãi trên thế giới. Quá trình có khả năng nhận được lượng cốc lớn hơn so với loại sơ đồ trên. Trong sơ đồ loại này phải có ít nhất hai buồng phản ứng (buồng cốc hóa), một buồng làm nhiệm vụ phản ứng còn buồng kia trong thời gian tháo dỡ cốc, sau đó lại thay thế cho nhau.

Nguyên liệu được đốt nóng liên tục trong lò ống đến nhiệt độ 480 - 520°C, áp suất đạt tới 2 kg/cm^2 rồi được nạp vào buồng cốc hóa. Buồng cốc hóa có cấu tạo hình trụ, thẳng đứng. Nguyên liệu được giữ trong buồng cốc hóa với thời gian đủ để tách hơi hydrocacbon nhẹ và tạo cốc. Khi buồng đã được nạp đủ mức cần thiết, nguyên liệu lại được chuyển sang buồng khác. Như vậy sơ đồ hoạt động theo kiểu bán liên tục (nạp liệu liên tục và tháo cốc gián đoạn). Sơ đồ công nghệ quá trình cốc hóa chậm được trình bày trên hình 5 - 2. Hoạt động của dây chuyền công nghệ như sau:

Nguyên liệu được chia làm hai dòng, nhờ bơm bơm qua các thiết bị trao đổi nhiệt đưa vào lò ống *1* rồi từ đó đưa thẳng vào cột tinh cất. Tại đây nguyên liệu được tiếp xúc với sản phẩm hơi khí từ buồng cốc hóa sang với nhiệt độ khoảng 425°C, nguyên liệu được đốt nóng tới 400°C. Sản phẩm nặng

và phần tuần hoàn được trộn cùng với nguyên liệu mới tạo thành nguyên liệu cho vào buồng cốc hóa. Từ đáy cột *3*, nguyên liệu được bơm qua lò ống *2* để nâng nhiệt độ lên 510°C và tiếp tục được nạp vào buồng cốc hóa *4* đang ở trạng thái sẵn sàng làm việc (trong chu kỳ nạp liệu). Các buồng khác đang chứa cốc hay đang tháo dỡ cốc.

Để nhận cốc với hàm lượng "chất bốc" thấp và độ bền cơ học cao, người ta đưa vào buồng một lượng nhiệt bổ sung nhờ chất tải nhiệt là gasoil nặng. Gasoil nặng từ đáy của cột tách được bơm qua lò đốt *1*, ở đây nó được đốt đến nhiệt độ 510 - 520°C, qua van trộn với nguyên liệu cốc hóa và được nạp vào buồng cốc hóa. Tại đỉnh cột *3*, khí và hơi xăng cùng với hơi nước được cho qua thiết bị làm lạnh bằng không khí, tiếp theo làm lạnh bằng nước ở thiết bị *8* tới nhiệt độ 40°C sau đó đưa tới thiết bị tách khí *9*. Nước từ đáy thiết bị tách khí được cho vào bể chứa *10*, từ đó bơm qua các thiết bị trao đổi nhiệt đến nhiệt độ 150°C rồi vào lò *1* và *2*. Gasoil nhẹ từ cột tách hơi *11* được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt, sau đó qua thiết bị làm lạnh rồi ra khỏi dây chuyền làm sản phẩm. Phần gasoil nặng từ đáy cột *11* được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt, vào thiết bị đun nóng để cấp nhiệt cho đáy tháp ổn định rồi cũng được cho qua thiết bị đốt để sản xuất hơi nước với áp suất từ 1,0 đến 1,4 MPa, sau đó được làm lạnh trong thiết bị ngưng tụ rồi đưa ra khỏi dây chuyền.

Khí béo (C_3 – C_4) từ thiết bị phân tách khí *12* cũng được đưa ra ngoài làm sản phẩm. Xăng chưa ổn định được bơm, một phần lớn đưa vào thiết bị trao đổi nhiệt sau đó cho vào cột ổn định *13*. Tại đây, dưới áp suất 0,6 MPa quá trình khử butan được thực hiện. Hơi thoát ra từ đỉnh thiết bị *13* được cho qua thiết bị làm lạnh và sau đó hỗn hợp được đưa đi phân tách khí *17* để nhận C_1, C_2. Khí tách ra ở cột ổn định được đưa ra ngoài. Xăng đã ổn định từ tháp *13* được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị làm lạnh rồi đưa bể chứa.

Trước khi dỡ cốc, buồng cốc lúc đầu được làm lạnh đến 400°C bằng hơi nước. Hơi tách ra được đưa vào tháp tách *3*, sau đó làm lạnh bằng không khí và bằng nước rồi đưa vào bể chứa *16* để tách các hydrocacbon nặng. Tiếp theo cốc trong buồng được tháo dỡ bằng phương pháp thủy lực, nước tách ra khỏi cốc ở thiết bị lắng lọc *16* được đưa trở lại chu trình.

Chế độ công nghệ của buồng cốc hóa gồm các thông số: nhiệt độ nguyên liệu ra khỏi ống xoắn của lò đốt, áp suất trong buồng cốc. \các thông số công

nghệ của dây chuyền có cho trong bảng 5-5.

c. Cốc hóa liên tục

Cốc hóa liên tục có hai loại công nghệ, đó là:

. Loại cốc hóa với chuyển động của các hạt cốc trong thiết bị thẳng đứng, cốc sản phẩm có kích thước hạt lớn. Quá trình này còn gọi là cốc hóa tiếp xúc.

. Loại dùng thiết bị lớp sôi, ở dây chuyền này cốc sản phẩm thường có dạng hạt nhỏ hay dạng bột.

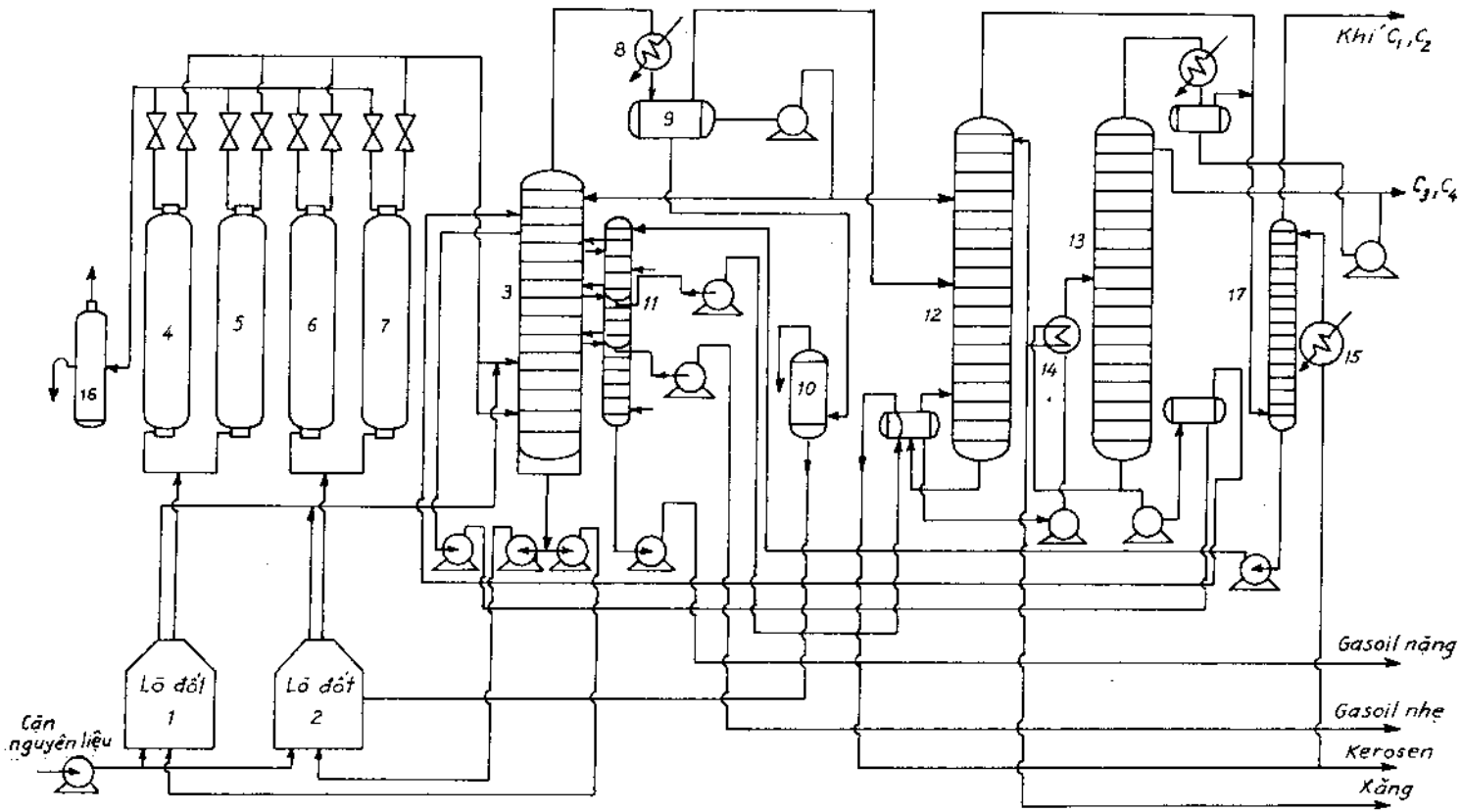
Bảng 5 - 5. **Chế độ công nghệ của cốc hóa chậm ở Nga và Mỹ.**

Nguyên liệu	Nga		Mỹ		
	Cặn cracking		Cặn dầu mỏ		
Thông số	Gudron	Dầu Tây Xibia	California	Trung đông	Cracking nhiệt
Tỷ trọng	0,9540	1,040	0,9861	0,9840	1,083
Hàm lượng S, %	0,51	2,4	1,6	0,38	0,56
Độ cốc hóa	8,0	21,0	9,6	11,3	8,6
Hiệu suất sản phẩm, %					
- khí	9,1	5,0	12,0	6,5	18,1
- xăng	10,4	3,0	15,7	16,0	0,9
- gasoil nhẹ	24,7	29,2	35,2	56,5	21,1
- gasoil nặng	37,8	27,8	15,5		
- cốc	18,0	35,0	21,6	21,0	59,9
Điều kiện làm việc:					
- Nhiệt độ ra khỏi lò đốt, $0^{o}C$	487	505	496	488	502
- Áp suất trong buồng cốc, MPa	0,18	0,4	0,41	0,2	0,34

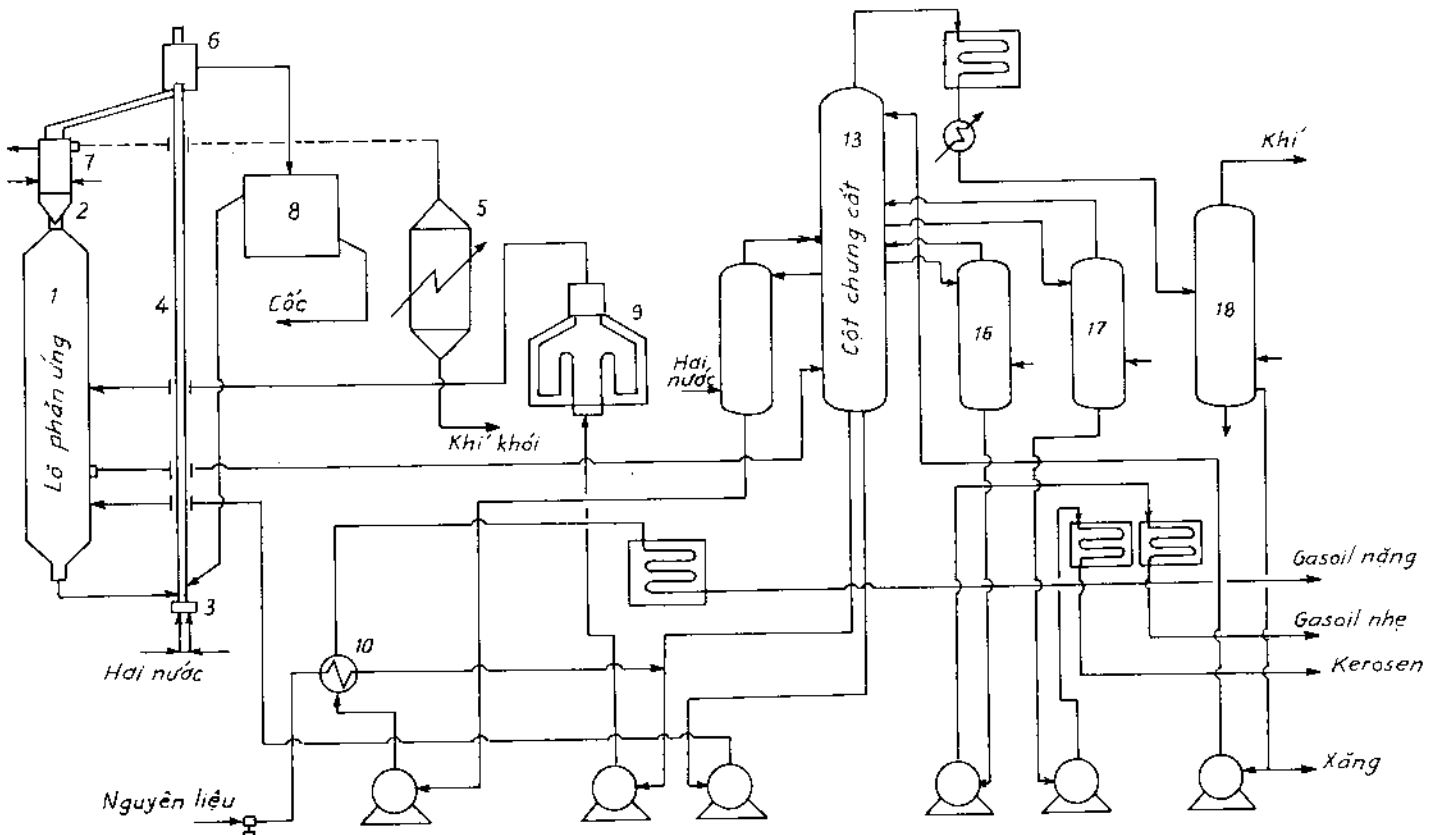
c.1. Dây chuyền công nghệ của quá trình cốc hóa tiếp xúc

Dây chuyền loại này được trình bày trên hình 5 - 3. Hoạt động của dây chuyền như sau:

Nguyên liệu được đốt nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt *10*, được trộn với phần tuần hoàn từ tháp chưng cất *13*, rồi được bơm qua lò ống *9*. Nhiệt độ



Hình 5-2. Sơ đồ công nghệ cốc hóa chậm



Hình 5-3. Sơ đồ công nghệ cốc hóa tiếp xúc

đốt nóng trong lò đạt tới 400°C. Hỗn hợp nguyên liệu sau khi ra khỏi lò đốt được cho vào lò phản ứng *1* để tiến hành cốc hóa, người ta nạp liên tục chất tải nhiệt là các hạt cốc có nhiệt độ 540 - 580°C, kích thước hạt từ 3 đến 12 mm vào buồng phản ứng. Do tiếp xúc với các hạt cốc có nhiệt độ cao, nguyên liệu sẽ tham gia các phản ứng cracking, cốc hóa. Cốc tạo thành bám vào các hạt cốc mang nhiệt làm cho kích thước của chúng tăng lên. Thời gian lưu của các hạt cốc trong thiết bị phản ứng phụ thuộc vào chế độ nhiệt, áp suất trong thiết bị và thường ở trong khoảng từ 6 đến 10 phút, khi áp suất trong thiết bị là 1,5 at và nhiệt độ bằng 510 - 520°C. Cốc chuyển động xuống ống dẫn *4*, rồi cho qua phân loại *6* để tách các hạt có kích thước lớn hơn 12 mm, sau đó cho qua thiết bị làm nguội *8* rồi ra ngoài làm sản phẩm. Cốc có kích thước nhỏ được cho qua lò đốt *7* để nâng nhiệt rồi lại được đưa vào bunke *2*. Sản phẩm hơi được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt *12*, vào cột tinh cất *13* và qua các cột tái bốc hơi *16, 17, 18* để phân tách thành các sản phẩm: khí, xăng, gasoil nhẹ, gasoil nặng và cặn. Cặn được cho tuần hoàn lại chu trình.

c.2. Quá trình cốc hóa lớp sôi

Công nghệ cốc hóa lớp sôi áp dụng quá trình lớp sôi của các hạt cốc có nhiệt độ cao, vào khoảng 480 - 540°C trong lò phản ứng. Hình 5-4 trình bày sơ đồ công nghệ của quá trình này. Nguyên liệu được phun trộn với cốc trong lớp sôi của các hạt cốc có nhiệt độ cao từ lò đốt sang, khi đó sẽ xảy ra các phản ứng cracking, cốc hóa. Cốc tạo thành bám vào các hạt làm kích thước của chúng tăng lên và cốc được tách khỏi hơi hydrocacbon nhờ bộ phận rửa và các xyclon. Hơi sản phẩm được cho qua cột tách để phân chia thành các phân đoạn: khí, xăng, gasoil nhẹ, gasoil nặng và phần tuần hoàn. Còn cốc từ lò phản ứng được cho qua lò đốt (cũng hoạt động ở lớp sôi) để nâng nhiệt độ tới 600 - 620°C, bằng cách đốt khoảng 15 đến 20% cốc và cho quay lại lò phản ứng. Một phần cốc được cho qua thiết bị tách, làm nguội và đi ra ngoài làm cốc sản phẩm.

Quá trình cốc hóa lớp sôi thường đạt được năng suất rất cao, có thể tới 900 ngàn tấn cốc/năm. Cân bằng vật chất và chế độ công nghệ của quá trình cốc hóa liên tục điển hình được trình bày trong bảng 5 - 6 và 5 - 7.

Bảng 5 - 6. **Quá trình cốc hóa tiếp xúc**

Năng suất	Nguyên liệu		Hiệu suất sản phẩm, % kh.l.			
	Tỷ trọng	Độ cốc	Khí	Xăng	Gasoil	Cặn
16 tấn cốc/ngày	1,011	19	19,8	16,2	53,5	19,5
70 tấn cốc/ngày	1,055	24	11,4	12,5	49,6	26,5
900 ngàn tấn cốc/năm	1,028	20	14,6	20,0	43,0	22,4

Bảng 5 - 7. **Quá trình cốc hóa lớp sôi**

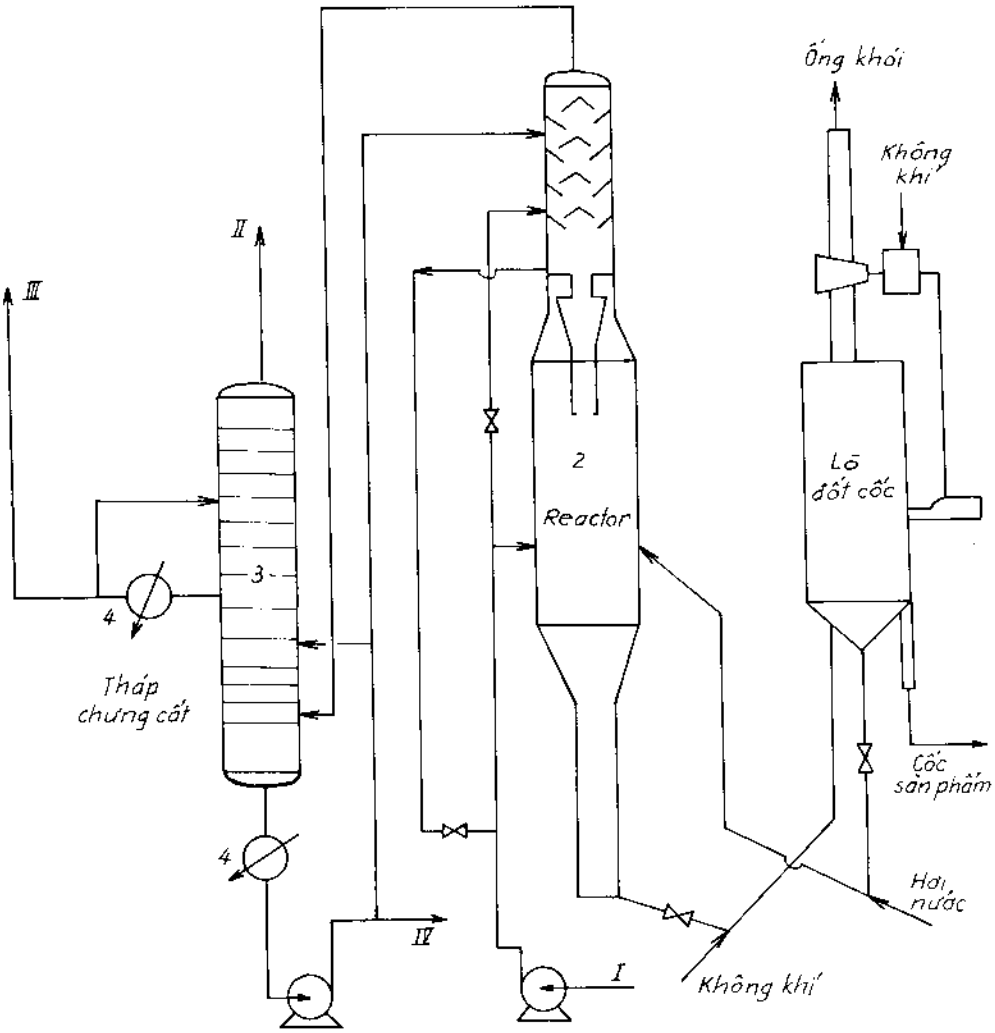
1. Chế độ công nghệ	
a. Thiết bị phản ứng:	
Nhiệt độ lớp sôi, °C:	520 - 540
Áp suất, at	1,4 - 1,6
Tốc độ không gian nạp liệu, kg/kg.h	0,6 - 1,0
Thời gian lưu của cốc trong lò phản ứng, phút	6 - 12
Thời gian lưu của hơi sản phẩm trên lớp sôi, s	10 - 20
Tốc độ hơi trên lớp sôi, m/s	0, - 0,5
Bội số tuần hoàn cốc, kg/kg nguyên liệu	6,5 - 8,0
b. Thiết bị đốt cốc:	
Nhiệt độ ở lớp sôi, °C	600 - 620
Áp suất, at	1,2 - 1,6
Thời gian lưu của cốc, phút	6 - 12
Tốc độ khí cháy trên lớp sôi, m/s	0,5 - 0,7
Tốc độ không gian trọng lượng, kg/kg.h	30 - 40
Tiêu hao không khí, kg/kg cốc	11 - 12

2. Hiệu suất sản phẩm của quá trình cốc hóa lớp sôi:

Nguyên liệu: Cặn nặng chưng cất chân không có các đặc tính: 3,2°API; hàm lượng lưu huỳnh 5,6% kh.l; độ cốc hóa 28,5%

Sản phẩm, % kh.l	
- khí nhẹ	12,9
- Ca - 430°F	14,4
- 430 - 650°F	10,2
- 650 - 975°F	17,3
- cốc tấn/thùng nguyên liệu	0,05

Riêng hãng Exxon Research &Engineering tính đến năm 1996 đã xây dựng 13 dây chuyền loại cốc hóa lớp sôi có năng suất đạt tới 35.000 thùng/ngày (tương đương với năng suất của dây chuyền cracking xúc tác FCC).



Hình 5-4. Quá trình cốc hóa lớp sôi
I- Nguyên liệu; II- Xăng và khí; III- Gasoil nhẹ; IV- Gasoil nặng

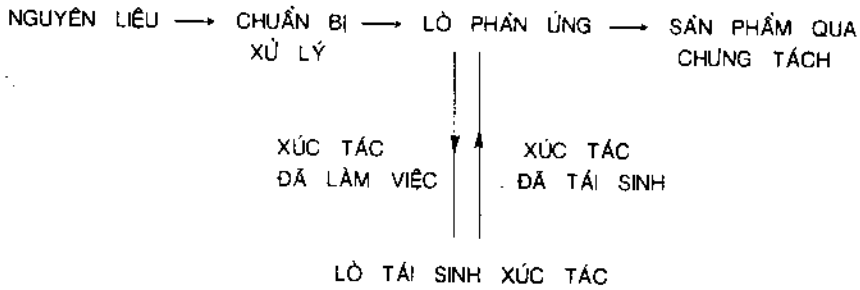
Chương 6

QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

Mục đích của quá trình cracking xúc tác là nhận các cấu tử có chỉ số octan cao cho xăng ôtô hay xăng máy bay từ nguyên liệu là phần cất nặng hơn, chủ yếu là phần cất từ quá trình chưng cất trực tiếp AD và VD của dầu thô.

Quá trình cracking xúc tác đã được nghiên cứu từ cuối thế kỷ XIX, nhưng mãi đến năm 1923, một kỹ sư người Pháp tên là Houdry mới đề nghị đưa quá trình áp dụng vào công nghiệp. Năm 1936, nhà máy cracking xúc tác đầu tiên của Công ty Houdry Process Corporation được xây dựng ở Mỹ. Cho đến nay, sau hơn 60 năm phát triển, quá trình này ngày càng được cải tiến và hoàn thiện, nhằm mục đích nhận nhiều xăng hơn với chất lượng xăng ngày càng cao hơn và từ nguyên liệu có chất lượng ngày càng kém hơn. Đồng thời, ngoài mục đích nhận xăng, người ta còn nhận được cả nguyên liệu có chất lượng cao cho công nghệ tổng hợp hóa dầu và hóa học.

Nguyên lý của quá trình cracking xúc tác có thể miêu tả bằng sơ đồ sau:



Quá trình cracking xúc tác thường được tiến hành ở điều kiện công nghệ sau: Nhiệt độ 470 - 550°C; áp suất trong vùng lắng của lò phản ứng 0,27 MPa; tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu tuỳ theo dây chuyền công nghệ, có thể từ 1 đến 120 $m^3/m^3.h$. Xúc tác cracking thường dùng là xúc tác zeolit mang tính axit. sản phẩm của quá trình là một hỗn hợp phức tạp của hydrocacbon các loại khác nhau, chủ yếu là hydrocacbon có số cacbon từ 3

trở lên, với cấu trúc nhánh.

Quá trình cracking xúc tác là một quá trình không thể thiếu được trong bất kỳ nhà máy chế biến dầu nào trên thế giới, vì quá trình này là một trong các quá trình chính để sản xuất xăng có trị số octan cao.

6.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH

Trong điều kiện tiến hành quá trình cracking xúc tác, một số lượng lớn các phản ứng hóa học xảy ra và chúng quyết định chất lượng, hiệu suất của quá trình. Đó là:

- Phản ứng phân hủy cắt mạch C–C, phản ứng cracking;
- Phản ứng đồng phân hóa;
- Phản ứng chuyển vị hydro, phản ứng ngưng tụ, polyme hóa và phản ứng tạo cốc.

Sự tạo cốc trong cracking xúc tác là không mong muốn, vì cốc tạo ra thường bám trên bề mặt của xúc tác, làm giảm hoạt tính và thời gian làm việc của xúc tác.

Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trên khác nhau về dấu cũng như về giá trị. Đa số các phản ứng phân hủy là các phản ứng thu nhiệt mạnh, còn các phản ứng đồng phân hóa, chuyển vị hydro, polyme hóa và phản ứng ngưng tụ là các phản ứng tỏa nhiệt yếu. Hiệu ứng nhiệt tổng cộng của quá trình cracking xúc tác là thu nhiệt, với giá trị thay đổi từ 100 đến 400 kJ/kg nguyên liệu, tùy theo bản chất của nguyên liệu được sử dụng trong quá trình.

Cơ chế của quá trình cracking xúc tác là cơ chế ion cacboni. Cơ sở của lý thuyết này dựa vào các tâm hoạt tính là các ion cacboni, chúng được tạo ra khi các phân tử hydrocacbon của nguyên liệu tác dụng với tâm axit của xúc tác loại Brönsted (H^+) hay Lewis (L). Một cách tóm tắt, thuyết này đưa ra các giai đoạn cơ bản như sau:

a. Giai đoạn tạo ion cacboni

- Từ hydrocacbon parafin:

$$C_nH_{2n+2} + H^+ \longrightarrow {}^+C_nH_{2n+3} \longrightarrow \begin{cases} {}^+C_nH_{2n+1} + H_2 \\ {}^+C_mH_{2m+1} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2} \end{cases}$$

$$C_nH_{2n+2} + L(H^+) \longrightarrow {}^+C_nH_{2n+1} + LH$$

- Từ olefin:

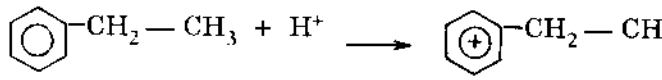
$$C_nH_{2n} + H^+ \longrightarrow {}^+C_nH_{2n+1}$$

$$C_nH_{2n} + L \longrightarrow {}^+C_nH_{2n+1} + LH$$

- Từ hydrocacbon naphten:

Khi hydrocacbon naphten tác dụng với tâm axit của xúc tác hay các ion cacboni khác, sẽ tạo ra ion cacboni mới tương tự như quá trình xảy ra đối với parafin.

- Từ hydrocacbon thơm người ta quan sát thấy sự kết hợp trực tiếp của H^+ vào nhân thơm:



Các hydrocacbon thơm có mạch bên đủ dài thì sự tạo thành ion cacboni cũng giống như trường hợp của parafin.

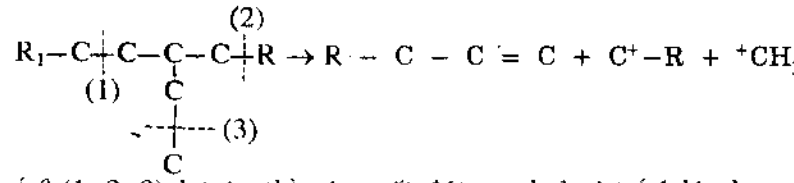
b. Các phản ứng của ion cacboni

Ion cacboni được tạo ra từ giai đoạn trên lại nhanh chóng tham gia vào các phản ứng biến đổi khác nhau như:

- Phản ứng đồng phân hóa:

$$R - C - C - C - C^+ \longrightarrow C - C^+ - C - C - R$$

- Phản ứng cracking theo quy tắc β (cắt mạch ở vị trí β so với cacbon mang điện):



Với ba vị trí β (1, 2, 3) ở trên thì xác suất đứt mạch ở vị trí 1 lớn hơn ở vị trí 2 và lớn hơn ở vị trí 3. Đồng thời ion cacboni lại nhanh chóng tác dụng với olefin hay với parafin theo phản ứng vận chuyển ion hydrit:

$${}^+C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m} \longrightarrow C_nH_{2n} + {}^+C_mH_{2m+1}$$

$${}^+C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+2} \longrightarrow C_nH_{2n+2} + {}^+C_mH_{2m+1}$$

Các ion mới này lại có thể tham gia các phản ứng đồng phân hóa, cracking, alky hóa hay ngưng tụ. Biến đổi của ion cacboni tiếp diễn cho đến khi nó có cấu trúc bền vững nhất, có độ bền cao nhất. Có thể sắp xếp độ bền

của các ion cacboni theo thứ tự sau:

Ion cacboni bậc 3> Ion cacboni bậc 2 >Ion cacboni bậc 1

Ví dụ:

$$R_1 - \underset{\underset{R_3}{|}}{C^+} - R_2 > R_1 - C^+ - R_2 > R - C - C^+$$

Độ bền của ion cacboni sẽ quyết định mức độ tham gia các phản ứng tiếp theo của chúng. Vì ion cacboni bậc 3 có độ bền cao nhất nên sẽ cho phép nhận hiệu suất cao các hợp chất *izo*-parafin. Chất lượng sản phẩm được quyết định bởi các phản ứng của ion cacboni mà đặc biệt là các phản ứng phân hủy, đồng phân hóa và chuyển vị hydro.

c. Giai đoạn dừng phản ứng

Giai đoạn này xảy ra khi các ion cacboni kết hợp với nhau, hoặc chúng nhường hay nhận nguyên tử hydro của xúc tác để tạo thành các phân tử trung hòa.

6.2. CRACKING XÚC TÁC CÁC HỢP CHẤT HYDROCACBON RIÊNG LẺ VÀ PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ

6.2.1. Cracking xúc tác hydrocacbon parafin

Các hợp chất parafin là thành phần quan trọng của phân đoạn gasoil. Các nghiên cứu quá trình cracking xúc tác parafin sẽ cho phép tiến hành mô hình hóa các hiện tượng chung của quá trình.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng cracking parafin giảm dần nếu chiều dài mạch hydrocacbon parafin tăng. Ví dụ:

	n-C_6H_{14}	n-C_7H_{16}	n-C_8H_{18}
E, kcal/mol	36	29	24

Vì vậy khi cracking, mạch hydrocacbon parafin càng dài, càng dễ bị bẻ gãy. Ví dụ khi cracking xúc tác các parafin ở nhiệt độ 550°C như sau:

	n-C_5H_{12}	nC_7H_{16}	$nC_{12}H_{26}$	$nC_{16}H_{34}$
% cracking	1	3	18	42

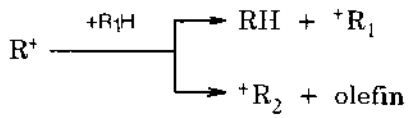
Sự phân nhánh và số lượng nhánh của parafin có vai trò rất quan trọng trong quá trình cracking. Nó có liên quan đến khả năng tạo ion cacboni và do đó sẽ quyết định tốc độ tạo thành sản phẩm. Điều này được chứng minh từ các số liệu % chuyển hóa parafin C_6 khi cracking trên xúc tác aluminosilicat như dưới đây:

	% chuyển hóa
C–C–C–C–C–C	14
C–C(–C)–C–C–C	25
C–C–C(–C)–C–C	25
C–C(–C)–C(–C)–C	32
C–C–C(–C)(–C)–C	10

Khi cracking *n*-hexan ở nhiệt độ 550°C trên xúc tác axit, sự phân bố các sản phẩm xảy ra như sau:

	H_2	CH_4	C_2	C_3	C_4	C_5
%V	9	12	19	49	8,5	1,6

Sự phân bố này không đối xứng nhau qua C_3. Sự có mặt một lượng lớn H_2 và metan cho thấy rằng, cùng một lúc xảy ra nhiều phản ứng, có thể có cả phản ứng cracking nhiệt cùng với các phản ứng của ion cacboni như đã nêu ở trên. Phản ứng chính tạo sản phẩm sẽ phụ thuộc vào tương quan giữa phản ứng cracking (theo quy tắc β) và phản ứng vận chuyển hydro của ion cacboni.



Do cracking xúc tác mà làm giảm kích thước của ion cacboni ^+R. Các ion có kích thước nhỏ như $^+CH_3$ hay $^+C_2H_5$ sẽ khó tạo ra (do cắt mạch ở vị trí β so với cacbon mang điện tích). Vì thế trong sản phẩm ưu tiên tạo ra C_3 hay C_4 nhiều hơn C_1 và C_2 so với quá trình cracking nhiệt.

6.2.2. Cracking xúc tác hydrocacbon olefin

Hydrocacbon olefin có mặt trong hỗn hợp phản ứng là do phản ứng cracking parafin, naphten hay alkyl thơm. Hydrocacbon olefin là những hợp chất hoạt động hơn, trong giai đoạn đầu tiên của quá trình, chúng tham gia phản ứng tạo ion cacboni bởi quá trình hấp thụ một proton vào liên kết đôi.

Ion cacboni vừa tạo ra sẽ bị cracking theo quy tắc β, khi đó tạo thành một olefin nhẹ hơn và một ion cacboni bậc 1, ion này có thể để lại proton trên bề mặt của xúc tác hay có thể đồng phân hóa thành ion cacboni bậc 2. Ví dụ:

$$R - CH = CH - CH_2 - CH_2 - R_1 + H^+ \longrightarrow$$
$$R - CH_2 - {}^+CH - CH_2 - CH_2 - R_1 \longrightarrow$$
$$R - CH_2 - CH = CH_2 + {}^+CH_2 - CH_2 - R_1$$
$$\longrightarrow CH_3 - {}^+CH_2 - R_1 \longrightarrow R_1 - CH = CH_2 + H_2$$

Các hợp chất olefin nhẹ $C_2 \div C_5$ vừa được tạo thành ít tham gia vào phản ứng cracking, chúng thường tham gia vào phản ứng vận chuyển hydro và phản ứng đa tụ, kết quả là dẫn đến tạo ra parafin hay cốc. Khi cracking các olefin từ C_5 trở lên, ngoài phản ứng cắt mạch theo quy tắc β, người ta còn quan sát thấy có xảy ra phản ứng dime hóa. Ví dụ khi cracking penten đã quan sát thấy các phản ứng sau:

$$H^+ + C = C - C - C - C \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 - {}^+CH - CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 - CH = CH_2 + {}^+CH_2 - CH_3$$
$$2C_5^= \longrightarrow C_{10}^= \longrightarrow C_3^= + C_7^=$$
$$C_7^= \longrightarrow C_3^= + C_4^=$$

Chính vì xảy ra các phản ứng trên mà trong sản phẩm có tỷ lệ C_3/C_4 bằng 2. Phản ứng cracking penten là phản ứng lưỡng phân tử, trong khi đó phản ứng cracking hepten lại là phản ứng đơn phân tử, nghĩa là không có sự cạnh tranh của phản ứng dime hóa:

$$C_7^= \longrightarrow C_3^= + C_4^= \text{ với } (C_3/C_4 = 1)$$

Còn đối với hexen, tốc độ của quá trình đơn phân tử không nhanh hơn so với quá trình lưỡng phân tử. Tỷ lệ của tốc độ phản ứng đơn phân tử/phản ứng đa phân tử đối với penten, hexen, hepten tương ứng bằng 0 : 0,2 : 7,. Giá trị này cho thấy tốc độ cracking olefin C_7 lớn hơn nhiều lần so với tốc độ cracking n-heptan (là parafin). So với quá trình cracking nhiệt, tốc độ phản ứng của olefin trong cracking xúc tác lớn hơn rất nhiều.

Ngoài phản ứng cắt mạch, olefin còn tham gia phản ứng đồng phân hóa:

$$CH_2 = CH - CH - CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 \\ CH_3 - CH = CH - CH_3 \end{cases}$$

Tốc độ phản ứng đồng phân hóa tăng khi trọng lượng phân tử của olefin

tăng. Các olefin còn tham gia phản ứng trùng hợp tạo ra phân tử có trọng lượng lớn hơn:

$$2CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_5 - CH = CH_2$$

$$CH_2 = CH_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \\ CH_2 = CH - CH = CH_2 \end{cases}$$

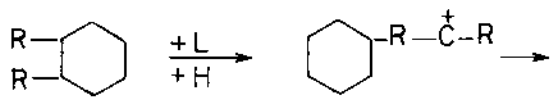
Các olefin còn phản ứng với hydro để tạo thành parafin:

$$R - CH = CH_2 + H_2 \longrightarrow R - CH_2 - CH_3$$

Các olefin trong quá trình cracking xúc tác còn tham gia phản ứng ngưng tụ, đóng vòng tạo hydrocacbon thơm đa vòng và vòng thơm đa tụ là cốc.

6.2.3 Sự biến đổi của các hydrocacbon naphten

Sản phẩm bậc 1 của quá trình cracking xúc tác naphten là olefin có cùng số nguyên tử cacbon. Ví dụ với xycloparafin C_3 và C_4, sản phẩm đầu tiên quan sát thấy là propen và buten tương ứng. Các naphten có mạch bên dài hơn thường bị cắt nhánh tạo xyclohexan và olefin. Sau đó vòng naphten có thể bị khử hydro để tạo thành hydrocacbon thơm. Đặc trưng phân bố sản phẩm khi cracking naphten là tạo thành một lượng lớn các hợp chất có nhánh và hydrocacbon thơm so với cracking parafin:



Ion cacboni bị đồng phân và cracking → *izo*-parafin

ở đây L là tâm axit Lewis; H là tâm axit Brönsted.

Nhìn chung, sản phẩm cracking naphten có đặc trưng "no" hơn so với khi cracking parafin. Trong sản phẩm, do phản ứng trên xúc tác mà hydrocacbon có số nguyên tử lớn hơn 3 chiếm phần chủ yếu. Vì vậy khi cracking xúc tác các hợp chất naphten sẽ cho nhiều sản phẩm lỏng hơn, nghĩa là hiệu suất xăng sẽ cao hơn. Do đó người ta cho rằng naphten là thành phần lý tưởng nhất của nguyên liệu cracking xúc tác.

6.2.4. Sự biến đổi của hydrocacbon thơm

Trong quá trình cracking xúc tác, các hợp chất alkyl thơm do vòng thơm có độ bền cao hơn nên trước tiên sẽ xảy ra quá trình cắt nhánh alkyl. Nhưng toluen có độ bền rất lớn, vì không thể tách nhóm metyl hay etyl trong điều kiện cracking. Mạch alkyl càng dài, thì càng dễ bị bẻ gãy và nếu mạch alkyl lại có nhánh thì tốc độ cắt nhánh còn lớn hơn. Điều này dễ dàng giải thích khi xem xét năng lượng hoạt hóa của các hydrocacbon thơm:

Loại hydrocacbon thơm	Năng lượng hoạt hóa, kcal/mol
$C_6H_5-C_2H_5$	50
$C_6H_5-C_4H_9$	34
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$	19
$C_6H_5-C(CH_3)_2-CH_3$	17,5

Ví dụ khi cracking xúc tác propylbezen, phản ứng xảy ra như sau:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_3-CH = CH_2$$

Còn khi cracking nhiệt lại xảy ra theo hướng khác:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_2 = CH_2$$

Các phản ứng khác xảy ra trong quá trình cracking xúc tác hydrocacbon thơm bao gồm:

- Đồng phân hóa. Ví dụ:

para-xylen ⟷ *meta*-xylen ⟷ *ortho*-xylen

- Phản ứng khép vòng tạo ra hydrocacbon thơm đa vòng và cuối cùng các hydro cacbon thơm đa vòng tham gia phản ứng ngưng tụ tạo cốc.

Trong điều kiện của cracking xúc tác, các biến đổi của hydrocacbon riêng lẻ có thể tóm tắt như sau:

Parafin →
- Olefin và parafin
- Olefin và hydro
- *izo*-parafin
- Các hợp chất olefin có trọng lượng nphân tử thấp

Olefin →
- Parafin và dien
- Parafin hay naphten và hydrocacbon thơm
- Polyme, cốc

Naphten →
- Olefin
- Cyclohexan và olefin
- Hydrocacbon thơm
- Olefin

Hydrocacbon thơm (alkyl thơm) → Parafin và alkyl thơm có mạch bên ngắn
→ Đồng phân hóa, chuyển vị nhóm alkyl
→ Sản phẩm ngưng tụ, cốc

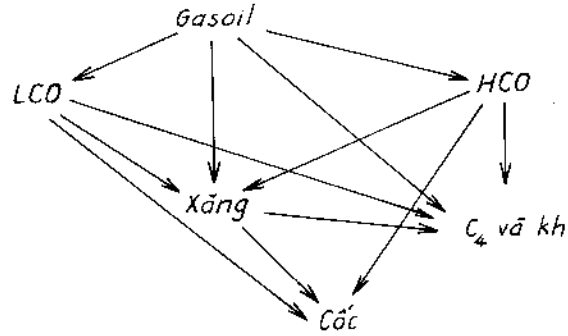
Ngoài ra còn xảy ra các phản ứng bậc 2 như:

Naphten + Olefin ⟶ Hydrocacbon thơm và parafin

Hydrocacbon thơm + Olefin ⟶ Sản phẩm ngưng tụ, cốc

6.2.5. Cracking xúc tác phân đoạn dầu mỏ

Để cracking xúc tác phân đoạn dầu mỏ, do quá trình rất phức tạp, nên thực tế không thể miêu tả tất cả các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình. Do đó người ta thường đưa ra sơ đồ khảo sát các hướng phản ứng chính trong quá trình cracking xúc tác. Ví dụ khi nguyên liệu là phần gasoil chưng cất chân không, ta có thể dùng sơ đồ hình 6-1:



Hình 6-1.

LCO- phân đoạn dầu nhẹ của cracking xúc tác;
HCO- phân đoạn dầu nặng của quá trình cracking xúc tác.

Nhìn sơ đồ phản ứng chúng ta thấy rằng, các sản phẩm phụ là LCO và HCO cần phải tạo điều kiện thuận lợi để chúng chuyển hóa tiếp thành xăng, đồng thời cố gắng hạn chế quá trình tạo khí và cốc. Sự hình thành cốc là không mong muốn, vì cốc bám trên tâm hoạt tính của xúc tác, dẫn đến làm giảm hoạt tính của xúc tác. Sản phẩm cốc được tạo ra là một hệ vòng thơm có độ ngưng tụ cao, nên khác với cacbon tự do. Sự hình thành cốc có thể do các nguyên nhân sau:

- Do bản chất của nguyên liệu cracking;
- Do chất xúc tác của quá trình có độ chọn lọc không cao:

- Do chế độ công nghệ chưa tối ưu.

Cốc được tạo thành trong quá trình có thể phân chia thành ba phần chính là:

- Lượng cốc do phản ứng hóa học;
- Lượng cốc do hấp phụ hóa học trên bề mặt xúc tác;
- Lượng cốc do nguyên nhân nhả hấp phụ chậm và tỷ lệ % tương ứng giữa chúng là: 55-75/10-20/5-10.

Về động học, cracking xúc tác là một thí dụ điển hình về xúc tác dị thể. Quá trình cracking xúc tác có thể xảy ra qua các giai đoạn sau:

- Quá trình khuếch tán nguyên liệu đến bề mặt của xúc tác (khuếch tán ngoài);
- Khuếch tán hơi nguyên liệu đến các tâm hoạt tính trong lỗ xốp của xúc tác. (khuếch tán trong);
- Hấp phụ nguyên liệu trên tâm hoạt tính;
- Các phản ứng hóa học;
- Nhả hấp phụ sản phẩm phản ứng ra khỏi bề mặt hoạt tính của xúc tác;
- Khuếch tán hơi sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng.

Tốc độ chung của quá trình sẽ được quyết định bởi giai đoạn nào chậm nhất.

Phản ứng xảy ra trong vùng động học hay vùng khuếch tán, hoàn toàn phụ thuộc vào bản chất của chất xúc tác được sử dụng, phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu và vào chế độ công nghệ của quá trình. Các nghiên cứu đã cho thấy, nếu quá trình cracking xúc tác nguyên liệu là gasoil nhẹ (nguyên liệu mẫu) trên xúc tác dạng cầu khi kích thước hạt xúc tác từ 3 đến 5 mm và nhiệt độ là 450 ÷ 500°C, thì phản ứng xảy ra ở vùng trung gian giữa động học và khuếch tán. Còn khi cracking lớp sôi (FCC) của xúc tác ở nhiệt độ 480 đến 530 °C thì phản ứng xảy ra ở vùng động học.

Tốc độ của phản ứng cracking xúc tác, trong đa số các trường hợp được miêu tả bằng phương trình bậc 1 có dạng:

$$k = v_0 n.\ln(1 - x) - (n - 1)x$$

ở đây:

k - tốc độ của phản ứng, mol/g.h;

v_0 - tốc độ truyền nguyên liệu, mol/h;

n - số mol sản phẩm được tạo thành từ 1 mol nguyên liệu;

x - mức độ chuyển hóa, phần mol;

Đối với phân đoạn dầu trên xúc tác zeolit, phương trình bậc 1 lại có dạng sau:

$$k = \frac{v_0}{1 - x}$$

v_0- tốc độ thể tích không gian truyền nguyên liệu, $m^3/m^3.h$.

6.3. XÚC TÁC CRACKING

Phản ứng cracking xúc tác chủ yếu xảy ra trên bề mặt của xúc tác. Chiều của phản ứng phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của xúc tác, cũng như phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu và các thông số công nghệ của quá trình. Trong quá trình, cốc tạo ra sẽ bám trên bề mặt của xúc tác, làm giảm hoạt tính của nó. Vì thế việc khôi phục lại hoạt tính của xúc tác bằng quá trình tái sinh xúc tác cũng là một vấn đề hết sức quan trọng, cần được giải quyết đối với xúc tác cracking công nghiệp.

Xúc tác được dùng trong cracking thường là xúc tác rắn, xốp, có nguồn gốc thiên nhiên hay tổng hợp, với bề mặt riêng lớn. Xúc tác cracking đầu tiên được dùng là đất sét thiên nhiên có tính axit (ví dụ loại montmorillonit). Sau đó được thay thế bằng xúc tác aluminosilicat có độ hoạt tính và độ chọn lọc cao hơn. Xúc tác này đã từng được sử dụng trong công nghiệp cracking suốt 30 năm. Đến cuối thập niên 60 của thế kỷ XX, người ta đã chuyển sang chủ yếu dùng xúc tác chứa zeolit.

6.3.1. Zeolit và xúc tác chứa zeolit

Zeolit là hợp chất của alumino-silic, là chất tinh thể có cấu trúc đặc biệt. Cấu trúc của chúng được đặc trưng bằng mạng các lỗ rỗng, rãnh, rất nhỏ thông với nhau. Các chất zeolit được chế tạo cùng với các xúc tác alumino-silicat hay với đất sét thiên nhiên, rồi sau đó được xử lý bằng các phương pháp đặc biệt hợp thành xúc tác chứa zeolit. Xúc tác chứa zeolit này có hoạt tính cao, có độ chọn lọc tốt và giá thành vừa phải, vì thế chúng được sử dụng rất rộng rãi.

Về thành phần hóa học của zeolit, người ta có thể biểu diễn bằng công thức phân tử như sau:

$$M_{n}^{2}O.Al_2O_3.x\ SiO_2.y\ H_2O$$

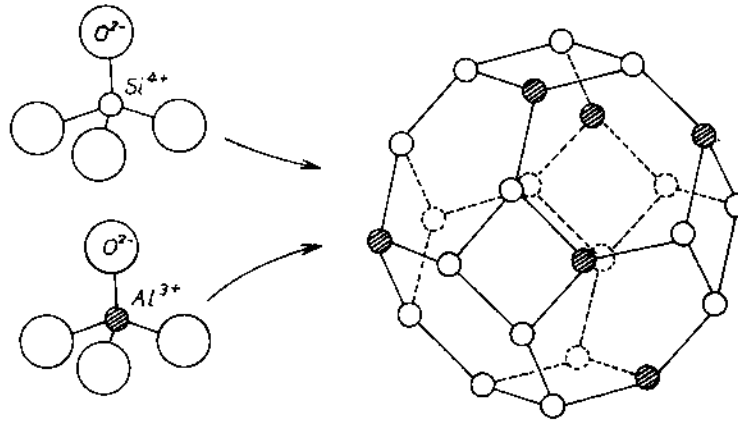
ở đây $x > 2$ và n là hóa trị của cation kim loại M.

Về cấu tạo, zeolit được tạo thành từ các đơn vị cấu trúc cơ bản gọi là đơn vị cấu trúc sodalit (hình 6 -2). Nếu các đơn vị này nối với nhau theo các mặt 4 cạnh ta có zeolit loại A. Nếu nối với nhau theo mặt 6 cạnh, ta có zeolit loại X hay Y, có cấu trúc tương tự như faurazit (hình 6 - 3). Ngày nay người ta đã chế tạo được hàng trăm loại zeolit, chúng được đặc trưng bởi kích thước các "cửa sổ" khác nhau. Ví dụ đặc trưng của một số loại zeolit được dùng phổ biến trong cracking xúc tác được dẫn ra trong bảng 6 - 2.

Bảng 6 - 2. **Đặc trưng cơ bản của một vài loại zeolit**

Zeolit	Thành phần hóa học	Đường kính lỗ trung bình, Å
A	$Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2 4,5H_2O$	3,6 - 3,9
X	$Na_2O.Al_2O_3 2,5SiO_2.6H_2O$	7,4
Y	$Na_2O.Al_2O_3.4,8SiO_2.8,9H_2O$	7,4
Mordenit	$Na_8(Al_2O_3)_8(SiO_2)_{40}.24H_2O$	6,7 - 7,0(2,9 - 5,7)
ZSM 5 và 11		5,4 - 5,6

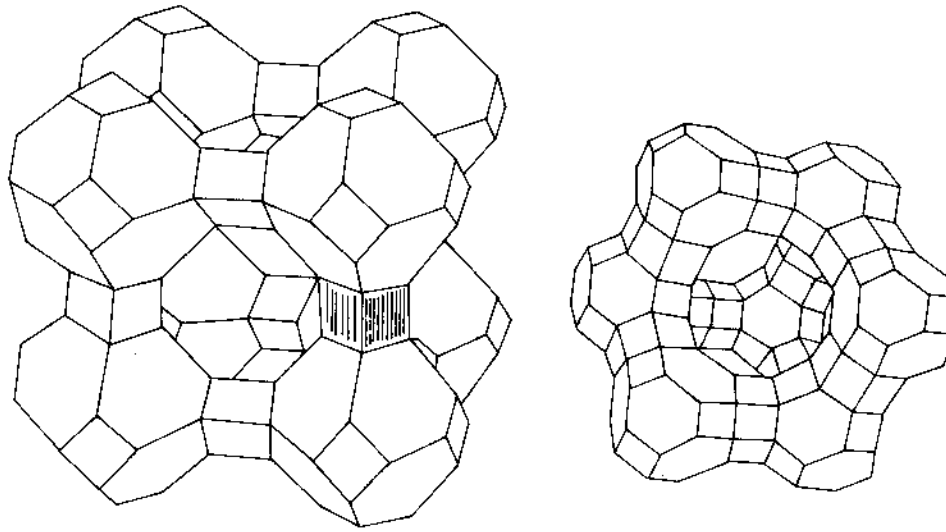
Khi chế tạo xúc tác cracking, hàm lượng natri (Na) cần phải giảm tới cực tiểu, bởi vì sự có mặt của Na ở nhiệt độ cao và có mặt hơi nước sẽ làm giảm đi đáng kể hoạt tính cũng như độ chọn lọc của xúc tác cracking. Khi thay thế Na bằng các cation kim loại hóa trị lớn hơn hay bằng 2, thí dụ như canxi



Hình 6-2. Đơn vị cấu trúc cơ bản của zeolit.

(Ca), reni hay các nguyên tố đất hiếm, sẽ làm thay đổi đặc trưng cấu trúc của zeolit: kích thước lỗ được tăng lên, đồng thời khi đó lại tạo ra các tâm axit làm hoạt tính của xúc tác tăng lên. Người ta cho thấy rằng, zeolit chứa oxyt silic càng nhiều, lượng oxyt nhôm càng ít thì độ axit của nó càng tăng. Đương nhiên khi tăng tỷ số oxyt silic/oxyt nhôm, không được dẫn đến phá hủy cấu trúc của zeolit. Hay nói cách khác là tỷ số này cũng chỉ tăng đến một giới hạn nhất định.

Tính chất hấp phụ của zeolit xuất hiện sau khi chúng được tách ẩm, bởi vì trong quá trình tổng hợp, các lỗ rỗng của tinh thể bị chất đầy bởi các phân tử nước. Nước có thể tách khỏi tinh thể khi ta sấy khô zeolit đến nhiệt độ từ 300 đến 350°C. Lúc này mạng lưới tinh thể của zeolit vẫn được bảo toàn. Sau khi dehydrat, zeolit có dung lượng hấp phụ rất lớn.



Hình 8-3. Cấu trúc của zeolit A và X, Y

Độ bền nhiệt cao cũng là một đặc trưng rất quan trọng của zeolit. Thí dụ zeolit NaA bền đến 650°C; NaY bền đến 700 ÷ 750°C; CaY đến 800°C; LaY đến 850°C. Độ bền nhiệt của zeolit tăng khi tăng hàm lượng SiO_2 hay tăng kích thước của các cation kim loại.

Quá trình cracking xúc tác thường dùng zeolit loại X, Y có chứa các nguyên tố đất hiếm hay ở dạng đã trao đổi ion và được xử lý bằng các phương

pháp đặc biệt, đồng thời kết hợp với các hợp phần làm tăng độ bền cơ, bền nhiệt hay điều chỉnh kích thước lỗ xốp. Zeolit có hoạt tính cracking lớn, vì thế người ta thường dùng nó ở dạng hỗn hợp với xúc tác vô định hình hay aluminosilicat tinh thể và được gọi là xúc tác chứa zeolit. Trong sản xuất xúc tác, người ta thường trộn 10 đến 20% kh.l zeolit, và với hợp phần như vậy, xúc tác cũng đã rất hoạt động, hơn hẳn xúc tác aluminosilicat thông thường. Hơn nữa, các chỉ tiêu kinh tế cũng đạt tốt hơn.

Trong công nghiệp, người ta chế tạo xúc tác chứa zeolit ở hai dạng chính: Xúc tác dạng cầu và xúc tác dạng bột. Xúc tác dạng bột và sau đó cải tiến thành xúc tác vi cầu thường được áp dụng cho quá trình craking lớp sôi (FCC), còn xúc tác dạng cầu với kích thước hạt từ 3 đến 5 mm thường được dùng cho quá trình cracking xúc tác chuyển động (TCC). Ngoài yêu cầu về độ hoạt tính cao, xúc tác cracking còn phải đáp ứng các yêu cầu khác, như phải bền nhiệt, bền cơ, không gây ăn mòn hay mài mòn thiết bị cũng như đảm bảo dễ khuếch tán nguyên liệu tới các tâm hoạt tính và sản phẩm từ bề mặt ra bên ngoài. Đảm bảo sự khuếch tán của oxy tới bề mặt xúc tác để dễ đốt cốc trong quá trình tái sinh, đồng thời giá thành chấp nhận được. Xuất phát từ các yêu cầu trên, người ta phải chọn các hợp phần thích hợp để chế tạo xúc tác.

Vì trong zeolit có hai loại kích thước lỗ xốp: kích thước "cửa sổ" và kích thước lỗ lớn, khi đưa chúng vào trộn với aluminosilicat, chúng ta sẽ điều chỉnh được cấu trúc lỗ của chúng để nhận được kích thước lỗ trong giới hạn thích hợp nhất, nhằm tăng độ chọn lọc của xúc tác. Ví dụ, trong xúc tác chứa zeolit loại A, kích thước lỗ của nó không vượt quá 4 đến 5 Å. Trong các lỗ như vậy, propylen có thể chuyển qua tự do, nhưng điều đó lại không xảy ra đối với izobutylen. Do đó trên xúc tác như vậy, có thể tiến hành quá trình polyme hóa chọn lọc propylen có trong hỗn hợp với izobutylen mà không cần phải phân tách chúng. Hay từ zeolit với kích thước 5 Å có thể dùng làm xúc tác để cracking chọn lọc *n*-parafin có trong hỗn hợp với *izo*-parafin, vì trong điều kiện đó, *izo*-parafin bị cracking không đáng kể.

Xúc tác chứa zeolit loại X và Y có kích thước lỗ khoảng 8 đến 10 Å được dùng để cracking nguyên liệu có thành phần phân đoạn rộng (ví dụ gasoil). Khi đó các phân tử lớn của nguyên liệu vẫn có thể dễ dàng tới bề mặt của xúc tác, còn các phân tử nhỏ hơn có thể tiếp xúc với các tâm hoạt tính ở bề mặt trong của xúc tác. Vì cốc là các hợp chất cao phân tử nên chúng thường tập trung ở bề mặt ngoài của xúc tác và do vậy tạo điều kiện thuận lợi cho

quá trình đốt cháy cốc khi tái sinh xúc tác.

6.3.2. Thành phần và tính chất của xúc tác cracking công nghiệp

Zeolit loại X, Y, ZSM 5 hay 11 là loại có các tính chất thích hợp nhất cho quá trình cracking xúc tác. Kích thước lỗ lớn của chúng xấp xỉ 10 Å sẽ cho phép khuếch tán dễ dàng các phân tử của nguyên liệu vào bề mặt lỗ xốp của chúng cũng như khuếch tán sản phẩm ra ngoài. Vì vậy chúng được sử dụng để chế tạo xúc tác cracking công nghiệp. Thông thường, các zeolit này là loại đã trao đổi cation (H^+, NH_4^+ hay cation đa hóa trị), kết hợp với các phương pháp xử lý thích hợp và phối trộn với aluminosilicat vô định hình. Loại xúc tác này có độ hoạt tính cao hơn hàng trăm lần và có độ chọn lọc cao hơn so với xúc tác aluminosilicat thuần khiết. Hiệu suất xăng tăng lên ít nhất là 20%, trong khi đó hiệu suất cốc và khí lại giảm khi tiến hành quá trình cracking ở cùng một điều kiện.

Ở Liên bang Nga, phổ biến là các loại xúc tác chứa zeolit được chế tạo bởi ВНИИНП và ТРОЗНИИ (ЦЕОКАР-2 và 2a) còn trên thế giới các chất xúc tác cracking được nhiều hãng sản xuất đó là: Grace, Engel Grard, Mobil, Filtrol, Akzo, Crossfiel, Catalystics... Các đặc trưng cơ bản của xúc tác cracking là: thành phần, trọng lượng rớt, cấu trúc xốp, độ hoạt tính, thành phần cỡ hạt và độ bền. Các yêu cầu kỹ thuật này của xúc tác FCC được trình bày trong bảng 6 - 3.

6.3.2.1. Độ hoạt tính của xúc tác cracking

Có nhiều phương pháp đánh giá hoạt tính của xúc tác cracking. Nhưng về bản chất, các phương pháp cơ bản là giống nhau, đều dựa vào thiết bị chuẩn hóa và nguyên liệu mẫu cùng các điều kiện công nghệ của phòng thí nghiệm, để xác định hiệu suất các sản phẩm: xăng, phần cất, khí, cốc. Vì mục đích của cracking là nhận xăng, nên phương pháp dùng hiệu suất xăng thu được để đánh giá độ hoạt động của xúc tác sẽ đơn giản hơn. Do vậy, độ hoạt tính của xúc tác thường được biểu diễn thông qua chỉ số hoạt tính, đó là giá trị của hiệu suất xăng (%kh.l.) khi cracking nguyên liệu mẫu trong điều kiện phòng thí nghiệm. Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc vào các tính chất lý, hóa của xúc tác, mà trước hết là phụ thuộc vào thành phần hóa học của xúc tác cũng như phụ thuộc vào điều kiện công nghệ của quá trình. Trong thực tế sản xuất, dựa vào độ hoạt tính của xúc tác, người ta phân xúc tác thành các loại như sau:

- Xúc tác có độ hoạt tính cao: hiệu suất xăng>45%;
- Xúc tác có độ hoạt tính trung bình: hiệu suất xăng từ 30 đến 45%;
- Xúc tác có độ hoạt tính thấp: hiệu suất xăng nhỏ hơn 30%.

Bảng 6 - 3. **Tính chất của xúc tác FCC**

Thành phần hóa học, %	
oxyt nhôm	13
oxyt silic	87
oxyt các nguyên tố đất hiếm	2 - 4
oxyt Na	0,02 - 0,2
Trọng lượng rót, g/cm^3	0,8 - 0,9
Độ hoạt tính ổn định	55 - 60
Độ hoạt tính theo ASTM	75 - 80
Độ bền do mài mòn, %	94 - 96
Thành phần cỡ hạt, %	
- đến 20 μm	< 2 - 3
- đến 40 μm	15 - 25
- đến 100 μm	96 - 98
Bề mặt riêng, m^2/g	400 - 450

Một khái niệm quan trọng là hoạt tính ổn định của xúc tác. Xúc tác mới, trong điều kiện cracking thường có độ hoạt tính cao. Theo thời gian làm việc, độ hoạt tính giảm dần tới một giá trị ổn định. Lúc này người ta coi đó là độ hoạt tính ổn định của xúc tác hay hoạt tính bền, hoạt tính cân bằng. Sau một thời gian làm việc kéo dài nữa, độ hoạt tính của xúc tác bị giảm xuống do cốc tạo ra che phủ nhanh các tâm hoạt tính của xúc tác.

6.3.2.2. Độ chọn lọc của xúc tác

Khả năng của xúc tác làm tăng tốc độ các phản ứng có lợi, đồng thời làm giảm tốc độ các phản ứng không mong muốn được gọi là độ chọn lọc của xúc tác. Trong quá trình cracking, độ chọn lọc của xúc tác quyết định khả năng tạo các sản phẩm có giá trị của nó, đó là các cấu tử của xăng có chỉ số octan cao. Người ta có thể đánh giá độ chọn lọc bằng cách xác định tỷ lệ giữa hiệu suất xăng và cốc (hay khí) ở cùng một độ sâu biến đổi. Xúc tác thường được đánh giá đồng thời độ hoạt tính và độ chọn lọc của nó so với xúc tác mẫu khi tiến hành cracking trong cùng một điều kiện. Tỷ số giữa hiệu suất xăng/cốc

(hay khí) càng cao, thì độ chọn lọc của xúc tác càng cao. Sau một thời gian làm việc, cũng giống như độ hoạt tính, độ chọn lọc của xúc tác cũng bị giảm. Điều đó xảy ra do có những thay đổi về tính chất của xúc tác trong điều kiện làm việc.

6.3.2.3. Những thay đổi tính chất của xúc tác khi làm việc

Xúc tác cracking trong quá trình làm việc bị giảm hoạt tính và độ chọn lọc. Hiện tượng này người ta gọi là quá trình trơ hóa xúc tác. Quá trình trơ hóa càng nhanh, nếu ta tiến hành quá trình ở điều kiện công nghệ khó khăn; độ khe khắt tăng, ví dụ ở nhiệt độ quá cao, thời gian tiếp xúc quá dài, nguyên liệu xấu; ngoài ra còn xảy ra các quá trình khác làm tăng tốc độ trơ hóa. Chúng ta có thể phân quá trình trơ hóa xúc tác làm hai quá trình chính, đó là: sự trơ hóa do tác dụng của các chất làm ngộ độc xúc tác và sự trơ hóa do tác dụng làm thay đổi các tính chất lý, hóa của xúc tác. Nguyên nhân của sự trơ hóa xúc tác có thể là do:

- Tác dụng của các độc tố như NH_3, CO_2, của các hợp chất lưu huỳnh mà đặc biệt là H_2S ở nhiệt độ cao.

- Sự tích tụ các kim loại nặng dưới dạng các oxyt làm thay đổi chức năng của xúc tác.

- Sự tác động của nhiệt độ cao và hơi nước...

Các hợp chất khí tác dụng tới xúc tác có thể chia thành ba nhóm: Nhóm không tác dụng với xúc tác ở nhiệt độ thấp hơn 620°C như CO, CO_2, NH_3...; nhóm làm giảm hoạt tính của xúc tác nhưng không làm giảm độ chọn lọc như hơi nước và nhóm làm giảm độ chọn lọc của xúc tác (H_2S ở nhiệt độ lớn hơn 425 °C; NH_3, SO_2, SO_3 ở nhiệt độ lớn hơn 620°C). Từ kinh nghiệm thao tác công nghệ cracking cho thấy, độ hoạt tính của xúc tác có thể được duy trì nếu ta thêm hơi nước vào nguyên liệu, hay việc xử lý trước và sau khi tái sinh xúc tác. Thêm hơi nước khi chế biến nguyên liệu có lưu huỳnh sẽ có tác dụng âm vì khi đó lại làm tăng quá trình ăn mòn thiết bị và sản phẩm của quá trình ăn mòn lại làm nhiễm bẩn xúc tác, dẫn tới làm giảm độ hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác.

Tác dụng đồng thời của nhiệt độ cao và của hơi nước làm giảm độ hoạt tính tổng cộng của xúc tác. Khi áp dụng quá trình ở lớp sôi (FCC), do cần phải duy trì điều kiện để cốc ít lắng đọng trên xúc tác và xúc tác không bị quá nhiệt khi tái sinh, người ta phải đưa vào một lượng nhỏ hơi nước. Hơn

nữa, cũng cần phải tránh sự tạo cốc quá ít, vì điều đó dẫn tới phá vỡ cân bằng nhiệt của hệ lò phản ứng và tái sinh, do nhiệt tạo ra trong quá trình tái sinh không đủ để bù nhiệt thu vào của các phản ứng cracking trong lò phản ứng. Hàm lượng cốc trên xúc tác khi ra khỏi lò phản ứng phụ thuộc vào lượng xúc tác tuần hoàn trong hệ thống. Đối với đa số các quá trình FCC, khi dùng xúc tác chứa zeolit, lượng cốc tạo ra thường chiếm vào khoảng 1,3 đến 1,8% kh.l xúc tác, còn sau khi tái sinh là 0,1 ÷ 0,05% kh.l.

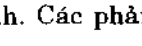
Các hợp chất cơ kim và các hợp chất chứa nitơ trong nguyên liệu dầu là các phần tử làm già hóa nhanh xúc tác. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, sự có mặt của các hợp chất nitơ trong nguyên liệu làm giảm hiệu suất xăng và các "sản phẩm trắng". Ví dụ khi hàm lượng nitơ tăng từ 0,1 đến 0,4% kh.l, hiệu suất xăng bị giảm đi tới hai lần, còn hiệu suất gasoil nhẹ cũng bị giảm, đồng thời làm tăng hiệu suất cặn nặng và gasoil nặng. Khi tăng nhiệt độ, tác dụng có hại của các hợp chất nitơ sẽ giảm.

Sự ngộ độc xúc tác bởi các kim loại cũng đã được nhiều nghiên cứu đề cập tới và chỉ rõ cơ chế tác dụng của chúng đến hoạt tính của xúc tác. Sự giảm nhanh nhất hoạt tính của xúc tác xảy ra trong lúc tiếp xúc của các độc tố với xúc tác. Khi lắng đọng các oxyt kim loại nặng trên xúc tác sẽ dẫn tới làm giảm độ sâu cracking và giảm hiệu suất xăng do tăng nhanh quá trình tạo cốc.

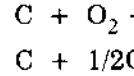
Khi hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh trong nguyên liệu tăng, hàm lượng các kim loại nặng như niken và vanadi cũng tăng theo, vì đa phần chúng đều tập trung ở phần cặn nặng và phân đoạn nhựa - asphan. Ví dụ, trong dầu mỏ có lưu huỳnh thì có tới 90% phức chất porphirin chứa vanadi, còn trong dầu ít lưu huỳnh là phức với niken.

6.3.2.4. Tái sinh xúc tác

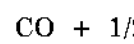
Xúc tác bị mất hoạt tính trong quá trình phản ứng do nguyên nhân chính là cốc tạo ra bám trên bề mặt hoạt động của xúc tác. Vì thế để tái sinh xúc tác, người ta cần phải tiến hành đốt cốc bằng không khí nóng trong lò tái sinh. Kết quả của quá trình đốt cháy cốc sẽ sinh ra CO và CO_2. Các phản ứng cháy này tỏa nhiều nhiệt. Ngoài ra còn có phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh. Các phản ứng xảy ra khi tái sinh xúc tác có thể miêu tả như sau:



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad Q = 33{,}927 \div 34{,}069 \text{ MJ/kg}$$



$$C + 1/2O_2 \longrightarrow CO \qquad 10{,}629 \div 10{,}314 \text{ MJ/kg}$$



$$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad 23{,}650 \div 23{,}755 \text{ MJ/kg}$$

$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$ 1210,043 ÷ 1210,252 MJ/kg

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$ 9,132 ÷ 9,222 MJ/kg

$SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3$

$MeO + SO_3 \longrightarrow MeSO_4$

$MeSO_4 + 4H_2 \longrightarrow MeO + H_2S + 3H_2O$

Nhiệt lượng tỏa ra được dùng để cấp nhiệt cho xúc tác mang vào lò phản ứng, ngoài ra còn được tận dụng để sản xuất hơi nước dùng trong nhà máy.

Nhiệt độ tái sinh phụ thuộc nhiều vào chất xúc tác được dùng và loại lò tái sinh. Mức độ tái sinh cần phải khống chế chặt chẽ để không chỉ đảm bảo độ hoạt tính của xúc tác mà còn đảm bảo vấn đề vệ sinh môi trường, vì thế không nên có mặt CO trong khí khói thải. Hơn nữa, quá trình cháy cũng không để xảy ra ở nhiệt độ quá cao hay tích nhiệt cục bộ dẫn tới phá hủy xúc tác. Sau khi tái sinh, hàm lượng cốc còn lại trên xúc tác phải là cực tiểu để khôi phục tối đa độ hoạt tính của xúc tác.

6.4. NGUYÊN LIỆU CỦA QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

Nguyên liệu cơ bản cho quá trình cracking xúc tác là phần cất chân không của cặn dầu thô khi chưng cất khí quyển. Chúng thường chứa 5 đến 10% phân đoạn sôi đến 350°C và có nhiệt độ sôi cuối tới 520 - 540°C. Trong nhiều trường hợp, người ta cũng có thể dùng cả phân đoạn nhẹ của chưng cất khí quyển, phân đoạn kerosen - gasoil của cracking nhiệt hay cốc hóa và có thể cả phần rafinat của quá trình khử asphan mazut và gudron trong sản xuất dầu nhờn hoặc là phân đoạn mazut của dầu ít kim loại. Các đặc trưng quan trọng nhất của nguyên liệu có ảnh hưởng quyết định đến các chỉ tiêu của quá trình cracking là thành phần phân đoạn; hằng số đặc trưng *K*, thành phần nhóm hydrocacbon, hàm lượng nhựa - asphan, hàm lượng các hợp chất nitơ, lưu huỳnh, kim loại và độ cốc hóa.

Khi cracking trên xúc tác chứa zeolit, do có độ hoạt tính cao mà ảnh hưởng của thành phần phân đoạn của nguyên liệu không phải là yếu tố quan trọng. Quy luật thông thường là khi tăng phần nhẹ (hay còn gọi là độ nhẹ) của nguyên liệu, hiệu suất hydrocacbon loại C_3, C_4 và xăng đều tăng lên, còn hiệu suất H_2 và cốc giảm xuống. Nếu nguyên liệu là phần cất chân không có ít phân đoạn nặng (<14 - 15%) sẽ làm tăng trị số octan của xăng cũng như hiệu suất xăng. Còn nếu tăng hàm lượng nhựa - asphan và kim loại sẽ làm xấu đi các chỉ tiêu của quá trình.

Hằng số đặc trưng K được dùng để phân loại dầu mỏ và các phân đoạn dầu theo thành phần hóa học. Khi sử dụng nguyên liệu cracking với K có giá trị cao sẽ cho phép tăng các chỉ tiêu của cracking xúc tác.

Các hợp chất phi hydrocacbon là các chất có hại cho cracking xúc tác, chúng không chỉ gây độc cho xúc tác mà còn chuyển vào sản phẩm, làm giảm chất lượng của sản phẩm. Ví dụ sự phân bố của hợp chất lưu huỳnh vào sản phẩm cracking như sau (% kh.l so với nguyên liệu): H_2S: 20 đến 30; xăng: 2 đến 5; phân đoạn sôi trên 195°C: 30 đến 60; cốc: 5 đến 10.

Nguyên liệu càng nặng, càng chứa nhiều asphan và kim loại, khi cracking cần phải qua xử lý bằng hydro hóa làm sạch để nhận được nguyên liệu có chất lượng cao cho quá trình cracking xúc tác.

Trong công nghiệp cracking xúc tác, người ta có thể sử dụng một trong các nhóm nguyên liệu sau:

Nhóm 1: Là nhóm nguyên liệu nhẹ có tên là phân đoạn kerosen - sola nhận được từ quá trình chưng cất trực tiếp và có giới hạn sôi từ 210 đến 360°C. Chúng có tỷ trọng trung bình là từ 0,860 đến 0,830. Trọng lượng phân tử trung bình vào khoảng 190 ÷ 200. Đây là nhóm nguyên liệu tốt nhất dùng để sản xuất xăng ôtô và xăng máy bay.

Nhóm hai: Là nhóm nguyên liệu lấy từ phân đoạn gasoil chưng cất chân không có nhiệt độ sôi từ 300 đến 500 (hay 550°C). Nhóm này có các đặc trưng là tỷ trọng trung bình từ 0,880 đến 0,920, trọng lượng phân tử trung bình từ 280 đến 330.

Nhóm ba: Là nhóm nguyên liệu có thành phần cất rộng, có giới hạn sôi từ 210 đến 500°C.

Nhóm bốn: Là nhóm nguyên liệu có nhiệt độ sôi từ 300 đến 450°C.

Trong số các nhóm nguyên liệu kể trên thì nhóm gasoil chân không là phổ biến nhất trong quá trình cracking xúc tác. Trong những năm gần đây, khi nguyên liệu tốt ngày một cạn dần và nhất là khi chế tạo được xúc tác cracking mới và công nghệ mới có hiệu quả hơn, người ta tiến tới sử dụng nguyên liệu ngày càng nặng hơn, chất lượng xấu hơn mà vẫn cho phép nhận được xăng với năng suất cao và chất lượng tốt. Đó là xu hướng cải tiến quá trình cracking xúc tác trong hiện tại và trong tương lai.

6.5. SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

Chất lượng của sản phẩm cracking xúc tác thay đổi trong một khoảng

rất rộng và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như loại nguyên liệu, loại xúc tác và các thông số công nghệ của quá trình. Trong thực tế, quá trình cracking xúc tác thường nhận được các sản phẩm sau.

a. *Khí hydrocacbon: % kh.l.*

C_1, C_2	10 - 25
C_3	25 - 30
C_4	30 - 50
C_5	10 - 20

Sản phẩm khí được đưa đến bộ phận phân tách khí. Sau khi phân đoạn, khí khô được sử dụng làm nhiên liệu khí, còn phân đoạn propan - propylen và butan - butylen được dùng làm nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa hay nguyên liệu để tổng hợp hóa dầu và hóa học. Phân đoạn C_5 được pha vào xăng. Trong phân đoạn C_3, hàm lượng propylen có thể đạt tới 70 ÷ 80%. Trong phân đoạn C_4, hàm lượng buten là 45 ÷ 55%, hàm lượng *izo*-butan là 40 ÷ 60% và hàm lượng *n*-butan nhỏ, chỉ vào khoảng 10 ÷ 20%.

b. Phân đoạn xăng

Phân đoạn xăng ở các dây chuyền công nghệ của Liên Bang Nga thường có nhiệt độ sôi cuối là 195°C, còn ở các nước khác thay đổi, có thể là 204 hay 220°C. Phân đoạn này là cấu tử cơ bản để chế tạo xăng thương phẩm cho ô tô. Các tính chất đặc trưng của phân đoạn này được trình bày trong bảng 6 -4.

Bảng 6 - 4. **Đặc trưng của xăng cracking xúc tác**

d_4^{20}	0,72 - 0,77	Thành phần hydrocacbon, %:	
Hàm lượng S, % kh.l.	0,01 - 0,2	Hydrocacbon thơm	25 - 40
Trị số octan (sạch):		Olefin	15 - 30
RON	87 - 95	Naphten	2 - 10
MON	78 - 85	Parafin	35 - 60
		(*izo*-parafin chiếm phần chính)	

c. Phân đoạn sôi cao hơn 195°C

Phân đoạn này được chia thành:

- Phân đoạn 195 - 350°C và phần cặn có nhiệt độ cao hơn 350°C

Phân đoạn 195 - 270°C dùng để chế tạo nhiên liệu kerosen

- Phân đoạn 195 - 350 dùng để chế tạo nhiên liệu diezel

- Phân đoạn 270 - 420°C làm nguyên liệu để sản xuất cacbon kỹ thuật

- Phân đoạn lớn hơn 350°C hay lớn hơn 420°C được dùng làm FO hay nguyên liệu cho quá trình cốc hóa.

Thành phần và tính chất đặc trưng của phân đoạn kerosen - gasoil được trình bày ở bảng 6 - 5.

Bảng 6 - 5. **Thành phần và tính chất của phân đoạn kerosen- gasoil**

Chỉ tiêu	Phân đoạn có nhiệt độ sôi, °C			
	195 - 270	270 - 350	350 - 420	> 420
d_4^{20}	0,86 - 0,95	0,86 - 0,97	0,96 - 0,99	1,00 - 1,10
Nhiệt độ đông đặc, °C	-40 - -60	-20 - -50	0 - +5	10 - 25
Trị số xetan	20 - 35			
Trị số iốt, g/100g	10 - 20	5 - 10	3 - 5	
Hydrocacbon thơm, % V		60 - 80	50 - 75	
Độ cốc hóa Conradson, % khl		0,05 - 1,0	5 - 10	

6.6. CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

Ảnh hưởng đến các chỉ tiêu làm việc của quá trình cracking xúc tác không chỉ là nguyên liệu và chất xúc tác mà còn có các thông số công nghệ của quá trình. Các thông số công nghệ bao gồm: nhiệt độ, áp suất, tốc độ nạp liệu không gian thể tích hay trọng lượng (còn gọi là tốc độ nạp liệu riêng), bội số tuần hoàn xúc tác và mức độ biến đổi hay độ sâu chuyển hóa.

6.6.1. Mức độ chuyển hóa *C*

Đối với hydrocacbon tinh khiết, khi tham gia phản ứng, mức độ chuyển hóa được đo bằng lượng sản phẩm tạo thành theo thời gian. Nhưng đối với phân đoạn phức tạp như phân đoạn dầu mỏ, trong cracking xúc tác, người ta lại đo lượng xăng là sản phẩm chính và sản phẩm phụ như khí và cốc. Nếu gọi y là % thể tích của sản phẩm với điểm sôi cuối cao hơn điểm sôi cuối của xăng, thì độ chuyển hóa C được tính theo biểu thức:

$$C = 100 - y$$

Đương nhiên cách xác định như vậy chưa sát với thực tế. Để hiệu chỉnh theo sự biến đổi hóa, lý trong quá trình tạo xăng và khí, người ta xác định mức độ biến đổi theo công thức sau:

$$C = 100 - y(100 - z).$$

ở đây z là % xăng có trong nguyên liệu.

Trong quá trình cracking xúc tác, ngoài mức độ biến đổi, còn có các thông số quan trọng khác.

6.6.2. Tốc độ nạp liệu riêng

Tốc độ nạp liệu riêng (hay tốc độ không gian nạp liệu) là tỷ số giữa lượng nguyên liệu được nạp trong một đơn vị thời gian trên lượng xúc tác trong reactor (hay tỉ lệ về thể tích của chúng) và được ký hiệu bằng M/H/M hay V/H/V (V/V/H).

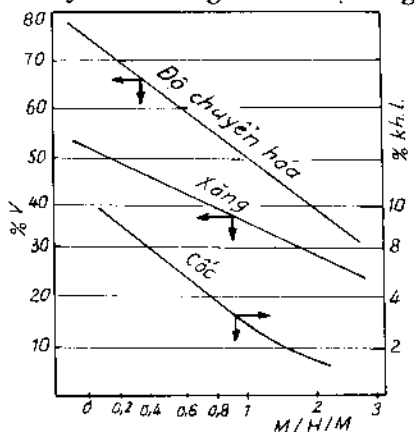
Nếp p là áp suất trong reactor và được tính bằng at thì độ chuyển hóa C có liên quan với M/H/M theo biểu thức:

$$\frac{C}{100 - C} = \frac{p.K}{\text{M/H/M}}$$

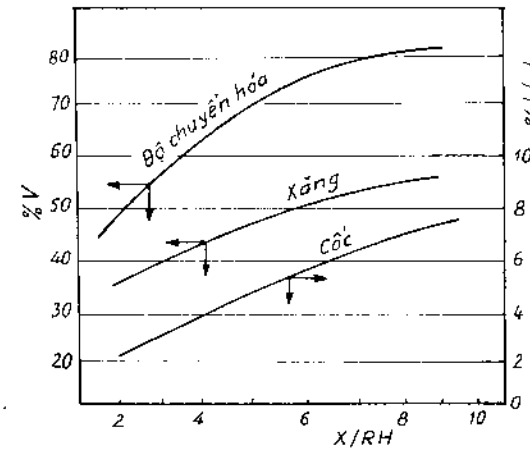
Phương trình biểu diễn trên áp dụng rất đúng với trường hợp xúc tác cố định, ở đây không xảy ra sự chuyển động rối hay sự xáo trộn của hơi nguyên liệu và sản phẩm. Trong trường hợp cracking xúc tác với lớp sôi của xúc tác (FCC), độ chuyển hóa C lại phù hợp với công thức sau:

$$\frac{C}{100\left(1 - \frac{C}{100}\right)^2} = \frac{p.K}{\text{M/H/M}}$$

ở đây K là hằng số tốc độ tổng cộng của quá trình.



Hình 6-4. Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu riêng



Hình 6-5. Ảnh hưởng của tỷ lệ X/RH

Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu riêng, tỷ lệ X/RH được trình bày trên hình 6 - 4 và 6 - 5

Khi tăng tốc độ nạp liệu riêng, sẽ làm giảm độ chuyển hóa (từ công thức trên và hình 6 - 4). Còn khi giảm tốc độ nạp liệu riêng thì độ chuyển hóa tăng, vì rằng tốc độ nạp liệu là đại lượng ngược với thời gian phản ứng. Khi sử dụng xúc tác có độ hoạt tính cao, ta có thể tăng tốc độ nạp liệu và như vậy sẽ tăng được năng suất của thiết bị.

Trong thực tế, nếu dùng xúc tác aluminosilicat vô định hình, tốc độ nạp liệu thể tích chỉ đạt từ 4 đến 5 h^{-1}. Nhưng nếu dùng xúc tác chứa zeolit, tốc độ nạp liệu thể tích là 80 đến 120 h^{-1} khi tính trong ống đứng của reactor và từ 20 đến 30 h^{-1} khi tính trong lớp sôi của reactor.

Khi tăng tốc độ nạp liệu, nếu ta tăng nhiệt độ phản ứng, sẽ tăng trị số octan của xăng và tăng hiệu suất olefin trong khí. Đó là phương pháp chính để điều khiển chế độ sản xuất propylen và buten trong quá trình cracking xúc tác.

6.6.3. Tỷ lệ giữa lượng xúc tác/nguyên liệu (X/RH) hay bội số tuần hoàn xúc tác

Khi dùng xúc tác chứa zeolit, cho phép giảm tỷ lệ X/RH xuống còn 10/1 so với xúc tác vô định hình là 20/1. Nếu khi dùng công nghệ xúc tác chuyển động với kích thước hạt xúc tác từ 3 đến 5 mm, tỷ lệ X/RH còn thấp hơn nữa, chỉ khoảng 2 đến 5/1.

Khi thay đổi tỷ lệ X/RH sẽ làm thay đổi nhiệt độ của reactor, thay đổi thời gian lưu của xúc tác trong reactor và lò tái sinh, đồng thời cũng làm thay đổi cả lượng cốc bám trên xúc tác trong một chu trình.

Nếu ở chế độ ổn định, tăng tỷ lệ X/RH sẽ làm tăng độ chuyển hóa, tăng hiệu suất cốc/nguyên liệu, nhưng hàm lượng cốc bám trên xúc tác lại giảm xuống. Điều này được giải thích là do lượng cốc đã được dàn ra ở một lượng xúc tác lớn hơn. Khi giữ tốc độ nạp liệu M/H/M là không đổi, nếu tăng tỷ lệ X/RH thì thời gian tiếp xúc giữa xúc tác và nguyên liệu giảm, và như vậy độ hoạt tính trung bình của xúc tác tăng lên. Đó là lý do đạt hiệu quả cao của quá trình với xúc tác lớp sôi (FCC). Nhờ đạt hiệu quả cao mà cho phép giảm kích thước của thiết bị. Nhưng dễ dàng nhận thấy rằng, nếu tăng cao quá mức độ tuần hoàn xúc tác, sẽ làm ảnh hưởng đến quá trình tách hơi bám trên xúc tác và làm ảnh hưởng đến quá trình tái sinh ở lò tái sinh và các

trang thiết bị kèm theo.

6.6.4. Nhiệt độ trong reactor

Nhiệt độ phản ứng trong reactor thường đạt từ 480 đến 550°C. Khi tiến hành tăng nhiệt độ, lúc đầu hiệu suất xăng tăng và sau đó đạt đến cực đại rồi giảm xuống. Điều này là do quá trình phân hủy tăng, làm phân hủy cả các cấu tử xăng vừa được tạo thành. Khi tăng nhiệt độ, phản ứng phân hủy tăng nhưng đồng thời các phản ứng bậc 2 như dehydro cũng tăng, làm tăng hiệu suất hydrocacbon thơm và olefin. Khi đó trong sản phẩm khí, hàm lượng C_1 - C_3 tăng, còn C_4 giảm, tỷ trọng và trị số octan của xăng tăng lên. Các số liệu trong bảng 6 - 6 và hình 6 - 5 cho thấy rõ điều này.

Từ số liệu của bảng 6 - 6 thấy rằng, hiệu suất xăng giảm nhanh ở nhiệt độ cao (470°C), còn hiệu suất khí và cốc tăng, nhưng riêng hiệu suất cốc ở nhiệt độ cao thực tế là không thay đổi (470 - 500°C).

6.6.5. Ảnh hưởng của áp suất

Ảnh hưởng của áp suất đến hiệu suất và chất lượng xăng của quá trình cracking được trình bày trên hình 6 - 6.

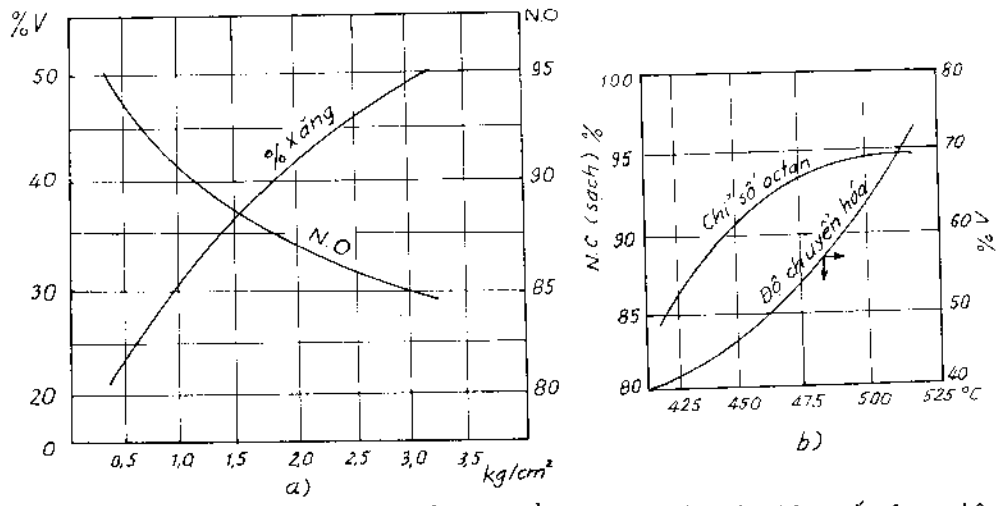
Khi tăng áp suất, hiệu suất xăng tăng lên, hiệu suất khí C_1 - C_3 giảm, hàm lượng olefin và hydrocacbon thơm giảm, hàm lượng hydrocacbon no tăng và do vậy chất lượng của xăng giảm (trị số octan NO giảm).

Bảng 6 - 6. **Độ chuyển hóa C, hiệu suất sản phẩm và thành phần RH của xăng phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng**

Nhiệt độ, °C	C % khl.	SF lỏng	Xăng % khl	Khí % khl.	Cốc -	Cặn -	Mất mát -	RH no % V	RH_o % V	RH_a % V
400	64,5	81,5	49,2	11,6	3,7	32,3	3,2	66,8	7,7	25,3
420	70,2	76,7	49,7	16,0	4,5	27,0	2,8	61,9	8,5	29,6
435	72,1	74,4	49,1	18,2	4,8	25,3	2,6	56,5	9,6	33,9
450	75,5	69,9	47,5	22,2	5,8	22,4	2,1	50,8	10,8	38,4
470	74,4	61,9	38,6	29,5	6,5	22,5	2,9	39,6	13,9	46,5
485	74,9	59,7	33,2	32,6	7,8	24,7	2,4	28,6	15,0	56,4
500	73,8	52,5	31,3	37,1	7,2	21,0	3,2	28,6	14,8	56,4

Các số liệu nhận được khi dùng nguyên liệu là phân đoạn 230 - 350°C

với các đặc trưng như sau: tỷ trọng 0,861 kg/dm^3; S = 1,6%; kim loại 9,6.10^{-4}; nhiệt độ đông đặc = 6°C; thành phần RH % kh.l.: RH no (RH_p + RH_n) = 85; RH_A = 11; RH_o = 4. Chế độ nhiệt độ phản ứng thay đổi từ 400 đến 500°C; tốc độ nạp liệu thể tích V/V/H = 0,71 h^{-1}.



Hình 6-6. Sự phụ thuộc của hiệu suất sản phẩm cracking vào các thông số công nghệ

6.7. DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ CRACKING XÚC TÁC

6.7.1. Lịch sử phát triển công nghệ cracking xúc tác

Năm 1936, dây chuyền cracking xúc tác đầu tiên được đưa vào công nghiệp chế biến dầu, hoạt động theo phương thức gián đoạn với lớp xúc tác cố định do kỹ sư người Pháp tên là Houdry thiết kế. Vì còn tồn tại nhiều nhược điểm như hoạt động gián đoạn và rất phức tạp trong vận hành, nhất là khi chuyển giao giữa hai chu kỳ: phản ứng và tái sinh xúc tác trong cùng một thiết bị. Dây chuyền này đã được nhanh chóng cải tiến và hiện chỉ còn mang ý nghĩa lịch sử của quá trình cracking xúc tác.

Năm 1941, xuất hiện quá trình cracking với lớp xúc tác chuyển động thay thế cho quá trình Houdry. Việc tiến hành cracking và tái sinh xúc tác đã được thực hiện ở các thiết bị riêng biệt: thiết bị phản ứng (reactor) và thiết bị tái sinh (regenerator). Xúc tác từ thiết bị phản ứng vào thiết bị tái sinh và ngược lại hoặc bằng tự chảy, hoặc bằng cưỡng bức; xúc tác đã làm việc có chứa cốc chuyển động vào lò tái sinh, còn xúc tác đã tái sinh vào lò phản ứng tạo thành

một chu trình liên tục. Các dây chuyền loại này khá phổ biến. Xúc tác thường có dạng hạt hình cầu với đường kính từ 3 đến 5 mm. Dây chuyền cracking xúc tác loại này ở Nga có tên là loại 43 - 1 và 43 - 102, còn ở các nước khác có tên là Thermofor (TCC) hay Houdry Flow. Các dây chuyền càng về sau càng liên tục được cải tiến so với các dây chuyền ban đầu ở khâu vận chuyển xúc tác (đã dùng vận chuyển bằng hơi thay cho vận chuyển bằng cơ học). Sơ đồ công nghệ quá trình cracking xúc tác dạng cầu chuyển động tiêu biểu: 43 - 102 và TCC được trình bày trên hình 6 - 7 và hình 6 - 8.

Năm 1942, dây chuyền cracking xúc tác lớp sôi (FCC) đầu tiên đã được đưa vào hoạt động với công suất 12.000 thùng nguyên liệu/ngày. Loại dây chuyền này có tên là Up Flow (model I) được trình bày trên hình 6 - 9. Trong dây chuyền này, xúc tác được đưa ra từ đỉnh của lò phản ứng và lò tái sinh.

Sau đó, vào năm 1944 người ta đã tăng đường kính của các thiết bị phản ứng và tái sinh, quá trình tách hơi sản phẩm được thực hiện ngay trong thiết bị phản ứng, tái sinh xúc tác ở dạng tầng sôi và quá trình thổi cũng ngày càng được cải tiến để cho xúc tác chuyển động từ phía dưới và lấy ra ngoài ở đáy thiết bị. Dây chuyền có thiết bị hoạt động như vậy mang tên là Dow Flow model II (hình 6 - 10), và đó là dạng nguyên thủy của loại thiết bị phản ứng và tái sinh lớp sôi hiện đại ngày nay. Tiếp theo, người ta cũng cải tiến cả hình dạng của xúc tác. Xúc tác phổ biến là loại có dạng hình vi cầu, nên giảm được sự mất mát xúc tác hay sự mài mòn thiết bị, nâng cao hiệu quả tách của các xyclon.

Trong dây chuyền model I, tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu dầu (X/RH) chỉ đạt giới hạn cực đại là 3, nhưng ở model II, tỷ lệ X/RH đã có thể tăng lên từ 3 đến 10. Đến năm 1946, model III là loại cân bằng áp suất đã được thiết kế bởi hãng M.W.Kellog, hình 6 - 11.

Năm 1947, hãng UOP đã thiết kế loại FCC trong đó thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh chồng lên nhau trên cùng một trục (hình 6- 13). Đến năm 1951, loại Orthor Flow đầu tiên của M.W. Kellog xuất hiện. Sau đó hãng Standard - Oil (New Jersey) đã thiết kế một loại FCC mới gọi là model IV, đó là cải tiến của model II và dây chuyền công nghệ của model IV đầu tiên áp dụng trong công nghiệp vào năm 1952 (hình 6- 12).

Cùng với thời gian, FCC ngày càng được cải tiến để có được hiệu suất, chất lượng xăng cao hơn và có thể dùng nguyên liệu ngày càng nặng hơn, với chất lượng nguyên liệu ngày càng xấu hơn. Quá trình FCC của một số hãng

công nghiệp đang dẫn đầu trong lĩnh vực này được lược tả như dưới đây.

a. Quá trình của UOP.

Cải tiến công nghệ của UOP có thể tổng quát hóa theo sơ đồ: từ loại thiết bị chồng lên nhau trên một trục chuyển sang loại bố trí cạnh nhau, đến loại đốt cháy rồi đến chuyển hóa cặn nặng [Stack type → Side by side type → Combuser type → Residue cracking FCC (RCC)]. Chuyển hóa cặn nặng (RCC) của UOP là quá trình được phát triển bởi công ty Ashland Oil Co. Chính hãng UOP đã thiết kế hai loại FCC: loại đốt cháy hoàn toàn và loại tái sinh hai cấp như sơ đồ ở hình 6 -14 và hình 6 -15. Khi nguyên liệu ngày càng nặng hơn thì loại tái sinh hai cấp rất thích hợp và là loại được ưa chọn cho công nghiệp. Cả hai loại này cũng đã được trang bị các bộ phận làm lạnh xúc tác để điều chỉnh nhiệt độ của lò tái sinh. Loại đốt cháy trong dây chuyền FCC là loại kết hợp giữa tái sinh đơn cấp với phương pháp đốt cháy hoàn toàn cốc và CO. Còn ở loại tái sinh hai cấp của RCC thường có hai buồng đốt riêng biệt, trong buồng cấp 1 của lò tái sinh, chỉ đốt cháy một phần và đến cấp thứ hai mới đốt cháy hết. Khí khói từ các cấp tái sinh hoặc được trộn với nhau, hoặc đi ra ngoài riêng biệt như ở quá trình đơn cấp. Như vậy, loại FCC và RCC chỉ khác nhau ở lò tái sinh xúc tác, còn ở lò phản ứng là hoàn toàn giống nhau.

b. Quá trình của Kellog

Sự phát triển quá trình FCC của Kellog có thể tổng quát như sau:

Từ quá trình Ortho-Flow → Ortho-Flow model F → Ultra-Ortho-Flow → Cracking cặn nặng HOC.

Vận chuyển xúc tác ở dây chuyền Ortho-Flow theo hướng thẳng đứng, do đó tiện lợi là có thể dùng van chặn để điều khiển quá trình tuần hoàn xúc tác. Model F được công bố vào năm 1976, đã được cải tiến nhiều về công nghệ và thiết bị: cracking xảy ra ở toàn bộ ống đứng của reactor (Riser), hệ thống cyclon được bố trí ở ngay cửa ra của ống đứng, quá trình cháy hoàn toàn được chọn cho quá trình tái sinh xúc tác. Trong lò tái sinh, xúc tác và không khí sẽ tiếp xúc ngược dòng nhau.

Model RFCC (HOC) được trình bày trên hình 6 - 16. Đặc điểm chính của nó là: hệ thống cyclon cũng đặt ngay ở cửa ra của ống đứng, vòi phun nguyên liệu được cải tiến để tăng cường quá trình tiếp xúc giữa nguyên liệu cracking và xúc tác. Bộ phận làm nguội cũng được thay đổi từ loại đặt ở phía "pha loãng" chuyển sang bố trí ở phía "pha đặc" trong lò tái sinh, để tránh ăn mòn, mài mòn trang thiết bị bởi xúc tác và tăng tốc độ truyền nhiệt. Hình dạng

của bộ phận làm nguội xúc tác được thiết kế bởi hãng Kellog cũng tương tự như của UOP, chỉ khác là kiểu bố trí các ống trao đổi nhiệt đặt ngược chiều lại. Nhà máy RFCC của Kellog mới nhất được xây dựng ở Nhật Bản vào năm 1993.

c. Quá trình của hãng Shell

Shell có nhiều đóng góp trong việc phát triển cracking xúc tác phần cặn nặng (RFCC) và dây chuyền RFCC đầu tiên của Shell được xây dựng ở Anh năm 1988. Dây chuyền thứ hai đơn giản hơn được xây dựng ở Singapore năm 1990, dây chuyền RFCC thứ ba của Shell được xây dựng ở Australia năm 1992.

Quá trình Shell LRFCC (Long Residue FCC) dùng để cracking xúc tác lớp sôi cặn nặng rộng cũng có bộ phận làm nguội xúc tác để tránh sự đốt cháy quá nhiệt xúc tác. Mô hình này được trình bày trên hình 6 - 17.

d. Quá trình IFP - Total và Stone & Webster

Hai hãng công nghiệp IFP-Total và S & W đã hợp tác để thiết kế quá trình RFCC với tái sinh xúc tác hai cấp. Quá trình IFP-Total cracking cặn nặng mang tên "R.2.R Process". Nó cũng được trang bị bộ phận làm nguội xúc tác và có hệ thống kiểm tra điều khiển nhiệt độ hỗn hợp của khối lò phản ứng (MTC) và dây chuyền "R.2.R Process" của IFP đã được xây dựng ở Nhật Bản từ năm 1987, đến năm 1992 đã xây dựng nhà máy thứ ba. Sơ đồ của quá trình R.2.R được trình bày trên hình 6 - 18.

e. Quá trình Exxon

Hơn năm mươi năm liên tục nghiên cứu và cải tiến công nghệ FCC, Exxon đã đưa ra model IV của FCC và ngày nay loại III.R. Flexi-cracking là loại mới nhất của hãng (hình 6 - 19). Dây chuyền loại này có thể dùng nguyên liệu hoặc là phần cất chân không hoặc là phần cặn nặng.

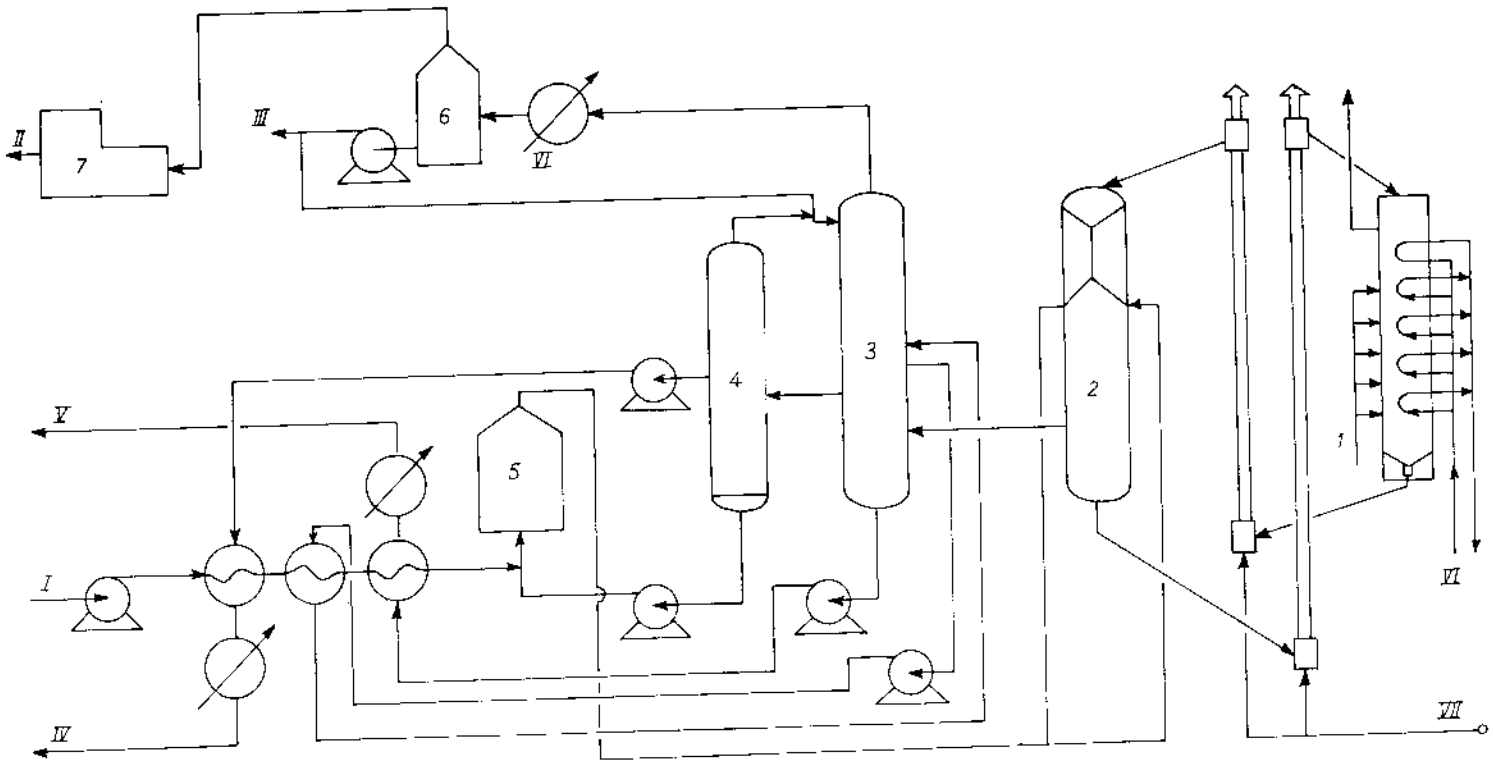
6.7.2. Dây chuyền công nghệ cracking xúc tác tiêu biểu

Trong phần này, chúng tôi đề cập tới một vài loại dây chuyền công nghệ cracking theo lịch sử phát triển của chúng và sẽ đi sâu mô tả quá trình FCC của UOP.

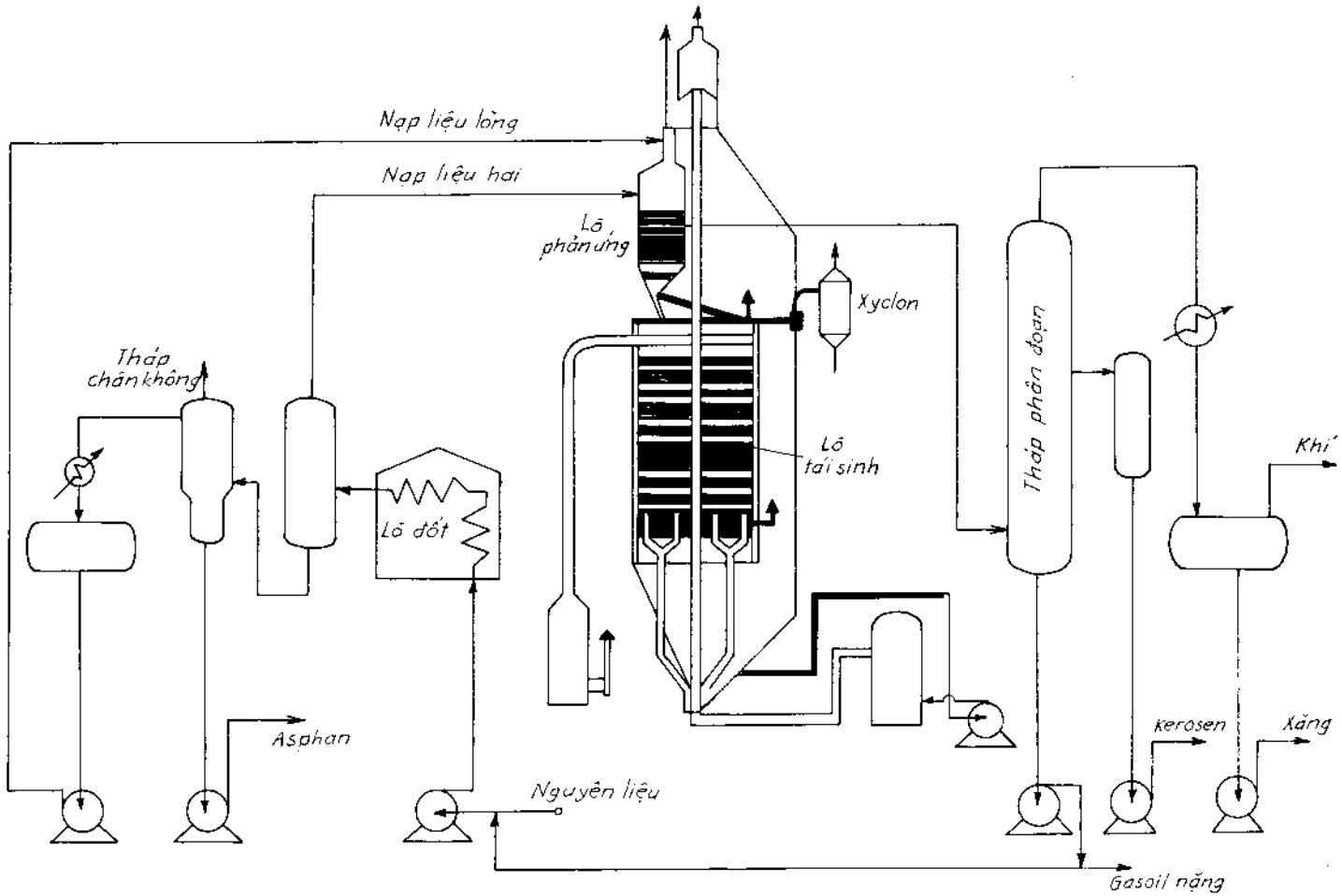
6.7.2.1. Dây chuyền cracking với lớp xúc tác chuyển động, xúc tác dạng cầu

a. Dây chuyền 43-102 của ВНИИНП (USR)

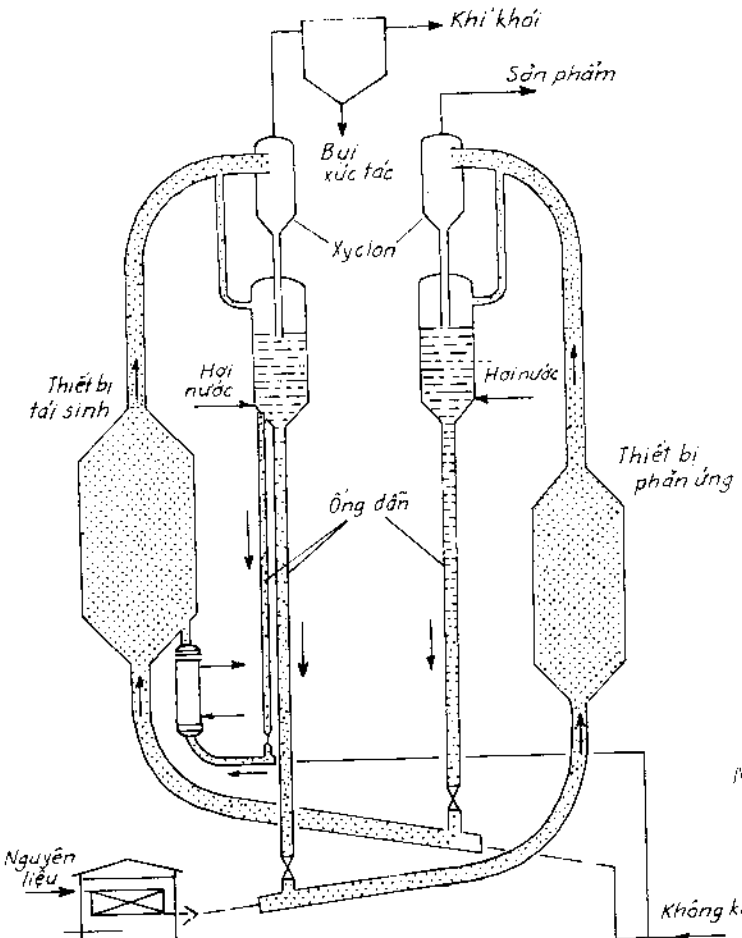
Dây chuyền này được trình bày trên hình 6-7.



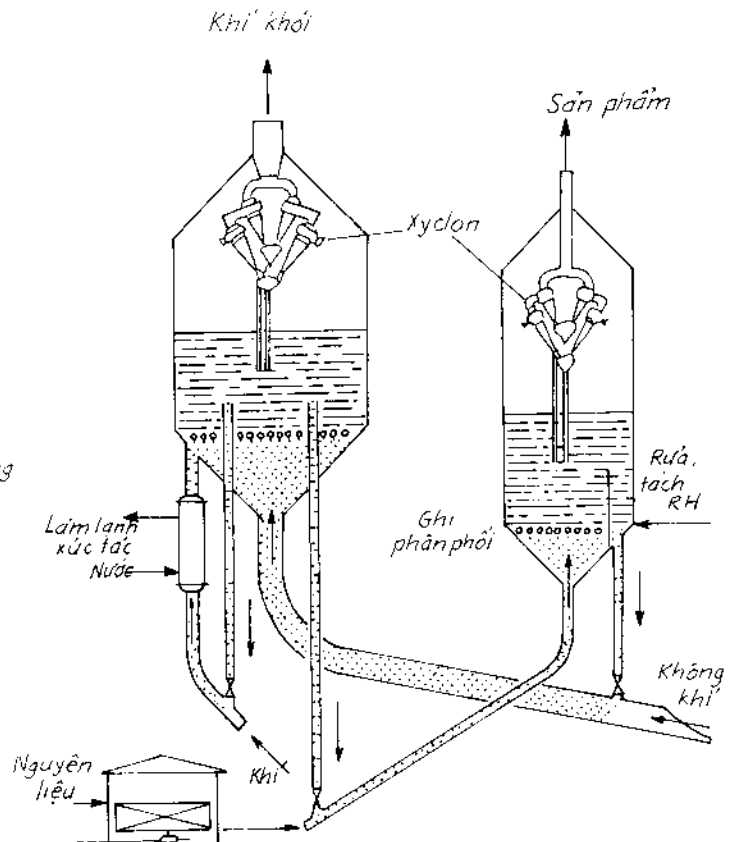
Hình 6-7. Sơ đồ công nghệ cracking với lớp xúc tác chuyển động của USR



Hình 6-8. Sơ đồ công nghệ TCC

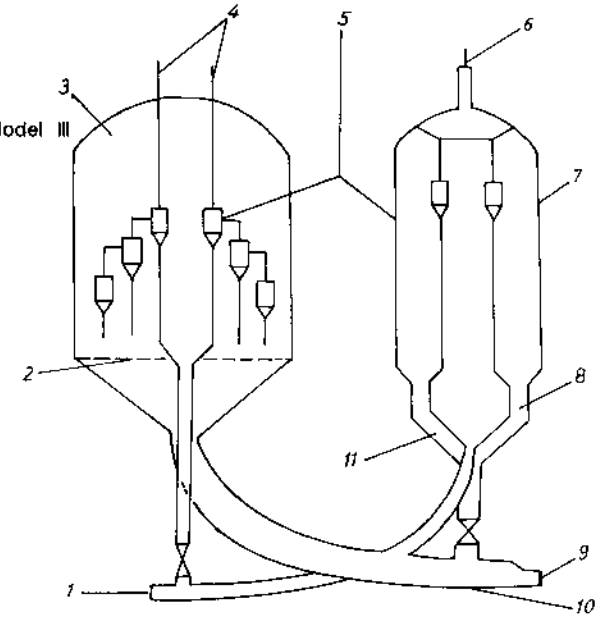


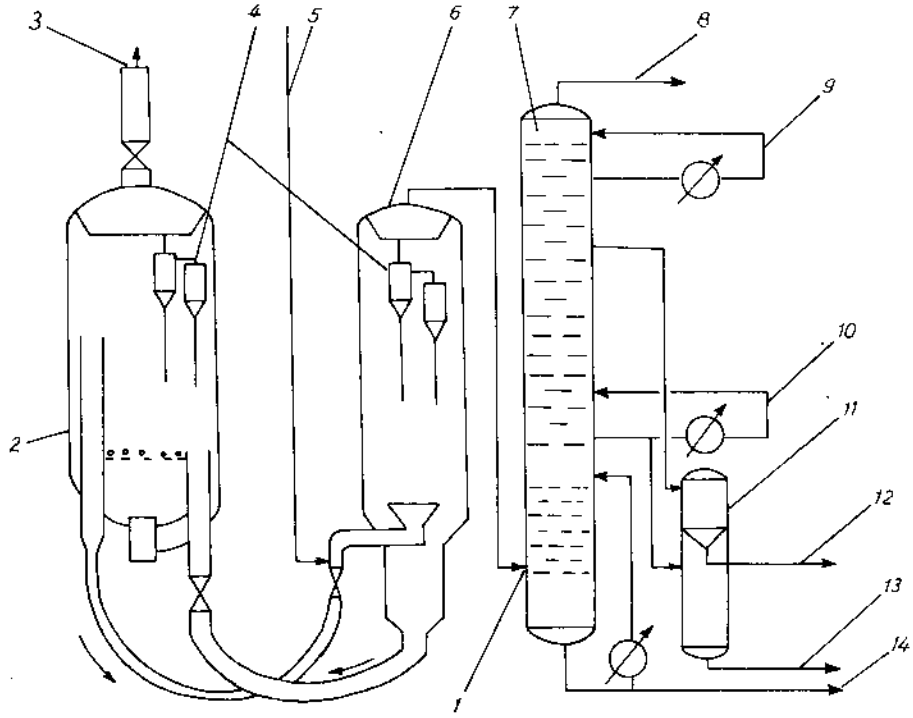
Hình 6-9. Sơ đồ công nghệ UP FLOW FCC Model I



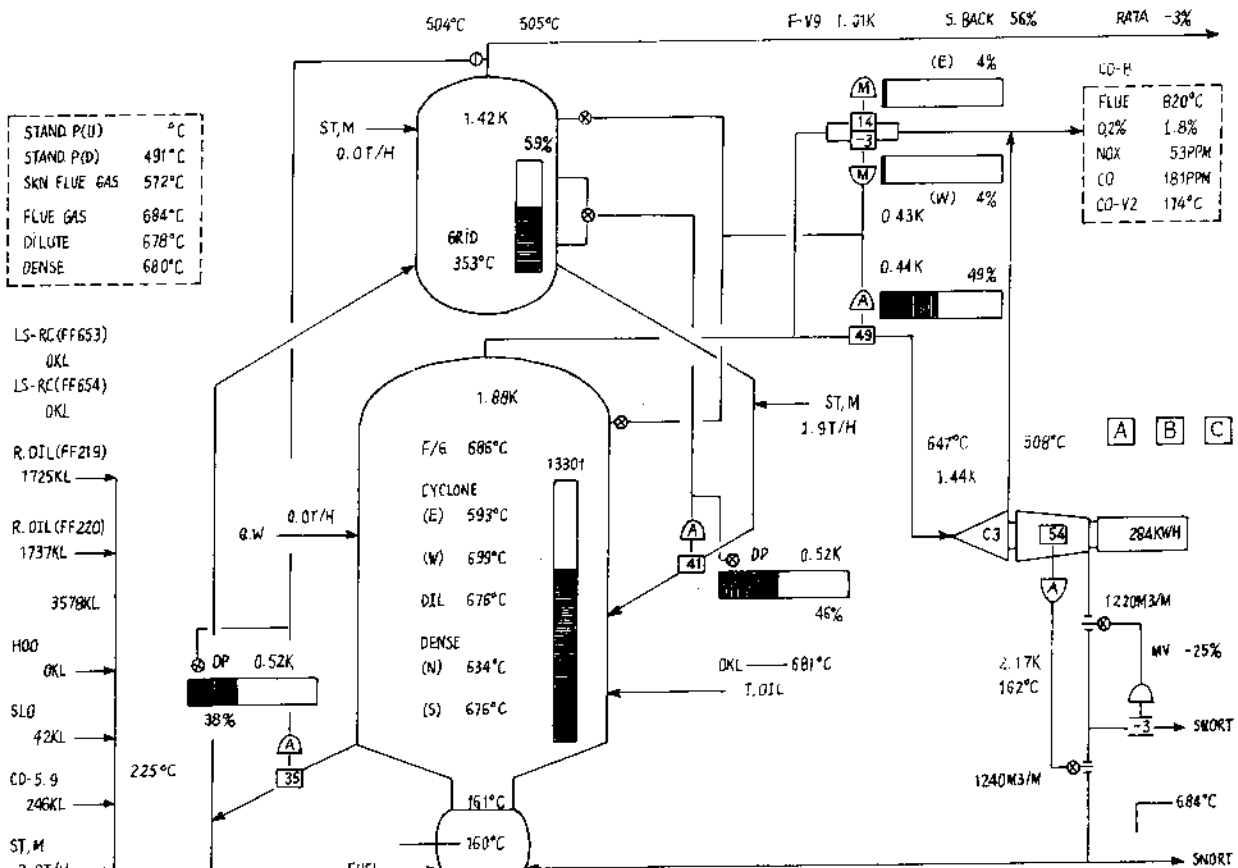
Hình 6-10. Sơ đồ công nghệ DOWN FLOW FCC Model II

Hình 6-11. Sơ đồ FCC Model III
19. Khí vận chuyển;
2. Lưới phân phối;
3. Lò tái sinh; 4. Khối lò;
5. Xyclon; 6. Sản phẩm;
7. Lò phản ứng;
8. Lưới phân phối;
10. Xúc tác; 11. Hơi nước

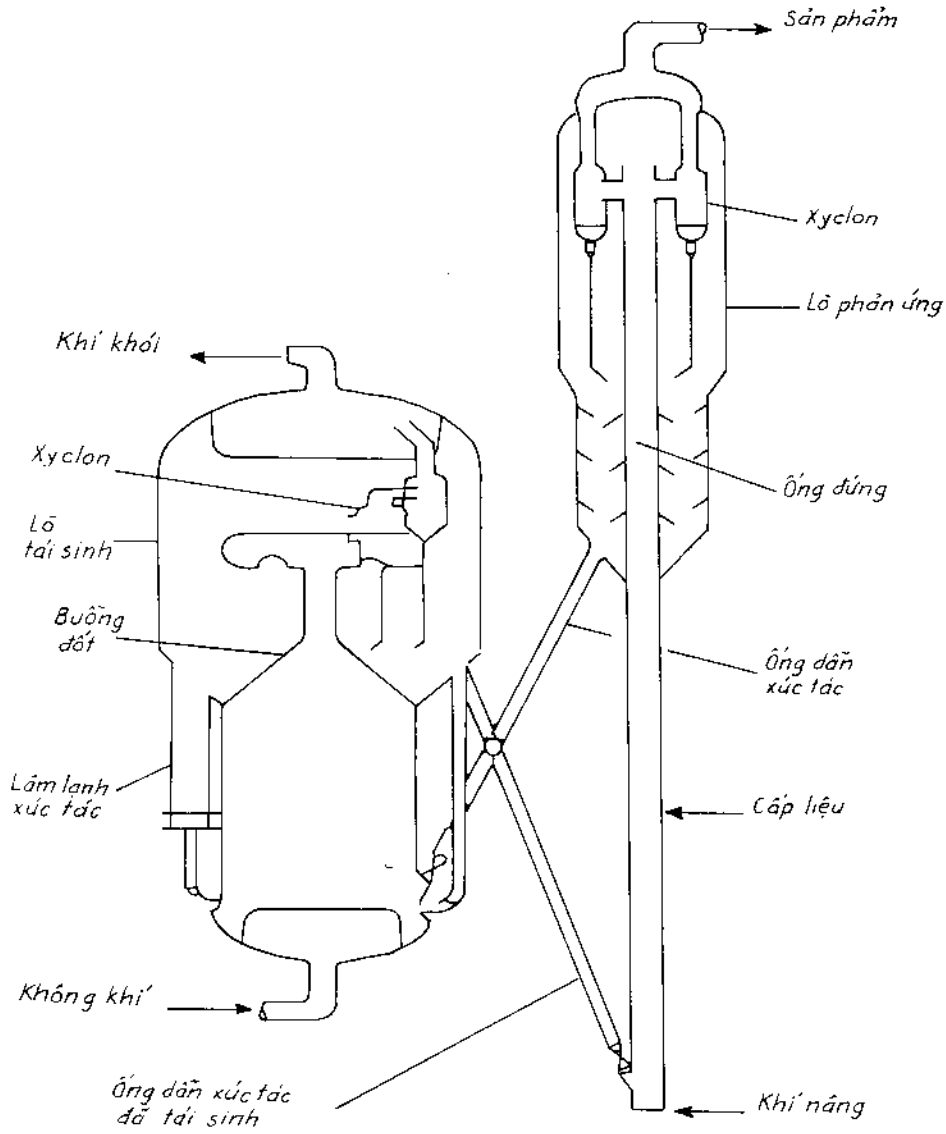




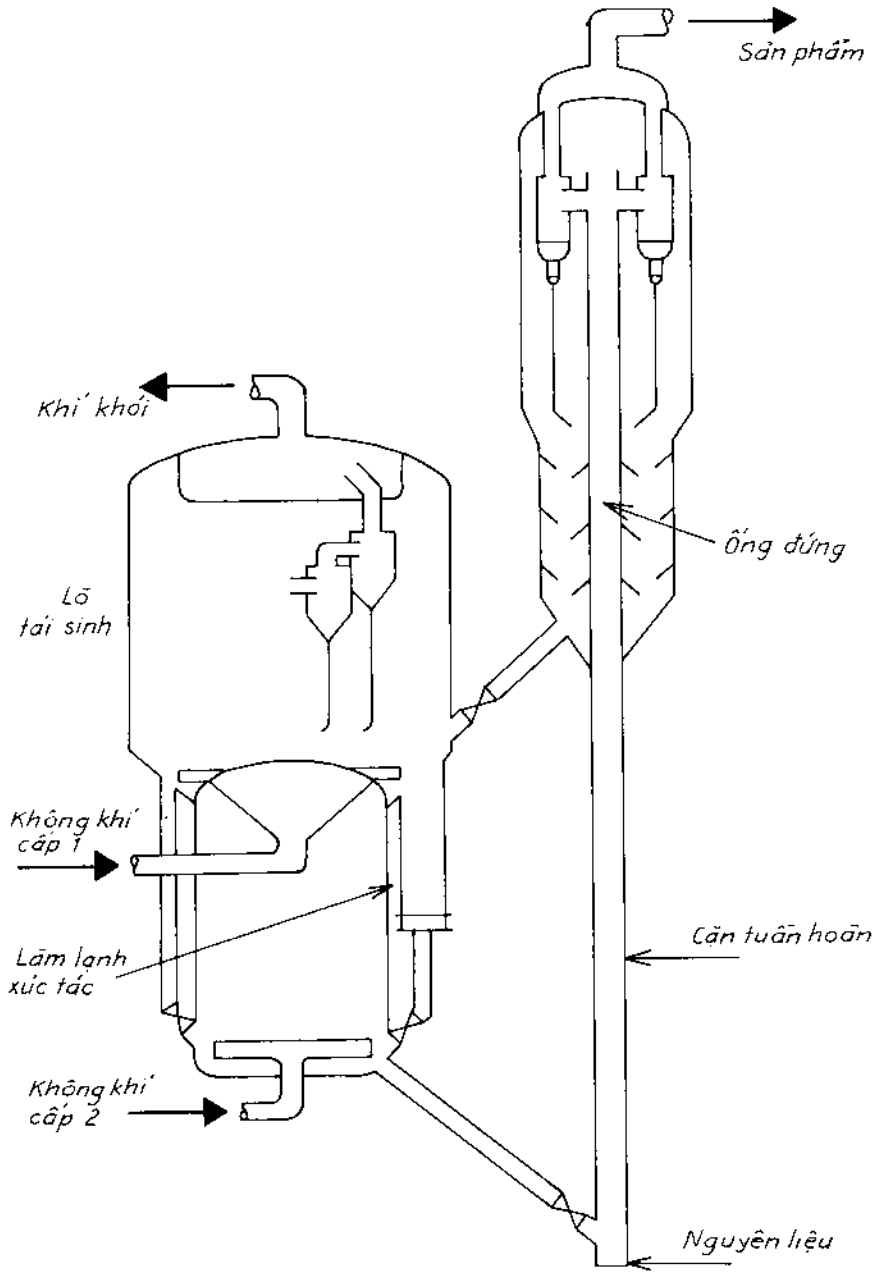
Hình 6-12. Sơ đồ công nghệ FCC Model IV.
1. Khí - Hơi nước; 2. Lò tái sinh; 3. Khí khói; 4. Xyclon; 5. Nguyên liệu; 6. Lò phản ứng; 7. Cột phân đoạn; 8. Xăng và khí; 9. Hồi lưu đỉnh; 10. Hồi lưu; 11. Cột bay hơi phụ; 12. Gasoil nhẹ; 13. Gasoil nặng; 14. Cặn



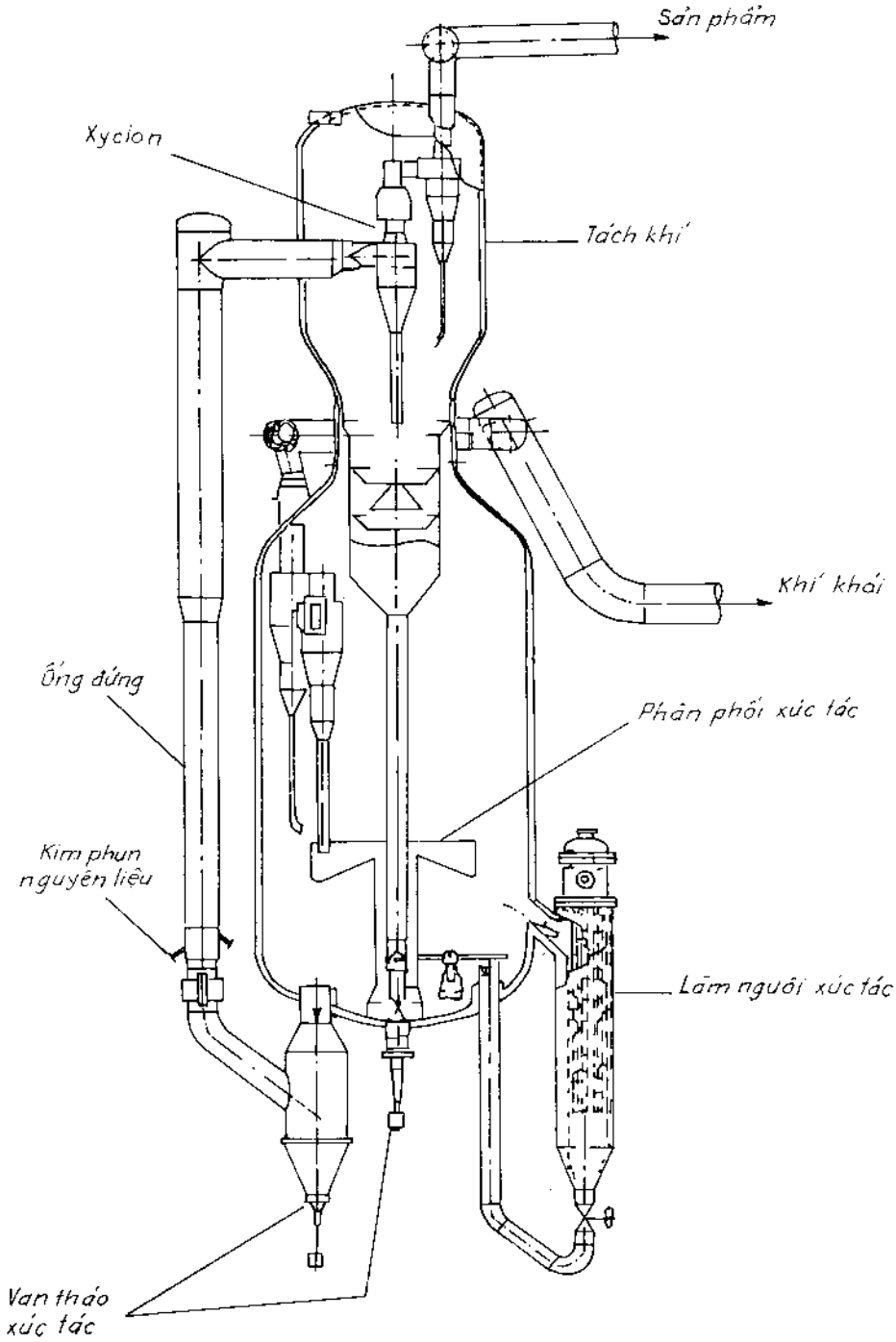
Hình 6-13. Sơ đồ FCC của UOP loại thiết bị phản ứng và tái sinh trên một trục



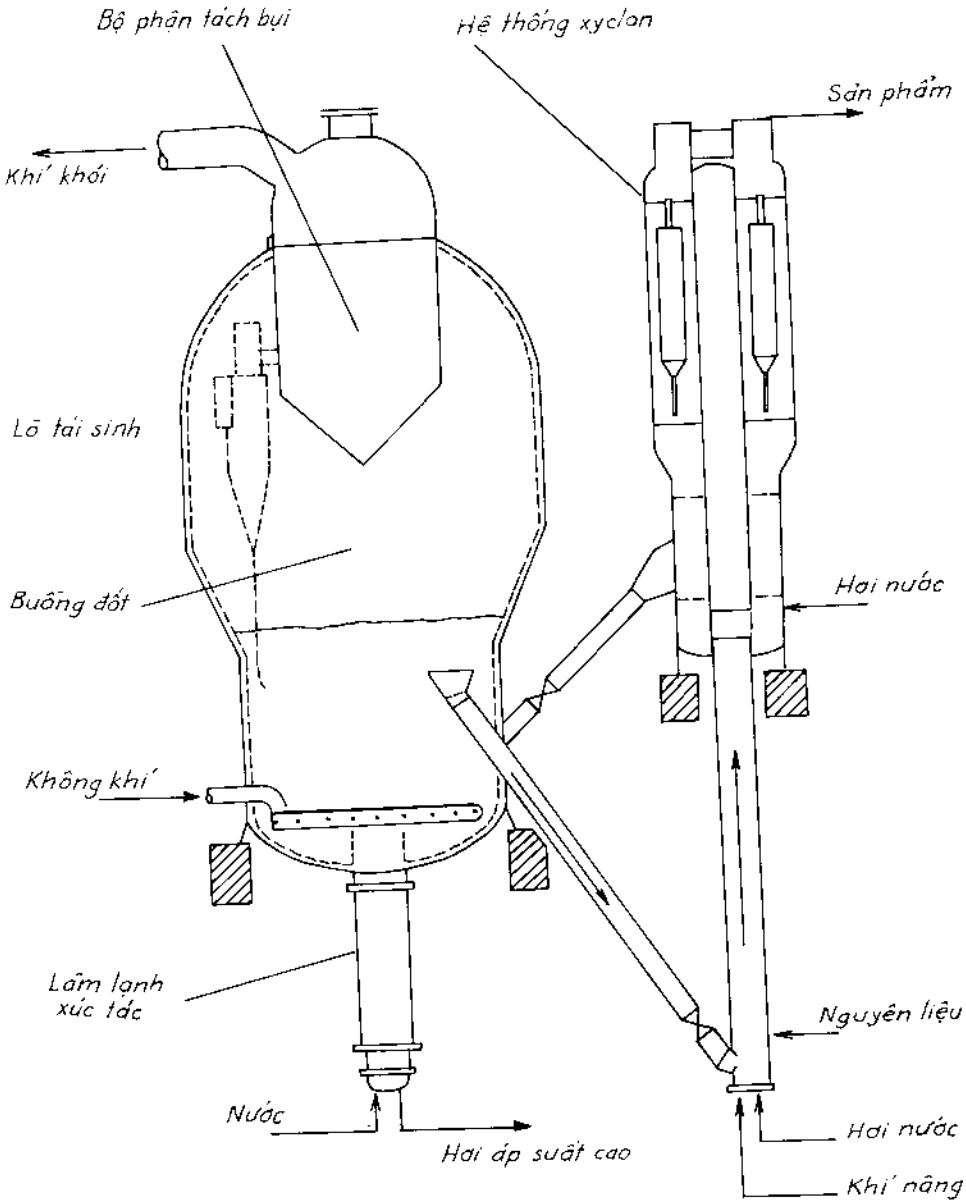
Hình 6-14. Sơ đồ RCC loại tái sinh một cấp của hãng UOP



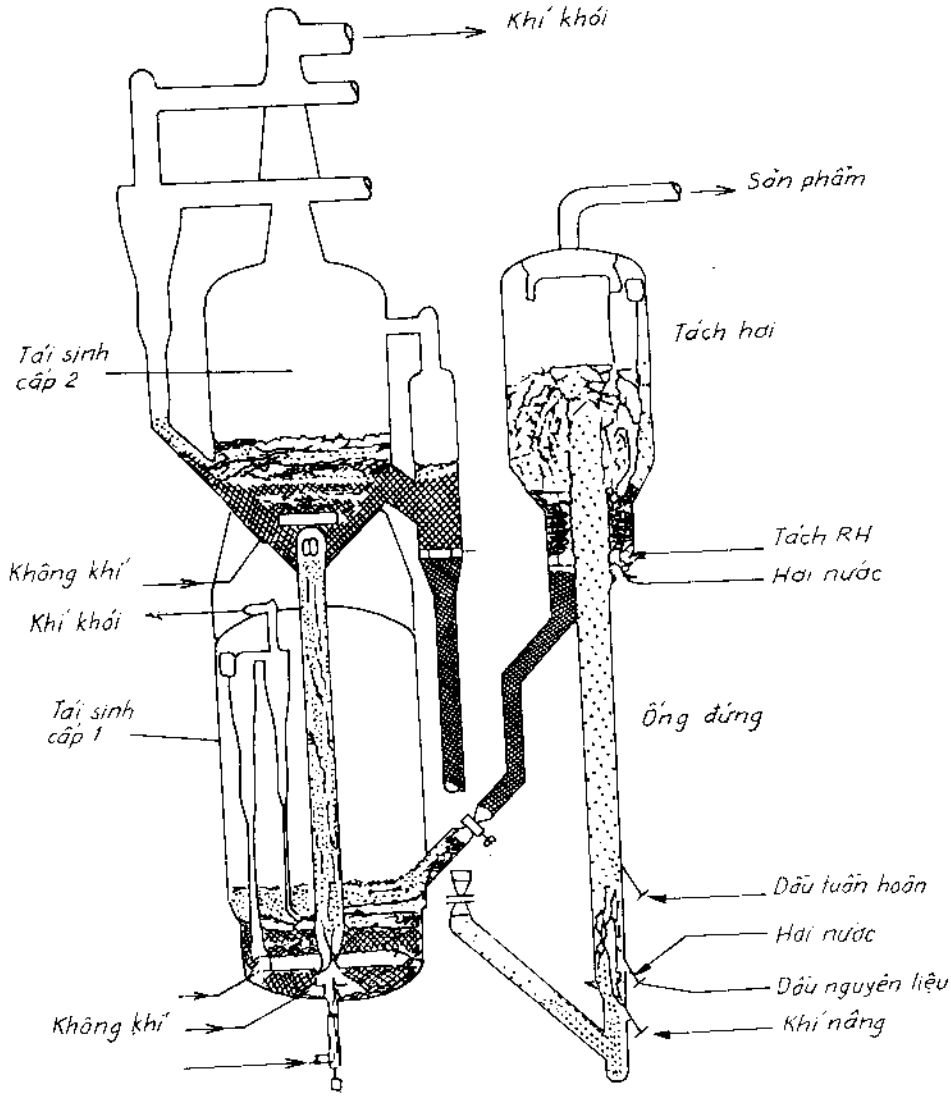
Hình 6-15. Sơ đồ RCC của hãng UOP loại tái sinh hai cấp



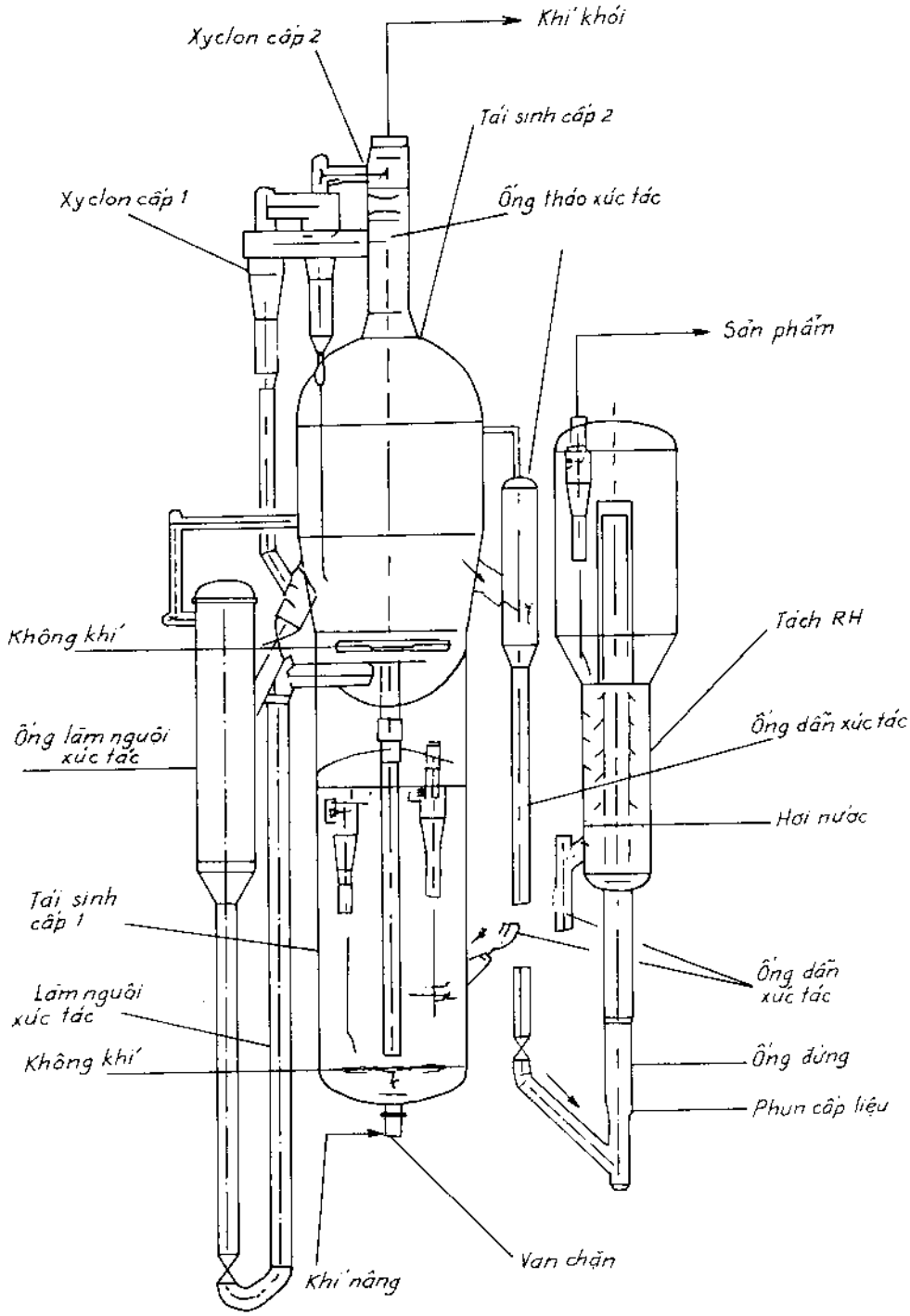
Hình 6-16. Sơ đồ RFCC của hãng Kellogg



Hình 6-17. Sơ đồ RFCC của hãng SHELL



Hình 6-18. Sơ đồ quá trình R2R của IFP



Hình 6-19. Quá trình của hãng S & W RFCC

Chế độ công nghệ và hiệu suất sản phẩm của quá trình 43-102 như ở bảng 6-8.

Bảng 6 - 8. **Chế độ công nghệ và hiệu suất sản xuất sản phẩm của quá trình 43-102**

Đặc trưng	No.1	No.2	No.3
Nhiệt độ, °C			
- trong reactor	475 - 480	470 - 500	445 - 450
- trong lò tái sinh	660 - 690	630 - 690	650 - 680
Hàm lượng cốc, %			
- xúc tác chưa tái sinh		1,9 - 2,3	1,3 - 1,4
- xúc tác đã tái sinh	0,7 - 0,9	0,3 - 0,4	0,2 - 0,5
Hiệu suất sản phẩm, %kh.l.			
- khí (đến C_4)	13,8	17,6	13
- xăng đã khử butan	25,4	29,8	27,3
- gasoil nhẹ	29,3	36,4	33,7
- gasoil nặng	21,6	12,9	22,1
- mất mát	3,9	3,3	3,9
Độ chuyển hóa, % kh.l	45,1	50,7	44,8

b. Dây chuyền TCC của Socony.Mobil Oil Co. (Mỹ)

Dây chuyền công nghệ loại TCC của hãng Socony Mobil Oil được trình bày trên hình 6 - 8. Chế độ công nghệ và đặc tính của quá trình như ở bảng 6 - 9.

Bảng 6 - 9. **Chế độ công nghệ và đặc tính của quá trình TCC (Socony Mobil Oil)**

Nguyên liệu là cặn dầu Kirkuk. Irak.	
Năng suất của reactor	1800 m^3/ngày
Lượng xúc tác tuần hoàn	350 tấn/h
Nhiệt độ xúc tác vào reactor	535°C
Nhiệt độ của nguyên liệu vào	410°C
Tốc độ nạp liệu thể tích	1,1 h^{-1}
Tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu	6
Độ hoạt tính của xúc tác	30

Tuần hoàn nguyên liệu				
Lượng tuần hoàn/nguyên liệu mới:		0	2,5	0,5
Sản phẩm:				
Khí khô	%kh.l.	3,65	4,47	5,30
C_3 olefin	%V	5,24	6,42	7,60
n-C_3	%V	4,19	5,13	6,07
Izo-C_4	%V	8,71	10,21	11,71
C_4 olefin	%V	4,40	5,16	5,91
n-C_4	%V	2,33	2,73	3,13
Xăng (C_4)	%V	41,66	47,86	54,06
Gasoil nhẹ	%V	21,62	24,27	14,13
Gasoil nặng	%V	18,73	5,47	5,00
Cốc	%kh.l.	5,78	7,31	8,84
Độ chuyển hóa		59,65	70,26	80,87

6.7.2.2. Dây chuyền công nghệ xúc tác lớp sôi (FCC)

Tổng quát, dây chuyền công nghệ FCC gồm các bộ phận chính sau:

a. Reactor

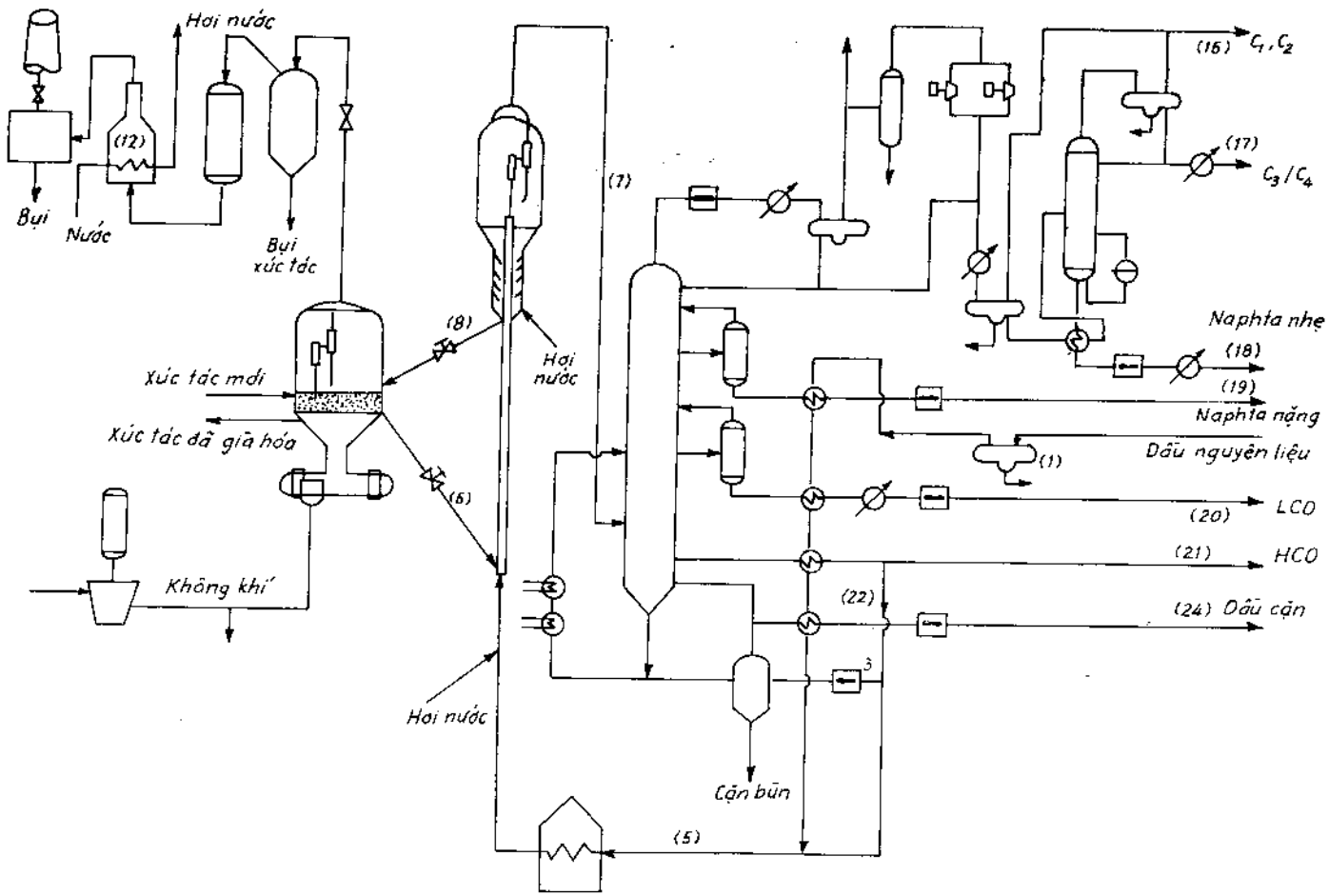
b. Tái sinh và tận dụng nhiệt của khí khói

c. Phân đoạn phân chia sản phẩm.

Dây chuyền FCC hiện đại với thời gian tiếp xúc ngắn được trình bày trên hình 6 - 20. Hoạt động của dây chuyền như sau:

a. Bộ phận reactor - ống đứng

Nguyên liệu mới từ bể chứa nguyên liệu *1* được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, nguyên liệu mới có thể được trộn với phần tuần hoàn (HCO) *2* và cặn đáy *3*, sau đó cho qua lò đốt nóng nguyên liệu cracking. Nguyên liệu cracking *5* được tiếp xúc với xúc tác nóng đã tái sinh *6* ở đáy của ống đứng, khi đó nguyên liệu bay hơi cùng với hỗn hợp của hơi nóng và xúc tác được đi lên phía trên tới đỉnh của ống đứng, đồng thời xảy ra các phản ứng cracking xúc tác. Hầu hết nguyên liệu đều tham gia phản ứng và chuyển hóa trong ống đứng, còn reactor được dùng như một thiết bị tách xúc tác và hơi hydrocacbon. Một bộ phận được thiết kế đặc biệt, bố trí ở gần van chặn, dùng hơi nước để thổi xúc tác và dầu, làm như vậy sẽ hạn chế đến mức tối đa hiện tượng trộn quay trở lại của xúc tác và hơi khí đã làm việc. Vùng ống đứng



Hình 6-20. Sơ đồ FCC với thời gian tiếp xúc ngắn.

và bộ phận tách hơi của reactor được thiết kế cho quá trình FCC với thời gian tiếp xúc ngắn giữa xúc tác và dầu được trình bày chi tiết trên hình 6 -21. Sau khi tách khỏi xúc tác, hơi sản phẩm nóng *7* được chuyển tới cột phân đoạn. Xúc tác đã làm việc *8* được cho qua vùng tách hơi (còn gọi là bộ phận rửa xúc tác) bằng cách thổi hơi nước vào. Bộ phận rửa không chỉ làm nhiệm vụ đuổi hết hydrocacbon hấp phụ trên xúc tác mà còn làm tơi các hạt xúc tác để chúng không dính vào nhau trước khi sang lò tái sinh. Cần điều chỉnh một tốc độ hơi thích hợp cho nhiệm vụ này. Cần thiết phải kiểm tra chặt chẽ thời gian lưu của xúc tác trong bộ phận rửa để tránh phải dùng quá nhiều không khí trong lò tái sinh. Áp suất trong reactor được khống chế bằng bộ phận điều chỉnh áp suất của cột phân đoạn.

b. Lò tái sinh và khối tận dụng nhiệt của khói lò

Xúc tác có chứa cốc (cốc bám trên xúc tác) *8* được chuyển qua van điều khiển và khống chế bởi bộ kiểm tra mức xúc tác trong lò phản ứng, sau đó đi vào lò tái sinh (hình 6-22). Xúc tác vào lò tái sinh theo hướng tiếp tuyến với thành lò. Mục đích chính của tái sinh là đốt cháy cốc bám trên xúc tác đã làm việc bằng oxy của không khí, khi đó tạo thành CO, CO_2, hơi nước, nhờ vậy mà trả lại bề mặt hoạt tính cho xúc tác. Sau khi nén, không khí để đốt được cho vào đáy lò tái sinh, qua lưới phân phối để trộn có hiệu quả không khí và xúc tác. Sự cháy cũng xảy ra trong lớp sôi và để đạt được điều đó, tốc độ của không khí phải đạt lớn hơn 1 m/s. Xúc tác đã tái sinh được chuyển vào ống đứng sau khi đã được đuổi sạch khí qua một van lá mà sự hoạt động của van này được khống chế, điều khiển tự động nhờ bộ phận điều chỉnh nhiệt độ của reactor, rồi sau đó xúc tác được trộn với nguyên liệu cracking và hoàn thành một chu trình. Đồng thời người ta tháo xúc tác bẩn đã già hóa ra, bổ sung xúc tác mới để đảm bảo độ hoạt tính ổn định của xúc tác theo thời gian làm việc.

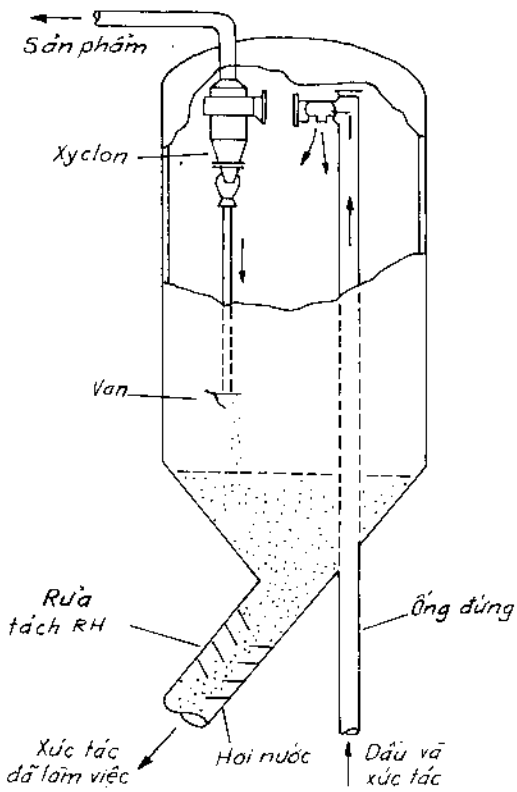
Khí của quá trình cháy cốc và các hạt xúc tác chuyển động từ "pha đặc" vào "pha loãng" ở đỉnh lò tái sinh, qua hai cấp xyclon để giữ lại các hạt xúc tác và tách khí. Sau đó, khí khói được qua buồng lắng để tách tiếp bụi xúc tác, rồi qua bộ phận tận dụng nhiệt *12*, tiếp theo khí khói được làm sạch bụi xúc tác bằng lọc điện rồi đi ra ngoài theo ống khói. Hình 6 -22 mô tả đầy đủ các chi tiết quan trọng của thiết bị lò tái sinh.

c. Bộ phận phân chia sản phẩm

Hơi sản phẩm *7* được nạp vào cột phân đoạn chính để chia thành các sản

phẩm khác nhau: xăng và phần nhẹ hơn được cho qua bộ phận ngưng tụ rồi vào thiết bị tách khí. Sau khi tách khí, ta nhận được phân đoạn C_1, C_2 ở số *16*, các sản phẩm này có thể được dùng làm khí nhiên liệu cho dây chuyền. Phân đoạn C_3, C_4 chứa nhiều propylen và buten ở *17* được dùng làm nguyên liệu cho dây chuyền alkyl hóa và sản phẩm tiếp theo là xăng đã khử butan ở *18*.

Từ cột phân đoạn chính, ta còn nhận được các phân đoạn sản phẩm như naphta nặng số *19*, LCO số *20* và HCO số *21*. Phần HCO có thể cho tuần hoàn lại ống đứng của reactor qua đường *22*, và cuối cùng là phần dầu cặn đã được làm sạch khỏi bùn xúc tác *24*. Một phần sản phẩm đỉnh của thiết bị tách bùn xúc tác cũng được cho tuần hoàn cùng với HCO.



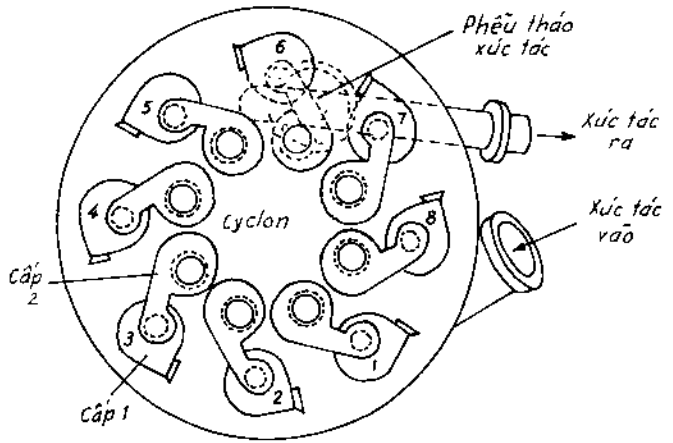
Hình 6-21. Cấu tạo lò phản ứng

Dây chuyền FCC ở USR cũng được áp dụng rộng rãi, ví dụ dây chuyền loại 43-107. Cân bằng vật chất và điều kiện công nghệ của một số dây chuyền cracking xúc tác được trình bày ở bảng 6 - 10.

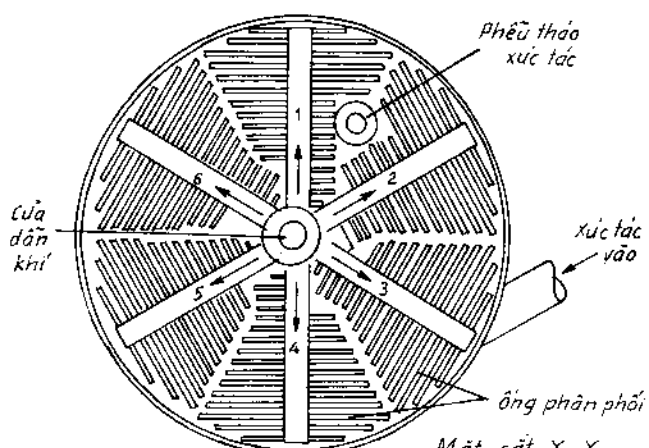
6.7.3. Hướng phát triển và cải tiến của FCC trong lọc dầu

Từ thập niên 90 trở lại đây, quá trình FCC vẫn không ngừng được cải tiến cả về công nghệ và xúc tác để tạo cho FCC trong tương lai phù hợp với yêu cầu của công nghệ lọc - hóa dầu, đồng thời cho phép sử dụng được nguyên liệu nặng hơn, nhiễm bẩn hơn, nghĩa là với chất lượng nguyên liệu ngày càng xấu hơn. Từ mục tiêu đó, các nhà thiết kế và công nghệ đã đặt ra các nhiệm vụ chính sau:

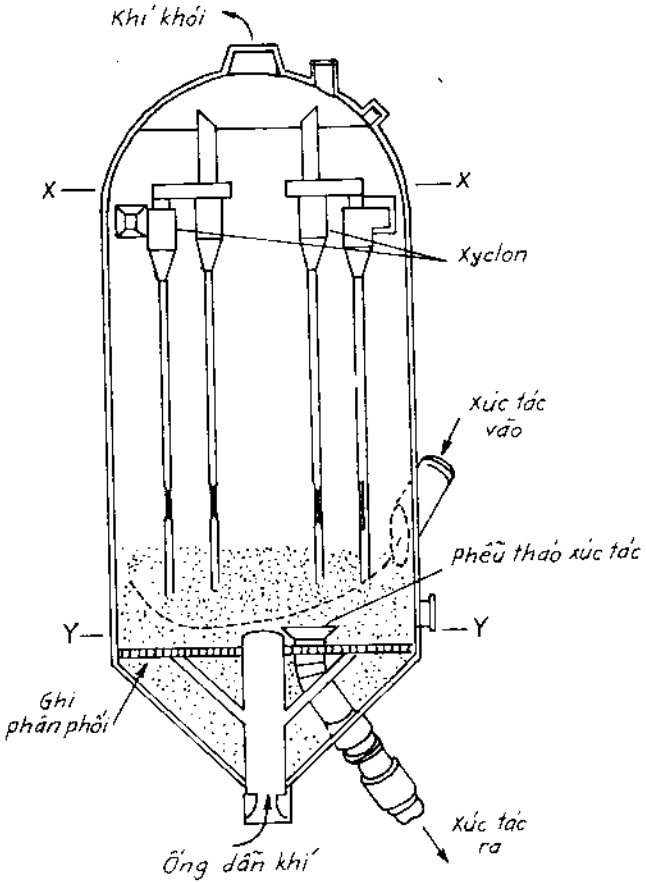
1. Cải tiến về công nghệ để thích ứng với nguyên liệu có chất lượng xấu



Mặt cắt X - X



Mặt cắt Y - Y



Hình 6-22. Cấu tạo lò tái sinh

mà hiệu suất xăng hay phần cất vẫn đạt cực đại, giảm lượng cốc, nâng cao chất lượng của xăng.

2. Chế tạo và cải tiến chất xúc tác có độ bền nhiệt, bền cơ cao, bền với các độc tố, có hoạt tính cao và ổn định, dễ tái sinh và có thời gian làm việc lâu dài hơn.

3. Chọn lựa các thông số làm việc tối ưu bằng các công nghệ điều khiển và kiểm tra tiên tiến, hiện đại.

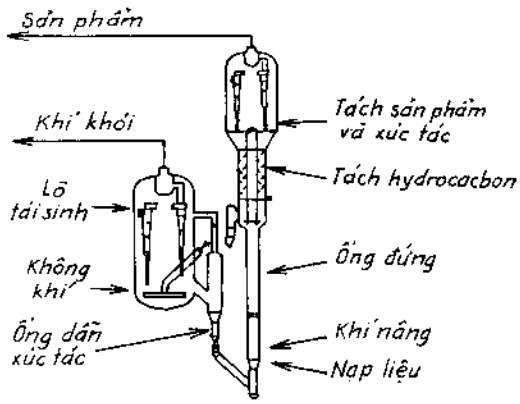
4. Cải tiến các trang thiết bị cùng với công nghệ để không những nâng cao chất lượng sản phẩm mà còn cho phép kết hợp sản xuất các nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu và hóa học. Ví dụ như nhận etylen, propylen, buten...

Chỉ trong vòng vài chục năm trở lại đây, ngoài việc nâng cao, cải tiến và áp dụng xúc tác mới có hiệu quả (bảng 6 - 10) người ta đã thiết kế các dây chuyền FCC hiện đại sản xuất được không những nhiều xăng với chất lượng cao hơn mà còn cho phép nhận các nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu. Thành công đó, trước hết phải kể tới các quá trình FCC với thời gian cracking ngắn và siêu ngắn (MSCC), hay các quá trình cracking sâu (DCC). Sau đây sẽ mô tả vắn tắt một vài quá trình vừa nêu.

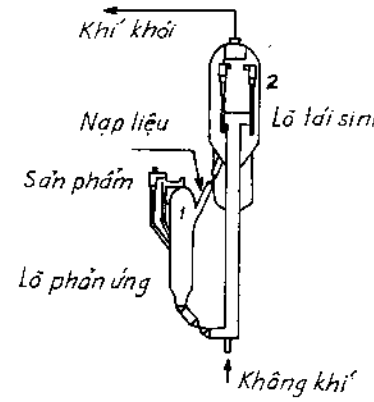
6.7.4. Các quá trình FCC cải tiến

6.7.4.1. Quá trình cracking sâu (DCC)

Sơ đồ quá trình cracking DCC được trình bày trên hình 6-23.



Hình 6-23. Quá trình cracking sâu (DCC)



Hình 6-24. Quá trình cracking cực nhanh với thời gian cỡ milligiây (MSCC)

Quá trình DCC có thể cracking chọn lọc nguyên liệu gasoil để nhận olefin C_2 đến C_5, xăng chứa nhiều hydrocacbon thơm có trị số octan cao và phân đoạn sản phẩm cất. DCC có hai loại hình công nghệ: DCC loại I và DCC loại II. Loại I là chế độ sản xuất propylen, còn loại II cho *iso*-olefin là chủ yếu.

Bảng 6 - 10. **Cân bằng vật chất và điều kiện thao tác của FCC.**

Chế độ công nghệ	Dây chuyền 43-107 (Nga)	UOP (Mỹ)
Nhiệt độ, °C		
- trong reactor	500 - 530	485
- trong lò tái sinh	630 - 670	607
Áp suất:		
- trong reactor	0,2 - 0,3 MPa	630 g/cm^2
- trong lò tái sinh	0,24 - 0,34 MPa	700 g/cm^2
Tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu, (tấn/tấn nguyên liệu)	4 - 7	6,2
Hệ số tuần hoàn nguyên liệu, (kg/kg nguyên liệu mới)	1 - 1,2	(tốc độ nạp liệu M/M/H) 2,9
Hiệu suất sản phẩm, %V		
Khí khô	2,9 - 3,1	4,5 - 5
C_3	5,0 - 6,0	6 - 8
C_4	10 - 12	12 - 14
Xăng C_5 - 195 °C	46 - 48	48 - 50*
Gasoil nhẹ -	18 - 13	12 - 18
Gasoil nặng -	8 - 10	8 - 10
Cốc %khl.	3,5 - 4,5	4 - 6

* là xăng lấy từ C_3 đến 220 °C

Bảng 6-11 đưa ra các số liệu về phân bố sản phẩm của DCC so với FCC. Từ số liệu của bảng 6-11 cho thấy, nhờ DCC mà ta có thể nhận nhiều olefin hơn và rất thích hợp cho quá trình tổng hợp hóa dầu. Năm 1997 ở Trung Quốc đã tiến hành xây dựng dây chuyền cracking DCC, trong đó dây chuyền thứ 3 theo thiết kế của Stone & Webster Engineering. Corp.

6.7.4.2. Quá trình MSCC (UOP)

Sơ đồ của quá trình MSCC được trình bày trên hình 6-24.

Quá trình này dùng nguyên liệu có thể là gasoil cất hay cặn nặng cùng

với hệ thống phản ứng có thời gian phản ứng cực nhỏ (cỡ miligiây). Quá trình MSCC sử dụng xúc tác FCC cải tiến và cho các sản phẩm có giá trị cao. Khi kết hợp với xử lý nguyên liệu bằng quá trình 3D dùng để tách kim loại và các hợp chất nhựa asphan còn cho nhiều sản phẩm hơn như:

- Olefin nhẹ cho alkyl hóa, polyme hóa và este hóa;
- LPG dùng trực tiếp cho hóa dầu;
- Xăng cao octan;
- Các cấu tử pha trộn để chế tạo nhiên liệu cất và nhiên liệu cặn (FO).

Bảng 6 - 11. **Phân bố sản phẩm khí của DCC so với FCC**

Sản phẩm, %kh.l	DCC.I	DCC.II	FCC
Etylen	6,1	2,3	0,9
Propylen	20,5	14,3	6,8
Butylen	14,3	14,6	11,0
iso butylen	5,4	6,1	3,3
Amylen	-	9,8	8,5
Izo-C_5 =	-	6,5	4,3

Chương 7

QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Reforming xúc tác là một trong số các quá trình quan trọng của công nghiệp chế biến dầu. Vai trò của quá trình này không ngừng được tăng lên do nhu cầu về xăng có chất lượng cao và nguyên liệu cho quá trình tổng hợp hóa dầu ngày một nhiều. Quá trình này cho phép sản xuất các cấu tử có trị số octan cao cho xăng, các hợp chất hydrocacbon thơm (B, T, X) cho tổng hợp hóa dầu và hóa học. Ngoài ra, quá trình còn cho phép nhận được khí hydro kỹ thuật (hàm lượng H_2 tới 85%) với giá rẻ nhất so với các quá trình điều chế hydro khác. Sản phẩm hydro nhận được từ quá trình reforming đủ cung cấp cho các quá trình làm sạch nguyên liệu, xử lý hydro các phân đoạn sản phẩm trong khu liên hợp lọc hóa dầu.

Quá trình reforming thường dùng nguyên liệu là phân đoạn xăng có trị số octan thấp, không đủ tiêu chuẩn của nhiên liệu xăng cho động cơ xăng. Đó là phân đoạn xăng của quá trình chưng cất trực tiếp dầu thô, hay từ phân đoạn xăng của cracking nhiệt, cốc hoá hay vibreking . Quá trình reforming dùng xúc tác đa chức năng: chức hydro-dehydro hóa do kim loại đảm nhiệm (chủ yếu là platin Pt), được mang trên chất mang axit (thường dùng là gama oxyt nhôm γ-Al_2O_3, để tăng tốc các phản ứng theo cơ chế ion cacboni như izome hóa, vòng hóa và hydrocracking).

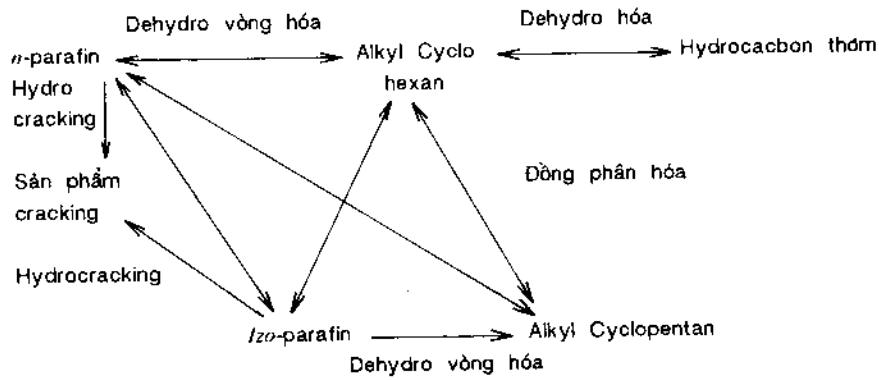
7.1. CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH

Reforming xúc tác là quá trình biến đổi các thành phần hydrocacbon của nguyên liệu mà chủ yếu là naphten và parafin thành hydrocacbon thơm có trị số octan cao. Sơ đồ các phản ứng chính trong quá trình reforming có thể biểu diễn như ở hình 7 - 1.

Như vậy những phản ứng chính xảy ra trong quá trình reforming bao gồm các phản ứng sau:

Dehydro hóa các hydrocacbon naphten; dehydro vòng hóa các hydrocacbon paraphin; đồng phân hóa và hydrocracking.

Trong điều kiện tiến hành quá trình reforming còn xảy ra các phản ứng



Hình 7-1. Các phản ứng chính trong quá trình reforming

phụ, tuy không làm ảnh hưởng nhiều đến cân bằng của các phản ứng chính, nhưng lại có ảnh hưởng lớn đến độ hoạt động và độ bền của xúc tác. Đó là các phản ứng:

- Phản ứng phân hủy và khử các hợp chất chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh thành H_2S, NH_3, H_2O.
- Phản ứng phân hủy các hợp chất chứa kim loại và halogen;
- Phản ứng ngưng tụ của các hợp chất trung gian không bền như olefin, diolefin với hydrocacbon thơm, dẫn đến tạo thành các chất nhựa và cốc bám trên bề mặt của xúc tác.

Vì thế để phát triển quá trình reforming xúc tác, người ta cần phải khắc phục được quá trình tạo cốc trên xúc tác, hay ít nhất phải hạn chế tới mức tối đa quá trình tạo cốc. Trong thực tế sản xuất, người ta đã áp dụng các biện pháp khác nhau như dùng áp suất và nồng độ hydro cao hoặc tiến hành tái sinh liên tục xúc tác (quá trình CCR).

7.1.1. Đặc điểm của các phản ứng chính trong quá trình reforming

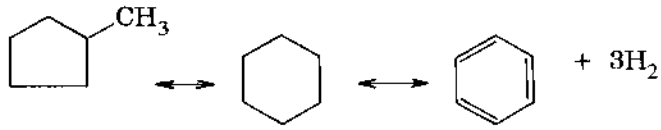
7.1.1.1. Dehydro hóa naphten thành hydrocacbon thơm

$$+ 3H_2 \ (+50 \text{ kcal/mol})$$

Đây là phản ứng thu nhiệt mạnh. Khi tăng nhiệt độ và giảm áp suất, hiệu suất hydrocacbon thơm sẽ tăng lên. Theo các số liệu và các nghiên cứu đã công bố đều cho thấy, việc tăng tỷ số H_2/RH nguyên liệu có ảnh hưởng không

nhiều đến cân bằng của phản ứng dehydro hóa naphten và sự ảnh hưởng này có thể bù lại bằng việc tăng nhiệt độ của quá trình. Khi hàm lượng của hydrocacbon naphten trong nguyên liệu cao, quá trình reforming sẽ làm tăng rõ ràng hàm lượng của hydrocacbon thơm. Do đó cho phép ta lựa chọn và xử lý nguyên liệu để có thể đạt mục đích mong muốn: hoặc tăng hydrocacbon thơm có trị số octan cao cho xăng, hoặc để nhận hydrocacbon thơm riêng biệt (B, T, X). Sự tăng trị số octan của xăng cũng còn phụ thuộc vào hàm lượng *n*-parafin chưa bị biến đổi chứa trong sản phẩm vì chúng có trị số octan khá thấp (NO của *n*-heptan bằng 0). Vì vậy, ngoài phản ứng dehydro hóa naphten, cũng cần phải tiến hành các phản ứng khác sao cho đảm bảo được hiệu quả của quá trình reforming.

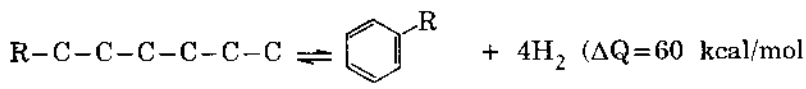
Phản ứng dehydro hóa naphten, trong đó đặc trưng nhất là phản ứng dehydro hóa xyclohexan và dẫn xuất của nó, có tốc độ khá lớn khi ta dùng xúc tác có chứa Pt. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng này nhỏ, chỉ vào khoảng 20 kcal/mol. Phản ứng đồng phân hóa naphten vòng 5 cạnh thành vòng 6 cạnh lại là phản ứng có hiệu ứng nhiệt thấp (5 kcal/mol), nên khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía tạo vòng naphten năm cạnh. Ví dụ phản ứng đồng phân hóa của metyl xyclopetan và xyclohexan:



Tại nhiệt độ 500°C, nồng độ cân bằng của metyl xyclopentan là 95%, còn của xyclohexan chỉ là 5%. Nhưng do tốc độ phản ứng dehydro hóa xảy ra nhanh mà cân bằng của phản ứng đồng phân hóa có điều kiện chuyển hóa thành xyclohexan và trong phản ứng, nồng độ của naphten chưa bị chuyển hóa chỉ còn 5%. Như vậy, nhờ phản ứng dehydro hóa naphten có tốc độ cao mà trong quá trình reforming ta sẽ nhận được nhiều hydrocacbon thơm và hydro. Do phản ứng thu nhiệt mạnh, người ta phải tiến hành phản ứng nối tiếp trong nhiều reactor để nhận được độ chuyển hóa cao cần thiết.

7.1.1.2. Phản ứng dehydro vòng hóa n-parafin

Phương trình tổng quát của phản ứng dehydro vòng hóa *n*-parafin như sau:



Phản ứng dehydro vòng hóa *n*-parafin xảy ra khó hơn so với phản ứng của naphten. Chỉ ở nhiệt độ cao mới có thể nhận được hiệu suất hydrocacbon thơm đáng kể. Khi tăng chiều dài mạch cacbon trong parafin, hằng số cân bằng tạo hydrocacbon thơm cũng được tăng lên, điều đó thể hiện ở số liệu trong bảng 7-1.

Bảng 7 - 1. **Ảnh hưởng của nhiệt độ và chiều dài mạch cacbon tới hằng số cân bằng của phản ứng dehydro vòng hóa parafin**

Phản ứng	400°K	600°K	800°K
$n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$	$3{,}82.10^{-12}$	0,67	$3{,}68.10^{5}$
$n\text{-}C_7H_{16} \rightarrow C_7H_8 + 4H_2$	$6{,}54.10^{-10}$	31,77	$9{,}03.10^{6}$
$n\text{-}C_8H_{18} \rightarrow C_6H_5\ C_2H_5 + 4H_2$	$7{,}18.10^{-10}$	39,54	$1{,}17.10^{7}$
$n\text{-}C_9H_{20} \rightarrow C_6H_5\ C_3H_7 + 4H_2$	$1{,}42.10^{-9}$	65,02	$1{,}81.10^{7}$

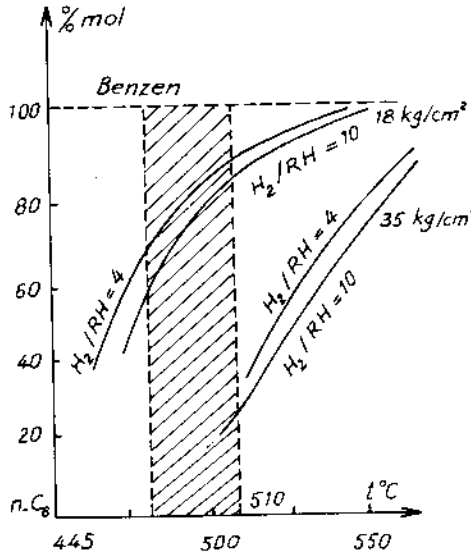
Khi tăng nhiệt độ, hằng số cân bằng của phản ứng dehydro vòng hóa parafin tăng lên rất nhanh, nhanh hơn so với cả phản ứng dehydro hóa naphten. Nhưng tốc độ phản ứng dehydro vòng hóa lại rất nhạy với sự thay đổi áp suất hoặc tỷ số H_2/RH nguyên liệu. Điều này thấy rõ ở hình 7 - 2 và 7 - 3. Năng lượng hoạt động của phản ứng thay đổi từ 25 đến 40 kcal/mol khi dùng xúc tác Cr_2O_3/Al_2O_3, còn khi dùng xúc tác Pt/Al_2O_3 là từ 20 đến 30 kcal/mol. Tốc độ phản ứng tăng khi tăng số nguyên tử cacbon trong phân tử parafin, điều đó dẫn tới hàm lượng hydrocacbon thơm trong sản phẩm phản ứng cũng tăng lên. Số liệu trong bảng 7 - 2 thể hiện rõ điều này.

Bảng 7 - 2. **Dehydro vòng hóa parafin trên xúc tác Pt loại RD.150 ở điều kiện t^0 = 496°C, p = 15 kG/cm^2. Tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu V/H/V bằng 2,0-2,6. Tỷ số H_2/RH = 5**

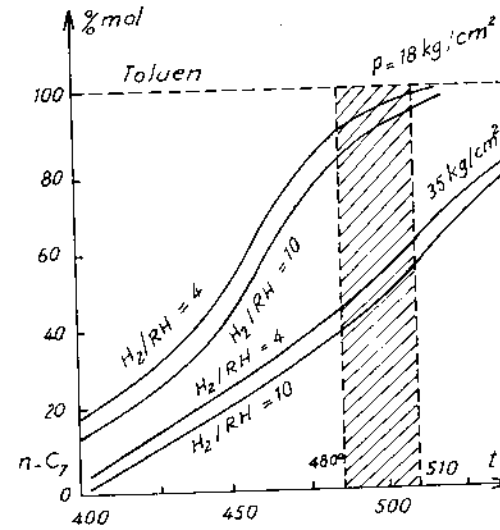
Nguyên liệu	Hydrocacbon thơm, % kh.l./nguyên liệu	Độ chuyển hóa, %V
$n\text{-}C_7H_{16}$	39,8	57,0
$n\text{-}C_{12}H_{26}$	60,2	67,0

Dehydro vòng hóa parafin để tạo hydrocacbon thơm là một trong những phản ứng quan trọng nhất của reforming xúc tác. Nhờ phản ứng này mà cho phép biến đổi một lượng lớn các hợp chất có trị số octan thấp của nguyên liệu thành các hydrocacbon thơm là các cấu tử có trị số octan cao (Ví dụ, NO

của n-C_7 = 0, còn NO của toluen ≈ 120). Phản ứng này xảy ra ưu tiên tạo thành các dẫn xuất của benzen với số lượng cực đại nhóm metyl đính xung quanh, nếu như nguyên liệu cho phép. Chẳng hạn ở 465°C, nếu nguyên liệu là 2,3-dimetyl hexan thì cho hiệu suất của o-xylen là lớn nhất. Ngược lại, nếu nguyên liệu là 2,2-dimetyl hexan thì phản ứng xảy ra khó hơn, và nếu nguyên liệu là 2,2,4-trimetyl pentan thì phản ứng vòng hóa xảy ra còn khó hơn nữa. Nhưng nếu ta tăng nhiệt độ lên trên 510°C, thì hiệu suất hydrocacbon thơm từ các hợp chất trên lại tăng lên nhờ phản ứng đồng phân hóa làm thay đổi cấu trúc của mạch alkyl.



Hình 7-2. Cân bằng n-C_6-benzen trong phản ứng dehydro vòng hóa



Hình 7-3. Cân bằng n-C_7-toluen trong phản ứng dehydro vòng hóa

7.1.1.3. Hydroizome hóa

Người ta thường chia phản ứng hydroizome hóa thành hai loại:

a. Phản ứng izome hóa n-parafin.

$$n\text{-parafin} \rightleftharpoons izo\text{-parafin} + \Delta Q = 2\ kcal/mol$$

Phản ứng đạt cân bằng trong vùng làm việc của reactor ở điều kiện 500°C với xúc tác Pt/Al_2O_3 như sau:

Với n-C_6 là 30%; n-C_5 là 40%; n-C_4 là 60%.

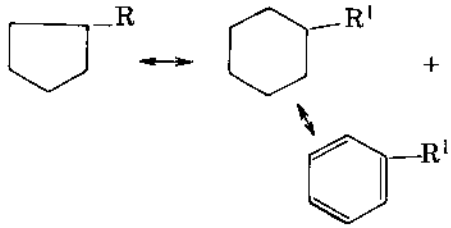
Các phản ứng này có vai trò quan trọng trong quá trình reforming xúc

tác vì:

- Với các n-parafin nhẹ, sự izome hóa làm cải thiện trị số octan. Ví dụ NO của n-C_5 là 62, trong khi đó NO của *izo*-C_5 là trên 80.

- Với các n-parafin cao hơn C_5, phản ứng izome hóa dễ xảy ra, nhưng nó chỉ làm tăng không nhiều NO vì còn có mặt các n-parafin chưa biến đổi trong sản phẩm phản ứng. Ví dụ n-C_7 có NO=0; còn trimetyl butan có NO = 110 và hỗn hợp C_7 ở điều kiện cân bằng của phản ứng izome hóa chỉ có NO = 55. Do đó mà phản ứng izome hóa tốt nhất nên tiến hành với n-parafin nhẹ (C_5 hay C_6). Vì khi đó sản phẩm có NO cao hơn so với khi tiến hành izome hóa n-parafin cao hơn.

b. Phản ứng dehydroizome hóa các alkyl xyclopentan



$+ \Delta Q = 4 \div 6$ kcal/mol

$+ 3H_2 + \Delta Q = -50$ kcal/mol

Phản ứng này đã được đề cập ở trên.

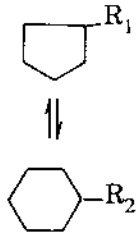
7.1.1.4. Hydrocracking parafin và naphten

- Đối với parafin, thường xảy ra các phản ứng hydrocracking và hydrogenolyse:

$$R-C-C-R_1 + H_2 \rightleftharpoons R-CH_3(iso) + R_1-CH_3(iso) + \Delta Q = 11 \text{ kcal/mol}$$

$$R-C-C-R_1 + H_2 \rightleftharpoons R_2-CH_3 + CH_4 \text{ (phản ứng hydrogenolyse)}$$

- Với naphten:



$$+ H_2 \rightleftharpoons R_3H \xrightleftharpoons{+H_2} R_4H + R_3H + \Sigma\Delta Q = 20 \text{ kcal/mol}$$

- Ngoài ra cũng còn có phản ứng hydrodealkyl hóa các hydrocacbon thơm:

$$+ H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + RH + \Delta Q = 12\text{-}13 \text{ kcal/mol.}$$

Sản phẩm của quá trình là các hợp chất *izo*-parafin chiếm phần chủ yếu và vì phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế ion cacboni nên sản phẩm khí thường chứa nhiều C_3, C_4 và C_5, rất ít C_1 và C_2. Nhưng nếu tăng nhiệt độ cao hơn nữa thì sẽ tăng hàm lượng C_1 và C_2, vì lúc này tốc độ phản ứng hydrogenolyse sẽ cạnh tranh với tốc độ phản ứng cracking xúc tác. Khi đó metan sẽ được tạo ra với số lượng đáng kể. Tác dụng của các phản ứng này trong quá trình reforming là đã góp phần làm tăng NO cho sản phẩm, vì đã tạo ra nhiều *izo*-parafin. Nhưng cần lưu ý là các phản ứng này làm giảm thể tích sản phẩm lỏng và đồng thời cũng làm giảm hiệu suất hydro (vì tiêu tốn hydro cho phản ứng).

7.1.1.5. Phản ứng tạo cốc

Sự tạo cốc trong quá trình reforming là không mong muốn, nhưng do sự tương tác của olefin, diolefin và các hợp chất thơm đa vòng mà tạo thành cốc. Cốc sẽ khó tạo ra nếu ta thao tác ở điều kiện nhiệt độ thấp, áp suất cao và tỷ lệ H_2/RH cao. Phản ứng tạo cốc là một loại phản ứng phức tạp, các nghiên cứu và thực tế sản xuất đều cho thấy, sự tạo cốc phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Nhiệt độ phản ứng;
- Áp suất của hydro
- Độ nặng của nguyên liệu và chính là các hợp chất phi hydrocacbon, olefin và các hợp chất thơm đa vòng là các hợp chất đã góp phần thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc.

Để hạn chế sự tạo cốc, người ta phải sử dụng áp suất hydro vừa đủ sao cho cốc chỉ tạo ra khoảng 3 đến 4% so với trọng lượng xúc tác trong khoảng thời gian từ 6 tháng đến 1 năm. Nhưng cần nhớ rằng, nếu tăng áp suất hydro sẽ làm cản trở quá trình tạo thành hydrocacbon thơm do cản trở phản ứng dehydro hóa. Điều này đòi hỏi các nhà sản xuất xúc tác phải chú ý điều khiển các chức hoạt tính của xúc tác để góp phần điều khiển được quá trình tạo cốc của quá trình reforming.

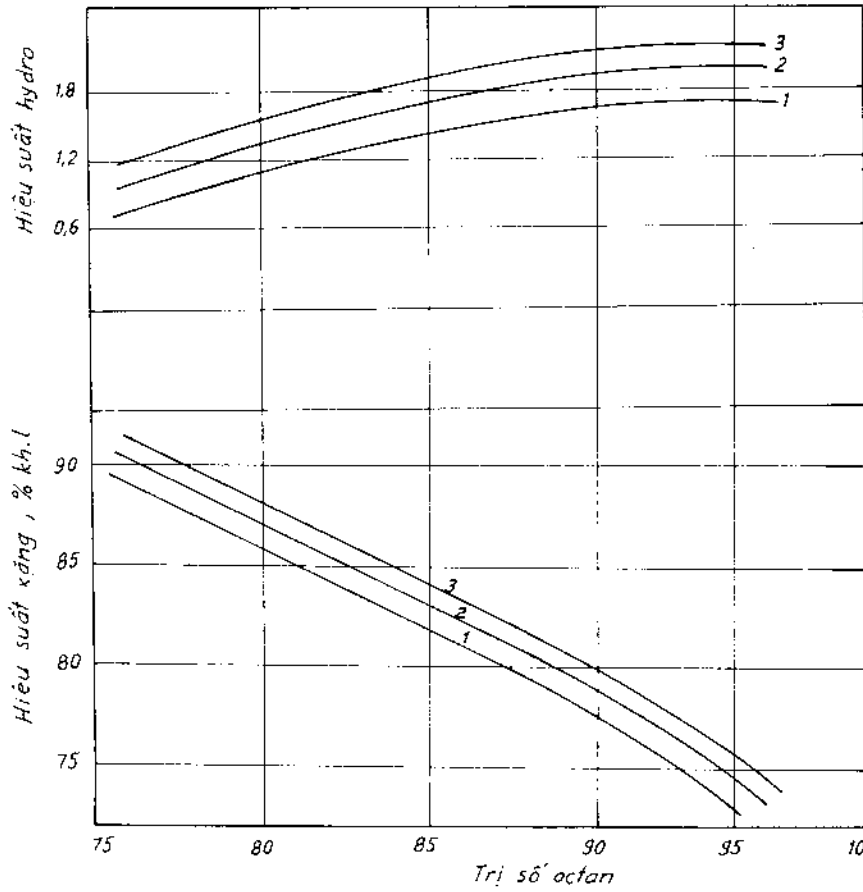
7.2. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

7.2.1. Nguyên liệu của quá trình reforming xúc tác

Người ta thường dùng phân đoạn xăng chất lượng thấp có khoảng sôi từ 62 đến 180°C làm nguyên liệu cho quá trình reforming. Trong thực tế công

nghiệp chế biến dầu, để nhận các cấu tử có trị số octan cao cho xăng, người ta thường dùng phân đoạn sôi 85 đến 180°C hay 105 đến 180°C. Còn để nhận hydrocacbon thơm riêng biệt, người ta dùng nguyên liệu là các phân đoạn hẹp hơn: 62 - 85°C để nhận benzen; 62 - 105°C để nhận benzen và toluen và 105 - 140°C để nhận xylen.

Nguyên liệu chính của quá trình reforming xúc tác là phân đoạn xăng từ chưng cất trực tiếp dầu thô, ngoài ra người ta cũng có thể dùng phân đoạn xăng có trị số octan thấp của quá trình reforming nhiệt, của vibreking hay của quá trình cốc hóa.



Hình 7-4. Quan hệ giữa thành phần cất của nguyên liệu với hiệu suất và chất lượng của sản phẩm reforming.
1) Nguyên liệu có khoảng sôi từ 60 - 180°C; 2) Nguyên liệu có khoảng sôi từ 85 - 180°C; 3) Nguyên liệu có khoảng sôi từ 105 - 180°C.

Thành phần cất của nguyên liệu có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất và chất lượng của sản phẩm. Nếu thành phần cất có nhiệt độ sôi quá rộng, có chứa nhiều phần nhẹ sẽ làm cho hiệu suất và chất lượng xăng giảm xuống, các số liệu ở hình 7 - 4 chỉ rõ điều này.

Nguyên liệu thuận lợi nhất cho quá trình sản xuất các cấu tử có trị số octan cao (NO = 100) là phân đoạn sôi từ 105 - 140°C hay phân đoạn 105 - 180°C. Nhưng từ đường cong trên hình 7 - 4 thấy rằng, nếu càng tăng trị số octan của xăng thì hiệu suất của xăng sẽ càng giảm.

Ảnh hưởng đến quá trình reforming xúc tác không chỉ là thành phần cất mà quan trọng hơn đó là thành phần hóa học của phân đoạn nguyên liệu. Trong nguyên liệu có chứa các loại hợp chất khác nhau của parafin, của naphen, của hydrocacbon thơm và các hợp chất phi hydrocacbon khác như hợp chất của oxy, nitơ, lưu huỳnh... Nếu hàm lượng của naphten trong nguyên liệu càng cao, nhất là xyclohexan và dẫn xuất của nó càng nhiều, thì phản ứng dehydrro hóa xảy ra càng triệt để và hàm lượng hydrocacbon thơm sẽ càng nhiều. Hay nói cách khác là quá trình reforming xúc tác càng dễ xảy ra và chỉ cần tiến hành quá trình ở điều kiện mềm, độ khe khắt nhỏ mà vẫn cho hiệu suất và chất lượng xăng cao. Nếu nguyên liệu chứa nhiều hợp chất parafin thì các phản ứng của parafin chỉ góp phần nhỏ để tạo ra hydrocacbon thơm bằng phản ứng dehydro vòng hóa (khi mà xúc tác chưa được cải tiến), còn đại bộ phận parafin sẽ tham gia phản ứng izome hóa và hydrocracking. Phản ứng hydrocracking còn làm giảm hiệu suất H_2 do tiêu hao H_2 cho phản ứng này. Do vậy, thành phần hóa học của nguyên liệu trong điều kiện reforming xúc tác sẽ xác định cả hiệu suất H_2 tạo ra trong quá trình. Nếu hàm lượng parafin trong nguyên liệu càng thấp thì hiệu suất H_2 sẽ càng cao (chỉ đúng với xúc tác thế hệ cũ).

Các hydrocacbon thơm có trong nguyên liệu thường nhỏ, đặc biệt là khi nguyên liệu là phân đoạn xăng cất trực tiếp. Hydrocacbon thơm có ảnh hưởng đến tốc độ các phản ứng dehydro hóa hay dehydro vòng hóa theo hướng ngăn cản các phản ứng này. Vì vậy, nếu mục đích của quá trình là sản xuất hydrocacbon thơm riêng biệt thì nên tách trước hydrocacbon thơm khỏi nguyên liệu.

Để đánh giá chất lượng nguyên liệu reforming xúc tác thông qua thành phần hóa học của nguyên liệu, hãng UOP đã đưa ra một chuẩn số tương quan K_{UOP} được xác định theo biểu thức sau:

$$K_{UOP} = 12,6 - (N + 2A_r)/100.$$

N - hàm lượng % của naphten;

A_r - hàm lượng % của hydrocacbon thơm.

Trong nguyên liệu reforming xúc tác, K_{UOP} và đặc biệt là tổng số $N + 2A_r$ thay đổi trong một khoảng rộng (tổng $N+2A_r$ có thể từ 30 đến 80). Nếu $K_{UOP} = 10$ thì nguyên liệu chứa nhiều hydrocacbon thơm hơn. Nếu $K_{UOP} = 11$ thì nguyên liệu chứa nhiều naphten và hydrocacbon thơm một vòng. Còn nếu $K_{UOP} = 12$ là nguyên liệu chứa một hỗn hợp bằng nhau giữa hydrocacbon vòng và hydrocacbon parafin, và nếu $K_{UOP} \approx 13$ thì nguyên liệu chủ yếu là hydrocacbon parafin. Như vậy, nếu K_{UOP} thấp hay tổng số $N + 2A_r$ trong nguyên liệu càng cao thì nguyên liệu càng chứa nhiều naphten và nguyên liệu

Bảng 7 . 3. **Ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến quá trình reforming xúc tác. Xúc tác KP 104, p = 1,5 MPa, t°C = 475)**

Chỉ tiêu	Phân đoạn sôi, °C				
Nguyên liệu	đến 85	85 - 105	105 - 120	120 - 140	140 - 180
Mật độ, kg/m³	696	722	735	751	751
Thành phần cất, °C					
10%	54	94	112	126	148
50%	68	95	113	128	150
90%	75	97	116	131	159
Thành phần RH, %					
RH thơm	8	9	12	16	14
RH naphten	29	33	29	30	25
RH parafin	63	58	59	54	61
MON sạch	69	51	-	44	27
Sản phẩm					
Hiệu suất xăng, %	86,4	86,5	87,5	89,8	88,4
Hiệu suất H_2	1,3	2,2	2,3	2,2	2,3
RH thơm, %	37	57	62	66	69
Trị số octan MON	76	79	83	84	86
Trị số octan RON	78	88	93	94	97

đó càng thuận lợi để nhận reformat có trị số octan cao. Ngoài ra, thành phần phân đoạn cũng có ảnh hưởng lớn đến các chỉ tiêu của quá trình reforming xúc tác. Hiệu suất reformat và H_2 cũng như độ hoạt động của xúc tác sẽ tăng khi tăng hàm lượng hydrocacbon naphten và hydrocacbon thơm trong nguyên liệu được chỉ rõ qua số liệu trong bảng 7 - 3.

Các hợp chất phi hydrocacbon, đặc biệt là các hợp chất của lưu huỳnh và của nitơ trong nguyên liệu phải giảm tới mức cực tiểu và nhỏ hơn giới hạn cho phép. Vì các hợp chất này chỉ làm tăng tốc các phản ứng ngưng tụ tạo nhựa và cốc, gây độc cho xúc tác, làm giảm nhanh hoạt tính của xúc tác. Vì thế nguyên liệu trước khi đưa vào reforming xúc tác đều phải được qua công đoạn xử lý bằng hydro hóa làm sạch để loại bỏ các hợp chất phi hydrocacbon, các hợp chất olefin, diolefin và cả kim loại do nhiễm bẩn vào nguyên liệu reforming trong quá trình chế biến. Các hợp chất phi hydrocacbon sẽ được loại ra ở dạng khí như NH_3, H_2S và H_2O nhờ quá trình hydro hóa làm sạch. Tùy thuộc vào chế độ công nghệ và nhất là xúc tác mà quá trình hydro hóa làm sạch sẽ đạt được các chỉ tiêu về chất lượng cho nguyên liệu reforming xúc tác như ở bảng 7 - 4.

Bảng 7-4. **Hàm lượng cho phép các hợp chất phi hydrocacbon có mặt trong nguyên liệu reforming xúc tác**

Hàm lượng lưu huỳnh	max.	0,5 ppm
Hàm lượng nitơ	max.	0,5 ppm
Hàm lượng oxy	max.	2 ppm
Hàm lượng clo	max.	0,5 ppm
Hàm lượng các kim loại:		
hàm lượng asenic	max.	1 ppb
hàm lượng chì	max.	20 ppb
hàm lượng đồng	max.	5 ppb

7.2.2. Hydro hóa làm sạch nguyên liệu

7.2.2.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình hydro hóa làm sạch

Tất cả quá trình reforming xúc tác thường áp dụng một trong hai loại sơ đồ công nghệ, đó là tái sinh xúc tác gián đoạn và tái sinh xúc tác liên tục. Nhưng dù áp dụng sơ đồ nào, nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình reforming xúc tác cũng cần phải được qua công đoạn làm sạch với tên gọi là

hydro hóa làm sạch hay xử lý bằng hydro (nhất là khi quá trình sử dụng xúc tác đa kim loại).

Nguyên liệu naphta, xăng, (có thể dùng cả kerosen, gasoil khi xử lý các nhiên liệu này) được trộn với hydro để tiến hành phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao. Các phản ứng hóa học sẽ xảy ra cùng với quá trình hydrodesunfua hóa là no hóa olefin và thơm, demetal hóa và hydrocracking. Khi mục đích của quá trình này là xử lý nguyên liệu cho reforming xúc tác, thì hydrodesunfua hóa và demetal hóa là nhiệm vụ chính của công đoạn này. Những hydrocacbon chứa lưu huỳnh và các tạp chất khác chứa trong nguyên liệu sẽ được phản ứng với hydro trên xúc tác Co hoặc xúc tác Ni/Mo trên chất mang để các tạp chất này được tách ra một cách chọn lọc và nhờ đó các đặc tính của nguyên liệu được cải thiện.

Các tạp chất khác như hợp chất chứa nitơ, oxy và kim loại, khi phản ứng với hydro sẽ tạo ra các hợp chất amoniac, nước và hydrogenat kim loại. Các hợp chất olefin được no hóa, nhờ vậy cải thiện được độ ổn định của sản phẩm.

Các phản ứng chính có thể xảy ra gồm:

a. Tách lưu huỳnh

- Mercaptan: $R-SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$
- Sunfit: $R-S-R + 2H_2 \longrightarrow 2RH + H_2S$
- Disunfit: $R-S-S-R + 3H_2 \longrightarrow 2RH + 2H_2S$
- Sunfit vòng:
- Thiophen :

$+ 2H_2 \longrightarrow C-C-C-C + H_2S$

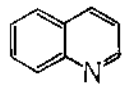
$+ 4H_2 \longrightarrow C-C-C-C + H_2S$

b. Tách nitơ

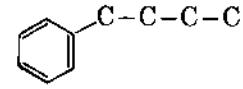
- Pyridin:

$+5H_2 \longrightarrow C-C-C-C-C + NH_3$

- Quinolin:



$+ 4H_2 \longrightarrow$



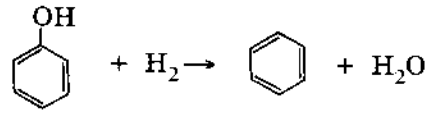
$+ NH_3$

- Pyrol :

$+ 4H_2 \longrightarrow C-C-C-C + NH_3$

c. Tách oxy

- Phenol:



d. Phản ứng với olefin

Olefin → H_2 → Parafin

Olefin thẳng → C–C = C–C–C–C + H_2 ⟶ C–C–C–C–C–C

Olefin vòng:

e. Tách kim loại

Các kim loại ở trong hợp chất cơ kim được tách ra trước hết bởi sự phân hủy các kim loại, bị giữ lại trong xúc tác hoặc do hấp phụ hoặc phản ứng hóa học với xúc tác.

f. Tách halogen

Các halogen hữu cơ được phân hủy hoàn toàn trên xúc tác tạo thành các muối vô cơ, chúng được tách ra khi ta phun nước để hạn chế tối đa sự ăn mòn thiết bị.

g. Sự tái hợp của sunfua hydro với olefin tạo ra mercaptan

Hàm lượng của các tạp chất cần tách sẽ được khống chế bằng điều kiện công nghệ của quá trình.

7.2.2.2. Điều kiện công nghệ

- Nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ của nguyên liệu vào reactor (RIT) có vai trò quan trọng để thúc đẩy phản ứng hydro hóa làm sạch. Quá trình desunfua hóa tăng khi nhiệt độ giảm. RIT cần phải thay đổi để phù hợp với yêu cầu sản phẩm, phù hợp với độ hoạt tính của xúc tác và cần phải giữ tốc độ phản ứng mong muốn. Bình thường trong điều kiện thực tế chọn RIT = 325°C.

- Áp suất

Áp suất trong reactor càng cao, lượng cốc lắng đọng trên xúc tác càng ít và xúc tác làm việc càng lâu. Thông thường áp suất trong reactor từ 29 đến

60 kG/cm^2. Áp suất trong reactor được kiểm tra bằng bộ kiểm tra khống chế tự động (PC) đặt ngay trước bộ phận tách các sản phẩm.

Lựa chọn áp suất làm việc có liên quan đến mức độ tiêu hao hydro (tỉ lệ H_2/RH), điều này phải được dự định trước khi thiết kế. Vì cả hai thông số này sẽ xác định áp suất riêng phần của hydrocacbon trong reactor. Áp suất riêng phần của hydrogen có thể tăng lên bằng cách khống chế tỉ lệ H_2/RH cao ở cửa vào của reactor. Nhưng cần phải tính đến các hạn chế về chỉ tiêu kinh tế do tăng vốn đầu tư và giá thành thao tác.

- *Tốc độ không gian thể tích (LHSV)*

Tốc độ không gian thể tích là lượng naphta nguyên liệu trên lượng xúc tác chứa trong reactor trong một đơn vị thời gian là 1 giờ. Như vậy, đơn vị của LHSV là h^{-1}.

LHSV có ảnh hưởng lớn đến chất lượng sản phẩm. LHSV càng cao chất lượng của sản phẩm càng thấp hoặc là số lượng các phản ứng có thể xảy ra càng ít. Tăng nhiệt độ của reactor sẽ bù lại được ảnh hưởng này.

Ví dụ, một thiết kế có tốc độ không gian thể tích LHSV bằng 14,7 h^{-1} được tính như sau:

Nguyên liệu được nạp với tốc độ là 132 m^3/h, xúc tác chứa trong reactor là 9 m^3. Vậy LHSV = 132/9 = 14,7 h^{-1}.

- *Tỉ lệ H_2/RH*

Tỉ lệ này là tốc độ dòng của khí hydro tuần hoàn trên tốc độ dòng của naphta nguyên liệu (m^3/m^3). Để tách hoàn toàn lưu huỳnh và nitơ, khí hydro cần phải có độ tinh khiết cao. Tỉ lệ này cần được kiểm tra điều khiển tự động.

Tỉ lệ cao quá mức cần thiết sẽ dẫn tới tăng chi phí thao tác, tốn thêm nhiên liệu và năng lượng. Tỉ lệ thấp quá sẽ dẫn tới tăng hàm lượng cốc bám trên xúc tác và không đạt yêu cầu tách các tạp chất. Theo thiết kế tỉ lệ này vào khoảng 77 m^3/m^3.

Sơ đồ công nghệ xử lý nguyên liệu naphta bằng hydro gồm hai bộ phận: bộ phận reactor và bộ phận phân tách (hình 7 - 8.).

7.2.2.3. Hệ thống reactor

Nguyên liệu (xăng chưng cất trực tiếp) được bơm nén đến áp suất khoảng 45 kG/cm^2 nhờ bơm nạp liệu P_1 và được chuyển vào dây chuyền thông qua bộ phận kiểm tra và điều khiển tự động. Sau đó, nguyên liệu được trộn với hydro từ máy nén hydro tuần hoàn theo tỉ lệ hydro theo yêu cầu chọn trước.

Nguyên liệu gồm phân đoạn dầu và hydro được đưa vào thiết bị trao đổi nhiệt E_1, ở đây nguyên liệu nhận nhiệt bởi sản phẩm đi ra từ reactor và sau đó được nạp vào thiết bị đốt nóng H_1. Tại đây, nguyên liệu được đốt nóng lên tới nhiệt độ phản ứng, sau đó đưa vào reactor chứa xúc tác V_1.

Các phản ứng hydrodesunfua xảy ra trong reactor khi hỗn hợp phản ứng chuyển qua lớp xúc tác, đồng thời cũng xảy ra các phản ứng khác như cracking, hydro hóa... nhưng với tốc độ nhỏ hơn. Sản phẩm ra khỏi reactor được vào thiết bị tách V_2 sau khi đi qua thiết bị trao đổi nhiệt E_1 và tiếp theo được làm lạnh bởi thiết bị ngưng tụ E_2. Trong thiết bị tách khí V_2, khí hydro và một lượng nhỏ khí hydrocacbon được tách khỏi dòng.

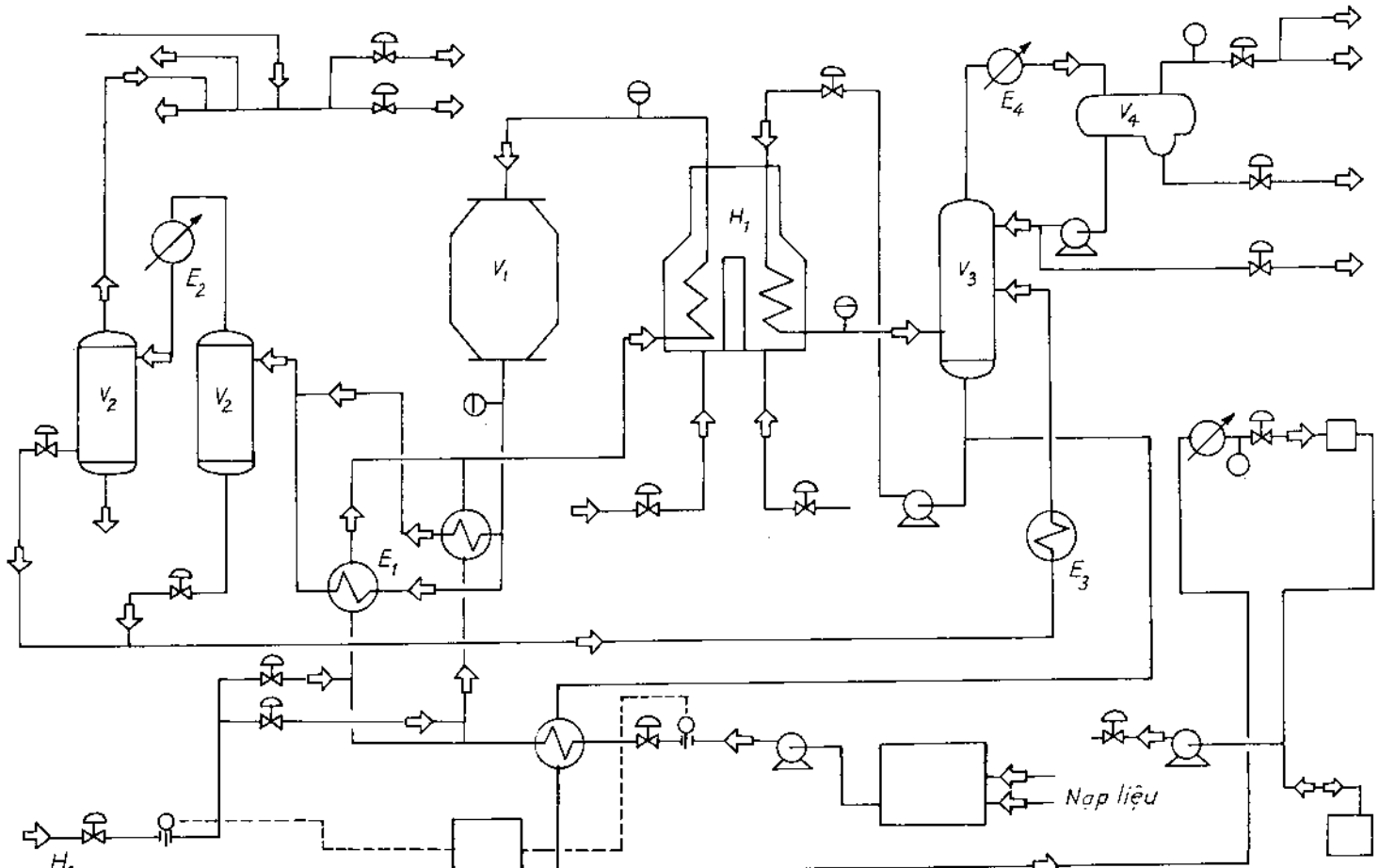
Hydro và khí hydrocacbon từ đỉnh của thiết bị tách đi vào máy nén. Một lượng nhỏ hydrocacbon hóa lỏng được tách ra ở đây. Sau đó khí hydro được nén và được tuần hoàn trở lại bởi máy nén.

Hydro tinh khiết được bổ sung qua bộ phận điều khiển áp suất từ công đoạn reforming để giữ mức độ ổn định của hydro, lượng hydro bổ sung này thay thế cho lượng hydro đã tiêu hao trong phản ứng hydro hóa các tạp chất và đảm bảo cho áp suất trong reactor không đổi. Hydro này được lấy từ bộ phận sản xuất và tinh chế hydro.

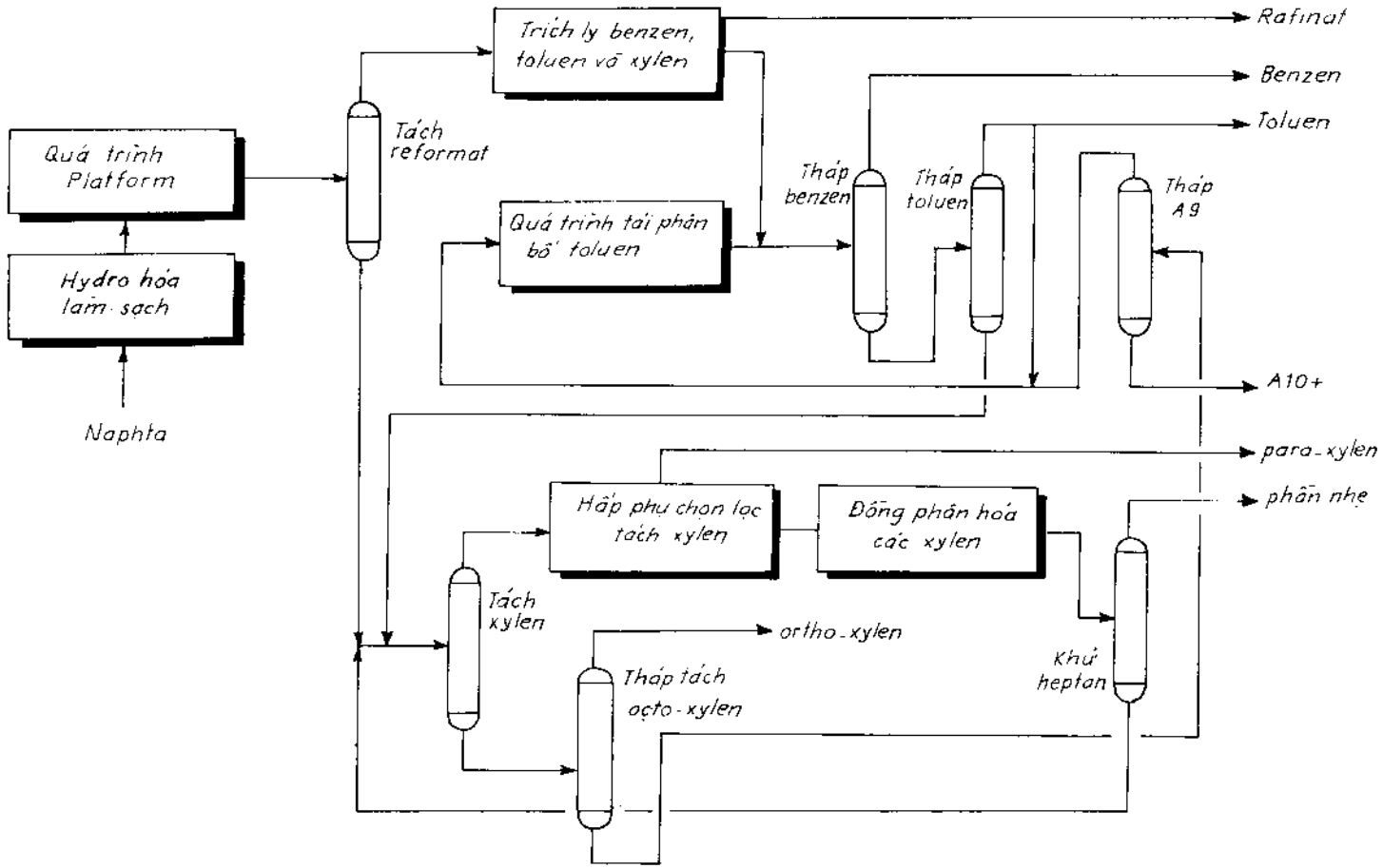
7.2.2.4. Hệ thống phân đoạn

Dầu sau thiết bị tách V_2 được đưa vào hệ thống phân đoạn. Mức dầu đưa sang hệ thống được khống chế tự động bởi van tự động. Dầu ở áp suất 13 kG/cm^2 được bơm nạp liệu đưa vào đĩa thứ *12* của tháp phân đoạn V_3 sau khi được đốt nóng ở thiết bị trao đổi nhiệt E_3.

Trong tháp phân đoạn, dầu được đốt nóng tới nhiệt độ yêu cầu khi dùng thiết bị đốt nóng sản phẩm đáy H_1.



Hình 7-5. Sơ đồ hydro hóa làm sạch phần cất nhẹ (naphta, kerosen hoặc diezel)


Trích ly benzen, toluen và xylen
Rafinat
Benzen
Toluen
Tách reformat
Quá trình Platform
Hydro hóa làm sạch
Naphta
Quá trình tái phân bố toluen
Tháp benzen
Tháp toluen
Tháp A9
A10+
para-xylen
phần nhẹ
Hấp phụ chọn lọc tách xylen
Đồng phân hóa các xylen
Tách xylen
ortho-xylen
Tháp tách octo-xylen
Khử heptan

Hình 7-8.

Các cấu tử nhẹ H_2S và NH_3 chứa trong dầu sẽ bay hơi và đi ra ngoài ở đỉnh tháp phân đoạn rồi đưa vào thiết bị thu đỉnh V_4, sau khi đã được làm lạnh ở thiết bị ngưng tụ E_4.

Tất cả phần ngưng ở V_4 được tưới hồi lưu trở lại tháp phân đoạn V_3 ,trong khi đó khí không ngưng sẽ được đưa sang bộ phận xử lý khí qua van khống chế.

Có một đường ống riêng biệt để tách phần ngưng tụ từ bể chứa qua bộ phận thu trong trường hợp cần thiết (ví dụ để điều chỉnh nhiệt độ chớp cháy của phân đoạn).

Sản phẩm đáy của tháp V_3 được chia làm hai dòng:

- Một dòng nhờ bơm sản phẩm đáy bơm cho tuần hoàn qua thiết bị đốt nóng H_1 để đốt nóng đến nhiệt độ cần thiết.

- Một dòng được đưa vào bể chứa sản phẩm và bể chứa nguyên liệu dự trữ cho reforming.

Chất lượng của nguyên liệu và sản phẩm sau khi hydro hóa làm sạch được trình bày ở bảng 7 - 4.

Bảng 7 - 4.

Nguyên liệu		Sản phẩm
Tỷ trọng	0,73 - 0,75	
Khoảng nhiệt độ sôi, °C	90 - 145°C	
Lưu huỳnh tổng	170 ppm kh.l.	max. 0,2 ppm
Nitơ tổng	1,2 ppm (kh.l.)	max. 0,1 ppm

7.2.3. Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác

Sản phẩm chính của quá trình reforming xúc tác là xăng có trị số octan cao; hydrocacbon thơm (RH thơm) và khí hydro kỹ thuật.

7.2.3.1. Xăng

Chất lượng của xăng nhận được phụ thuộc vào chất lượng của xúc tác, của nguyên liệu và chế độ công nghệ của quá trình.

Tùy theo thành phần hóa học và thành phần cất của nguyên liệu ban đầu

Bảng 7 - 5. **Chất lượng xăng của quá trình Platforming**

Chỉ tiêu của xăng ổn định	Hàm lượng của parafin trong nguyên liệu, % kh.l			
	40	< 65		< 40
d_4^{20}, g/cm^3	0,785	0,798	0,796	0,772
Thành phần cất, 0°C				
Nhiệt độ sôi đầu	49	42	58	58
10%	82	76	97	110
50%	135	137	141	141
90%	172	170	171	168
Nhiệt độ cuối	202	214	199	205
Thành phần hóa học, % kh.l.				
Olefin	2,2	0,9	1,0	0,5
Hydrocacbon thơm	59	65	62	68,5
Parafin + naphten	38,8	33,7	37	31
Trị số octan MON	80	85	80	85
RON	89	95	89	95

mà ta có thể nhận xăng với chất lượng khác nhau. Với quá trình Platforming, số liệu ở bảng 7 - 5 chỉ rõ sự phụ thuộc của chất lượng xăng đã ổn định vào thành phần khác nhau của nguyên liệu.

Thành phần hóa học chủ yếu của xăng reforming xúc tác là hydrocacbon thơm và hydrocacbon parafin, còn hàm lượng olefin rất nhỏ (không vượt quá 3%), hàm lượng của naphten cũng thấp (thường nhỏ hơn 10%). Các hợp chất thơm lại thường tập trung ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, do đó phân bố trị số octan theo thành phần cất không đều. Trị số octan ở phần cuối phân đoạn tăng rất nhanh so với đầu phân đoạn. Số liệu ở bảng 7 - 6 và hình 7 - 5 chứng tỏ điều này.

7.2.3.2. Hydrocacbon thơm

Hydrocacbon thơm loại benzen, toluen, xylen (B, T, X) chủ yếu nhận được từ quá trình reforming xúc tác. Khi kết hợp với các quá trình khác như phân chia, tái phân bố, hydrodealkyl, izome hóa... cho phép nhận B, T, X rất thích hợp cho các quá trình tổng hợp hóa dầu và hóa học (hình 7 - 9).

Bảng 7 - 6. **Đặc trưng phân bố trị số octan của xăng reforming xúc tác khi RON=83**

Nhiệt độ sôi, °C	Hiệu suất, % V	Parafin, % V	Olefin, %V	Naphten, %V	RH thơm, %V	RON
đến 60	5,03	99,1	-	0,6	0,1	89,6
	4,87	95,6	-	3,6	0,8	78,9
60 - 86	9,72	67,2	1,0	21,9	9,7	73,2
86 - 102	9,96	63,6	1,4	23,9	11,1	64,0
102 - 111	9,87	34,5	1,2	12,6	51,7	88,3
111 - 130	9,88	55,9	1,6	11,3	31,2	66,0
130 - 139	9,78	43,3	1,4	8,3	47,0	82,0
139 - 141	9,84	30,4	1,0	5,6	63,0	92,5
141 - 161	9,91	39,7	1,8	6,9	51,6	80,0
161 - 170	9,91	25,2	1,8	3,0	70,0	94,7
170 - 183	4,95	15,5	1,5	2,3	80,7	99,1
183	5,77	1,0	4,0	5,0	90,0	104,5
Mất mát	0,57					

7.2.3.3. Khí hydro kỹ thuật

Khí hydro kỹ thuật là khí chứa hydro với hàm lượng hydro lớn hơn 80% và là một sản phẩm quan trọng của quá trình reforming xúc tác. Khí hydro này một phần được tuần hoàn trở lại quá trình reforming, còn phần lớn được dẫn sang bộ phận làm sạch, xử lý nguyên liệu và các phân đoạn sản phẩm cất. Đây là nguồn hydro rẻ tiền nhất trong tất cả các quá trình sản xuất hydro.

Với quá trình CCR (sẽ trình bày ở sau) cân bằng sản phẩm có các chỉ tiêu như ở bảng 7-7.

Bảng 7 - 7. **Sản phẩm của CCR**

Xăng đã ổn định:	
RON	> 100
RVP (áp suất hơi bão hòa)	0,38 kG/cm^2 max.
	~ 38 kPa max.
Hiệu suất	> 75%V
Hiệu suất LPG (khí hóa lỏng)	4,7%V
H_2	260 Nm^3/thùng nguyên liệu

7.3. XÚC TÁC REFORMING

Xúc tác được sử dụng trong quá trình reforming là loại xúc tác đa chức (lưỡng chức), gồm chức năng oxy hóa - khử và chức xăng axit. Chức năng oxy hóa khử có tác dụng tăng tốc các phản ứng hydro hóa - khử hydro. Còn chức năng axit có tác dụng thúc đẩy các phản ứng xảy ra theo cơ chế ion cacboni như đồng phân hóa và hydrocracking...

7.3.1. Bản chất của xúc tác reforming

Theo lịch sử phát triển của reforming xúc tác, năm 1940, người ta đã áp dụng quá trình reforming đầu tiên với chất xúc tác là oxyt molipden mang trên oxyt nhôm. Loại xúc tác này có ưu điểm là rẻ tiền, dễ sản xuất và bền với tác dụng của lưu huỳnh, vì rằng khi có mặt các hợp chất của lưu huỳnh thì oxyt molipden biến đổi thành sunfua molipden (MoS_2), hợp chất này cũng có hoạt tính xúc tác giống như oxyt molipden. Nhưng loại xúc tác oxyt molipden có nhược điểm là hoạt tính không cao và trong một thời gian rất ngắn đã phải dừng quá trình để tái sinh xúc tác do cốc tạo thành trên xúc tác. Vì thế xúc tác này đã nhanh chóng nhường chỗ cho các xúc tác mới có hoạt tính cao hơn, có thời gian sử dụng lâu hơn, đó là xúc tác trên cơ sở Pt kim loại trên chất mang. Năm 1949, xúc tác Pt/Al_2O_3 đã được đưa vào công nghệ reforming xúc tác. Xúc tác Pt có hoạt tính cao, có độ chọn lọc tốt và ổn định cao hơn nhiều so với xúc tác molipden. Do có độ hoạt tính và ổn định cao, nên có thể tiến hành quá trình ở điều kiện ngặt nghèo hơn (khe khắt hơn) mà vẫn đạt được hiệu quả tốt, trị số octan cao, xúc tác làm việc lâu hơn. Ngoài ra nó còn có độ bền tốt, lượng cốc tạo ra ít.

Nhìn chung, xúc tác reforming gồm hai thành phần chính:

7.3.1.1. Chất mang có tính axit

. Chất mang có thể là oxy nhôm hoặc hỗn hợp của Al_2O_3 - SiO_2. Độ axit của nó được quyết định bởi quá trình xử lý đặc biệt để tách nước bề mặt nhằm tạo ra bề mặt riêng lớn (400 m^2/g) và tạo ra các tâm axit. Đó là xúc tác của Cat.Forming.

. Chất mang có thể là γ-Al_2O_3 hay η-Al_2O_3 với diện tích bề mặt khoảng 250 m^2/g được bổ sung các hợp chất halogen như flo, clo hay hỗn hợp của chúng. Độ axit tăng khi tăng hàm lượng của halogen, nhưng thực tế cho thấy chỉ nên khống chế hàm lượng halogen khoảng 1% so với xúc tác để tránh phân hủy mạnh. Halogen được đưa vào xúc tác trong khi chế tạo hoặc khi tái

sinh xúc tác. Đó là xúc tác loại PlatForming hay ProCatalyse. Kích thước hạt xúc tác vào khoảng 2 mm, bề mặt riêng 200 m^2/g.

7.3.1.2. Kim loại platin (Pt)

Platin được đưa vào xúc tác ở các dạng khác nhau, phổ biến là dùng dung dịch của axit platin clohydric $H_2(PtCl_6)$. Platin là cấu tử tuyệt vời cho xúc tác reforming. Nó có khả năng hoạt tính rất tốt cho phản ứng dehydro - hydro hóa. Trong quá trình reforming, Pt làm tăng tốc độ của phản ứng khử hydro các hydrocacbon naphten, khử hydro vòng hóa các hydrocacbon parafin để tạo thành hydrocacbon thơm. Ngoài ra nó còn thúc đẩy quá trình no hóa các hợp chất trung gian là olefin, diolefin, làm giảm tốc độ tạo thành cốc bám trên xúc tác mà đó là nguyên nhân chính làm giảm hoạt tính của xúc tác. Hàm lượng Pt trên xúc tác chiếm vào khoảng 0,3 đến 0,7% khối lượng. Chất lượng tốt của một chất xúc tác reforming được thể hiện ở các tính chất như độ hoạt tính cao, độ chọn lọc cao và độ ổn định cao.

Như vậy, một xúc tác reforming tốt cần phải tăng tốc các phản ứng cơ bản và cần phải hạn chế các phản ứng phụ, nhất là phản ứng tạo cốc. Vì thế mà tương quan giữa phản ứng tạo cốc với tổng các phản ứng cơ bản có ý nghĩa rất quan trọng. Tỷ số phản ứng tạo cốc trên tổng số các phản ứng cơ bản phải là cực tiểu. Để tăng tốc các phản ứng cơ bản, ta có thể tăng nhiệt độ, hoặc giảm tốc độ nạp liệu. Nhưng hoạt tính của xúc tác làm tăng tốc các phản ứng cơ bản là rất quan trọng, vì rằng khi tăng nhiệt độ hay thay đổi điều kiện công nghệ chỉ hạn chế được một phần rất nhỏ các phản ứng phụ. Những phản ứng tạo hydrocacbon thơm (dehydro hóa, dehydro vòng hóa) và các phản ứng izome hóa, hay hydrocracking là các phản ứng chính tạo ra các cấu tử có trị số octan cao và có áp suất hơi bão hòa nhỏ, thích hợp cho quá trình pha trộn tạo xăng chất lượng cao với bất kỳ công thức pha trộn nào. Hơn nữa, khi giảm tốc độ tạo cốc sẽ làm cho xúc tác làm việc trong thời gian dài hơn và ổn định hơn.

Để có xúc tác reforming tốt, như vậy khi chế tạo, chúng ta phải điều chỉnh tương quan giữa hai chức của xúc tác sao cho đạt độ chọn lọc mong muốn. Độ chọn lọc của xúc tác được đánh giá thông qua biểu thức R sau:

$$R = \frac{\text{dehydro vòng hóa}}{\text{hydrocracking + hydroizome hóa + dehydro vòng hóa.}}$$

Giá trị của R càng lớn, độ chọn lọc của xúc tác càng cao. Do vậy, việc

tạo nên sự cân bằng giữa hai chức của xúc tác giữ vai trò chủ đạo khi chế tạo xúc tác reforming.

Độ hoạt tính của xúc tác được đánh giá thông qua hiệu suất và chất lượng reformat thu được đã ổn định trong quá trình. Độ hoạt tính phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng kim loại Pt và đặc biệt là độ phân tán của nó trên chất mang axit. Người ta quan sát và nhận rằng, nếu các hạt phân tán có kích thước nhỏ hơn 10 Å thì đó là các tâm hoạt tính mạnh, còn khi kích thước hạt phân tán lớn hơn 70 Å thì xúc tác không có hoạt tính đối với các phản ứng cơ bản của reforming. Để điều chỉnh sự tương quan giữa hai chức của xúc tác, người ta cũng cho biết là Pt chỉ nên chiếm 1% bề mặt của chất mang. Trong thực tế, các chỉ tiêu cơ bản được dùng để đánh giá chất lượng của xúc tác là hiệu suất xăng đã ổn định; trị số octan của xăng; hiệu suất hydrocacbon thơm, hiệu suất và thành phần của sản phẩm khí cùng thời gian làm việc của xúc tác.

Bắt đầu từ những năm 1960, người ta đã thiết kế các dây chuyền reforming với áp suất hydro thấp nhất có thể cho phép, vì ở điều kiện này không những cho phép nhận được nhiều hydrocacbon thơm hơn, nâng cao trị số octan mà còn tăng cả hiệu suất xăng. Nhưng điều này trước hết lại rút ngắn thời gian giữa các lần tái sinh xúc tác, hay nói cách khác là tần số tái sinh xúc tác lại tăng lên. Đồng thời với nghiên cứu thay đổi chế độ công nghệ, người ta còn thúc đẩy việc nghiên cứu tìm kiếm hệ xúc tác mới, hoàn thiện hơn, có độ bền cao hơn. Đó là các xúc tác đa kim loại, trong đó ngoài Pt là kim loại cơ bản, người ta còn thêm vào các kim loại khác có vai trò của chất hoạt hóa, kích hoạt như reni, iridi, cadmi và các kim loại khác... Đặc điểm đặc trưng của một số xúc tác reforming đã được chế tạo ở các nước và các hãng khác nhau được trình bày trong bảng 7 - 8.

7.3.2. Vai trò của xúc tác trong khi cải tiến quá trình reforming

Quá trình hiện đại hóa công nghệ reforming ở các nước công nghiệp dầu mỏ phát triển, nhìn chung gồm các giai đoạn: Tìm cách chế tạo xúc tác mới có hiệu quả cao gắn liền với cải tiến trang thiết bị và công nghệ. Ưu điểm nổi bật nhất của xúc tác đa kim loại là tốc độ trơ hóa xúc tác của nó nhỏ hơn nhiều so với các xúc tác đơn kim loại. Điều đó cho phép giảm áp suất quá trình xuống còn 1,4 đến 1,5 MPa khi làm việc với dây chuyền xúc tác cố định và với dây chuyền xúc tác chuyển động còn thấp hơn nữa, chỉ 0,5 đến 1MPa. Trong những năm 90 của thế kỷ này, hãng UOP đã xây dựng dây

chuyền với lớp xúc tác chuyển động CCR làm việc với áp suất còn thấp nữa, chỉ khoảng 3,5 at (50 psi). Khi giảm áp suất, độ chọn lọc của xúc tác tăng cao, nhất là khi chế biến nguyên liệu có hàm lượng hydrocacbon parafin lớn. Khi đó đã làm tăng vai trò của phản ứng dehydro vòng hóa parafin: 50 - 60% hydrocacbon thơm đã nhận được từ chuyển hóa parafin. Do đó trị số octan của sản phẩm xăng rất cao (RON > 100)

Tại liên bang Nga, các giai đoạn cải tiến có thể tóm tắt như sau:

Các giai đoạn cải tiến:	1	2	3
Thay đổi về thành phần xúc tác:			
- Chất mang	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
- Kim loại chính	Pt	Pt	Pt
- Chất kích hoạt axit	Flo	Clo	Clo
- Kim loại khác	-	-	Re, Ir, Ge, Pb, Sn..
- Tên xúc tác	AII.56	AII.64	KP.102-104
Chế độ công nghệ:			
- Áp suất trong hệ thống, MPa	3,5 - 4	3 - 3,5	1,2 - 2

Các xúc tác KP.102, 104 có độ bền cơ cao hơn so với xúc tác AП64 tới ba lần, trong khi hàm lượng của Pt lại nhỏ hơn 1,5 đến 1,7 lần. Các xúc tác hai hay nhiều kim loại có tốc độ tạo cốc nhỏ hơn, tốc độ của các phản ứng phụ như phản ứng phân hủy cũng nhỏ hơn và lại làm tăng thêm vai trò của phản ứng dehydro vòng hóa parafin, do vậy mà làm tăng cả hiệu suất và chất lượng của xăng cũng như tăng hiệu suất của hydrocacbon thơm.

Nhược điểm cơ bản của xúc tác đa kim loại là nhạy với các hợp chất lưu huỳnh, nitơ và hơi nước. Hơn nữa các xúc tác mới lại làm việc ở áp suất rất thấp, vì thế nguyên liệu cần thiết phải qua hydro hóa làm sạch để loại bỏ các tạp chất có hại. Các hãng chế tạo xúc tác reforming nổi tiếng được giới thiệu ở bảng 7 - 9.

7.3.3. Sự thay đổi tính chất của xúc tác trong quá trình làm việc

7.3.3.1. Sự gây độc của các độc tố

Các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, nitơ, oxy hay kim loại nặng khác là những chất độc đối với xúc tác reforming.

Bảng 7 - 8. **Đặc trưng của xúc tác reforming**

Chỉ tiêu	AII.56 Nga	AII.64 Nga	KP-1 Nga	KP-104 Nga	H-3 Mỹ	RY302 Pháp	RD Mỹ	R20 Mỹ
Pt, % kh.l.	0,58	0,6	0, 0,36	0,55	0,35	0,6	0,55	
Re, % kl.l.								0,5
Ir và Me khác			0,55	0,45				
Halogen	Flo	Clo	Clo	Clo	Clo	Clo	Clo	Clo
Fe, % kh.l.	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	-
Na	0,01	0,02	0,02	0,02	0,05	0,01	0,02	-
Trọng lượng rót, kg/m^3	600	600	630	630	820	800	730	0
d, mm	2,6	1,8	1,8	1,8	1,6	1,5	2,2	2,2
Cao, mm	4	-	6	6	-	4,5		
Bề mặt riêng, m^2/g	-	180	-	-	250	300	260	180

Bảng 7 - 9. **Các hãng chế tạo xúc tác reforming**

Loại xúc tác	Hãng chế tạo	Kim loại kích hoạt
D	Chevron	Re
R16-R20	UOP	Re
R22, RD150	UOP	Ge
R130 thế hệ mới	UOP	Không công bố
E 501	Engelgard	Re
L	Ashahi Chemical	Pb
KX 130	Esso Research	Ir và Me khác
E 160	Engelgard	Không công bố
RG 451	FIN & ProCatalyse	-

a. Sự gây độc của các hợp chất lưu huỳnh

Các hợp chất lưu huỳnh dễ gây độc xúc tác platin, làm ảnh hưởng xấu đến chức năng hydro hóa - dehydro hóa của xúc tác. Các hợp chất chứa lưu huỳnh khác nhau có mức độ ảnh hưởng khác nhau đối với kim loại Pt. Các

hợp chất mercaptan và sunfit làm giảm hoạt tính xúc tác mạnh hơn các hợp chất loại tiophen và H_2S hay S nguyên tố. Để đảm bảo thời gian làm việc lâu dài cho xúc tác thì các hợp chất chứa lưu huỳnh cần được loại bỏ khỏi nguyên liệu trước khi đưa vào lò phản ứng.

Từ thực tế reforming cho thấy, nếu hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tăng lên, thì hiệu suất và chất lượng xăng giảm xuống, khi đó đòi hỏi phải tăng tỷ lệ H_2/RH. Nếu có mặt H_2S trong khí tuần hoàn sẽ làm tăng khả năng ăn mòn thiết bị, đặc biệt ở bộ phận ống xoắn của lò đốt nóng.

Khi xúc tác tiếp xúc với nguyên liệu chứa lưu huỳnh, không những chỉ kim loại trên xúc tác bị ngộ độc mà ngay cả Al_2O_3 cũng bị biến đổi. Nó tác dụng với hợp chất lưu huỳnh tạo thành sunfat nhôm $Al_2(SO_4)_3$. Do vậy làm cho quá trình tái sinh xúc tác bị phức tạp hơn và đòi hỏi mức độ tái sinh sâu hơn. Ngay cả sau khi tái sinh đã chuyển $Al_2(SO_4)_3$ về Al_2O_3, nhưng hoạt tính của xúc tác vẫn bị giảm xuống đáng kể so với khi nguyên liệu không chứa lưu huỳnh.

b. Sự gây độc của các hợp chất nitơ

Các hợp chất nitơ có trong nguyên liệu cũng ảnh hưởng xấu đến hoạt tính của xúc tác. Khi tiếp xúc với các hợp chất chứa nitơ như NH_3, độ hoạt tính của xúc tác giảm nhanh, đặc biệt là chức axit. Vì NH_3 mang tính bazơ làm trung hòa các tâm axit của xúc tác. Như vậy sẽ làm giảm tốc độ các phản ứng đồng phân hóa, vòng hóa và hydrocracking. Hàm lượng của nitơ cho phép trong nguyên liệu phải bằng hoặc nhỏ hơn 1 ppm, nên đa số các quá trình reforming đều áp dụng quá trình hydro hóa làm sạch nguyên liệu.

c. Ảnh hưởng của nước

Hàm lượng nước cao trong nguyên liệu không chỉ làm giảm nhanh chức axit của xúc tác mà còn làm tăng quá trình ăn mòn thiết bị. Hàm lượng nước được khống chế trong giới hạn từ 10 đến 15 ppm. Biện pháp để tách nước là phải xử lý trước bằng quá trình làm khô khi dùng "rây phân tử" hoặc phun khí clorua vào nguyên liệu chứa nước. Chẳng hạn như ở quá trình Ultra-forming, với nguyên liệu chứa 15 ppm nước, người ta phun clorua vào xúc tác đã tái sinh trong một thời gian cần thiết để khôi phục lại hoạt tính ban đầu của xúc tác. Trong một số trường hợp khác, người ta sử dụng 1,5 ppm hợp chất diclopropylen phun vào khi hàm lượng nước trong nguyên liệu tới 50 ppm. Người ta cũng cho thấy, xúc tác trên chất mang SiO_2 - Al_2O_3 (ví dụ trong quá trình Catforming) là loại rất nhạy với nước thì biện pháp trên

rất hữu hiệu.

d. Ảnh hưởng của các kim loại nặng khác

Các kim loại khác như arsen, chì... có mặt trong nguyên liệu là các chất gây ngộ độc mạnh chất xúc tác. Sự có mặt của chì trong nguyên liệu có thể do nhiều nguyên nhân khác nhau. Các hợp chất chì tích đọng dần trên xúc tác và làm thay đổi nhanh hoạt tính xúc tác. Hàm lượng cho phép của chì thường nhỏ hơn 0,02 ppm và của asenic nhỏ hơn 0,001 ppm.

e. Ảnh hưởng của hàm lượng olefin và cốc

Các hợp chất olefin thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc. Hàm lượng của chúng trong nguyên liệu cần phải nhỏ hơn 2%. Ảnh hưởng đến quá trình tạo cốc còn do trong nguyên liệu có nhiều các hợp chất đa vòng hay chính là olefin và diolefin được tạo ra trong quá trình reforming. Cốc tạo ra sẽ che phủ các tâm hoạt tính làm giảm độ hoạt tính của xúc tác.

7.3.3.2. Thay đổi các tính chất của xúc tác khi làm việc

Trong quá trình làm việc, xúc tác còn bị thay đổi các tính chất vật lý khi tiếp xúc với nhiệt độ cao và thường xuyên phải tiếp xúc với các độc tố kể trên. Sự thay đổi các tính chất của xúc tác reforming khi làm việc có thể phân chia thành các loại sau:

- Những thay đổi có tính chất tạm thời, nghĩa là có thể khôi phục lại các tính chất ban đầu của nó bằng quá trình tái sinh xúc tác. Đó là các thay đổi do sự tạo cốc hay sự ngộ độc thuận nghịch bởi các hợp chất của oxy, nitơ, lưu huỳnh.

- Những thay đổi vĩnh viễn, đó là những thay đổi không có khả năng tái sinh. Ví dụ do sự thiêu kết ở nhiệt độ cao mà bề mặt riêng của xúc tác và cấu trúc của Al_2O_3 cũng như độ phân tán của kim loại Pt giảm đi. Sự thay đổi này còn dễ xảy ra hơn nếu xúc tác là đơn kim loại hay khi tái sinh xúc tác không khống chế được nhiệt độ chặt chẽ.

Những thay đổi trên sẽ làm già hóa nhanh xúc tác và đến một thời gian nào đó, phần xúc tác đã già hóa này phải được thay thế bằng xúc tác mới có độ hoạt tính cao hơn nhằm giữ cho độ hoạt tính chung của xúc tác không thay đổi, để hiệu suất và chất lượng của xăng được ổn định trong suốt quá trình.

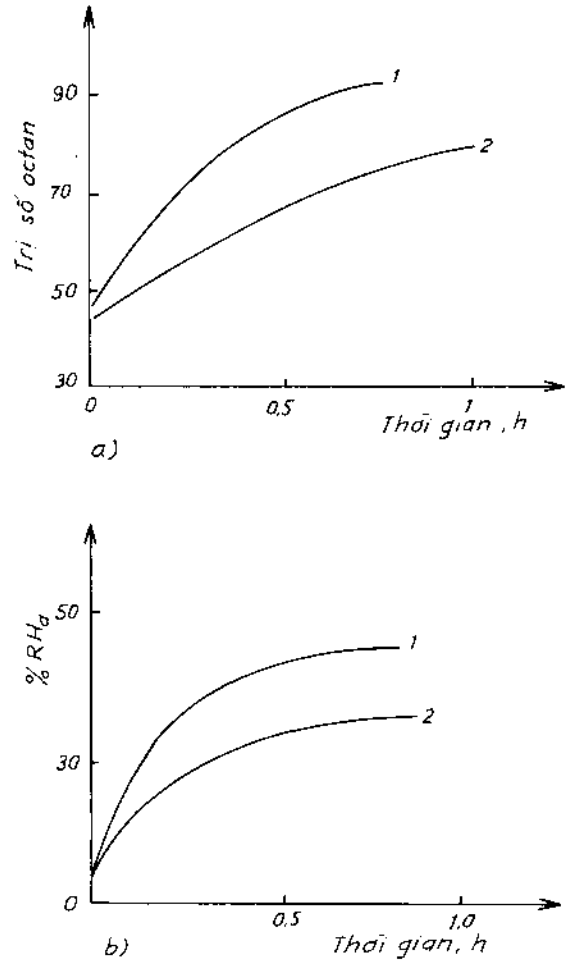
7.3.4. Tái sinh xúc tác reforming

Độ hoạt tính và độ hoạt động của xúc tác sau thời gian làm việc thường bị giảm đáng kể so với xúc tác mới. Điều này được thấy rõ trên hình 7 - 7a và 7 - 7b. Khi sử dụng xúc tác Pt/Al_2O_3 có Cl_2 (0,6% Pt và 0,58% Cl_2), ở nhiệt độ 500°C, áp suất 4 MPa và V/V/H = 1 đến 4 h^{-1}, tỷ số H_2/RH theo thể tích là 1500 m^3/m^3.

Hàm lượng Pt trong xúc tác mới và xúc tác đã làm việc giống nhau nhưng độ phân tán khác nhau và nhất là hàm lượng clo thay đổi đáng kể, ở xúc tác đã làm việc, hàm lượng clo giảm rất nhiều.

Bằng thực nghiệm với các phản ứng mẫu chuẩn cho thấy, hoạt tính dehydro của xúc tác đã làm việc giảm 1,5 lần so với xúc tác mới, còn khả năng đồng phân hóa giảm rất nhiều. Việc giảm hoạt tính dehydro được giải thích bằng sự biến đổi trạng thái của Pt trong xúc tác (do tích đọng, đông tụ các tinh thể Pt từ 10÷50 Å tăng lên 200 Å và lớn hơn nữa, làm giảm số tâm hoạt động. Mặc dù hàm lượng Pt trên xúc tác mới và xúc tác đã làm việc là như nhau.

Để khôi phục khả năng làm việc của xúc tác cần phải định kỳ tiến hành tái sinh xúc tác đã làm việc. Trong thực tế công nghiệp, người ta đã áp dụng những biện pháp tái sinh như dưới đây.



Hình 7-7.
1. Xúc tác mới; 2. Xúc tác đã làm việc

7.3.4.1. Dùng phương pháp oxy hóa

Phương pháp này được thực hiện bằng cách đốt cháy cốc bám trên xúc tác, dùng

oxy của không khí ở nhiệt độ từ 300 đến 500°C. Quá trình tái sinh như vậy chỉ khôi phục được một phần độ hoạt tính của xúc tác chứ không khôi phục được hoàn toàn độ hoạt tính như xúc tác mới. Vì thế, sau nhiều lần tái sinh xúc tác cần thay thế xúc tác cũ bằng xúc tác mới.

7.3.4.2. Bổ sung hợp chất clo

Trong quá trình làm việc, hàm lượng clo trên chất mang giảm dần. Để khắc phục, người ta thường bổ sung thêm các hợp chất hữu cơ chứa clo vào sau khi tái sinh oxy hóa - khử, nghĩa là sau khi đốt cốc.

Quá trình tái sinh bằng clo không những có tác dụng nâng cao độ hoạt tính axit mà còn có tác dụng tách các hợp chất kim loại lắng đọng trên xúc tác. Hàm lượng sắt, chì và bitmut giảm rõ rệt.

Hàm lượng clo trên xúc tác được khống chế sao cho ở mức 1% khối lượng, đó là nồng độ tối ưu cho chức axit của xúc tác Pt/Al_2O_3. Quá trình tái sinh xúc tác ở CCR sẽ được đề cập tỉ mỉ sau này.

7.3.4.3. Dùng phương pháp khử

Sau khi đốt cốc, xúc tác thường được khử bằng hydro để hoàn nguyên các tâm kim loại và giải phóng các hợp chất lưu huỳnh tích đọng trên xúc tác. Quá trình như vậy thường được tiến hành ở áp suất cao ($p \geq 2$ at) và nồng độ H_2 lớn hơn hoặc bằng 10%.

7.4. CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Có bốn thông số công nghệ quan trọng nhất cần quan tâm trong quá trình reforming xúc tác, đó là nhiệt độ, tốc độ nạp liệu riêng LHSV, áp suất và tỉ lệ mol H_2/RH của nguyên liệu.

7.4.1. Nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ của quá trình reforming xúc tác, hiệu suất xăng đã ổn định và hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn giảm xuống, còn hàm lượng hydrocacbon thơm, chỉ số octan của xăng tăng và đồng thời cốc bám trên xúc tác cũng tăng lên. Khi tăng nhiệt độ, rõ ràng làm tăng hiệu suất sản phẩm khí nhẹ như: propan, etan và izobutan. Vì rằng nhiệt độ tăng làm tăng nhanh phản ứng hydrocracking.

Cần phải lưu ý vấn đề tạo cốc trên xúc tác khi tăng nhiệt độ. Do vậy,

việc chọn nhiệt độ trong quá trình reforming xúc tác cần phải kết hợp với các thông số công nghệ khác của quá trình. Ngoài ra, cũng cần phải tính đến chất lượng của nguyên liệu và xúc tác. Thông thường chỉ giữ ở nhiệt độ sao cho đảm bảo yêu cầu về trị số octan chứ không yêu cầu cao hơn nhiệt độ này.

7.4.2. Áp suất

Các phản ứng chính của quá trình reforming xúc tác đều là các phản ứng tăng thể tích, điển hình nhất là phản ứng dehydro hóa naphten thành hydrocacbon thơm, cứ 1 mol naphten sẽ tạo ra 3 mol H_2, như vậy thể tích hydrocacbon tổng cộng tăng lên 4 lần. Còn ở phản ứng dehydro vòng hóa parafin thì 1 mol nguyên liệu sẽ tạo ra 4 mol H_2 và như vậy thể tích hydrocacbon tổng cộng sẽ tăng lên 5 lần so với thể tích ban đầu.

Do đó, theo quan điểm nhiệt động học, khi tăng áp suất sẽ cản trở quá trình tăng thể tích, có nghĩa là cản trở các phản ứng chính tạo hydrocacbon thơm của reforming xúc tác.

Còn khi tăng độ khe khắt của quá trình, nghĩa là làm việc ở áp suất của hydro thấp sẽ cho phép tăng trị số octan của xăng và tăng cả hiệu suất xăng, giảm lượng khí và tăng nồng độ hydro trong khí, nhưng tốc độ tạo cốc lại tăng lên, điều này làm giảm thời gian làm việc của xúc tác và tần số tái sinh xúc tác sẽ tăng lên. Sự tạo cốc trong điều kiện sản xuất có thể giảm bằng cách hạ thấp nhiệt độ sôi cuối của nguyên liệu, vì trong phần nặng này có chứa các thành phần đa vòng, chúng dễ ngưng tụ, dễ tạo cốc. Do đó, nhiệt độ sôi cuối của nguyên liệu nên hạ xuống 160°C. Điều đáng mừng nhất là người ta đã chế tạo được các xúc tác hoạt tính cao đồng thời độ chọn lọc cũng cao, lượng cốc tạo thành giảm cực tiểu và dễ tái sinh. Đó là xúc tác của các hãng Powerforming, Esso, UOP, Chevron và IFP.

Cùng với quá trình cải tiến xúc tác, công nghệ cũng được cải tiến theo và người ta áp dụng áp suất của quá trình ngày một thấp. Những cải tiến đã cho phép tăng trị số octan của xăng, tăng cả hiệu suất xăng và lượng hydro. Do áp dụng quá trình ở áp suất thấp, tốc độ tạo cốc tăng lên, dẫn đến các công nghệ có số lần tái sinh xúc tác tăng lên. Ví dụ, hãng Esso đã áp dụng quá trình reforming xúc tác với áp suất bằng 6 kG/cm^2 trong reactor với lớp xúc tác cố định nhưng có bổ sung thêm một lò phản ứng phụ để thay đổi khi tiến hành tái sinh xúc tác ở một lò nào đó. Nhưng thay đổi mới nhất là từ năm 1971, hãng UOP đã đưa ra công nghệ xúc tác chuyển động với tái sinh xúc tác liên tục (CCR), công nghệ này đã cho phép giảm áp suất từ 20 kG/cm^2

xuống còn 10 - 12 kG/cm^2 và khi có xúc tác thế hệ mới, công nghệ này cho phép giảm áp suất xuống còn 3 đến 3,5 kG/cm^2 (hãng UOP và FIN).

Đương nhiên xúc tác thế hệ mới có giá thành cao hơn (ngay chất mang cũng đắt hơn: 35 F (frăng)/kg so với 2 F/kg của xúc tác FCC), nhưng vẫn được áp dụng vì lợi ích kinh tế: tăng trị số octan, tăng hiệu suất xăng và lượng khí hydro.

7.4.3. Tốc độ nạp liệu riêng thể tích hay thời gian tiếp xúc (thời gian phản ứng)

Khi tăng lưu lượng của nguyên liệu hay giảm lượng xúc tác trong reactor sẽ làm tăng tốc độ nạp liệu riêng thể tích và như vậy sẽ làm giảm thời gian tiếp xúc của nguyên liệu với xúc tác, tức là giảm thời gian phản ứng. Từ đó dễ dàng thấy rằng, khi tăng tốc độ nạp liệu riêng, hiệu suất xăng tăng lên và tăng hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn, giảm hiệu suất hydrocacbon nhẹ do giảm tốc độ phản ứng hydrocracking và hydrogenolyse. Chất lượng của xăng sẽ chuyển qua cực đại khi tăng tiếp tục tốc độ nạp liệu riêng (vì thời gian tiếp xúc nhỏ, hydrocacbon thơm tạo ra cũng ít do chỉ có phản ứng dehydro hóa các naphten xảy ra hoàn toàn ở điều kiện này). Như vậy, nhìn chung khi tăng tốc độ nạp liệu quá giá trị tối ưu sẽ làm tăng hiệu suất xăng đồng thời lại giảm trị số octan của xăng và làm giảm áp suất hơi bão hòa của xăng.

Tốc độ nạp liệu thể tích thường duy trì trong khoảng 1,2 đến 2 h^{-1}. Nếu giảm tốc độ nạp liệu thể tích sẽ dẫn đến làm giảm độ chọn lọc của quá trình, giảm hiệu suất xăng và hydro, tăng hiệu suất hydrocacbon khí, giảm nồng độ hydro trong khí tuần hoàn, làm tăng lượng cốc bám trên xúc tác.

7.4.4. Tỷ lệ hydro trên nguyên liệu (H_2/RH)

Tỷ lệ mol hydro trong khí tuần hoàn trên mol nguyên liệu trong quá trình reforming xúc tác thay đổi trong một giới hạn rất rộng tùy theo mục đích của quá trình. Áp suất hydro là yếu tố rất quan trọng để tránh sự tạo cốc. Tỷ lệ mol H_2/RH xác định nồng độ của hydrocacbon trong vùng phản ứng. Tỷ lệ mol H_2 sử dụng ổn định do nạp khí chứa hydro cho tuần hoàn lại từ quá trình phản ứng.

Chọn tỷ số tuần hoàn khí chứa hydro được quyết định bởi các yếu tố: thành phần phân đoạn của nguyên liệu, độ khắt khe của quá trình và trị số octan của sản phẩm xăng. Ví dụ, khi reforming xúc tác cố định với nguyên liệu là phân đoạn 85 ÷ 180°C có hàm lượng hydrocacbon parafin cao, áp suất

25 đến 35 at. Tỷ lệ H_2/nguyên liệu càng cao thì tốc độ tạo cốc trên xúc tác càng nhỏ và thời gian làm việc của xúc tác càng kéo dài. Song nếu tăng tỷ lệ mol H_2/RH sẽ dẫn tới tiêu tốn một lượng nhiệt đáng kể, đồng thời làm tăng trở lực thủy động và thể tích của thiết bị, ống dẫn.

Tỷ số mol H_2 (N) được tính chuyển qua đại lượng bội số tuần hoàn khí chứa hydro (W, m^3/m^3 nguyên liệu) theo biểu thức:

$$W = 2{,}24.10^3 \rho \frac{N}{M.[H_2]}.$$

trong đó: ρ- mật độ của nguyên liệu;

$[H_2]$ - nồng độ hydro trong khí tuần hoàn, % mol;

M - khối lượng trung bình mol của nguyên liệu.

Khi thời gian làm việc liên tục của xúc tác lớn hơn 6 tháng, xăng thu được có chỉ số RON $\leq$ 95 thì bội số tuần hoàn khí chứa hydro được chọn là 1500 - 1800 m^3/m^3 ($\approx$ H_2/RH = 8 đến 9). Còn nếu khi nhận xăng thu được có RON $\geq$ 95 thì bội số tuần hoàn khí chứa hydro thấp hơn, trong khoảng 1200 - 1500 m^3/m^3 ($\approx$ H_2/RH = 5 đến 7).

Trong trường hợp nếu nguyên liệu chứa nhiều naphten, bội số tuần hoàn khí chứa hydro sẽ chọn thấp vì nếu tăng bội số này sẽ có ảnh hưởng xấu, làm giảm mức độ chuyển hóa các hydrocacbon thành hydrocacbon thơm. Nên ở dây chuyền lớp xúc tác chuyển động, nhận xăng với RON = 100 - 102 thì H_2/RH $\approx$ 3.

7.4.5. Độ khe khắt của quá trình reforming xúc tác

Trong quá trình reforming xúc tác, độ khe khắt của quá trình chính là điều kiện khó khăn hơn với xúc tác. Độ khe khắt càng cao, xúc tác sẽ giảm nhanh hoạt tính, giảm thời gian làm việc và tần số tiến hành tái sinh sẽ cao hơn. Nhưng điều này được bù lại bởi trị số octan của xăng cao hơn, hàm lượng hydrocacbon thơm nhiều hơn. Độ khắt khe không phải là một đại lượng có số đo cụ thể mà thông qua các thông số công nghệ của quá trình sẽ dẫn tới các ảnh hưởng trên, thậm chí ngay cùng một điều kiện làm việc như: nhiệt độ, áp suất, tốc độ nạp liệu, H_2/RH, vẫn có thể dẫn đến biến thiên trị số octan, năng suất và làm giảm hoạt tính của xúc tác tùy theo bản chất nguyên liệu đưa vào reforming. Do vậy, chúng ta nên chú ý, đối với mỗi loại nguyên liệu và mỗi loại xúc tác, độ khe khắt hoàn toàn khác nhau.

Khi tăng nhiệt độ, trị số octan tăng nhưng đồng thời lại làm giảm hiệu

suất xăng đã ổn định (phân đoạn C_5^+) và H_2. Xúc tác làm việc trong điều kiện dễ tạo cốc và nhanh chóng già hóa, do vậy độ khe khắt là cao.

Nếu ta giảm tốc độ nạp liệu, NO tăng và cũng đồng thời làm giảm C_5^+ và H_2, làm tăng hydrocacbon nhẹ và cũng tăng quá trình tạo cốc. Điều đó làm cho xúc tác chóng bị già hóa và làm tăng tần số tái sinh, do đó độ khe khắt trong trường hợp này cũng lớn.

Nếu ta giảm áp suất, NO tăng và cũng tăng cả hiệu suất phân đoạn C_5^+ và H_2 nhưng xúc tác làm việc trong điều kiện tạo cốc rất nhanh, do vậy độ khe khắt cũng là cao.

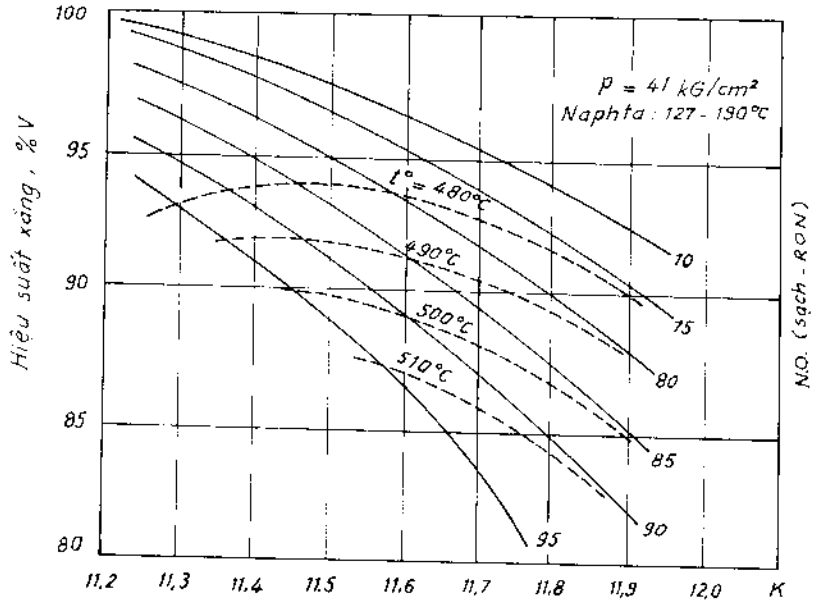
Ảnh hưởng của tỷ lệ H_2/RH cũng giống như ảnh hưởng áp suất chung của hệ thống. Khi chúng ta nói tới một xúc tác nào đó, cần phải tiến hành quá trình reforming ở điều kiện khe khắt hơn so với xúc tác khác, nghĩa là để cùng nhận sản phẩm xăng có trị số octan như nhau, người ta cần phải thao tác ở điều kiện hoặc là tăng nhiệt độ hoặc giảm tốc độ nạp liệu hoặc là giảm áp suất, giảm tỷ lệ H_2/RH. Như vậy luôn luôn dẫn tới sự tạo cốc nhanh và già hóa nhanh xúc tác.

Trong thực tế, người ta không chỉ chú ý đến chất lượng mà còn chú ý đến số lượng xăng nhận được tức là hiệu suất xăng. Do vậy tăng độ khắt khe thường chỉ áp dụng bằng cách giảm áp suất của hệ thống và giảm tỷ lệ H_2/RH, ít khi giảm tốc độ nạp liệu hay tăng nhiệt độ quá trình cao hơn so với thiết kế.

Ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến quá trình được trình bày trên hình 7 - 8.

7.5. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Quá trình reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định đầu tiên được áp dụng trong công nghiệp vào năm 1940 và khi đó dùng xúc tác molipden. Song quá trình này đã không được phát triển vì sự tạo cốc quá nhanh trên xúc tác. Vào năm 1949, reforming xúc tác sử dụng xúc tác trên cơ sở Pt ra đời và quá trình này liên tục được cải tiến. Kể từ đó đến nay nhiều nghiên cứu cải tiến đã được thực hiện theo hướng cải tiến xúc tác và cải tiến công nghệ và đã mang lại những kết quả đáng kể. Bảng 7 - 10 cho thấy tiến trình tiến cải tiến về xúc tác và công nghệ trong công nghiệp dầu khí.



Hình 7-8. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến quá trình reforming xúc tác.

Bảng 7 - 10. **Sơ lược tiến hành cải tiến xúc tác và công nghệ reforming xúc tác trên thế giới**

1940	Reforming xúc tác đầu tiên sử dụng xúc tác molipden.
1949	Phát triển xúc tác Pt.
1950-1960	Rất nhiều quá trình reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt.
1960	Phát triển xúc tác đa kim loại (ngoài Pt còn có các kim loại khác)
1970	Quá trình reforming tái sinh xúc tác liên tục ra đời.
1980	Quá trình reforming tái sinh xúc tác sản xuất hydrocacbon thơm.
1990	Ra đời quá trình reforming xúc tác mới (new reforming).

Từ năm 1950, nhiều quá trình reforming xúc tác sử dụng xúc tác Pt đã được phát triển và quá trình reforming trong khu lọc dầu là chìa khóa chính để sản xuất xăng có trị số octan cao cùng với quá trình cracking với lớp xúc tác sôi (FCC). Quá trình reforming xúc tác khi sử dụng reactor với lớp xúc tác cố định nên nó phải định kỳ dừng làm việc để tái sinh xúc tác bị cốc hóa. Một số quá trình sử dụng reactor có đường van song song để dễ tái sinh xúc tác ở từng reactor riêng mà không cần phải dừng làm việc toàn bộ hệ thống (quá trình Power former).

Vào thập niên 1960, xúc tác hai và nhiều kim loại đã được phát triển. Xúc tác hai và nhiều kim loại đã được cải tiến có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc, đã góp phần nâng cao chất lượng của sản phẩm. Sản phẩm có RON = 100 mà vốn đầu tư, chi phí vận hành không cao.

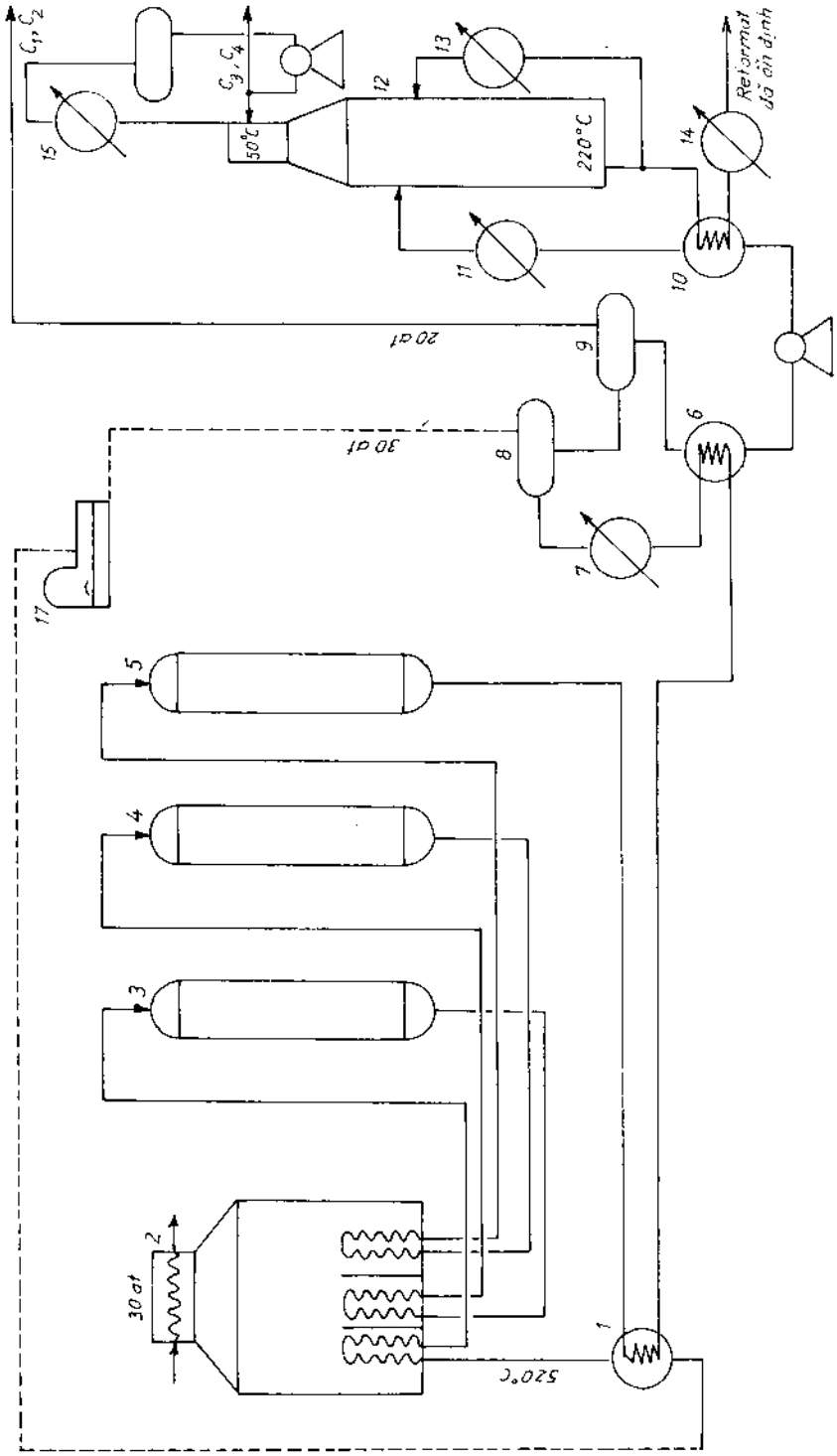
Đầu những năm 1970, một cải tiến nổi bật về quá trình reforming xúc tác ra đời đó là quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP. Xúc tác bị cốc hóa được tháo ra liên tục khỏi reactor và được đưa quay trở lại reactor sau khi đã được tái sinh trong thiết bị tái sinh riêng. Quá trình này được gọi là quá trình tái sinh liên tục xúc tác (CCR). Nhờ khả năng tái sinh liên tục xúc tác bị cốc hóa, quá trình CCR cho phép dùng áp suất thấp và thao tác liên tục, hàng năm chưa phải thay xúc tác mới. Cũng nhờ giảm áp suất mà hiệu suất hydrocacbon thơm và H_2 tăng lên đáng kể.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp và có thể làm việc ở áp suất 3,5 at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR.

Các hãng đi đầu trong quá trình cải tiến reforming xúc tác được dẫn ra ở bảng 7-11.

Bảng 7 - 11.

Tên quá trình	Hãng thiết kế	Loại Reactor	Loại xúc tác	Loại lò tái sinh
PlatFormer	UOP	Xúc tác cố định	R.11-R12 Pt = 0.375-0.75	Tái sinh gián đoạn
PowerFormer	Exxon	Xúc tác cố định	KX, RO, BO (Pt Re)	Tái sinh gián đoạn
IFP Reformer	IFP	Xúc tác cố định	RG 400 Pt (0,2-0,6)	Tái sinh gián đoạn
Maona Former	Engelhard	Xúc tác cố định	RD.150(Pt = 0,6) E.500	Tái sinh gián đoạn
Reni former	CRC	Xúc tác cố định	F(Pt, Re)	Tái sinh gián đoạn
CCR Plat-former	UOP	Xúc tác chuyển động, reactor chồng liên nhau	R 16; 20 Pt, Re	Tái sinh liên tục
Aromizer	IFP	Xúc tác chuyển động, reactor chồng liên nhau	Pt, Re	Tái sinh liên tục



Hình 7-9. Sơ đồ Reforming với xúc tác cố định

1,6,10. Thiết bị trao đổi nhiệt; 2. Lò ống có 3 buồng đốt; 3,4,5. Thiết bị phản ứng 1,2,3; 7,14. Thiết bị làm lạnh; 8. Thiết bị phân ly áp suất cao; 9. Thiết bị phân ly áp suất thấp; 11. Thiết bị đốt nóng; 12. Tháp ổn định; 12. Máy bơm; 15. Thiết bị ngưng tụ làm lạnh; 16. Thùng chứa hồi lưu; 17. Máy nén.

Phát triển quá trình CCR thực ra chỉ có hai hãng: UOP và IFP (FIN). Đến năm 1996, UOP đã có 139 nhà máy và FIN có 48 nhà máy CCR.

Trong công nghiệp chế biến dầu, quá trình reforming với lớp xúc tác cố định vẫn còn khá phổ biến, ở đây điều kiện tiến hành quá trình được chọn để đảm bảo thời gian giữa các lần tái sinh lớn (thường trên 6 tháng đến 1 năm). Quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả reactor. Thời gian tổng cộng dùng để tái sinh và bảo dưỡng thiết bị là 20-40 ngày/năm. Sơ đồ công nghệ của quá trình Plat Reforming được trình bày ở hình 7 -10. Hoạt động của sơ đồ như sau:

Nguyên liệu là phân đoạn naphta đã được sấy khô và làm sạch từ bộ phận hydro hóa làm sạch được trộn với khí hydro từ máy nén sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt, được nạp nối tiếp vào lò đốt nóng và các reactor từ thứ 1 đến thứ 3 (ngày nay hay dùng 4 lò). Sản phẩm ra khỏi lò sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị đốt nóng và thiết bị làm lạnh. Sau đó qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm sẽ giữ ở nhiệt độ 38°C, khí không ngưng sẽ được tách ra ở thiết bị tách khí. Phần lớn khí này được máy nén nén và tiếp tục tuần hoàn lại lò reforming. Phần còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí và sử dụng H_2, ví dụ cho hydro hóa làm sạch. Sản phẩm đáy của thiết bị tách được đưa qua thiết bị đốt nóng bởi sản phẩm nóng của đáy cột, sản phẩm đỉnh của cột được dẫn sang thiết bị ngưng tụ. Các hợp chất hơi sẽ tách khỏi dây chuyền, sản phẩm lỏng được hồi lưu bằng bơm.

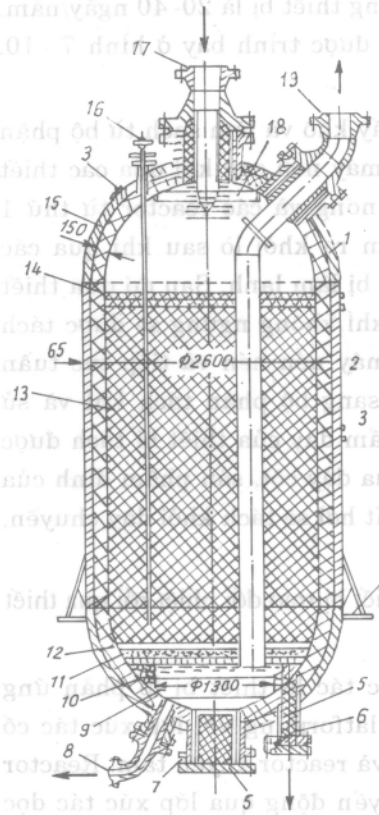
Xăng reforming ổn định ở đáy được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi qua thiết bị làm lạnh, sau đó vào bể chứa.

Thiết bị chính của quá trình reforming xúc tác là thiết bị lò phản ứng (reactor). Reactor phổ biến trong dây chuyền Platforming với lớp xúc tác cố định thường dùng hai loại: loại reactor dọc trục và reactor xuyên tâm. Reactor dọc trục là loại hình trụ, trong đó khối khí chuyển động qua lớp xúc tác dọc theo hướng trục của reactor (có thể từ trên xuống hay từ dưới lên). Reactor xuyên tâm có hướng chuyển động của hơi khí qua xúc tác theo đường bán kính theo tiết diện cắt ngang của reactor.

Cấu trúc reactor thường là hình trụ, được chế tạo bằng thép đặc biệt để chịu được ăn mòn hydro ở nhiệt độ cao, có chiều dày lớn để chịu áp suất. Loại thiết bị phản ứng dọc trục (hình 7-10) là loại có vỏ làm bằng thép cacbon và tiếp theo là lớp lót bằng bêtông phun, trong lò chứa đầy xúc tác, phía trên và phía dưới lớp xúc tác là lớp đệm sứ để xúc tác không bị mang

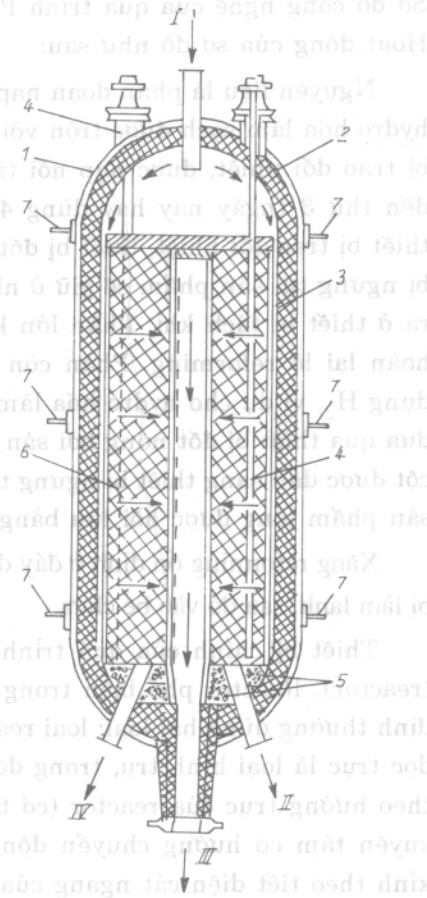
đi theo dòng khí.

Loại thiết bị xuyên tâm (hình 7-11) cũng có cấu trúc hình trụ, vỏ cũng có lớp lót bằng bêtông phun. Nhưng để tạo chuyển động hướng tâm của dòng hơi khí người ta bố trí phía trong thiết bị một cốc hai vỏ hình trụ bằng thép có đục lỗ ở thành, giữa hai lớp vỏ của cốc chứa xúc tác. Hỗn hợp hơi khí đi



Hình 7-10. Cấu tạo lò phản ứng loại dọc trục.

1. Đỉnh lò; 2. Vỏ lò; 3,11. Pin nhiệt điện; 4. Giá đỡ; 5. Lớp lót bằng samôt; 6. Cửa tháo xúc tác; 7. Mặt bích; 8. Cửa thoát khí; 9. Lưới chịu nhiệt; 10, 12, 14. Bi cầu sứ; 13. Xúc tác; 15. Lớp lót chịu nhiệt; 17, 19. Cửa nạp liệu và lấy sản phẩm; 18. Bộ phận phân phối.



Hình 7-11. Cấu tạo lò phản ứng loại xuyên tâm.

1. Vỏ lò; 2. Lớp lót chịu nhiệt; 3. Cốc chép có đục lỗ; 4,7. Pin nhiệt điện; 5. Bi sứ; 6. Xúc tác; I- Nguyên liệu; II- Cửa tháo xúc tác; III- Sản phẩm; IV- Cửa thoát khí khi tái sinh.

qua các lỗ này, qua lớp xúc tác theo hướng vuông góc với trục của lò rồi vào ống trung tâm và đi ra ngoài.

Nhiệt độ trong lò và vỏ reactor phải được kiểm tra thường xuyên để đảm bảo vận hành ổn định và an toàn. Ngày nay người ta thường chuẩn hóa thiết bị lò có đường kính từ 2,5 đến 3 m và chiều cao từ 10 đến 15 m tùy theo năng suất của dây chuyền.

Các số liệu trên sơ đồ chỉ rõ nhiệt độ và áp suất của quá trình. Các dây chuyền reforming với xúc tác Pt ở lớp xúc tác cố định thường dùng áp suất cao (từ 20 đến 45 at). Sau này người ta thường dùng quá trình ở áp suất thấp hơn (10 đến 16 at). Giảm áp suất làm cho quá trình dehydro và dehydro vòng hóa được tăng cường. Nhờ vậy mà cho phép nhận sản phẩm có trị số octan cao hơn, song số lần tái sinh xúc tác cũng tăng lên. Đó là công nghệ của Ultra forming và Magna forming. Khi giảm áp suất làm việc và đồng thời nâng cao mức độ biến đổi nguyên liệu thì kinh tế nhất là nên chọn sơ đồ reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR). Ngày nay, loại reforming tái sinh xúc tác liên tục đã trở thành rất phổ biến. Nhờ tái sinh xúc tác liên tục mà không phải dùng quá trình để tái sinh xúc tác như các dây chuyền cũ và do vậy, xúc tác vừa mới được tái sinh được liên tục chuyển vào reactor. Điều đó làm cho xúc tác có độ hoạt tính cao hơn và ổn định hơn, làm việc được ở điều kiện khắt khe hơn mà vẫn cho hiệu quả cao hơn.

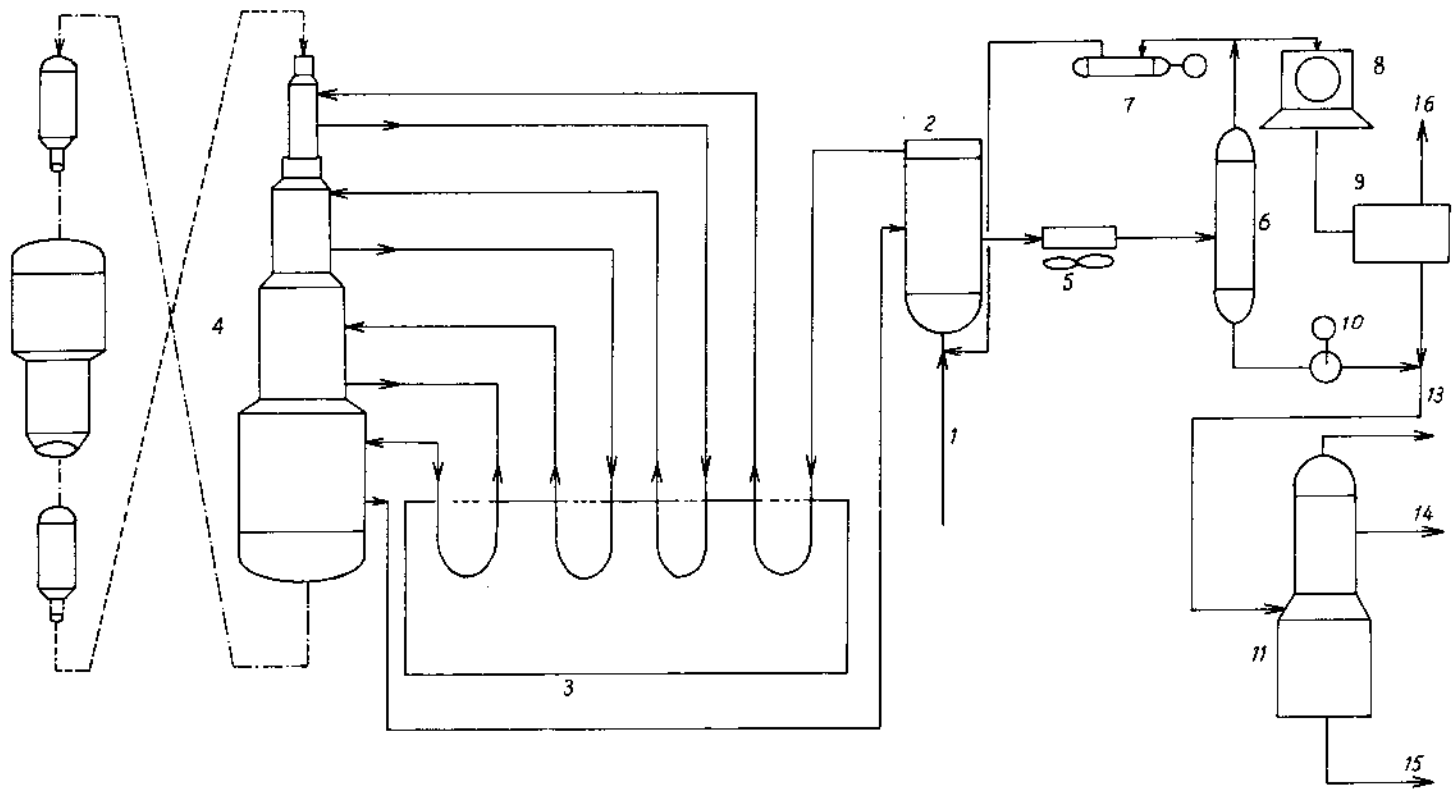
Sau đây sẽ đề cập một cách chi tiết quá trình CCR của hãng UOP.

Sơ đồ reforming tái sinh xúc tác liên tục kiểu CCR của hãng UOP được trình bày trên hình 7 - 12. Đặc điểm của sơ đồ là các reactor chồng lên nhau thành một khối. Xúc tác chuyển động tự chảy từ reactor trên xuống reactor dưới cùng, sau đó xúc tác đã làm việc được chuyển sang thiết bị tái sinh để khôi phục lại hoạt tính rồi nạp trở lại reactor thứ nhất tạo thành một chu trình kín.

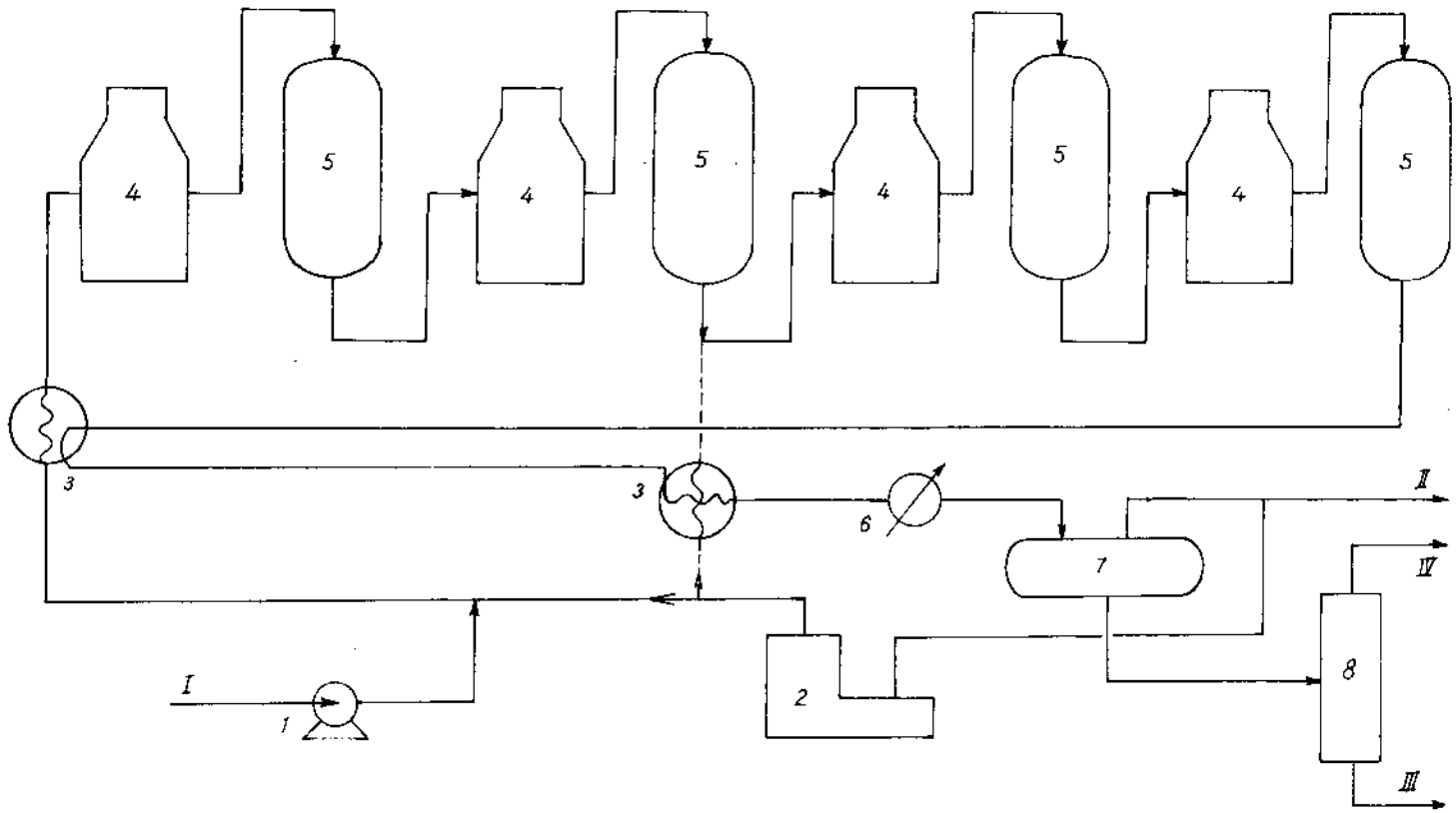
Sơ đồ reforming nhìn chung gồm các bộ phận sau:

a. Bộ phận reactor

Nguyên liệu trộn với khí H_2 tuần hoàn được đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng (526 - 530°C) trong các thiết bị trao đổi nhiệt và bộ phận thứ nhất của lò ống rồi được nạp vào reactor thứ nhất (trên cùng). Sau khi tiếp xúc với xúc tác, nguyên liệu bị biến đổi tùy thuộc vào độ khe khắt, các điều kiện công nghệ của quá trình, tạo nên sản phẩm có trị số octan cao hơn hay hydrocacbon thơm nhiều hơn.



Hình 7-42. Quá trình Platforming xúc tác chuyển động của UOP.
1. Nguyên liệu vào; 2. Trao đổi nhiệt; 3. Lò đốt; 4. Lò phản ứng; 5. Trao đổi nhiệt; 6. Thiết bị tách; 7. Bơm; 8. Máy nén; 9. Bộ phận phân chia khí; 10. Bơm; 11. Cột ổn định; 12. Lò tái sinh; 13. Phần nhẹ; 14. Khí hóa lỏng; 15. Xăng reforming; 16. Khí H_2.



Hình 7-13. Sơ đồ của quá trình Magnaforming

1. Bơm nguyên liệu; 2. Máy nén; 3. Trao đổi nhiệt; 4. Lò đốt nóng; 5. Lò phản ứng; 6. Làm nguội; 7. Tách khí; 8. Cột ổn định.

Khối reactor gồm bốn thiết bị chồng lên nhau theo trục thẳng đứng. Kích thước tăng dần từ trên xuống dưới và đều là kiểu "xuyên tâm". Sơ đồ cấu tạo của reactor được trình bày ngay trong ở hình. Trong mỗi reactor có thiết kế riêng về ống dẫn xúc tác, bộ phận phân phối, bộ phận cách ly và các thiết bị khác sao cho phù hợp với quá trình chuyển động của xúc tác và các phản ứng hóa học xảy ra.

Lượng xúc tác chứa trong reactor rất khác nhau, khi ở reactor thứ nhất chỉ chứa 10 - 20% lượng xúc tác thì ở reactor cuối chứa 50% tổng lượng xúc tác. Tỉ lệ phân bố xúc tác trong các reactor với sơ đồ 4 reactor thường theo tỉ số 1/1,5/2,5/5. Xúc tác đã làm việc được chuyển sang lò tái sinh xúc tác, hỗn hợp hơi- khí phản ứng đi ra khỏi reactor thứ nhất được qua lò đốt nâng lại đến nhiệt độ phản ứng rồi được nạp ngay vào reactor thứ 2. Cứ như vậy cho đến reactor thứ 4. Sau reactor thứ 4, hơi khí sản phẩm được làm lạnh do trao đổi nhiệt với nguyên liệu, sau đó được ngưng tụ và làm lạnh tiếp trước khi chuyển sang bộ phận phân tách sản phẩm. Ở thiết bị tách, sản phẩm được chia thành hydrocacbon lỏng ngưng tụ và hơi khí giàu H_2. Phần lớn khí này được quay lại reactor nhờ máy nén khí tuần hoàn, phần khí còn lại được trộn với bộ phận tái tiếp xúc rồi đi vào cột ổn định sản phẩm.

b. Bộ phận lò tái sinh xúc tác

Xúc tác đã làm việc chảy từ đáy của reactor cuối cùng xuống bộ phận thu xúc tác ở bunke chứa, sau đó nó chảy xuống ống nâng No.1. Người ta dùng khí chứa hydro tuần hoàn từ máy nén tuần hoàn đẩy xúc tác và vận chuyển nó lên đỉnh vào bộ phận tách bụi ở phía trên lò tái sinh. Ở bộ phận tách này người ta bổ sung một lượng khí hydro tuần hoàn để tách các hạt bụi mịn của xúc tác và mang chúng ra ngoài với khí đi vào ống tập trung bụi, còn xúc tác rơi xuống đáy bộ phận tách bụi rồi chảy xuống lò tái sinh.

Tái sinh xúc tác gồm 4 bước, 3 bước đầu là đốt cháy cốc, clo hóa và làm khô. Ba bước này xảy ra ở vùng tái sinh, còn bước thứ 4 là khử xúc tác xảy ra ở trong bộ phận khử riêng (hình 7-15a).

Đốt cháy cốc bám trên xúc tác được tiến hành trong vùng cháy nằm ở đỉnh lò tái sinh. Xúc tác đưa vào và chảy xuống phía dưới giữa màng chắn hình trụ đặt thẳng đứng, không khí nóng được thổi theo hướng bán kính đi từ phía ngoài vào trong qua lớp xúc tác. Khí cháy nóng được thổi nhờ bơm, sau đó làm lạnh và tuần hoàn qua các ống trong vùng cháy.

Đốt cháy cốc xảy ra trong khi xúc tác vẫn chuyển động xuống phía dưới,

bộ phận làm lạnh tái sinh sẽ lấy nhiệt khi đốt cốc. Còn bộ phận đốt nóng tái sinh sẽ làm việc khi cần phải đốt nóng khí để đảm bảo nhiệt độ phía trong vùng thích hợp.

Quá trình oxy hóa, phân tán kim loại trên xúc tác và bổ sung thêm clo được thực hiện trong vùng clo hóa của lò tái sinh bố trí ở phía dưới vùng cháy. Xúc tác rơi xuống theo các lớp hình trụ. Khí clo hóa nóng được thổi qua lớp xúc tác và đi ra vùng cháy, từ vùng sấy khô thổi qua các ống vòng tròn đi vào vùng clo hóa. Hợp chất clo hữu cơ được phun vào không khí để dẫn vào vùng clo hóa và cũng được đốt nóng ở bộ phận gia nhiệt riêng để đảm bảo nhiệt độ vào.

Sấy khô xúc tác thực hiện ở vùng sấy. Vùng sấy nằm phía dưới vùng clo hóa, khí khô nóng được thổi qua lớp xúc tác và tách ẩm. Việc đốt nóng khí khô được thực hiện bởi lò đốt không khí.

Quá trình khử kim loại trên xúc tác xảy ra ở vùng khử. Vùng khử đặt phía dưới và tách biệt với ba vùng trên. Khí khử nóng được thổi qua lớp xúc tác. Hệ thống tinh chế sẽ tách các hydrocacbon nhẹ từ khí này và làm tăng độ tinh khiết của hydro. Khí khử được đốt nóng nhờ lò đốt riêng để đảm bảo nhiệt độ vào vùng khử.

Sau khi khử, xúc tác được đưa theo đường dẫn xúc tác vào ống nâng No.2. Tốc độ chảy được khống chế để đảm bảo chu trình tái sinh và khử xảy ra. Tiếp theo xúc tác được khí hydro vận chuyển và nâng lên bunke chứa đặt ở phía trên đỉnh của reactor thứ nhất, tiếp tục chuyển động vào các reactor làm việc. Chuyển động xúc tác từ reactor này xuống reactor kia được khống chế và phân phối qua 8 ống dẫn hay nhiều hơn tùy theo thiết kế để đảm bảo điều hòa, phân phối đều, tránh chảy tháo xúc tác hay đứt quãng lớp xúc tác.

c. Bộ phận ổn định

Reformat từ bộ phận tách được nạp vào cột ổn định để điều chỉnh áp suất hơi của nó. Reformat sẽ được tách hydrocacbon nhẹ và ta thu reformat đã ổn định. Để điều chỉnh nhiệt độ của cột ổn định, người ta dùng thiết bị đốt nóng khi cần nhiệt bổ sung. Sản phẩm đáy sẽ được bơm qua vùng đối lưu của bộ phận đốt nóng cho reactor và sau đó mới cho qua thiết bị trao đổi nhiệt để tận dụng nhiệt.

Cột ổn định làm việc ở áp suất đủ cao để có thể đủ phần hồi lưu và chỉ tách sản phẩm khí khô (hydro, metan). Sản phẩm reformat đã ổn định được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt với nguyên liệu rồi vào bể chứa.

Điều kiện làm việc của quá trình như sau:

. Bộ phận reactor và cột ổn định:

- năng suất theo nguyên liệu: 20.000 thùng/ngày.
- nhiệt độ vào reactor: 520 - 540°C.
- LHSV, h^{-1}: 1
- H_2/RH, mol: 2,5
- áp suất trong reactor: 3,5 kg/cm^2 (50 Psi)
- áp suất trong thiết bị tách: 2,5 kg/cm^2.
- áp suất trong các thiết bị tái tiếp xúc:

  Số 1: 6,6 kg/cm^2.

  Số 2: 15,6 kg/cm^2.

  Số 3: 34,8 kg/cm^2.
- áp suất trong cột ổn định: 11,3 - 12 kg/cm^2.
- nhiệt độ đáy cột ổn định: 227°C.
- nhiệt độ đỉnh cột ổn định: 85°C.

. Bộ phận tái sinh:

- tốc độ dòng xúc tác: 3000 lb/h.
- nồng độ oxy trong vùng cháy: 0,5% mol.
- áp suất cột tái sinh : 2,5 kG/cm^2.
- tốc độ dòng khí tái sinh: 1229 m^3/ngày.
- tốc độ không khí khô: 38.000 m^3/ngày.
- tốc độ dòng khí khử: 36.000 m^3/ngày.

. Nhiệt độ trong các vùng của lò tái sinh:

- vùng cháy trung bình: 497°C.
- vùng clo hóa: 519°C.
- vùng sấy khô: 573°C.
- vùng khử: 567°C.

. Tốc độ dòng khí nâng No.1/No.2: 7680/12200 m^3/ngày.

. Tốc độ dòng khí đẩy: 160.000 m^3/ngày.

Những điểm cần chú ý khi vận hành ở các bộ phận:

1. Bộ phận reactor

Cũng như quá trình Platforming, quá trình CCR có các thông số công nghệ chính sau:

- Nhiệt độ reactor;
- Tốc độ không gian thể tích;
- Áp suất reactor;
- Tỉ lệ mol giữa H_2/RH naphta

Trong quá trình CCR, chúng ta cũng cần phải kiểm tra, khống chế được các phản ứng hóa học xảy ra sao cho nằm trong giới hạn cho phép để nhận sản phẩm có chất lượng cao, năng suất sản phẩm lỏng cao (số lượng lớn reformat đã ổn định), năng suất hydro đủ lớn và thời gian làm việc của xúc tác đủ lâu dài. Đó là các phản ứng dehydro hóa, dehydrro vòng hóa và hydrocracking. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ khi thao tác đến các phản ứng chính này cần phải được quán triệt khi vận hành quá trình.

1.1. Nhiệt độ reactor

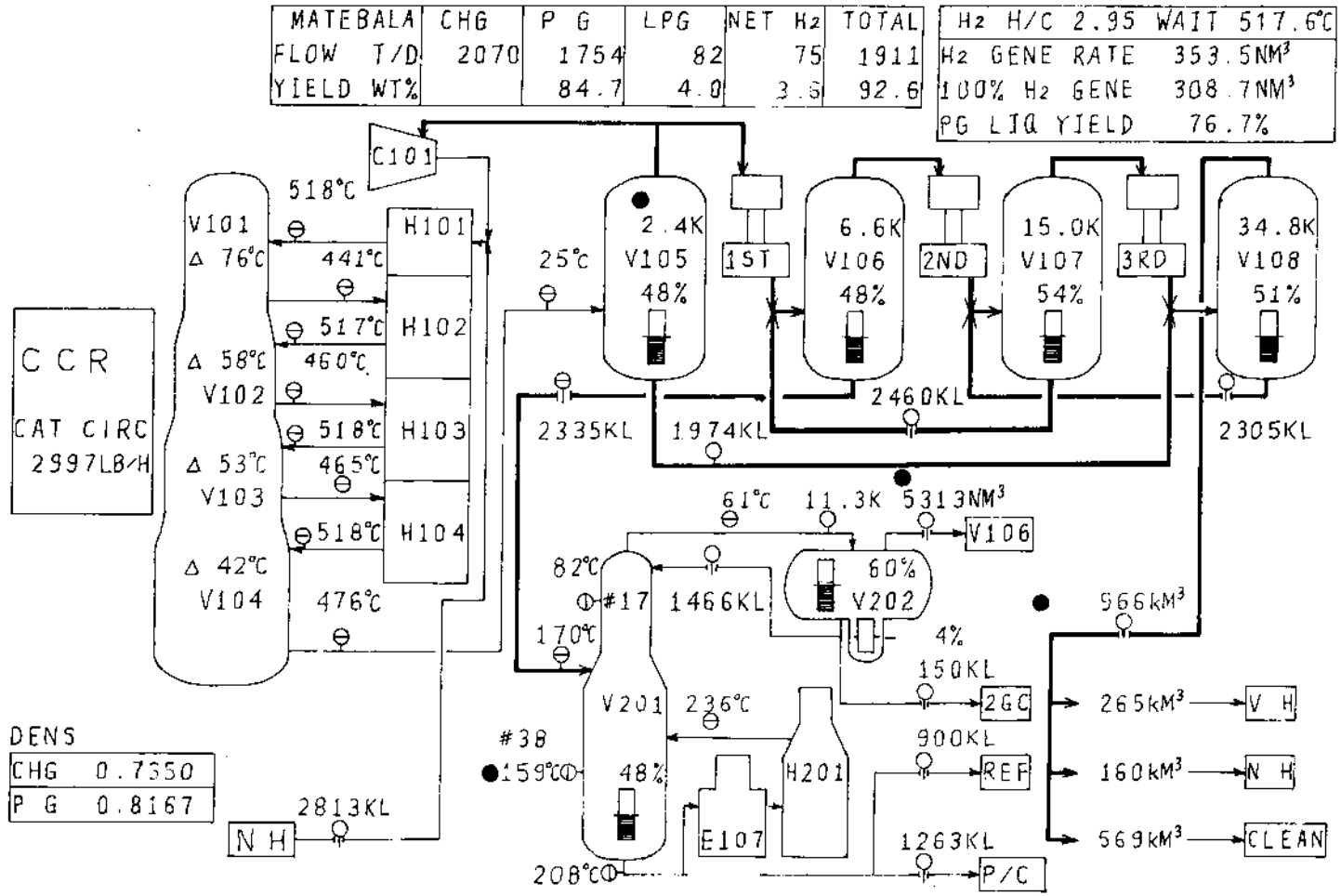
Khi nhiệt độ reactor tăng, trị số octan của sản phẩm tăng lên và năng suất của sản phẩm giảm xuống. Do vậy nhiệt độ reactor cần phải giữ ở mức đủ để nhận sản phẩm có trị số octan mong muốn và không nên cao hơn. Các số liệu trên hình 7 - 14 cho thấy nhiệt độ vào và ra của sản phẩm ở từng reactor.

1.2. Tốc độ không gian nạp liệu

Tốc độ không gian nạp liệu là thể tích naphta chuyển qua trên thể tích xúc tác trong thời gian 1 giờ: LHSV (h^{-1}).

Tốc độ không gian nạp liệu có ảnh hưởng nhiều đến chất lượng sản phẩm (NO). Tốc độ LHSV càng cao thì chất lượng sản phẩm càng thấp. Khi đó muốn bù lại sự giảm chất lượng, ta có thể tăng nhiệt độ reactor. Khi tốc độ LHSV thấp, các phản ứng phụ lại xảy ra và điều đó làm giảm năng suất của reformat.

Phải luôn nhớ rằng, nên giảm nhiệt độ vào reactor trước khi giảm tốc độ nạp nguyên liệu mà không nên làm ngược lại, nếu không sẽ tăng tốc độ hydrocracking, dẫn đến tiêu hao nhiều hydro và quá trình tạo cốc trên xúc tác sẽ xảy ra nhanh hơn. Khi tăng tốc độ nạp nguyên liệu và nhiệt độ thì lại phải tăng tốc độ nạp nguyên liệu trước. Không được phép vận hành thiết bị ở tốc độ nạp nguyên liệu nhỏ hơn 1/2 tốc độ thiết kế hoặc là ở tốc độ nạp liệu dẫn đến LHSV nhỏ hơn 0,75 h^{-1}. Cũng cần nhớ là trước khi tăng nạp nguyên



Hình 7-14. Quá trình CCR

liệu, khí tuần hoàn cần phải được khống chế sao cho đạt tỉ lệ H_2/RH nguyên liệu thích hợp ngay sau khi tăng nạp nguyên liệu.

1.3. Áp suất reactor

Áp suất trong reactor ảnh hưởng đến hiệu suất và chất lượng của reformat, đến nhiệt độ reactor cần thiết và đến độ ổn định (độ bền) của xúc tác. Áp suất reactor về mặt lí thuyết không có sự hạn chế, tuy vậy khi thiết kế cần phải có giới hạn để đảm bảo không ảnh hưởng xấu đến các chỉ tiêu kinh tế.

Giảm áp suất của reactor sẽ làm tăng năng suất hydro và năng suất reformat, giảm nhiệt độ reactor cần thiết mà vẫn giữ được chất lượng sản phẩm (NO), nhưng sẽ dẫn đến chu kì làm việc của xúc tác ngắn hơn do tăng lượng cốc trên xúc tác.

1.4. Tỷ lệ H_2/RH nguyên liệu (tỉ lệ mol)

Tuần hoàn hydro trong hệ thống CCR Platforming là cần thiết để giữ xúc tác ổn định về hoạt tính. Các nguyên nhân dẫn đến tăng tỉ lệ mol H_2/RH là:

- Khí tuần hoàn quá nhiều;
- Tốc độ nạp nguyên liệu vào reactor giảm thấp hơn khi tốc độ tuần hoàn không đổi;
- Áp suất reactor tăng lên.

Đó là những biện pháp và các dấu hiệu để kiểm tra tỉ lệ H_2/RH. Tuy nhiên, có một số tình huống có thể làm thay đổi tỉ lệ này mà không phải do thay đổi điều kiện thao tác đã đặt trước, đó là:

- Giảm độ tinh khiết của hydro trong khí tuần hoàn;
- Tăng sự tụt đột ngột áp suất;
- Máy nén kém hiệu quả vì các nguyên nhân về cơ khí.

1.5. Sự tạo cốc

Tốc độ lắng đọng cốc trên xúc tác được kiểm tra bằng tỷ lệ khí tuần hoàn. Khi điều kiện làm việc đã được đặt trước, lượng cacbon lắng đọng trên xúc tác sẽ được loại đi ở quá trình tái sinh. Thao tác như vậy gọi là thao tác ở mức độ cacbon cân bằng. Trong quá trình sản xuất, khi thao tác không kịp tái sinh, mức độ lắng đọng cốc trên xúc tác sẽ tăng lên và đến mức phải tháo xúc tác ra rất nhanh để tái sinh, làm như vậy sẽ dẫn đến những hậu quả xấu

sau:

- Làm giảm năng suất reformat;
- Làm giảm năng suất hydro;
- Tăng nhiệt độ reactor đến giới hạn cực đại;
- Tăng nhiệt độ đốt nóng.

Tăng tốc độ lắng cốc và tăng mức độ cacbon cân bằng (lượng cacbon còn lại ở xúc tác đã tái sinh) là do các nguyên nhân sau:

- Tăng nhiệt độ của xúc tác;
- Giảm áp suất của reactor;
- Giảm tỉ lệ mol H_2/RH;
- Nguyên liệu nạp vào có điểm sôi cuối cao, nhiều cấu tử nặng;
- Tăng tốc độ nạp nguyên liệu quá lớn;
- Chất lượng của nguyên liệu thấp (tổng N + Ar thấp).

Nếu tiếp tục vận hành ở mức độ cacbon cân bằng cao sẽ làm giảm thời gian làm việc của xúc tác.

Khi cốc lắng đọng trên xúc tác, sẽ xuất hiện các "hiện tượng" sau:

- Chất lượng của sản phẩm (NO) giảm thấp khi nhiệt độ reactor và tốc độ nạp nguyên liệu không thay đổi.
- Độ tụt nhiệt độ ΔT ở tất cả các reactor đều giảm xuống so với thiết kế (đặc biệt là ở lò phản ứng thứ nhất).
- Giảm khí tách ra.
- Nồng độ hydro trong khí tuần hoàn giảm.
- Chất lượng reformat giảm.

Nguyên nhân dẫn đến sự tạo cốc nhanh là do thao tác ở điều kiện quá khe khắt (độ khe khắt lớn): nguyên liệu nặng, tỉ lệ hydro tuần hoàn không đủ và áp suất trong reactor quá thấp so với thiết kế.

Xúc tác đã làm việc được chuyển liên tục sang tái sinh để loại cốc bám trên xúc tác và trả lại độ hoạt tính cho xúc tác. Tùy thuộc vào độ khe khắt của vận hành mà thời gian làm việc của xúc tác có thể đạt từ 2 đến 5 năm.

2. Bộ phận tái sinh xúc tác

Những thông số vận hành quan trọng nhất trong vùng cháy gồm:

- Tốc độ tuần hoàn xúc tác;

Hàm lượng oxy trong vùng cháy;

- Hàm lượng cốc trên xúc tác đã làm việc;
- Tốc độ khí tái sinh.

Điều khiển bộ phận này phải dùng các van khống chế tự động.

Các thao tác này đều có liên quan mật thiết với nhau. Trong vùng cháy, nếu sự cháy cốc xảy ra kéo dài xuống dưới vùng cháy như vào vùng clo hóa hay vùng sấy thì khi đó sẽ làm nguy hại cho xúc tác và cả các trang thiết bị khác.

Đường cong vận hành tổng quát sẽ hướng dẫn cho người thao tác ở thiết bị tái sinh phải tuân theo qui luật phù hợp với điều kiện tối ưu của đường cong vận hành này.

Trên thực tế, người vận hành cần phải kiểm tra trực tiếp hai chỉ tiêu là tốc độ tuần hoàn xúc tác và hàm lượng oxy trong vùng cháy.

Còn hai chỉ tiêu khác là lượng cốc trên xúc tác và tốc độ khí tái sinh không cần kiểm tra trực tiếp mà chỉ qua phân tích để xác định được lượng cốc bám trên xúc tác, từ đó qui định tốc độ khí tái sinh và nồng độ oxy trong vùng tái sinh, để đảm bảo sau khi tái sinh hàm lượng cốc chỉ còn ≤ 0,2% khối lượng trên xúc tác. Cách xác định sẽ trình bày ở ví dụ dưới đây.

2.1. Oxy trong vùng cháy

Người vận hành kiểm tra hàm lượng oxy trong vùng cháy khi sử dụng máy phân tích oxy. Khi vận hành bình thường, máy phân tích oxy sẽ cho biết lượng dư không khí đã được thổi từ tháp tái sinh là bao nhiêu. Khoảng nồng độ oxy thích hợp trong vùng cháy là 0,5 đến 0,8% mol. Nếu nồng độ oxy cao hơn sẽ làm quá trình cháy mãnh liệt hơn, dẫn tới tăng nhiệt độ quá cao làm nguy hại cho xúc tác và các trang thiết bị trong vùng cháy. Nếu nồng độ oxy thấp hơn sẽ giảm quá trình cháy cốc và không tách hết lượng cốc cần tách, hay nói cách khác là không thể hoàn thành quá trình cháy trong vùng cháy.

Nồng độ oxy tối thiểu được xác định khi sử dụng đường cong vận hành như ví dụ sau:

Nếu điều kiện vận hành ở bộ phận tái sinh là:

- Hàm lượng cốc trên xúc tác đã làm việc: 5% khối lượng.
- Chiều dài vùng cháy: 90% thiết kế.
- Tốc độ vận chuyển xúc tác: 82% thiết kế.

thì nồng độ oxy tối ưu là 0,6% mol.

2.2. Lượng cốc bám trên xúc tác đã làm việc

Những điều kiện vận hành trong bộ phận reactor nhằm kiểm tra và khống chế lượng cốc bám trên xúc tác đã làm việc. Hàm lượng cốc là một hàm số của tốc độ truyền nguyên liệu, trị số octan NO của sản phẩm, chất lượng nguyên liệu, áp suất reactor, tốc độ tuần hoàn hydro và tốc độ vận chuyển xúc tác. Khi thao tác thông thường sẽ có khoảng 3 đến 7 % khối lượng cốc bám trên xúc tác, chỉ trong khoảng này chất lượng xúc tác và thời gian làm việc của xúc tác mới là thích hợp nhất.

Biện pháp đánh giá hàm lượng cốc trên xúc tác cho phép hiểu rằng điều kiện vận hành như vậy có cho phép hay không. Lượng cốc tối đa bám trên xúc tác cho phép được xác định từ đường cong vận hành chung như chỉ ra ở ví dụ sau:

Nếu điều kiện vận hành ở bộ phận tái sinh là:

- Tốc độ vận chuyển xúc tác: 100% theo thiết kế.
- Oxy trong vùng cháy: 0,8% mol.
- Chiều dài vùng cháy: 90% của thiết kế.

thì hàm lượng cốc cho phép cực đại là 5,4% khối lượng.

Như vậy phải điều chỉnh điều kiện vận hành của lò phản ứng để giới hạn hàm lượng cốc bám trên xúc tác tối đa là 5,4% khối lượng.

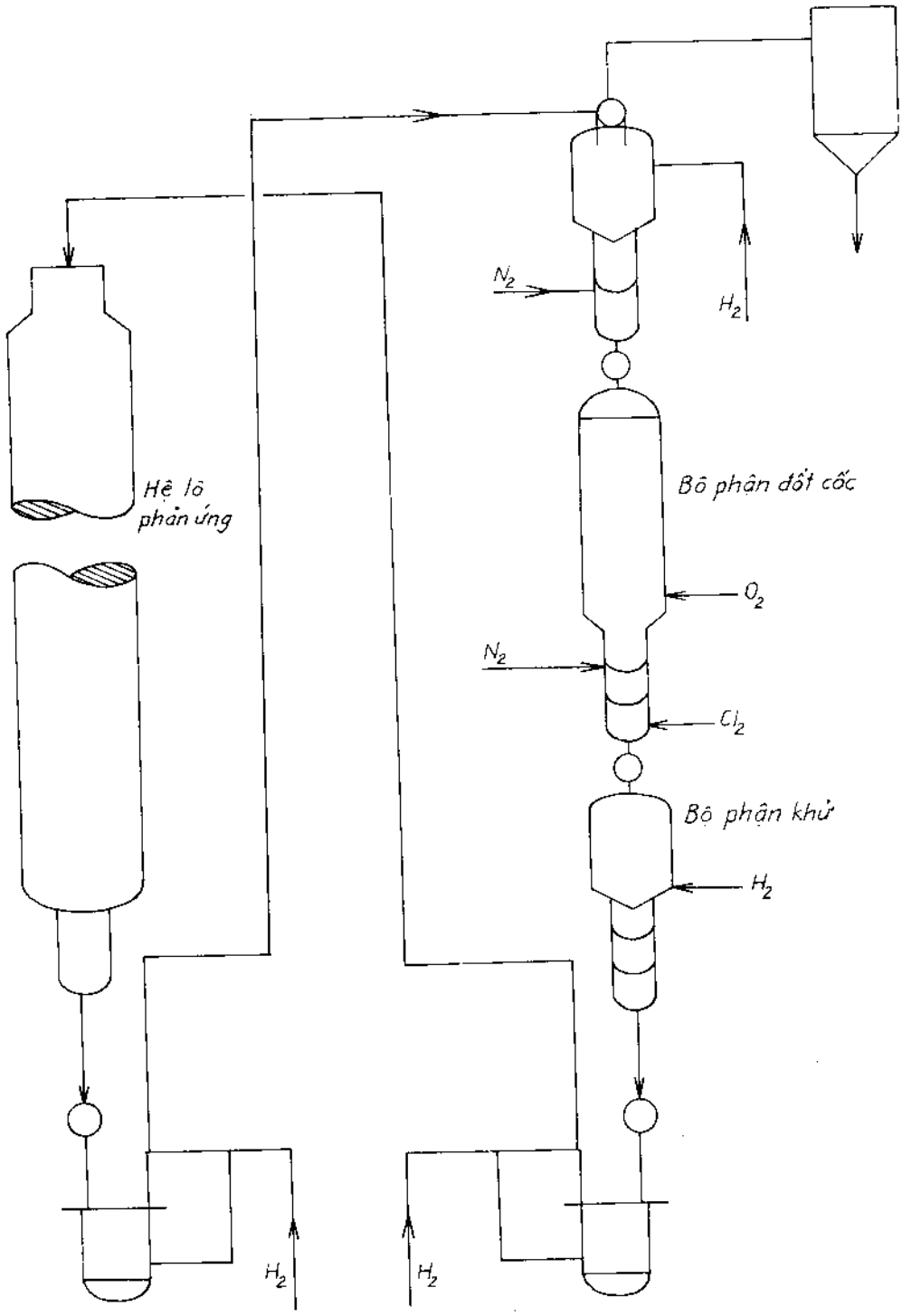
2.3. Nhiệt độ của các lớp trong vùng cháy

Các điều kiện vận hành trong bộ phận tái sinh được đảm bảo khi khống chế chặt chẽ nhiệt độ "từng lớp" trong vùng cháy. Nhiệt độ này sẽ cho biết dấu hiệu tốt hay xấu về sự cháy cốc trong vùng. Từ đỉnh tới đáy của vùng cháy, nhiệt độ của các lớp sẽ tạo nên một hình ảnh rất rõ ràng về tốc độ của quá trình. Thông thường có ba qui luật chung liên quan đến hình ảnh thay đổi nhiệt độ của các lớp.

a. Nhiệt độ cực đại (đỉnh của đường cong) sẽ nằm trong khoảng 40% kể từ đỉnh của vùng cháy xuống phía dưới. Khi đó, tốc độ cháy cốc ở đây là lớn nhất.

b. Đỉnh nhiệt độ không xuất hiện mà cả hai đầu vùng cháy nhiệt độ như nhau. Điều này chứng tỏ sự cháy cốc chủ yếu là ở đáy của vùng cháy.

c. Sự thay đổi khác của đường cong nhiệt độ sẽ báo động cho người vận



Hình 7-15 . Sơ đồ của bộ phận tái sinh xúc tác

hành biết để thay đổi các thông số vận hành trong tháp tái sinh.

Nhiệt độ các lớp trong vùng cháy là hàm số của nồng độ oxy đưa vào vùng cháy, của tốc độ vận chuyển xúc tác, của lượng cốc bám trên xúc tác và của tốc độ khí tái sinh. Nhiệt độ lớp sẽ tăng ở nơi khi mà tại đó tốc độ cháy cốc lớn.

Cực đại của đỉnh nhiệt độ lớp thường là 593°C. Nếu vượt quá nhiệt độ này sẽ phá hỏng xúc tác reforming, thậm chí làm nguy hiểm cho trang thiết bị khác của tháp tái sinh.

Khi máy phân tích oxy không làm việc hay làm việc không đúng, không định cỡ được hay bị sự cố thì ngay lập tức người thao tác cần phải hạ ngay nhiệt độ đầu mà không cần quan tâm là cốc cháy thế nào cho đến khi máy phân tích làm việc trở lại. Nhiệt độ của các lớp trong vùng cháy không đóng góp gì cho kết quả phân tích oxy trong vùng cháy.

2.4. Vùng khử

Vùng khử được vận hành bằng cách tự động điều khiển các thông số công nghệ để tránh xảy ra hiện tượng nổ do sự xâm nhập khí hydro và khí cháy hay oxy trong vùng cháy. Chương trình điều khiển vùng khử (Lock Hopper) theo chương trình logic gồm 5 bước sau (bảng 7 - 12):

Ready: Lúc này trong vùng Hopper chứa đầy xúc tác và đủ áp suất ở vùng tách khí, chỉ chờ tín hiệu tiến hành chu trình.

Pressure: Vùng Lock Hopper đã có đủ áp suất theo thiết kế. Áp suất này bằng áp suất ở vùng bunke chống tràn xúc tác (Surge Zone).

Unload: Đẩy xúc tác từ vùng Lock Hopper vào vùng Surge Zone, bước này sẽ kết thúc khi mức chất đầy nằm ở giới hạn thấp.

Depressure: Áp suất trong vùng Lock Hopper được giảm xuống để cân bằng áp suất giữa nó và vùng tách khí khỏi xúc tác.

Load: Xúc tác được đẩy từ vùng tách khí vào vùng Lock Hopper. Bước này kết thúc khi mức chất đầy nằm ở giới hạn trên và chu trình lại chuyển sang bước *Ready* từ đầu.

Các van khống chế tự động logic là van X_5, X_6 và X_7:

- van X_5 gọi là van Upper
- van X_6 gọi là van Lower
- van X_7 gọi là van Make up nối từ hệ khí cao áp.

Hoạt động của các van này được trình bày ở bảng 7-12, được khống chế và điều khiển tự động logic (Programmable Logic Controller - PLC):

Bảng 7 - 12

Bước	Upper valve (X_5)	Lower valve (X_6)	Lock Hopper (pressure)	L/H zone (Mức)
Ready	Mở	Đóng	2,5 kG	Cao
Pressure 1	Mở → Đóng	Đóng	2,5 kG	Cao
Pressure 2	Đóng	Đóng → Mở	2,5 - 5,9 kG	Thấp
Unload	Đóng	Mở	5,9 kG	Thấp
Depressure 1	Đóng	Mở → Đóng	5,9 kG	Thấp
Depressure 2	Đóng → Mở	Đóng	5,9 - 2,5 kG	Cao
Load	Mở	Đóng	2,5 kG	Cao

Sau này hãng UOP cũng đã cải tiến công nghệ, không bố trí bốn lò phản ứng chồng lên nhau mà chia thành hai hệ, một hệ gồm ba lò phản ứng trên một trục còn lò phản ứng thứ 4 đứng riêng. Với cách bố trí như vậy đã phát huy đầy đủ các ưu điểm của mô hình thiết kế trước đây và cả ưu điểm của công nghệ FIN (IFP). Sơ đồ công nghệ mới của UOP và của FIN được thể hiện ở hình 7 - 16 và 7 - 17.

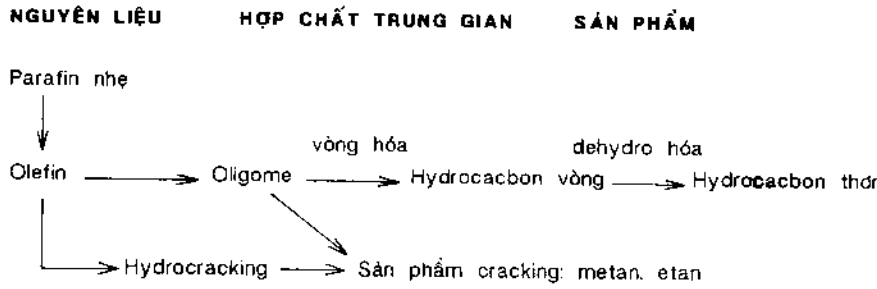
7.6. QUÁ TRÌNH NEW REFORMING

Sau một thời gian dài phát triển, công nghiệp lọc hóa dầu đã thiết lập được công nghệ mới có khả năng reforming chọn lọc khí hóa lỏng và naphta nhẹ thành các cấu tử cao octan cho phép pha trộn tạo xăng có chất lượng cao và các sản phẩm hydrocacbon thơm.

Khí hóa lỏng đầu tiên được sử dụng làm nhiên liệu dân dụng và nguyên liệu để sản xuất olefin nhẹ bằng cách dehydro hóa hay cracking hơi. Sau đó, khí hóa lỏng trở thành một vấn đề lớn của lọc dầu vì khí hóa lỏng vượt quá mức tiêu thụ và trở nên khó bán trên thị trường. Tiếp theo chính naphta nhẹ cũng thừa do số lượng trộn vào xăng cao octan ngày một giảm xuống do trị số octan của naphta nhẹ quá thấp.

Từ năm 1996 đến nay, công nghiệp dầu khí đã thay đổi công nghệ để sử dụng naphta nhẹ và khí hóa lỏng làm nguyên liệu cho sản xuất xăng cao octan và hydrocacbon thơm.

Trong năm 1997, quá trình "New reforming" đã được phát triển mạnh nhằm mục đích này. Các bước phản ứng của quá trình này có thể tổng quát hóa như ở hình 7-16.



Hình 7-16. Phản ứng reforming parafin nhẹ

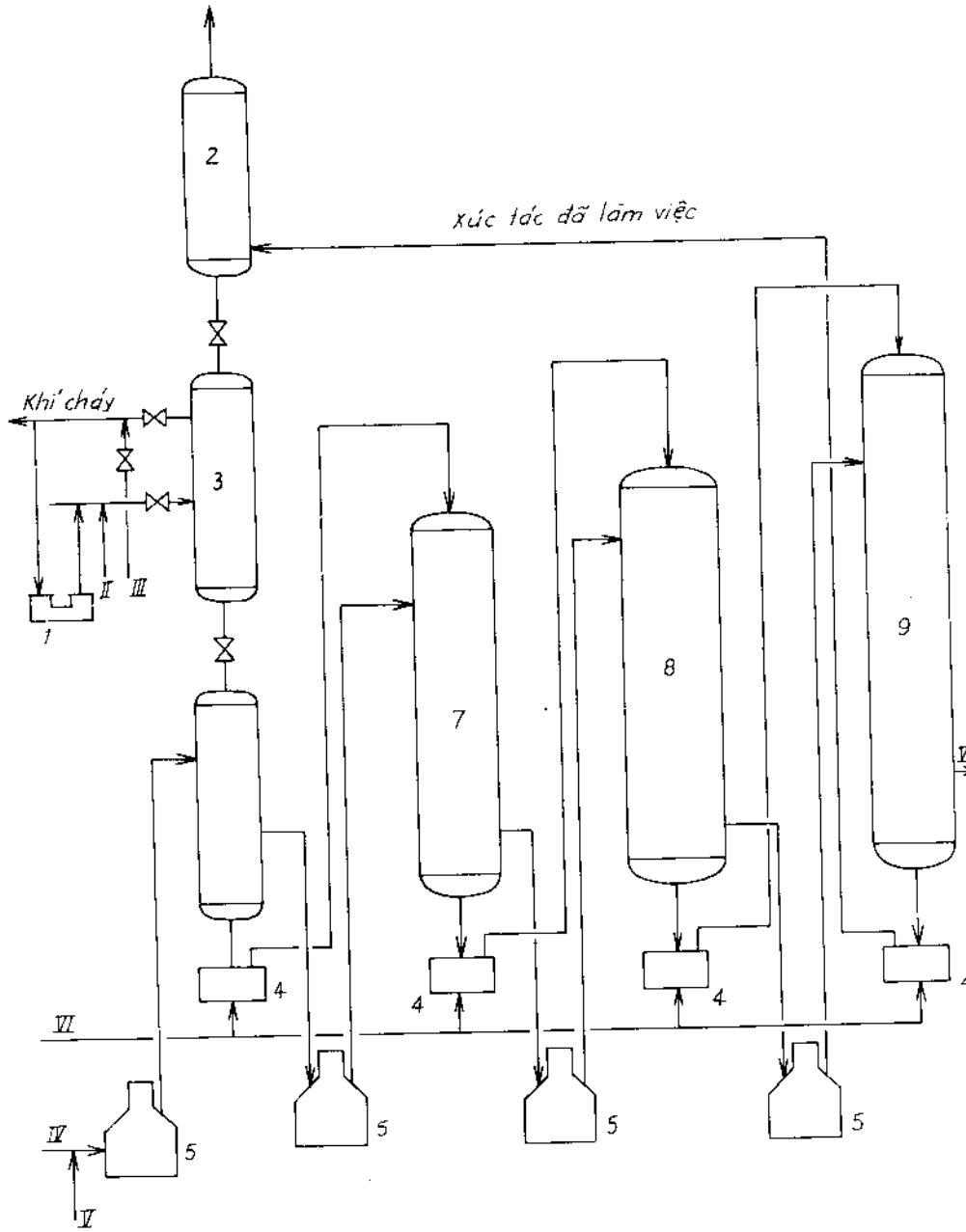
Các phản ứng xảy ra trong quá trình "New reforming" gồm:

- Dehydro hóa parafin tạo ra olefin.
- Oligome hóa olefin để tạo thành dime và trime.
- Vòng hóa dime và trime.
- Dehydro hóa hợp chất vòng tạo hydrocacbon thơm.

Ngoài các phản ứng chính trên, còn xảy ra các phản ứng phụ như hydrocracking tạo metan, etan hay phản ứng ngưng tụ tạo cốc bám trên xúc tác.

Trong sơ đồ công nghệ reforming mới của UOP, xúc tác được sử dụng trong quá trình là zeolit. Xúc tác zeolit có tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hóa. Tính chọn lọc hình học của zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocacbon thơm một vòng. So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình "New reforming" tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn. Do vậy, việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ CCR hay sử dụng lò dự trữ.

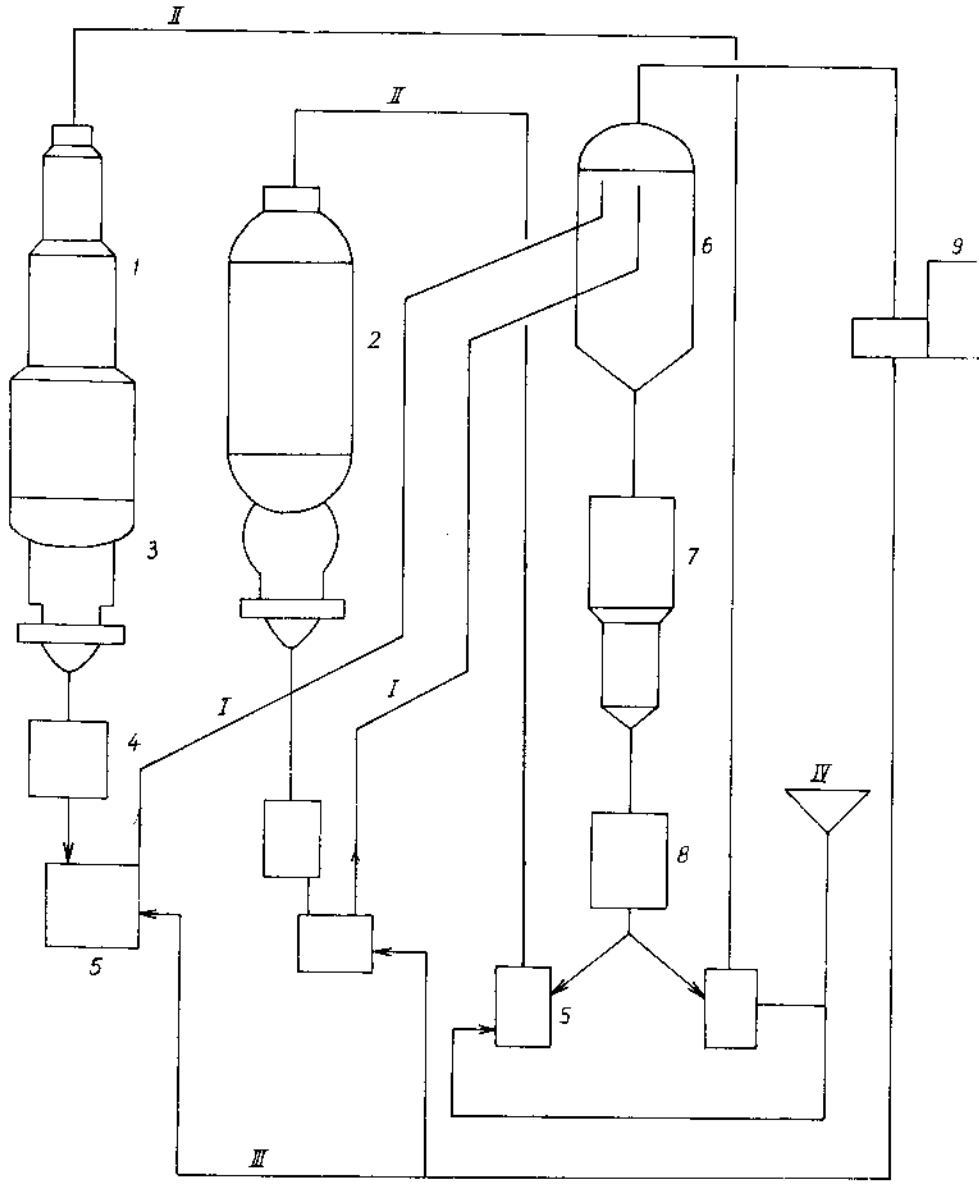
Sự phát triển của "New reforming" được khái quát ở bảng 7.13. Hãng BP và UOP tập trung phát triển quá trình Cyclar và ở Arap Xêut đã xây dựng nhà máy "New reforming" đầu tiên của Chiyoda (Nhật Bản) với năng suất đến 47.000 thùng/ngày (lớn như FCC). Hãng Chiyoda và Mitsubishi phát triển quá trình Z-former. Từ cuối năm 1990 họ đã nghiên cứu thành công nhà máy cỡ nhỏ 200 thùng/ngày có các chỉ tiêu kinh tế rất tốt. Xúc tác cho quá trình



Hình 7-17. Quá trình reforming xúc tác của FIN

1. Máy nén; 2. Tháp chứa xúc tác; 3. Lò tái sinh; 4. Thùng phân phối; 5. Lò đốt 6, 7, 8, 9. Lò phản ứng.

I- Khí cháy; II- Khí nitơ; III- Hơi nước; IV- Nguyên liệu; V- Hydro; VI- Hơi; VII- Sản phẩm.



Hình 7-18. Sơ đồ tuần hoàn xúc tác dây chuyền Reforming UOP

I- Đường vận chuyển xúc tác lên lò tái sinh; II- Đường vận chuyển; xúc tác lên lò phản ứng chính; III- Khí vận chuyển xúc tác. IV- Khí vận chuyển xúc tác vào lò phản ứng chính.

1- Lò Reforming 1-3; 2- Lò Reforming cấp 4; 3- Thiết bị xúc tác; 4- Bunke chứa; 5- Cung cấp xúc tác; 6- Bunke chứa xúc tác đã làm việc; 7- Lò tái sinh; 8- Bunke của xúc tác đã tái sinh; 9- Máy nén khí.

Z- former cũng là xúc tác zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý tuyệt vời, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất cao với thời gian làm việc suốt cả năm.

Bảng 7 - 13. **Các quá trình New reforming**

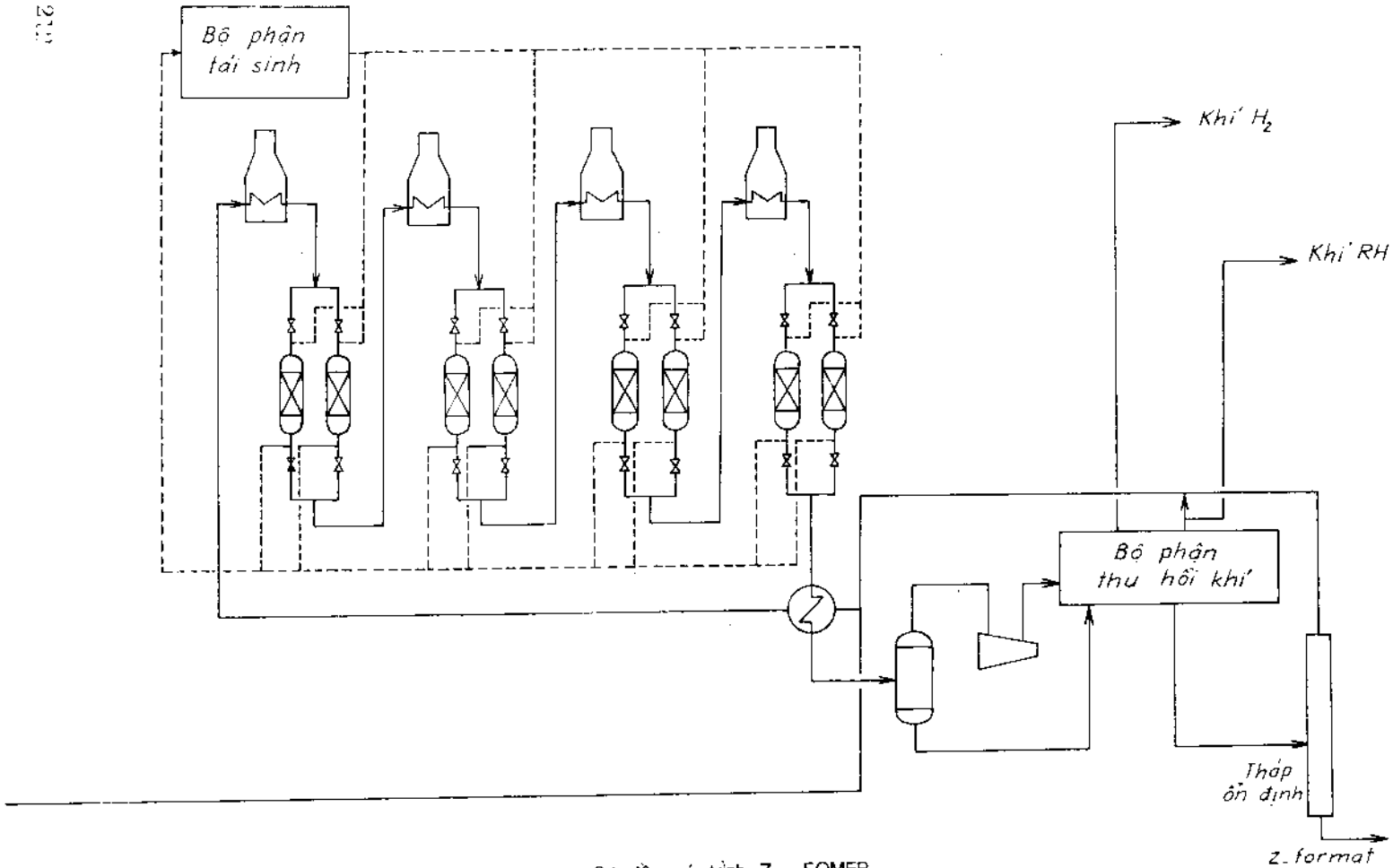
Quá trình	Hãng thiết kế	Nguyên liệu
Cyclar	BP/UOP	LPG
Z-Former	Mitsubishi/Chiyoda	LPG, naphta nhẹ
Aromax	CRC	Naphta nhẹ
Aroforming	IFP	Naphta nhẹ
Mz forming	Mobil	Naphta nhẹ, naphta nhiều olefin

Sơ đồ quá trình Z- former (hình 7 - 19) gồm bộ phận reactor và bộ phận phân tách sản phẩm khí - lỏng, dùng các reactor đoạn nhiệt có bộ phận đốt kế bên. Một hệ thống van cố định dùng cho reactor và có 4 reactor nối tiếp nhau. Mỗi reactor có một reactor dự trữ để đốt cốc lắng trên xúc tác khi tái sinh. Quá trình tái sinh đơn giản và tương tự như quá trình reforming tái sinh gián đoạn (Power Forming). Cân bằng vật chất và sản phẩm của quá trình Z- former từ các nguyên liệu khác nhau được trình bày ở bảng 7 - 14.

Bảng 7 - 14. **Năng suất sản phẩm của quá trình Z-Former**

Nguyên liệu / Sản phẩm	Naphta nhẹ	Butan	Propan
Năng suất sản phẩm, % khối lượng:			
- H_2	2,8	3,2	3,4
- Khí khô	34,1	36,8	42,7
- Hydrocacbon thơm	63,1	60,0	53,9
- **Tổng**	**100**	**100**	**100**

Nếu dùng nguyên liệu là butan, tổng năng suất RHa là 60% kh.l. so với nguyên liệu; Năng suất hydro tới 3,2% so với nguyên liệu hay 1210 N/m^3/thùng. Trong sản phẩm chứa rất ít các hợp chất không thơm do đó làm tăng giá trị của octan và cả giá trị RHa riêng biệt. Hãng Chevron đã xây dựng phân xưởng Aromax ở USA, Nhật và Arập Xêut. Nhà máy thứ 3 ở Arap Xenut do Chiyoda xây dựng.



Hình 7-19. Sơ đồ quá trình Z - FOMER

Chương 8

QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING

8.1. GIỚI THIỆU

Quá trình hydrocracking lần đầu tiên được áp dụng vào năm 1927 trong khu Liên hợp chế biến than Leina (CHLB Đức) với mục đích hydro hóa than nâu. Trên cơ sở đó, các nhà công nghệ đã nghiên cứu thiết kế các phương pháp hydrocracking mới để sản xuất nhiên liệu, dầu bôi trơn. Một số năm sau hãng Esso đã đưa ra quá trình hydrocracking dùng để chế biến các nguyên liệu là phần cất của dầu mỏ thành các sản phẩm nhiên liệu.

Công nghệ ôtô và máy bay phát triển đã đòi hỏi phải tăng nhanh về số lượng cũng như chất lượng của nhiên liệu cho động cơ và dầu bôi trơn. Điều đó thúc đẩy cho các quá trình chế biến có hiệu quả như cracking xúc tác, reforming xúc tác, alkyl hóa và izome hóa phát triển, cũng nhờ động lực đó mà quá trình hydrocracking phát triển với nhịp độ nhanh. Bằng hydrocracking có thể chế biến rất có hiệu quả các dạng nguyên liệu cặn và phần cất dầu mỏ thành nhiên liệu, dầu bôi trơn, đồng thời còn cho phép nhận các nguyên liệu cho các quá trình chế biến hóa dầu và lọc dầu. Theo dõi sự tiến triển về công suất hydrocracking ở Mỹ cho thấy, quá trình này phát triển với tốc độ rất nhanh (bảng 8 - 1). Năm 1962, năng suất tổng cộng của hydrocracking mới chỉ đạt 1 triệu tấn nguyên liệu/năm, đến năm 1964 đã tăng lên 4 lần và đến năm 1968 đã tăng lên 40 lần, từ vài thiết bị đã thiết kế và đưa vào sản xuất tới 40 thiết bị vào năm 1968. Riêng Hãng Chevron Research & Technology Co., tính đến năm 1996 đã xây dựng 49 nhà máy hydrocracking.

Sự phát triển nhanh chóng quá trình hydrocracking là do các ưu điểm sau:

a. Độ linh động của quá trình, nghĩa là quá trình có khả năng nhận từ cùng một loại nguyên liệu được nhiều sản phẩm khác nhau, chủng loại sản phẩm có giá trị cao hơn, hay có khả năng chế biến được nhiều dạng nguyên liệu khác nhau, từ xăng nặng (naphta nặng) cho tới cặn dầu mỏ.

b. Hiệu suất sản phẩm lỏng cao, đặc biệt tạo được nhiều nhiên liệu động cơ.

c. Chất lượng cao của các sản phẩm nhận được.

Bảng 8 - 1. **Quá trình phát triển của hydrocracking ở Mỹ**

Năm	1962	1964	1966	1968	1973
Công suất tổng cộng, 10^6 tấn/năm	1	4,5	14,5	42,6	45,5
Số thiết bị hydrocracking	5	13	26	40	45

Mục đích của quá trình hydrocracking là nhằm nhận được sản phẩm trắng (xăng, kerosen, diezel) cũng như khí hóa lỏng LPG từ nguyên liệu là phần nặng, có khối lượng phân tử cao hơn nhiều và ít giá trị hơn so với sản phẩm. Ngoài ra, nó còn được áp dụng để hydro hóa làm sạch các phân đoạn dầu nguyên liệu hay sản phẩm dầu (các quá trình xử lý bằng hydro) đã đề cập ở các chương trước.

8.2. CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH

Hydrocracking được đặc trưng bởi các phản ứng bẻ gãy các mối liên kết. Sự cắt mối liên kết này trong điều kiện của quá trình xảy ra theo các loại phản ứng sau:

1. Hydrogenolyse các hợp chất dị nguyên tố chứa (O_2, N_2, S).
2. Cắt mạch các parafin và mạch nhánh alkyl.
3. Hydro hóa các hydrocacbon thơm.
4. Cắt vòng naphten.
5. Alkyl hóa các hợp chất vòng.
6. Izome hóa các mảnh phân tử vừa được tạo ra.
7. Bão hòa hydro các liên kết không no mới tạo thành.

Sự biến đổi mang đặc trưng vừa nối tiếp, vừa song song. Thứ tự các phản ứng (hay tốc độ của chúng) hoàn toàn phụ thuộc vào bản chất của các hợp chất với năng lượng liên kết khác nhau, phụ thuộc vào độ hoạt động của xúc tác được sử dụng và phụ thuộc vào điều kiện tiến hành quá trình hydrocracking.

Hydrogenolyse các hợp chất chứa dị nguyên tố O_2, N_2, S sẽ tạo thành các khí H_2S, NH_3 và H_2O cùng với các hydrocacbon tương ứng, tạo điều kiện dễ tách các khí này khỏi hydrocacbon sản phẩm.

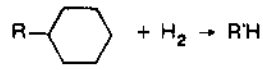
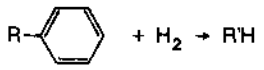
Phân hủy các hợp chất parafin phân tử lượng lớn chủ yếu xảy ra ở giữa mạch nơi mà liên kết C–C kém bền nhất. Nhờ phản ứng bão hòa hydro mà các phản ứng polyme hóa và ngưng tụ với sự tạo thành nhựa cốc bị kìm hãm rất mạnh. Chỉ có các hydrocacbon thơm ngưng tụ cao với mạch nhánh là C_1 hay C_2 là các hợp chất bền, không bị hydro hóa phân hủy mới có thể tham gia phản ứng tạo thành cốc.

Trong quá trình, xúc tác được dùng là xúc tác lưỡng chức với chức axit và chức oxy hóa khử. Do vậy các hợp chất nitơ đặc biệt là bazơ nitơ và các chất nhựa cốc là các độc tố mạnh đối với chức axit.

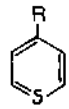
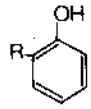
Nhìn chung các phản ứng hydrocracking là phản ứng tỏa nhiệt và ít có sự thay đổi thể tích. Nhưng nó được tiến hành dưới áp suất hydro rất cao với mục đích no hóa các sản phẩm, tránh sự ngưng tụ tạo thành cốc làm giảm hoạt tính xúc tác. Hiệu ứng nhiệt trung bình của các phản ứng được trình bày ở bảng 8 - 2 và 8 - 3.

Từ số liệu của các bảng trên cho thấy, các phản ứng bão hòa hydro thường là các phản ứng tỏa nhiệt nhiều hơn so với phản ứng hydrocracking.

Bảng 8 - 2. **Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hydrocacbon**

Các loại phản ứng	Nhiệt phản ứng (trung bình)	
	kcal/mol	kcal/l.H_2
A. Hydrocracking:		
- parafin: $RH + H_2 \rightarrow R_1H + R_2H$	11 - 14	0,49 - 0,625
- naphten: 	10 - 12	0,45 - 0,54
- Hydrocacbon thơm: 	10 - 11	0,45 - 0,49
B. Hydro hóa:		
- olefin: $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$	27 - 31	1,2 - 1,4
$RH_a + H_2 \rightarrow$ naphten	48 - 52	0,71 - 0,77

Bảng 8 - 3.

Phản ứng	Nhiệt phản ứng, kcal/mol H_2
a. Các dẫn xuất chứa S:	
- mercaptan:	
$R-SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$	12,5 - 17
- tioete:	
$R-S-R' + H_2 \longrightarrow RH + H_2S + R'H$	13,5 - 17
Tiofen:	
 $+ H_2 \longrightarrow H_2S + R'H$	16,25 - 16,7
- disunfua:	
$R-S-S-R' + H_2 \rightarrow RH + H_2S + R'H$	14
b. Các dẫn xuất chứa nitơ:	
$R-NH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$	19
c. Dẫn xuất chứa oxy:	
$ROH + H_2 \longrightarrow RH + H_2O$	24
 $+ H_2 \longrightarrow R_1H + H_2O$	16
$R-O-R' + H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2O$	23,5

Như vậy, hydrocracking có thể xem như là sự kết hợp của quá trình cracking xúc tác các chất ban đầu và hydro hóa các hợp chất không no vừa được tạo ra.

Cùng với phản ứng cracking và hydro hóa, khi hydrocracking nguyên liệu dầu còn xảy ra phản ứng izome hóa, phân hủy vòng, hydrodealkyl hóa, các quá trình này cũng góp phần tạo thành các hydrocacbon có giá trị cao trong sản phẩm. Ý nghĩa khá quan trọng trong quá trình tạo thành các hydrocacbon có giá trị cao là phản ứng izome hóa các *n*-parafin tạo ra *izo*-parafin. Phản ứng izome hóa sẽ giảm khi nâng cao nhiệt độ, còn khi tăng trọng lượng phân tử, phản ứng izome hóa sẽ tăng lên. Áp suất và nồng độ của hydro trong vùng phản ứng theo quan điểm nhiệt động học không ảnh hưởng nhiều tới cân bằng của phản ứng izome hóa.

Hiệu suất cực đại của các sản phẩm có ích được đảm bảo bởi sự chọn lựa xúc tác phù hợp, bằng cách hạn chế độ sâu biến đổi của nguyên liệu và tuần hoàn phần nguyên liệu chưa bị biến đổi. Để đạt được hiệu quả cao, xúc tác của quá trình hydrocracking cần phải có khả năng thúc đẩy quá trình cracking mạnh để có thể đảm bảo biến đổi được các cấu tử khó chuyển hóa nhất của nguyên liệu. Đồng thời xúc tác phải có khả năng izome hóa cao để tăng tỷ lệ giữa *izo*-parafin và *n*-parafin trong sản phẩm cuối. Hơn nữa, xúc tác hydrocracking cần phải có hoạt tính hydro hóa nhất định để no hóa các mảnh phân tử nhỏ được tạo ra trong quá trình phản ứng. Do vậy, giữa chức cracking và chức hydro hóa nên chọn tối ưu vì rằng phản ứng cracking không nên quá mạnh, quá nhanh so với sự hydro hóa các sản phẩm của cracking, nếu không ngay trên bề mặt của xúc tác sẽ xảy ra sự cát mạch tiếp các olefin để tạo khí hay ngưng tụ tạo cốc bám trên xúc tác. Đồng thời chức hydro hóa cũng không được quá mạnh bởi vì trong trường hợp này tỷ lệ giữa *izo*-parafin/*n*-parafin trong sản phẩm sẽ giảm xuống.

Một trong những phương pháp hoàn thiện xúc tác là bổ sung halogen (các hợp chất của flo hay clo) vào các xúc tác oxyt; chất mang chính là oxyt nhôm hay alumino silicat. Các Alumino silicat vô định hình được sử dụng làm chất mang khi sản xuất nhiên liệu cất trung bình, xúc tác chứa zeolit được sử dụng khi nhận xăng. Chức kim loại hay dùng là platin, paladi và reni. Một số đặc trưng của các xúc tác hydrocracking được trình bày ở bảng 8 - 4.

Bảng 8 - 4. **Thành phần các xúc tác đặc trưng và công dụng của chúng**

Thành phần xúc tác	Công dụng
- WS_2/Al_2O_3 hay aluminosilicat và loại xúc tác cổ điển	Hydrocracking than nâu, phân đoạn cất trung ở cấp I.
- Oxyt hay sunfit molipden và volfram trên aluminosilicat.	Hydrocracking than nâu, phân đoạn cất trung ở cấp I
- Aluminocobal-molipden	Hydrocracking một cấp nhận nhiên liệu diezel hay ở cấp I của quá trình nhận xăng, từ sản phẩm cặn dầu.
- Hợp chất niken/aluminosilicat.	Ở cấp II tại Mỹ và Liên Bang Đức
- Hợp chất niken, cobal, volfram/ aluminosilicat.	FIN, BASF ở hydrocracking 1 cấp FIN, BASF ở hydrocracking 2 cấp
- Xúc tác chứa Pt hay Pd - Pd/zeolit Y (hydrocracking-11) - Pt, Pd, Ni, Mo, Co.../zeolit	UOP hydro cracking một cấp hay hai cấp

8.3. CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ

Quá trình hydrocracking thường được thực hiện với lớp xúc tác cố định ở các điều kiện sau:

Áp suất, MPa	5 - 20
Nhiệt độ, °C	300 - 450
Tốc độ thể tích truyền nguyên liệu, h^{-1}	0,5 - 2,0
Bội số tuần hoàn khí chứa hydro, m^3/m^3	400 - 1000

Đa số các dây chuyền hydrocracking làm việc ở áp suất 10 đến 17 MPa và nồng độ hydro trong khí tuần hoàn 80-85%. Khi nguyên liệu và xúc tác đã cố định thì các điều kiện thao tác quá trình như nhiệt độ, áp suất và tốc độ truyền nguyên liệu sẽ quyết định chất lượng sản phẩm. Mức độ cracking và hydro hóa cũng như mức độ izome hóa đều phụ thuộc vào nhiệt độ. Như trên đã nêu, khi tăng nhiệt độ mức độ izome hóa giảm. Nhiệt độ thấp cũng tạo điều kiện nâng cao độ sâu hydro hóa. Khi nhiệt độ của quá trình thấp, người ta có thể nâng cao trị số octan của xăng và hoàn thiện các tính chất của nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel bằng cách giảm tốc độ truyền nguyên liệu.

Áp suất ảnh hưởng đến quá trình tách các hợp chất chứa S, N, O, hạn chế tạo cặn nặng và cốc. Khi tăng áp suất, sẽ hoàn thiện các chỉ tiêu trên nhưng lại tăng giá thành thiết bị.

Ảnh hưởng áp suất đến chất lượng sản phẩm được trình bày ở bảng 8 - 5, khi hydrocracking phân đoạn 350 - 500°C của dầu Romanskin ở nhiệt độ 400°C, tốc độ nạp nguyên liệu là 1 h^{-1}.

Ngoài ra, áp suất còn ảnh hưởng đến thời gian làm việc của xúc tác, vì rằng áp suất cao, quá trình tạo cốc giảm, sẽ kéo dài được chu trình làm việc của xúc tác.

Tốc độ thể tích truyền nguyên liệu phụ thuộc vào chất lượng của nguyên liệu, vào xúc tác được dùng, vào áp suất và mục đích nhận sản phẩm. Khi chế biến để nhận sản phẩm không còn có cặn từ nguyên liệu là phần cất chân không thành nhiên liệu cho động cơ, tốc độ thể tích trong khoảng 0,2 đến 0,5 h^{-1}, còn khi tiến hành quá trình ở chế độ hydrocracking nhẹ là 1 h^{-1} trở lên.

8.4. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ HYDROCRACKING

Ngày nay, người ta đã thiết kế các dây chuyền công nghệ hydrocracking chuyên dụng để sản xuất nhiên liệu cho động cơ (xăng, nhiên liệu phản lực,

Bảng 8 - 5. **Ảnh hưởng của áp suất đến chất lượng sản phẩm**

Chỉ tiêu	Nguyên liệu	Sản phẩm ở các áp suất khác nhau			
		50 at	100 at	150 at	200 at
Hàm lượng S, % W_t	2,2	0,26	0,1	0,06	0,05
Hàm lượng N	0,1	0,08	0,02	0,01	< 0,01
d_4^{20}	0,9168	0,8765	0,8595	0,8471	0,8393
Hàm lượng RH, %W_t					
Parafin và naphten	48	56,2	62,5	66,7	74,0
Thơm:					
- RH nhẹ	49,5	42,5	36,6	32,2	25,3
- RH trung bình	20	16,4	13,6	17,8	15,7
- RH nặng	15	12,2	3,8	6,7	5,8
Hàm lượng nhựa, %W_t	14,5	13,9	12,5	7,7	3,8
Hiệu suất sản phẩm:					
Phân đoạn sôi 180 °C	2,5	1,5	1,2	1,1	0,7
		2,7	4,3	5,0	6,2
Phân đoạn 180 - 350°C	10	46,4	52,2	52,4	55,5
Phân đoạn cặn > 350°C	90	50,9	43,5	42,6	38,3

diezel) và nhiên liệu cho nồi hơi (FO), nhận nguyên liệu để sản xuất dầu nhờn cơ sở chất lượng cao hay sản xuất khí hydrocacbon. Áp dụng phổ biến nhất là các quá trình với lớp xúc tác cố định: Isomark, Unicracking, Lomark của các Hãng UOP, IFP, Chevron. Research & Technology, CRT; MW, Kellogg Technology. Đó là các quá trình hydrocracking loại một cấp hoặc hai cấp. Việc lựa chọn sơ đồ nào đó phụ thuộc vào công suất, chất lượng của nguyên liệu và mục đích sản phẩm cần thu. Để sản xuất nhiên liệu DO và nhiên liệu phản lực, người ta thường áp dụng sơ đồ hydrocracking một cấp, còn để sản xuất xăng phải áp dụng sơ đồ hai cấp.

Sơ đồ công nghệ của quá trình một cấp được trình bày trên hình 8 - 1 được phân biệt với các quá trình hai cấp là đơn giản, kinh tế và cho phép nhận hiệu suất cực đại phần cất trung (nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel). Nhưng ở sơ đồ một cấp không cho hiệu suất xăng cực đại do đó hạn chế sự phát triển của quá trình này. Sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp được trình bày trên hình 8 - 2 và 8 - 3.

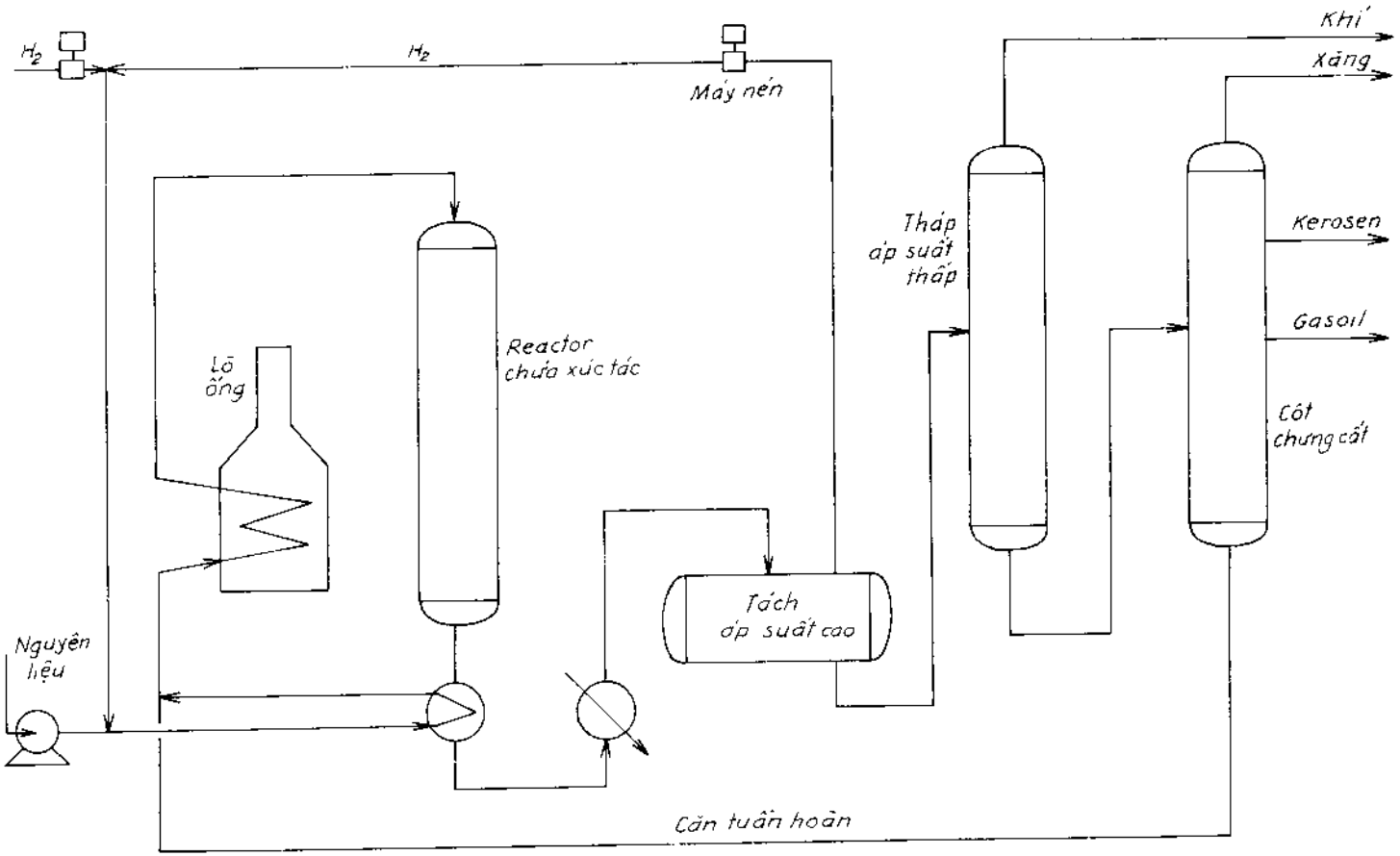
Trong sơ đồ 8 - 1, nguyên liệu được trộn với khí hydro theo tỷ lệ chọn trước, sau đó được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt và trộn với phần cặn tuần

hoàn rồi đi vào lò đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng, sau đó được dẫn vào lò phản ứng có chứa xúc tác. Các phản ứng hydrocracking xảy ra tại đây. Sau đó, hơi khí sản phẩm được qua thiết bị trao đổi nhiệt, làm nguội rồi vào thiết bị tách áp suất cao. Khí hydro được tách ra lại được tuần hoàn trở lại cùng với nguyên liệu. Sản phẩm lỏng được qua thiết bị tách áp suất thấp và sau đó vào tháp chưng cất. Nhờ thiết bị tách và chưng cất cho phép nhận các sản phẩm khác nhau từ khí đến xăng, kerosen và gasoil. Phần cặn nặng được đưa trở lại lò phản ứng.

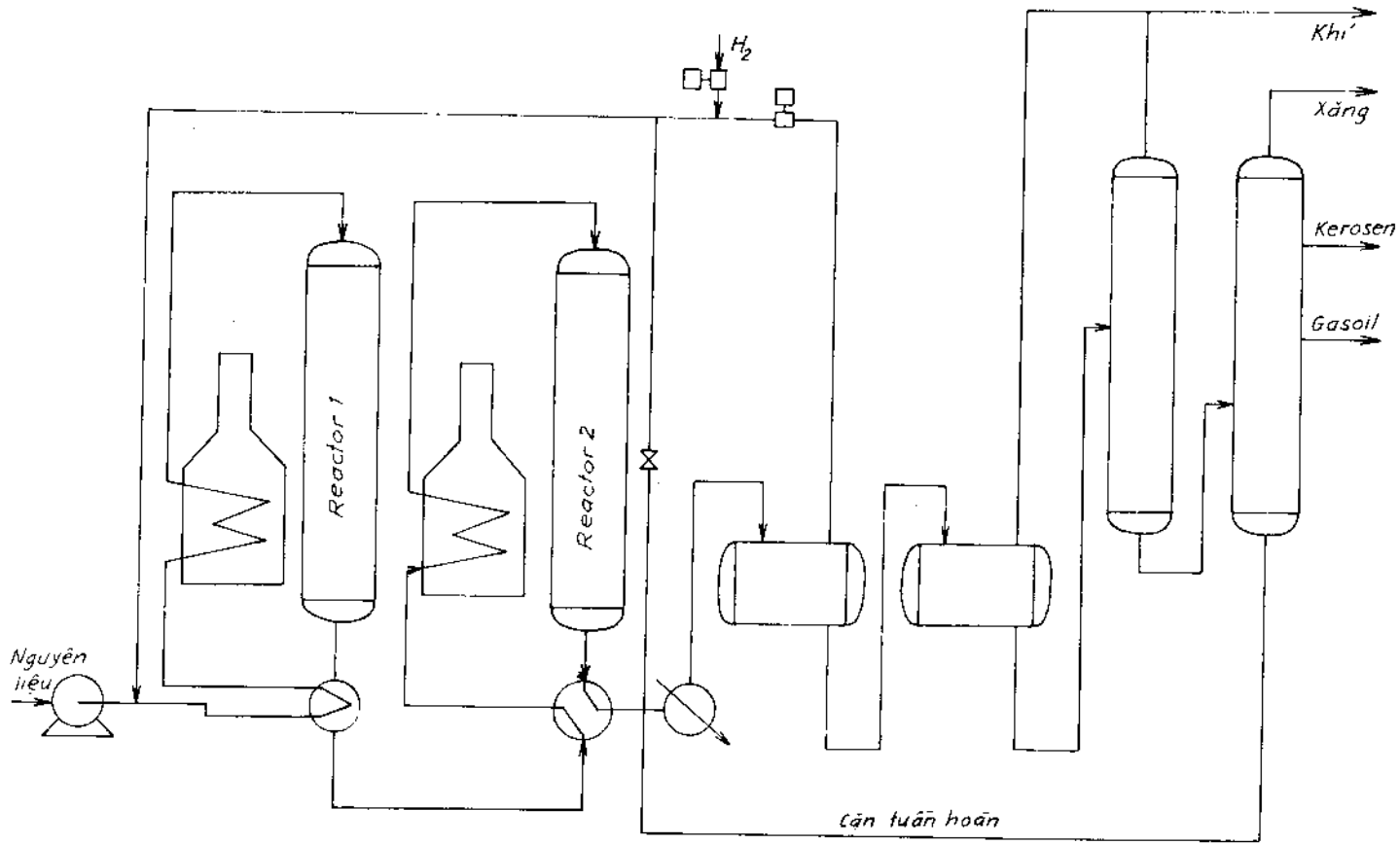
Sơ đồ cracking hai cấp (hình 8 - 2) khác với sơ đồ loại một cấp là hỗn hợp hơi sản phẩm ra khỏi cấp một được làm nguyên liệu cho chuyển hóa tiếp theo ở cấp thứ hai. Nhờ vậy mà mức độ chuyển hóa sâu hơn, cho phép nhận nhiều sản phẩm xăng và khí hơn so với sơ đồ hydrocracking một cấp.

Sơ đồ hình 8 -3 cũng là một dạng của hydrocracking hai cấp ở trên nhưng hoạt động linh hoạt hơn, nó có thể hoặc hoạt động như sơ đồ một cấp hoặc hoạt động như sơ đồ hai cấp. Điểm đặc trưng của sơ đồ này là hỗn hợp hơi sản phẩm đi ra sau cấp 1 được qua phân chia sơ bộ để tách các phần sản phẩm nhẹ trước khi đi vào lò đốt nóng của cấp thứ 2. Nhờ vậy mà tránh được quá trình bẻ mạch của các hydrocacbon nhẹ tạo khí, làm giảm hiệu suất của sản phẩm xăng. Chất lượng của nhiên liệu và của xăng hydrocracking như sau:

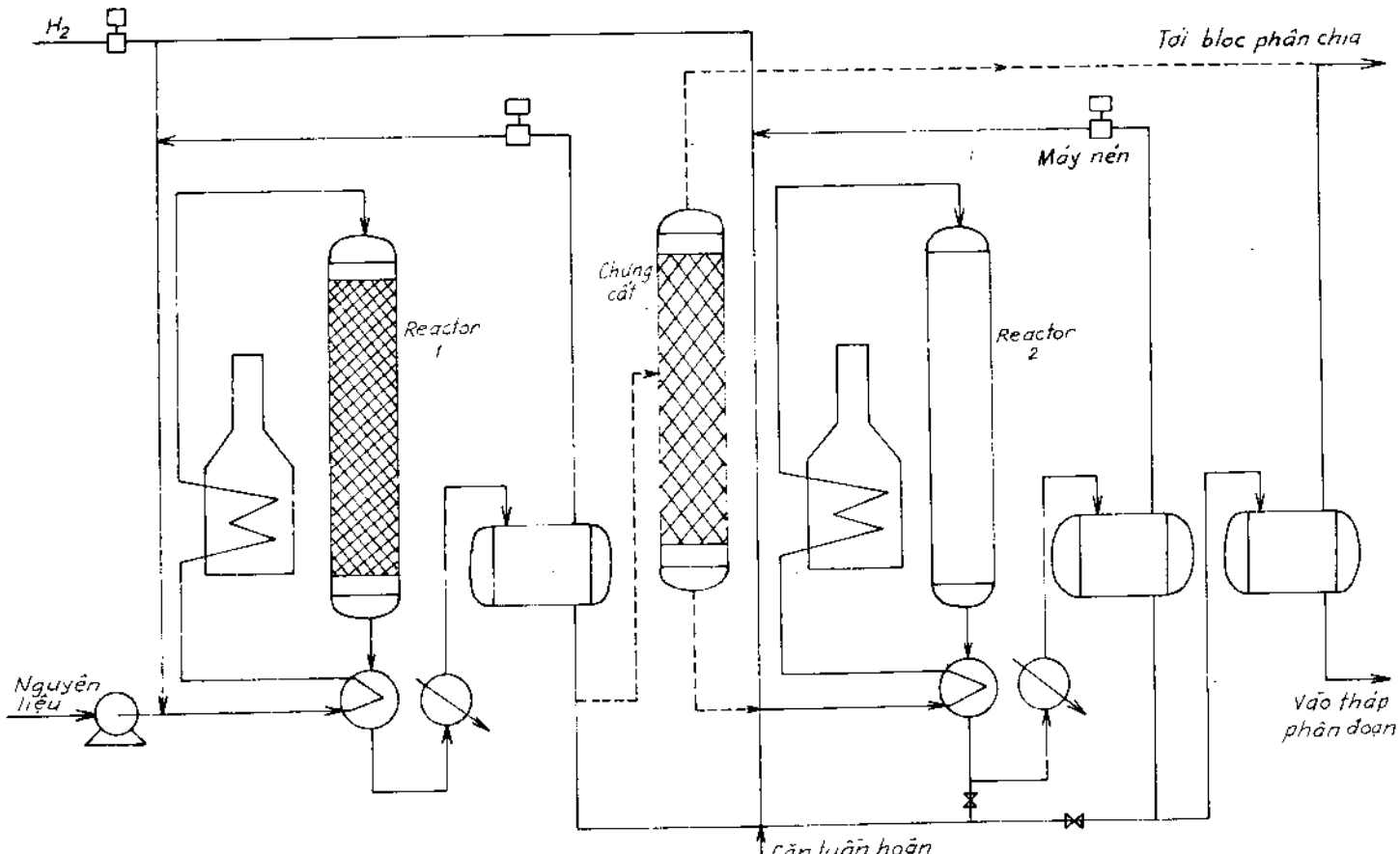
Chất lượng của nhiên liệu	**Nhiên liệu phản lực**		**DO**	
Chỉ tiêu	Loại 1	Loại 2	Mùa đông	Mùa hè
Nhiệt độ sôi, ^oC	165 - 270	135 - 270	165 - 330	165 - 360
Hàm lượng RH_A	8 - 22	18 - 22	20 - 25	25 - 30
d ở 20^oC, kg/m^3	800 - 810	775 - 790	820 - 835	845 - 855
Nhiệt độ đục	-50 - -65	-55 - -60		
Nhiệt độ đông đặc			-35 - -40	-10 - -15
Trị số xetan			> 47 - 49	50 - 52
Chất lượng của xăng hydro cracking	Phân đoạn đến 85^oC		85 - 165^oC	
d ở 20^oC, kg/m^3	660 - 670		740 - 750	
MON	81 - 83		55 - 57	
RON	83 - 84		54 - 58	
% parafin (izoparafin)	61 - 63 (42 - 40)		44 - 50 (30 - 33)	
% naphten	36 - 38		46 - 48	



Hình 8-1. Sơ đồ công nghệ hydrocracking một cấp



Hình 8-2. Sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp



Hình 8-3. Sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp linh hoạt

Chương 9

QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

Quá trình alkyl hóa là một quá trình quan trọng trong nhà máy lọc dầu nhằm chế biến các olefin nhẹ và izobutan thành cấu tử xăng có giá trị cao nhất đó là *izo*-parafin mà chủ yếu là *izo*-octan. Alkylat nhận được là cấu tử tốt nhất để pha trộn tạo xăng cao cấp cho nhà máy lọc dầu vì nó có trị số octan cao và độ nhạy nhỏ (RON ≥ 96, MON ≥ 94), áp suất hơi thấp. Điều đó cho phép chế tạo được xăng theo bất kỳ công thức pha trộn nào. Ngoài ra, khi alkyl hóa benzen bằng olefin nhẹ ta cũng sẽ thu được alkyl benzen có trị số octan cao dùng để pha chế xăng hoặc để tổng hợp hóa dầu và hóa học.

9.1. CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH

9.1.2. Đặc trưng nhiệt động học của phản ứng

Alkyl hóa *izo*-butan bằng nguyên liệu olefin nhẹ thường sử dụng nguyên liệu là phân đoạn C_2 - C_4 chứa olefin của các quá trình chế biến khác nhau trong khu lọc dầu. Các phản ứng cơ bản gồm:

$$izo\text{-}C_4H_{10} + C_2H_4 \longrightarrow \text{2,2 và 2,3-dimetyl butan} \quad (9.1)$$

$$izo\text{-}C_4H_{10} + C_3H_6 \longrightarrow \text{2,3-dimetyl pentan (và 2,4)} \quad (9.2)$$

$$izo\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \longrightarrow izo\text{-}C_8H_{18}\ (izo\text{-octan}) \quad (9.3)$$

(khí) (khí) (lỏng): $\Delta G = -27100 + 63{,}2T$

$\Delta G < 0$ khi $T^o \leq 156\ ^oC$

$$izo\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \longrightarrow izo\text{-}C_8H_{18} \quad (9.4)$$

(khí) (khí) (khí): $\Delta G = -18350 + 39{,}1T$

$\Delta G < 0$ khi $T^o \leq 196\ ^oC$

Alkyl hóa *izo*-parafin bằng olefin là một quá trình tỏa nhiệt có kèm theo giảm số lượng phân tử. Do vậy, khi giảm nhiệt độ và tăng áp suất sẽ thuận lợi cho quá trình nghĩa là cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành sản phẩm. Theo số liệu thực nghiệm người ta thấy rằng, nhiệt của phản ứng như sau:

Với propen → 195 kcal/kg alkylat.

Với buten → 175 kcal/kg alkylat.

Với penten → 140 kcal/kg alkylat.

9.1.2. Cơ sở của quá trình alkyl hóa izobutan bằng butylen

Trong công nghiệp dầu mỏ, sản phẩm alkyl hóa trước hết là dùng để chế tạo xăng. Vì vậy, cơ sở của quá trình về cơ bản là phản ứng tác dụng của izobutan với butylen khi có mặt xúc tác là các axit mạnh để tạo ra *izo*-octan - cấu tử có giá trị nhất của xăng. Phản ứng xảy ra theo cơ chế ion cacboni. Ion cacboni tùy theo loại xúc tác được sử dụng có thể tạo ra theo các hướng sau:

$$R{\cdot}CH_2-CH = CH_2 + H^+ \rightleftharpoons R{\cdot}CH_2 - {}^+CH-CH_3$$

$$R{\cdot}CH_2-CH = CH_2 + BF_3 \rightleftharpoons R{\cdot}CH_2 - {}^+CH-CH_2-BF_3$$

$$R{\cdot}CH_2-\underset{\underset{C}{|}}{C} = CH_2 + AlCl_3 \rightleftharpoons [R{\cdot}CH_2 - {}^+CH-CH_3]AlCl_4^-$$

Thời gian tồn tại của ion cacboni giao động trong khoảng thời gian nhất định, phụ thuộc vào cấu trúc, các hiệu ứng riêng và khả năng solvat của nó.

Sự tạo thành ion cacboni cũng tuân theo qui tắc nhất định. Khi tác dụng của H^+ với olefin thẳng thì ưu tiên tạo thành ion cacboni bậc 2 hơn là ion cacboni bậc 1. Chẳng hạn:

$$CH_3 - CH_2 - {}^+CH = CH_2 + H^+ \rightleftharpoons CH_3-CH_2 - {}^+CH-CH_3 \quad \text{(bậc 2)}$$

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H^+ \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH_2 - {}^+CH_2 \quad \text{(bậc 1)}$$

Nếu olefin có cấu trúc nhánh với liên kết đôi ở vị trí β sẽ cho ion cacboni bậc 3 nhiều hơn ion cacboni bậc 2:

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{{}^+C}-CH_2-CH_3 \quad \text{(bậc 3)}$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3- \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - {}^+CH-CH_3 \quad \text{(bậc hai)}$$

Điều này được chứng minh bằng các số liệu nhiệt tạo thành của các ion cacboni, ΔH (kJ/mol) ở bảng 9-1.

Độ bền của ion cacboni có thể xếp theo thứ tự giảm dần như sau:

ion bậc 3 > ion bậc 2 > ion bậc 1

Áp dụng trong công nghiệp alkyl hóa izobutan bằng buten, ta có các phản ứng như dưới đây:

Bảng 9 - 1. **Nhiệt phản ứng tạo thành các ion cacboni**

Ion cacboni	ΔH, kJ/mol
$..^{+}CH_4..$	1100
$CH_3\text{-}^{+}CH_2..$	941
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}^{+}CH_2..$	907
$CH_3\text{-}^{+}CH\text{-}CH_2$	798
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}^{+}CH_2$	869
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}^{+}CH\text{-}CH_3$	760
$(CH_3)_3{}^{+}C$	697

$C_4H_8 + H^+ \longrightarrow {}^{+}C_4H_9{}^{*}$ (giai đoạn tạo ra ion cacboni)

$$izo\text{-}C_4H_{10} + {}^{+}C_4H_9{}^{*} \longrightarrow n\text{-}C_4H_{10} + izo\text{-}{}^{+}C_4H_9 \qquad (9.5)$$

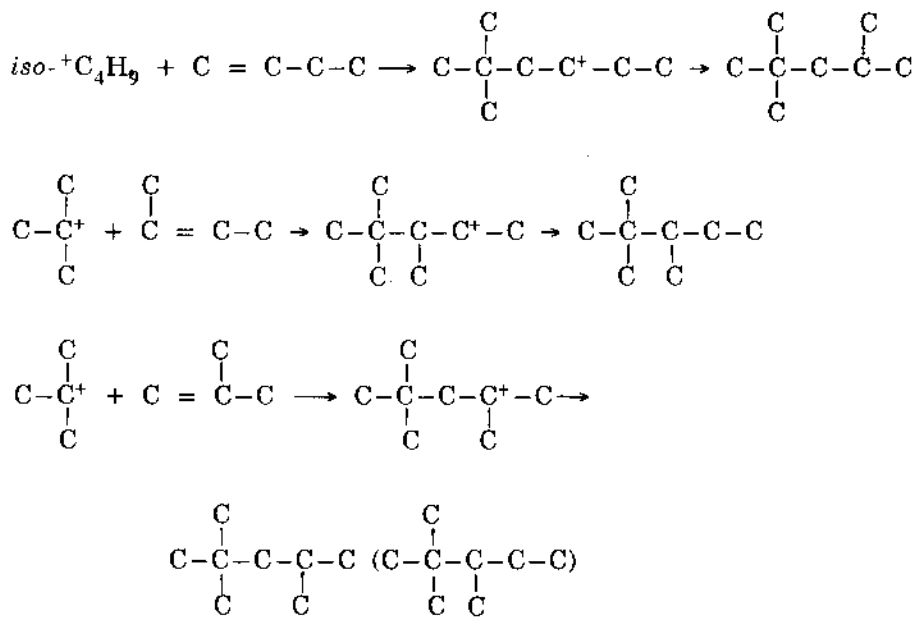
$$izo\text{-}{}^{+}C_4H_9 + C_4H_8 \longrightarrow izo\text{-}{}^{+}C_8H_{17} \qquad (9.6)$$

$$izo\text{-}{}^{+}C_8H_{17} + \text{iso } C_4H_{10} \longrightarrow izo\text{-}C_8H_{18} + izo\text{-}{}^{+}C_4H_9 \qquad (9.7)$$

$izo\text{-}{}^{+}C_4H_9$ lại tiếp tục tham gia phản ứng (9.6).

trong đó ion ${}^{+}C_4H_9{}^{*}$ là loại có cấu trúc bất kỳ.

Nếu nguyên liệu là phân đoạn C_4, có thể có các phản ứng sau:



Các ion *izo*-octan này có khả năng trao đổi ion hydrit với *izo*-butan để tạo thành sản phẩm *izo*-octan. Tất nhiên, riêng đối với buten 1 và 2 trong điều kiện alkyl hóa nó có thể trùng hợp tạo hydrocacbon nặng làm giảm nồng độ của xúc tác. Ngoài ra, còn có các phản ứng khác:

- Polyme hóa: $2C_3H_6 \longrightarrow C_6H_{12}$
- Chuyển hydro: $2.izo\text{-}C_4H_{10} + C_6H_{12} \longrightarrow C_8H_{18} + C_6H_{14}$
- Oligome hóa: $C_8H_{18} + C_4H_8 \longrightarrow C_{12}H_{26} \longrightarrow C_{20}H_{42}$
- Phản ứng phân bố lại: $2C_8H_{18} \longrightarrow C_7H_{14} + C_9H_{20}$
- Cracking: $C_{12}H_{26} \longrightarrow C_7H_{14} + C_5H_{12}$

  $\longrightarrow izo\text{-}C_4 + C_8H_{18}$

Từ cơ sở hóa học của quá trình alkyl hóa *izo*-butan bằng butylen, ta thấy rõ thực chất của quá trình là phải tạo thành ion *izo*-$^+C_4H_9$ mà phản ứng chính đó là sự chuyển ion hydrit ở *izo*-C_4H_{10}. Chỉ có các axit mạnh mới có hoạt tính xúc tác thúc đẩy tốc độ vận chuyển ion hydrit. Do vậy, xúc tác alkyl hóa trong công nghiệp thường là axit sunfuric hay HF. Tốc độ vận chuyển H^+ giảm xuống khi nồng độ axit giảm. Trong công nghiệp vẫn phổ biến các quá trình ứng với xúc tác axit trên.

9.2. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH

Nguyên liệu alkyl hóa công nghiệp là phân đoạn butan, butylen nhận được từ quá trình hấp phụ, phân chia khí của khí cracking xúc tác là chủ yếu. Phân đoạn này chứa 80 đến 85% C_4, phần còn lại C_3 và C_5. Propan và *n*-butan chứa trong nguyên liệu mặc dù không tham gia vào phản ứng nhưng nó lại ảnh hưởng đến quá trình bởi vì chúng chiếm thể tích vùng phản ứng và làm giảm nồng độ *izo*-butan, làm giảm nồng độ xúc tác. Để cải thiện điều kiện alkyl hóa cần thiết phải tách sâu hơn các *n*-parafin nhờ các cột tinh cất propan và butan. Trong nguyên liệu cũng cần chứa ít etylen và nhất là butadien, bởi vì khi tiếp xúc với axit (đặc biệt là axit sulfuric) chúng sẽ tạo thành các polyme hòa tan trong axit và làm giảm nồng độ axit. Ngoài ra, các hợp chất của oxy, nitơ, lưu huỳnh trong nguyên liệu cũng dễ tác dụng với axit và tăng tiêu hao axit. Hàm lượng và thành phần của olefin trong nguyên liệu có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng sản phẩm. Khi alkyl hóa *izo*-butan bằng olefin, sự ảnh hưởng của chúng đến các chỉ tiêu của quá trình được trình bày ở bảng 9 - 2.

Bảng 9 - 2. **Ảnh hưởng của nguyên liệu đến hiệu suất alkylat**

Chỉ tiêu	C_3H_6	C_3H_8 (40%), C_4H_8 (60%)	C_4H_8	C_5H_{10}
Hiệu suất alkylat so với olefin %V	178	174	172	160
Tiêu hao *izo*-butan %V	127	117	111	96
NO của alkylat sạch RON	89 - 92	92 - 95	94 - 97	90 - 93
RON [+ 0,8ml TEP/l.]	101,5 - 103	103,5 - 105	104,2 - 106,3	103 - 103,6
MON	87 - 90	90-93	92-94	90-92

Các cấu tử có giá trị nhất là *izo*-octan. Trong đó cấu tử chuẩn là 2,2,4-trimetylpentan có NO = 100. Sự phân bố của *izo*-C_8 phụ thuộc vào olefin nguyên liệu được trình bày trong bảng 9 - 3.

Bảng 9 - 3. **Sự phân bố của izo-octan trong sản phẩm alkyl hóa**

Hydrocacbon C_3	Olefin nguyên liệu				RON
	Buten 1	Buten 2	izo-buten	Hỗn hợp	
2,2,4 - trimetyl pentan	41,8	45,2	49,6	43,3	100
2,2,3 - trimetyl pentan	3,4	3,2	3,4	2,1	109
2,3,3 - trimetyl pentan	22,2	23,6	19,1	22,2	
2,3,4 - trimetyl pentan	17,3	16,4	12,7	20,3	
2,2 - dimetyl hexan	4,8	3,0	3,2	3,6	72,5
2,4 - dimetyl hexan	5,0	3,6	5,0	3,8	
2,5 - dimetyl hexan	5,0	4,4	7,0	4,6	
3,4 - dimetyl hexan	0,5	0,6	0,7	0,1	

9.3. XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

Xúc tác alkyl hóa có thể được chia thành các nhóm chính như sau:

- Xúc tác $AlCl_3$;
- Xúc tác H_2SO_4;
- Xúc tác HF.

Khi alkyl hóa benzen bằng olefin còn có thể dùng chất xúc tác khác như nhựa trao đổi ion hoặc xúc tác chứa zeolit.

- Để alkyl hóa *izo*-butan bằng olefin, quá trình dùng axit được sử dụng rộng rãi với H_2SO_4 nồng độ 94 đến 96% khối lượng, nồng độ axit đậm đặc hơn không mong muốn vì tính chất oxy hóa mạnh của nó và tính chất này làm phức tạp thêm quá trình như dễ tạo nhựa, dễ tạo SO_2, SO_3 và H_2S, làm giảm hiệu suất alkylat. Khi nồng độ axit thấp, nó xúc tác cho quá trình polyme hóa, dễ tạo thành các alkyl sulfat tương ứng và khi đốt nóng chúng bị phân hủy thành các hợp chất ăn mòn, làm loãng nhanh axit H_2SO_4.

Axit H_2SO_4 đã sử dụng trong các dây chuyền hiện đại thường được đưa vào tái sinh bằng phương pháp phân hủy nhiệt độ cao. Hiệu quả của quá trình alkyl hóa được tăng lên khi thêm vào xúc tác các chất kích hoạt đặc biệt, nó làm thay đổi sức căng bề mặt của giới hạn phân chia pha hoặc tạo thành nhũ tương trong axit H_2SO_4.

- Với xúc tác HF, người ta thường dùng với nồng độ ≥ 87%. Do có mặt các sản phẩm nặng vì polyme hóa và nước mà làm giảm nồng độ HF. Độ hoạt tính tốt nhất đạt được khi trong xúc tác chỉ chứa lượng nhỏ hơn 1,5% H_2O và 12% hydrocacbon nặng. Khi nồng độ HF < 87%, nó được đưa đi tái sinh. Tiêu hao axit HF thường nhỏ hơn so với H_2SO_4 (< 0,14 Ib/thùng alkylat so với H_2SO_4 là 25÷30 Ib/thùng alkylat).

Ngày nay, UOP đã phát minh ra xúc tác HF dạng axit rắn và dị thể hóa xúc tác HF. Cải tiến mới của UOP với xúc tác rắn và dị thể hóa xúc tác HF mang lại các ưu điểm nổi bật là:

- Thay thế được axit HF dạng lỏng có tính ăn mòn mạnh và độc hại do vậy thao tác an toàn hơn và môi trường sạch hơn.
- Độ hoạt tính tương đương với dùng HF lỏng.
- Dễ tách sản phẩm alkylat vì đã dị thể hóa xúc tác.

Xúc tác chứa zeolit.

Khi dùng xúc tác axit mạnh (H_2SO_4 đặc, HF) để sản xuất alkylat đã xuất hiện nhiều vấn đề phức tạp như xảy ra nhiều phản ứng phụ: polyme hóa hay oxy hóa. Nhưng khi chuyển sang dùng xúc tác zeolit các phản ứng này được cải thiện.

Alkyl hóa *izo*-parafin bằng olefin trên xúc tác chứa zeolit cho đến nay chưa được áp dụng rộng rãi nhưng những ưu điểm của chúng đã thúc đẩy quá trình nghiên cứu ứng dụng xúc tác này trong tương lai cho quá trình alkyl hóa.

Xúc tác chứa zeolit thường là loại CaNiY hay LaHY, nhất là xúc tác dạng zeolit Y có chứa Ca và các nguyên tố đất hiếm. Khi dùng xúc tác này, điều kiện công nghệ của phản ứng có khác hơn: nhiệt độ cao và áp suất cao hơn so với khi dùng HF, nhưng ưu điểm của nó là ít phản ứng phụ và dễ tách xúc tác, sản phẩm tạo thành tinh khiết hơn.

9.4. CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

Chế độ công nghệ ở các dây chuyền khác nhau sẽ được điều chỉnh khác nhau. Các thông số công nghệ chính của alkyl hóa *izo*-parafin bằng olefin là nhiệt độ, nồng độ axit, tỷ lệ *izo*-butan/olefin và thời gian phản ứng. Ở mỗi loại dây chuyền sẽ có các thông số thích hợp.

9.4.1. Nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ là thông số rất quan trọng của quá trình alkyl hóa, có ảnh hưởng khá phức tạp đến quá trình này. Khi nhiệt độ tăng, độ nhớt của các tác nhân giảm xuống, điều đó cho phép tăng cường khuấy trộn làm cho các tác nhân phản ứng tiếp xúc với nhau tốt hơn, nhờ vậy giảm được năng lượng khuấy trộn. Song khi tăng nhiệt độ, các phản ứng phụ như polyme hóa, oligome hóa và oxy hóa lại tăng lên và có tốc độ mạnh tương đương với tốc độ phản ứng alkyl hóa. Vì thế, độ chọn lọc của quá trình lại giảm xuống, giảm nồng độ axit và tăng tiêu hao axit, làm giảm chất lượng alkylat (trị số octan giảm, độ ổn định thấp).

Nếu hạ thấp nhiệt độ đến một giới hạn nhất định sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình alkyl hóa, làm cho độ chọn lọc tăng, giảm tiêu hao xúc tác và hiệu suất cũng như chất lượng alkylat tăng lên. Yếu tố hạn chế khi giảm nhiệt độ phản ứng là làm tăng độ nhớt của các tác nhân và axit, làm tăng tiêu tốn năng lượng khuấy trộn và chất tải nhiệt. Trong trường hợp này, cũng khó tạo thành nhũ tương tốt thích hợp cho phản ứng alkyl hóa. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chất lượng alkylat được trình bày trên hình 9 - 1.

Trong công nghiệp alkyl hóa, nhiệt độ thích hợp đối với các xúc tác như sau:

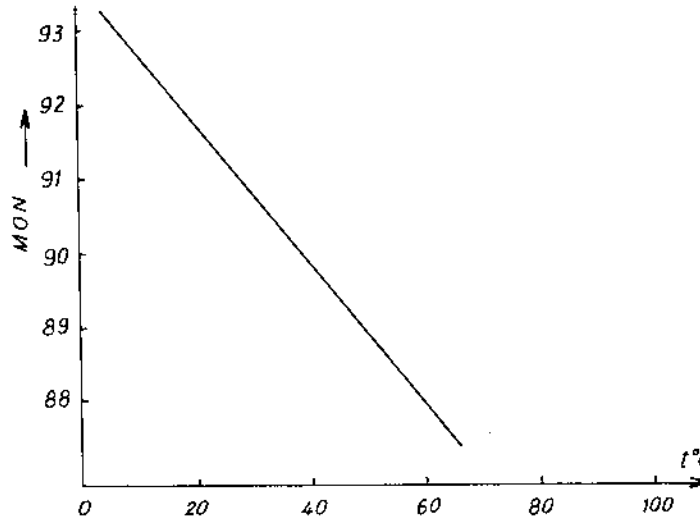
- Xúc tác axit H_2SO_4, nhiệt độ = 4 ÷ 10°C
- Xúc tác axit HF, nhiệt độ = 20 ÷ 35 °C.

Giá trị cụ thể nhiệt độ phản ứng được chọn cần phải tính đến ảnh hưởng của các thông số khác và các chỉ tiêu kinh tế của quá trình, sao cho đảm bảo

chỉ tiêu chất lượng và hiệu suất alkylat. Ví dụ theo thời gian phản ứng, nồng độ xúc tác giảm, độ hoạt tính của xúc tác giảm người ta có thể tăng nhiệt độ lên 2 đến 3°C trong khoảng cho phép để bù lại hoạt tính của xúc tác nhằm duy trì hiệu suất không đổi của alkylat.

9.4.2. Nồng độ axit

Để tiến hành alkyl hóa phân đoạn C_4, người ta dùng H_2SO_4 và HF nồng độ từ 88 đến 98% (tốt nhất từ 94 đến 96%). Điều này quyết định quá trình tạo sản phẩm chính là các *izo*-octan, các cấu tử có NO cao. Như trên đã nói, nếu axit có nồng độ quá cao phải để ý đến tính oxy hóa của nó. Nếu axit có nồng độ thấp hơn thì tốc độ phản ứng polyme hóa tăng nhanh. Vì thế, hệ thống sẽ đạt được khả năng phản ứng cực đại khi mà nồng độ của olefin hòa tan (hấp phụ) vào xúc tác đúng bằng lượng ion cacboni tạo ra và tham gia phản ứng alkyl hóa.



Hình 9-1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến NO của alkylat (xúc tác HF)

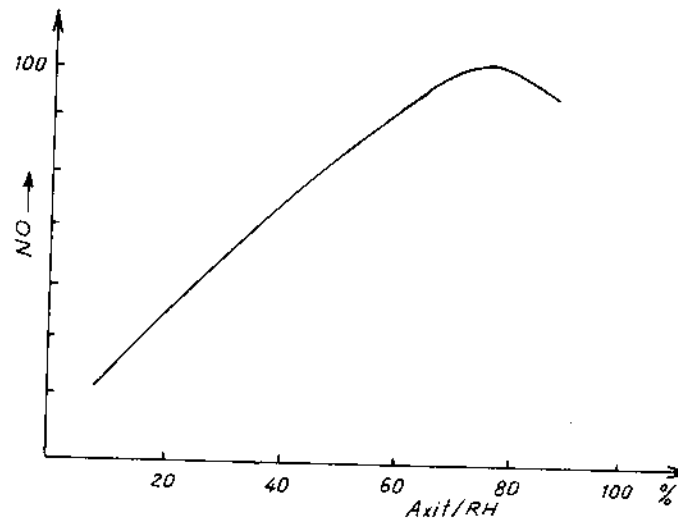
Trong quá trình làm việc, do tạo các sản phẩm phụ như hydrocacbon nặng, nước nên làm giảm nồng độ axit. Ngoài ra, hiệu quả của quá trình còn phụ thuộc vào khả năng khuấy trộn tốt để tăng tiếp xúc giữa xúc tác và các tác nhân phản ứng.

9.4.3. Thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng của quá trình alkyl hóa được xác định bởi hai yếu tố cơ bản:

+ Tốc độ lấy nhiệt khỏi vùng phản ứng phải đủ để giữ nhiệt độ phản ứng đã chọn.

+ Thời gian đủ để *izo*-butan hòa tan vào pha axit (tạo nhũ tương tốt), nhờ vậy mà đảm bảo tiến trình các phản ứng mong muốn và hạn chế phản ứng phụ.



Hình 9-2. Ảnh hưởng của tỷ lệ axit/RH đến chất lượng của alkylat

Do thiết bị hoạt động theo dòng liên tục, nên thời gian phản ứng được khống chế qua tỉ lệ giữa axit và hydrocacbon trong thiết bị phản ứng. Tỉ lệ này thường trong khoảng từ 1/1 đến 2/1, trong khoảng này sẽ cho chất lượng alkylat tốt nhất (hình 9 -2).

Trong thực tế, để đạt hiệu suất cực đại, thời gian tiếp xúc trong reactor với xúc tác H_2SO_4 thường từ 20 đến 30 phút, còn trên xúc tác HF từ 10 đến 20 phút.

9.4.4. Nồng độ *izo*-butan

Do khả năng hòa tan *izo*-butan trong pha axit rất nhỏ (trong HF là 0,3%, trong H_2SO_4 là 0,1%), nên muốn tăng tốc độ phản ứng, nồng độ *izo*-butan cần phải đạt cực đại trong vùng phản ứng. Độ hòa tan cũng còn phụ thuộc vào cường độ khuấy trộn, nên người ta thường thiết kế các bộ phận khuấy trộn đặc biệt trong reactor.

Olefin hầu như hòa tan tức thời trong axit nên lượng olefin đưa vào cần phải được chia nhỏ để hạn chế phản ứng phụ. Điều này được khống chế qua tỉ lệ giữa *izo*-butan/buten. Trong công nghiệp, tỉ lệ giữa *izo*-butan/buten thay đổi từ 5/1 đến 15/1, nghĩa là sử dụng một lượng dư rất lớn *izo*-butan.

Ngoài ra, khi quan sát mối quan hệ giữa nồng độ *izo*-butan trong dòng sản phẩm ra khỏi reactor và chất lượng của alkylat, người ta thấy rằng chất lượng

của alkylat mà cụ thể là tính chống kích nổ của sản phẩm tăng lên hầu như tỉ lệ thuận với nồng độ *izo*-butan trong dòng chất ra khỏi reactor. Vì vậy, hàm lượng *izo*-butan khi đó được dùng để đánh giá chất lượng alkylat. Sự phụ thuộc giữa tính chống kích nổ của alkylat vào nồng độ *izo*-butan trong dòng sản phẩm ra khỏi reactor được xác định theo bảng 9 -4, thông qua chỉ số *F*, trong đó *F* được tính theo phương trình của Smith và Pinkerton như sau:

$$F = \frac{C_{1s}\ (I/O)}{100(V.S)_{o}}$$

trong đó:

C_{1s} - *%V* của *izo*-butan trong sản phẩm alkylat;

I/O - tỉ lệ *izo*-C_4/olefin trong nguyên liệu nạp vào reactor;

$(V.S)_o$ - tốc độ nạp nguyên liệu riêng của olefin.

Bảng 9 - 4. **Giá trị RON của alkyl hóa phụ thuộc vào *F* và nguyên liệu**

Tác nhân alkyl hóa	F = 4	F = 10	F = 20	F = 40	F = 200
- Propylen	88	88,8	89,6	90,3	92
- Penten	89,6	90,7	91,6	92,5	94,4
- Butylen	94,2	94,8	95,9	95,8	97

9.5. DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ ALKYL HÓA

Trong thực tế công nghiệp, alkyl hóa *iso*-parafin bằng olefin đã và đang phát triển hai quá trình với hai loại xúc tác khác nhau là axit H_2SO_4 và HF. Còn để alkyl hóa benzen có thể dùng thêm xúc tác dạng khác (xem phần xúc tác ở trên).

9.5.1. Quá trình alkyl hóa với xúc tác là axit H_2SO_4

9.5.1.1. Quá trình của hãng Kellogg (Exxon Research & Engineering Co.,)

Trong sơ đồ này (hình 9-4) người ta dùng reactor nằm ngang nhiều bậc. Với reactor loại này, việc lấy nhiệt để làm lạnh reactor được thực hiện bằng cách cho bay hơi một phần hydrocacbon trong các bậc của reactor.

Reactor thường có 5 bậc, trong mỗi bậc đều có bộ phận khuấy trộn mạnh nên tạo được nhũ tương thích hợp cho phản ứng. Các bậc được cách nhau bằng tấm chắn hình chữ *L*. Cuối cùng là phòng lắng gồm hai vùng: vùng *1* là vùng chứa axit, vùng *2* là vùng chứa alkylat. Olefin được dẫn đồng thời vào 5 bậc với tỷ lệ đã chọn trước.

Điều kiện làm việc của thiết bị alkyl hóa như sau:

- nhiệt độ: 4 ÷ 10 °C
- áp suất: 1 ÷ 3 kG/cm^2

Sự thay đổi nồng độ của các cấu tử tham gia vào nồng độ phản ứng trong reactor có cho trong bảng 9 - 5.

Bảng 9 - 5. **Sự thay đổi nồng độ của các cấu tử tham gia vào nồng độ phản ứng trong reactor**

Bậc N_o	% *izo*-C_4	Tỷ lệ *izo*-C_4/olefin
1	83	30,5
2	76	26,2
3	68,5	22,1
4	59,8	18,1
5	50,5	14,3
trung bình	67,6	22,2

9.5.1.2. Quá trình của hãng Stratford

Trong quá trình này, người ta dùng reactor loại tiếp xúc, nằm ngang và được làm lạnh bằng dòng khí từ reactor. Reactor có buồng làm lạnh được tách riêng nhờ các vách ngăn thành hai bộ phận để đưa tác nhân lạnh vào và lấy tác nhân lạnh ra. Trong buồng phản ứng, người ta trang bị một chùm ống hình chữ U cho chất tải lạnh đi bên ngoài ống. Phía đầu reactor có trang bị động cơ khuấy để tăng cường khuấy trộn các tác nhân phản ứng (hình 9 - 5). Sơ đồ alkyl hóa của hãng Stratford Co. được trình bày trên hình 9 - 6.

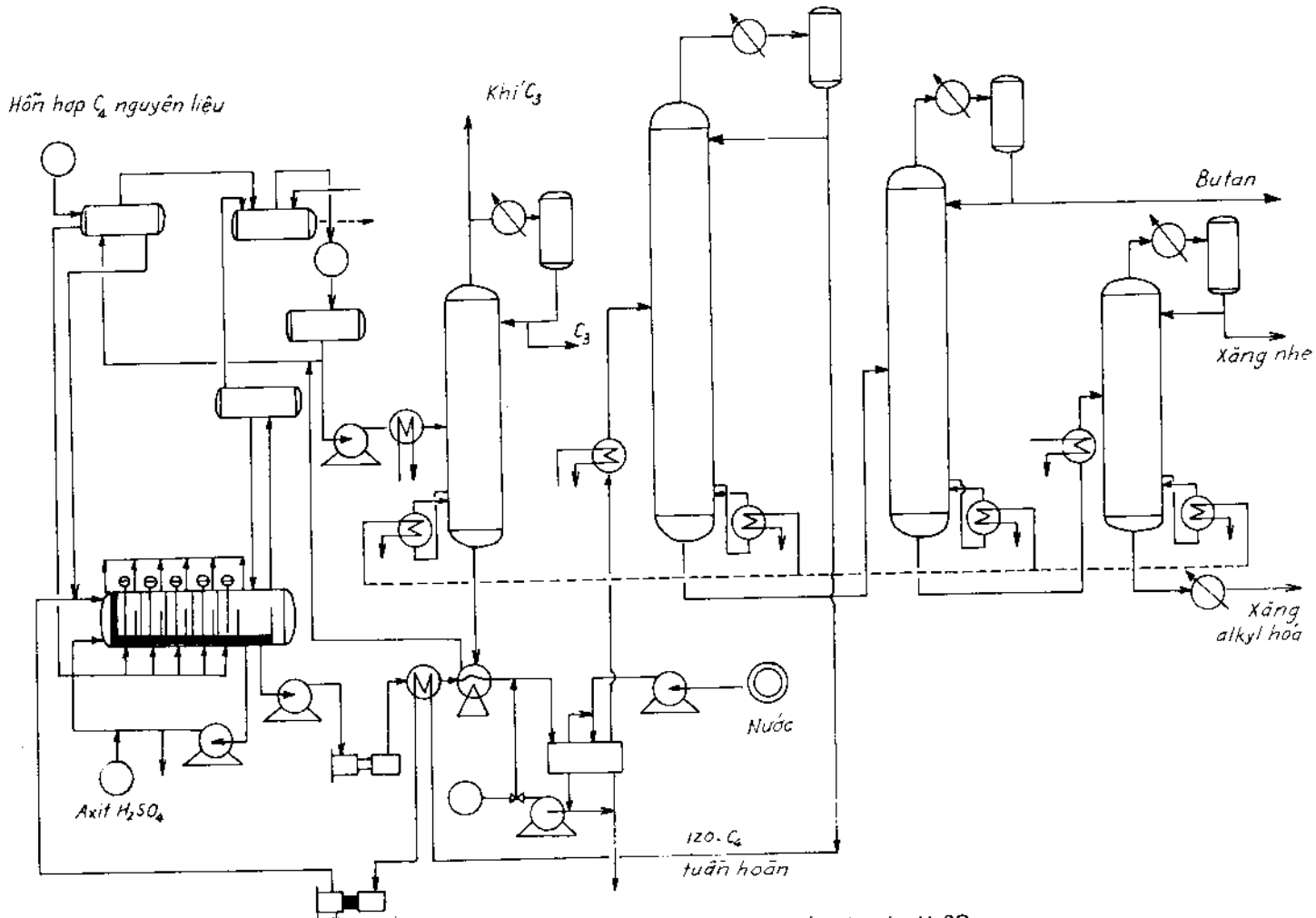
Điều kiện làm việc của quá trình như sau:

- nhiệt độ: 7 ÷ 10°C.
- áp suất: 3 kG/cm^2.
- tỉ lệ *izo*-C_4/olefin: 8 ÷ 10/l.
- tiêu hao axit: 30÷50 kg/m^3 alkylat (khi nguyên liệu là buten).

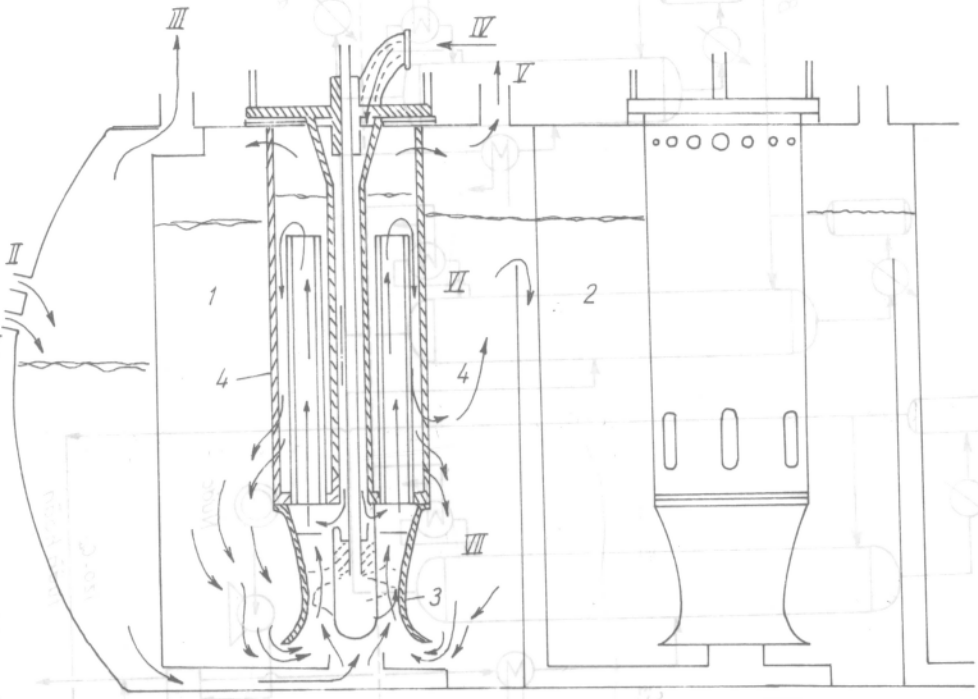
9.5.2. Quá trình alkyl hóa với xúc tác HF

9.5.2.1. Quá trình của hãng Philips

Trong quá trình này, người ta dùng reactor loại thẳng đứng có chất làm



Hình 9-3. Sơ đồ công nghệ alkyl hóa với xúc tác H_2SO_4

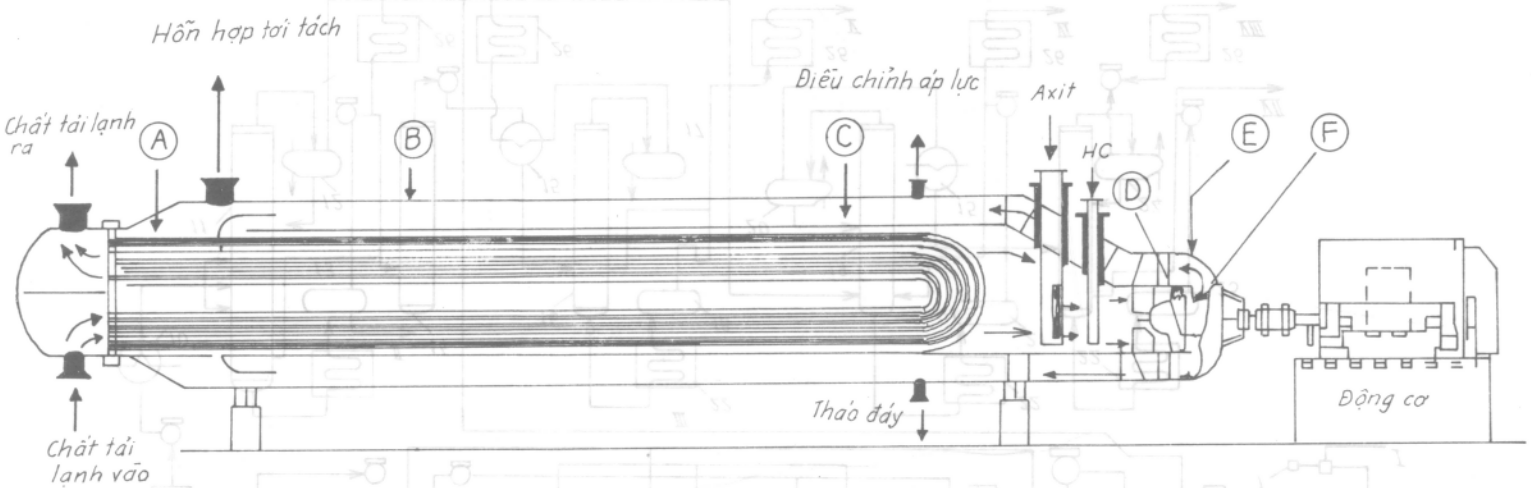


Hình 9-4. Cấu trúc của lò phản ứng
1,2. Các vùng phản ứng: 3. Cánh khuấy; 4. Ống hướng dòng;
I- Axit; II- Izo-butan; III, V- RH làm lạnh; IV- Olephin; VI- Sản phẩm chuyển sang buồng sau; VII- Hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn mạnh.

lạnh riêng. Do xúc tác HF có thể phản ứng ở nhiệt độ 25÷50°C nên người ta dùng tác nhân lạnh là nước lạnh và đó là ưu điểm nổi bật của quá trình với xúc tác HF.

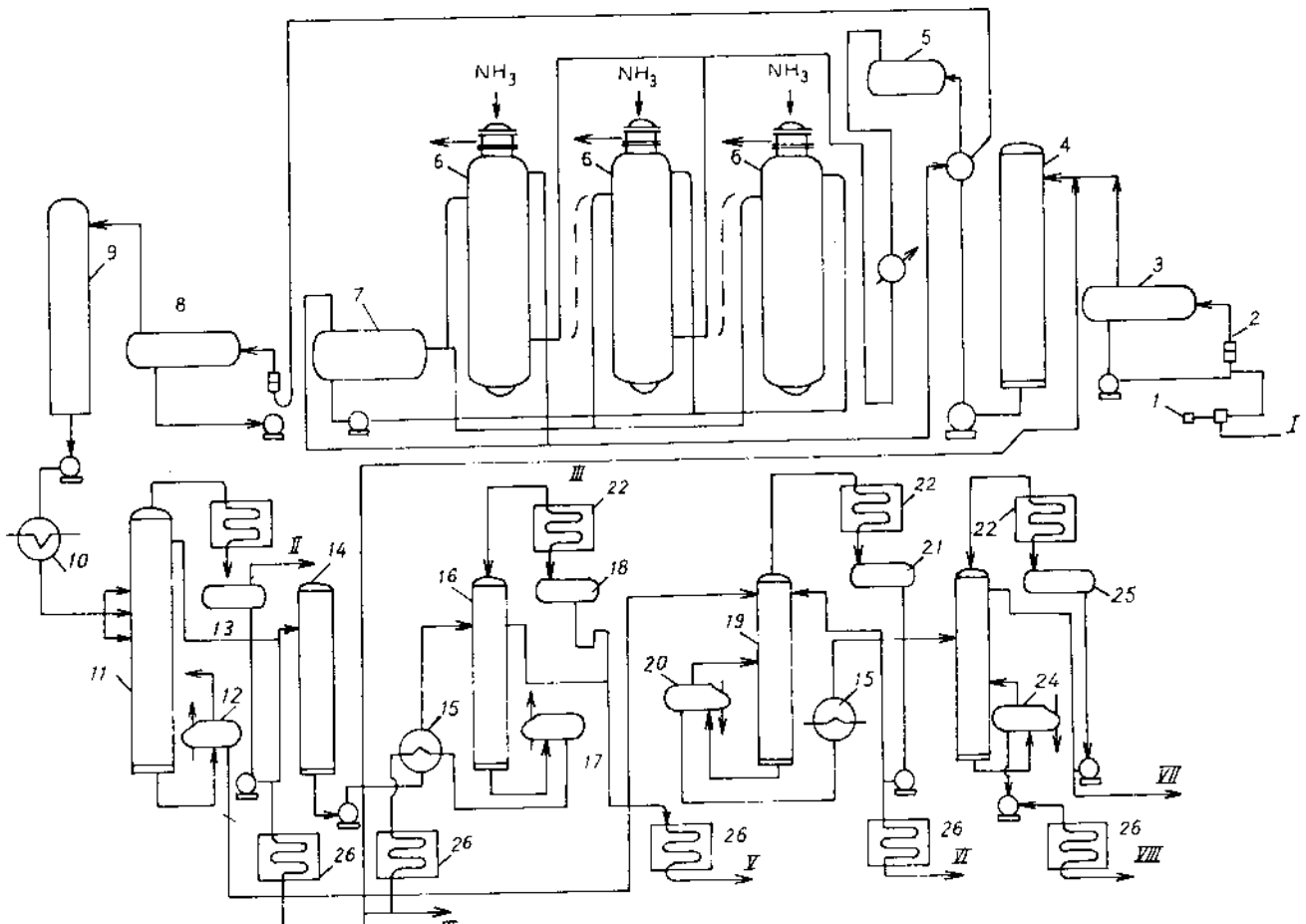
Sơ đồ alkyl hóa với xúc tác HF của hãng Philips Petroleum Co. được trình bày trên hình 9 - 7.

Nguyên liệu dạng lỏng, gồm có olefin và *izo*-butan được nạp vào bộ phận liên hợp reactor - ổn định *1*. Pha hydrocacbon tách ra ở bộ phận ổn định là nguyên liệu nạp cho cột phân đoạn chính *2*. Tại đây tách ra propan, *izo*-butan tuần hoàn, *n*-butan cho pha xăng và alkylat. Một lượng nhỏ HF hòa tan được loại ra khỏi propan nhờ tháp rửa *3* bằng KOH. Người ta cũng xử lý như vậy đối với *n*-butan và alkylat để tách vết axit HF. Axit đã làm việc được cho

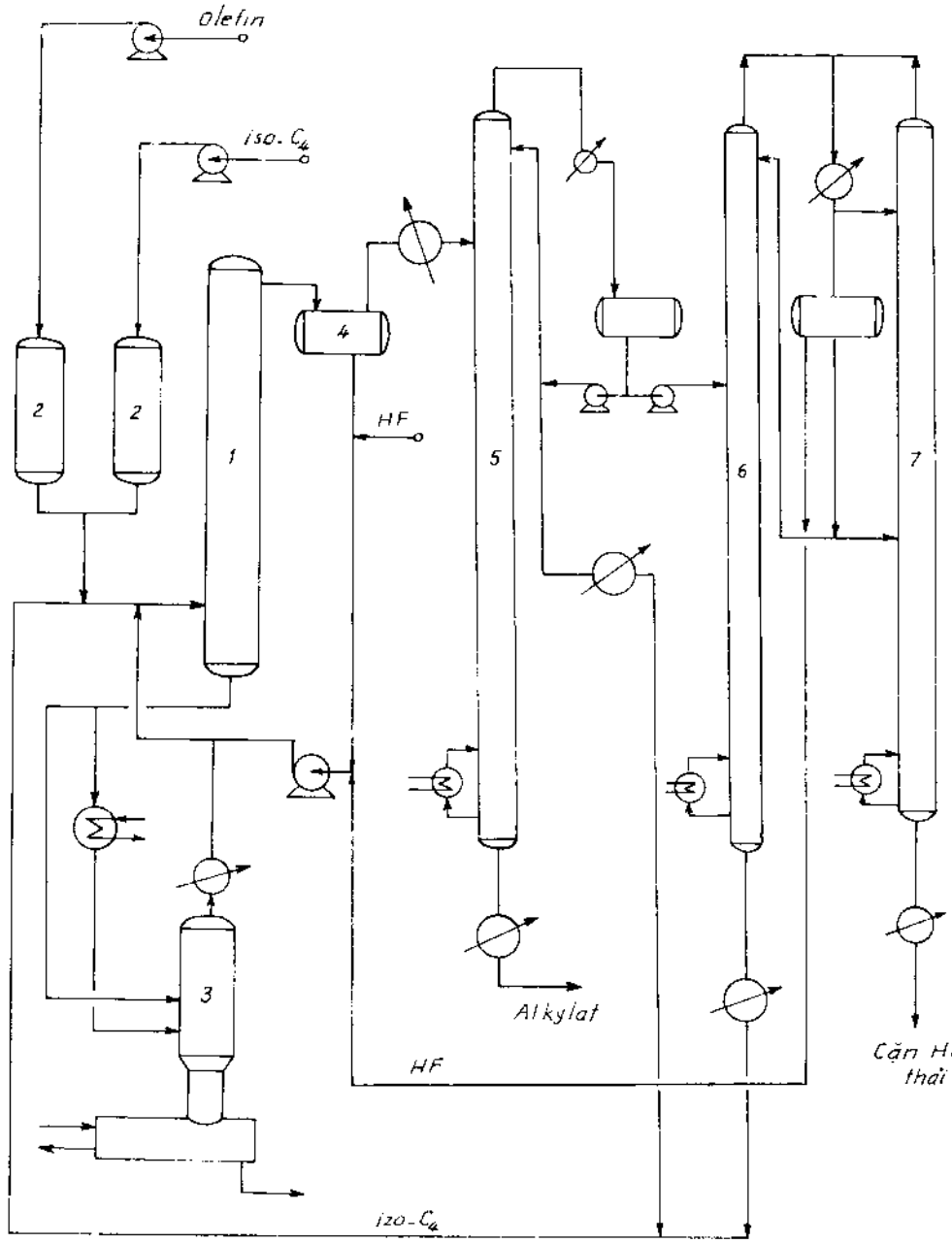


A	Ống cong	D	Cánh khuấy
B	Vỏ	E	Đầu thủy lực
C	Ống tuần hoàn	F	Van

Hình 9-5. Cấu trúc của buồng phản ứng



Hình 9-6. Sơ đồ công nghệ alkyl hóa *izo*-butan dùng xúc tác H_2SO_4 với 3 thiết bị phản ứng thẳng đứng.



Hình 9-7. Sơ đồ công nghệ alkyl hóa xúc tác HF của hãng Philipp.Petroleum Co.
1. Reactor; 2. Thiết bị làm khô; 3. Thiết bị làm lạnh; 4. Bể lắng; 5. Cột tách *izo* butan; 6. Cột tách C_3, 7. Cột tinh cất HF.

qua bộ phận tái sinh rồi trở lại reactor.

Bảng 9 - 6. **Năng suất và tính chất của alkylat khi dùng xúc tác H_2SO_4**

Loại olefin nguyên liệu	Propylen	C_3 = 40%, C_4 = 60%	C_4 =	C_5 =
Alkylat/olefin (V/V) đã tiêu hao	1,78	1,74	1,72	1,60
izo-C_4/olefin tiêu hao (V/V)	1,275	1,174	1,106	0,965
Tiêu hao axit, kg/m^3 alkylat	100 - 300	72 - 180	40 - 100	48 - 120
Trị số octan của alkylat sạch .RON	89 - 92	92 - 95	94 - 97	90 - 93
Trị số octan của alkylat .RON + 3 ml MTBE	101 - 103	103 - 105	104 - 106	103 - 103,6
MON (sạch)	87 - 90	90 - 93	92 - 94	90 - 92

Bảng 9 - 7. **Đặc tính của nguyên liệu và sản phẩm khi dùng xúc tác HF**

Loại nguyên liệu cấu tử, %V	Butylen	Hỗn hợp C_3 = và C_4 =
Propylen	0,8	24,6
Propan	1,5	12,5
Etylen	47,0	30,5
izo-butan	33,8	21,8
n-butan	14,7	9,5
izo-pentan	2,2	1,3
Alkylat đã ổn định		
°API	70,1	71,1
RVP,psi	6 - 7	6 - 7
RON (sạch)	96	93,5
Tiêu hao nguyên liệu: thùng olefin đã chuyển hóa:		
Tiêu hao *izo*-C_4/(thùng)	1,139	1,715
Alkylat tạo thành	1,780	1,755

9.5.2.2. Quá trình alkyl hóa của UOP

Sơ đồ alkyl hóa xúc xác HF của UOP được trình bày trên hình 9-8. Nguyên liệu là olefin C_3 - C_4 được trộn với izobutan tuần hoàn và được chia thành nhiều dòng tiếp xúc với HF trong reactor *1*. Sau đó qua bộ phận ổn

định *2* để tách HF và cho tuần hoàn trở lại reactor nhờ bơm. Nhờ tuần hoàn HF mà giảm thấp chỉ tiêu tiêu hao axit đối với một đơn vị sản phẩm alkylat (20-40 kg/tấn alkylat). Sản phẩm tách ra ở đỉnh buồng ổn định được cho qua cột phân đoạn chính *3*. Ở đây tách ra các sản phẩm propan, *n*-butan và alkylat. Một lượng nhỏ axit cuốn theo propan được tách ra ở cột *4* và cho tuần hoàn lại, còn vết HF sẽ được tách tiếp ở cột *5*.

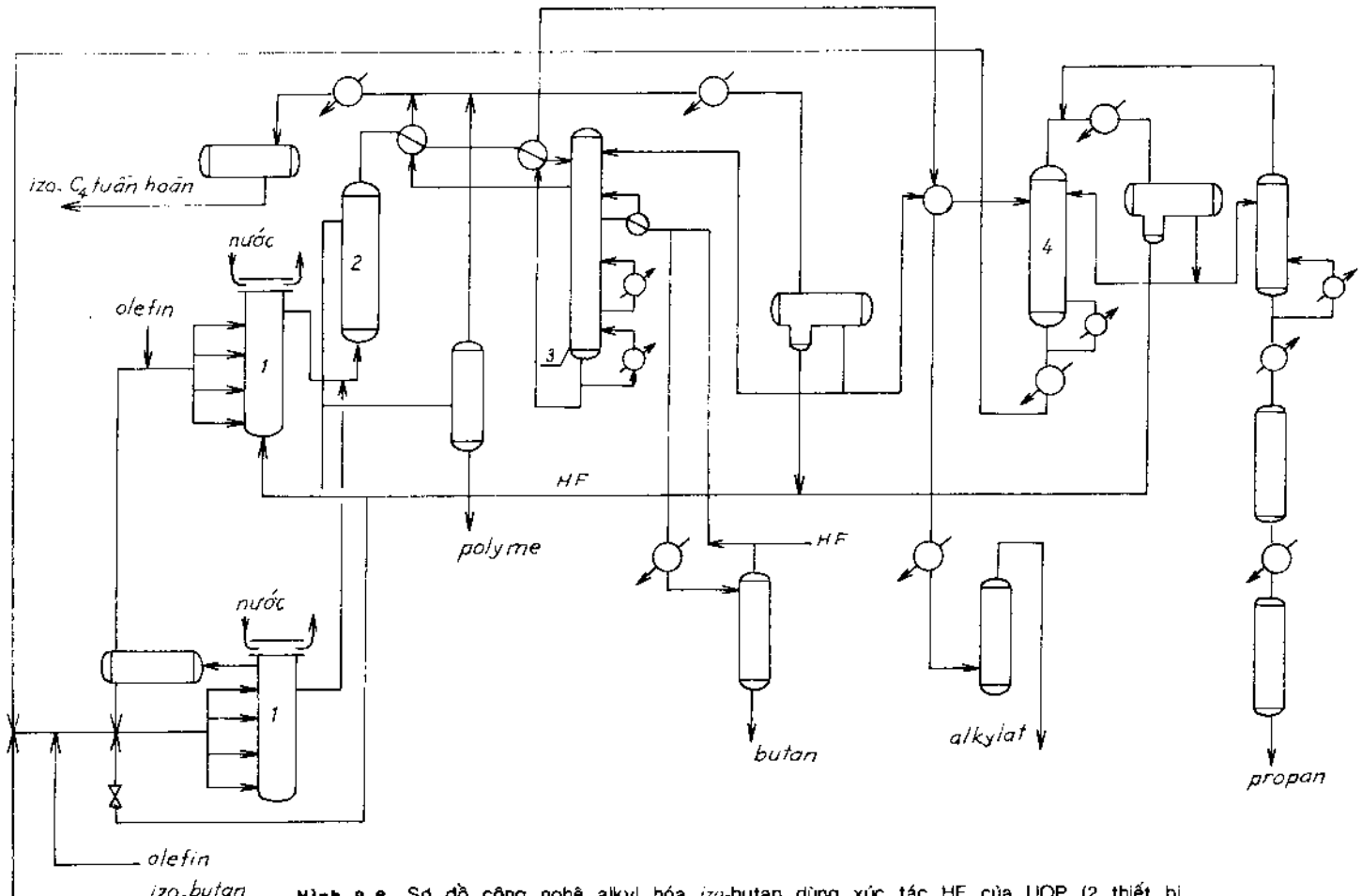
Tái sinh axit được thực hiện trong bộ phận tái sinh riêng bằng cách tách polyme hòa tan trong nó (trên sơ đồ không chỉ ra).

Alkylat có trị số octan cao: RON = 97 (sạch); MON = 94 ÷ 95.

So sánh ưu điểm của quá trình alkyl hóa xúc tác H_2SO_4 và HF được trình bày ở bảng 9-8.

Bảng 9 - 8. **So sánh quá trình alkyl hóa xúc tác H_2SO_4 và HF**

Loại xúc tác	HF	H_2SO_4
1. Hãng thiết kế	Philips UOP	Stratford Co, Kellogge
2. Đặc điểm ưu điểm	- Nhiệt độ phản ứng: 25 - 40°C - Thời gian phản ứng ngắn hơn. + Reactor nhỏ hơn, tiêu hao xúc tác nhỏ. + Cần chú ý đến môi trường, an toàn	+ 2 - 10°C + RON cao hơn khi nguyên liệu là olefin C_4 + Tỷ số *izo*-C_4/olefin nhỏ + Không cần chú ý đặc biệt về môi trường, an toàn.
3. Chỉ tiêu - Tỉ lệ C_5 + alkylat/C_4 = - RON/MON - Tiêu hao axit	 1,7 - 2,0 95 - 96/92 - 93 0,05 - 0,15 lb/thùng alkylat	 1,7 - 2,0 95 - 97/92 - 94 20 - 30 lb/thùng alkylat
4. Điều kiện phản ứng - Nhiệt độ phản ứng - Áp suất - Tỉ lệ izo-C_4/olefin	 30 - 40 °C 6 - 8 kG/cm^2 8 - 15	 2 - 10 °C 3 - 4 kG/cm^2 4 - 12



Hình 9-8. Sơ đồ công nghệ alkyl hóa *izo*-butan dùng xúc tác HF của UOP (2 thiết bị phản ứng)

Chương 10

QUÁ TRÌNH IZOME HÓA

GIỚI THIỆU

Quá trình izome hóa *n*-parafin được dùng để nâng cao trị số octan của phân đoạn pentan-hexan của phần xăng sôi đến 70°C, đồng thời cũng cho phép nhận các *izo*-parafin riêng biệt như izopentan và izobutan từ nguyên liệu là *n*-pentan và butan tương ứng, nhằm đáp ứng nguồn nguyên liệu cho quá trình tổng hợp cao su izopren, izobutan là nguồn nguyên liệu tốt cho quá trình alkyl hóa, hoặc để nhận izobuten cho quá trình tổng hợp MTBE.

Như đã nêu trên, công nghiệp chế biến dầu dùng hai quá trình chủ đạo để nhận xăng có trị số octan cao là quá trình reforming xúc tác và cracking xúc tác. Nhưng do nhu cầu về xăng chất lượng cao ngày càng tăng, trong khi đó phần C_5 - C_6 của công nghiệp chế biến dầu ngày càng có số lượng lớn mà lại không thể đạt trị số octan cao khi áp dụng các quá trình trên. Trước đây phân đoạn này chỉ được dùng để pha trộn vào xăng với mục đích đạt đủ áp suất hơi bão hòa của xăng và thành phần cất, còn trị số octan của phần này không đủ cao. Các số liệu trích dẫn ở bảng 10-1 cho thấy rõ điều này.

Bảng 10 - 1. **Trị số octan và điểm sôi của hydrocacbon C_5, C_6.**

Cấu tử	Điểm sôi	RON	MON
C_5: *n*-pentan	36	61,7	61,9
2-metylbutan (izopentan)	28	92.	90,3
C_6: *n*-hexan	66,75	24,8	26
2-metylpentan (izohexan)	60,3	73,4	73,4
3-metylpentan	63,25	74,5	74,3
2,2-dimetylbutan(neohexan)	49,73	94,5	93,5
2,3-dimetylbutan	58	103	94

Các số liệu của bảng cho thấy, thích hợp nhất cho quá trình nhận xăng chất lượng cao thì phân đoạn *n*-C_5-C_6 nhận được trong khu liên hợp lọc -

hóa dầu cần phải được cho qua quá trình izome hóa.

10.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH

10.1.1. Đặc trưng về nhiệt động học

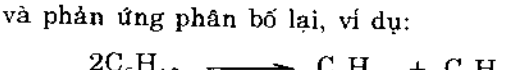
Các phản ứng izome hóa *n*-pentan và *n*-hexan là các phản ứng có tỏa nhiệt nhẹ. Bảng 10-2 cho thấy nhiệt phản ứng để tạo thành các izome từ các cấu tử riêng.

Do các phản ứng izome hóa là tỏa nhiệt nên về mặt nhiệt động học, phản ứng sẽ không thuận lợi khi tăng nhiệt độ. Mặt khác, phản ứng izome hóa *n*-parafin là phản ứng thuận nghịch và không có sự tăng thể tích, vì thế cân bằng của phản ứng chỉ phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Nhiệt độ thấp tạo điều kiện tạo thành các izome và cho phép nhận được hỗn hợp ở điều kiện cân bằng và có trị số octan cao. Đồ thị hình 10-1 (a,b,c,d) cho thấy sự phụ thuộc giữa nồng độ cân bằng của các izome vào nhiệt độ của phản ứng izome hóa *n*-pentan và *n*-hexan được xây dựng từ tính toán và từ thực nghiệm. Từ đồ thị cho thấy, khi tăng nhiệt độ, nồng độ các izome đều giảm, còn nồng độ các *n*-parafin tăng. Cũng từ đồ thị 10-1 cho thấy, nếu $t^o < 200\ ^oC$ sẽ thiếp lập được một hỗn hợp cân bằng có trị số octan cao.

Bảng 10 - 2.

Cấu tử	ΔH_{298}, kcal/mol
C_5: 2-metylbutan (izopentan)	-1,92
2,2-dimetylpropan(neopentan)	-4,67
C_6: 2-metylpentan (izohexan)	-1,70
3-metylpentan	-1,06
2,2- dimetylbutan (neohexan)	-4,39
2,3-dimetylbutan	-2,53

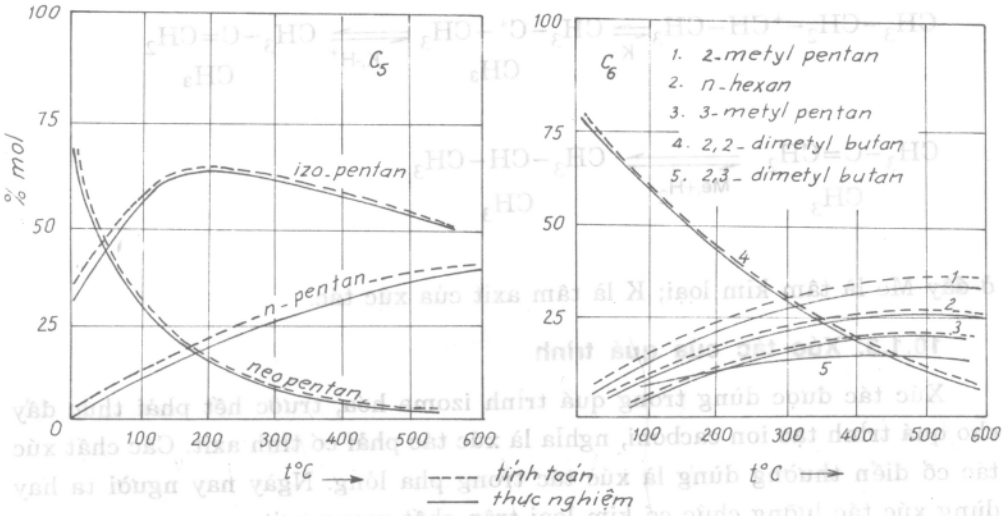
Khi izome hóa các *n*-parafin còn xảy ra các phản ứng phụ như phản ứng cracking và phản ứng phân bố lại, ví dụ:



$$2C_5H_{12} \rightleftharpoons C_4H_{10} + C_6H_{14}$$

Để giảm tốc độ của các phản ứng phụ và duy trì độ hoạt tính của xúc tác, người ta phải thực hiện quá trình ở áp suất hydro $p_{H_2} = 2 \div 4$ MPa và tuần hoàn khí chứa hydro. Động học và cơ chế phản ứng izome hóa phụ thuộc

vào điều kiện tiến hành quá trình và phụ thuộc vào loại xúc tác được sử dụng.



Hình 10-1.

10.1.2. Cơ chế của phản ứng izome hóa *n*-parafin

Phản ứng izome hóa *n*- parafin trên xúc tác tuỳ thuộc vào độ axit của xúc tác, có thể xảy ra theo các hướng sau.

1. Trên xúc tác với độ axit mạnh của chất mang, phản ứng izome hóa xảy ra ở các tâm axit. Vai trò của kim loại chỉ làm nhiệm vụ hạn chế sự tạo cốc và ngăn ngừa sự trơ hóa các tâm axit. Khi đó cơ chế phản ứng được miêu tả như sau:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \overset{K,\ H}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}-CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \overset{K}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 + CH_3-{}^+CH-CH_2-CH_3$$

ở đây K là tâm axit của xúc tác.

2. Với xúc tác lưỡng chức, cơ chế của phản ứng có thể miêu tả như sau:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \overset{Me,\ -H_2}{\rightleftharpoons} CH_3-CH=CH-CH_3 \overset{K,\ +H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-CH_2-{}^+CH-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-{}^+CH-CH_3 \underset{K}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{CH_3}{C^+}-CH_3 \underset{K,-H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2 \underset{Me,+H_2}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_3$$

ở đây Me là tâm kim loại; K là tâm axit của xúc tác.

10.1.3. Xúc tác của quá trình

Xúc tác được dùng trong quá trình izome hóa, trước hết phải thúc đẩy cho quá trình tạo ion cacboni, nghĩa là xúc tác phải có tính axit. Các chất xúc tác cổ điển thường dùng là xúc tác trong pha lỏng. Ngày nay người ta hay dùng xúc tác lưỡng chức có kim loại trên chất mang axit.

10.1.3.1. Xúc tác trong pha lỏng

Chất xúc tác tiêu biểu cho nhóm này là clorua nhôm khan được hoạt hóa bằng anhydric clohydric. Sau này người ta đã dùng các chất xúc tác khác như $AlCl_3 + SbCl_3$ hay $AlBr_3$ và các axit sunfonic hay axit clohydric. Ưu điểm của hệ xúc tác thuộc nhóm này là chúng có độ hoạt tính cao. Ở nhiệt độ 90°C đã có thể chuyển hóa đạt cân bằng (chuyển hóa ≈ 100%) các *n*-parafin C_5, C_6 thành các izoparafin.

Nhược điểm của xúc tác loại này là nhanh giảm hoạt tính và độ chọn lọc. Thêm vào đó là chúng rất dễ tự phân hủy, và khi phân hủy chúng tạo nên môi trường axit mạnh, gây ăn mòn thiết bị. Ngày nay, người ta đang tìm cách hạn chế các ảnh hưởng xấu này để hoàn thiện các chỉ tiêu sản xuất *izo*-parafin.

10.1.3.2. Xúc tác hydro hóa trên chất mang axit

Các chất xúc tác loại này thuộc nhóm xúc tác reforming. Về bản chất, chúng được tạo thành từ hai thành phần:

- Kim loại có đặc trưng thúc đẩy phản ứng hydro hóa, thường dùng là các kim loại hiếm như Pt, Pd.

- Chất mang axit như oxyt nhôm, oxyt nhôm và halogen hay alumino

silicat).

Các xúc tác này có độ chọn lọc cao hơn xúc tác trong pha lỏng, nhưng độ hoạt tính của chúng thường thấp hơn, vì thế đòi hỏi nhiệt độ phản ứng phải cao hơn và phản ứng thường được tiến hành trong pha hơi. Nhưng do tăng nhiệt độ mà phản ứng izome hóa *n*-parafin không thuận lợi về nhiệt động. Do đó cần thiết phải tuần hoàn nguyên liệu chưa biến đổi để nâng cao hiệu suất của izome hay đảm bảo trị số octan cao cho hỗn hợp sản phẩm.

Cơ chế tác dụng và điều kiện làm việc của xúc tác trong quá trình phụ thuộc vào bản chất của xúc tác và phương pháp chế tạo nó. Các xúc tác alumino platin được kích hoạt bằng flo cho phép tiến hành quá trình izome hóa ở nhiệt độ từ 360 ÷ 420°C và được gọi là xúc tác ở nhiệt độ cao. Xúc tác kim loại trên zeolit được sử dụng ở nhiệt độ thấp hơn (230 - 380°C) và được gọi là xúc tác ở nhiệt độ trung bình; còn xúc tác alumino platin được hoạt hóa bằng clo cho phép tiến hành quá trình ở nhiệt độ từ 100 đến 200°C và được gọi là xúc tác ở nhiệt độ thấp.

10.2. QUÁ TRÌNH IZOME HÓA CÔNG NGHIỆP

Izome hóa thường dùng nguyên liệu là phân đoạn C_4, phân đoạn C_5 và C_6 hay hỗn hợp C_5 - C_6. Đặc trưng của nguyên liệu sẽ quyết định chế độ công nghệ và chất lượng sản phẩm. Thành phần của nguyên liệu tiêu biểu có nguồn gốc khác nhau được trình bày ở bảng 10-3.

Từ các số liệu trong bảng 10-3 thấy rằng, hàm lượng *n*-parafin thường không vượt quá 65% trong nguyên liệu. Do đó, nếu cho toàn bộ nguyên liệu qua biến đổi izome hóa là không hợp lý mà cần phải tách các izome khỏi *n*-parafin và chỉ cho biến đổi *n*-parafin. Để hạn chế các phản ứng phụ và sự kìm hãm quá trình, nên tiến hành phản ứng ở mức độ biến đổi vừa phải, rồi sau khi tách cho tuần hoàn trở lại nguyên liệu chưa biến đổi. Khi tiến hành thao tác như vậy, đã cho phép tăng cao trị số octan của phân đoạn lên tối thiểu là 20 đơn vị.

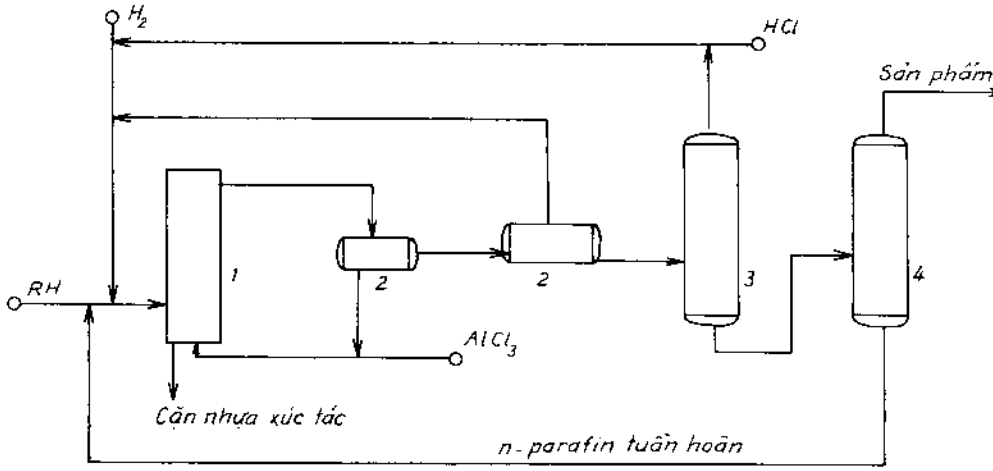
10.2.1. Các quá trình pha lỏng với xúc tác $AlCl_3$

Các quá trình izome hóa loại này đã có từ rất lâu và là loại phổ biến để izome hóa *n*-butan thành izobutan. Sơ đồ nguyên lý của loại này được trình bày trên hình 10-2.

10.2.1.1. Quá trình Izomate (Standard Oil Co.Indiana)

Bảng 10 - 3.

Nguồn nguyên liệu	Kuwait	Mid continent	Xăng cất	Arabia	Wyoming
C_5: *n*-pentan	58,5	63,0	42,2	64,3	59,8
2-metylbutan	41,5	36,2	56,2	33,3	36,4
2,2-dimetyl propan	-	-	-	-	-
cyclo pentan	0,1	0,8	1,2	2,4	3,8
C_6: *n*-hexan	43,2	41,6	27,7	46,6	37,8
2-metylpentan	22,4	26,3	32,5	40,2	38,2
3-metylpentan	16,9	14,3	12,5		
2,2-dimetyl butan	2,0	0,5	0,75	3,9	3,8
2,3-dimetylbutan	4,2	0,5	0,75		
Metylcyclo pentan	5,1	14,0	17,0	7,3	18,8
Cyclohexan	4,2	2,2	4,5	-	-
Benzen	2,0	0,6-		2,0	1,4
RON của C_5	74,4	72,9	79,2	72,1	73
RON của C_6	55,9	57,7	76,4	55,1	61,1



Hình 10-2. Sơ đồ izome hóa xúc tác trong pha lỏng.
1. Reactor; 2. Thiết bị tách xúc tác và khí; 3,4. Tháp phân đoạn

Quá trình này được thực hiện có hoặc không có tuần hoàn *n*-parafin. Chúng chỉ khác nhau bởi cột tách phân đoạn *4*. Quá trình hoạt động liên tục và không cần tái sinh xúc tác.

Xúc tác được dùng là hỗn hợp của $AlCl_3$ và HCl khan. Vùng phản ứng được duy trì ở áp suất H_2 để hạn chế các phản ứng phụ như phản ứng cracking và đa tụ.

Điều kiện thao tác của quá trình như sau:

$t^oC = 120$; $p = 50 - 60$ at; $H_2/RH = 10 - 18$ m^3/m^3 nguyên liệu.

Nguyên liệu được bão hòa bằng HCl khan và H_2 trong thiết bị hấp thụ, sau đó được đốt nóng đến nhiệt độ cần thiết và được nạp vào reactor. Xúc tác đã dùng được tách ra cùng cặn nhựa và phản ứng izome hóa xảy ra trong pha lỏng.

Sản phẩm phản ứng sau khi qua thiết bị tách xúc tác và tách khí, được qua tháp tách vết axit, rồi vào cột phân đoạn để tách riêng *n*-parafin và cho tuần hoàn trở lại với nguyên liệu.

10.2.1.2. Quá trình của Shell Devlopment Co.

Quá trình này được dùng để chế biến phân đoạn *n*-butan thành *izo*-butan và cũng được dùng để chế biến phân đoạn C_5. Trong các tài liệu hiện có, chưa thấy nói đến số liệu áp dụng cho phân đoạn C_6 và nặng hơn. Đây cũng là một quá trình liên tục và không tái sinh túc tác. Xúc tác là một dung dịch của HCl khan và tricloantimoan được hoạt hóa bằng HCl khan. Vùng phản ứng được giữ ở áp suất hydro để hạn chế các phản ứng phụ.

Điều kiện thao tác của quá trình công nghệ này như sau:

- nhiệt độ, °C	80 - 100
- áp suất ở reactor, at	21
- áp suất riêng phần của hydro, at	min. 4,3
- H_2/nguyên liệu, %mol	1,3
% khối lượng của H_2/nguyên liệu	5
% khối lượng của $AlCl_3$ trong xúc tác	3
- tỷ lệ xúc tác/RH (V)	1
- thời gian tiếp xúc (phút)	15 (~ V/H/V = 2,5)

10.2.1.3. Quá trình của hãng Esso Research & Engineering Co.

Quá trình này thực hiện ở nhiệt độ từ 25 đến 50°C. Đặc điểm chính của quá trình là tiến hành ở độ chuyển hóa cao nên không cần phải tuần hoàn lại nguyên liệu chưa phản ứng. Sản phẩm của quá trình từ các loại nguyên liệu khác nhau được dẫn ra ở bảng 10-4.

Bảng 10 - 4.

Cấu tử	Nguyên liệu Louisiana		Arbian	
	Nguyên liệu	Sản phẩm	Nguyên liệu	Sản phẩm
% V				
n-pen tan	16,3	4,8	29,1	7,1
izo-pentan	11,6	23,1	11,3	33,3
n-hexan	19,0	4,4	30,4	4,1
2,2-dimetylbutan	1,9	20,7	0,0	25,2
2,3-dimetylbutan	2,1	5,0	0,7	4,6
2-metyl pentan	15,3	11,4	11,3	12,0
3-metyl pentan	9,4	6,2	8,6	5,1
xyclopentan	2,3	1,8	0,7	0,1
xyclohenxan	6,4	15,5	1,5	6,6
metyl cyclopenyan	10,8	2,2	5,4	0,9
benzen	4,8	4,8	1,0	1,0
Trị số octan RON + 3ml TEP/Gal		98		98,5
Hiệu suất, % V		> 99		99

Ngoài ra hãng ABB Lumunus Global đã thiết kế dây chuyền izome hóa để xử lý phân đoạn C_5/C_6 có trị số octan thấp thành phân đoạn có trị số octan cao cho xăng. Xúc tác dùng là $AlCl_3$ hoạt hóa nên xúc tác có độ hoạt tính rất cao và độ chọn lọc cũng lớn, do vậy mà không cần phải tách *izo*-parafin khỏi *n*-parafin nhưng vẫn đạt được sản phẩm có trị số octan cao và hiệu suất đạt đến 99,5% từ nguyên liệu có RON bằng 68 - 70.

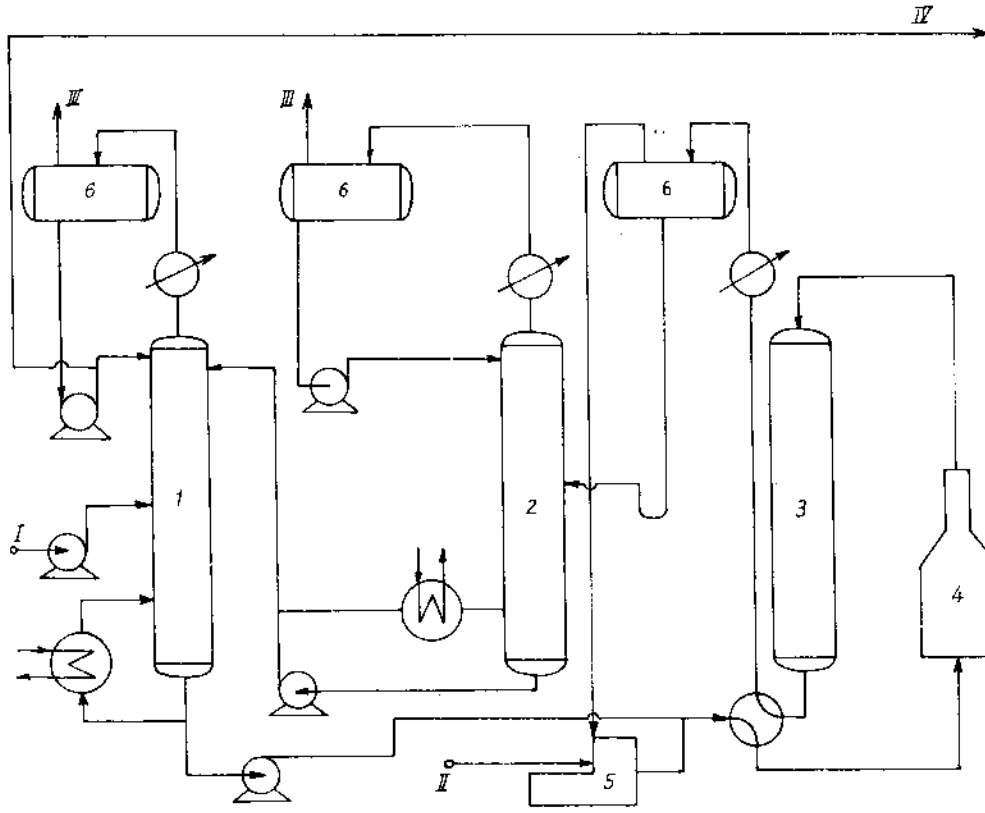
10.2.2. Quá trình izome hóa pha hơi

10.2.2.1. Izome hóa n-butan (còn gọi là quá trình butamer)

Quá trình izome hóa *n*-butan trên xúc tác aluminoplatin được hoạt hóa bằng clo thực hiện ở pha hơi dưới áp suất hydro với lớp xúc tác cố định ở nhiệt

độ từ 120 đến 240°C. Khi đó nhận được hiệu suất *izo*-butan lớn hơn 50% sau một chu trình. Độ chọn lọc cao của xúc tác đã hạn chế các phản ứng phụ. Hiệu suất sản phẩm đạt trên 90% và tiêu hao H_2 tương đối thấp, đồng thời do ít xảy ra các phản ứng phụ nên tỷ lệ H_2/RH nguyên liệu cần thấp hơn mà không làm ảnh hưởng đến thời gian làm việc của xúc tác. Sơ đồ công nghệ của quá trình có tuần hoàn *n*-butan chưa phản ứng được trình bày trên hình 10 -3.

Hỗn hợp nguyên liệu mới và sản phẩm của phản ứng đã ổn định được



Hình 10-3. Dây chuyền công nghệ izome hóa *n*-butan
1. Cột tách izobutan; 2. Cột ổn định; 3. Lò phản ứng; 4. Lò đốt nóng; 5. Máy nén; 6. Thiết bị tách, I- Nguyên liệu, II- H_2; III- Khí đốt, IV- Izobutan

đưa vào tháp tách izobutan *1*, tại đây sản phẩm tách ra có độ tinh khiết cao. *n*-butan được trộn với khí chứa H_2 tuần hoàn, qua thiết bị đốt nóng *4* đến nhiệt độ phản ứng rồi được nạp vào lò phản ứng *3* bên trong có chứa xúc tác. Sản phẩm phản ứng được làm lạnh rồi được dẫn vào thiết bị tách áp suất cao

6. Khí H_2 tách ra được bổ sung một lượng nhỏ hydro rồi qua máy nén quay lại lò phản ứng. Sản phẩm lỏng sau khi tách được đưa vào cột ổn định *2*, tại đây sẽ tách tiếp một phần khí hydro và C_1, C_2 (còn gọi là khí nhiên liệu). Sản phẩm chính được cho qua tháp tách izobutan *1*. Người ta còn bổ sung vào nguyên liệu izome hóa một lượng nhỏ các hợp chất halogen hữu cơ để duy trì độ hoạt động của xúc tác.

Quá trình butamer rất phổ biến và đã được hãng UOP phát triển. Chế độ công nghệ của một số quá trình vừa nêu được dẫn ra ở bảng 10-5.

Bảng 10 - 5. **Chế độ công nghệ của một số quá trình butamer**

Quá trình	UOP	BP	НПО
Xúc tác	I_4	Pt/Al_2O_3	НИП 74
Nhiệt độ, °C	-	150 - 200	180 - 220
Áp suất, MPa		đến 3,8	đến 3,8
Tốc độ nạp liệu, h^{-1}	1 - 3	1 - 3	1 - 2
Thời gian làm việc của xúc tác	> 12 tháng	24 tháng	24 tháng

10.2.2.2. Quá trình của UOP và IFP

Công dụng chính của quá trình là sản xuất cấu tử cao octan cho xăng từ nguyên liệu là phân đoạn C_5 - C_6 (lấy từ chưng cất trực tiếp, reformat nhẹ, rafinat nhẹ...) bằng cách chuyển hóa *n*-parafin thành *izo*-parafin nhờ các quá trình sau.

Quá trình Penex của UOP

Sơ đồ izome hóa Penex bao gồm một cột tiền phân đoạn dùng để tách nguyên liệu thành hai phần riêng biệt: phân đoạn C_5 và phân đoạn C_6. Phân đoạn C_5 được đưa đi tách *izo*-pentan, còn *n*-pentan sẽ được cho qua lò phản ứng chứa xúc tác izome hóa, sau đó sản phẩm lại quay lại cột tách *izo*-pentan. Tương tự cho khi xử lý phân đoạn C_6, phân đoạn này cũng được cho qua cột tách *izo* hexan, còn *n*-hexan cho qua xúc tác izome hóa. Sản phẩm cho quay trở lại cột tách khi sử dụng sàng phân tử (Quá trình Molex).

Xúc tác sử dụng loại tương tự xúc tác reforming nhưng không cần tái sinh. Loại I.3 của UOP có điều kiện làm việc như sau:

Nhiệt độ, 370-480°C; Áp suất 20 - 70 at

V/H/V thường lớn hơn so với quá trình reforming.

Khi dùng xúc tác loại mới I.4, nhiệt độ được hạ xuống còn 110 - 140°C. Cân bằng vật chất của quá trình được dẫn ra ở bảng 10-6.

Bảng 10 - 6. **Cân bằng vật chất của quá trình Penex**

Cấu tử	Nạp liệu ở reactor BPSD	Sản phẩm phản ứng BPSD	Sản phẩm izome BPSD
iso pentan	3.670	15.712	12.042
n-pentan	22.393	10.360	
cyclopentan và lớn hơn	591	427	-164
Tổng cộng	26.654	26.499	
Sản phẩm izome hóa:			
n-pentan chuyển hóa, % V		100	
% mol		99,1	
Đặc trưng của sản phẩm:			
izo pentan % V		96,10%	
BPSD		12.544 (– 2000 m^3/ngày)	

Bảng 10-7. **Các đặc trưng của quá trình izome hóa**

Hãng thiết kế	UOP	IFP
Đặc điểm	Có tuần hoàn *n*-parafin Tách *n*-parafin bằng sàng phân tử Hấp phụ và khử hấp phụ ở pha hơi Dùng H_2 nóng để khử hấp phụ	Có tuần hoàn *n*-parafin Tách *n*-parafin bằng sàng phân tử Hấp phụ và khử hấp phụ ở pha hơi Dùng izopentan
Điều kiện phản ứng:		
- nhiệt độ phản ứng,	230 - 290 °C	
- áp suất	14 - 42 kg/cm^2	
- tốc độ nạp liệu thể tích	14 - 22 h^{-1}	
- tỷ lệ H_2/Nguyên liệu	1 - 4	
Nguyên liệu và sản phẩm:		
- trị số octan của nguyên liệu RON	68	
- trị số octan của sản phẩm RON/MON	89/87	
- năng suất xăng	98% kl	

Khi dùng hỗn hợp pentan - hexan, quá trình này có tên thương mại là "TIP Process" và dùng xúc tác trên cơ sở zeolit. Ngoài UOP còn có hãng IFP

cũng đã thiết kế loại TIP Process. Các đặc trưng chung của quá trình TIP của cả hai hãng xem ở bảng 10 - 7.

Sơ đồ công nghệ của quá trình TIP của UOP được trình bày trên hình 10 - 4, còn sơ đồ của hãng IFP được trình bày trên hình 10 - 5.

10.2.2.3. Quá trình izome hóa của hãng BP (British Petroleum)

Quá trình này dùng nguyên liệu là phân đoạn C_5/C_6 hay hỗn hợp của chúng. Nguyên liệu được hydro hóa làm sạch khỏi các tạp chất lưu huỳnh và sấy khô trước khi đưa vào izome hóa.

Sơ đồ công nghệ của hãng BP được trình bày ở hình 10-5.

Xúc tác dùng cho quá trình là alumoplatin được hoạt hóa bằng clo hữu cơ nên có độ hoạt tính và độ chọn lọc cao, thời gian làm việc kéo dài (đến 2 năm mới phải tái sinh). Để duy trì độ hoạt tính và độ chọn lọc ổn định cho xúc tác, người ta bổ sung thêm halogen hữu cơ vào trong nguyên liệu với một lượng không lớn, điều này sẽ làm tăng sự ăn mòn kim loại (cỡ 0,0013 mm/năm) nên phải chú ý chế tạo thiết bị có đủ độ bền cần thiết.

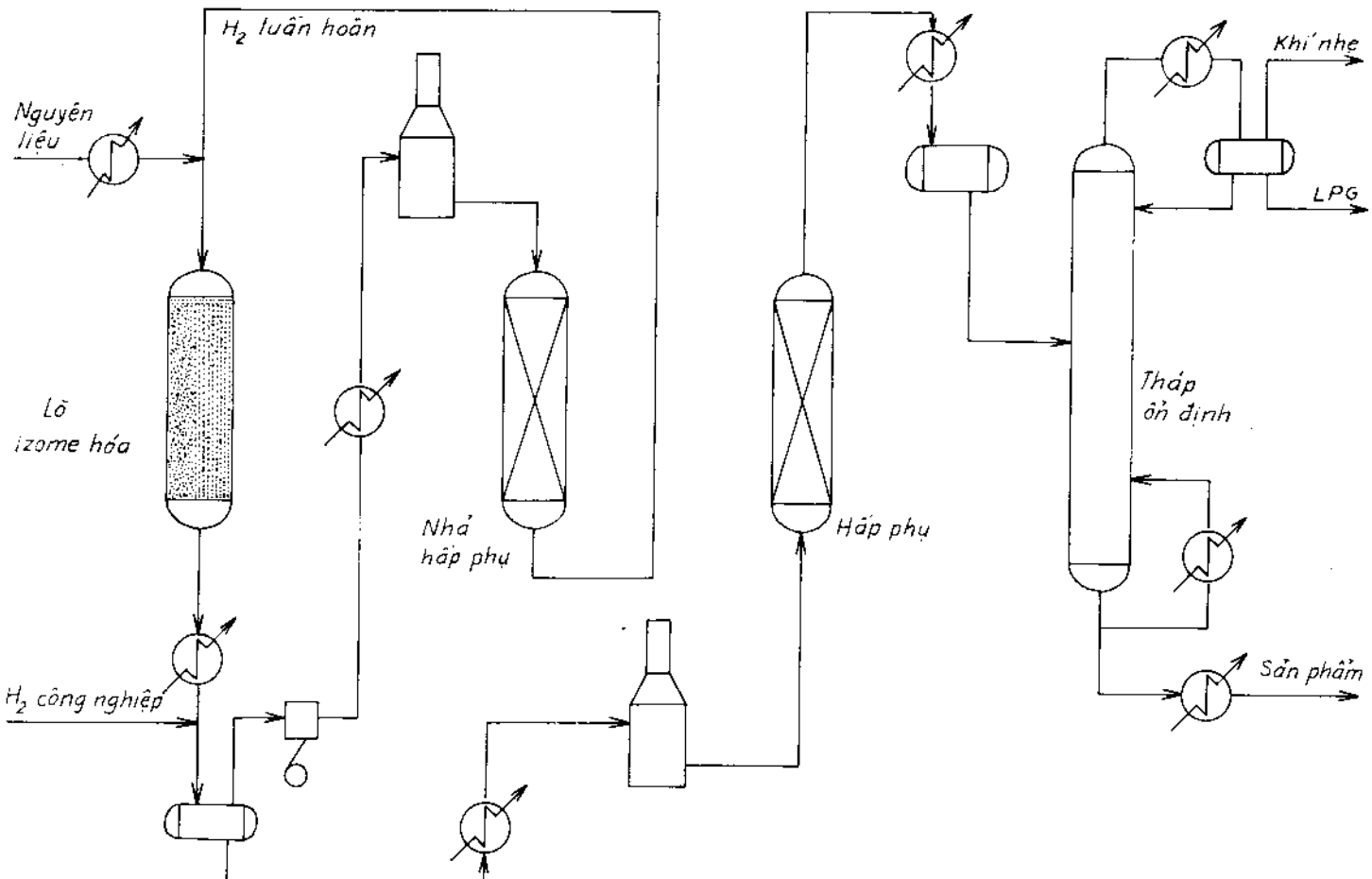
10.2.2.4. Quá trình của hãng SHELL

Quá trình được dùng để izome hóa phân đoạn C_5 - C_6 của xăng cất trực tiếp nhằm mục đích nhận các hợp phần có trị số octan cao trong khi trị số octan của nguyên liệu nhỏ hơn 73 mà cho phép pha trộn tạo sản phẩm có trị số octan RON lớn hơn 83.

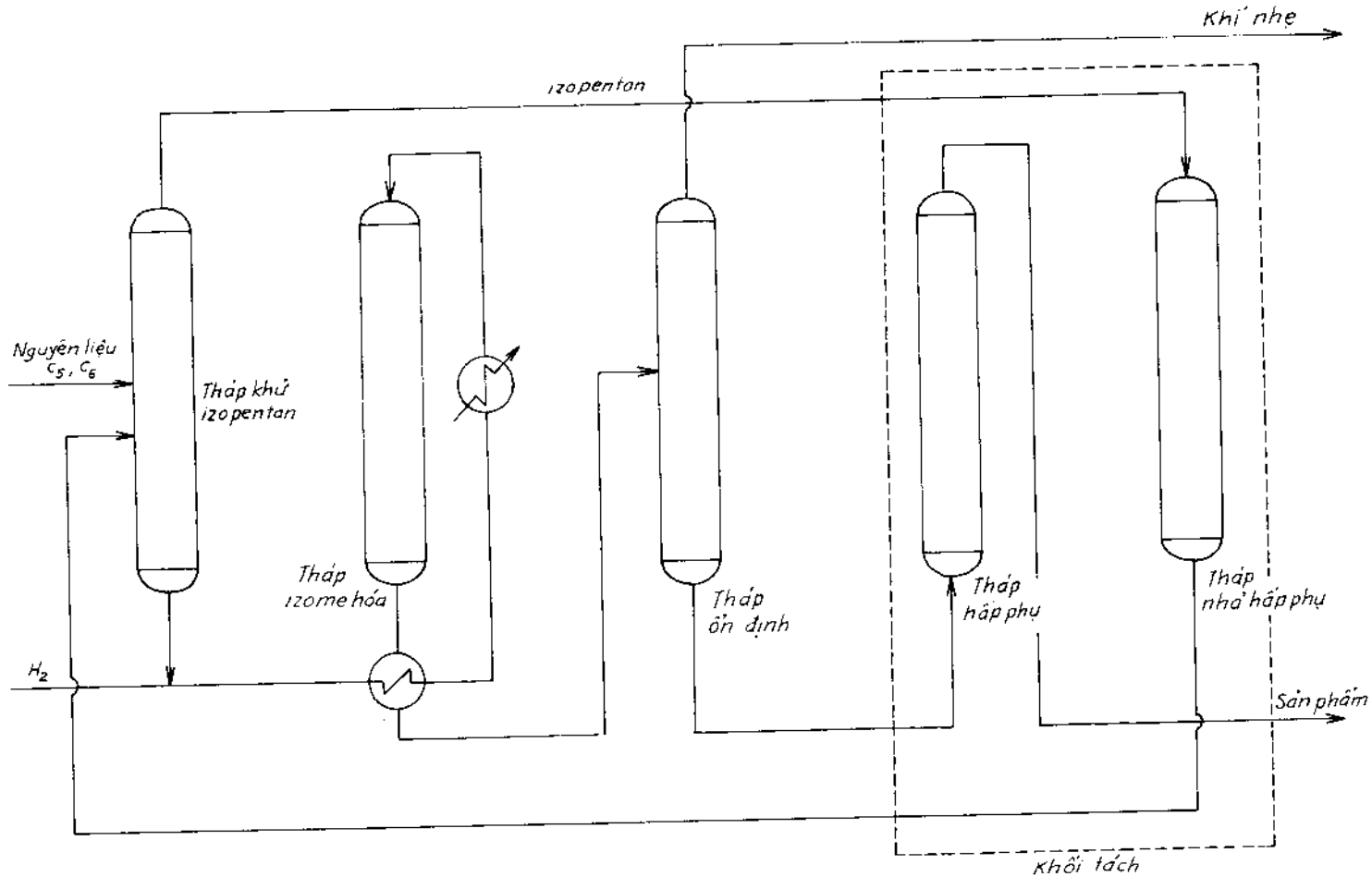
Xúc tác cho quá trình là xúc tác đa chức với kim loại quý hiếm trên chất mang zeolit có hàm lượng Na cực tiểu.

Nguyên liệu sau khi được cho qua quá trình hydro hóa làm sạch khỏi các hợp chất của lưu huỳnh mới cho vào izome hóa. Xúc tác ít nhạy với vết của nước nên hàm lượng nước có thể cho phép là 0,003% trong nguyên liệu, hàm lượng benzen khoảng vài % còn hàm lượng RH lớn hơn C_6 từ 2 đến 4%.

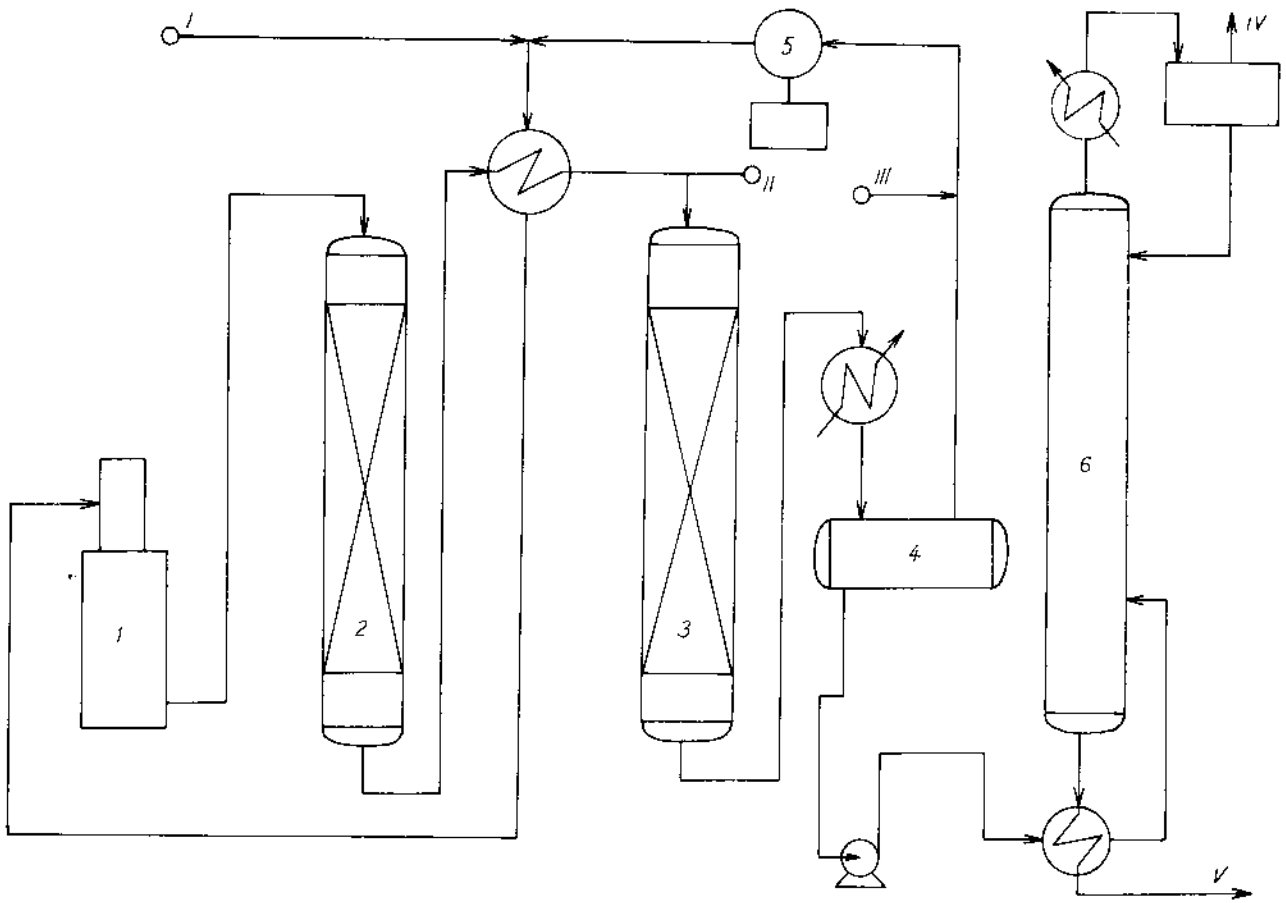
Các điều kiện công nghệ tiến hành quá trình izome hóa của các hãng được trình bày ở bảng 10-8.



Hình 10-4. Sơ đồ TIP của UOP



Hình 10-5. Sơ đồ izome hóa của IFP



Hình 10-6. Công nghệ của BP

1. Lò đốt nóng; 2,3. Lò phản ứng; 4. Tách khí; 5. Máy nén khí; 6. Cột ổn định; 7. Làm lạnh. I- Nguyên liệu; II- Bổ sung halogen; III- Bổ sung hydro; IV- Khí RH; V- Sản phẩm.

Bảng 10 - 8.

Chỉ tiêu	BP	Penex	TIP	SHELL
Xúc tác	Pt	Pt		Pt/zeolite
Có bổ sung halogen	có	có	không	không
Tái sinh xúc tác	không	-	có	có
Điều kiện, nhiệt độ, ^{o}C	90 - 160	120 - 250	230 - 290	230 - 290
Áp suất, MPa	2,7	2,1 - 7,0	1,4 - 3,5	1,4 - 3,5
Tốc độ nạp liệu, h^{-1}	2,0	2,0	1-3	1-3

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *Nelson. W.L.* Petroleum rafinery engineering. New York, 1958.
2. *Pierre. Wuithier.* Le petrole raffinage et genie chimique. Editions technip. Paris 1972.
3. *Michael. D. Winfield* The UOP processing guide 1994.
4. *H. Minami.* Current FCC technologies. Chiyoda. Co. November, 1993.
5. Hydrocacbon processing. Refining november, 1996.
6. Yokohama. Chiyoda corparation. Japan, 1997.
7. Essential refining technology course IKC, 1997.
8. *Naccache. C.* Ecole Catalyse Vietnam, 1996.
9. *D. V. Brock.* Lubricant base iol. Lubrication engineering. March, 1987.
10. *J. H. Gary; G. E. Handwerk* Petroleum rafining (technology and economics) New York, 1984.
11. *C. Kajdas.* Engine oil additves, tribology conference proceedings technic akademie esslingh ostfldern 1990.
12. *R.M.Mortier; S. T. Orszulik.* Chemistry and technology of lubricants. New York - 1992.
13. *Гуревич И. Л.* Технология Переработки нефте и газа ч.1 М. Химия, 1972.
14. *Смидвич Е. В.* Технология Переработки нефте и газа ч.ю М. Химия, 1980.
15. *Алексогия И. А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке М. Химия, 1981.
16. *Суханов В. П.* Каталитические процессы в нефтепереработке М. Химия, 1979.
17. *Хаджиева С. Н.* Кекинг нефтяных фракций на цеолитсодежащих катализаторях М. Химия, 1982.
18. *Сюняев З. И.* Коксование нефтяных остатков Нефтехим, 1968.
19. *Бендеров Д. И.* Процесс Замедленного Коксования в камерах М. Химия, 1976.
20. *Волошще Н. Д.* Термический Крекйнг нефтяных остатков и дистиллятов М. Химия , 1982.
21. *Варфоломеев Д. Ф.* Висбрекинг нефтяных остатков. Нефтехим, 1982.
22. *Рудин М. Б. Смирнов Г. Ф.* Проектирование нефтеперабатывающих и нефтяных заводов Л. Химия, 1984.

23. *Аспель Н. Б.* Гидроочистка моторных топлив. Л. Химия, 1977.
24. *Гуисев А. А.* Производство высокооктановых бензинов. М. Химия, 1980.
25. *Калечиц И. В.* Химия процессов гидрокрекинга. Нефтехим, 1970.
26. *Гоурсиан Н. Р.* Технология изомеризаций парафиновых углеводоров. Л. Химия, 1985.
27. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и еффективные катализаторы. Мир, 1973.
28. *Trần Mạnh Trí.* Hóa học dầu mỏ và khí. Đại học Bách khoa Hà Nội 1980.
29. *Võ Thị Liên; Lê Văn Hiếu.* Công nghệ chế biến dầu khí Đại học Bách khoa Hà Nội, 1982.
30. *Kajdas.* Dầu mỡ bôi trơn. Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 1992.
31. *Trần Mạnh Trí.* Dầu mỏ và dầu khí ở Việt Nam. Nhà Xuất bản TP Hồ Chí Minh, 1996.

MỤC LỤC

công nghệ chế biến dầu mỏ

1 005120 900581

34.000 VNĐ

8 935048 953372

Giá: 34.000đ