

CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN KHÍ

(45 tiết)

Giáo viên phụ trách: LÊ THỊ NHƯ Ý

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alexandre ROJEY, **Traitement de gaz naturel**, Technip, 1998.
2. John M. CAMPBELL, **Gas conditioning and processing**, Volume 1 and 2, John M. Campbell and Company, 1998.
3. Donald L. Katz & Robert L. Lee, **Natural gas engineering - Production and Storage**, McGraw-Hill, 1990.
4. MA. BERLIN - VG. GORTRENCOP - HP. VOLCOP, Dịch: Hoàng Minh Nam, Nguyễn Văn Phước, Nguyễn Đình Soa, Phan Minh Tân; **Công nghệ chế biến khí thiên nhiên và khí dầu mỏ**, Trường Đại Học Kỹ thuật TP HCM.
5. Đỗ Văn Đài - Nguyễn Trọng Khuôn - Trần Quang Thảo - Võ Thị Ngọc Tươi - Trần Xoa; **Cơ sở các quá trình và thiết bị công nghệ hóa học**, Tập 1 & 2, Nhà xuất bản Đại Học và Trung học chuyên nghiệp.

NỘI DUNG

Gồm 8 chương

- 1. Giới thiệu về khí thiên nhiên và khí dầu mỏ*
- 2. Các quá trình công nghệ cơ bản chế biến khí*
- 3. Làm sạch khí khỏi các tạp chất cơ học*
- 4. Tách condensat*
- 5. Khử nước*
- 6. Khử acide*
- 7. Tách các phân đoạn hydrocarbon*
- 8. Tách nitơ, thủy ngân, Heli*

GIỚI THIỆU VỀ KHÍ THIÊN NHIÊN VÀ KHÍ DẦU MỎ

- 1. Nguồn gốc*
- 2. Phân loại*
- 3. Thành phần*
- 4. Đặc tính*
- 5. Tình hình chế biến và sử dụng
khí thiên nhiên và khí dầu mỏ*

1- Nguồn gốc của khí thiên nhiên

- ✓ *Có cùng nguồn gốc với dầu mỏ*
- ✓ *Có nguồn gốc từ những vật liệu hữu cơ ban đầu*
- ✓ *Các giai đoạn tạo thành dầu khí: 4*
 - *Tích đọng các vật liệu hữu cơ ban đầu*
 - *Biến đổi các chất hữu cơ bền vững thành các hydrocacbon ban đầu của dầu khí*
 - *Di cư của dầu khí đến các bồn chứa thiên nhiên*
 - *Dầu khí biến đổi tiếp tục trong các bể chứa*

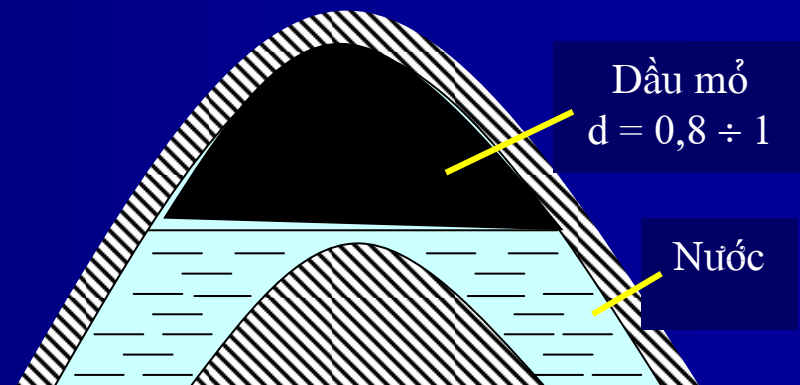
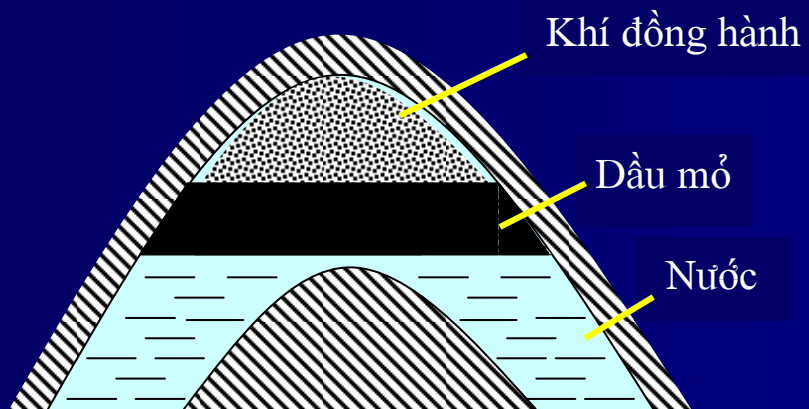
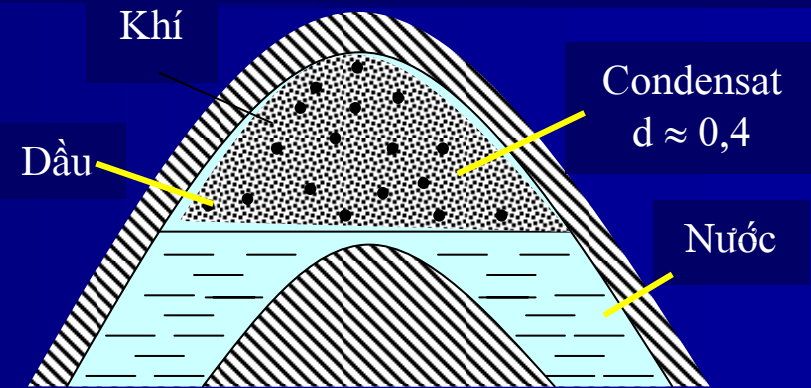
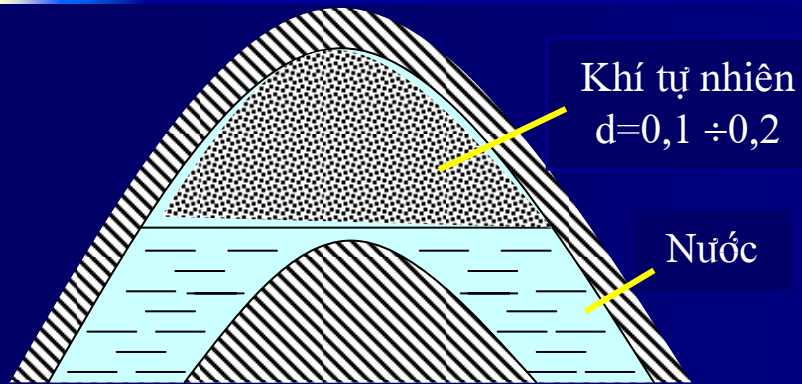
2- Phân loại

- *Theo nguồn gốc*
- *Theo hàm lượng khí acide*
- *Theo thành phần khí C_3^+*
- *Theo thành phần khí C_2^+*

a- Phân loại khí theo nguồn gốc

- **Khí tự nhiên** → khai thác được từ các mỏ khí riêng biệt. Khi khai thác chỉ thu được khí ;
- **Khí đồng hành (khí dầu mỏ)** → thu được cùng với quá trình khai thác dầu. Khí nằm trong mỏ dầu có áp suất cao nên chúng hòa tan một phần trong dầu. Khi khai thác lên do áp suất giảm nên chúng được tách ra thành khí đồng hành
- Ngoài hai loại khí trên còn có dạng trung gian giữa dầu và khí → **Condensate** : thực chất là phần đuôi của khí và cũng là phần đầu của dầu. Ở điều kiện thường Condensate ở dạng lỏng nên được gọi là khí ngưng với nhiệt cuối khoảng 200°C

Cấu trúc địa hình các mỏ khí thiên nhiên, condensat, khí đồng hành và dầu mỏ



b- Phân loại khí theo hàm lượng khí acide chứa trong khí

- ***Khí chua*** : lượng $H_2S > 1 \%$ thể tích
và $CO_2 > 2 \%$ thể tích ;
- ***Khí ngọt*** : lượng $H_2S \leq 1 \%$ thể tích
và $CO_2 \leq 2 \%$ thể tích

c- Phân loại khí theo thành phần khí C_3^+

- **Khí béo** → khí giàu propane, butane và các hydrocarbure nặng ($\rho > 150 \text{ g/cm}^3$).

Từ khí này → chế tạo được xăng (LGN), khí dầu mỏ hoá lỏng (GPL) và các hydrocarbure riêng biệt cho công nghệ tổng hợp hữu cơ.

- **Khí gầy** → khí chứa ít hydrocarbure nặng ($\rho < 50 \text{ g/cm}^3$) → được sử dụng chủ yếu làm nhiên liệu cho công nghiệp và đời sống

d- Phân loại khí theo thành phần khí C_2^+

- *Khí khô : $C_2^+ \leq 10 \%$;*
- *Khí ẩm : $C_2^+ > 10 \%$*

Phân loại khí tự nhiên và khí đồng hành theo thành phần % thể tích và trữ lượng dự đoán của từng loại trên thế giới ($10^9 m^3$)

<i>Loại</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
C_2^+	<10	<10	>10	>10
H_2S	<1	>1	<1	>1
CO_2	<2	>2	<2	>2
<i>Tên gọi</i>	<i>Khí khô ngọt (khí thiên nhiên)</i>	<i>Khí khô chua (khí thiên nhiên)</i>	<i>Khí ẩm ngọt (khí đồng hành hay Condensat)</i>	<i>Khí ẩm chua (khí đồng hành hay Condensat)</i>
<i>Trữ lượng</i>	25370	8410	12435	7880

3- Thành phần khí

- *Những cấu tử cơ bản : méthane, éthane, propane, n-butane và iso-butane.*
- *Còn pentane và các hydrocarbure no mạch thẳng có phân tử lượng lớn hơn thì chiếm một lượng không đáng kể.*
- *Tuy nhiên do nguồn gốc của khí tự nhiên và khí dầu mỏ khác nhau nên thành phần của chúng cũng khác nhau.*

a. Khí thiên nhiên

- *Khí tự nhiên có thành phần chủ yếu là méthane (80 ÷ 99% thể tích).*
- *Các mỏ khí thiên nhiên là các túi khí nằm sâu dưới mặt đất và thành phần khí ở bất cứ vị trí nào của túi khí cũng giống nhau (trong pha khí, các cấu tử khí được khuếch tán trong nhau rất đều) → Thành phần khí không phụ thuộc vào vị trí khai thác*

b. Khí dầu mỏ

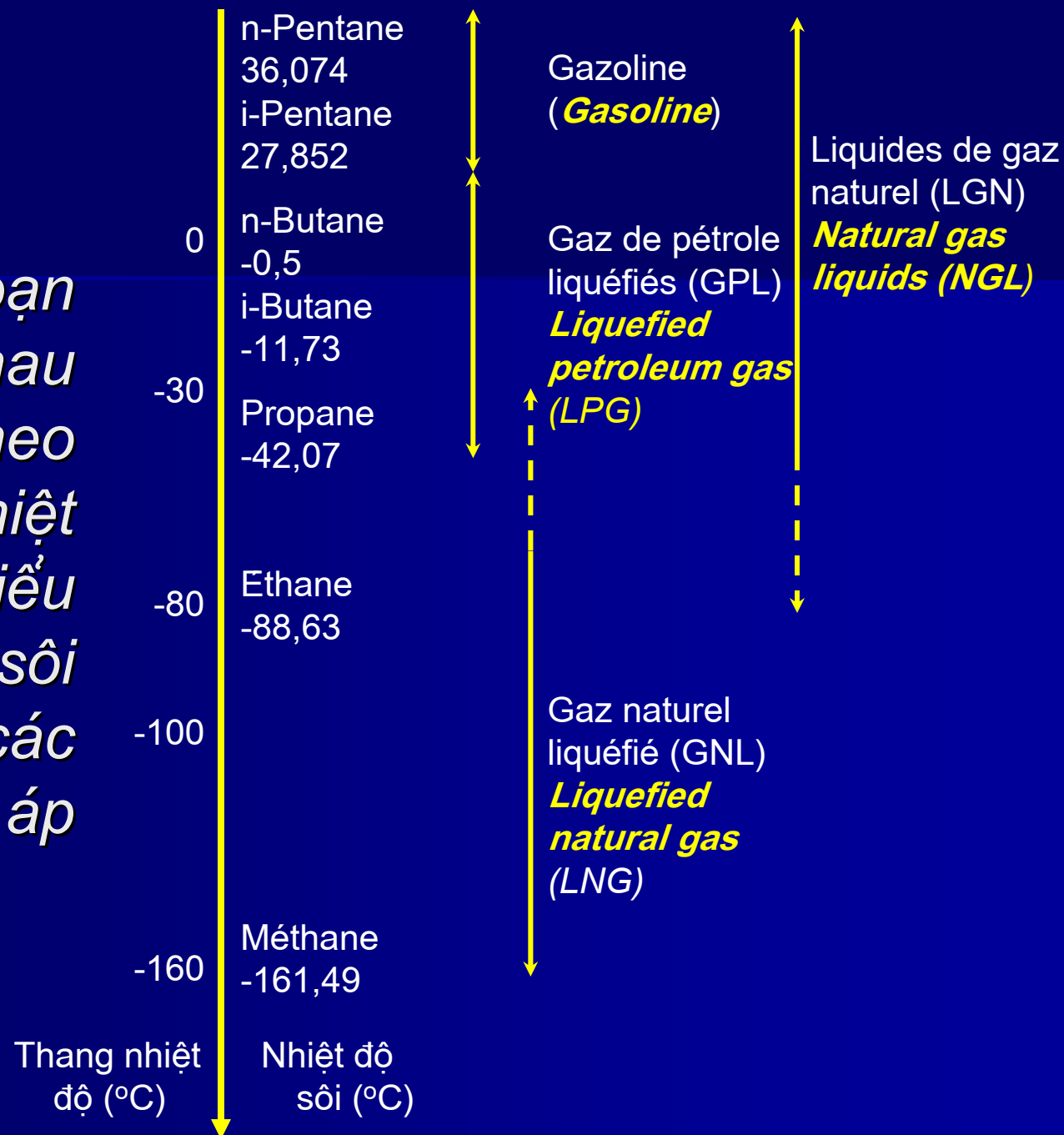
- *Ngược lại, ngoài thành phần nhiều nhất là méthane còn có chứa éthane, propane, butane và các hydrocarbure nặng với hàm lượng **lớn hơn đáng kể** so với khí thiên nhiên*
- *Thành phần của khí thay đổi trong một phạm vi khá rộng tùy theo mỏ dầu khai thác, vị trí khai thác và thời gian khai thác. Các mỏ dầu thường tồn tại dưới áp suất cao nên một phần các hydrocarbure ở trạng thái khí hoà tan trong pha lỏng ; Khi được khai thác lên mặt đất, áp suất trên bề mặt chất lỏng giảm xuống nên lượng khí hoà tan trong lỏng sẽ thoát ra*
- *⇒ **thời gian khai thác càng dài** ⇒ P của khí trên bề mặt pha lỏng càng giảm dần ⇒ **khí càng nặng**.*

- Ngoài ra, trong thành phần của khí thiên nhiên và khí dầu mỏ còn có chứa một ít các khí tạp như : H_2S , CO_2 , N_2 , He , ... và một lượng nhỏ Hg .
- H_2S : Thực tế, trong thành phần đa số các khí thiên nhiên hàm lượng $H_2S \ll (< 1\% \text{ thể tích})$, chỉ có một số mỏ khí ở Đức và CEI là có $H_2S \geq 10\% \text{ thể tích}$ nhưng rất hiếm.
- CO_2 , N_2 : Ngược lại, đây là hai loại khí tạp có mặt thường xuyên trong thành phần của khí thiên nhiên và khí dầu mỏ.
 - └ - CO_2 : 0,5 - 10% (có thể đạt đến 70%)
 - └ - N_2 : 0,5 - 5% (có thể đạt đến hơn 25%)

Bảng 1.2 : Thành phần của khí thiên nhiên và khí dầu mỏ khai thác từ một vài mỏ của một vài nước trên thế giới

Loại khí	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10} và đồng phân	C_5H_{12} và đồng phân	CO_2	H_2S	N_2 và khí hiếm	PCI_v (kcal/m ³)
Khí thiên nhiên	98.8	0.3	0.2	0.1	-	0.2	-	0.4	7980
	81.8	5.5	1.6	0.5	0.8	0.2	0.2	9.4	8050
	90	2	1	1.7	4.8	0.3	-	0.2	9560
Khí dầu mỏ	32	14	12	7.5	5.5	0.7	0.8	27.5	10830
	69.2	10	10	5	5	0.7	-	0.1	12040
	91	3	2.3	1.3	1.8	0.5	-	0.1	8130

Các phân đoạn
lỏng khác nhau
được bố trí theo
một thang nhiệt
độ tương ứng biểu
diễn nhiệt độ sôi
của các
hydrocarbure ở áp
suất khí quyển



4- Tính chất vật lý

- *Khí hydrocacbon không màu, không mùi, không vị do vậy khi sử dụng người ta thêm vào chất tạo mùi tùy theo mức độ an toàn.*
- *Tính tan của chúng không giống nhau, không trộn lẫn với nước và có thể tan dễ dàng trong các chất mỡ, chất hữu cơ.*
- *Điểm sôi của n-paraffine tăng dần theo số nguyên tử Cacbon có trong mạch.*

5- Tình hình chế biến và sử dụng khí thiên nhiên và khí dầu mỏ

A- Trên thế giới

- ✓ *Khí thiên nhiên và khí dầu mỏ là nguồn chính cung cấp các nguyên liệu quan trọng nhất cho công nghiệp hoá học và hoá dầu :*
- ✓ *Etane : ở Mỹ, từ C2 đã chế biến 40% C2= (nguyên liệu quan trọng nhất của công nghiệp tổng hợp hoá học) phục vụ cho sản xuất nhựa tổng hợp, oxyde étylène, chất hoạt động bề mặt, ...*

***Tình hình sản xuất khí thiên nhiên trên thế giới
(Đơn vị = 10^6 tep = Triệu tấn dầu tương đương)
(1 tấn GNL $\approx 2,2 m^3$ GNL $\approx 1350 m^3(n)$ khí $\approx 1,2$
tep)***

	1985	2000	2020
Bắc Mỹ	467,0	446,5	400
Canada	78,5	112,5	130
Mỹ	388,5	334,0	270
Châu Mỹ La tinh	69	114,5	181
Tây Âu	150	149,5	127
Đông Âu	578	992	1189
Châu Phi	50,5	106	213
Trung Đông	63,5	115	229
Châu Á / Châu Đại Dương	94,5	191,5	284
Nhật, Úc, Tân Tây Lan	16,5	30	41
Các nước khác	78	161,5	243
Toàn thế giới	1472,5	2115	2623

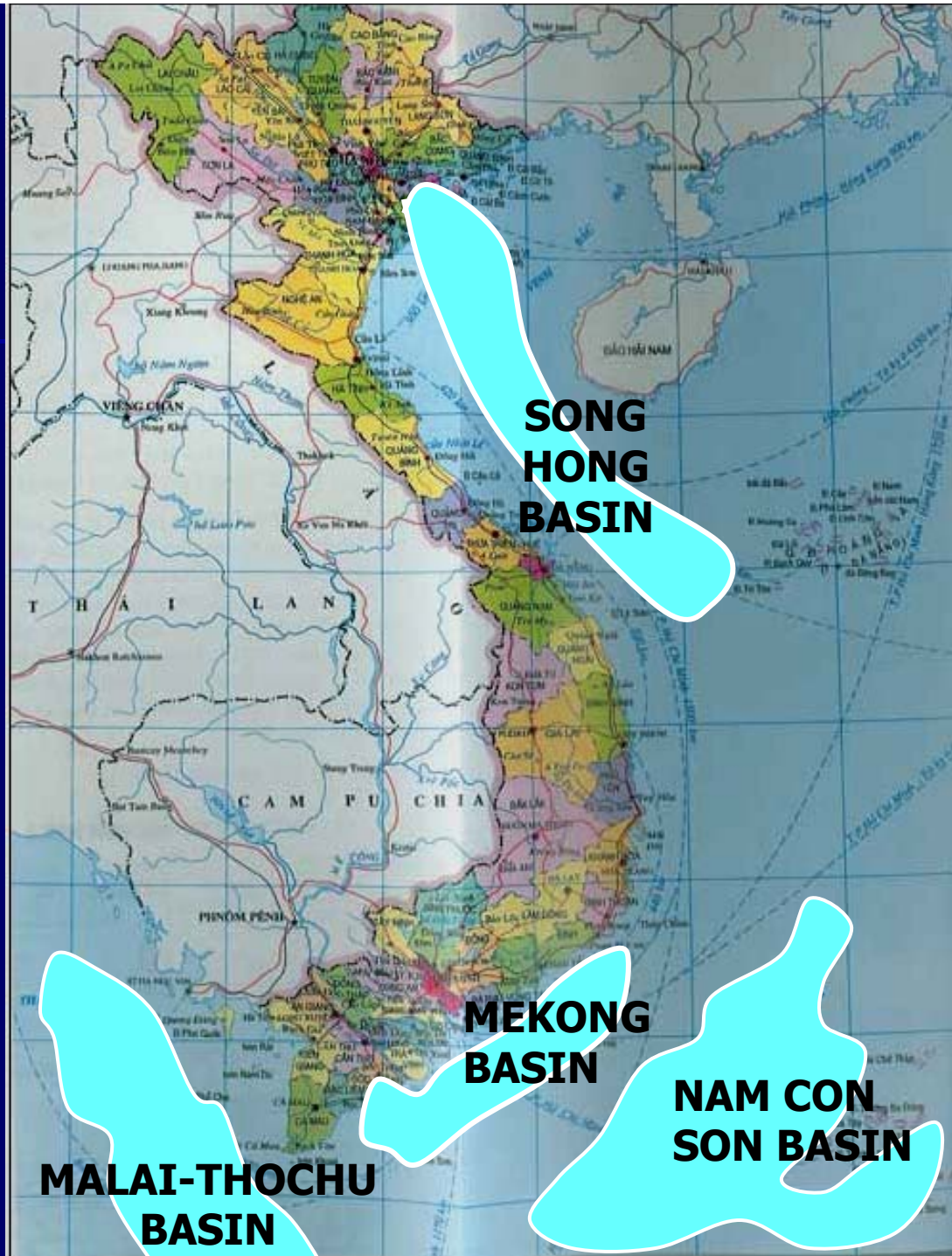
***Tình hình tiêu thụ khí thiên nhiên trên thế giới
(Đơn vị = tep)***

	1985	2000	2020
<i>Bắc Mỹ</i>	472	454,5	469
<i>Canada</i>	58	79,5	95
<i>Mỹ</i>	414	375,0	374
<i>Châu Mỹ La tinh</i>	69	112,5	151
<i>Tây Âu</i>	191	230,5	257
<i>Đông Âu</i>	555	940,5	1136
<i>Châu Phi</i>	32	71,5	138
<i>Trung Đông</i>	61	108	174
<i>Châu Á / Châu Đại Dương</i>	96	197,5	298
<i>Nhật</i>	35	47,5	61
<i>Úc, Tân Tây Lan</i>	14	20,5	27
<i>Các nước khác</i>	47	129,5	210
<i>Toàn thế giới</i>	1476	2115	2623

B- Ở Việt Nam

■ ***Tiềm năng khí ở Việt nam***

- ✓ *Việt nam được thế giới nhìn nhận là một quốc gia dầu khí non trẻ trong cộng đồng các quốc gia dầu khí trên thế giới.*
- ✓ *Theo PetroVietnam Gas Company, tiềm năng nguồn khí Việt nam tập trung ở 5 vùng trũng chính : trũng Sông Hồng, trũng Cửu Long, trũng Nam Côn Sơn, trũng Mã Lai - Thổ Chu và trũng miền Trung có khả năng cung cấp khí trong vài thập kỷ tới. Các vùng trũng này đến nay vẫn đang giai đoạn nghiên cứu và đánh giá một cách chi tiết..*
- ✓ *Hiện nay chỉ có 2 trũng có trữ lượng thương mại là trũng Cửu Long và trũng Nam Côn Sơn thuộc thềm lục địa phía nam nước ta. Trong đó mỏ dầu Bạch Hổ và mỏ Rồng thuộc vùng trũng Cửu Long đã và đang cho sản lượng khai thác khí đồng hành quan trọng nhất.*



Tiềm năng khí ở Việt nam

<i>Mỏ khí</i>	<i>Trữ lượng thực tế (tỉ m³)</i>	<i>Trữ lượng tiềm năng (tỉ m³)</i>
<i>Sông Hồng</i>	<i>5,6 - 11,2</i>	<i>28 - 56</i>
<i>Cửu Long</i>	<i>42 - 70</i>	<i>84 - 140</i>
<i>Nam Côn Sơn</i>	<i>140 - 196</i>	<i>532 - 700</i>
<i>Mã Lai - Thổ Chu</i>	<i>14 - 42</i>	<i>84 - 140</i>
<i>Các mỏ nhỏ khác</i>		<i>532 - 700</i>
<i>Tổng cộng</i>	<i>201,6 - 319,2</i>	<i>1260 - 1736</i>

Thành phần khí đồng hành ở một số mỏ dầu ở Việt nam (% thể tích)

<i>Thành phần khí</i>	<i>Mỏ Bạch Hổ</i>	<i>Mỏ Rồng</i>	<i>Mỏ Đại Hùng</i>
CH_4	71,5	76,54	77,25
C_2H_6	12,52	6,98	9,49
C_3H_8	8,61	8,25	3,83
$i-C_4H_{10}$	1,75	0,78	1,34
$n-C_4H_{10}$	2,96	0,94	1,26
C_5^+	1,84	1,49	2,33
$CO_2 + H_2S$	0,70	5,02	4,50

➔ *Ứng dụng của khí*

- *Khí đốt có rất nhiều ứng dụng trong đời sống sinh hoạt cũng như trong công nghiệp:*
- *chủ yếu sử dụng cho ngành công nghiệp điện*
- *sử dụng trong quá trình bức xạ nhiệt*
- *sử dụng với vai trò nguyên liệu trong sản xuất*
- *sử dụng trong công nghiệp giao thông vận tải*
- *sử dụng để sản xuất phân đạm*
- *sản xuất Methanol*
- *dự án liên hợp điện đạm*

So sánh các số liệu chất thải khi sử dụng nhiên liệu thay thế

<i>Lượng chất thải/kwh</i>	<i>Nhiệt điện chạy than</i>	<i>Nhiệt điện chạy DO</i>	<i>Turbine khí hỗn hợp</i>
<i>CO₂ (g)</i>	<i>900</i>	<i>720</i>	<i>380</i>
<i>CO (mg)</i>	<i>90</i>	<i>72</i>	<i>40</i>
<i>SO₂ (mg)</i>	<i>60</i>	<i>20</i>	<i>0</i>
<i>NO₂ (mg)</i>	<i>600</i>	<i>480</i>	<i>3500</i>

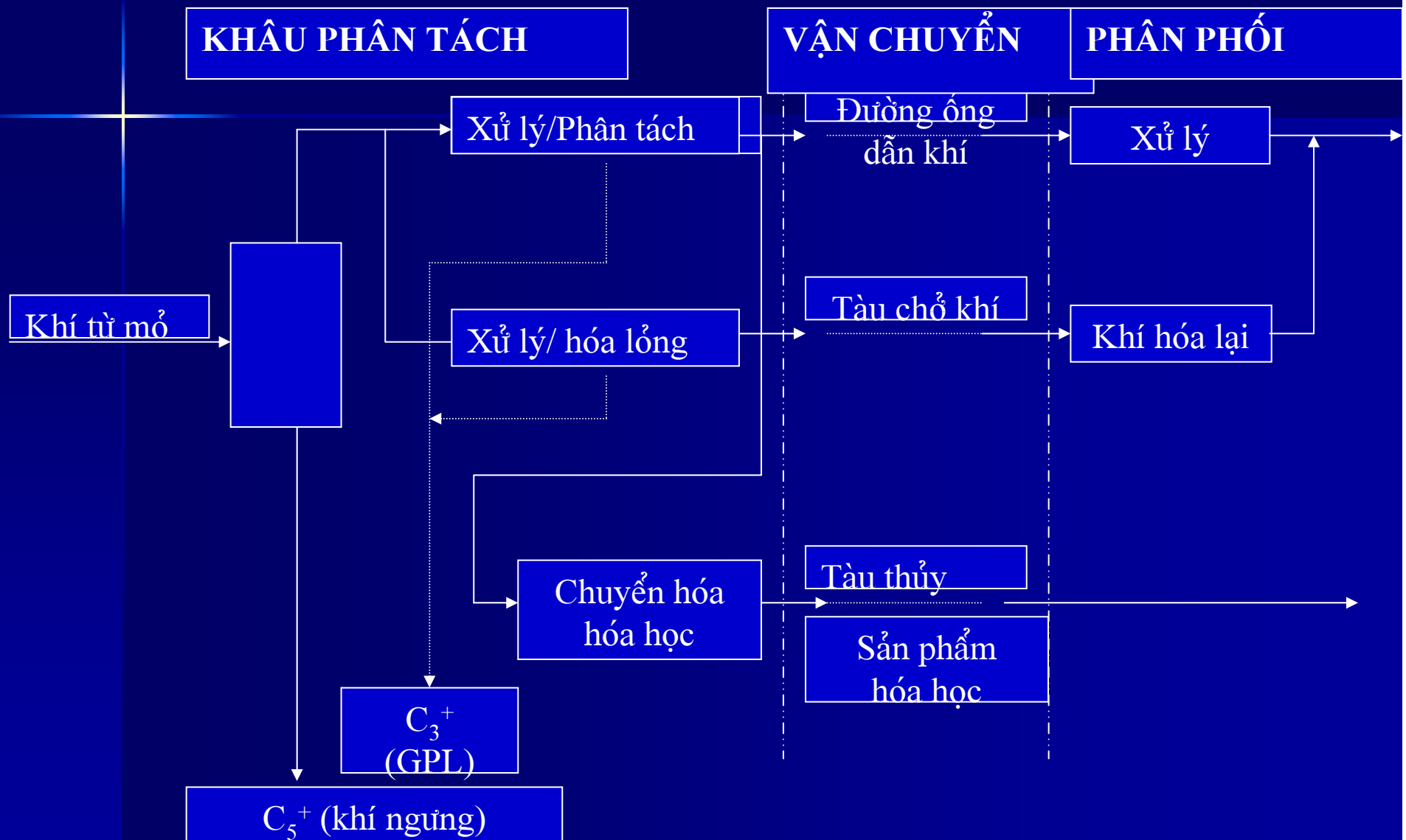
➤ *Triển vọng của ngành công nghiệp khí*

- *Khả năng thị trường tạm thời được đánh giá, ước tính trong tương lai gần, tỉ lệ tiêu thụ khí như sau :*
 - ✓ Công nghiệp : 32 %
 - ✓ Phân đạm : 0 %
 - ✓ Vận tải : 0 %
 - ✓ Điện : 68 %
- *Nhưng đến năm 2010 nhu cầu sử dụng khí dự kiến sẽ thay đổi :*
 - ✓ Công nghiệp : 14 %
 - ✓ Phân đạm : 6 %
 - ✓ Vận tải : 0 %
 - ✓ Điện : 30 %
 - ✓ LNG : 31 %
 - ✓ Xuất khẩu sang Thái Lan : 19 %

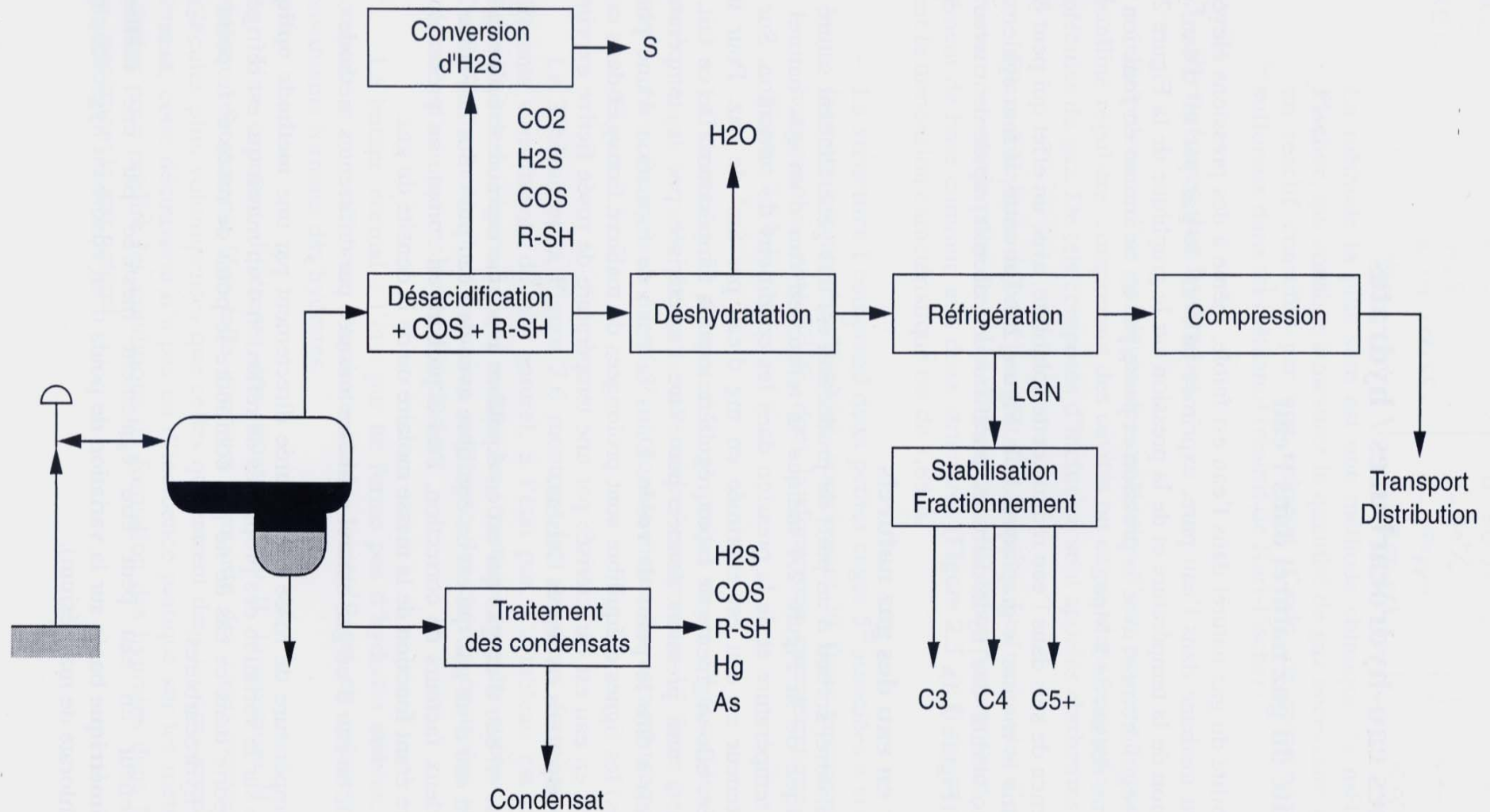
CHƯƠNG II

CÁC QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ CƠ BẢN CHẾ BIẾN KHÍ

I- Sơ đồ chung của quá trình chế biến khí

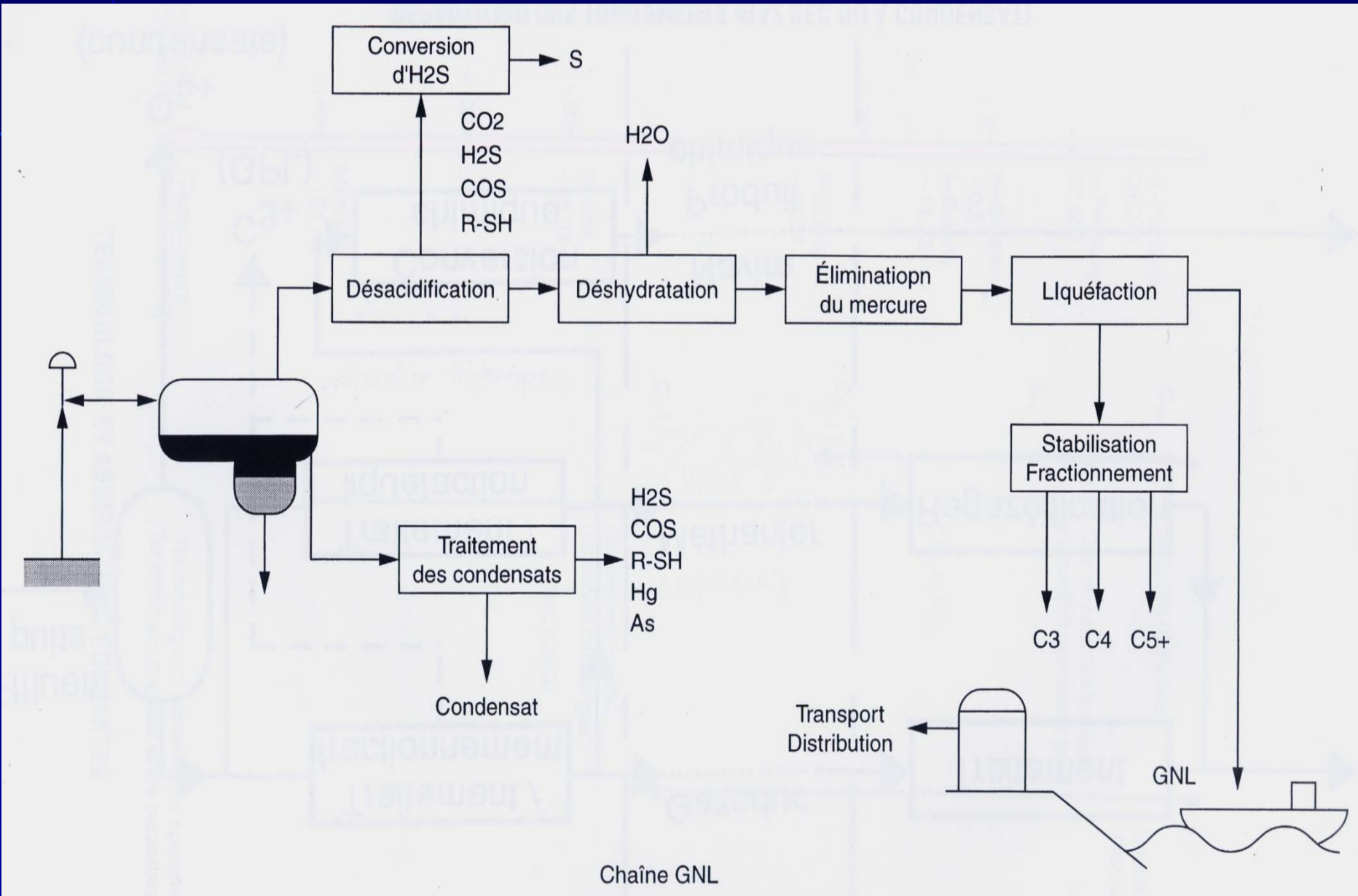


a- Vận chuyển khí bằng đường ống (Gazoduc)



Chaîne gazoduc

b- Vận chuyển khí bằng tàu chở khí (méthanier)



c- Chuyển hóa hóa học khí

- Bằng chuyển hóa hóa học \Rightarrow có khả năng chuyển hóa CH_4 thành các sản phẩm lỏng khác ở điều kiện T thường như : xăng, kérosène, gasoil \Rightarrow vận chuyển và sử dụng dễ dàng hơn.
- Có 2 hướng :
 - **Chuyển hóa trực tiếp** : ($> 50\%$) CH_4 thành xăng hoặc với điều kiện T cao, hoặc với T thấp hơn nhưng phải có mặt của O_2 và chất xúc tác.
 - **Chuyển hóa gián tiếp** : ($< 50\%$) qua giai đoạn trung gian sản xuất khí tổng hợp, từ đó sẽ :
 - tổng hợp thành HC lỏng = phản ứng Fischer + Tropsch
 - hoặc tổng hợp thành MeOH hoặc một hỗn hợp của MeOH và alcohol từ $\text{C}_1 \div \text{C}_6$, hoặc chuyển hóa tiếp tục giai đoạn 2 thành xăng hoặc éther (MTBE), là những cấu tử rất tốt để phối liệu cho xăng ;
 - hoặc tổng hợp thành $\text{NH}_3 \Rightarrow$ sản xuất phân urê.

***Tóm lại, quá trình chế biến khí
bao gồm các giai đoạn chủ yếu
sau :***

- 1. Tách các tạp chất cơ học*
- 2. Tách condensat*
- 3. Khử acide*
- 4. Tách nước hoặc déshydrat hóa*
- 5. Tách phân đoạn các hydrocarbure*
- 6. Tách Nitơ và Hêli*
- 7. Tách Hg*

Chương III

Làm sạch khí khỏi các tạp chất cơ học

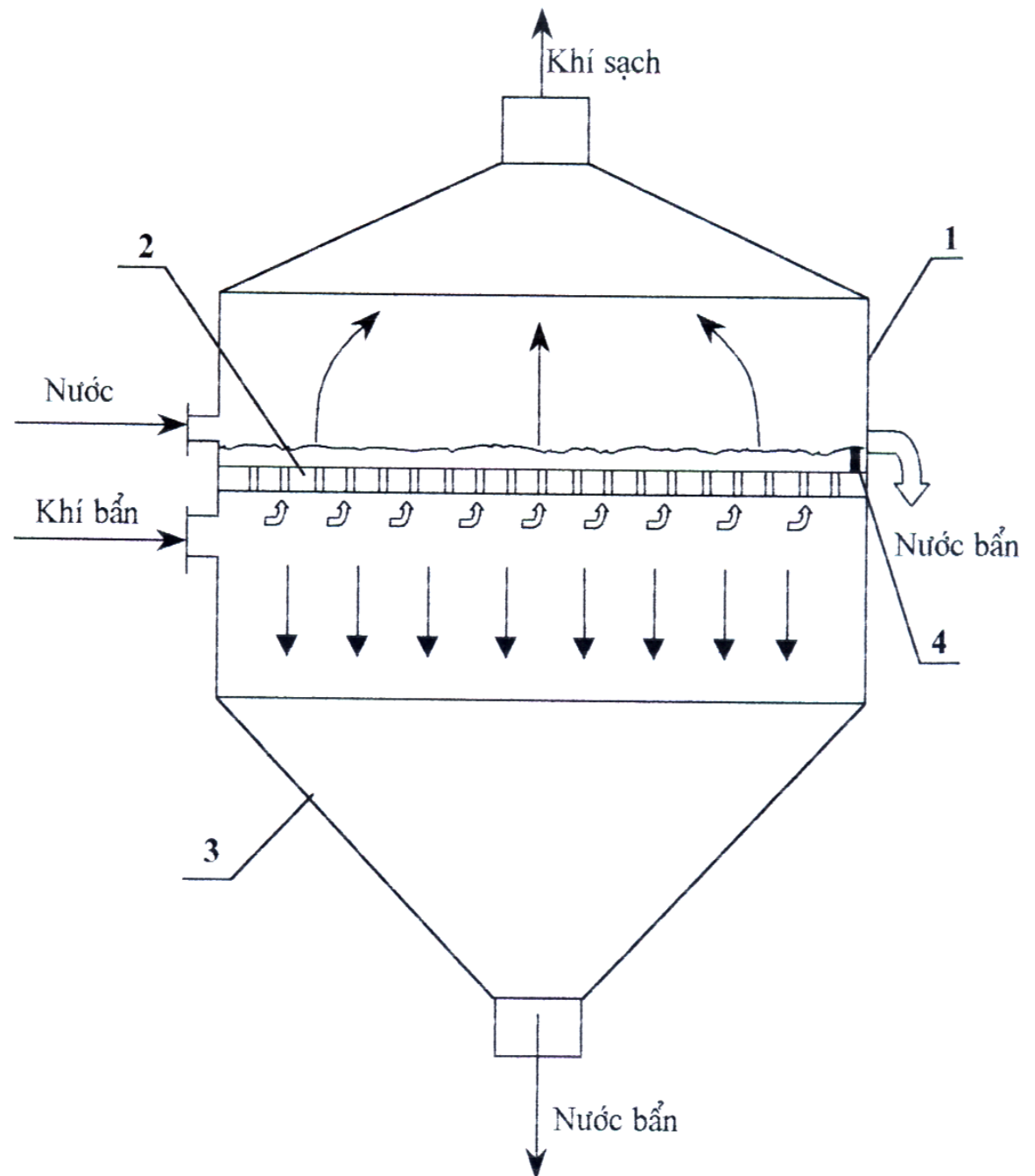
- *Làm sạch khí khỏi các tạp chất cơ học được thực hiện chủ yếu nhờ các thiết bị cơ học.*
- *Người ta phân biệt thành hai nhóm :*
 - *Nhóm làm sạch ướt*
 - *Nhóm làm sạch khô*

I- Làm sạch ướt

- *Để làm sạch ướt đối với các khí ẩm có chứa nhiều dầu mỡ nguyên khai, người ta thường sử dụng các thiết bị như : thiết bị lọc scrubber, cyclone ẩm, máy rửa quay, ...*
- *Những thiết bị lọc bụi kiểu này có độ làm sạch khí từ $80 \div 90 \%$.*
- *Trong quá trình làm việc, trong thiết bị hình thành một thể tích bọt khá lớn \Rightarrow còn có tên là thiết bị bọt.*
- *Các thiết bị bọt có khả năng loại được $98 \div 99 \%$ bụi có đường kính $> 5\mu m$ và $75 \div 80 \%$ bụi có đường kính $< 5\mu m$.*

Sơ đồ thiết bị bọt

1. Phòng rộng
2. Tấm lưới
3. Đáy hình nón
4. Tấm chắn



II- Làm sạch khô

- *Phương pháp làm sạch khô được sử dụng khá phổ biến.*
- *Người ta thường sử dụng các thiết bị như :*
 - *cyclone*
 - *thiết bị lắng bụi*
 - *lọc bụi điện*

CHƯƠNG IV

TÁCH CONDENSAT

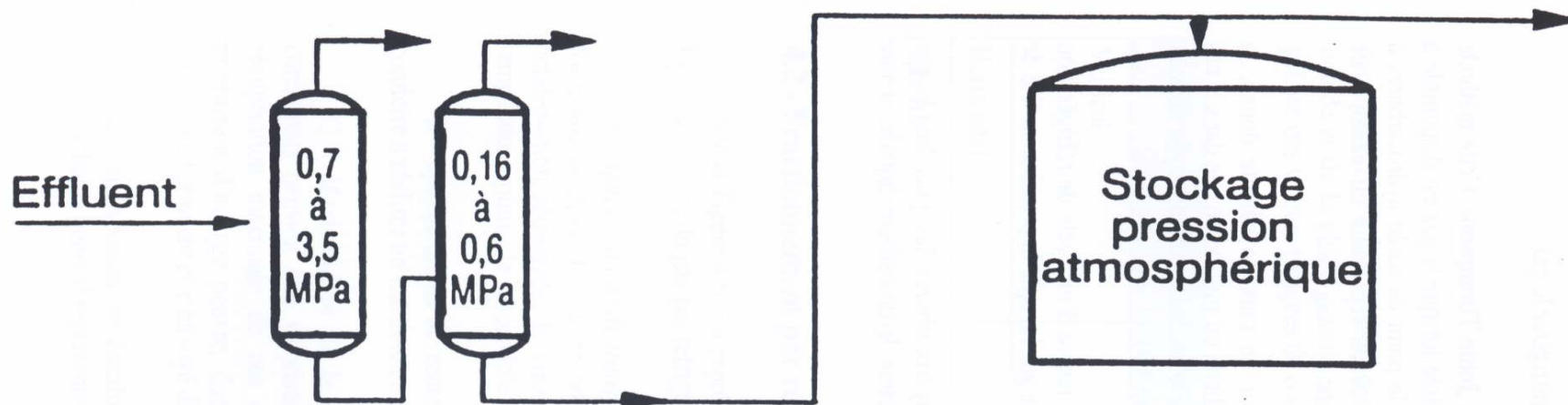
I- Đại cương

- *Khi được khai thác lên từ mỏ, khí đồng hành thường chứa một lượng lỏng nào đó. Trong vài trường hợp, nhất là khi khai thác khí ở biển, lỏng này thường được vận chuyển đồng thời với khí ở trạng thái 2 pha \Rightarrow phải tiến hành tách pha lỏng này ra.*
- *Để đảm bảo tách triệt để phần lỏng ngưng, tránh tình trạng pha khí thu được chứa một hàm lượng đáng kể các HC nặng, cần thiết phải tiến hành tách nhiều giai đoạn theo $P \searrow$ dần.*

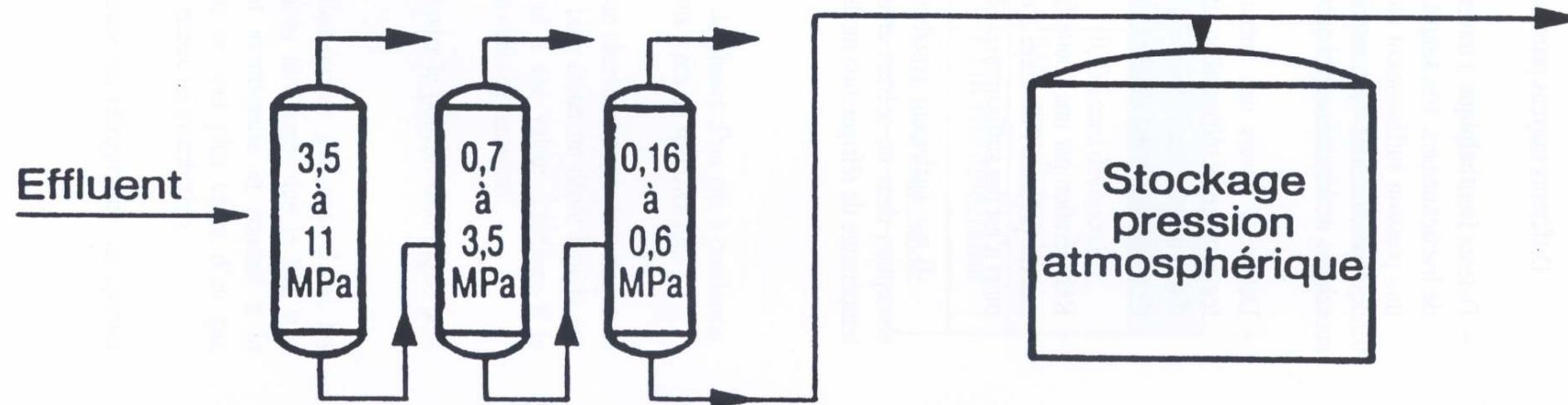
Sơ đồ tách 2 giai đoạn và 3 giai đoạn

A. 2 étages

Figure 4.1



B. 3 étages

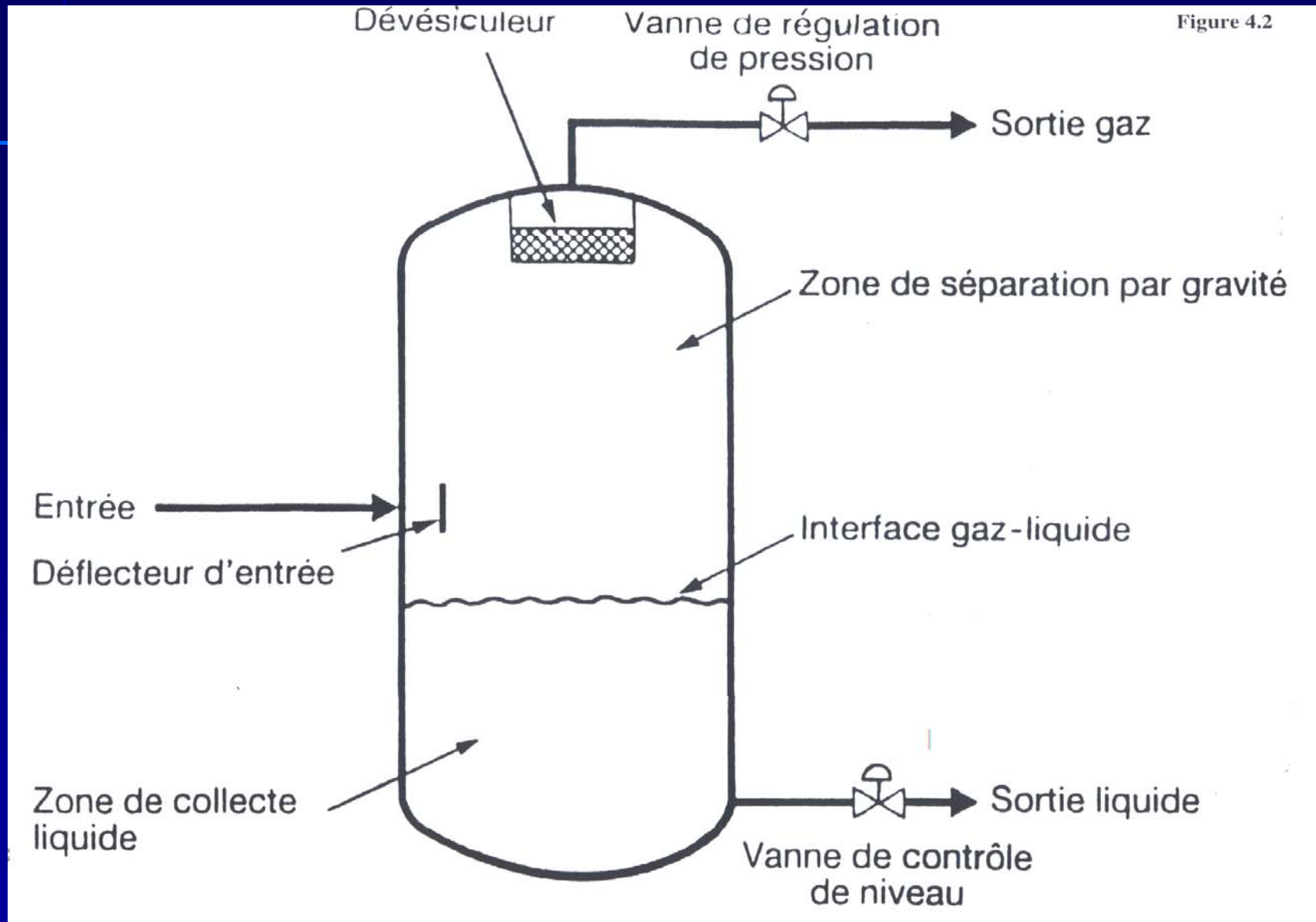


Phân loại

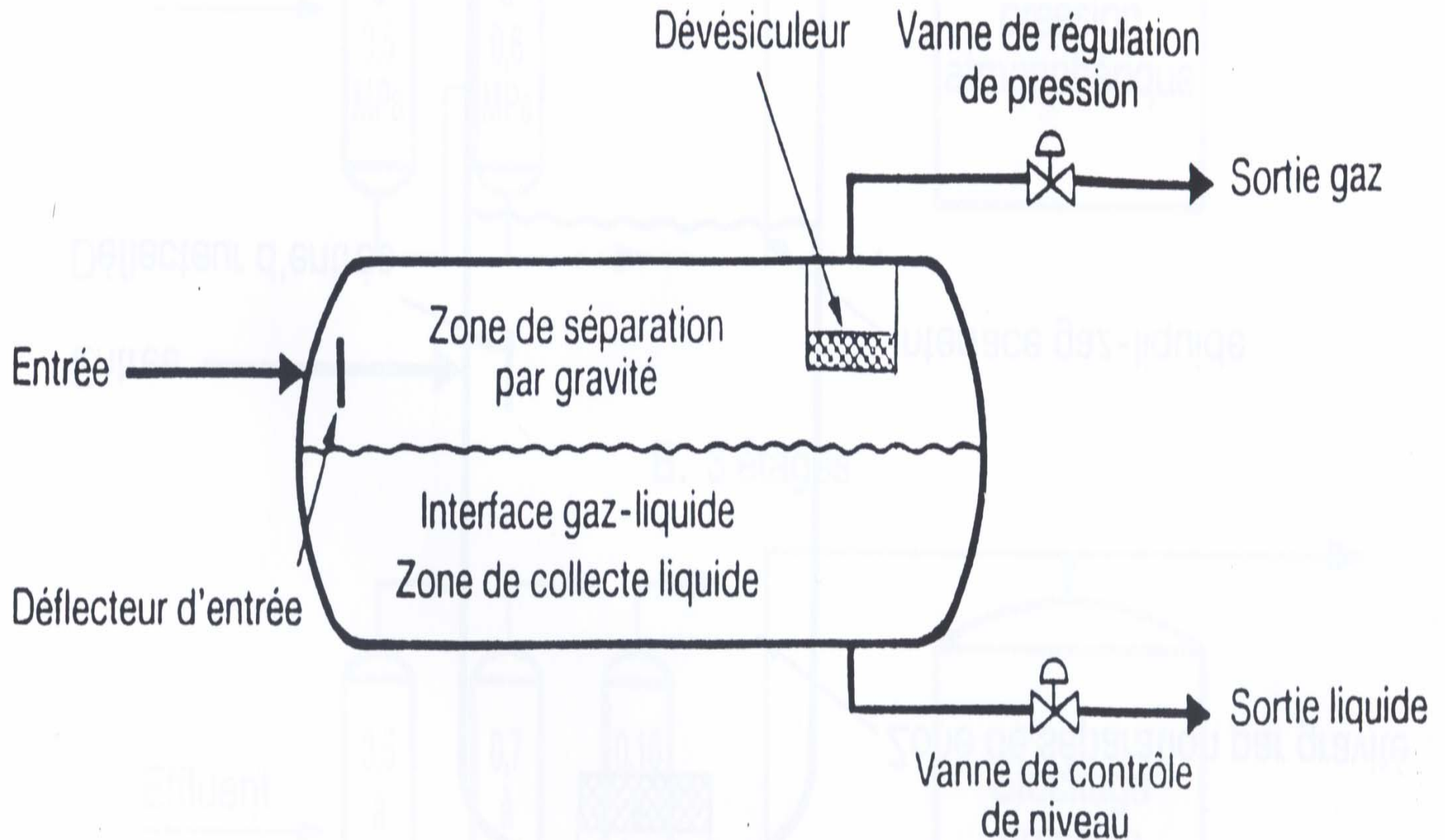
Thiết bị tách khí - lỏng bao gồm 3 loại chính mà sự lựa chọn phụ thuộc vào điều kiện sử dụng :

- *thẳng đứng*
- *nằm ngang*
- *hình cầu*

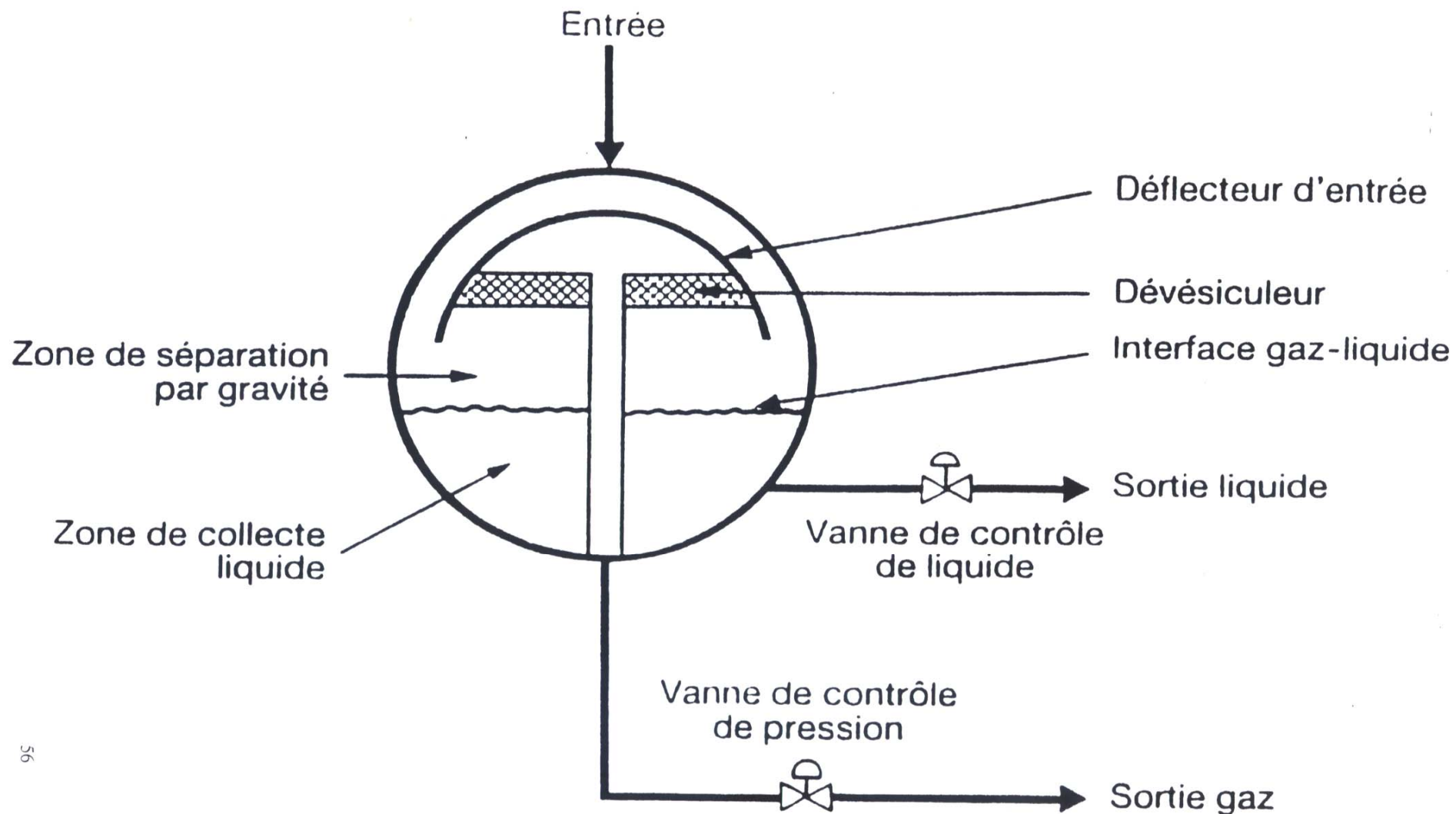
Thiết bị tách khí - lồng thẳng đứng



Thiết bị tách khí - lỏng nằm ngang



Thi ết b ị t ách k h ớ i - l ỏ n g h ỡ n h c ầ u



CHƯƠNG V

KHỬ ACIDE

I- Nguyên tắc

- *Khử acide là quá trình tách các khí acide ra khỏi thành phần của khí thiên nhiên, chủ yếu là khí CO_2 và H_2S . Và như ta đã biết, quá trình loại khí H_2S thường yêu cầu phải triệt để hơn quá trình loại khí CO_2 .*
- *Tuy vậy, khí H_2S là những nguồn nguyên liệu quan trọng để sản xuất S và H_2SO_4 .*

Các phương pháp khử acide

1. *Phương pháp hấp thụ : được sử dụng phổ biến nhất. Độ chọn lựa của dung môi hấp thụ đối với các khí acide phụ thuộc vào ái lực hóa học (trường hợp hấp thụ bằng dung môi hóa học) hoặc ái lực vật lý (hấp thụ bằng dung môi vật lý).*
2. *Phương pháp hấp phụ : cũng đạt hiệu quả cao ;*
3. *Phương pháp thẩm thấu : chưa được ứng dụng rộng rãi do người ta còn sử dụng hạn chế các loại màng lọc vì các yêu cầu kỹ thuật cao của chúng ;*
4. *Phương pháp chưng cất ở nhiệt độ thấp : chủ yếu để tách CO_2*

II- Khử acide bằng phương pháp hấp thụ

1. Mục đích

- ⇒ Để làm sạch khí thiên nhiên và khí đồng hành khỏi các loại khí acide như: H_2S , CO_2 và các hợp chất chứa lưu huỳnh và oxy không mong muốn*
- ⇒ Sử dụng chủ yếu phương pháp hấp thụ hóa học và hấp thụ vật lý.*

Các quá trình khử acide bằng phương pháp hấp thụ hóa học và vật lý

<i>Hấp thụ hóa học</i>		<i>Hấp thụ vật lý</i>	
<i>Quá trình</i>	<i>Dung môi</i>	<i>Quá trình</i>	<i>Dung môi</i>
Làm sạch bằng Alkanolamine: <i>MEA</i> <i>DEA</i> <i>DIPA</i> <i>DGA</i>	<i>Monoéthanolamine</i> <i>Diéthanolamine</i> <i>Diisopropanolamine</i> <i>Diglycolamine</i>	<i>Selexol</i>	<i>Diméthyléther de polyéthylène glycol (DMEPEG)</i>
Làm sạch bằng K_2CO_3 : <i>Thông thường</i> <i>Bentild</i> <i>Vetrocokk</i> <i>Stretford</i>	<i>Dung dịch K_2CO_3 nóng</i> <i>Dung dịch K_2CO_3 nóng + 1,8% DEA (phụ gia hoạt hóa)</i> <i>Dung dịch muối Asen của kim loại kiềm nóng (K_3AsO_3)</i> <i>Dịch muối Natri (2,6 - 2,7% acide antraquinonsulfonic)</i>	<i>Sulfinol</i>	<i>Dung dịch nước của sulfolane và DiIsoPropanolAmine (DIPA)</i>
		<i>Rectisol</i>	<i>Méthanol ở nhiệt độ thấp.</i>
		<i>Purisol</i>	<i>N - méthyl - 2 - pirrolidone (NMP)</i>
		<i>Fluor</i>	<i>Carbonate de propylène</i>

2- Quá trình khử acide bằng dung môi hóa học

a- Làm sạch bằng các alkanolamine

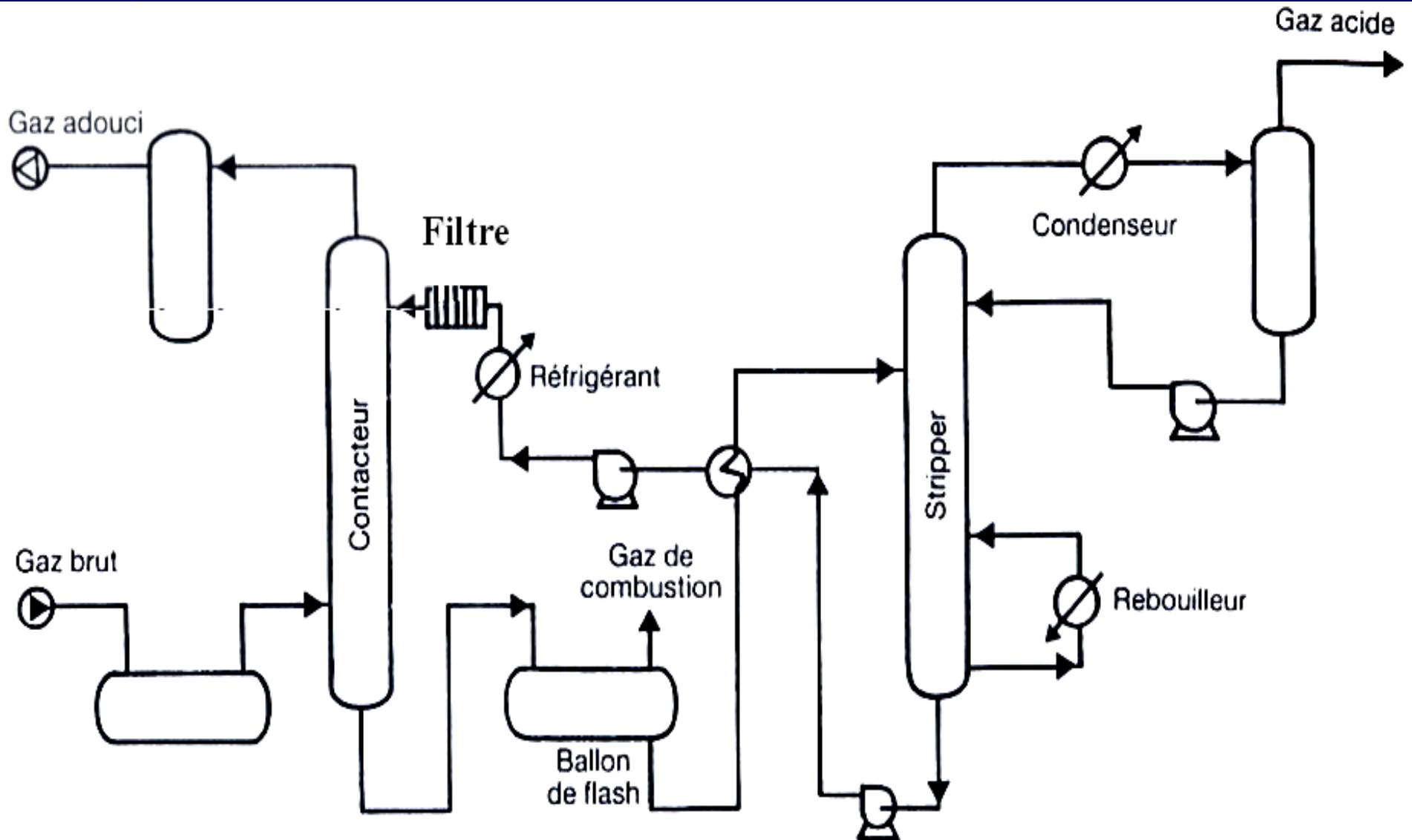
Các loại amine

- *Các amine có ái lực hóa học mạnh với các khí acide do tính chất kiềm của chúng ;*
- *Có nhiều loại amine được dùng làm dung môi hóa học để khử acide :*
 - *Monoéthanolamine (MEA)*
 - *Diéthanolamine (DEA)*
 - *Triéthanolamine (TEA)*
 - *Méthyldiéthanolamine (MDEA)*
 - *Diglycolamine (DGA)*
 - *Diisopropanolamine (DIPA)*

Bảng tổng hợp các tính chất vật lý cơ bản của các loại amine trên

Các tính chất vật lý cơ bản	MEA	DEA	TEA	MDEA	DIPA	DGA
Công thức phân tử	C_2H_7NO	$C_4H_{11}NO_2$	$C_6H_{15}NO_3$	$C_5H_{13}NO_2$	$C_6H_{15}NO_2$	$C_4H_{11}NO_2$
Khối lượng mol, kg/kmol	61,09	105,14	149,19	119,17	133,19	105,14
Điểm chảy, °C	10,5	28,0	22,4	-23,0	42,0	-12,5
Nhiệt độ sôi, °C/101325 Pa	170,6	269,2	360	247,4	248,9	221,3
Tỉ trọng (20/20°C)	1,0179	1,0919 (30/20°C)	1,1258	1,0418	0,989 (45/20°C)	1,0572
Độ nhớt tuyệt đối ở 20°C, Pa.s	0,0241	0,3800 (30°C)	1,0130	0,1010	0,870 (30°C)	0,0400 (15,6°C)
Nhiệt trị ở 15,6°C, J/kg.s.K	2544	2510	2929	2238	2887(30°C)	2389
Điểm chớp cháy, °C	93,3	137,8	185,0	129,4	123,9	126,7

Sơ đồ nguyên lý của quá trình khử acid cho khí bằng cách rửa với các dung môi amine



3- Quá trình khử acide bằng dung môi vật lý

■ ***Đặc trưng của quá trình***

- khí cần xử lý có áp suất tương đối cao ;*
- hàm lượng các hydrocarbure nặng trong khí thấp ;*
- nồng độ khí acide trong khí cao ;*
- cần thiết phải hấp thụ chọn lọc H_2S và CO_2*

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của quá trình Selexol

Figure 5.5

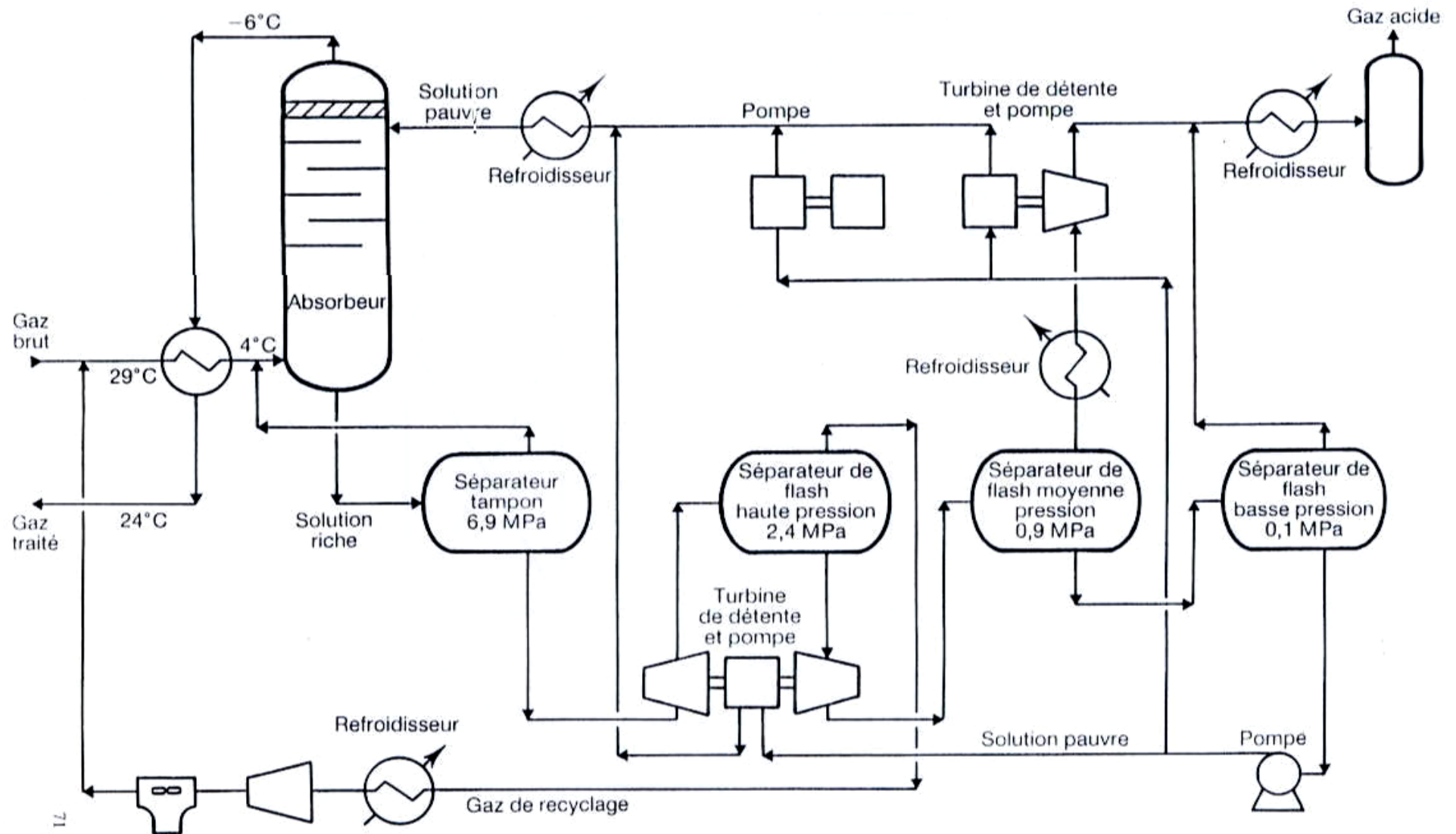
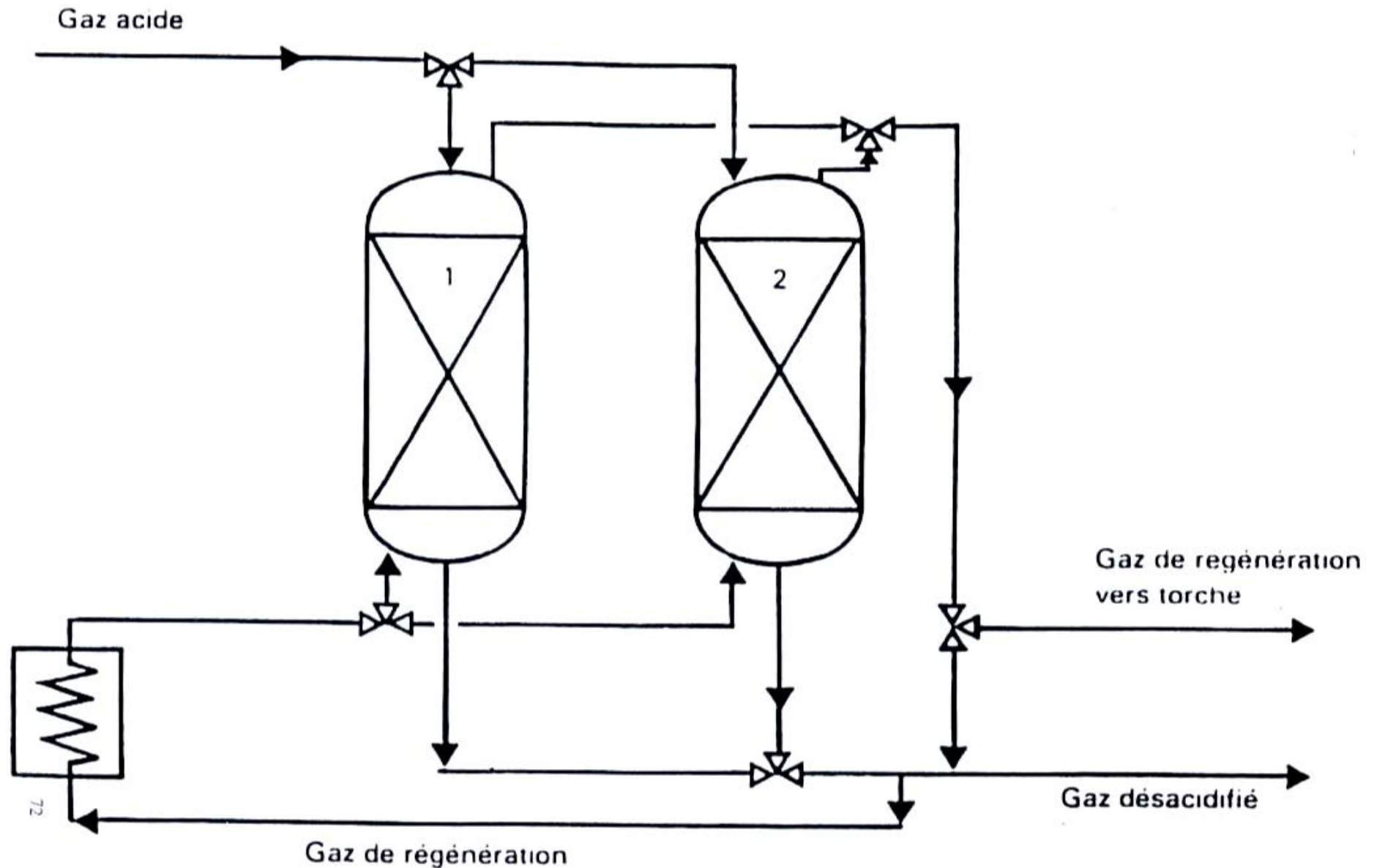


SCHÉMA DE PRINCIPE DU PROCÉDÉ SELEXOL

III- Quá trình khử acide bằng hấp phụ

- *Được sử dụng khi yêu cầu độ sạch của khí sản phẩm rất cao và hàm lượng tạp chất trong khí nguyên liệu tương đối nhỏ.*
- *Sử dụng rây phân tử 4A hoặc 5A cho phép thực hiện đồng thời quá trình déshydrat hóa và khử acide cho khí ; khí sản phẩm có độ sạch rất cao :
 - *hàm lượng nước chỉ còn khoảng 0,1 ppm*
 - *hàm lượng H_2S đạt từ 20 - 40 mg/m³**
- *Khi trong khí có chứa CO_2 và H_2S , thường sẽ xảy ra phản ứng giữa chúng tạo thành COS \Rightarrow nhiều công trình hiện nay đang nghiên cứu các loại rây phân tử mới, có tác dụng tách cả COS.*

Sơ đồ quá trình khử acide bằng hấp phụ



DESACIDIFICATION PAR ADSORPTION

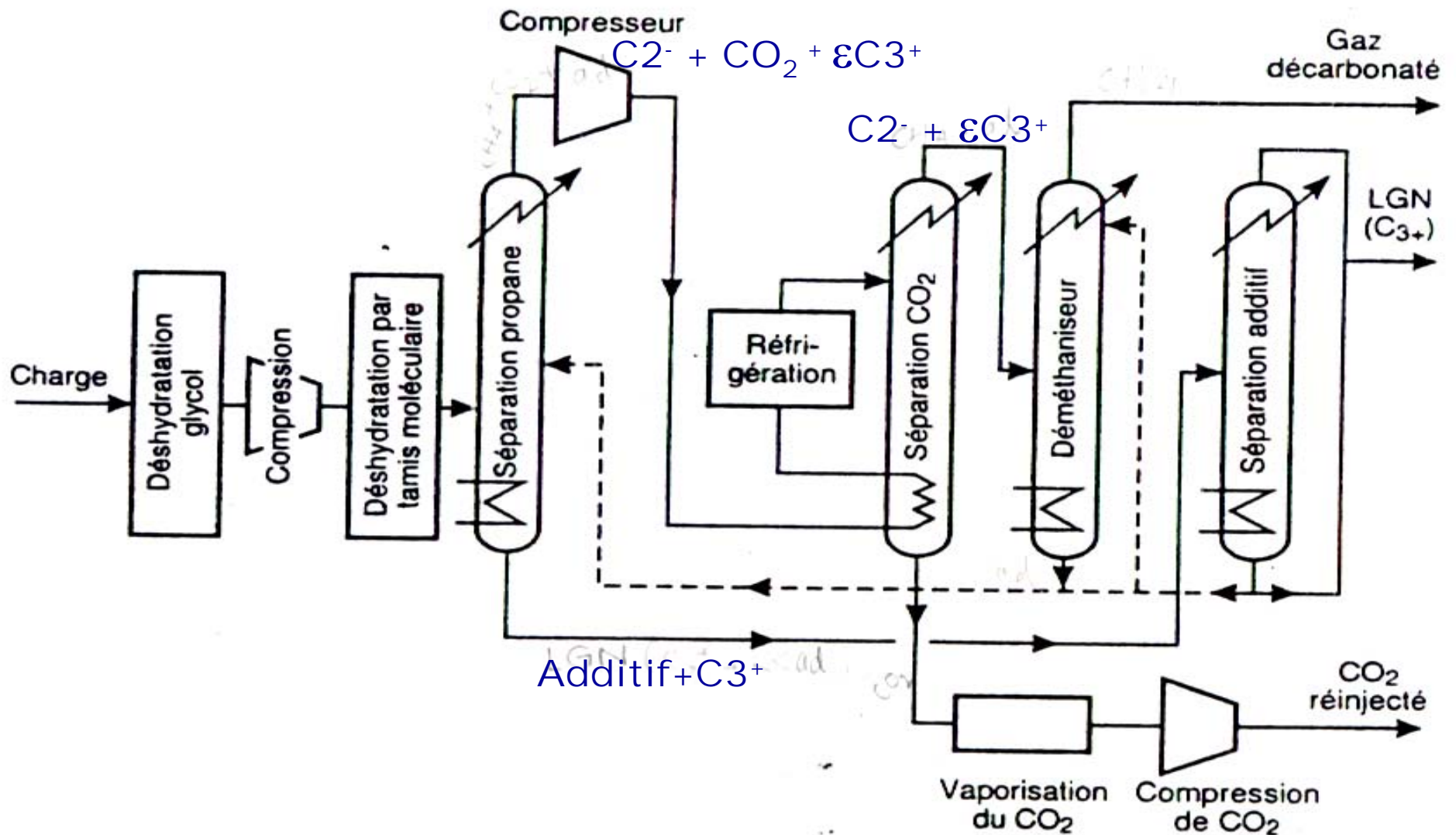
IV- Quá trình khử acide bằng thẩm thấu khí

- *Đã được áp dụng trong công nghiệp để décarbonate hóa khí thiên nhiên. Hiện nay, người ta chỉ ứng dụng phương pháp này với các phân xưởng năng suất nhỏ.*
- *Sử dụng màng lọc trong phương pháp thẩm thấu khí có thể thực hiện đồng thời quá trình décarbonate và déshydrat cho khí thiên nhiên*
- *Với các loại màng lọc hiện có, các thiết bị thẩm thấu khí chỉ có ý nghĩa kinh tế khi nồng độ của CO_2 trong thành phần khí thô là cao và các yêu cầu kỹ thuật của khí sản phẩm không cao lắm.*

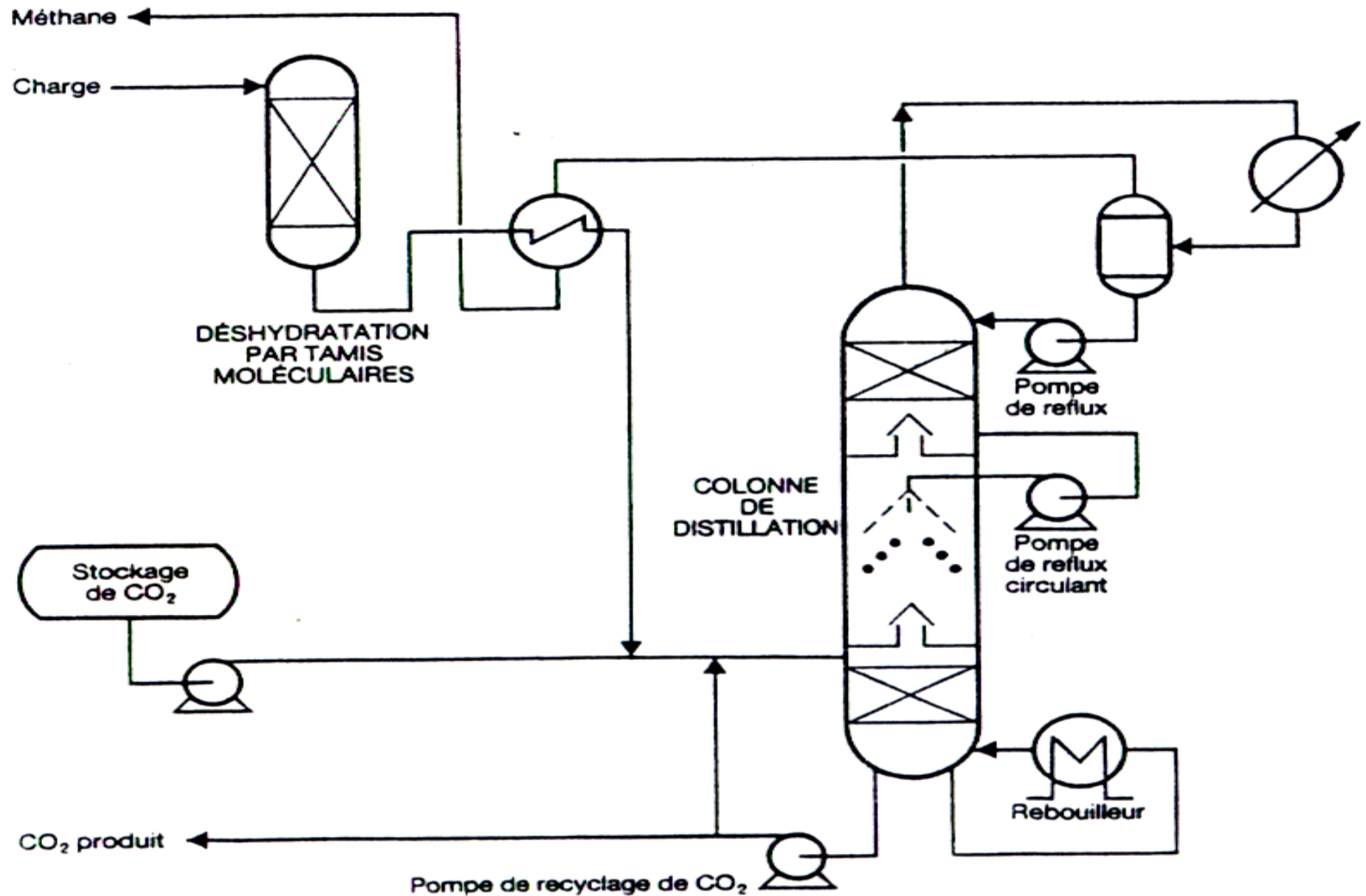
V- Phân tách các khí acide bằng chưng cất

- *Người ta có thể sử dụng phương pháp chưng cất ở nhiệt độ thấp để tách CO_2 khi nồng độ của khí tạp này trong khí thô cao.*
- *Ở nhiệt độ thấp, CO_2 sẽ kết tinh (điểm ba là $-56,57^\circ\text{C}$).*
- *Có 2 cách để giải quyết khó khăn này :*
 - *Sử dụng phụ gia là một HC nhẹ*
 - *Sử dụng một tháp chưng cất*

Sơ đồ nguyên lý của quá trình Ryan-Holmes



Sơ đồ nguyên lý của quá trình CFZ



CHƯƠNG VI

KHỬ NƯỚC

- I. Khái niệm chung***
- II. Các biện pháp ngăn ngừa sự hình thành hydrate***
- III. Quá trình déhydrate hoá***

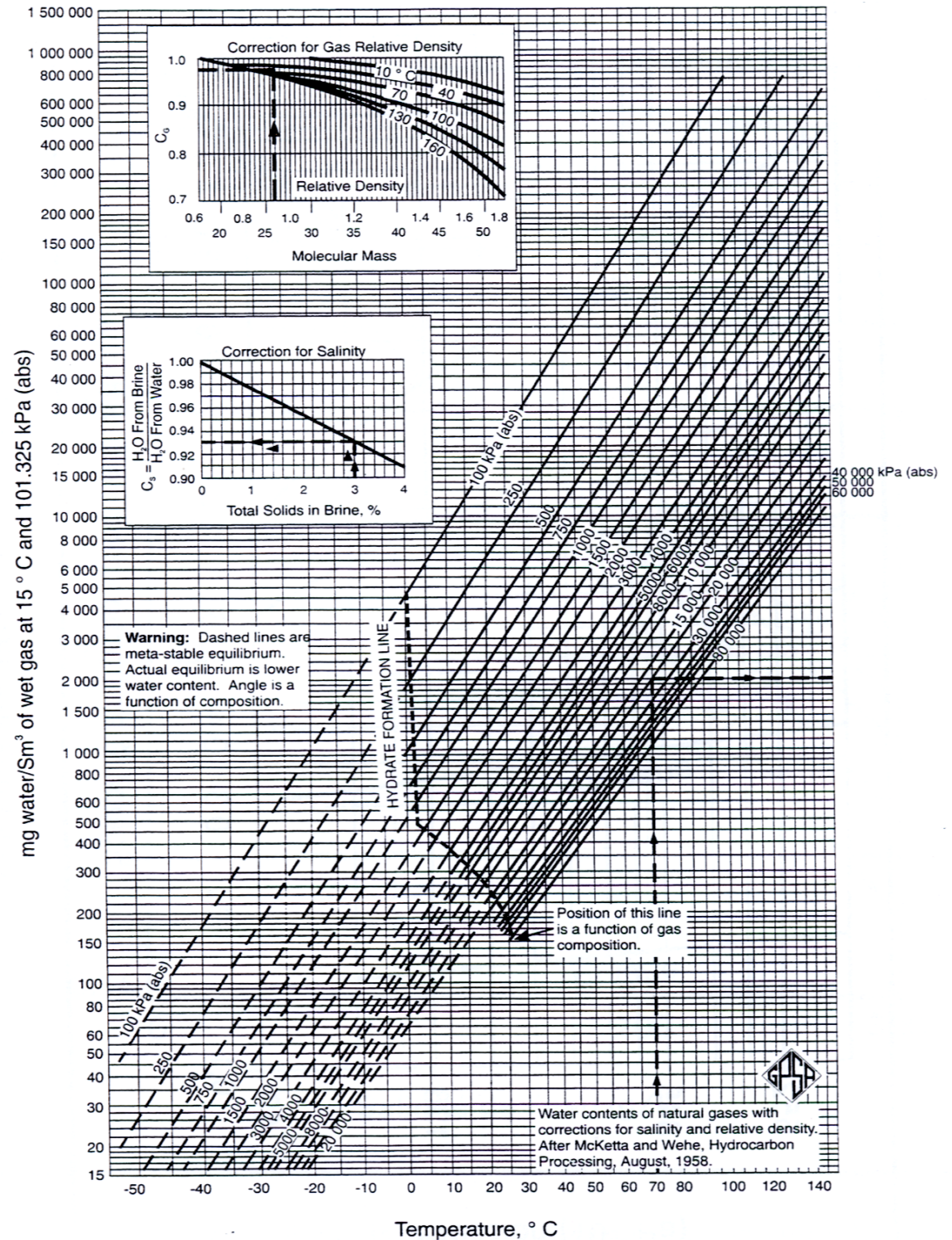
I- KHÁI NIỆM CHUNG

- 1. Độ ẩm của khí và cách xác định*
- 2. Cấu trúc của hydrate*
- 3. Cân bằng của quá trình tạo thành hydrate*

1- Độ ẩm của khí và cách xác định

- *Khí đồng hành và khí thiên nhiên khai thác từ lòng đất thường bão hòa hơi nước và hàm lượng hơi nước phụ thuộc vào P , T và thành phần hóa học của khí.*
- *Mỗi giá trị của T và P sẽ tương ứng với hàm lượng hơi nước cực đại có thể có nhất định.*
- *⇒ Hàm lượng ẩm tương ứng với lượng hơi nước bão hòa tối đa được gọi là độ ẩm cân bằng.*
- *Nếu giảm T của khí có chứa hàm lượng ẩm bão hòa cực đại và giữ $P = \text{cte}$ thì một phần hơi nước sẽ ngưng tụ*

Đồ thị 2.4 : Độ ẩm cân bằng của khí thiên nhiên

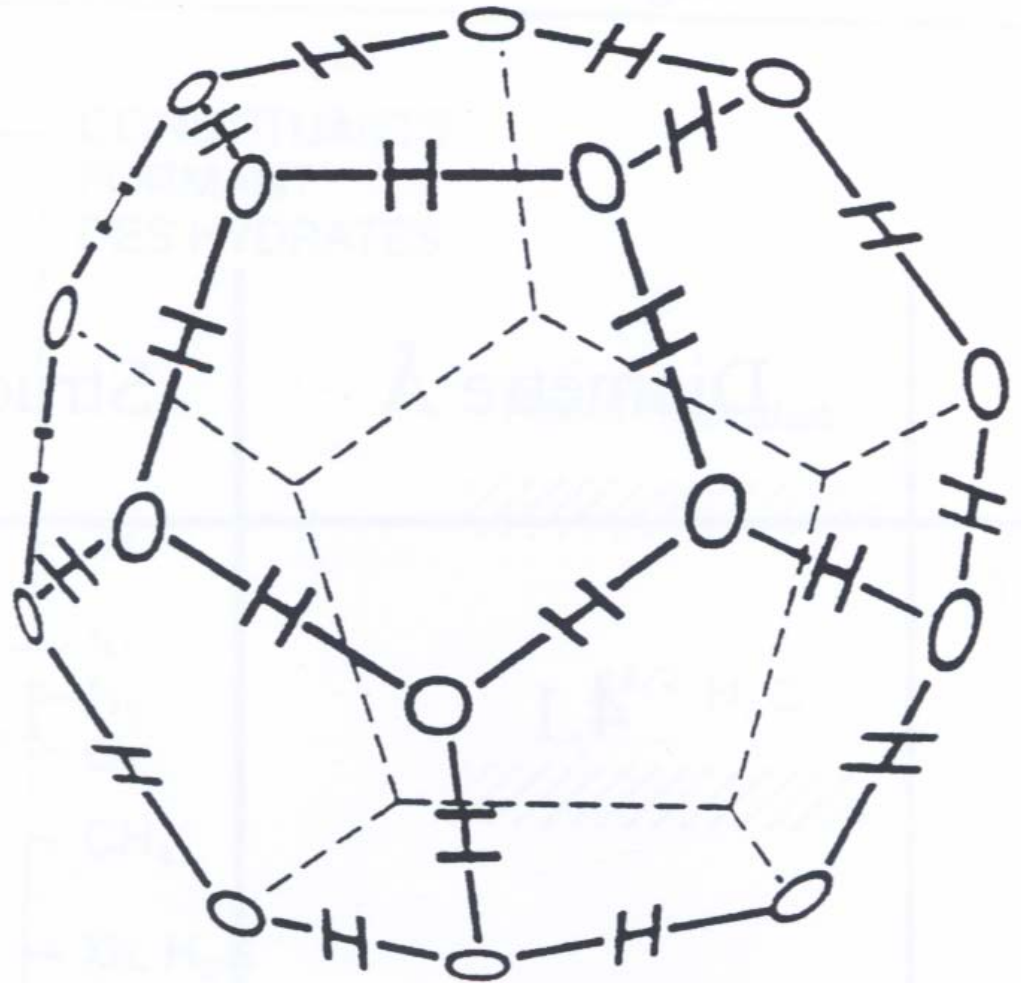


2- Cấu trúc của hydrate

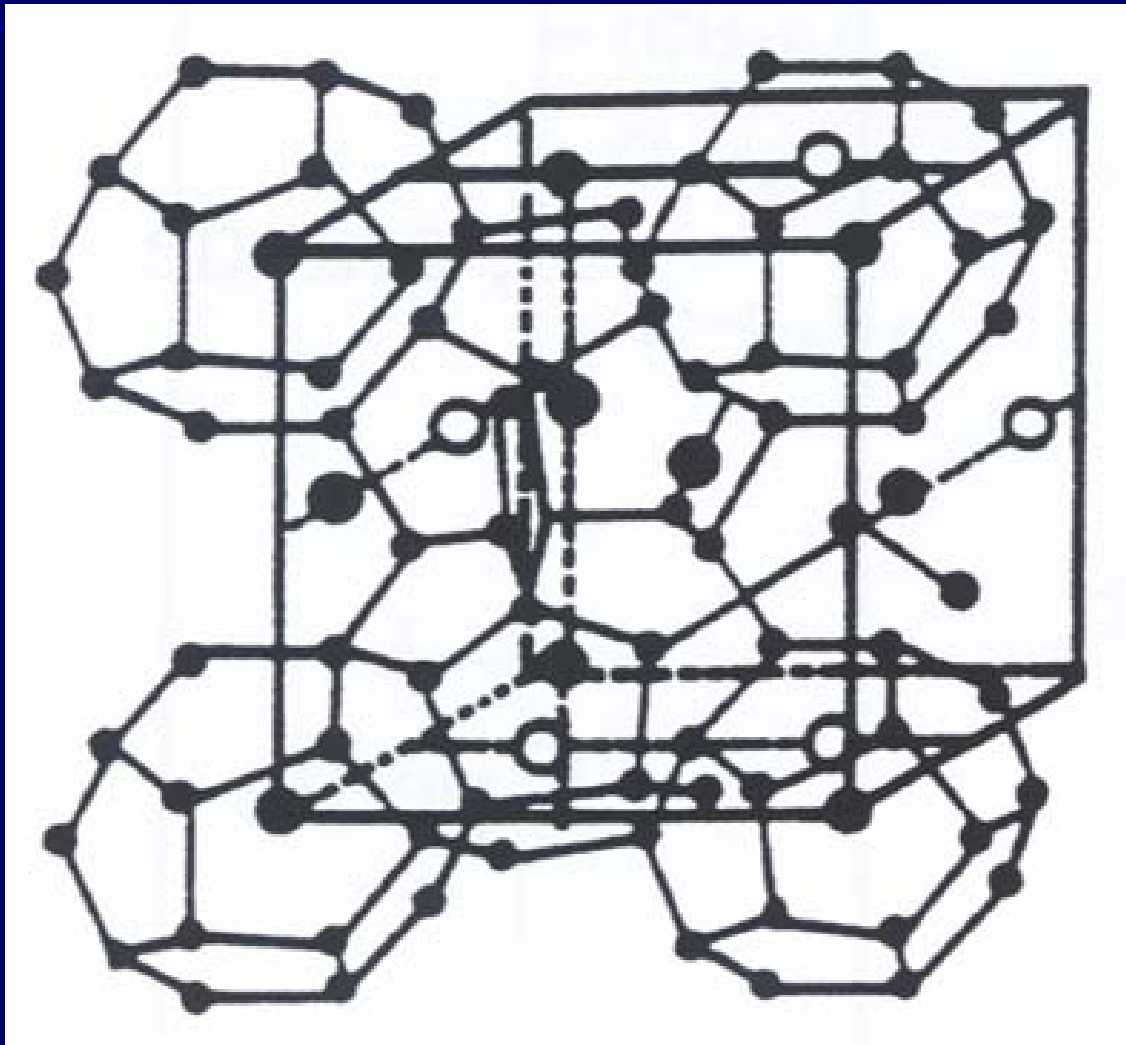
- *Nước có mặt trong hỗn hợp khí có thể tạo thành các hydrate với cấu trúc tinh thể đều đặn.*
- *Về bản chất, hydrate là các dung dịch rắn, dung môi là các phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hydro, tạo thành một mạng lưới, từ đó các phân tử HC nhẹ (méthane, éthane, propane, butane) thâm nhập vào mạng lưới này và tạo thành mạng tinh thể hydrate bền vững*

Cấu trúc các tinh thể hydrate

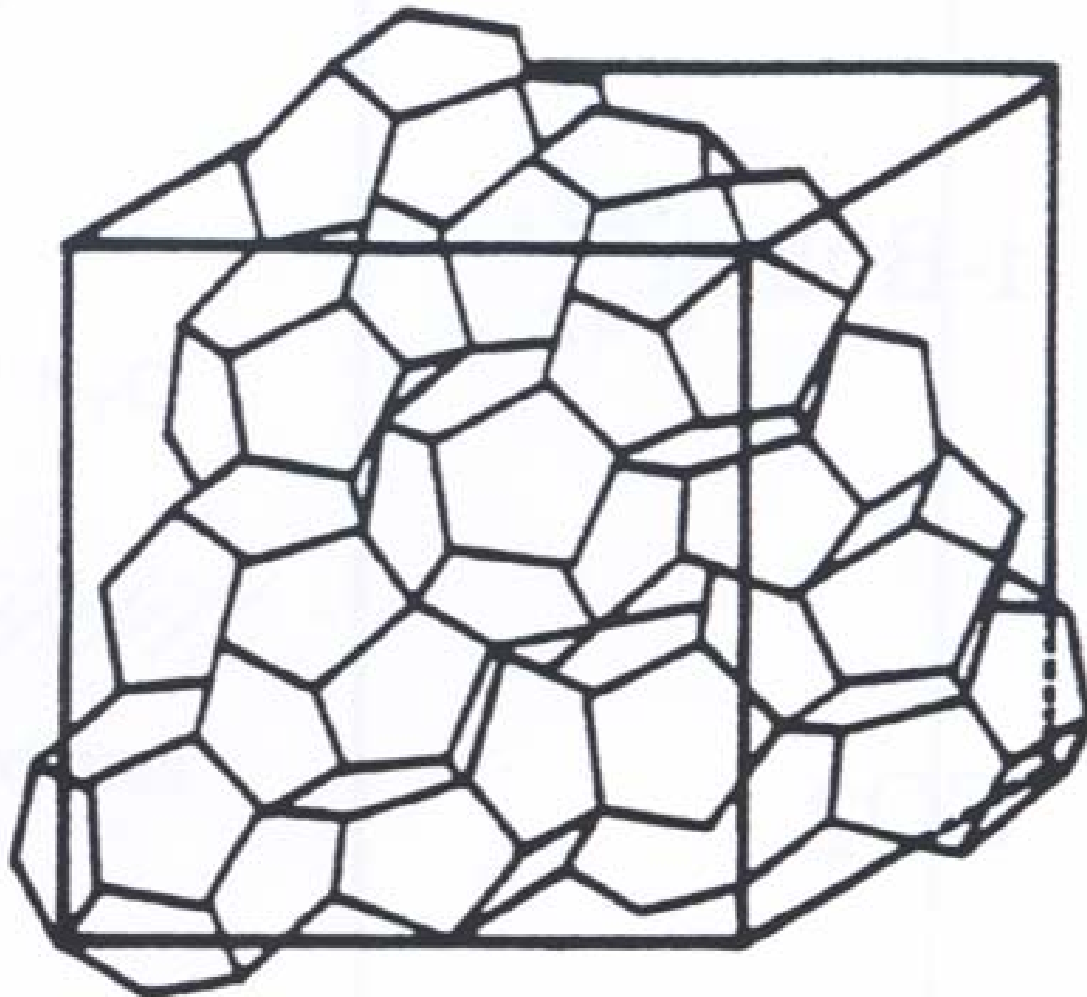
*bao gồm 2
dạng, dựa trên
cấu trúc ô mạng
cơ sở là đa diện
12 mặt 5 cạnh,
ký hiệu là 5^{12}*



Dạng cấu trúc I



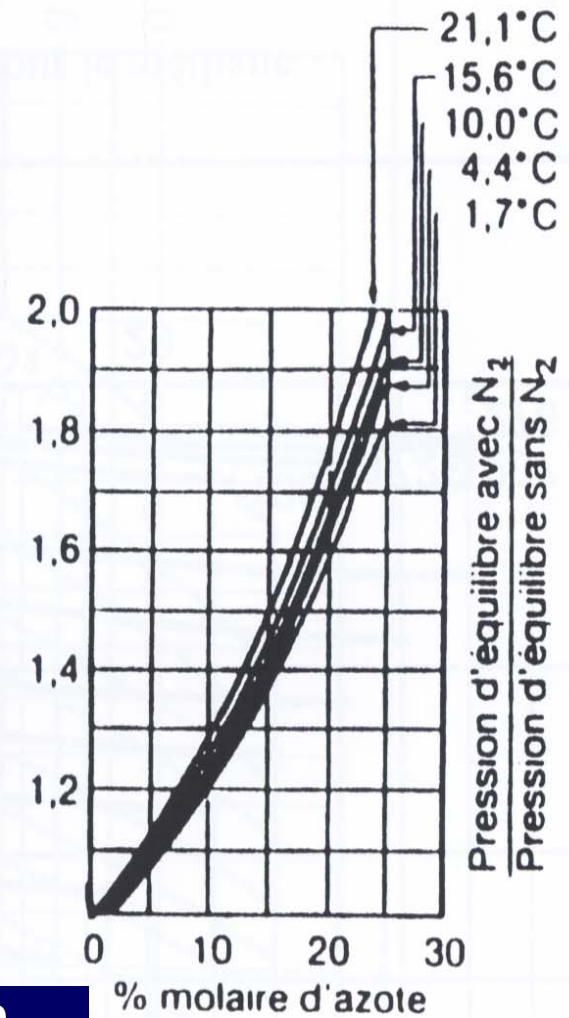
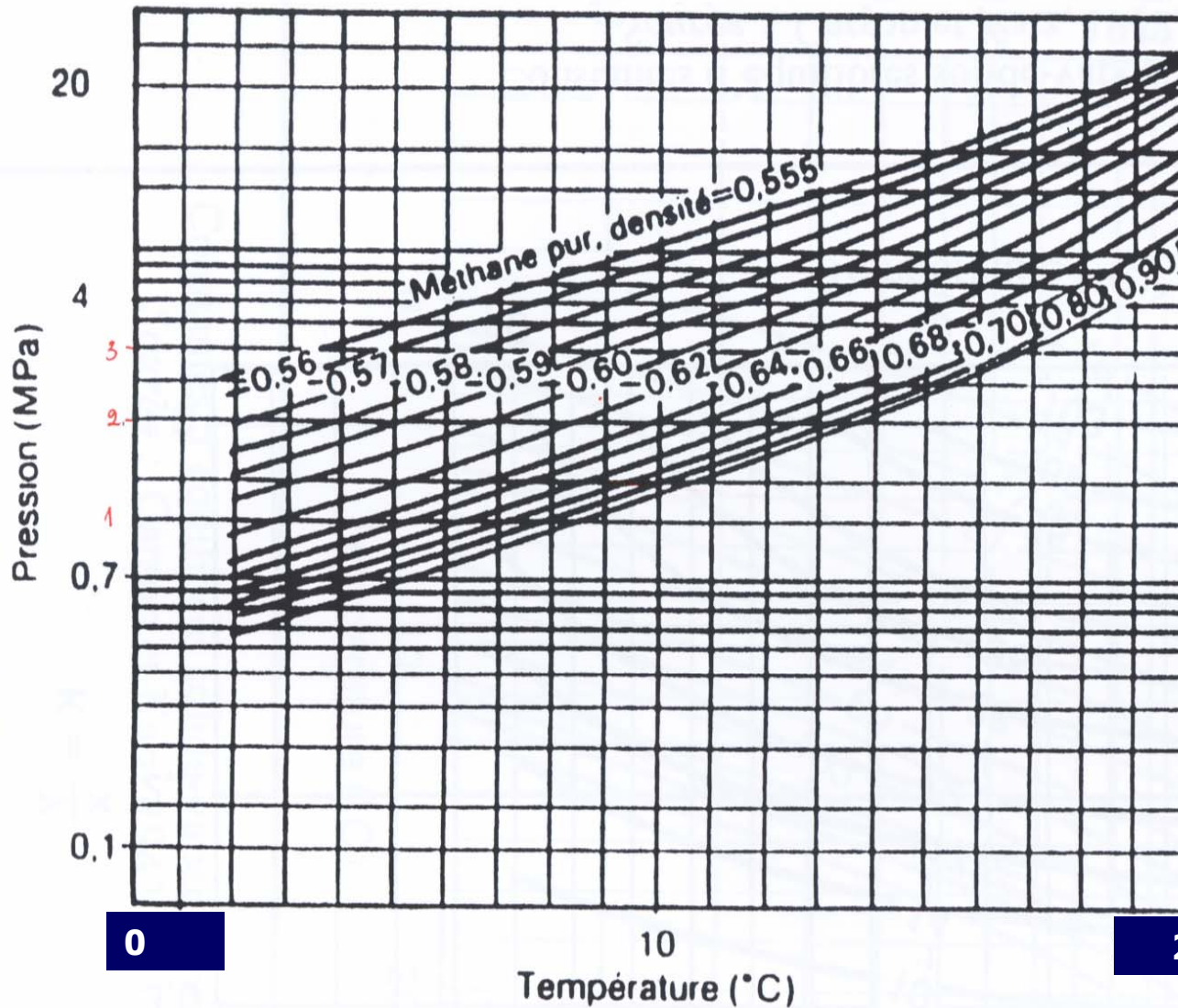
Dạng cấu trúc II



3- Cân bằng của quá trình tạo thành hydrate

- *Điều kiện hình thành các hydrate trong khí thiên nhiên chủ yếu phụ thuộc vào T và P của hệ.*
- *Để xác định các điều kiện cân bằng tạo thành các hydrate, người ta sử dụng đồ thị 2.13*

Đồ thị 2.13: Đường cong tạo thành hydrate của khí thiên nhiên với các tỉ khối khác nhau



III. Quá trình déhydrate hoá

1. Đại cương

2. PP làm lạnh với sự có mặt của chất ức chế

3. Phương pháp hấp thụ

4. Phương pháp hấp phụ

5. Phương pháp thẩm thấu

1- Đại cương

- *Mục đích: tách hơi nước trong khí → tạo ra cho khí có T điểm sương thấp hơn T tối thiểu mà tại đó dòng khí được vận chuyển và chế biến.*
- *Có 4 phương pháp khử hydrate :*
 - *làm lạnh với sự có mặt của chất ức chế*
 - *hấp thụ*
 - *hấp phụ*
 - *thẩm thấu*

2- Phương pháp làm lạnh với sự có mặt của chất ức chế

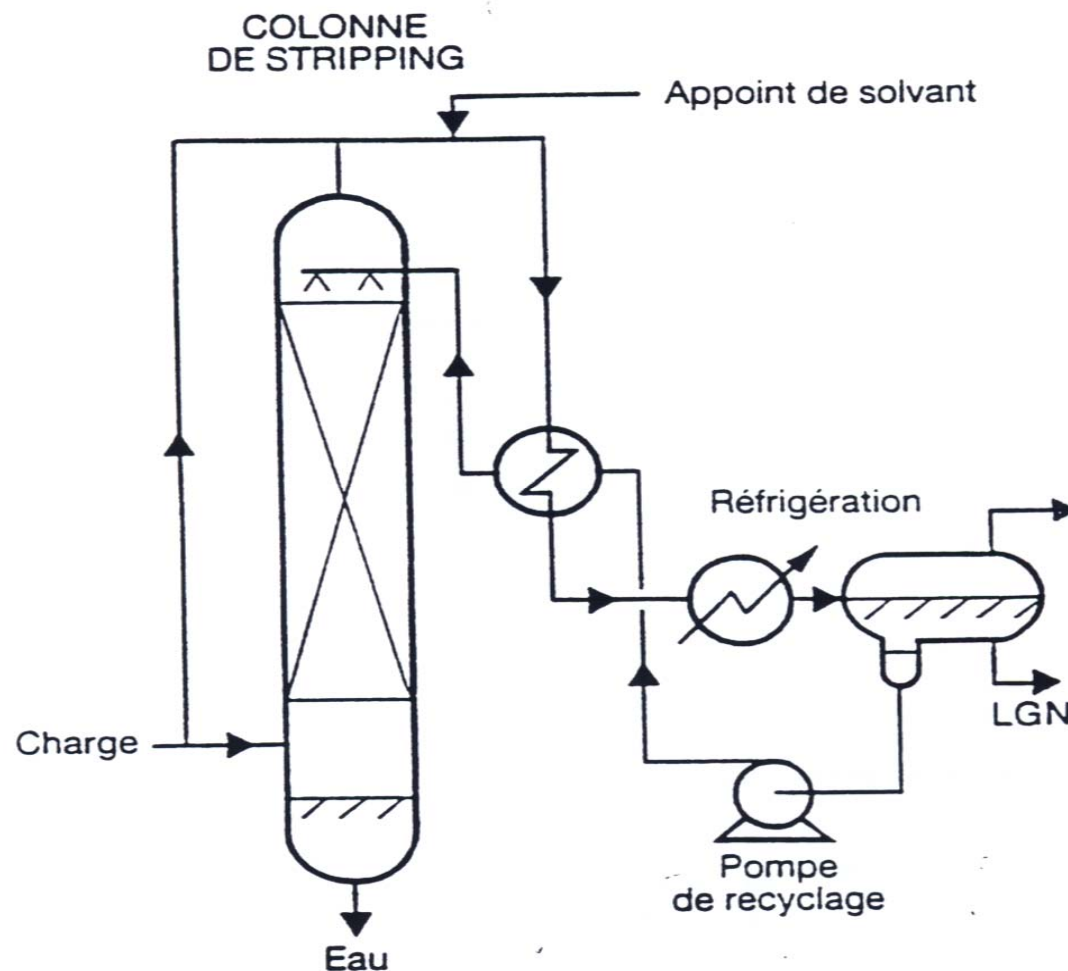
- *Sử dụng chất ức chế méthanol*
- *Sử dụng chất ức chế glycol*

a- Sử dụng chất ức chế méthanol

Sơ đồ công nghệ bao gồm 2 khu vực :

- *Khu vực I : Khu vực déshydrate hoá*
- *Khu vực II : khu vực khử acide - được thiết kế nếu cần thiết.*

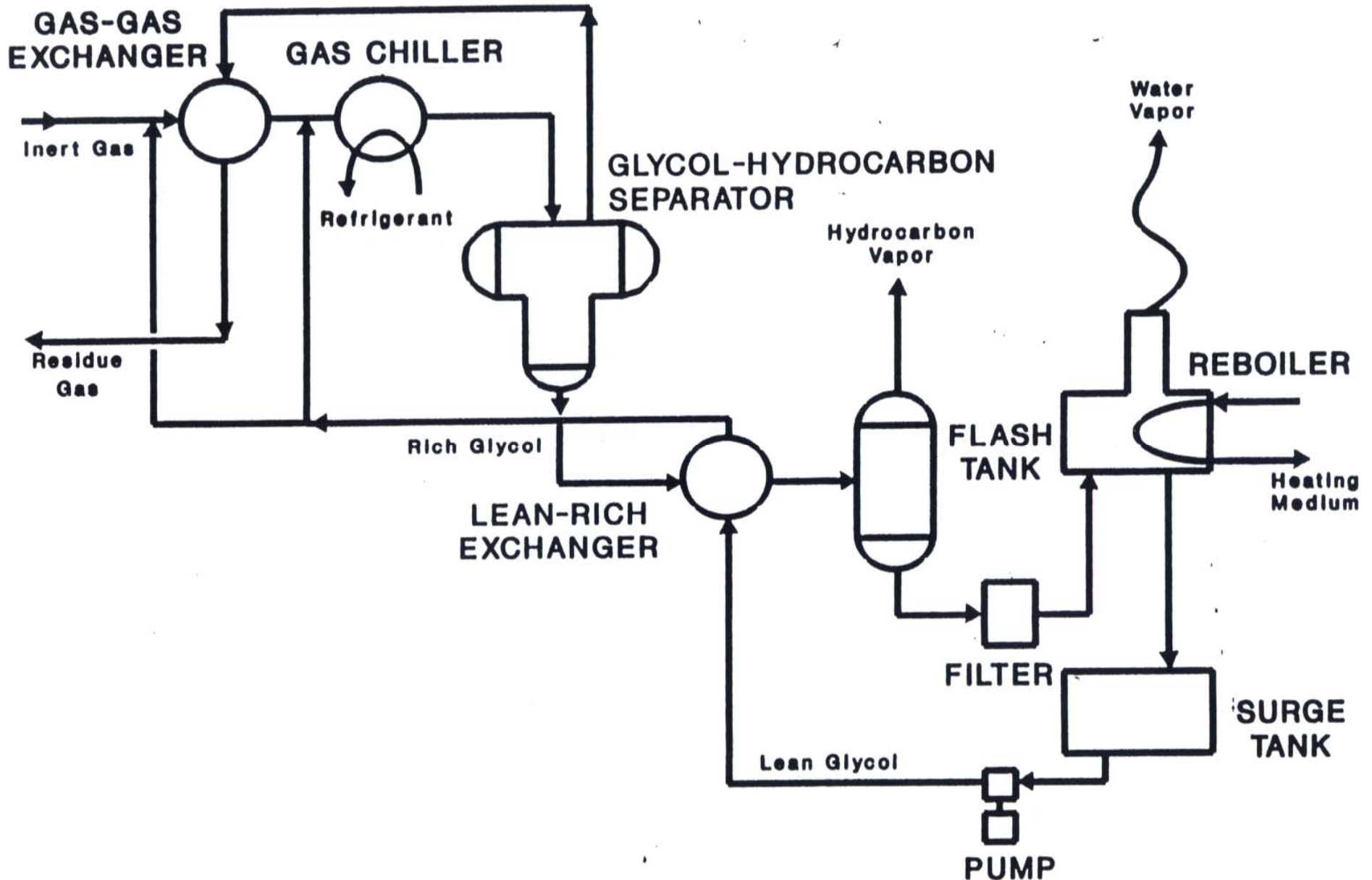
Sơ đồ công nghệ của quá trình sử dụng chất ức chế méthanol



b- Sử dụng chất ức chế glycol

- *Trong thực tế → thường sử dụng các loại glycol: EG, DEG, TEG với nồng độ khoảng 60 - 80 % khối lượng.*
- *Việc lựa chọn một loại glycol sử dụng đạt hiệu quả cao cho một quá trình xử lý khí nào đó phụ thuộc vào :*
 - *T đông đặc và độ nhớt của dung dịch glycol ;*
 - *độ hạ T tạo hydrate đối với nồng độ glycol đã cho ;*
 - *khả năng hòa tan của glycol trong HC ngưng tụ ;*
 - *thành phần khí.*
- *Độ hạ T điểm sương của khí phụ thuộc vào loại chất ức chế, nồng độ của nó và T khí tiếp xúc với chất ức chế .*

Sơ đồ công nghệ của quá trình sử dụng chất ức chế glycol



3- Quá trình déshydrat hóa bằng hấp thụ

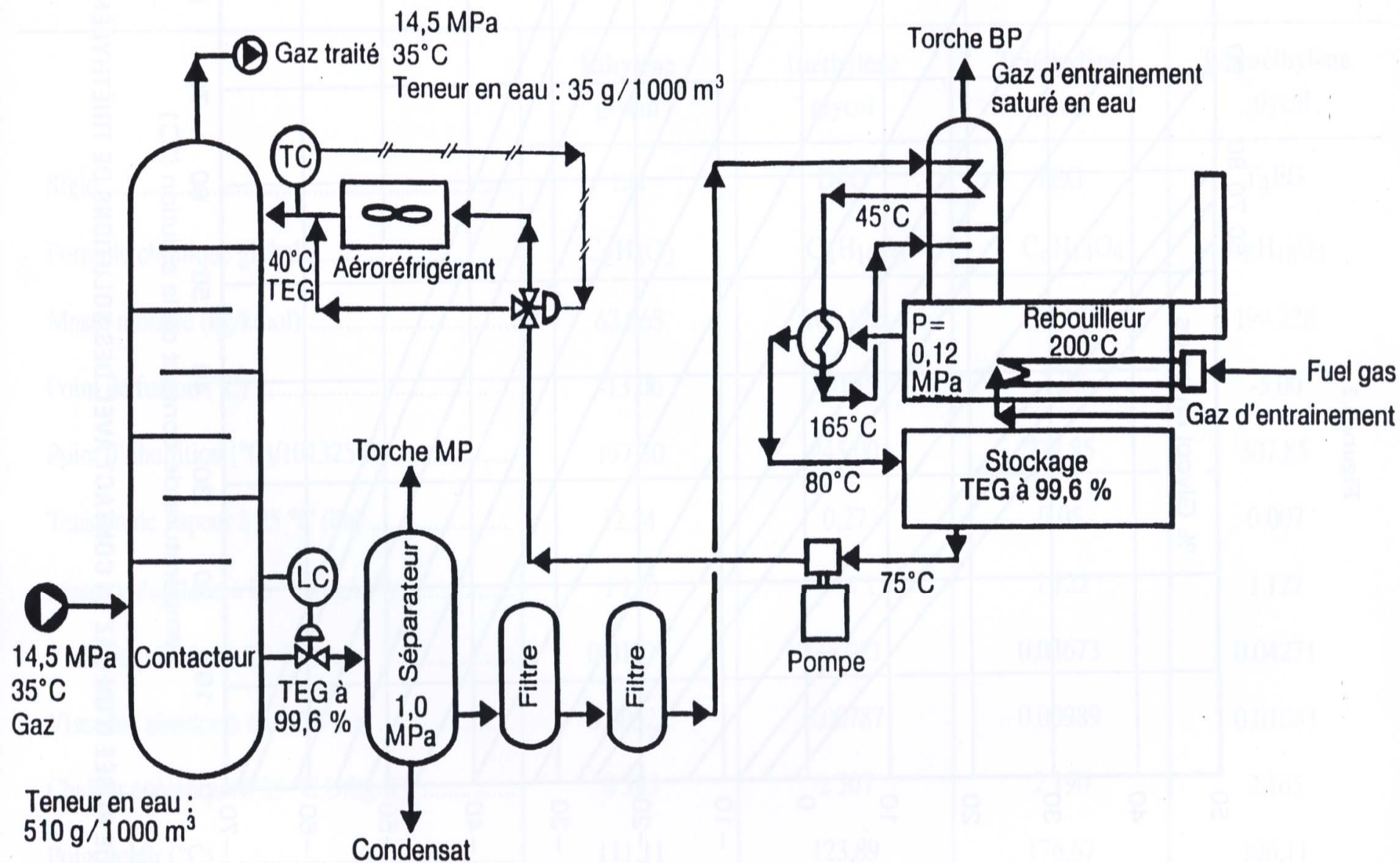
a. Đại cương

***b. Déshydrat hóa bằng Triéthylène
glycol (TEG)***

a- Đại cương

- *PP này được dùng khá phổ biến.*
- *Chất hấp thụ là các dung môi có ái lực mạnh với nước.*
- *Quá trình sấy khô khí thiên nhiên bằng các chất hấp thụ dựa trên sự khác biệt về pp(hơi nước) trong khí và trong chất hấp thụ. Khí cần xử lý sẽ tiếp xúc ngược dòng với dung môi chọn lọc trong tháp đĩa hoặc tháp đệm.*

Sơ đồ quá trình déshydrat hóa khí bằng dung môi hấp thụ TEG



4- Quá trình déshydrat hóa bằng hấp phụ

- *Các chất hấp phụ thường dùng là :*
 - *Nhôm hoạt tính*
 - *Silicagel*
 - *rây phân tử.*
- *Đặc trưng của quá trình déshydrat hóa khí bằng zéolite :*
 - *hàm lượng nước trong khí ít ;*
 - *lưu lượng khí đem xử lý không lớn ;*
 - *hoạt động không liên tục, chất hấp phụ thường đặt nên được thay thế 3 năm 1 lần ;*
 - *hàm lượng các HC nặng không được lớn lắm ;*
 - *các tạp chất (COS và CS₂) → chất ngộ độc zéolithe.*

5- Quá trình déshydrat hóa bằng thẩm thấu khí

- *Cho đến nay, quá trình déshydrat hóa bằng thẩm thấu khí hầu như không còn được sử dụng trong công nghiệp xử lý khí nữa do những yêu cầu kỹ thuật quá cao của quá trình.*
- *Để déshydrat hóa khí bằng thẩm thấu → phải lựa chọn những hợp chất cao phân tử thích hợp có $\alpha_{ij} \gg 1$, ≈ 200.000 (với loại màng mỏng đồng thể và không hề có khuyết tật) và $\approx 300 \div 500$ (với loại chùm sợi rỗng). Hơn nữa, phải chấp nhận một lượng C_1 thẩm thấu qua màng lọc để màng lọc được chọn có bề mặt riêng không quá lớn.*

CHƯƠNG VII

TÁCH CÁC PHÂN ĐOẠN

HYDROCARBURE

- I. Nguyên tắc*
- II. Tách các phân đoạn bằng phương pháp làm lạnh ngưng tụ*
- III. Tách phân đoạn bằng chưng cất ở nhiệt độ thấp*
- IV. Tách phân đoạn bằng phương pháp hấp thụ*
- V. Tách phân đoạn bằng phương pháp hấp phụ*

I- Nguyên tắc

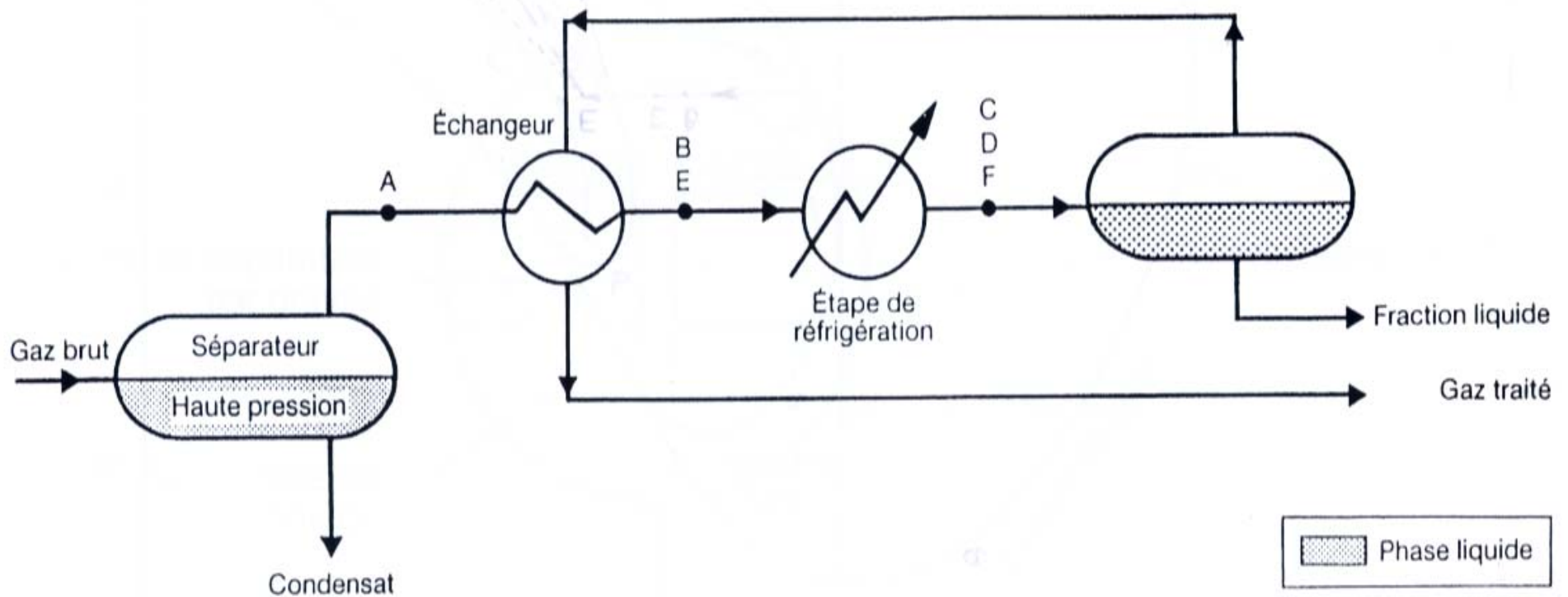
Quá trình tách các HC này ra thường được tiến hành bằng nhiều phương pháp :

- 1. Tách các phân đoạn bằng pp làm lạnh ngưng tụ*
- 2. Tách phân đoạn bằng pp chưng cất ở T thấp*
- 3. Tách phân đoạn bằng pp hấp thụ bằng dầu*
- 4. Tách phân đoạn bằng pp hấp phụ.*

II- Tách các phân đoạn bằng phương pháp làm lạnh ngưng tụ

- 1. Sơ đồ nguyên lý*
- 2. Quá trình làm lạnh bằng giãn nở qua van*
- 3. Quá trình làm lạnh bằng giãn nở qua turbine*
- 4. Phương pháp sử dụng một qui trình làm lạnh bên ngoài*

1- Sơ đồ nguyên lý



FRACTIONNEMENT PAR RÉFRIGÉRATION

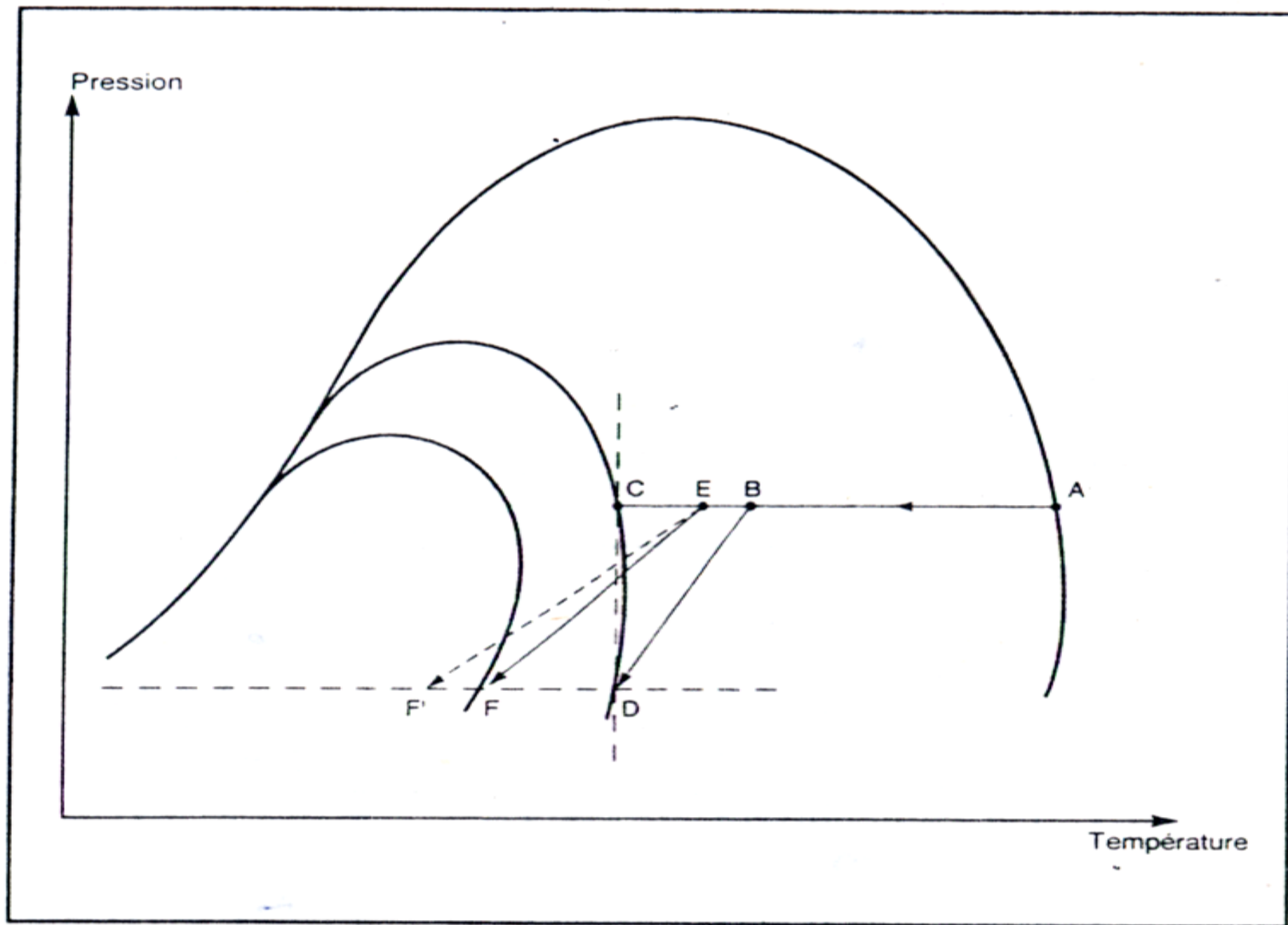
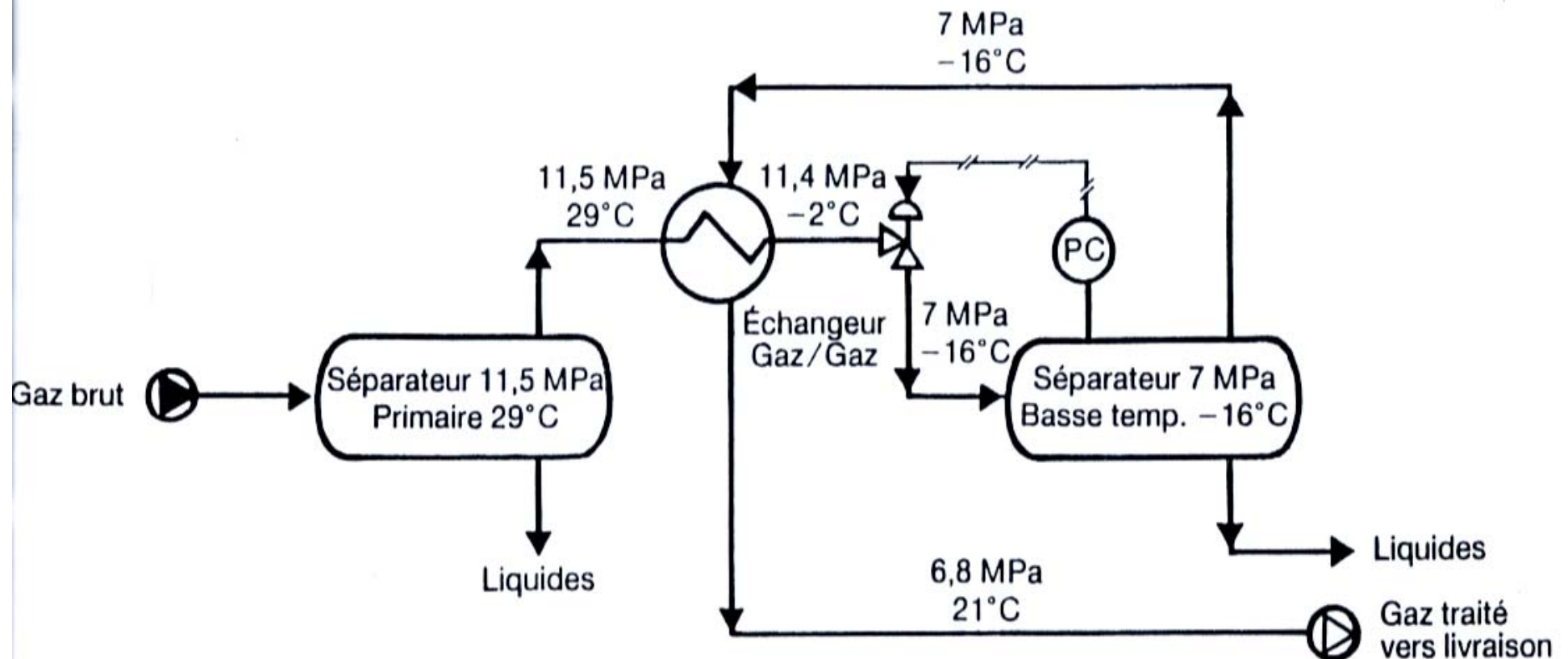


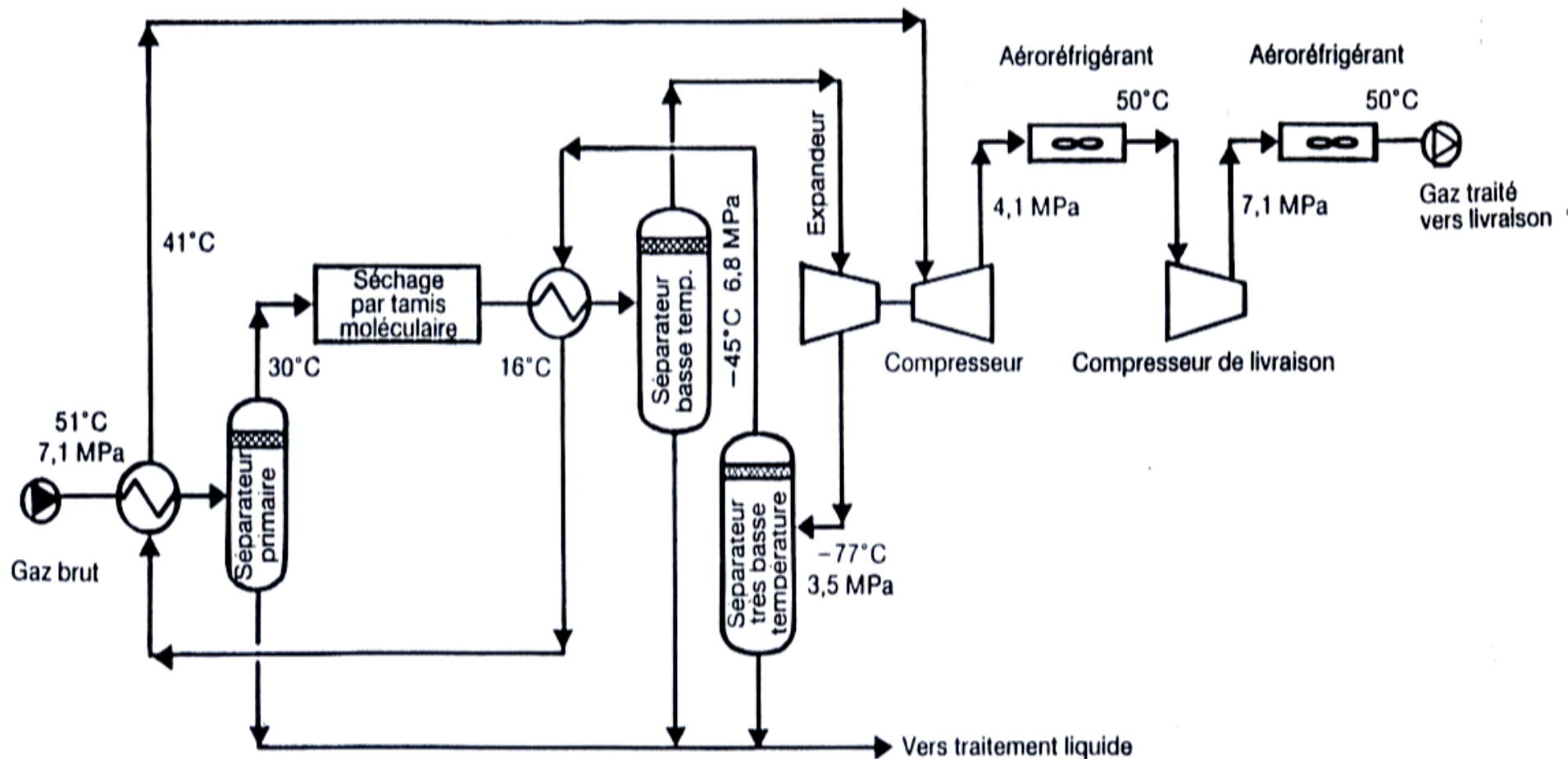
Fig. 7.18 Chemin thermodynamique.

Sơ đồ nguyên lý của quá trình làm lạnh bằng giãn nở đẳng enthalpie



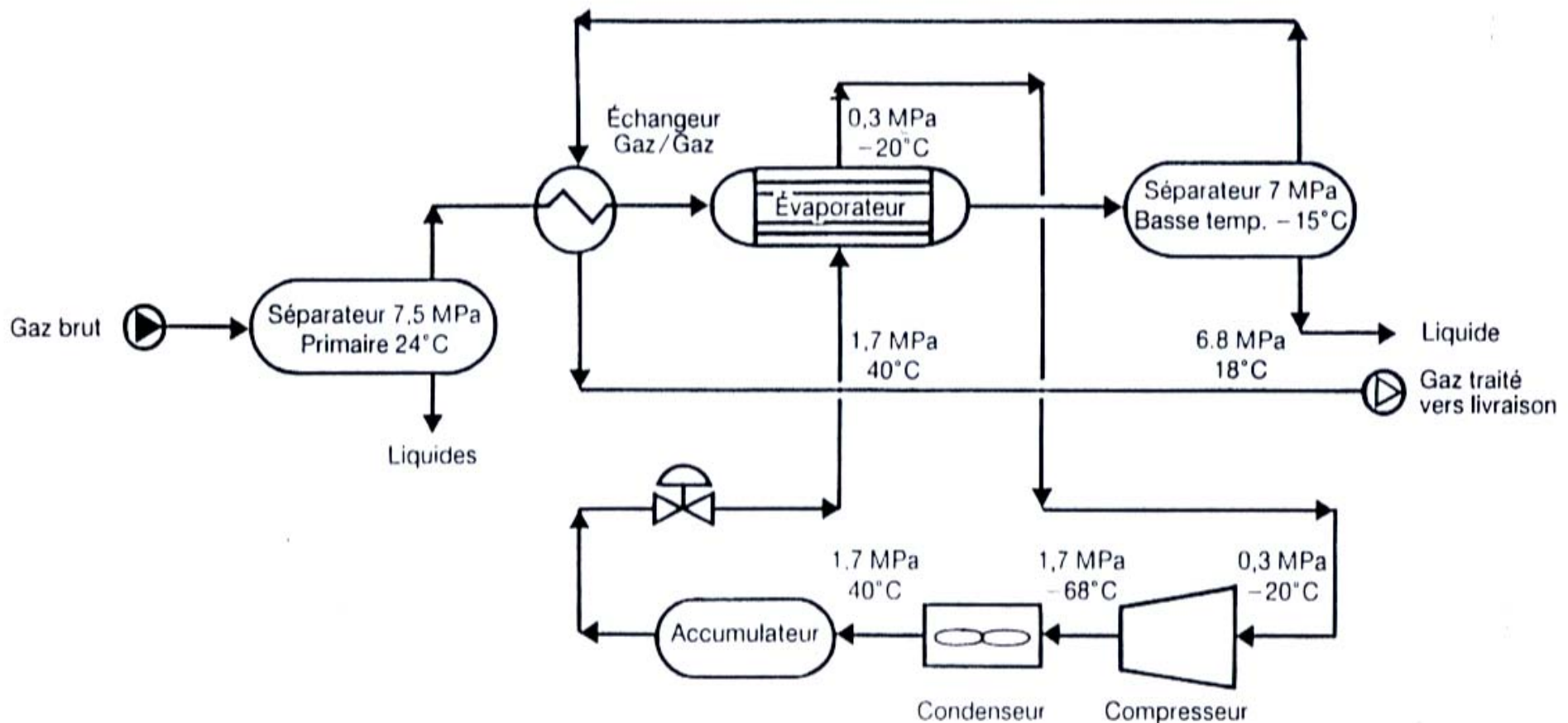
RÉFRIGÉRATION PAR DÉTENTE ISENTHALPIQUE

Sơ đồ nguyên lý của quá trình làm lạnh bằng giãn nở qua một turbine



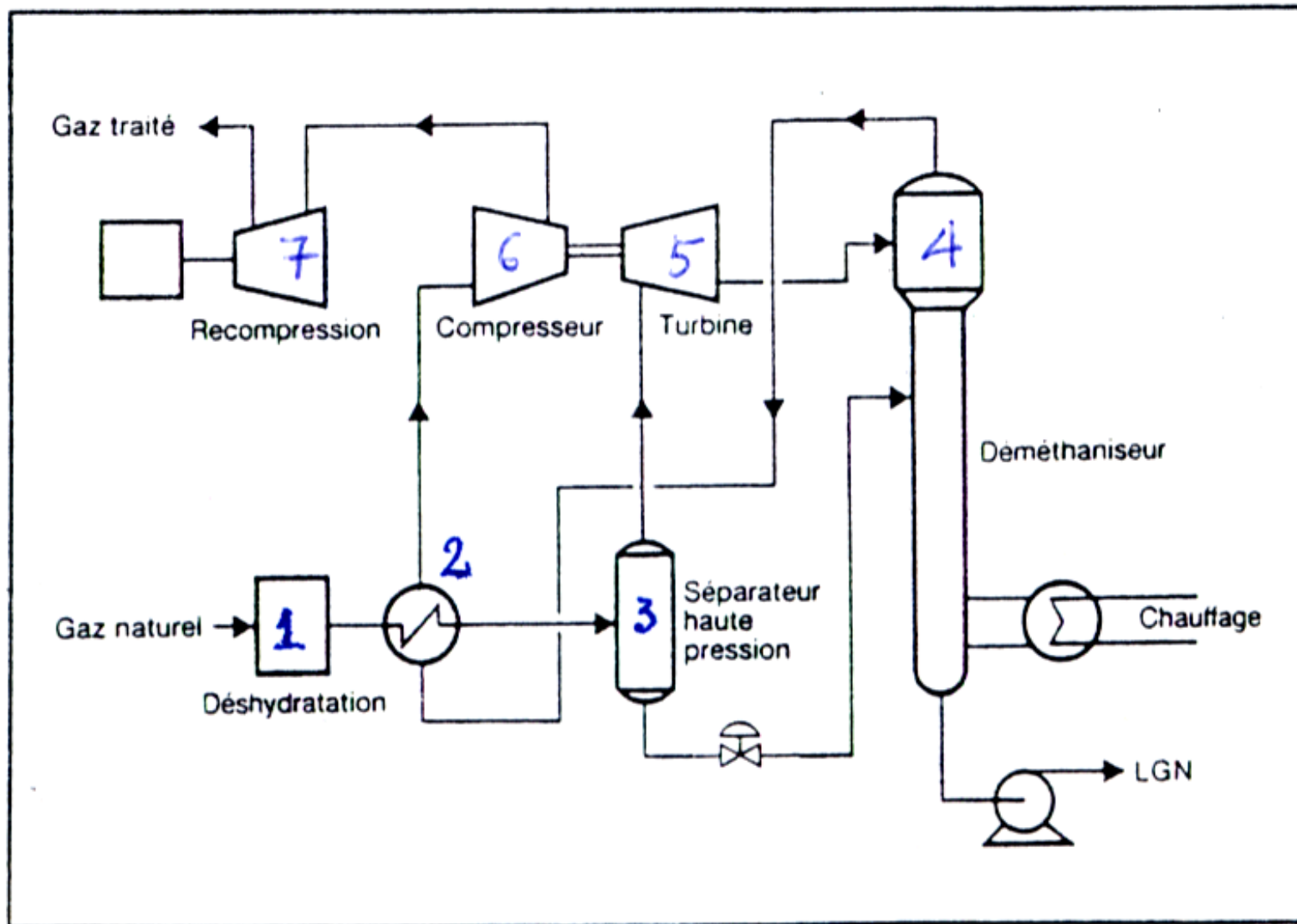
RÉFRIGÉRATION PAR TURBINE D'EXPANSION

Sơ đồ nguyên lý của quá trình làm lạnh bằng một chu trình làm lạnh ngoài



RÉFRIGÉRATION AVEC CYCLE FRIGORIFIQUE À COMPRESSION

Sơ đồ nguyên lý của quá trình tách phân đoạn bằng chưng cất ở nhiệt độ thấp



CHƯƠNG 8

QUÁ TRÌNH KHỬ NITƠ, THỦY NGÂN VÀ HELI

1- Quá trình khử Nitơ và Hêli

- *Quá trình tách Nitơ có thể thực hiện bằng phương pháp làm lạnh với các điều kiện phụ thuộc vào hướng sử dụng Nitơ sau này. Hoặc có thể tách Nitơ bằng màng thẩm thấu hoặc sử dụng các chất hấp phụ.*
- *Còn hàm lượng của Hêli trong thành phần của khí thiên nhiên rất nhỏ. Tuy nhiên, trong thực tế người ta thấy rằng nếu khí thiên nhiên chứa nhiều Nitơ thì cũng thường chứa nhiều Hêli.*
- *Hiện nay, lượng Hêli tiêu thụ trên thế giới chủ yếu được tách ra từ khí thiên nhiên, tập trung nhiều nhất là ở Mỹ. Tùy theo hàm lượng Nitơ mà quá trình tách Hêli có thể liên hợp hoặc không liên hợp với quá trình tách Nitơ.*
- *Hêli thu được phải được tinh chế để đạt được độ tinh khiết cao vào khoảng 99,995 %.*

2- Quá trình khử Thủy ngân

Có nhiều phương pháp để khử Thủy ngân :

- *Khử Thủy ngân bằng than được hoạt hóa bởi lưu huỳnh*
- *Sử dụng dung dịch oxy hóa mạnh như Permanganate de potassium $K_2Cr_2O_7$ để oxy hóa nguyên tố Thủy ngân ;*
- *Giữ Thủy ngân lại bằng một tầng ZnO*
- *Khử Thủy ngân bằng cách lắng dưới dạng sulfure Thủy ngân trên một lớp bi nhôm. Phương pháp này cho hiệu suất khử Thủy ngân rất cao, có thể đạt đến 99,98 % và đồng thời có thể khử được cả Arsenic.*