

# MỤC LỤC

<b>Nội dung</b>	<b>Trang</b>
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NHÀ MÁY LỌC DẦU .....	3
Chương 2. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BAN ĐẦU .....	8
Chương 3. QUÁ TRÌNH CHUNG CẤT DẦU THÔ.....	17
Chương 4. QUÁ TRÌNH CRACKING NHIỆT .....	38
Chương 5. QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC.....	50
Chương 6. QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING XÚC TÁC.....	71
Chương 7. QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC .....	83
Chương 8. QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA .....	119
Chương 9. QUÁ TRÌNH ISOMER HÓA .....	132
Chương 10. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BẰNG HYDRO .....	140
Chương 11. CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH .....	152
Chương 12. SỰ PHÁT TRIỂN CỦA CÔNG NGHỆ LỌC DẦU .....	186

# TỔNG QUAN VỀ NHÀ MÁY LỌC DẦU

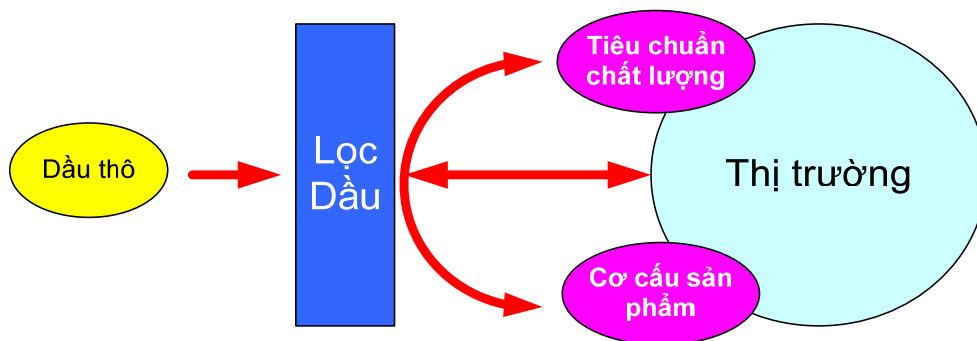
---

## 1. Mục đích của nhà máy lọc dầu.

Nhà máy lọc dầu là nơi thực hiện các quá trình chế biến dầu thô thành các sản phẩm dầu mỏ. Cơ cấu về các sản phẩm dầu mỏ phải đáp ứng được nhu cầu tiêu thụ của thị trường theo từng khu vực và sự phân chia sản xuất trên phạm vi thế giới.

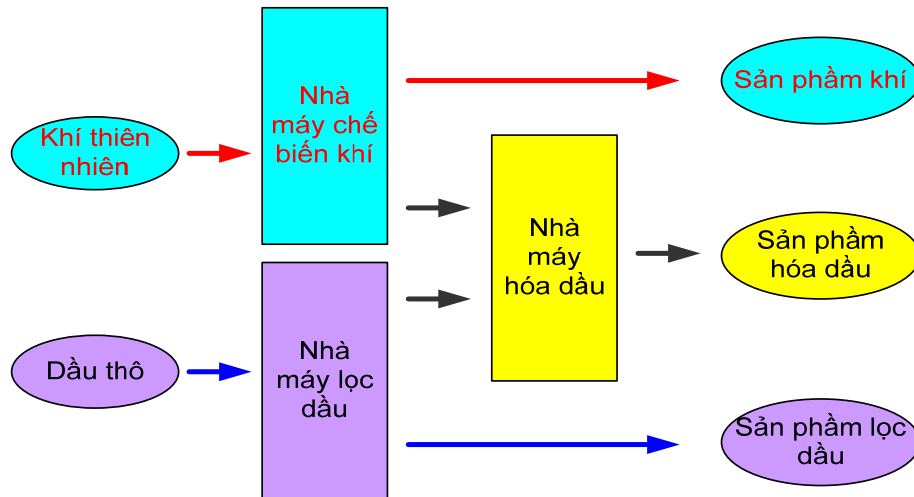
Ngoài ra, nhà máy lọc dầu phải đảm bảo chất lượng cho các sản phẩm sản xuất từ nhà máy theo các tiêu chuẩn chất lượng đã qui định.

Mục đích của nhà máy lọc dầu có thể phát họa theo sơ đồ sau:



Ngoài ra, nhà máy lọc dầu còn cung cấp một lượng nguyên liệu rất lớn cho ngành công nghiệp hóa dầu như: dung môi, sợi nhân tạo, nhựa, hóa chất cơ bản, phân bón, ...

Qui trình chế biến của nhà máy lọc dầu được minh họa trong sơ đồ sau:



## 2. Nhiệm vụ của nhà máy

### 2.1 Tiếp nhận và vận chuyển dầu thô

Có thể tiếp nhận một lượng lớn dầu thô về cả số lượng lẫn chủng loại, nhằm tránh sự tác động của sự biến động rộng lớn về nguồn nguyên liệu và có thể cấu thành nguyên liệu phù hợp với chế độ công nghệ của nhà máy nhằm đáp ứng được yêu cầu về cơ cấu sản phẩm dầu mỏ của thị trường. Có thể tiếp nhận bằng cầu cảng hoặc đường ống.

### 2.2 Chế biến dầu thô

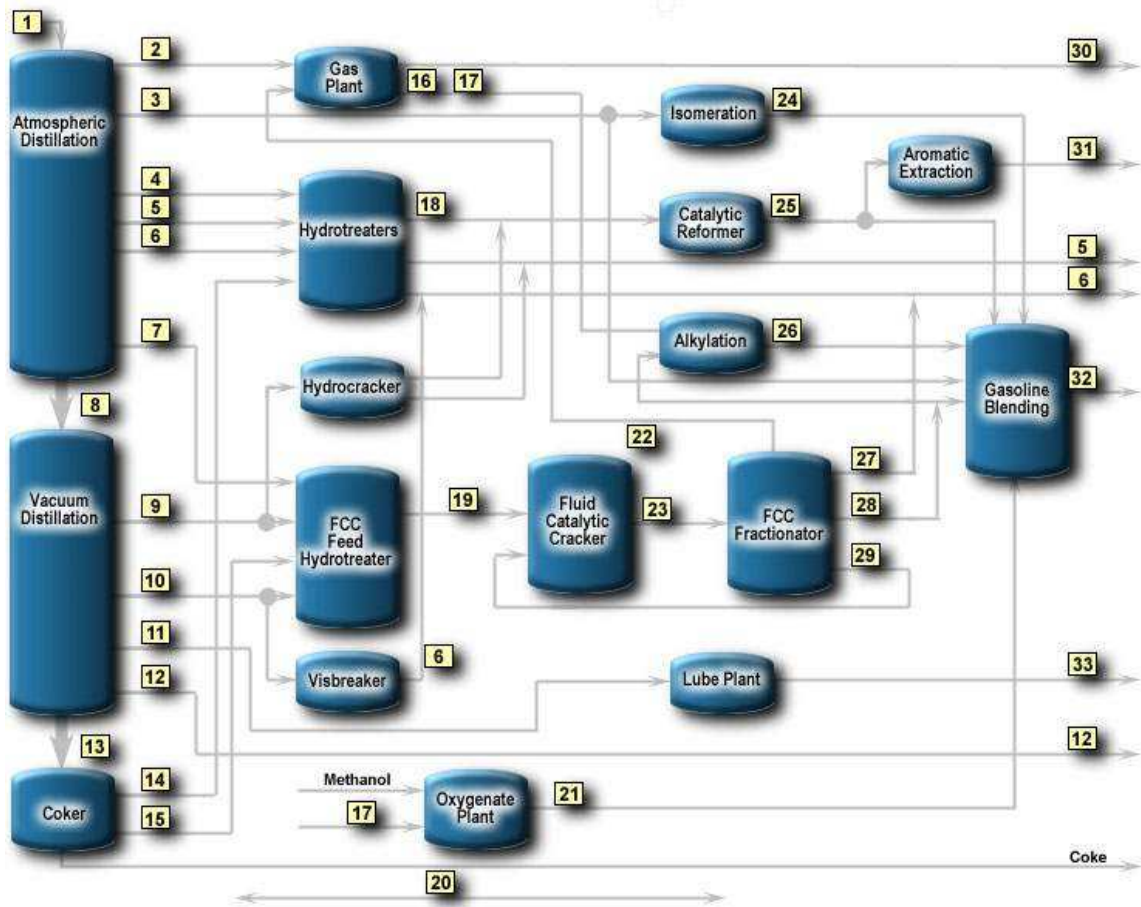
Thực hiện các quá trình chế biến dầu thô thành các sản phẩm dầu mỏ hay chất nền.

### 2.3 Kiểm tra chất lượng

Thực hiện việc kiểm tra chất lượng các nguyên liệu và sản phẩm của nhà máy nhằm theo dõi các quá trình chế biến và đảm bảo chất lượng cho các sản phẩm tạo thành.

## 3. Các quá trình chế biến trong nhà máy lọc dầu

Tùy vào nguyên liệu dầu thô và mục đích của nhà máy lọc dầu mà qui trình công nghệ chế biến rất khác nhau. Nhưng nhìn chung, quá trình chế biến tổng thể của nhà máy lọc dầu có thể mô tả như sơ đồ sau:



### Sơ đồ chế biến dầu thô

Tuy nhiên, các quá trình chế biến trong các nhà máy lọc dầu luôn bao gồm các bộ phận sau:

#### 3.1 Quá trình phân tách

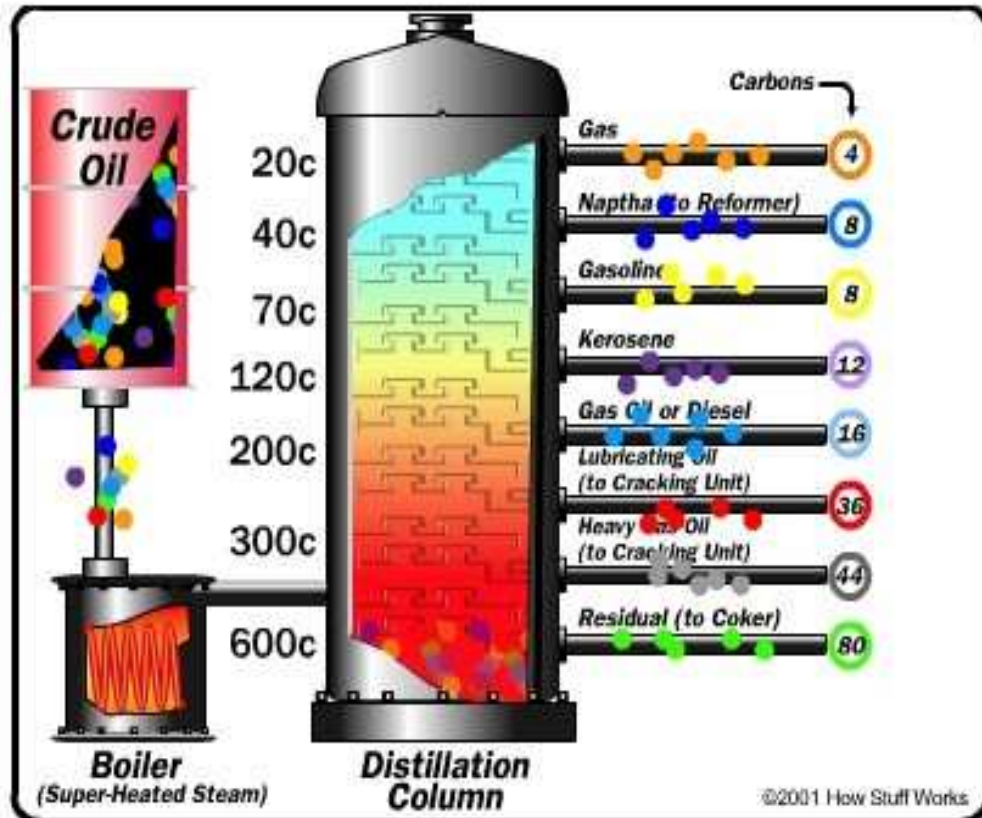
Tạo ra các phân đoạn cơ sở nhằm đáp ứng mục đích sử dụng cho các quá trình chế biến tiếp theo (chưng cất, trích ly...).

#### 3.2 Quá trình chuyển hoá

Nhằm tạo ra các phân tử mới có tính chất phù hợp với sản phẩm sử dụng (alkyl hóa, isomer hóa, reforming, cracking,...).

#### 3.3 Quá trình xử lý

Nhằm loại bỏ các tạp chất không mong muốn có mặt trong thành phần các phân đoạn và sản phẩm, nhằm đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu cho quá trình chế biến tiếp theo hay đạt chất lượng sản phẩm thương phẩm.



Sơ đồ phân tách dầu thô

### 3.4 Các quá trình bảo vệ môi trường

Bao gồm các quá trình xử lý môi trường nhằm bảo đảm an toàn môi trường làm việc và môi trường tự nhiên xung quanh nhà máy (bao gồm các quá trình xử lý khí, nước thải, chất thải, khí chua ...).

Thang quy đổi giữa các dạng năng lượng

1 tấn dầu thô = 1 TOE (tons oil equivalent)

1 tấn than đá = 0,66 TOE

1000 m<sup>3</sup> N.Gas = 0,99 TOE

1000 Kw điện = 0,222 TOE



*Nhà máy lọc dầu tại Iraq*

## CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BAN ĐẦU

---

### 1. Ổn định dầu nguyên khai

Sau khi được khai thác từ các giếng áp suất cao, trung bình và thấp dầu chưa ổn định, nghĩa là chưa tách các hợp phần nhẹ (etan, propan, butan và một phần pentan), vận chuyển khó và không kinh tế vì trong quá trình vận chuyển có thể thất thoát các hydrocarbon nhẹ là các nguyên liệu có giá trị. Khí thu hồi có thể được sử dụng làm nguyên liệu bổ sung cho các nhà máy chế biến dầu, do đó cần được thu hồi triệt để. Dầu sau khi khai thác được loại khí nhờ giảm áp suất, đưa vào bể chứa để lắng và tách khỏi nước, sau đó được đưa đi ổn định hóa, nghĩa là tách các hydrocarbon nhẹ (etan, propan, butan và một phần pentan). Dầu ổn định được đưa đi xử lý nhiệt – hóa, sau đó đến cụm công nghệ loại muối bằng điện (EDS).

Trong dầu có chứa khí hòa tan, nước và muối. Hàm lượng khí trong dầu khai thác từ 1÷2 đến 4%. Sự dao động của hàm lượng khí phụ thuộc vào dạng dầu, điều kiện ổn định hóa, hình thức vận chuyển, dạng bồn chứa dầu trong nhà máy và điều kiện khí quyển... Trong quá trình ổn định hóa nhận được nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu; các phân đoạn dầu ổn định tốt khi được chưng cất khiến cho chế độ công nghệ trong tháp sẽ ít dao động hơn, tạo điều kiện ngưng tụ xăng trong thiết bị làm lạnh tốt hơn; loại bỏ khả năng mất mát phân đoạn xăng nhẹ do cuốn theo khí. Loại butan được coi là mức ổn định hóa tối ưu của dầu. Tuy nhiên trong một số trường hợp cần phải loại một phần phân đoạn pentan (loại 40 ÷ 80% hàm lượng của nó trong dầu).

### 2. Tách muối - nước

Nếu trong dầu có hàm lượng nước và muối cao chế độ công nghệ của các quá trình bị phá hủy, làm tăng áp suất trong thiết bị và giảm công suất. Muối còn có tác hại lớn hơn. Muối đóng trên bề mặt các thiết bị trao đổi nhiệt, làm giảm hệ số truyền nhiệt, dẫn tới tăng chi phí nhiên liệu, giảm công suất thiết bị.

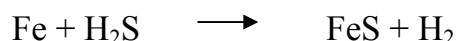
Nước trong dầu thường tạo thành dạng nhũ tương khó phá hủy. Nước trong dầu chứa nhiều muối khoáng khác nhau và một số kim loại hòa tan. Các cation thường gặp trong nước là  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và một lượng  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{K}^+$  ít hơn. Các anion thường gặp là  $\text{Cl}^-$  và  $\text{HCO}_3^-$ , còn  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{SO}_3^{2-}$  với một lượng ít hơn. Ngoài ra, trong dầu còn có một số oxit không phân ly như  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Hàm lượng tổng của muối khoáng (độ khoáng) của nước có thể từ dưới 1% đến 20 ÷ 26%. Một số muối khoáng dễ bị thủy phân (xem trong phần tiếp theo), do đó nước đi kèm theo dầu mỏ là vấn đề được quan tâm.

Muối trong dầu tồn tại ở dạng hòa tan trong nước hoặc tinh thể có tính chất khác nhau. Clorua natri hầu như không hòa tan. Clorua canxi trong điều kiện tương ứng có thể thủy phân đến 10% và tạo HCl. Clorua maghê thủy phân 90% và quá trình này diễn ra cả ở nhiệt độ thấp. Do đó nước có thể là nguyên nhân ăn mòn thiết bị. Thủy phân clorua maghê:

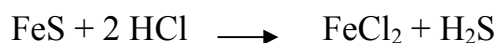


Diễn ra dưới tác dụng của nước chứa trong dầu và do nước kết tinh clorua maghê. Ăn mòn dưới tác dụng của sản phẩm thủy phân diễn ra trong vùng nhiệt độ cao (các ống của lò nung, thiết bị bay hơi, tháp cất) và trong các thiết bị nhiệt độ thấp (thiết bị ngưng tụ và thiết bị làm lạnh).

Trong chế biến dầu do phân hủy hợp chất lưu huỳnh tạo  $\text{H}_2\text{S}$  là nguyên nhân ăn mòn mạnh, đặc biệt khi kết hợp với HCl.  $\text{H}_2\text{S}$  khi có nước hoặc dưới nhiệt độ cao tác dụng với kim loại của thiết bị tạo sulfur sắt:



Màng FeS che phủ bề mặt kim loại, bảo vệ nó không bị ăn mòn tiếp, nhưng khi có HCl màng bảo vệ bị phá hủy do sulfur sắt tham gia vào phản ứng sau:



Clorua sắt chuyển thành dung dịch nước, còn hydro sulfur được giải phóng lại tác dụng với sắt.

Bụi và muối gây ăn mòn ống dẫn, tích lũy lại trong sản phẩm dầu làm giảm chất lượng của chúng. Trong quá trình loại muối bên cạnh clorua cũng loại 50 ÷ 70% các hợp chất vanadium và niken, phần lớn hợp chất angtimon



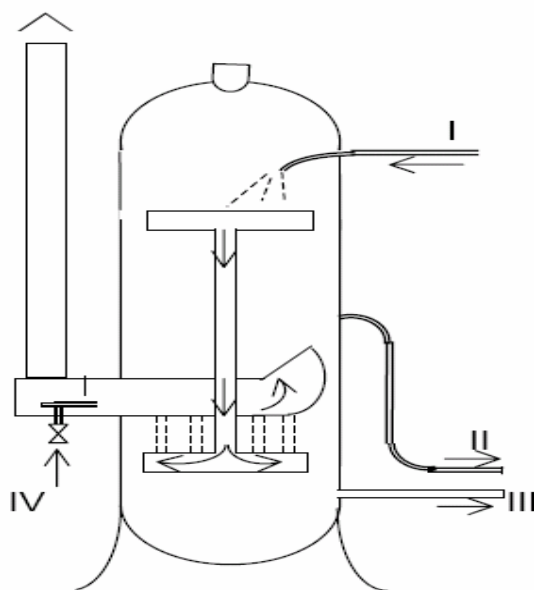
và các tạp chất khác có khả năng đầu độc xúc tác và ăn mòn thiết bị trong các quá trình chế biến tiếp.

Do nước tồn tại trong dầu ở dạng nhũ tương bền vững nên các phương pháp loại nước tập trung vào việc phá nhũ tương trong dầu. Có 3 phương pháp phá nhũ: cơ học, hóa học và điện.

### **2.1 Phương pháp cơ học**

**Lắng:** Lắng được ứng dụng cho nhũ tương mới, không bền, có khả năng tách lớp dầu và nước do chúng có trọng lượng riêng khác nhau. Nung nóng làm tăng nhanh quá trình phá nhũ do sự hòa tan của màng bảo vệ nhũ tương vào dầu tăng, giảm độ nhớt môi trường và giảm sự chênh lệch khối lượng riêng. Trong các xí nghiệp loại nước bằng phương pháp lắng được thực hiện trong thiết bị nung nóng-loại nước dạng hình trụ đứng có đường kính  $1,5 \div 2$  m và chiều cao  $4 \div 5$  m (hình 7). Trong đó dầu được hâm nóng đến  $60^\circ\text{C}$  bằng đèn đốt khí lắp dưới đáy thiết bị.

Trong nhà máy chế biến dầu nước được loại tiếp bằng cách gia nhiệt đến  $120 \div 160^\circ\text{C}$  và để lắng ở áp suất  $8 \div 15$  atm (để nước không sôi) trong  $2 \div 3$  giờ.



*Sơ đồ thiết bị nung nóng  
- lắng nước*

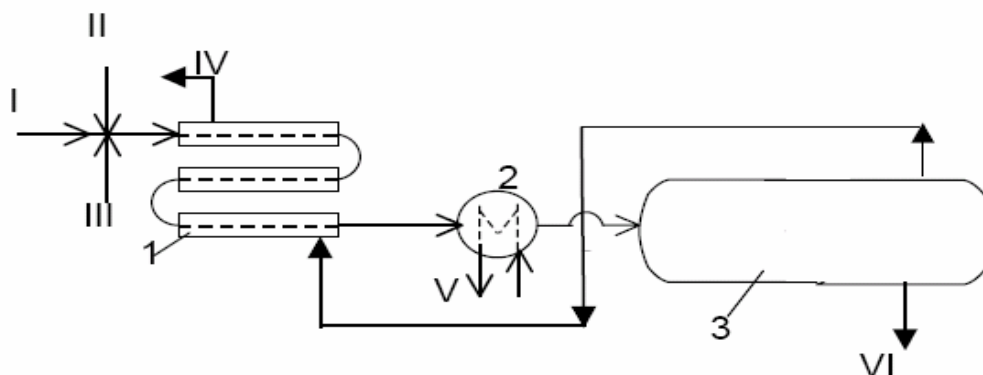
- I - Nhũ tương.
- II - Dầu thô.
- III - Nước.
- IV - Khí nhiên liệu

*Lọc:* Lọc để tách nước ra khỏi dầu dựa trên tính thấm ướt lựa chọn các chất lỏng khác nhau của các vật liệu. Cát thạch anh dễ thấm ướt nước hơn, còn pirit ( $\text{FeS}_2$ ) thấm ướt dầu tốt hơn. Để làm khan dầu bằng phương pháp lọc sử dụng bông thủy tinh, mùn cưa. Các hạt nước nhỏ li ti bám vào các cạnh nhọn của mùn cưa hoặc sợi bông thủy tinh, liên kết với nhau thành giọt lớn để chảy xuống dưới.

Lọc ứng dụng trong trường hợp khi nhũ tương đã bị phá nhưng những giọt nước còn giữ ở trạng thái lơ lửng và không lắng xuống đáy. Hiệu quả của tháp lọc cao. Thí dụ trong tháp lọc với 3 lớp bông thủy tinh đã giảm hàm lượng muối từ 582 xuống đến 20 mg/l. Nhược điểm cơ bản của phương pháp lọc là màng lọc nhanh bị muối và bụi đóng bít và phải thay thế.

## 2.2 Phương pháp hóa học

Phá hủy nhũ tương trong trường hợp này được thực hiện bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) có tác dụng như chất phá nhũ. Phá nhũ bằng phương pháp hóa học được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này có đặc điểm là mềm dẻo và đơn giản. Các chất phá nhũ tốt là các chất phá nhũ hiệu quả cao, liều lượng thấp, sẵn có, không ăn mòn thiết bị, không làm thay đổi tính chất của dầu, không độc hoặc dễ tách ra khỏi nước. Để tăng nhanh phá nhũ cần hâm nóng dầu. Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trình bày trong hình 8.

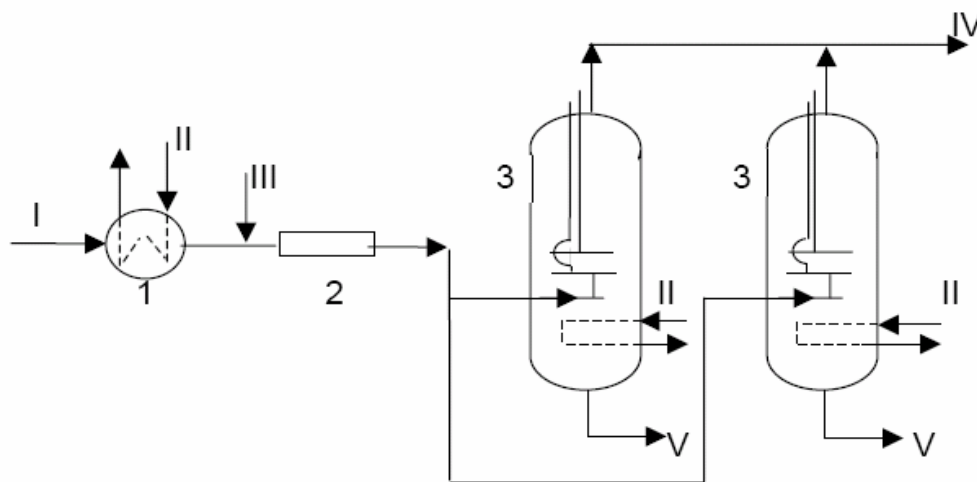


*Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trong dầu*

- 1- Bộ trao đổi nhiệt; 2- thiết bị nung nóng bằng hơi; 3- bể lắng  
 I- Dầu nguyên liệu; II- chất phá nhũ; III- nước mới; IV- dầu loại nước;  
 V- hơi nước; VI- nước tách ra.

### 2.3 Phương pháp phá nhũ tương dầu bằng điện trường

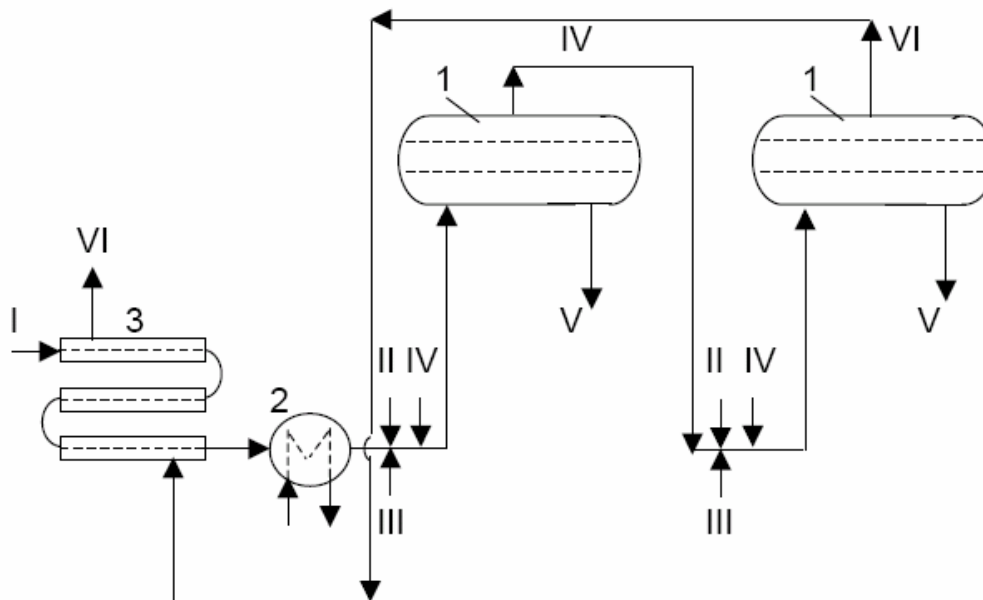
Sử dụng điện trường để làm khan nước được ứng dụng rộng rãi trong các xí nghiệp và nhà máy chế biến dầu từ đầu năm 1990. Khi đưa nhũ tương dầu vào điện trường xoay chiều các hạt nước tích điện âm bắt đầu di chuyển bên trong giọt nước, tạo cho nó dạng hình trái lê, đầu nhọn của quả lê hướng về điện cực. Khi thay đổi cực của điện cực, giọt nước hướng đầu nhọn về hướng ngược lại. Tần số đổi hướng của giọt dầu bằng với tần số thay đổi của điện trường. Dưới tác dụng của lực kéo các hạt nước riêng lẻ hướng về cực dương, chúng va chạm với nhau và trong điện trường đủ mạnh tạo thành các đám mây điện môi, nhờ đó các giọt nước nhỏ sẽ lớn lên, khiến cho chúng dễ lắng xuống trong thùng điện trường.



Sơ đồ cụm làm khan bằng điện

1- Thiết bị gia nhiệt bằng hơi; 2- thiết bị trộn; 3- thiết bị làm khan bằng điện.

I- Dầu nguyên liệu; II- hơi nước; III- chất phá nhũ; IV- dầu khan và đã loại muối; V- nước tách ra



*Sơ đồ loại nước- muối bằng điện với thiết bị loại nước nằm ngang*

1- Thiết bị loại nước nằm ngang; 2- Thiết bị gia nhiệt bằng hơi; 3- Bộ trao đổi nhiệt.

I- Dầu nguyên liệu; II- chất phá nhũ; III- nước mới; IV- kiềm; V- nước lã; VI- dầu loại nước.

Sơ đồ công nghệ loại nước điện trường (EDW) dẫn ra trong hình, thiết bị có công suất 6.000 tấn/ngày. Nhũ tương dầu sau khi được nung nóng sẽ tiếp xúc với nước mới. Thêm chất phá nhũ vào hỗn hợp này, sau đó nó được chia vào hai thiết bị loại nước điện. Trong đó nhũ tương bị phá hủy, nước rút ra từ phía dưới đổ vào kênh thoát nước, còn dầu lấy ra từ phía trên và đưa vào bể lã. Dầu loại muối và nước bơm vào bể chứa, sau đó vào ống dẫn.

Để phá nhũ không bền quá trình loại nước tiến hành hai bậc: I- chế biến nhiệt-hóa; II - xử lý điện. Để phá nhũ bền vững quá trình loại nước tiến hành 3 bậc: I- nhiệt hóa; II và III- điện. Trong quá trình làm khan hai bậc kết hợp nhiệt hóa và điện mức loại nước đạt 98% hoặc cao hơn.

Ngày nay thiết bị loại nước bằng điện dạng nằm ngang, làm việc ở nhiệt độ 160°C và 18 atm được ứng dụng rộng rãi. Trong hình 10 giới thiệu sơ đồ loại nước bằng điện dạng nằm ngang với bốn thiết bị, một thiết bị để loại nước, ba thiết bị còn lại để loại muối. Sơ đồ có công suất 7 triệu tấn dầu/năm.

Loại muối được thực hiện bằng cách thêm nước và chất phá nhũ. Dầu từ bồn chứa được bơm bằng máy bơm qua hệ trao đổi nhiệt vào các thiết bị loại nước lắp đặt nối tiếp nhau. Đồng thời nạp nước nóng và chất phá nhũ vào dầu. Loại muối diễn ra trong điện trường điện thế  $32 \div 33$  kW ở nhiệt độ  $120 \div 130^{\circ}\text{C}$  và áp suất  $8 \div 10$  atm. Dầu sau khi xử lý chứa  $5 \div 10$  mg muối/l, cho phép cụm chung cất dầu làm việc liên tục trong ít nhất hai năm.

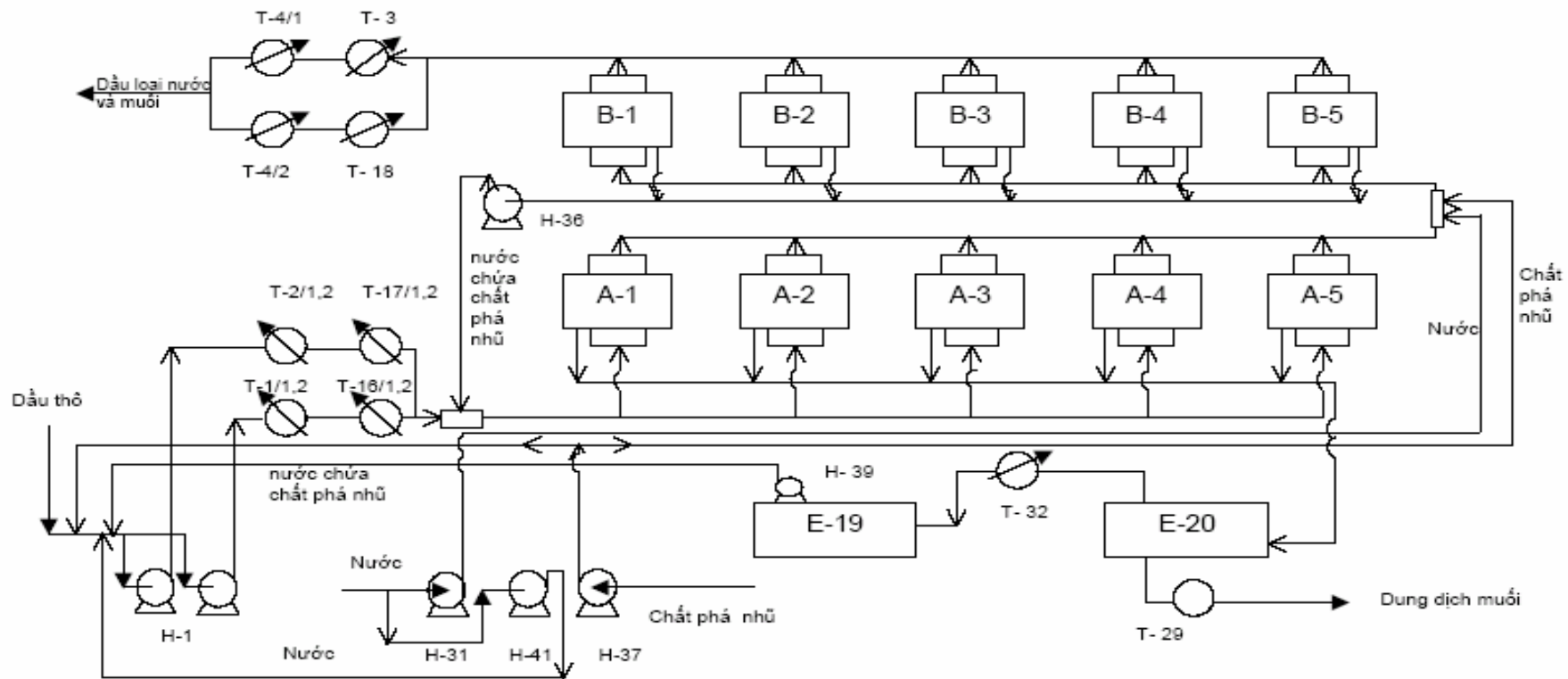
Trước đây trong công nghiệp chế biến dầu lọc dầu chỉ gồm cụm chung cất khí quyển (AR) với công suất khoảng 3 triệu tấn dầu/năm. Với kết quả hoàn thiện công nghệ chế biến sơ cấp một mặt người ta tiến hành tự động hóa các cụm AR và AVR, mặt khác đưa vào ứng dụng cụm loại muối bằng điện (EDS), ổn định phân đoạn xăng... Các cụm riêng lẻ này được kết hợp trong liên hợp EDS-AVR. Kết hợp các cụm trong khu liên hợp tăng sự thống nhất, giảm nhân công, giảm thiết bị chứa. Dưới đây xét sơ đồ công nghệ loại muối, nước bằng điện EDS.

Sơ đồ công nghệ cụm loại muối, nước bằng điện được trình bày trong hình 11. Dầu thô từ ống dẫn đưa trực tiếp vào máy bơm H-1 và bơm qua hai đường song song vào trao đổi nhiệt, trong đó nó được nung nóng đến  $140 \div 150^{\circ}\text{C}$  nhờ nhiệt từ các dòng sản phẩm lấy ra hoặc dòng hồi lưu.

Dòng dầu thô thứ nhất chạy trong không gian của ống trao đổi nhiệt T-2, trong đó nó được nung nóng nhờ nhiệt của dòng tuần hoàn thứ nhất của tháp K-2 (tháp chung cất khí quyển, hình 13), sau đó qua trao đổi nhiệt T-17, trong đó nó được nung nóng nhờ dòng tuần hoàn thứ hai của tháp K-2, và đi vào bộ phận thu gom để đưa vào cụm loại muối nước bậc nhất, rồi sau đó vào thiết bị loại nước bằng điện A1÷A5.

Dòng dầu thô thứ hai chạy trong không gian của ống trao đổi nhiệt T-1, sau đó T-16, trong đó nó được nung nóng bằng nhiệt của mazut và đi vào bộ phận thu gom trước khi đưa vào cụm loại muối nước thứ nhất.

Máy bơm H-41 bơm dung dịch kiềm-soda để trung hòa clorua và tránh ăn mòn thiết bị. Từ máy bơm H-37 bơm 1/3 lượng dung dịch chất phá nhũ vào dòng cấp của máy bơm dầu H-1 (2/3 chất phá nhũ bơm vào thiết bị loại nước bậc hai).



*Sơ đồ công nghệ loại muối, nước bằng điện.*

A1-A5- thiết bị loại nước, muối nằm ngang của bậc nhất; B1-B5- - thiết bị loại nước, muối nằm ngang của bậc hai;

T- bộ trao đổi nhiệt; E- bể chứa; H- máy bơm

Để san bằng nhiệt độ và áp suất cả hai dòng dầu thô trước khi đi vào thiết bị loại nước bằng điện được kết hợp và trộn trong bộ phận thu gom, nước nóng từ thiết bị loại nước bằng điện bậc hai cũng được bơm vào nhờ máy bơm H-36 và sau đó dòng nguyên liệu được chia thành năm dòng song song đi vào 5 thiết bị loại nước bằng điện bậc nhất. Để phân bố đều dầu thô trong thiết bị loại nước, trong mỗi dòng trang bị một thiết bị chuyên dụng và một lưu lượng.

Dầu đã loại muối và nước một phần từ phía trên thiết bị loại nước bậc nhất A1 ÷ A5 nhập chung và sau đó chia thành 5 dòng song song đi vào 5 thiết bị loại nước bậc hai B1 ÷ B5. Trong thiết bị thu gom trước khi đưa dầu vào thiết bị loại nước bậc hai cũng trang bị máy trộn, trong đó trộn chất phá nhũ, dầu thô và nước được bơm từ máy bơm H-31 (10% so với dầu thô). Sau thiết bị loại nước bậc hai dầu được chia thành hai dòng song song đưa vào không gian giữa các ống của bộ trao đổi nhiệt T-3, T-4, T-18, trong đó nó được nung nóng đến 220÷240°C, sau đó đưa vào tháp K-1 (tháp bay hơi trước).

Dung dịch muối từ thiết bị loại nước bậc nhất được đưa vào bể lắng E-18, là bể hình trụ nằm ngang có dung tích 160 m<sup>3</sup> và làm việc ở 150°C và 10 atm. Trên bể lắng có thiết bị bẫy dầu, từ đó dầu qua thiết bị làm lạnh T-32 và được đưa vào bể tiêu nước E-19. Dưới bể E-18 dung dịch muối sau khi làm nguội trong máy làm lạnh không khí được đưa vào bộ phận làm sạch.

Điều kiện tối ưu để loại muối của cụm loại muối - nước phụ thuộc vào chất lượng dầu. Thí dụ, chọn nhiệt độ sao cho độ nhớt của dầu thô thấp hơn 4 cSt; trong điều kiện đó lắng nước tiến hành thuận lợi và không cần tăng nhiệt độ dầu thô. Chất lượng chất phá nhũ quyết định lượng nhũ cần sử dụng. Hiệu quả của chất phá nhũ được xác định bởi chất lượng dầu sau xử lý - hàm lượng muối và nước phải thấp nhất.

## QUÁ TRÌNH CHUNG CẤT DẦU THÔ

### 1. Cơ sở lý thuyết của quá trình chưng cất

#### 1.1 Sự sôi của dung dịch

*Sự sôi của chất nguyên chất:* Một chất lỏng sẽ sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất môi trường đè lên mặt thoáng. Ví dụ như nước sẽ sôi ở  $100^{\circ}\text{C}$  tại  $P = 1 \text{ atm}$  (760mmHg).

Nhiệt độ sôi của Butan	
Áp suất, atm	Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$
1	0
3.41	36
4.80	50

Ta gọi chất có áp suất hơi bão hoà lớn, có nhiệt độ sôi thấp là chất dễ sôi. Chất khó sôi có áp suất hơi bão hoà bé, có nhiệt độ sôi cao.

*Thành phần pha hơi sinh ra khi đun sôi một dung dịch:* Pha hơi sinh ra khi chất lỏng nguyên chất sôi là pha hơi đơn chất. Pha hơi sinh ra khi một dung dịch sôi là một hỗn hợp của tất cả các hợp phần của dung dịch và có thành phần phụ thuộc vào thành phần của dung dịch lỏng theo định luật Konovalov.

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A^l = P \cdot x_A^h : \text{áp suất hơi bão hoà riêng phần của A.}$$

$$P_B = P_B^0 \cdot x_B^l = P \cdot x_B^h$$

Gọi  $\alpha = \frac{P_B^0}{P_A^0}$  là độ bay hơi tương đối của B so với A.

Nếu  $\alpha > 1$  : B dễ sôi hơn A

$\alpha < 1$  : B khó sôi hơn A

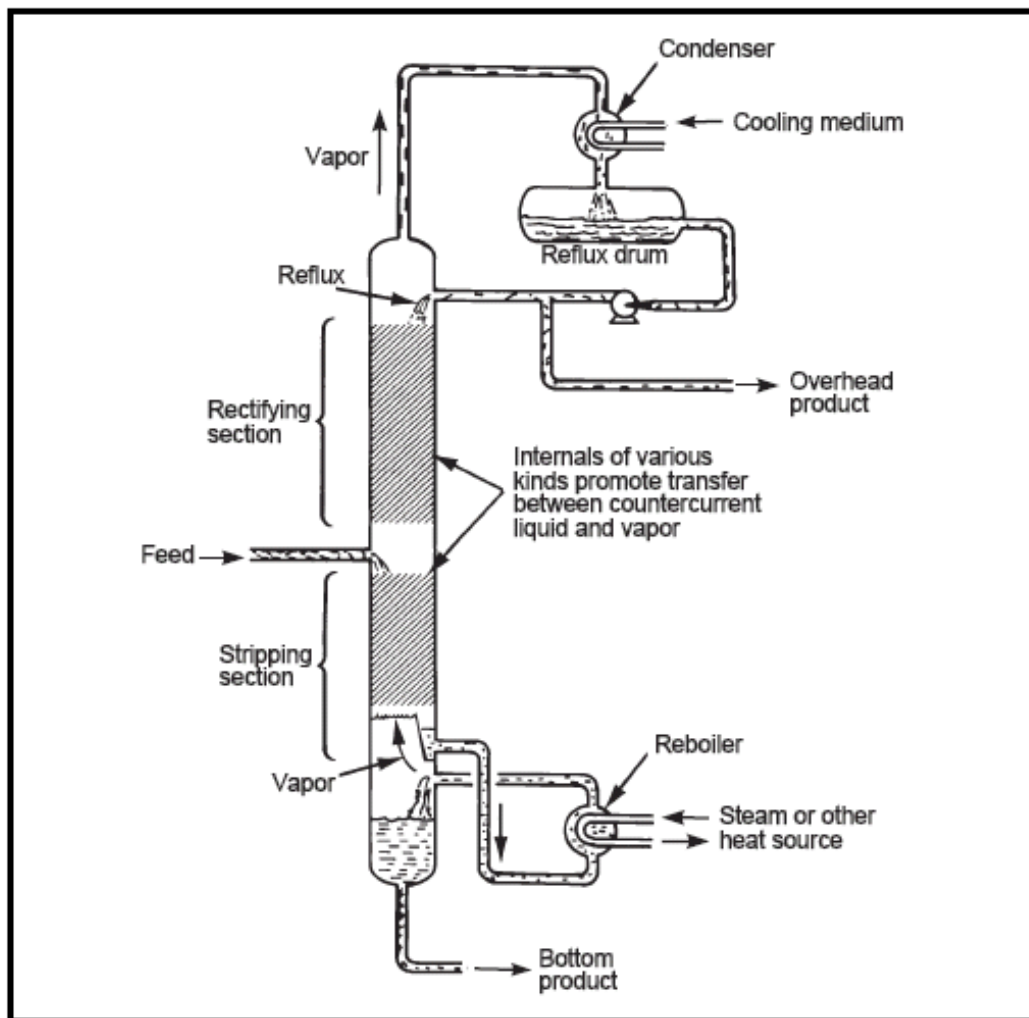


*Định luật Konovalov:* Khi sôi một dung dịch lỏng cho ra một pha hơi giàu chất dễ sôi hơn so với dung dịch lỏng.

### 1.2 Nguyên lý của quá trình chưng cất

Chưng cất là quá trình tách một dung dịch bằng cách đun sôi nó, rồi ngưng tụ hơi bay ra để được 2 phần: Phần nhẹ là distillat có nhiệt độ sôi thấp, chứa nhiều chất dễ sôi, còn phần nặng còn lại là cặn chưng cất (redu).  
*(Note: The original text contains a typo "redu" which has been corrected to "residue".)*

**Fractionation Schematic Diagram**



Như vậy, phép chưng cất có thể thu được Distillat có thành phần mong muốn bằng cách chưng cất nhiều lần.

Nhưng chưng cất nhiều lần như vậy rất phiền phức, tốn thời gian mà không kinh tế. Để khắc phục nhược điểm này ta dùng hệ thống chưng cất có cột chưng cất.

Cột chưng cất có số đĩa lý thuyết càng lớn, thì có khả năng cho một distillat có thành phần khác càng nhiều so với dung dịch trong bình đun, tức là distillat rất giàu chất dễ bay hơi.

Dùng cột chưng cất có nhiều đĩa lý thuyết có thể thu được distillat là chất dễ bay hơi gần như tinh khiết.

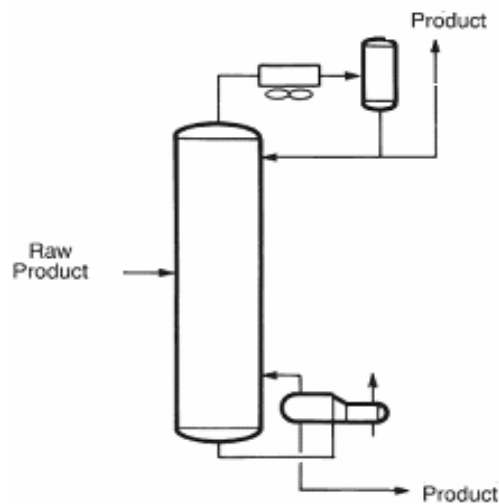
## 2. Cơ sở lý thuyết chưng cất dầu mỏ

Nhằm phân tách dầu thô thành các phân đoạn thích hợp dựa vào nhiệt độ sôi của các cấu tử và không làm phân huỷ chúng.

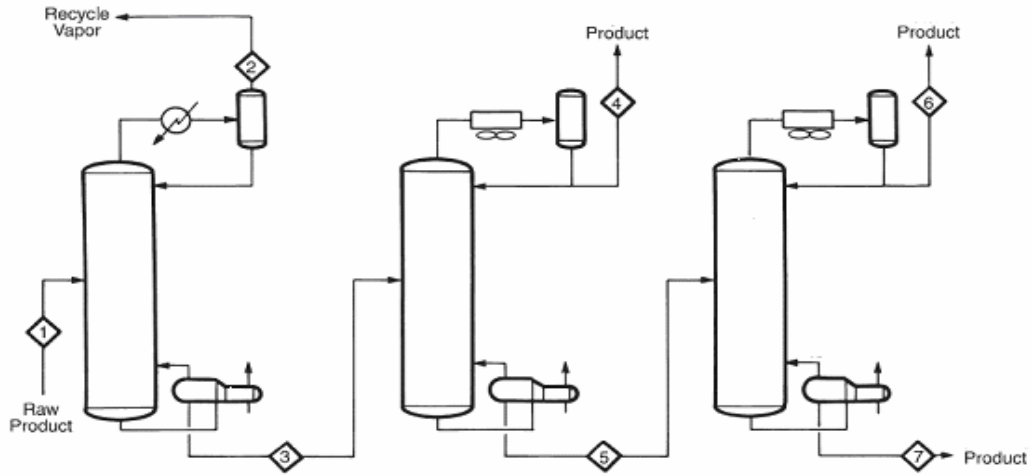
### 2.1 Chưng cất đơn giản

Chưng cất bay hơi dần dần: Chủ yếu dùng trong phòng thí nghiệm để xác định đường cong chưng cất Engelen.

Chưng cất bay hơi một lần: Cho phép nhận được phần chưng cất lớn hơn so với bay hơi một lần.



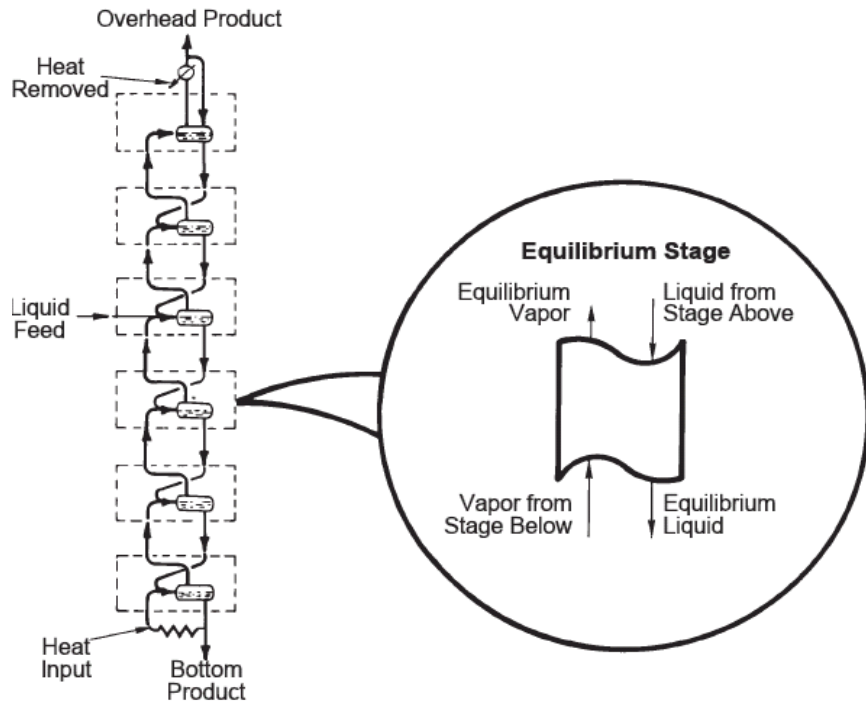
Chưng cất bay hơi nhiều lần: Cho phép quá trình tách các phân đoạn theo mong muốn.



## 2.2 Chung cất phức tạp

**Chung cất có hồi lưu:** Để nâng cao khả năng phân chia hỗn hợp lỏng, người ta tiến hành cho hồi lưu một phần sản phẩm đỉnh. Nhờ sự tiếp xúc thêm một lần giữa pha lỏng (hồi lưu) và pha hơi trong tháp được làm giàu thêm cấu tử nhẹ nhờ đó mà độ phân chia cao hơn.

**Chung cất có tinh luyện:** Dựa vào quá trình trao đổi chất nhiều lần giữa pha lỏng và hơi nhờ vào các đĩa hay đệm. Chung cất sẽ có độ phân chia cao hơn nếu kết hợp với hồi lưu



Sơ đồ tiếp xúc giữa dòng lỏng và hơi trong tháp chưng cất

*Chưng cất chân không & chưng cất với hơi nước:* Độ bền nhiệt các cấu tử trong dầu phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và thời gian lưu. Đối với các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, người ta cần tránh sự phân huỷ chúng (giảm độ nhớt, độ bền oxy hoá...) bằng cách hạn chế nhiệt độ (320<sup>0</sup> - 420<sup>0</sup>C) chưng cất. Nếu nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ phân huỷ chúng ta dùng chưng cất chân không hay chưng cất hơi nước. Hơi nước làm giảm áp suất hơi riêng phần làm chúng sôi ở nhiệt độ thấp hơn.

### **2.3 Đĩa chưng cất (Tray)**

Trong công nghệ dầu khí, để chưng cất những lượng khổng lồ (hàng triệu tấn/năm). Người ta dùng những thiết bị chưng cất khổng lồ, hoạt động liên tục.

Hơi nguyên liệu sẽ bay lên đỉnh tháp và phần lỏng sẽ chảy xuống phần dưới tháp. Sự tiếp xúc giữa hai dòng này được thực hiện một cách đặc biệt nhờ các đĩa.

Tại các đĩa xảy ra quá trình trao đổi nhiệt giữa dòng hơi và dòng lỏng. Đồng thời tại đây cũng xảy ra quá trình trao đổi chất, phần nhẹ trong pha lỏng bay hơi theo pha hơi, phần nặng trong pha hơi ngưng tụ theo dòng lỏng.

Như vậy, khi dòng hơi lên đến đỉnh thì rất giàu cấu tử nhẹ, còn dòng lỏng đi xuống đáy lại giàu cấu tử nặng hơn.

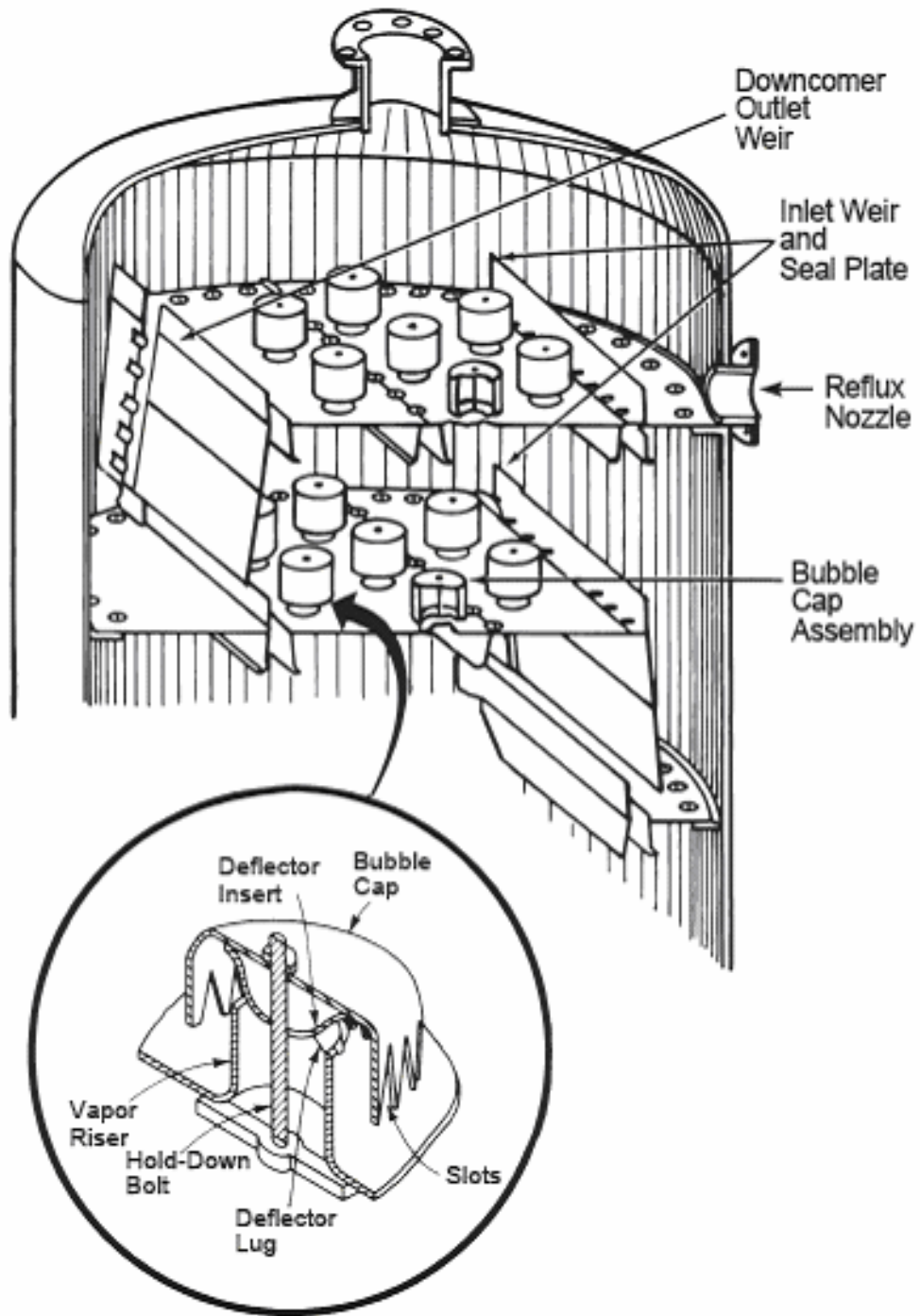
Có rất nhiều dạng đĩa khác nhau được sử dụng tùy vào loại nguyên liệu.

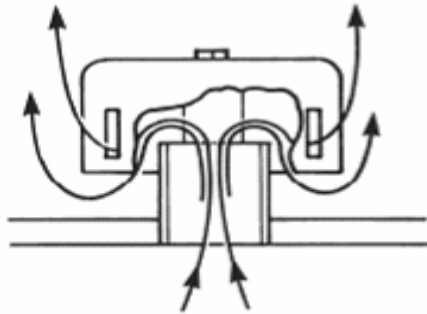
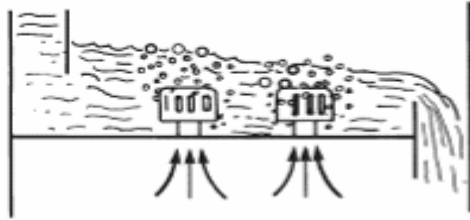
Nhưng mục đích chung nhằm đảm bảo sự tiếp xúc giữa pha lỏng và pha hơi phải lớn để quá trình phân tách hiệu quả.

Hiện nay, sử dụng chủ yếu các dạng đĩa sau:

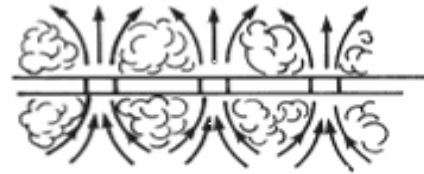
- Đĩa nhiều lỗ (Sieve Trays)
- Đĩa chụp (Bubble-Cap Trays)
- Đĩa ống khói (Chimmey Trays)
- Đĩa Van (Valve Trays)

# Overhead Vapor Nozzle

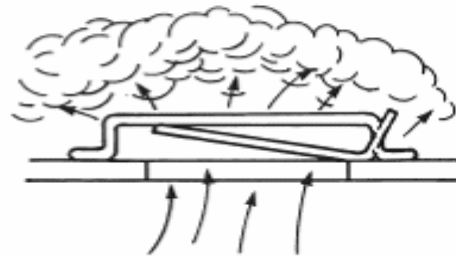




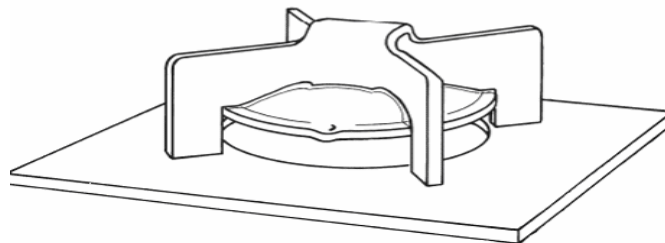
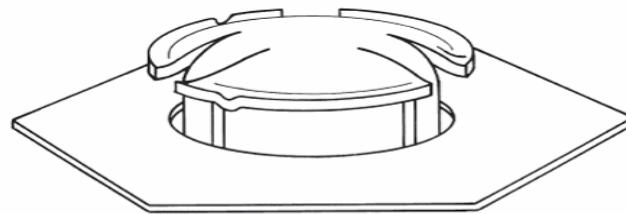
(a) Vapor flow through bubble cap



(b) Vapor flow through perforations

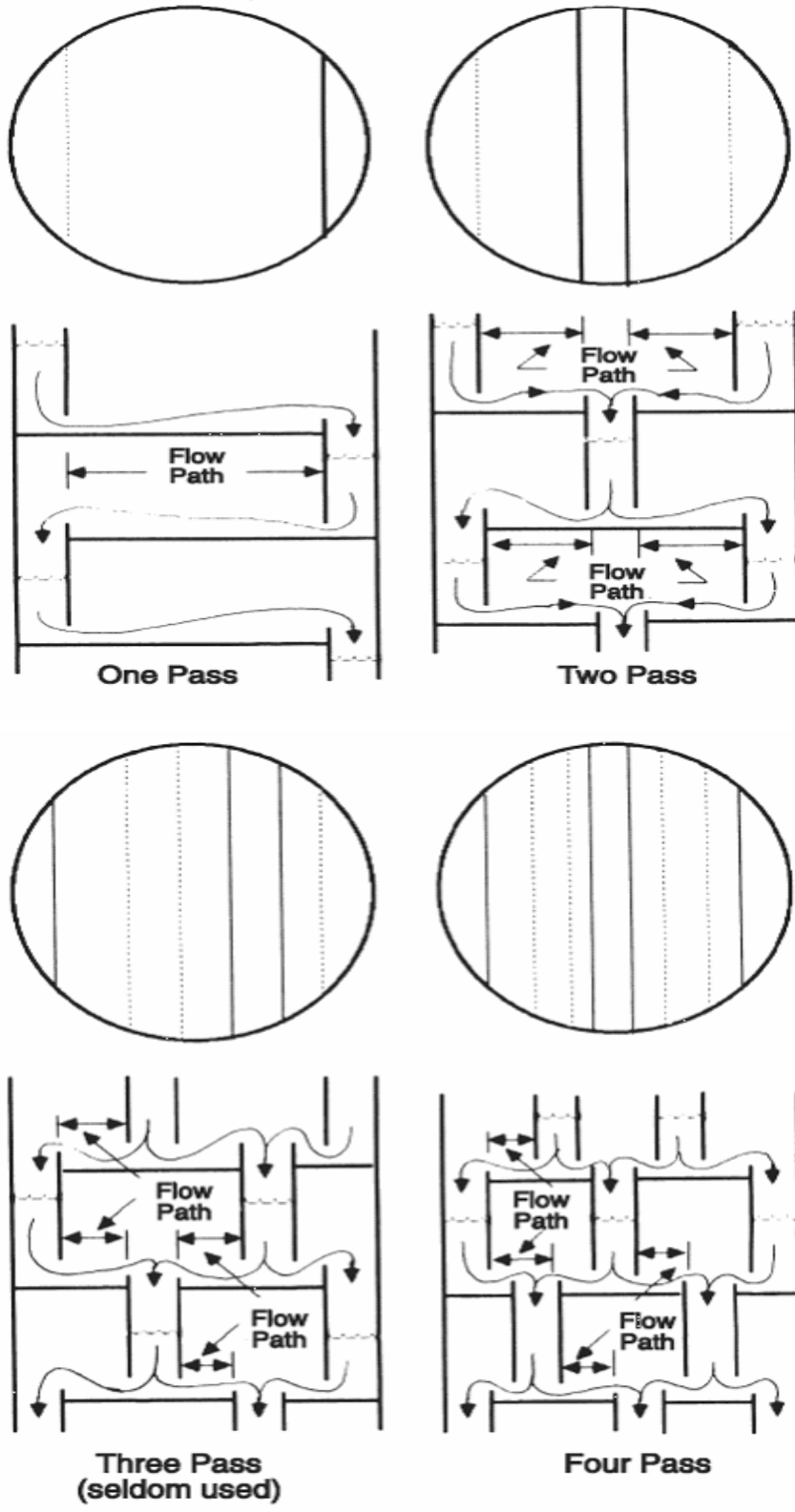


(c) Vapor flow through valves



*Mâm kiểu van*

Sự phân bố dòng chảy qua van ảnh hưởng rất lớn đến sự tiếp xúc pha và chất lượng các phân đoạn. Một số kiểu phân bố dòng chảy trong tháp được trình bày như sau:

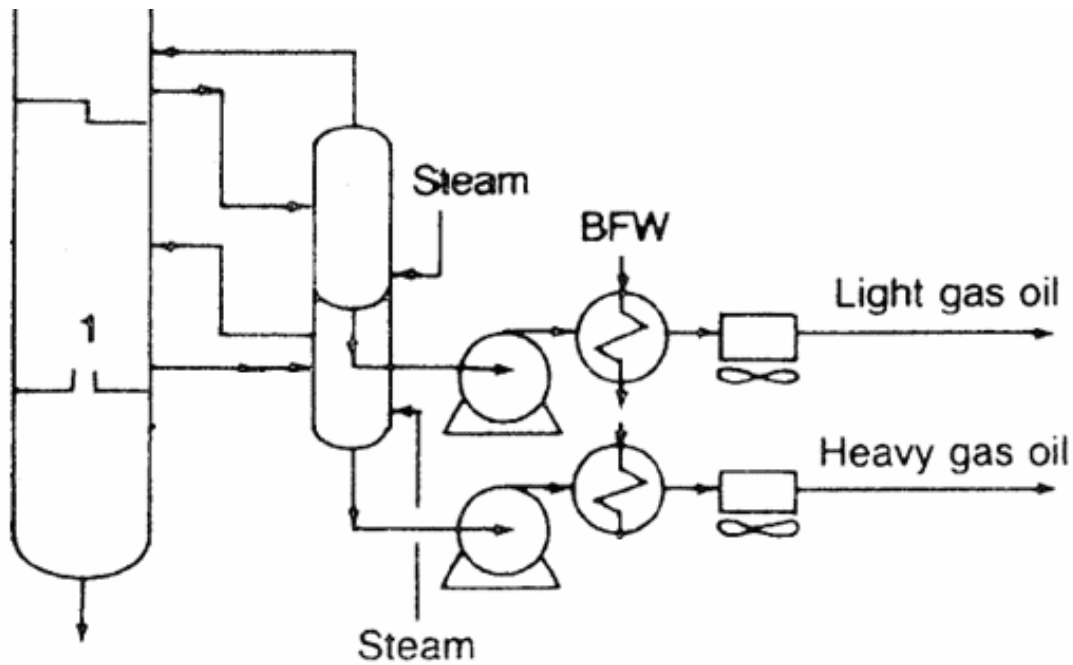


## 2.4 Sự Stripping

Đối với chưng cất dầu thô, dòng trích ngang luôn có lẫn sản phẩm đỉnh. Để loại bỏ các cấu tử nhẹ này, người ta thực hiện quá trình tái hoá hơi riêng phần các phần nhẹ. Quá trình này gọi là quá trình stripping.

Quá trình này được thực hiện trong những cột nhỏ từ 4-10 đĩa, đặt bên cạnh tháp chưng cất khí quyển và thường dùng hơi nước trực tiếp.

Ngoài ra có thể stripping bằng nhiệt (phân đoạn Kerozen).



## 2.5 Sự hồi lưu (Relux)

Nhằm tạo ra dòng lỏng có nhiệt độ thấp đi từ đỉnh tháp xuống đáy tháp để trao đổi nhiệt với dòng hơi. Từ đó làm cho quá trình trao đổi chất tách phân đoạn được triệt để và thu được chất lượng distillat mong muốn.

Tỉ lệ dòng hoàn lưu phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó yếu tố kinh tế là bài toán quyết định.

Khi tỉ lệ hoàn lưu tăng, số mâm giảm nhưng đường kính tháp tăng lên.

Chủ yếu có 3 dạng sau:

- *Hồi lưu nóng*: Sử dụng dòng hồi lưu ở trạng thái lỏng sôi.
- *Hồi lưu lạnh*: Nhiệt độ dòng hồi lưu ở dưới điểm lỏng-sôi.

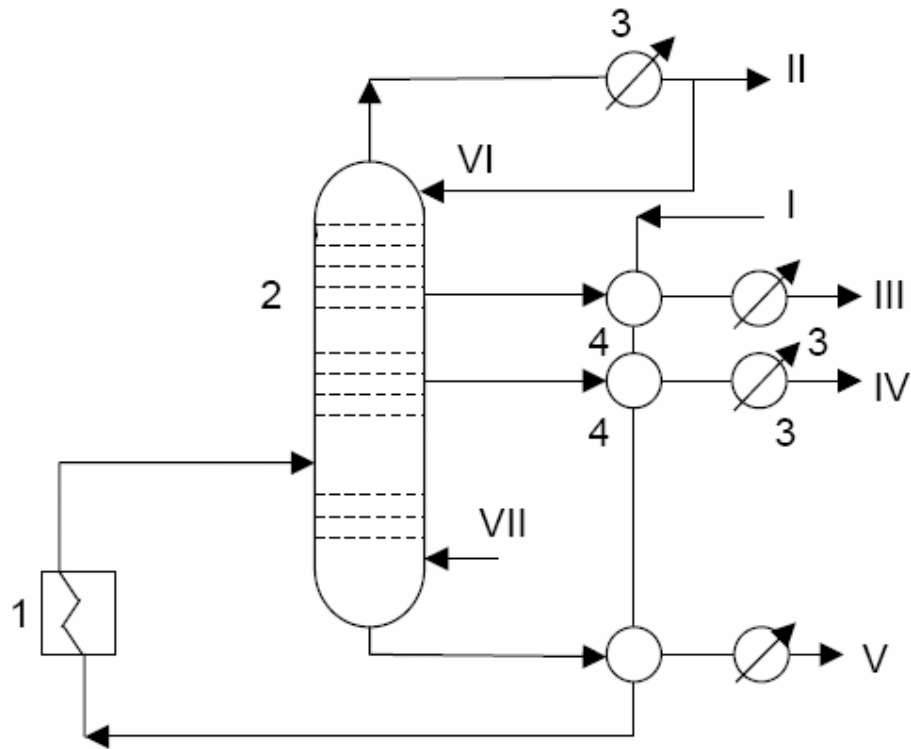


- *Hồi lưu vòng*: Lấy các sản phẩm ở các mâm dưới hồi lưu lên các mâm trên sau khi đã làm lạnh.

### **3. Chung cất dầu thô ở áp suất khí quyển**

Chung cất dầu và sản phẩm dầu với mục đích tách dầu thô thành các phân đoạn, được thực hiện bằng phương pháp sôi dần hoặc sôi nhiều lần. Chung cất bay hơi nhiều lần gồm hai hay nhiều quá trình bay hơi một lần. Trong chung cất sôi dần hơi tạo thành thoát ra khỏi thiết bị chung cất ngay lập tức, ngưng tụ trong thiết bị làm lạnh - ngưng tụ và được thu hồi dưới dạng distillat. Ngược lại, trong sôi một lần hơi tạo thành trong quá trình nung nóng không thoát ra khỏi thiết bị cất cho đến khi đạt đến nhiệt độ nào đó, khi đó có một lượng pha hơi tách ra chất lỏng. Nhưng cả hai phương pháp chung cất này đều không thể phân tách dầu và sản phẩm dầu thành các phân đoạn hẹp vì có một lượng thành phần có nhiệt sôi cao rơi vào ohần cất (distillat) và một phần phân đoạn nhiệt độ sôi thấp ở lại trong pha lỏng. Do đó phải tiến hành ngưng tụ hồi lưu hoặc tinh cất. Với quá trình này, dầu và sản phẩm dầu được nung nóng trong bình cầu. Hơi tạo thành khi chung cất hầu như không chứa thành phần sôi cao, được làm lạnh trong thiết bị ngưng tụ hồi lưu và chuyển sang thể lỏng - phần hồi lưu. Chất hồi lưu chảy xuống dưới, lại gặp hơi tạo thành. Nhờ trao đổi nhiệt thành phần sôi thấp của phần hồi lưu hóa hơi, còn phần có nhiệt độ sôi cao trong hơi sẽ ngưng tụ. Trong quá trình tiếp xúc này sự phân tách sẽ tốt hơn.

Tinh cất là sự tiếp xúc giữa dòng hơi bay lên và dòng lỏng chảy xuống - phần hồi lưu. Để tinh cất tốt phải tạo điều kiện tiếp xúc giữa pha hơi và pha lỏng. Sự tiếp xúc này thực hiện được nhờ vào thiết bị tiếp xúc phân bố trong tháp (đệm, mâm...). Mức phân tách của các thành phần phụ thuộc nhiều vào số bậc tiếp xúc và lượng hồi lưu chảy xuống gặp hơi.



*Sơ đồ nguyên tắc chưng cất dầu ở áp suất khí quyển.*

1- Lò nung dạng ống, 2- tháp chưng cất, 3- thiết bị làm lạnh, 4- bộ trao đổi nhiệt.

I- Dầu thô; II- sản phẩm trên (xăng); III- Kerosel; IV- dầu diesel; V- cặn chưng cất khí quyển (mazut); VI- hồi lưu; VII- chất cấp nhiệt ( hơi nước).

Hình trên là sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất dầu ở áp suất khí quyển. Dầu thô được bơm vào bộ trao đổi nhiệt 4, trong đó nó được gia nhiệt, sau đó đưa vào lò nung (1) và dầu được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết và được dẫn vào khoang bay hơi (vùng cấp) của tháp chưng cất (2). Trong quá trình nung nóng, một phần dầu chuyển sang pha hơi. Dầu ở thể hai pha lỏng - hơi được đưa vào tháp cất, trong đó do giảm áp một phần hơi nước được tạo thành, pha hơi tách ra khỏi pha lỏng và bay lên trên dọc theo tháp, còn pha lỏng chảy xuống dưới.

Trong tháp chưng cất có các mâm chưng cất, trên đó có sự tiếp xúc giữa pha hơi bay từ dưới lên và pha lỏng chảy từ trên xuống. Để cất phần lỏng của nguyên liệu ở dưới tháp người ta đưa nhiệt vào mâm cuối cùng. Nhờ đó phần nhẹ của sản phẩm đáy chuyển sang pha hơi và do đó tạo hồi lưu hơi. Hơi hồi

lưu này bay lên từ mâm cuối cùng và tiếp xúc với pha lỏng chảy xuống và khiến cho pha lỏng giàu các chất có nhiệt độ sôi cao.

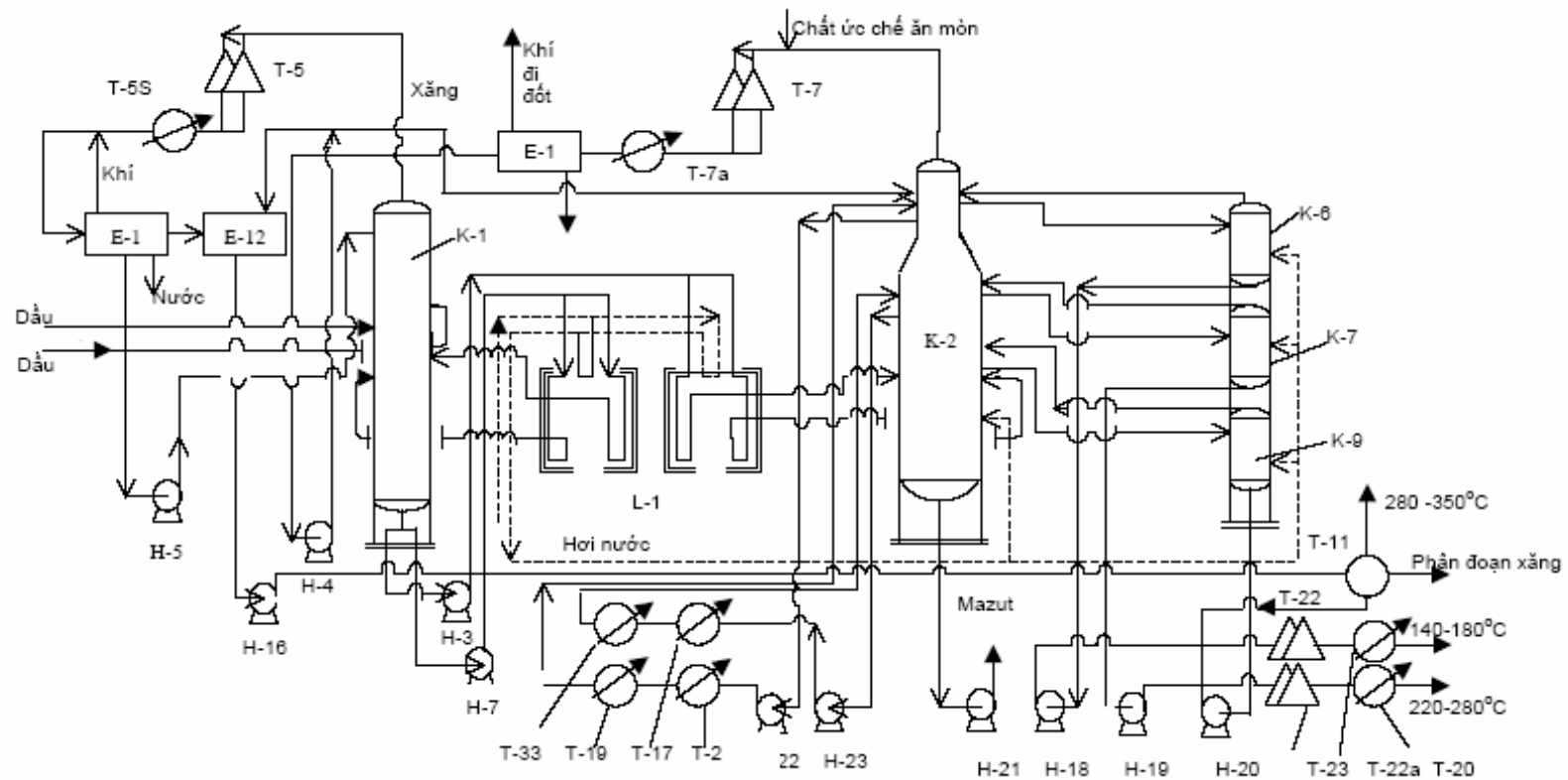
### ***3.1 Chung cất dầu có tác nhân bay hơi***

Một trong những phương pháp tăng hàm lượng các chất có nhiệt độ sôi cao trong cặn chung cất là đưa vào phần dưới của tháp chung cất tác nhân bay hơi. Tác nhân bay hơi được ứng dụng là hơi nước, khí trơ (nitơ, khí cacbonic, khí dầu), hơi xăng, ligroin hoặc kerosel.

Tác nhân bay hơi được sử dụng rộng rãi nhất là hơi nước. Khi có hơi nước trong tháp chung cất, áp suất riêng phần của hydrocarbon giảm và dẫn tới nhiệt độ sôi giảm. Nhờ đó, hydrocarbon có nhiệt độ sôi thấp nhất còn lại trong pha lỏng sau khi cất một lần sẽ chuyển sang pha hơi và bay lên. Hơi nước chuyển động dọc theo tháp chung cất và bay ra cùng sản phẩm đỉnh, làm giảm nhiệt độ trong tháp xuống  $10 \div 20$  °C. Nên sử dụng hơi quá nhiệt và đưa nó vào tháp với nhiệt độ bằng nhiệt độ của nguyên liệu nạp vào tháp hoặc cao hơn đôi chút. Thường hơi nước sau khi qua máy bơm hơi và turbin có áp suất tăng đến  $2 \div 3$  atm, được nung nóng trong ống ruột gà của lò nung dạng ống và nạp vào tháp với nhiệt độ  $350 \div 450$ °C.

### ***3.2 Sơ đồ công nghệ cụm chung cất khí quyển***

Trong sơ đồ chung cất khí quyển, dầu đã loại nước và loại muối trong cụm EDS được bơm vào mâm số 16 của tháp bay hơi K-1 bằng hai dòng. Từ đỉnh tháp K-1 sản phẩm đỉnh trong pha hơi được dẫn vào thiết bị ngưng tụ bằng không khí T-5, sau đó vào thiết bị làm lạnh bằng nước T-5a và được làm lạnh đến 45°C, rồi đi vào bể chứa E-1. Nước tách từ bể E-1 được dẫn vào kênh thải. Xăng từ bể E-1 được bơm vào tháp K-1 bằng máy bơm H-5 làm dòng hồi lưu, xăng còn lại chảy vào bể E-12. Chế độ nhiệt ở dưới tháp K-1 được duy trì nhờ “dòng nóng”, là phần dầu thô đã loại xăng của tháp K-1 được bơm vào lò nung L-1 bằng 6 dòng nhờ máy bơm H-7. Tất cả các dòng dầu từ lò L-1 nhập lại và được bơm trở lại đáy tháp K-1 bằng 2 dòng.



*Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển*

K-1- Tháp bay hơi trước; K-2- Tháp chưng cất khí quyển chính; K-6, K-7, K-9- Tháp bay hơi; E-1, E-12, E-3- bể hồi lưu; T-5, T-7, T-22, T-23- thiết bị ngưng tụ bằng không khí; T-2, T-33, T-17, T-19, T-11- thiết bị trao đổi nhiệt “dầu thô- sản phẩm”; T-5a, T-7a, T-22a, T-20- Thiết bị làm lạnh; L-1 – lò nung dạng ống; H-3, H-21- Máy bơm..

Sản phẩm đáy của tháp K-1 là dầu loại xăng được lấy ra bằng máy bơm H-3 và được nung nóng tiếp trong lò L-1 và từ đây được đưa vào tháp chưng cất chính K-2 dưới mâm thứ 38. Để tăng thu hồi sản phẩm sáng từ mazut người ta bơm hơi nước quá nhiệt vào phía dưới tháp K-2.

Từ đỉnh tháp K-2 hơi xăng và hơi nước được dẫn vào thiết bị ngưng tụ bằng không khí T-7, trong đó chúng được ngưng tụ và làm lạnh đến  $80^{\circ}\text{C}$ , sau đó đi vào thiết bị làm lạnh bằng nước T-7a. Phần ngưng (nhiệt độ  $45^{\circ}\text{C}$ ) được đưa vào bể chứa E-3, trong đó nước được tách ra khỏi xăng (nước thải ra hệ thống thải). Xăng từ bể chứa E-3 được bơm bằng máy bơm H-4 vào trên tháp K-2 để điều chỉnh nhiệt độ trên tháp, phần xăng dư qua van điều chỉnh lưu lượng theo mức chất lỏng trong bể E-3 vào bể chứa E-12.

Để lấy nhiệt trong tháp K2 sử dụng 2 dòng hồi lưu: dòng thứ nhất vào dưới cửa trích phân đoạn  $220 \div 280^{\circ}\text{C}$ , dòng thứ hai - vào dưới cửa trích phân đoạn  $280 \div 350^{\circ}\text{C}$ . Phần hồi lưu thứ nhất được lấy ra từ mâm thứ 12 của tháp K-2 bằng bơm H-22 và qua thiết bị điều chỉnh lưu lượng rồi bơm vào trao đổi nhiệt T-2, thiết bị làm lạnh T-19 và với nhiệt độ  $65 \div 70^{\circ}\text{C}$  quay trở lại mâm 11 của tháp K-2, từ mâm thứ 10 phân đoạn  $180 \div 220^{\circ}\text{C}$  được bơm lên mâm trên của tháp K-6.

Hơi nước quá nhiệt được đưa vào đáy tháp bay hơi K-6. Trong tháp K-6 diễn ra sự bay hơi của phân đoạn xăng, hơi này quay trở lại mâm thứ 9 của tháp K-2. Từ đáy tháp K-6 phân đoạn  $180 \div 220^{\circ}\text{C}$  được máy bơm H-18 bơm qua hệ thống trao đổi nhiệt và làm lạnh (T-22, T-22a) vào hệ thống làm sạch.

Phân đoạn  $220 \div 280^{\circ}\text{C}$  từ đáy tháp bay hơi K-7 nhờ máy bơm H-19 được bơm qua thiết bị làm lạnh bằng không khí T-23, bằng nước T-20, qua bộ điều chỉnh lưu lượng và đi vào ống dẫn của nhiên liệu diesel. Từ mâm thứ 30 hoặc 32 của tháp K-2 phân đoạn nhiên liệu diesel ( $280 \div 350^{\circ}\text{C}$ ) được lấy ra và đưa qua tháp bay hơi K-9. Dưới tháp K-9 hơi nước quá nhiệt cũng được đưa vào. Phân đoạn bay hơi của tháp K-9 quay lại mâm thứ 24 của tháp K-2.

Từ đáy tháp K-9 phân đoạn  $280 \div 350^{\circ}\text{C}$  được máy bơm H-20 bơm qua hệ thống trao đổi nhiệt T-11 để nung nóng phân đoạn xăng trước tháp ổn định K-8 và được đưa vào ống dẫn chung của nhiên liệu diesel. Mazut từ đáy tháp K-2 được máy bơm H-21 bơm sang cụm chưng cất chân không.

### 3.3 Chế độ công nghệ

Dưới đây là chế độ công nghệ đặc trưng của cụm chưng cất khí quyển:

<b>Tháp K-1</b>	<b>Ngưỡng cho phép</b>
Lưu lượng nguyên liệu, m <sup>3</sup> /h	≤ 1.250
Nhiệt độ, °C	
- Dầu thô vào tháp	≥ 200
- Dòng hồi lưu	≤ 340
- Đỉnh tháp	theo chất lượng của phân đoạn sôi đầu - 85°C
- Đáy tháp	≤ 240°C
Áp suất tháp (trên), atm	≤ 6,0
Chi phí hơi, m <sup>3</sup> /h	90
<b>Tháp K-2</b>	
Nhiệt độ, °C	
- Nguyên liệu vào tháp	≥ 360
- Dòng hồi lưu:	
+ thứ I tại cửa ra khỏi tháp	170
+ thứ II tại cửa ra khỏi tháp	260
+ thứ I tại cửa vào tháp	70
+ thứ II tại cửa vào tháp	80
<b>Lò nung</b>	
Nhiệt độ, °C	
- tại cửa ra khỏi lò	≤ 800
- khí khói trên vách ngăn	≤ 800
- Đỉnh tháp	theo chất lượng của phân đoạn sôi đầu - 85°C
- Đáy tháp	≤ 240°C
Áp suất tháp ( trên), atm	≤ 6,0

#### **4. Chung cất dầu thô ở áp suất chân không**

Chung cất dầu trong công nghiệp hoạt động liên tục ở nhiệt độ không quá 370°C - nhiệt độ hydrocarbon bắt đầu phân hủy - cracking. Từ dầu thô nhận được các sản phẩm sáng như xăng, dầu hỏa, diesel. Sau khi chung cất khí quyển (AR) cạn mazut được đưa sang cụm chung cất chân không (VR) trong liên hợp chung cất khí quyển - chân không (AVR). Nhờ chung cất chân không nhận được thêm các phân đoạn dầu nhờn và cạn gudron.

Sau khi chung cất dầu dưới áp suất khí quyển ở nhiệt độ 350 ÷ 370°C, để chung cất tiếp cạn còn lại cần chọn điều kiện để loại trừ khả năng cracking và tạo điều kiện thu được nhiều phần cất nhất. Phụ thuộc vào nguyên liệu từ cạn chung cất khí quyển (mazut) có thể thu được distilat dầu nhờn cho cụm sản xuất dầu nhờn, hoặc gasoil chân không - là nguyên liệu cho cracking xúc tác. Phương pháp phổ biến nhất để tách các phân đoạn ra khỏi mazut là chung cất trong chân không. Chân không hạ nhiệt độ sôi của hydrocarbon và cho phép lấy được distilat có nhiệt độ sôi 500°C ở nhiệt độ 410 ÷ 420°C. Tất nhiên khi gia nhiệt cạn dầu đến 420°C thì sẽ diễn ra cracking một số hydrocarbon, nhưng nếu distilat nhận được sau đó được chế biến thứ cấp thì sự hiện diện của các hydrocarbon không no không có ảnh hưởng đáng kể. Để điều chế distilat dầu nhờn thì phân hủy cạn phải ít nhất bằng cách tăng hơi nước, giảm chênh lệch áp suất trong tháp chân không. Nhiệt độ sôi của hydrocarbon giảm mạnh nhất khi áp suất dư thấp hơn 50 mmHg. Do đó cần ứng dụng chân không sâu nhất mà phương pháp cho phép.

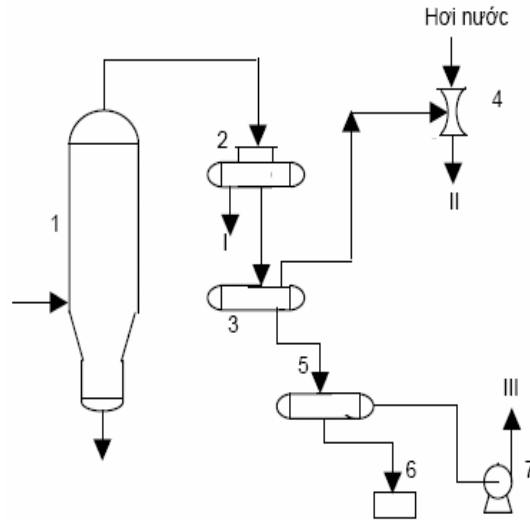
Ngoài ra, để tăng hiệu suất distilat từ mazut đưa vào tháp chân không hơi nước quá nhiệt hoặc chung cất cạn chân không (gudron) với tác nhân bay hơi (phân đoạn ligroin- kerosen).

Chân không tạo thành nhờ thiết bị ngưng tụ khí áp hoặc máy bơm chân không (bơm piston, bơm rotary, bơm phun hoặc bơm tia) mắc nối tiếp với nhau.

##### ***4.1 Hệ thiết bị ngưng tụ khí áp - bơm phun.***

*Sơ đồ công nghệ tạo chân  
không bằng hệ thiết bị ngưng tụ  
khí áp- bơm phun.*

1. Tháp chân không;
2. Thiết bị ngưng tụ
3. Bể chứa chân không;
4. Bơm phun hơi tạo chân không;
5. Bể lắng;
6. Hộp khí áp;
7. Máy bơm.



- I- Nước lạnh; II- hơi từ bơm phun;  
III- sản phẩm dầu.

Trong hệ này hơi thoát ra từ đỉnh tháp chân không, ngưng tụ ngay lập tức trong thiết bị ngưng tụ khí áp và sau đó được hút bằng máy bơm chân không (thường bơm phun hơi). Áp suất dư trong thiết bị ngưng tụ khí áp phụ thuộc vào nhiệt độ nước thải, nhưng không thấp hơn áp suất hơi nước bão hòa ở nhiệt độ nào đó. Nước từ thiết bị ngưng tụ khí áp bị nhiễm sản phẩm dầu và hợp chất lưu huỳnh (thường 5,5% so với mazut). Vì vậy để giảm dòng nước nhiễm bẩn trong nhà máy nước thải được sử dụng lại. Tuy nhiên, khi đó nhiệt độ nước đổ vào thiết bị ngưng tụ khí áp sẽ tăng đôi chút và phải trang bị thêm phụ kiện cho hệ cấp nước.

Trong sơ đồ tạo chân không bằng hệ thiết bị ngưng tụ khí áp - bơm phun. Sản phẩm dầu ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ không hòa loãng bằng nước lạnh, nhờ đó nó dễ dàng tách ra khỏi condensat, được thu gom vào bể lắng và giếng khí áp.

#### **4.2 Hệ bơm phun - thiết bị ngưng tụ khí áp.**

Trong sơ đồ này hơi từ trên tháp chân không đưa trực tiếp vào bơm phun, còn độ sâu của chân không không phụ thuộc vào nhiệt độ của nước thoát ra từ thiết bị ngưng tụ khí áp. Nhờ đó có thể tạo chân không sâu hơn (áp suất dư đạt  $5 \div 10$  mmHg). Độ sâu chân không phụ thuộc vào đối áp tại cửa ra của bơm phun, vì vậy để tạo chân không sâu cần mắc nối tiếp vài bơm phun.



### Sơ đồ tạo chân không sâu.

1- Tháp chân không;

2- thiết bị ngưng tụ;

3- bơm chân không;

4- bơm phun (ejecter)

I- Mazut;

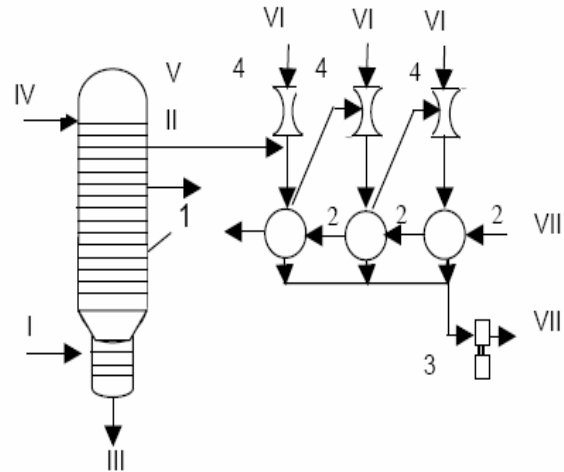
II- gasoin nặng;

III- Gudron; IV- hòi lru;

V- khí không ngưng tụ ;

VI- hơi ;

VII- phần ngưng tụ ; VIII- nước

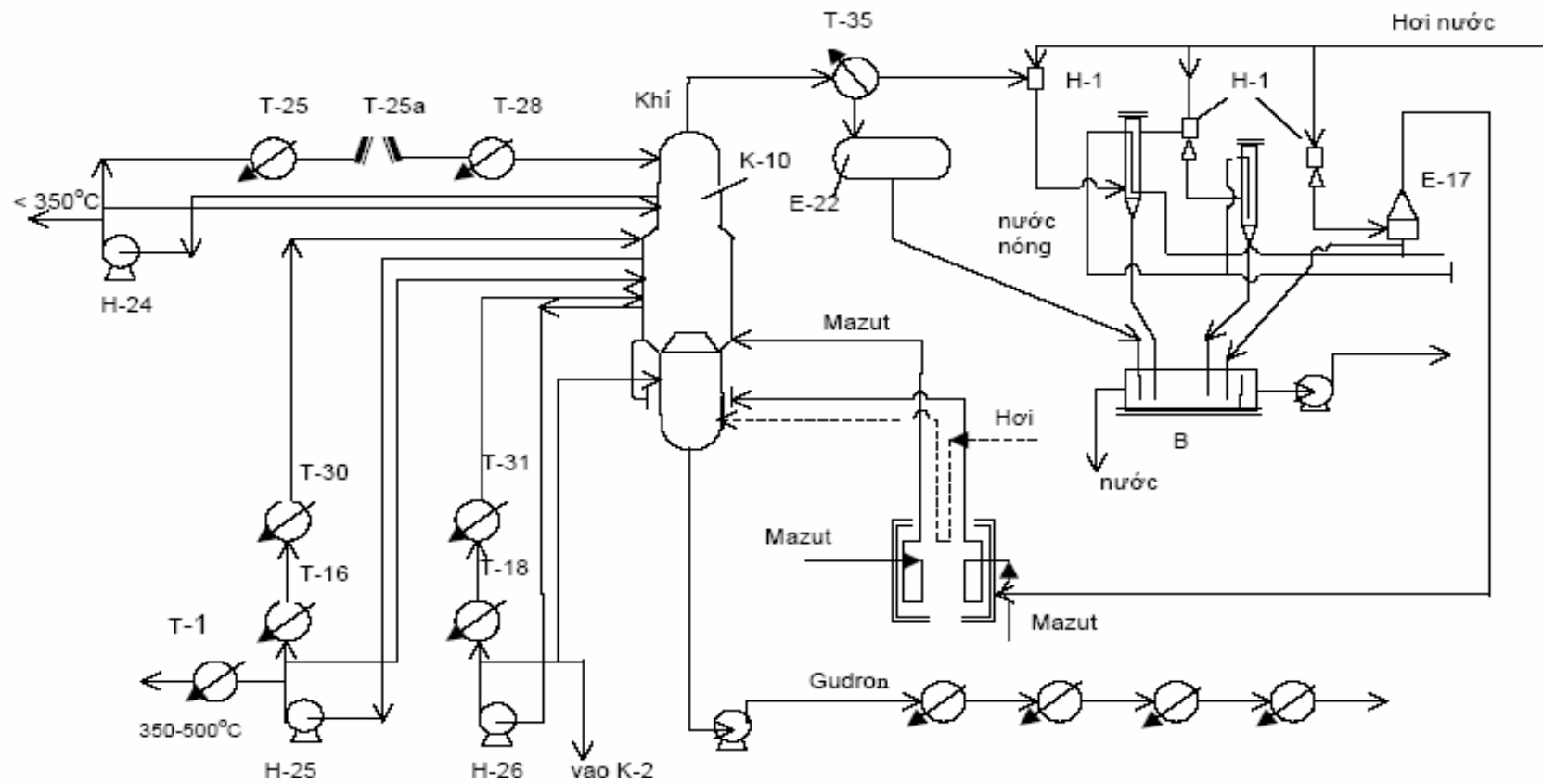


### 4.3 Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không

Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không tương tự như trong tháp chưng cất khí quyển. Tuy nhiên nó cũng có một số đặc điểm riêng liên quan với áp suất dư trong tháp thấp, điều kiện ngưng nóng nhiên liệu có thành phần phân đoạn nặng. Trong tháp chân không cần tạo điều kiện để cất được nhiều nhất và phân hủy ít nhất. Để làm được điều này cần sử dụng thiết bị tạo chân không để có được áp suất chân không thấp nhất trong hệ. Để giảm thời gian lưu của mazut trong lò nung và giảm trở lực nên sử dụng lò nung hai chiều, đưa hơi nước vào ống xoắn của lò, giảm thiểu khoảng cách giữa cửa nhập liệu vào tháp và cửa ra khỏi lò nung, tăng đường kính ống dẫn nguyên liệu, giảm thiểu các chỗ uốn góc, dạng chữ S.

Cấu tạo của tháp chân không khác với tháp chưng cất khí quyển nhằm giảm thời gian lưu của cặn trong tháp để tránh phân hủy nó dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Do lưu lượng các dòng hơi trong tháp chân không lớn, nên đường kính của các tháp này lớn hơn nhiều so với tháp cất khí quyển (8 ÷ 12 m). Do sự phân bố của chất lỏng và bột sỏi không đồng nhất nên hiệu quả của mâm không cao. Để phân bố chất lỏng đồng đều trên các mâm nên sử dụng cấu trúc mâm đặc biệt (mâm lưới, van (xupap) và sàng).

### 4.4 Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không



Sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không

K-10- Tháp chân không; T-35- tháp ngưng tụ; T-1, T-3, T-4, T-16, T-18, T-25, T-34- thiết bị trao đổi nhiệt ; T-25a- thiết bị ngưng tụ bằng không khí; T-24, T-28, T-30, T-31- máy lạnh; H-1-bơm chân không phun hơi; H- máy bơm; E- bể chứa; L-3- lò nung dạng ống, B- bể chứa.

Sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không trình bày trong hình 16. Mazut từ dưới tháp K-2 được máy bơm H-21 (không vẽ trong sơ đồ) bơm vào ống xoắn của lò nung L-3 và sau khi nung nóng đến  $400 \div 410^{\circ}\text{C}$  được dẫn vào tháp chưng cất chân không K-10. Để giảm sự phân hủy của mazut khi nung nóng ở nhiệt độ cao và tạo cốc trong các ống lò nung và tầng phân cất, thêm hơi nước quá nhiệt vào từng dòng chảy qua lò nung tại cửa vào tháp K-1. Ở đỉnh tháp chưng cất chân không K-10 giữ áp suất không quá 50 mmHg. Khí sinh ra khi phân hủy mazut cùng hơi nước được dẫn sang thiết bị ngưng tụ T-35, trong đó hơi nước ngưng tụ, còn khí được hút bằng máy bơm chân không - phun ba cấp H-1. Phần ngưng tụ từ T-35 được đưa vào bể chứa E-22, từ đó vào bể chứa B, nước từ đó được thải ra còn sản phẩm dầu tích tụ trong bể lắng được máy bơm H-40 bơm vào cửa nạp của máy bơm nguyên liệu.

Từ mâm 15 của tháp chân không K-10 dòng hồi lưu trên được máy bơm H-24 hút ra và bơm qua các thiết bị trao đổi nhiệt T-25, thiết bị ngưng tụ bằng không khí T-25a, máy lạnh T-28 và với nhiệt độ  $50^{\circ}\text{C}$  được đưa trở lại mâm 18 của tháp K-10. Phân đoạn có nhiệt độ sôi dưới  $350^{\circ}\text{C}$  dư được máy bơm H-24 bơm vào tháp K-2 hoặc vào đường ống nhiên liệu diesel. Cũng có thể đưa dòng hồi lưu nóng vào mâm 14 nhờ máy bơm H-24.

Từ mâm 9 trích phân đoạn  $350 \div 500^{\circ}\text{C}$  ra dưới dạng sản phẩm trung gian, sau đó nó được máy bơm H-25 bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt T-16 (dòng nóng), sau đó lượng phân đoạn  $350 \div 500^{\circ}\text{C}$  cần thiết quay trở lại tháp như dòng hồi lưu sau khi đã qua máy làm lạnh T-30, phần dư qua thiết bị trao đổi nhiệt T-1 và lấy ra ngoài.

Từ mâm thứ 9 của tháp K-10 dòng hồi lưu dưới được máy bơm H-26 bơm vào thiết bị trao đổi nhiệt T-18 và thiết bị làm lạnh T-31, trong đó nó được làm lạnh đến  $170^{\circ}\text{C}$  và trở về mâm số 6, còn phần dư quay trở lại tháp chưng cất khí quyển K-2. Từ bơm H-25 và H-26 hai dòng nóng trở lại tương ứng tại mâm thứ 8 và thứ 4.

Từ đáy tháp K-10 gudron (nhựa đường) được máy bơm H-27 bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt T-4, T-3, T-34, máy lạnh T-24 và với nhiệt độ không quá  $100^{\circ}\text{C}$  được đưa vào bể chứa.

#### 4.5 Chế độ công nghệ

Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không được thiết kế với mục đích nhận được phân đoạn 350÷500°C (nguyên liệu cho cracking xúc tác) và nhựa đường (gudron).

Tháp chân không được trang bị mâm van. Tất cả các mâm đều dạng hai dòng. Tổng số mâm là 18. Trên mâm nạp liệu và dưới mâm suất dòng hồi lưu giữa có lắp đặt lưới chặn. Dưới đây là chế độ công nghệ của cụm chân không:

	<b>Chế độ tối ưu</b>	<b>Ngưỡng cho phép</b>
<b>Nhiệt độ, °C</b>		
- Mazut tại cửa ra lò L-3	400	≤ 420
- Vách ngăn lò L-3	700	≤ 450
- Đỉnh tháp K-10	90	≤ 100
- Đáy tháp	345	≤ 350
- Hơi quá nhiệt	420	≤ 440
<b>Áp suất dư trong tháp K-10, mm Hg</b>	60	≥ 50
<b>Áp suất hơi vào máy phun chân không, atm</b>	11,0	≥ 10,0

## QUÁ TRÌNH CRACKING NHIỆT

### 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 hoá dầu và hoá 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, cốc hóa, vibreaking, còn quá trình pyrolise (còn gọi là quá trình cracking hơi).

Cracking nhiệt là quá trình phân hủy dưới tác dụng của nhiệt, thực hiện ở điều kiện nhiệt độ khoảng 470 đến 540<sup>0</sup>C, áp suất 20 đến 70 at. Đây là một quá trình có thể sử dụng nguyên liệu từ phần gasoil đến cặn nặng của dầu, phổ biến hay sử dụng là cặn mazut. Sản phẩm thu được bao gồm khí chứa nhiều olefin và xăng.

Mục đích của quá trình là sử dụng nhiệt nhằm chuyển hoá các phân đoạn nặng thành sản phẩm lỏng có giá trị kinh tế cao (xăng, khí, cốc) nhằm thu hồi xăng từ phần nặng, thu một số olefin sử dụng trong công nghiệp tổng hợp hóa dầu.

Quá trình	Nguyên liệu	Sản phẩm chính	Nhiệt độ , °C	Áp suất, kg/cm <sup>3</sup>
Cracking hơi	Etan	Axetylen	1000 – 1400	0,2 – 0,5
Cracking hơi	Etan	Etylen	800 – 850	0,2 – 2
Cracking hơi	Propan – butan	Etylen – propan	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 hoá	Cặn nặng	Cốc	480 – 530	1 – 10
Vibreking	Cặn nặng	Giảm tốc nhớt	440 - 480	20 - 70

## 2. Cơ sở lý thuyết của quá trình Cracking nhiệt

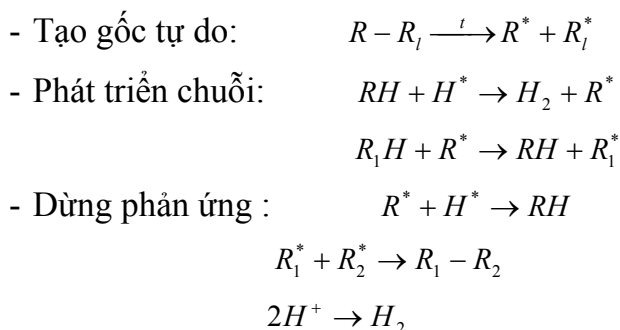
### 2.1 Sự biến đổi parafin



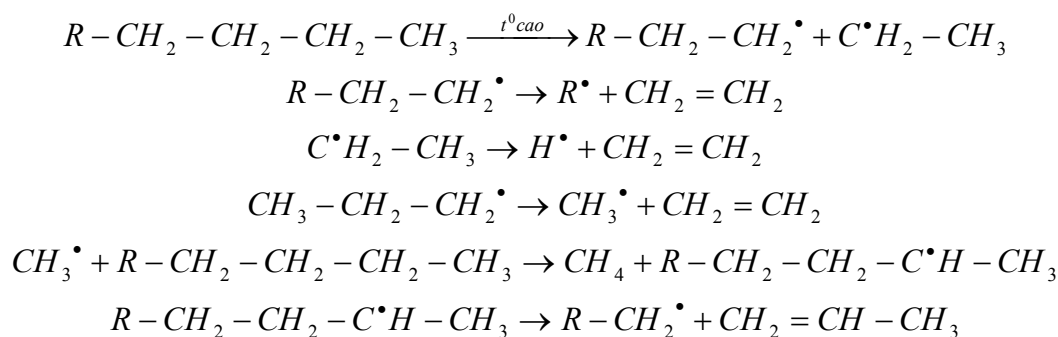
Khi  $n \leq 4$  thì liên kết C – C bền hơn C – H  $\rightarrow$  xảy ra hiện tượng đứt liên kết C – H tạo  $H_2$

- Nhiệt độ cao, áp thấp  $\rightarrow$  nhiều sản phẩm khí.
- Nhiệt độ vừa phải (450 – 530<sup>0</sup>C), áp suất cao  $\rightarrow$  đứt giữa mạch  $\rightarrow$  nhiều sản phẩm lỏng.

Cơ chế: Theo Rice nó xảy ra theo cơ chế gốc tự do:



Ví dụ:



Như vậy, cracking nhiệt tạo ra một lượng lớn etylen, sản phẩm thu được ít nhánh, không nhiều phản ứng đồng phân hóa, khó thu được sản phẩm vòng, vì vậy mà xăng thu được từ quá trình cracking nhiệt có trị số octan thấp.

### 2.2 Biến đổi của olefin.

Nhiệt độ thấp, áp suất cao  $\rightarrow$  olefin dễ trùng hợp.

Nhiệt độ tăng  $\rightarrow$  phản ứng phân huỷ tăng.

Ngoài ra, olefin còn tham gia phản ứng ngưng tụ, ankyll hoá với naphten tạo thành nhựa và cốc.

### 2.3 Biến đổi của naphten.

Ưu tiên xảy ra các phản ứng sau:

- Khử nhánh ankyl
- Khử hydro → olefin vòng → Aromatic
- Phân huỷ naphten đa vòng → đơn vòng.
- Khử naphten đơn vòng → parafin + olefin / diolefin.

⇒ Tạo nhiều sản phẩm lỏng và “no” hơn so với nguyên liệu và parafin.

### 2.4 Biến đổi của hydrocacbon thơm.

Ở nhiệt độ cao, theo quy luật sau.

- Khử nhánh ankyl.
- Ngưng tụ vòng → cốc (cacboit)

Tác hại của cốc :

- + Giảm tốc độ truyền nhiệt.
- + Giảm năng suất bơm.
- + Tăng chi phí vận hành.

## 3. Quá trình Cracking nhiệt

Có 2 vấn đề cần lưu tâm: Ngăn ngừa sự tạo thành cốc trong ống phản ứng hay thiết bị trao đổi nhiệt và đảm bảo hiệu quả sử dụng cao các thiết bị trong dây chuyền.

### 3.1 Nguyên liệu

Có thể sử dụng phân đoạn mazut của AD, gasoil nặng của FCC hay cặn nặng của quá trình làm sạch (DAO).

### 3.2 Sản phẩm

*Xăng cracking nhiệt*: có thành phần khác với xăng chưng cất trực tiếp

*Thành phần của một số loại xăng (% trọng lượng)*

Loại xăng	Olefin	Aren	Naphten	Parafin
Xăng chưng cất trực tiếp		12	26	62
Xăng cracking nhiệt từ mazut	25 - 35	12-17	5 - 8	40 – 45
Xăng cracking nhiệt từ gasoil	40 - 45	18 - 20	15 - 20	20 – 25
Xăng reforming nhiệt	19 - 20	14 - 16	27 - 32	33 – 37

Từ bảng trên có thể thấy rằng, trong xăng chưng cất trực tiếp, hàm lượng parafin là chủ yếu, còn trong xăng cracking nhiệt có nhiều olefin, trong đó olefin có một nối đôi hoặc aren có nhánh olefin (styren) chiếm đa phần. Do vậy, xăng cracking nhiệt có trị số octan cao hơn so với xăng chưng cất trực tiếp. Xăng cracking thường chứa các thành phần (tính theo % khối lượng): từ 45 -50% parafin, 5 - 10% naphten, 10 -15% benzen và các hydrocacbon không no chiếm từ 25 - 40%. Điều này giải thích tại sao xăng cracking có chỉ số octan cao: MON= 68 - 72 cao hơn xăng của quá trình chưng cất ban đầu (MON = 40 - 45).

Vì xăng cracking nhiệt chứa nhiều olefin nên độ bền kém, dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, các phân tử olefin dễ bị ngưng tụ, polyme hóa, trùng hợp hóa tạo nhựa dẫn đến cháy không hoàn toàn trong xy lanh. Xăng chứa nhiều olefin dễ bị biến đổi thành màu sẫm. Bởi vì sự có mặt của các hợp chất hydrocacbon không no làm tăng chỉ số octan nhưng cũng vì vậy mà chất lượng sản phẩm không tốt do không ổn định dễ bị chuyển hóa (oxi hóa) bởi oxi không khí (khi tồn trữ). Vì vậy, sản phẩm thường được cho thêm chất ức chế. Ngoài ra, chất ức chế còn được cho vào hỗn hợp giữa xăng cracking nhiệt và các nguồn xăng khác để tăng khả năng ổn định cũng như thời gian tồn trữ. Chất ức chế thường dùng: một vài phân đoạn của nhựa (resin) và n-oxidiphenylamin. Tuy nhiên loại xăng này cũng có ưu điểm là dễ khởi động máy.

Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cracking nhiệt dao động trong khoảng 0,5 đến 1,2% (cao gấp 5 lần cho phép đối với xăng ô tô).

Nói chung xăng cracking nhiệt chưa đảm bảo chất lượng sử dụng cho động cơ xăng; thường phải xử lý làm sạch bằng hydro hoặc cho qua reforming xúc tác để nhận được xăng có độ ổn định và trị số octan cao.

Sản phẩm khí chứa nhiều hydrocacbon olefin và có thể còn có H<sub>2</sub>S, 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.

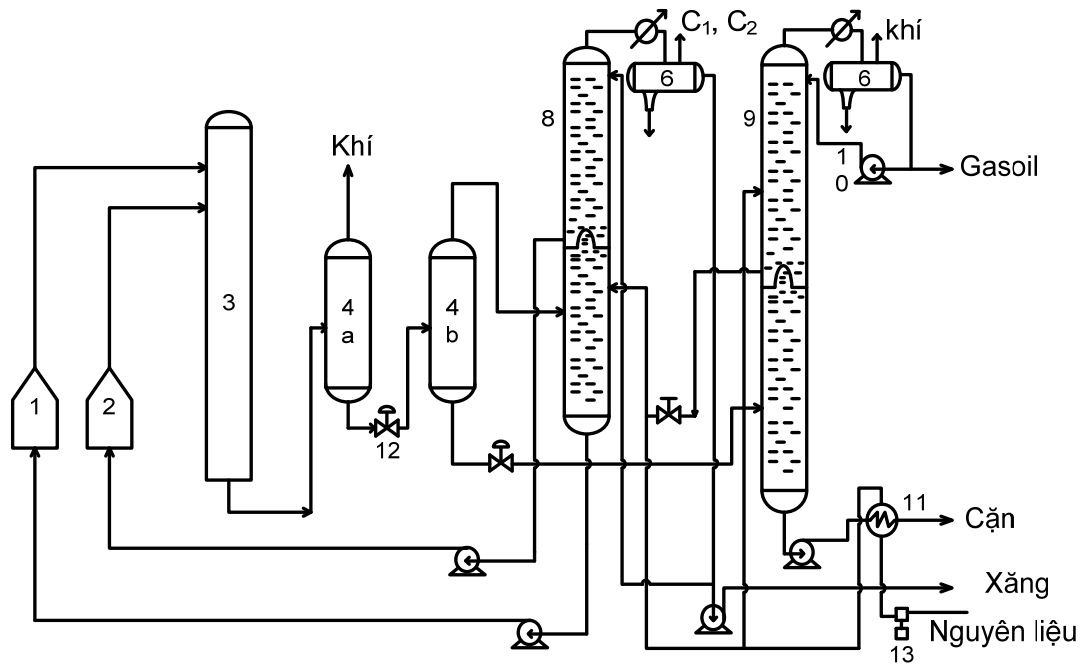
*Khí cracking:* Còn chứa một lượng lớn những hợp chất không no chủ yếu, cặn của quá trình cracking nhiệt còn được sử dụng làm nhiên liệu đốt lò. Thành phần của nó có thể điều khiển bởi sự khác nhau về điều kiện công nghệ



(chế độ vận hành) của lò hơi. Cặn cracking còn được nhập chung với cặn gurdon và những sản phẩm khác làm nguyên liệu cho lò hơi và nguyên liệu ban đầu cho quá trình coking.

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

<b>Nguyên liệu vào, %</b>	<b>Cracking nhiệt</b>		<b>Vibreking</b>
Phân đoạn > 350°C (dầu Romakinski)	100		100
Phân đoạn > 460°C (dầu Arlanski)	100		
Phân đoạn gasoil của cracking xúc tác			
<b>Sản phẩm ra, %:</b>			
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
<b>Tổng</b>	100	100	100



Sơ đồ công nghệ Cracking nhiệt

## 4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Cracking nhiệt

### 4.1 Nguyên liệu

Nguyên liệu của cracking nhiệt phổ biến nhất là phân đoạn mazut qua 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. Đồng thời hàm lượng các hydrocacbon trong nguyên liệu có ảnh hưởng đến quyết định chất lượng sản phẩm.

Ảnh hưởng giới hạn nhiệt độ sôi của phân đoạn đến hiệu suất xăng khi cracking nhiệt.

Nguyên liệu	Giới hạn sôi (°C)	Hiệu xuất xăng (%khối lượng)
Phân đoạn ligroil	180 - 220	12,1
Phân đoạn karozen	220 - 270	14,9
Phân đoạn gasoil	270 - 300	15,8
Phân đoạn xola	300 - 350	18,0

Nguyên liệu càng nặng (giới hạn sôi cao) thì độ bền nhiệt của nguyên liệu càng kém, quá trình phân hủy xảy ra dễ hơn, dẫn đến tốc độ phân hủy nhanh, cho hiệu suất xăng càng cao. Do vậy, nhiên liệu nặng thì phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiên liệu nhẹ.

#### **4.2 Nhiệt độ**

Nếu quá trình tiến hành ở nhiệt độ vừa phải thì quá trình phân hủy xảy ra với sự thay đổi cấu trúc rất ít. Ví dụ, nếu nguyên liệu chứa nhiều parafin, sẽ thu được sản phẩm chứa nhiều parafin, nếu nguyên liệu gasoil có chứa một lượng lớn hydrocacbon vòng thì sản phẩm thu được sẽ có nhiều naphten và aromat.

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 thì 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.

#### **4.3 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, 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.

Khi cracking xảy ra trong pha lỏng với nguyên liệu nặng như mazut, gudron thì áp suất không ảnh hưởng nhiều.

Khi áp suất và nhiệt độ cùng cao, vị trí đứt mạch nghiêng về cuối mạch, điều đó dẫn đến làm tăng hiệu suất sản phẩm khí, sản phẩm lỏng giảm.

Còn nếu chỉ có áp suất cao thì vị trí đứt mạch C - C xảy ra ở giữa mạch, dẫn đến hiệu suất sản phẩm lỏng tăng.

#### 4.4 Thời gian lưu

Thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng càng lâu thì sản phẩm tạo thành dễ bị ngưng tụ, dẫn đến tạo nhựa, tạo cốc, làm giảm hiệu suất xăng và khí.

Như vậy, để tăng hiệu suất sản phẩm khí, xăng, và giảm hiệu suất phản ứng trùng hợp (cặn, cốc) thì ở vùng phản ứng, nhiệt độ duy trì cao và thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng phải ngắn

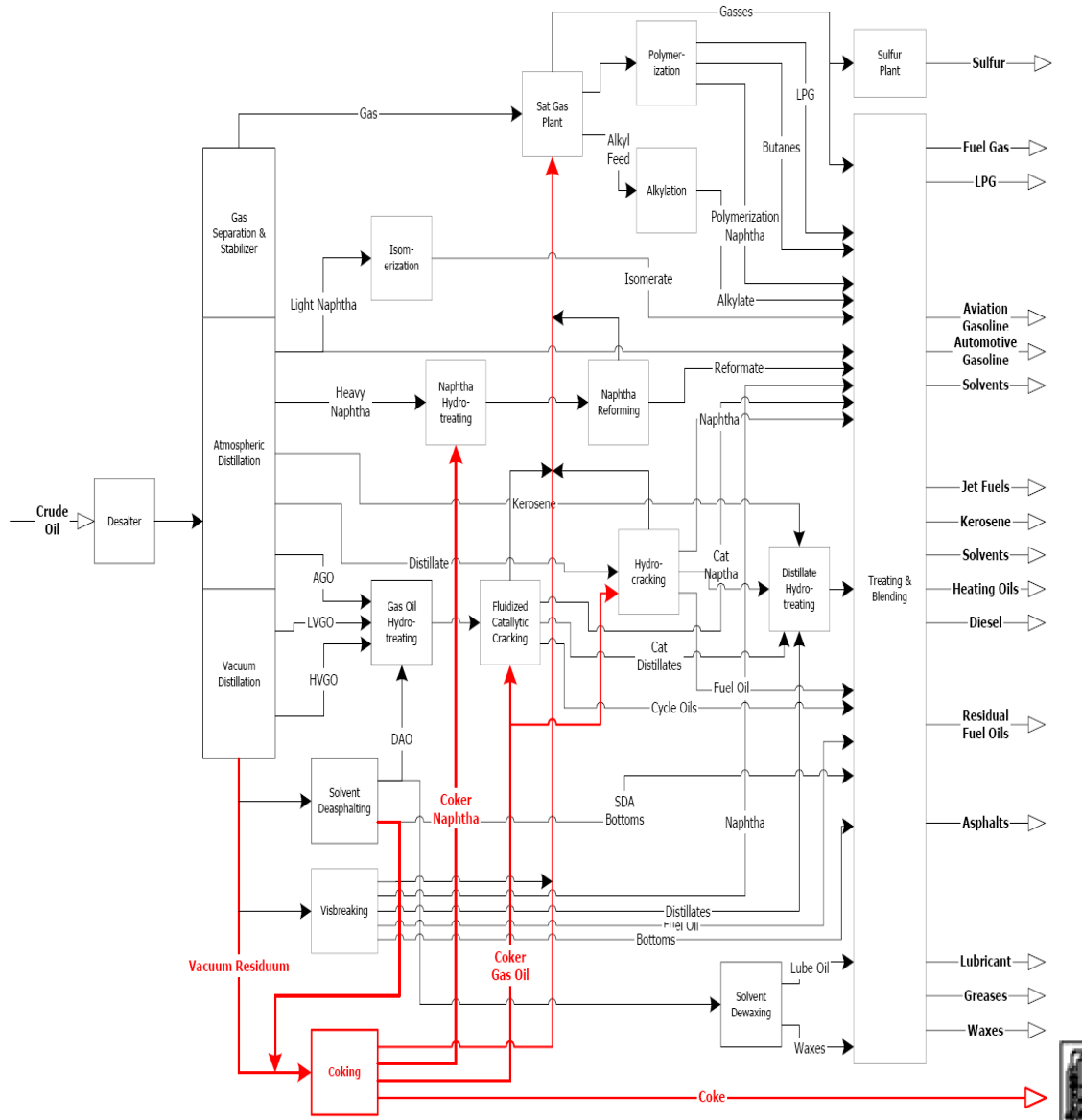
#### Cracking nhiệt $n-C_{16}H_{34}$

Nhiệt độ ( $^{\circ}C$ )	Độ chuyển hoá (%)	Hiệu suất phản ứng (% khối lượng)		Tỷ lệ phân hủy/ trùng hợp
		Sản phẩm phân hủy (xăng khí)	Sản phẩm trùng hợp	
375	55,2	55	44,2	1,26
400	53,5	62,2	37,8	1,65
425	50,8	72,4	27,6	2,26

Từ bảng trên ta thấy, khi nhiệt độ tăng lên, độ chuyển hoá hầu như xấp xỉ nhau, song sản phẩm phân hủy tăng, còn sản phẩm trùng hợp giảm.

Vì vậy đối với mỗi dạng nguyên liệu khác nhau, ta cần nghiên cứu chọn nhiệt độ tối ưu. Thực tế lại cho thấy rằng trong các quá trình cracking nhiệt công nghiệp, sản phẩm cốc chủ yếu tạo thành và lắng đọng ở vùng nhiệt độ vừa phải chứ không phải ở vùng nhiệt độ tối đa.

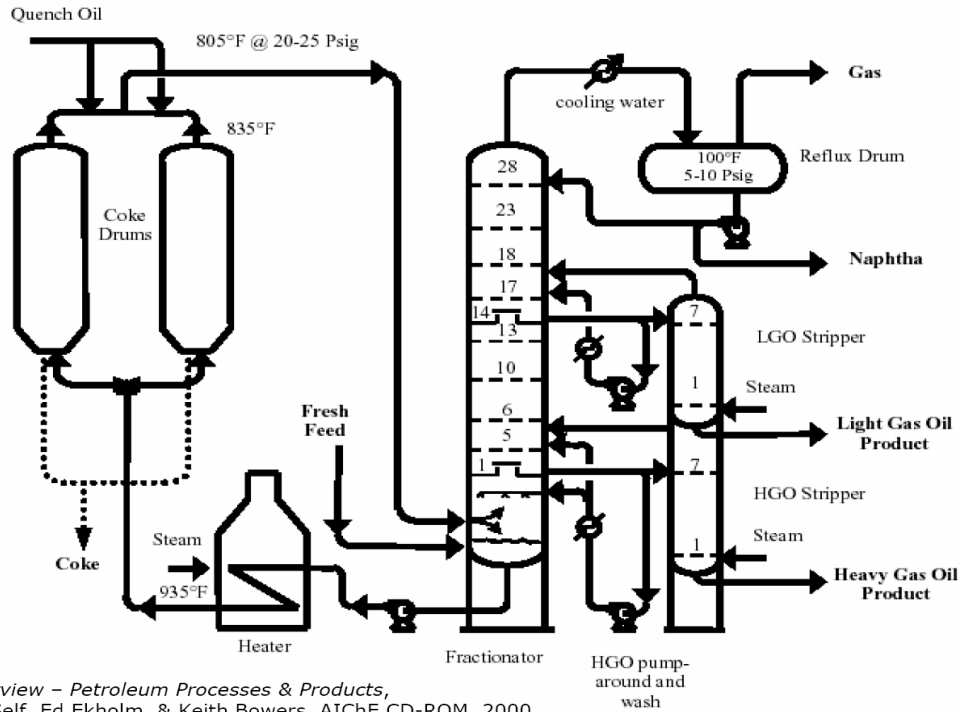
## 5. Quá trình Cốc hóa



### 5.1 Quá trình Delayed Coking

Trong quá trình Delayed Coking, phản ứng Cracking diễn ra với thời gian rất ngắn trong thiết bị gia nhiệt đến thiết bị cốc hóa. Cốc được hình thành trong thiết cốc hóa và khi lượng cốc đạt đến mức yêu cầu thì dòng nguyên liệu sẽ được chuyển sang là thứ hai. Trong khi đó cốc sẽ được tháo ra khỏi lò cốc thứ nhất và cứ thế hai lò cốc hóa sẽ hoạt động liên tục thay phiên nhau.

# Typical Delayed Coking Unit



Source: *Engineering Overview – Petroleum Processes & Products*, Norman Self, Ed Ekholm, & Keith Bowers, AIChE CD-ROM, 2000

## Sơ đồ công nghệ Delayed Coking

Lò cốc hóa hoạt động ở áp suất từ 25 – 30 psi và nhiệt độ từ 480 – 500°C. Lượng hơi hình thành trong thiết bị cốc hóa được dẫn sang thiết bị phân tách và phân chia thành các sản phẩm như khí, naphtha, kerozen và gasoil. Sản phẩm của quá trình Delayed Coking rất khác nhau tùy thuộc vào nhập liệu ban đầu.

Nhập liệu và sản phẩm của quá trình delayed coking được trình bày trong bảng sau:

<b>Operating conditions:</b>			
Heater outlet temperature, °F			900–950
Coke drum pressure, psig			15–90
Recycle ratio, vol/vol feed, %			10–100
<b>Yields:</b>			
<b>Feedstock</b>	<b>Middle East vac. residue</b>	<b>Vacuum residue of hydrotreated bottoms</b>	<b>Coal tar pitch</b>
Gravity, °API	7.4	1.3	-11.0
Sulfur, wt %	4.2	2.3	0.5
Conradson carbon, wt %	20.0	27.6	—
<b>Products, wt %</b>			
Gas + LPG	7.9	9.0	3.9
Naphtha	12.6	11.1	—
Gas oil	50.8	44.0	31.0
Coke	28.7	35.9	65.1

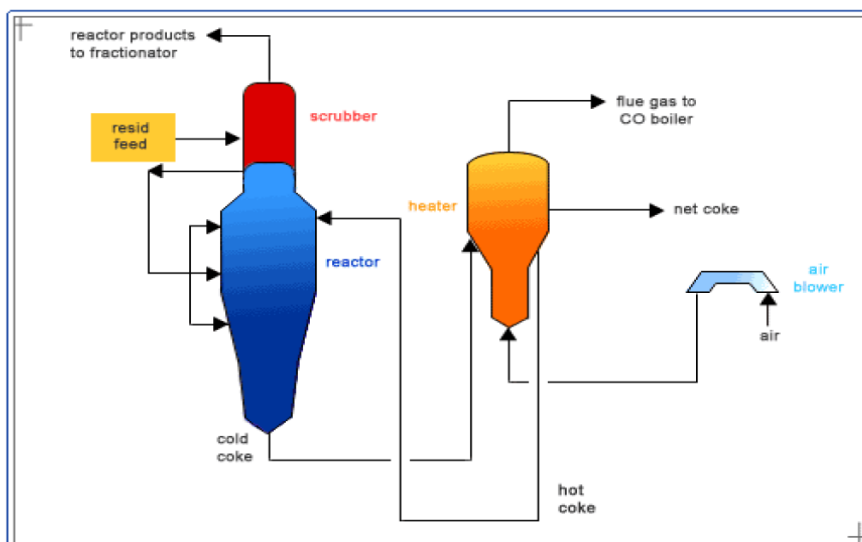
## 5.2 Quá trình Fluid-Coking và Flexi-Coking

Trong quá trình Fluid Coking, một phần cốc sinh ra được sử dụng là chất gia nhiệt cho quá trình. Phản ứng Cracking xảy ra bên trong thiết bị gia nhiệt và bình phản ứng. Một phần cốc được hình thành trong thiết bị gia nhiệt, với nhiệt độ cao nó được tuần hoàn lại bình phản ứng và cung cấp nhiệt cho phản ứng cracking. Quá trình phản ứng diễn ra ở khoảng nhiệt độ 520°C và sản phẩm cốc được hình thành ngay lập tức. Sản phẩm cốc tạo thành đáp ứng được các yêu cầu của thị trường về cốc dầu mỏ, tuy nhiên hàm lượng lưu huỳnh và kim loại cao.

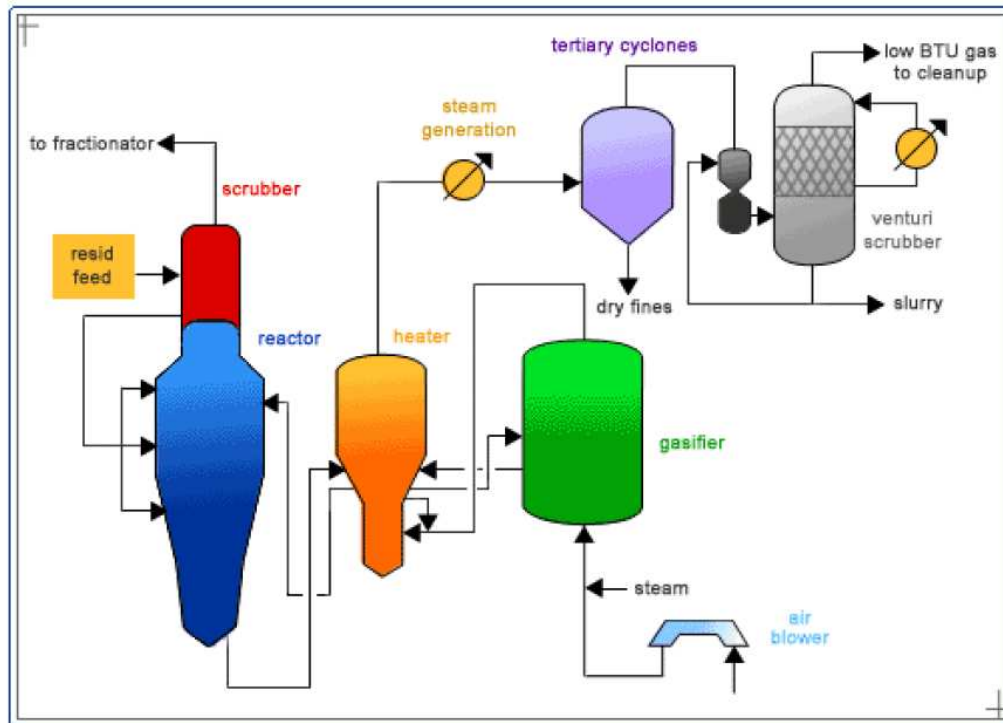
Types of petroleum cokes and their end uses<sup>9</sup>

Application	Type coke	State	End use
Carbon source	Needle	Calcined	Electrodes Synthetic graphite
	Sponge	Calcined	Aluminum anodes TiO <sub>2</sub> pigments
	Sponge	Green	Carbon raiser Silicon carbide Foundries
Fuel use	Sponge	Green lump	Coke ovens Europe/Japan space heating
	Sponge	Green	Industrial boilers
	Shot	Green	Utilities
	Fluid	Green	Cogeneration
	Flexicoke	Green	Lime Cement

## Fluid Bed Coking — Coke Recycled to Extinction



# Flexicoking



## 5.3 Quá trình Vis-Breaking

Quá trình Vis-Breaking là quá trình cracking các phân tử mạch dài thành các phân tử mạch ngắn hơn nhằm làm giảm nhớt và điểm đông đặc của sản phẩm. Trong quá trình này, nguyên liệu là dầu nhiên liệu có độ nhớt và điểm đông đặc cao vì thế nó không thể vận chuyển và gây khó khăn cho quá trình sử dụng. Quá trình Vis-Breaking thường bẻ rãy các phân tử ở giữa mạch và xảy ra ở khoảng 450oC trong khoảng thời gian rất ngắn. Các phân tử parafin mạch dài sẽ bị bẻ rãy thành các phân tử có mạch ngắn hơn, phản ứng dealkyl sẽ giúp bẻ rãy các mạch nhánh của các phân tử hydrocacbon thơm.

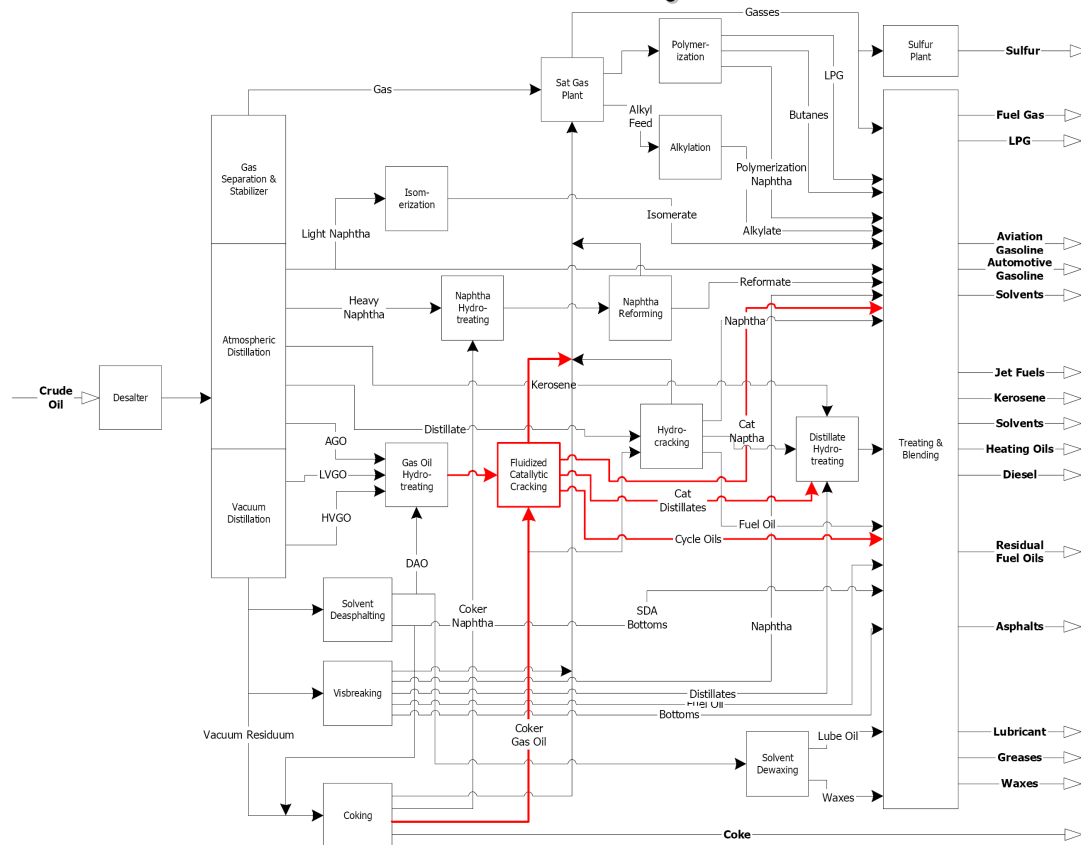


# QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

## 1. Giới thiệu

Là quá trình quan trọng trong nhà máy lọc dầu để sản xuất xăng có chỉ số octan cao từ các phân đoạn nặng hơn. Đáp ứng yêu cầu chất lượng sản phẩm đề ra.

## Petroleum Refinery Schematic



## 2. Cơ sở lý thuyết của quá trình

### 2.1 Xúc tác cho quá trình Cracking

Xúc tác cho quá trình cracking tầng sôi trong công nghiệp thuộc loại axit rắn, có thành phần khá phức tạp như sau:

### Thành phần xúc tác cracking tầng sôi trong công nghiệp

Nguyên liệu ban đầu	Sản phẩm trung gian	Sản phẩm cuối
Oxyt silic Oxyt nhôm Hydroxyt natri Clorua của đất hiếm (RE) Sunfat amoni	10-50% <b>Zeolite</b> ⇒ Tính chất xúc tác	<p style="text-align: center;"><b>Xúc tác FCC</b></p>
Đất sét Oxyt silic Oxit nhôm	50-90% <b>Pha nền (Matrix)</b> ⇒ Tính chất vật lý, có thể có tính chất xúc tác.	
Oxyt nhôm Platin Đất hiếm ( RE ) Sb, Sn, Bi...	0-10% <b>Phụ gia</b> Đốt CO, Khử Sox Bẫy kim loại Tăng chỉ số Octan	

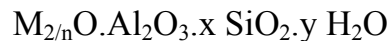
### 2.2 Điều chế xúc tác FCC

Quy trình sản xuất xúc tác FCC hiện đại được mô tả theo sơ đồ sau (Grace-Davison):

*Hợp phần zeolit Y:*

Là Alumosilicat tinh thể ngậm nước với cấu trúc kiểu Faujazit vi lỗ xếp 3 chiều đồng nhất và có kích thước cửa sổ ~ 8Å0.

Về thành phần hóa học của zeolit được biểu diễn bằng công thức:



Ở đây:  $x > 2$  và  $n$  là hóa trị của cation kim loại M

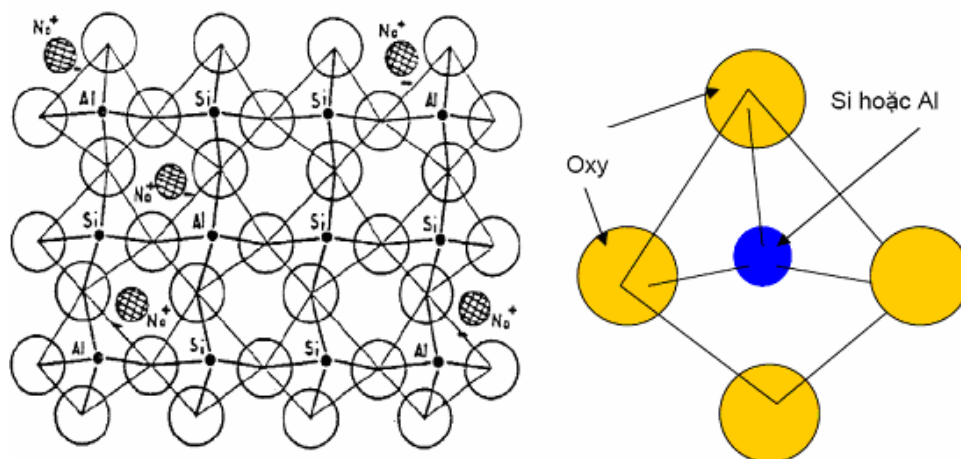
Zeolit được tạo thành từ các đơn vị cấu trúc

Khi các đơn vị cấu trúc cơ bản nối với nhau theo các mặt 4 cạnh ta có loại zeolit A, nếu nối với nhau theo các mặt 6 cạnh ta có loại zeolit X hoặc Y có cấu trúc tương tự

Zeolit Y có thể ở dạng khoáng tự nhiên, nhưng hiện nay chủ yếu được tổng hợp từ oxyt silic và oxyt nhôm, đôi khi từ quá trình tinh thể hóa đất sét nung (Quy trình Engelhard).

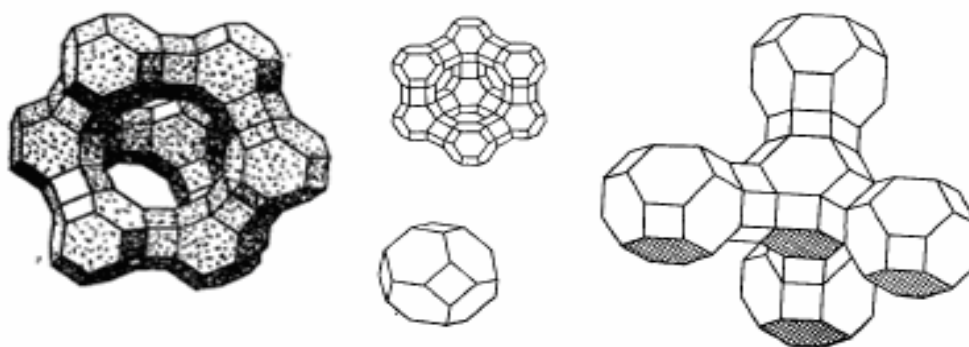
Dạng Na-Zeolit được điều chế bằng phương pháp kết tinh gel alumosilicat natri. Silicat Natri (Thu được khi xử lý oxyt silic với dung dịch xút nóng) cho tác dụng với aluminat natri (thu được khi hòa tan oxyt nhôm ngậm nước trong dung dịch hydroxyt natri) sẽ tạo thành hydrogel vô định hình. Gel này sau đó

sẽ được tinh thể hóa trong điều kiện kiểm soát nghiêm ngặt để tạo Zeolit (Alumosilicat tinh thể) với các ion aluminat và silicat được sắp xếp theo cấu trúc đã định.



*Cấu trúc cơ bản của Aluminosilicat và đơn vị cấu trúc cơ bản của zeolit.*

Zeolit dạng Faujazit có khung tinh thể 3 chiều tạo thành từ các tứ diện SiO<sub>4</sub> hoặc AlO<sub>4</sub>. Liên kết -Si-O-Al- tạo thành các lỗ xốp bề mặt có đường kính cố định từ các hốc, kênh có kích thước 4-8Å. Các cation dễ dàng được trao đổi và được đưa ra khỏi Zeolit. Cấu tạo Faujazit được mô tả như hình:



Các Zeolit Y được đưa vào xúc tác FCC dưới các dạng khác nhau:

+ Trao đổi một phần hoặc hoàn toàn với đất hiếm, phần còn lại có thể decaion tạo các dạng REHY hoặc REY.

+ Biến tính bằng phương pháp xử lý nhiệt và (hoặc) xử lý hóa học tạo các dạng zeolit decaion siêu bền: H-USY, RE-H-USY hoặc dạng dealumin: H-DY, RE-H-DY.

Vai trò của đất hiếm chủ yếu làm tăng độ bền nhiệt cho tinh thể (với zeolit dạng decation  $\text{NH}_4\text{Y}$ , ở nhiệt độ  $> 500^\circ\text{C}$  tinh thể có thể bị phá hủy nhưng với dạng REY, ở nhiệt độ  $> 900^\circ\text{C}$  vẫn bảo toàn được tính chất tinh thể).

Một loại zeolit mới hiện nay thường được đưa thêm vào xúc tác FCC, đó là ZSM-5 nhằm tăng chỉ số octan của xăng và tăng olefin. ZSM-5 có tỷ lệ  $\text{Si}/\text{Al} = 50$ , kích thước lỗ xốp tương đối nhỏ ( $5.5\text{\AA}$ ), hạn chế các phân tử có kích thước lớn đi qua, do đó không làm xảy ra các phản ứng cracking đối với chúng (Các parafin mạch nhánh, các Alkyl benzen...) nhờ thế không làm giảm các hợp phần cho chỉ số octan cao. Hơn nữa nó còn tăng olefin, không làm tăng hàm lượng cốc. Hiện tại, 40% các cụm FCC ở Tây Âu đưa ZSM-5 như một phụ gia tăng chỉ số octan.

#### *Hợp phần pha nền (Matrix):*

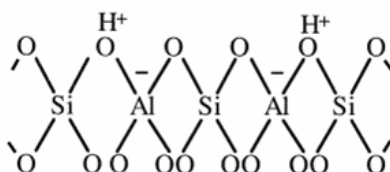
Trong quá trình sản xuất chất xúc tác, hợp phần này đóng vai trò là chất pha loãng và chất kết dính. Chất pha loãng phải là chất trơ như cao lanh, đóng vai trò tải nhiệt, hạn chế sự quá nhiệt của các tinh thể zeolit trong quá trình tái sinh, tăng độ bền cơ học của chất xúc tác, làm giảm lượng Na đầu độc xúc tác... chất kết dính có thể là các gel của oxyt xilic, các polymer chứa nhôm, hợp chất chứa đất sét, cũng có thể là alumosilicat vô định hình. Chất kết dính đóng vai trò gắn kết các hợp phần trong xúc tác FCC, tạo tính đồng bộ vật lý cho xúc tác.

Các nhà sản xuất xúc tác chia pha nền thành 2 phần: Phần hoạt động là các alumosilicat vô định hình, oxyt nhôm; phần không hoạt động là các chất trơ như oxyt silic, cao lanh. Pha hoạt động có tính axit thấp hơn do đó có hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc thấp hơn so với các Zeolit. Oxyt nhôm có hoạt tính xúc tác thấp hơn Al-Si vô định hình, nhưng người ta thường đưa vào trong trường hợp cracking các phân đoạn nặng. Việc đưa pha nền vào hệ đã điều chỉnh tính axit của xúc tác và tổng thể, so với các zeolit hoặc Al-Si vô định hình riêng lẻ.

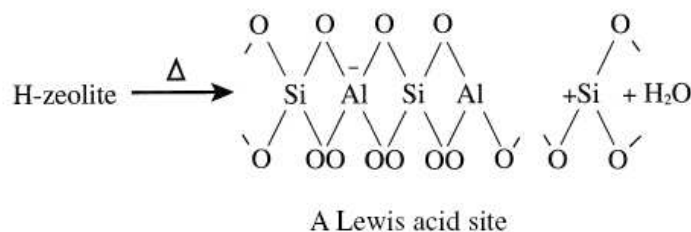
Đặc tính của xúc tác FCC phụ thuộc chủ yếu vào 2 thành phần Zeolit và pha nền hoạt động. Tỷ lệ các hợp phần này được xem xét thận trọng trong quá trình sản xuất nhằm đảm bảo các nhu cầu riêng biệt của nhà máy lọc dầu về hiệu suất và chất lượng sản phẩm.

### ***2.3 Cơ chế hình thành trung tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác***

Xúc tác cho quá trình Cracking là xúc tác axit. Các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác là các tâm axit Bronsted và Lewis. Các trung tâm này hình thành do trong mạng tinh thể của xúc tác này, bốn nguyên tử Oxi liên kết với Nhôm nên không cân bằng và hình thành một điện tích âm. Các ion như  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  hay proton sẽ trung hòa điện tích này và hình thành tâm axit Bronsted



Khi tiến hành xử lý nhiệt ở khoảng nhiệt độ  $400 - 500^\circ\text{C}$  thì xuất hiện các tâm axit Lewis theo sơ đồ sau:

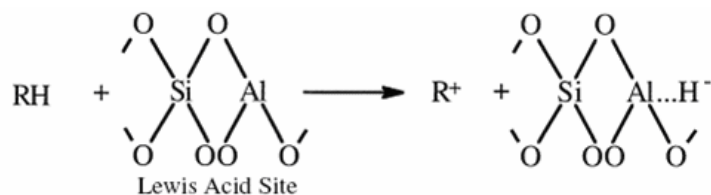


#### 2.4 Các giai đoạn phản ứng cracking khi có mặt chất xúc tác

Sự khác nhau cơ bản giữa cracking nhiệt và cracking xúc tác là phản ứng cracking khi có mặt chất xúc tác xảy ra theo những cơ chế nhất định và dễ khống chế. Do đó sản phẩm của cracking xúc tác sẽ có tính chọn lọc cao hơn so với cracking nhiệt.

Các giai đoạn phản ứng cracking khi có mặt chất xúc bao gồm:

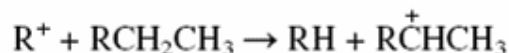
*Bước 1. Hấp phụ các ion Hydride trên các tâm Lewis:*



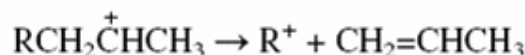
*Bước 2. Phản ứng giữa các proton từ Bronsted với các olefin:*



Bước 3. Phản ứng giữa các ion cacboni sinh ra từ bước 1 và 2 với các hydrocacbon bằng cách tạo ra các ion hydride



Các ion hydride này không bền sẽ bị phân hủy thành các mạch ngắn hơn, ví dụ như:



Quá trình bẻ gãy mạch các ion cacboni tuân theo một số qui luật sau: Các parafin mạch dài và các olefin luôn đồng phân hoá trước khi bị cracking. Sự cracking thường xảy ra ở giữa mạch và thực tế không bao giờ ít hơn 3 nguyên tử C tính từ đầu mạch. Các nhánh ankyl gắn trên vòng thơm sẽ bị cắt sát vòng và các nhánh ankyl gắn ở vòng no sẽ bị cắt ở vị trí từ 3 nguyên tử C trở lên tính từ đầu mạch.

### 2.5 Cơ chế phản ứng hoá học xảy ra trong quá trình cracking xúc tác

Cơ chế phản ứng cracking xúc tác là cơ chế ion cacboni. Các tâm hoạt tính là ion cacboni được tạo ra khi các phân tử hydrocacbon của nguyên liệu tác dụng với tâm axit của xúc tác.

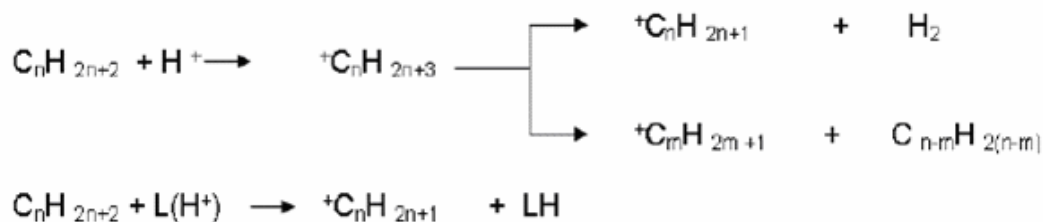
Tâm axit xúc tác có 2 loại: Loại Bronsted ( $\text{H}^+$ ) và Lewis (L).

Tâm Bronsted là khi tham gia phản ứng có khả năng cho proton hoạt động ( $\text{H}^+$ ) còn tâm Lewis thì thiếu electron nên có xu hướng nhận thêm điện tử.

Phản ứng cracking xúc tác sản ra theo các giai đoạn sau:

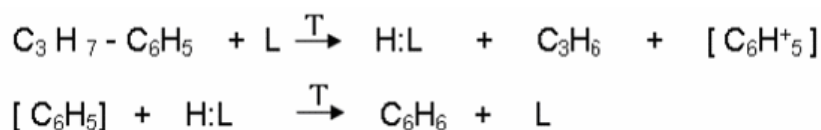
- *Giai đoạn 1: tạo ion cacboni:*

Ví dụ: trong trường hợp đối với các hydrocacbon mạch thẳng (Alcan):

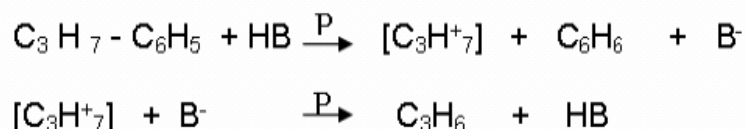


Trường hợp phân hủy izo-propyl-benzen:

Trên tâm axit kiểu xúc tác Lewis:



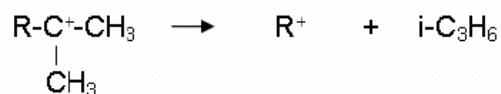
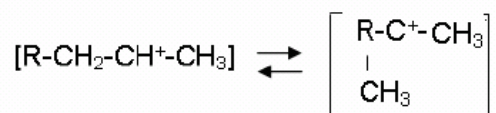
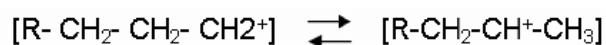
Trên tâm axit kiểu xúc tác Bronsted:



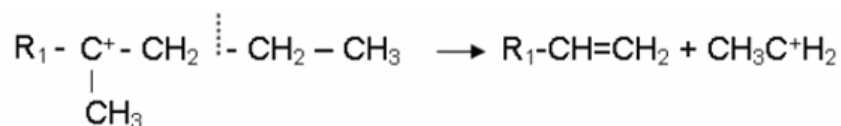
- Giai đoạn 2: Các phản ứng của ion cacboni tạo các sản phẩm:

Khi các ion cacboni được tạo ra sẽ lập tức tham gia vào các phản ứng biến đổi khác như

Phản ứng đồng phân hóa:



Phản ứng cắt mạch theo quy tắc  $\beta$  (cắt mạch ở vị trí  $\beta$  so với cacbon mang điện tích)



Các ion tiếp tục tham gia các phản ứng đồng phân hóa, cắt mạch tiếp, alkyl hóa hay ngưng tụ. Biến đổi các ion cacboni tiếp diễn cho đến khi có cấu trúc bền vững nhất.

Độ bền của các ion cacboni có thể sắp xếp theo thứ tự:

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

Độ bền của cacboni sẽ quyết định sẽ quyết định mức độ tham gia các phản ứng tiếp theo của chúng. Chất lượng sản phẩm được quyết định bởi các phản ứng của các ion cacboni, đặc biệt là phản ứng phân hủy, đồng phân hóa và chuyển vị hydro.

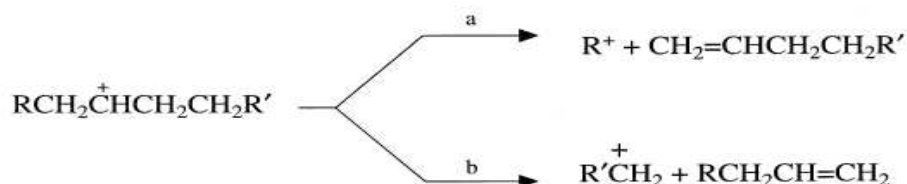
- *Giai đoạn 3: giai đoạn dừng phản ứng*

Khi các ion cacboni kết hợp với nhau, nhường hay nhận nguyên tử hydro của xúc tác để tạo thành phân tử trung hòa và chúng chính là cấu tử của sản phẩm cracking xúc tác.

### 3. Hóa học quá trình cracking xúc tác

#### 3.1 Các phản ứng mong muốn

*Phản ứng cắt mạch (cracking):* xảy ra theo cơ chế ion cacbonium.



Hoạt tính cracking của các hydrocacbon giảm dần theo thứ tự sau:

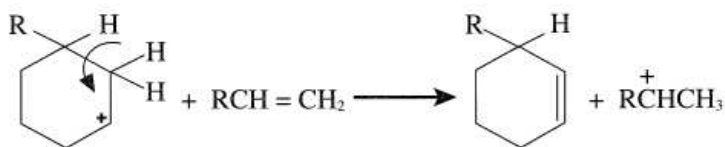
Olefin > Ankyl Aromatic > Ankyl naphten, isoparafin > n-parafin, naphten >> nhân thơm.

Tốc độ cracking tăng khi số nguyên tử cacbon tăng, độ phân nhánh tăng.

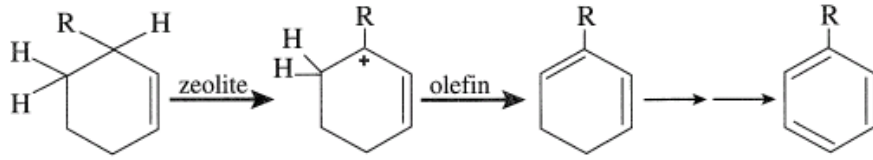
*Phản ứng isomer hoá:* Thường xảy ra trước phản ứng cracking. Nhưng sau cracking quá trình ít xảy ra do thời gian lưu trong bình FCC ngắn và mạch ngắn lên cản trở quá trình isomer hoá.

#### 3.2 Các phản ứng không mong muốn.

*Phản ứng chuyển vị hydro:* Phản ứng này xảy ra sự chuyển vị một phân tử hydro từ một hydrocacbon này sang một hydrocacbon khác (không no) dẫn đến hình thành các hợp chất no và thơm.







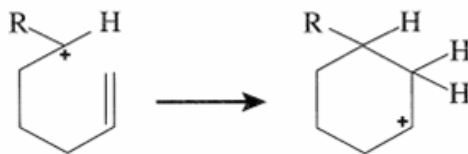
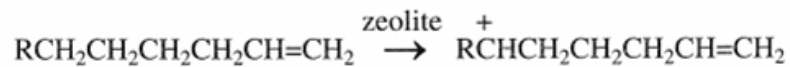
Làm giảm olefin, tăng Aromatic → tăng khả năng tạo cốc.

Làm giảm chỉ số octan xăng (mất olefin).

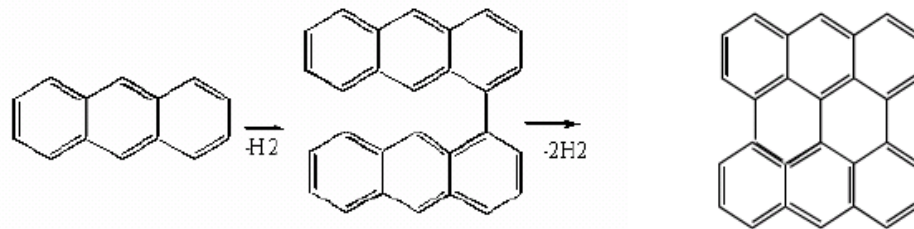
Làm xăng ổn định hơn.

*Phản ứng ngưng tụ:*

Polymer hoá olefin → đóng vòng → dehydro hoá → tạo Aromatic.



Ankyl hoá Aromatic → đóng vòng nhánh ankyl → hydro hoá → poly Aromatic (cốc).



Cộng đóng vòng Diels Alder → dehydro hoá → poly Aromatic.

⇒ Hai phản ứng trên cần hạn chế (tạo cốc) nhưng không loại bỏ (giảm olefin).

Phản ứng tạo hydro: do phản ứng dehydro hoá, xảy ra khi có mặt của Ni làm chất xúc tác.

Phản ứng tạo C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub>: sinh ra do phản ứng cracking nhiệt.

Các phản ứng hóa học xảy ra trên từng dạng hydrocarbon riêng lẻ được trình bày trong bảng sau:

Hydrocacbon	Sản phẩm quá trình cracking xúc tác
Parafin	-Olefin và parafin -Olefin và hydro -iso-parafin -Các hợp chất olefin có trọng lượng phân tử thấp
Olefin	-Parafin và dien -Parafin, naphten và hydrocacbon thơm -Polyme, cốc
Naphten	-Olefin -Cyclohexan và olefin -Hydrocacbon thơm
Hydrocacbon thơm (alkyl thơm)	-Parafin và alkyl có mạch bên ngắn -Đồng phân hóa, chuyển vị nhóm alkyl -Sản phẩm ngưng tụ và cốc.
Phản ứng bậc 2: Naphten+ Olefin	-Hydrocacbon thơm -Parafin
Hydrocacbon thơm +Olefin	-Sản phẩm ngưng tụ và cốc

## 4. Nguyên liệu và sản phẩm

### 4.1 Nguyên liệu

Nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác thường có khoảng nhiệt độ sôi từ 300-500<sup>0</sup>C, có thể từ các nguồn như sau:

- Phân đoạn cất chung cất khí quyển của dầu thô, khoảng sôi: 380-410<sup>0</sup>C
- Phân đoạn cất chung cất chân không của dầu thô, khoảng sôi: 380-550<sup>0</sup>C
- Phần cất từ quá trình Coking của dầu thô
- DAO (cặn chân không deasphaltene) (550<sup>0</sup>C)
- Cặn chung cất khí quyển (> 380<sup>0</sup>C) của vài loại dầu thô

Nguyên liệu là những phần cất nhẹ sẽ cho sản phẩm có hiệu suất C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> tăng còn H<sub>2</sub> và cốc giảm. Những phân đoạn nhẹ (200- 360<sup>0</sup>C) nhận được từ

chung cất trực tiếp là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất xăng ô tô và xăng máy bay.

Nguyên liệu từ các phân đoạn nặng (các gasoil) chân không là phổ biến nhất trong quá trình cracking xúc tác. Nhóm này cho sản phẩm là xăng và các phân đoạn sản phẩm trắng, qua chung cất chân không đã làm giảm những cấu tử và hợp chất có hại cho quá trình cracking. Thực tế là thành phần những kim loại nặng làm nhiễm độc xúc tác như vanadi, niken thường có trong các hợp chất cơ kim, trong thành phần của nhựa, asphalten là những phân tử lớn, có nhiệt độ sôi cao, khi chung cất chân không những chất này sẽ ở lại phần cặn của chung cất chân không, chính vì vậy mà các phân cất đã được làm sạch, được loại và được giảm các chất gây nhiễm độc xúc tác. Cũng chính các hợp chất nhựa, asphalten không những chứa các kim loại nặng mà chúng còn là nguồn chuyển thành cốc nhiều nhất, làm giảm hoạt tính của xúc tác.

Thành phần hóa học của nguyên liệu ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất của quá trình. Với nhóm hydrocacbon parafin sẽ cho hiệu quả chuyển hóa cao nhất. Nhóm hydrocacbon thơm cho hiệu suất xăng kém hơn và lại tăng mức độ chuyển hóa tạo cốc. Những chất phi hydrocacbon là có hại cho quá trình cracking xúc tác, chúng gây ngộ độc cho xúc tác và còn chuyển vào sản phẩm làm giảm chất lượng sản phẩm như các hợp chất lưu huỳnh.

Trong thực tế với sự tiến bộ của công nghệ, quá trình cracking xúc tác có thể sử dụng cặn chung cất khí quyển làm nguyên liệu trực tiếp cho quá trình mà không phải qua chung cất chân không. Quá trình này gọi là quá trình cracking xúc tác cặn (RFCC). Những loại dầu thô parafin, ít lưu huỳnh thường có ít các chất gây nhiễm độc xúc tác và chỉ số cốc Conradson thấp rất thuận lợi cho việc dùng thẳng cặn chung cất khí quyển làm nguyên liệu cho quá trình RFCC.

Để tăng nguồn nguyên liệu, ngay cả cặn chung cất chân không cũng được làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác sau khi đã khử nhựa và asphalten.

#### **4.2 Sản phẩm**

Chất lượng của sản phẩm cracking xúc tác thay đổi trong phạm vi rất rộng phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như nguyên liệu, loại xúc tác và các thông số

công nghệ của quá trình. Hỗn hợp sản phẩm của quá trình cracking được chuyển tiếp đến thiết bị chưng cất để phân ra các phân đoạn sản phẩm:

- Sản phẩm khí,
- Các phân đoạn xăng, dầu hỏa,
- Các phân đoạn gasoil nhẹ và nặng.
- Phân đoạn cặn dùng làm nhiên liệu đốt lò...

Đặc điểm các sản phẩm khí và lỏng thu được từ quá trình cracking xúc tác:

### ***Khí hydrocacbon***

Hiệu suất khí có thể từ 10-25% nguyên liệu phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện cracking.

Trong điều kiện nhiệt độ cao, tốc độ nguyên liệu nhỏ, bội số tuần hoàn xúc tác lớn thì hiệu suất sản phẩm khí sẽ lớn và ngược lại thì hiệu suất khí nhỏ. Nguyên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao thì sản phẩm khí có nhiều khí H<sub>2</sub>S và khi nguyên liệu có nhiều nitơ thì sản phẩm khí cracking có nhiều NH<sub>3</sub>.

Sản phẩm khí, khí khô được dùng làm nhiên liệu khí, Etylen và Propylen là nguyên liệu cho sản xuất nhựa Polyetylen(PE) và Polypropylen (PP), Propan-propen làm nguyên liệu cho quá trình polyme hóa và sản xuất các chất hoạt động bề mặt và làm nhiên liệu đốt (LPG).

Propan-propen, butan-buten còn làm nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa để nhận cấu tử có trị số octan cao pha vào xăng, và làm nguyên liệu cho các quá trình tổng hợp hóa dầu.

### ***Phân đoạn xăng***

Phân đoạn xăng thường có nhiệt độ 40-200°C, phân đoạn này là cấu tử cơ bản để pha trộn với những cấu tử khác từ các quá trình Reforming, alkyl hóa, và các phân đoạn naphta từ quá trình chưng cất trực tiếp để sản xuất các loại xăng ô tô, xăng máy bay.

Phân đoạn xăng từ quá trình cracking xúc tác khác với các phân đoạn có cùng khoảng nhiệt độ sôi từ quá trình chưng cất trực tiếp là có trị số octan cao hơn và đặc biệt là có thêm thành phần hydrocacbon olefin.

### ***Phân đoạn 200-280°C***

Dùng làm dầu hỏa và phân đoạn 200-350°C được dùng để pha trộn và sản xuất nhiên liệu diezen

### ***Các phân đoạn > 350°C***

Được dùng làm nhiên liệu đốt lò F.O hay được dùng làm nguyên liệu cho quá trình cốc hóa.

## 5. Các công nghệ cracking xúc tác tiêu biểu

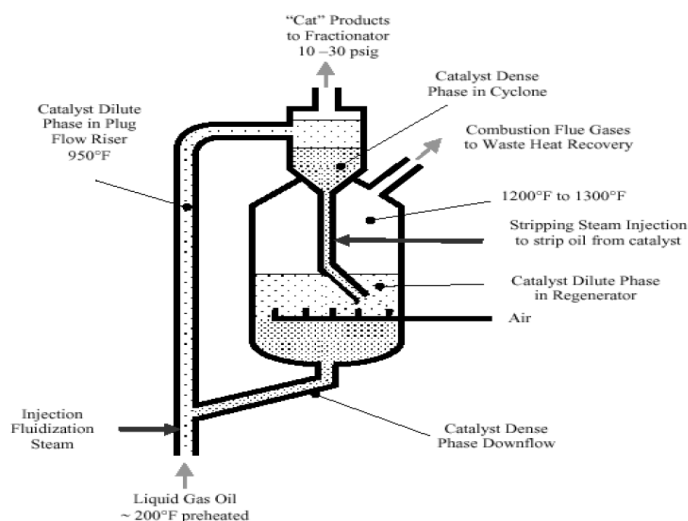
### 5.1 Cracking với lớp xúc tác cố định

Đây chuyên cracking xúc tác đầu tiên do Houdry, một kỹ sư người Pháp thiết kế được đưa vào công nghiệp chế biến dầu từ năm 1936. Công nghệ này hoạt động theo kiểu gián đoạn với lớp xúc tác cố định. Nhược điểm của công nghệ này là hoạt động gián đoạn vì vậy rất phức tạp trong vận hành (quá trình cracking ứng xúc tác để cho sản phẩm và tái sinh xúc tác trong cùng một thiết bị). Đây chuyên này nhanh chóng được cải tiến và chỉ năm năm sau, năm 1941 đã xuất hiện quá trình cracking với lớp xúc tác chuyển động.

### 5.2 Cracking với lớp xúc tác tầng sôi

Quá trình cracking có lớp xúc tác chuyển động đã thay thế quá trình Houdry. Quá trình phản ứng xúc tác và tái sinh xúc tác được thực hiện ở các thiết bị riêng biệt: thiết bị phản ứng (lò phản ứng) và thiết bị tái sinh xúc tác (lò tái sinh). Xúc tác đã làm việc có chứa cốc cháy từ lò phản ứng vào lò tái sinh và sau khi đã tái sinh lại ngược về lò phản ứng (hoặc bằng tự chảy hoặc bằng cưỡng bức) tạo thành một chu trình liên tục. Năm 1942 quy trình cracking có lớp xúc tác chuyển động (FCC) đầu tiên được đưa vào hoạt động có tên là Up Flow.

### Diagram of Modern FCCU



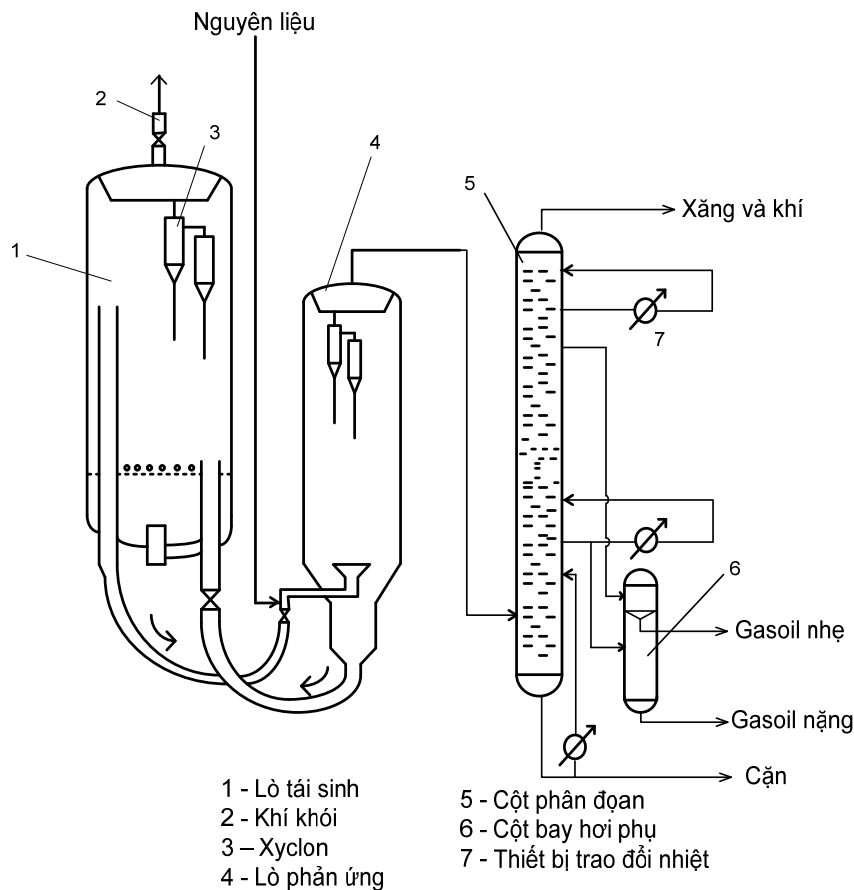
Năm 1944 người ta tăng đường kính của lò phản ứng và lò tái sinh, tách hơi sản phẩm được thực hiện ngay trong lò phản ứng và tái sinh xúc tác ở dạng tầng sôi và quá trình thổi cho xúc tác chuyển động từ phía dưới và lấy ra ngoài ở đáy lò. Dây truyền hoạt động như vậy có tên là Down Flow.

Người ta đã liên tục cải tiến thiết bị và cả hình dạng của xúc tác. Hình dạng xúc tác phổ biến là dạng viên hình cầu nhằm làm giảm sự mất mát xúc tác và giảm sự mài mòn thiết bị và nâng cao hiệu quả tách của xyclon.

Model I, tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu chỉ đạt tối đa là 3 nhưng model II có thể tăng tối đa là 10. Hãng M.B.Kellog đã thiết kế loại cân bằng áp suất Model III năm 1946.

Hãng Standard-Oil (New Jersey) đã thiết kế loại FCC mới (Model IV) từ cải tiến của Model II và đã đưa vào hoạt động từ 1952.

Công nghệ FCC ngày càng được cải tiến nhằm đạt hiệu suất và chất lượng xăng cao hơn, với chất lượng nguyên liệu ngày càng xấu hơn.



*Công nghệ FCC ngày nay*

Công nghệ FCC của một số hãng công nghiệp nổi tiếng gồm có:

### **5.3 Công nghệ của hãng UOP**

Qua các bước cải tiến liên tục, hiện nay công nghệ FCC của UOP cũng áp dụng cracking nhằm chuyển hóa cặn dầu nặng. Quá trình của UOP được công ty Ashland OilCo phát triển. Chính hãng UOP đã thiết kế 2 loại FCC: loại lò tái sinh đốt cháy hoàn toàn 1 cấp và loại tái sinh hai cấp.

Loại lò tái sinh đốt cháy hoàn toàn một cấp: là loại thông dụng trên toàn thế giới, nhưng UOP đã cải tiến hệ thống phân phối nguyên liệu phần cuối của ống riser, hệ thống tái sinh xúc tác, bộ phận làm lạnh xúc tác, xúc tác để nâng cao tính linh động của nguyên liệu cũng như sản phẩm của quá trình. Xúc tác sau phản ứng được đốt ở dạng tầng sôi, tốc độ cao, nhằm chuyển hóa hoàn toàn CO thành CO<sub>2</sub>, không sử dụng thêm các phụ gia khác và hàm lượng cacbon còn lại trên bề mặt xúc tác sau tái sinh là thấp nhất so với các công nghệ thông thường.

Loại Lò tái sinh hai cấp: Cơ bản như công nghệ FCC thông thường nhưng được thiết kế đặc biệt cho nguyên liệu cặn nặng hơn (RFCC, với 4-10 % cặn cacbon conradson trong nguyên liệu). Lò tái sinh xúc tác chia làm hai tầng, với bộ phận làm lạnh xúc tác được bố trí bên trong và được cải tiến để kiểm soát lượng cốc, lượng nhiệt cho phản ứng. Tầng thứ nhất ở phía trên có nhiệm vụ đốt cháy một phần hàm lượng cốc trên bề mặt xúc tác, tầng thứ hai, lượng cốc còn lại trên bề mặt xúc tác sẽ được đốt cháy hoàn toàn. Điều này dẫn đến hàm lượng cacbon còn lại trên bề mặt xúc tác luôn < 0.05 % khối lượng.

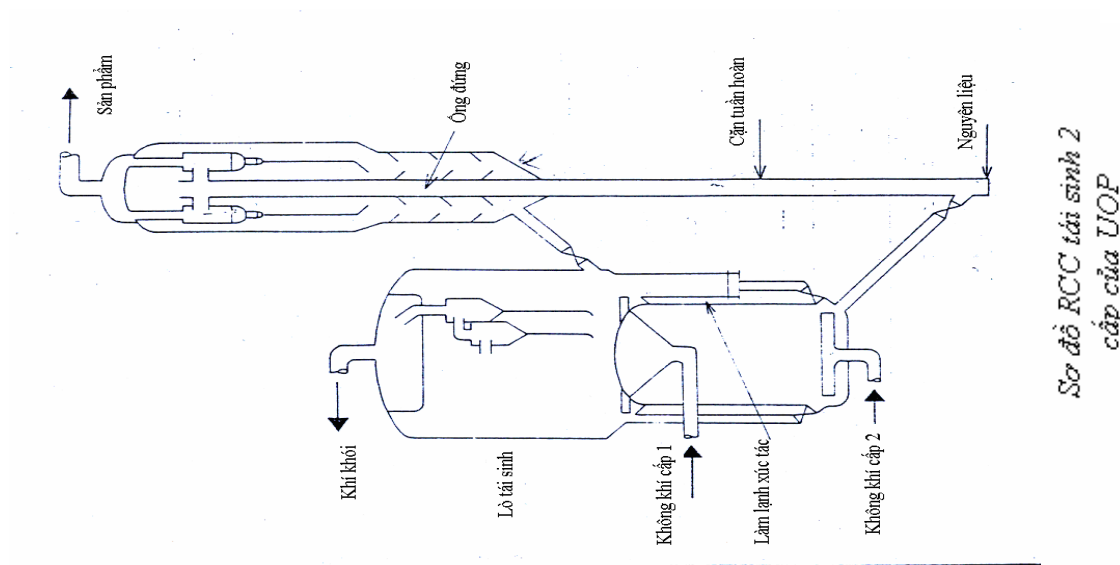
### **5.4 Công nghệ của Kellog**

Sự vận chuyển xúc tác được thực hiện theo phương thẳng đứng rất thuận lợi vì có thể dùng van chặn để điều khiển quá trình tuần hoàn của xúc tác. Quá trình cracking được thực hiện hoàn toàn trong lò phản ứng dạng ống đứng (lò ống đứng). Hệ thống xyclon được đặt ngay cửa ra của ống đứng. Trong lò tái sinh xúc tác và không khí tiếp xúc ngược chiều nhau. Kiểu RFCC được trình bày trong hình 10. Đặc điểm chính của model này là vòi phun nguyên liệu được cải tiến nhằm tăng cường sự tiếp xúc giữa xúc tác và

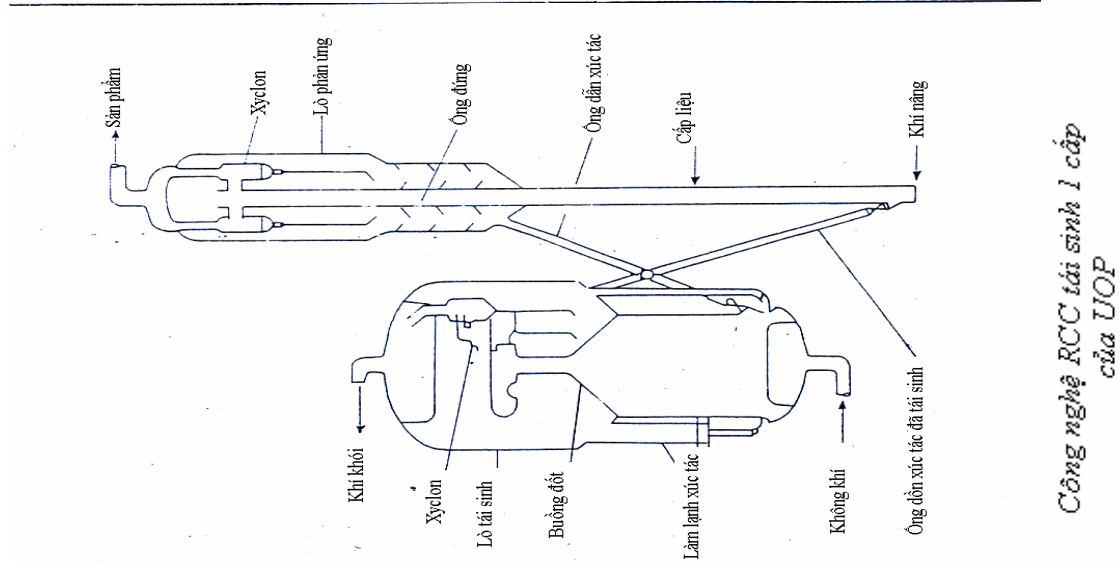
nguyên liệu, bộ phận làm nguội được thay đổi bằng cách từ đặt ở pha đặc thay cho pha loãng trong lò tái sinh để tránh ăn mòn, mài mòn trang thiết bị do xúc tác và nhằm làm tăng tốc độ truyền nhiệt. Hình dáng bộ phận làm nguội xúc tác do Kellogg thiết kế cũng tương tự của UOP chỉ khác là cách bố trí các ống trao đổi nhiệt đặt ngược chiều

### 5.5 Công nghệ của hãng Shell

Shell có nhiều đóng góp trong việc phát triển cracking xúc tác phân cận nặng (RFCC). Quá trình Shell LRFCC (Long Residue FCC) để cracking xúc tác cận nặng và rộng, có bộ phận làm nguội xúc tác để tránh sự đốt cháy quá nhiệt. Thiết bị trình bày trong hình sau:

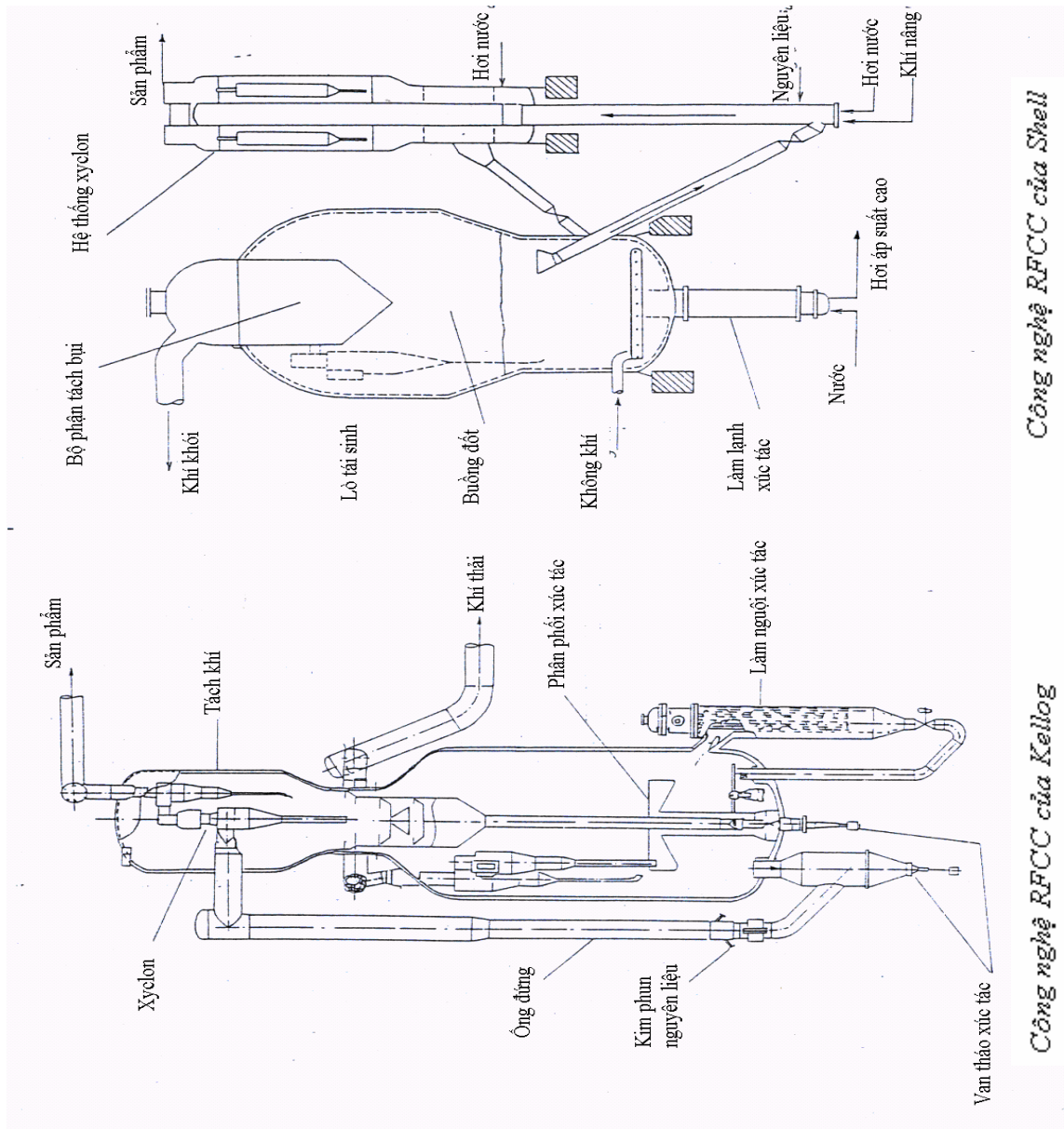


Sơ đồ RCC tái sinh 2 cấp của UOP



Công nghệ RCC tái sinh 1 cấp của UOP

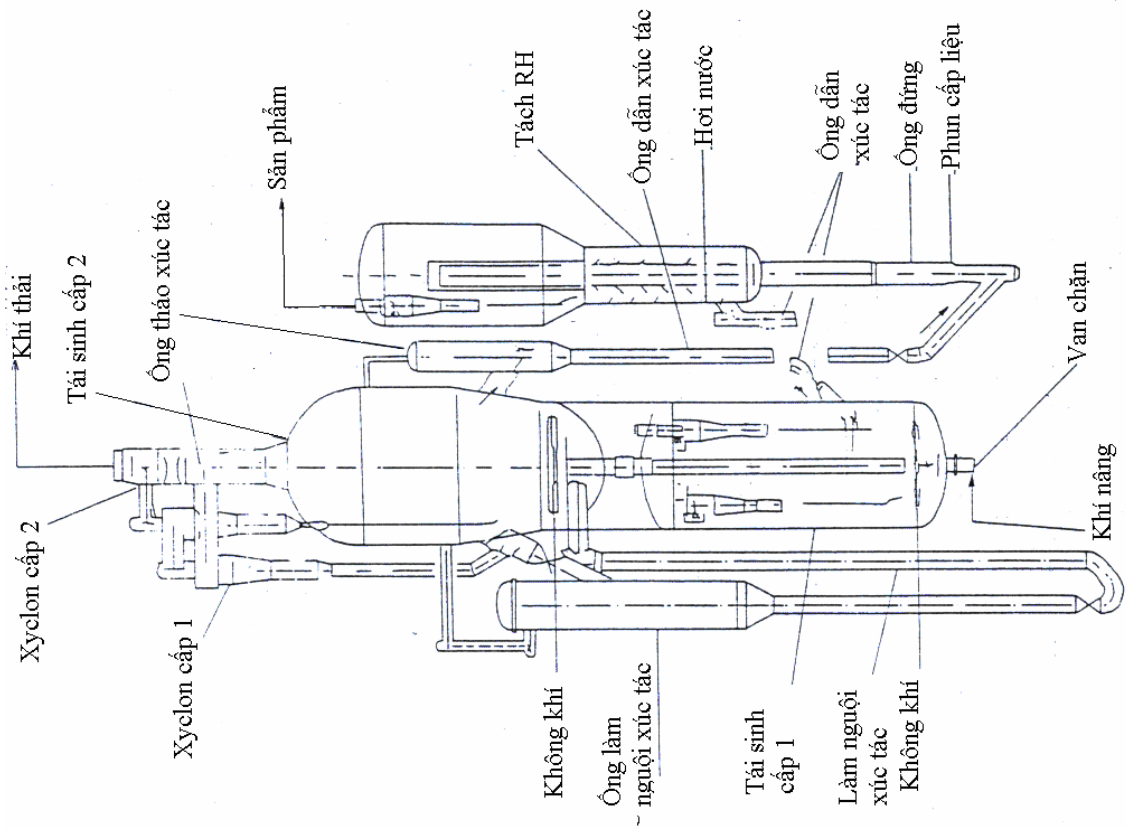




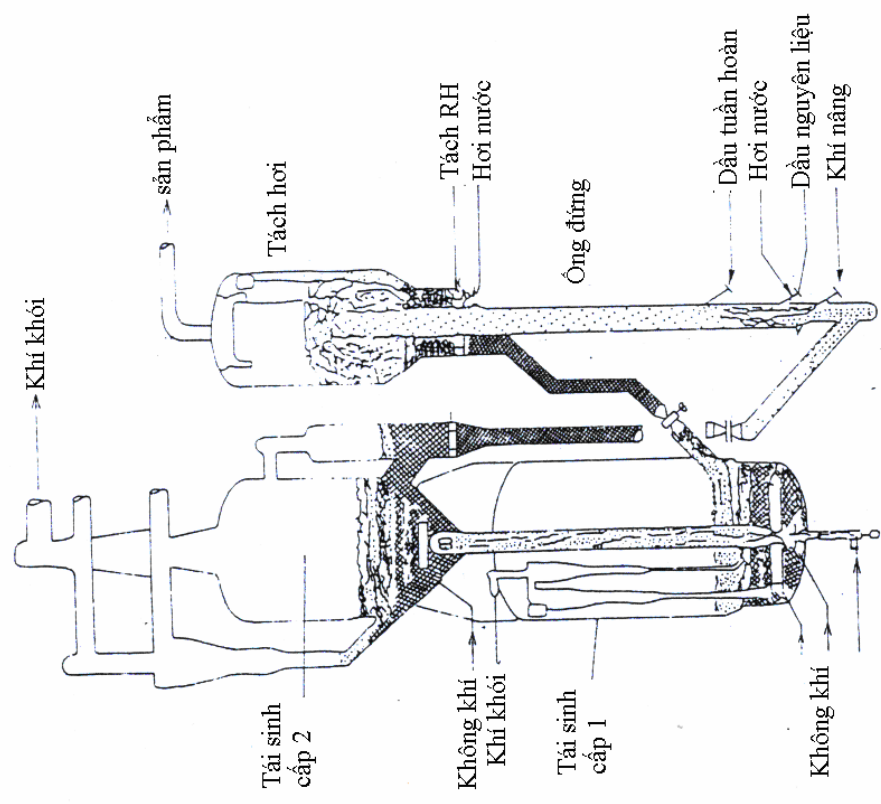
### 5.6 Công nghệ IFP – Total và Stone & Webster

Hai hãng công nghiệp này đã hợp tác thiết kế quá trình RFCC với tái sinh xúc tác 2 cấp. Quá trình nhằm cracking xúc tác cặn nặng và có tên là "R.2.R Process". Quá trình cũng có trang bị bộ phận làm nguội xúc tác, hệ thống kiểm tra và điều khiển nhiệt độ của khối lò phản ứng.

Đặc điểm của công nghệ R.2.R là lò đứng, tái sinh 2 cấp, có sự cải tiến thiết bị phun nguyên liệu trực tiếp vào dòng xúc tác nóng.



Công nghệ RFCC của Exxon



Công nghệ R.2.R của IFF

### 5.7 Công nghệ Exxon

Exxon liên tục nghiên cứu cải tiến công nghệ FCC, từ khi đưa ra model IV và đến nay đưa ra loại model III-R, cracking có tính linh hoạt. Có thể sử dụng nguyên liệu khác nhau từ các phần cất chân không đến các loại cặn nặng.

## 6. Các yếu tố ảnh hưởng đến công nghệ FCC

Đặc điểm công nghệ FCC là quá trình cracking xúc tác tầng sôi (giả sôi), quá trình thực hiện trên dòng xúc tác chuyển động liên tục trong lò phản ứng cùng nguyên liệu và sang lò tái sinh để thực hiện việc đốt cốc (dùng với oxy không khí) trên xúc tác đã tham gia phản ứng rồi lại sang lò phản ứng. Chu trình trên được lặp lại một cách liên tục.

Công nghệ FCC hoạt động với những thông số quan trọng sau: độ chuyển hóa, tốc độ nạp liệu; tỷ lệ xúc tác /nguyên liệu; nhiệt độ; áp suất.

### 6.1 Độ chuyển hóa

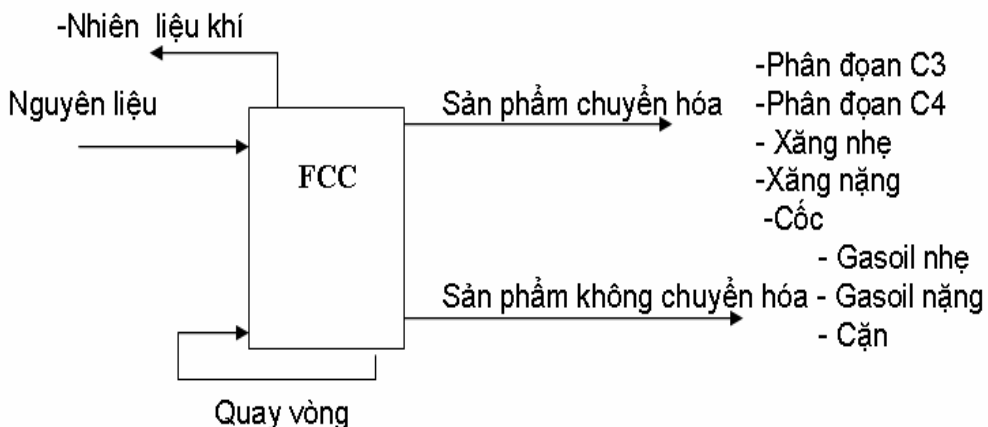
Độ chuyển hóa C được tính bằng:

$$C = \text{Tổng hiệu suất (khí + Xăng + Cốc)}$$

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

y: là % thể tích của sản phẩm có nhiệt độ sôi cuối cao hơn điểm sôi cuối của xăng

z: là % thể tích xăng đã có trong nguyên liệu..



Sơ đồ khối quá trình FCC

## **6.2 Tốc độ nạp liệu**

Là tỷ số giữa lượng nguyên liệu được nạp trong một đơn vị thời gian trên lượng xúc tác trong lò phản ứng, và được ký hiệu bằng M/H/M

Khi tăng tốc độ nạp liệu sẽ làm giảm độ chuyển hoá và ngược lại vì 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 khi ấy sẽ tăng năng suất của thiết bị.

## **6.3 Tỷ lệ xúc tác/Nguyên liệu**

Tỷ lệ xúc tác zeolit/nguyên liệu, còn gọi là bội số tuần hoàn xúc tác (X/RH). Với loại xúc tác zeolit thì X/RH=10/1 còn xúc tác vô định hình X/RH=20/1. Khi thay đổi tỷ lệ X/RH sẽ làm thay đổi thời gian lưu của xúc tác trong lò phản ứng và lò tái sinh và thay đổi cả lượng cốc bám trên xúc tác. Ở chế độ ổn định tỷ lệ X/RH tăng sẽ làm tăng độ chuyển hóa và giảm hàm lượng cốc bám trên xúc tác, khi đó thời gian tiếp xúc giữa xúc tác và nguyên liệu giảm nhưng hoạt tính trung bình của xúc tác lại tăng lên.

## **6.4 Nhiệt độ**

Nhiệt độ trong lò phản ứng khi vận hành trong khoảng 470-540°C. Khi nhiệt độ tăng lên thì tốc độ phản ứng phân hủy nhanh hơn nhưng cũng thúc đẩy các phản ứng bậc 2 như khử hydro tăng lên dẫn đến tăng hiệu suất hydrocarbon thơm và olefin. Khi đó C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> trong khí tăng, C<sub>4</sub> giảm, tỷ trọng và trị số octan của xăng tăng lên.

Khi nhiệt độ cao hiệu suất xăng giảm, hiệu suất khí tăng và cốc không tăng.

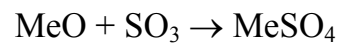
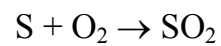
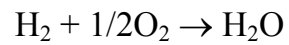
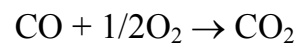
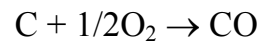
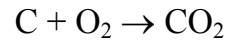
## **6.5 Áp suất**

Khi áp suất tăng thì hiệu suất xăng tăng lên, hiệu suất C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> giảm, hàm lượng olefin và hydrocarbon thơm giảm dẫn tới trị số octan của xăng giảm.

## **6.6 Tái sinh xúc tác cracking**

Để sử dụng xúc tác được lâu, trong công nghệ phải thực hiện việc tái sinh xúc tác. Nguyên nhân chính làm mất độ hoạt tính của xúc tác là do cốc tạo thành bám kín bề mặt hoạt tính của xúc tác.

Để tái sinh xúc tác người ta đã tiến hành đốt cốc bằng không khí nóng trong lò tái sinh. Khi đốt cốc sẽ tạo thành CO, CO<sub>2</sub>, các phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh.



Nhiệt lượng tỏa ra được dùng để cấp nhiệt cho xúc tác mang vào lò phản ứng cracking.

## QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING XÚC TÁC

---

### 1. Giới thiệu

Hydrocracking là quá trình tương đối mới nhưng phát triển nhanh chóng, là dạng khác của quá trình cracking xúc tác. Nó được tiến hành với sự tham gia của xúc tác, nhưng khác với cracking xúc tác là thực hiện trong môi trường hydro, dưới áp suất cao (đến 30 MPa) và nhiệt độ thấp. Phụ thuộc vào điều kiện quá trình, đặc biệt ở áp suất cao hơn, từ một dạng nguyên liệu có thể thu được các sản phẩm khác nhau - từ khí hóa lỏng đến dầu bôi trơn và cặn dầu với hàm lượng lưu huỳnh thấp, từ isopentan đến phân đoạn nhiên liệu diesel. Phân đoạn xăng thu được có thể chia thành phần nhẹ, có trị số octan cao hơn và phần nặng, được sử dụng làm nguyên liệu cho reforming xúc tác. Hydrocracking không chỉ được ứng dụng trong sản xuất các dạng nhiên liệu khác nhau, nguyên liệu cho hóa dầu, mà còn để sản xuất dầu nhờn index cao từ nguyên liệu có hàm lượng parafin cao. Đây là hướng phát triển mới và có triển vọng trong sản xuất dầu nhờn index cao.

Hydrocracking cũng như cracking xúc tác có khả năng chế biến sâu dầu thô. Ứng dụng quá trình này vào công nghiệp có ảnh hưởng lớn đến sự hoàn thiện tiếp các quá trình chế biến dầu. Tính mềm dẻo của quá trình - có thể làm việc với những nguyên liệu khác nhau, với hiệu suất cho sản phẩm sáng và sản phẩm sẫm khác nhau, khiến cho quá trình này trở thành một trong những quá trình then chốt của các nhà máy chế biến dầu hiện đại. Ứng dụng rộng rãi hydrocracking giúp cho các nhà chế biến dầu giải quyết vấn đề thay đổi nhu cầu sản phẩm dầu theo mùa (mùa xuân và hè cần nhiều sản phẩm sáng hơn, còn mùa thu và đông cần nhiều sản phẩm sẫm), ngoài ra nó cũng giúp giảm ô nhiễm môi trường.

Nguyên liệu được sử dụng cho hydrocracking là phân đoạn xăng (để sản xuất khí hóa lỏng); phân đoạn kerosen - diesel và distilat chân không (để sản xuất xăng, nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diesel); sản phẩm cặn của quá trình chế biến dầu để sản xuất dầu nhờn index cao); dầu lưu huỳnh cao, mazut

chứa lưu huỳnh và lưu huỳnh cao, semigudron và gudron (để sản xuất sản phẩm distilat hoặc nhiên liệu đốt lò với hàm lượng lưu huỳnh thấp).

Hydrocracking khác với làm sạch bằng hydro các distilat dầu là diễn ra với sự phá hủy phân tử nguyên liệu, cho phép thu được các hydrocarbon nhẹ hơn từ hydrocarbon nặng. Thí dụ, từ distilat chân không có thể nhận được các thành phần xăng ô tô, kerosen (dầu hỏa) và dầu diesel. Hydrocracking cũng cho phép loại lưu huỳnh trong các sản phẩm cặn của chế biến dầu hoặc thu được sản phẩm dầu sáng từ cặn này.

Quá trình hydrocracking diễn ra theo một bậc hoặc hai bậc. Trong các sơ đồ một bậc các quá trình làm sạch bằng hydro, hydro hóa và hydrocracking diễn ra trong cùng một hệ phản ứng. Các sơ đồ như vậy được ứng dụng trong các trường hợp khi cần thu được distilat trung bình (dạng phân đoạn diesel) nhiều nhất và khí hóa lỏng hoặc xăng từ nguyên liệu nhẹ với hàm lượng nitơ thấp. Sơ đồ hai bậc được ứng dụng khi cần tiến hành làm sạch bằng hydro, hydro hóa nguyên liệu và hydrocracking tiến hành riêng nhằm gia tăng độ chuyển hóa thành xăng hoặc nhiên liệu diesel từ nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao và chứa nhiều nitơ. Trong trường hợp này trong bậc thứ nhất xúc tác được sử dụng là oxit hoặc sulfur niken, coban, volfram, còn trong bậc thứ hai - xúc tác chứa zeolit với platin hoặc kim loại quý khác. Cũng có những quá trình tiến hành trong ba bậc. Trong các sơ đồ hydrocracking công nghiệp nguyên liệu là distilat hoặc cặn quá trình được tiến hành trong môi trường hydro (chi phí khoảng từ 1,2 đến 4%k.l) ở áp suất 32 MPa, tốc độ thể tích đến 1,5 giờ<sup>-1</sup>, bội tuần hoàn đến 1.800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> nguyên liệu, nhiệt độ đến 430oC trong bậc nhất và 480oC trong bậc hai.

## 2. Nguyên liệu và sản phẩm

Nguyên liệu cho quá trình hydro cracking rất đa dạng.

Nguyên liệu	Sản phẩm
Naphten	Phân đoạn C3, C4
Kerozen	Naphten
Gasoil (cracking )	Naphten, kerozen.
Distillar VD, DAO.	Naphten, kerozen, gasoil, dầu gốc, nguyên liệu cho cracking.

Trong các nguồn nguyên liệu trên thì phân đoạn gasoil từ Visbreaking, Delaycoking và Cycle Oil từ Cracking xúc tác là thường được sử dụng nhất.

Đặc điểm của sản phẩm của quá trình Hydrocracking so với quá trình Cracking thông thường là ít olefin, aromatic và nhiều iso – parafin. Ví dụ như xăng đi từ hydrocracking có chỉ số octan trung bình khá, độ ổn định cao. Phân đoạn Kerozen có “smoke point” cao và phân đoạn Gasoil thì có chỉ số cetan khá cao.

Ngoài ra, quá trình Hydrocracking còn tạo ra phân đoạn C<sub>4</sub> với nhiều iso – butan, đây là phân đoạn rất hữu ích cho quá trình Alkyl hóa trong nhámáy lọc dầu.

Quá trình này còn tận dụng được các phần nặng nhiều Aromatic để chuyển hoá thành xăng, kerozen và gasoil.

### **3. Các phản ứng hóa học**

#### ***3.1 Phản ứng mong muốn***

***Phản ứng cracking và hydro hóa:*** Đây là hai phản ứng chính diễn ra trong quá trình Hydrocracking. Hai phản ứng mong muốn này có tác dụng tương hỗ lẫn nhau trong cùng một quá trình.

Phản ứng cracking sẽ tạo ra và cung cấp olefin cho quá trình hydro hoá và ngược lại, phản ứng hydro hoá sẽ cung cấp nhiệt lượng cho quá trình cracking. Tuy nhiên, nhiệt tỏa ra từ quá trình hydro hóa cao hơn so với nhiệt tỏa ra từ quá trình cracking, vì thế khi xem xét toàn bộ quá trình thì có thể xem hydrocracking là phản ứng tỏa nhiệt.

Phản ứng cracking chủ yếu diễn ra trên các hợp chất naphten được tạo ra từ quá trình hydro hóa các hợp chất aromatic.

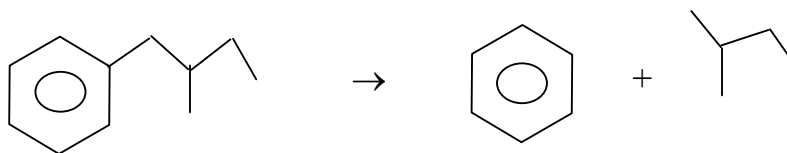
***Phản ứng isomer hoá:*** luôn diễn ra đồng hành cùng với phản ứng cracking. Trong đó quá trình isomer hoá xảy ra trước, sau đó các liên kết C-C sẽ bị bẻ gãy bởi quá trình cracking.

#### ***3.2 Các phản ứng không mong muốn.***

Bên cạnh các phản ứng chính, với tác dụng của nhiệt độ và chất xúc tác, một số phản ứng khác sẽ diễn ra song song đồng thời như:



**Hydro dealkyl hoá Aromatic:** đây là phản ứng cracking diễn ra trên các mạch nhánh của các hợp chất aromatic.



Phản ứng này sẽ làm tăng dòng sản phẩm khí, do đó nó sẽ làm giảm hiệu suất của sản phẩm chính.

**Phản ứng HDS, HDN:** các phản ứng này có tác dụng loại bỏ các chất bẩn như lưu huỳnh, nitơ, ... nhưng lại làm tiêu hao lượng hydro trong quá trình. Tuy nhiên, lượng hydro trong nhà máy lọc dầu rất hạn chế, vì thế phản ứng này được xếp vào phản ứng không mong muốn.

**Phản ứng cốc hoá:** Với sự hiện diện của hydro trong phản ứng đã làm giảm đáng kể phản ứng cốc hóa. Tuy nhiên với xúc tác axit mạnh, các phản ứng cốc hóa cũng được thúc đẩy mạnh hơn.

#### 4. Xúc tác cho quá trình Hydrocracking

Chất xúc tác sử dụng cho quá trình hydrocracking thông thường là tinh thể alumino silicat có mang các kim loại đất hiếm. Đây là xúc tác lưỡng chức, chức năng axit được tạo ra bởi thành phần alumino silicat, còn chức năng hydro hóa được tạo ra bởi các kim loại. Clor không yêu cầu phải đưa vào thành phần của xúc tác này. Các kim loại đất hiếm thường được sử dụng chủ yếu Pt, Ni-Mo, Ni-W.

Xúc tác cho quá trình Hydrocracking rất dễ bị đầu độc bởi các tác nhân có hại trong nguyên liệu, do đó phải xử lý nguyên liệu (hydrotreater) trước khi đưa vào quá trình này. Nếu trong nguyên liệu có một lượng lớn hydrosulfua thì xúc tác sẽ bị đầu độc bởi lưu huỳnh, anoniac sẽ làm giảm chức năng axit của xúc tác, chức năng hydro hóa của kim loại sẽ bị biến mất bởi các kim loại bẩn có trong nguyên liệu. Ngoài ra, nguyên liệu cần phải được loại trừ hơi ẩm, vì đây là tác nhân phá hủy cấu trúc tinh thể của chất xúc tác ở nhiệt độ cao.

Sau thời gian làm việc xúc tác có thể mất hoạt tính và cốc có thể hình thành ngay khi có mặt hydro, do đó cần phải tái sinh xúc tác sau một chu kỳ làm việc.

Khi xúc tác ở trạng thái cố định (fix bed) thì thường xảy ra sự ngưng tụ cốc và quá nhiệt cục bộ do việc tạo dòng kênh qua lớp xúc tác. Còn xúc tác tầng sôi có nhiều ưu điểm hơn về mặt truyền nhiệt và truyền khối.

## **5. Các yếu tố ảnh hưởng đến công nghệ**

Khả năng cracking và dòng sản phẩm mong muốn phụ thuộc vào điều kiện hoạt động xác định của quá trình. Các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt động của quá trình có thể kể đến như: chất xúc tác sử dụng, tốc độ dòng, áp suất tổng, áp suất riêng phần của hydro ...

Một vài chế độ hoạt động khắc khe (sản xuất kerozen và naphtha từ gasoil nhẹ) đòi hỏi phải giảm trọng lượng phân tử của nhập liệu và tăng lượng hydro. Còn đối với chế độ hoạt động nhẹ được ứng dụng cho các nguyên liệu gasoil nặng để tạo ra các sản phẩm diesel và fuel oil.

### **5.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ**

Đây là phản ứng tỏa nhiệt, vì thế quá trình thích hợp ở nhiệt độ thấp. Nhưng nếu nhiệt độ quá thấp thì tốc độ phản ứng sẽ giảm, do đó nhiệt được xem như tác nhân duy trì hoạt tính của xúc tác.

Thông thường, đối với chế độ hoạt động nhẹ thì nhiệt độ của quá trình dao động từ 650°F đến 750°F, còn chế độ hoạt động khắc khe thì đòi hỏi ở khoảng nhiệt độ từ 750°F đến 850°F.

### **5.2 Ảnh hưởng của áp suất và lượng hydro sử dụng**

Lượng hydro sử dụng trong quá trình vừa tham gia phản ứng và vừa có tác dụng bảo vệ bề mặt xúc tác, hạn chế quá trình tạo cốc.

Quá trình Hydrocracking là quá trình tăng số mole nên nó thích hợp hoạt động ở áp suất thấp. Thông thường áp suất khoảng 1.200 psig, lượng hydro tiêu thụ khoảng 1000 – 2000 scf/bbl. Nhưng đối với chế độ hoạt động khắc khe thì đòi hỏi phải phá hủy các hợp chất nặng và mở vòng nên nó cần áp suất khoảng 2000 psig và lượng hydro tiêu thụ khoảng từ 3000 – 4000 scf/bbl trở lên.

Lượng hydro sử dụng càng nhiều thì càng có lợi về mặt chuyển hóa, nó mất khoảng 25% cho các phản ứng loại lưu huỳnh và bão hòa các hợp chất olefin, aromatic. Hàm lượng hydro tại cửa ra của bình phản ứng yêu cầu phải

cao để ngăn chặn quá trình tích tụ cốc và đầu độc xúc tác. Phải tiến hành làm sạch và bổ sung thêm hydro cho dòng tuần hoàn.

## 6. Sơ đồ công nghệ Hydrocracking tiêu biểu

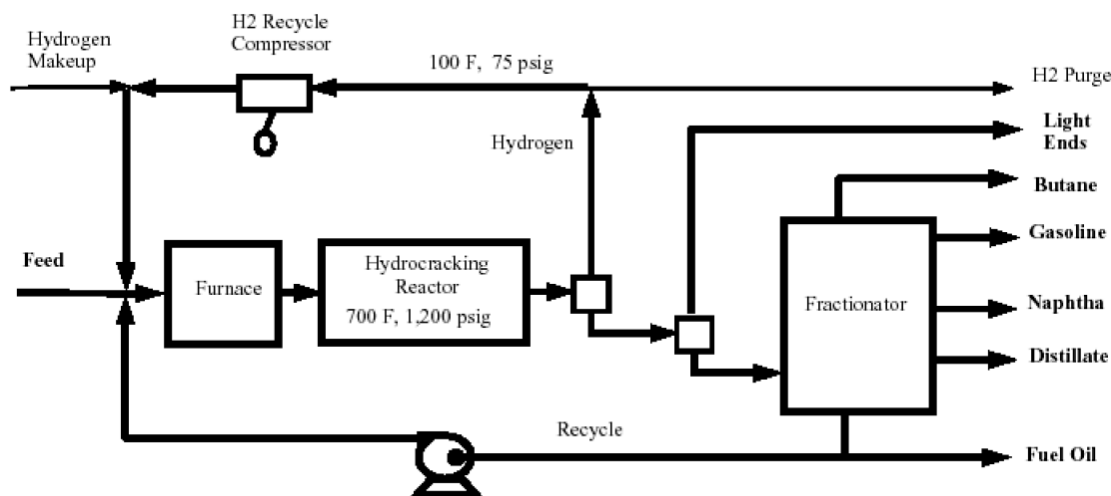
Vì phản ứng chính là cracking xúc tác nên có thể xem như hàm lượng các hợp chất  $C_1$ ,  $C_2$  là rất thấp, nếu có thì ta nhập chung với dòng khí  $H_2S$  và  $NH_3$  Rửa bằng nước để hoà tan các muối có khả năng tạo thành.



Quá trình cracking hydro không được sử dụng rộng rãi vì lí do kinh tế như áp suất cao đòi hỏi thiết bị lớn, vận hành cần  $H_2$ .

### 6.1 Quá trình Hydrocracking một cấp

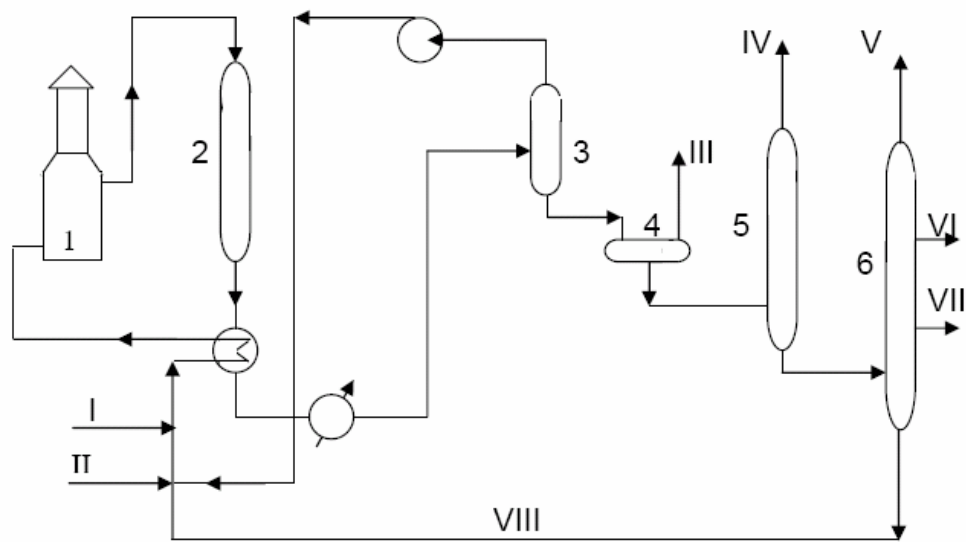
Quá trình Single stage Hydrocracking chỉ có một bình phản ứng, nó thường sử dụng cho các nguồn nhập liệu từ gasoil đến distillat. Quá trình này đòi hỏi phải giới hạn hàm lượng  $H_2S$  trong nguyên liệu sao cho không ảnh hưởng đến xúc tác.



*Single stage Hydrocracking*

Chất xúc tác desulfua thường nằm ở lớp trên trong bình phản ứng và xúc tác hydrocracking nằm ở lớp phía dưới. Các phản ứng ổn định olefin thường là nguyên nhân gây nên quá nhiệt cục bộ, vì thế hydro thường được bổ sung ở giữa của lớp xúc tác nhằm mục đích làm mát.

Phương án hydrocracking một bậc đơn giản, kinh tế và cho phép thu được distilat trung bình tối đa. Tuy nhiên sơ đồ một bậc không cho phép nhận được hiệu suất xăng cao, do đó hạn chế ứng dụng trong thực tế.



*Sơ đồ hydrocracking một bậc*

1- Lò nung; 2- lò phản ứng; 3- tháp tách áp suất cao; 4- tháp tách áp suất thấp; 5- tháp debutan; 6- tháp chưng cất.

I – Nguyên liệu; II- hydro; III- khí; IV- khí hydrocarbon; V- xăng nhẹ; VI- xăng nặng; VII- distilat trung bình; VIII- cặn tuần hoàn.

Cân bằng vật chất của sơ đồ hydrocracking một bậc nguyên liệu gasoil chân không:

<u>Đầu vào, %k.l.</u>	
<i>Nguyên liệu</i>	100
<i>Hydro</i>	2,69
<hr/>	
Cộng	102,69
<u>Sản phẩm:, %k.l.</u>	
$NH_3$	0,16
$H_2S$	2,57
$C_1$	0,43
$C_2$	0,60
$C_3$	1,43
$C_4$	2,33
$C_5$	2,09
$C_6$	3,72
<i>Phân đoạn <math>C_7 \div 177^\circ C</math></i>	16,25
<i>Phân đoạn <math>177 \div 343^\circ C</math></i>	73,11
<hr/>	
Cộng	102,69

Tính chất của nguyên liệu gasoil chân không sử dụng cho hydrocracking như sau:

Khối lượng riêng ở 20°C, kg/m<sup>3</sup> 927

Thành phần phân đoạn, °C:

Nhiệt độ sôi đầu 310

10% 371

30% 420

50% 449

90% 513

Nhiệt độ sôi cuối 546

Hàm lượng, %k.l.

Lưu huỳnh 2,42

Nitơ 0,13

Nhiệt độ đông đặc, °C

21

Độ cốc, %k.l.

0,17

Hàm lượng hydrocarbon thơm, %k.l. 50,5

Tính chất của sản phẩm hydrocracking được trình bày trong bảng.

*Tính chất của sản phẩm hydrocracking một bậc*

<b>Tham số</b>	<b>Xăng nhẹ</b>	<b>Xăng nặng</b>	<b>Nhiên liệu diesel</b>
Tỷ trọng ở 20°C, kg/m <sup>3</sup>	661,5	752,3	825,6
Thành phần phân đoạn, °C:			
Nhiệt độ sôi đầu	32	93	177
10% (t.t.)	41	104	202
50% (t.t.)	54	129	256
90% (t.t.)	71	157	318
Nhiệt độ sôi cuối	82	168	343
Hàm lượng, %k.l.			
Hydrocarbon thơm	1	6	-
Naphten	14	52	-
Parafin	85	42	-
Trị số octan (RON)	76	55	-
Trị số cetan	-	-	50
Nhiệt độ đông đặc, °C	-	-	-43

## **6.2 Quá trình Hydrocracking hai cấp**

Sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp rất cơ động, trong đó có thể chế biến nguyên liệu với hàm lượng tạp chất đầu độc xúc tác hydrocracking cao; thay đổi điều kiện quá trình, cho phép thu được những sản phẩm mong muốn

với hiệu suất cao nhất như xăng, nhiên liệu phản lực hoặc diesel. Trong trường hợp này trong bậc đầu tiên hành làm sạch bằng hydro và cracking một phần, bậc hai – hydrocracking.

*Tính chất của sản phẩm hydrocracking hai bậc gasoil chân không\*, tiến hành không làm sạch sản phẩm của bậc I*

Tham số	Chế độ để nhận được hiệu suất cao nhất sản phẩm		
	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel
<u>Đầu vào</u> , %k.l.			
<i>Nguyên liệu</i>	100,00	100,00	100,00
<i>Hydro</i>	3,94	2,98	2,53
Cộng	103,94	102,98	102,53
<u>Sản phẩm</u> ., %k.l.			
<i>NH<sub>3</sub></i>	0,20	0,20	0,20
<i>H<sub>2</sub>S</i>	2,60	2,60	2,60
<i>C<sub>1</sub>- C<sub>3</sub></i>	4,20	2,60	2,00
<i>C<sub>4</sub></i>	14,10	8,58	4,67
<i>Xăng nhẹ</i>	24,30	15,56	8,27
<i>Xăng nặng</i>	58,54**	23,82 <sup>3*</sup>	26,35 <sup>3*</sup>
<i>Nhiên liệu phản lực</i>	-	49,62	-
<i>Nhiên liệu Diesel</i>	-	-	58,44
Cộng	103,94	102,98	102,53

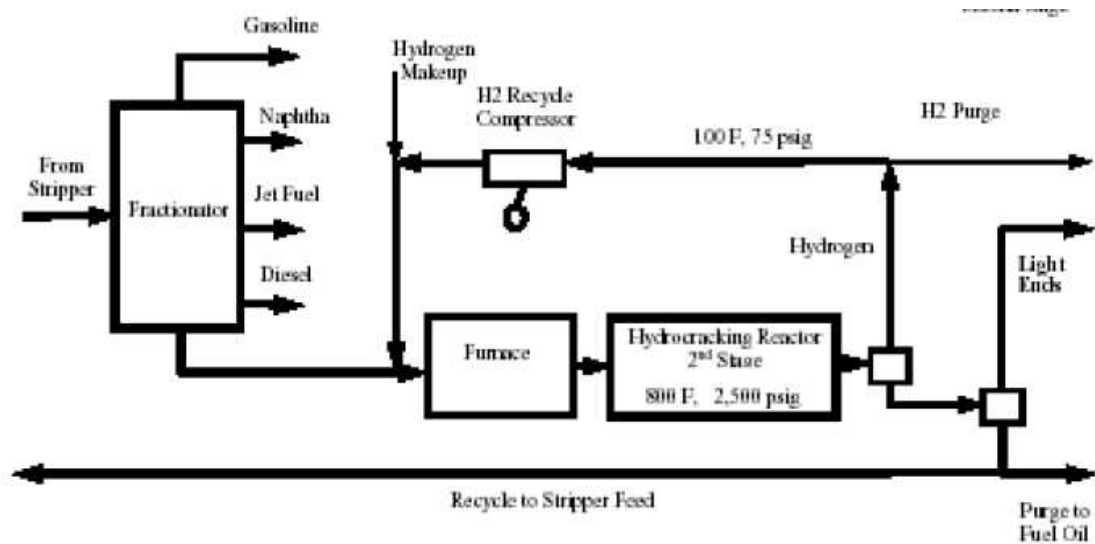
\*) Tính chất của Gasoil chân không như trên

\*\*\*) Nhiệt độ sôi cuối của xăng là 177°C

<sup>3</sup>\*) Nhiệt độ sôi cuối của xăng là 142°C

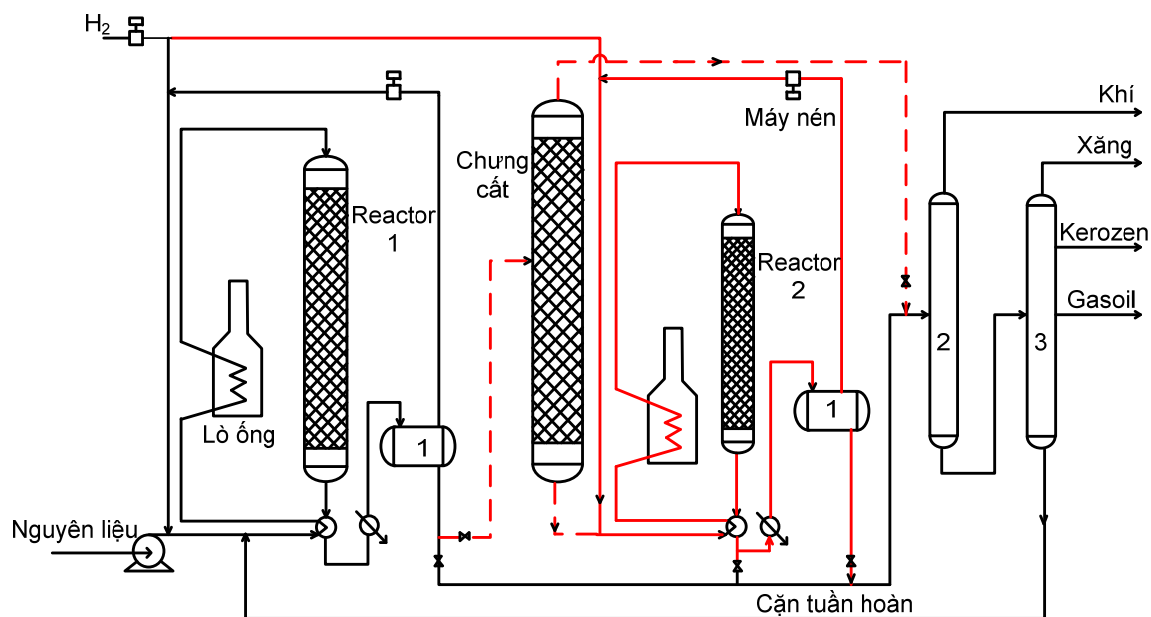
Tính chất của sản phẩm hydrocracking hai bậc ở chế độ sản xuất nhiên liệu diesel với hiệu suất cao nhất

Tham số	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel
Tỷ trọng ở 20°C, kg/m <sup>3</sup>	661,5	754,7	825,6
Thành phần phân đoạn, °C:			
<i>Nhiệt độ sôi đầu</i>	35	96	177
10% (t.t.)	44	109	201
50% (t.t.)	59	132	257
90% (t.t.)	74	158	318
<i>Nhiệt độ sôi cuối</i>	84	175	348
Hàm lượng, %k.l.			
Hydrocarbon thơm	1	6	-
Naphten	14	56	-
Parafin	85	38	-
Trị số octan (RON)	80,4	62,5	-
Trị số cetan	-	-	50
Nhiệt độ đông đặc, °C	-	-	-46



*Severe Two stage Hydrocracking*

Có hai sơ đồ công nghệ dạng này. Trong sơ đồ thứ nhất, sau phản ứng bậc thứ nhất tiến hành làm lạnh và tách sản phẩm phản ứng và tách hydrosulfur, amoniac và các khí hydrocarbon nhẹ ra khỏi sản phẩm. Trong sơ đồ thứ hai, sản phẩm của phản ứng bậc thứ nhất cùng với hydrosulfur, amoniac được đưa trực tiếp vào phản ứng bậc thứ hai, vì hydrosulfur và amoniac không phải là chất đầu độc một số xúc tác cho phản ứng trong bậc thứ hai.



- 1 - Bình tách cao áp
- 2 - Thiết bị tách áp suất thường
- 3 - Cột chưng cất

### Sơ đồ công nghệ Hydrocracking hai cấp linh hoạt

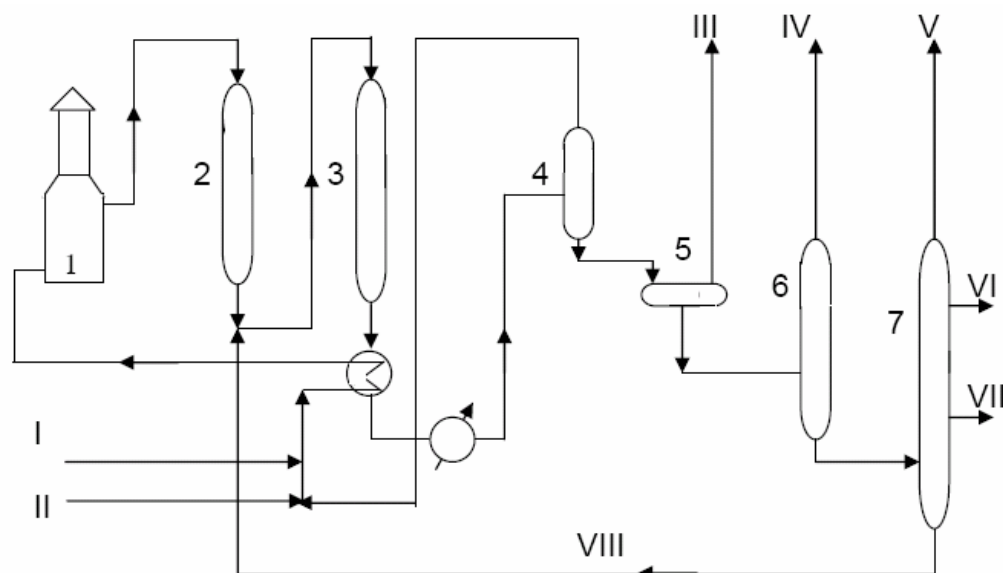
Quá trình với lớp xúc tác tĩnh tiến hành ở điều kiện sau:

Áp suất, MPa	5 ÷ 20
Nhiệt độ, °C	250 ÷ 450
Tốc độ nạp nguyên liệu, giờ <sup>-1</sup>	0,5 ÷ 2,0
Bội số tuần hoàn khí chứa hydro, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	400 ÷ 1.000

Trong thực tế trong các hệ thống với xúc tác lớp tĩnh có thể thực hiện hoàn nguyên oxy hóa xúc tác trực tiếp trong lò phản ứng. Hoàn nguyên oxy hóa xúc tác hydrocracking tiến hành ở áp suất 36 MPa trong dòng khí tro tuần hoàn có thêm không khí. Lượng không khí thêm vào khí tro được tính toán sao cho khi đốt cốc trên xúc tác nhiệt độ không tăng quá 530 ÷ 550°C. Phương pháp hoàn nguyên oxy hóa như vậy đòi hỏi phải thêm vào các thiết bị



chính của sơ đồ máy nén không khí áp suất cao, các bình chứa đệm áp suất cao và ống dẫn để nạp khí trơ và không khí.



*Sơ đồ hydrocracking hai bậc không tiến hành làm sạch sản phẩm của giai đoạn I.*

1- Lò nung; 2- lò phản ứng bậc thứ nhất; 3- lò phản ứng bậc thứ hai; 4- tháp tách áp suất cao; 5- tháp tách áp suất thấp; 6- tháp debutan; 7- tháp chưng cất.

I – Nguyên liệu; II- hydro; III- khí; IV- khí hydrocarbon; V- xăng nhẹ; VI- xăng nặng; VII- distilat trung bình; VIII- cặn tuần hoàn.

Để chế biến cặn chân không và nguyên liệu có nhiệt độ sôi rộng (thí dụ,  $170 \div 550^{\circ}\text{C}$ ) đã thiết kế các quá trình với xúc tác tầng sôi (quá trình H-oil, HC..). Mục đích chính của quá trình này là thu được phạm đoạn distilat trung bình.

## QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

---

### 1. Giới thiệu

Từ sau năm 1900, ô tô ra đời đã thúc đẩy việc sản xuất xăng từ nhà máy lọc dầu. Lúc đó xăng chủ yếu chỉ lấy từ chưng cất trực tiếp. Đến khoảng 1912 thì chưng cất trực tiếp không còn thoả mãn với nhu cầu về xăng ngày một tăng cao. Mặt khác xăng loại này chứa một lượng đáng kể khí “ướt”  $C_1-C_4$  làm cho độ bay hơi của xăng tăng và khả năng chống kích nổ không cao ( thể hiện qua chỉ số octan chỉ xấp xỉ 60). Từ đó các nhà lọc dầu nghiên cứu và phát triển một loạt các quá trình chế biến dầu nhằm sản xuất ra xăng có chất lượng cao hơn. Về cơ bản xăng thương phẩm ngày nay được pha trộn từ các sản phẩm của các quá trình sau : xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô, xăng từ cracking nhiệt và cracking xúc tác, xăng reforming xúc tác, xăng từ đồng phân hóa, alkyl hóa, có thể có thêm các hợp phần từ hydocracking, từ polymer hoá . Ngày nay việc sử dụng các động cơ có hệ số nén cao đòi hỏi chất lượng nhiên liệu, đặc biệt là chỉ số octan cao. Để đáp ứng yêu cầu đó, người ta pha trộn vào xăng các phụ gia hoặc tăng cường các hợp phần hydrocacbon cho chỉ số octan cao.

Hiện tại với các tiêu chuẩn nghiêm ngặt về môi trường một loại phụ gia truyền thống là tetraethyl chì, tuy làm tăng chỉ số octan lên 15-20 số nhưng lại gây độc hại đối với sức khỏe con người, nên gần như được loại bỏ hoàn toàn. Đối với các phụ gia thay thế hữu hiệu như MTBE, TAME cũng đã có một số ý kiến nghi ngờ về khả năng chậm phân hủy của chúng trong môi trường. Hiện tại ở Việt nam xuất hiện một số phụ gia mới chứa Mn, Fe có thể thay thế tạm thời các phụ gia truyền thống. Nhưng các phụ gia trên cơ sở kim loại này cũng còn gây nhiều tranh luận, cần được tiếp tục làm sáng tỏ về khả năng ô nhiễm môi trường.

Người ta có xu hướng lựa chọn phương án thứ hai, tăng cường các hợp phần pha chế từ các quá trình chế biến sâu như cracking, reforming, đồng

phân hóa... Các hợp phần này cho chỉ số octan cao hơn nhiều so với xăng từ chưng cất trực tiếp, mà lại ít gây ô nhiễm môi trường.

Xăng pha trộn nhằm mục đích đạt những chỉ tiêu quan trọng sau :

- Áp suất hơi bão hòa (RVP- Reid Vapor Pressure) : Đo áp suất hơi của các hydrocarbon, cần thiết cho sự khởi động của động cơ.
- Chỉ số octan : Đo mức độ chống kích nổ của xăng, chỉ tiêu quan trọng vì động cơ kích nổ thấp sẽ hoạt động hiệu quả hơn và tiết kiệm được năng lượng.
- Độ độc hại : Đo các hợp phần độc hại trong xăng. Các nhà máy lọc dầu thường chú ý đến hàm lượng benzen, olefin, lưu huỳnh.

Chỉ số octan là đại lượng được quan tâm hơn cả và thường được lựa chọn để đánh giá và điều chỉnh chất lượng xăng. Tùy thuộc vào chỉ số octan mà người ta có thể chia thành xăng thường (regular) hoặc xăng chất lượng cao (premium). Ở nhiều nước, các phương tiện vận tải lựa chọn mức chất lượng xăng theo chỉ số octan theo sự hướng dẫn của các nhà chế tạo động cơ. Có 2 mức chất lượng 87 và 89, thường sử dụng mức 87 hơn. Cần hiểu đây là giá trị trung bình giữa chỉ số octan đo theo phương pháp nghiên cứu và chỉ số octan đo theo phương pháp mô tơ:  $(RON+MON)/2$ . Ở các cây xăng VN người ta niêm yết giá xăng theo chỉ số RON.

Có thể thấy đối với phân đoạn xăng nhẹ ( $t_{sd} < 80^{\circ}C$ ) tương đối khó có thể cải thiện chỉ số octan bằng các chuyển hóa hoá học, ngoại trừ một quá trình duy nhất có thể áp dụng, đó là đồng phân hóa, trong đó các n-parafin được chuyển thành các isoparafin, làm tăng đáng kể chỉ số octan. Với các phân đoạn xăng nặng ( $t_{sd} > 80^{\circ}C$ ) giàu parafin và naphten có thể làm tăng chỉ số octan nếu chuyển hóa chúng thành các hydrocarbon thơm (aromatics). Đây chính là nguyên tắc của quá trình reforming xúc tác.

Reforming xúc tác là quá trình lọc dầu nhằm chuyển hóa phân đoạn naphta nặng được chưng cất trực tiếp từ dầu thô hoặc từ một số quá trình chế biến thứ cấp khác như FCC, hidrocracking, visbreaking, có chỉ số octan thấp (RON =30-50) thành hợp phần cơ sở của xăng thương phẩm có chỉ số octan cao (RON =95-104).

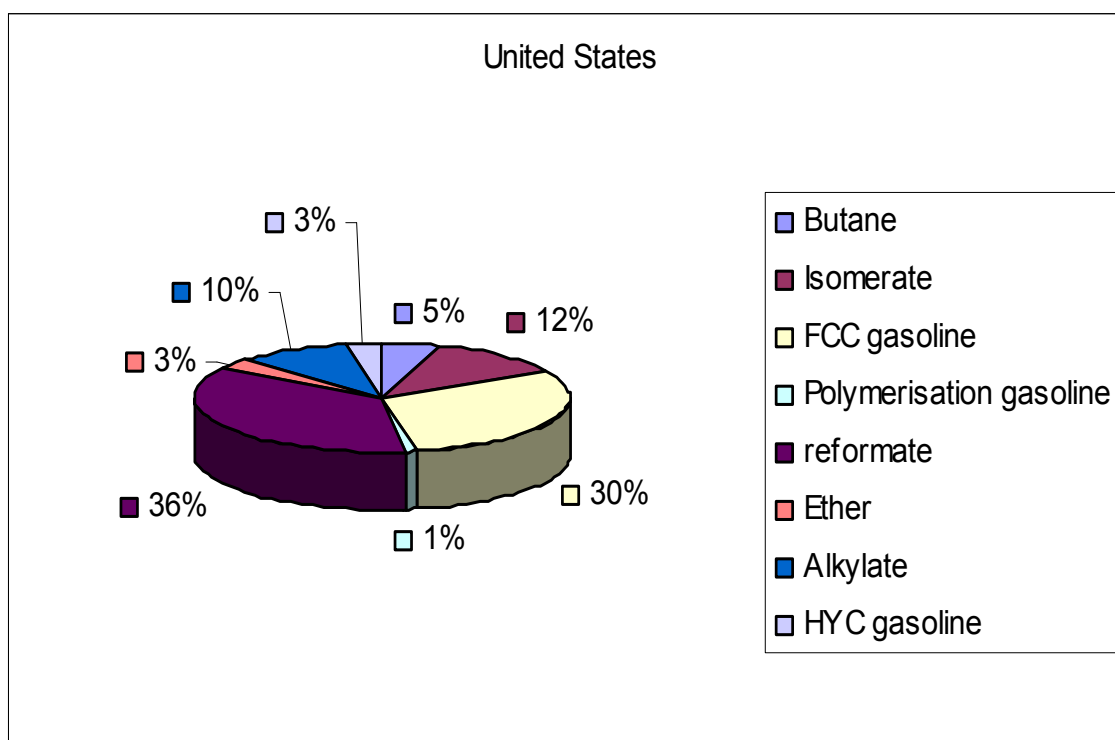
Về mặt bản chất hóa học đây là quá trình chuyển hóa các n-parafin và naphten có mặt trong phân đoạn thành các hydrocarbon thơm. Chính các

hydrocacbon thơm với chỉ số octan rất cao đã làm cho xăng reforming có chỉ số octan cao đứng hàng đầu trong số các xăng thành phần

Thành phần xăng thông dụng hiện nay trên thế giới thường chứa :

- Xăng cracking xúc tác : 35% t.t
- Xăng reforming xúc tác : 30% t.t
- Xăng alkyl hóa : 20% t.t
- Xăng isomer hóa : 15% t.t

Từ các số liệu trên cho thấy, xăng reforming đứng thứ hai trong xăng thương phẩm, chỉ sau xăng cracking. Thậm chí ở một số khu vực như Mỹ, Tây Âu, xăng reforming có phần vượt trội.



*Phân bố thành phần xăng thương mại Mỹ*

Một số tính chất của reformat :

- Thành phần cất: thông thường từ 35 – 190°C
- Tỷ trọng : 0,76 – 0,78
- Chỉ số octan RON : 94 – 103 (tùy thuộc điều kiện công nghệ)

Do vị trí quan trọng của xăng reforming trong thành phần xăng thương phẩm, đặc biệt là xăng chất lượng cao mà hiện nay trong mỗi nhà máy lọc dầu trên thế giới thường có tối thiểu là một phân xưởng reforming xúc tác. Công

suất chế biến nằm trong khoảng 40 tấn/giờ đến 150 tấn/giờ. Tổng công suất của các phân xưởng reforming xúc tác trong tất cả các nhà máy lọc dầu ở Pháp lên tới 18 triệu tấn trong một năm.

Ngoài ra, reforming còn cung cấp nguyên liệu BTX cho hoá dầu và cung cấp H<sub>2</sub> cho quá trình xử lý và chuyển hoá bằng H<sub>2</sub> trong nhà máy lọc dầu.

## 2. Nguyên liệu và sản phẩm

### 2.1 Nguyên liệu của quá trình

Xuất xứ: Xăng từ chưng cất trực tiếp, Xăng từ quá trình Visbreaking, Hydrocracking, Phân đoạn giữa của sản phẩm FCC

Thành phần: Hỗn hợp hydrocarbon từ C<sub>7</sub> đến C<sub>11</sub> (trong trường hợp nhà máy không có phân xưởng isomerisation có thể sử dụng phân đoạn C<sub>5</sub> đến C<sub>11</sub>)

Tính chất:

- Khoảng chưng cất: 60-180°C
- Tỷ trọng: 0.7-0.8 g/cm<sup>3</sup>
- Trọng lượng phân tử trung bình: 100-110
- RON: 40-60

Thành phần nhóm:

- |            |             |
|------------|-------------|
| - Paraffin | : 40-60 wt% |
| - Olefin   | : 0 wt%     |
| - Naphtene | : 20-30 wt% |
| - Aromatic | : 10-15 wt% |

Hàm lượng tạp chất: Xúc tác rất nhạy với các chất độc có trong nguyên liệu, do đó cần thiết phải làm sạch nguyên liệu (dùng các công nghệ làm sạch HDS, HDN, HDM). Giới hạn tạp chất cho phép trong nguyên liệu (sau khi làm sạch):

- S < 1ppm
- N (hữu cơ) ≤ 1 ppm
- H<sub>2</sub>O (và các hợp chất chứa oxy) ≤ 4 ppm
- Kim loại (AS, Cu, Pb...) ≤ 15 ppb
- Olefin và các diolefin = 0
- Halogen (F) ≤ 1 ppm

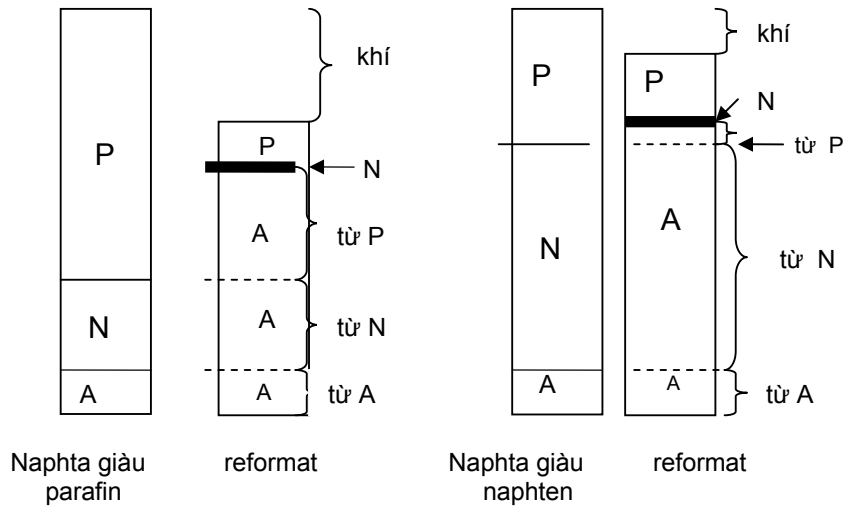
- Metals (Pb, As, Sb, Cu...) < 1ppb

Về nguyên tắc người ta có thể sử dụng phân đoạn naphtha từ 60–180°C để tiến hành quá trình reforming. Nhưng ngày nay người ta thường sử dụng các phân đoạn có giới hạn sôi đầu  $\geq 80^\circ\text{C}$  để làm nguyên liệu. Giới hạn sôi đầu được thiết lập như vậy nhằm loại bớt các hợp phần  $\text{C}_6$  để chuyển hóa thành benzen là một hợp chất độc hại, cần tiến tới loại bỏ theo tiêu chuẩn mới về môi trường.

Giới hạn sôi cuối của nguyên liệu thường được chọn trong khoảng 165–180°C. Giới hạn sôi cuối của nguyên liệu không nên cao quá 180°C vì xăng reforming chứa nhiều hydrocacbon thơm, có nhiệt độ sôi lớn hơn nguyên liệu khoảng 20°C. Mà giới hạn sôi cuối của xăng thành phẩm (chứa từ 40–50% reformat) theo tiêu chuẩn thế giới chỉ cho phép đến 200–205°C. Ngoài ra nếu điểm sôi cuối của nguyên liệu quá cao sẽ dẫn tới quá trình cốc hóa các hydrocacbon nặng, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Ảnh hưởng chiều dài mạch cacbon (liên quan đến điểm sôi cuối của nguyên liệu) đến chuyển hóa naphten ít thấy rõ vì phản ứng xảy ra nhanh. Đối với parafin, chiều dài mạch càng tăng (trọng lượng phân tử càng cao) thì quá trình dehydro vòng hoá càng thuận lợi. Tuy nhiên mạch cacbon cũng càng dễ gãy hơn do cracking.

Phản ứng dehydro hóa naphten thành hợp chất thơm xảy ra dễ dàng, với vận tốc lớn hơn nhiều so với phản ứng dehydro vòng hóa parafin thành hợp chất thơm. Như vậy, nguyên liệu càng giàu parafin càng khó chuyển hóa thành reformat so với nguyên liệu giàu naphten. Có thể mô tả định tính sự chuyển hóa trên hai phân đoạn như hình sau:



Vì vậy, để đạt được chất lượng sản phẩm mong muốn (ví dụ, với RON định trước) nguyên liệu giàu parafin đòi hỏi nhiệt độ phản ứng cao hơn (tăng độ khắc nghiệt hóa của quá trình).

Trong công nghiệp người ta thường đánh giá khả năng chuyển hóa của nguyên liệu thành sản phẩm thơm dựa vào giá trị  $N+2A$  (N, A - % trọng lượng của naphten và aromat tương ứng có trong nguyên liệu). Giá trị này càng cao thì khả năng thơm hóa càng lớn, độ khắc nghiệt của quá trình vận hành càng giảm. Chỉ số  $N+2A$  biến thiên trong khoảng 30- 80.

Hãng UOP (Mỹ) có đưa ra hệ số  $K_{UOP}$  có liên quan đến chỉ số  $N+2A$  theo công thức sau:  $K_{UOP} = 12,6 - (N+2A)/100$ .

Với mục đích sản xuất BTX cho hóa dầu thì việc lựa chọn nguồn nguyên liệu và giới hạn điểm cắt phân đoạn đóng vai trò quan trọng. Để thu tổng BTX người ta thường chọn phân đoạn 60- 145°C. Nếu chỉ để thu benzen chọn phân đoạn 65-85°C. Thu toluen chọn phân đoạn 85-120°C. Thu xylen chọn phân đoạn 120-145°C.

*Thành phần và tính chất của một số nguyên liệu reforming*

	<b>Naphta trung bình từ hydrocracking</b>	<b>Naphta Trung Đông</b>	<b>Naphta giàu parafin (Ả rập)</b>	<b>Naphta giàu naphten (Nigeria)</b>
ASDTM D86, oC				
IBP	98	81	92	88
10%	115	105	106	107

30%	127	113	115	115
50%	140	119	123	123
70%	157	129	132	132
90%	180	143	147	145
FBP	201	166	155	161
Thành phần,% V				
Parafin	33	45	66,8	29,3
Naphten	55	45	21,8	61,9
Aromatic	12	10	11,4	8,8
N+2A	79	65	44,6	79,6
RON	62	55	50	66
$d_{15}^4$	0,775	0,754	0,716	0,779

Trong công nghiệp nguyên liệu cần được xử lý nhằm mục đích loại trừ các chất đầu độc xúc tác reforming (hợp chất S, N, nước, các kim loại...), điều chỉnh điểm cắt nguyên liệu phù hợp.

Có thể tóm tắt các bước xử lý sơ bộ nguyên liệu như sau:

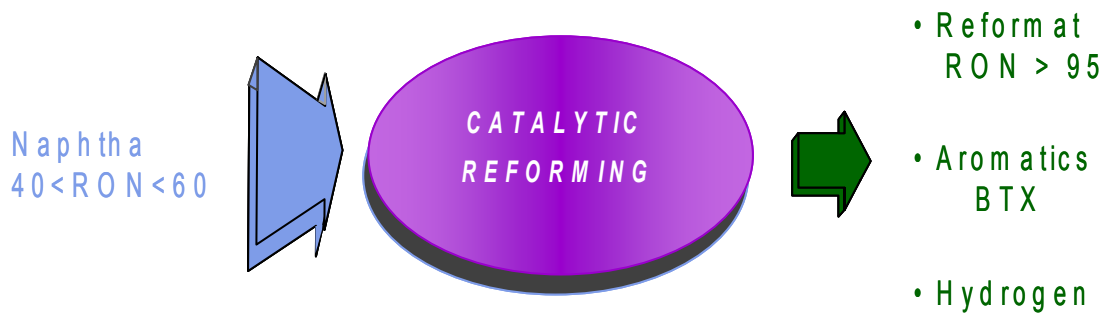
Cho nguyên liệu và hidro đi qua lò phản ứng có chứa xúc tác NiMo (hoặc CoMo) nhằm loại trừ các kim loại, các hợp chất chứa lưu huỳnh và hợp chất chứa nitơ (gọi chung là các quá trình xử lý dùng hidro).

- Trong trường hợp nguyên liệu là các phân đoạn xăng cracking cần thêm giai đoạn xử lý làm no hóa olefin nhằm loại trừ khả năng tạo nhựa.
- Tiếp theo cho nguyên liệu qua cột tách loại  $H_2S$  và nước.
- Trong nhiều trường hợp, cần tách phân đoạn xăng nhẹ ( đưa vào phân xưởng isomer  $C_5/C_6$ ) ra khỏi phân đoạn xăng nặng (dùng cho reforming xúc tác).

## ***2.2 Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác***

Có thể mô tả mối tương quan giữa nguyên liệu và sản phẩm của quá trình reforming xúc tác theo giản đồ sau :





Như vậy, từ naphtha nặng ban đầu với chỉ số octan thấp sau khi tiến hành reforming xúc tác, người ta thu được các sản phẩm với hiệu suất sau:

- Reformat (xăng C<sub>5</sub>+ ) : 80 - 92%
- C<sub>4</sub> : 3 - 11%
- C<sub>3</sub> : 2 - 9%
- Khí nhiên liệu C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> : 2 - 4%
- Hidro : 1,5 - 3,5 %

Trong đó các sản phẩm quan trọng hơn cả là reformat (xăng C<sub>5</sub>+), các hydrocarbon thơm - mà chủ yếu là benzen, toluen, xylen (BTX) và khí hydro kỹ thuật.

#### a. Sản phẩm xăng reforming xúc tác

Một số tính chất của xăng (reformat) :

- Thành phần cất: thông thường từ 35–190°C
- Tỷ trọng: 0,76 – 0,78
- Chỉ số octan RON: 94 – 103
- Thành phần hydrocarbon: chủ yếu là aromatic và paraffin, naphten chỉ chiếm < 10%, olefin không đáng kể.

Do có chất lượng cao (chỉ số octan cao nhất trong số các xăng thành phần, thu được từ quá trình lọc dầu), hàm lượng olefin lại rất thấp nên xăng reforming có thể sử dụng làm xăng máy bay.

Sự thay đổi thành phần và tính chất của xăng reformat trong các giới hạn nêu trên phụ thuộc vào nguyên liệu ban đầu, điều kiện công nghệ, chất xúc tác.

Ví dụ tương quan giữa nguyên liệu là naphtha Trung đông và sản phẩm reforming trình bày trên bảng sau.

*So sánh Nguyên liệu – Sản phẩm reforming từ dầu thô Trung Đông*

	$d_{15}^4$	ASTM D86					Thành phần, %V				RON
		IBP	10 %	50 %	90 %	FBP	P	N	A	N+2A	
Nguyên liệu	0,754	81	105	119	143	166	45	45	10	65	55
Sản phẩm C <sub>5</sub> +	0,701	60	93	118	152	185	40	5	55	115	95

Thành phần parafin trong nguyên liệu khá ảnh hưởng đến chất lượng xăng C<sub>5</sub>+

Nếu chỉ sử dụng toàn bộ reformat làm xăng thương phẩm sẽ không kinh tế, do hàm lượng hydrocacbon thơm quá cao, tạo nhiều cặn trong động cơ và gây ô nhiễm môi trường. Xăng này lại có áp suất hơi bão hòa thấp, làm cho động cơ khó khởi động. Chính vì vậy người ta đưa vào xăng thương phẩm các hợp phần khác như xăng đồng phân hóa, xăng alkylat, butan, MTBE...

#### *b. Khí hydro kỹ thuật*

Đây là sản phẩm khá quan trọng của quá trình reforming xúc tác. Hàm lượng hydro trong khí chiếm 70 – 90%. Thành phần nguyên liệu, chất xúc tác và điều kiện công nghệ cũng ảnh hưởng đến hàm lượng hydro trong khí. Khí này một phần được sử dụng lại cho quá trình reforming, còn phần lớn được sử dụng cho các quá trình làm sạch bằng hydro (HDS, HDN, HDM...) hoặc các quá trình chuyển hóa có hydro (hydrocracking, hydroisomer hóa). Đây là nguồn thu hydro khá rẻ, hiệu suất cao ( thu được khoảng 90 – 120 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> nguyên liệu) và có thể làm sạch tùy mục đích sử dụng. Việc cải tiến công nghệ, xúc tác cho quá trình reforming nhằm làm tăng hiệu suất xăng thì cũng kéo theo sự gia tăng hàm lượng H<sub>2</sub> trong sản phẩm và thúc đẩy thêm sự phát triển các quá trình sử dụng hydro.

#### *c. Khí hóa lỏng LPG*

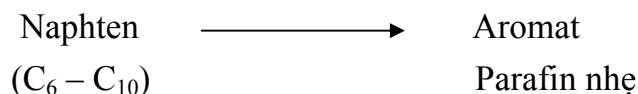
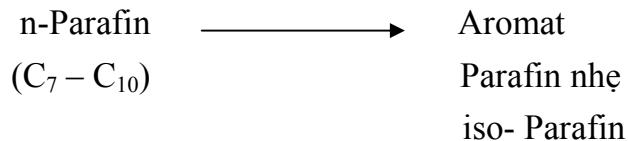
Khí hóa lỏng thu được sau khi cho sản phẩm đi qua tháp ổn định xăng, bao gồm chủ yếu propan và butan. Hiệu suất khí phụ thuộc vào tính chất của chất xúc tác mà trước tiên là độ axit. Đây là sản phẩm không mong muốn trong điều kiện reforming, vì sẽ làm giảm hiệu suất của sản phẩm chính là reformat.

#### *d. Sản phẩm hydrocacbon thơm*

Quá trình reforming còn cung cấp nguồn nguyên liệu BTX (benzen-toluen-xylene) cho hóa dầu. Các sản phẩm thơm trong quá trình này chiếm tới 65-75% trong tổng sản phẩm lỏng hoặc có thể cao hơn nữa với các công nghệ và xúc tác hiện đại. Trong đó đặc biệt quan trọng là paraxylene- nguyên liệu cho sản xuất chất dẻo, sợi tổng hợp, cao su nhân tạo, nguyên liệu cho công nghiệp dược phẩm, mỹ phẩm, thuốc nhuộm...

### 3. Các phản ứng hóa học

Nguyên liệu ban đầu cho reforming chủ yếu là phân đoạn naphtha nặng, có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng 80-180°C, chứa nhiều parafin và naphten, dưới tác động của nhiệt độ cao (khoảng 480-540°C), xúc tác đa chức năng và một áp suất vừa phải (5-30 atm), có thể xảy ra các hướng chuyển hóa cơ bản sau:



Chi tiết hơn, chúng ta chia các phản ứng xảy ra làm 2 nhóm như sau:

#### 3.1 Nhóm các phản ứng chính

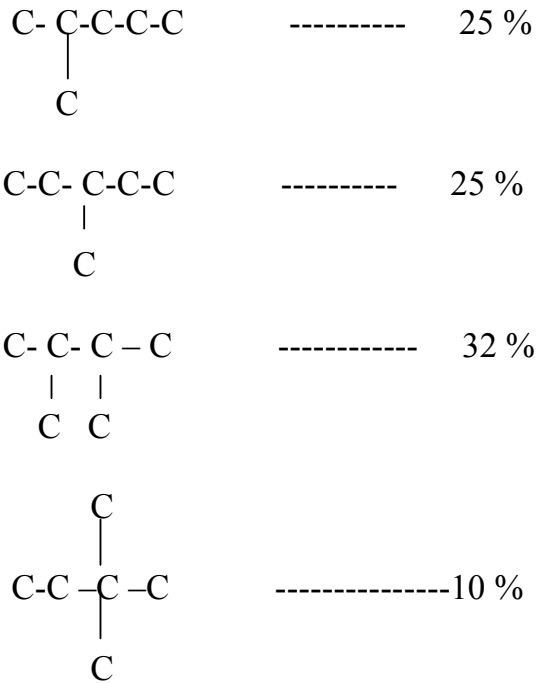
##### *Cracking hydrocacbon parafin*

Parafin là thành phần quan trọng của các phân đoạn gasoil. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng cracking parafin giảm dần theo chiều dài của mạch parafin tăng. Vì vậy khi cracking mạch hydrocacbon parafin càng dài thì càng dễ bẻ gãy.

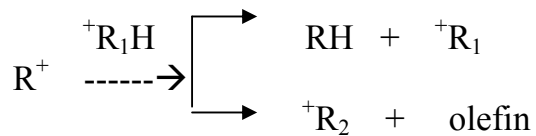
Sự phân nhánh và số lượng nhánh của parafin là rất quan trọng trong quá trình cracking, chúng liên quan đến sự tạo thành ion cacboni và do đó quyết định đến tốc độ tạo thành sản phẩm.

Ví dụ trường hợp chuyển hóa parafin n-C<sub>6</sub> (n-hexan) khi cracking trên xúc tác aluminosilicat:



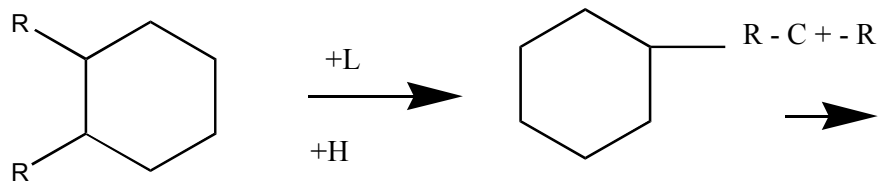


Phản ứng chính tạo sản phẩm phụ thuộc vào sự tương quan giữa phản ứng cracking theo quy tắc  $\beta$  và phản ứng chuyển hydro của ion cacboni.



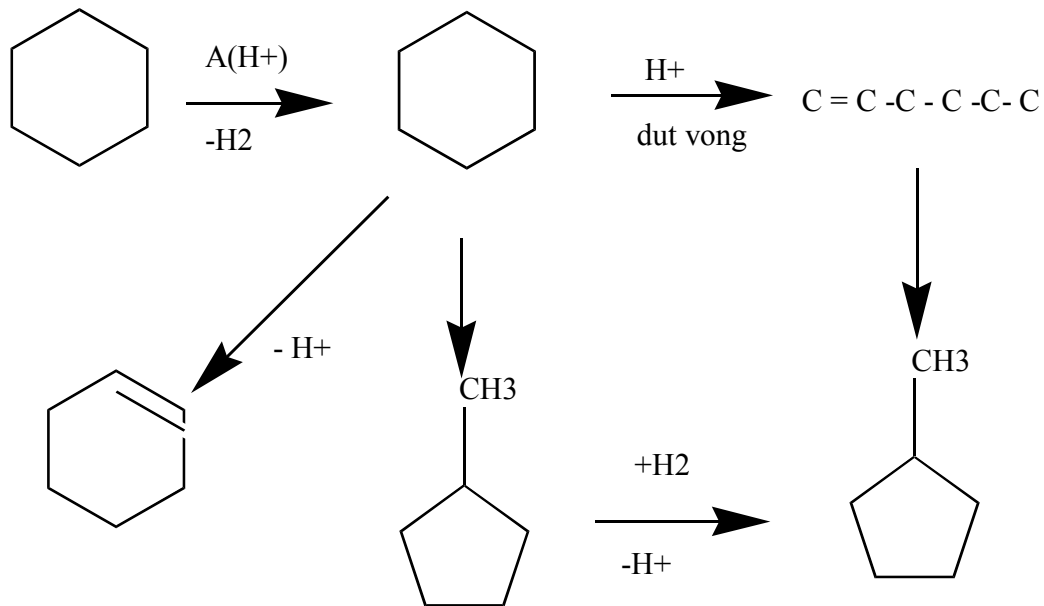
### ***Cracking hydrocacbon Naphten***

Trong quá trình cracking xúc tá Naphten chuyển hóa thành olefin C3 và C4. Các naphten có mạch bên dài hơn thường bị cắt nhánh tạo thành cyclohexan và olefin. Vòng naphten tiếp tục có thể bị khử hydro để tạo thành hydrocacbon thơm.



Ion cacboni bị đồng phân và cracking để tạo thành izo-parafin. (L là tâm axit Lewis và H là tâm axit Bronsted).

### Cracking cyclohexan

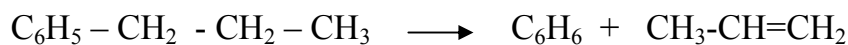


Như vậy qua cracking có thể thu được sản phẩm là vòng nhỏ hơn hoặc vòng đôi và cho nhiều sản phẩm lỏng hơn. Do vậy người ta cho rằng naphten là thành phần ưu điểm nhất đối với nguyên liệu cracking xúc tác.

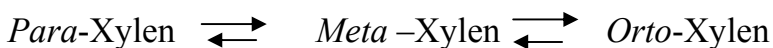
### Cracking hydrocacbon thơm (Aromatic)

Do các hợp chất alkyl thơm có vòng thơm rất bền nên khi cracking sẽ xảy ra quá trình cắt nhánh alkyl trước. Toluene có độ bền rất lớn vì không thể tách nhóm methyl hay ethyl 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 càng lớn.

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



### Phản ứng đồng phân hóa đối với hydrocacbon thơm



**Phản ứng khép vòng tạo ra hydrocacbon thơm đa vòng và cuối cùng hydrocacbon thơm đa vòng tham gia phản ứng ngưng tụ tạo cốc.**

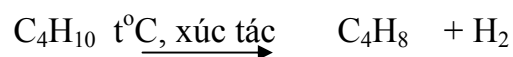
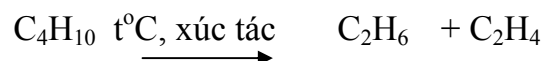
Tóm tắt quá trình cracking xúc tác đối với hydrocacbon riêng lẻ như sau:

Hydrocacbon	Sản phẩm quá trình cracking xúc tác
Parafin	-Olefin và parafin -Olefin và hydro -izo-parafin -Các hợp chất olefin có trọng lượng phân tử thấp
Olefin	-Parafin và đien -Parafin, naphten và hydrocacbon thơm -Polyme, cốc
Naphten	-Olefin -Cyclohexan và olefin -Hydrocacbon thơm
Hydrocacbon thơm (alkyl thơm)	-Parafin và alkyl có mạch bên ngắn -Đồng phân hóa, chuyển vị nhóm alkyl -Sản phẩm ngưng tụ và cốc.
<i>Phản ứng bậc 2:</i> Naphten+ Olefin	-Hydrocacbon thơm -Parafin
Hydrocacbon thơm + Olefin	-Sản phẩm ngưng tụ và cốc

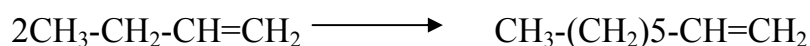
### 3.2 Nhóm các phản ứng phụ

Với nguyên liệu là parafin ngoài phản ứng chính là cắt mạch còn kèm theo phản ứng dehydro hóa

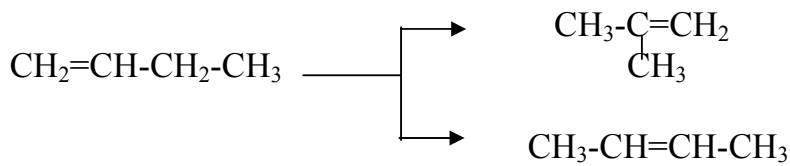
Ví dụ:



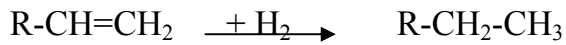
Với nguyên liệu là olefin thì ngoài phản ứng cracking còn có phản ứng trùng hợp:



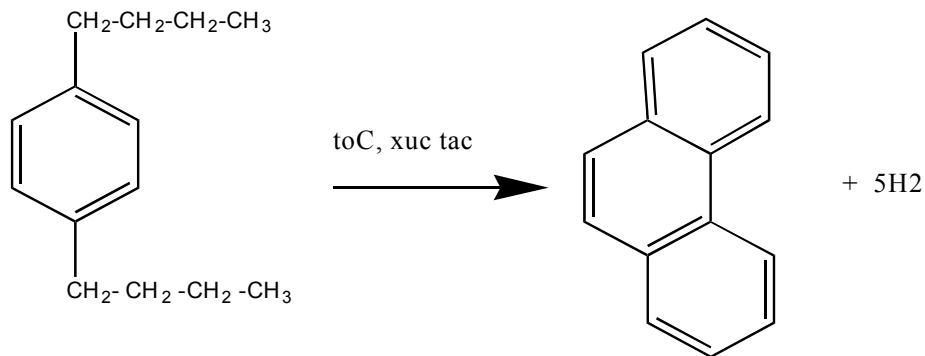
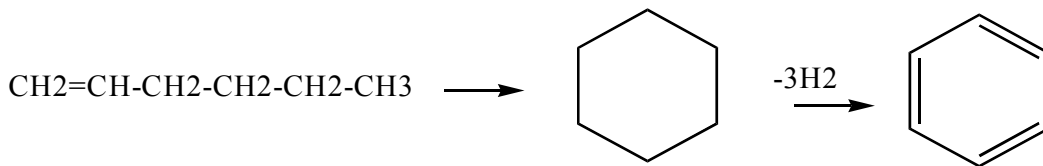
Phản ứng đồng phân hóa:



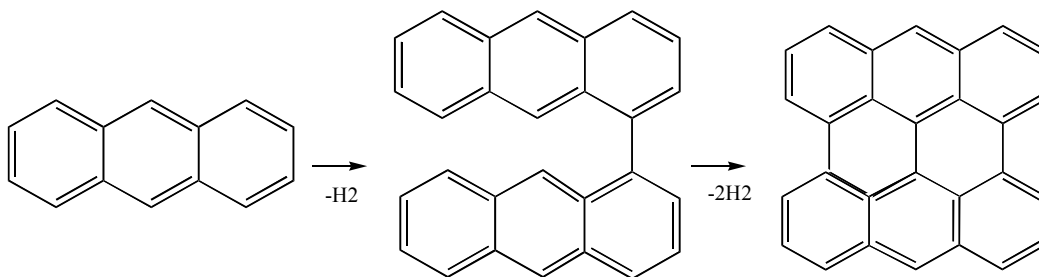
Phản ứng kết hợp Hydro tạo parafin:



Phản ứng khép vòng sau đó có thể bị khử H<sub>2</sub> thành các aromatic:



Ngoài ra còn xảy ra phản ứng ngưng tụ và tạo cốc:



Trong quá trình cracking xúc tác, phản ứng tạo cốc cần tìm giải pháp hạn chế vì chúng làm giảm hoạt tính của chất xúc tác.

Phản ứng tạo khí (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) cũng cần giới hạn, vì mục tiêu chính của cracking xúc tác là sản xuất xăng ô tô có chỉ số octan cao.

Các phản ứng trên dẫn tới làm giảm hiệu suất sản phẩm reformat và hydrogen, làm tăng điểm sôi cuối của reformat (do tạo các hydrocarbon thơm đa vòng, các olefin mạch dài và bản thân cốc) và làm giảm hoạt tính xúc tác.

Phản ứng hydrocracking toả nhiệt ( $\Delta H = -10$  kcal/mol) và điều kiện reforming thuận lợi cho hydrocracking, mặc dù quá trình xảy ra chậm. Ở nhiệt độ cao phản ứng xảy ra áp đảo so với đồng phân hóa và dehydro hoá parafin. Sản phẩm cracking chủ yếu là các hydrocacbon nhẹ  $C_1-C_5$ , mạch thẳng và mạch nhánh. Về phương diện nào đó quá trình này thuận lợi để có thể tạo thành các sản phẩm isoparafin có chỉ số octan cao hơn so với các sản phẩm của quá trình đồng phân hóa trong điều kiện reforming. Ví dụ, n-octan có chỉ số octan cực thấp ( $<0$ ), trong điều kiện reforming chỉ cho ra hỗn hợp cân bằng đồng phân  $C_8$  với chỉ số octan = 35, trong lúc đó hydrocracking  $C_8$  thành isopentan và propan, cho chỉ số octan xấp xỉ 90 đối với hợp phân  $C_5$ .

### 3.3 Cơ chế phản ứng reforming và sự tăng chỉ số octan

Ảnh hưởng nhiệt động học đến cơ chế phản ứng: Nhiệt phản ứng của một số phản ứng chính trong quá trình reforming được nêu trong bảng sau:

*Nhiệt phản ứng của một số quá trình*

STT	Phản ứng	$\Delta H$ (Kcal/mol)
1	Dehydro hóa parafin	31,5
2	Dehydro hóa naphten	52,8
3	Dehydro vòng hóa parafin	63,6
4	Đồng phân hóa parafin	-1 ÷ -5
5	Hydrocracking	-10

Dehydro hóa naphten và dehydro vòng hóa parafin là các phản ứng thu nhiệt mạnh (endothermic), dehydro hóa parafin thu nhiệt vừa phải, còn đồng phân hóa parafin toả nhiệt nhẹ (exothermic). Ba phản ứng đầu xảy ra thuận nghịch, có sự gia tăng số phân tử trong sản phẩm phản ứng (do hình thành  $H_2$ ), nên thuận lợi ở nhiệt độ cao, áp suất thấp.

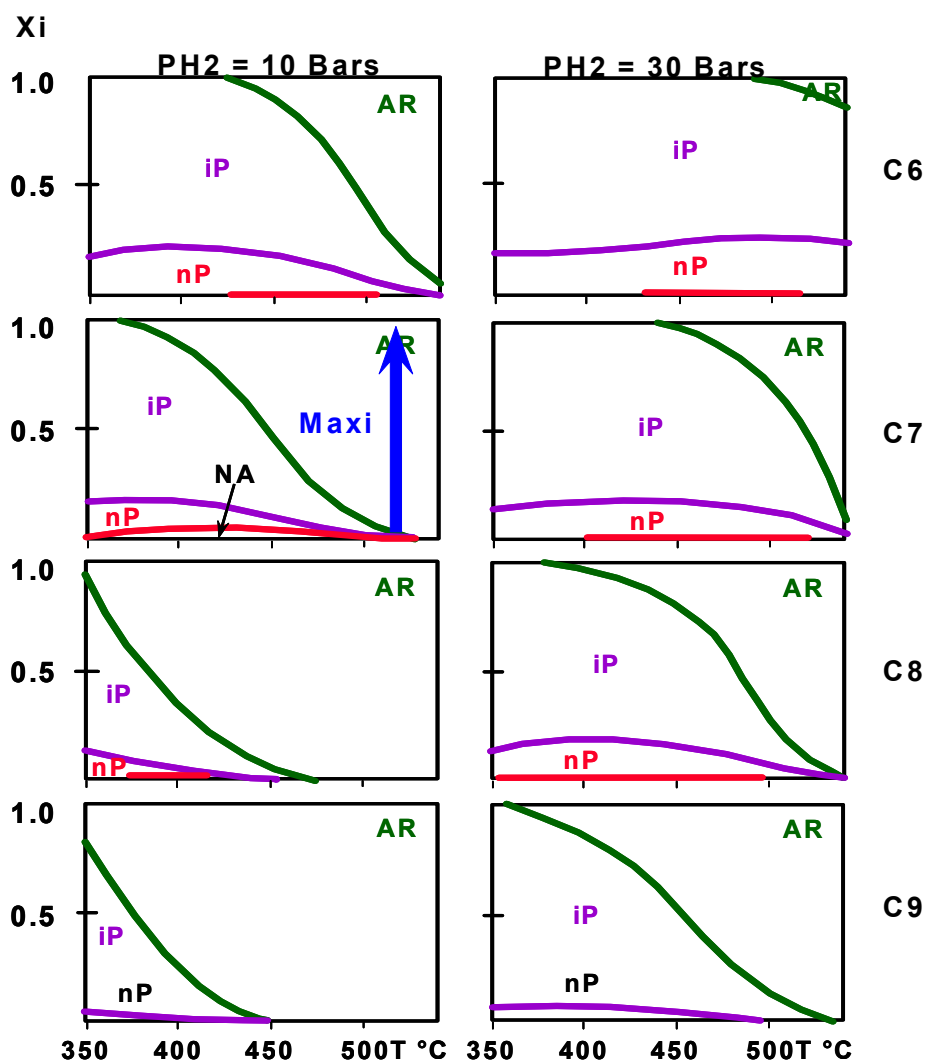


*Phụ thuộc nhiệt độ cân bằng đạt độ chuyển hóa 90% vào áp suất*

Phản ứng	Nhiệt độ cân bằng để chuyển hóa 90%, °C			
	1 atm	10 atm	15 atm	50 atm
1. Dehydro hóa :				
Cyclohexan → Benzene + 3H <sub>2</sub>	294	355	443	487
MethylCyclohexan → Toluene + 3H <sub>2</sub>	315	391	492	540
2. Dehydro vòng hóa :				
n-Hexan → Benzene + 4H <sub>2</sub>	354	487	562	623
n-Heptan → Toluene + 4H <sub>2</sub>	305	428	496	550
3. Dehydro đồng phân hoá :				
MethylCyclopentane → Benzene + 3H <sub>2</sub>	315	391	492	540

Từ bảng trên, điều kiện lý thuyết thuận lợi về áp suất và nhiệt độ để có thể đạt độ chuyển hóa 90% cho các phản ứng thơm hóa là 1atm và không quá 350°C. Tuy nhiên trong thực tế người ta không tiến hành quá trình reforming ở điều kiện trên, lý do tại sao chúng ta sẽ xem xét tiếp theo trong phần động học.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến cân bằng nhiệt động giữa parafin và aromatic từ C<sub>6</sub> đến C<sub>9</sub> được biểu diễn trên hình sau:



*Cân bằng nhiệt động học các phản ứng của quá trình reforming*

Từ hình chúng ta thấy, nếu tăng áp suất  $H_2$  lên quá cao (30atm) sẽ làm giảm hàm lượng các hydrocarbon thơm tạo thành, đặc biệt đối với các hydrocarbon có số C thấp hơn. Chúng ta cũng thấy, đối với hydrocarbon no có trọng lượng phân tử càng cao thì hiệu ứng thuận lợi của nhiệt độ và áp suất càng rõ rệt. Nghĩa là trong cùng một điều kiện, các hydrocarbon mạch dài hơn (có số nguyên tử cacbon cao hơn) sẽ dễ chuyển hóa thành sản phẩm thơm hơn.

Nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ và áp suất đến tốc độ các phản ứng không mong muốn là cốc hóa và cracking, người ta nhận thấy: Tốc độ hình thành

cốc giảm khi tăng áp suất  $H_2$  và giảm nhiệt độ phản ứng, tốc độ cracking giảm khi giảm áp suất  $H_2$  và giảm nhiệt độ phản ứng.

Mặt khác, như ở phần nhiệt động học đã nêu, việc tăng áp suất hoặc làm giảm nhiệt độ đều ảnh hưởng không thuận lợi đến quá trình chính tạo các sản phẩm thơm. Vì vậy, trong thực tế người ta cần có sự lựa chọn các thông số vận hành tối ưu để thỏa mãn cả hai yếu tố nhiệt động học và động học, nghĩa là bảo đảm cho hiệu suất các phản ứng thơm hóa cao đồng thời hạn chế các sản phẩm cracking và cốc hóa (ví dụ đạt 3-4% cốc trên trọng lượng xúc tác trong khoảng 6-12 tháng). Trong công nghệ bán tái sinh người ta chọn áp suất vận hành khoảng 10-20 atm, trong công nghệ CCR chọn áp suất từ 3,5-4 atm và nhiệt độ phản ứng là  $500^\circ C$ .

Như trên đã nêu, trong điều kiện reforming, thuận lợi cho các phản ứng chính là dehydro hóa naphten, dehydro đóng vòng hóa parafin, dehydro đồng phân hóa naphten và đồng phân hóa parafin. Ba phản ứng đầu tạo nên các sản phẩm là hydrocacbon thơm và phản ứng cuối cho sản phẩm là các parafin mạch nhánh. Chính các sản phẩm này đóng góp vai trò chính làm cho chỉ số octan của xăng thu được sau quá trình reforming (còn gọi là reformat) tăng lên rất nhiều so với nguyên liệu naphta ban đầu.

$$\text{RON nguyên liệu} = 40-60 \rightarrow \text{RON sản phẩm} = 95-105$$

Tùy thuộc vào hiệu suất reformat thu được mà chỉ số octan có thể cao hơn hay thấp hơn. Ví dụ, reforming với công nghệ bán tái sinh cho hiệu suất xăng  $\sim 80\%$  thì RON đạt  $\sim 90$  công nghệ tái sinh liên tục cho hiệu suất reformat  $\sim 90\%$  cho RON  $\sim 100$ .

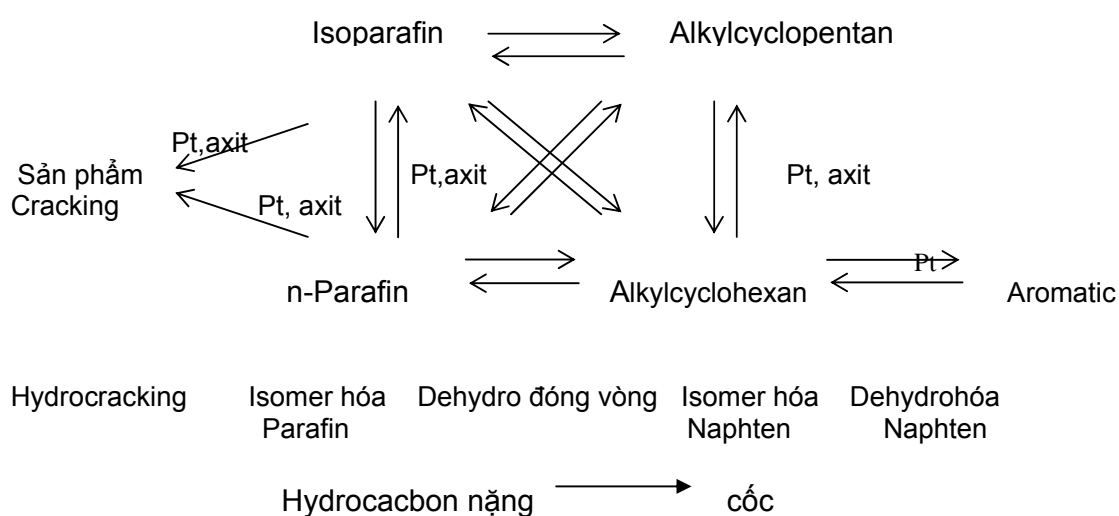
#### **4. Xúc tác sử dụng cho quá trình Reforming**

Xúc tác reforming là xúc tác lưỡng chức năng do trong thành phần của nó chứa hai pha có thể thực hiện hai chức năng chính sau:

- Chức năng hydro-dehydro hóa được thực hiện bởi các kim loại ở dạng phân tán.
- Chức năng axit nhằm sắp xếp lại các mạch cacbon (đồng phân hóa, đóng vòng ..) được thực hiện bởi oxyt nhôm có bề mặt riêng lớn và được clo hóa để điều chỉnh lực axit thích hợp.

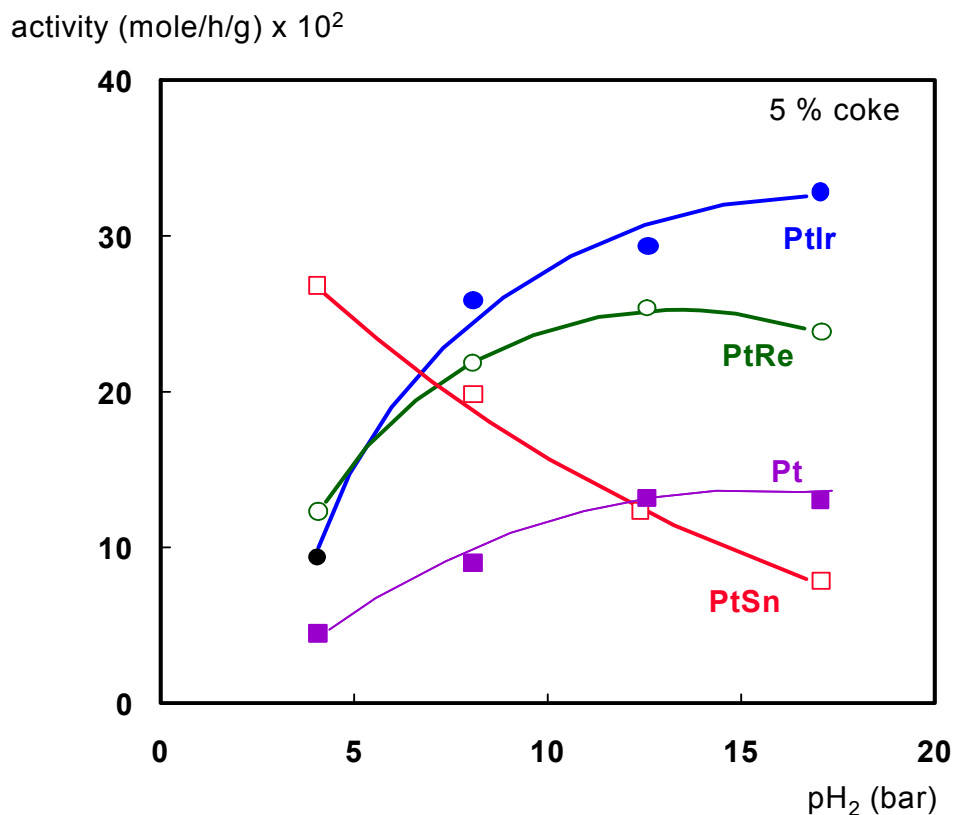
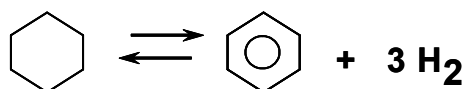
Chức năng kim loại đóng vai trò chính, giúp hình thành các hợp chất hydrocarbon không no và dehydro hoá các naphten. Cần thiết lập được sự cân bằng giữa hai chức năng để có thể có hoạt tính xúc tác cao và độ lựa chọn tốt. Nếu xúc tác quá axit sẽ dễ xảy ra cracking làm giảm nhanh hoạt tính xúc tác. Trong công nghiệp người ta luôn kiểm tra hàm lượng Cl<sup>-</sup> đưa vào để đảm bảo cân bằng trên luôn ổn định.

Sơ đồ dưới đây mô tả tổng quát các phản ứng chính xảy ra trong quá trình reforming với sự tham gia của hai loại tâm xúc tác:



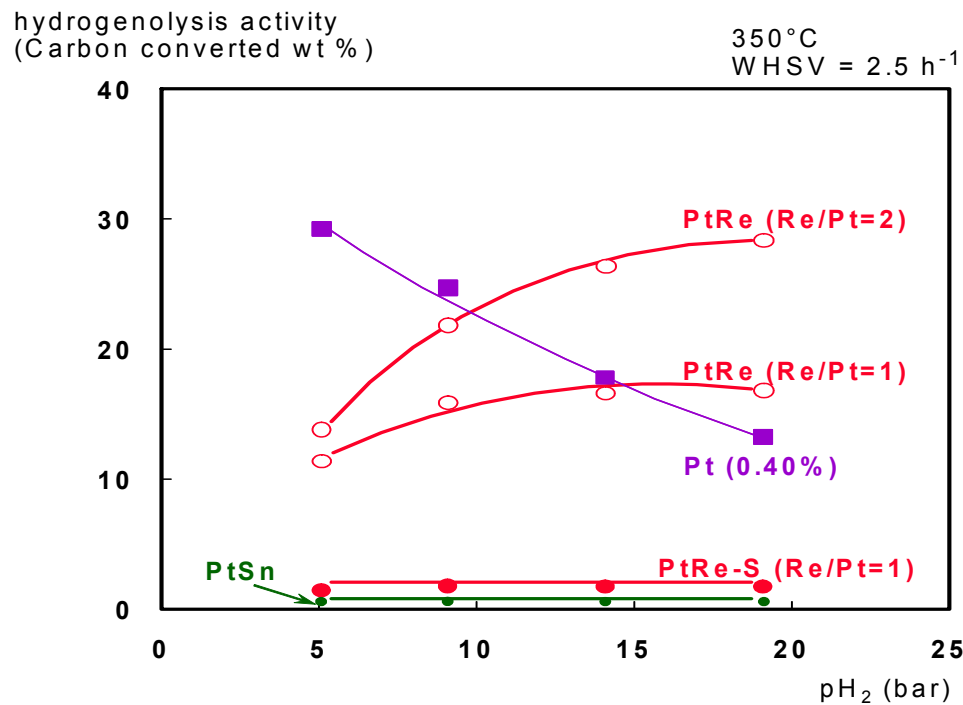
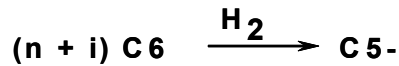
Nghiên cứu các phản ứng dehydro hóa và dehydro đóng vòng hóa các hydrocarbon riêng rẽ như cyclohexan, n-heptan ... người ta thấy việc đưa các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge (còn gọi là các chất xúc tiến) đã làm tăng tốc độ phản ứng dehydro hóa và dehydro vòng hóa (nhất là ở vùng áp suất thấp) của hệ xúc tác lưỡng kim so với xúc tác chỉ chứa Pt.

Ở vùng áp suất thấp, các kim loại phụ gia cũng đóng vai trò quan trọng trong việc giảm tốc độ cracking và hydro phân (hydrogenolysis) từ đó làm giảm khả năng tạo cốc và tăng hiệu suất sản phẩm chính.



*Ảnh hưởng của kim loại thứ 2 đến quá trình dehydro hóa Cyclohexan*

Trong số các hệ xúc tác lưỡng kim, chúng ta thấy hai hệ xúc tác Pt-Sn và Pt-Re tỏ ra ưu việt hơn cả, chúng cho phép làm việc ở áp suất thấp (<10 atm) mà vẫn bảo đảm hoạt tính dehydro hóa và dehydro đóng vòng hóa cao. Riêng hệ xúc tác Pt-Sn hơi đặc biệt, chỉ thể hiện hoạt tính cao ở vùng áp suất thấp. Lớn hơn 5 atm, hệ xúc tác này không phát huy được tác dụng tích cực so với Pt và các hệ lưỡng kim khác trong phản ứng dehydro và dehydrovòng hóa.



*Ảnh hưởng của các kim loại phụ gia đến quá trình hydrogenolysis*

Nếu như ở thập niên 70 chỉ khoảng 30% reformat thu được từ hệ xúc tác lưỡng kim thì đến những năm 80 thì phần đó đã lên tới 80%. Chúng ta xem xét kỹ hơn về vai trò của 2 kim loại phụ gia được đưa vào xúc tác reforming công nghiệp hiện nay là Re (Renyum) và Sn (Thiếc).

Người ta nhận thấy Re có các chức năng sau: thay đổi cơ chế tạo cốc và có tác dụng bảo vệ kim loại chính Pt và làm tăng độ bền và tuổi thọ xúc tác, từ đó làm tăng chu kỳ hoạt động của xúc tác.

Còn Sn thì lại có các vai trò như liên kết với Pt làm thay đổi cơ chế phản ứng theo hướng có lợi. Cho hiệu suất và độ lựa chọn theo reformat cao ở điều kiện áp suất thấp (< 5 atm). Tuy nhiên loại xúc tác này kém bền hơn so với xúc tác chứa Re.

Với các đặc điểm trên, người ta thường sử dụng Re trong công nghệ bán tái sinh và Sn trong công nghệ tái sinh liên tục (CCR).

Có thể liệt kê một số mức xúc tác lưỡng kim mới của các hãng xúc tác tên tuổi trên thế giới :

UOP (Mỹ)	Bán tái sinh: R-56, R-62, R-72 Tái sinh liên tục (CCR): R-132, R-134
IFP (Pháp)	Bán tái sinh: RG-102, RG-104, RG- 482 CCR: CR- 201
Criterion (Mỹ)	Bán tái sinh: PR- 8, PR- 28 CCR: PS- 20, PS- 40
Exxon	KX-120, KX-130, KX-190, KX-200
Amoco	PHF-5, PRHP-30, PRHP-35, PRHP-50, PRHP-58
Engelhard (Mỹ)	RD- 150, E- 501, E- 601
IMP (Mexico)	RNA- 1, RNA- 2, RNA- 4, RNA- 4M
Liên xô (cũ)	АП- 56, АП- 64, КР-108, КР-110

#### ***4.1 Sự mất hoạt tính xúc tác***

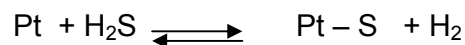
##### *Ảnh hưởng đầu độc xúc tác*

Các chất xúc tác reforming rất nhạy với các tạp chất có trong nguyên liệu và khí tuần hoàn (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Ảnh hưởng đầu độc có thể là thuận nghịch và không thuận nghịch. Ảnh hưởng thuận nghịch là sau khi chất độc thôi tác dụng, bằng biện pháp xử lý đặc biệt (quá trình tái sinh xúc tác), bề mặt và tính chất xúc tác được phục hồi trở lại. Ảnh hưởng không thuận nghịch là bề mặt và tính chất xúc tác không thể khôi phục lại được.

##### *Các chất đầu độc thuận nghịch*

Nước và các hợp chất chứa oxy: Tác dụng với clo có trong xúc tác làm giảm tính axit của xúc tác, từ đó dẫn tới làm giảm hoạt tính xúc tác. Các hợp chất chứa oxy thì lại dễ dàng tạo thành nước trong điều kiện reforming. Cân bằng H<sub>2</sub>O/Cl cần được quan tâm để giữ độ axit ổn định cho xúc tác. Việc đưa thêm Cl vào hệ trong quá trình vận hành là cần thiết. Ngoài ra nước còn gây ăn mòn thiết bị. Có thể sơ bộ loại bỏ nước bằng cách cho qua các cột hấp phụ chứa rây phân tử (zeolit 5A). Lượng nước cho phép trong nguyên liệu tối đa là 4 ppm.

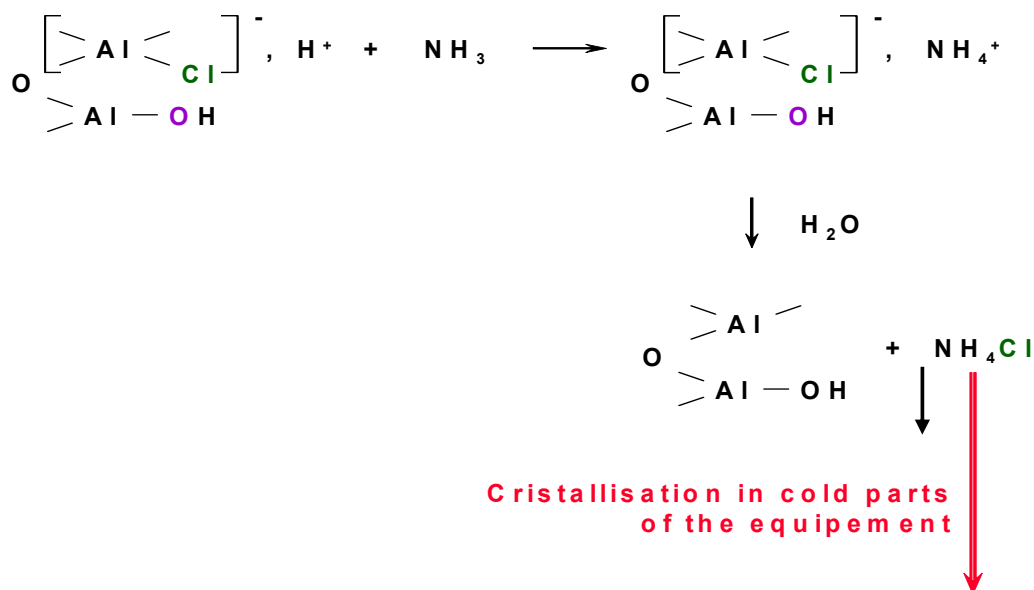
Hợp chất chứa lưu huỳnh: Trong điều kiện reforming sẽ dễ dàng chuyển hóa thành H<sub>2</sub>S, đầu độc chức năng kim loại do hình thành sulfua platin:



Từ đó, chức năng quan trọng nhất của xúc tác là dehydro, dehydro đóng vòng hóa đã bị đầu độc.

Trong số các hợp chất chứa lưu huỳnh thì mecaptan (R-S-H) và H<sub>2</sub>S có ảnh hưởng đầu độc lớn hơn cả, làm giảm hiệu suất và chất lượng reformat, làm tăng tỉ trọng khí chứa hydro, tăng mức độ lắng đọng cốc. H<sub>2</sub>S có tính axit nên còn gây ăn mòn thiết bị (Hàm lượng cho phép < 0,5 ppm).

Các hợp chất chứa nitơ: Các hợp chất nitơ hữu cơ dễ dàng chuyển hóa thành amoniac trong điều kiện reforming. Chất này sẽ tác dụng với Cl trong xúc tác tạo NH<sub>4</sub>Cl, làm giảm chức năng axit của chất xúc tác, kéo theo sự giảm hoạt tính xúc tác, làm tăng sự hình thành hydro. NH<sub>4</sub>Cl lại dễ bay hơi trong vùng phản ứng làm tăng nhiệt độ thiết bị. Mặt khác, NH<sub>4</sub>Cl dễ kết tinh ở những phần lạnh hơn của hệ thống, gây hư hỏng thiết bị:



#### *Các chất đầu độc không thuận nghịch*

a. Các kim loại kiềm và kiềm thổ làm trung hòa tính axit của chất mang (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tạo thành hợp chất aluminat khá bền.

b. Các kim loại As, Cu, Pb, Zn, Hg, Si, Fe kết hợp với Pt tạo môi liên kết bền, đầu độc vĩnh viễn tâm kim loại không phục hồi lại được. Từ đó làm mất chức năng chính là hydro-dehydro hoá của xúc tác. Các kim loại này còn tích tụ trong cả 4 lò phản ứng, làm giảm nhiệt độ vùng phản ứng, dẫn tới mất hoạt tính xúc tác tổng thể (hàm lượng cho phép đối với mỗi kim loại là 5 ppb).

Để bảo vệ hữu hiệu các chất xúc tác reforming biện pháp bắt buộc và hiệu quả trong công nghệ là phải có phân xưởng xử lý sơ bộ nguyên liệu bằng



hydro (hydrotreating) nhằm loại bỏ các chất độc thuận nghịch và không thuận nghịch trên, nhất là trong trường hợp có sử dụng nguyên liệu từ các nguồn chế biến thứ cấp khác (hydrocracking, FCC, visbreaking...) có hàm lượng đáng kể các chất đầu độc trên so với nguyên liệu naphta từ nguồn dầu thô.

#### **4.2 Các phương pháp hoạt hóa (tái sinh) xúc tác:**

Trong quá trình làm việc xúc tác có thể bị mất một phần hoạt tính xúc tác do ảnh hưởng của sự lắng đọng cốc trên bề mặt xúc tác, do ảnh hưởng của các chất đầu độc... Một điều cần lưu ý là, chúng ta càng cố gắng lựa chọn điều kiện vận hành để cho hiệu suất xăng cao nhất hoặc chỉ số octan tốt nhất (ví dụ, tăng nhiệt độ hoặc giảm áp suất) thì sự lắng đọng cốc càng trở nên trầm trọng hơn (xem phần đặc trưng động học của quá trình reforming). Với một lượng cốc quá lớn, sẽ che phủ và làm giảm đáng kể số lượng các tâm hoạt động. Lúc đó, tùy thuộc vào cấu tạo chất xúc tác, sẽ mất đi một phần hoặc toàn bộ các chức năng xúc tác. Cần thiết phải có quá trình tái sinh để xúc tác trở về trạng thái hoạt động ban đầu.

Quá trình này có thể được tiến hành bằng một số phương pháp sau:

- Phương pháp oxy hóa (phương pháp đốt): Cốc lắng đọng trên bề mặt chất xúc tác được loại bỏ bằng cách đốt cháy trong dòng không khí pha loãng với Nitơ ở nhiệt độ 350 – 500°C. cần chú ý để tránh hiện tượng quá nhiệt cục bộ làm giảm bề mặt, giảm độ bền cơ học của chất mang hoặc làm tăng quá trình thiêu kết làm giảm độ phân tán kim loại.

Chu kỳ tái sinh xúc tác phụ thuộc vào điều kiện vận hành hệ thống, nhưng thường khoảng 6 tháng một lần. Sau mỗi lần tái sinh, hoạt tính xúc tác trở về trạng thái ban đầu, nhưng sau nhiều chu kỳ tái sinh xúc tác sẽ già hóa và giảm khả năng xúc tác. Việc tái sinh xúc tác sẽ trở nên thường xuyên hơn., cho đến khi cần phải thay thế xúc tác mới. Thời gian tồn tại của xúc tác reforming thường khoảng vài năm.

Quá trình đốt cốc được biểu diễn bằng phương trình sau :



Đây là quá trình tỏa nhiệt, nhưng để khỏi ảnh hưởng đến chất lượng xúc tác cần giảm thiểu lượng nhiệt tỏa ra ( $\Delta T \rightarrow 0^\circ C$ ). Điều này cần thiết vì nhiệt độ cao làm giảm diện tích bề mặt và có thể làm thay đổi pha của oxyt

nhôm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nhiệt độ cao cũng làm xảy ra quá trình thiêu kết làm giảm độ phân tán của Pt.

Trong công nghệ CCR (tái sinh xúc tác liên tục) quá trình oxy hóa được thực hiện trong vùng đốt (Burn Zone).

- Phương pháp khử: Thực tế cho thấy, các hợp chất lưu huỳnh không được loại bỏ hoàn toàn bằng quá trình oxy hóa, còn tồn tại chủ yếu các hợp chất dạng sunfat. Phương pháp khử được tiến hành nhằm loại bỏ triệt để các dạng hợp chất này và các kim loại tạp có hại trong xúc tác, quan trọng hơn cả là để khử Pt oxyt về dạng Pt đơn chất.

Trong công nghệ CCR, quá trình khử xảy ra tại vùng khử (Reduction Zone).

- Phương pháp clo hóa: Trong quá trình làm việc độ axit của xúc tác giảm, một phần do cốc lắng đọng che phủ bề mặt oxit nhôm, một phần do lượng clo trong xúc tác giảm do ảnh hưởng của  $\text{H}_2\text{O}$  trong nguyên liệu và trong khí tuần hoàn. Clo cũng có thể mất do cuốn theo sản phẩm phản ứng. Do đó cần phải bổ sung axit cho hệ xúc tác bằng cách bơm thêm một lượng nhỏ Cl hữu cơ. Lượng Cl trên xúc tác được giữ ở mức 1% khối lượng.

#### *Qui trình tái sinh xúc tác*

Qui trình tái sinh hoàn chỉnh chất xúc tác gồm các bước sau:

Tráng rửa hệ thống: Dùng dòng nitơ thổi sạch các hydrocacbon còn sót lại sau phản ứng .

Đốt cốc: Đốt bằng dòng không khí pha loãng với  $\text{N}_2$  (có kiểm soát hàm lượng oxy trong khí) và nâng dần nhiệt độ đốt theo chương trình:

- Nhiệt độ : từ  $370^\circ\text{C}$  đến  $480^\circ\text{C}$
- Oxy : từ 0,5 đến 2,0 % thể tích

Oxy-clo hóa: Bơm các tác nhân chứa Cl vào hệ nhằm giữ ổn định lượng Cl cần thiết cho xúc tác (1% trọng lượng ).

- Nhiệt độ:  $510^\circ\text{C}$
- Oxy: 5% thể tích

Quá trình nung: Mục đích làm khô xúc tác và phân tán lại platin

- Nhiệt độ:  $510^\circ\text{C}$
- Lượng oxy : 8% thể tích
- Thời gian: 4 giờ

Quá trình khử: Mục đích nhằm chuyển Pt từ dạng bị oxy hóa về dạng khử (dạng hoạt động). Loại oxy bằng cách tráng với nitơ. Sau đó đưa hydro vào hệ.

- Nhiệt độ: 480°C
- Hàm lượng H<sub>2</sub> tối thiểu 50% thể tích
- Thời gian: 4 giờ

## 5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Reforming

Các yếu tố ảnh hưởng chính đến quá trình reforming bao gồm:

- Nhiệt độ thiết bị phản ứng
- Áp suất thiết bị phản ứng
- Tốc độ nạp liệu
- Tỷ lệ mol H<sub>2</sub>/ nguyên liệu
- Chất lượng nguyên liệu

### 5.1 Ảnh hưởng nhiệt độ

Trong công nghiệp đồng nhất việc đánh giá hoạt tính xúc tác với nhiệt độ được cung cấp ở đầu vào thiết bị phản ứng (đối với nguyên liệu cụ thể, RON cho trước).

Nhiệt độ có thể thay đổi nhằm điều chỉnh chất lượng sản phẩm, ví dụ:

- Thay đổi chỉ số octan của reformat.
- Phụ thuộc chất lượng của nguyên liệu nạp.
- Bù trừ sự già hóa xúc tác (giảm hoạt tính xúc tác ) qua nhiều chu kỳ hoạt động.
- Bù trừ mất hoạt tính xúc tác tạm thời do các tạp chất gây ra.

Nhiệt độ tăng làm tăng khả năng chuyển hóa thành sản phẩm thơm dẫn tới tăng chỉ số octan nhưng lại làm giảm hiệu suất xăng. Ngược lại nhiệt độ giảm có lợi cho hiệu suất xăng, giảm khí, giảm hiệu suất tạo cốc.

Nhiệt độ thường được chọn trong công nghệ khoảng từ 490-540°C.

### 5.2 Tốc độ nạp liệu

Được xác định bằng lưu lượng dòng nguyên liệu (thể tích hoặc trọng lượng) đi qua trong 1 giờ trên 1 đơn vị xúc tác (trọng lượng hoặc thể tích lớp xúc tác).

Khi tăng lưu lượng nguyên liệu hay giảm lượng xúc tác đều làm tăng tốc độ nạp liệu, nói cách khác là làm giảm thời gian tiếp xúc của các chất tham gia phản ứng với lớp xúc tác. Hậu quả dẫn tới làm tăng hiệu suất reformat (do giảm khí), nhưng đồng thời làm giảm chất lượng reformat và giảm chỉ số octan. Điều này cũng dễ hiểu vì các quá trình có tốc độ chậm như dehydro đóng vòng tạo thơm, hydrocracking, dealkyl hóa sẽ khó xảy ra hơn nếu thời gian tiếp xúc ít. Hiệu ứng này có thể được bù trừ nếu tăng nhiệt độ lò phản ứng. Trong thực tế, để hạn chế bớt hydrocracking và các sản phẩm cốc hóa người ta thường áp dụng nguyên tắc sau :

- Để giảm tốc độ thể tích: giảm nhiệt độ đầu vào các lò phản ứng sau đó giảm lưu lượng nạp .
- Để tăng tốc độ thể tích: tăng lưu lượng nạp sau đó tăng nhiệt độ lò phản ứng.

Có thể giảm tốc độ thể tích để tăng chỉ số octan. Tuy nhiên trong vận hành người ta không được phép giảm tốc độ trên nhỏ hơn một nửa so với thiết kế hoặc  $< 0,75 \text{ h}^{-1}$ . Vì như vậy sẽ không kinh tế, làm tăng tốc độ khử hoạt tính xúc tác.

Tốc độ được lựa chọn phụ thuộc vào các điều kiện công nghệ cụ thể: áp suất vận hành, tỉ lệ mol  $\text{H}_2$ /nguyên liệu, thành phần nguyên liệu đưa vào và chất lượng reformat mong muốn. Ví dụ công nghệ CCR mới thường chọn  $V = 1,5 - 2,5 \text{ h}^{-1}$ .

### **5.3 Áp suất vận hành**

Các phản ứng chính có lợi cho reforming đều xảy ra thuận lợi ở áp suất thấp. Áp suất càng thấp hiệu suất reformat và hidro càng cao. Tuy nhiên ảnh hưởng cốc sẽ càng trầm trọng hơn. Do đó cần lựa chọn áp suất thích hợp để vừa hạn chế quá trình tạo cốc vừa ít ảnh hưởng đến hiệu suất tạo xăng.

Áp suất vận hành đối với một phân xưởng công nghệ cụ thể là giá trị cố định mà người ta lựa chọn trước nhằm thoả mãn chất lượng sản phẩm nhất định.

Ngày nay nhờ cải tiến công nghệ (sử dụng công nghệ tái sinh liên tục) và cải tiến xúc tác (tìm được các hệ xúc tác có thể làm việc ở áp suất thấp, cho hiệu suất xăng và RON cao) mà người ta có thể vận hành quá trình ở áp suất

thấp nhất mà vẫn đáp ứng yêu cầu về chất lượng sản phẩm, vốn đầu tư và hiệu quả kinh tế.

Công nghệ CCR tiên tiến nhất (platforming, octanizing) sử dụng xúc tác Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho phép vận hành ở áp suất từ 3-5 atm (trước đây cần vài chục atm).

#### 5.4 Tỷ lệ H<sub>2</sub>/ nguyên liệu

Xác định bằng tỉ lệ giữa lưu lượng (mol/h) hydro tuần hoàn và lưu lượng nguyên liệu nạp (mol/h).

Thêm một lượng lớn khí tuần hoàn chứa H<sub>2</sub> (80-90% tl) nhằm làm giảm sự lắng đọng của cốc trên bề mặt xúc tác (do tăng quá trình hydro hóa các hợp chất không no trung gian là tiền chất tạo cốc). Tỷ lệ H<sub>2</sub>/NL thay đổi trong khoảng rộng (1-10). Giới hạn dưới phụ thuộc lượng H<sub>2</sub> yêu cầu nhỏ nhất nhằm duy trì áp suất riêng phần của H<sub>2</sub> trong hệ thống. Giới hạn trên xác định bởi công suất máy nén, kích thước lò phản ứng và tính kinh tế quá trình. Thay đổi tỷ lệ này ít làm thay đổi chất lượng sản phẩm. Mặt khác với các công nghệ CCR hiện nay áp suất thực hiện chỉ >3 atm, giảm tỷ lệ H<sub>2</sub>/NL trong trường hợp này tương đương với việc làm giảm áp suất riêng phần của H<sub>2</sub> nên có tác động thuận lợi đến hiệu suất sản phẩm.

*Ảnh hưởng các thông số vận hành đến hiệu suất và chất lượng sản phẩm*

Sự gia tăng các thông số		RON reformat	Hiệu suất reformat	Hàm lượng cốc
Áp suất (atm)		↘	↘	↘
Nhiệt độ (°C)		↗	↘	↗
Tốc độ khối (h <sup>-1</sup> )		↘	↗	↘
H <sub>2</sub> /nguyên liệu		→	→	↘
Nguyên liệu	0,85N +A	↗	↗	↘
	Điểm sôi đầu	↗	↗	↘
	Điểm sôi cuối	↗	↗	↗

## 6. Một số công nghệ Reforming tiêu biểu

Hiện nay trên thế giới tồn tại 2 loại công nghệ reforming chủ yếu là công nghệ bán tái sinh và công nghệ tái sinh liên tục (CCR).

### 6.1 Công nghệ bán tái sinh

Một số đặc điểm cơ bản là:

- Xúc tác cố định.
- Hệ thống dòng nguyên liệu được chuyển động từ thiết bị phản ứng này sang thiết bị phản ứng khác.
- Ngưng hoạt động toàn bộ hệ thống để tái sinh chất xúc tác tại chỗ, ngay trong thiết bị phản ứng, khi lượng cốc trên lớp xúc tác chiếm 15-20% trọng lượng.

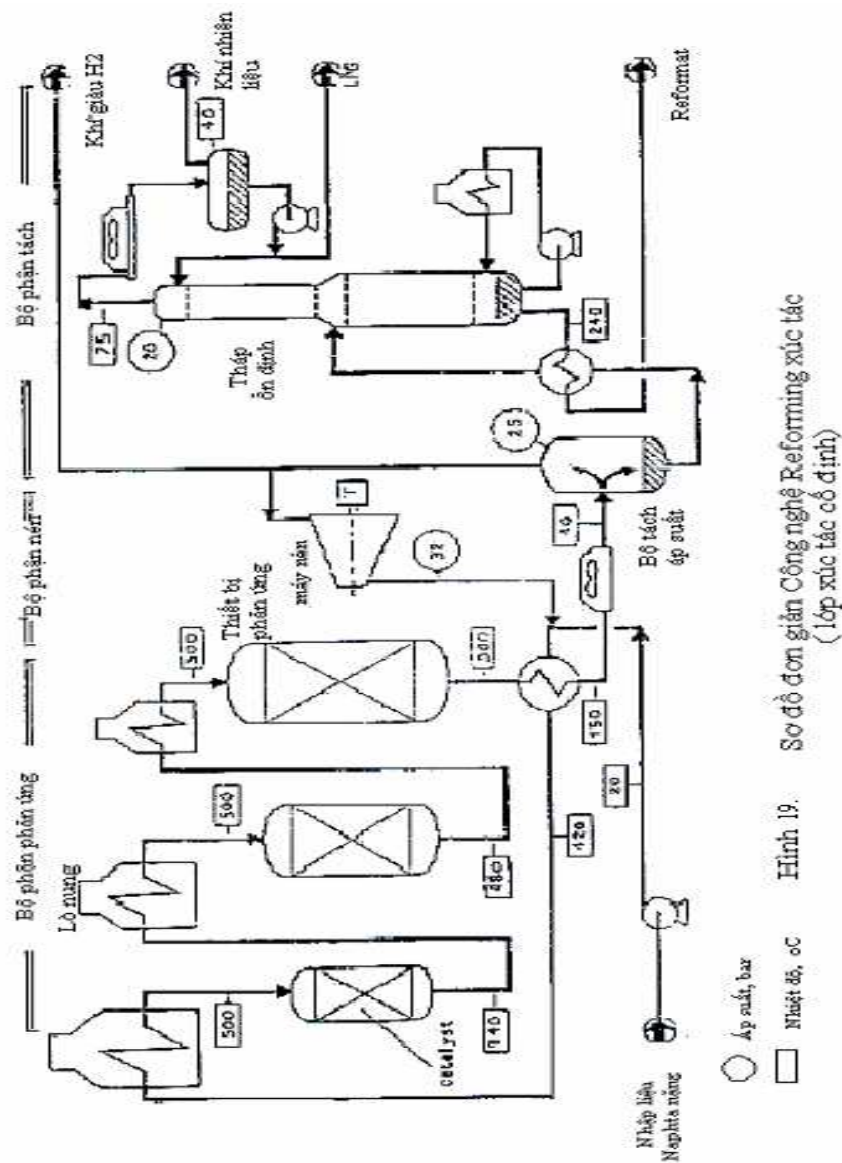
Thường thì chu kỳ làm việc của xúc tác trong khoảng 6 tháng đến 1 năm. Thời gian tái sinh xúc tác mất khoảng 2 tuần lễ. Trong một số công nghệ bán tái sinh người ta sử dụng các thiết bị phản ứng (reactor) có các van đóng mở độc lập, hoặc lắp thêm một thiết bị phản ứng dự trữ, cho phép tái sinh xúc tác ở từng thiết bị riêng biệt mà không cần dừng toàn bộ hệ thống. Tuy nhiên vận hành công nghệ cũng trở nên phức tạp hơn.

Công nghệ bán tái sinh tương đối lâu đời (công nghệ truyền thống), các cải tiến chủ yếu chỉ tập trung vào xúc tác. Từ những năm 1949-1950 chất xúc tác trên cơ sở Pt (xúc tác đơn kim loại) đã được đưa vào sử dụng cho xúc tác tầng cố định. Loại xúc tác này tuy cho hoạt tính xúc tác cao, nhưng có nhược điểm là rất dễ bị cốc hóa nên phải vận hành trong điều kiện áp suất hidro khá cao (xấp xỉ 40 atm). Khoảng những năm 60, một số kim loại phụ gia được đưa thêm vào hệ xúc tác Pt (xúc tác lưỡng kim), khắc phục tình trạng giảm nhanh hoạt tính xúc tác. Chất xúc tác trở nên bền hơn với quá trình cốc hóa, giúp quá trình công nghệ được vận hành ở áp suất thấp hơn (khoảng từ 15 đến 30 atm).

Sơ đồ đơn giản của công nghệ bán tái sinh được trình bày trên hình 19. Mô tả hoạt động của sơ đồ:

Nguyên liệu (phân đoạn naphta nặng) đã được làm sạch từ quá trình hydro hóa, được trộn với khí hydro từ máy nén, sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được dẫn lần lượt vào các lò phản ứng (có thể từ 3-4 lò) có chứa lớp

xúc tác cố định . Các sản phẩm được tạo thành sau khi ra khỏi hệ thống phản ứng , qua thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị đốt nóng và thiết bị làm lạnh. Qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm lỏng giữ lại, khí không ngưng được sẽ đưa vào thiết bị tách khí . Phần lớn khí được nén lại nhờ máy nén khí và tuần hoàn trở lại lò phản ứng. Phần khí còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí. Hydro được tách ra từ đây có thể được sử dụng cho các quá trình làm sạch dùng hydro. Phần lỏng tách ra được đưa vào tháp ổn định, thực chất là một tháp chưng cất với mục đích tách phần nhẹ (LPG) nhằm tăng độ ổn định của xăng và giảm áp suất hơi bão hòa. LPG tách ra được đưa vào thiết bị ngưng tụ.



Xăng sản phẩm ra ở đáy tháp, một phần được đun nóng và hồi lưu trở lại tháp ổn định, phần lớn được làm lạnh và đưa vào bể chứa.

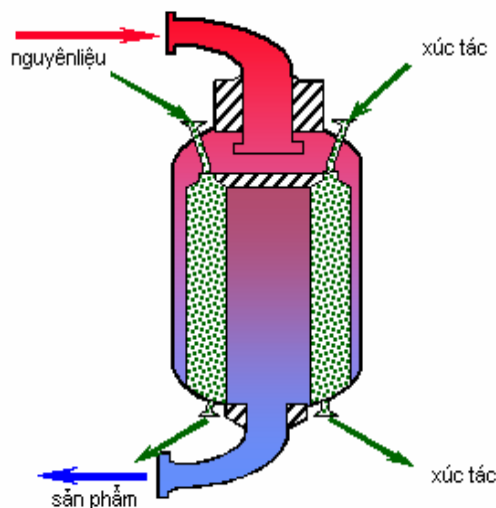
Công nghệ bán tái sinh hiện nay vẫn còn rất thịnh hành ở Pháp và một số nước khác. Ví dụ, Viện dầu mỏ Pháp ((IFP) đã lắp đặt được 600 phân xưởng bán tái sinh trên thế giới so với 120 phân xưởng CCR.

## 6.2 Công nghệ tái sinh liên tục (CCR)

Đặc điểm :

- Lớp xúc tác được chuyển động nhẹ nhàng, liên tục trong hệ thống thiết bị phản ứng với vận tốc vừa phải (trong khoảng 3- 10 ngày).
- Toàn bộ hệ thống được vận hành liên tục.
- Lớp xúc tác sau khi ra khỏi hệ thống phản ứng được đưa ra ngoài để tái sinh trong một hệ thống tái sinh riêng. Sau đó được quay trở lại hệ thống phản ứng.

Cấu tạo một lò phản ứng dạng ống thẳng với lớp xúc tác chuyển động dùng trong công nghệ CCR được mô tả trên hình sau:



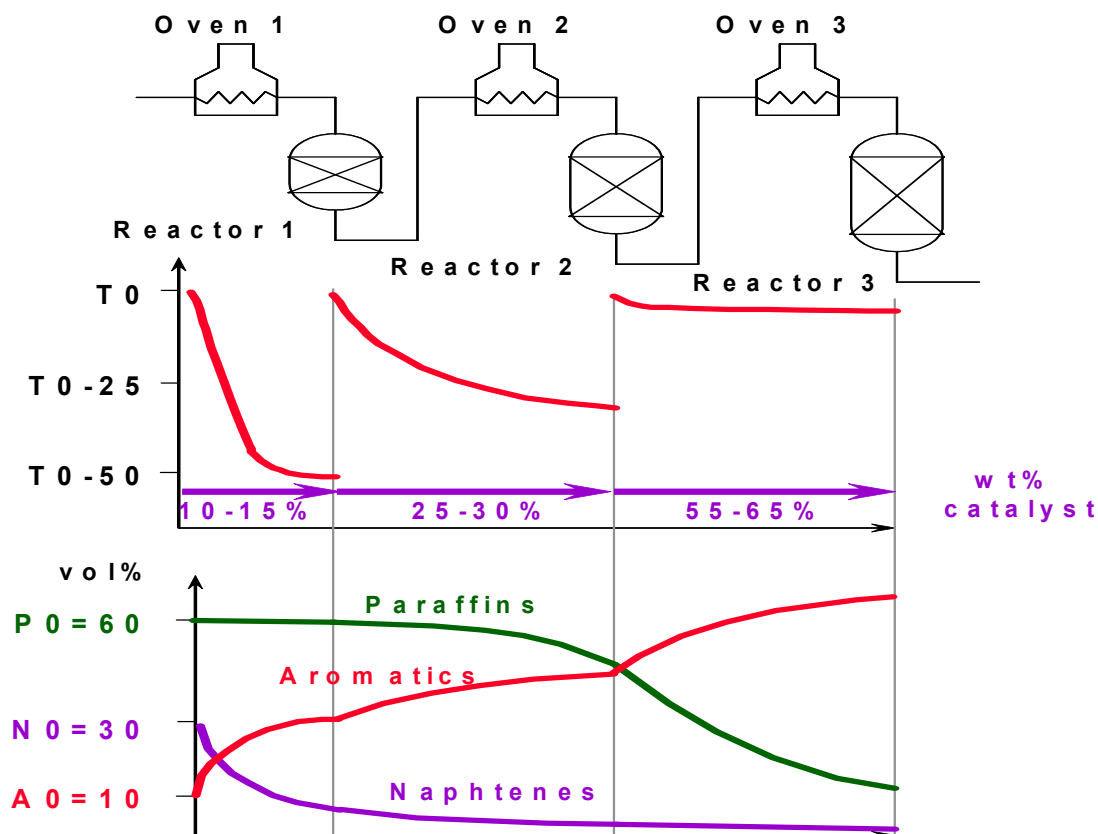
*Cấu tạo theo mặt cắt dọc lò phản ứng reforming xúc tác*

Kích thước lò phản ứng thay đổi trong khoảng: Đường kính 1,5 – 3,5m, Chiều cao 4 – 12m, Thể tích lớp xúc tác 6 – 80 m<sup>3</sup>.



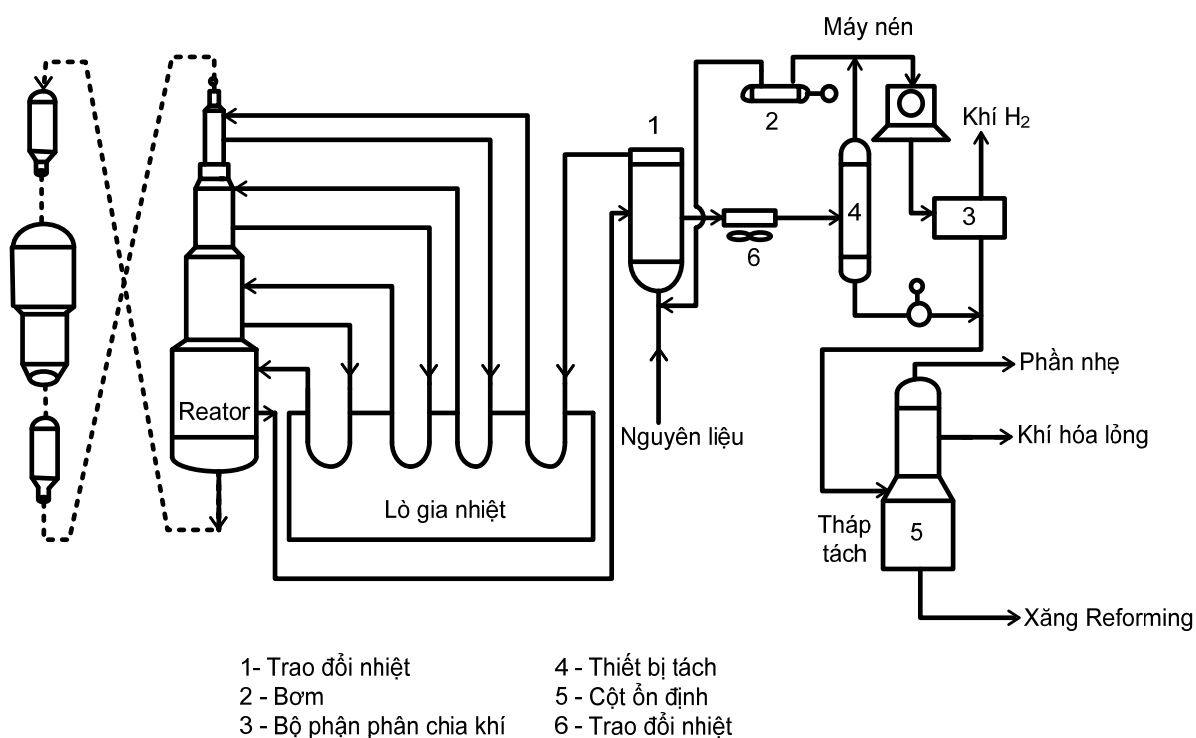
Chi tiết hơn chúng ta thấy cụm hệ thống thiết bị phản ứng bao gồm 3 - 4 lò phản ứng có kích thước, điều kiện vận hành, lượng xúc tác nạp vào không giống nhau, từ đó phân bố thành phần sản phẩm ra từ mỗi lò cũng không giống nhau.

Hệ thống cấu tạo từ nhiều lò phản ứng giúp cho dòng hỗn hợp nguyên liệu và khí giàu hidro (khí tuần hoàn) đạt được nhiệt độ phản ứng và bù trừ nhiệt năng từ các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình reforming. Nhiệt độ giảm nhanh trong lò thứ nhất do sự xuất hiện của các phản ứng thu nhiệt quan trọng (chủ yếu là phản ứng dehydro hóa naphthen), lượng xúc tác tiêu thụ cho giai đoạn này chiếm 10-15% trọng lượng. Ở lò phản ứng thứ 2 nhiệt độ giảm ít hơn, lượng xúc tác tiêu thụ chiếm 20-30%. Tại lò phản ứng cuối cùng, nhiệt độ gần như ổn định do có sự bù trừ nhiệt giữa các phản ứng thu nhiệt nhẹ với các phản ứng tỏa nhiệt kiểu như hydrocracking...



*Sự thay đổi thông số vận hành và phân bố sản phẩm theo vị trí lò phản ứng*

a. Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP: Thiết bị phản ứng được xếp chồng lên nhau. Xúc tác đi từ trên xuống qua hệ thống thiết bị phản ứng, sau đó tập trung lại và được nâng lên thiết bị tái sinh nhờ khí nâng. Sau khi tái sinh, chất xúc tác được đưa trở lại thiết bị phản ứng thứ nhất. Nhờ được lấy ra từng phần và tái sinh liên tục mà hoạt tính xúc tác ổn định cao hơn so với trong trường hợp lớp xúc tác cố định (công nghệ bán tái sinh). Công nghệ này hiện nay được sử dụng phổ biến hơn cả (chiếm 70% thị phần công nghệ CCR trên thế giới). Tuy nhiên cũng có nhược điểm là vận hành khó khăn do chiều cao hệ thống thiết bị phản ứng.

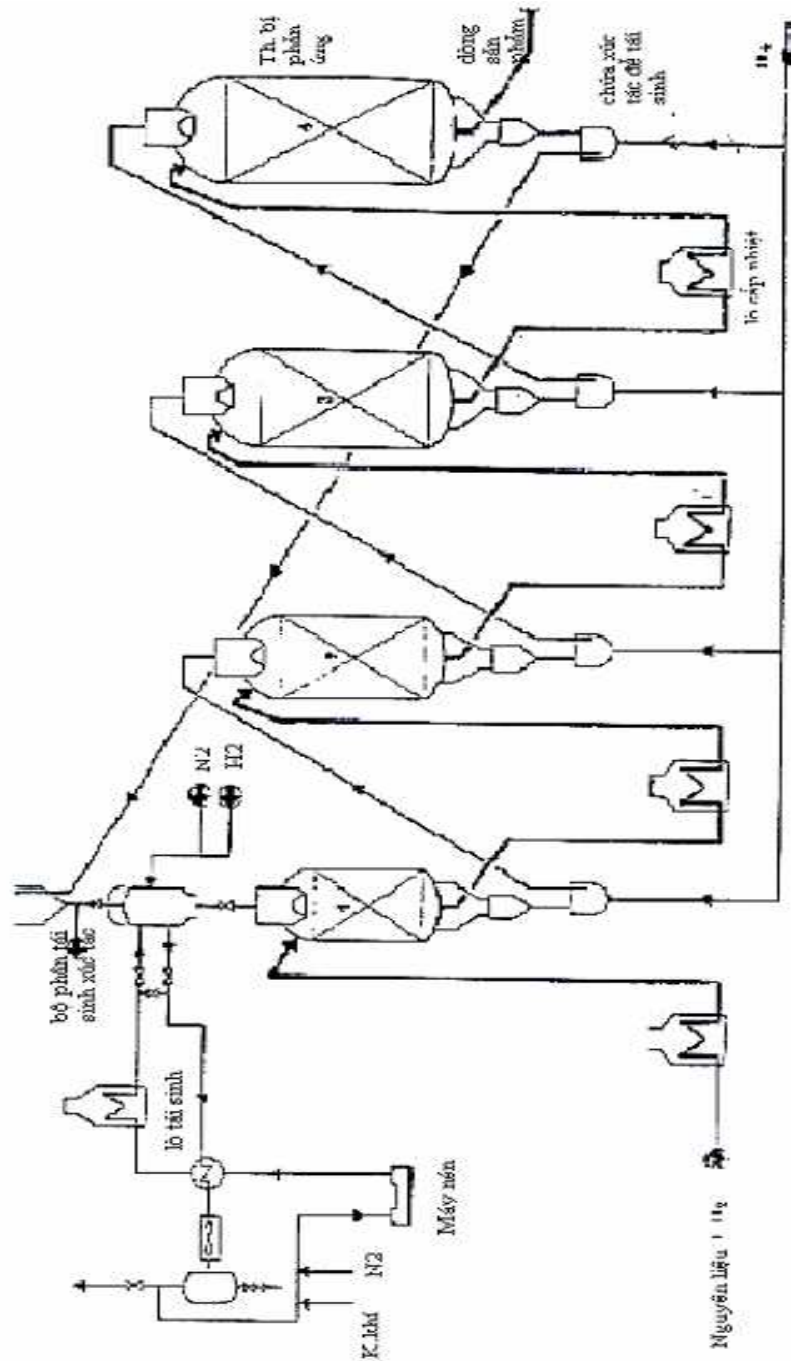


*Quá trình Platforming xúc tác chuyển động của UOP*

b. Sơ đồ công nghệ OCTANIZING của IFP (Pháp): Hệ thống thiết bị phản ứng được sắp xếp theo hàng ngang. Tuy khắc phục được nhược điểm về chiều cao nhưng lại tốn diện tích xây dựng và đường ống dẫn lớn dẫn đến tăng giá thành xây dựng và chi phí vận hành cao.

Ngoài ra có thể kể đến công nghệ tái sinh liên tục POWERFORMING (Anh) và công nghệ hỗn hợp DUALFORMING (Pháp), trong đó kết hợp 2 hệ thống bán tái sinh và tái sinh liên tục với 2 loại xúc tác khác nhau.

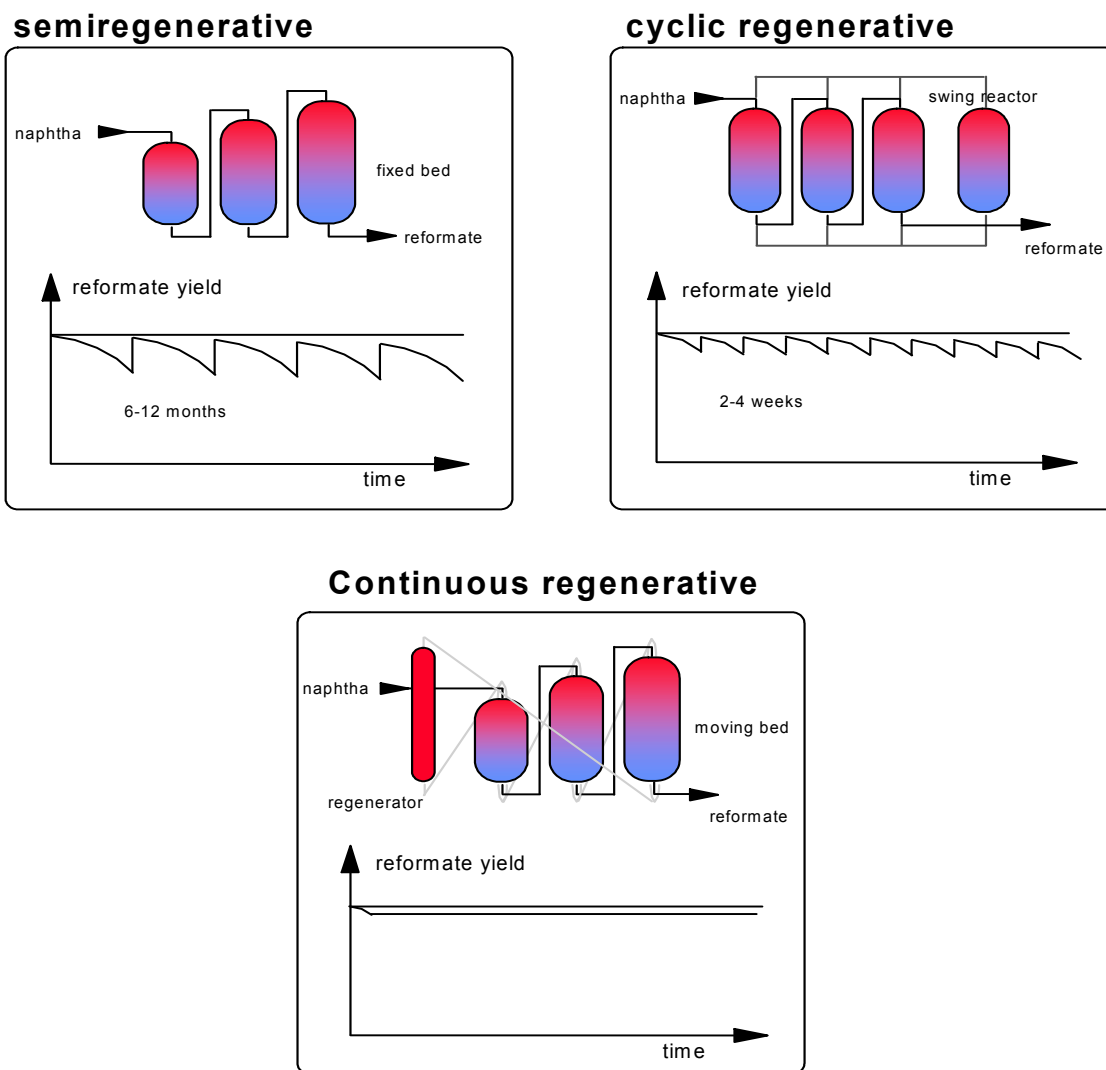
Phân xưởng reforming xúc tác của nhà máy lọc dầu số 1 Dung quất Việt nam được lắp đặt theo công nghệ Platforming của UOP (Mỹ). Phân xưởng này có nhiệm vụ cung cấp hợp phân pha xăng (reformat) chất lượng cao và đáp ứng một phần nguyên liệu (BTX) cho hóa dầu.



Hình 23. Công nghệ tái sinh xúc tác liên tục IFP

### 6.3 Đặc điểm của thiết bị xúc tác chuyển động và tái sinh liên tục

So với quá trình bán tái sinh hoặc tái sinh tuần hoàn (trong đó lần lượt từng thiết bị phản ứng có thể dừng để tái sinh xúc tác mà không ảnh hưởng đến vận hành chung của hệ thống), thì quá trình tái sinh liên tục cho hiệu suất reformat (xăng  $C_5+$ ) luôn ổn định theo thời gian.



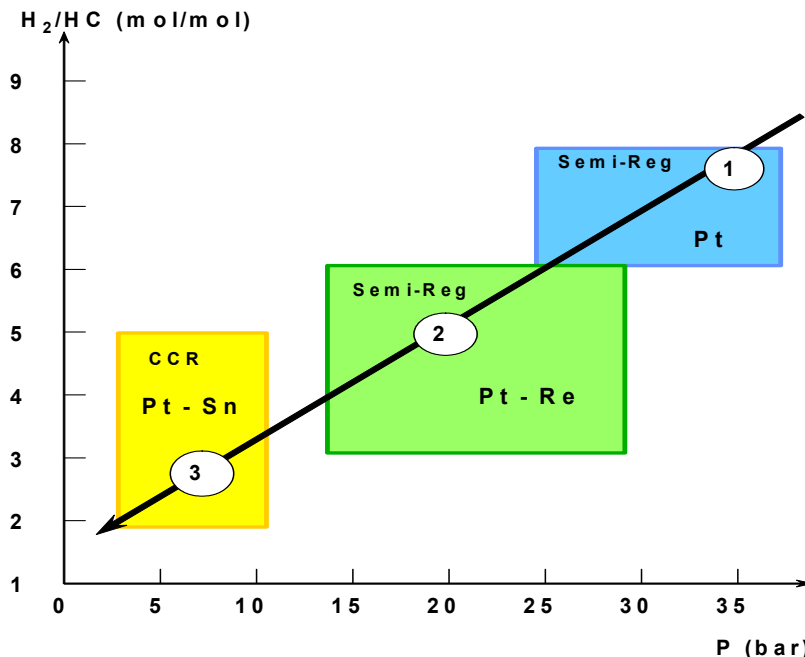
Sơ đồ tương quan giữa đặc thù công nghệ và hiệu suất sản phẩm reformat.

Sự khác biệt về các đặc trưng kỹ thuật (áp suất vận hành, tỉ lệ  $H_2$ /nguyên liệu, loại xúc tác, chu kỳ tái sinh xúc tác) và hiệu suất, chất lượng sản phẩm giữa 2 công nghệ bán tái sinh và tái sinh liên tục được trình bày trên bảng sau. Công nghệ tái sinh liên tục tỏ ra ưu việt hơn về hiệu suất và chất lượng sản phẩm và vận hành ở áp suất thấp hơn.

Xu hướng công nghệ hiện nay trên thế giới thiên về sử dụng công nghệ reforming tái sinh xúc tác liên tục với áp suất thấp nhất. Tuy nhiên công nghệ này cũng có hạn chế là chu kỳ hoạt động ngắn hơn do phải tái sinh xúc tác liên tục, đòi hỏi chi phí năng lượng và chi phí đầu tư cao hơn .

*So sánh các đặc trưng công nghệ và chất lượng sản phẩm giữa 2 công nghệ bán tái sinh và tái sinh liên tục*

Thông số	Bán tái sinh	Tái sinh liên tục
Áp suất (bar)	12 - 25	3 - 10
H <sub>2</sub> /HC (mol)	5 - 7	1.5 - 4
Xúc tác	Pt-Re	Pt-Sn
Chu kỳ hoạt động	6 - 15 tháng	3 - 10 ngày
C5+ (wt %)	75 - 84	85 - 92
H <sub>2</sub> (wt %)	1.5 - 2 %	2 - 3.6 %
RON	95-98	100-102
MON	85-88	90-92



*Trương quan giữa các đặc trưng công nghệ và chất xúc tác giữa 2 công nghệ bán tái sinh và tái sinh liên tục.*

## QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

---

### 1. Mục đích của quá trình

Vào những năm 1920 – 1930 để tăng chỉ số octan cho phân đoạn xăng người ta thường sử dụng các phương pháp như phụ gia Tetra Ethyl Chì, phân đoạn reformat,... Nhưng vào những năm sau 1930 quá trình alkyl hóa đã được phát triển bởi Vladimir Ipatieff dựa trên xúc tác nhôm-clor có khả năng nâng cao chỉ số octan cho nhiên liệu hàng không.

Bên cạnh đó, Từ nhà máy chế biến khí có thể nhận được các hydrocarbon nhẹ như phân đoạn metan - etan, propan, butan và pentan. Để chế biến các hydrocarbon nhẹ có hàng loạt quá trình: polymer hóa, alkyl hóa, đồng phân hóa... Nhờ các phản ứng này có thể nhận được nhiều sản phẩm có giá trị. Bằng Alkyl hóa và polymer hóa nhận được xăng octan cao (xăng alkyl) và nhiều bán sản phẩm khác.

Ngoài ra, việc phát triển của công nghệ Cracking xúc tác làm gia tăng hàm lượng các sản phẩm nhẹ như  $C_3$ ,  $C_4$  và  $C_5$  (iso và olefin) cũng góp phần cung cấp nguồn nguyên liệu và thúc đẩy sự phát triển của quá trình Alkyl hóa.

Đây là quá trình dùng sản xuất phân đoạn xăng ( $C_5 - C_{12}$ ) từ các nguyên liệu nhẹ.

Thành phần chủ yếu của sản phẩm là các iso-parafin có độ phân nhánh cao nhờ vào phản ứng alkyl hóa các olefin (butylen) bằng các nhóm alkyl (isobutan).

Phân đoạn sản phẩm này gọi là ankylat có chỉ số octan khá cao (RON 93 – 95).

### 2. Nguyên liệu và sản phẩm

Nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa bằng xúc tác axit sulfuric là phân đoạn butan-butylen. Trong thành phần của phân đoạn này có 80 ÷ 85% là hydrocarbon  $C_4$ , phần còn lại là hỗn hợp  $C_3$  và  $C_5$ . Phân đoạn butan-butylen thu được từ các cụm phân đoạn khí của các nhà chế biến dầu, trong đó có các quá trình xúc tác nhiệt và cracking xúc tác. Tốt nhất đối với phản ứng là cứ 1% butylen có 1,2% isobutan.

Propan, butan và các hợp chất khác chứa trong nguyên liệu tuy không tham gia vào phản ứng nhưng có ảnh hưởng đến quá trình; chúng chiếm chỗ trong vùng phản ứng và giảm hàm lượng isobutan. Để tạo điều kiện tốt hơn cho alkyl hóa nên loại n-parafin càng triệt để càng tốt. Trong cụm alkyl hóa cũng có tháp chưng cất (tháp butan), trong đó n-butan tách một phần ra khỏi isobutan và tuần hoàn lại trong hệ. Tháp propan cũng được sử dụng để loại propan.

Nguyên liệu cho alkyl hóa không được chứa etylen và butadien, vì khi tiếp xúc với axit sulfuric chúng tạo thành sulphat etyl, butyl và polymer từ olefin, hòa tan trong axit và hòa loãng axit. Trong nguyên liệu cũng không nên chứa hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nước. Nếu trong nguyên liệu có hợp chất lưu huỳnh, nitơ chúng phải được kiềm hóa và trước khi tiếp xúc với axit sulfuric cần loại nước ra khỏi nguyên liệu.

Hàm lượng và thành phần olefin cũng có vai trò quan trọng. Trong alkyl hóa isobutan bằng butylen sự hiện diện của olefin nhẹ trong nguyên liệu làm tăng chi phí axit và giảm trị số octan. Các olefin cao có xu thế tạo polymer, cũng làm giảm trị số octan của alkylat. Nguyên liệu cần chứa lượng isoparafin lớn hơn olefin, do isoparafin mất mát khi tuần hoàn. Để nhận được alkylat chất lượng cao hàm lượng isobutan trong dòng hydrocarbon ra khỏi lò phản ứng không thấp hơn 55 ÷ 60%. Sự phụ thuộc của chất lượng và hiệu suất alkylat vào nguyên liệu olefin C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> liệt kê trong bảng. Ta thấy, alkylat chất lượng cao nhận được trong alkyl hóa isobutan bằng butylen.

*Số liệu về sản xuất alkylat cho xăng ô tô*

Tham số	Nguyên liệu		
	propylen	butylen	amilen
Hiệu suất alkylat so với olefin, % t.t.	175÷187	170÷172	160*
Chi phí isobutan, %t.t. so với olefin nguyên liệu	127÷135	111÷117	96÷140
Trị số octan của alkylat:			
- theo phương pháp động cơ	87÷90	92÷94	87÷89
- theo phương pháp nghiên cứu	89÷91	92÷96	88÷90

(\* ) hiệu suất alkylat loại pentan

Trong những năm sau này nguồn olefin tăng nhờ nguồn propylen và amilen tăng. Điều kiện để alkyl hóa isobutan diễn ra thuận lợi khi nồng độ

propylen không quá 55% t.t.; nhũ tương axit-hydrocarbon phân bố cao nhờ khuấy trộn; tăng hàm lượng axit trong nhũ tương (đến 60 ÷ 65% t.t.). Các điều kiện khác tương tự như trong alkyl hóa bằng butylen.

Sau đây là số liệu về quá trình alkyl hóa nguyên liệu với nồng độ propylen khác nhau:

Tỷ lệ propylen: butylen	97:3	79:21	55:45	45:55
Tốc độ thể tích (theo olefin), giờ <sup>-1</sup>	0,175	0,160	0,300	0,210
Tỷ lệ isobutan: olefin trong nguyên liệu	10	11,7	9,5	11
Nhiệt độ trong lò phản ứng, °C	8	7	6	9
Nồng độ axit trong nhũ tương, %	66	65	60	50
Chi phí axit, kg/tấn alkylat	190	115	120	110
Nồng độ axit được sử dụng	90	90	91,5	90
Tính chất của alkylat:				
- giới hạn sôi, °C	57÷191	56÷184	44÷202	32÷188
- áp suất hơi bão hòa, mm Hg	-	233	300	543
- trị số octan, RON	88,6	91,5	93,5	95

Ngay cả khi sử dụng nguyên liệu với 97% propylen cũng có thể nhận được alkylat có chất lượng đạt tiêu chuẩn. Nhưng khi đó phải thay đổi chế độ, đặc biệt là nhiệt độ và nồng độ axit sulfuric trong nhũ tương và tăng đáng kể chi phí axit.

Chất lượng alkylat phụ thuộc chủ yếu vào thành phần nguyên liệu olefin. Trị số octan của sản phẩm khi sử dụng propylen, butylen và amilen tương ứng là (RON): 89 ÷ 91; 92 ÷ 96 và 86 ÷ 90.

Trong alkyl hóa isobutan bằng butylen trong nguyên liệu luôn có một lượng olefin khác, không thể loại bỏ hoàn toàn, do đó cần chia sản phẩm phản ứng thành alkylat máy bay trị số octan cao nhất và alkylat ô tô trị số octan thấp nhất.

Alkyl hóa bằng axit sulfuric chất lượng alkylat giảm khi giảm độ axit của xúc tác. Giảm độ axit do hai nguyên nhân: bị nước chứa trong nguyên liệu hòa loãng; phản ứng của axit sulfuric với sản phẩm của polymer hóa và các sản phẩm phụ khác.



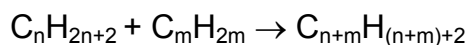
Trong thực tế, trị số octan của alkylat càng cao khi nồng độ isobutan trong pha hydrocarbon trong lò phản ứng càng cao và càng thấp khi tốc độ nạp olefin càng cao. Khuấy trộn cũng đóng vai trò to lớn.

Ngoài sản phẩm lỏng (alkylat) trong quá trình alkylat còn nhận được khí khô (propan, trong một số trường hợp có thể được sử dụng như sản phẩm độc lập), phân đoạn butan-butadien sau phản ứng và axit sulfuric. Các hydrocarbon đó được sử dụng trong các quá trình khác, còn axit sulfuric được hoàn nguyên hoặc sử dụng để làm sạch sản phẩm.

### 3. Các phản ứng hóa học của quá trình Alkyl hóa

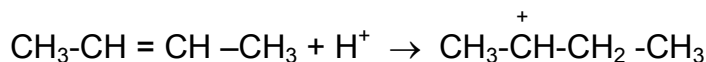
#### 3.1 Cơ chế phản ứng Alkyl hóa

Phản ứng alkyl hóa isoparafin bằng olefin được mô tả bằng phương trình phản ứng:

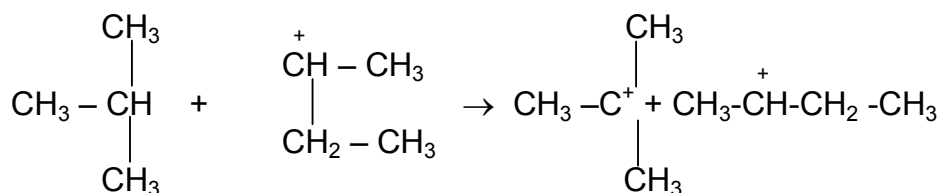


Theo cơ chế của Smerling, phản ứng diễn ra theo 5 bước sau:

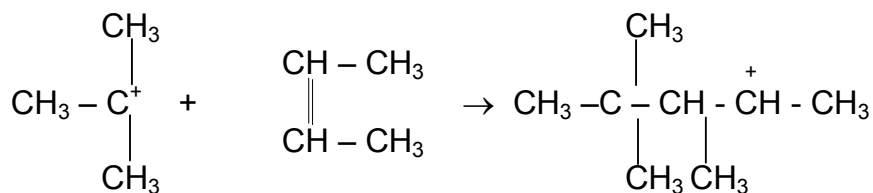
- Olefin kết hợp với proton:



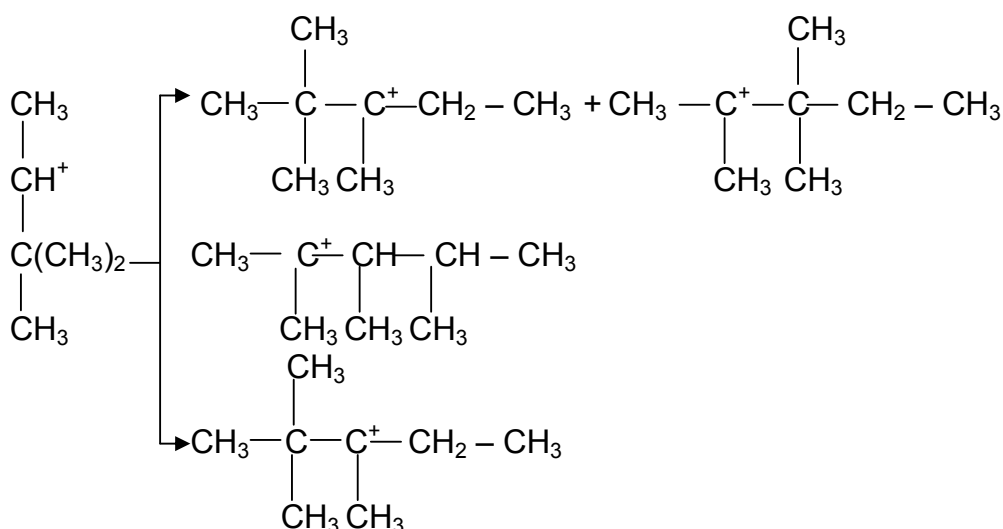
- Ion mới xuất hiện phản ứng với isoparafin nhận được ion mới và parafin:



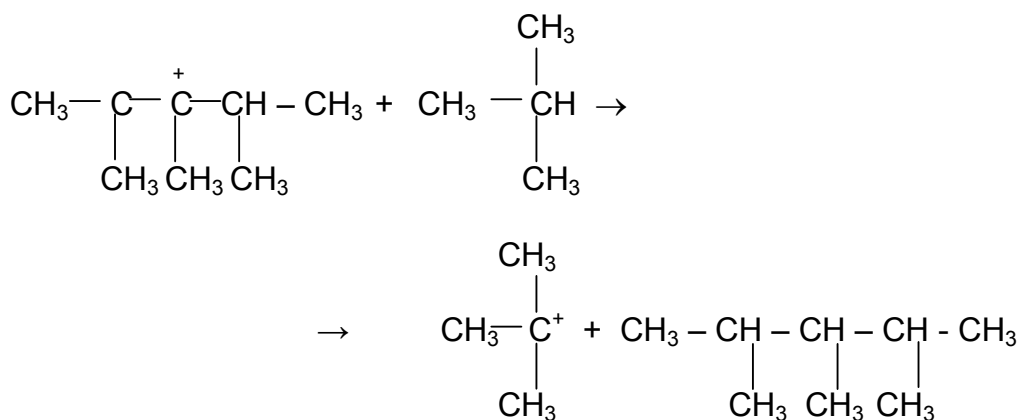
- Liên kết ion mới với phân tử olefin thứ hai, tạo thành ion có phân tử lượng cao hơn



- Chuyển nhóm trong ion mới nhờ chuyển dịch ion dọc theo mạch cacbon:



- Tương tác của ion mới hình thành với isoparafin tại liên kết tam cấp carbon-hydro và tạo thành sản phẩm cuối và ion carboni mới, có khả năng phát triển mạch tiếp:



Ion carboni tam cấp phản ứng trước tiên với isobutan, sau đó đến ion bậc hai.

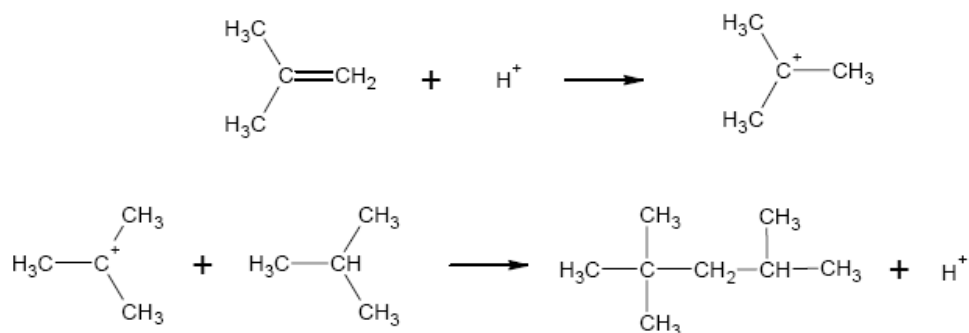
### 3.2 Các phản ứng mong muốn

Phản ứng chính xảy ra trong quá trình là phản ứng Friedel Crafts. Các chất xúc tác axit Lewis (HF hay H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) giúp tạo ra các ion carboni tại carbon bậc ba của các hợp chất iso-parafin và chúng nhanh chóng kết hợp với các nối đôi trên các hợp chất olefin mà chúng tương tác (propylene, butylen và pentylen).

Phản ứng diễn ra trong pha lỏng với pha axit/phản ứng ở trạng thái nhũ tương và ở nhiệt độ vừa phải.

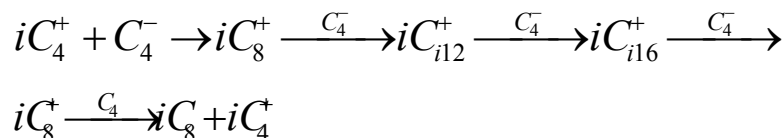
Các olefin như propylene, butylen và pentylen đều có thể sử dụng, nhưng butylen là tốt nhất vì nó tạo ra sản phẩm alkylat có chỉ số octan cao và lượng chất phản ứng tiêu thụ thấp.

Phản ứng Alkyl hóa có cơ chế rất phức tạp và có thể tạo ra rất nhiều sản phẩm khác nhau. Cơ chế phản ứng giữa iso-butylen và butan có thể diễn đạt như sau:



### 3.3 Các phản ứng không mong muốn

- Phản ứng oligome hoá các olefin ( $C_{12}$ ):



Đây là phản ứng tạo thành từ 2, 3, 4 monomer có tác dụng làm cho sản phẩm nặng hơn và làm giảm hiệu suất alkylat. Để tránh phản ứng oligomer hoá ta tăng hàm lượng  $iC_4$  trong nguồn nguyên liệu ban đầu, tỷ lệ giữa  $iC_4$  so với các thành phần khác khoảng:

$$\frac{iC_4^+}{C_4^-} = 5 - 18$$

- Phản ứng cracking: xúc tác cho quá trình alkyl hoá là xúc tác axit nên nó xảy ra phản ứng cracking, phản ứng này làm cho hợp chất nhẹ hơn (sự hiện diện của  $C_5$  trong thành phần của sản phẩm là là hiệu quả của cracking)

- Phản ứng oxi hóa: do xúc tác cho quá trình là xúc tác axit rất mạnh nên nó xảy ra quá trình oxi hoá tạo ra các hợp chất nặng, cặn, nhựa...

#### 4. Xúc tác sử dụng cho quá trình Alkyl hóa

Alkyl hóa có thể thực hiện với sự tham gia của xúc tác (axit sulfuric, axit hydrophosphoric, clorua nhôm, fluorua bor...) và không có xúc tác cho phản ứng ở nhiệt độ cao. Alkyl hóa nhiệt có thể diễn ra với hydrocarbon mạch thẳng và nhánh, còn alkyl hóa xúc tác chỉ diễn ra với parafin có chứa nguyên tử cacbon tam cấp. Hiện nay trong công nghiệp ứng dụng alkyl hóa hydrocarbon thơm bằng olefin với sự tham gia của các xúc tác axit sulfuric, axit phosphoric, clorua nhôm và hỗn hợp của fluorua bo với axit hydrophosphoric và các xúc tác khác. Do công nghệ đơn giản, sản lượng alkylbenzen cao và nhu cầu sản phẩm tăng nhanh nên các quá trình phát triển nhanh trong công nghiệp.

Để điều chế alkylbenzen bên cạnh xúc tác công nghiệp clorua nhôm khan có thể sử dụng axit sulfuric, axit phosphoric, fluorua bo alumo-silicat tự nhiên và tổng hợp. Phụ thuộc vào xúc tác quá trình alkyl hóa diễn ra trong hệ đồng thể hoặc dị thể. Lựa chọn xúc tác cũng đồng thời xác định thông số của qui trình công nghệ - nhiệt độ, áp suất, yêu cầu mức làm sạch nguyên liệu. Alkyl hóa có thể diễn ra trong pha hơi hoặc pha lỏng.

##### 4.1 Xúc tác trên cơ sở clorua nhôm

Do có nhiều phản ứng phụ (polymer hóa và alkyl hóa phân hủy) và những nhược điểm (hút ẩm, ăn mòn thiết bị...) của clorua nhôm, đồng thời sản phẩm của phản ứng tương tác với axit clohidric, ftorsulfon, monoflor-phosphor và ftorbor, nên alkyl hóa bằng xúc tác  $AlCl_3$  không được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.

##### *Xúc tác axit sulfuric, hydrofloric và phosphoric*

Dưới đây là tính chất của xúc tác axit sulfuric, hydrofloric công nghiệp:

	$H_2SO_4$ (98%)	HF
Phân tử lượng	98,8	20,1
Nhiệt độ sôi, °C	290	19,4
Nhiệt độ đóng băng	+3	-83
Trọng lượng riêng (hàm lượng 98%), g/cm <sup>3</sup>	1,84	0,99
Độ nhớt, cPs	33 (15°C)	0,26 (0°C)

Sức căng bề mặt, Dina/cm	50 (20°C)	8,1 (27°C)
Độ axit	9,4	8,9
Độ hòa tan (ở 27°C), % k.l:		
<i>isobutan trong axit (nồng độ 100%)</i>	2,7	-
<i>isobutan trong axit (nồng độ 99,5%)</i>	0,1 (13°C)	-
<i>axit trong isobutan</i>	0,44	-
<i>axit trong propan</i>	0,90	-

Để tránh ảnh hưởng của oxy hóa axit sulfuric cần tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp (thường 5 ÷ 10°C). Lò phản ứng sử dụng axit hydrofloric có nhiệt độ 20 ÷ 40°C. Sản phẩm khi sử dụng axit sulfuric có trị số octan cao hơn trong trường hợp axit hydrofloric.

Hoạt độ của axit sulfuric trong môi trường hữu cơ cao hơn trong nước 450 lần. Do isobutan có độ phân ly rất thấp, nên hoạt độ của axit sulfuric khi tiếp xúc với nó rất cao và tốc độ tương tác của axit và hydrocarbon được xác định bằng độ hòa tan của hydrocarbon trong lớp axit bề mặt. Ở nồng độ axit thấp khả năng hòa tan của isobutan giảm và tốc độ phản ứng alkyl hóa giảm. Do độ axit của axit sulfuric trong dung dịch hydrocarbon cao hơn nhiều so với trong nước, do đó giảm hoạt độ xúc tác trong alkyl hóa trước tiên phụ thuộc vào mức pha loãng axit bởi nước và ít phụ thuộc vào dung dịch của hydrocarbon phân tử lượng cao trong xúc tác. Do đó để giữ hoạt tính cao cần phải làm khan nguyên liệu trước khi đưa vào vùng phản ứng. Trong hệ thường nạp axit có nồng độ 98%. Trong quá trình làm việc nồng độ của axit giảm xuống đến 85%, được lấy ra ngoài. Sử dụng axit đậm đặc hơn không nên vì sẽ diễn ra oxy hóa hydrocarbon và các quá trình phức tạp khác, dẫn tới tạo nhựa từ sản phẩm, tách anhydric lưu huỳnh ra khỏi hỗn hợp phản ứng và hiệu suất alkylat giảm. Cũng cần tránh sử dụng axit loãng vì chúng có khả năng kích hoạt phản ứng polymer hóa olefin và tạo thành alkylsulphat. Thêm một số phụ gia vào axit sulfuric trong điều kiện công nghiệp làm các tham số của quá trình alkyl hóa tốt hơn - hiệu suất alkylat tăng, chi phí isobutan và axit giảm.

Ngoài axit sulfuric còn sử dụng axit hydrofloric làm xúc tác cho quá trình alkyl hóa. Đối với xúc tác axit hydrofloric khan được đặc trưng là không chỉ butylen và amilen mà cả propylen đều alkyl hóa isobutan. Khi có HF, khác với phản ứng với xúc tác axit sulfuric, phản ứng alkyl hóa diễn ra không kèm theo phản ứng phụ ngay ở nhiệt độ cao. Mặc dù vậy, nhưng với khả năng bay

hơi cao và tính độc cao nên HF gặp khó khăn trong việc ứng dụng rộng rãi vào thực tế.

Trong nhiều patent người ta sử dụng xúc tác florua bo hidrat hóa với HF cho phản ứng alkyl hóa isoparafin bằng olefin. Phức  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  khi được hoạt hóa liên tục bằng florua bo có hoạt độ ổn định; 1 thể tích xúc tác cho 88 thể tích alkylat; khi được hoạt hóa bằng florua bo khan – 195 thể tích.

Hỗn hợp florua bo với axit phosphoric cũng được sử dụng làm xúc tác alkyl hóa. Xúc tác hiệu quả nhất được coi là hợp chất phức  $\text{BF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  và  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ . Các xúc tác này loại bỏ được các yếu điểm của xúc tác axit sulfuric và hydrofloric, chúng không đòi hỏi thiết bị phức tạp và biện pháp đề phòng như khi sử dụng axit hydrofloric và đặc biệt quan trọng là cho phép thu được alkylat hiệu suất cao và hầu như không có sản phẩm phụ. Hai xúc tác này có thể được sử dụng nhiều lần mà không mất hoạt tính, dẫn tới giảm chi phí xúc tác đến tối thiểu.

Xúc tác chứa zeolit. Hoạt độ của xúc tác zeolit do các tâm axit Bronsted qui định. Trên các tâm axit này tạo thành ion carboni trung gian, có khả năng tham gia vào phản ứng alkyl hóa hydrocarbon thơm. Trong thời gian sau đã xuất hiện quá trình alkyl hóa mới để tăng trị số octan. Sử dụng nguyên liệu là buten-2 hiệu suất alkylat debutan là  $180 \div 220\%$  so với olefin, còn trị số octan RON đạt  $95,5 \div 98,5$ .

#### ***4.2 So sánh giữa xúc tác HF và $\text{H}_2\text{SO}_4$***

- Có hoạt tính tương tự nhau cho phản ứng Alkyl hóa.
- Công nghệ alkyl hóa với xúc tác  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đòi hỏi hoạt động ở nhiệt độ thấp ( $0 - 10^\circ\text{C}$ ), còn công nghệ sử dụng HF hoạt động ở nhiệt độ cao hơn ( $10 - 40^\circ\text{C}$ ).
- Lượng xúc tác tiêu hao vào khoảng  $40-100\text{kg } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$  alkylat và  $1\text{kg HF}/\text{m}^3$  alkylat.
- Về tác động đến môi trường thì nồng độ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sử dụng là khá cao (90%) nên phương pháp tinh chế rất khó, vì thế hiện nay phương pháp xử lý chủ yếu lượng xúc tác đã qua sử dụng là đem đốt để thu hồi và tái sinh. Còn HF là hợp chất dễ bay hơi ở điều kiện thông thường và có

tính độc hại cao (2–10ppm gây mù mắt, lớn hơn 20ppm gây nguy hiểm đến tính mạng).

Trong hai axit trên thì  $H_2SO_4$  thì thường được sử dụng hơn HF bởi tác động đến môi trường được xem như yếu tố hàng đầu cho việc chọn lựa xúc tác.

## 5. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình Alkyl hóa

Thước đo chính dùng để đánh giá và so sánh sự thành công của các quá trình Alkyl hóa khác nhau là:

- Chỉ số octan của sản phẩm alkylat.
- Thể tích tiêu thụ của olefin và isobutan trên một thể tích sản phẩm.
- Mức độ xảy ra của các phản ứng phụ.
- Lượng axit tiêu thụ.

Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng mà hiệu quả của các quá trình khác nhau là khác nhau. Nhưng nhìn chung hiệu quả của quá trình alkyl hóa phụ thuộc chủ yếu vào các điều kiện phản ứng sau:

- Nguồn olefin sử dụng (propylene, butylen hoặc penten).
- Nồng độ của isobutan.
- Phương pháp phun và phối trộn olefin.
- Nhiệt độ phản ứng.
- Loại và độ mạnh của chất xúc tác.

### 5.1 Loại olefin

Khi so sánh sản phẩm của các quá trình alkyl hoá trên các nguồn olefin khác nhau ta nhận thấy nguồn nguyên liệu butylen là tốt nhất cho quá trình này, vì sản phẩm của nó có chỉ số octan cao (RON = 93-95), lượng butylen tiêu thụ thấp và hạn chế được các phản ứng phụ. Propylene thì cho sản phẩm có chỉ số octan không cao (RON = 89-92) và tiêu thụ nhiều propylene và axit. Còn sản phẩm từ olefin penten là một hỗn hợp vì khả năng xảy ra các phản ứng phụ là rất cao.

### 5.2 Nồng độ của isobutan

Tỷ lệ của thể tích của isobutan/olefin trong nhập liệu thông thường dao động trong khoảng từ 6 –10, khi nồng độ isobutan vượt quá mức yêu cầu thì

nó sẽ hạn chế khả năng tan của isobutan trong pha axit và làm tăng phản ứng polyme hóa các olefin.

### **5.3 Sự khuấy trộn và phun isobutan/olefin**

Sự khuấy trộn và phun nguyên liệu rất quan trọng đối với các hệ thống sử dụng axit sunfuric, bởi vì độ nhớt của nó chịu ảnh hưởng rất nhiều bởi điều kiện nhiệt độ của phản ứng.

Các hệ thống thiết bị mới với thiết kế phun đa điểm có thể giúp tăng tỷ lệ của isobutan/olefin, vì hệ thống phun này giúp tăng khả năng hòa tan của isobutan.

Đối với các hệ thống phun một điểm thì rất dễ xảy ra hiện tượng quá tải olefin trong hệ nhũ tương, điều này làm giảm chất lượng sản phẩm và tăng sự tiêu hao axit do các phản ứng ester hóa.

### **5.4 Nhiệt độ phản ứng**

Nhiệt độ là thông số rất dễ biến đổi trong cả hai bình phản ứng, sự gia tăng nhiệt độ phản ứng tỷ lệ nghịch với chỉ số octan của sản phẩm.

Đối với hệ thống sử dụng HF thường hoạt động ở nhiệt độ 95°F, còn hệ thống sử dụng axit sunfuric thì hoạt động ở nhiệt độ 45°F.

## **6. Một số công nghệ Alkyl hoá tiêu biểu**

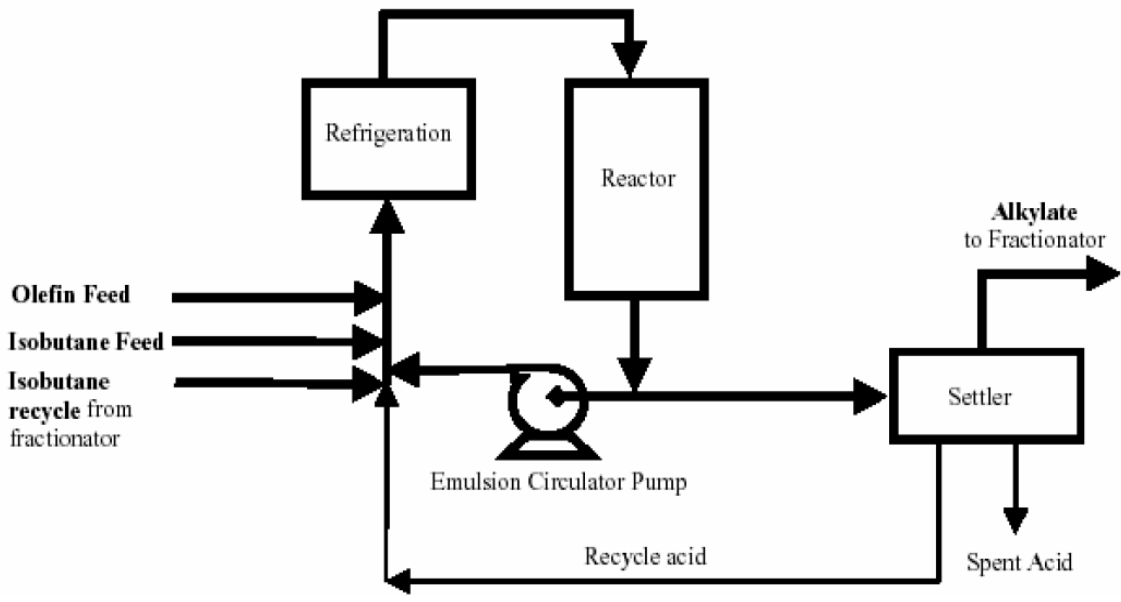
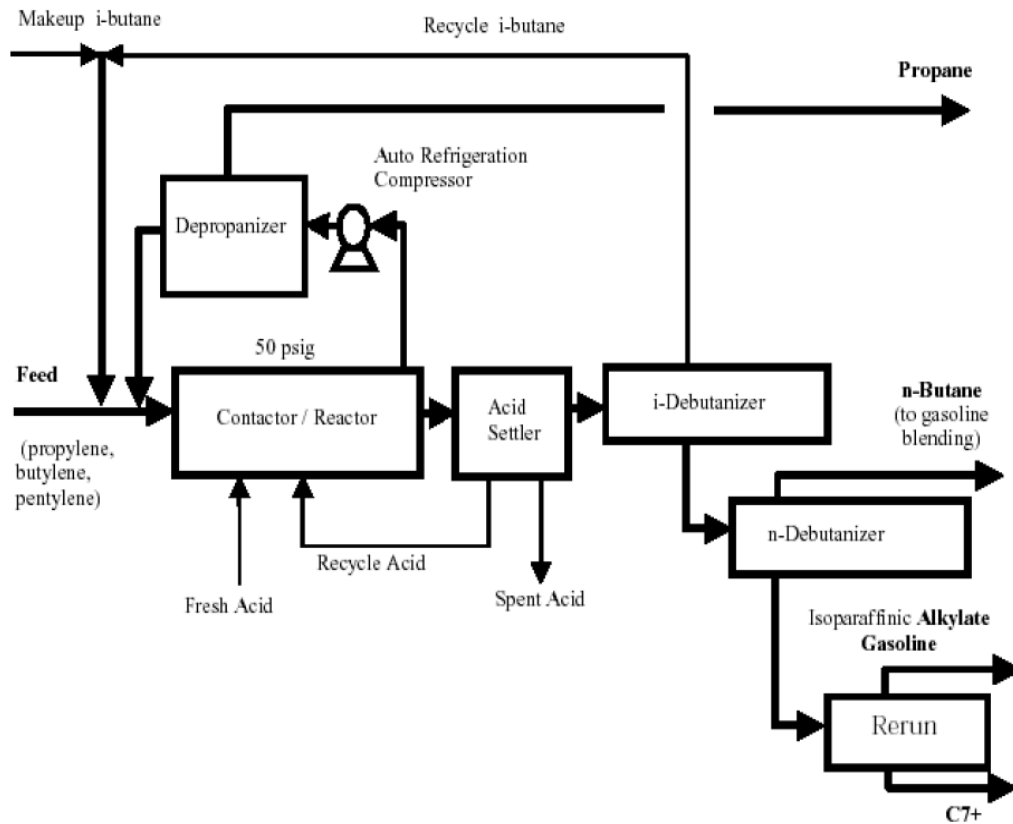
### **6.1 Công nghệ Alkyl hóa với xúc tác $H_2SO_4$**

Nhiệt độ được xem là thông số quan trọng nhất của quá trình, trong quá trình phản ứng nó dao động trong khoảng từ 0 – 10°C. Nếu nhiệt độ nhỏ hơn 0°C thì độ nhớt của axit tăng, khả năng phân tán của nó sẽ giảm. Còn khi nhiệt độ lớn hơn 10°C độ chuyển hóa của phản ứng alkyl hóa sẽ giảm.

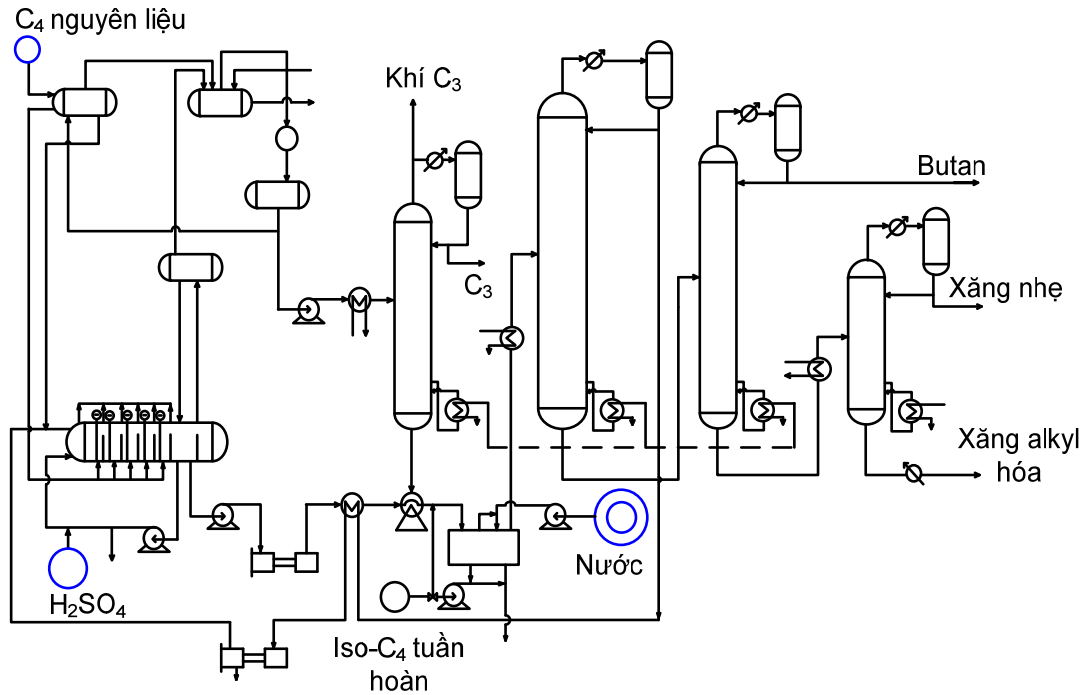
Thông số áp suất cũng khá quan trọng, nó giúp duy trì để đảm bảo nguyên liệu ở trạng thái lỏng trong bình phản ứng.

Nồng độ axit ban đầu là 98%, khi giảm xuống 90% thì phải thay axit mới. Sơ đồ công nghệ Alkyl hóa bằng axit sulfuric được mô tả như sơ đồ sau:





*Sơ đồ thiết bị phản ứng*



Sơ đồ công nghệ alkyl hóa với chất xúc tác là  $H_2SO_4$

## 6.2 Công nghệ Alkyl hóa với xúc tác HF

Quá trình Alkyl hóa bằng xúc tác HF và bằng axit sunfuric cho kết quả tương tự nhau, tuy nhiên công nghệ Alkyl hóa sử dụng HF hoạt động ở nhiệt độ khoảng từ  $10 - 40^{\circ}C$ , áp suất được duy trì để nguyên liệu vẫn ở trạng thái lỏng trong bình phản ứng.

Sự khuấy trộn ở công nghệ sử dụng HF đòi hỏi không cao bằng khi dùng  $H_2SO_4$ . Nồng độ acid sử dụng tối ưu là từ 83 – 91%.

## QUÁ TRÌNH ISOMER HÓA

---

### 1. Mục đích của quá trình

Mục đích của quá trình isomer hóa trong chế biến dầu là tăng tính chống kích nổ của xăng máy bay và xăng ô tô. Trong công nghiệp chế biến dầu trước tiên chúng được ứng dụng để sản xuất isobutan từ n-butan. Isobutan sau đó được alkyl hóa bằng butylen để nhận được isooctan. Quá trình isomer hóa công nghiệp phát triển với mục đích là tăng nguồn isobutan - là nguyên liệu để sản xuất alkylat, là thành phần trị số octan cao cho xăng máy bay. Nguyên liệu của quá trình là n-butan tách ra từ khí của nhà máy chế biến dầu. Quá trình đồng phân hóa n-butan đặc biệt được quan tâm trong các nhà máy không có cracking xúc tác (khí cracking xúc tác chứa nhiều isobutan). Xúc tác cho quá trình này là nhôm oxit clo hóa, hoạt hóa bằng HCl và sử dụng trong chế độ nhiệt độ ôn hòa ( $90 \div 120^{\circ}\text{C}$ ) và áp suất cao.

Đồng phân hóa các hydrocarbon xăng nhẹ như n-pentan và hexan ít phổ biến hơn, được ứng dụng để sản xuất các thành phần xăng octan cao.

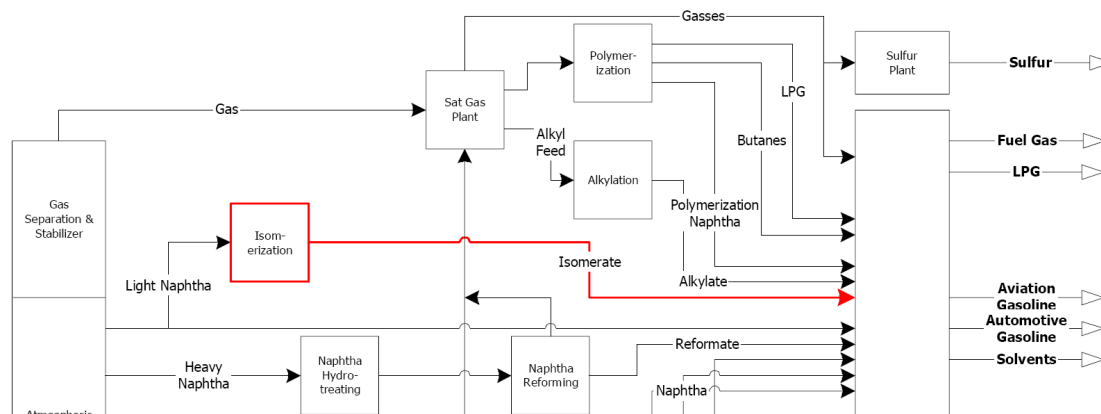
Những năm sau chiến tranh thế giới thứ hai nhu cầu về xăng máy bay giảm nên quá trình isomer hóa trong thời gian này cũng ít được quan tâm hơn. Tuy nhiên sau đó nhu cầu về đồng phân hóa lại tăng do đòi hỏi về chất lượng xăng ô tô tăng. Quá trình reforming xúc tác là thành phần không thể thiếu trong các nhà máy chế biến dầu. Nguyên liệu của quá trình này là xăng có giới hạn sôi  $62 \div 85^{\circ}\text{C}$  hoặc  $80 \div 180^{\circ}\text{C}$ , còn phần nhẹ hơn của xăng chưng cất trực tiếp ở lại trong nhà máy. Nhờ quá trình này nhận được các thành phần octan cao với hàm lượng hydrocarbon thơm cao. Trong xăng ô tô chất lượng cao (RON 93 và RON 98) cần chứa từ 25 đến 45% isoparafin, nhận được trong quá trình alkyl hóa và isomer hóa. Thêm chúng vào các thành phần thơm của xăng cracking xúc tác và reforming cho phép tăng tính ứng dụng của xăng. Nhờ isomer hóa có thể tăng trị số octan của phân đoạn xăng nhẹ (sôi đầu đến  $85^{\circ}\text{C}$ ) lên  $15 \div 20$  đơn vị. Do đó cùng với sự tăng trưởng sản xuất xăng octan cao thì isomer hóa cũng tăng.

Giá trị to lớn của quá trình isomer hóa là nguyên liệu được sử dụng là các thành phần octan thấp - như phân đoạn từ sôi đầu đến 62°C và rafinat của reforming xúc tác. Trong các nguyên liệu này chứa chủ yếu là phân đoạn pentan và hexan. Các nguyên liệu này được đồng phân hóa trong môi trường có hydro tạo thành isoparafin với trị số octan cao. Tính chống kích nổ cao và độ bay hơi cao của sản phẩm đồng phân hóa các hydrocarbon C<sub>5</sub> ÷ C<sub>6</sub> khiến cho chúng trở thành các cấu tử có giá trị cho xăng chất lượng cao. Thí dụ, n-hexan (có nhiệt độ sôi 69°C) và trị số octan là 26, còn các đồng phân của nó có trị số octan cao:

2 - metylpentan	73,5
3 - metylpentan	74,3
2,2 - dimetylbutan	93,4
2,3 - dimetylbutan	94,3

Trị số octan đặc biệt cao khi pha trộn isomerat với hydrocarbon thơm. Nếu trị số octan của sản phẩm đồng phân hóa các hydrocarbon C<sub>5</sub> ÷ C<sub>6</sub> là 98 thì của hỗn hợp với aromat sẽ là 103 ÷ 104. Do đó về phương diện này isomerat không thua kém sản phẩm của quá trình alkyl hóa isobutan bằng butylen.

Đồng phân hóa không chỉ được quan tâm trong công nghiệp chế biến dầu mà cả trong công nghiệp hóa dầu do isopentan dehydro hóa sẽ tạo thành isopren là nguyên liệu sản xuất cao su tổng hợp. Như vậy, isomer hóa vừa được ứng dụng để sản xuất xăng octan cao và cả cao su tổng hợp.



*Sơ đồ một phần của quá trình lọc dầu*

Đây là quá trình được phát triển rất mạnh trong những năm gần đây khi nhu cầu về sản phẩm xăng có chỉ số octan cao càng nhiều và giải pháp tăng

chỉ số octan bằng cách pha phụ gia Tetra Etyl Chì đã bị hạn chế sử dụng do tác động đến môi trường.

## **2. Nguyên liệu và Sản phẩm**

### ***2.1 Nguyên liệu***

Nhập liệu chính cho quá trình isomer là phân đoạn naphtha nhẹ với thành phần chính là pentan, hexan và một lượng nhỏ heptan.

Nguyên liệu phải được xử lý nhằm loại lưu huỳnh và nitơ trước khi đưa vào bình phản ứng để bảo vệ hoạt tính của chất xúc tác, có thể xử lý bằng các quá trình như Merox, xử lý Clay hay hydrotreating. Thông thường đối với nhập liệu là naphtha nhẹ thì thường chọn quá trình xử lý bằng hydro (hydrotreating).

### ***2.2 Sản phẩm***

Sản phẩm của quá trình isomer bao gồm:

- Một lượng nhỏ sản phẩm khí sinh ra do quá trình Cracking.
- Một phần nguyên liệu chưa chuyển hóa.
- Isoparafin và cycloparafin

Nếu tăng tính nghiêm khắc của công nghệ thì cũng nâng cao được chỉ số octan của sản phẩm nhưng cũng làm tăng hiệu suất phân đoạn khí tạo thành.

Hiệu suất chuyển hóa của công nghệ phụ thuộc vào tính chất của nhập liệu và chỉ số octan của sản phẩm. Nếu tính chất của nguyên liệu không tốt thì độ chuyển hóa chỉ khoảng 85% hoặc hiệu suất sản phẩm lỏng sẽ thấp, còn nếu tính chất của nguyên liệu tốt thì độ chuyển hóa có thể đạt đến 97%.

## **3. Các phản ứng hóa học của quá trình Isomer hóa**

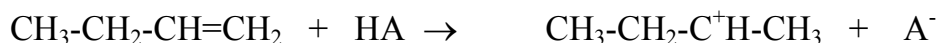
### ***3.1 Cơ chế isomer hóa***

Phản ứng đồng phân hóa n-parafin diễn ra trong vùng nhiệt độ thấp và ở nhiệt độ thấp tạo thành isomer phân nhánh nhiều hơn. Do parafin cấu trúc phân nhánh có trị số octan cao hơn, do đó nếu phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp nhận được xăng chất lượng tốt hơn.

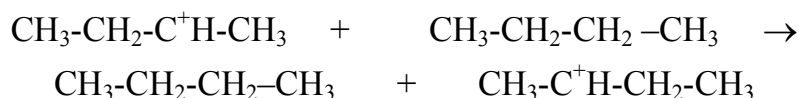
Nghiên cứu cơ chế phản ứng đồng phân hóa cho thấy, phản ứng này diễn ra theo cơ chế nối tiếp, nghĩa là các đồng phân chứa hai, ba nhóm methyl tạo

thành qua các giai đoạn tạo isomer với một nhóm methyl. Như vậy, tăng độ sâu chuyển hóa hàm lượng isomer phân nhánh cao tăng và nhờ đó trị số octan tăng.

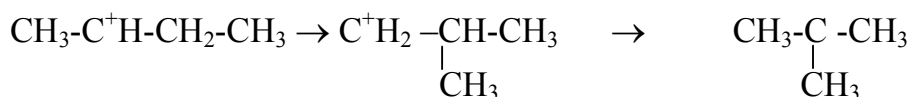
Phản ứng đồng phân hóa hydrocarbon với xúc tác axit diễn ra theo cơ chế ion cacboni. Xét phản ứng isomer hóa n-butan. Vết olefin trong hỗn hợp khơi mào phản ứng. Kết hợp olefin với xúc tác sinh ra proton xúc tác và ion cacboni:



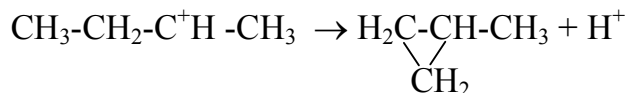
Ion cacboni tương tác với phân tử n-butan sinh ra ion cacboni mới từ n-butan:



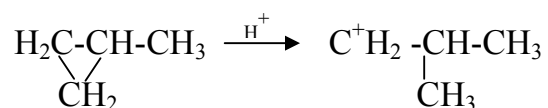
Ion cacboni này chuyển hóa tiếp thành ion cacboni bậc ba:



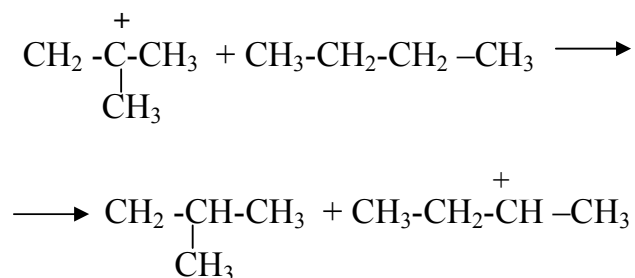
Ion cacboni bậc ba cũng có thể tạo thành qua giai đoạn tạo hydrocarbon vòng trung gian:



Hydrocarbon vòng đứt theo liên kết giữa các nhóm metylen:



Ion cacboni bậc ba hình thành theo cách này tiếp tục tham gia vào phản ứng dây chuyền với các phân tử n-butan mới và trong quá trình này iso-butan tạo thành:



Tốc độ đồng phân hóa các parafin mạch thẳng tăng khi phân tử lượng tăng. Thí dụ, tiến hành đồng phân hóa trên xúc tác sulfur wolfram tốc độ đồng phân hóa tương đối của các n-parafin như sau: n-pentan- 1,0; n-hexan – 1,2; n-octan – 4,2. Do đó đối với phản ứng đồng phân hóa phân đoạn xăng nhẹ nên tiến hành ở điều kiện khắc nghiệt hơn.

Đồng phân hóa parafin trên xúc tác rắn diễn ra theo hai hướng: hydro hóa - dehydro hóa và isomer hóa. Khi phân tử hydrocarbon tiếp xúc với xúc tác một trong các nguyên tử hydro của phân tử này hấp phụ trên tâm kim loại, còn nguyên tử cacbon liên kết với nó hấp phụ trên tâm axit. Phân tử bị hấp phụ đồng phân hóa và dưới tác dụng của hydro phân tử nó rời khỏi bề mặt xúc tác.

Phản ứng hóa học chính của quá trình là phản ứng chuyển hóa các paraffin mạch thẳng thành các isoparafin.

Các hợp chất olefin có thể hiện quá trình isomer và chuyển đổi vị trí của liên kết đôi.

Còn các hợp chất cycloparafin (naphten) có thể thực hiện quá trình isomer hóa và thực hiện bẻ gãy vòng thành olefin.

#### **4. Xúc tác cho quá trình isomer hóa**

Sự phát triển của quá trình isomer luôn đi kèm và chịu sự chi phối của sự phát triển chất xúc tác, xúc tác cho quá trình isomer hóa phát triển theo bốn giai đoạn sau đây.

##### ***4.1 Thế hệ xúc tác thứ nhất***

Đó là xúc tác Friedel – Crafts nó là hỗn hợp của  $AlCl_3 - HCl$ . Xúc tác này có hoạt tính cao vì thế có thể tiến hành ở điều kiện nhiệt độ thấp ( $80 - 100^{\circ}C$ ).

Tuy nhiên, nó lại khó sử dụng vì dễ bị đầu độc và gây ăn mòn rất mạnh.

##### ***4.2 Thế hệ xúc tác thứ hai***

Là xúc tác  $Pt/Al_2O_3$ , xúc tác này dễ sử dụng, ít nhạy với tạp chất có trong nguyên liệu, không gây ăn mòn. Tuy nhiên, do có hoạt tính kém nên để đảm bảo hiệu quả chuyển hóa nó phải làm việc ở nhiệt độ cao ( $350 - 550^{\circ}C$ ).

##### ***4.3 Thế hệ xúc tác thứ ba***

Để cải tiến nhược điểm của thế hệ xúc tác thứ hai, người ta có thể nâng cao hoạt tính của xúc tác này bằng cách thực hiện quá trình clor hóa xúc tác

Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thành Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clor hóa. Kết quả là tăng độ axit, vì thế giảm nhiệt độ làm việc xuống còn khoảng 150 – 180<sup>0</sup>C.

Tuy nhiên, xúc tác này cũng gặp một số vấn đề khó khăn là dễ bị đầu độc bởi nước.

#### ***4.4 Thế hệ xúc tác thứ tư***

Đây là thế hệ xúc tác hiệu quả nhất và được sử dụng phổ biến nhất hiện nay. Nó phát triển dựa trên sự ra đời của các cấu trúc zeolite. Tuy nhiên, để tăng hoạt tính cho quá trình isomer hóa người ta thường cho mang các kim loại đất hiếm như Pt lên cấu trúc của zeolit và thường được ký hiệu tắt là Pt/zeolite.

Xúc tác này rất dễ sử dụng, không chịu ảnh hưởng bởi nước. Độ axit tương đối, điều kiện làm việc khoảng 250<sup>0</sup>C.

Hiện nay các nhà máy lọc dầu chủ yếu sử dụng xúc tác thế hệ 3, 4.

### **5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Isomer hóa**

#### ***5.1 Nhiệt độ***

Nhiệt độ được xem như thông số chính điều khiển quá trình Isomer hóa, nhiệt độ cao thì tăng tính nghiêm khắc của quá trình (bao gồm cả quá trình hydrocracking). Ngoài ra quá trình isomer hóa còn chịu ảnh hưởng của các yếu tố khác như sau:

#### ***5.2 Áp suất tổng***

Áp suất cao có thể làm ăng tuổi thọ của chất xúc tác nhưng cũng làm tăng các phản ứng phụ khác như hydrocracking.

#### ***5.3 Áp suất riêng phần của hydro***

Áp suất riêng phần của hydro càng cao thì làm tăng hiệu suất phản ứng hydrocracking nhưng cũng có khả năng bảo vệ và kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác.

Hiệu suất của quá trình isomer chịu sự tác động tổng hợp của tất cả các yếu tố kể trên, tuy nhiên yếu tố điều khiển chủ yếu là dựa vào sự cân bằng của các phản ứng hóa học trong quá trình isomer hóa. Vì thế để nâng cao hiệu suất của quá trình có thể thực hiện phân tách các hợp chất isoparafin ra khỏi nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình isomer.



## 6. Một số công nghệ Isomer hóa tiêu biểu

Đây là quá trình có sản phẩm với chất lượng cao và tạo ra phân đoạn phục vụ cho quá trình pha chế xăng thương phẩm. Có thể so sánh xăng từ quá trình isomer với các quá trình sản xuất xăng khác như sau:

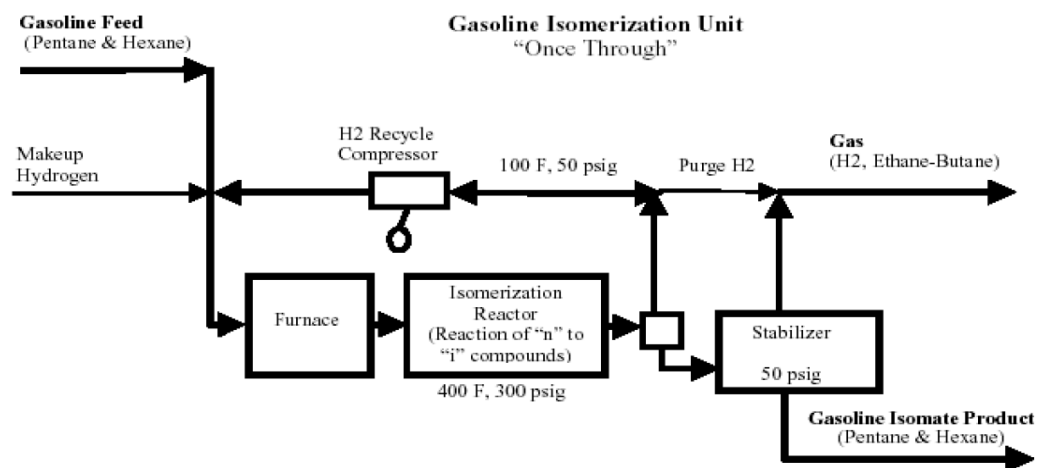
FCCU	35 vol%
Reformer	30 vol%
Alkylation	20 vol%
Isomeration	15 vol%

Hiện nay có rất nhiều công nghệ isomer hóa khác nhau, nhưng nhìn chung chúng đều thuộc hai dạng như sau.

### 6.1 Công nghệ isomer hóa “One Through”

Đây là quá trình isomer hóa cổ điển, nhập liệu trước khi đưa vào quá trình thường được tách butan và xử lý loại lưu huỳnh và nitơ. Hydro sạch là rất cần thiết để tăng tính ổn định của các olefin.

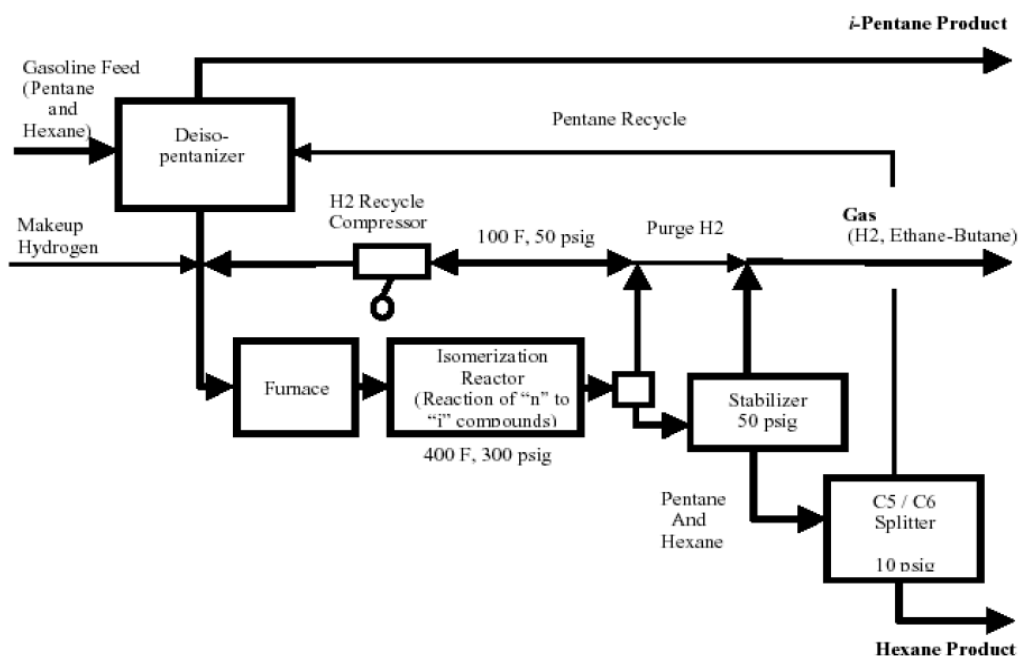
Quá trình isomer hóa này có thể làm tăng chỉ số octan (RON) lên khoảng 70 đến 83.



sơ đồ công nghệ isomer hóa một dòng (One Through)

## 6.2 Công nghệ isomer hóa cải tiến

Các quá trình cải tiến chủ yếu dựa trên sự kết hợp giữa các thiết bị phân tách và quá trình isomer, thiết bị phân tách giúp tách isopentan ra khỏi nguyên liệu và có thể nâng cao chỉ số octan của sản phẩm lên khoảng 84. Việc kết hợp thêm thiết bị tách pentan trên dòng sản phẩm và tuần hoàn n-pentan giúp làm tăng RON lên khoảng 86. Một số công nghệ hiện nay sử dụng thiết bị phân tách sử dụng “rây phân tử” có thể nâng cao hiệu quả quá trình phân tách và RON của sản phẩm có thể đạt đến 89.



### *sơ đồ công nghệ isomer hóa có tuần hoàn n-pentan*

Quá trình Isomer hóa không đòi hỏi điều kiện nghiêm ngặt như quá trình Reforming xúc tác. Lượng hydro bổ sung khoảng 70 scf/bbl, lượng hydro tuần hoàn 4 trên tỷ lệ mole hydro nhập liệu, nó làm việc ở áp suất khoảng 400 psig và ở nhiệt độ khoảng 400°F.

Còn quá trình isomer hóa n-butan nhằm mục đích chuyển hóa n-butan thành isobutan cung cấp nguyên liệu cho quá trình Alkyl hóa và dùng làm nguồn nguyên liệu sản xuất methyl tertiary butyl ether (MTBE).

## CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BẰNG HYDRO

### Hydrotreating

---

#### 1. Mục đích của quá trình

Hầu hết các nhập liệu trước chế biến và sản phẩm tạo thành đều chứa một lượng nhỏ các hợp chất aromatic và các chất bản khác, quá trình Hydrotreating được dùng để xử lý nguyên liệu hoặc hoàn thiện chất lượng các sản phẩm sau chế biến. Nó dựa trên các quá trình loại trừ tạp chất nhờ tác động của tác nhân hydro và bẻ gãy các liên kết của các hợp chất aromatic tạo thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp hơn và nhiều sản phẩm nhẹ hơn. Các quá trình hydrotreating có thể kể đến như:

- Quá trình loại Lưu huỳnh (Hydrodesulfurization).
- Quá trình loại Nitơ (Hydrodenitrogenation).
- Quá trình loại Oxi (Hydrodeoxygenation).
- Quá trình ổn định các hydrocacbon.
- ...

Các quá trình xử lý này rất thuận lợi cho việc xử lý các nguồn nguyên liệu cho các quá trình reforming, cracking xúc tác và hydrocracking.

Quá trình Hydrotreating ra đời dựa trên sự xuất hiện của sản phẩm hydro từ quá trình reforming vào những năm 1940. Ban đầu nguồn hydro này được dùng để xử lý phân đoạn distillat với mục đích chính là loại lưu huỳnh và ổn định các hợp chất vòng nhằm nâng cao chỉ số cetan của Diesel và tăng điểm smoke point của Kerosen.

#### 2. Nguồn cung cấp Hydro trong nhà máy lọc dầu

Nguồn hydro trong nhà máy lọc dầu có ý nghĩa rất quan trọng trong việc bảo vệ các xúc tác kim loại (xúc tác reforming), ngoài ra nó còn có tác dụng xử lý nguyên liệu và hoàn thiện chất lượng các sản phẩm.

##### 2.1 Nguồn hydro từ Reforming

Nguồn hydro sử dụng cho các quá trình hydrotreating chủ yếu được cung cấp từ quá trình Reforming, với quá trình reforming liên tục có thể cung cấp 90%V lượng hydro cho nhà máy, còn đối với quá trình bán liên tục thì có thể cung cấp khoảng 80% với áp suất khoảng 50 psig. Nguồn hydro này được sử dụng cho các quá trình như:

- Loại lưu huỳnh trong thiết bị amin.
- Xử lý loại lưu huỳnh cho các sản phẩm như distillat, kerosene, jet fuel, diesel, các quá trình này tiêu thụ khoảng 100-200 csr/bf (một nửa được cung cấp từ reforming).
- Sử dụng lại cho các quá trình hydrotreater và hydrocracking.

### ***2.2 Nguồn hydro từ khí offgas của FCCU***

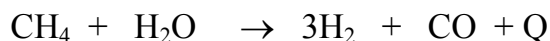
Nguồn khí offgas từ quá trình FCCU chứa khoảng 5% là hydro, còn lại là các khí khác như metan, etan và propan. Một số phương pháp được sử dụng để thu hồi nguồn hydro từ nguồn offgas này như:

- Ngưng tụ nhiệt độ thấp
- Sử dụng chất hấp phụ
- Dùng màng lọc phân tách

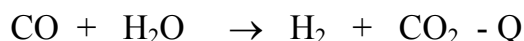
### ***2.3 Nguồn hydro từ quá trình Steam reforming Metan***

Đây là phương pháp chung nhất dùng để sản xuất hydro, các nguồn nguyên liệu dùng để sản xuất hydro là metan, etan và các thành phần nặng hơn. Quá trình reforming sẽ chuyển hóa các khí nguyên liệu trên thành hydro, CO<sub>2</sub> và nước theo chuỗi ba phản ứng sau:

- Đầu tiên Metan thực hiện phản ứng dưới tác dụng của chất xúc tác và chuyển hóa thành Hydro, CO và tỏa nhiệt.



- Tiếp đó, CO sẽ tác dụng với hơi nước:



- Sau cùng CO<sub>2</sub> sẽ được tách ra khỏi hỗn hợp khí bằng các quá trình hấp phụ.

Tuy nhiên trong quá trình này cũng xảy ra phản ứng ngược lại, đó là một lượng nhỏ CO và CO<sub>2</sub> sẽ phản ứng với H<sub>2</sub> để tái tạo lại CH<sub>4</sub> và nước.



Sản phẩm hydro thu được từ quá trình này có độ tinh khiết khoảng 90 đến 95%.

#### ***2.4 Nguồn hydro từ khí tổng hợp***

Quá trình khí hóa là quá trình oxi hóa riêng phần các phân đoạn nặng như asphalt, resid, và các phân đoạn lỏng nặng khác. Sản phẩm khí tổng hợp thu được từ quá trình này chứa chủ yếu là CO và H<sub>2</sub> nằm ở trạng thái cân bằng với nhau, ngoài ra nó còn chứa khoảng 5% CO<sub>2</sub> và một lượng nhỏ các khí khác như metan, nitơ, nước và lưu huỳnh.

Sau đó hydro sẽ được thu hồi từ khí tổng hợp bằng các phương pháp như sử dụng chất hấp phụ, dùng màng lọc phân tách,...

Ưu điểm của quá trình này là có thể tận dụng các phân đoạn nặng có giá trị kinh tế thấp và gây ô nhiễm để chuyển thành các khí có giá trị cao. Tuy nhiên hydro thu hồi từ quá trình này đắt hơn quá trình reforming.

### **3. Hóa học của quá trình Hydrotreating**

Cơ chế chủ yếu của các quá trình hydrotreating là sử dụng lượng hydro để bẻ rẫy liên kết và tách các chất ra khỏi sản phẩm. Phản ứng chủ yếu là phản ứng hydro hóa, nó là phản ứng tỏa nhiệt nên cần phải lưu tâm đến vấn đề an toàn và hoạt động ổn định của thiết bị phản ứng.

#### ***3.1 Quá trình tách Lưu huỳnh (Hydrodesulfur)***

Với sự phát triển mạnh mẽ của ngành năng lượng, trong các nhà máy nhiệt điện đã sử dụng các nhiên liệu cặn lưu huỳnh và lưu huỳnh cao, dẫn đến ô nhiễm môi trường.

Cặn dầu được đặc trưng là có trọng lượng riêng và hàm lượng lưu huỳnh cao, hợp chất vòng phân tử lượng cao và có chứa vanady và các kim loại khác. Các tính chất này đặc biệt đặc trưng cho các sản phẩm thu được trong chế biến dầu nhận được trong chế biến dầu lưu huỳnh. Trong công nghiệp chế biến dầu ứng dụng rộng rãi các quá trình làm sạch bằng hydro cho các phân đoạn xăng, kerosen và diesel. Nó cũng được ứng dụng phổ biến để làm sạch

parafin và dầu bôi trơn thay cho làm sạch bằng đất sét. Ngoài ra trên thế giới hiện nay cũng ứng dụng quá trình hydrodesulfur để làm sạch mazut.

Trong làm sạch hydrocarbon phân tử lượng cao dễ bị chất xúc tác hấp phụ, còn kim loại đặc biệt vanady và niken lắng đọng trong lỗ xốp của xúc tác. Mặc dù vậy hydrodesulfur vẫn được ứng dụng cho xử lý cặn dầu. Bên cạnh hydrodesulfur trực tiếp trong công nghiệp còn có các phương pháp khác để chế biến cặn dầu. Các phương pháp này được tóm tắt trong bảng.

*Các phương pháp xử lý sản phẩm cặn dầu*

Nguyên liệu	Hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu đốt lò, %		
	1	0,5	0,3
1) Ít lưu huỳnh (<1,5% lưu huỳnh)	A + HAG	V+HVG	V+VC+HVG
2) Lưu huỳnh trung bình (1,5-3% lưu huỳnh)	V+VC+HVG	V+HVG+HC	-
3) Lưu huỳnh trung bình, kim loại cao	-	V+C+HVG+HD	V+C+HVG+HD
4) Lưu huỳnh cao (> 3% lưu huỳnh)	V+HVG+HC	V+C+HVG+HC	-
5) Lưu huỳnh cao, kim loại cao	V+C+HVG+HD	V+HAG+VC+HC+HVG	V+C+HVG+HD

(Trong đó: A- Chung cất khí quyển; V- chung cất chân không;

HAG- làm sạch bằng hydro Gasoil khí quyển ;

HVG- làm sạch bằng hydro Gasoil chân không;

HD- làm sạch bằng hydro distilat quá trình cốc hóa;

HC- làm sạch bằng hydro cặn dầu;

VC- Visbrakin; C- quá trình cốc hóa.)

Hydrodesulfur trực tiếp cặn dầu có thể tiến hành trong lớp xúc tác tầng sôi hoặc lớp tĩnh có xử lý trước nguyên liệu hoặc không. Việc lựa chọn hệ thống chế biến phụ thuộc vào khả năng duy trì hoạt độ và độ lựa chọn của xúc tác trong thời gian dài. Trong cặn dầu asphalten có hàm lượng kim loại cao, do đó làm tăng mạnh sự đầu độc xúc tác sử dụng trong quá trình HDS cặn dầu. Để tăng độ chuyển hóa HDS cần tăng nhiệt độ và giảm tốc độ nạp nguyên liệu, điều này đồng thời cũng làm tăng tốc độ lắng đọng kim loại, dẫn đến tăng đầu độc xúc tác. Trong trường hợp này có sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ sâu loại lưu huỳnh và kim loại.

Nguyên tố hoạt động cho xúc tác HDS trực tiếp cận đầu là Ni, Co, Mo và W; chất mang là oxit nhôm và silic, alumo-silicat tự nhiên và tổng hợp. Chất mang đóng vai trò quan trọng trong cơ chế tạo cốc và lắng kim loại trên bề mặt xúc tác. Khi tăng bề mặt hoạt động, thể tích và bán kính lỗ xốp tăng, tuy nhiên xúc tác lỗ xốp lớn có độ bền vững kém.

Quá trình làm sạch bằng hydro tiến hành trong môi trường có hydro và sử dụng xúc tác alumo-coban và alumo-niken-molibden ở nhiệt độ  $325 \div 455^{\circ}\text{C}$ , áp suất  $3 \div 7 \text{ MPa}$ , tốc độ nạp nguyên liệu  $1 \div 10 \text{ giờ}^{-1}$  và bội số tuần hoàn khí chứa hydro (hàm lượng hydro  $60 \div 94\%$ )  $160 \div 900 \text{ m}^3/\text{m}^3$  nguyên liệu trong pha hơi (xăng từ các quá trình khác nhau) cũng như trong pha lỏng (kerosen, nhiên liệu diesel, dầu bôi trơn và parafin). Trong một số công trình nghiên cứu đã sử dụng thành công xúc tác AHM để xử lý nhiên liệu đốt lò chứa hàm lượng lưu huỳnh dưới 1% (khối lượng) nhận được trong quá trình deasphalten mazut, trong đó đã loại  $90 \div 95\%$  niken, vanady, asphalten và tiếp theo là làm sạch bằng hydro deasphatizat ở  $15 \div 30 \text{ MPa}$ ,  $360 \div 440^{\circ}\text{C}$ , chi phí hydro là 0,45% (k.l.).

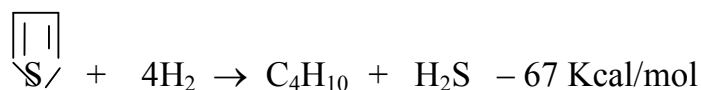
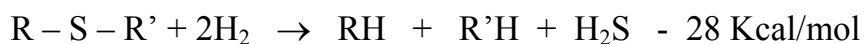
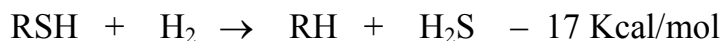
Mục đích chính của làm sạch bằng hydro là tăng chất lượng các phân đoạn dầu nhờ loại hợp chất không mong muốn (lưu huỳnh, nitơ, oxy, nhựa, hydrocarbon không no). Nồng độ còn lại của lưu huỳnh trong sản phẩm sau khi làm sạch bằng hydro không cao, cụ thể:

- Xăng chứa  $1,2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6} \%$  lưu huỳnh được sử dụng tiếp trong reforming;
- Nhiên liệu phân lực:  $0,002 \div 0,005 \%$ ;
- Nhiên liệu diesel:  $0,02 \div 0,2\%$ .

Sản phẩm của làm sạch bằng hydro bên cạnh thương phẩm chính còn nhận được khí, phần cặn (từ phân đoạn kerosen và nặng hơn) và hydrosulfur. Khí chứa hydro, metan và etan được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu trong các nhà máy; phần cặn - phân đoạn xăng trị số octan thấp làm thành phần cho xăng ô tô hoặc phụ gia cho nguyên liệu của reforming; hydrosulfur làm nguyên liệu sản xuất lưu huỳnh và axit sulfuric.

Trong quá trình Hydrodesulfur, lưu huỳnh có trong nguyên liệu được chuyển hóa thành  $\text{H}_2\text{S}$  nhờ vào phản ứng bề rầy liên kết giữa S và mạch

carbon, sau đó hydro sẽ thực hiện phản ứng hydro hóa để ổn định mạch carbon. Như vậy quá trình Hydrodesulfua sẽ tạo ra các sản phẩm nhẹ hơn.



Lưu huỳnh tồn tại trong các nguyên liệu chủ yếu ở các dạng như mercaptan (thio) hay sunfua. Đối với các nguồn nguyên liệu nặng thì lưu huỳnh có thể nằm ở dạng disulfua và thiophen.

### 3.2 Quá trình tách Nitơ (Hydrodenitro)

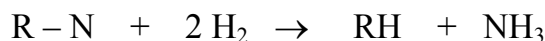
Nitơ có trong dầu thô với hàm lượng nhỏ hơn lưu huỳnh 5 –20 lần, sự có mặt của nitơ có khả năng làm mất hoạt tính của xúc tác một cách nhanh chóng (Nitơ sẽ trung hòa các tâm axit của xúc tác). Ngoài ra phải loại trừ nitơ trong sản phẩm để tăng tính ổn định vì các hợp chất của nitơ có khả năng tạo màu và nhựa trong qua trình tồn trữ và sử dụng. Đây là quá trình có ý nghĩa rất quan trọng đối với các nguyên liệu nặng.

Khi nguyên liệu nặng thêm nồng độ hợp chất nitơ tăng. Các amid vòng có trong dầu là hợp chất nitơ trung hòa. Sự hiện diện của các hợp chất này đầu độc nhiều xúc tác. Do đó mục đích của quá trình hydro hóa là loại các hợp chất nitơ ra khỏi phân đoạn xăng-ligroil (là nguyên liệu cho reforming xúc tác), distilat trung bình và các nguyên liệu nặng cho cracking xúc tác. Nhờ hydro hóa các hợp chất nitơ tạo thành hydrocarbon parafin hoặc thom với các radical alkyl ngắn ( $\text{C}_1 \div \text{C}_3$ ) và amoniac.

Tăng phân tử lượng của phân đoạn mức loại hoàn toàn hợp chất nitơ giảm. Thành phần xúc tác và chất mang ảnh hưởng đến khả năng loại nitơ. Trong hydrocracking có xúc tác disulfur wolfram trên chất mang alumosilicat sự hiện diện của hợp chất nitơ trong nguyên liệu làm giảm phản ứng đồng phân hóa dẫn đến tạo thành amoniac và amin. Trong các quá trình làm sạch bằng hydro công nghiệp nhiên liệu đốt lò, dầu diesel và dầu bôi trơn có thể loại bỏ hoàn toàn hợp chất nitơ tính kiềm, là nguyên nhân làm giảm độ bền vững của sản phẩm dầu và tạo cặn không hòa tan trong thời gian tồn trữ.

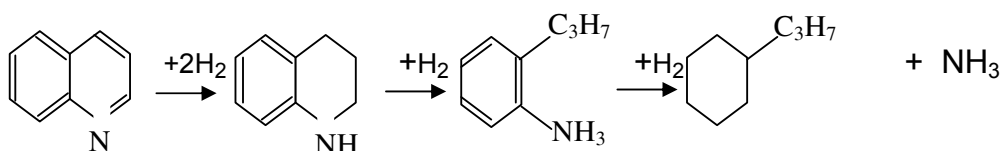


Nitơ được loại trừ ra khỏi nguyên liệu bằng cách chuyển nó thành dạng NH<sub>3</sub> dưới tác dụng của hydro.



Nitơ nằm trong hỗn hợp với các hydrocacbon ở các dạng như Pyridin hay Pyrrol. Để có thể thực hiện quá trình tách nitơ từ các hợp chất này thì phải thực hiện quá trình hydro hóa để chuyển các hợp chất này thành naphten trước, sau đó quá trình denitro mới có thể thực hiện được trên các vòng naphta. Như vậy quá trình hydrodenitro khó khăn hơn so với quá trình hydrodesulfua và tiêu tốn lượng hydro gấp bốn lần quá trình hydrodesulfua.

Các hợp chất nitơ hydro hóa về nguyên tắc như hợp chất lưu huỳnh, nhưng sản phẩm tạo thành là amoniac. Thí dụ, hóa học phản ứng hydro hóa theo sơ đồ sau:



Phản ứng trước tiên bắt đầu bằng no hóa nhân dị vòng, sau đó mở vòng đã hydro hóa ở các vị trí khác nhau và tạo thành amin bậc nhất và bậc hai. Giai đoạn sau là hydro hóa tiếp tạo hydrocarbon thơm với mạch nhánh ngắn, parafin và amoniac tự do. Hợp chất chứa nitơ hydro hóa khó khăn hơn hợp chất lưu huỳnh và hợp chất chứa oxy, cũng như dien và các olefin. Xúc tác sử dụng trong hydro hóa hợp chất nitơ tương tự như trong phản ứng hydrodesulfur.

### 3.3 Quá trình tách Oxy (Hydrodeoxygen)

Quá trình hydrodeoxygen là quá trình tách loại oxy ra khỏi nguyên liệu dưới dạng H<sub>2</sub>O. Oxy hiện diện trong nguyên liệu dưới dạng các hợp chất như phenol và peoxit.

Cũng giống như quá trình tách loại nitơ, để thực hiện quá trình tách loại oxy thì phải thực hiện quá trình hydro hóa các aromatic trước, vì thế quá trình này tiêu tốn nhiều hydro. Lượng hydro cần cho quá trình hydrodeoxygen gấp khoảng hai lần so với quá trình hydrodesulfua.

Ngoài ra một lượng nhỏ hydro còn được dùng để tách loại các hợp chất clor hữu cơ và chuyển hóa thành HCl, cũng như khử các kim loại bám trên bề mặt của xúc tác để tránh làm giảm hoạt tính của chất xúc tác.

### ***3.4 Quá trình ổn định các Hydrocacbon (Saturation of Hydrocarbons)***

Bên cạnh việc sử dụng hydro với mục đích tách loại các chất bẩn, hydro còn được sử dụng như tác nhân hydro hóa các olefin nhằm nâng cao tính ổn định của sản phẩm. Lượng hydro tiêu thụ tỷ lệ với số liên kết pi trong các hợp chất.

Các olefin thường có nhiều trong các sản phẩm của các quá trình có xảy ra phản ứng cracking quá trình visbreaking, cracking xúc tác.

Tuy nhiên với các chất xúc tác có tính chọn lọc cao thì dù nó thực hiện phản ứng hydrotreating để loại lưu huỳnh nhưng nó lại không thực hiện được phản ứng ổn định các olefin, vì thế nó vẫn duy trì được chỉ số octan khá cao cho sản phẩm xăng. Nhưng các aromatic thì có thể chuyển hóa thành naphten và sự chuyển hóa này xảy ra thường xuyên trong các quá trình Hydrotreating distillat nặng, gasoil và Hydrocracking.

### ***3.5 Xu hướng phát triển của quá trình Hydrotreating***

Trong các nhà máy lọc dầu hiện nay lượng hydro thường thiếu hụt do các quá trình xử lý bằng hydro trở nên phổ biến và sự thiếu hụt này càng tăng. Khi mà nguyên liệu ngày càng xấu đi thì tính nghiêm ngặt của các quá trình xử lý bằng hydro càng tăng và lượng hydro tiêu tốn cũng sẽ càng tăng. Chính vì thế xu hướng phát triển của các quá trình sử dụng hydro chịu sự chi phối của các tác nhân như:

- Dầu thô ngày càng nặng và chứa nhiều lưu huỳnh hơn
- Nhu cầu về các sản phẩm F.O nặng giảm.
- Quá trình Hydrodesulfurization tăng mạnh do yêu cầu về hàm lượng lưu huỳnh trong F.O ngày càng thấp.
- Lượng hydro tiêu tốn nhiều hơn cho việc bảo vệ chất xúc tác.
- Do nhu cầu về các sản phẩm coke phải có chất lượng cao.

## **4. Xúc tác cho quá trình Hydrotreating**

Chất xúc tác sử dụng cho quá trình hydrotreating chủ yếu là xúc tác kim loại, có hai dạng thường được như sau:

- Xúc tác Co-Mo là loại xúc tác rất tốt cho quá trình Hydrodesulfur và ổn định các olefin, nó có ưu điểm là hoạt động ở chế độ rất “mềm” và ít tiêu tốn hydro.
- Loại xúc tác thứ hai là Ni-Mo, có hoạt tính rất cao đối với các phản ứng Hydrodenitro và ổn định các hợp chất aromatic.

## **5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Hydrotreating**

### ***5.1 Nhiệt độ và áp suất***

Nhiệt độ và áp suất tại đầu vào của bình phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả của các quá trình hydrotreating. Nếu nhiệt độ của phản ứng tăng thì cũng làm tăng phản ứng hydro hóa nhưng đồng thời làm giảm số tâm hoạt động của chất xúc tác, do đó việc điều khiển nhiệt độ phản ứng dựa vào sự bù đắp lại sự giảm hoạt tính của chất xúc tác. Còn khi tăng áp suất riêng phần của hydro thì đồng nghĩa với việc tăng tính nghiêm ngặt của quá trình hydro hóa.

### ***5.2 Lượng hydro tuần hoàn***

Lượng hydro nhập liệu phải nhiều hơn lượng hydro nhu cầu cho phản ứng, vì thế phải tuần hoàn hydro sau cho đảm bảo được áp suất hydro tại đầu ra của bình phản ứng đủ khả năng ngăn chặn quá trình cốc hóa và đầu độc xúc tác. Lượng hydro tuần hoàn này có ý nghĩa quan trọng đối với các nguyên liệu distillat nặng chứa nhiều resin và asphalten.

### ***5.3 Làm sạch hydro***

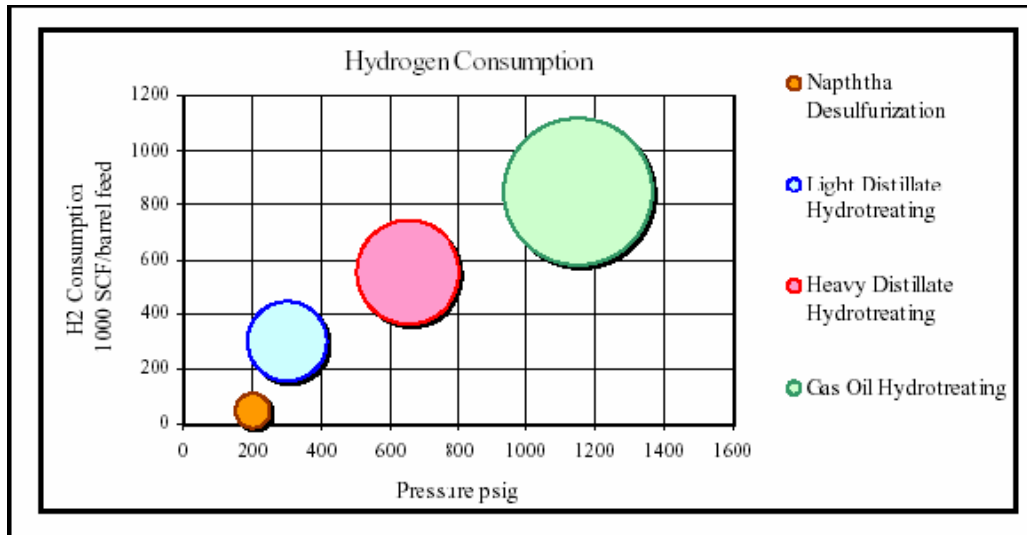
Cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình, vì nó giúp duy trì nồng độ cao của hydro bằng cách tách loại các khí nhẹ.

## **6. Một số quá trình Hydrotreating tiêu biểu**

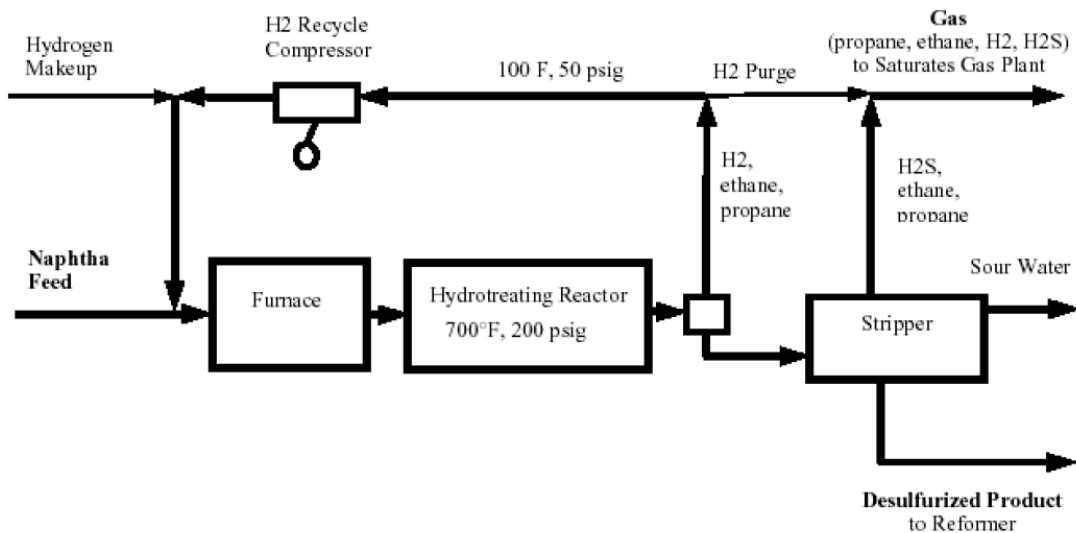
Một số quá trình hydrotreating tiêu biểu trong nhà máy lọc dầu bao gồm:

- Naphtha hydrotreating.
- Distillate (light and heavy) hydrotreating.
- Gas oil hydrotreating.

Chúng ta có thể so sánh mức độ nghiêm ngặt của các quá trình hydrotreating dựa vào biểu đồ sau:



### 6.1 Naphta Hydrotreating



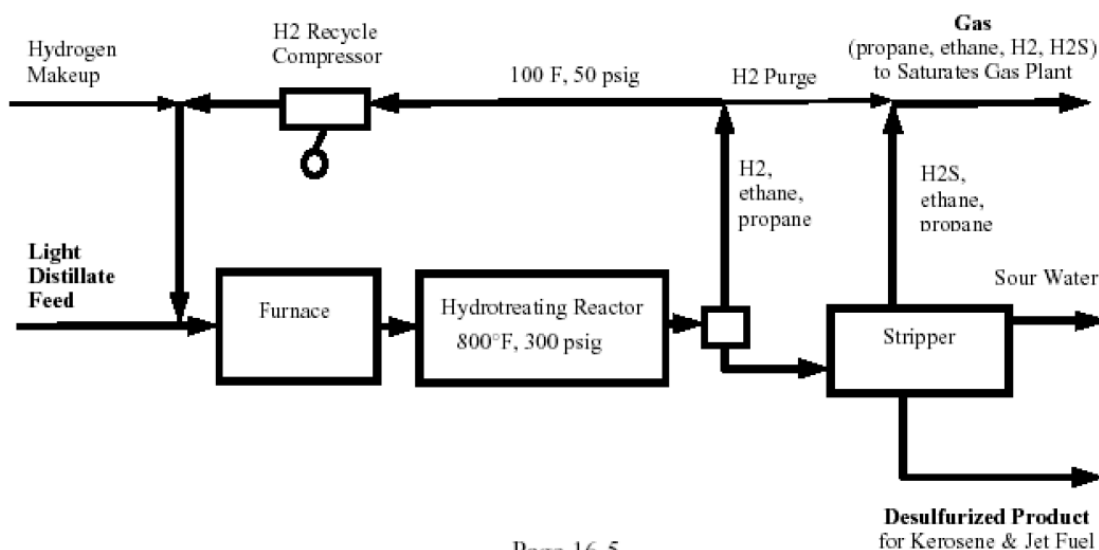
Trước tiên nhập liệu và hydro được đưa qua lò nung và tại đây hỗn hợp này sẽ được nâng lên đến nhiệt độ khoảng 700°F, sau đó được dẫn đến bình chứa xúc tác để thực hiện quá trình phản ứng. Hỗn hợp sản phẩm ở đầu ra của bình phản ứng được làm nguội nhanh đến 100°F để thực hiện quá trình tách các phân nhẹ. Phần sản phẩm lỏng còn lại sẽ được dẫn đến thiết bị stripping để loại hết các phân nhẹ còn lại, H<sub>2</sub>S và nước chua ra khỏi sản phẩm.

Điều kiện thực hiện phản ứng hydrotreating naphta là khoảng 700°F và 200psig, điều kiện này có thể thay đổi tùy thuộc vào hoạt tính của chất xúc tác và tính nghiêm ngặt của quá trình xử lý. Lượng hydro tuần hoàn khoảng 2000scf/bbl. Quá trình stripping có tác dụng tách và tuần hoàn hydro, ngoài ra nó còn giúp loại trừ H<sub>2</sub>S.

Lượng hydro tiêu thụ cho quá trình này khoảng từ 50–250 scf/bbl, vì quá trình này phải cần đến từ 70-100 scf/bbl để tách hết 1% lưu huỳnh ra khỏi sản phẩm.

### 6.2 Distillate Hydrotreating

Hầu hết các phân đoạn distillate đều chứa lưu huỳnh, vì thế cần phải loại chúng ra để đảm bảo yêu cầu về chất lượng sản phẩm. Ngoài ra quá trình này còn giúp ổn định các hợp chất olefin để nâng cao chỉ số cetan của diesel.



Các quá trình hydrotreating các phân đoạn distillate nhẹ (Kerosen, jet fuel) tiêu tốn nhiều hydro hơn so với quá trình hydrotreating naphta.

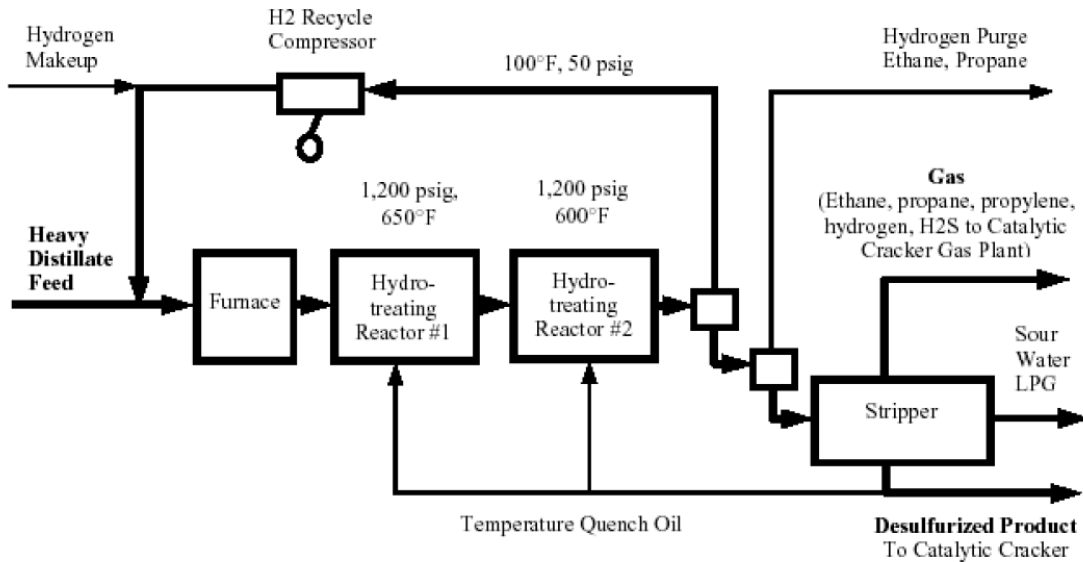
Điều kiện thực hiện các phản ứng này khoảng 600-800°F, 300 psig hoặc cao hơn. Lượng hydro tuần hoàn khoảng 2000 scf/bbl và tiêu thụ khoảng 100-400 scf/bbl. Điều kiện phản ứng phụ thuộc chủ yếu vào tính chất của nhập liệu và tính nghiêm ngặt của công nghệ.

### 6.3 Gas Oil Hydrotreating

Nhập liệu cho quá trình cracking xúc tác (gas oil khí quyển, gas oil nhẹ chân không, gas oil thu từ quá trình deasphalt) thì yêu cầu phải xử lý rất

nghiêm ngặt nhằm mục đích loại lưu huỳnh, mở vòng thơm, tách các kim loại.

Xúc tác Ni-Mo được xem như xúc tác chủ yếu và hiệu quả nhất được sử dụng cho quá trình hydrotreating.



Bình phản ứng thường có hai lớp, do trong quá trình phản ứng các phản ứng hydro hóa tỏa nhiệt rất lớn và cần phải được bổ sung hydro và làm nguội trung gian. Bình tách áp suất cao có nhiệm vụ tách và tuần hoàn hydro, còn bình tách áp suất thấp có nhiệm vụ phân tách phần nhẹ.

Nhiệt độ lúc ban đầu khoảng 650°F, ở nhiệt độ này áp suất hydro riêng phần sẽ giúp ổn định và thực hiện quá trình tách lưu huỳnh ra khỏi các hợp chất dưới dạng H<sub>2</sub>S.

## CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH

---

### 1. Giới thiệu

Quá trình làm sạch và phân tách phân đoạn dầu có sử dụng dung môi lựa chọn được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này được ứng dụng trong sản xuất nhiên liệu, dầu bôi trơn và hydrocarbon rắn, đồng thời cũng được dùng để phân tách các sản phẩm chế biến dầu với mục đích nhận được nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu, thành phần nguyên liệu và các sản phẩm khác (tách hydrocarbon thơm ra khỏi xăng platforming, khí ngưng tụ, xăng cất trực tiếp...). Trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn từ nguyên liệu tách các chất sau: asphalten, nhựa (smol), hydrocarbon thơm đa vòng và hydrocarbon naphten-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh và nitơ, parafin rắn.

Hiệu quả của quá trình làm sạch và phân tách bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc trước tiên vào khả năng hòa tan và điều kiện của quá trình (dạng dung môi, bội hồi lưu của nó so với nguyên liệu, nhiệt độ làm sạch). Hiện nay có sử dụng các quá trình làm sạch và phân tách sau: loại asphalten, loại asphalten - chia phân đoạn, làm sạch lựa chọn và tách hydrocarbon thơm, loại parafin và tách sáp để nhận được dầu nhờn loại parafin và hydrocarbon rắn. Ứng dụng các quá trình này trong sản xuất dầu nhờn cho phép sau khi làm sạch dầu nhờn loại parafin thu được dầu nhờn gốc, sau khi trộn chúng với dầu nhờn gốc khác và phụ gia thu được dầu nhờn thương phẩm. Các quá trình làm sạch bao gồm:

- Xử lý bằng amin
- Làm sạch bằng axit
- Làm sạch bằng NaOH
- Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh
- Tách hydrocarbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc
- Tách sáp
- Tách asphalten

## 2. Xử lý bằng amin

Khí dầu mỏ và khí thiên nhiên bên cạnh thành phần chính là hydrocarbon còn chứa các khí chua-khí carbonic, dihydrosunfur và các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ: COS, CS<sub>2</sub>, mercaptan (RSH), tiophen và các hỗn hợp khác, làm phức tạp quá trình vận chuyển và sử dụng khí trong điều kiện xác định. Sự hiện diện của CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH tạo điều kiện xuất hiện ăn mòn kim loại, chúng làm giảm hiệu quả của các quá trình xúc tác và gây đầu độc xúc tác. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH là các chất độc. Tăng hàm lượng CO<sub>2</sub> còn làm giảm nhiệt lượng cháy của nhiên liệu khí, giảm hiệu quả sử dụng hệ thống dẫn khí chính do tăng tỷ trọng vô ích.

Để làm sạch H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> và các hợp chất phụ chứa lưu huỳnh, oxy trong khí thiên nhiên và khí đồng hành ứng dụng phương pháp hấp thụ. Phụ thuộc vào khả năng tương tác của các hợp chất này với dung môi - chất hấp thụ được chia thành các nhóm sau:

### ***2.1 Quá trình hấp phụ hóa học làm sạch khí bằng các dung môi là dung dịch nước alkanamin: monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diglikolamin (DGE) ...***

Đặt cơ sở trên phản ứng hóa học của các hợp chất không mong muốn với alkanamin. Quá trình amin cho phép làm sạch đến mức tinh hydrosunfua và khí carbonic ở các áp suất và hàm lượng của chúng trong nguyên liệu khác nhau; độ hòa tan trong các chất hấp thụ không cao. Công nghệ và thiết bị của các quá trình đơn giản và đáng tin cậy.

Nhược điểm chính của quá trình: không làm sạch hoàn toàn H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, RSH, COS và CS<sub>2</sub> trong khí; mức độ tách mercaptan và các hợp chất lưu huỳnh thấp; mercaptan, COS và CS<sub>2</sub> tương tác với một số dung môi tạo thành các hợp chất hóa học không thể hoàn nguyên trong điều kiện phản ứng; để quá trình thực hiện được cần có bội số hồi lưu chất hấp thụ cao và chi phí nhiệt năng lớn; chất hấp thụ và sản phẩm tương tác với các hỗn hợp chứa trong nguyên liệu, trong không ít trường hợp tạo thành các chất có hoạt tính ăn mòn cao. Khi tăng hàm lượng hoạt chất và mức độ bão hòa của hydrosunfua và các hợp chất không mong muốn khác trong dung môi hoạt độ ăn mòn của chất hấp phụ alkanamin tăng. Vì vậy, khả năng hấp thụ của chúng



thường không do điều kiện cân bằng nhiệt động hạn chế mà do giới hạn mức bão hòa khí chua cho phép của chất hấp thụ.

### ***2.2 Quá trình làm sạch khí bằng phương pháp hấp thụ vật lý các hỗn hợp tạp chất bằng các dung môi hữu cơ: propylencarbonat, dimetyl terpolyetilenglicol (DMEPEG), N-N-metylpirolidon ...***

Chúng đặt cơ sở trên hấp thụ vật lý, chứ không phải phản ứng hóa học. Các dung môi hữu cơ về cơ bản có thể được sử dụng để làm sạch hoàn toàn  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $RSH$ ,  $COS$  và  $CS_2$  trong khí ở áp suất riêng phần cao trong điều kiện hấp thụ; các chất hấp thụ này không tạo bọt và không ăn mòn thiết bị, nhiều chất hấp thụ có nhiệt độ đóng băng thấp. Với áp suất hỗn hợp tạp chất cao để thực hiện quá trình làm sạch bằng dung môi hữu cơ đòi hỏi đầu tư và chi phí sản xuất thấp hơn so với quá trình hấp thụ hóa học amin, vì khả năng hấp thụ của dung môi hữu cơ tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí chua và các hỗn hợp tạp chất khác. Hoàn nguyên các chất hấp thụ vật lý trong nhiều trường hợp không cần phải gia nhiệt mà nhờ hạ áp suất trong hệ.

Khuyết điểm cơ bản của các quá trình này là: dung môi hấp thụ tốt hydrocarbon; làm sạch tinh khí trong nhiều trường hợp chỉ có thể thực hiện sau khi đã thực hiện các quá trình làm sạch trước bằng dung môi alkanamin .

### ***2.3 Quá trình làm sạch khí bằng dung môi là hỗn hợp dung dịch nước của alkanamin với dung môi hữu cơ - sunfolan, metanol...***

Chúng đặt cơ sở trên việc hấp thụ vật lý các hợp chất không mong muốn bằng các dung môi hữu cơ và tương tác hóa học với alkanamin. Các quá trình này có nhiều ưu điểm cả của hấp thụ hóa học và vật lý. Chúng có thể được ứng dụng để làm sạch tinh  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $RSH$ ,  $COS$  và  $CS_2$ .

Khuyết điểm cơ bản của các quá trình này là: dung môi hấp thụ tốt hydrocarbon (đặc biệt là hydrocarbon thơm), điều này làm hạn chế lĩnh vực ứng dụng của quá trình nhóm hai và ba.

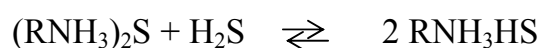
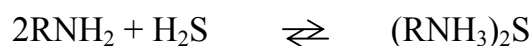
Tất cả các quá trình đều dựa trên hấp thụ hóa học hoặc vật lý của các hợp chất chứa lưu huỳnh-oxy và giải hấp chúng sau đó ra khỏi chất hấp thụ và chuyển khí chua chứa hydrosulfua sang thiết bị sản xuất lưu huỳnh dạng Clause.

## 2.4 Làm sạch khí bằng dung môi alkanamin

Với áp suất riêng phần của khí chua thấp khả năng hấp thụ của chất hấp thụ alkanamin đối với hydrosulfua và carbonic tăng lên. Trong lĩnh vực này các chất hấp thụ hóa học cạnh tranh được với dung môi vật lý. Dưới đây trình bày tính chất hóa lý của các dung môi alkanamin:

	MEA	DEA	DIPA	DGA
Phân tử lượng	61	105,1	133,2	105,1
Tỷ trọng, kg/m <sup>3</sup>	1.018	1.090	989	1.055
Nhiệt độ sôi(°C), ở áp suất (Pa):				
110	171	-	248,7	221
660	100	187	167	-
1320	69	150	133	-
Áp suất hơi bão hòa ở 20°C, Pa	48	1,33	1,33	1,33
Nhiệt độ đóng băng, °C	10,5	28	42	9,5
Độ nhớt tuyệt đối, Pa.giây	0,241	0,38	0,198	0,026
	(ở 20°C)	(ở 30°C)	(ở 45°C)	(ở 24°C)
Độ hòa tan trong nước ở 20°C,% k.l.	Hoàn toàn	96,4	87	Hoàn toàn
Nhiệt hóa hơi ở 105 Pa, J/kg	1486,4	1205,9	722,5	917,4

Quá trình tương tác CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>S với monoetanolamin được viết bằng phương trình tổng quát :



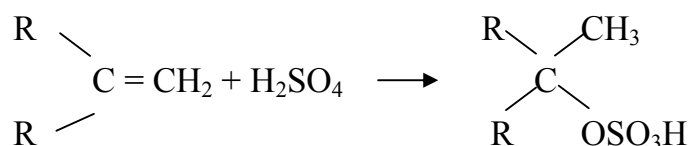
Trong đó R là nhóm -OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Ở nhiệt độ thấp phản ứng diễn ra theo hướng từ trái sang phải, ở nhiệt độ cao-từ phải sang trái: trong trường hợp đầu H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub> "tương tác" với chất hấp thụ, trong trường hợp thứ hai - diễn ra quá trình hoàn nguyên chất hấp thụ và thu hồi khí axit hấp phụ (H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub>).

Hiệu ứng tỏa nhiệt của phản ứng như sau: khi tương tác H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub> với dung dịch MEA là 1.905 và 1.917,6 J/kg, khi tương tác H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub> với dung dịch DEA là 1.189 và 1.515,7 J/kg.

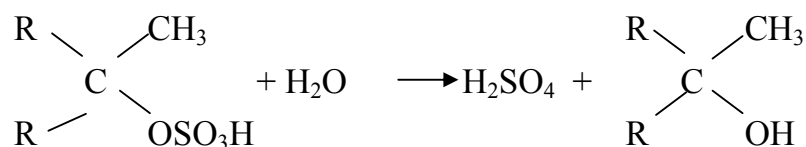
### 3. Làm sạch bằng axit

Làm sạch phân đoạn dầu bằng axit sulfuric để loại hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa, là những chất khiến cho độ bền của nhiên liệu giảm trong quá trình bảo quản, không bền màu và làm xấu một số tính chất ứng dụng khác. Trong các quá trình làm sạch thông thường axit sulfuric không tác dụng lên parafin và naphten. Tuy nhiên, trong sản phẩm phụ của quá trình hầu như luôn luôn phát hiện thấy các hydrocarbon này, do khi có axit sulfur và eter axit của axit sulfuric các hydrocarbon này tạo thành nhũ tương từ các sản phẩm làm sạch. Các hydrocarbon thơm bị sulfur hóa không như nhau. Mức sulfur hóa của chúng phụ thuộc vào sự phân bố của các nhóm alkyl. Mức khó sulfur hóa của hydrocarbon thơm tăng khi tăng chiều dài và số mạch nhánh. Các hydrocarbon naphten-thơm đa vòng bị sulfur hóa khi có chi phí axit cao.

Các hydrocarbon không no phản ứng với axit sulfuric tạo thành các eter axit và sản phẩm polymer hóa. Eter axit tạo thành dưới tác dụng của axit sulfuric lên hydrocarbon không no và ở nhiệt độ thấp:

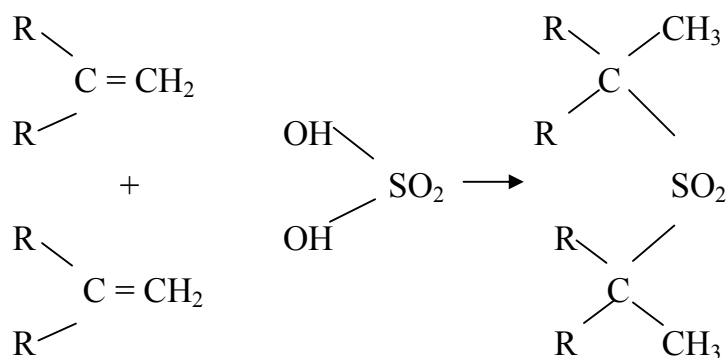


Eter axit của axit sulfuric hòa tan trong nước, khi trung hòa tạo thành muối tương ứng. Dưới tác dụng của nước và đặc biệt là dung dịch nước kiềm chúng dễ dàng hydrat hóa, tạo thành rượu tương ứng:

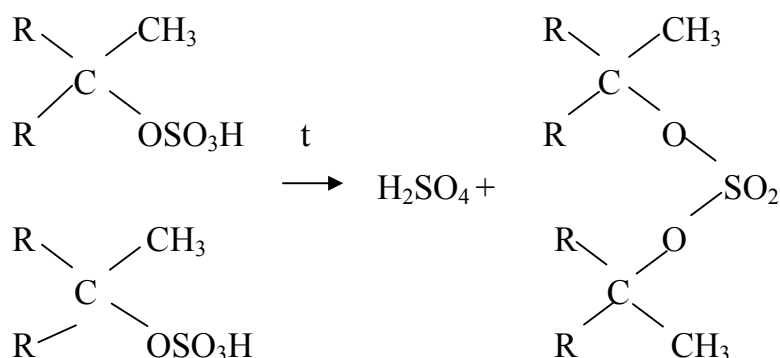


Phản ứng này diễn ra ở nhiệt độ thường. Eter axit của axit sulfuric phản ứng với hydrocarbon thơm ở nhiệt độ thấp, tạo thành hydrocarbon thế alkyl. Khi tương tác với hydrocarbon không no các eter này tạo thành polymer tương ứng - là các chất nhựa sánh. Eter tập trung trong cặn axit chứa các sản phẩm không tan trong distilat sạch của phản ứng axit sulfuric với hydrocarbon và dẫn xuất chứa lưu huỳnh và axit.

Eter trung bình của axit sulfuric được tạo thành khi tương tác giữa axit sulfuric với hydrocarbon không no ở nhiệt độ cao (trên 40oC):

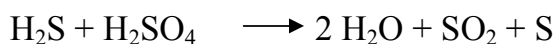


Eter trung bình cũng có thể được tạo thành khi nung nóng eter axit của axit sulfuric:



Eter trung bình của axit sulfuric là chất lỏng đặc không màu, không hòa tan trong nước, nhưng hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ. Lượng đáng kể của eter này dễ dàng hòa tan trong sản phẩm sạch.

Trong các hợp chất chứa lưu huỳnh hydrosulfur, mercaptan và tiophen phản ứng với axit sulfuric. Hydrosulfur khi tương tác với axit sulfuric tạo thành lưu huỳnh, anhydric lưu huỳnh và nước:



Lưu huỳnh hòa tan trong distilat sạch và trong chung cất thứ cấp sản phẩm làm sạch nó phản ứng với hydrocarbon và lại tạo thành hydrosulfur. Do đó trước khi làm sạch bằng axit sulfuric distilat cần phải được loại sạch hydrosulfur bằng cách rửa bằng dung dịch kiềm. Việc loại hoàn toàn hydrosulfur được nhận biết qua việc tạo lưu huỳnh nguyên tố khi oxy hóa bằng oxy không khí.

Phản ứng của mercaptan với axit sulfuric diễn ra theo phản ứng sau:



Disulfur tạo thành dễ dàng hòa tan trong sản phẩm của quá trình làm sạch. Khi tác dụng axit sulfuric đặc với tiophen và đồng đẳng của nó tạo thành tiophensulfoaxit. Disulfur, sulfur, tiophan và sulfon không phản ứng với axit sulfuric, nhưng hòa tan tốt trong nó, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Một phần axit naphten cũng hòa tan trong axit sulfuric và một phần sulfur hóa. Phân tử lượng của axit naphten càng cao nó càng dễ bị sulfur hóa. Hòa tan trong axit sulfuric hoặc tạo thành sản phẩm sulfur hóa axit naphten làm giảm nồng độ của axit và dẫn tới giảm tác dụng của nó. Do đó trước khi làm sạch bằng axit sulfuric cần loại axit naphten. Các chất nhựa phản ứng với axit sulfuric theo ba hướng: một phần nhựa hòa tan trong axit sulfuric, phần khác ngưng tụ và tạo thành chất giống asphalten, phần thứ ba tạo thành sulfoaxit. Tất cả các dạng này đều chuyển vào gudron.

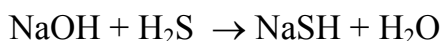
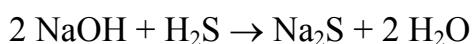
Axit trung bình được ứng dụng trong sản xuất dầu nhờn truyền động và dầu nhờn trắng trong hoàn nguyên dầu nhờn đã sử dụng, đồng thời cũng để làm sạch parafin, sử dụng trong công nghiệp thực phẩm và trong sản xuất protein. Trong làm sạch bằng axit sulfuric từ phân đoạn dầu nhờn loại được hydrocarbon không no và chất nhựa- asphalten. Dạng phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, thời gian tiếp xúc dài, chi phí, nồng độ của axit sulfuric và trình tự tiến hành.

#### 4. Làm sạch bằng NaOH

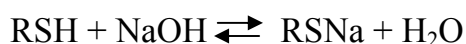
Làm sạch phân đoạn dầu bằng dung dịch kiềm được ứng dụng để loại các chất chứa oxy (axit naphten, phenol) và một số hợp chất chứa lưu huỳnh (hydrosulfur, mercaptan) và để trung hòa axit sulfuric và sản phẩm tương tác của nó với hydrocarbon (sulfoaxit, eter của axit sulfuric) còn lại sau khi làm sạch bằng axit sulfuric.

Dung dịch kiềm trong nước phản ứng với hợp chất axit tạo muối hòa tan trong nước. Một phần trong các hợp chất này có chứa sản phẩm dầu và chúng sẽ bị loại ra bằng cách rửa nước. Muối kiềm của axit naphten cũng như phenolat khi hòa tan trong nước thủy phân và tạo thành axit hữu cơ, phenol và kiềm. Do axit và phenol hòa tan tốt trong sản phẩm sạch, nên thực tế sản phẩm này không loại sạch axit và phenol. Mức độ thủy phân của muối kiềm của axit naphten và phenolat phụ thuộc vào nồng độ kiềm và nhiệt độ: tăng nồng độ thủy phân giảm, còn tăng nhiệt độ thủy phân tăng. Do đó trung hòa tiến hành với dung dịch kiềm đặc (10 ÷ 15%) ở nhiệt độ không cao. Khi làm sạch distilat dầu nhờn sử dụng dung dịch hydroxyt natri loãng (1 ÷ 3%) và quá trình diễn ra ở nhiệt độ cao để tránh tạo nhũ tương khó phá hủy. Các muối của axit naphten và sulfoaxit có khả năng tạo thành nhũ tương.

Do trong distilat sáng có chứa hợp chất lưu huỳnh một phần axit và phenol phản ứng với kiềm và có thể được tách ra. Một trong các hợp chất này là hydrosulfur. H<sub>2</sub>S hiện diện trong distilat nhẹ ở dạng dung dịch, đồng thời cũng tạo thành lưu huỳnh nguyên tố khi tương tác với hydrocarbon parafin và naphten và khi phân hủy hợp chất lưu huỳnh có nhiệt độ sôi cao trong quá trình chưng cất dầu thô hoặc crackinh phân đoạn dầu. Hydrosulfur phản ứng với dung dịch hydroxyt natri để tạo thành sulfur natri khi dư kiềm và tạo hydrosulfur natri khi thiếu kiềm:



Mercaptan phản ứng với hydroxyt natri tạo thành mercaptid:



Ngoài ra, cũng diễn ra phản ứng oxy hóa mercaptan tạo thành disulfur khi có oxy không khí:

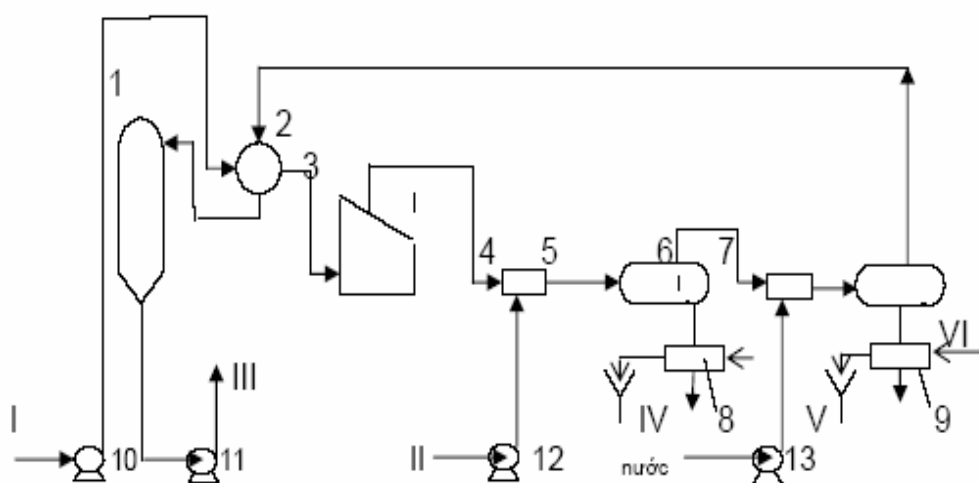


Mức oxy hóa mercaptan tăng khi tăng nhiệt độ và cường độ khuấy trộn hỗn hợp. Disulfur tạo thành không hòa tan trong nước và dễ dàng hòa tan trong distilat sạch, dẫn tới tách mercaptan giảm. Hợp chất lưu huỳnh trung hòa (sulfur, disulfur, tiophen, tiophan) không phản ứng với kiềm.

Như vậy, xử lý distilat dầu thô bằng dung dịch hydroxyt natri đã loại được hydrosulfur và một phần mercaptan, axit naphten và phenol.

#### **4.1 Làm sạch distilat dầu nhòn bằng dung dịch kiềm.**

Distilat dầu nhòn được làm sạch bằng dung dịch kiềm theo sơ đồ sau.



*Hệ thống sơ đồ công nghệ nguyên tắc của cụm làm sạch distilat dầu nhòn bằng kiềm dưới áp suất.*

- 1- Tháp thổi khô, 2- trao đổi nhiệt; 3- lò nung; 4,6- máy khuấy trộn; 5-bể lắng; 8, 9- máy lạnh; 10÷13- máy bơm.  
 I- Dầu chưa làm sạch; II- dung dịch kiềm; III- dầu nhòn kiềm hóa; IV- kiềm thải; V- nước rửa; VI- không khí.

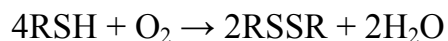
Distilat dầu nhòn được máy bơm 10 bơm vào không gian giữa các ống của trao đổi nhiệt 2, trong đó nó được nâng nhiệt độ đến  $40 \div 50^{\circ}\text{C}$  nhờ nhiệt của distilat kiềm hóa đến từ bể lắng 7. Từ trao đổi nhiệt distilat được đưa vào lò nung 3 có áp suất dư  $0,6 \div 1 \text{ MPa}$ , trong đó nó được gia nhiệt đến  $150 \div 170^{\circ}\text{C}$ ; sau đó vào thiết bị trộn 4, ở đó dung dịch hydroxyt natri  $1,2 \div 2,5\%$  cũng được máy bơm 12 bơm vào. Trong thiết bị trộn diễn ra quá trình kiềm hóa distilat dầu nhòn. Hỗn hợp dầu nhòn với dung dịch kiềm từ thiết bị trộn 4 vào bể lắng 5, trong đó dầu nhòn được tách ra khỏi chất thải kiềm (xà

phòng naphten và kiềm). Chất thải kiềm lấy ra từ đáy bể lắng, được làm lạnh đến  $70 \div 80^{\circ}\text{C}$  trong máy lạnh 8 và đi vào bể chứa để tách axit naphten.

Từ trên bể lắng 5 dầu nhờn kiềm hóa với nhiệt độ  $130 \div 140^{\circ}\text{C}$  được đưa đi rửa trong thiết bị trộn 6, trong đó nước với nhiệt độ  $60 \div 65^{\circ}\text{C}$  được máy bơm 13 bơm vào. Sau khi được rửa trong thiết bị trộn hỗn hợp dầu nhờn với nước được đưa vào bể chứa 7. Nước rửa từ đáy bể lắng được làm lạnh trong máy lạnh 9 đến nhiệt độ  $70 \div 80^{\circ}\text{C}$  và đi tiếp vào bể chứa để tách axit naphten. Dầu nhờn kiềm hóa và đã rửa với nhiệt độ  $90 \div 100^{\circ}\text{C}$  từ trên bể lắng 7 được đưa vào không gian giữa các ống của trao đổi nhiệt 2, được làm lạnh đến  $70 \div 80^{\circ}\text{C}$  và đi vào tháp làm khô 1, trong đó làm khô bằng không khí nén. Dầu nhờn kiềm hóa được máy bơm 11 bơm vào các bể chứa.

#### ***4.2 Làm sạch distilat nhiên liệu bằng dung dịch kiềm với chất tăng cường.***

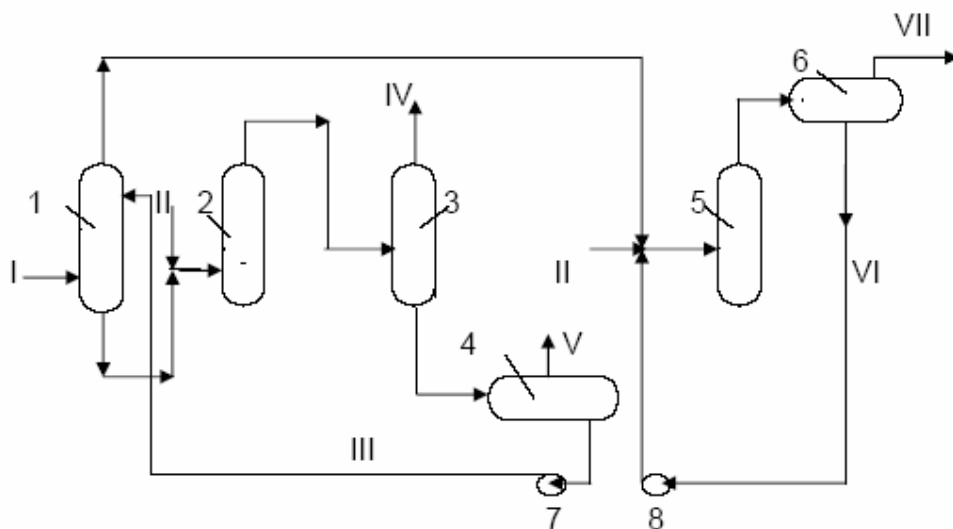
Chế biến dầu lưu huỳnh và dầu lưu huỳnh cao ngày càng tăng nên không thể điều chế được nhiên liệu chất lượng cao mà không có làm sạch đặc biệt các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, trong đó có mercaptan. Mặc dù loại lưu huỳnh sâu các nhiên liệu distilat nhẹ có thể đạt được chỉ nhờ làm sạch bằng hydro nhưng ở các nước còn ứng dụng các phương pháp làm sạch khác. Mercaptan được loại bỏ bằng cách chuyển hóa (oxy hóa xúc tác) thành dạng ít độc hơn như disulfur. Một trong những phương pháp phổ biến được ứng dụng trong loại mercaptan là quá trình tiến hành với xúc tác hợp chất kelat kim loại. Các hợp chất này dưới dạng oxy hóa xúc tiến oxy hóa mercaptan ở nhiệt độ thường và tạo disulfur theo phản ứng sau:



Xúc tác được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hoặc trên chất mang rắn. Trong sơ đồ trên xăng được đưa vào lò phản ứng 1, trong đó dung dịch kiềm có chứa xúc tác Merock được máy bơm 7 bơm vào. Nhờ đó đã loại mercaptan phân tử lượng thấp ra khỏi nhiên liệu. Xăng sạch từ đỉnh lò phản ứng 1 được đưa vào lò phản ứng loại mercaptan 5, trong đó nó tương tác với không khí và lượng dung dịch xúc tác Merock bổ sung (để chuyển hóa mercaptan phân tử lượng cao thành disulfur). Sau đó hỗn hợp được phân tách trong bể lắng 6, từ trên bể lắng xăng sạch (VII) được lấy ra, còn từ dưới tháp lấy dung dịch



Merock tuần hoàn (VI). Dung dịch Merock cùng mercaptan được lấy ra từ đáy lò phản ứng 1 qua lò phản ứng 2, trong đó nó được trộn với không khí, vào tháp phân riêng 3. Từ trên tháp phân riêng không khí dư được lấy ra, còn từ đáy – dung dịch Merock. Từ trên bể lắng 4 disulfur được lấy ra, còn từ đáy – dung dịch Merock hoàn nguyên, được tái sử dụng trong lò phản ứng 1.



Sơ đồ Merock

1- Lò phản ứng để loại mercaptan; 2- lò phản ứng oxy hóa dung dịch Merock đã sử dụng; 3- tháp phân riêng; 4- bể lắng để tách disulfur; 5- lò phản ứng để oxy hóa mercaptan thành disulfur; 6- bể lắng để tách dung dịch Merock; 7,8 – máy bơm.

I- Xăng lưu huỳnh; II- không khí; III- dung dịch Merock; IV- không khí dư; V- disulfur; VI- dung dịch merock tuần hoàn; VII- xăng sạch.

Disulfur ở lại trong phân đoạn sạch mà không làm giảm tính ứng dụng của nhiên liệu.

## 5. Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh

Với mục đích tách các hợp chất lưu huỳnh trong phân đoạn nhiên liệu nhận được trong chế biến dầu lưu huỳnh. Một trong những nhiệm vụ trong làm sạch lưu huỳnh trong nhiên liệu là cải thiện mùi của sản phẩm. Với mục đích này có một số phương pháp xử lý, trước tiên là làm sạch mercaptan trong xăng. Trong các quá trình này cần phải hoặc loại mercaptan ra khỏi nhiên liệu hoặc chuyển hóa nó thành chất có mùi ít khó chịu hơn (như disulfur). Nhiều mercaptan chứa trong xăng có phản ứng yếu và có thể loại ra bằng cách rửa

bằng dung dịch kiềm trong nước. Độ hòa tan của mercaptan trong dung dịch kiềm có thể tăng nếu thêm axit hữu cơ và các hợp chất khác. Rửa kiềm là phương pháp đơn giản và có hiệu quả đủ cao để làm sạch các phân đoạn nhiên liệu. Để chuyển hóa mercaptan thành disulfur trong công nghiệp hiện nay sử dụng quá trình Merox (oxy hóa mercaptan).

Hiện nay trong công nghiệp ứng dụng các công nghệ xử lý hợp chất lưu huỳnh với xúc tác tầng cố định của Hãng Gulf như Gulf HDS, VOP-RCD, Chevron RDS Isomax và quá trình của Shell; các quá trình với xúc tác tầng sôi như H-Oil. Các quá trình nhóm thứ nhất ứng dụng để xử lý nhiên liệu tương đối nhẹ như mazut với hàm lượng lưu huỳnh  $3 \div 5\%$  (k.l.), dưới 90 phần triệu niken và vanady. Sản phẩm chứa  $0,6 \div 1\%$  lưu huỳnh.

Theo license của Hãng Gulf sơ đồ công nghiệp đầu tiên được xây dựng vào năm 1970 để xử lý mazut tại nhà máy Nyppon Mining. Trong sơ đồ có hai lò phản ứng với công suất tổng là 1,7 triệu tấn/năm. Trong các lò phản ứng xúc tác được xếp thành lớp và hydro lạnh được đưa vào giữa các lớp xúc tác để lấy bớt nhiệt. Hoạt độ xúc tác được duy trì nhờ giữ ở nhiệt độ cao: đầu chu kỳ là  $360^{\circ}\text{C}$  và cuối chu kỳ nhiệt độ cao hơn khoảng  $60 \div 70^{\circ}\text{C}$ . Hàm lượng lưu huỳnh sau khi xử lý là  $1\%$  (k.l.), đồng thời cũng giảm hàm lượng kim loại và hợp chất nitơ. Một hãng khác của Nhật Toa Oil đã xây dựng sơ đồ công suất lớn ( $3.300 \text{ m}^3/\text{ngày}$ ) để hóa khí và loại lưu huỳnh trong cặn chân không hàm lượng lưu huỳnh cao theo quá trình Flexcoking để thu được nhiên liệu đốt lò chứa dưới  $1\%$  lưu huỳnh.

Một sơ đồ công suất  $43,5$  ngàn  $\text{m}^3/\text{năm}$  làm việc theo hai giai đoạn: trong giai đoạn thứ nhất bằng quá trình cốc hóa nguyên liệu (gudron) thu được gasoil và cốc; trong giai đoạn hai cốc được hóa khí và khí, gasoil thu được từ giai đoạn I được loại lưu huỳnh. Trong quá trình này nhận được hiệu suất nhiên liệu đốt lò là  $80\%$ . Quá trình Flexcoking được ứng dụng để chế biến nguyên liệu không thuận lợi nhất. Đưa gudron vào lò phản ứng, trong đó nhờ chuyển động của dòng khí xúc tác ở trạng thái tầng sôi, cốc được gia nhiệt trong thiết bị gia nhiệt, một phần cốc được đưa đi tuần hoàn cho lò phản ứng, phần dư được hóa khí bằng không khí và hơi trong thiết bị khác. Số liệu về chế biến gudron có nhiệt độ sôi đầu  $565^{\circ}\text{C}$ , hàm lượng lưu huỳnh  $3,6\%$  và kim loại  $890 \text{ ppm}$  (phần triệu) như sau:

	Hiệu suất, % k.l.	Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm, % so với tổng lưu huỳnh trong nguyên liệu
Khí đến C <sub>4</sub>	13	25
Gasoil cốc hóa, °C		
sôi đầu ÷ 160	10	2
160 ÷ 524	44	38
Khí từ khí hóa cốc	32,5	35
Cốc	1,5	-

Trong gasoil cốc hóa (160 ÷ 524°C) chứa 3,1% lưu huỳnh và dưới 5 ppm (phần triệu) vanady; trong cốc có < 2% lưu huỳnh và xấp xỉ 6% vanady.

Bên cạnh hydrodesulfur trực tiếp mazut có thể ứng dụng “hệ thống gián tiếp”, trong đó mazut được chưng cất chân không và distilat sản phẩm được loại lưu huỳnh và trộn với gudron. Sản phẩm cũng có thể loại asphaten và sau đó loại lưu huỳnh cho deasphatizat.

Trong hydrodesulfur của cả deasphatizat và mazut vanady sẽ cắt mạch nhanh hơn hợp chất niken. Tăng độ sâu loại lưu huỳnh phân tử lượng của sản phẩm tạo thành giảm và hàm lượng phân đoạn trên 350°C tăng. Hydrodesulfur distilat chân không đến hàm lượng lưu huỳnh 0,2 ÷ 0,4% được thực hiện ở 5 ÷ 10 MPa, xúc tác có tuổi thọ trên 24 tháng. Hiệu suất nhiên liệu chứa 0,7% lưu huỳnh là 78%, chi phí xúc tác < 0,2kg/tấn sản phẩm.

Nghiên cứu cho thấy ở áp suất thấp loại lưu huỳnh sâu chủ yếu nhờ hydrodesulfur hydrocarbon thơm, còn ở áp suất cao lưu huỳnh được loại ra không chỉ từ các chất thơm và nhựa mà cả từ asphanten. Giảm áp suất chi phí hydro giảm, nhưng tuổi thọ của xúc tác không cao.

Hãng UOP đề xuất quá trình thực hiện trong lò phản ứng với nhiều vùng khác nhau. Xúc tác chứa 4,1% kẽm và 10,4% kim loại nhóm VI (như molibden) có mức giảm hoạt độ thấp trong chế biến nguyên liệu cặn lưu huỳnh cao. Do đó các xúc tác truyền thống như AKM và AHM được sử dụng trong giai đoạn hai, còn xúc tác Zn-Mo hoặc Bi-Mo trong giai đoạn thứ nhất của quá trình loại lưu huỳnh hai giai đoạn.

## 6. Tách hydrocarbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc

Dầu bôi trơn được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau. Hiện nay trên thế giới hàng năm sản xuất trên 30 triệu tấn dầu bôi trơn. Một trong những xu hướng phát triển là tăng thời gian sử dụng của dầu bôi trơn và giảm chi phí cho dịch vụ kỹ thuật. Theo phương pháp làm sạch và tác chất sử dụng trong làm sạch dầu bôi trơn được chia thành nhóm axit-kiềm, axit-tiếp xúc, làm sạch lựa chọn, làm sạch hấp phụ và dầu bôi trơn của các quá trình hydro hóa (làm sạch bằng bằng hydro, hydrocracking...).

Dầu bôi trơn là hỗn hợp hydrocarbon chứa 20 ÷ 60 nguyên tử carbon có phân tử lượng 300 ÷ 750, sôi trong khoảng 300 ÷ 650°C. Quá trình cơ bản trong sản xuất dầu bôi trơn là chưng cất mazut trong chân không, trong đó thu được distilat dầu nhờn và gudron. Tất cả các giai đoạn tiếp theo là loại các nhựa-asphalten, hydrocarbon thơm đa vòng với mạch nhánh ngắn, parafin phân tử lượng cao, các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, hợp chất chứa oxy, là những chất làm xấu tính chất ứng dụng của dầu bôi trơn, ra khỏi các sản phẩm này. Phụ thuộc vào thành phần và tính chất của nguyên liệu trong đó có tới 80% sản phẩm không mong muốn cần loại bỏ, do đó nó phải được xử lý bằng các phương pháp khác nhau và với độ sâu tách loại khác nhau. Việc lựa chọn nguyên liệu tối ưu và chi phí cho làm sạch quyết định các chỉ số kỹ thuật – kinh tế cơ bản trong sản xuất dầu bôi trơn.

Sau khi làm sạch ta nhận được dầu gốc là thành phần cơ bản để sản xuất dầu bôi trơn thương phẩm. Dầu thương phẩm là hỗn hợp pha trộn của các thành phần distilat, cặn và thêm một số phụ gia.

Trong distilat dầu nhờn và cặn nhận được trong chưng cất chân không mazut có chứa parafin (cấu trúc thẳng và nhánh); hydrocarbon naphten có các vòng năm và vòng sáu với mạch nhánh parafin với chiều dài khác nhau; các hydrocarbon thơm (đơn và đa vòng) và hydrocarbon naphten - thơm với mạch nhánh parafin; chất nhựa - asphalten; các hợp chất lưu huỳnh, oxy và nitơ hữu cơ.

Loại bỏ parafin và hydrocarbon vòng với mạch nhánh dài, kết tinh khi hạ nhiệt độ nhằm thu được dầu bôi trơn có nhiệt độ đông đặc thấp. Parafin so với các hydrocarbon khác có độ nhớt cao nhất và tính nhiệt nhớt tốt nhất và có chỉ

số độ nhớt cao nhất. Do đó khi loại parafin sẽ làm giảm tính chất nhiệt- nhớt của dầu bôi trơn.

Các hydrocarbon naphten-parafin trong dầu bôi trơn chiếm 50 ÷ 75% phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu. Naphten với lượng tối ưu là thành phần mong muốn trong dầu bôi trơn. Các hydrocarbon thơm hầu như luôn có trong dầu bôi trơn thành phẩm. Loại hydrocarbon thơm (chủ yếu là thơm đa vòng, mạch nhánh ngắn) ra khỏi dầu bôi trơn nguyên liệu trong các quá trình làm sạch lựa chọn và làm sạch hấp phụ, hoặc chuyển hóa chúng thành hydrocarbon naphten và parafin trong các quá trình hydro hóa.

Đặc điểm của hydrocarbon vòng (naphten và thơm) là có độ nhớt cao hơn nhiều so với parafin, là chỉ số quyết định tính linh động của dầu bôi trơn ở nhiệt độ thấp. Do đó để thu được dầu bôi trơn có tính chất nhiệt độ thấp tốt cần phải loại parafin rắn và hydrocarbon thơm đa vòng mạch nhánh ngắn (có chỉ số nhớt thấp). Nhờ đó nhận được dầu có tính chất nhiệt-nhớt tốt (chỉ số nhớt cao). Tuy nhiên loại hoàn toàn các hydrocarbon này làm xấu các tính chất khác của dầu nhờn, thí dụ độ bền oxy hóa. Độ sâu làm sạch tối ưu bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu dầu.

Các chất nhựa-asphalten nằm trong các phân đoạn sôi cao và gudron là chính. Chúng thuộc nhóm hợp chất đa vòng bên cạnh carbon và hydro còn chứa oxy, lưu huỳnh, nitơ và đôi khi cả các kim loại khác nhau. Các chất nhựa-asphalten là các chất không mong muốn và được loại ra trong quá trình loại asphalten (lượng nhỏ cũng được loại trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn và làm sạch hấp phụ). Trong trường hợp không loại bỏ hoàn toàn chất nhựa-asphalten hiệu quả làm sạch bằng dung môi lựa chọn giảm, bội của dung môi so với nguyên liệu tăng, gây khó khăn trong hấp phụ và làm sạch bằng hydro dầu bôi trơn, làm xấu tính chất ứng dụng và sự tiếp nhận phụ gia của dầu bôi trơn.

## **7. Xử lý bằng dung môi lựa chọn**

Để làm sạch và phân tách nguyên liệu dầu ứng dụng rộng rãi các quá trình dựa trên sự hòa tan các thành phần của nguyên liệu trong các dung môi khác nhau. Trong làm sạch lựa chọn tách các chất không mong muốn, có ảnh hưởng xấu đến tính ứng dụng của sản phẩm dầu ra khỏi nguyên liệu (nhiên

liệu, dầu nhòn và các sản phẩm khác). Các chất không mong muốn gồm hydrocarbon thơm đa vòng, hydrocarbon naphthen-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa. Nguyên liệu cho quá trình làm sạch lựa chọn là distilat dầu nhòn và deasphanzat và các phân đoạn nhiên liệu diesel. Quá trình làm sạch lựa chọn đặc biệt có ý nghĩa đối với làm sạch dầu nhòn, do nó làm tăng hai tính chất sử dụng quan trọng của dầu nhòn: độ bền chống oxy hóa và tính chất nhiệt-nhớt. Sản phẩm làm sạch (rafinat) có trọng lượng riêng, độ nhớt, độ axit và đặc biệt là độ cốc thấp hơn so với nguyên liệu và nhiệt độ đông đặc cao hơn; trong sản phẩm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh và độ nhuộm màu thấp hơn.

Độ sâu làm sạch lựa chọn và phân tách chất mong muốn và không mong muốn phụ thuộc vào độ lựa chọn và khả năng hòa tan của dung môi và bội hồi lưu của nó so với nguyên liệu, nhiệt độ làm sạch... Điều kiện tiên quyết của làm sạch lựa chọn là tồn tại hệ hai pha - pha nhẹ (dung dịch rafinat) và pha nặng (dung dịch chiết), nên giới hạn nhiệt độ trên của quá trình làm sạch được xác định bởi nhiệt độ tới hạn hòa tan (CTS), trên giá trị này ở bất cứ tỷ lệ nào của dung môi và sản phẩm hòa tan tạo thành hệ một pha. Lựa chọn nhiệt làm sạch dựa vào nhiệt độ tới hạn hòa tan và tiến hành làm sạch ở nhiệt độ dưới giá trị này  $10 \div 15^{\circ}\text{C}$ .

Theo khả năng hòa tan hydrocarbon các dung môi hữu cơ và vô cơ được chia thành hai nhóm chính. Trong nhóm thứ nhất gồm các dung môi, mà ở nhiệt độ thường có thể trộn lẫn với các chất lỏng của nguyên liệu ở mọi tỷ lệ, sự hòa tan của các chất rắn trong các dung môi này tuân theo qui luật chung. Các dung môi này là hợp chất không phân cực - các hydrocarbon parafin lỏng phân tử lượng thấp, khí hóa lỏng và hợp chất với moment lưỡng cực không lớn - tetraclorocarbon, etyl eter, cloroform...

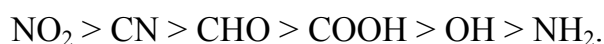
Dung môi nhóm thứ hai là các hợp chất có moment lưỡng cực cao như phenol, phurphurol, xeton aliphatic, dietylenglicol... Sự hòa tan của các thành phần của dầu thô trong các dung môi này phụ thuộc vào tỷ lệ của chúng và nhiệt độ. Các dung môi có khả năng hòa tan khác nhau đối với các chất khác nhau trong dầu nguyên liệu, nên được gọi là dung môi lựa chọn.

Độ hòa tan của các thành phần nguyên liệu trong dung môi nhóm hai phụ thuộc vào thành phần hóa học và bản chất của dung môi. Khi điều kiện không

thay đổi các chất phân cực trong nguyên liệu (nhựa và các chất phi hydrocarbon khác) sẽ hòa tan tốt nhất. Các hydrocarbon của nguyên liệu là hợp chất không phân cực và hòa tan trong dung môi phân cực nhờ tương tác của phần lưỡng cực của phân tử dung môi với lưỡng cực quán tính của hydrocarbon.

Bên cạnh bản chất hóa học cấu trúc phân tử của hydrocarbon cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ tới hạn hòa tan. Khi tăng số vòng trong hydrocarbon nhiệt độ tới hạn hòa tan giảm mạnh và tăng khi tăng chiều dài mạch alkyl. Nghĩa là, trong dung môi phân cực hydrocarbon thơm đa vòng sẽ hòa tan trước tiên. Đối với naphthen và parafin chỉ số này không lớn do độ phân cực của các hợp chất này nhỏ. Do đó ở nhiệt độ xác định các hydrocarbon này hòa tan trong dung môi phân cực chủ yếu dưới ảnh hưởng của lực phân tán.

Độ hòa tan của các nguyên tố trong dầu nguyên liệu nhóm hai phụ thuộc cả vào bản chất của dung môi. Khi đánh giá ảnh hưởng của yếu tố này đến độ hòa tan các chất cần tính đến hai tính chất của dung môi: khả năng hòa tan và độ lựa chọn. Khả năng hòa tan là khả năng hòa tan hoàn toàn các chất cần loại ra. Độ lựa chọn của dung môi đặc trưng cho khả năng tách một chất này ra khỏi các chất khác trong nguyên liệu. Thông thường, moment lưỡng cực càng cao khả năng hòa tan càng cao. Các nhóm chức có ảnh hưởng đến độ lựa chọn của dung môi được sắp xếp theo thứ tự sau:



Trong công nghiệp để tăng khả năng hòa tan thường sử dụng các dung môi hữu cơ không phân cực - benzen và toluen. Khi thêm chúng vào anhydrid, phurphurool, phenol, xeton làm tăng mạnh khả năng hòa tan và giảm nhiệt độ tới hạn hòa tan.

Trong các hydrocarbon của phân đoạn dầu nhờn hydrocarbon rắn nhóm parafin, naphthen, thơm và naphthen-thơm với mạch alkyl thẳng, dài ít hòa tan trong dung môi nhất. Nếu thêm vào dung môi benzen hoặc toluen, có thể chọn được hỗn hợp, trong đó ở nhiệt độ xác định hydrocarbon trong dầu nhờn không bị hòa tan còn tất cả các hydrocarbon còn lại bị hòa tan. Tăng chiều dài radical hydrocarbon trong phân tử dung môi, độ hòa tan tất cả các hợp phần của dầu nhờn tăng. Nhưng độ hòa tan của các chất lỏng tăng nhanh hơn nhiều so với hydrocarbon rắn, nghĩa là có thể đạt được hòa tan hoàn toàn các chất

lỏng ở nhiệt độ thấp, là điều kiện không thuận lợi cho hòa tan chất rắn. Các dung môi này là xeton cao (metyl-n-propyl xeton, metylbutylxeton...). Tăng chiều dài radical hydrocarbon của xeton lực lưỡng cực của dung môi tăng, do đó không cần thêm benzen hoặc toluen vào xeton phân tử lượng cao.

Thêm dung môi thứ hai vào dung môi không phân cực, thí dụ propan hóa lỏng, có thể điều chỉnh khả năng hòa tan của dung môi thứ nhất. Thí dụ, thêm metan, etan và một số alcohol khác vào propan khả năng hòa tan của nó giảm. Butan, pentan, các đồng đẳng của metan, olefin và một số dung môi phân cực làm tăng khả năng hòa tan của propan. Các phụ gia làm tăng khả năng hòa tan của propan là phenol, crezol, furfurol và các dung môi khác.

Như vậy, sử dụng dung môi hỗn hợp để làm sạch và phân tách dầu thô nguyên liệu cho phép điều chỉnh khả năng hòa tan và độ lựa chọn của chúng .

Có nhiều dung môi được ứng dụng trong thực tế. Trong các sơ đồ làm sạch lựa chọn hiện đại các dung môi được sử dụng chính là phenol, phurphurol và dung môi hỗn hợp - hỗn hợp phenol và phurphurol với propan. Ưu thế của phenol so với phurphurol là có khả năng hòa tan cao đối với hydrocarbon thơm đa vòng, nhựa và hợp chất lưu huỳnh, đặc biệt quan trọng trong làm sạch phân đoạn sôi cao và cặn. Bội số của phenol thường thấp hơn phurphurol. Tuy nhiên phenol kém phurphurol về độ lựa chọn, dẫn tới với chi phí như nhau hiệu suất rafinat trong làm sạch bằng phurphurol cao hơn phenol. Để làm sạch phân đoạn dầu nhờn và deasphatizat từ dầu lưu huỳnh phenol có ưu thế hơn; phurphurol hiệu quả hơn trong trường hợp do nhiệt độ tới hạn của dung dịch với nguyên liệu (phân đoạn sôi thấp và phân đoạn giàu hydrocarbon thơm) thấp nên không thể sử dụng phenol. Dung môi hỗn hợp sử dụng trong trường hợp tiến hành đồng thời quá trình deasphanten và làm sạch lựa chọn.

Phurphurol được ứng dụng để làm sạch distilat dầu nhờn và cặn đã loại aspaten lấy từ chưng cất chân không dầu có hàm lượng nhựa thấp hoặc trung bình. Đôi khi nó cũng được sử dụng để làm sạch nhiên liệu diesel cất trực tiếp và gasoil của crackinh xúc tác. Phurphurol có độ hòa tan thấp và để tăng độ hòa tan cần tăng nhiệt độ. Làm sạch bằng phurphurol thường thực hiện ở nhiệt độ từ 60 đến 150°C. Trong điều kiện này không gặp khó khăn khi làm sạch nguyên liệu có nhiệt độ đông đặc cao, làm tăng sự tiếp xúc và phân tách



rafinat và phần chiết. Có nước trong phurphurol làm giảm khả năng hòa tan và độ lựa chọn của nó, do đó hàm lượng nước trong phurphurol không được quá 1%.

Khi làm sạch nhiên liệu diesel có sử dụng phurphurol khan cần phải hạ nhiệt độ chiết do hệ có nhiệt độ tới hạn hòa tan thấp. Sử dụng phurphurol có chứa nước không làm giảm hiệu quả làm sạch, đồng thời, tăng nhiệt độ tới hạn hòa tan, cho phép tiến hành làm sạch ở nhiệt độ  $30 \div 50^{\circ}\text{C}$ . Bội của phurphurol so với nguyên liệu phụ thuộc vào độ nhớt của nguyên liệu và hàm lượng của các chất không mong muốn.

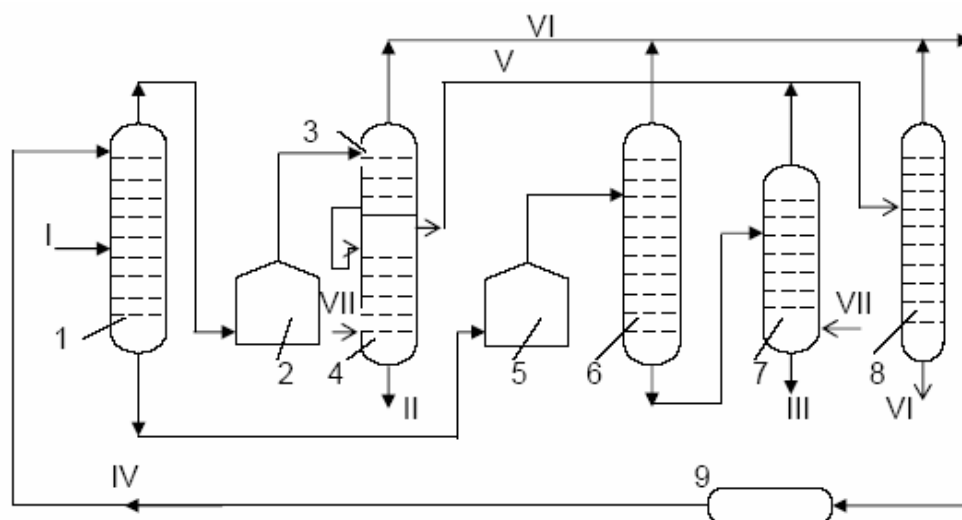
Phenol được sử dụng làm dung môi lựa chọn trong làm sạch distilat dầu nhòn và deasphatizat. Nó hòa tan tốt hydrocarbon thơm mạch nhánh ngắn, đặc biệt là hydrocarbon đa vòng và nhựa trong phân tử giàu vòng thơm. Hợp chất nitơ chuyển hoàn toàn sang phần chiết. Phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu và điều kiện làm sạch hàm lượng lưu huỳnh sau khi làm sạch bằng phenol giảm  $30 \div 50\%$ . Do khả năng hòa tan của phenol cao nhiệt độ tới hạn hòa tan của hỗn hợp phenol với nguyên liệu tương đối thấp, nên việc ứng dụng nó trong làm sạch distilat dầu nhòn có độ nhớt thấp gặp khó khăn, do nhiệt độ chiết thấp bị hạn chế bởi nhiệt độ kết tinh cao của phenol.

Trong các nhà máy khả năng hòa tan của phenol giảm khi thêm nước vào phenol và độ lựa chọn cũng giảm. Tăng độ ẩm của phenol làm tăng lượng rafinat nhưng chất lượng của nó giảm. Thêm nước vào phenol cũng làm giảm nhiệt độ nóng chảy của nó. Để giảm khả năng hòa tan của phenol cũng có thể thêm các dung môi khác có khả năng hòa tan thấp như etanol, etylen glicol..., nhưng phương pháp này không ứng dụng trong công nghiệp.

Chiết nguyên liệu bằng phenol tiến hành trong tháp đệm, lưới hoặc tháp mâm. Để tách các chất không mong muốn tốt hơn cần phải điều chỉnh chênh lệch nhiệt độ giữa đỉnh và đáy tháp. Chênh lệch nhiệt độ này là  $10 \div 15^{\circ}\text{C}$  trong làm sạch phân đoạn distilat và  $15 \div 20^{\circ}\text{C}$  khi làm sạch deasphatizat. Nhiệt độ chiết phụ thuộc vào nguyên liệu và thường trong khoảng  $45 \div 115^{\circ}\text{C}$ . Chi phí phenol cho các nguyên liệu khác nhau như sau: trong làm sạch phân đoạn distilat bội phenol đối với nguyên liệu là  $1,5 \div 2 : 1$  (khối lượng), trong làm sạch deasphatizat là  $2,5 \div 3,5 : 1$ . Khi chế biến dầu bôi trơn có chỉ

số nhớt cao bội phenol so với nguyên liệu đạt  $2,5 \div 3,5 : 1$  đối với nguyên liệu distilat và  $3,5 \div 4,5 : 1$  cho nguyên liệu cặn.

Làm sạch nguyên liệu dầu bằng dung môi lựa chọn gồm: chiết các thành phần của nguyên liệu bằng dung môi, tạo hệ hai pha trong thiết bị hoạt độ liên tục, hoàn nguyên liên tục dung môi từ dung dịch rafinat và dung dịch chiết bằng cách nung nóng, chưng cất dung môi ra khỏi dung dịch, làm khan nước dung dịch.



Sơ đồ nguyên tắc hệ làm sạch lựa chọn.

- 1- Tháp chiết; 2,5 – lò nung để gia nhiệt rafinat và dung dịch chiết; 3,4- tháp chưng cất dung môi từ dung dịch rafinat; 6,7- tháp chưng cất dung môi từ dung dịch chiết; 8- tháp cất dung môi từ nước; 9- bể chứa dung môi.  
 I- Nguyên liệu; II- rafinat; III- phần chiết; IV- dung môi khan; V- hỗn hợp nước và dung môi; VI- nước; VII- hơi nước.

Nguyên liệu I được xử lý bằng dung môi trong tháp chiết 1. Dung dịch rafinat được gia nhiệt trong lò nung 2 và trong tháp 3 phần lớn lượng dung môi khan được tách ra khỏi rafinat; phần dung môi còn lại trong hỗn hợp với nước được cất tiếp trong tháp bay hơi 4. Dung dịch chiết được gia nhiệt trong lò nung 5. Phần lớn dung môi được cất ra khỏi phần chiết trong tháp bay hơi 6, phần còn lại - cất ra trong tháp bay hơi 7, từ tháp này thu được dịch chiết III. Dung môi khan từ đỉnh tháp 3 và 6 sau khi được ngưng tụ đi vào bể chứa 9, từ đó nó lại được đưa vào tháp chiết 1. Trong các tháp 4 và 7 dung môi

được bay hơi hoàn toàn ra khỏi rafinat và phần chiết nhờ hơi nước. Hỗn hợp hơi dung môi và nước thoát ra từ đỉnh tháp được đưa vào cụm làm khan, trong đó dung môi được tách ra khỏi nước. Dung môi khô IV đi vào bể chứa 9, nước VI vào kênh hoặc vào thiết bị xử lý hơi để sản xuất hơi và lại quay về tháp bay hơi.

## **8. Tách sáp (Dewax)**

Một trong các yêu cầu đối với sản phẩm là độ linh động của nó ở nhiệt độ thấp. Sự mất linh động của nhiên liệu và dầu nhờn được giải thích là do khả năng kết tinh của các hydrocarbon rắn (parafin và serezin) trong dung dịch phân đoạn dầu ở nhiệt độ thấp, tạo thành hệ cấu trúc, liên kết với pha lỏng. Để thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc thấp trong công nghệ sản xuất đã sử dụng công đoạn loại sáp (deparafin) với mục đích là loại hydrocarbon rắn. Các hydrocarbon rắn cũng là nguyên liệu để sản xuất parafin, serezin và nhiều sản phẩm có ứng dụng rộng rãi.

Thành phần hóa học của hydrocarbon rắn phụ thuộc vào giới hạn nhiệt độ sôi của phân đoạn. Trong các phân đoạn dầu nhờn nhiệt độ sôi thấp có chứa các parafin rắn cấu trúc thẳng. Tăng giới hạn sôi hàm lượng n-alkan giảm, còn hàm lượng isoparafin và hydrocarbon vòng, đặc biệt là naphten tăng. Thành phần chính của các hydrocarbon rắn (serezin) tập trung trong cặn chung cất mazut, là naphten với mạch nhánh có cấu trúc phân nhánh và lượng nhỏ parafin và hydrocarbon thơm với mạch alkyl dài. Tăng nhiệt độ sôi của phân đoạn hàm lượng hydrocarbon rắn tăng và nhiệt độ nóng chảy tăng.

Bản chất của quá trình loại sáp là tách hydrocarbon rắn ra khỏi pha lỏng, đối với quá trình này hình dạng và kích thước tinh thể đóng vai trò quan trọng. Tinh thể parafin lớn nhất và có cấu trúc lớp. Naphten và đặc biệt là hydrocarbon thơm có tinh thể kích thước nhỏ và có số mặt hình thoi nhỏ.

Loại sáp có thể thực hiện bằng một số phương pháp: kết tinh hydrocarbon rắn nhờ làm lạnh; kết tinh hydrocarbon rắn khi làm lạnh dung dịch của nguyên liệu trong dung môi lựa chọn; tạo phức với carbamid; chuyển hóa xúc tác hydrocarbon rắn thành sản phẩm nhiệt độ đông đặc thấp; hấp phụ phân tách nguyên liệu thành các chất có nhiệt độ đông đặc cao và thấp; tác dụng sinh học. Phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất là sử dụng dung môi lựa

chọn; phương pháp ít sử dụng hơn là quá trình loại sáp bằng carbamid, ứng dụng chủ yếu để giảm nhiệt độ đông đặc distilat nhiên liệu diesel.

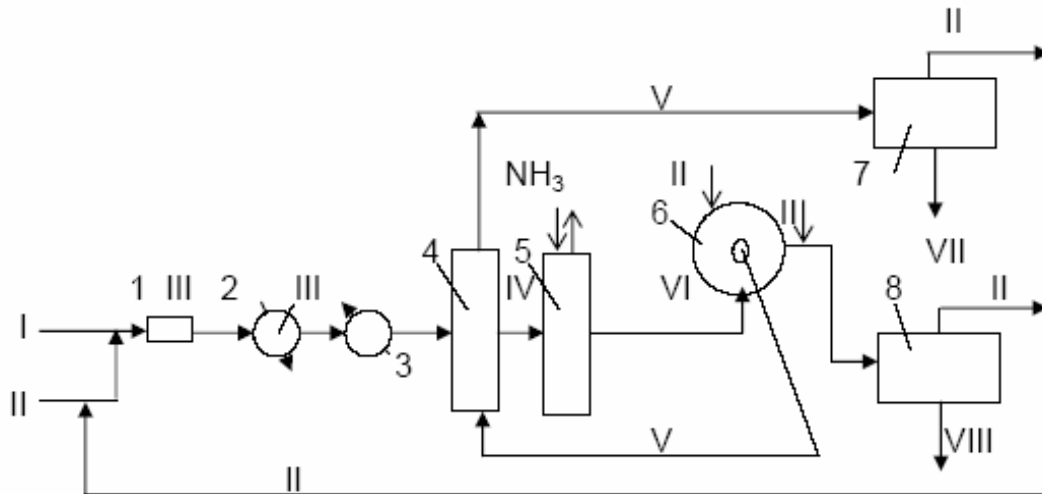
### ***8.1 Loại sáp bằng cách kết tinh có sử dụng dung môi***

Quá trình này dựa vào độ hòa tan khác nhau của hydrocarbon rắn và lỏng trong một số dung môi ở nhiệt độ thấp và có thể ứng dụng cho nguyên liệu dầu nhờn với thành phần phân đoạn bất kỳ. Hydrocarbon rắn của phân đoạn dầu nhờn hòa tan giới hạn trong dung môi phân cực và không phân cực. Sự hòa tan của các hydrocarbon này trong dung môi tuân theo qui luật chung của sự hòa tan của chất rắn trong chất lỏng và được đặc trưng bởi những tính chất sau: độ hòa tan hydrocarbon rắn giảm khi khối lượng riêng và nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng; đối với các phân đoạn sôi trong cùng một khoảng nhiệt độ độ hòa tan của hydrocarbon rắn của cùng một dãy đồng đẳng giảm khi phân tử lượng tăng; độ hòa tan của hydrocarbon rắn tăng khi tăng nhiệt độ.

Độ hòa tan của hydrocarbon trong dung môi phân cực phụ thuộc vào khả năng phân cực của phân tử của chúng. Do khả năng phân cực của các phân tử thấp nên moment lưỡng cực cảm ứng của các hydrocarbon rắn không lớn, do đó sự hòa tan của chúng trong dung môi phân cực diễn ra dưới tác dụng của lực phân tán là chính. Độ hòa tan của các chất còn lại trong phân đoạn dầu nhờn là do tương tác của lực cảm ứng và định hướng qui định, tuy nhiên tác dụng của lực phân cực cao hơn, nên ngay ở nhiệt độ thấp các chất này nằm lại trong trạng thái dung dịch. Hạ nhiệt độ ảnh hưởng của lực phân tán yếu dần, trong khi đó ảnh hưởng của lực phân cực mạnh lên; dẫn đến ở nhiệt độ đủ thấp hydrocarbon rắn tách ra khỏi dung dịch và nhờ có mạch parafin dài nó gần như kết tinh.

Quá trình loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn tiến hành liên tục và gồm các giai đoạn sau:

- Trộn nguyên liệu với dung môi
- Xử lý nhiệt hỗn hợp
- Làm lạnh dần dung dịch thu được đến nhiệt độ cho trước; tách tinh thể hydrocarbon rắn ra khỏi dung dịch
- Tách pha lỏng - lỏng
- Thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn loại parafin và sáp.



*Sơ đồ cụm loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn*

1- Máy trộn; 2- thiết bị gia nhiệt bằng hơi; 3- máy lạnh bằng nước; 4- tháp kết tinh; 5- tháp kết tinh bằng amoniac; 6- máy lọc chân không; 7- tách dung môi ra khỏi dung dịch dầu nhờn loại sáp; 8- tách dung môi ra khỏi sáp.

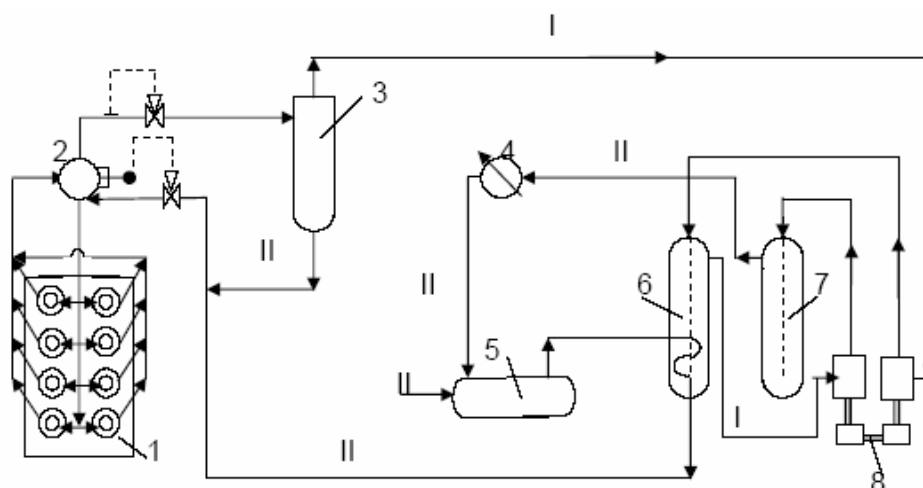
I- Nguyên liệu; II- dung môi; III- dung dịch nguyên liệu; IV- nhũ tương hydrocarbon rắn; V- dung dịch dầu nhờn loại sáp; VI- dung dịch sáp; VII- dầu nhờn loại sáp; VIII- hydrocarbon rắn (sáp).

Nguyên liệu I và dung môi với tỷ lệ cho trước trộn lẫn nhau trong trong thiết bị trộn 1 và được xử lý nhiệt trong thiết bị gia nhiệt bằng hơi 2. Nếu nhiệt độ nguyên liệu nạp vào sơ đồ cao hơn  $60^{\circ}\text{C}$  thì không cần xử lý nhiệt. Tiếp theo dung dịch nguyên liệu III được làm lạnh trước tiên trong máy làm lạnh bằng nước 3, sau đó trong tháp kết tinh 4, trong đó chất làm lạnh là dung dịch dầu nhờn tách sáp (filtrat) V và trong tháp kết tinh bằng amoniac 5 với chất làm lạnh là amoniac. Nếu nhiệt độ sau khi làm lạnh cần thấp hơn  $-30^{\circ}\text{C}$  thì sử dụng chất làm lạnh là etan. Nhũ tương lạnh của hydrocarbon rắn trong dung dịch dầu nhờn IV qua bể chứa (không thể hiện trong hình) vào máy lọc 6 để tách pha rắn ra khỏi pha lỏng. Cặn hydrocarbon nặng trên lưới lọc được rửa bằng dung môi lạnh II và đi vào vít trộn, trong đó cũng bổ sung một lượng dung môi II để tạo khả năng trộn cặn. Nhờ lọc nhận được dung dịch dầu loại sáp V, có chứa  $75 \div 80\%$  dung môi, và dung dịch hydrocacn rắn VI với hàm lượng dầu nhờn nhỏ. Cả hai dung dịch được đưa vào tháp phục hồi dung môi 7 và 8.

Dầu nhờn loại sáp sau khi thu hồi dung môi VII được đưa đi làm sạch, còn sáp rắn được chế biến tiếp để sản xuất parafin và serezin. Dung môi hoàn nguyên quay trở lại trộn với nguyên liệu, rửa cặn, và một lượng nhỏ đưa vào vít trộn. Phụ thuộc vào thành phần phân loại và thành phần phân đoạn của nguyên liệu dung môi có thể được đưa vào trộn đồng thời hoặc theo từng liều ở những vị trí xác định dọc theo đường làm lạnh nguyên liệu.

## 8.2 Quá trình loại sáp bằng dung môi làm lạnh

Trong phần lớn các sơ đồ loại sáp và tách dầu sử dụng amoniac và propan làm chất làm lạnh. Sơ đồ nguyên tắc tách sáp lạnh sử dụng amoniac làm chất làm lạnh được thể hiện trong sơ đồ sau:



Sơ đồ nguyên tắc tách sáp và tách dầu lạnh với chất làm lạnh amoniac.

1- Tháp kết tinh; 2- thùng trữ; 3- tháp tách lỏng; 4- máy làm lạnh; 5- bình chứa; 6- thùng trung gian; 7- tách dầu; 8- máy nén.

I- Amoniacc hơi; II- amoniacc lỏng; III- nước.

Hơi amoniacc tách ra từ tháp kết tinh 1, qua thùng trữ 2 đi vào tháp tách lỏng 3, sau đó nén bậc I trong máy nén hai bậc 8 và dưới áp suất  $0,25 \div 0,3$  MPa được đưa vào thùng trung gian 6, trong đó nó được làm lạnh nhờ bay hơi amoniacc lỏng II đến từ bình chứa 5. Từ thùng trung gian 6 hơi amoniacc được đưa vào bình áp suất cao của máy nén 8, trong đó nó được nén đến áp suất ngưng tụ ( $1 \div 1,2$  MPa). Sau đó qua tháp tách dầu 7, hơi vào máy làm lạnh dạng ống đứng 4.

Amoniac ngưng tụ II chảy vào thùng chứa 5, từ đó vào thùng trung gian, trong đó hạ nhiệt độ từ  $34 \div 36^{\circ}\text{C}$  (nhiệt độ ngưng tụ) xuống đến  $0 \div 5^{\circ}\text{C}$  nhờ bay hơi amoniac chứa trong thùng. Amoniac đã làm lạnh đi vào bình trữ 2 và sau đó vào thùng kết tinh 1, trong đó nhờ bay hơi amoniac như tương hydrocarbon rắn trong dầu nhờn được làm lạnh. Amoniac lỏng từ thùng trung gian 6 nạp vào thùng trữ 2 qua van điều chỉnh mức. Nhiệt độ hỗn hợp lạnh tại cửa ra khỏi tháp kết tinh được điều chỉnh nhờ van gắn trên đường xả hơi amoniac từ thùng trữ.

### **8.3 Loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat**

Trong công nghiệp các quá trình loại sáp trong dung dịch xeton phân tử lượng thấp (metyletylxeton hoặc acetone) trong hỗn hợp với benzen và toluen được ứng dụng rộng rãi nhất và trong thời gian sau này chỉ sử dụng toluen. Ở một số nơi sử dụng metylisobutylxeton.

Việc sử dụng hỗn hợp dung môi với khả năng hòa tan khác nhau đối với hydrocarbon lỏng và rắn nhờ thay đổi tỷ lệ xeton và aromat trong hỗn hợp, có thể loại sáp nguyên liệu với độ nhớt và thành phần phân đoạn bất kỳ ở nhiệt độ quá trình khác nhau và thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc biến thiên rộng. Hiện nay quá trình này được tiến hành theo hệ hai bậc, trong đó sáp được rửa trong quá trình lọc bậc hai ở nhiệt độ cao hơn. Với sơ đồ như vậy có thể tăng hiệu suất dầu nhờn loại sáp và tốc độ lọc huyền phù, giảm hàm lượng dầu nhờn trong sáp so với quá trình một bậc.

Sơ đồ gồm hai cụm công nghệ: kết tinh, lọc và thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn tách sáp và sáp. Nhiệt độ lọc phụ thuộc vào nhiệt độ đông đặc yêu cầu đối với dầu nhờn sản phẩm và tính chất của dung môi, cụ thể là khả năng hòa tan và độ lựa chọn của nó. Dưới đây dẫn ra nhiệt độ lọc ( $^{\circ}\text{C}$ ) huyền phù của nguyên liệu distilat để sản xuất dầu nhờn loại sáp với nhiệt độ đông đặc từ  $-15$  đến  $-20^{\circ}\text{C}$ .

	bậc lọc	
	I	II
Aceton-toluen	từ $-25$ đến $-28$	từ $-15$ đến $-16$
Metyletylxeton (MEX)-toluen	từ $-22$ đến $-23$	từ $-12$ đến $-13$

Trong quá trình lọc vải lọc bị nước đá và sáp bít kín, do đó nó được rửa bằng dung môi nóng theo chu kỳ.

Thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn loại sáp tiến hành trong 4 bậc, còn từ dung dịch sáp - ba bậc.

#### ***8.4 Loại sáp trong dung dịch propan***

Trong quá trình loại sáp trong dung dịch propan hóa lỏng có hai phương án làm lạnh dung dịch nguyên liệu: chất làm lạnh thường được sử dụng trong giai đoạn làm lạnh cuối - amoniac và nhờ bay hơi từ dung dịch của chính propan trong thiết bị đứng hoặc nằm ngang hoạt động luân phiên. Tốc độ làm lạnh của dung dịch được điều chỉnh bằng tốc độ giảm áp suất. Do đó, trong thiết bị sự bay hơi của propan phụ thuộc vào việc xả hơi propan, để thực hiện trong sơ đồ sử dụng máy nén khí. Bội của propan so với nguyên liệu được giữ cố định nhờ bổ sung liên tục propan để bù vào lượng bay hơi hoặc thêm propan lạnh vào giai đoạn làm lạnh cuối cùng.

Ưu điểm cơ bản của quá trình này là đơn giản và kinh tế, do propan đồng thời là dung môi và chất làm lạnh. Ngoài ra, hơi propan còn được sử dụng để thổi cặn trong máy lọc. Điều này cho phép bỏ ống dẫn khí trợ trong sơ đồ. Trong quá trình loại sáp bằng propan nhờ độ nhớt của dung dịch nhỏ ở nhiệt độ thấp, nên tốc độ làm lạnh cao hơn nhiều so với khi sử dụng xeton. Trong quá trình làm lạnh, đặc biệt đối với nguyên liệu cặn, sự kết tinh hydrocarbon rắn và chất nhựa diễn ra đồng thời dẫn tới tạo thành tinh thể lớn, cho tốc độ lọc nhanh - đạt 600-1.000 kg/(m<sup>2</sup>.giờ) theo nguyên liệu, tính trên toàn bộ bề mặt lọc.

Loại parafin nguyên liệu distilat có tốc độ lọc giảm 10 ÷ 15 lần do tạo thành hydrocarbon rắn cấu trúc tinh thể nhỏ. Có thể tăng hiệu quả của quá trình trong trường hợp này bằng cách thêm một số phụ gia để tạo thành tinh thể lớn hơn. Do propan có độ hòa tan cao nên bội của nó so với nguyên liệu không lớn - từ 0,8:1 đến 2:1 (thể tích). Trong khi đó độ hòa tan của hydrocarbon rắn trong propan cao đòi hỏi nhiệt độ deparafin thấp để có thể tách hoàn toàn các thành phần kết tinh.

#### ***8.5 Loại sáp trong dung dịch dicloetan-metylenclorua***



Quá trình này có tên gọi là Di-Me, được ứng dụng để sản xuất dầu nhờn và loại distilat và cần có nhiệt độ đông đặc thấp. Dung môi được dùng là dicloetan (50 ÷ 70%) chất trợ lắng hydrocarbon rắn và metylen clorua (50 ÷ 30%) - là dung môi cho dầu nhờn. Khi ứng dụng dung môi này loại sáp tiến hành ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc gần với nhiệt độ đông đặc parafin của dầu nhờn, do đó tiết kiệm được chất làm lạnh. Bội chung của dung môi so với nguyên liệu là 1:3 - 1:5 (t.t.). Loại sáp một bậc có thể thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc -20oC và parafin với hàm lượng dầu nhờn 2 ÷ 6% (k.l.). Khi sơ đồ hoạt động theo hệ lọc hai bậc cho phép thu được parafin có hàm lượng dầu nhờn dưới 2%. Một trong những ưu điểm của quá trình là tốc độ lọc huyền phù của hydrocarbon rắn cao - đến 200 kg/(m<sup>2</sup>.h) theo nguyên liệu trên toàn bộ bề mặt máy lọc. Dung môi không tạo thành hỗn hợp nổ và không phải là chất dễ cháy, do đó trong sơ đồ không có hệ thống cấp khí trơ.

Nhược điểm của quá trình này là dung môi không bền nhiệt ở 130 ÷ 140oC, tạo thành các sản phẩm ăn mòn. Deparafin trong dung môi dicloetan - metylenclorur cũng được tiến hành trong sơ đồ như của quá trình loại sáp sử dụng dung môi xeton-dung môi aromat.

### **8.6 Loại sáp sâu (nhiệt độ thấp)**

Deparafin sâu ứng dụng để sản xuất dầu nhờn nhớt thấp, nhiệt độ đông đặc thấp. Quá trình này tiến hành trong dung dịch xeton-toluen ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc huyền phù ở -62 ÷ -64°C. Nhiệt độ làm lạnh thấp như vậy không thể có được nếu sử dụng chất làm lạnh là amoniac, do đó trong quá trình loại sáp sâu trong giai đoạn làm lạnh cuối sử dụng chất làm lạnh là etan hóa lỏng. Deparafin sâu chỉ tiến hành với nguyên liệu là rafinat của phân đoạn dầu nhờn sôi thấp, hydrocarbon rắn của nó chủ yếu là n-alkan, tạo thành tinh thể lớn, cho phép lọc hoàn toàn pha rắn ra khỏi pha lỏng và thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc từ -45 đến -55°C.

Kết quả của quá trình này là chỉ số về chất lượng dầu nhờn loại sáp thay đổi mạnh hơn so với loại sáp thông thường. Deparafin sâu thường được tiến hành lọc hai bậc, đôi khi lọc ba bậc, cho phép tăng nhiệt độ lọc.

## 9. Tách asphalten

Trong cặn chưng cất dầu (gudron, phần cô đặc, semigudron) bên cạnh hydrocarbon phân tử lượng cao còn chứa hàm lượng lớn chất nhựa-asphalten. Nhiều trong số các hydrocarbon kể trên là thành phần không mong muốn cho dầu nhờn, do đó nhiệm vụ là phải làm sạch các phân đoạn dầu này. Hiệu quả làm sạch cặn dầu khỏi chất nhựa bằng dung môi lựa chọn đơn chất là không cao ngay cả khi bội số dung môi cao. Điều này có thể được giải thích là do không phải tất cả các thành phần của nhựa hòa tan tốt trong dung môi lựa chọn. Về cơ bản các chất nhựa-asphalten hòa tan hoặc phân tán trong nguyên liệu có thể được loại ra bằng cách xử lý cặn bằng axit sulfuric, cũng như alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng. Phương pháp loại asphalten bằng axit sulfuric, đặc biệt khi kết hợp với làm sạch tiếp xúc bằng đất sét tiếp theo, phù hợp để sản xuất dầu nhờn cặn từ phần cô dầu thô ít nhựa. Tuy nhiên, do chi phí axit sulfuric cao và tạo thành lượng lớn axit gudron khó sử dụng khiến cho phương pháp này kém hiệu quả.

Quá trình tách asphalten gudron và phần cô bằng alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng được ứng dụng trong sản xuất không chỉ dầu nhờn nhớt cao, mà cả nguyên liệu cho crackinh xúc tác và hydrocracking. Dung môi được dùng rộng rãi là propan hóa lỏng, đặc biệt trong sản xuất dầu nhờn, nhưng trong một số nhà máy cũng sử dụng hỗn hợp propan-butan. Viện dầu khí Bacu đã đề xuất quá trình tách asphalten bằng phân đoạn xăng với tên gọi “quá trình Doben”.

Ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn của propan ( $96,8^{\circ}\text{C}$ ), độ hòa tan của các phân trong nguyên liệu dầu nhờn giảm. Điều này diễn ra là do khi nhiệt độ dung dịch gần tới vùng trạng thái tới hạn của dung môi thì khối lượng riêng của nó giảm mạnh, dẫn tới tăng mạnh thể tích mol. Chỉ số này đối với hydrocarbon phân tử lượng cao thay đổi ít. Do lực kéo giữa các phân tử dung môi và hydrocarbon giảm làm giảm độ hòa tan.

Độ hòa tan của hydrocarbon của nguyên liệu dầu nhờn trong propan trong vùng nhiệt độ cao ( $75 \div 90^{\circ}\text{C}$ ) giảm khi khối lượng riêng và phân tử lượng tăng. Nhựa và đặc biệt là asphalten là những chất hòa tan kém nhất trong propan lỏng; trên cơ sở này đã sử dụng propan làm dung môi cho quá trình tách asphalten. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ các hydrocarbon đa vòng phân tử

lượng cao, các hydrocarbon ít vòng với mạch alkyl dài ở lại trong dung dịch. Độ hòa tan của các hydrocarbon đa vòng và nhựa ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn của propan gần đến 0, còn độ hòa tan của hydrocarbon naphten và hydrocarbon thơm nhẹ tiếp tục giảm. Sự phụ thuộc này của khả năng hòa tan của propan vào nhiệt độ (trong vùng gần với nhiệt độ tới hạn của propan) quan sát thấy ở áp suất ứng với áp suất bão hòa của hơi propan ở nhiệt độ xác định. Việc tạo áp suất cao hơn áp suất hơi bão hòa của propan dẫn tới tăng khối lượng riêng và khả năng hòa tan của nó. Do đó, nếu ở hai nhiệt độ khối lượng riêng của propan như nhau (thí dụ,  $409 \text{ kg/m}^3$ ), hiệu suất và tính chất của các hydrocarbon hòa tan trong propan như nhau.

Thông thường quá trình tách asphalten thực hiện ở áp suất cao hơn đôi chút so với áp suất hơi bão hòa của propan hóa lỏng. Trộn phần cô với propan (hoặc butan), các liều lượng đầu tiên của nó hòa tan hoàn toàn trong phần cô. Lượng dung môi cần để bão hòa nguyên liệu phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu và nhiệt độ. Trong nguyên liệu chứa càng nhiều chất nhựa-asphalten và hydrocarbon phân tử lượng cao thì lượng dung môi cần thiết cho bão hòa càng thấp. Nhiệt độ càng thấp, chi phí dung môi cho tạo hỗn hợp bão hòa càng cao.

Khi tiếp tục thêm propan (ở nhiệt độ hỗn hợp cố định) tạo thành pha thứ hai gồm propan và hydrocarbon hòa tan. Như trên đã nói, ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn, propan hòa tan một lượng hạn chế hydrocarbon. Dung dịch bão hòa hydrocarbon trong propan tạo thành bằng cách này (lớp trên) cân bằng với dung dịch bitum bão hòa (lớp dưới). Để phân tách tốt nguyên liệu trong hai pha (dầu nhờn và bitum) bội propan so với nguyên liệu tương đối cao - không thấp hơn 3 phần thể tích propan và 1 phần thể tích nguyên liệu. Do hòa tan của hydrocarbon phân tử lượng cao trong propan lỏng giới hạn, để tách các thành phần mong muốn ra khỏi nguyên liệu cần dư nhiều dung môi. Đồng thời cũng cần tiến hành tách naphten ở nhiệt độ cao khi độ hòa tan của hydrocarbon trong propan giảm. Đây là đặc điểm của propan so với nhiều dung môi khác (phenol, furfurol và các chất khác).

Ở nhiệt độ ôn hòa ( $40 \div 70^\circ\text{C}$ ) khi tăng bội propan chất lượng sản phẩm loại asphalten (deasphantalizat) tăng, nhưng hiệu suất giảm. Sau khi đạt được độ hòa loãng tối ưu hiệu suất deasphantalizat tăng, nhưng chất lượng giảm. Ở

nhiệt độ rất gần với nhiệt độ tới hạn của propan không có được bội tối ưu của propan với nguyên liệu; chi phí propan tăng.

Bội cần thiết của propan đối với kết tủa các chất nhựa- asphalten phụ thuộc vào nồng độ hydrocarbon mong muốn trong nguyên liệu. Đối với nguyên liệu ít nhựa có hàm lượng parafin-dầu nhờn cao cần có bội propan cao hơn so với nguyên liệu giàu nhựa- asphalten. Thí dụ, loại asphalten trong phần cô của dầu ít nhựa tỷ lệ tối ưu propan : nguyên liệu là 8:1 (theo thể tích), còn khi loại asphalten trong gudron dầu nhiều nhựa cần tỷ lệ 4 : 1. Điều kiện khác không kém phần quan trọng là nhiệt độ quá trình loại asphalten. Nên tiến hành quá trình ở vùng nhiệt độ tương đối thấp, khoảng  $50 \div 85^{\circ}\text{C}$ , do dưới  $40 \div 50^{\circ}\text{C}$  nhựa trung hòa hòa tan trong propan tuy không nhiều, ở nhiệt độ  $90^{\circ}\text{C}$ , gần với nhiệt độ tới hạn của propan ( $96,8^{\circ}\text{C}$ ), nhiều hydrocarbon mong muốn không hòa tan trong nó và bị tách ra cùng với nhựa.

Thông số chính của quá trình loại asphalten không chỉ là nhiệt độ, áp suất và bội propan so với nguyên liệu, mà cả dạng dung môi và độ sạch của nó. Butan có độ lựa chọn thấp hơn propan nhưng cao hơn etan. Metan và etan làm cho hơi propan khó cô đọng trong máy lạnh. Với nồng độ etan trong dung môi không đáng kể quá trình loại asphalten diễn ra ở áp suất quá cao, do đó trong propan kỹ thuật chứa không quá 7% (k.l.) các hydrocarbon khác cùng dãy, trong đó không quá 3% etan. Sự hiện diện của propylen và butylen cũng không mong muốn, do chúng làm tăng độ hòa tan nhựa và hydrocarbon thơm đa vòng.

Hiệu quả loại asphalten cũng phụ thuộc vào mức độ loại phân đoạn dầu nhờn trong chưng cất chân không mazut - chứa trong phân đoạn gudron đến  $500^{\circ}\text{C}$ . Như trên đã thấy, phân đoạn phân tử lượng thấp của deasphantalit hòa tan trong propan nhiều hơn phân đoạn phân tử lượng cao ở vùng nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn. Ngoài ra, do ảnh hưởng của lực phân tán các phân đoạn phân tử lượng thấp hoạt động như dung môi trung gian, làm tăng độ hòa tan của các phân đoạn sôi cao và nhựa trong propan. Điều này khiến cho việc phân tách chúng sẽ khó hơn. Nguyên liệu với thành phần phân đoạn rộng tách asphalten kém hơn nguyên liệu đã loại phân đoạn nhẹ. Loại asphalten dầu nhiều dầu nhờn, nhận được từ nguyên liệu cô đặc (không có phân đoạn dưới  $500^{\circ}\text{C}$ ), có độ cốc và độ màu thấp hơn deasphantalit với phân đoạn sôi thấp.

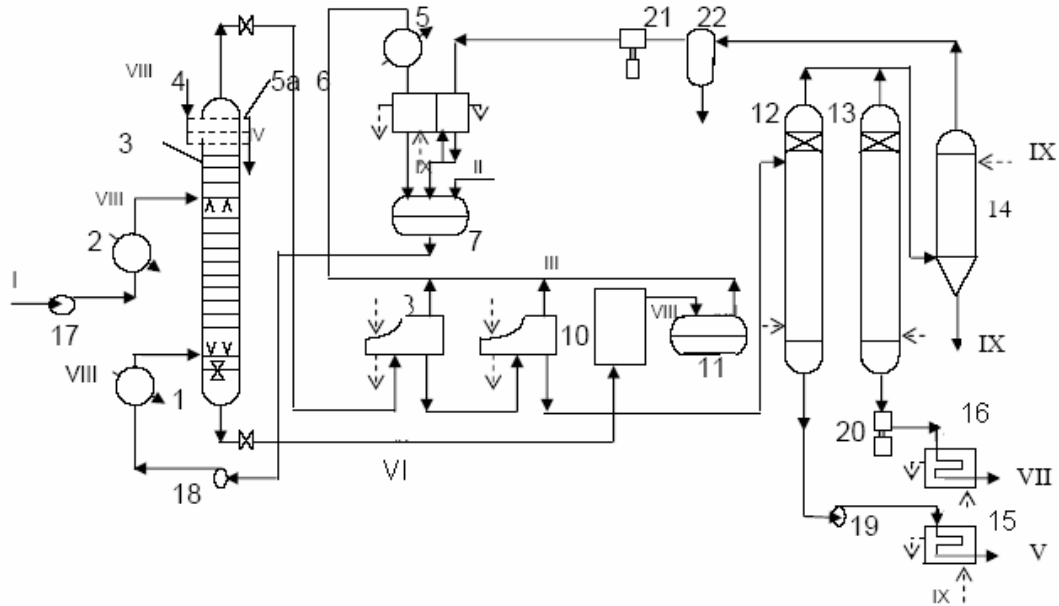
Mức độ loại asphalten ra khỏi nguyên liệu trong tháp được đánh giá trước tiên thông qua độ cốc của deasphanzizat, do nhựa và hydrocarbon đa vòng có độ cốc cao. Sau khi loại naphthen độ cốc, khối lượng riêng, chỉ số khúc xạ và hàm lượng kim loại (niken và vanady) giảm; các chất này cô đặc trong sản phẩm đáy - bitum loại naphthen. Hàm lượng lưu huỳnh trong deasphanzizat thấp hơn trong nguyên liệu, nhưng loại lưu huỳnh sâu không diễn ra.

Nhựa và đặc biệt là asphalten được đặc trưng là có khả năng nhuộm màu cao. Gudron với khối lượng riêng lớn có màu đen, còn deasphanzizat có màu từ vàng sáng đến xanh-xám tối. Tăng mức làm sạch, cường độ màu của deasphanzizat giảm.

Phụ thuộc vào đặc tính của nguyên liệu, yêu cầu về chất lượng và điều kiện quá trình hiệu suất deasphanzizat dao động từ 26 đến 90%. Nhìn chung, khi tăng độ cốc của nguyên liệu hiệu suất deasphanzizat nhận được trong quá trình loại asphalten bằng propan giảm.

Các sơ đồ công nghệ loại asphalten trong công nghiệp có hai loại: một bậc và hai bậc. Chế biến gudron theo sơ đồ hai bậc có thể thu được deasphanzizat có độ nhớt khác nhau; tổng hiệu suất của chúng cao hơn deasphanzizat thu được trong sơ đồ một bậc. Hiệu suất theo nguyên liệu của sơ đồ thay đổi từ vài trăm đến vài ngàn tấn/ngày. Trong các sơ đồ công suất lớn loại asphalten tiến hành trong hai tháp hoạt động song song.

Trong sơ đồ loại asphalten một bậc nguyên liệu cặn (gudron, phần cô) nhờ máy bơm 17 bơm qua thiết bị gia nhiệt bằng hơi 2 vào tháp loại asphalten. Trong một số sơ đồ trước khi được gia nhiệt người ta đưa vào nguyên liệu một lượng propan; để tránh va đập thủy lực sử dụng thiết bị trộn. Sử dụng tháp có hai hoặc ba cửa nạp nguyên liệu và propan. Propan hóa lỏng lấy từ bể chứa 7, nhờ máy bơm 18 bơm qua thiết bị gia nhiệt bằng hơi 1 đi vào phần dưới của tháp 3. Trong phần giữa của tháp, propan trong dòng đi lên tiếp xúc với nguyên liệu nóng hơn và dòng tuần hoàn nội.



*Sơ đồ công nghệ một bậc loại asphanten trong gudron bằng propan*

1- Thiết bị gia nhiệt propan bằng hơi ; 2- thiết bị gia nhiệt nguyên liệu bằng hơi; 3- tháp loại asphanten; 4- thiết bị gia nhiệt nội bằng hơi; 5, 5a, 6- thiết bị ngưng tụ propan; 7- bể chứa propan lỏng; 8, 9- thiết bị bay hơi propan từ dung dịch deasphatizant; 10- lò nung để gia nhiệt dung dịch bitum; 11- thiết bị tách hơi propan từ dung dịch bitum; 12, 13- tháp bay hơi; 14- thiết bị ngưng tụ; 15- máy làm lạnh deasphatizant; 16- máy làm lạnh bitum; 17- máy bơm nguyên liệu; 18- máy bơm propan; 19- máy bơm deasphatizant; 20- máy bơm bitum; 21- máy nén propan; 22- thiết bị lắng giọt lỏng.

I- Nguyên liệu; II- propan; III- hơi propan; IV- dung dịch deasphatizant; V- deasphatizant sản phẩm; VI- dung dịch bitum; VII- bitum; VIII- hơi nước; IX- nước

Dung dịch deasphatizant cùng lượng lớn propan được gia nhiệt trong vùng gia nhiệt bằng hơi 4, lắng và tách ra từ trên đỉnh tháp. Sau khi giảm áp đến khoảng 2,4 MPa dung dịch này đi vào thiết bị bay hơi nằm ngang 8, được gia nhiệt bằng hơi nước áp suất thấp, sau đó vào thiết bị gia nhiệt 8. Một phần propan chuyển sang trạng thái hơi nhờ giảm áp. Deasphatizant tách ra từ thiết bị gia nhiệt 9 có chứa lượng nhỏ propan (thường không quá 6%), được chế biến tiếp trong tháp bay hơi 12 bằng hơi nước. Từ trên tháp 12 hỗn hợp propan và hơi nước tách ra, còn từ đáy tháp thu được deasphatizant sản phẩm

và nó được máy bơm 19 bơm qua máy làm lạnh 15, rồi vào bể chứa. Mức loại hoàn toàn propan được điều chỉnh theo nhiệt độ bắt cháy của deasphanzat.

Dung dịch bitum ra khỏi đáy tháp 3 được gia nhiệt trong ống xoắn của lò nung 10, trong đó phần lớn propan được bay hơi. Hơi propan tách ra khỏi chất lỏng trong tháp tách 11, làm việc dưới áp suất như trong thiết bị bay hơi 9. Cặn propan bay hơi nhờ hơi nước trong tháp bay hơi bitum 13. Bitum của deasphanzat được bơm ra khỏi đáy tháp bằng máy bơm 20.

Hơi propan áp suất cao từ thiết bị gia nhiệt 8 và 9 và tháp tách 11 đi vào thiết bị làm lạnh 5 và 5a. Propan hóa lỏng được thu gom trong bể chứa 7. Tháp lắng được sử dụng để tách hơi propan ra khỏi những giọt lỏng bị hơi cuốn theo. Trong thiết bị làm lạnh 5 hơi propan ngưng tụ dưới áp suất gần với áp suất trong thiết bị 9 và 11, nghĩa là  $1,7 \div 2,1$  MPa. Hơi propan áp suất thấp trong hỗn hợp với hơi nước từ các tháp 12 và 13 tách ra khỏi hơi nước trong thiết bị ngưng tụ 14, sau đó qua tháp lắng giọt lỏng 22, được nén bằng máy nén 21 và đưa vào thiết bị làm lạnh 6. Lượng propan mát mát được bổ sung vào bể chứa 7.

Nếu propan nạp vào tháp 3 qua hai bộ phân phối thì phần propan đi vào bộ phân phối trên được gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn (thí dụ,  $75^{\circ}\text{C}$ ) so với phần propan đưa vào bộ phân phối dưới. Một phần hơi propan nén được đưa quay trở lại vùng trên của thiết bị ngưng tụ 14, với mục đích giữ cho áp suất trong đó không thấp hơn áp suất khí quyển và nhờ đó tránh không cho không khí thâm nhập vào thiết bị và tạo thành hỗn hợp nổ. Trong nhiều sơ đồ còn có tháp làm sạch propan bằng dung dịch kiềm. Loại kiềm ra khỏi propan tuần hoàn trong sơ đồ bằng dung dịch hydrosulfur, làm giảm ăn mòn thiết bị và ống dẫn.

Dưới đây là chế độ công nghệ của sơ đồ loại asphanten gudron nhựa thấp:

---

Nhiệt độ,  $^{\circ}\text{C}$ :

Nguyên liệu vào tháp 3	120÷130
Đỉnh tháp 3	75÷ 85
Đáy tháp 3	50÷ 65
Trong thiết bị bay hơi 8	80÷ 85
Trong thiết bị bay hơi 9	150÷165

Áp suất hoạt động, MPa:

Trong bể chứa propan lỏng	1,7÷1,8
Trong tháp 3	3,7÷4,4
Trong thiết bị bay hơi 8	2,2÷2,4
Trong thiết bị bay hơi 9	1,7÷2,1
Trong các tháp 12, 13 (áp suất tuyệt đối)	≈ 0,12
Tỷ lệ propan:nguyên liệu (thể tích)	4:1÷6:1

---

Trong bitum loại asphanten thu được trong sơ đồ loại asphanten một bậc phân cô và gudron còn chứa nhiều thành phần có ích như parafin-naphten và hydrocarbon thơm ít vòng. Tách chúng ra khỏi bitum loại asphanten trong quá trình loại asphanten bậc hai có thể tăng đáng kể nguồn nguyên liệu cho sản xuất dầu nhờn cận độ nhớt cao. Ngoài ra, việc phân loại hai deasphanzat có độ nhớt khác nhau (ở 100°C trong bậc I độ nhớt từ 18 đến 23 mm<sup>2</sup>/giây, trong giai đoạn II: trên 40 mm<sup>2</sup>/giây), cho phép mở rộng chủng loại dầu nhờn cận thương phẩm. Do đó trong một số nhà máy đã sử dụng quá trình loại asphanten hai bậc. Trong tháp loại asphanten bậc II có áp suất và nhiệt độ thấp hơn trong tháp loại asphanten bậc I; bội propan so với nguyên liệu cao hơn nhiều. Để vận chuyển dung dịch bitum vào tháp thứ hai không cần dùng máy bơm vì áp suất trong tháp loại asphanten bậc I cao hơn. Propan từ dung dịch deasphanzat bậc I và II được hoàn nguyên riêng. Deasphanzat bậc II chứa lượng đáng kể hydrocarbon thơm. Dầu nhờn từ deasphanzat bậc I sau khi làm sạch bằng phenol và tách parafin có chỉ số nhớt 80 ÷ 90 và hàm lượng cốc 0,3 ÷ 0,4 %, dầu nhờn từ deasphanzat bậc II có chỉ số nhớt 7 ÷ 90 và hàm lượng cốc 0,8÷1,2 %.

Mất mát propan trong sơ đồ công nghiệp loại asphanten một bậc là 2 ÷ 3 kg/tấn gudron được chế biến; trong sơ đồ loại asphanten hai bậc - cao hơn. Chi phí nhiên liệu cho lò nung (phụ thuộc vào chất liệu nguyên liệu, độ sâu loại asphanten, hàm lượng propan trong dung dịch bitum, dạng nhiên liệu...) là khoảng 15 ÷ 30 kg/ tấn gudron. Đặc trưng của của sơ đồ loại asphanten là có chi phí hơi nước cao, chiếm 50% tổng chi phí hoạt động.



## SỰ PHÁT TRIỂN CỦA CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

---

### 1. Giới thiệu

Ngày nay các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn là dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn. Một thách thức khác là tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Do đó việc nghiên cứu và ứng dụng những tiến bộ công nghệ trong lọc và chế biến dầu là đòi hỏi thực tế và được đẩy mạnh. Các tiến bộ này được ứng dụng trong công nghệ, xúc tác và thiết bị chế biến. Các quá trình được chú ý cải tiến nhiều nhất là làm sạch bằng hydro, loại hợp chất lưu huỳnh và hydrocracking và tận dụng phần nguyên liệu nặng.

Dầu khí ngày nay đã trở thành nguồn tài nguyên thiên nhiên vô cùng quý giá, mang tính chiến lược quan trọng, có thể làm thay đổi và khởi sắc nền kinh tế của một quốc gia. Bộ trưởng năng lượng Anh đã từng nói "Dự trữ dầu mỏ của một nước thật quý như dự trữ vàng và ngoại tệ vậy". Đã hơn một thế kỷ qua đi và chắc chắn trong nhiều năm tới, dầu mỏ và khí thiên nhiên vẫn được coi là nguồn nhiên liệu, nguyên liệu chủ yếu cho công nghiệp chế biến của nhiều quốc gia trên thế giới. Dầu khí không chỉ có ý nghĩa to lớn về mặt kinh tế mà còn có ý nghĩa chính trị xã hội, tạo ra một lượng vật chất to lớn góp phần ổn định và phát triển kinh tế, xã hội, tạo khả năng cất cánh cho nhiều quốc gia.

Sự tăng trưởng kinh tế thế giới dẫn tới nhu cầu nhiên liệu distilat tăng. Nhiên liệu diesel là nhiên liệu vận tải quan trọng nhất trong một số nước kinh tế phát triển và vùng kinh tế phát triển mạnh để vận chuyển hành khách và hàng hóa. Tiêu thụ nhiên liệu distilat trung bình trong một số nước phát triển dự đoán tăng vài %/năm trong những năm 2000.

Trong giai đoạn tới các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn phải sản xuất nhiên liệu sạch hơn đối với môi trường, tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Mặt khác các nhà chế biến dầu còn phải đối mặt với xu thế dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn do nguyên liệu dầu thô nhẹ và ngọt trên thế giới ngày càng cạn dần. Hơn nữa biên giới quốc gia trong thị trường dầu ngày càng xóa nhòa, nên tiêu chuẩn hóa theo chuẩn quốc tế là đòi

hỏi thực tế, tạo điều kiện cho cạnh tranh. Giá dầu thô và sản phẩm dầu tăng trên dưới 30 USD/thùng từ tháng 5/2000 và vẫn đang tiếp tục tăng. Ở bang California, Mỹ cần sử dụng MTBE cho xăng kể từ năm 2002 và áp dụng qui chế mới về xăng reformat. Trong thời gian tới Mỹ sẽ áp dụng tiêu chuẩn xăng và diesel mới có hàm lượng lưu huỳnh cực thấp (150ppm đối với xăng và 350 ppm đối với diesel) và giảm hàm lượng aromat trong xăng. Các nhà chế biến dầu Châu Âu đòi hỏi phải sản xuất nhiên liệu diesel có hàm lượng lưu huỳnh giảm (50 ppm đáp ứng tiêu chuẩn sản phẩm vào năm 2050). Để đáp ứng yêu cầu này cần có công nghệ HDS hiệu quả nhất. Hiện nay, việc sản xuất xăng cháy sạch được tuân thủ tốt hơn nhiên liệu diesel. Trong đó có những qui định về hàm lượng tối đa và tối thiểu đối với một số thành phần chứa trong xăng.

Tăng công suất sản phẩm distilat khiến các nhà chế biến dầu phải đối mặt với sự dư phân đoạn nhiên liệu cần trong lọc dầu và thị trường dầu thô nặng giảm. Còn nhiên liệu lưu huỳnh sẽ được sử dụng trong vận tải biển và sản xuất năng lượng. Trong bối cảnh đó một số nhà chế biến dầu lựa chọn phương án bổ sung thêm cụm hydrocracking để chuyển hóa và loại lưu huỳnh trong phân cận chưa chuyển hóa. Trong khi đó các nhà chế biến dầu khác lại chọn sử dụng cặn dầu vào sản xuất năng lượng kết hợp sản xuất điện với hydro thông qua xây dựng nhà máy turbin khí.

Xu hướng thị trường hiện nay làm cho cách biệt về giá giữa nhiên liệu vận tải tốt và dầu nhiên liệu lưu huỳnh cao ngày càng lớn. Với giá dầu thô tăng khoảng 10\$/thùng như hiện nay các nhà lọc dầu cần tăng cường chuyển hóa nhựa chưng cất chân không để đáp ứng nhu cầu thị trường.

## **2. Tiến bộ về xúc tác**

Trước đây các nhà chế biến dầu dựa vào công nghệ chiết tách lưu huỳnh và làm ngọt như Merox để đáp ứng các tính chất xăng và diesel. Tuy nhiên, ngày nay nhiều nhà chế biến dầu quay sang ứng dụng làm sạch bằng hydro cho sản xuất nhiên liệu giao thông vận tải lưu huỳnh thấp. Với việc tiếp tục cải tiến công nghệ và xúc tác khiến cho Merox trở thành một trong những quá trình thành công nhất của UOP. Phản ứng đặc trưng cho các quá trình Merox là oxi hóa mercaptan (RSH) thành disulfur (RSSR) trong môi trường alkanamin. Trong thực tế người ta tiến hành loại mercaptan trong các nguyên

liệu nhẹ như khí, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, LPG và naphta, sau đó oxi hóa bằng xúc tác Merox. Các phân đoạn hydrocarbon nặng như Naphta, kerosen, nhiên liệu phản lực và diesel chứa các dạng mercaptan không thể chiết ra khỏi hydrocarbon. Trong quá trình làm ngọt Merox với lớp xúc tác cố định mercaptan oxi hóa thành disulfur khi có không khí, xúc tác Merox và trong môi trường kiềm, nhưng hàm lượng lưu huỳnh trong quá trình này không thay đổi. Hơn nữa xúc tác Merox trong trường hợp này được sử dụng ở dạng bột rất bất tiện. Do đó, xúc tác Merox thế hệ thứ hai (Merox WSTM) ra đời, có hoạt độ cao hơn và dễ sử dụng, giao nhận hơn.

Xúc tác Merox No8<sup>TM</sup> tầng cố định sử dụng trong quá trình làm ngọt là xúc tác Merox FB mang trên than hoạt tính. Với việc sử dụng xúc tác No8 các nhà chế biến dầu không cần tiến hành giai đoạn tẩm xúc tác trong dòng (in situ) và nhờ đó xúc tác tham gia vào phản ứng nhanh hơn. Để nhà máy chế biến dầu có thể làm việc liên tục UOP đã phát triển kích hoạt xúc tác Merox FB và tạo thành xúc tác Merox Plus<sup>TM</sup>. Chất kích hoạt trong Merox Plus<sup>TM</sup> giúp cho các tâm xúc tác không bị che phủ trong quá trình phản ứng. Vì vậy sử dụng Merox Plus thời gian làm việc của xúc tác sẽ kéo dài, phù hợp cho quá trình FCC.

Ứng dụng xúc tác dạng mới trên cơ sở zeolit, có ý nghĩa quyết định đối với quá trình cracking xúc tác. Zeolit tổng hợp được ứng dụng rộng rãi làm chất hấp phụ và xúc tác là do trong thành phần của nó có các kim loại có khả năng trao đổi ion trong môi trường nước, tạo ra các thành phần khác nhau. Zeolit “Y” với tỷ lệ mol SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ 3,1 đến 6 được sử dụng làm xúc tác cracking. Ở một số nước zeolit X (có lệ mol SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng 2,5) tham gia trong thành phần của xúc tác cracking công nghiệp. Xúc tác zeolit có hoạt độ, độ lựa chọn cao và có khả năng chịu được chất đầu độc tốt, bền với hơi nước. Sử dụng zeolit tạo cốc giảm là do hiệu suất sản phẩm khí thấp. Trong công nghiệp zeolit không sử dụng ở dạng thuần túy mà ở dạng phụ gia (từ 3 đến 15% k.l.) thêm vào alumosilicat. Việc ứng dụng xúc tác zeolit vào thực tế chế biến dầu làm tăng chỉ số kinh tế - kỹ thuật của quá trình.

Nhược điểm của xúc tác zeolit là chúng có giá thành cao và chỉ có chỉ số tốt cho nguyên liệu cất trực tiếp, không chứa aromat. Cracking gasoil khi có xúc tác zeolit không có ưu thế.

Xúc tác cracking được điều chế ở dạng hạt vi cầu để ứng dụng trong lớp tầng sôi và viên cầu cho cracking trong lớp tĩnh. Bội xúc tác tuần hoàn trong sơ đồ fluid giảm từ  $7 \div 20$  xuống  $6 \div 11$ , còn trong sơ đồ với xúc tác viên cầu chỉ số này tăng từ  $1,5 \div 2,2$  lên đến  $3 \div 6$ . Bên cạnh sử dụng nguyên liệu nhẹ (distilat), hiện nay người ta chế biến lượng lớn nguyên liệu distilat nặng, trong đó có cả sản phẩm của các quá trình thứ cấp.

Xúc tác là một trong những thay đổi then chốt trong việc xác định đặc tính của sản phẩm polypropylen (PP) và đặc điểm của các quá trình hạ nguồn. Sự tăng trưởng sản xuất polypropylen ở Châu Á - Thái Bình Dương trong 50 năm qua là rất đáng ghi nhận. Sự tăng trưởng này dẫn đến tiêu thụ xúc tác cho sản xuất polyolefin tăng và yêu cầu đổi mới công nghệ. Tuy nhiên việc sản xuất PP dường như đã được tối ưu hóa về qui trình, hiệu quả và công suất. Xúc tác có khả năng tăng tính kinh tế, điều khiển vi cấu trúc polymer, do đó điều khiển phân tử lượng của PP. Nó cũng điều khiển đại cấu trúc, hình thể và phân bố pha của copolymer và/ hoặc bipolymer. Xúc tác quyết định loại sản phẩm gì sẽ được sản xuất.

- Xúc tác Etyl Benzoat (EB) sử dụng trong công nghệ sản xuất PP có phân tử lượng lớn. Xúc tác Etyl Benzoat là xúc tác thể hệ ba có sử dụng EB làm chất cho liên kết. Xúc tác Avant ZN etyl benzoat có một số ưu điểm so với xúc tác EB công nghiệp.
- Xúc tác Phtalat là xúc tác thể hệ bốn, có tuổi thọ dài hơn. Xúc tác Avant ZN Phtalat là xúc tác đa tính chất, có thể sản xuất các sản phẩm khác nhau. Các sản phẩm này được ứng dụng trong sản xuất film, sợi và các ứng dụng khác.
- Xúc tác dieter là xúc tác thể hệ thứ 5, nó sản xuất polymer có kích thước nano. Xúc tác này có khả năng sản xuất các vật liệu dạng lớp mỏng.

### **3. Tiến bộ về công nghệ**

Công nghiệp chế biến dầu thay đổi quan trọng trong xử lý cặn dầu thô trong lịch sử 136 năm của mình. Trong những năm 1960 và 1970 các nhà chế biến dầu lựa chọn phương pháp loại bỏ cacbon để tận dụng cặn dầu vì đây là công nghệ có chi phí thấp nhất. Tiếp theo các quá trình cốc hóa và Visbreaker

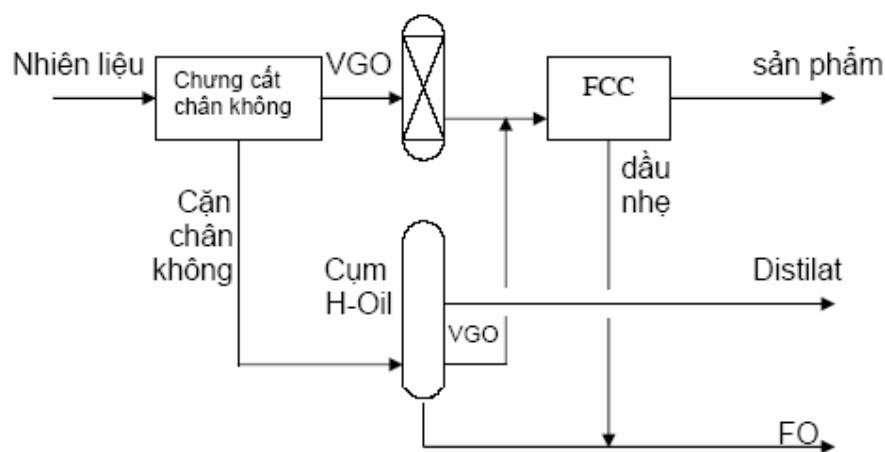
được lựa chọn để cracking nhựa trong một số nhà máy. Để đáp ứng luật môi trường mới các công nghệ xử lý bằng hydro được ứng dụng để làm sạch các sản phẩm cracking sinh ra trong quá trình cốc hóa và Visbreaker. Trong quá trình cốc hóa mới tất cả các sản phẩm được làm sạch bằng hydro, nhờ đó làm thay đổi hình ảnh kinh tế của công nghệ cracking nhiệt cặn dầu. Làm sạch bằng hydro được lựa chọn do ba yếu tố sau:

- Hydro giá thành thấp được sản xuất từ cụm reforming xúc tác;
- Giá dầu thô tăng từ những năm 1970;
- Luật môi trường mới ra đời.

Từ những năm 1980 ở Hoa Kỳ, Châu Âu và các nước Châu Á - Thái Bình Dương đã lựa chọn công nghệ xử lý bằng hydro cặn dầu trong 62% số dự án.

Để chuyển hóa cặn và loại lưu huỳnh trong các nhà máy chế biến dầu công nghệ làm sạch bằng hydro được thực hiện theo hai phương án sau:

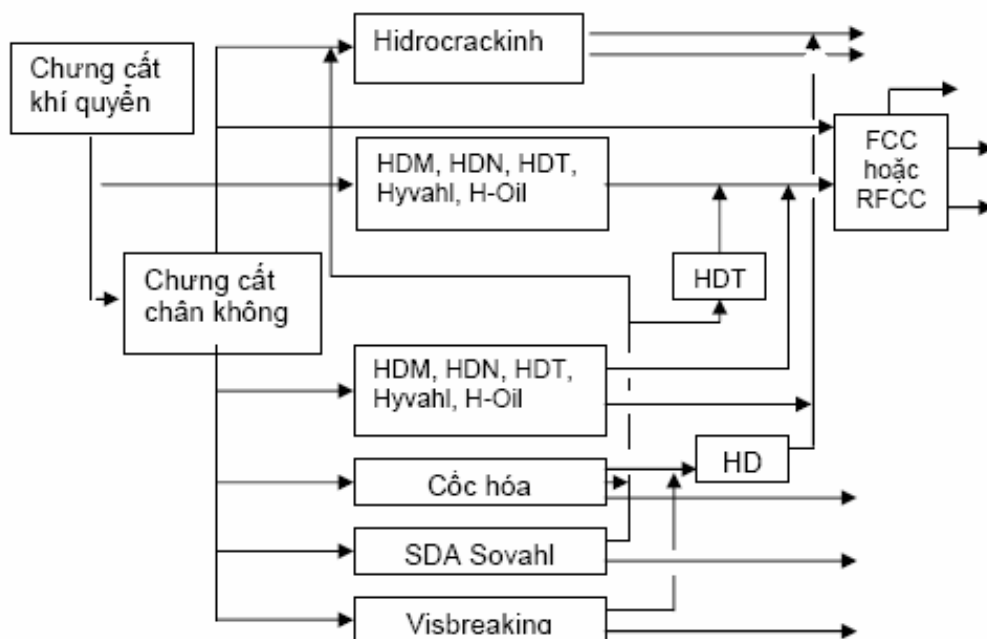
- Loại lưu huỳnh cặn chung cất khí quyển (ARDS), tiếp theo là cracking xúc tác cặn (RFCC) nhằm tăng tối đa hiệu suất sản xuất xăng.
- Ứng dụng quá trình chuyển hóa sử dụng hydro H-oil (hydrocracking cặn chân không) để chế biến cặn chân không kết hợp với FCC hoặc hydrocracking.



Sơ đồ kết hợp H-Oil và FCC

IFP cũng là công nghệ tuyệt vời. Quá trình Hyvahl tầng cố định phù hợp cho việc nâng cấp cặn chưng cất khí quyển và cặn chân không chứa hàm

lượng kim loại thấp để sản xuất FO lưu huỳnh thấp hoặc nguyên liệu cho RFCC.



Sơ đồ IFP

Sơ đồ kết hợp delayed cocker với làm sạch bằng hydro cũng là phương án công nghệ được lựa chọn. Trong trường hợp này tất cả các sản phẩm lỏng cần được xử lý bằng hydro trước khi sản phẩm cuối được sản xuất ra hoặc đi đến các quá trình ở hạ nguồn. Sản phẩm quá trình cốc hóa chứa hàm lượng lưu huỳnh và nitơ cao và các olefin, diolefin và hydrocarbon aromat cần được bão hòa để thỏa mãn về độ bền và chất lượng sản phẩm.

Công nghệ được lựa chọn để đáp ứng các đặc tính của diesel là:

- Hydrocracking để sản xuất diesel và giảm lưu huỳnh. Nhà máy chế biến dầu với cụm hydrocracking là lựa chọn tốt nhất để sản xuất diesel có hàm lượng lưu huỳnh 0,005%k.l. mà không cần tăng đầu tư đáng kể. Tuy nhiên ở Hoa Kỳ cụm hydrocracking thường hoạt động với mục đích thu được xăng nhiều nhất. Việc chuyển sang sản xuất diesel sẽ làm giảm lợi nhuận. Sản xuất diesel với nguyên liệu dầu nhẹ (LCO- light cycle oil) từ FCC cần phải thêm giai đoạn giảm hydrocarbon aromat để đáp ứng yêu cầu hàm lượng của nó là 10%.
- Xử lý bằng hydro để giảm lưu huỳnh. Hiện nay một số nhà máy chế biến dầu ở Hoa Kỳ có cụm xử lý hydro diesel lưu huỳnh thấp. Quá

trình này sẽ sản xuất trực tiếp diesel hoặc phân đoạn để sản xuất nhiên liệu diesel 0,005%k.l. lưu huỳnh. Chi phí đầu tư cho giảm lưu huỳnh bằng xử lý hydro là 2 cent/gallon.

- Bảo hòa aromat để giảm hàm lượng aromat.

Để sản xuất được lượng tối đa diesel và xăng chất lượng cao người ta đã xem xét các phương án công nghệ khác nhau, trong đó bao gồm cả hydrocracking và FCC/alkyl hóa như:

- Trường hợp 1: Delayed coking thông thường
- Trường hợp 2: Delayed coking, công nghệ Conoco
- Trường hợp 3: FCC cặn
- Trường hợp 4: Hydrocracking nhựa kết hợp với coking
- Trường hợp 5: Hydrocracking nhựa kết hợp với loại asphalten bằng dung môi
- Trường hợp 5: Hydrocracking nhựa kết hợp với loại asphalten bằng dung môi và coking

Delayed coking trên cơ sở công nghệ Conoco có thời gian thu hồi vốn ngắn. Để sản xuất xăng cực đại, trong nhà máy chế biến dầu chọn phương án FCC kết hợp với alkyl hóa mà không có hydrocracking.

Loại sáp ra khỏi rafinat chung cất chứa sáp là một giai đoạn quan trọng, trong đó toàn bộ parafin mạch thẳng, parafin mạch nhánh nhẹ và một số hydrocarbon mạch vòng với nhánh alyfatic mạch thẳng được tách ra khỏi nguyên liệu. Phương pháp loại sáp thông thường, trong đó sáp, dầu sánh trộn với dung môi lạnh để lắng sáp. Sáp được tách ra và loại ra khỏi dung môi nhờ quá trình lọc. Phương pháp loại sáp bằng dung môi (SDW) này là công đoạn đắt nhất trong cất dầu nhờn. Dung môi thường được sử dụng trong quá trình SDW là hỗn hợp etyl-keton (MEK)/toluen có khả năng hòa tan dầu và loại sáp tốt.

Loại sáp bằng phương pháp hóa học là quá trình chuyên hóa hóa học, trong đó diễn qua quá trình cracking lựa chọn và (hoặc) đồng phân hóa phân tử sáp với các xúc tác là vật liệu dạng rây phân tử, như zeolit, để hạ nhiệt độ sôi của sản phẩm (sản phẩm cracking) và để tạo cấu trúc nhánh từ parafin (đồng phân hóa). Hiệu suất tạo dầu nhờn và chất lượng được điều chỉnh bằng

cấu trúc xốp của xúc tác và tỷ lệ giữa hoạt tính cracking và đồng phân hóa của xúc tác.

Loại sáp bằng xúc tác là phương pháp thay thế cho loại sáp bằng dung môi do nó có chi phí đầu tư và chi phí sản xuất thấp hơn nhiều so với SDW. Hiện nay trên thế giới phương pháp xúc tác được sử dụng trong 6% các cụm sản xuất dầu nhờn và tỷ lệ này tăng gấp đôi trong năm 2000.

Quá trình MLDW là công nghệ loại sáp bằng xúc tác do Mobil ứng dụng vào những 1970, dựa trên xúc tác zeolit ZSM-5. trong quá trình này ZSM-5 cracking lựa chọn n-parafin ở mạch nhánh, sinh ra naphta và LPG. So với SDW quá trình MLDW loại được nhiều parafin hơn để đạt được cùng nhiệt độ vẫn đục. Khi được thương mại hóa vào năm 1981 quá trình MLDW thay thế thành công và có hiệu quả SDW. Quá trình MLDW dễ hoạt động, chi phí làm việc thấp, đầu tư và yêu cầu năng lượng thấp nên nó tiết kiệm hơn so với SDW là 3-6\$/thùng nguyên liệu. Ngày nay, quá trình MLDW được biến đổi để phù hợp với sự đa dạng của nguyên liệu và đặc thù của chế biến dầu. Nguyên liệu có thể thay đổi từ gasoil chân không và rafinat chế biến bằng dung môi đến sản phẩm hydrocracking dầu nhờn và cặn hydrocracking nhiên liệu.

Trong 14 năm hoạt động của quá trình MLDW, nhiều xúc tác và thiết kế được cải tiến. Cấu trúc xúc tác tiên tiến đã kéo dài chu kỳ làm việc và tăng chất lượng sản phẩm. Mỗi xúc tác được cải tiến khiến cho độ mềm dẻo của quá trình MLDW tăng lên và nó có thể chế biến các nguyên liệu ngày càng khó hơn.

Sản phẩm hydrocracking thuộc nhóm nguyên liệu cần được loại sáp bằng xúc tác. Nguyên liệu này có hàm lượng hợp chất sulfur, nito và cốc thấp so với nguồn nguyên liệu lấy từ chế biến bằng dung môi. Để tận dụng lợi thế của nguồn nguyên liệu “sạch” này hãng Mobil đã phát triển quá trình MLDW và sử dụng zeolit có độ lựa chọn cấu trúc cao hơn so với xúc tác ZSM-5. Kim loại quý được tẩm lên xúc tác MLDW để tạo khả năng đồng phân hóa sáp và cắt mạch lựa chọn, dẫn đến tăng độ lựa chọn của quá trình.

MSDW có ưu thế so với loại sáp bằng dung môi vì xúc tác MSDW chuyển hóa sáp thành dầu nhờn thông qua hydroisomer hóa. So với MLDW, quá trình



MLDW sản xuất ra nhiều distilat trung bình (165 ÷ 321oC) hơn với cùng mức chi phí naphtha, C5 và C4.

Quá trình MWI, bao gồm hydrocracking ôn hòa và đồng phân hóa, được phát triển để chuyển hóa nguyên liệu giàu sáp. Quá trình MWI cho hiệu suất dầu nhờn và sản phẩm nhớt cao hơn ở cùng độ chuyển hóa sáp cho trước. MWI có thể ứng dụng cho các nguyên liệu khác nhau để sản xuất dầu nhờn chất lượng cao.

Công nghệ sản xuất dầu nhờn không ngừng được hoàn thiện, trong đó bao gồm cả thiết kế các sơ đồ phức hợp. Hệ thống phức hợp gồm vài sơ đồ công nghệ và sản xuất một số sản phẩm khác nhau. Việc thay thế các sơ đồ độc lập bằng khu phức hợp làm giảm đầu tư và chi phí sản xuất, giảm diện tích xây dựng và công nhân, tăng công suất lao động. Tăng hiệu suất sản xuất dầu nhờn đạt được bằng cách hoàn thiện và tăng cường các quá trình riêng rẽ.

#### **4. Tiến bộ về thiết bị**

Việc đưa quá trình chiết dầu cận trên tới hạn (Residium Oil supercritical Extraction – ROSE) vào ứng dụng trong những năm 1970 đã tạo khả năng xây dựng sơ đồ loại asphalten công suất lớn, hiệu quả cao và tiết kiệm năng lượng. Với sự tiến bộ của công nghệ quá trình loại asphalten bằng dung môi đã trở thành phương pháp chế biến dầu sâu có hiệu quả. Ngày nay công nghệ trên tới hạn được ứng dụng để sản xuất nguyên liệu cho quá trình FCC (Fluid catalytic cracker), dầu nhờn nhẹ, nguyên liệu dầu loại asphalten cho cụm công nghệ xử lý bằng hydro và hydrocracking, đặc biệt là nhựa và nhiên liệu nặng.

Sự tiến bộ trong thiết kế tháp tách trên tới hạn đã dẫn tới sự phát triển mới trong công nghệ loại asphalten kết hợp với quá trình ROSE do Kellogg đề xuất. Công nghệ phân riêng mới cho phép tăng đáng kể công suất của cụm ROSE và hạ chi phí đầu tư và chi phí hoạt động cho nhà máy ROSE tương lai. Có hai sơ đồ công nghệ ROSE được xây dựng vào những năm 1970, một là quá trình loại asphalten bằng dung môi propan để sản xuất dầu nhờn sáng và các thành phần pha trộn asphalten; cụm ROSE thứ hai dùng cho sản xuất nguyên liệu cho FCC và thành phần pha trộn asphalten. Ngày nay các cụm công nghệ ROSE được cải tiến theo ba hướng:

- Hoàn thiện thiết bị phân riêng
- Tối ưu hóa thiết bị trao đổi ROSE
- Tăng khả năng phân tích các tính chất hóa lý của sản phẩm dầu

Theo hướng thứ nhất, trong tháp tách asphalten nguyên liệu cần chưng cất chân không tiếp xúc với dung môi parafin nhẹ và sau đó tiến hành hoàn nguyên dung môi ở điều kiện trên tới hạn trong tháp tách DAO. Ở điều kiện trên tới hạn, phần dầu hòa tan trong dung môi tách ra khỏi dầu mà không cần ứng dụng các phương pháp năng lượng mạnh như hóa hơi bằng flash. Do chi phí năng lượng thấp cho hoàn nguyên dung môi trong quá trình ROSE nên với tỷ lệ dung môi: nguyên liệu cao cho phép có được hiệu quả phân tách cao và chất lượng sản phẩm cao nhất.

Các thiết bị phân tán được ứng dụng trong từng tháp tách đã tạo ra hiệu quả cao trong hoạt động của tháp. Nguyên liệu nhựa được pha loãng trong dung môi tuần hoàn trước khi đi vào tháp tách qua bộ phân phân bố ở đáy tháp.

## **5. Ảnh hưởng của sự tiến bộ về công nghệ đến chất lượng của sản phẩm lọc dầu**

Luật sử dụng Naphta lưu huỳnh thấp ra đời đòi hỏi các nhà lọc dầu tìm cách giảm lưu huỳnh trong sản phẩm với chi phí thấp. Mặc dù toàn bộ hydrocarbon trong dãy sôi của Naphtan có thể được xử lý bằng hydro, nhưng trong quá trình đó chỉ số octan giảm và chi phí hydro tăng. Do đó xu hướng cải tiến là chia nhỏ naphtan thành phân đoạn nhẹ và phân đoạn nặng. Khi đó phân đoạn Naphta nhẹ được phân tách trong sơ đồ chiết lỏng - lỏng Merox ở điều kiện ôn hòa. Còn phân đoạn nặng, chứa nhiều hợp chất lưu huỳnh được đưa đi loại lưu huỳnh thí dụ trong quá trình ISALTM. Trong sơ đồ ISALTM phân đoạn naphta nặng được no hóa olefin tiếp để tăng trị số octan. Bằng cách này có thể loại trên 95% lưu huỳnh trong phân đoạn naphta nhẹ trong sơ đồ chiết lỏng - lỏng Merox mà không làm giảm trị số octan. Như vậy, bằng cách cắt Naphta thành các phân đoạn hợp lý có thể loại lưu huỳnh tối đa trong phân đoạn FCC nhẹ. Do Tiophen có nhiệt độ sôi là 65oC, nên cần cắt phân đoạn naphta sao cho tiophen được giữ lại trong phân đoạn naphtan FCC nặng.

Ngày nay yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu ngày càng thấp hơn. Bên cạnh đó cùng với những thành tựu đạt được trong những năm qua trong lĩnh vực công nghệ, thiết kế lò phản ứng, xúc tác, điều chỉnh thành phần hydrocarbon và thiết bị điều khiển tạo điều kiện sản xuất nhiên liệu diesel lưu huỳnh cực thấp (ultra low sulphur diesel- ULSD). Có ba vấn đề then chốt trong sản xuất ULSD là:

- Đặc điểm nguyên liệu và quá trình
- Sự tiến bộ của xúc tác làm tăng tính kinh tế của quá trình sản xuất ULSD
- Công nghệ thiết kế lò phản ứng để tăng hiệu suất của sơ đồ làm sạch bằng hydro

Các xúc tác loại lưu huỳnh truyền thống là CoMo. Nhưng với việc ứng dụng xúc tác này hàm lượng lưu huỳnh trong diesel không thấp. Với yêu cầu sản xuất ULSD với hàm lượng lưu huỳnh 50ppm, cần chọn các xúc tác có hiệu quả hơn. Một khám phá có tính chìa khóa là đề xuất ra xúc tác mới CENTINEL của Criterion Catalysts & Technologies (Criterion). Xúc tác CENTINEL có hoạt độ và độ bền cao. Ngày nay, nhiều quá trình làm sạch bằng hydro distilat sử dụng xúc tác CENTINEL để sản xuất diesel với hàm lượng lưu huỳnh 5-50 ppm, có thời gian làm việc 2-3 năm.

Tiếp tục phát triển Criterion đã cho ra đời xúc tác thế hệ mới cho công nghệ reforming với tên gọi công nghệ CENTINEL GOLD vào tháng 3 năm 2004, tạo điều kiện cho các nhà máy chế biến dầu mềm dẻo hơn và có thể cải tạo điều kiện quá trình. Hai trong các xúc tác reforming nguyên thủy là CENTINEL GOLD DC-2318 và DN-3330, là xúc tác CoMo và NiMo mới nhất của Criterion cho quá trình xử lý hydro distilat. Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 có hoạt độ bằng 150% so với xúc tác hiện đang sử dụng trên thế giới. Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 giúp giảm chi phí đầu tư nhờ giảm kích thước lò phản ứng và các chi phí khác (như làm sạch hydro). Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 cũng có hoạt tính HDN rất cao. Với hoạt độ HDN cao xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 có thể sử dụng với áp suất riêng phần hydro cao hơn so với áp suất tối ưu khi sử dụng xúc tác CoMo thế hệ trước trong sản xuất ULSD. Ưu thế này cho phép sử dụng xúc tác 100%

CoMo đạt được hoạt độ HDS cực đại với mức tiêu thụ hydro thấp nhất so với khi sử dụng xúc tác NiCo.

Ngày nay với sự phát triển của CENTINEL GOLD Criterion đưa ra công nghệ xúc tác mới với tên gọi ASCENT, sử dụng để điều chế xúc tác mới cho công nghệ xử lý hydro cho distilat áp suất thấp đến trung bình. Công nghệ tăng độ phân tán của pha hoạt động nhờ sử dụng công nghệ mang mới. Xúc tác đầu tiên trong hệ này là ASCENT DC-2531. Đây là xúc tác rất tốt cho quá trình xử lý hydro distilat ở áp suất thấp.

### ***Chất lượng của sản phẩm dầu ngày nay***

Chất lượng của nhiên liệu vận tải, đặc biệt là xăng và diesel thay đổi mạnh trên toàn thế giới trong thập niên qua. Ở Châu Á và Nhật Bản hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cần phải xuống đến dưới 10 ppm(k.l.). Ở Hoa Kỳ vào năm 2006, hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cần thấp hơn 30ppm [1]. Hiện nay dầu Diesel phải có hàm lượng lưu huỳnh cực đại là 0,05% k.l, trị số xetan tối thiểu là 40 và trong một số nhóm công nghiệp đòi hỏi trị số xetan là 50 và hàm lượng hydrocarbon aromat là 20% [2]. Để giảm hàm lượng hydrocarbon aromat từ 34% xuống đến 10% (t.t.) cần chi phí 10-15 cent/gallon [2]. Chi phí cho việc gia tăng trị số xetan từ 40 lên đến 50 là 2- 2,5 cent/gallon. Điều này có thể thực hiện được nhờ thêm phụ gia hoặc tăng cường quá trình hydrocracking dầu.