

## ***PHẦN II***

- 1. QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC***
- 2. QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC***
- 3. QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA***

# *CHƯƠNG I*

## *QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC*

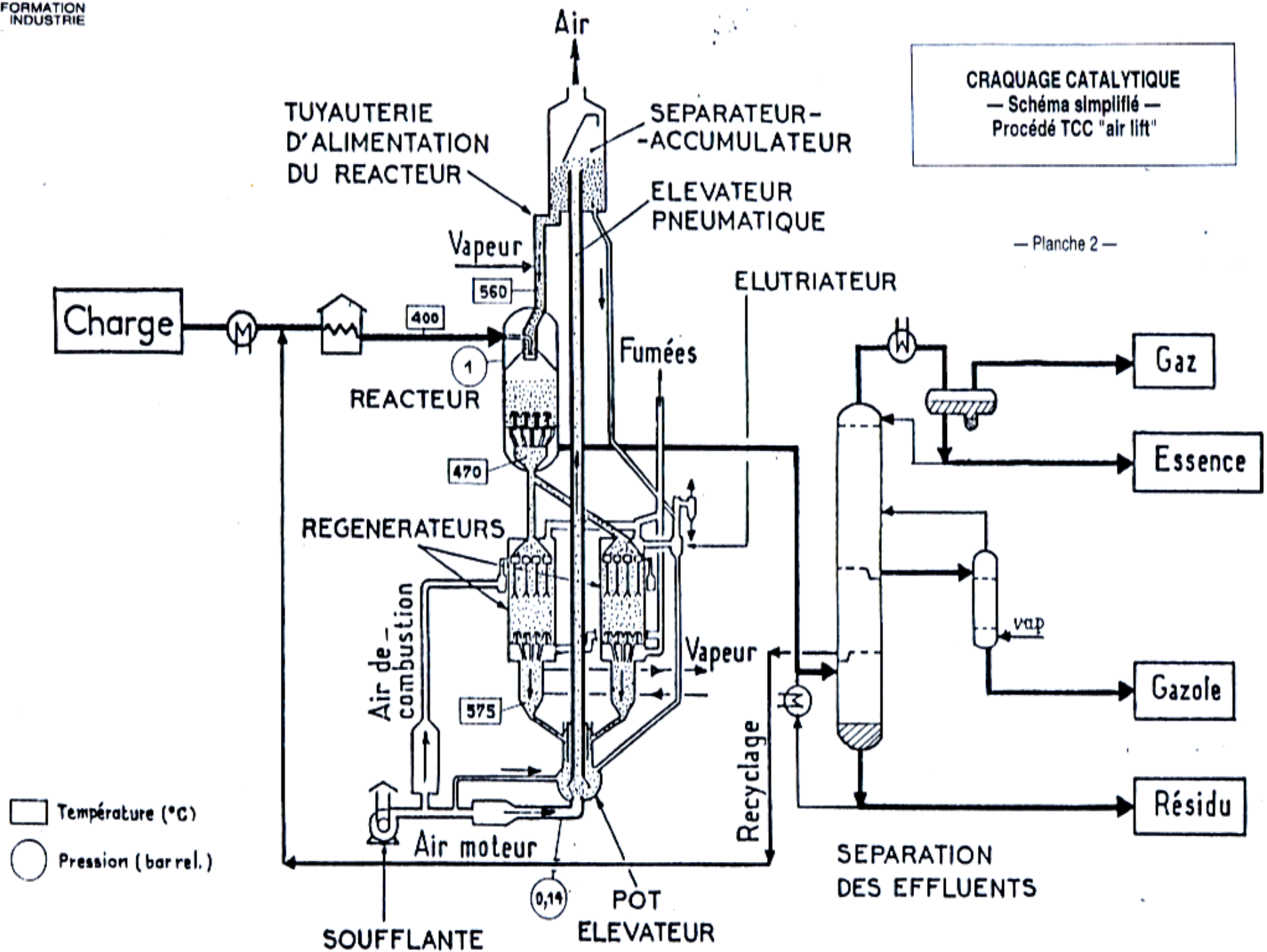
- I. MỤC ĐÍCH*
- II. QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN*
- III. NGUYÊN LIỆU*
- IV. SẢN PHẨM*
- V. XÃNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC*
- VI. HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH*
- VII. ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH*
- VIII. CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA*
- IX. CHẤT XÚC TÁC*
- X. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*
- XI. CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG*

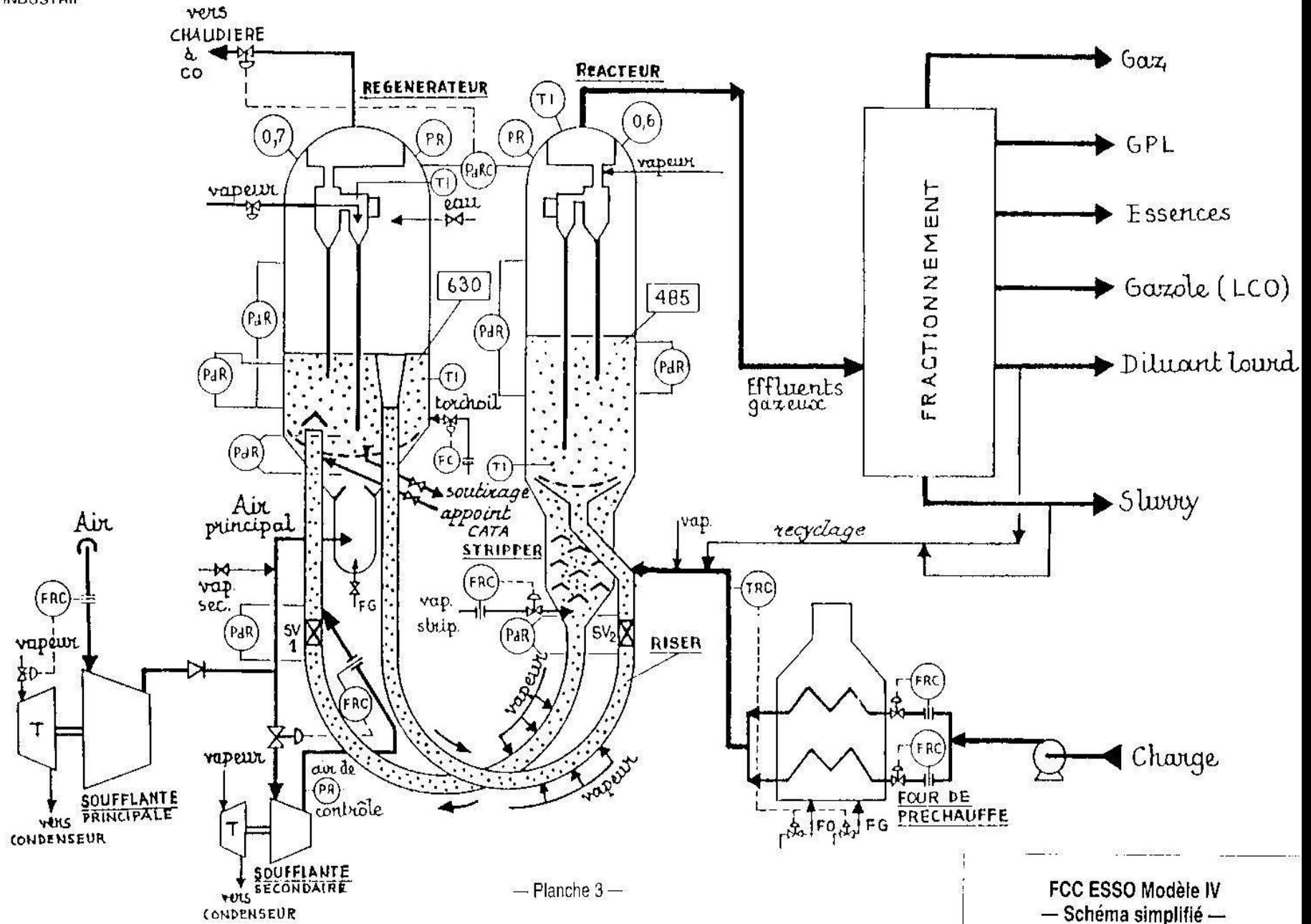
# *I- MỤC ĐÍCH*

*Phân hủy các phân đoạn nặng, với sự có mặt của chất xúc tác, nhằm thu được xăng (mục đích chính), gasoil và GPL*

## *II- QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN*

- 1. Công nghệ cracking xúc tác tầng cố định*
- 2. Công nghệ cracking xúc tác tầng di động  
(TCC : Thermofor Catalytic Cracking)*
- 3. Công nghệ cracking xúc tác tầng sôi  
(FCC : Fluid Catalytic Cracking)*



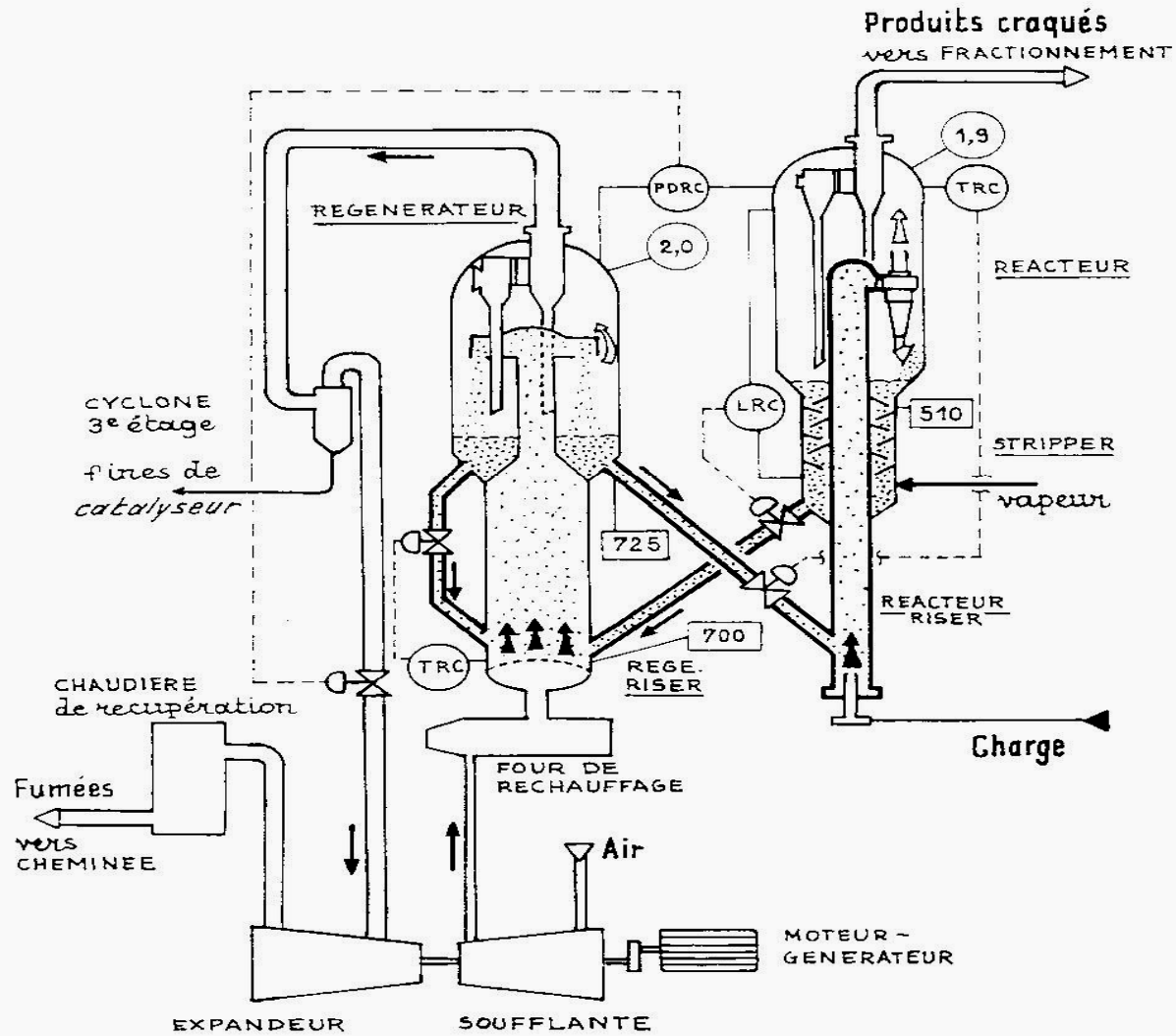


— Planche 3 —

FCC ESSO Modèle IV  
— Schéma simplifié —

FCC UOP "QUICK COMBUSTOR"  
— Schéma simplifié —

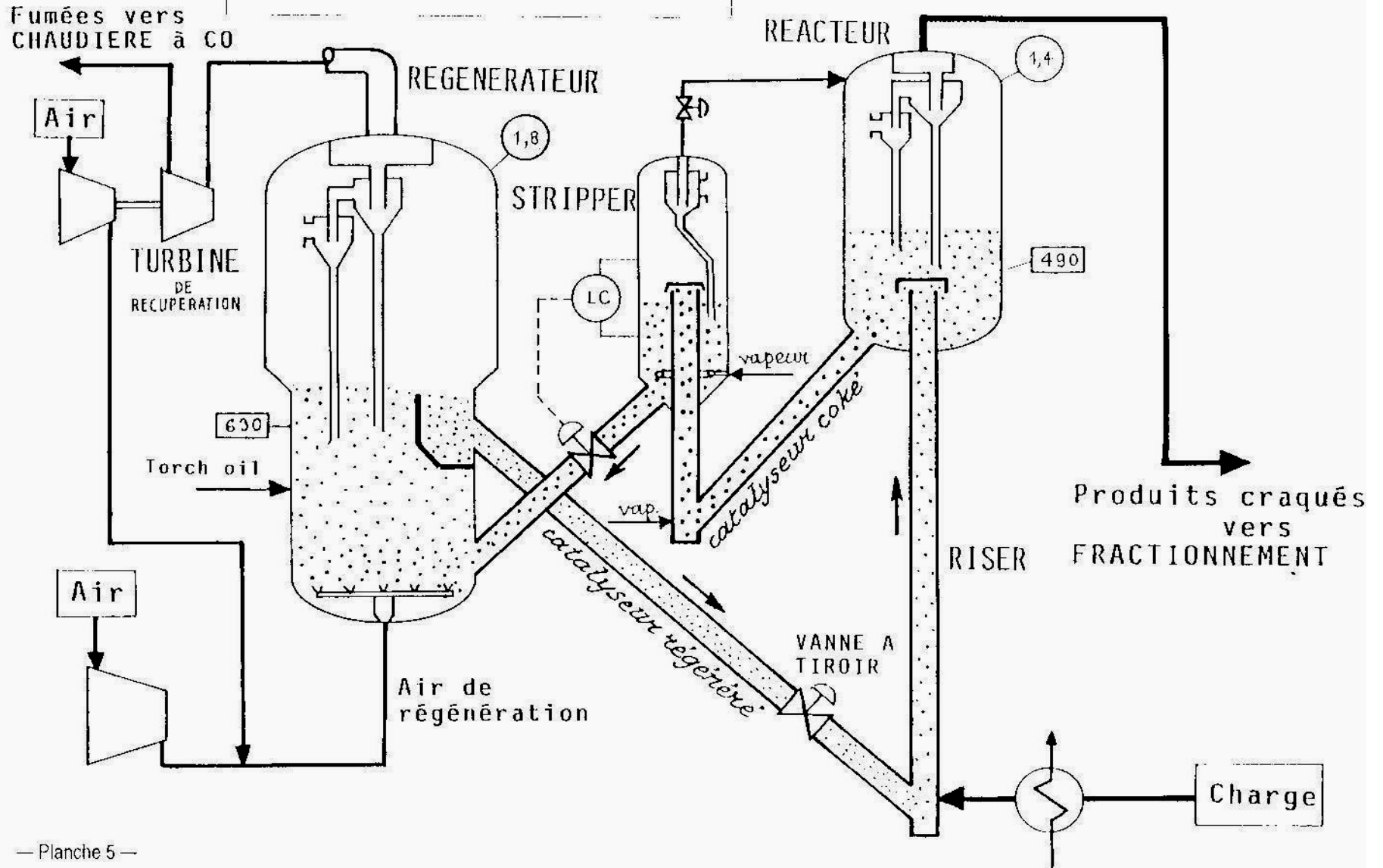
— Planche 8 —



○ Pression bar e.F.F.

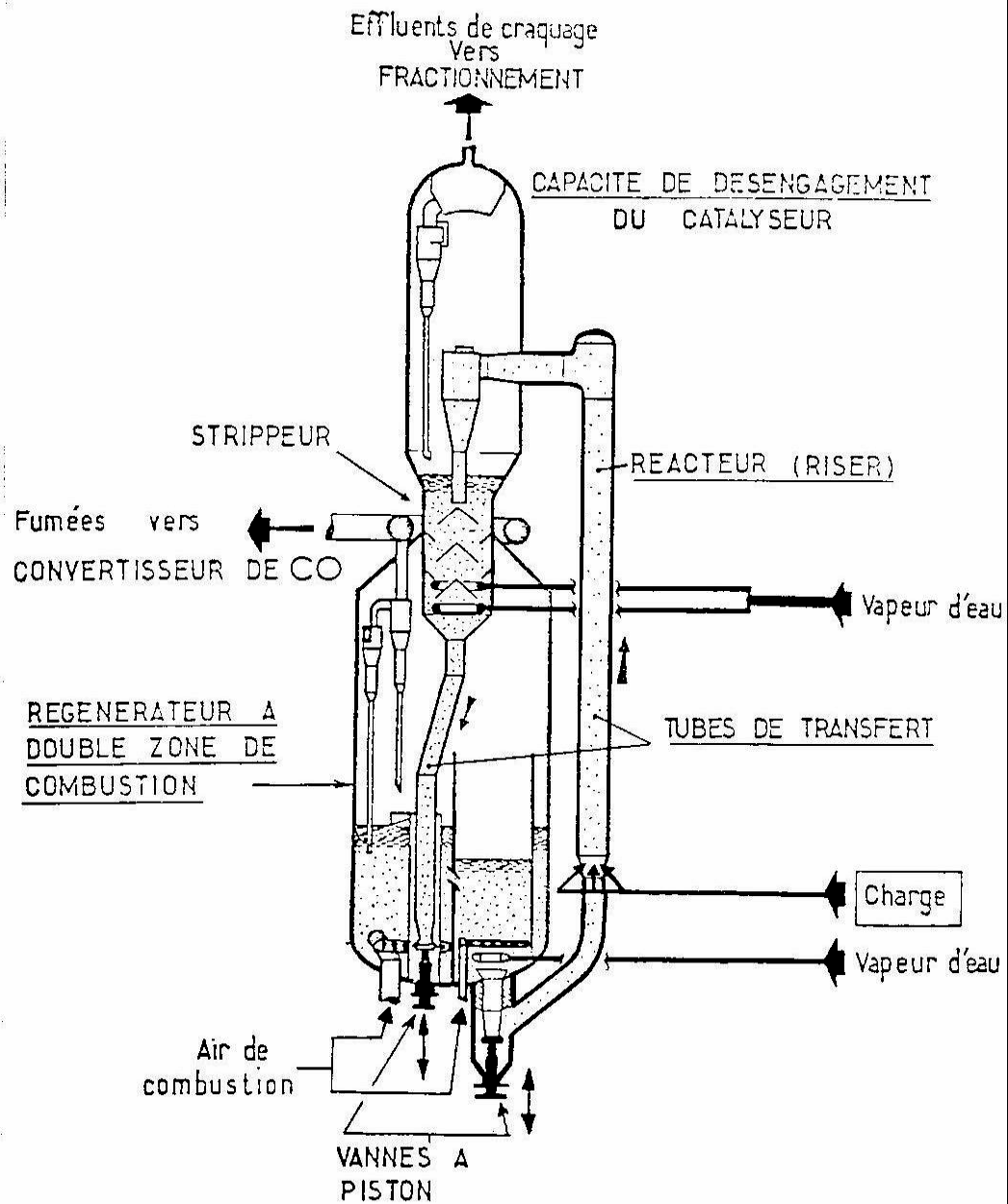
□ Température °C

UNITÉ DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC  
— Procédé Shell type Berre —

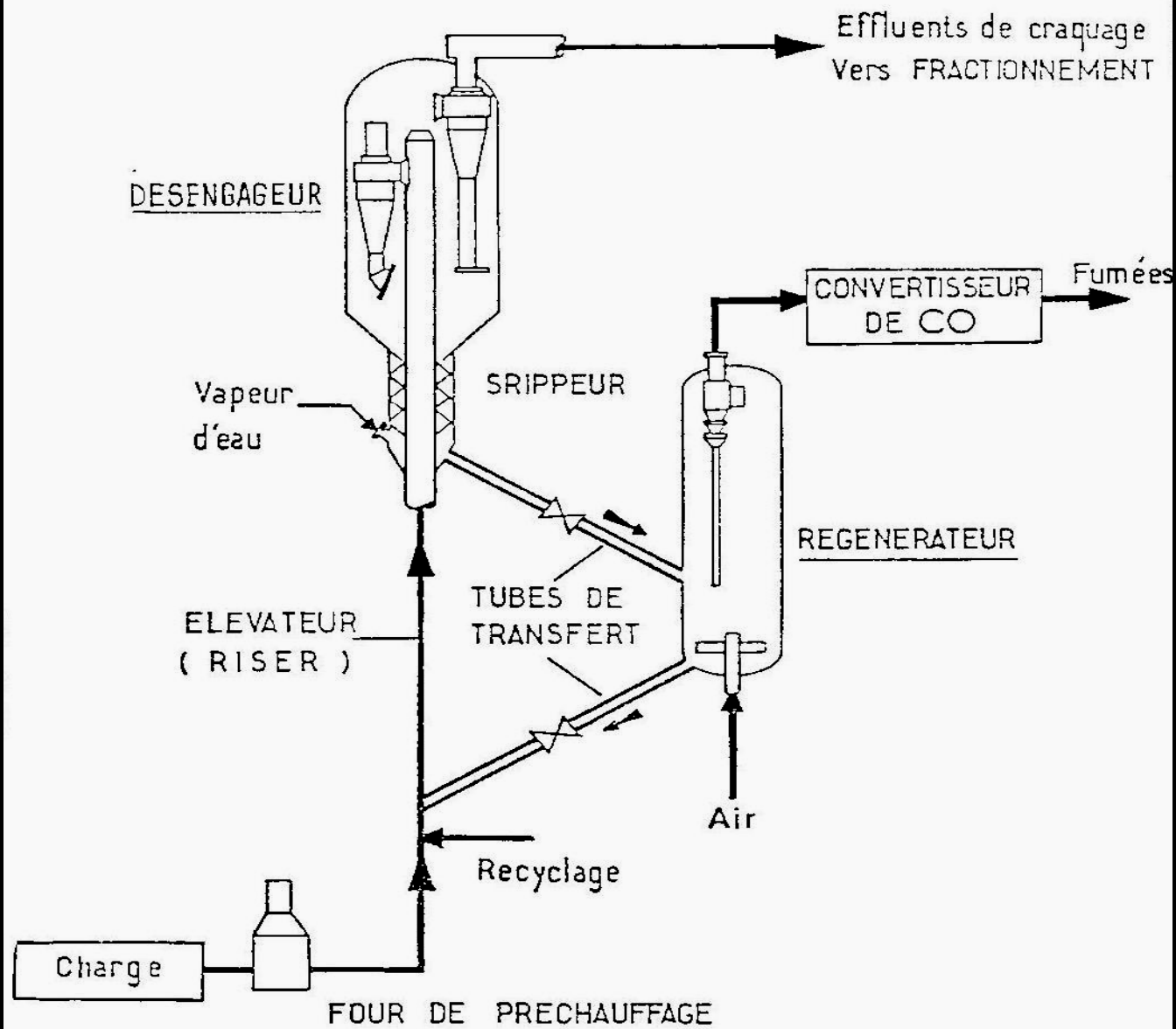




FCC "TOUT RISER"  
Type Kellog  
— Schéma simplifié —

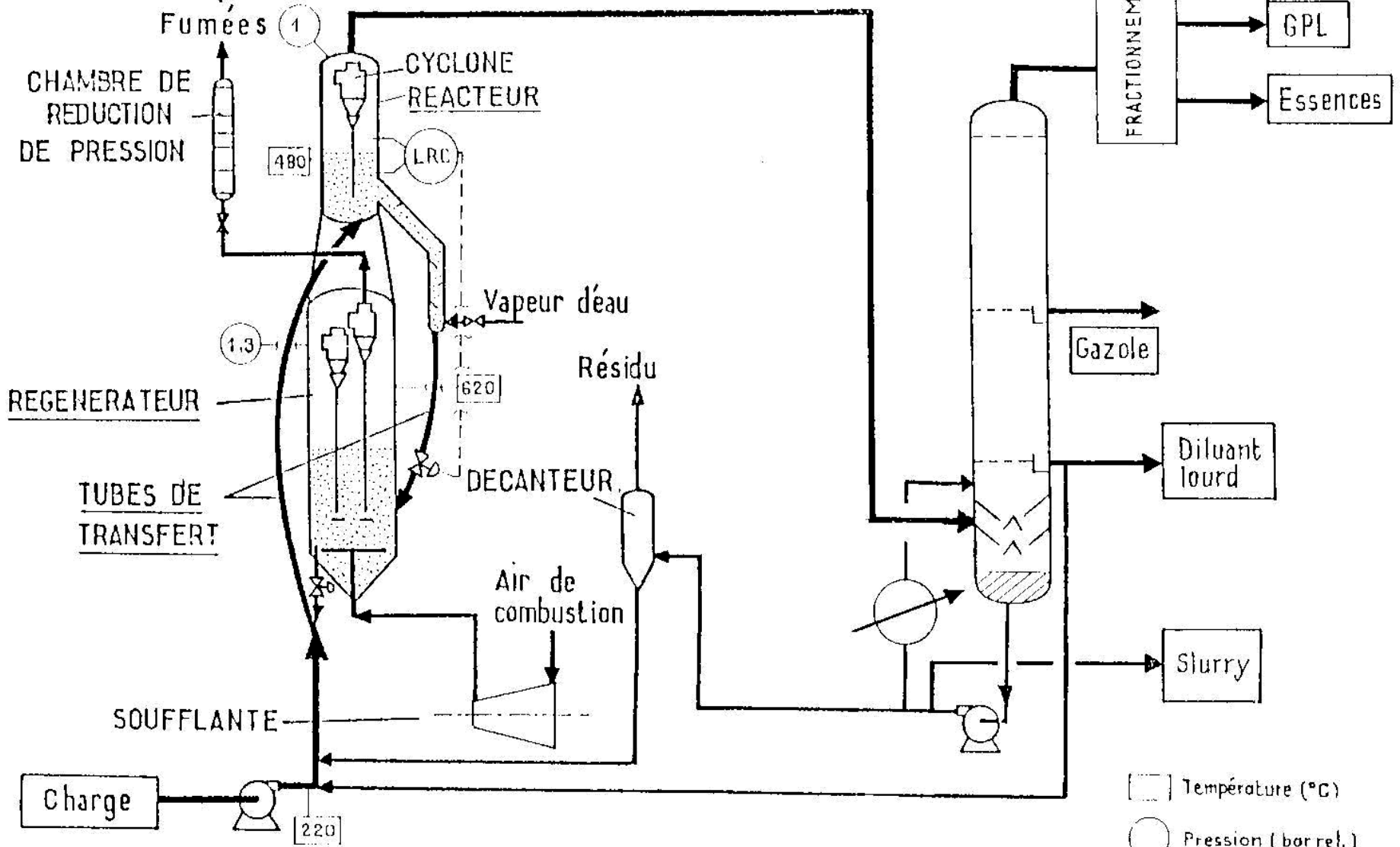


F C C UOP  
"Straight riser quick quench"



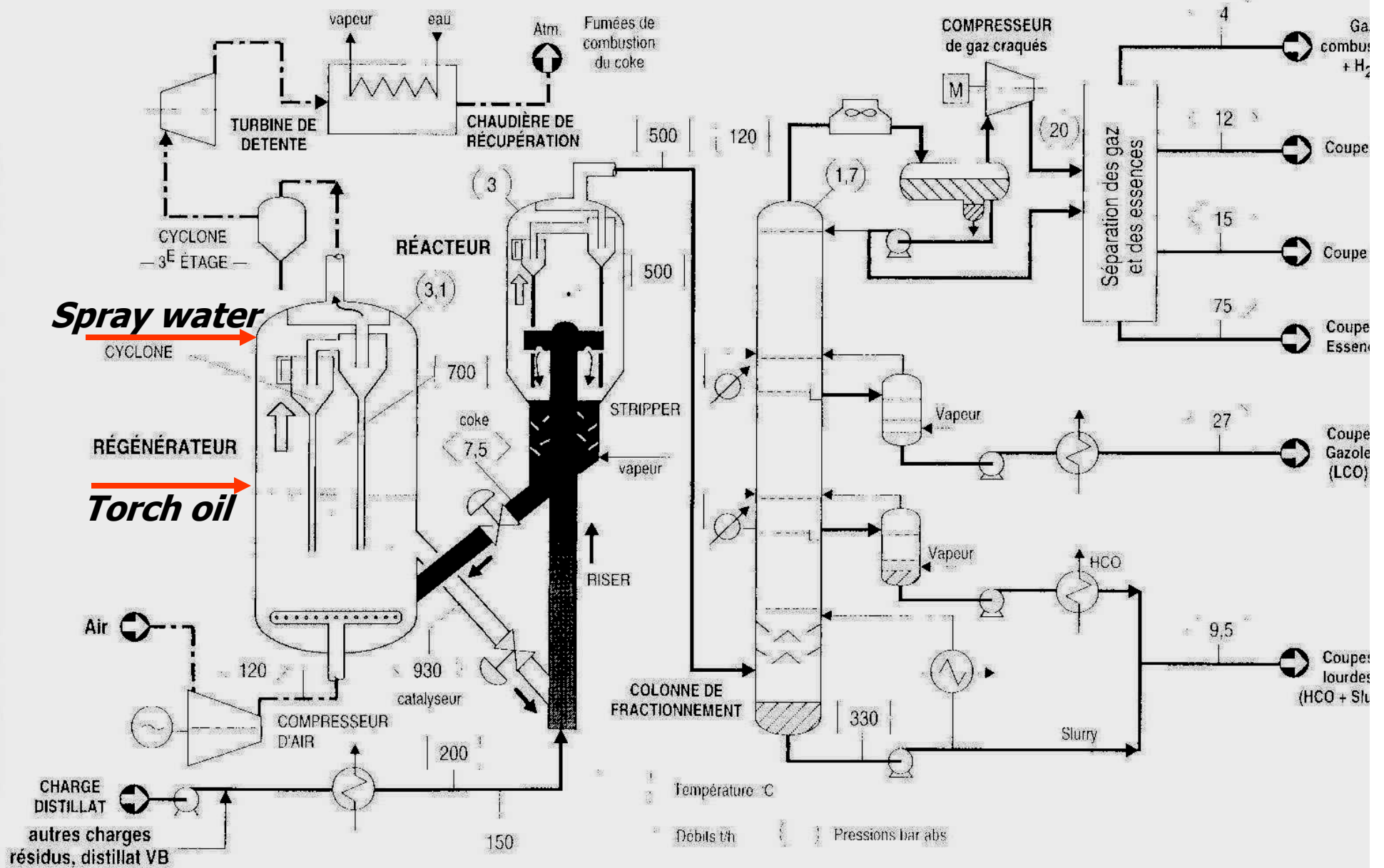
Vers CONVERTISSEUR DE CO

**FCC UOP**  
— Schéma simplifié —  
(Stacked unit)



□ Température (°C)  
○ Pression (bar rel.)

**CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC**  
— Schéma simplifié —



## *III- NGUYÊN LIỆU*

- *Chủ yếu: gasoil chân không (DSV) với khoảng nhiệt độ sôi 350 ÷ 550°C (hoặc 380 ÷ 550°C)*
- *Tuy nhiên, người ta thường trộn thêm các nguồn nguyên liệu nặng khác để tăng hiệu suất thu xăng như :*
  - *distillat nhẹ của quá trình chưng cất khí quyển (DA) có khoảng nhiệt độ sôi 380÷410oC*
  - *distillat của quá trình cốc hóa hoặc giảm nhớt*
  - *cặn goudron (RSV) đã tách nhựa asphatène 550°C+, ..*
- *Gần đây, do tình trạng dư thừa các sản phẩm nặng → trộn thêm cặn RA 380+ (10 ÷ 50%).*
- *$d \approx 0,9 \div 0,98$  ;*
- *Nếu hàm lượng các tạp chất như : Ni, V, các hợp chất của S, N, .. lớn thì phải tiến hành xử lý bằng hydro.*

## *IV- SẢN PHẨM*

- 1. Khí đốt*
- 2. Khí hóa lỏng*
- 3. Xăng*
- 4. Gasoil nhẹ*
- 5. Gasoil nặng*
- 6. Slurry*
- 7. Cốc*

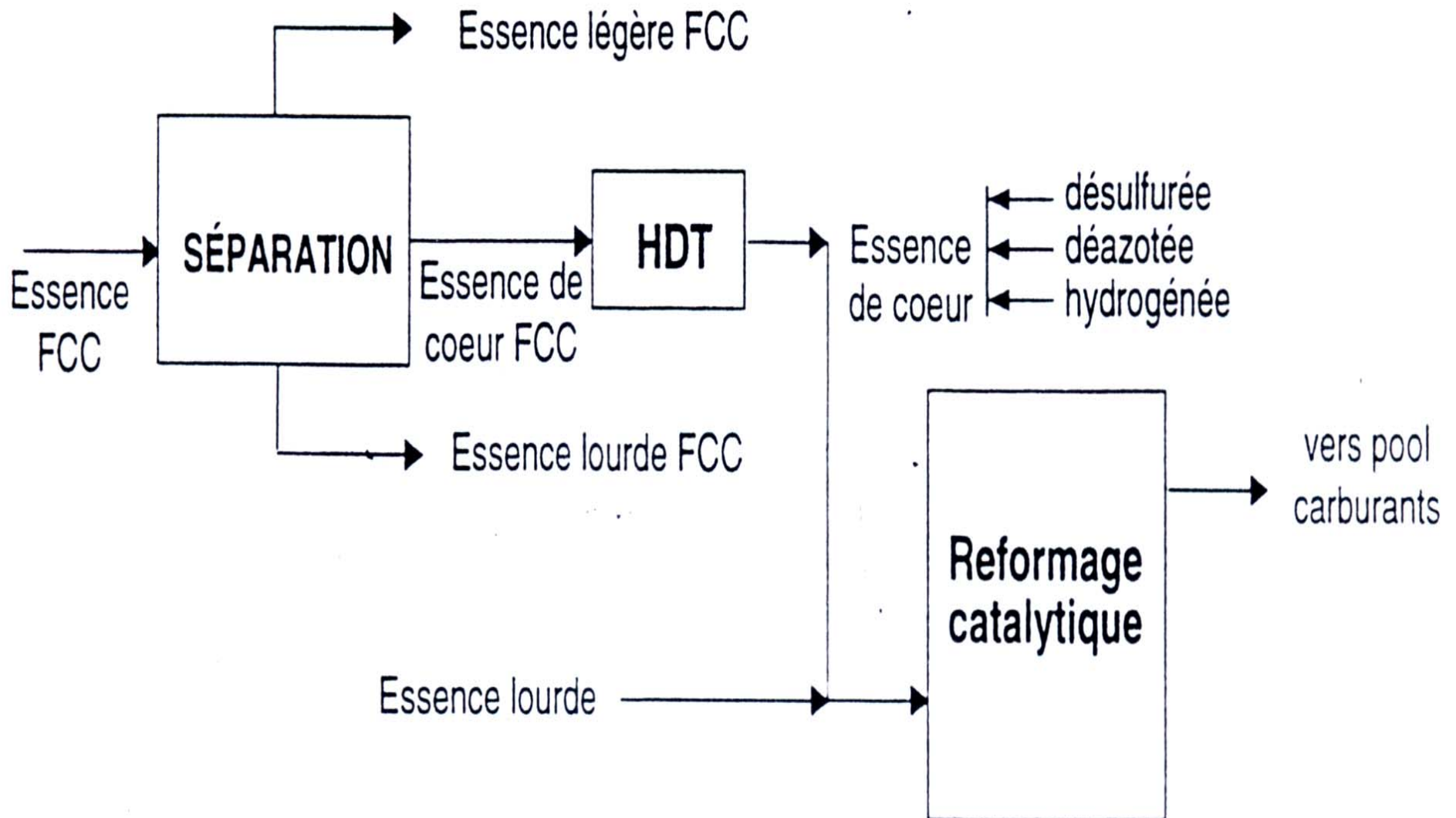
# V- XĂNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC

## V.1- Thành phần - chỉ số octane

Bảng 1 : Thành phần PONA và giá trị RON và MON của xăng tổng, xăng nhẹ xăng nặng của quá trình FCC

	Xăng tổng	Xăng nhẹ <sup>1</sup>	Xăng nặng
RON	91,6	93,1	88,8
MON	79,9	80	79,8
Độ nhạy	11,7	13,1	9
Thành phần PONA			
% vol { Paraffine	6,1	10	-
Oléfine	25	29,3	18
Naphtène	44	45,7	33
Aromatic	24,9	15	49
Thành phần thể tích, %	100	60	40

## V.2- Sơ đồ xử lý phân đoạn xăng trung tâm của quá trình FCC





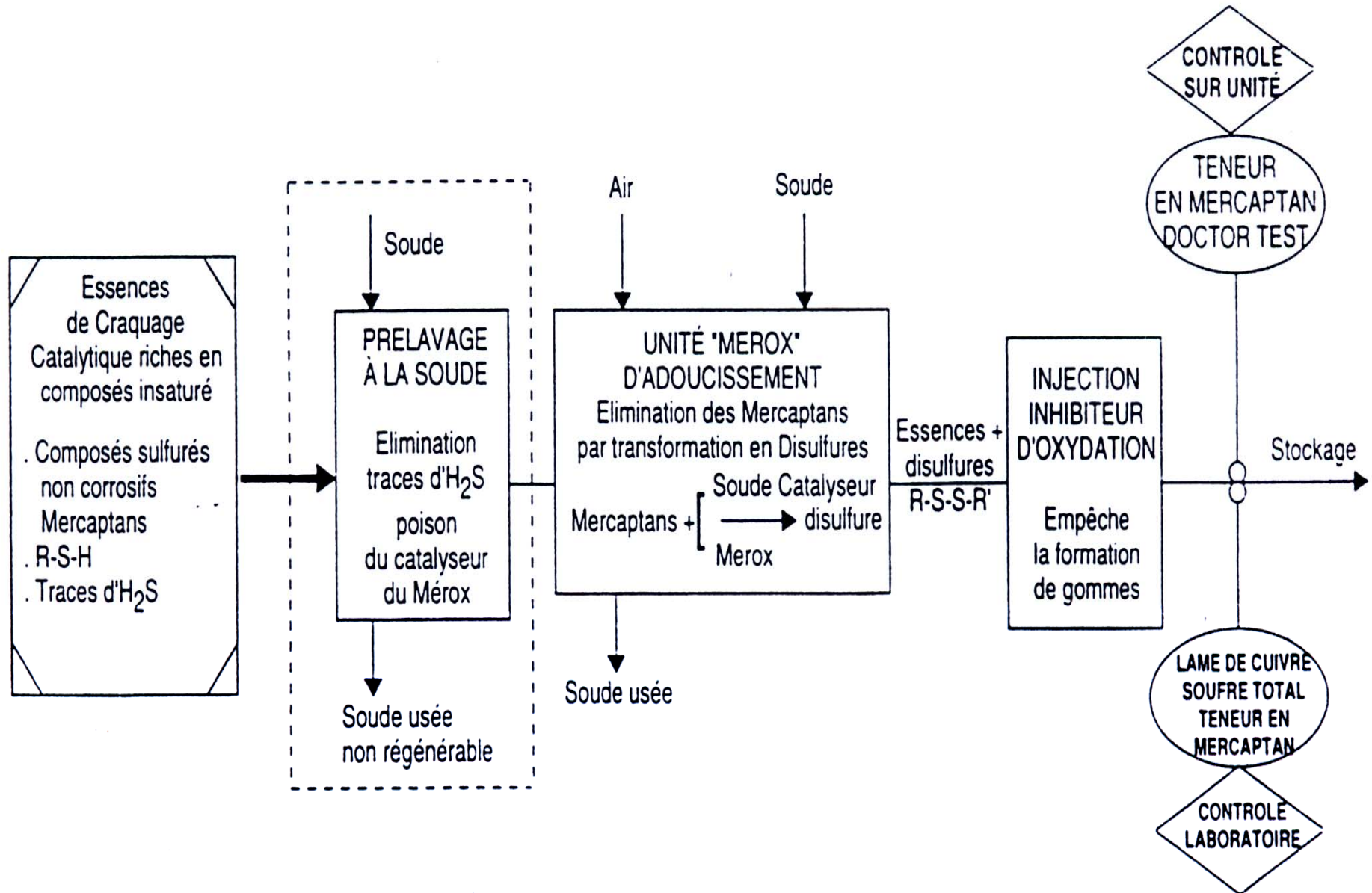
## V.3- Tính ổn định của xăng FCC

- *Xăng FCC chứa một hàm lượng đáng kể các oléfine và có cả các dioléfine. Các HC không no này rất kém ổn định. Khi tiếp xúc với không khí, chúng dễ dàng bị oxy hóa và polymer hoá tạo ra các hợp chất mới dạng kết tủa thường gọi là nhựa → thường tạo cặn trong nhiên liệu, làm tắc nghẽn các ống phun nhiên liệu và soupape.*
- *⇒ Xăng FCC trong quá trình tồn chứa thường phải thêm vào các loại phụ gia chống oxy hóa khoảng vài ppm để ức chế quá trình tạo nhựa và thoả mãn tính ổn định của xăng thương phẩm*

## *V.4- Các tạp chất trong mạng FCC*

- *Các hợp chất của lưu huỳnh*
- *Các hợp chất của oxy*
- *Các hợp chất của nitơ*

# V.5- Sơ đồ xử lý xăng FCC



## *VI- HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH*

- $Conv = \Sigma (khí + xăng + cốc) \% \text{ masse}$   
 $= 100 - (LCO+HCO+Slurry)$
- $Conv = 50 \div 75\%$

## VII- ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Nhìn chung, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking xúc tác là phản ứng thu nhiệt và tăng số phân tử. Do đó, các phản ứng xảy ra thuận lợi ở điều kiện  $T$  cao và  $P$  thấp.
- Những điều kiện công nghệ của quá trình :
  - $T = 470 \div 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ;
  - $P = 1,5 \div 2,5 \text{ bar}$  tương đối ;
  - không có mặt của  $\text{H}_2$  trong môi trường phản ứng ( $\text{H}_2$  làm  $\searrow$  nhanh hoạt tính của CXT)

# VIII- CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA TRONG QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

1. Các phản ứng nhiệt

2. Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

- không thể tránh khỏi
- theo cơ chế chuỗi gốc.
- là những phản ứng đồng thể, xảy ra ở pha khí.
- không có tính chọn lựa  $\Rightarrow$  tạo thành một lượng lớn các HC nhẹ như  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_2=$  trong phân đoạn  $C_1 - C_4$ . Đồng thời, sản phẩm xăng thu được có chất lượng xấu (IO thấp và kém ổn định hóa học)  $\Rightarrow$  hạn chế các phản ứng này
- $E^*$  các phản ứng này cao nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện  $T$  cao

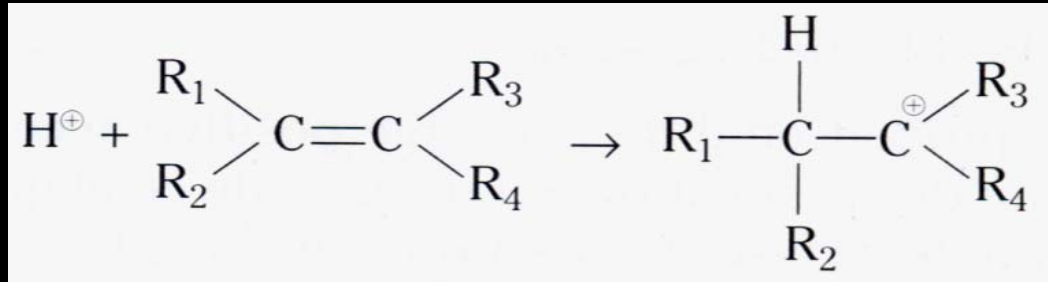
## 2- Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

- là các phản ứng dị thể
- xảy ra với sự tham gia phản ứng của các ion carboni trung gian không bền.
- Các phản ứng chính xảy ra theo cơ chế này :
  - phản ứng isomer hóa
  - phản ứng cắt mạch ở vị trí  $\beta$
  - phản ứng chuyển vị hydro
  - phản ứng khử hydro
  - các phản ứng ngưng tụ khác

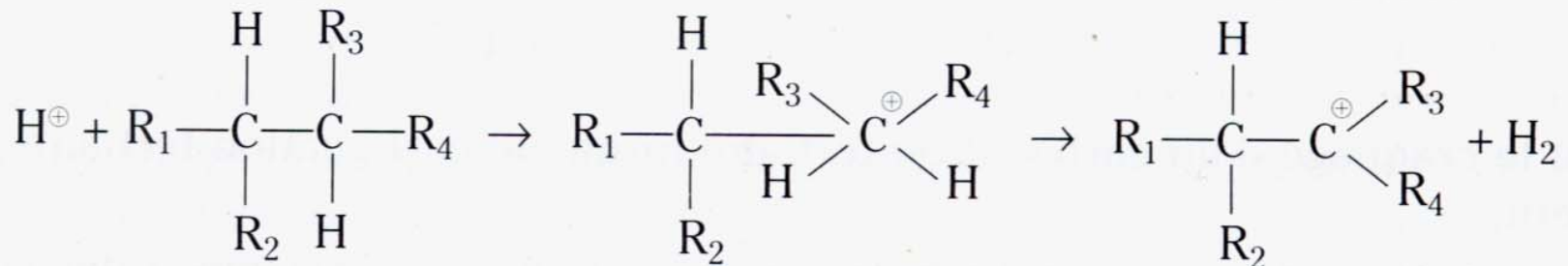
# Sự tạo thành ion carboni

Có 3 giả thuyết được đưa ra :

- Proton hóa một oléfine có mặt trong chất phản ứng hay được tạo thành trước đó bởi quá trình cracking nhiệt :

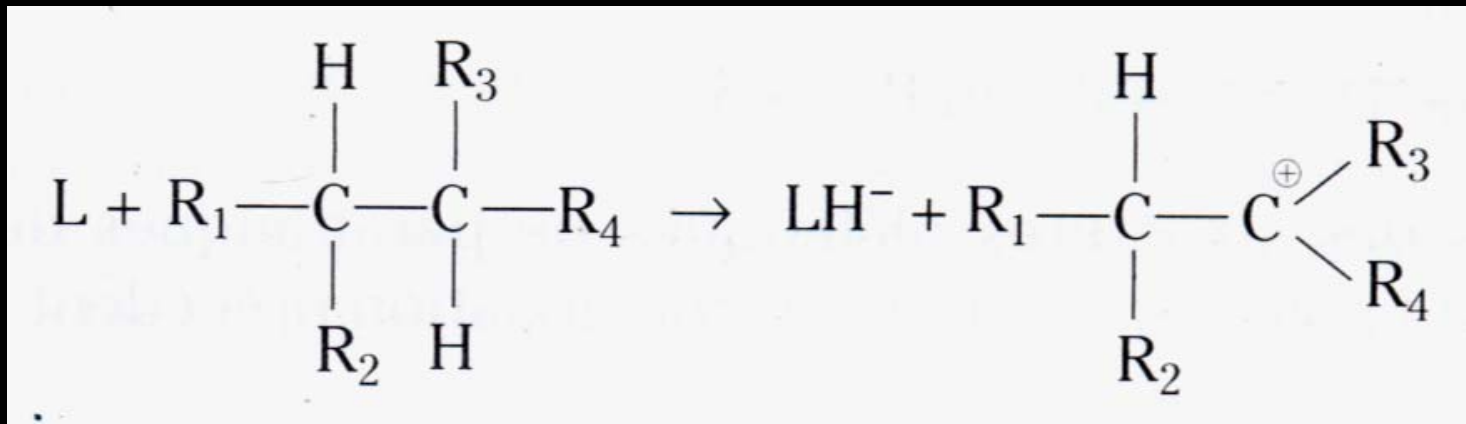


- Proton hóa 1 P (hay 1 N) để tạo thành ion carbonium → tiếp tục phân hủy ion carbonium này tạo thành ion carbénium = cách loại bỏ một phân tử H :





- *Tâm acide Lewis sẽ lấy một ion H<sup>+</sup> của paraffine :*



- *Các ion carboni mới tạo thành sẽ có khả năng tự biến đổi từ dạng kém ổn định sang dạng ổn định nhất và chúng sẽ tác dụng với các phân tử trung hòa của nguyên liệu tạo ra sản phẩm mới và ion carboni mới. Quá trình cứ tiếp tục như vậy*

## *IX- CHẤT XÚC TÁC*

- *Các phản ứng trong quá trình cracking xúc tác là các phản ứng dị thể, chủ yếu xảy ra trên bề mặt chất xúc tác rắn dưới dạng bi, trụ, bột mịn, ...*
- *Lượng chất xúc tác của quá trình FCC chiếm một tỉ lệ lớn so với tổng lượng chất xúc tác rắn được sử dụng trong công nghiệp lọc dầu (khoảng 80%)*

# *Chất xúc tác Zéolithe*

- *Chất xúc tác zéolithe thuộc loại CXT acide dạng rắn, hỗn hợp của hai cấu tử chủ yếu là : zéolithe là tác nhân acide động được hoạt hóa trên một chất mang, hàm lượng zéolithe  $\approx 10 \div 50$  % khối lượng. Ngoài ra, còn có các chất phụ khác.*
- *Chất xúc tác này nằm dưới dạng bột mịn với những hạt nhỏ có kích thước trung bình từ  $50 \div 60 \mu\text{m}$  với cỡ hạt từ  $20 \div 100 \mu\text{m}$ .*
- *Gồm các cấu tử chủ yếu sau :*
  - *Zéolithe*
  - *Chất mang*

# *Sự lão hóa của chất xúc tác*

- *Xúc tác ở trạng thái cân bằng*
- *Nguyên nhân sự lão hóa của chất xúc tác*
- *Các biện pháp ngăn ngừa sự lão hóa của chất xúc tác*

# *Các biện pháp ngăn ngừa sự lão hóa của chất xúc tác*

*Gồm 3 biện pháp chính :*

- *Giảm hàm lượng Na trong zeolithe*
- *Giảm tác dụng phá hủy cấu trúc mạng của acide V bằng cách cho vào các loại oxyde khác tạo hợp chất bền vững với  $V_2O_5$ . Các oxyde có hiệu quả nhất là các oxyde kim loại kiềm thổ ( $MgO$ ,  $CaO$ ), oxyde đất hiếm  $Re_2O_3$  và các oxyde hỗn hợp khác như :  $TiO_2$  và  $CaO$ ,  $SrO$  và  $BaO$*
- *Trung hòa hoặc làm mất hoạt tính của Ni bằng cách thêm vào các hợp chất của Chì hoặc bằng cách sử dụng chất mang*

# Tái sinh chất xúc tác

- Trong quá trình FCC, CXT làm việc được một thời gian thì sẽ bị một lớp cốc (tạo thành do các phản ứng ngưng tụ có hại xảy ra trong quá trình cracking) bám trên bề mặt CXT, làm che phủ các tâm hoạt động của XT → làm giảm hoạt tính của CXT → hiệu suất của quá trình chuyển hóa cũng giảm theo.
- Để khắc phục → phải tiến hành tái sinh XT.
- Bản chất của quá trình tái sinh xúc tác là đốt cháy cốc bám trên bề mặt chất xúc tác bằng oxy của không khí.
- Các phản ứng xảy ra đều là phản ứng tỏa nhiệt :



# *X- SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*

*Phân xưởng FCC bao gồm 4 khu vực :*

- 1. khu vực phản ứng ;*
- 2. khu vực phân tách sản phẩm ;*
- 3. khu vực điều phối chất xúc tác ;*
- 4. khu vực xử lý khói thải.*

# *1- Khu vực phản ứng*

- *Thiết bị phản ứng*
- *Thiết bị tái sinh*



# XI- CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG

- Nguyên liệu : cặn của quá trình chưng cất khí quyển (RA);
- Ở  $T$  cao và có mặt của hơi nước  $\rightarrow$  CXT sẽ bị phá hủy thủy nhiệt do hàm lượng đáng kể của  $V$  có trong nguyên liệu ;
- $T$  của xúc tác được tái sinh rất lớn  $\Rightarrow$  nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu và chất xúc tác ở ống riser lớn, dẫn đến quá trình cracking sâu, tạo ra nhiều khí và cốc là các sản phẩm không mong muốn.
- Để giải quyết vấn đề trên, người ta đã nghiên cứu và đưa ra hai công nghệ chính sau :
  - Công nghệ trích bớt nhiệt từ TBTS xúc tác
  - Công nghệ R2R

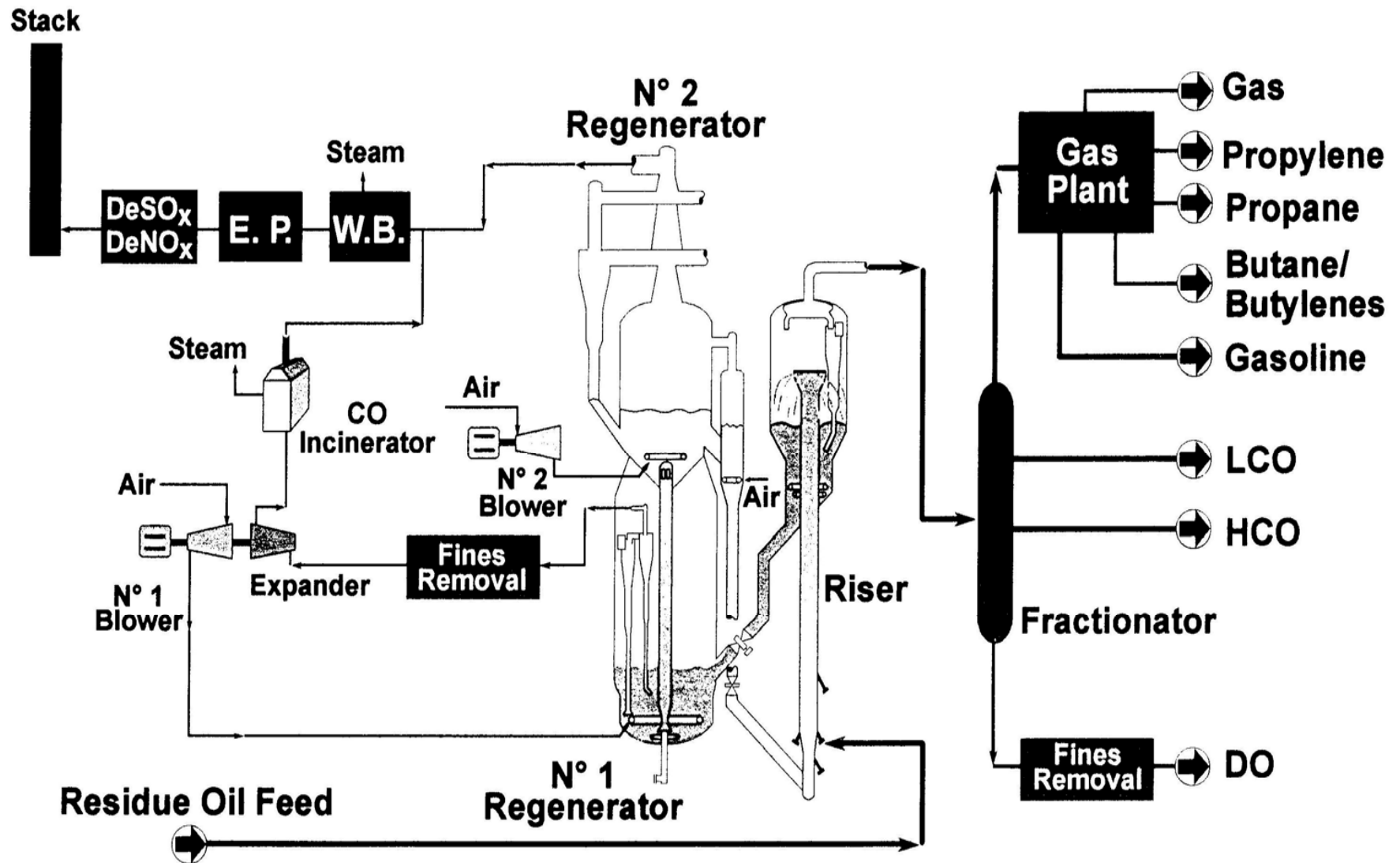
# *Công nghệ R2R*

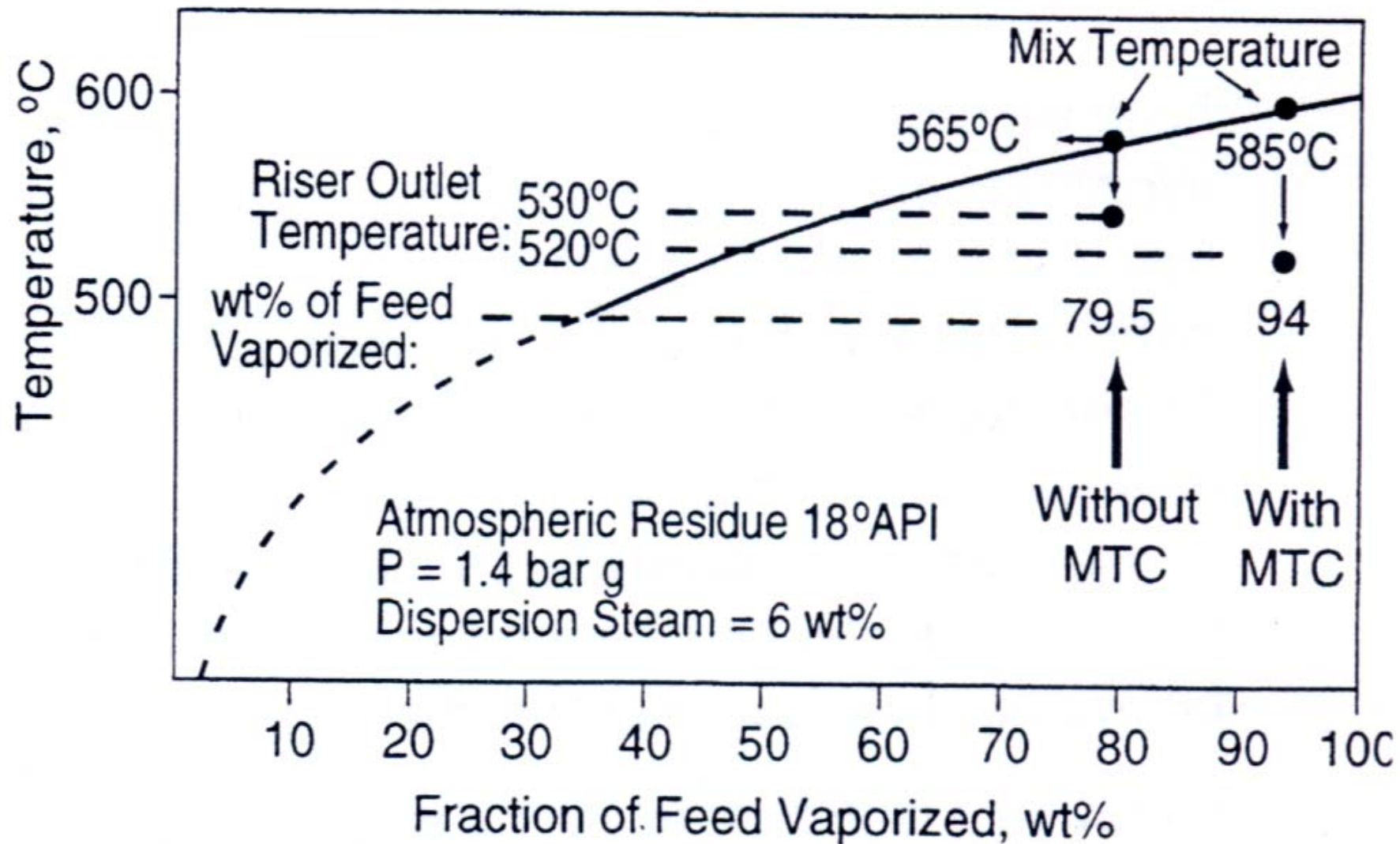
*Công nghệ R2R sử dụng cho quá trình cracking xúc tác cận áp dụng các kỹ thuật mới sau :*

- *Sử dụng 2 tầng tái sinh*
- *Sử dụng hệ thống MTC*
- *Xử lý khử CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> cho khí thải*
- *Sử dụng thiết bị tách nhanh xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm RTD*
- *Thiết bị phun sương nguyên liệu*



# R2R and Peripheral Equipment





**Figure 6**  
**Profitability of MTC to Feed Vaporization**

# Hệ thống MTC

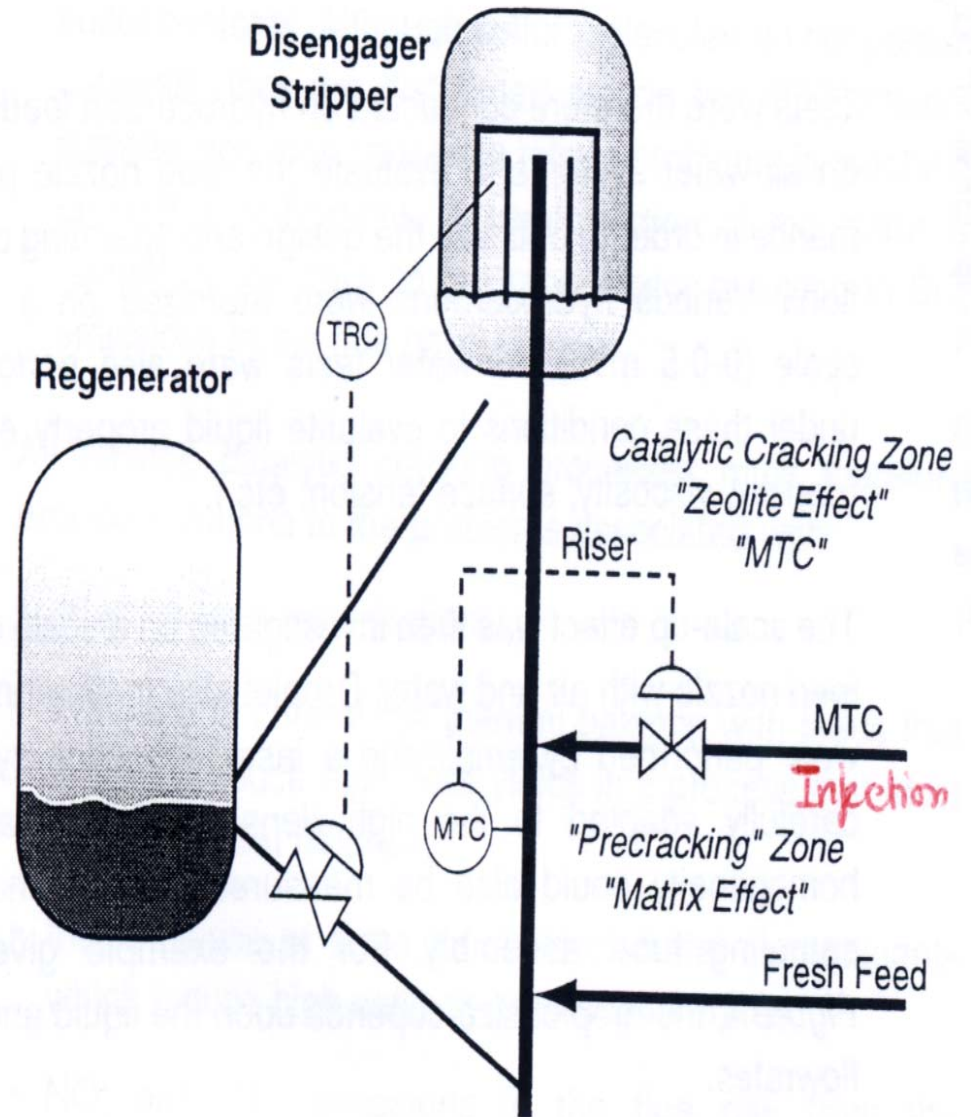


Figure 5  
MTC Technology

# Thiết bị phun sương nguyên liệu

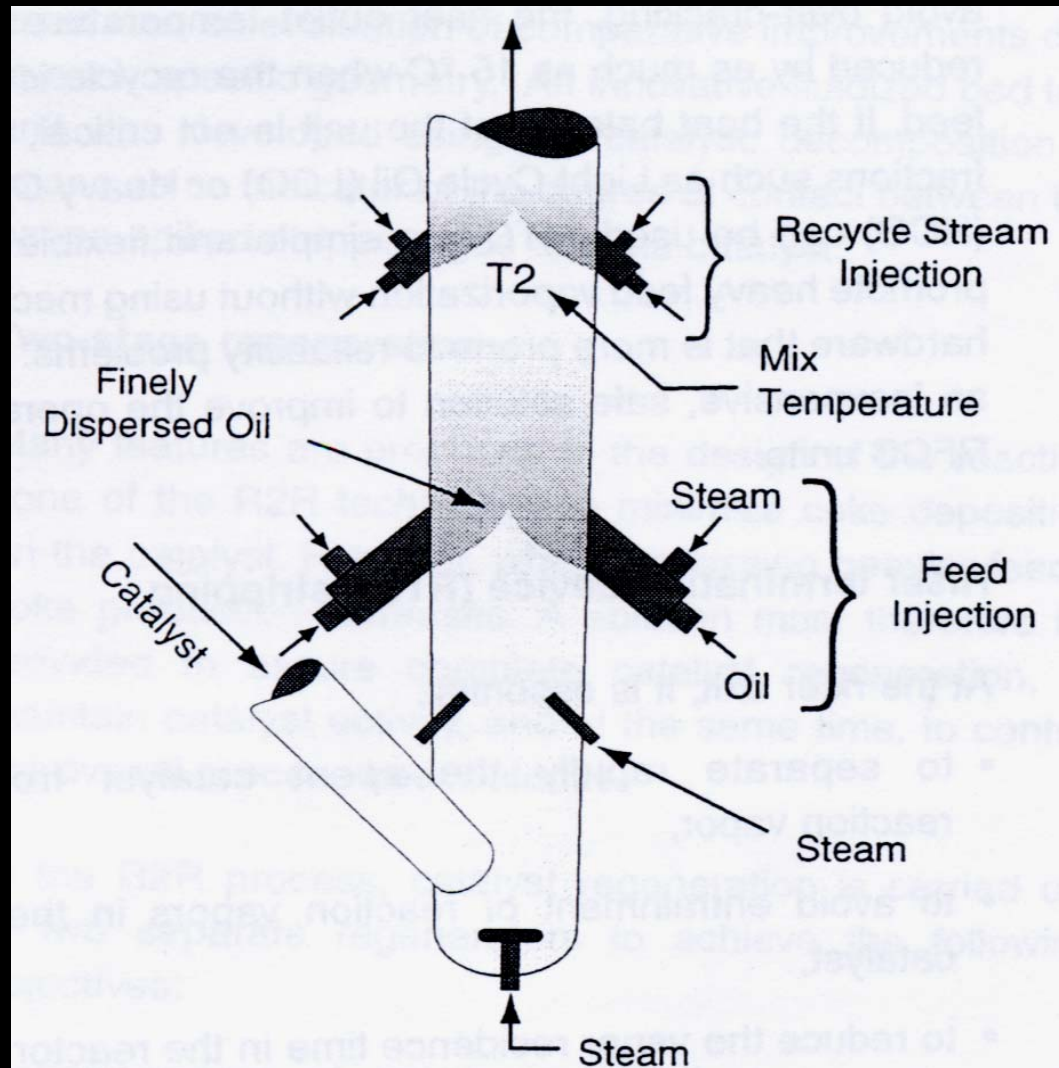


Figure 3  
R2R Feed Injection Zone



# *Chương II: QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC*

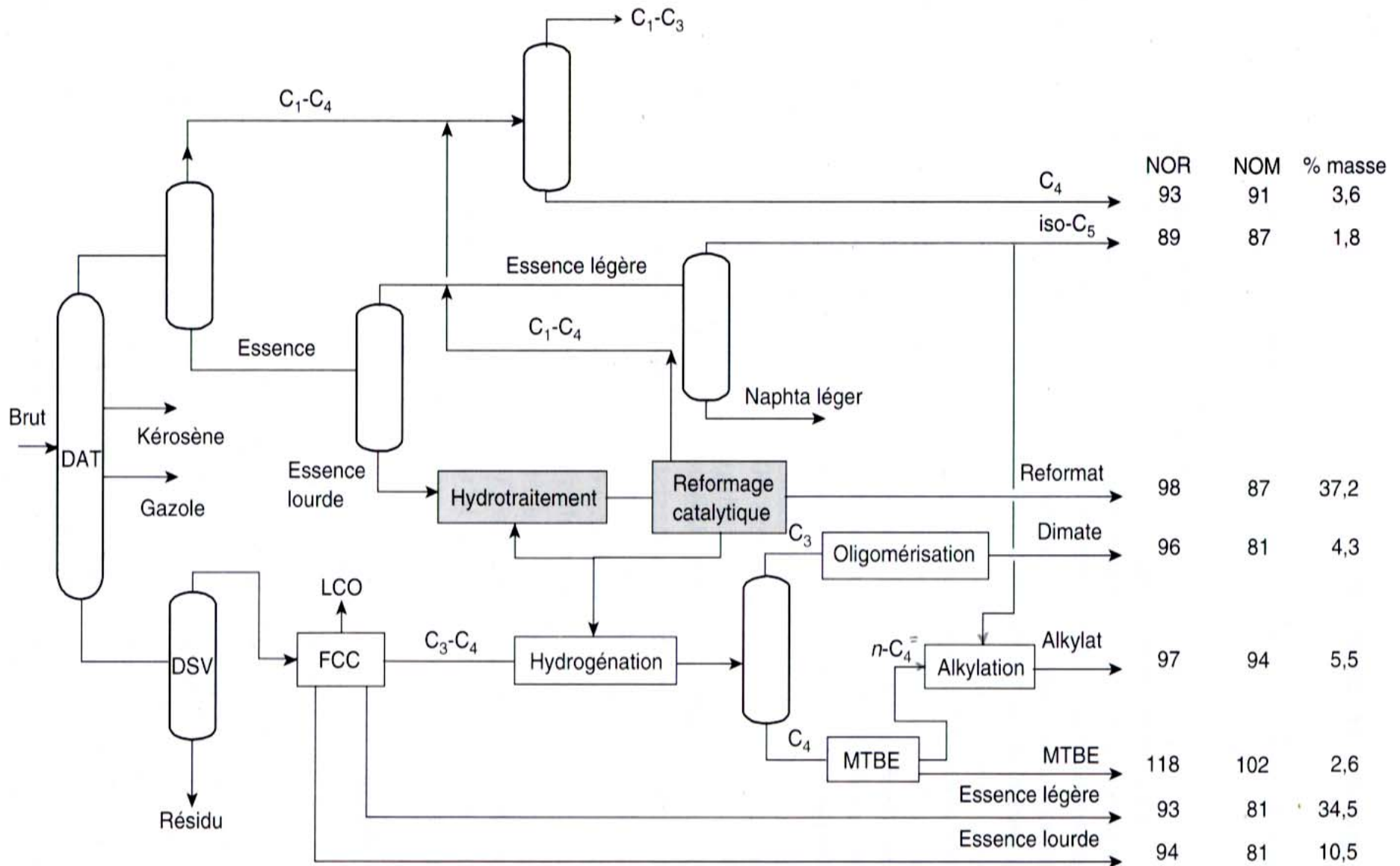
- 1. MỤC ĐÍCH*
- 2. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN*
- 3. NGUYÊN LIỆU*
- 4. SẢN PHẨM*
- 5. CHẤT XÚC TÁC*
- 6. CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH*
- 7. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG*
- 8. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH*
- 9. CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH*
- 10. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*

# ***I- MỤC ĐÍCH***

*Biến đổi thành phần HC các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ, chủ yếu là các P và N có từ 6 ÷ 10 nguyên tử C (thường là 7, 8, 9) thành các HC thơm có số C tương ứng*



# Vị trí của phân xưởng RC trong nhà máy lọc dầu



# III- NGUYÊN LIỆU

- Để sản xuất ra các HC thơm có từ 6 ÷ 10 C (thường là 7, 8, 9), quá trình RC cần các loại nguyên liệu chứa các P hoặc N có số C tương ứng.
- Thành phần nguyên liệu : Gồm 2 loại nguyên liệu :
  - loại P : có P = 60÷70%, N = 15 ÷ 25%, A = 10 ÷ 15% .
  - loại N : có P = 20÷30%, N = 60÷ 70%, A = 8 ÷ 15% .  
Đặc biệt không có oléfine
- Để thu các loại hydrocarbon thơm riêng lẻ, ta chọn các phân đoạn xăng có giới hạn sôi hẹp như sau :
  - Để sản xuất Benzène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 62 ÷ 85oC ;
  - Để sản xuất Toluène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 85 ÷ 120oC ;
  - Để sản xuất Xylène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 120 ÷ 140oC

## ***IV- SẢN PHẨM***

- ***Khí giàu H<sub>2</sub> : 2 ÷ 4% m, một phần được sử dụng cho tuần hoàn lại quá trình, còn phần lớn được đưa ra khỏi hệ thống để sử dụng cho quá trình làm sạch sản phẩm và cho quá trình hydrocracking ;***
- ***Khí đốt C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> : 1 ÷ 4% m → làm nhiên liệu đốt***
- ***Phân đoạn C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub> : 5 ÷ 14% m → sản xuất GPL :***
  - ***hiệu suất thu C<sub>4</sub> max khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Aluminosilicat ;***
  - ***hiệu suất thu C<sub>4</sub> min khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, đồng thời giảm pPH.***
- ***Xăng Reformat : 80 ÷ 90% khối lượng, có :***
  - ***RON = 98 ÷ 100 ;***
  - ***S = RON - MON = 10 ;***
  - ***Giàu hydrocarbon aromatic (≈ 60%)***

# V- CHẤT XÚC TÁC

- *Tất cả các chất xúc tác được sử dụng hiện nay đều là dẫn xuất của chất xúc tác Pt trên chất mang alumine được chlore hoá do hãng UOP áp dụng từ năm 1949 ;*
- *Giá thành tương đối đắt : 35 F/kg so với 2 F/kg zéolithe xúc tác cho quá trình FCC ;*
- *Gồm 2 loại chất xúc tác :*
  - *Chất xúc tác Pt trên chất mang alumine*
  - *Chất xúc tác 2 chức kim loại (bimétallique)*

# *Chu kỳ tái sinh và tuổi thọ của chất xúc tác*

- *Đối với công nghệ tái sinh bán liên tục : chu kỳ tái sinh khoảng  $6 \div 15$  tháng, trung bình là 1 năm. Tuổi thọ của chất xúc tác khoảng  $5 \div 7$  năm ;*
- *Đối với công nghệ tái sinh liên tục : chu kỳ tái sinh khoảng  $2 \div 10$  ngày, trung bình chất xúc tác được tái sinh khoảng 100 lần/năm. Tuổi thọ của chất xúc tác khoảng  $2 \div 4$  năm, ngắn hơn do bị mài mòn và phá huỷ trong các tầng xúc tác di động.*

# *Các chất ngộ độc xúc tác*

- *Nước*
- *Nitơ*
- *Lưu huỳnh*
- *Các kim loại Pb, As, Hg, Si*

# *VI- CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH*

- *Các phản ứng chính*
- *Các phản ứng phụ*

*Bảng 2 : Nhiệt của các phản ứng chủ yếu của quá trình reforming xúc tác*

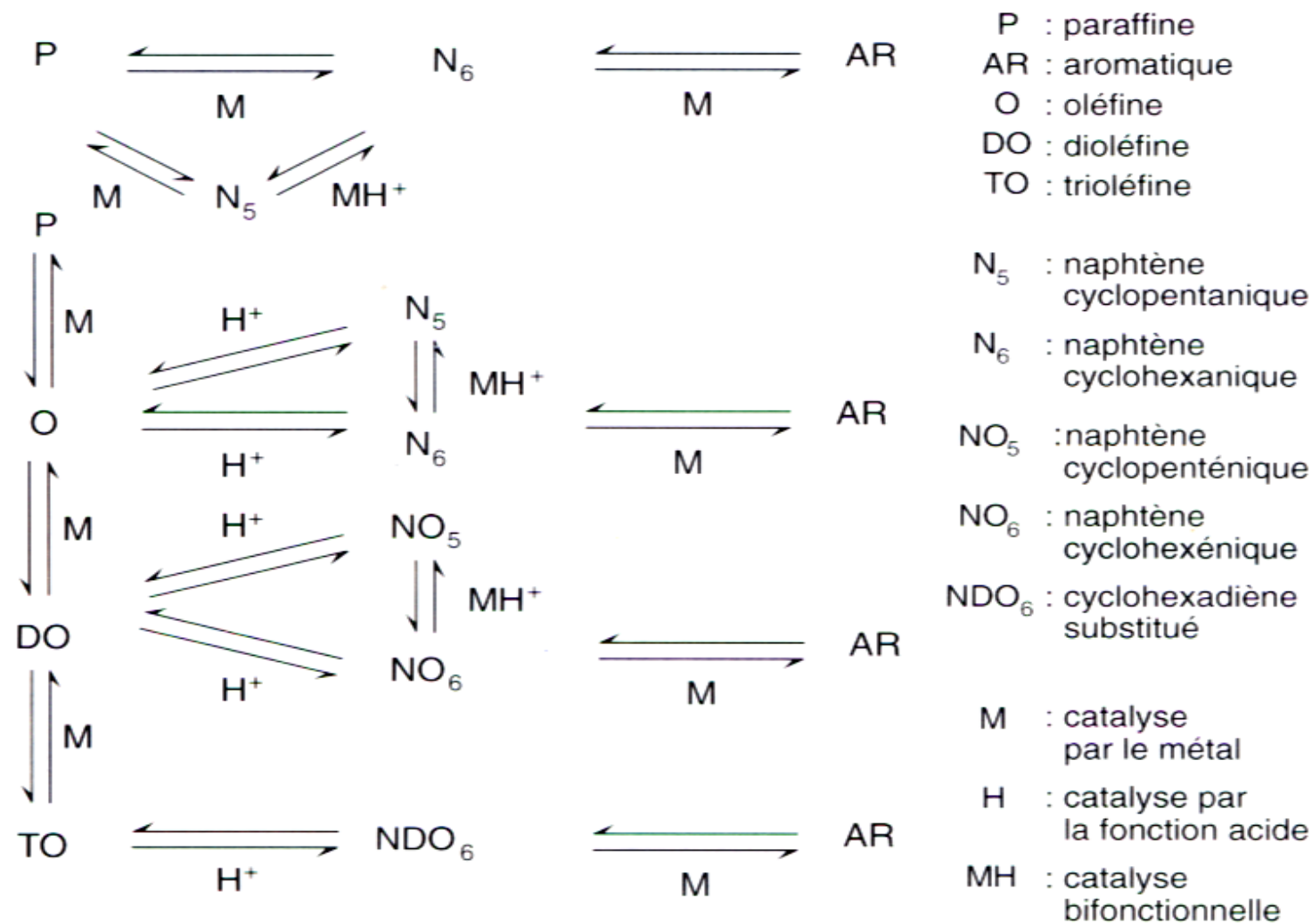
<i>Loại phản ứng</i>	<i>Nhiệt phản ứng, kJ/mol</i>
<i>Phản ứng khử hydro các P</i>	<i>+ 125</i>
<i>Phản ứng khử hydro các N</i>	<i>+ 210</i>
<i>Phản ứng khử hydro và khép vòng các P</i>	<i>+ 250</i>
<i>Phản ứng isomer hóa các nP</i>	<i>-10</i>
<i>Phản ứng isomer hóa các N</i>	<i>-15</i>



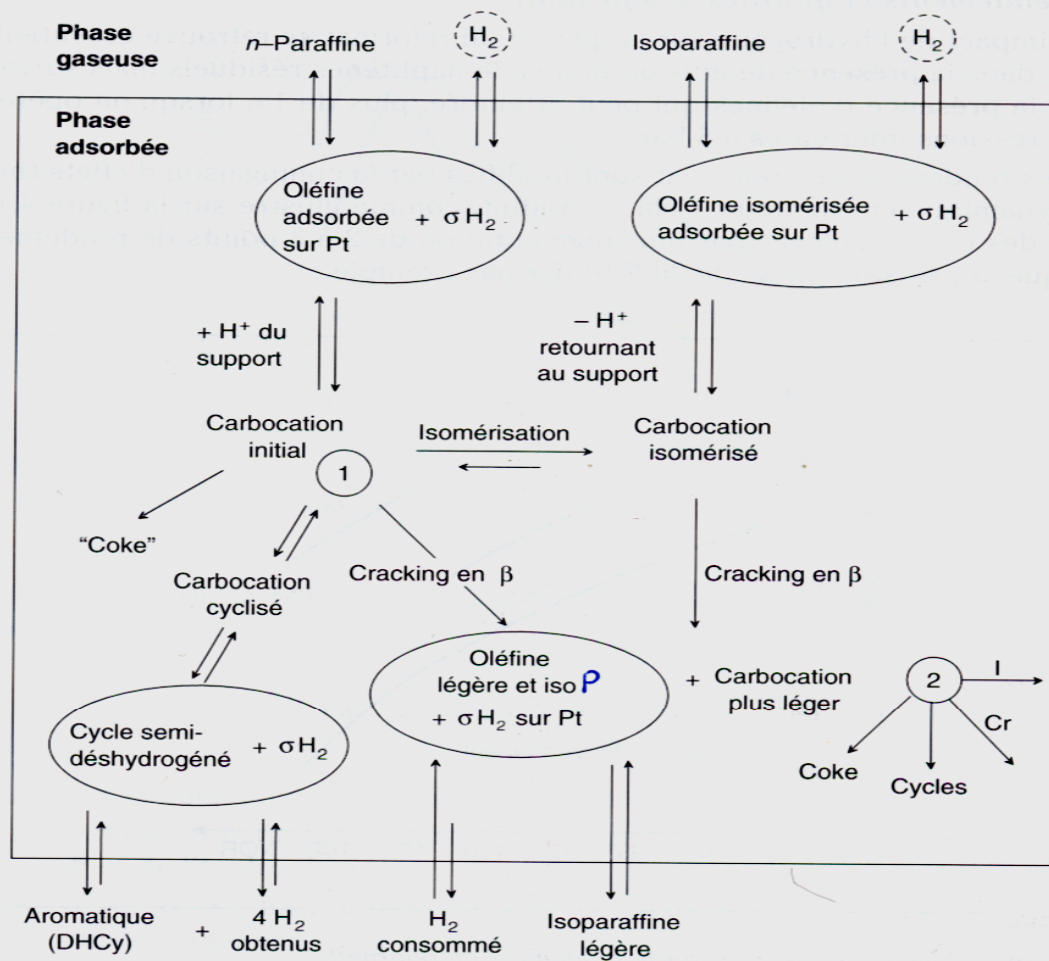
# VII- CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

<i>Phản ứng</i>	<i>Cơ chế</i>	<i>Tâm động</i>
<i>Khử hydro P, N</i>	<i>1 chức</i>	<i>Pt</i>
<i>Khử hydro và khép vòng</i>	<i>1 chức và 2 chức</i>	<i>Pt</i> <i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Isomer hóa</i>	<i>2 chức</i>	<i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Hydrocracking</i>	<i>2 chức</i>	<i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Alkyle hóa</i>	<i>1 chức</i>	<i>chất mang acide</i>
<i>Cốc hoá</i>	<i>1 chức và 2 chức</i>	<i>Pt hoặc chất mang acide</i> <i>Pt + chất mang acide</i>

## Hình 2 : Các hướng phản ứng chính để chuyển hóa thành aromatic



Figure



(1) Évolution des carbocations initiaux ;

(2) Évolution des carbocations de seconde génération.

Les transformations sont les suivantes :

- Paraffines  $\rightleftharpoons$  isoparaffines
- Paraffines  $\rightarrow$  2 (ou  $n$ ) isoparaffines légères ; 1  $H_2$  consommé par craquage
- Paraffines  $\rightleftharpoons$  aromatiques + 4  $H_2$  ; 4  $H_2$  produits par cyclisation
- L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée
- L'extérieur du cadre concerne la phase gazeuse
- A l'intérieur du cadre, les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine
- Sur les sites métalliques intervient également la réaction :  
naphènes  $\rightarrow$  aromatiques + 3  $H_2$
- $H_2$  désigne un hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul.

*Hình 3: Các quá trình chuyển hóa chủ yếu của các paraffine xảy ra trên bề mặt CXT*

## VIII- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH

- *Qua bảng 2, quá trình RC nhìn chung thu nhiệt mạnh nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ cao. Vì vậy, cần phải cung cấp nhiệt cần thiết cho quá trình bằng cách chia thành 3 hoặc 4 tầng xúc tác liên tiếp có các lò đốt xen kẽ.*
- *Việc chọn 3 hoặc 4 tầng xúc tác liên tiếp hoặc 3, 4 thiết bị phản ứng liên tiếp phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu :*
  - *3 đối với nguyên liệu thuộc loại P*
  - *4 đối với nguyên liệu thuộc loại N*

## *IX- CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH*

- $T = 490 \div 525 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- $P = 12 \div 25 \text{ bar}$  nếu là tầng XT cố định ;  
 $= 3 \div 10 \text{ bar}$  nếu là tầng XT di động.
- Tỷ lệ  $\text{H}_2/\text{HC} = 5 \div 7$  nếu là tầng XT cố định  
 $= 1,5 \div 4$  nếu là tầng XT di động
- Vận tốc truyền nguyên liệu : PPH (t nguyên liệu / t xúc tác / h) =  $1 \div 3 \text{ h}^{-1}$

# X- CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Các công nghệ khác nhau chủ yếu ở dạng TBPW :
  - dọc trục hay xuyên tâm
  - tầng XT cố định hay di động ;
- Trước đây, quá trình còn vận hành ở P cao ( $> 50$  bar) thì  $\Delta P$  do TBPW xem như không ảnh hưởng đáng kể. Do vậy, trong những năm này  $\rightarrow$  thường sử dụng TBPW dọc trục với cấu tạo đơn giản và giá thành rẻ.
- Đến năm 1960, khi xuất hiện CXT 2 chức kim loại (bimétallique) và giảm P vận hành còn 10 bar thì  $\Delta P$  do TBPW trở nên đáng kể  $\rightarrow$  TBPW dạng xuyên tâm đã trở thành một sự lựa chọn duy nhất với  $\Delta P$  nhỏ hơn nhiều so với dạng dọc trục

*Hiện nay quá trình RC gồm 2 công nghệ chính :*

- *Công nghệ tái sinh bán liên tục với tầng xúc tác cố định (semi-régénératif) :*
  - *làm việc bán liên tục ;*
  - *chất xúc tác được tái sinh với chu kỳ từ 6 ÷ 15 tháng khi hàm lượng cốc bám trên bề mặt chất xúc tác lớn (15 ÷ 20%);*
- *Công nghệ tái sinh liên tục với tầng xúc tác di động (régénératif) :*
  - *làm việc liên tục ;*
  - *chu kỳ tái sinh chất xúc tác từ 2 ÷ 10 ngày : chất xúc tác làm việc đi qua lần lượt các thiết bị phản ứng nối tiếp nhau, sau đó chất xúc tác được tái sinh và quay lại thiết bị phản ứng đầu tiên.*

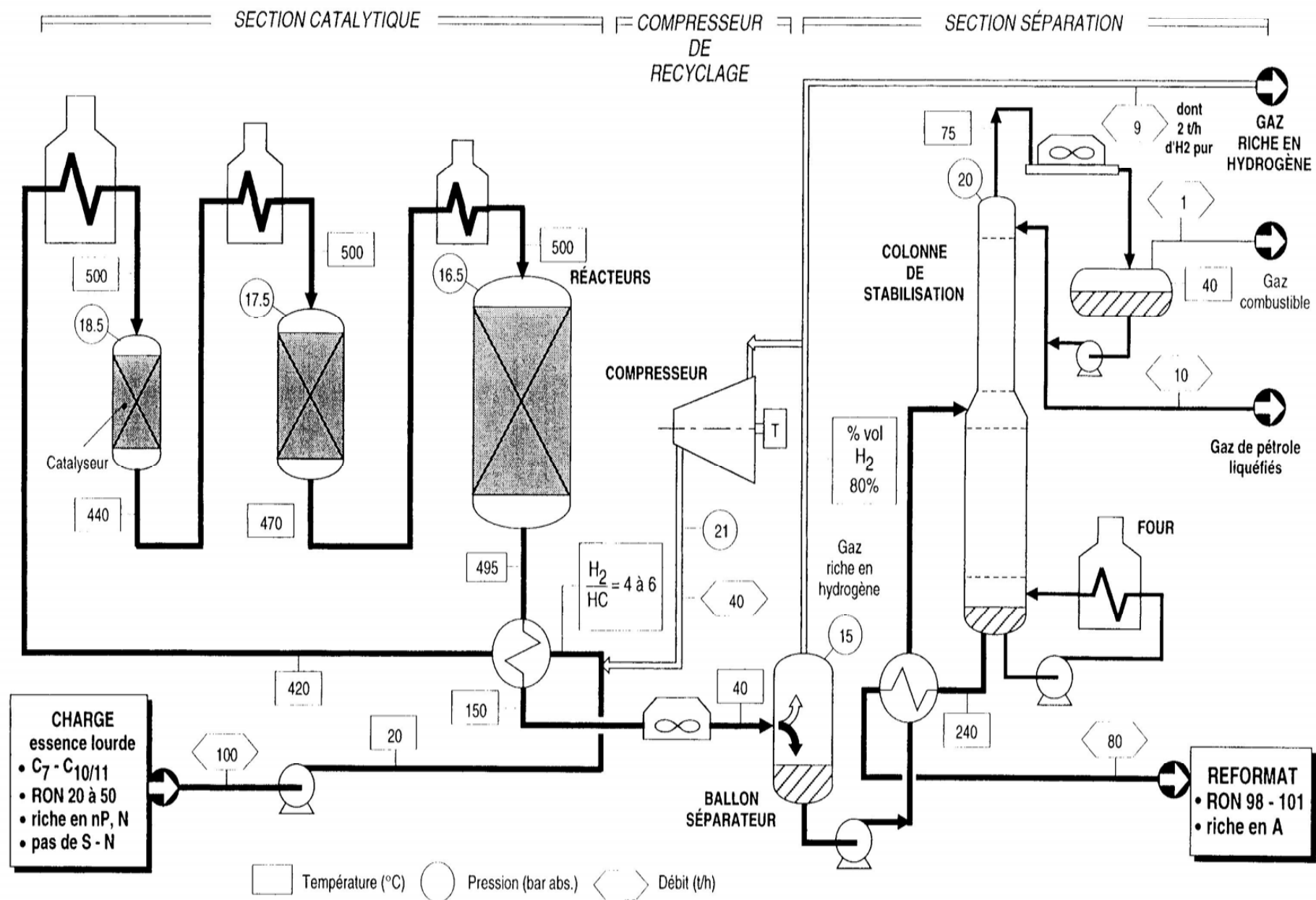
# *XI- Sơ đồ công nghệ*

*Gồm 3 khu vực chính :*

- *Khu vực xử lý nguyên liệu*
- *Khu vực phản ứng*
- *Khu vực ổn định sản phẩm*



**REFORMAGE CATALYTIQUE**  
**Unité semirégénérative**  
**— Schéma simplifié —**

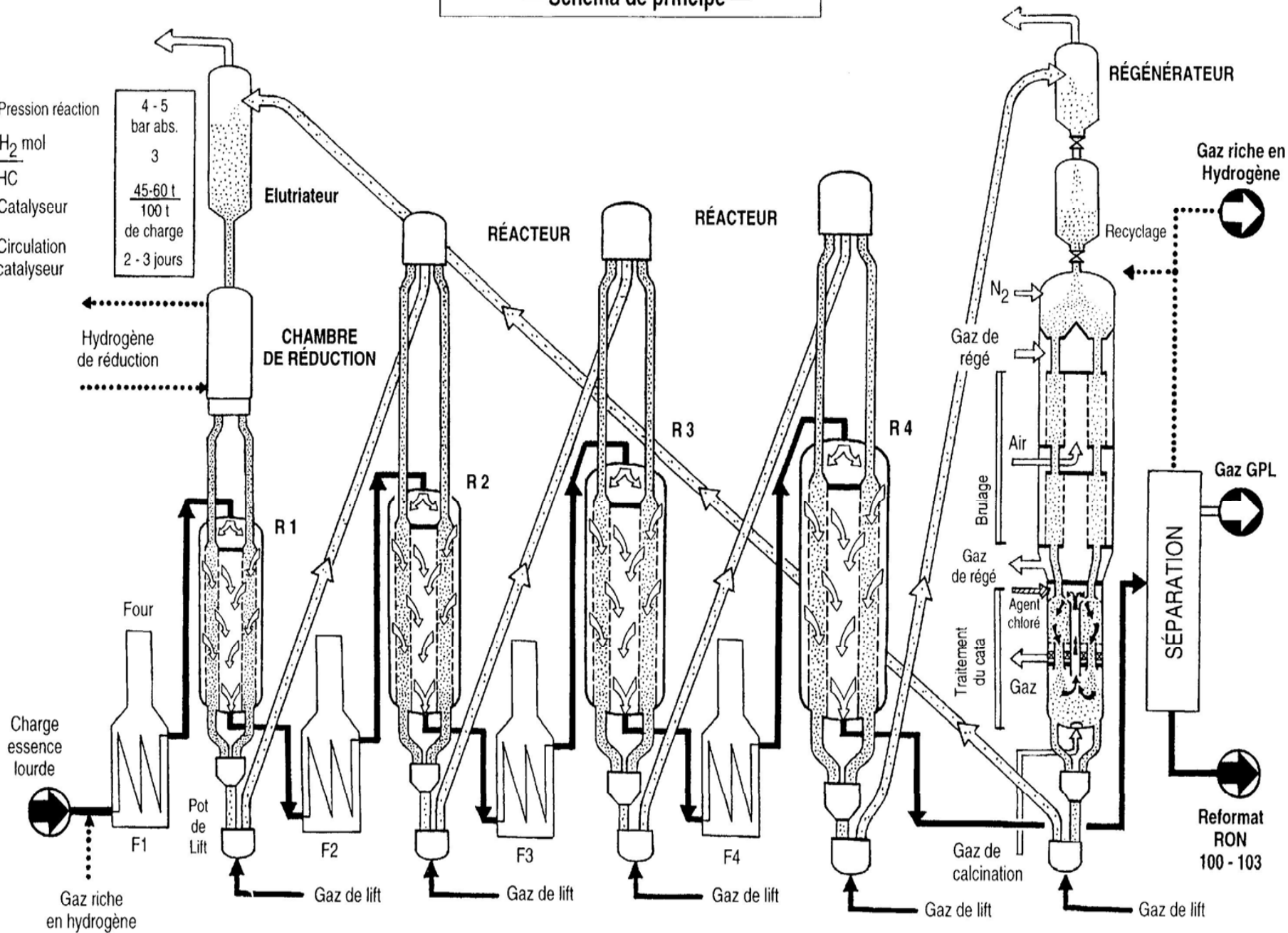


**REFORMAGE CATALYTIQUE**

**Procédé régénératif I.F.P. 1**

— Schéma de principe —

- Pression réaction 4 - 5 bar abs.
- $H_2$  mol 3
- HC  $\frac{45-60 t}{100 t}$  de charge
- Catalyseur 2 - 3 jours
- Circulation catalyseur



Hydrogène de réduction

CHAMBRE DE RÉDUCTION

RÉACTEUR

RÉACTEUR

RÉGÉNÉRATEUR

Gaz riche en Hydrogène

Recyclage

N<sub>2</sub>

Gaz de régé

Air

Bruilage

Gaz de régé

Traitement du cata

Agent chloré

Gaz

SÉPARATION

Gaz GPL

Reformat RON 100 - 103

Gaz de calcination

Gaz de lift

Charge essence lourde

Four

Pot de Lift

F1

F2

F3

F4

R1

R2

R3

R4

Gaz riche en hydrogène

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

# *Chương III*

## *QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA*

- 1. Mục đích*
- 2. Nguyên liệu*
- 3. Sản phẩm*
- 4. Các phản ứng xảy ra*
- 5. Chất xúc tác*
- 6. Cơ chế phản ứng*

# *I- Mục đích*

- *Sản xuất xăng có thành phần chủ yếu là các hydrocarbon nhiều nhánh có chỉ số octane cao (chủ yếu là iso-octane) bằng cách alkyl hóa các iso-paraffine (chủ yếu là iso-butane) bởi các oléfine (chủ yếu là butène).*
- *Xăng này được gọi là alkylat, là cấu tử tốt nhất để pha trộn xăng cao cấp vì nó có chỉ số octane cao và độ nhạy nhỏ ( $RON \geq 96$ ,  $MON \geq 94$ ). Điều đó cho phép chế tạo được xăng theo bất kỳ công thức pha trộn nào*

*So sánh tính chất của các loại xăng thu được từ các quá trình khác nhau*

	<i>RON</i>	<i>MON</i>	<i>TVR</i>	<i>% vol A</i>	<i>% vol O</i>
<i>Xăng FCC</i>	<i>89 ÷ 93</i>	<i>78 ÷ 81</i>	<i>0,50</i>	<i>30</i>	<i>20</i>
<i>Reformat</i>	<i>96 ÷ 105</i>	<i>87 ÷ 92</i>	<i>0,37</i>	<i>70</i>	<i>0,7</i>
<i>alkylat</i>	<i>92 ÷ 97</i>	<i>90 ÷ 94</i>	<i>0,55</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>

## *II- Nguyên liệu*

- *Nguồn nguyên liệu giàu oléfine chủ yếu thu được từ quá trình cracking xúc tác ;*
- *Nguồn nguyên liệu giàu iso-Paraffine chủ yếu thu được từ quá trình isomer hóa;*
- *3 phân đoạn nguyên liệu giàu oléfine chính :*
  - *Phân đoạn C4*
  - *Phân đoạn C3 + C4*
  - *Phân đoạn C4 có chứa C5*

## *Các tạp chất có hại trong nguyên liệu*

- *Các tạp chất có hại trong nguyên liệu : nước, các dioléfine, các hợp chất của oxy, S, .. → ↗ lượng tiêu tốn chất XT và ↘ RON của xăng alkylat.*
- *Đặc biệt, hàm lượng  $C_2^=$  trong nguyên liệu phải rất thấp : vì  $C_2^=$  là 1 chất làm ngộ độc XT, lượng tiêu tốn XT cho  $C_2^=$  là lớn nhất (30,6 kg xúc tác / kg  $C_2^=$  )*

*Lượng tiêu tổn CXT do các tạp chất  
được trình bày trong bảng sau*

<i>Tạp chất</i>	<i>kg xúc tác/kg tạp chất</i>
<i>Nước</i>	<i>10,6</i>
<i>Butadiène</i>	<i>13,4</i>
<i>Ethylène</i>	<i>30,6</i>
<i>Mercaptan(cho 1 kg S)</i>	<i>17,6</i>
<i>Disulfure(cho 1 kg S)</i>	<i>12,8</i>
<i>Méthanol</i>	<i>26,8</i>
<i>Diméthyléther</i>	<i>11,1</i>
<i>MTBE</i>	<i>17,3</i>



### *III- Sản phẩm*

- *Sản phẩm alkylat là một hỗn hợp vô cùng phức tạp của các paraffine từ C5 ÷ C12 và được trình bày trong bảng 7.4.*
- *Alkylat chứa chủ yếu các iso paraffine nhiều nhánh, trong đó hàm lượng phân đoạn C8 chiếm từ 62 ÷ 74 % thể tích. Và 6 trong số 18 đồng phân của C8 chiếm 90% phân đoạn này, gồm :  
2,3 DMH ; 2,4 DMH ; 2,5 DMH ; 2,2,4 TMP ;  
2,3,4 TMP ; 2,3,3 TMP*

## *IV- Các phản ứng xảy ra*

- *Phản ứng chính là phản ứng giữa 1 mol iso-butane và 1 mol oléfine, chủ yếu là butène để tạo thành 1 mol iso-paraffine, chủ yếu là iso-octane :*



- *Theo qui ước : iso-octane có RON = 100*

- *Phản ứng alkyl hóa tỏa nhiệt và kèm theo sự giảm số mol nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao.*
- *Nhiệt phản ứng phụ thuộc vào bản chất của oléfine sử dụng và được ước lượng như sau :*
  - *195 kcal/kg alkylat : với propène ;*
  - *175 kcal/kg alkylat : với butène ;*
  - *140 kcal/kg alkylat : với pentène*

## V- Chất xúc tác

- Phản ứng alkyl hóa iso-butane bằng các olefine có thể thực hiện được mà không cần các chất xúc tác nhưng với những điều kiện tiến hành quá trình rất khắc nghiệt : nhiệt độ khoảng 500 oC, áp suất từ 200 ÷ 400 bar ;
- Khi có mặt chất xúc tác acide, phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp ( $\leq 50$  oC) và áp suất thấp ( $\leq 30$  bar) ;
- Hai chất xúc tác thường được sử dụng nhất trong công nghiệp sản xuất alkylat là : HF và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ở trạng thái lỏng ;

*Phản ứng alkyle hóa xảy ra hoặc ở bề mặt phân chia pha hoặc trong pha acide, vì vậy độ hòa tan của các chất phản ứng khác nhau là một yếu tố rất quan trọng. Các oléfine thường hòa tan rất tốt trong pha acide, nhưng ngược lại, các iso-butane lại hòa tan rất ít trong acide. Cụ thể trong :*

- *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99,5 %, chỉ hòa tan 0,1 % iso-butane ;*
- *HF 99,5 %, chỉ hòa tan 2,4 ÷ 3,6 % iso-butane*

## Tính chất hoá lý của 2 loại acide

	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Khối lượng phân tử	20,01	98,08
Nhiệt độ sôi, °C	19,4	290
Điểm chảy, °C	-82,8	10
Tỉ trọng $d_4^{15}$	0,99	1,84
Độ nhớt động lực, cP	0,256 (0°C)	33 (15°C)
Tính tan, % trọng lượng		
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / acide 100% (27 °C)	2,7	-
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / acide 99,5% (13 °C)	-	0,1
HF / <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (27 °C)	0,44	-
HF / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (27 °C)	0,90	-

## *VI- Cơ chế phản ứng*

- *Quá trình alkyl hóa  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  bởi các oléfine là một quá trình hết sức phức tạp với rất nhiều các phản ứng phụ có thể xảy ra ;*
- *Với các chất xúc tác là HF và  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , phản ứng xảy ra theo cơ chế ion carbonium*

# Phản ứng chính

Là phản ứng alkyl hóa  $i-C_4$  bởi  $C_4^= \rightarrow 3$  giai đoạn :

- **Giai đoạn khởi đầu mạch :**

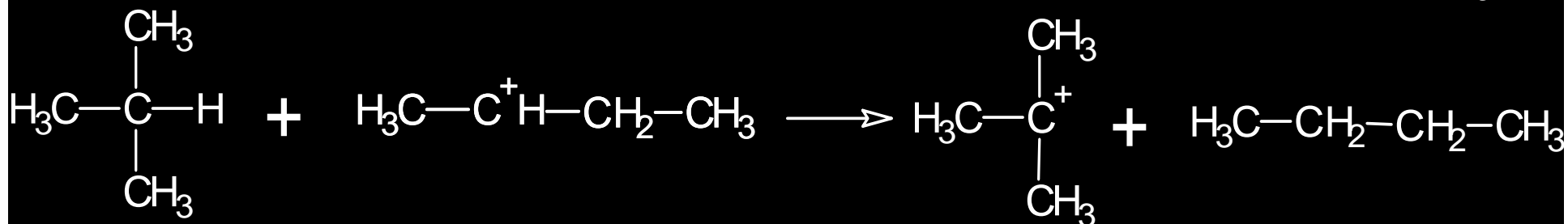
Oléfine, butène-1 hoặc butène-2, được proton hoá bởi acide ( $HF$ ,  $H_2SO_4$ ) để tạo thành 1 ion carbonium bậc 2



Các ion carbonium bậc 2 được tạo thành sẽ cân bằng với hỗn hợp butène-1 và butène-2 (butène-2 chiếm đa số):

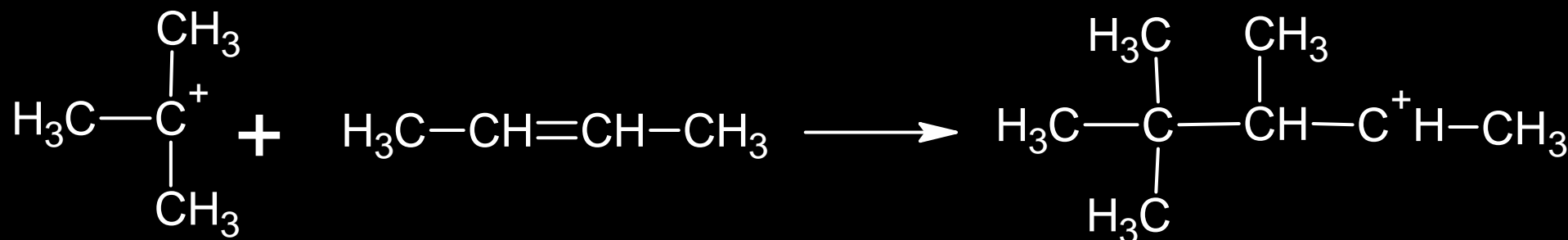


Các ion carbonium bậc 2 này đồng thời sẽ phản ứng với các  $i-C_4$  = cách trao đổi 1 nguyên tử H  $\rightarrow iC_4^+ + n-C_4H_{10}$  :





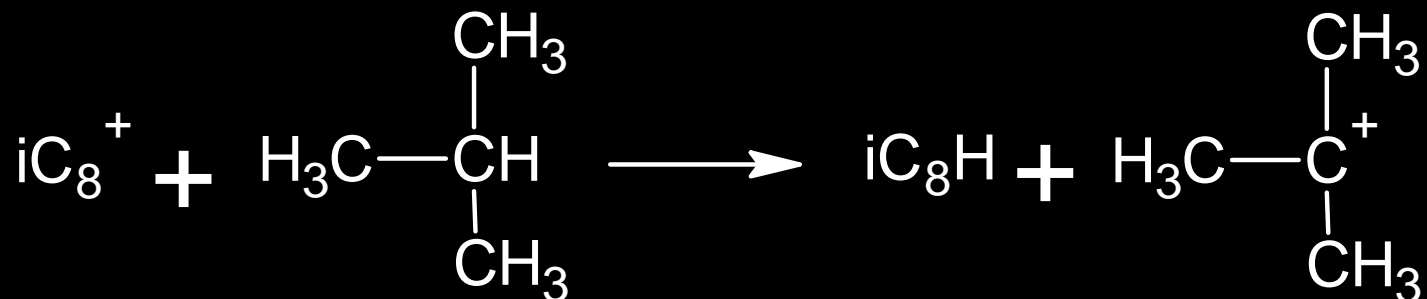
- ***Giai đoạn phát triển mạch :***
- *Bao gồm 3 phản ứng liên tiếp nhau : phản ứng alkyle hóa, isomer hóa và trao đổi H*
- ***Phản ứng alkyle hóa :***
- *Khi nồng độ của carbocation tertibutyle  $iC_4^+$  đủ lớn, butène-2 sẽ tiến hành phản ứng alkyle hóa với chúng để tạo thành các  $2,2,3TMP^+$  :*





■ **Phản ứng trao đổi H :**

*Quá trình khử proton được tiến hành khi i-butane trao đổi một nguyên tử H với  $iC_8^+$  để tạo thành  $C_8H$  và carbocation tertibutyle  $iC_4^+$  :*



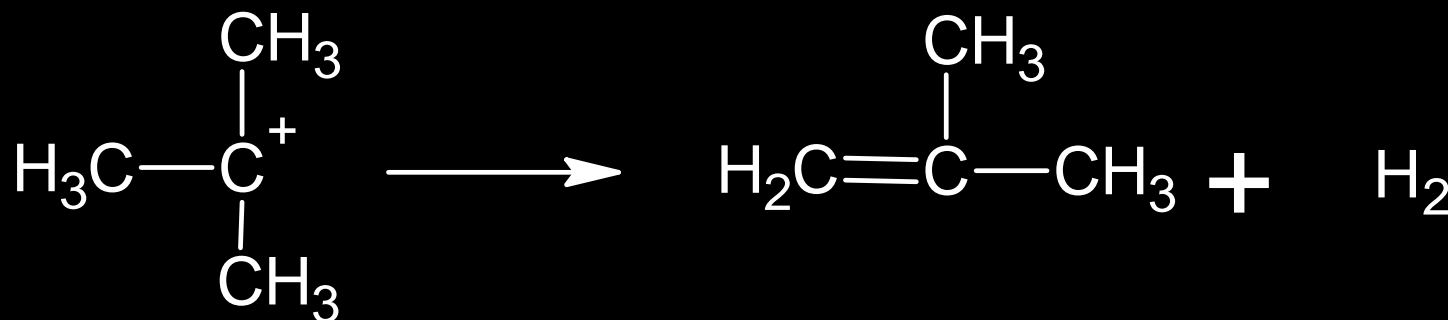
*$iC_8H = 2,2,4TMP$  (2,2,4-triméthylpentane)*

*hoặc 2,3,4TMP (2,3,4-triméthylpentane)*

*hoặc 2,3,3TMP (2,3,3-triméthylpentane)*

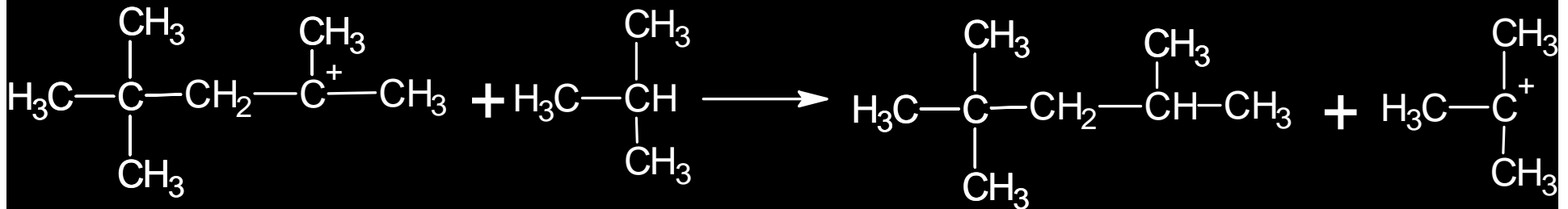
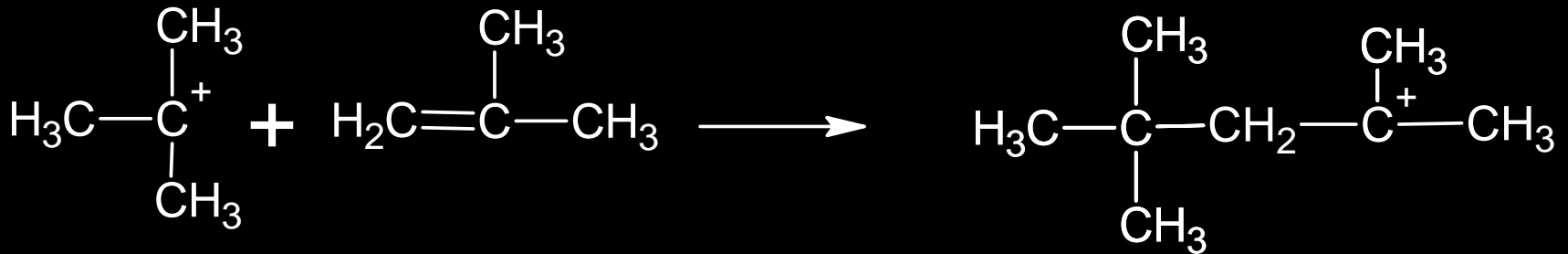
- ***Giai đoạn đứt mạch :***

*Bao gồm những phản ứng làm giảm nồng độ của các carbocation tertibutyle  $iC_4^+$  . Trong đó, có thể kể đến phản ứng khử proton các carbocation tertibutyle  $iC_4^+$  tạo thành iso-butène :*



*(iso-butène)*

- Các iso-butène được tạo thành lại tham gia vào quá trình alkyle hóa các iso-butane, tiếp tục tạo thành sản phẩm, do đó, làm tăng vọt lượng tiêu thụ iso-butane lên rất nhiều :



- Trên đây là cơ chế của quá trình alkyle hóa  $i\text{-C}_4$  bằng  $n\text{C}_4^-$ . Nếu xét quá trình alkyle hóa bởi  $\text{C}_3^-$ , bởi  $i\text{-C}_4^-$  và bởi  $\text{C}_5^-$  sẽ phức tạp hơn nhiều và được xem là các phản ứng phụ vì sản phẩm của các phản ứng này chỉ đạt  $\approx \leq 30\%$  m của alkylat.

# *Các phản ứng phụ*

- *Là các phản ứng tạo thành các phân đoạn nhẹ  $C_5 \div C_7$  và các phân đoạn nặng  $C_9 \div C_{14}$*
- *Gồm các phản ứng chính sau :*
  - *Polyalkyle hóa*
  - *Cracking*
  - *Trao đổi hydro*

- *Polyalkyle hóa* : tạo thành các phân đoạn nặng  $C_9 \div C_{14}$



- *Cracking* : xảy ra theo cơ chế đứt mạch  $\beta$ , tạo thành các phân đoạn nhẹ  $C_5 \div C_7$



- *Trao đổi hydro :*

- *là phản ứng không mong muốn vì :*
- *làm tăng lượng tiêu tốn iso-butane và tạo thành các paraffine nhẹ ;*
- *tạo thành iso-butène, với chất xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sẽ làm tăng lượng sản phẩm nặng.*
- *Thường xảy ra theo cơ chế xúc tác acide :*



- *Tóm lại, ta có :*





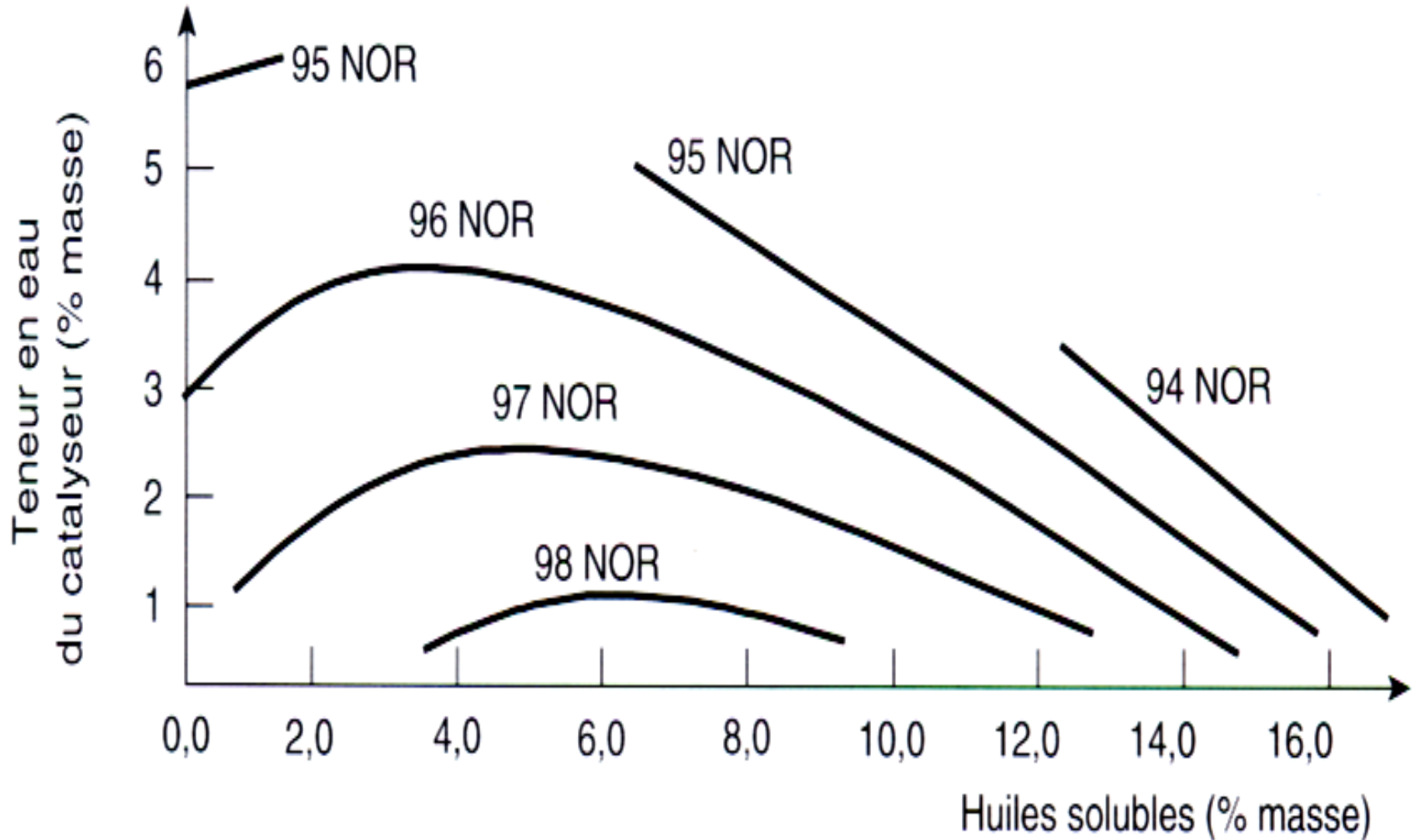
## *VII- Điều kiện tiến hành quá trình*

- *Với chất xúc tác  $H_2SO_4$*

*Có 5 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :*

- *thành phần của chất xúc tác ;*
- *nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng ;*
- *tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine ;*
- *mức độ khuấy trộn ;*
- *thời gian lưu.*

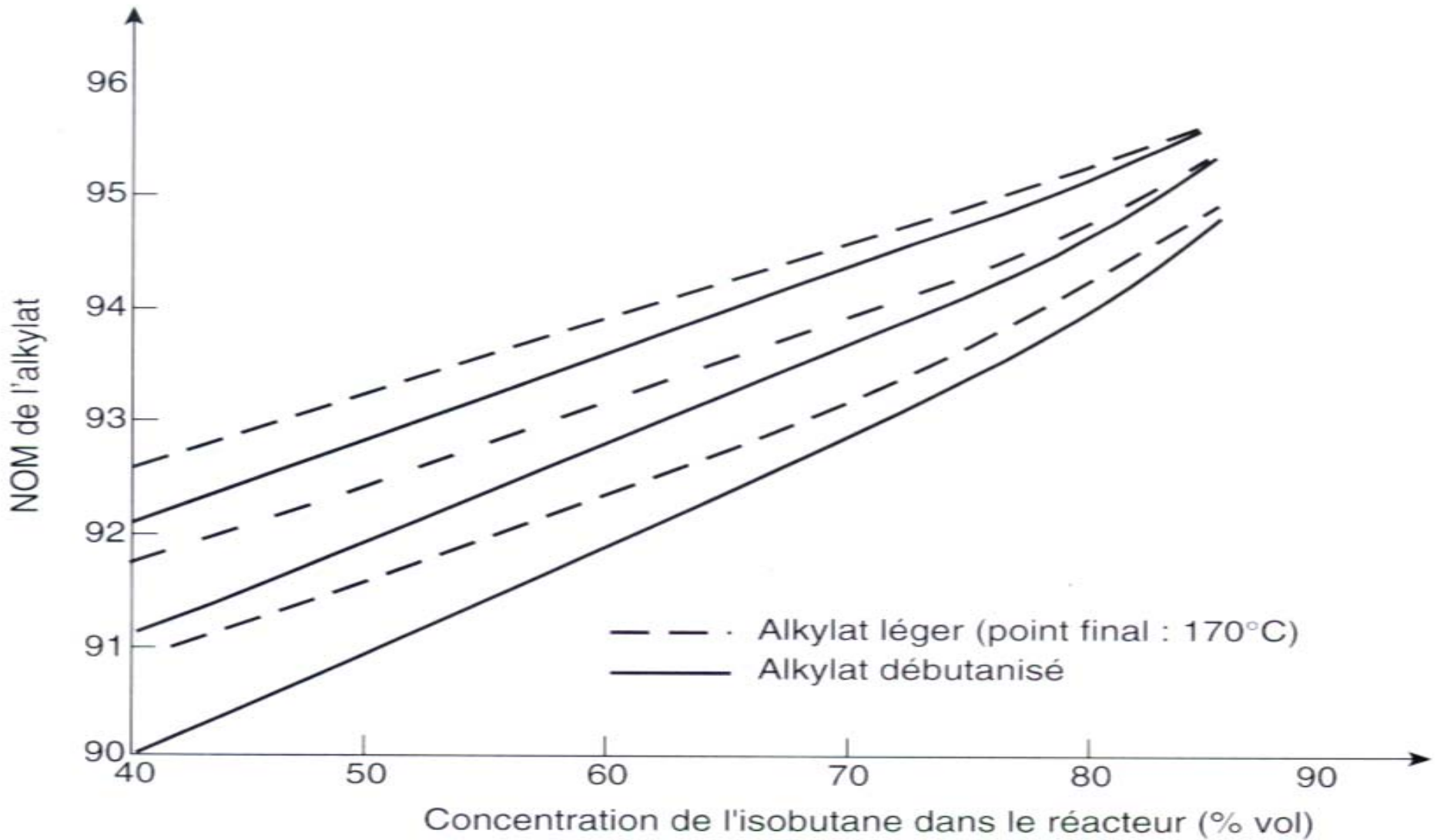
# Ảnh hưởng của hàm lượng nước và dầu hòa tan trong $H_2SO_4$ đến chất lượng của alkylat



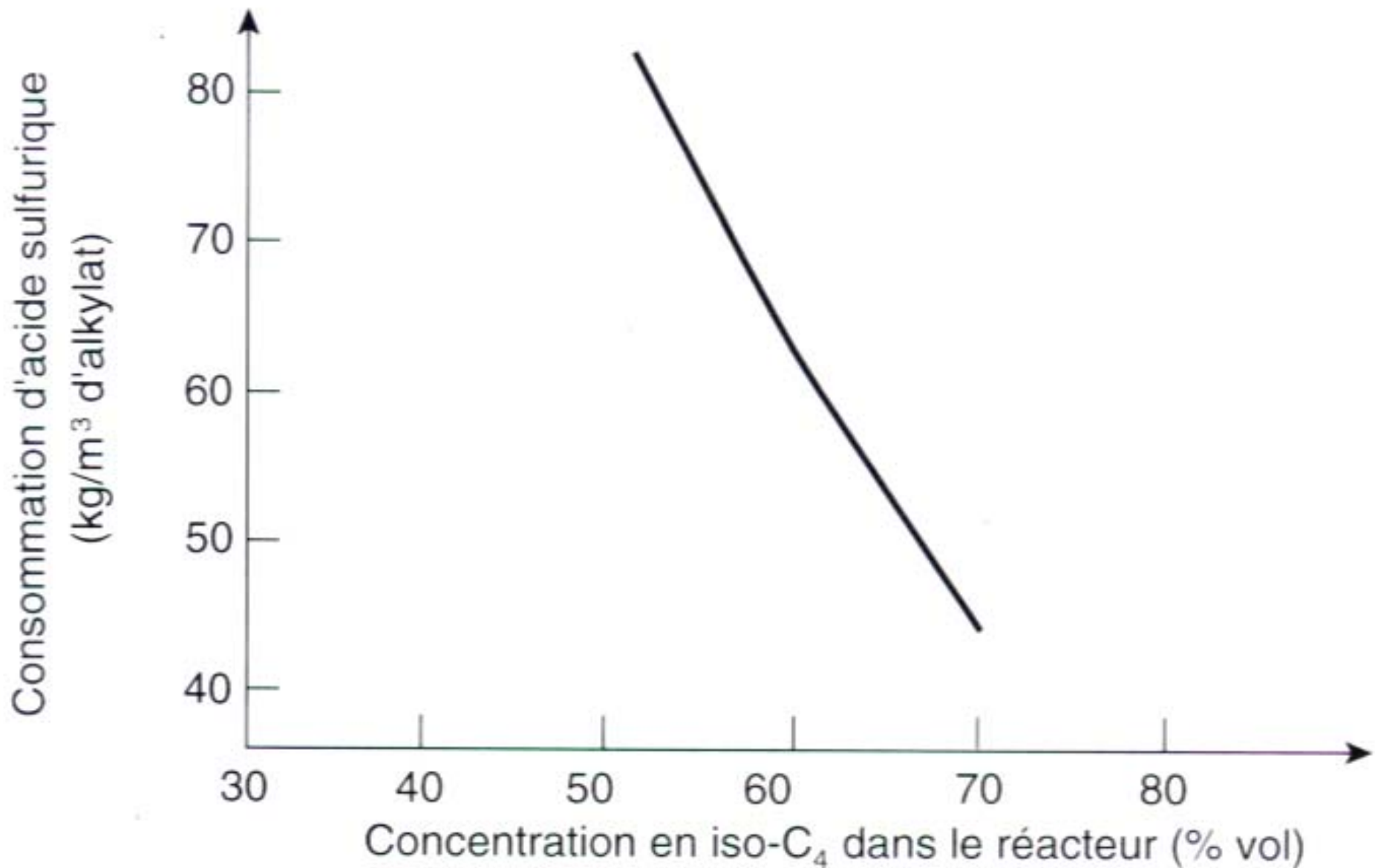
## *Tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine*

- *Tỉ số này khoảng =  $5 \div 15$  ;*
- *Nếu  $< 5$  : sẽ làm giảm rất nhiều chất lượng của alkylat*
- *Nếu  $> 15$  : thực tế không mang lại hiệu quả gì*

# Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến MON của alkylat



*Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến lượng tiêu tốn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



- **Mức độ khuấy trộn :**

- Yếu tố này ảnh hưởng rất lớn đối với quá trình sử dụng CXT  $H_2SO_4$  (ít hơn đối với quá trình sử dụng CXT HF do  $H_2SO_4$  đặc hơn HF) ;
- quá trình khuấy trộn phải đạt hiệu quả để đảm bảo sự tiếp xúc giữa 2 pha là tốt nhất ;
- Nếu  $\nearrow$  tốc độ khuấy trộn 1000  $\nearrow$  3000 rpm  $\rightarrow$  sẽ tăng RON cho xăng lên 7,5 đơn vị

- **Thời gian lưu.**

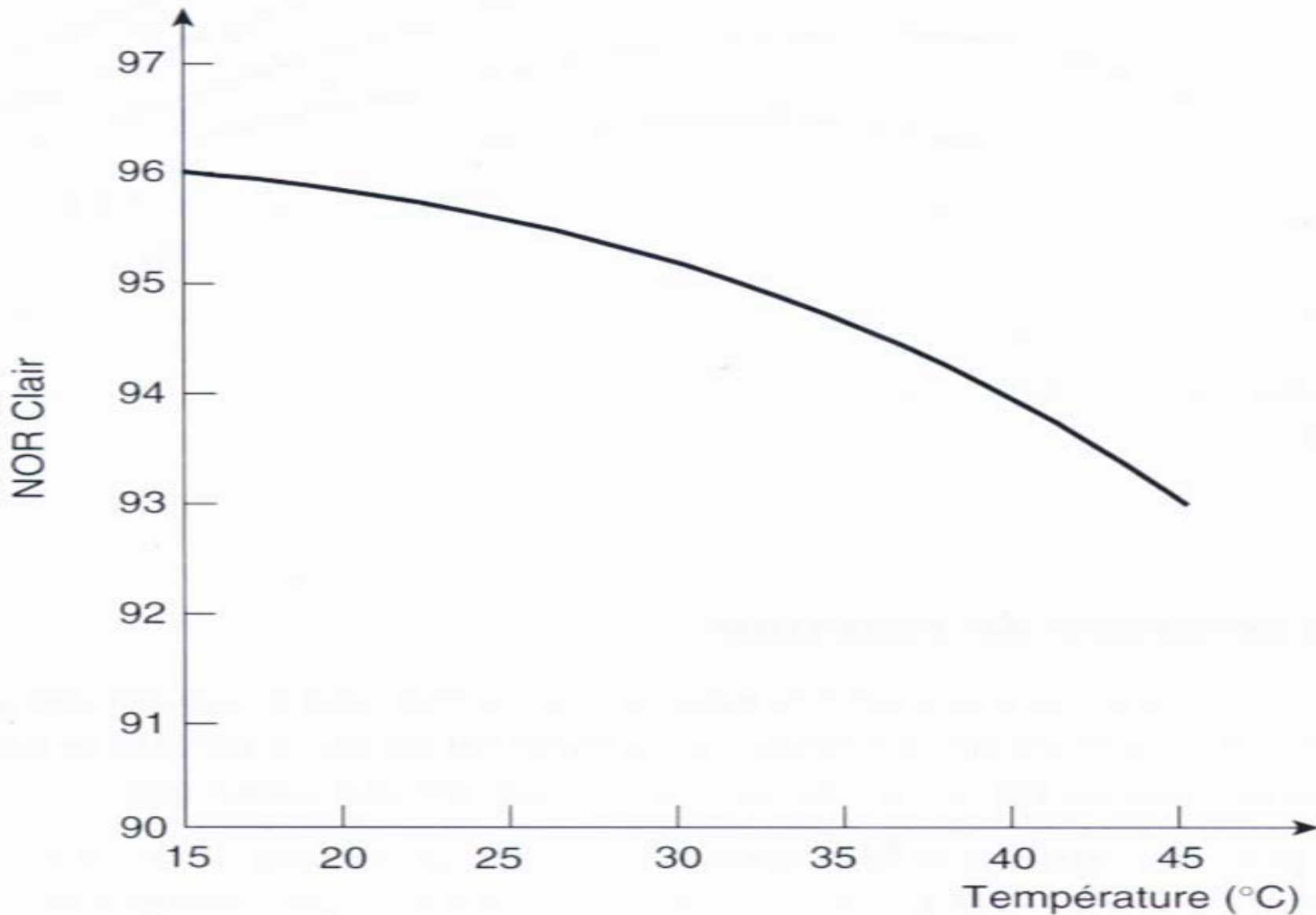
Để tránh các phản ứng phụ xảy ra, đòi hỏi thời gian lưu trong TBPW càng ngắn càng tốt. Tuy nhiên, trong trường hợp alkyl hóa với CXT  $H_2SO_4$  thì thời gian lưu tương đối dài  $\approx 20 \div 30$  phút. Nguyên nhân là do môi khí kết thúc phản ứng, cần phải có thời gian để pha acide đạt được trạng thái bão hòa  $iC_4$  do độ hòa tan  $\ll$  của HC này trong  $H_2SO_4$

## *Với chất xúc tác HF*

*Có 4 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :*

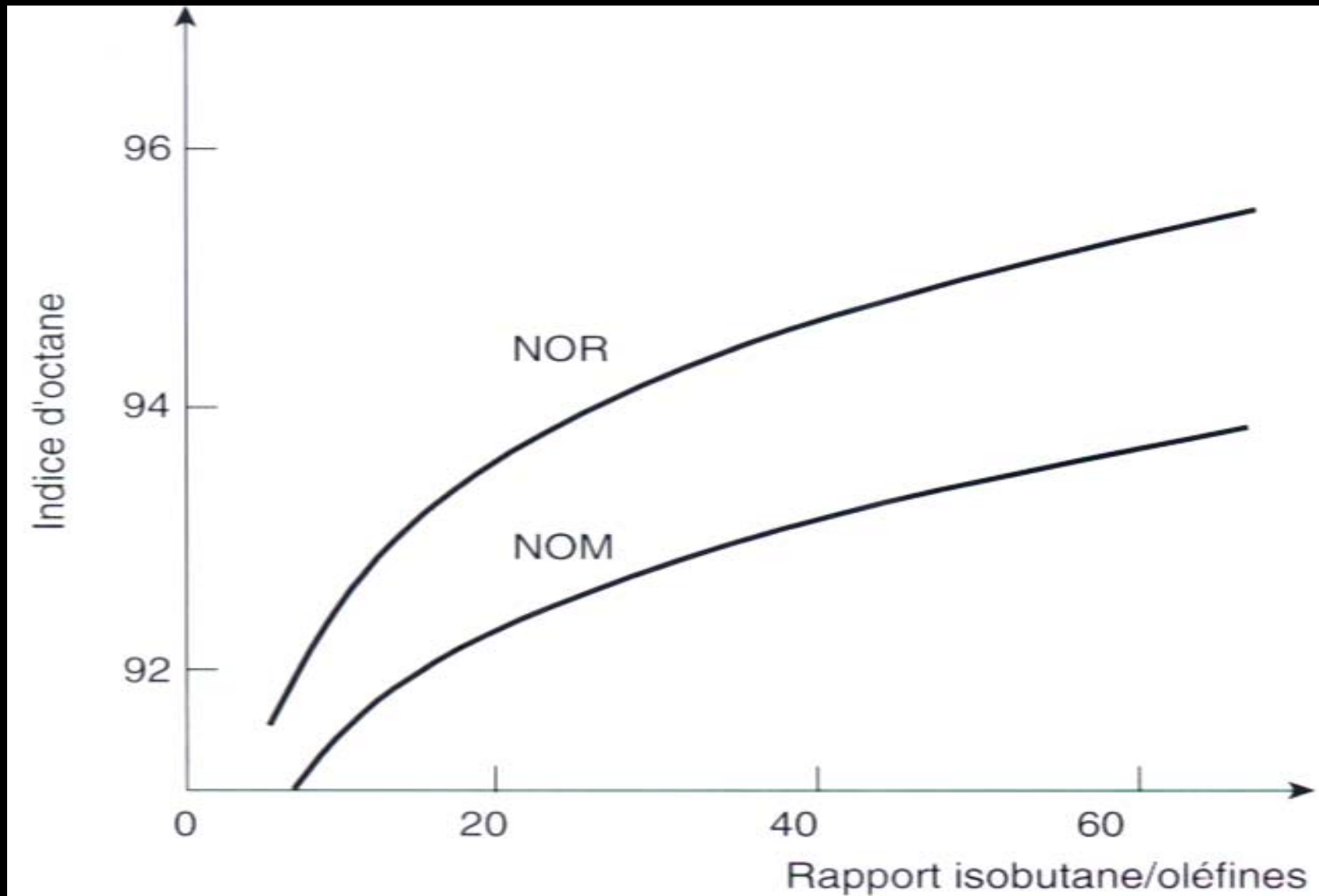
- *thành phần của chất xúc tác ;*
- *nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng ;*
- *tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine ;*
- *thời gian lưu*

*Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến RON của alkylat với nguyên liệu là phân đoạn C4 của FCC*

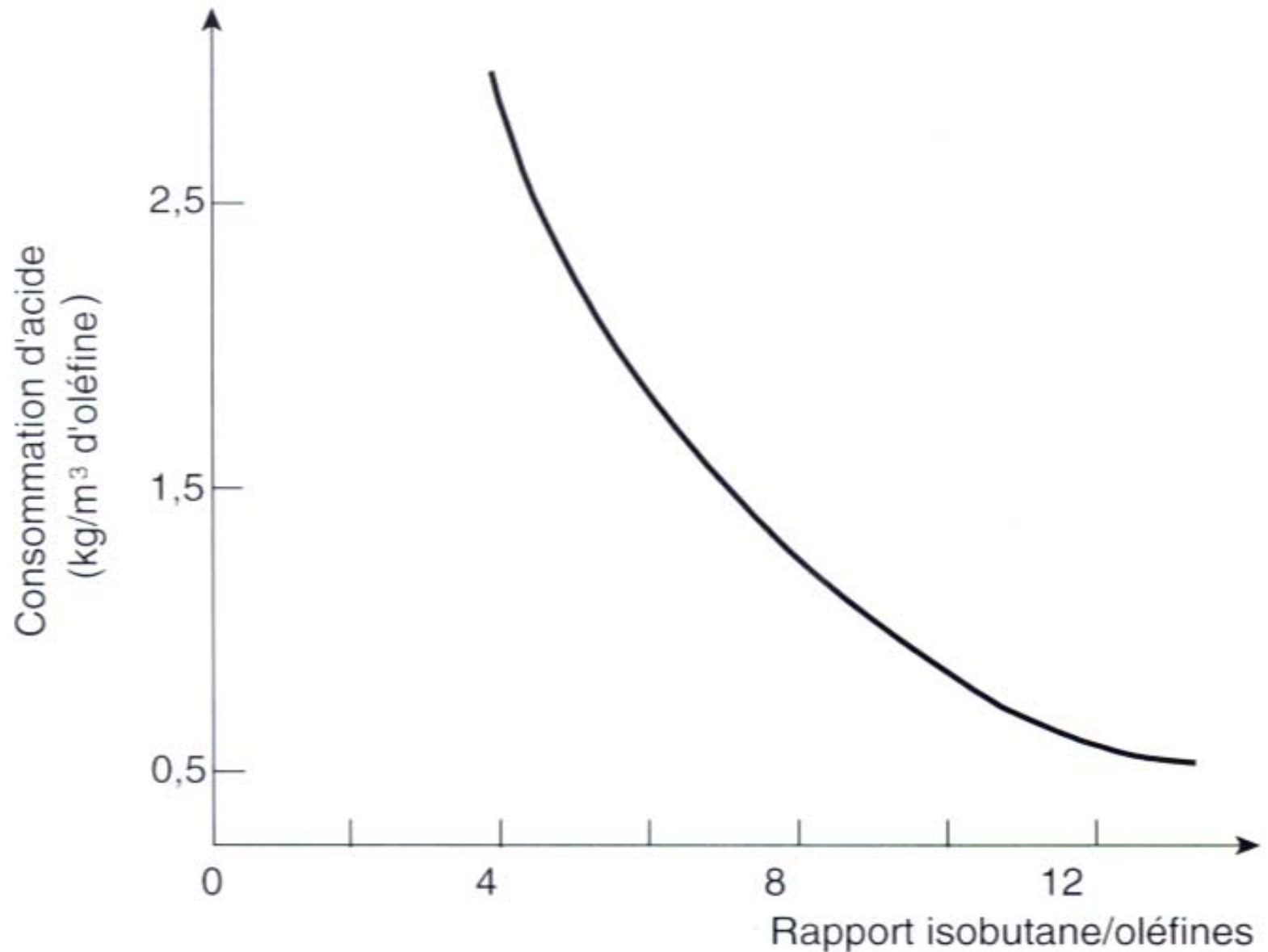




# *Ảnh hưởng của tỉ số mol iso-butane / butène đến RON và MON của alkylat*



# *Ảnh hưởng của tỉ số mol iso-butane / butène đến lượng tiêu tốn HF*



# *Thời gian lưu*

*Tương đối ngắn hơn, khoảng 10 ÷ 20 phút*

# VIII- Sơ đồ công nghệ

- *Với chất xúc tác là  $H_2SO_4$* 
  - *Công nghệ Stratco*
  - *Công nghệ Exxon/Kellogg*
- *Với chất xúc tác là HF*
  - *Công nghệ Phillips*
  - *Công nghệ UOP*

## *Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là $H_2SO_4$*

- *Bao gồm 2 công nghệ chính : Stratco và Exxon/Kellogg ;*
- *2 công nghệ này gồm các điểm chung sau : sơ đồ gồm 3 khu vực :*
  - *khu vực phản ứng : tạo thành nhũ tương hydrocarbon trong acide và tại đây xảy ra quá trình alkyle hóa ;*
  - *khu vực lắng và tách 2 pha : acide cho hồi lưu lại đầu quá trình, còn hydrocarbon được đưa sang khu vực phân tách ;*
  - *khu vực phân tách : tách iso-butane thừa/n-butane/ alkylat, iso-butane thừa cho hồi lưu lại khu vực phản ứng*

## Sơ đồ cấu tạo của loại TBPW theo công nghệ Stratco

A : chùm ống hình chữ U

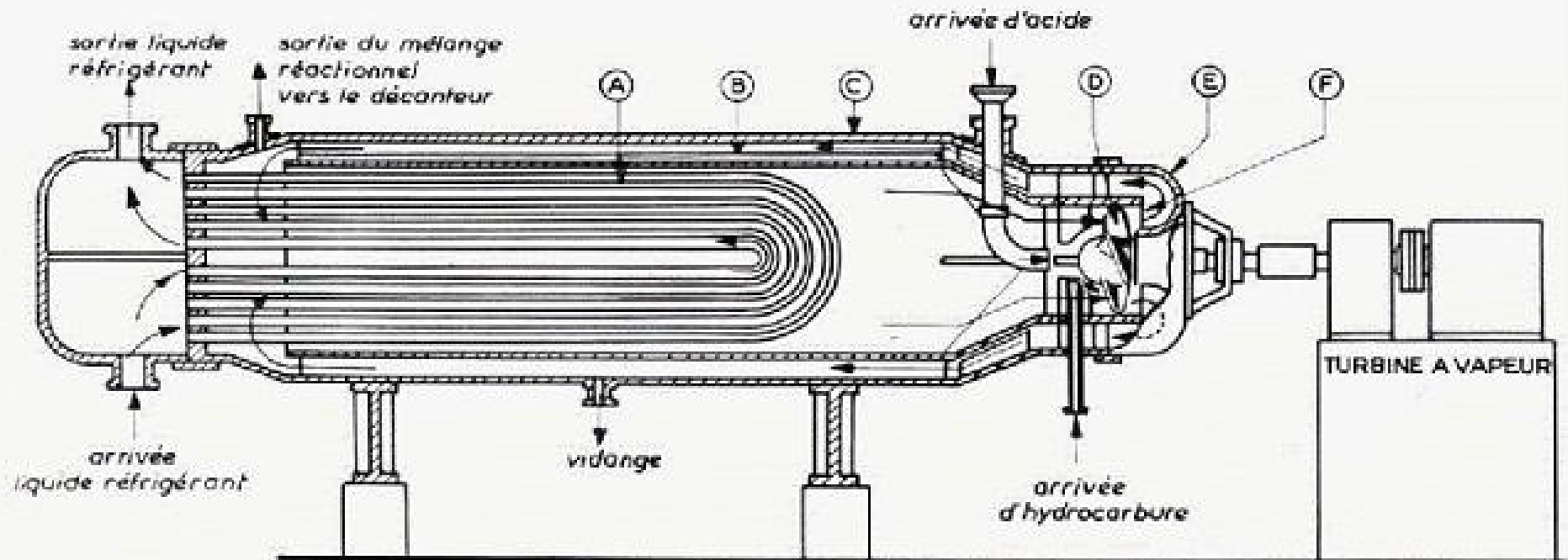
B : khu vực ngoại biên dọc theo thành  
thiết bị

C : Vỏ TBPW

D : Turbine

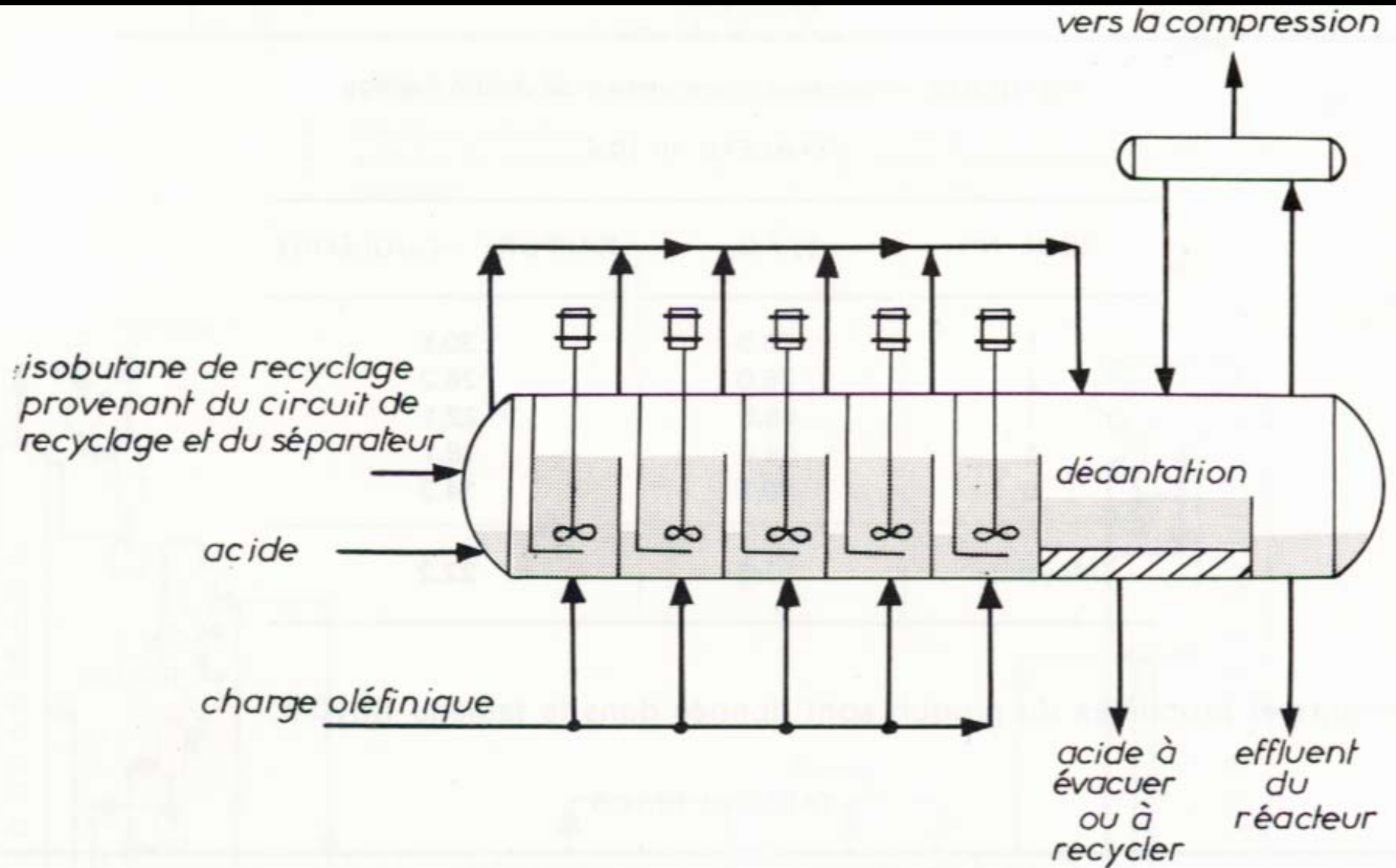
E : Dầu thủy lực

F : bộ phận phân tán



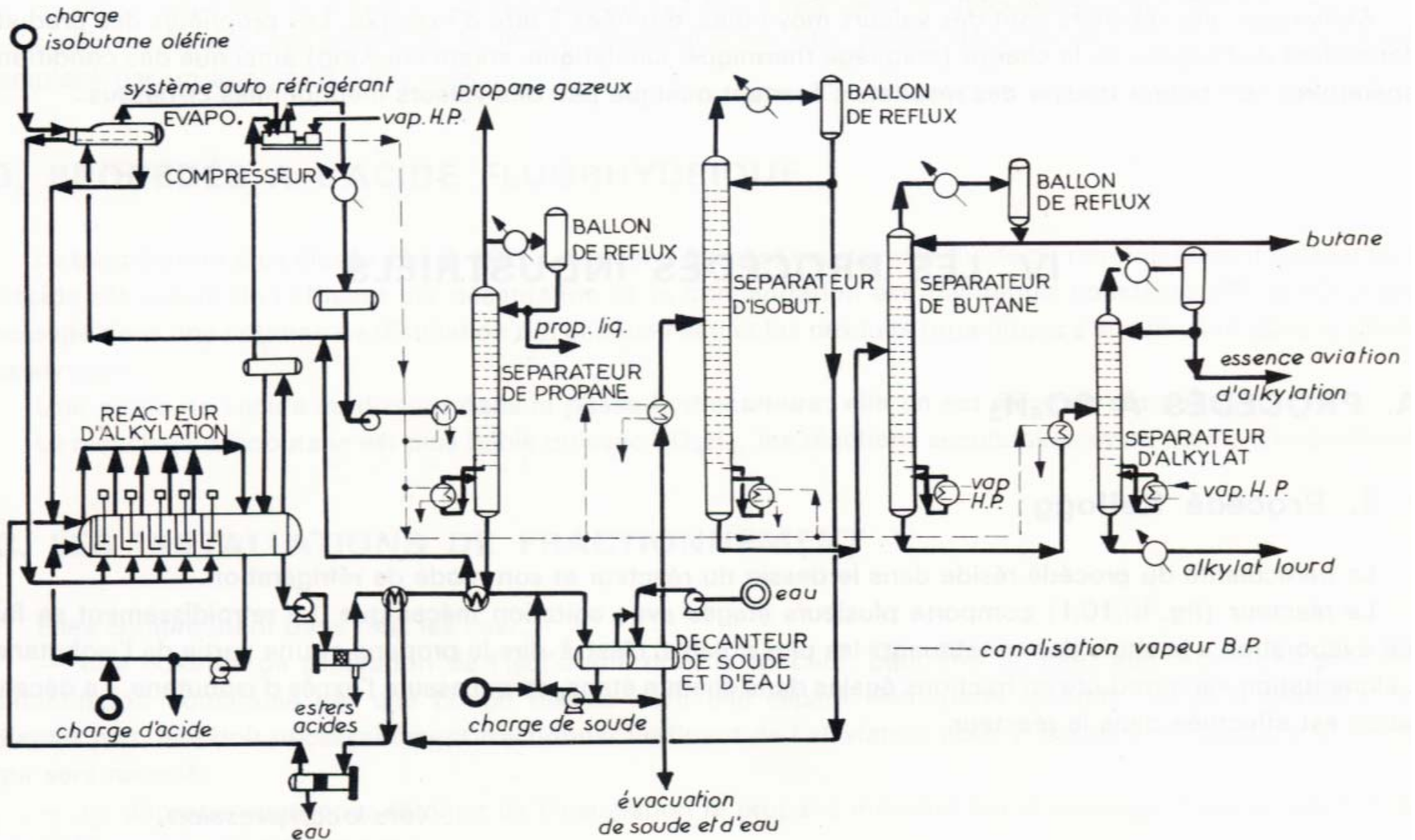


# Sơ đồ cấu tạo của loại thiết bị phản ứng theo công nghệ Exxon/Kellogg





# Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Exxon/Kellogg sử dụng chất xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



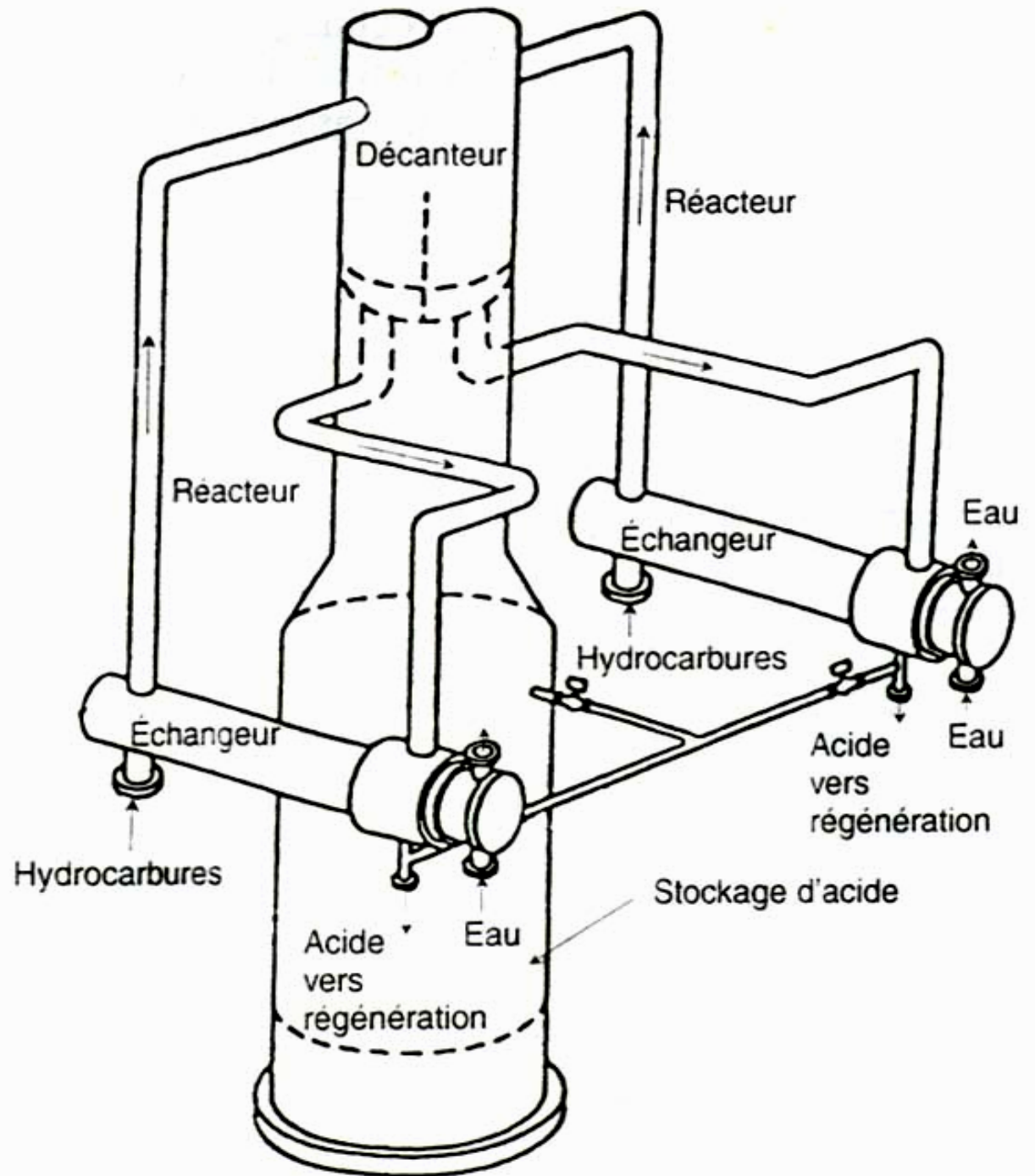
## Quá trình tái sinh $H_2SO_4$

- Quá trình alkyle hóa sử dụng CXT là  $H_2SO_4$  luôn tạo thành đồng thời một lượng rất lớn bùn acide (trong đó,  $H_2SO_4$  chiếm 90% m. Quá trình xử lý bùn này rất phức tạp và tốn kém vì  $H_2SO_4$  không thể tách ra khỏi các hợp chất dầu hòa tan bằng các phương pháp vật lý, mà trước hết phải tiến hành phân hủy bùn acide này, sau đó  $H_2SO_4$  sẽ được tái tạo lại từ  $SO_2$  là sản phẩm của quá trình khử  $H_2SO_4$  bằng các hợp chất dầu hòa tan.
- Nguyên tắc của quá trình tái sinh  $H_2SO_4$  gồm 3 bước sau :
  - phân hủy acide và các dầu hữu cơ thành  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  và  $N_2$  dưới tác động của không khí ;
  - chuyển hóa  $SO_2$  thành  $SO_3$  ;
  - cho  $SO_3$  hợp với nước để tạo thành  $H_2SO_4$  với nồng độ  $\geq 98,5$  % m

## *Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là HF*

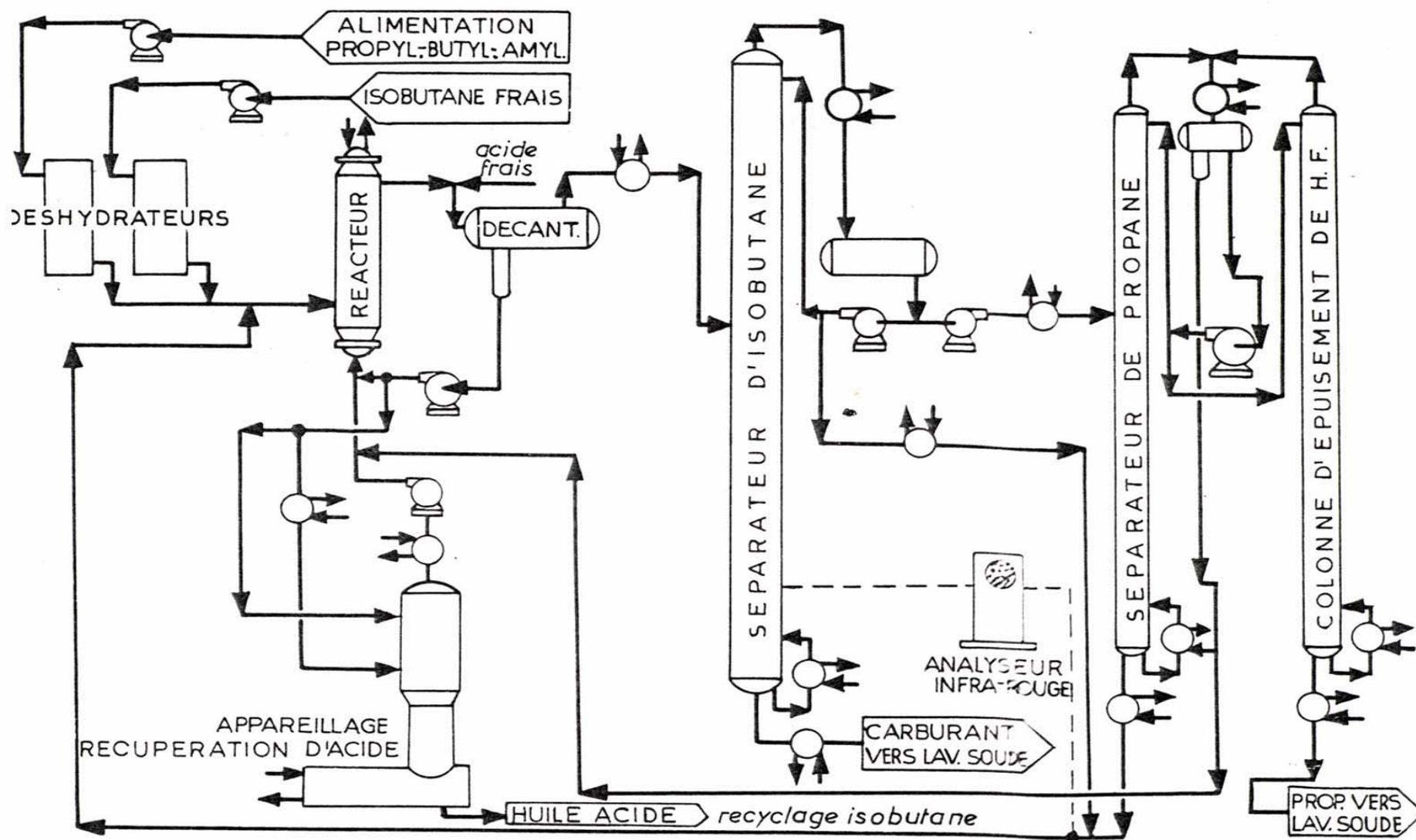
- *Bao gồm 2 công nghệ chính :Phillips và UOP ;*
- *Công nghệ với CXT là HF khác với công nghệ CXT  $H_2SO_4$  ở chỗ là không sử dụng hệ thống khuấy trộn cơ học bằng turbine nên đơn giản hơn (do  $\mu HF < \mu H_2SO_4$  đồng thời độ hòa tan của iso-butane trong HF lớn hơn nhiều)*
- *Hỗn hợp nhũ tương tạo thành với các hạt nhỏ HC khuếch tán trong pha liên tục là acide HF, sẽ được bơm vào phần dưới của TBPW qua hệ thống các ống nhỏ và sẽ đi từ dưới lên trên, sau đó quá trình tách 2 pha acide / HC cũng được thực hiện như đối với  $H_2SO_4$  bằng phương pháp lắng.*
- *T phản ứng duy trì  $\approx 30\text{ }^\circ\text{C}$  cho phép sử dụng nước làm tác nhân làm lạnh cho TBPW*

*Sơ đồ nguyên  
tắc thiết bị  
phản ứng dạng  
ống theo công  
nghệ Phillips*

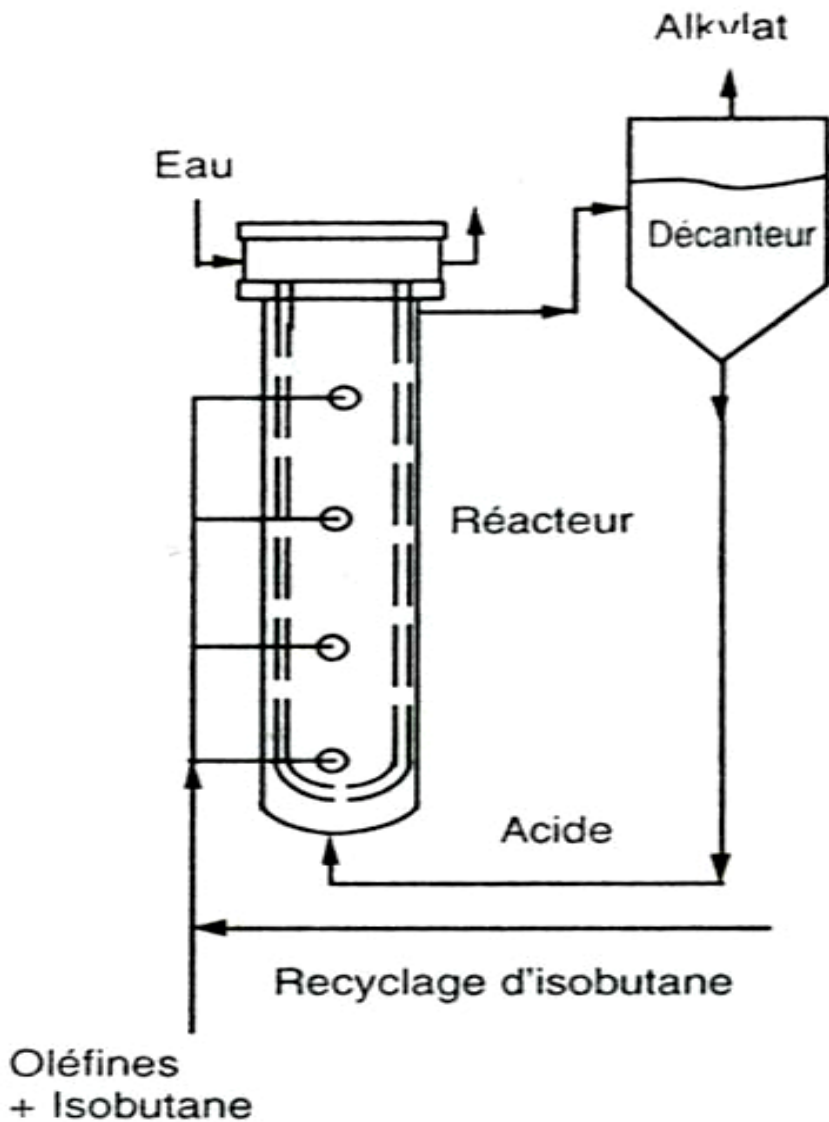




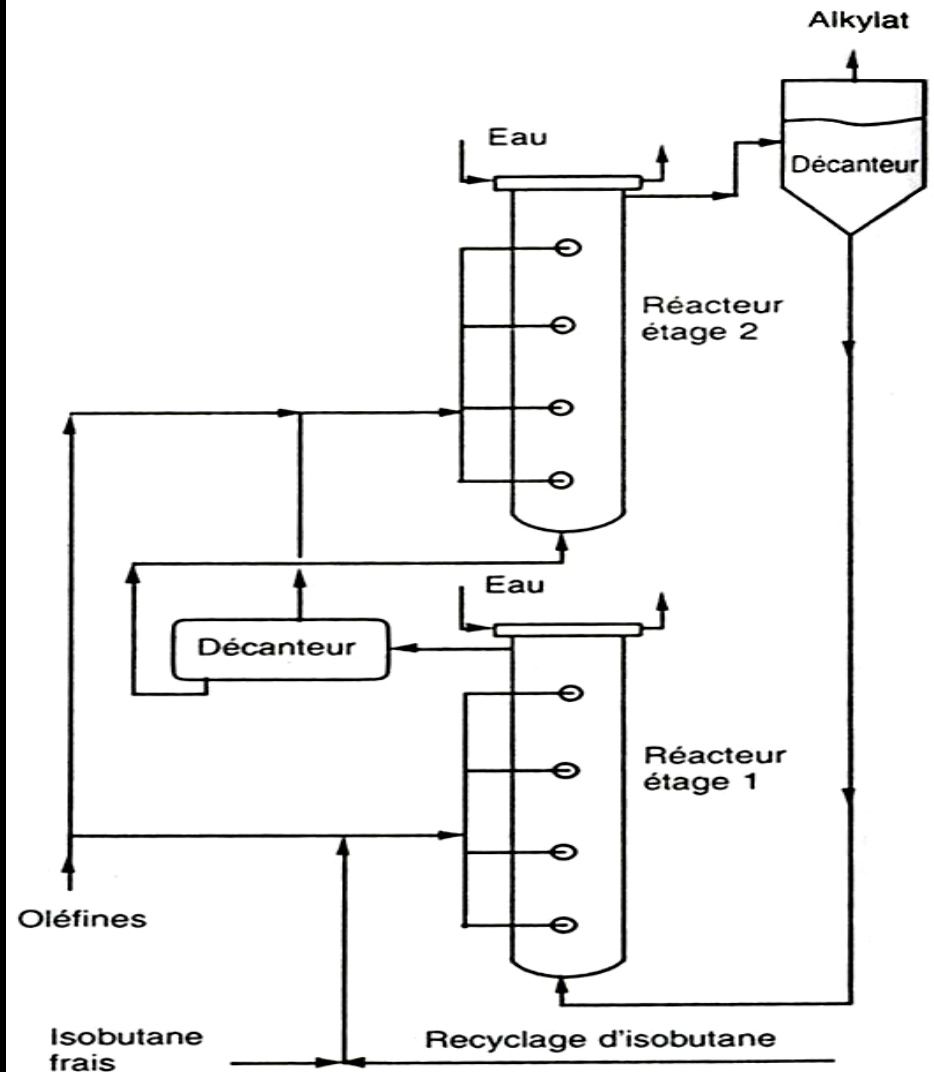
# Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Phillips sử dụng chất xúc tác HF



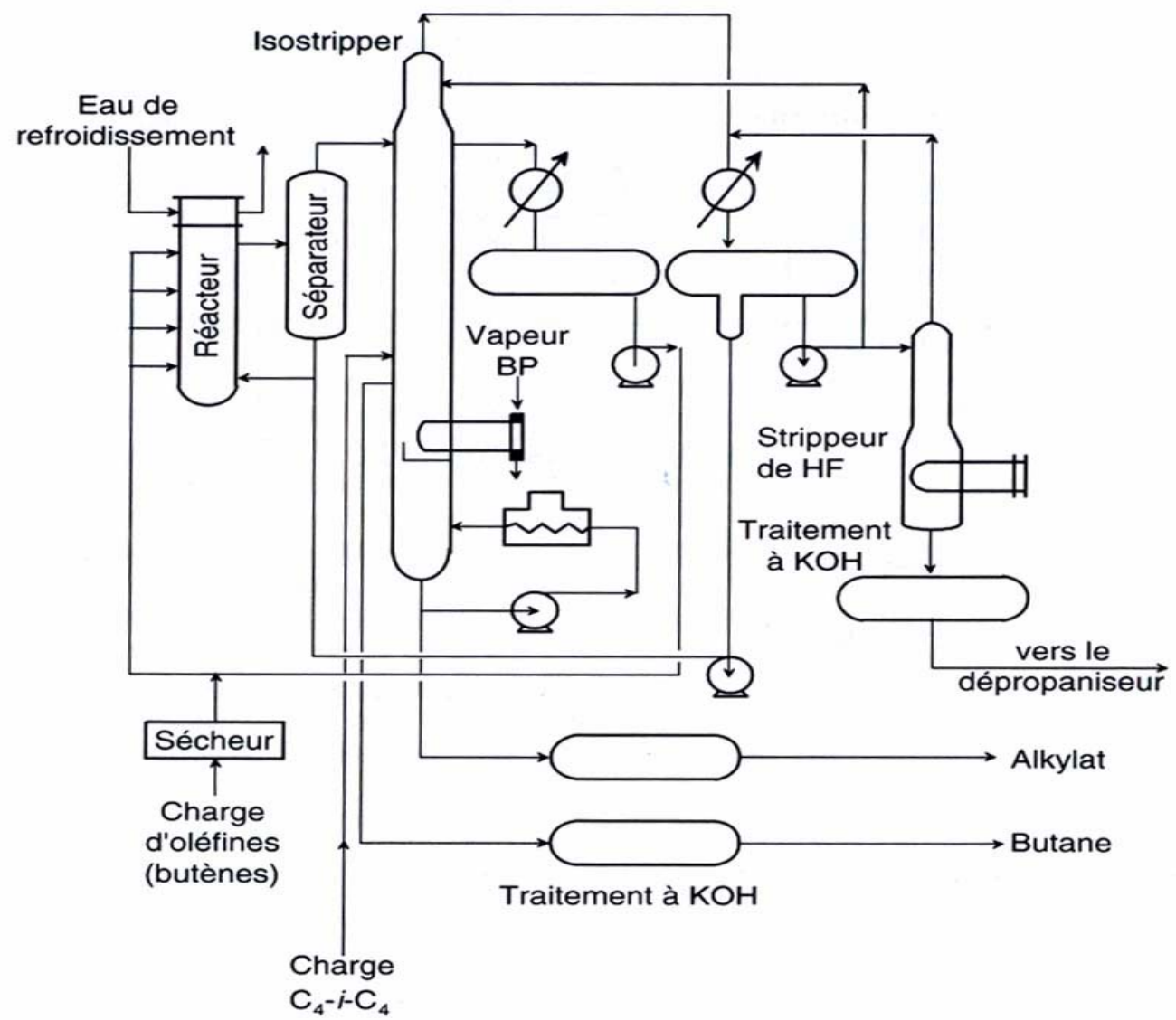
# Sơ đồ nguyên lý TBPW thẳng đứng theo công nghệ UOP



# Sơ đồ 2 TBPW thẳng đứng làm việc liên tục theo công nghệ UOP



# Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ UOP sử dụng chất xúc tác HF



# Các tiêu chuẩn để lựa chọn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hoặc HF

Gồm 4 tiêu chuẩn :

## 1. Chất lượng của alkylat và bản chất nguyên liệu cần xử lý :

Chất lượng của alkylat gần như là như nhau đối với các công nghệ khác nhau sử dụng các chất xúc tác khác nhau ; Tuy nhiên, với nguyên liệu không chứa iso-butène (đến từ phân xưởng MTBE) chẳng hạn thì alkylat thu được từ quá trình sử dụng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có RON cao hơn.

## 2. Giá thành chất xúc tác :

Tuy giá thành của HF đắt hơn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nhưng nhìn chung chi phí cho chất xúc tác / giá thành sản phẩm chiếm đến 33% đối với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và chỉ 5% đối với HF, do lượng tiêu thụ acide HF bé hơn vì người ta có thể tiến hành tái sinh HF ngay trong nhà máy



### *3. Giá thành của giai đoạn phân tách và làm lạnh :*

- *Giá thành của giai đoạn làm lạnh cũng lớn hơn khi sử dụng chất xúc tác  $H_2SO_4$  do phải lắp đặt các máy nén lớn ;*
- *Ngược lại, giá thành của giai đoạn phân tách lại lớn hơn khi sử dụng chất xúc tác HF do tỉ số iso-butane / oléfine cao hơn, trừ trường hợp sử dụng công nghệ UOP với nhiều thiết bị phản ứng làm việc liên tục.*

### *4. An toàn nhà máy :*

- *Đây là một tiêu chuẩn rất quan trọng vì cả 2 loại acide đều ăn mòn rất mạnh ;*
- *Ở T môi trường, HF ở thể hơi ( $T_s = 19,4\text{ }^\circ\text{C}$ ), có độ bay hơi lớn ; Trong khi đó  $H_2SO_4$  lại ở thể lỏng có áp suất hơi bão hòa thấp ( $T_s \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ )*