

[www.mientayvn.com](http://www.mientayvn.com)

Khi đọc qua tài liệu này, nếu phát hiện sai sót hoặc nội dung kém chất lượng xin hãy thông báo để chúng tôi sửa chữa hoặc thay thế bằng một tài liệu cùng chủ đề của tác giả khác.

Bạn có thể tham khảo nguồn tài liệu được dịch từ tiếng Anh tại đây:

[http://mientayvn.com/Tai\\_lieu\\_da\\_dich.html](http://mientayvn.com/Tai_lieu_da_dich.html)

Thông tin liên hệ:

Yahoo mail: [thanhlam1910\\_2006@yahoo.com](mailto:thanhlam1910_2006@yahoo.com)

Gmail: [frbwrthes@gmail.com](mailto:frbwrthes@gmail.com)

**Theo yêu cầu của khách hàng, trong một năm qua, chúng tôi đã dịch qua 16 môn học, 34 cuốn sách, 43 bài báo, 5 sổ tay (chưa tính các tài liệu từ năm 2010 trở về trước) Xem ở đây**

**DỊCH VỤ  
DỊCH  
TIẾNG  
ANH  
CHUYÊN  
NGÀNH  
NHANH  
NHẤT VÀ  
CHÍNH  
XÁC  
NHẤT**

Chỉ sau một lần liên lạc, việc dịch được tiến hành

Giá cả: có thể giảm đến 10 nghìn/1 trang

Chất lượng: Tạo dựng niềm tin cho khách hàng bằng công nghệ 1. Bạn thấy được toàn bộ bản dịch; 2. Bạn đánh giá chất lượng. 3. Bạn quyết định thanh toán.

# BÀI 1. VAI TRÒ CỦA QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

Mã bài: HD E1

## Giới thiệu

Yêu cầu về số lượng và chất lượng các sản phẩm nhẹ, nguyên liệu cho các ngành công nghiệp hoá học là rất lớn, nếu chỉ chưng cất trực tiếp từ dầu thô thì không thể đáp ứng nhu cầu. Do đó cracking xúc tác đóng vai trò quan trọng để chuyển hoá các phần nặng của dầu thành các sản phẩm nhẹ và tạo nguyên liệu cho hoá dầu.

## Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học sinh có khả năng:

- Mô tả nhu cầu về số lượng và chất lượng của xăng nhiên liệu
- Mô tả quá trình sản xuất xăng.

## Nội dung

### 1.1. Nhu cầu về số lượng và chất lượng của xăng nhiên liệu

#### 1.1.1. Nhu cầu tăng số lượng

Nhiên liệu sản xuất từ dầu mỏ gồm có:

- Nhiên liệu khí (FG)
- Xăng ô tô, xăng máy bay
- Nhiên liệu phản lực và dầu hỏa dân dụng (Jet/Kero)
- Nhiên liệu Diesel (DO)
- Nhiên liệu cho các lò đốt công nghiệp (FO)

Nhiên liệu cho giao thông vận tải có 2 loại chính là xăng ô tô và nhiên liệu diesel. Sự phát triển không ngừng của nền kinh tế thế giới, nhiên liệu sử dụng cho giao thông vận tải cũng tăng liên tục do đó yêu cầu về số lượng xăng nhiên liệu cũng tăng lên dẫn đến tăng nhu cầu dầu mỏ. Trong bảng.1.1. cho thấy nhu cầu dầu mỏ thế giới từ 1970÷2020.

Bảng 1.1. Tiêu thụ dầu thế giới 1990÷2020 (International Energy Outlook)

Khu vực	Năm			Dự báo					Tăng TB năm,%
	1990	1995	1996	2000	2005	2010	215	2020	
Các nước công nghiệp phát triển									
Bắc Mỹ	1050,6	1094,3	1128,3	1216,2	1305,9	1419,5	1491,5	1551,7	1,4
Tây Âu	664,4	724,4	733,4	733,8	744,8	766,3	781,8	739,7	0,3
Châu Á	319,3	359,7	364,1	395,1	413,2	442,3	473,2	505,2	1,4
Tổng	2034,2	2178,2	2225,8	2340,0	2489,3	2628,1	2741,3	2850,8	1,1
Đông Âu và Liên xô (cũ)									

Khu vực	Năm			Dự báo					Tăng TB năm,%
	1990	1995	1996	2000	2005	2010	215	2020	
	515,0	303,1	292,3	302,8	341,8	401,2	462,9	520,7	2,2
Các nước đang phát triển									
Châu Á	391,4	580,5	610,3	682,5	851,9	1023,5	1224,1	1474,4	3,8
Tr. Đông	175,1	210,6	215,4	225,8	255,1	288,0	324,0	366,0	2,2
Châu Phi	108,2	118,2	123,1	159,1	188,7	210,9	236,6	262,9	3,2
Trung Nam Mỹ	175,1	200,4	205,1	266,8	316,3	175,4	437,2	505,2	3,8
Tổng	849,8	1109,7	1153,9	1334,2	1611,9	1897,8	2221,8	2806,5	3,5
Tổng thế giới	3399	3591	3672	3977	4443	4927	4526	5980	2,1

Cơ cấu nhiên liệu được sản xuất từ dầu mỏ được thể hiện trong bảng 1.2.

Bảng 1.2. Cơ cấu sản phẩm nhiên liệu từ dầu mỏ được sử dụng ở Việt Nam (1990÷1998)

STT	Loại sản phẩm	tỷ lệ % khối lượng
Nhiên liệu		
1	Nhiên liệu khí (F.G),LPG	8÷10
2	Xăng ô tô, xăng máy bay	22÷25
3	Nhiên liệu phản lực và dầu hỏa dân dụng (Jet/Kero)	11÷15
4	Nhiên liệu Diezen (D.O)	40÷45
5	Nhiên liệu cho các lò đốt công nghiệp(F.O)	15÷20
Phi nhiên liệu		
6	Dầu nhờn	2÷3

Bảng 1.3. Tình hình tiêu thụ sản phẩm dầu ở Việt Nam (1990÷1998)

Tiêu thụ sản phẩm dầu,tấn	1990	1995	1996	1997	1998
LPG	1.000	55.000	76.000	249.000	177.000
Xăng	700.800	1.378.100	1.310.000	1.376.000	1.564.000
Dầu hỏa	229.000	260.000	324.000	269.000	300.000
Nhiên liệu Phản lực	120.000	229.000	237.000	391.000	300.000

Nhiên liệu Điezen	1.353.000	2.724.000	3.103.000	3.347.000	3.642.000
Nhiên liệu đốt lò	568.000	891.000	1.072.000	961.000	1.321.000
Dầu nhờn	65.210	122.000	142.000	155.000	167.000
Nhựa đường	36.000	104.000	163.000	142.000	155.000
Tổng các sản phẩm dầu	3.072.000	5.763.000	6.427.000	6.890.000	7.626.000

*Nguồn: Statistic General Department, Bộ Thương Mại, Tổng cục Hải quan, Kinh tế Việt nam và Thế giới(98–99)*

Với những số liệu cụ thể nêu trong bảng 1.2, và 1.3. cho thấy sự gia tăng nhu cầu về số lượng các sản phẩm dầu nói chung và xăng ô tô nói riêng. Ở Việt nam năm 1990 mới chỉ sử dụng có 700.000 tấn xăng nhưng đến năm 1998 đã tiêu thụ tới 1.564.000 tấn.

### **1.1.2. Yêu cầu tăng chất lượng và các công nghệ sản xuất xăng**

Do sự tiến bộ của công nghiệp chế tạo ô tô, để tăng công suất động cơ người ta đã chế tạo các động cơ có tỷ số nén ngày càng cao, các loại xe đời cũ trước (1980) xe thường có tỷ số nén từ 7÷8. Nhưng ngày nay các xe đời mới được sản xuất có tỷ số nén 9÷10. Do sự tăng chất lượng các loại xe ô tô nên cũng đòi hỏi chất lượng xăng nhiên liệu phải thay đổi cho phù hợp. Những loại xe đời cũ có tỷ số nén thấp chỉ cần sử dụng loại xăng có trị số octan RON 83÷85. Các loại xe đời mới yêu cầu xăng có trị số octan RON 90, RON 92, RON 95 và RON 98.

Xăng chưng cất trực tiếp từ dầu mỏ đã ít về khối lượng lại còn kém về chất lượng. Nhiều giải pháp công nghệ đã ra đời nhằm làm tăng trị số octan RON như công nghệ crackking, reforming, isome hóa, alkyl hóa. Ngoài ra còn tìm các loại phụ gia cho thêm vào xăng để tăng trị số octan như Tetra Etyl Chì, Mêtyl–Ter–butyl–Eter(MTBE), vv..

Một số quá trình công nghệ đã nâng cao được trị số octan nhưng các chất làm tăng trị số octan như các hợp chất thơm đặc biệt là Benzen rất có hại cho sức khỏe con người.

Tiêu chuẩn cho phép hàm lượng Benzen trong xăng trước cho phép tới 5% thể tích, nhưng nay đã yêu cầu phải < 1% thể tích. Các loại phụ gia cho vào xăng để tăng trị số octan như Tetra Etyl Chì, MBTE thì hiện nay cũng đã cấm sử dụng như xăng chì, và MBTE cũng chỉ sử dụng một cách giới hạn.

Các chất gây ô nhiễm không khí như lưu huỳnh cũng yêu cầu phải giảm nhiều chỉ cho phép lưu huỳnh trong xăng < 10 phần triệu.

Như vậy công nghệ chế biến dầu mỏ phải không ngừng phát triển để gia tăng thỏa mãn yêu cầu cả về số lượng và chất lượng đối với xăng nhiên liệu đáp ứng yêu cầu của kỹ thuật đối với động cơ và yêu cầu khắt khe để bảo vệ môi trường.

## 1.2.Các phân đoạn nặng từ dầu thô, Sự cần thiết phải có quá trình Cracking

### 1.2.1. Các phân đoạn nặng từ dầu thô

Các phân đoạn nặng có nhiệt độ sôi trên 360°C có trong phần cặn còn lại của chưng cất khí quyển thường chiếm tỷ lệ cao, trung bình từ 30÷70% tùy theo từng loại dầu nhẹ, dầu nặng khác nhau. Xem bảng 1.4.

- Trong bảng 1.4.cho thấy 02 loại dầu:
- Dầu nhẹ có tỷ trọng 35°API, dầu nặng 25°API và thành phần tự nhiên của dầu cho sản phẩm tương ứng là khí, xăng, các phân đoạn trung bình (diezen) và các phân đoạn nặng. Tương ứng cơ cấu nhu cầu sản phẩm thực tế yêu cầu thị trường

Ta thấy loại dầu nhẹ có tới 68% cho xăng và các phần cất trung bình (diezen), chỉ có ~30% thuộc phân đoạn nặng.Trong khi loại dầu nặng thì chỉ có 29% cho xăng và các phần cất trung bình (diezen) và tới 70% thuộc các phân đoạn dầu nặng.

Bảng 1.4.Thành phần tự nhiên chưng cất trực tiếp từ dầu mỏ

Phân đoạn sản phẩm	Dầu nhẹ (35° API)	Dầu nặng (25°API)	Yêu cầu sản phẩm của thị trường
Nhiên liệu khí,%	02	01	5÷10
Xăng nhiên liệu,%	30	19	25÷30
Phân đoạn chưng cất trung bình(diezen),%	38	10	40
Phân đoạn dầu nặng,%	30	70	15÷20

*Nguồn: The fuels Quality Training Seminar on 25÷27 October 2003 Sydney, Australia.*

Bảng1.5..Các phân đoạn từ dầu thô Bạch Hổ và Đại hùng của Việt nam

Phân đoạn sản phẩm	Dầu thô Bạch hổ	Dầu thô Đại hùng
-Các phân đoạn Napta để sản xuất xăng nhiên liệu;		

35÷70°C,%Khối lượng	2,81	1,05
70÷140°C,%Khối lượng	8,21	6,54
35÷190°C,%Khối lượng	18,57	13,08
–Các phân đoạn sản xuất dầu hỏa và nhiên liệu phản lực:		
190÷230°C,%Khối lượng	7,55	5,60
140÷260°C,%Khối lượng	19,78	17,30
–Các phân đoạn trung bình sản xuất nhiên liệu diezen:		
230÷360°C,%Khối lượng	26,98	22,42
–Các phân đoạn nặng:		
360÷540°C,%Khối lượng	32,15	31,78
>540°C,%Khối lượng	16,35	20,76

*Nguồn:International Symposium on Technology Transfer and Project Implementation for Refining and Petrochemical Industries in Vietnam*

### 1.2.2.Sự cần thiết phải có quá trình Cracking

- Nhu cầu các phân đoạn nhẹ và trung bình để sản xuất xăng, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực và diezen nhiều hơn số lượng hiện có nếu chỉ chưng cất trực tiếp từ dầu thô.
- Do nhu cầu về nguyên liệu cho hóa dầu như etylen, propylen, benzen, toluen, xylen...
- Do yêu cầu chất lượng xăng phải có chỉ số ốctan cao.

Những yêu cầu trên đòi hỏi phải có quá trình cracking. Quá trình cracking biến đổi các phân đoạn nặng thành các phân đoạn nhẹ giúp ta tăng hiệu suất và số lượng các sản phẩm nhẹ, tăng trị số ốctan của xăng và tạo nguồn nguyên liệu cho hóa dầu.

Từ ban đầu, khi mà người ta biết chưng cất dầu mỏ với mục tiêu là lấy dầu hỏa để thắp sáng. Phần nhẹ trong dầu mỏ chưa biết dùng vào việc gì. Nhưng khi có động cơ đốt trong ra đời, phần nhẹ từ dầu mỏ đã được sử dụng làm nhiên liệu và từ đó loại xăng nhiên liệu được ra đời. Số lượng, chủng loại các động cơ đốt trong liên tục tăng không ngừng cho tới ngày nay. Các loại động cơ đốt trong sử dụng xăng làm nhiên liệu chiếm tỷ lệ chủ yếu là các loại xe ô tô trong vận chuyển, đặc biệt là các loại xe hơi cá nhân. Tỷ lệ xăng cho động cơ máy bay thì liên tục giảm vì khi động cơ phản lực ra đời, do có nhiều ưu điểm nên ngành hàng không đã chuyển sang sử dụng máy bay phản lực và dùng phân đoạn dầu hỏa để sản xuất nhiên liệu phản lực.

Phần nhẹ chưng cất trực tiếp từ dầu thô thường chỉ được khoảng từ 15÷20% khối lượng. Nhưng nhu cầu về xăng ô tô chiếm từ 25÷30%. Với sự tăng liên tục các loại xe sử dụng xăng, mặc dù sản lượng khai thác dầu thô cũng tăng lên nhanh chóng nhưng nếu chỉ có công nghệ chưng cất trực tiếp dầu thô thì không thể đáp ứng nhu cầu về xăng.

Các phân đoạn nhẹ từ dầu thô được sử dụng để sản xuất xăng, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezen. Các phân đoạn này có nhiệt độ sôi tới 350÷360°C. Trong công nghiệp được thực hiện chưng cất ở điều kiện áp suất khí quyển gọi là(chưng cất khí quyển).

Quá trình cracking được thực hiện đối với các phân đoạn nặng có nhiệt độ sôi trong khoảng 350÷540°C. Quá trình cracking quyên thuộc là cracking xúc tác giả sôi FCC. Trường hợp dầu thô có ít tạp chất, loại dầu parafin có chỉ số cốc Conradson thấp có thể tiến hành cracking xúc tác trực tiếp cận chưng cất khí quyển mà không cần qua chưng cất chân không để có các phân đoạn nặng làm nguyên liệu cho quá trình cracking.

### **1.2.3. Sản xuất xăng ô tô và xăng máy bay**

Xăng ô tô và xăng máy bay đều là nhiên liệu cho động cơ đốt trong (có bugi đánh lửa). Ngoài ô tô du lịch, xăng còn được dùng cho các xe tải, tàu thuyền. Xăng máy bay là loại khác với xăng ô tô. Thành phần và đặc tính của hai loại này có khác nhau. Loại xăng máy bay tiêu thụ ngày càng ít vì chuyển sang dùng loại động cơ phản lực dùng loại nhiên liệu là dầu hỏa phản lực. Đặc trưng thể hiện chất lượng quan trọng đối với xăng các loại là: Độ bốc hơi, đường cong chưng cất tiêu chuẩn, trị số octan và độ ổn định hóa học.

Độ bốc hơi được đo áp suất bão hòa (phương pháp Reid), và đường cong chưng cất tiêu chuẩn(ASTM D86). Trị số octan thể hiện tính chống kích nổ của nhiên liệu đối với động cơ được đo bằng loại động cơ tiêu chuẩn là máy đo trị số octan. Thành phần của xăng là hỗn hợp các loại hydrocacbon từ C<sub>4</sub> đến C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> và có khoảng nhiệt độ từ 40÷180°C. Xăng được sản xuất qua pha trộn từ nhiều cấu tử của các quá trình công nghệ khác nhau như:

- Phân đoạn chưng cất trực tiếp từ dầu
- Quá trình cracking nhiệt, cracking xúc tác
- Quá trình reforming xúc tác,
- Quá trình alkyl hóa, Izome hóa,
- Quá trình hydrocracking
- Butan.

Xăng ô tô có các loại khác nhau tùy theo loại động cơ, các quy định theo tiêu chuẩn của từng quốc gia, từng khu vực liên quan đến các vấn đề an toàn cho sức khỏe, môi trường và điều kiện địa lý của từng khu vực. Động cơ máy bay hoạt động trong điều kiện khắc nghiệt hơn so với ô tô do đó chất lượng xăng máy bay cần có sự đảm bảo nghiêm ngặt. Động cơ máy bay khi làm việc có 2 quá trình: Quá trình cất cánh sử dụng công suất tối đa, lượng xăng trong hỗn hợp hòa khí cũng tăng tối đa (hỗn hợp giàu). Trong khi bay động cơ có khi giảm công suất lượng xăng trong hỗn hợp hòa khí cũng giảm theo (hỗn hợp nghèo).

Chỉ số octan của xăng máy bay bằng hoặc lớn hơn 100. Trường hợp trị số octan trong hỗn hợp giàu còn gọi là trị số octan phẩm độ. Người ta biểu thị trị số octan của xăng máy bay bằng phân số, trong đó tử số là trị số octan còn mẫu số là trị số phẩm độ.

Xăng máy bay có khoảng nhiệt độ chưng cất  $30\div 170^{\circ}\text{C}$ , không chứa butan như trong xăng ô tô vì butan có độ bốc hơi cao, dễ tạo các nút hơi trong ống dẫn nhiên liệu gây tắc xăng. Trong xăng máy bay thành phần hydrocacbon n-Parafin và ôlêfin và Benzen (Benzen có nhiệt độ đông đặc là  $6^{\circ}\text{C}$ ), cần có giới hạn thấp trong thành phần. N-parafin có khả năng kết tinh, ôlêfin dễ tạo keo, benzen dễ đông đặc làm tắc đường dẫn, và phin lọc xăng khi máy bay bay cao nhiệt độ xuống rất thấp. Tiêu chuẩn đối với xăng máy bay quy định điểm kết tinh, đông đặc phải thấp hơn  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Như vậy xăng ô tô và xăng máy bay hiện nay thực chất được sản xuất qua quá trình pha trộn các cấu tử của các quá trình công nghệ khác nhau theo yêu cầu tiêu chuẩn được quy định cụ thể.

### 1.3. Câu hỏi

1. Những phân đoạn chưng cất cơ bản từ dầu mỏ để sản xuất các loại nhiên liệu là phân đoạn nào?, khoảng nhiệt độ sôi của các phân đoạn đó?
2. Cho biết tỷ lệ các loại nhiên liệu được sử dụng trong thực tế?, Xăng cho động cơ đốt trong?, nhiên liệu cho động cơ diezen?.
3. Tình hình tiêu thụ nhiên liệu ở Việt nam hiện nay thế nào?.
4. Tại sao trong công nghệ lọc dầu phải tiến hành quá trình cracking?
5. Xăng ô tô và xăng máy bay có gì khác nhau?.



## BÀI 2. BẢN CHẤT HÓA HỌC CỦA CRACKING XÚC TÁC

Mã bài:HD E2

### Giới thiệu

Biết được vai trò của quá trình cracking xúc tác, học sinh phải biết rõ bản chất hoá học của quá trình cracking.

### Mục tiêu thực hiện

Học bài này để học sinh biết:

- Mô tả cơ sở hoá học của quá trình cracking
- Mô tả cơ chế cracking đối với các loại hydrocacbon.

### Nội dung

#### 2.1. Cơ sở hóa học của Cracking

Quá trình cracking xúc tác được tiến hành ở điều kiện:

- Nhiệt độ:  $470 \div 550^{\circ}\text{C}$ ,
- Áp suất:  $2 \div 3\text{MPa}$
- Tốc độ không gian thể tích: từ  $1 \div 120\text{m}^3/\text{m}^3.\text{h}$  (tùy theo dây chuyền công nghệ).

Nhiều phản ứng hóa học sẽ xảy ra trong quá trình và các phản ứng này sẽ quyết định chất lượng và hiệu suất của quá trình, đó là:

- Phản ứng phân hủy cắt mạch (bẻ gãy), phản ứng cracking
- Phản ứng đồng phân hóa,
- Phản ứng chuyển vị trí của hydro, phản ứng ngưng tụ, polyme hóa và phản ứng tạo cốc.

Các phản ứng phân hủy là phản ứng thu nhiệt mạnh, phản ứng đồng phân hóa, chuyển vị hydro, polyme hóa và phản ứng ngưng tụ là các phản ứng tỏa nhiệt yếu.

#### 2.2. Cơ chế phản ứng cracking

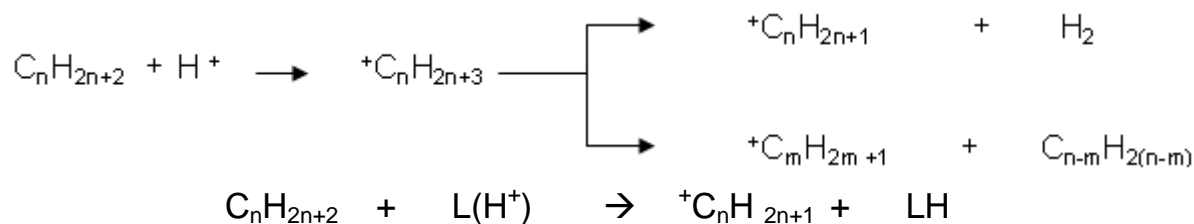
Cơ chế phản ứng cracking xúc tác là cơ chế ion cacboni. Các tâm hoạt tính là ion cacboni được tạo ra khi các phân tử hydrocacbon của nguyên liệu tác dụng với tâm axit của xúc tác.

- 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 xảy ra theo các giai đoạn sau:

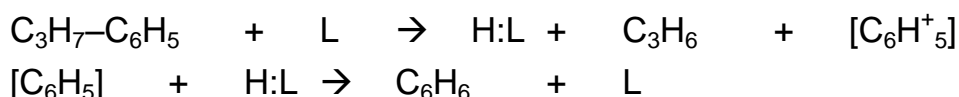
#### Giai đoạn 1: tạo ion cacboni

Ví dụ: trong trường hợp đối với các hydrocarbon mạch thẳng (alkan):

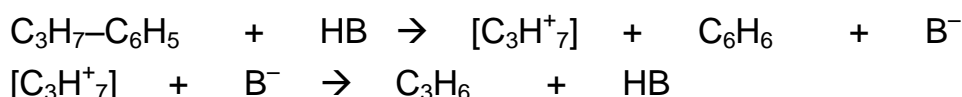


Trường hợp phân hủy iso-propyl-benzen:

- Trên tâm axit kiểu xúc tác Lewis:



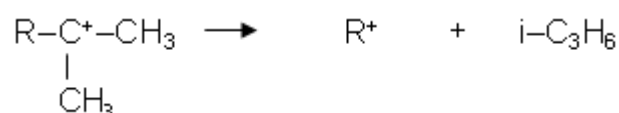
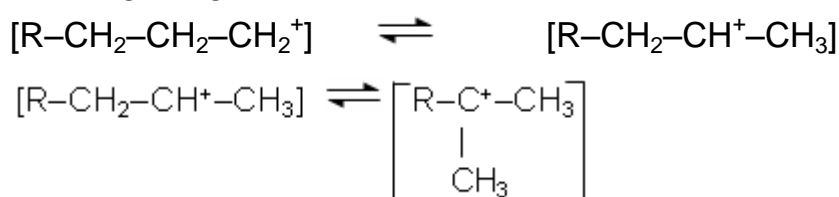
- Trên tâm axit kiểu xúc tác Bronsted:



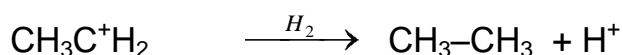
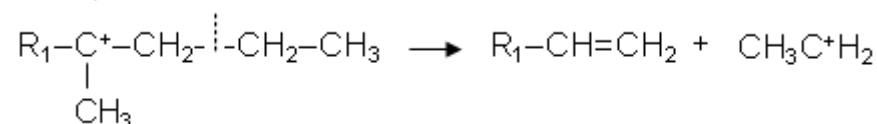
## Giai đoạn 2: Các phản ứng của ion cacboni tạo các sản phẩm

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:



Độ bền của cacboni 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.

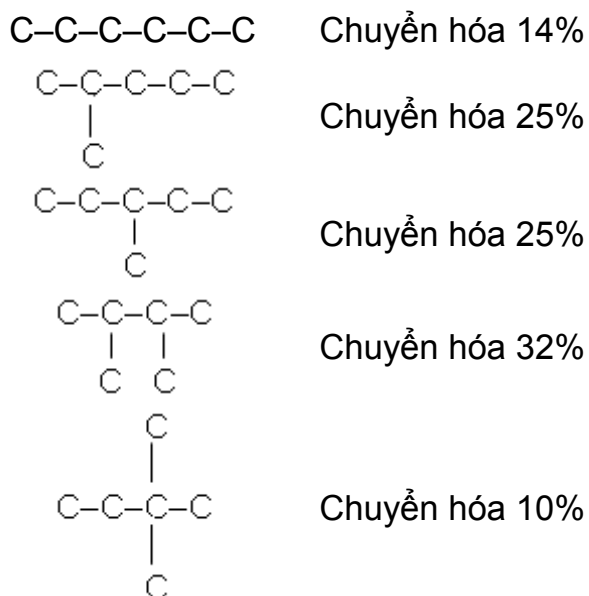
## 2.3. Cracking hydrocacbon parafin, naphten, aromat

### Cracking hydrocacbon parafin

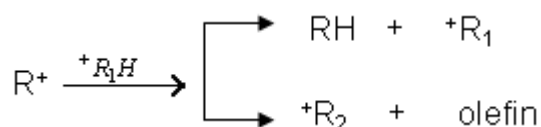
Parafin là thành phần quan trọng của các phân đoạn gasoil. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng cracking parafin giảm dần theo chiều dài của mạch parafin tăng. Vì vậy khi cracking mạch hydrocacbon parafin càng dài thì càng dễ bẻ gãy.

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-hecxan) khi cracking trên xúc tác aluminosilicat:

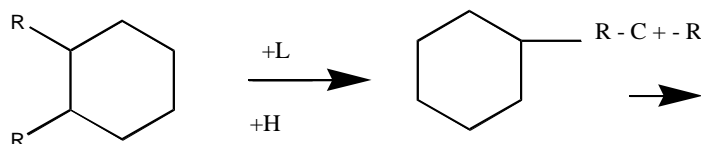


Phản ứng chính tạo sản phẩm phụ thuộc vào sự tương quan giữa phản ứng cracking theo quy tắc β và phản ứng chuyển hydro của ion cacboni.



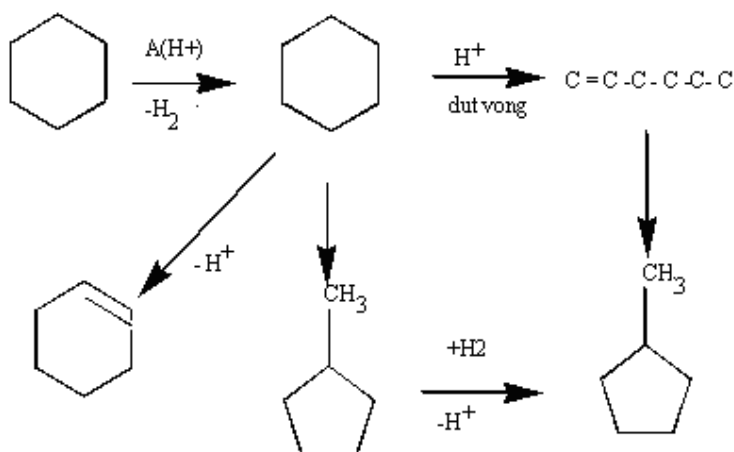
## Cracking hydrocacbon Naphten

Trong quá trình cracking xúc tác naphten chuyển hóa thành olefin C<sub>3</sub> và C<sub>4</sub>. 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 iso-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 đối 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 (aromat)

Do các hợp chất alkyl thơm có vòng thơm rất bền nên khi cracking, quá trình sẽ cắt nhánh alkyl trước. Toluen có độ bền rất lớn vì không thể tách nhóm metyl hay etyl trong điều kiện cracking. Mạch alkyl càng dài thì càng dễ bị bẻ gãy và nếu mạch alkyl lại có nhánh thì tốc độ cắt nhánh càng lớn.

Ví dụ khi cracking xúc tác propylbenzen, phản ứng 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.

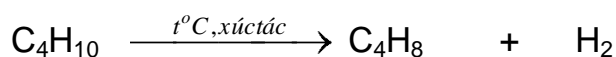
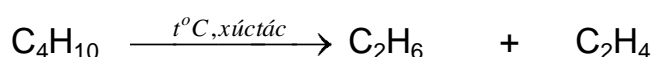
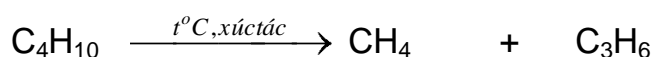
Tóm tắt quá trình cracking xúc tác đối với hydrocacbon riêng lẻ như sau:

Hydrocacbon	Sản phẩm quá trình cracking xúc tác
Parafin	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Olefin và parafin</li> <li>- Olefin và hydro</li> <li>- izo-parafin</li> <li>- Các hợp chất olefin có trọng lượng phân tử thấp</li> </ul>
Olefin	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Parafin và đien</li> <li>- Parafin, naphten và hydrocacbon thơm</li> <li>- Polyme, cốc</li> </ul>
Naphten	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Olefin</li> <li>- Xyclohexan và olefin</li> <li>- Hydrocacbon thơm</li> </ul>
Hydrocacbon thơm (alkyl thơm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Parafin và alkyl có mạch bên ngắn</li> <li>- Đồng phân hóa, chuyển vị nhóm alkyl</li> <li>- Sản phẩm ngưng tụ và cốc.</li> </ul>
<i>Phản ứng bậc 2:</i> Naphten + Olefin	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hydrocacbon thơm</li> <li>- Parafin</li> </ul>
Hydrocacbon thơm +Olefin	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sản phẩm ngưng tụ và cốc</li> </ul>

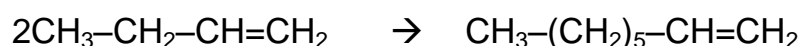
#### 2.4. Các phản ứng phụ kèm theo phản ứng cracking xúc tác

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

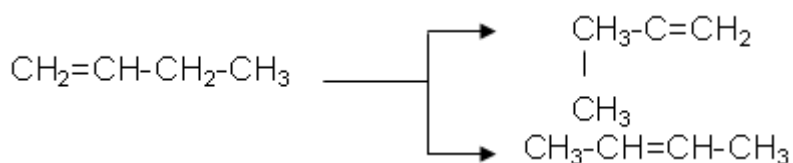
Ví dụ:



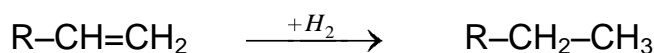
- Với nguyên liệu là olefin thì ngoài phản ứng cracking còn có phản ứng trùng hợp



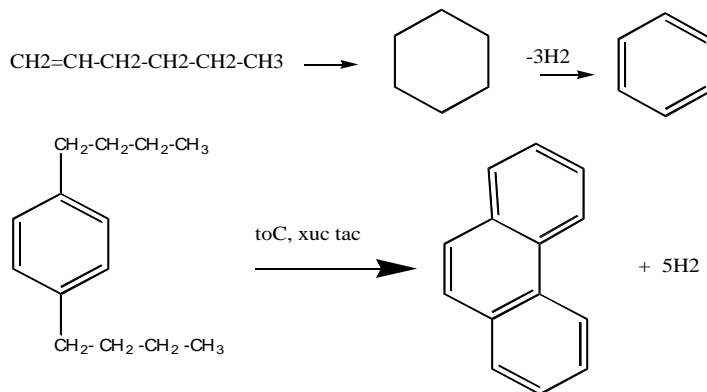
- Phản ứng đồng phân hóa



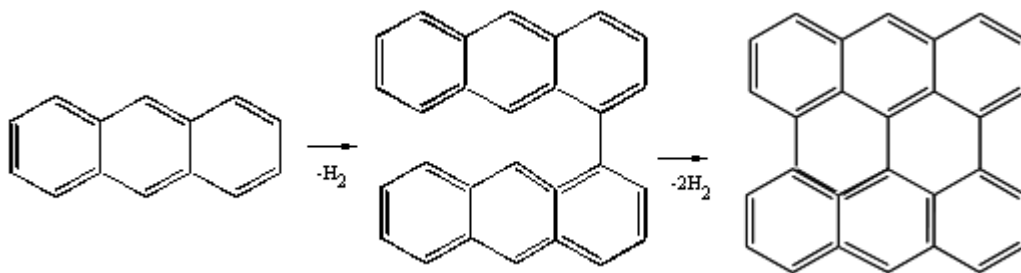
- Phản ứng kết hợp hydro tạo parafin



- Phản ứng khép vòng sau đó có thể bị khử  $H_2$  thành các Aren



- 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 ( $C_1$ ,  $C_2$ ) cũng cần giới hạn, vì mục tiêu chính của cracking xúc tác là sản xuất xăng ô tô có chỉ số octan cao.

## 2.5. Vai trò của phản ứng cracking xúc tác

Phản ứng cracking xúc tác nhằm tăng khối lượng xăng được sản xuất nhằm đáp ứng nhu cầu tiêu thụ xăng cho ô tô du lịch và vận tải ngày càng cao, trong khi xăng có thể thu được trực tiếp từ chưng cất dầu chỉ chiếm tỷ lệ thấp, không đáp ứng yêu cầu về khối lượng và chất lượng. Phản ứng cracking xúc tác còn tạo ra các olefin (etylen, propylen) là nguyên liệu cơ bản rất quan trọng cho công nghiệp hóa dầu.

## 2.6. Câu hỏi

1. Cho biết cơ chế phản ứng cracking?
2. Các phản ứng hóa học nào xảy ra trong quá trình cracking? Vai trò của mỗi phản ứng đối với quá trình?
3. Cracking đối với mỗi nhóm hydrocacbon? (parafin, naphten, aromat?)

## **BÀI 3. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA XÚC TÁC ZEOLIT**

**Mã bài: HD E3**

### **Giới thiệu**

Quá trình xúc tác cracking đã được áp dụng từ lâu và hiện nay đã đạt được những tiến bộ rất quan trọng đặc biệt là chất xúc tác. Chúng ta cũng cần phải biết những mốc quan trọng của sự phát triển khoa học trong lĩnh vực cracking xúc tác.

### **Mục tiêu**

Truyền đạt để học sinh biết về lịch sử phát triển của xúc tác, những mốc quan trọng của sự phát triển.

Biết xác định đặc trưng của xúc tác zeolit.

### **Nội dung**

#### **3.1. Lịch sử phát triển xúc tác**

Trong quá trình cracking, tác dụng xúc tác của các halogen của hợp chất với kim loại như nhôm clorua, kẽm clorua., các khoáng sét hoặc các chất tổng hợp tương tự trong thành phần có chứa silic, nhôm, oxy(alumino silicat).

Tác dụng xúc tác của nhôm clorua khi cracking phân đoạn của dầu mỏ, được N.D.Zelinski phát hiện năm 1918 trong khi nghiên cứu sản xuất xăng máy bay cho lực lượng hồng quân trong chiến tranh vệ quốc. Rất nhiều nghiên cứu nhằm giảm bớt lượng nhôm clorua nhưng đã không đạt kết quả tốt.

Năm 1911, Ubbelohde và Voronin đã phát hiện tác dụng xúc tác của khoáng sét. Nhiều nghiên cứu tiếp theo được thực hiện do Gurvici và S.V.Lebedev theo hướng làm giảm sự tạo cốc trên bề mặt xúc tác nhưng không đạt kết quả mong muốn.

Quá trình công nghệ cracking được thực hiện quy mô công nghiệp năm 1936 do kĩ sư người Pháp là Houdry và giải pháp loại bỏ lớp cốc trên xúc tác bằng quá trình tái sinh xúc tác trong khoảng thời gian ngắn(10–15 phút). Quá trình Houdry được thực hiện trên lớp xúc tác cố định. Nguyên tắc của quá trình cracking xúc tác là loại xúc tác aluminosilicat và tái sinh xúc tác trong khoảng thời gian ngắn qua sự đốt cháy cốc bao phủ trên xúc tác.

Nhiều công trình nghiên cứu trong những năm tiếp theo, tập trung vào cấu trúc của khoáng sét, cấu trúc của aluminosilicat tổng hợp và là bản chất tự nhiên của các tâm axit. Sự nghiên cứu này không những chỉ quan trọng về lý thuyết mà còn liên quan chặt chẽ đến cơ chế tác dụng của chất xúc tác và vấn đề hoạt hóa chất xúc tác.

Đặc trưng axit của khoáng sét tự nhiên đã được V.I.Vernadski phát hiện từ 1891. Tác dụng xúc tác tương tự như axit sunfuric, axit phosphoric và nhôm clorua đã được A.V.Frost và B.A.Cazanski chứng minh. Ngày nay hầu hết nghiên cứu đều tập trung giải thích về tác dụng xúc tác của khoáng sét, aluminosilicat tổng hợp và đặc trưng axit của chúng.

Thomas đã thủy phân chất xúc tác với tỷ lệ Al/Si thay đổi trong dung dịch nước, còn etylic hỗn hợp etyl ortosilicat với etyl hoặc nhôm- izopropylat và thấy rằng: hoạt tính xúc tác tối đa khi tỷ số Al/Si =1.Khi đó tương ứng với số liên kết tối đa Al- O - Si.Thomas đã đưa ra sự giải thích một cách thỏa mãn sự tồn tại các tâm axit trên mạng tinh thể nhưng lại không phù hợp với nhiều nghiên cứu sau đó, nhất là đối với khoáng sét tự nhiên như sét montmorilonit. Chúng có thể biểu thị dưới dạng:  $Al_2.4SiO_2. H_2O+nH_2O$ .

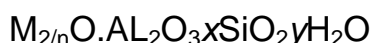
Như vậy xúc tác cracking có dạng rắn, xốp, ban đầu là các khoáng sét tự nhiên hay tổng hợp.

Xúc tác cracking ban đầu là khoáng sét thiên nhiên có tính axit (montmorillonit) sau đó được thay bằng aluminosilicat có hoạt tính và độ chọn lọc cao hơn. Cuối thập niên của thế kỷ 20 đã chuyển sang dùng xúc tác chứa zeolit. Zeolit là hợp chất alumino-silic, là tinh thể có cấu trúc đặc biệt. Xúc tác chứa zeolit có hoạt tính cao, độ chọn lọc tốt.

### 3.2. Xúc tác zeolit và xúc tác chứa zeolit

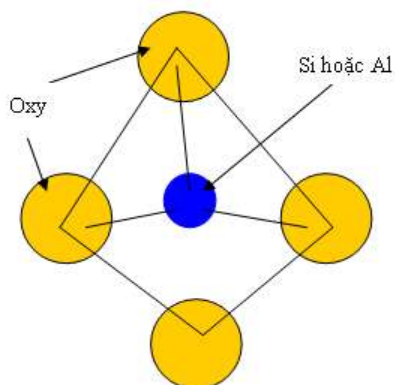
Các chất zeolit được cùng chế tạo cùng với xúc tác aluminosilicat hay với khoáng sét thiên nhiên rồi sau đó xử lý bằng các phương pháp đặc biệt để thành xúc tác zeolit.

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



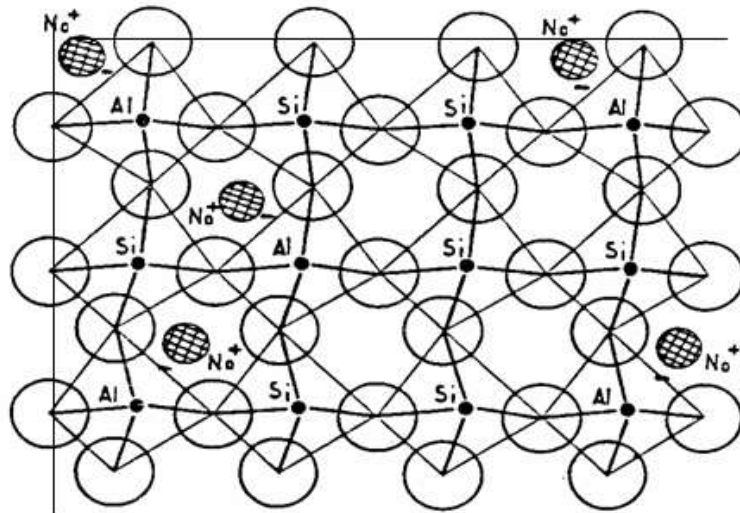
Ở đây:  $x > 2$  và  $n$  là hóa trị của cation kim loại M

Zeolit được tạo thành từ các đơn vị cấu trúc (hình 1.1)



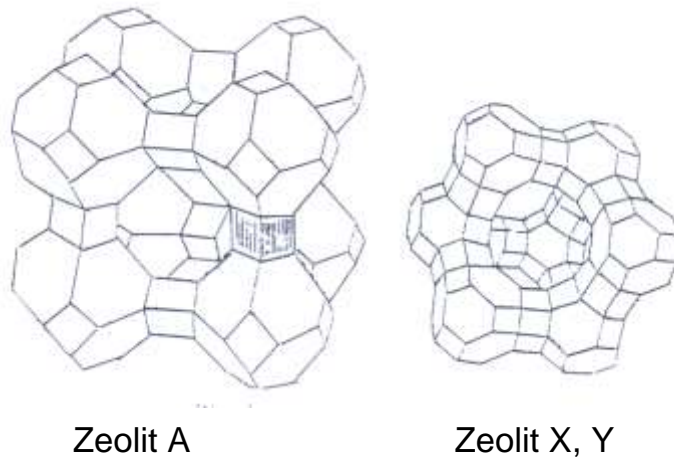
Hình 1.1. Đơn vị cấu trúc cơ bản của zeolit





Hình 1.2. Cấu trúc cơ bản của Aluminosilicat

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. (Hình 1.3)



Zeolit A

Zeolit X, Y

Hình 1.3. Cấu trúc của zeolit A và X, Y

Ngày nay người ta đã chế được nhiều loại zeolit có kích thước "cửa sổ" khác nhau.

Khi chế tạo xúc tác cracking lượng Na cần giảm tới mức cực tiểu vì khi ở nhiệt độ cao, có mặt của hơi nước Na sẽ làm giảm hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác. Tính chất hấp phụ của zeolit xuất hiện sau khi chúng được tách ẩm (bằng cách sấy khô 300÷350°C) vì trong quá trình tổng hợp các lỗ rỗng của tinh thể bị chất đầy các phân tử nước. Mạng tinh thể sau khi sấy vẫn được bảo toàn và có dung lượng hấp phụ rất lớn.

Quá trình cracking xúc tác thường dùng loại zeolit X, Y có chứa các nguyên tố trong đất hiếm hay ở dạng đã trao đổi ion và được sử lý bằng các phương pháp đặc biệt kết hợp với các hợp phần làm tăng độ bền cơ, bền

nhật, hay điều chỉnh kích thước lỗ xốp. Zeolit có hoạt tính cao nên người ta thường dùng nó ở dạng hỗn hợp với xúc tác vô định hình hay aluminosilicat tinh thể và được gọi là *xúc tác chứa zeolit*.

### **3.3. Phương pháp điều chế xúc tác zeolit**

Trong công nghiệp xúc tác zeolit được chế tạo dưới hai dạng chính là dạng cầu và dạng bột.

Ngoài yêu cầu về hoạt tính cao, xúc tác cracking còn phải đáp ứng các yêu cầu khác như độ bền nhiệt, bền cơ, không gây ăn mòn hay mài mòn thiết bị và đảm bảo dễ khuếch tán nguyên liệu tới các tâm hoạt tính và sản phẩm từ bề mặt ra bên ngoài. Đảm bảo sự khuếch tán của oxy tới bề mặt xúc tác để dễ đốt cháy cốc khi tái sinh, và đảm bảo giá thành sản xuất xúc tác có thể chấp nhận được.

Xuất phát từ các yêu cầu trên mà người ta phải chọn các hợp phần thích hợp để chế tạo xúc tác.

Trong zeolit có 2 loại kích thước lỗ xốp: kích thước cửa sổ và kích thước lỗ lớn. Khi đưa chúng trộn với aluminosilicat ta sẽ điều chỉnh được cấu trúc lỗ của chúng trong giới hạn thích hợp. Ví dụ như xúc tác chứa zeolit A có kích thước lỗ trong khoảng  $4-5\text{Å}^{\circ}$

Xúc tác zeolit loại X và Y có kích thước lỗ  $8-10\text{Å}^{\circ}$  được dùng để cracking nguyên liệu có thành phần phân đoạn rộng. Khi đó các phân tử lớn của nguyên liệu có thể dễ dàng tới bề mặt của xúc tác và các phân tử nhỏ hơn thì có thể tiếp xúc với các tâm hoạt tính ở bề mặt trong của xúc tác. Còn cốc là loại cao phân tử nên chúng bám ở mặt ngoài của xúc tác sẽ thuận lợi trong quá trình đốt cháy khi tái sinh xúc tác.

### **3.4. Xác định các đặc trưng của xúc tác zeolit**

#### **3.4.1. Độ hoạt tính của xúc tác cracking**

Các phương pháp đều dựa vào thiết bị tiêu chuẩn và nguyên liệu mẫu cùng các điều kiện công nghệ của phòng thí nghiệm, để xác định hiệu suất sản phẩm.(xăng, phân cát, khí và cốc). Vì mục đích chính của quá trình cracking là sản xuất xăng nên phương pháp dùng hiệu suất xăng thu được để đánh giá độ hoạt động của xúc tác là đơn giản hơn. Như vậy độ hoạt tính của xúc tác thường biểu diễn qua chỉ số hoạt tính, đó là hiệu suất xăng(%kl) khi cracking nguyên liệu mẫu trong điều kiện phòng thí nghiệm. Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc vào các tính chất lý, hóa của xúc tác, vào thành phần hóa học của xúc tác và công nghệ của quá trình.

#### **3.4.2. Độ chọn lọc của xúc tác**

Khả năng làm tăng tốc độ các phản ứng có lợi và đồng thời làm giảm tốc độ các phản ứng không mong đợi đó chính là độ chọn lọc của xúc tác. Trong quá trình cracking xúc tác, độ chọn lọc của xúc tác quyết định đến sự tạo thành xăng với các cấu tử có trị số octan cao. Độ chọn lọc của xúc tác được đánh giá qua tỷ lệ giữa hiệu suất xăng và cốc (hay khí) ở cùng mức độ biến đổi.

### **3.4.3. Sự thay đổi tính chất của xúc tác khi sử dụng**

Khi làm việc độ hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác cracking bị giảm đi đến khi hết tác dụng (trơ hóa) do các nguyên nhân:

- Nhiệt độ quá cao,
- Thời gian tiếp xúc quá dài,
- Nguyên liệu xấu.

Sự trơ hóa của xúc tác qua 2 quá trình là trơ hóa do các chất làm ngộ độc xúc tác và tác dụng làm thay đổi tính chất lý, hóa của xúc tác.

Sự trơ hóa do các nguyên nhân trực tiếp là:

- Tác dụng của các độc tố như  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , các hợp chất lưu huỳnh đặc biệt là  $\text{H}_2\text{S}$  khi ở nhiệt độ cao.
- Sự tích tụ các kim loại nặng dưới dạng các oxyt làm thay đổi chức năng của xúc tác.
- Sự tác động của nhiệt độ cao và hơi nước.

Các hợp chất cơ kim, các hợp chất chứa nitơ trong nguyên liệu là các chất làm già nhanh xúc tác. Sự có mặt của nitơ trong nguyên liệu làm giảm hiệu suất xăng và các sản phẩm trắng.

Các kim loại nặng làm ngộ độc xúc tác nhanh, làm giảm hoạt tính, giảm độ sâu cracking, giảm hiệu suất xăng và tăng nhanh quá trình tạo cốc. Trong các phần nặng của dầu mỏ có nhiều lưu huỳnh thường có nhiều nhựa, asphalten thì cũng có nhiều kim loại nặng như vanadi, niken.

### **3.5. Phần thực hành**

Học sinh thực hiện xác định một số đặc trưng của xúc tác geolit tại phòng thí nghiệm xúc tác của Trung tâm nghiên cứu và phát triển chế biến dầu khí (RDCPP), Thời gian thực hành 08 giờ, do cán bộ của phòng thí nghiệm cung cấp quy trình và hướng dẫn thực hành.

### **3.6. Câu hỏi**

1. Điềm qua các mốc quan trọng trong lịch sử phát triển của xúc tác crackinng?
2. Người ta điều chế xúc tác như thế nào?

3. Độ chọn lọc của xúc tác là gì?, làm thế nào để đánh giá được độ chọn lọc?
4. Cách xác định hoạt tính của xúc tác?
5. Xúc tác bị mất hoạt tính do nguyên nhân nào?.

## BÀI 4. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM THU

Mã bài: HD E4

### Giới thiệu

Bài này giới thiệu về các nguồn nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác và những sản phẩm thu được từ quá trình.

### Mục tiêu

Phần lí thuyết học sinh phải biết được các nguồn nguyên liệu và tính chất của nguyên liệu của quá trình cracking xúc tác.

Phần thực hành: Phân tích một số chỉ tiêu của xăng cracking như: Thành phần cát phân đoạn, áp suất hơi bão hoà, tỷ trọng...

### Nội dung

Giảng bài trên lớp:

#### 4.1. Các nguồn nguyên liệu và tính chất của mỗi loại

Nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác truyền thống có khoảng nhiệt độ sôi từ 300÷550°C và nhiệt độ sôi trung bình là 400°C.

Các phân đoạn thường có từ các nguồn:

- Các phân cát chân không (380–550°C)
- Một số phân cát từ chưng cất khí quyển.
- Cặn chưng cất khí quyển (>360°C) trong trường hợp ít kim loại, có chỉ số cốc–Conradson thấp
- Các phân cát từ quá trình cốc hóa
- Các phân cát từ quá trình Visbrackinh
- Những phân cặn chân không đã khử asphalten(>550°C)

Qua các công trình nghiên cứu đã chỉ ra:

- Nguyên liệu là những phân cát 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°C) nhận được từ chưng 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 chưng 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 chưng cất chân không những chất này sẽ ở lại phần cặn của chưng cất chân không, chính vì vậy mà các phần cặn 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 hùynh.

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

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

#### **4.2. Các loại sản phẩm thu được từ quá trình cracking xúc tác**

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... Trong bảng 4.1. thể hiện hiệu suất và chất lượng của sản phẩm cracking phụ thuộc vào tính chất của nguyên liệu:

*Bảng 4.1. Ảnh hưởng của nguyên liệu đối với chất lượng và sự phân bố sản phẩm*

Đặc trưng	loại nguyên liệu				
	Parafin	Naphten	Aromat	Có nhiều lưu huỳnh	Có nhiều Nitơ
Nguyên liệu: - Hằng số đặc trưng $K_{UOP}$ - Giới hạn chưng cất, °C	12,2 280÷540	11,9 250÷466	11,3 220÷462	12,0 245÷570	11,5 218÷471
Thành phần nhóm hydrocacbon: - Parafin,% thể tích - Aromat+olefin,% thể tích - Naphten,% thể tích - S,% trọng lượng - N,% trọng lượng	60 14 26 0,17 -	49 28 23 - -	24 40 36 - -	- - - 2,14 0,07	- - - 0,7 0,25
Hiệu suất: - H <sub>2</sub> S, % trọng lượng - H <sub>2</sub> , % trọng lượng - CH <sub>4</sub> , % trọng lượng - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , % trọng lượng - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , % trọng lượng - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , % trọng lượng - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , % trọng lượng - i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % thể tích - n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % thể tích - C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , % thể tích	- 0,05 0,7 0,6 0,6 3,8 1,6 7,2 1,7 6,9	- 0,02 0,7 0,6 0,6 3,6 1,9 8,5 1,9 5,7	- 0,03 0,6 0,6 0,5 3,0 1,3 7,7 1,1 5,0	0,9 0,05 0,8 0,4 0,8 2,6 2,4 7,1 1,8 3,6	0,3 0,1 1,2 0,5 1,0 1,9 1,8 5,3 1,7 3,6
- Xăng(C <sub>5+</sub> ), %thể tích - Gasoil nhẹ, %thể tích - Cốc, %trọng lượng - Trị số octan của xăng(RON)	39,3 45,0 3,1 93	36,7 45,0 4,3 94,5	41,4 45,0 3,8 97,2	39,3 45,0 6,5 89,8	38,7 45,0 8,0 97,0

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

#### 4.3.1. 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>.

Thành phần khí cracking còn phụ thuộc bởi loại xúc tác được sử dụng.(ví dụ như trong bảng 4.2).

Bảng 4.2. Thành phần khí cracking phụ thuộc bởi loại xúc tác được sử dụng.

Cấu tử hydrocacbon	Xúc tác chứa zeolit	Xúc tác chứa aluminosilicat
H <sub>2</sub> S	4,9	3,6
H <sub>2</sub>	0,1	3,1
CH <sub>4</sub>	1,6	8,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,7	6,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,8	2,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	23,1	25,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,9	5,7
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	16,6	16,0
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,7	10,1
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6,4	3,0
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	28,1	15,2

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.

#### 4.3.2. 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.

#### 4.3.3. Các phân đoạn 200÷350°C

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 FO hay được dùng làm nguyên liệu cho quá trình cốc hóa.

#### 4.4. Phần thực hành



Phần thực hành trong phòng thí nghiệm của Trung tâm nghiên cứu và phát triển chế biến dầu khí (RDCPP), Thời gian thực hành 08 giờ, do cán bộ của phòng thí nghiệm cung cấp quy trình và hướng dẫn thực hành. Sẽ thực hành xác định thành phần chưng cất theo tiêu chuẩn ASTM D86, xác định tỷ trọng và đo áp suất hơi bão hoà.

#### **4.5. Câu hỏi**

1. Cho biết các nguồn nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác?.
2. Các loại sản phẩm chính thu được từ quá trình cracking xúc tác?
3. Tính chất của nguyên liệu ảnh hưởng như thế nào đến hiệu suất và chất lượng các sản phẩm thu được từ quá trình cracking?

## BÀI 5. CÁC LOẠI CÔNG NGHỆ CRACKING XÚC TÁC

Mã bài: HD E5

### Giới thiệu

Trong công nghiệp lọc dầu đã và đang áp dụng nhiều công nghệ cracking khác nhau theo bản quyền của các hãng. Chúng ta cần biết những nét cơ bản khác nhau của mỗi loại công nghệ này.

### Mục tiêu

Khi học song học sinh phải:

- Mô tả được bản chất của các loại công nghệ cracking
- So sánh ưu, nhược điểm của các loại công nghệ.

### Nội dung

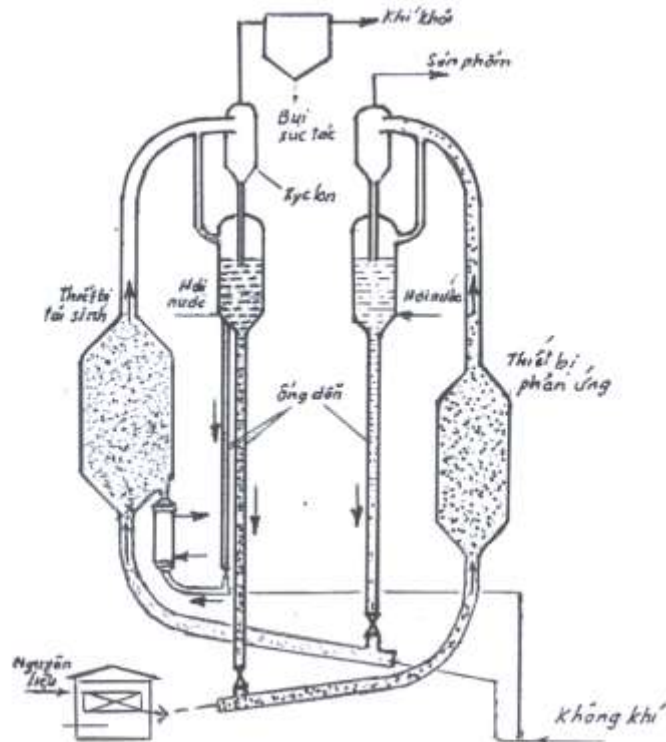
#### 5.1. Cracking với lớp xúc tác cố định

Dây truyền cracking xúc tác đầu tiên do Houdry, một kĩ 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. Hai chu kỳ là phản ứng xúc tác để cho sản phẩm và chu kỳ tái sinh xúc tác trong cùng một thiết bị. Dây truyền 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

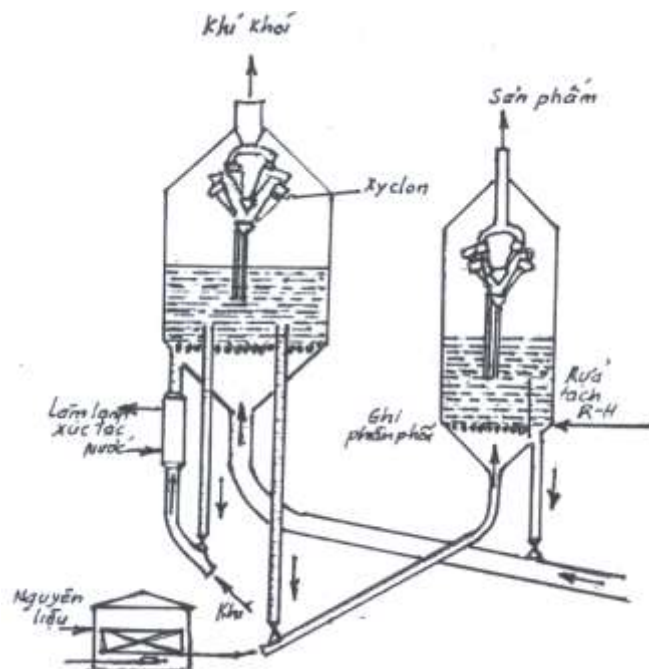
Quá trình cracking có lớp xúc tác chuyển động đã thay thế quá trình Houdry. Quá trình phản ứng xúc tác và tái sinh xúc tác được thực hiện ở các thiết bị riêng biệt: thiết bị phản ứng (lò phản ứng) và thiết bị tái sinh xúc tác (lò tái sinh). Xúc tác đã làm việc có chứa cốc chảy từ lò phản ứng vào lò tái 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 xúc tác giả sôi (FCC) đầu tiên được đưa vào hoạt động có tên là Up Flow (model I) hình 5.1

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 Dow Flow (Model II) hình 5.2. 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 cyclon.



Hình 5.1. Sơ đồ FCC Model I

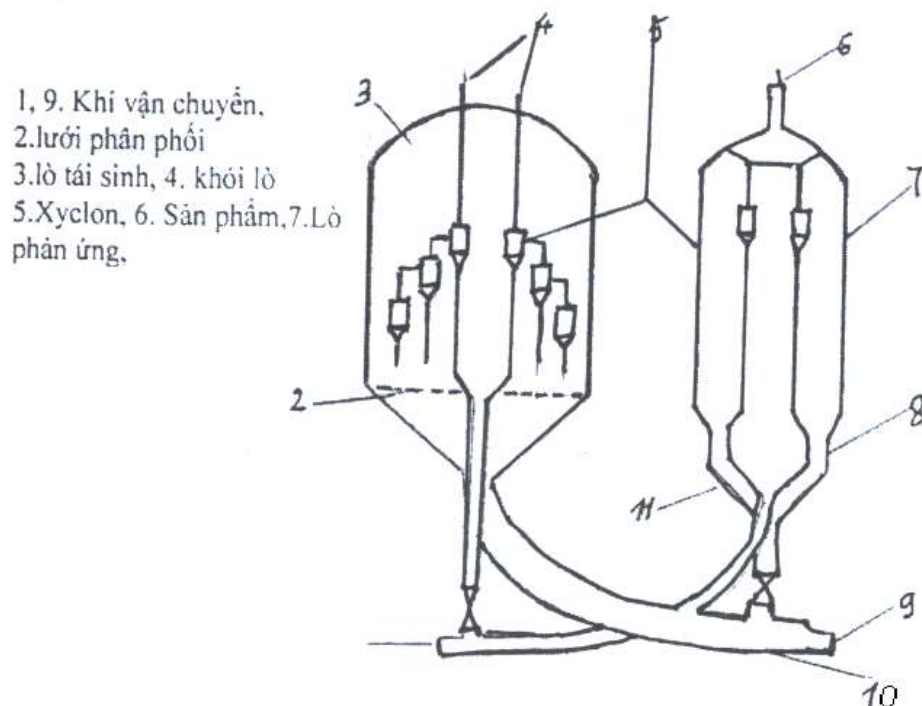
Model I, tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu chỉ đạt tối đa là 3 nhưng model II có thể tăng tối đa là 10. Hãng M.B.Kellog đã thiết kế loại cân bằng áp suất Model III năm 1946, hình 5.3.



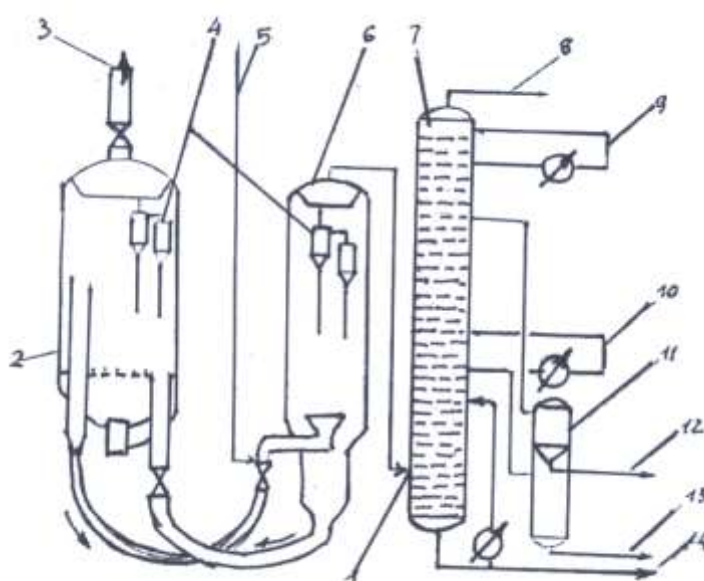
Hình 5.2. Sơ đồ FCC Model II

Hãng Standard–Oil (New Jersey) đã thiết kế loại FCC mới (Model IV) hình 5.4. 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.



Hình 5.3. Sơ đồ FCC Model III



- 1.Khí, 2. Hơi nước, 3. Lò tái sinh, 4.Khí, khói, 5.Nguyên liệu, 6. Lò phản ứng,
7. Cột chưng cất phân đoạn, 8.Xăng và khí, 9.Hồi lưu đỉnh, 10.Hồi lưu,
11. cột bay hơi phụ, 12.Gasoil nhẹ, 13. Gasoil nặng, 14.Cặn

Hình 5.4. Sơ đồ công nghệ FCC Model IV

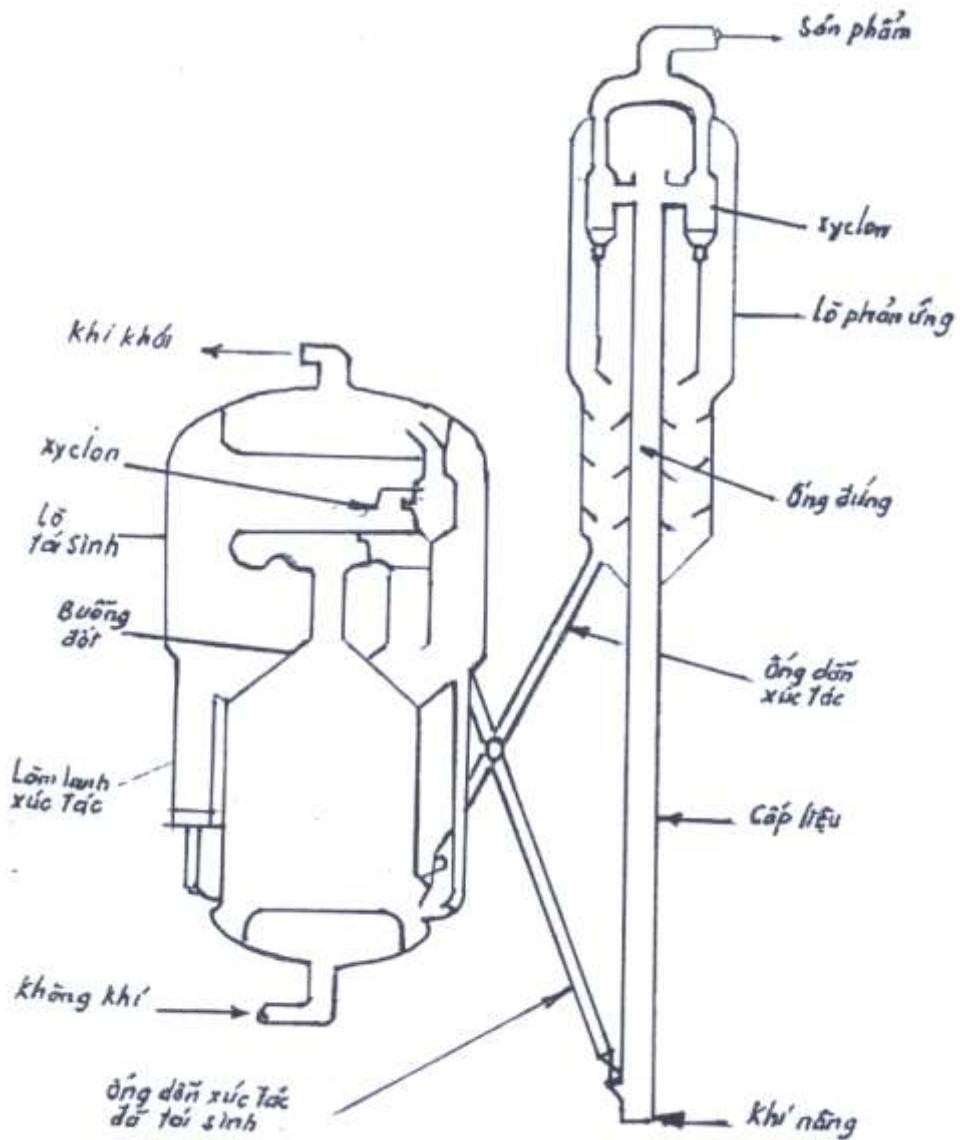
### 5.3. Công nghệ FCC ngày nay

Quá trình FCC của một số hãng công nghiệp nổi tiếng gồm có:

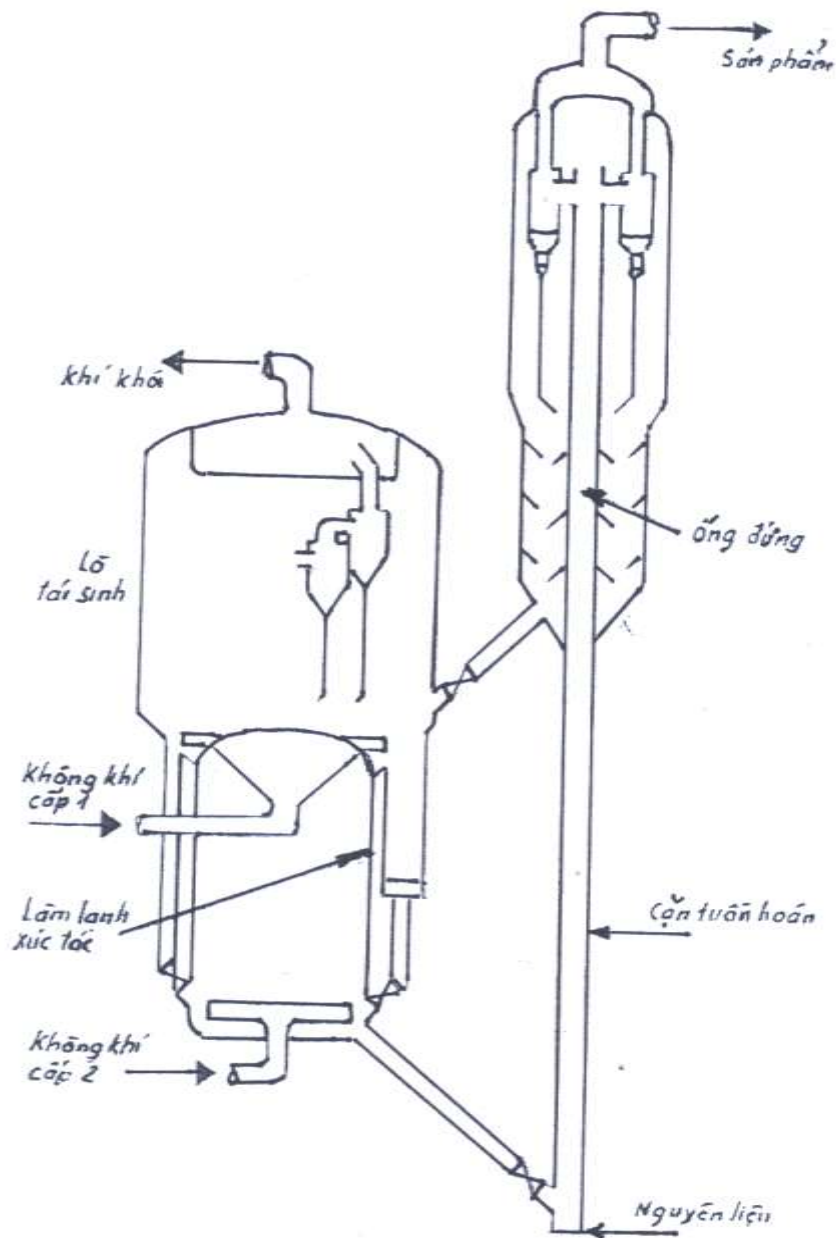
### 5.3.1. Quá trình của hãng UOP

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 (hình 5.5)
- Loại tái sinh hai cấp.(hình 5.6)



Hình 5.5. Sơ đồ RCC tái sinh 1 cấp của hãng UOP

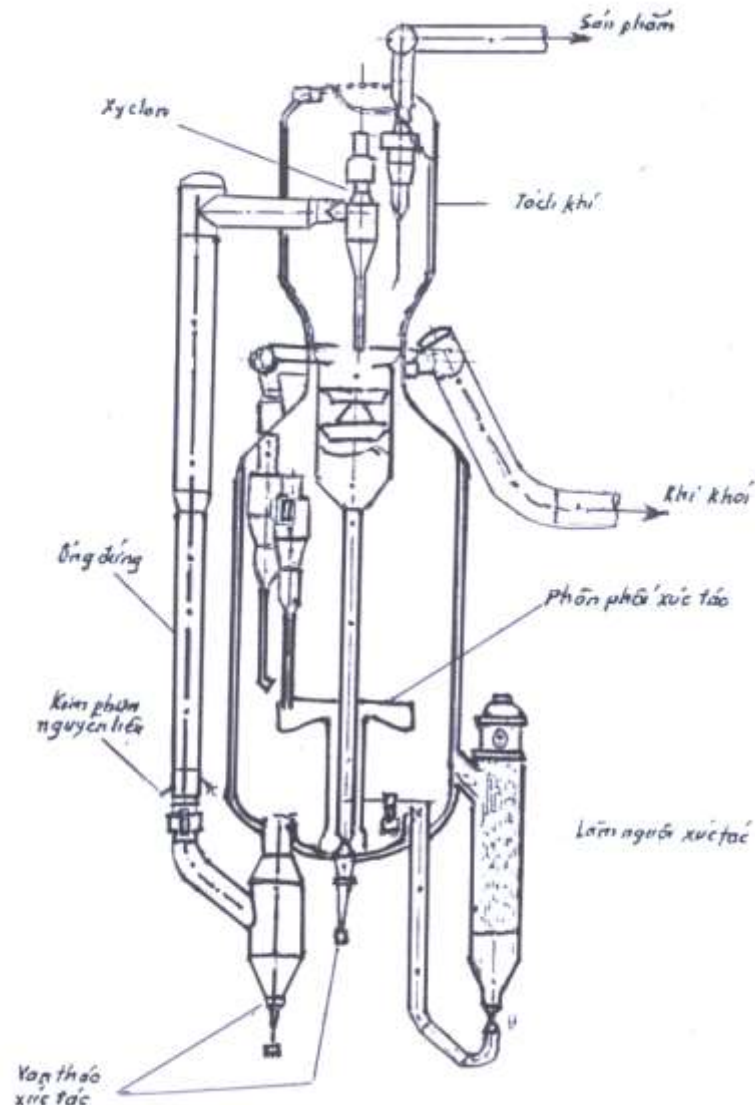


Hình 5.6. Sơ đồ RCC loại tái sinh 2 cấp của hãng UOP

### 5.3.2. Quá trình của Kellogg

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 5.7. 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

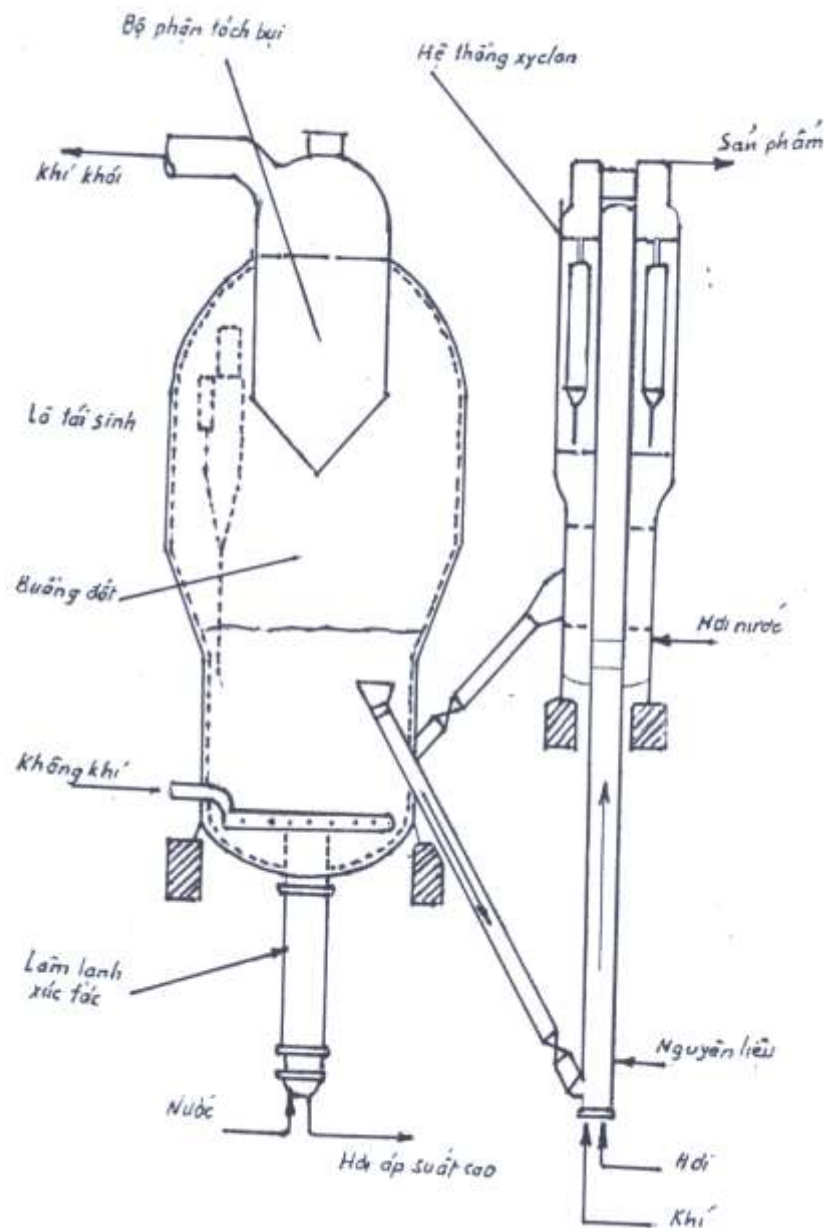
xúc tác và nhằm làm tăng tốc độ truyền nhiệt. Hình dáng bộ phận làm nguội xúc tác do Kellog thiết kế cũng tương tự của UOP chỉ khác là cách bố trí các ống trao đổi nhiệt đặt ngược chiều.



Hình 5.7. Sơ đồ RFCC của hãng Kellog

### 5.3.3. Quá trình 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 5.8.



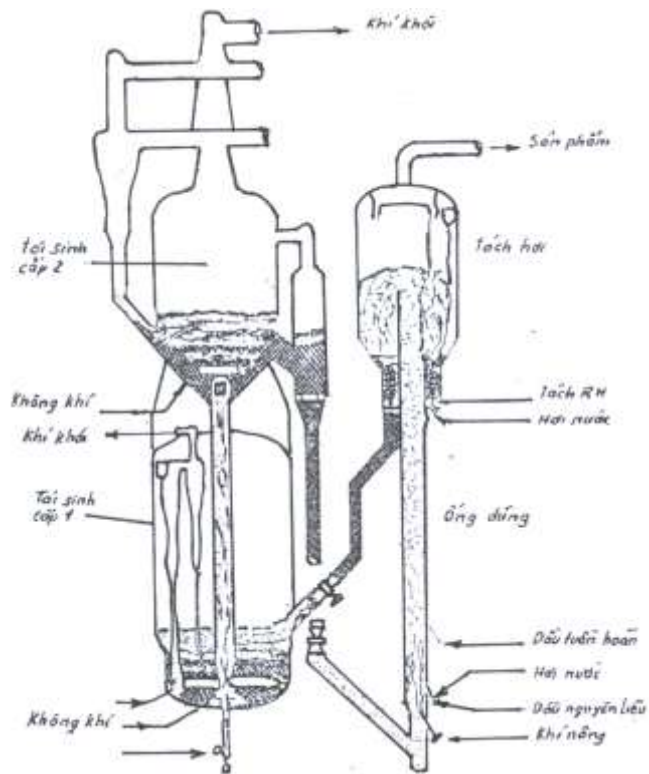
Hình 5.8. Sơ đồ RFCC của hãng Sheell

#### 5.3.4. Quá trình 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 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.

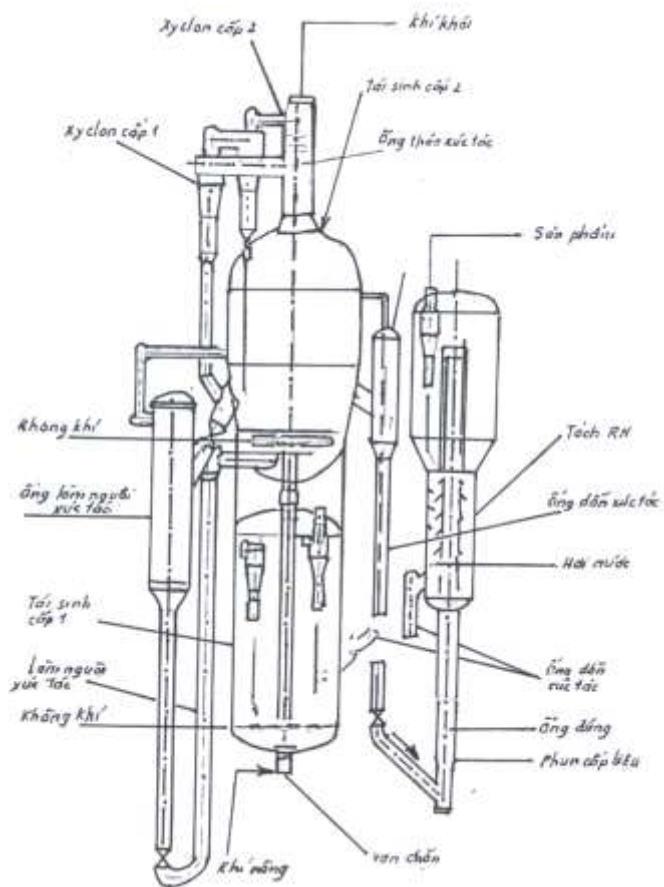
Đặc điểm của công nghệ R.2.R là lò đứng, tái sinh 2 cấp, có sự cải tiến thiết bị phun nguyên liệu trực tiếp vào dòng xúc tác mỏng. (hình 5.9).





Hình 5.9. Quá trình R.2.R của IFP

### 5.3.5. Quá trình Exxon



Hình 5.10. Quá trình RFCC của hãng 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 cát chân không đến các loại cặn nặng (hình 5.10).

#### 5.4. So sánh các loại công nghệ

Trong phần mô tả công nghệ chung đã nêu đặc điểm chính của từng loại. Qua mô tả này ta có thể so sánh sự giống nhau và các đặc trưng khác nhau giữa các công nghệ. Mỗi loại công nghệ có những ưu điểm và sự hạn chế. Tùy theo mục tiêu của nhà đầu tư, mục đích sử dụng nguyên liệu gì để có thể quyết định chọn công nghệ nào?

Thực tế tính tới năm 1994, những bản quyền công nghệ đã được các nhà đầu tư chọn và đã được xây dựng. (bảng 5.1)\*

Bảng 5.1. Bản quyền công nghệ được nhà đầu tư chọn

Nguồn: Idemisu Kosan.Co.LTD. 1994

Nhà bản quyền	Số công nghệ đã được chọn, triển khai trong các nhà máy trên thế giới
UOP	7
KELLOG	6
STONE&WEBSTER	16
IFP/TOTAL	6
SHELL	5

Sau đây là cụ thể những nơi mua bản quyền công nghệ của các hãng, nơi xây dựng và thời gian đưa vào vận hành.

Bảng 5.2. Các đơn vị mua bản quyền công nghệ và địa điểm xây dựng

Khách hàng mua bản quyền	Nơi xây dựng	Năm đưa vào hoạt động
I-Công nghệ RFCC của UOP		
1.Ashland Oil	Catlettsburg, Kentuka, USA	1983
2.Statoil	Mongstat, Nauy	1989
3.Kyushu Oil	Ohita, Nhật bản	1991
4.Pertamina	Bologan, Indonesia	1994
5.Undisclosed	Châu Âu	thiết kế(1994)
6.Yukong	Hàn quốc	1996
7.Kuyng In Energy	Hàn quốc	1996

Khách hàng mua bản quyền	Nơi xây dựng	Năm đưa vào hoạt động
<b>II– Công nghệ RFCC của KELLOG</b>		
1.Phillip Petroleum	Borger, Texas, USA	1961
2.Phillip Petroleum	Sweeny, Texas, USA	1981
3.Valero Refining Co.	Corpus Chiristi, Texas, USA	1983
4.Chinese Petroleum Corp.	Ta lin Pu, Đài loan	1991
5.Misubishi Oil	Sen dai, Nhật bản	1992
6.Kyokuto Petroleum Ind.	Chiba, Nhật bản	1995
<b>III– Công nghệ RFCC của S&amp;W</b>		
1.Total Petroleum	Arkansas, Kansas, USA	1881 (nâng cấp)
2.Total Petroleum	Ardmore, Oklahoma, USA	1982
3.Petro Canada	Montreal, Canada	1985
4.Shel Canada	Montreal, Canada	1987
5.BPAustralia	Kwinana, Australia	1987
6.SINOPEC	Wuhan, Trung Quốc	1987 (nâng cấp)
7.SINOPEC	Changling, Trung Quốc	1989
8.SINOPEC	Guangzhou, Trung Quốc	1990
9.SINOPEC	Zhenhai, Trung Quốc	1990 (nâng cấp)
10.SINOPEC	Nanjing, Trung Quốc	1991
11.Chevron USA, Inc.	Port–Athur, Texas, USA	1991 (nâng cấp)
12.Nipon Petrpoelum	Negishi, Nhật bản	1992
13.Honam Oil	Yeochoom, Hàn quốc	1994
14.Pacific Refining	Sanfrancisco, USA	1994
15.Singapore. Refining	Singapore	1996
16.Star Petroeum Refinery	Thái lan	1996
<b>IV– Công nghệ R.2.R. của IFP/TOTAL</b>		
1.Idemisu Kosan	Aichi, Nhật bản	1987
2.Pertamina	Musi, Indonesia	1993
3.Sang Yong Oil	Ulsan, Hàn quốc	1993
4.Idemisu Cosan	Hokkaido, Nhật bản	1994
5.Ancap	Montenvideo, Uruguay	1994 (nâng cấp)
6.Ecopetrol	Barrancebermeyja, Columbia	1995 (nâng cấp)
<b>V– Công nghệ LR–FCC của Shell</b>		
1.Shell UK	Stanlow, Anh quốc	1989

Khách hàng mua bản quyền	Nơi xây dựng	Năm đưa vào hoạt động
2.Shell Singapore	Pulau Bukom, Singapore	1990
3.Shell Australia	Geelong, Australia	1992
4.Shell Oil	Norco, Louisiana	1992
5.Showa Yokkaichi Sekiyu	Yokkaichi, Nhật bản	1995

Bảng 5.3. So sánh công nghệ

Nhà bản quyền	IFP	SW	UOP	KELLOG	SHELL
Tên công nghệ	R.2.R	S&W FCC	RCC	Kellog&MobilFCC	ShellLR– FCC
Phun nguyên liệu	Vòi áp suất cao	Vòi áp suất cao	Vòi áp suất thấp	Vòi áp suất thấp	Vòi áp suất thấp
Xyclon	Bên ngoài	Bên ngoài	Bên trong	Bên trong	Bên trong
Hệ thống tái sinh	Hai cấp	Hai cấp	1 cấp/2cấp	1 cấp	1 cấp
Làm nguội xúc tác	Không	có	có	có	có
Hoạt động của hệ thống Xyclon	Hệ thống mở	Hệ thống mở	Hệ thống đóng	Hệ thống đóng	hệ thống mở

### 5.5. Câu hỏi

1. Mô tả, trình bày và nguyên lý hoạt động của 1 loại công nghệ cracking xúc tác giả sôi?
2. Công nghệ FCC ngày nay, nêu những đặc điểm khác nhau của công nghệ FCC giữa các hãng?

## BÀI 6. VẬN HÀNH CÔNG NGHỆ CRACKING

Mã bài: HD E6

### Giới thiệu

Nắm được nguyên lý vận hành sơ đồ công nghệ cracking là việc phải biết đối với học sinh. Mỗi công nghệ khác nhau có những điểm giống và khác nhau, học sinh cũng cần phải biết.

### Mục tiêu

- Học sinh cần phải nắm được đặc điểm của sơ đồ công nghệ FCC.
- Biết được những vấn đề quan trọng trong tái sinh xúc tác
- Được thực hành thiết bị đánh giá hoạt tính xúc tác trên thiết bị MAT.

### Nội dung

#### 6.1. Đặc điểm của sơ đồ công nghệ FCC

Đặc điểm công nghệ FCC là quá trình cracking xúc tác lớp 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 cùng với oxy không khí trên xúc tác đã tham gia phản ứng rồi lại sang lò phản ứng, cứ thế xúc tác liên tục chuyển động.

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

##### 6.1.1. Độ chuyển hóa

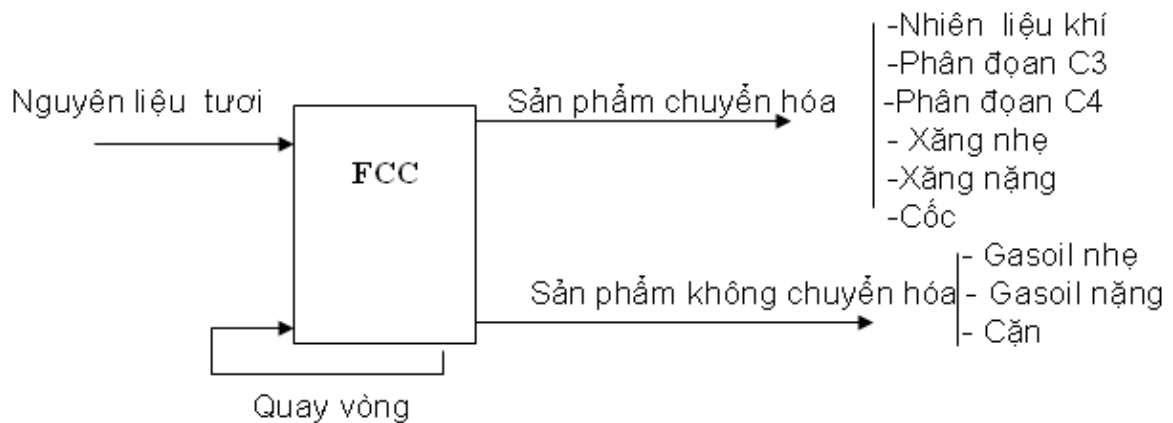
Độ chuyển hóa C được tính bằng:

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

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

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



### 6.1.2. 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.

### 6.1.3. 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.

### 6.1.4. Nhiệt độ

Nhiệt độ trong lò phản ứng khi vận hành trong khoảng  $470\div 540^{\circ}\text{C}$ . 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  $C_1\div C_3$  trong khí tăng,  $C_4$  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.

### 6.1.5. Áp suất

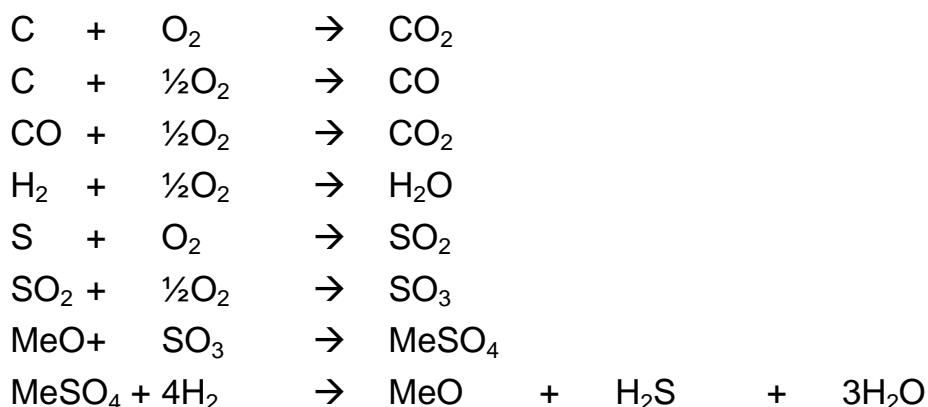
Khi áp suất tăng thì hiệu suất xăng tăng lên, hiệu suất  $C_1\div C_3$  giảm, hàm lượng olefin và hydrocarbon thơm giảm dẫn tới trị số octan của xăng giảm.

## 6.2. 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.

### 6.3. Vận hành sơ đồ công nghệ cracking

Sau đây trình bày sự vận hành của một dây chuyền công nghệ FCC thông dụng (hình 6.1) từ các bộ phận chính:

#### 6.3.1. Lò phản ứng

Nguyên liệu mới từ bể chứa (1), đi qua các thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, nguyên liệu mới có thể được trộn với phần tuần hoàn (HCO)(2) và cặn đáy (3), sau đó cho qua lò đốt nóng nguyên liệu cracking. Nguyên liệu cracking (5) được tiếp xúc với xúc tác nóng đã tái sinh (6) ở đáy của lò đứng, lúc này nguyên liệu được bay hơi, và hỗn hợp với hơi nóng cùng xúc tác đi lên phía trên tới đỉnh của ống đứng, trong quá trình đi lên trong ống thì hầu hết các phản ứng cracking xúc tác đã xảy ra, còn phần lò phía trên làm nhiệm vụ tách xúc tác và hơi hydrocacbon. Một bộ phận được thiết kế bố trí gần van chặn, dùng hơi nước để thổi xúc tác và dầu nhằm hạn chế tối đa hiện tượng quay trở lại của xúc tác và hơi khí đã làm việc. Hơi sản phẩm nóng (7) được chuyển tới cột phân đoạn. Xúc tác đã làm việc (8) cho qua vùng tách hơi bằng cách thổi hơi nước. Bộ phận làm sạch không những chỉ làm nhiệm vụ đuổi hết hydrocacbon hấp phụ trên xúc tác mà còn làm tươi các hạt xúc tác trước khi sang lò tái sinh. Việc thổi hơi nước có bộ điều chỉnh tốc độ hơi một cách thích hợp, kiểm tra chặt chẽ thời gian lưu của xúc tác trong bộ phận rửa nhằm tránh

phải dùng quá nhiều không khí trong lò tái sinh. Áp suất trong lò phản ứng được bằng bộ phận điều chỉnh áp suất của cột phân đoạn.

### **6.3.2. Lò tái sinh**

Xúc tác đã làm việc bị bám cốc (8) được chuyển qua van điều khiển và bị khống chế bởi bộ kiểm tra mức xúc tác trong lò phản ứng sau đó đi vào lò tái sinh. Theo hướng tiếp tuyến với thành lò. Việc đốt cốc trên xúc tác trong lò tái sinh bằng oxy không khí tạo thành CO và CO<sub>2</sub> và xúc tác đã được tái sinh. Không khí để đốt sau khi nén được cho vào lò tái sinh qua lưới phân phối để trộn không khí và xúc tác. Sự cháy của cốc được thực hiện trong lớp sôi, muốn đạt điều này tốc độ của không khí phải lớn hơn 1m/s. Xúc tác đã tái sinh được chuyển vào ống đứng sau khi đã được đờng sạch khí nhờ một van tự động của lò tái sinh rồi sau đó xúc tác được trộn với nguyên liệu cracking và hoàn thành một chu trình. Người ta tháo xúc tác bẩn đã già hóa ra, bổ sung xúc tác mới để đảm bảo độ hoạt tính của xúc tác ổn định trong thời gian làm việc. Khí tạo thành qua sự cháy cốc cùng các hạt xúc tác bị cuốn theo lên đỉnh lò tái sinh sẽ qua hai cấp cyclon để giữ lại các hạt xúc tác, Khí và khói được qua buồng lắng để tách tiếp bụi xúc tác rồi qua bộ phận tận dụng nhiệt (12), tiếp tục được làm sạch bằng lọc điện rồi đi ra ngoài theo ống khói.

### **6.3.3. Bộ phận phân đoạn sản phẩm**

Hơi sản phẩm (7) được nạp vào cột phân đoạn để chia thành các sản phẩm khác nhau như: xăng và phần nhẹ hơn được đi qua bộ phận ngưng tụ rồi vào bộ phận tách khí. Sau khi tách khí nhận được phân đoạn C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> số (16). Phân đoạn này được dùng làm khí nhiên liệu.

Phân đoạn C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> chứa nhiều propylen và buten (17) được dùng làm nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa và tiếp là phân đoạn xăng đã khử butan (18). Từ cột phân đoạn chính còn nhận được các phân đoạn Naphta nặng (19), LCO (20), HCO (21). Phần HCO có thể cho tuần hoàn lại ống đứng của lò phản ứng qua đường (22) và cuối cùng là dầu cặn đã được làm sạch (24).

## **6.4. Phần thực hành**

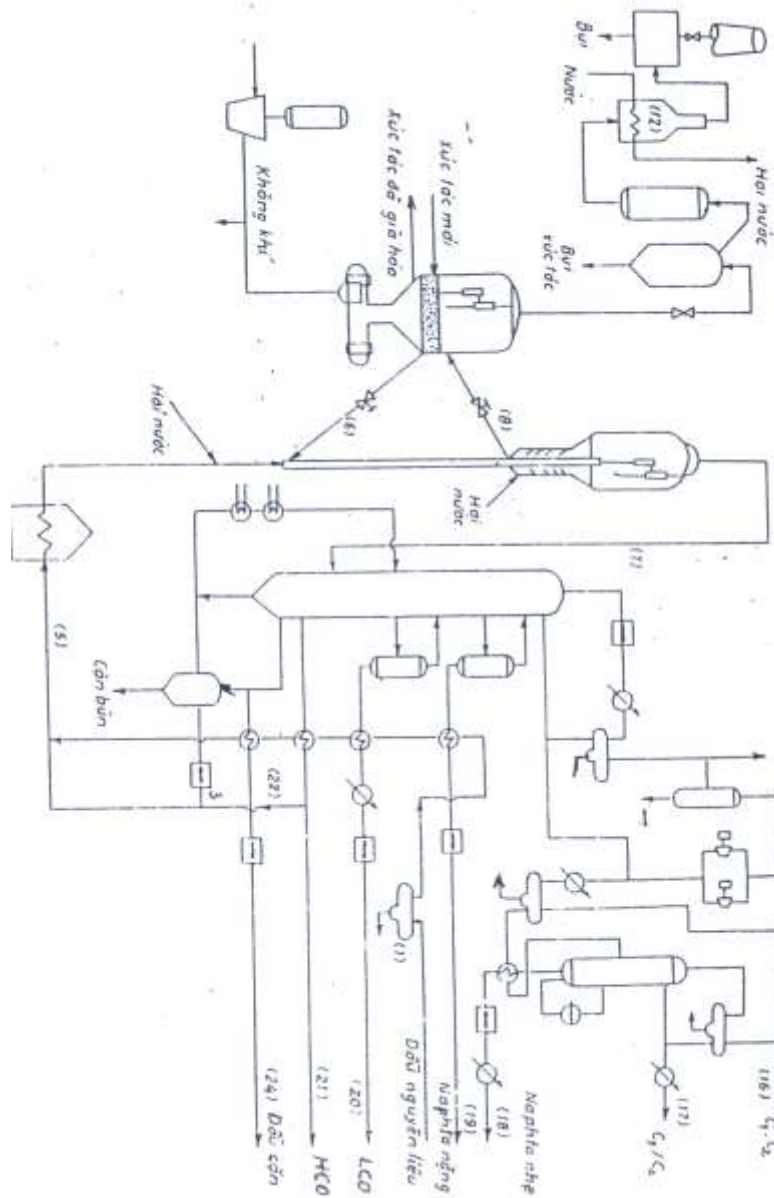
Phần thực hành trong phòng thí nghiệm của Trung tâm nghiên cứu và phát triển chế biến dầu khí (RDCPP), Thời gian thực hành 08 giờ, do cán bộ của phòng thí nghiệm cung cấp quy trình và hướng dẫn thực hành. Sẽ thực hành trên thiết bị đánh giá hoạt tính của xúc tác trên thiết bị MAT

## **6.5. Câu hỏi**

1. Những thông số kĩ thuật quan trọng của quá trình công nghệ cracking xúc tác khi vận hành? ảnh hưởng của từng thông số đối với quá trình?



2. Mức độ chuyển hóa được tính như thế nào?
3. Tái sinh xúc tác trong công nghiệp như thế nào? sản phẩm tạo thành trong quá trình tái sinh?
4. Mô tả, trình bày quá trình vận hành 1 sơ đồ công nghệ FCC thường (hình 6.1).



## **BÀI 7. ĐẶC ĐIỂM CỦA XĂNG CRACKING XÚC TÁC**

**Mã bài: HD E7**

### **Giới thiệu**

Quá trình cracking xúc tác cho sản phẩm xăng có chất lượng khác nhau tùy theo loại nguyên liệu và đặc điểm của từng loại công nghệ với các bản quyền khác nhau.

### **Mục tiêu**

Sau khi học bài này học sinh phải:

- Giới thiệu được đặc điểm của xăng cracking
- Xác định được thành phần của xăng cracking.

### **Nội dung**

#### **7.1. Đặc điểm về thành phần hóa học**

Xăng cracking xúc tác là sản phẩm chính của quá trình cracking xúc tác. Tùy theo loại nguyên liệu sử dụng và các chế độ khi thực hiện công nghệ (xúc tác, nhiệt độ, áp suất...) dẫn đến thành phần hóa học của xăng thu được cũng thay đổi. Hiệu suất xăng từ quá trình cracking xúc tác thường khoảng 30–35% lượng nguyên liệu.

Thành phần hóa học của xăng cracking:

- Hydrocacbon thơm: 25÷40%
- Olefin: 15÷30%
- Naphten: 2÷10%
- Parafin: 35÷60%
- Hàm lượng lưu huỳnh: 0,01÷0,02% khối lượng

Hiệu suất và chất lượng của xăng phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ.

Nguyên liệu có nhiều naphten thì xăng có chất lượng cao, nguyên liệu có nhiều parafin thì xăng thu được có trị số ốctan thấp hơn.

Xăng cracking có tỷ trọng trong khoảng 0,72÷0,77.

Xăng cracking được dùng pha chế sản xuất xăng ô tô và xăng máy bay. Xăng cracking xúc tác có lượng olefin cao, dẫn tới tính ổn định của xăng kém, trong bồn chứa và sử dụng dễ bị tạo nhựa, dễ gây tắc kim phun nhiên liệu, ảnh hưởng tới chất lượng xăng.

#### **7.2. Đặc điểm về trị số ốctan**

Tùy theo bản chất nguyên liệu và các điều kiện của quá trình công nghệ thực hiện cracking xúc tác sẽ cho sản phẩm xăng có trị số octan trong khoảng dưới đây:

Trị số octan, RON: 87÷95

MON: 78÷85

Trị số octan phụ thuộc vào thành phần hóa học của xăng. Khi thành phần hydrocacbon thơm, và izoparafin cao sẽ cho trị số octan cao.

Trị số octan của xăng cracking cũng chỉ ở mức đáp ứng cho xăng ô tô thông thường, khi cần xăng cho các loại ô tô đời mới hoạt động với trị số nén cao và cho xăng máy bay, cần phải pha trộn với những loại xăng từ quá trình đồng phân hóa, alkyl hóa hoặc quá trình reforming.

### **7.3. Ứng dụng của xăng cracking xúc tác**

Xăng cracking xúc tác là cấu tử quan trọng đối với việc sản xuất xăng nhiên liệu nhằm đáp ứng yêu cầu ngày càng cao về số lượng và chất lượng. Nếu chỉ có xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô thì không đáp ứng được yêu cầu về số lượng. Qua quá trình cracking xúc tác đã biến chuyển từ phần nặng kém giá trị sử dụng và ít yêu cầu thành các sản phẩm nhẹ có giá trị sử dụng cao hơn, đặc biệt là xăng cracking.

Với sự đòi hỏi chất lượng xăng có chất lượng cao hơn, xăng cracking cần phải pha trộn cùng với những cấu tử khác để sản xuất xăng thương phẩm. Xăng cracking có hàm lượng hydrocacbon thơm, olefin cao cho trị số octan cao nhưng đòi hỏi về vệ sinh môi trường chỉ cho phép giới hạn thành phần này. Nhiều olefin còn làm cho xăng kém ổn định, dễ bị oxy hóa tạo thành các chất nhựa gây tắc hệ thống phun xăng của động cơ. Hàm lượng hydrocacbon thơm cao, nhất là benzen gây hại cho sức khỏe người sử dụng. Trong thực tế các nhà máy chế biến dầu hiện đại còn có những công nghệ khác nhằm tăng trị số octan của xăng nhưng hạn chế những cấu tử olefin và hydrocacbon thơm. Những công nghệ đó thường là quá trình đồng phân hóa, alkyl hoá. Với xăng cất trực tiếp từ dầu thô thường có trị số octan thấp sẽ được qua quá trình reforming xúc tác để nâng cao chỉ số octan. Để sản xuất các loại xăng ô tô, xăng máy bay có đủ phẩm chất theo tiêu chuẩn yêu cầu thì xăng của quá trình cracking xúc tác là thành phần chính để pha trộn với những loại xăng chưng cất trực tiếp, xăng alkyl hóa, xăng đồng phân hóa...

### **7.4. Phần thực hành**

Phần thực hành trong phòng thí nghiệm của Trung tâm nghiên cứu và phát triển chế biến dầu khí (RDCPP), Thời gian thực hành 08 giờ, do cán bộ

của phòng thí nghiệm cung cấp quy trình và hướng dẫn thực hành xác định thành phần nhóm hydrocacbon

### **7.5. Câu hỏi**

1. Đặc điểm, thành phần hóa học của xăng cracking xúc tác
2. Ứng dụng của xăng cracking xúc tác, Xăng cracking xúc tác có những ưu điểm, nhược điểm gì khi pha trộn và sản xuất xăng thương phẩm.

## TÓM TẮT NỘI DUNG MODUN

### Nội dung trọng tâm của modun này

#### Mục đích của quá trình cracking xúc tác

- Sự ra đời công nghệ cracking xúc tác nhằm đáp ứng yêu cầu sản phẩm nhẹ từ dầu ngày càng cao nhất là xăng cho ô tô mà nếu chỉ chưng cất dầu thô thì không thỏa mãn nhu cầu.
- Quá trình cracking xúc tác còn cho các olefin nhẹ làm nguyên liệu cho hóa dầu.
- Cracking thường thực hiện đối với phần cặn chưng cất khí quyển (sôi trên 350°C), thường có giá trị thấp hơn dầu thô, nên cần cracking (chế biến sâu) để thu các sản phẩm nhẹ có giá trị cao và qua đó làm tăng hiệu quả kinh tế của nhà máy lọc dầu.

#### Các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình cracking xúc tác

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

#### Các sản phẩm của quá trình cracking xúc tác

- Sản phẩm khí: Sản phẩm khí quan trọng là các olefin nhẹ như etylen, propylen, butadien...là nguyên liệu cơ bản cho công nghiệp hóa dầu,
- Sản phẩm lỏng: có xăng cracking, dầu hỏa, gasoil, trong đó quan trọng nhất là xăng cracking.

#### Cơ chế của quá trình cracking xúc tác

Cơ chế của quá trình cracking xúc tác là cơ chế ion cacboni. Cơ sở lý thuyết này dựa vào các tâm hoạt tính là các ion cacboni, chúng được tạo ra khi các phân tử hydrocacbon của nguyên liệu tác dụng với các tâm axit của chất xúc tác loại Bronsted( $H^+$ ) hay Lewis (L).

#### Chất xúc tác của quá trình cracking

- Zeolit và xúc tác chứa zeolit. Zeolit là hợp chất của alumino–silic dạng tinh thể có cấu trúc đặc biệt, có các lỗ rỗng, rãnh nhỏ thông với nhau
- Các chất zeolit được chế tạo cùng với các xúc tác alumino–silicat hay với đất sét thiên nhiên rồi sau đó được xử lý bằng các phương pháp đặc biệt để tạo thành xúc tác chứa zeolit.

### **Đặc trưng quan trọng của chất xúc tác**

- Độ hoạt tính của xúc tác: thường được biểu diễn thông qua chỉ số hoạt tính, đó là giá trị của hiệu suất xăng (% khối lượng) khi cracking nguyên liệu mẫu trong điều kiện phòng thí nghiệm
- Độ chọn lọc của xúc tác: là khả năng làm tăng tốc độ các phản ứng có lợi và đồng thời làm giảm tốc độ các phản ứng không có lợi, qua đó làm tăng hiệu suất và chất lượng của sản phẩm thu được.
- Độ bền của xúc tác: Trong quá trình tham gia phản ứng, hoạt tính của chất xúc tác bị giảm đi và sẽ hết tác dụng do bị cốc bám kín bề mặt, bị nhiễm độc bởi các độc tố như  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , và sự tích tụ các kim loại nặng dưới dạng oxit làm thay đổi chức năng của xúc tác. Người ta nghiên cứu nhiều phương pháp để tăng độ bền tăng thời gian sử dụng của xúc tác. Biện pháp quan trọng nhất và chủ yếu trong công nghiệp là phải tái sinh xúc tác.
- Quá trình công nghiệp cracking xúc tác là quá trình tham gia phản ứng và tái sinh liên tục theo chu trình khép kín.

### **Quy trình vận hành của thiết bị cracking xúc tác công nghiệp**

Tùy theo công nghệ của các hãng khác nhau có cách vận hành khác nhau nhưng đều qua chu trình.

Đưa nguyên liệu và chất xúc tác đã tái sinh vào lò phản ứng với cả một hệ thống điều khiển phức tạp. Xúc tác và nguyên liệu qua lò phản ứng sẽ cho sản phẩm dạng hơi được tách và thoát khỏi lò để tới hệ thống phân tách sản phẩm và xúc tác đã tham gia phản ứng đi sang lò tái sinh rồi lại đi trở lại lò phản ứng cùng với dòng nguyên liệu mới. Quá trình như vậy diễn ra liên tục dưới sự điều khiển tự động của hệ thống đảm bảo các điều kiện phản ứng như áp suất, nhiệt độ, các chế độ tái sinh, phân tách sản phẩm....

### **KIỂM TRA, ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔN HỌC**

Kiểm tra giữa kì 02 lần mỗi lần 30 phút, giáo viên chọn bất kỳ bài nào trong số các bài đã giảng. Chấm theo thang điểm 10. (trọng số điểm là 20%)  
Đề bài kiểm tra cuối kỳ 01 lần, bắt buộc đối với học viên. Đề bài giáo viên sẽ tự lựa chọn, mục đích là kiểm tra sự tiếp thu của học sinh đối với những vấn đề rất cơ bản của modul này. Bài kiểm tra cuối kỳ rất quan trọng, cũng chấm theo thang điểm 10, và trọng số trong toàn modul là 50%.

Điểm thực hành trong phòng thí nghiệm sẽ do người hướng dẫn trong phòng thí nghiệm, kết hợp với giáo viên cho điểm khi thực hiện thí nghiệm(chú

ý về kỹ năng và tinh thần, thái độ của học sinh). Mỗi lần có thực hành, giáo viên cho điểm theo thang điểm 10, trong số của thực hành là 30%.

Sau đây là một số thí dụ đề thi kiểm tra cuối kỳ:

**Câu hỏi đề 1**

1. Tại sao trong công nghệ lọc dầu phải tiến hành quá trình cracking?
2. Các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking phản ứng có ích cần tăng cường? Phản ứng không có lợi cần hạn chế?
3. Các thông số quan trọng của công nghệ cracking xúc tác, ý nghĩa của các thông số này?

**Câu hỏi đề 2**

1. Cơ chế phản ứng của quá trình cracking xúc tác?
2. Giới thiệu một số công nghệ của các hãng lớn và những khác biệt giữa các công nghệ đó:

**Đánh giá kết quả kiểm tra theo sách hướng dẫn giáo viên**

## CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

Cracking: Sự phân hủy cắt mạch cấu tạo C–C trong phân tử hydrocacon

F.G: nhiên liệu khí

Jet/kero: nhiên liệu phản lực và dầu hỏa

D.O: nhiên liệu cho động cơ điezen

F.O: Nhiên liệu cho lò đốt công nghiệp

Gasoil: phân đoạn chưng cất từ dầu thô có nhiệt độ sôi (280– 540°C)

PE: Polyetylen (nhựa PE)

PP: Polypropylen(Nhựa PP)

MTBE: Metyl –ter– butyl–eter



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. PGS.TS. Đinh Thị Ngọc, Hóa học dầu mỏ & khí. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà nội, 2001
- [2]. PGS.TS. Lê Văn Hiếu, Công nghệ chế biến dầu mỏ, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, Hà nội, 2000
- [3]. Ch. Marchilly, Catalytic cracking, ENSPM–Formation Industrie 1991
- [4]. Dr. Docent. ing. Rădulescu. G.A. Fabricarea Produselor Petroliere, Editura Tehnical.
- [5]. Prof. ing. S.D. Raseev. Procese Distructive de Prelucrare a Titeiului. Editura Tehnică
- [6]. 6. Statistic General Department, Bộ Thương Mại, Tổng cục Hải quan, Kinh tế Việt nam và Thế giới (98–99)