

[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. Tài liệu này bao gồm nhiều tài liệu nhỏ có cùng chủ đề bên trong nó. Phần nội dung bạn cần có thể nằm ở giữa hoặc ở cuối tài liệu này, hãy sử dụng chức năng Search để tìm chúng.

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.

# MỤC LỤC

<b>Đề mục</b>	<b>Trang</b>
MỤC LỤC .....	1
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN .....	6
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun .....	6
Mục tiêu của mô đun.....	6
Mục tiêu thực hiện của mô đun.....	6
Nội dung chính/các bài của mô đun .....	6
CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN .....	7
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN .....	8
BÀI 1 . GIỚI THIỆU CHUNG Mã bài: HD C1.....	10
Giới thiệu .....	10
Mục tiêu thực hiện .....	10
Nội dung chính.....	10
Các hình thức học tập.....	10
1. Mục tiêu của lọc dầu .....	10
2. Nhiệm vụ của nhà máy lọc dầu .....	12
3. Các quá trình trong nhà máy lọc dầu .....	13
3.1. Quá trình cất phân đoạn dầu .....	13
3.2. Các quá trình chế biến thứ cấp.....	15
4. Vai trò của quá trình chế biến dầu .....	18
CÂU HỎI.....	20
BÀI 2. PHÂN LOẠI DẦU THÔ Mã bài: HD C2 .....	21
Giới thiệu .....	21
Mục tiêu thực hiện .....	21
Nội dung chính.....	21
Các hình thức học tập.....	21
1. Phân loại dầu thô theo phương pháp hóa học và vật lý .....	21
1.1.Phân loại dầu theo phương pháp hóa học .....	21
1.2.Phân loại dầu theo phương pháp vật lý .....	25
2. Thành phần hóa học của dầu thô, thành phần hydrocacbon.....	25
2.1. Hydrocacbon parafin.....	26
2.2. Hydrocacbon không no .....	26
2.3. Hydrocacbon naphten.....	26
2.4. Hydrocacbon thơm .....	27
3. Thành phần phi hydrocacbon trong dầu.....	27
3.1. Hợp chất lưu huỳnh .....	28
3.2. Nito và hợp chất nito .....	28

3.3. Hợp chất chứa oxy .....	29
4. Các phân đoạn sản phẩm của dầu thô.....	30
4.1. Thành phần phân đoạn của xăng.....	32
4.2. Thành phần phân đoạn của nhiên liệu diesel .....	32
5. Cách nhận dạng dầu thô.....	35
5.1. Theo tỉ trọng.....	35
5.2. Nhiệt độ đông đặc và hàm lượng parafin trong dầu .....	36
5.3. Nhiệt độ bắt cháy.....	36
5.4. Độ nhớt.....	36
6. Phân tích một số tính chất dầu thô.....	37
6.1. Xác định thành phần phân đoạn .....	37
6.2. Xác định tỉ trọng dầu thô .....	43
6.3. Phương pháp xác định hàm lượng nhựa và asphaten .....	48
6.4. Xác định hàm lượng Parafin .....	50
CÂU HỎI.....	50
BÀI 3. PHÂN TÁCH DẦU THÔ Mã bài: HD C3 .....	51
Giới thiệu .....	51
Mục tiêu thực hiện .....	51
Nội dung chính.....	51
Các hình thức học tập.....	51
1. Mở đầu .....	51
2. Khử muối - nước.....	53
3. Các công nghệ khử muối-nước điển hình.....	55
3.1. Các phương pháp loại nước.....	55
3.2. Sơ đồ công nghệ loại nước-muối.....	58
4. Chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển .....	61
4.1. Sơ đồ nguyên tắc.....	62
4.2. Chưng cất dầu có tác nhân bay hơi .....	63
4.3. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển.....	63
5. Chưng cất dầu thô ở áp suất chân không .....	68
5.1. Hệ thiết bị ngưng tụ khí áp - bơm phun.....	68
5.2. Hệ bơm phun - thiết bị ngưng tụ khí áp.....	69
5.3. Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không.....	70
5.4. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không.....	71
6. Vận hành các cụm chưng cất dầu thô.....	73
6.1. Khởi động cụm chưng cất khí quyển (sơ đồ hình 3.7) .....	73
6.2. Khởi động cụm chưng cất chân không (sơ đồ hình 3.10).....	78
CÂU HỎI.....	80
BÀI 4. QUÁ TRÌNH CRACKING.....	81
1. Cracking nhiệt.....	81
2. Cracking xúc tác .....	83
3. Mục đích của cracking xúc tác .....	84

4. Cơ chế phản ứng.....	85
5. Xúc tác sử dụng.....	88
5.1.Xúc tác alumino-silicat vô định hình .....	91
5.2. Xúc tác alumino-silicat tinh thể (xúc tác chứa zeolit) .....	92
5.3. So sánh xúc tác alumino-silicat vô định hình và tinh thể .....	93
5.4. Xúc tác với phụ gia mangan .....	94
6. Nguyên liệu.....	95
7. Sản phẩm thu .....	97
7.1. Khí béo .....	97
7.2. Xăng không ổn định .....	98
7.3. Gasoil nhẹ .....	100
7.4. Gasoil nặng .....	100
8. Công nghệ FCC.....	101
8.1. Phân loại các quá trình công nghiệp .....	101
8.2. Sơ đồ cracking với lớp xúc tác tĩnh.....	102
8.3. Sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn.....	104
8.4. Sơ đồ cracking với xúc tác tầng sôi .....	106
CÂU HỎI.....	109
BÀI 5. QUÁ TRÌNH REFORMING Mã bài: HD C5.....	110
1. Mục đích của quá trình .....	111
2. Nguyên liệu.....	112
3. Cơ chế phản ứng.....	118
3.1. Dehydro hóa naphten .....	118
3.2. Dehydro hóa đóng vòng parafin .....	119
3.3. Phản ứng đồng phân hóa parafin.....	121
3.4. Phản ứng của hydrocacbon thơm.....	121
3.5. Hydrocracking parafin phân tử lượng cao .....	122
4. Xúc tác sử dụng.....	123
4.1. Đặc điểm và tính chất của xúc tác .....	123
4.2. Hoàn nguyên xúc tác .....	128
4.3. Xúc platin - alumina mới .....	129
5. Các sơ đồ công nghệ.....	131
5.1. Phân loại các quá trình công nghiệp .....	131
5.2. Hydrotreating .....	132
5.3. Platforming .....	136
5.4. Ultraforming .....	140
5.5. Hydrotreating với xúc tác alumin - molibden lớp tĩnh .....	141
6. Sản phẩm thu: xăng có trị số octan cao .....	143
7. Các tiến bộ về reforming xúc tác trong lọc dầu .....	146
CÂU HỎI.....	150
BÀI 6. CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN KHÁC .....	151
1. Quá trình hydrocracking.....	152
2. Mục đích của quá trình .....	152

2.1. Hydrocracking để thu được nhiên liệu.....	153
2.2. Hydrocracking phân đoạn xăng để thu được khí hóa lỏng và isoparafin .....	156
2.3. Ứng dụng Hydrocracking trong sản xuất dầu bôi trơn chất lượng cao .....	157
2.4. Một số sơ đồ công nghệ cracking xúc tác .....	161
3. Xúc tác và cơ chế phản ứng .....	166
3.1. Cơ chế phản ứng.....	166
3.2. Xúc tác hydrocracking.....	171
3. Sản phẩm xăng hydrocracking.....	173
3.1. Khí béo .....	173
3.2. Xăng không ổn định .....	175
3.3. Gasoil nhẹ .....	177
3.4. Gasoil nặng .....	178
4. Hydrodesulfur hóa (HDS).....	178
5. Vai trò trong nhà máy lọc dầu .....	180
6. Xúc tác và cơ chế phản ứng các quá trình hydro hóa .....	182
6.1. Xúc tác.....	182
6.2. Cơ chế phản ứng.....	185
7. Hydrodenitơ hóa (HDN) .....	187
CÂU HỎI.....	187
<b>BÀI 7. TỔNG HỢP CÁC CẤU TỬ CHO XĂNG GỐC.....</b>	<b>189</b>
1. Quá trình isomer hóa (đồng phân hóa) .....	190
1.1. Mục đích của quá trình isomer hóa .....	190
1.2. Cơ chế isomer hóa .....	191
1.3. Xúc tác isomer hóa .....	193
2. Alkyl hóa.....	196
2.1. Mục đích của quá trình Alkyl hóa .....	196
2.2. Cơ chế Alkyl hóa.....	197
2.3. Nguyên liệu và sản phẩm Alkyl hóa .....	203
2.4. Xúc tác Alkyl hóa .....	205
3. Oligomer hóa .....	208
3.1. Mục đích của quá trình oligomer hóa .....	208
3.2. Cơ chế oligomer hóa .....	208
3.3. Đặc điểm của polymer hóa trong chế biến dầu, sản xuất xăng polymer.....	211
3.4. Xúc tác polymer hóa .....	213
4. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu .....	215
CÂU HỎI.....	216
<b>BÀI 8. LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ.....</b>	<b>217</b>
1. Xử lý bằng amin.....	218
2. Làm sạch bằng axit.....	221
3. Làm sạch bằng NaOH .....	226
4. Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh .....	230
5. Tách hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc.....	233
5.1. Xử lý bằng dung môi lựa chọn .....	235

6. Tách sáp.....	240
6.1. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp.....	241
6.2. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp lạnh .....	243
6.3. Loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat.....	244
6.4. Loại sáp trong dung dịch propan.....	245
6.5. Loại sáp trong dung dịch dicloetan-metylenclorua.....	245
6.6. Loại sáp sâu (nhiệt độ thấp).....	246
7. Tách asphalten .....	246
8. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu .....	253
CÂU HỎI.....	256
BÀI 9. CÁC NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHO TỔNG HỢP HÓA DẦU .....	257
1. Nguyên liệu parafin .....	259
1.1. Hydrocacbon parafin khí. ....	259
1.2. Hydrocacbon parafin lỏng. ....	260
1.3. Hydrocacbon parafin rắn.....	261
2. Nguyên liệu olefin .....	262
3. Nguyên liệu aromat ( hydrocacbon thơm) .....	264
4. Nguyên liệu naphten .....	267
5. Ứng dụng trong tổng hợp hóa dầu.....	270
5.1. Các sản phẩm từ dầu và khí.....	270
5.2. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon parafin .....	273
5.3. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon olefin.....	276
5.4. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon Aromat.....	278
5.5. Các sản phẩm cuối cùng.....	281
CÂU HỎI.....	283
BÀI 10 . SỰ TIẾN BỘ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC HÓA DẦU.....	284
1. Sự cần thiết phải cải tiến trong nhà máy lọc hóa dầu.....	284
2. Tiến bộ về xúc tác.....	286
3. Tiến bộ về công nghệ .....	288
4. Tiến bộ về thiết bị .....	294
5. Ảnh hưởng của sự tiến bộ về công nghệ đến chất lượng của sản phẩm lọc dầu.....	295
6. Chất lượng của sản phẩm dầu ngày nay .....	296
TÓM TẮT NỘI DUNG MÔ ĐUN .....	297
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN.....	301
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	302

## GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

### Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Chương trình học về công nghệ lọc hóa dầu gồm những nội dung chính sau: công nghệ lọc và chế biến dầu thô, công nghệ chế biến dầu và hóa dầu. Nội dung của mô đun Công nghệ chế biến dầu bao gồm những lý thuyết cơ bản về phân loại dầu thô, phân tách dầu và các quá trình chế biến thứ cấp như cracking nhiệt, cracking xúc tác, reforming, các quá trình có sự tham gia của hydro, làm sạch dầu và sản phẩm dầu với mục tiêu nhận được các dạng nhiên liệu khác nhau và nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu. Đây là những kiến thức cơ bản mà kỹ sư và kỹ thuật viên trong lĩnh vực chế biến dầu cần được trang bị.

### Mục tiêu của mô đun

Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức và kỹ năng để làm việc trong các nhà máy chế biến dầu và hiểu các tài liệu kỹ thuật của các quá trình chế biến dầu, khí tiếp theo. Học xong mô đun này học viên được trang bị các kiến thức sau:

- Hiểu được tất cả các quá trình trong chế biến dầu
- Điều chế các xúc tác lọc hóa dầu
- Vận hành qui trình công nghệ chưng cất dầu thô, reforming xúc tác, cracking xúc tác trong phòng thí nghiệm
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm lọc dầu thu được.

### Mục tiêu thực hiện của mô đun

Học xong mô đun này học viên có khả năng:

- Mô tả lý thuyết về các quá trình chế biến dầu.
- Mô tả vai trò của các sản phẩm từ dầu thô.
- Lựa chọn nguyên liệu, thiết bị cho quá trình lọc dầu.
- Điều chế các xúc tác cho phản ứng cracking, reforming, alkyl hóa, isomer hóa, hydrocracking v.v...
- Vận hành theo sơ đồ cracking, reforming... trong qui mô phòng thí nghiệm.
- Vận hành tháp chưng cất dầu thô ở áp suất thường và áp suất chân không.
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm.
- Thực hiện các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm lọc-hóa dầu

### Nội dung chính/các bài của mô đun

- Bài 1. Giới thiệu chung
- Bài 2. Phân loại dầu thô
- Bài 3. Phân tách dầu thô
- Bài 4. Quá trình Cracking
- Bài 5. Quá trình Reforming
- Bài 6. Các quá trình chế biến khác
- Bài 7. Tổng hợp các cấu tử cho xăng gốc
- Bài 8. Làm sạch các sản phẩm dầu mỏ
- Bài 9. Các nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu
- Bài 10. Sự tiến bộ trong công nghệ lọc hóa dầu

## **CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN**

Học trên lớp về:

- Lý thuyết cơ bản về các quá trình chế biến dầu.
- Các sản phẩm dầu thu được trong quá trình chế biến dầu.
- Các quá trình lọc dầu và chế biến sơ cấp.
- Các quá trình chế biến thứ cấp trong chế biến dầu.
- Các loại xúc tác sử dụng trong các quá trình chế biến dầu.

Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến các quá trình chế biến dầu do giáo viên hướng dẫn.

Học tại phòng thí nghiệm Chế biến khí : xem trình diễn và thực hành:

- Điều chế các xúc tác cho phản ứng cracking, reforming, alkyl hóa, isomer hóa, hydrocracking v.v... trong phòng thí nghiệm
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm trong phòng thí nghiệm.
- Vận hành theo sơ đồ cracking, reforming... trong qui mô phòng thí nghiệm.
- Vận hành tháp chưng cất dầu thô ở áp suất thường và áp suất chân không trong qui mô phòng thí nghiệm.

Tham quan các phòng thí nghiệm chuyên ngành chế biến dầu và cơ sở chế biến dầu.



## **YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN**

### **Nội dung chính/các bài của mô đun**

- Sự cần thiết phải có quá trình lọc dầu.
- Đặc điểm của các quá trình lọc dầu.
- Chưng cất dầu thô ở áp suất thường.
- Chưng cất dầu thô ở áp suất chân không.
- Quá trình cracking, reforming, alkyl hóa, isomer hóa, hydrocracking, polymer hóa.
- Tổng hợp các cấu tử cho xăng gốc.
- Quá trình làm sạch.
- Kiểm tra các sản phẩm thu được.
- Sự tiến bộ trong công nghệ lọc hóa dầu.

### **Về kiến thức**

- Nắm vững lý thuyết về các quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất thường và chưng cất dầu thô ở áp suất chân không.
- Nắm vững lý thuyết về các quá trình chế biến dầu gồm, quá trình cracking, reforming, alkyl hóa, isomer hóa, hydrocracking, polymer hóa.
- Nắm vững đặc điểm các xúc tác ứng dụng trong từng quá trình.
- Nắm vững thành phần, tính chất và ứng dụng của các sản phẩm từ dầu thô.
- Cách lựa chọn nguyên liệu, thiết bị cho quá trình lọc dầu.

### **Về kỹ năng**

- Điều chế các xúc tác cho phản ứng cracking, reforming, alkyl hóa, isomer hóa, hydrocracking.v.v..
- Vận hành theo sơ đồ cracking, reforming... trong qui mô phòng thí nghiệm.
- Vận hành tháp chưng cất dầu thô ở áp suất thường và áp suất chân không.
- Phân tích các chỉ tiêu của các sản phẩm dầu.
- Thực hiện các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm lọc-hóa dầu.

### **Về thái độ**

- Nghiêm túc trong học tập lý thuyết trên lớp.
- Chủ động đọc và nghiên cứu tài liệu ở nhà.

- Ghi chép đầy đủ các số liệu thực tế khi đi tham quan nhà máy, viết thu hoạch và kết hợp với kiến thức sách vở.

**Giới thiệu**

Dầu là hỗn hợp phức tạp gồm các hydrocarbon khác nhau và các chất phi hydrocarbon. Sản phẩm từ dầu thô rất đa dạng. Để nhận được các sản phẩm đó dầu phải trải qua:

- Các quá trình chế biến sơ cấp.
- Các quá trình chế biến thứ cấp.

Do đó cần tìm hiểu mục đích của nhà máy lọc dầu và các quá trình diễn ra trong đó.

**Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả mục đích chung của nhà máy lọc dầu.
- Mô tả các quá trình cần thiết trong nhà máy lọc dầu.

**Nội dung chính**

1. Mục đích của lọc dầu.
2. Nhiệm vụ của nhà máy lọc dầu.
3. Các quá trình trong nhà máy lọc dầu.
4. Vai trò của các quá trình chế biến dầu.

**Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp.
- Đọc tài liệu.
- Tìm hiểu thực tế về công nghiệp chế biến dầu Việt Nam.

**1. Mục tiêu của lọc dầu**

Dầu thô là hỗn hợp phức tạp chứa các hydrocarbon parafin, naphten và hydrocarbon thơm có nhiệt độ sôi khác nhau. Ngoài ra, trong dầu còn chứa các hợp chất lưu huỳnh, oxit và nitơ hữu cơ. Để điều chế các sản phẩm dầu cần phải tách dầu thô thành các phân đoạn, các nhóm hydrocarbon và thay đổi thành phần hóa học của chúng.

Lựa chọn hướng chế biến dầu và phân loại sản phẩm dầu được xác định bởi tính chất hóa lý của dầu thô, trình độ phát triển của công nghệ chế biến dầu và nhu cầu sản phẩm dầu. Có các phương án chế biến dầu sau:

- Phương án nhiên liệu.
- Phương án nhiên liệu – dầu nhờn.
- Phương án hóa dầu.

Theo phương án nhiên liệu, dầu được chế biến thành nhiên liệu động cơ và nhiên liệu đốt lò là chính. Với cùng công suất nhà máy, phương án chế biến nhiên liệu có số đơn vị công nghệ ít nhất và đầu tư thấp nhất. Chế biến dầu theo phương án nhiên liệu được chia thành chế biến nông và chế biến sâu. Chế biến sâu với mục đích có được sản lượng xăng máy bay, xăng ô tô, nhiên liệu diesel mùa đông và mùa hè, nhiên liệu phản lực chất lượng cao càng nhiều càng tốt. Theo phương án này hiệu suất nhiên liệu đốt lò thấp nhất. Như vậy trong chế biến thứ cấp cần lựa chọn các quá trình sao cho từ các phân đoạn dầu nặng và cặn dầu (Gudron) điều chế được nhiên liệu động cơ nhẹ. Các quá trình này gồm các quá trình xúc tác như cracking, reforming, hydrocracking và làm sạch bằng hydro cũng như quá trình nhiệt như cốc hóa. Chế biến khí nhà máy theo phương án này với mục đích làm tăng hiệu suất xăng chất lượng cao. Trong chế biến nông nhận được nhiều nhiên liệu đốt lò.

Chế biến dầu theo phương án nhiên liệu – dầu nhờn bên cạnh nhiên liệu còn nhận được dầu nhờn. Để sản xuất dầu nhờn thường chọn dầu có hàm lượng phân đoạn dầu nhờn cao. Trong trường hợp này để điều chế dầu nhờn chất lượng cao yêu cầu số đơn vị công nghệ ít nhất. Phân đoạn dầu nhờn (phân đoạn có nhiệt độ sôi trên 350°C), được tách ra khỏi dầu, trước tiên được làm sạch bằng dung môi lựa chọn: phenol hoặc phurphurool để loại một phần các chất nhựa, sau đó tiến hành loại parafin bằng hỗn hợp metyletylketon hoặc axeton với toluen để giảm nhiệt độ đông đặc của dầu nhờn. Cuối cùng là xử lý phân đoạn dầu nhờn bằng đất sét đã tẩy trắng.

Trong thời gian sau này trong công nghệ sản xuất dầu nhờn thường sử dụng quá trình làm sạch bằng hydro thay cho làm sạch lựa chọn và xử lý bằng đất sét. Bằng phương pháp này nhận được dầu chưng (distilat) gồm dầu nhờn công nghiệp nhẹ và trung bình, dầu nhờn máy kéo... Dầu cặn (dầu nhờn máy bay, xilanh) được tách ra từ Gudron bằng cách loại nhựa (deasphat) bằng propan lỏng. Trong quá trình này nhận được deasphantisat và asphat. Deasphantisat được xử lý tiếp bằng dầu cát, còn asphat được chế biến thành nhựa đường (bitum) hoặc cốc.

Phương án hóa dầu bao gồm các quá trình để sản xuất các nhiên liệu cho hóa dầu như etylen, propylen, butylen, benzen, toluen, xylen...Càng ngày tỉ phần dầu dành cho sản xuất nguyên liệu hóa dầu ngày càng tăng. So với hai phương án trên phương án chế biến cho nguyên liệu hóa dầu có sản phẩm đa dạng hơn, số đơn vị công nghệ nhiều nhất và đầu tư cao nhất. Trong những năm sau này trên thế giới có xu hướng xây dựng các tổ hợp chế biến dầu lớn

có sử dụng các quá trình hóa dầu. Chế biến dầu theo phương án hóa dầu là sự kết hợp phức tạp các modul để bên cạnh điều chế nhiên liệu động cơ chất lượng tốt và dầu nhờn còn tổng hợp nguyên liệu (olefin, hydrocarbon thơm, parafin mạch thẳng, mạch nhánh...) cho tổng hợp hữu cơ, các quá trình sản xuất phân đạm, cao su tổng hợp, chất tẩy rửa, axit béo, phenol, axeton, rượu, eter và các hóa chất khác.

## **2. Nhiệm vụ của nhà máy lọc dầu**

Việc ứng dụng rộng rãi các động cơ đốt trong, diesel, tuabin khí, tuabin phản lực và tuabin chong chóng đã ảnh hưởng sâu rộng đến sự phát triển của công nghiệp dầu và khí. Cung cấp dầu trở thành một trong những vấn đề chính trị và kinh tế quan trọng trên thế giới. Một trang đặc biệt trong lịch sử phát triển của công nghiệp chế biến dầu trong giai đoạn hiện nay là thiết lập và ứng dụng công nghệ tiên tiến chế biến tổng hợp dầu nhiều lưu huỳnh, nhựa và parafin cao. Ngành công nghiệp ứng dụng khí thiên nhiên và khí đồng hành để sản xuất phân bón hóa học, rượu, polyetylen, polypropylen, cao su tổng hợp, sợi tổng hợp, chất dẻo và các hóa chất, vật liệu có giá trị khác phát triển mạnh.

Hiện nay, tuy năng lượng nguyên tử đã được ứng dụng, năng lượng mặt trời còn hạn chế thì cân bằng nhiên liệu - năng lượng thế giới do than đá, dầu và khí quyết định. Từ những năm 30 của thế kỷ trước nhịp độ phát triển khai thác than bắt đầu giảm và thị phần của nó trong sản xuất năng lượng cũng giảm, do đó nhiên liệu dầu đã thay thế than đá trong các lĩnh vực chủ đạo của công nghiệp và trước tiên là nhiệt điện, vận tải đường sắt, đường thủy. Chuyển sang sử dụng nhiên liệu dầu cho phép tăng tải trọng của tàu thủy, tăng quãng đường chạy và khiến cho nhiên liệu dầu có ý nghĩa kinh tế - chính trị và quốc phòng to lớn.

Năm 1950 thị phần của than đá trong cân bằng nhiên liệu - năng lượng thế giới là 54,2%, đến năm 1965 giảm xuống còn 39%, còn thị phần của dầu tăng đến 34% và của khí thiên nhiên 16 ÷ 17% vào năm 1965. Đến năm 2000 thị phần của than đá trong cân bằng nhiên liệu - năng lượng thế giới chỉ còn là 23,7%, của dầu là 26,3%, của năng lượng nguyên tử 22,0%. Thị phần khí thiên nhiên vẫn tiếp tục tăng và đạt 23,0% trong năm 2000.

Lượng sản phẩm dầu cơ bản được ứng dụng trong kinh tế quốc dân là nhiên liệu và dầu nhờn. Sản phẩm dầu được chia thành các nhóm sau:

- Nhiên liệu.
- Kerosene - dầu thấp sáng.

- Dung môi và phụ gia octan cao.
- Dầu nhờn.
- Parafin, cerizin, vazelin.
- Nhựa đường (bitum).
- Các sản phẩm khác.

Phụ thuộc vào lĩnh vực ứng dụng nhiên liệu được chia thành: 1) nhiên liệu động cơ chế hòa khí (xăng máy bay và ô tô, nhiên liệu máy kéo); 2) nhiên liệu phản lực; 3) diesel; 4) tuabin khí và 5) nhiên liệu đốt lò. Các phân đoạn dầu có nhiệt độ thấp và trung bình (phân đoạn xăng, ligroin và kerosen) cũng như khí nén và các sản phẩm nhẹ từ chế biến thứ cấp được dùng cho tổng hợp nhiên liệu chế hòa khí. Theo thành phần hóa học dầu nhờn là hỗn hợp các parafin, naphten, hydrocarbon thơm phân tử lượng cao và phụ gia nhựa và asphanten. Dầu nhờn được điều chế từ các phân đoạn nặng bằng các phương pháp khác nhau. Nhựa đường là sản phẩm dầu lỏng có hàm lượng nhựa và độ nhớt cao hoặc rắn, chúng được điều chế từ cặn nặng trong lọc dầu. Các sản phẩm dầu khác gồm axit hữu cơ, cốc, muối và dầu bôi trơn.

### **3. Các quá trình trong nhà máy lọc dầu**

Các quá trình chế biến dầu được chia thành chế biến sơ cấp và thứ cấp. Chế biến sơ cấp là các quá trình phân chia dầu thành các phân đoạn cất, còn chế biến thứ cấp là các quá trình chế biến phá hủy cấu trúc và làm sạch sản phẩm dầu. Quá trình phá hủy dùng để thay đổi thành phần hóa học bằng cách tác động nhiệt hoặc xúc tác. Nhờ các phương pháp này có thể điều chế các sản phẩm dầu có đặc tính cho trước.

#### **3.1. Quá trình cất phân đoạn dầu**

Trong các nhà máy chế biến dầu hiện đại các quá trình sơ cấp bao gồm cất dầu thành các phân đoạn, nghĩa là quá trình chưng cất. Các quá trình chưng cất được chia thành bay hơi một lần, bay hơi nhiều lần và dần dần. Trong chưng cất bay hơi một lần dầu được nung nóng đến nhiệt độ xác định và thu hồi tất cả các phân đoạn chuyển sang thể hơi.

Chưng cất bay hơi nhiều lần gồm hai hay nhiều quá trình biến đổi pha của dầu. Trong chưng cất bay hơi nhiều lần, trong mỗi quá trình bay hơi hơi được tách ra khỏi chất lỏng, chất lỏng lại được nung nóng và hơi lại được tách ra khỏi pha lỏng, cứ như vậy dầu được nung nóng với số lần xác định. Thí dụ chưng cất bay hơi ba lần, trước tiên dầu được nung nóng đến nhiệt độ cho phép thu hồi được phân đoạn xăng nhẹ. Sau đó hỗn hợp đã tách xăng được nung nóng đến nhiệt độ cao hơn và cất được phân đoạn có nhiệt độ sôi cao

hơn, thí dụ 350°C (phân đoạn xăng nhẹ, nhiên liệu phản lực và diesel). Cặn chưng cất là mazut, được chưng cất tiếp dưới chân không thu hồi được dầu bôi nhờn, còn cặn còn lại là nhựa (gudron). Nói cách khác, dầu thô được nung nóng ba lần, trong mỗi lần tách pha hơi ra khỏi pha lỏng. Các pha hơi và lỏng tạo thành được tinh cất tiếp trong tháp cất.

Chưng cất dầu bay hơi dần dần được ứng dụng chủ yếu trong phòng thí nghiệm trong thiết bị chưng cất làm việc theo chu kỳ và có công suất thấp. Nếu trong mỗi lần bay hơi một lần sự thay đổi trạng thái pha của dầu rất ít (nghĩa hơi được tạo thành liên tục được lấy ra khỏi pha lỏng), và số lần quá trình bay hơi một lần là vô cùng lớn thì quá trình bay hơi như vậy được gọi là bay hơi dần.

Trong chưng cất bay hơi một lần pha hơi tạo thành tồn tại cân bằng với pha lỏng và ở nhiệt độ xác định nào đó nó được tách ra. Nhiệt độ pha hơi và pha lỏng là như nhau. Độ tinh khiết phân tách trong chưng cất bay hơi một lần kém nhất so với chưng cất bay hơi nhiều lần và chưng cất bay hơi dần.

Chưng cất dầu trong công nghiệp thường tiến hành trong vùng nhiệt độ 360 ÷ 380°C. Ở nhiệt độ cao hơn diễn ra phân hủy hydrocarbon (cracking). Trong trường hợp này cracking là không mong muốn do olefin tạo thành làm giảm mạnh chất lượng sản phẩm dầu. Mức phân hủy hydrocarbon tăng khi nhiệt độ tăng. Để tránh phân hủy, chưng cất dầu cần tiến hành ở áp suất thấp (trong chân không), nhờ đó tách được phần chưng (distilat) có nhiệt độ sôi 500°C ở áp suất thường ra khỏi mazut ngay ở 400 ÷ 420°C. Áp suất dư trong các tháp công nghiệp là 10 ÷ 60 mmHg. Trong một số tháp tinh cất để tăng thu hồi phần chưng thường sử dụng hơi nước quá nhiệt nạp vào dưới tháp.

Như vậy, để lọc dầu người ta xây dựng nhà máy chưng cất dầu khí quyển và chân không. Ứng dụng chân không để giảm nhiệt độ chưng cất xuống 130 ÷ 140°C để tránh phân hủy hợp chất nitơ hữu cơ thành hydro sulfua gây ăn mòn.

Chưng cất thứ cấp được ứng dụng rộng rãi để tách isomer - là phụ gia octan cao cho xăng, từ phân đoạn xăng. Ngày nay những công nghệ như vậy được gọi là tinh cất, được sử dụng để tách isomer của parafin, etylbenzen và xylen là nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ. Nhu cầu về các hydrocarbon đơn chất trong công nghiệp dầu đòi hỏi tiếp tục xử lý và hoàn thiện các tháp tinh cất và siêu tinh cất có hàng chục, hàng trăm mâm. Trong các nhà máy hiện đại ứng dụng chưng cất thứ cấp xăng với mục đích điều chế nguyên liệu cho reforming xúc tác, là quá trình sản xuất phụ gia octan cao cho xăng, hoặc để

điều chế hydrocarbon thơm – benzen, toluen, xylen. Đối với quá trình thơm hóa xúc tác từ xăng người ta tách được phân đoạn benzen ( $62 \div 85^{\circ}\text{C}$ ), toluen ( $85 \div 120^{\circ}\text{C}$ ) và xylen ( $120 \div 140^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.2. Các quá trình chế biến thứ cấp

Các quá trình chế biến hóa học dầu thô cho phép tăng hiệu suất sản phẩm sáng (quá trình cốc hóa, cracking xúc tác, hydrocracking); tăng chất lượng sản phẩm (chủ yếu là xăng); sử dụng phân đoạn reforming xúc tác, cracking xúc tác, đồng phân hóa, alkyl hóa làm thành phần cho nhiên liệu và các monomer cho tổng hợp hóa dầu như hydrocarbon thơm và olefin (benzen, toluen, xylen, etylen, propylen...).

Cracking nhiệt dầu thô. Sản phẩm của quá trình cracking nhiệt là nhiên liệu đốt lò. Nguyên liệu của quá trình này là mazut nặng và cặn nhựa trung gian. Độ sâu chuyển hóa cặn nặng bị hạn chế do tạo cốc, cốc tạo thành đáng kể khi hiệu suất xăng là 3-7%. Xăng cracking nhẹ có trị số octan không cao ( $60 \div 65$  theo phương pháp môtor), không bền và cần phải thêm phụ gia chống oxy hóa. Khí cracking nhiệt chứa 15 ÷ 25% hydrocarbon không no và thuộc loại khí khô vì có chứa nhiều metan và phân đoạn etan-etylen. Hiệu suất khí 2 ÷ 5% so với nguyên liệu.

Nhiệt phân dầu thô. Cracking nhiệt dầu thô ở nhiệt độ cao có tên gọi là nhiệt phân (pyrolysis), được ứng dụng để thu olefin khí như etylen, propylen và butadien. Quá trình nhiệt phân phổ biến nhất thường được tiến hành trong lò dạng ống. Nguyên liệu là các hydrocarbon no pha khí (etan, propan, n-butan) và phân đoạn xăng có trị số octan thấp từ quá trình chưng cất trực tiếp, sản phẩm reforming, phân đoạn nhẹ của khí ngưng tụ sẽ cho hiệu suất olefin cao nhất mà vẫn hạn chế được tạo cốc. Nguyên liệu nhiệt phân cũng có thể là các sản phẩm dầu nặng như phân đoạn kerosen - gasoil. Olefin là sản phẩm chính của quá trình nhiệt phân, các quá trình cracking nhiệt và tạo cốc cũng sinh ra olefin nhưng ít hơn so với nhiệt phân.

Cốc hóa dầu nặng là quá trình nhiệt với hai mục đích là nhận cốc và tăng chất lượng sản phẩm sáng. Nguyên liệu để điều chế cốc là dầu lưu huỳnh thấp. Khác với quá trình cracking nhiệt cặn dầu nặng dưới áp suất cao, trong đó cốc là sản phẩm không mong muốn vì nó hạn chế độ sâu chuyển hóa của cracking, cốc hóa cho phép tập trung phần lớn cacbon nguyên liệu vào cốc, nhờ đó nhận được khí và sản phẩm distilat dầu trong phân tử của chúng giàu hydro hơn nguyên liệu. Nguyên liệu của quá trình cốc hóa thường là cặn dầu phân tử lượng lớn - gudron, cặn của quá trình cracking nhiệt cặn nhựa còn lại



trong quá trình nhiệt phân, asphalten từ quá trình loại asphalten và hydrocarbon thơm cao (gasoil nặng của quá trình cracking nhiệt và cracking xúc tác). Các nguyên liệu này cho cốc sản phẩm chất lượng cao. Cốc dầu mỏ được sử dụng nhiều trong sản xuất thép, kim loại màu, một số sản phẩm hóa học, sản xuất than chì, làm chất khử trong công nghiệp.

Cracking xúc tác là quá trình hiện đại, chuyển hóa các phân đoạn dầu nhiệt độ sôi cao thành các thành phần gốc của xăng máy bay và xăng ô tô chất lượng cao (MON =  $76 \div 82$ ); phân đoạn distilat trung bình - Gasoil và khí có hàm lượng phân đoạn butan - butadien cao được ứng dụng để điều chế phụ gia octan cao cho xăng. Nguyên liệu điển hình cho cracking xúc tác là gasoil chân không, gasoil của quá trình cốc hóa, cặn dầu loại asphalten. Hiệu suất xăng trong cracking xúc tác với xúc tác alumino - silicat vô định hình là  $27 \div 35\%$ , với alumino - silicat tinh thể là  $40 \div 50\%$ .

Các quá trình hydro hóa gồm làm sạch bằng hydro và hydrocracking. Quá trình làm sạch bằng hydro là một trong những quá trình phổ biến trong công nghiệp chế biến dầu, đặc biệt là dầu lưu huỳnh và nitơ cao. Mục đích của quá trình này là giảm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh, nitơ và hợp chất cơ kim, các hydrocarbon không no và hydro hóa hydrocarbon thơm. Trong trường hợp thứ nhất, quá trình dựa vào sự phân hủy các thành phần không mong muốn thành lưu huỳnh và nitơ nguyên tố và nhận được các sản phẩm dầu chất lượng cao hơn. Các chất không mong muốn, thí dụ, đối với nhiên liệu phản lực và diesel là hợp chất lưu huỳnh, hydrocarbon thơm và parafin mạch thẳng có nhiệt độ đóng rắn cao; còn đối với dầu nhờn là nhựa, hydrocarbon thơm đa vòng có mạch nhánh ngắn và hợp chất lưu huỳnh. Quá trình được tiến hành ở áp suất hydro ôn hòa ( $30 \div 50$  atm) và nhiệt độ  $360 \div 420^\circ\text{C}$ .

Quá trình làm sạch bằng hydro được tiến hành với xăng, nhiên liệu phản lực và diesel, nhiên liệu cracking xúc tác. Quá trình làm sạch sâu bằng hydro nhiên liệu diesel được tiến hành ở áp suất  $100 \div 150$  atm, với mục đích là giảm hàm lượng hydrocarbon thơm trong distilat diesel của quá trình cracking xúc tác để làm tăng trị số cetan. Trong quá trình này hydrocarbon thơm của nhiên liệu chuyển hóa thành naphthen và parafin và trị số cetan có thể tăng  $20 \div 25$  đơn vị. Xúc tác thường được sử dụng cho làm sạch bằng hydro là nhôm - coban - molibden và nhôm - niken - molibden.

Loại asphalten nguyên liệu cặn bằng dung môi. Trong dầu thô lưu huỳnh và nhiều lưu huỳnh có chứa lượng đáng kể các chất asphalten - nhựa. Các chất này làm giảm chất lượng nhiên liệu động cơ và nhiên liệu lò hơi, do đó

cần được loại trong quá trình chế biến sâu cặn dầu. Asphalten đặc biệt không mong muốn do nó chuyển hóa 70% thành cốc. Ngoài ra trong asphalten còn chứa nhiều muối, chất tạo tro, hợp chất kim loại nặng ăn mòn, hợp chất nitơ, lưu huỳnh và oxy. Loại asphalten bằng propan hoặc butan cho hiệu suất sản phẩm dầu loại asphalten thấp. Loại asphalten bằng xăng được ứng dụng rộng rãi.

Loại hydrocarbon parafin. Mục đích của quá trình loại parafin là loại bỏ các parafin rắn ra khỏi rafinat sau khi làm sạch lựa chọn, hấp phụ và làm sạch axit - bazơ hoặc axit tiếp xúc. Thông số cơ bản xác định độ sâu loại bỏ parafin là nhiệt độ đông đặc của sản phẩm. Loại parafin thực hiện bằng cách kết tinh dung dịch dầu với dung môi như propan, naphten, hợp chất hydrocarbon chứa clo và phổ biến nhất là hỗn hợp xeton với toluen. Quá trình loại parafin gồm những giai đoạn sau: hòa tan nguyên liệu và xử lý nhiệt dung dịch; làm lạnh dung dịch đến nhiệt độ để loại bỏ phần lớn hydrocarbon thơm; lọc; chưng cất dung môi ra khỏi cặn trên lọc và ra khỏi sản phẩm loại parafin.

Làm sạch và phân tách dầu bằng chất hấp phụ. Chất hấp phụ được sử dụng là đất sét tự nhiên, sét hoạt hóa, alumino - silicat nhân tạo, gel nhôm, oxit nhôm hoạt hóa, than và các chất có khả năng hấp phụ cao khác. Zeolit là chất hấp phụ được quan tâm, có khả năng phân tách các chất theo kích thước phân tử của chúng. Khả năng hấp phụ n-parafin của zeolit được ứng dụng để thu hồi n-parafin từ dầu parafin và tinh chế xăng cất trực tiếp và xăng reforming.

Cracking xúc tác cho phép nhận xăng trị số octan cao, còn reforming xúc tác làm tăng trị số octan của xăng và tổng hợp các hydrocarbon thơm như benzen, toluen, xylen và etylbenzen. Reforming dưới áp suất thấp và kết hợp với chưng tách hoặc chiết bằng dung môi cho phép tổng hợp các hydrocarbon thơm.

Alkyl hóa là quá trình được ứng dụng để điều chế thành phần xăng máy bay và ô tô chất lượng cao. Trong quá trình này parafin kết hợp với olefin để tạo thành hydrocarbon parafin có nhiệt độ sôi cao. Trước đây trong công nghiệp quá trình alkyl hóa chỉ giới hạn trong quá trình alkyl hóa isobutan bằng butilen với xúc tác là axit sulfuric và florid. Thời gian sau này trong điều kiện công nghiệp còn tiến hành alkyl hóa isobutan không chỉ bằng butilen mà cả bằng etylen, propylen, amilen và hỗn hợp các olefin này. Vai trò của alkyl hóa trong chế biến dầu tăng vì nhu cầu xăng ô tô octan cao tăng.

Đồng phân hóa là quá trình chuyển hóa các hydrocarbon n-parafin trị số octan thấp, chủ yếu là C5, C6 và hỗn hợp của chúng thành các isoparafin tương ứng có chỉ số octan cao. Trong công nghiệp có thể nhận được 97 ÷ 99,7% thể tích isoparafin. Isomer hóa diễn ra trong môi trường có hydro.

Polymer hóa là quá trình chuyển hóa propylen và butylen thành sản phẩm oligomer, được sử dụng làm thành phần cho xăng ô tô hoặc làm nguyên liệu cho các quá trình hóa dầu. Phụ thuộc vào nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ khối lượng sản phẩm thay đổi trong khoảng rộng.

#### **4. Vai trò của quá trình chế biến dầu**

Lựa chọn công nghệ chưng cất dầu (lọc dầu) phải đáp ứng chủng loại sản phẩm từ nguồn nguyên liệu xác định với chỉ số kinh tế cao nhất. Trước đây người ta sử dụng hệ thống chế biến dầu sơ cấp công nghiệp đơn giản, đó là công nghệ chưng cất khí quyển (AR). Từ dầu thô không ổn định nhận được các sản phẩm sáng như xăng (nhiệt độ sôi 62 ÷ 130°C), kerosen (dầu hỏa) (nhiệt độ sôi 140 ÷ 210°C), nhiên liệu diesel (nhiệt độ sôi 210 ÷ 340°C). Sau chưng cất khí quyển còn lại cặn khí quyển (mazut có nhiệt độ sôi trên 350°C) được đưa đi chưng cất trong chân không trong cụm công nghệ chưng cất khí quyển-chân không (AVR). Từ chưng cất chân không nhận được các phân đoạn dầu nhờn và cặn nặng (gudron). Ngày nay ngoài hoàn thiện công nghệ chế biến sơ cấp còn bổ sung thêm các khối phụ trợ như loại muối bằng điện, ổn định xăng... Từ các bộ phận công nghệ riêng lẻ người ta liên kết lại thành tổ hợp công nghệ chưng cất khí quyển - chân không (AVR). Tổ hợp AVR kết hợp chặt chẽ, giảm số nhân công lao động, giảm thể tích chứa và điều hành thống nhất.

Quá trình chế biến thứ cấp có vai trò chủ đạo trong các nhà máy chế biến dầu hiện đại. Tăng sản lượng và chất lượng sản phẩm là những nhiệm vụ của ngành công nghiệp chế biến dầu. Giải quyết các nhiệm vụ này trong điều kiện tỉ phần dầu chứa lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh cao ngày càng tăng và dầu giàu parafin đòi hỏi thay đổi công nghệ chế biến dầu. Trong đó các quá trình thứ cấp, đặc biệt là các quá trình xúc tác như cracking, reforming, làm sạch bằng hydro, alkyl hóa, đồng phân hóa và đôi khi cả hydrocracking đóng vai trò quan trọng. Sự cần thiết của những quá trình này một mặt do nhu cầu sản phẩm dầu ngày càng tăng và mặt khác là nhu cầu sản phẩm sáng và nguyên liệu cho hóa dầu tăng. Từ phần lớn các dầu thô không thể sản xuất xăng ô tô chất lượng cao nếu không ứng dụng reforming và cracking xúc tác do xăng

nhận được từ chưng cất sơ cấp có trị số octan thấp. Thí dụ, từ chưng cất dầu Tactar (Nga) nhận được các loại xăng sau:

- Xăng có nhiệt độ sôi đến 120°C, trị số octan MON = 56,4
- Xăng có nhiệt độ sôi đến 150°C, trị số octan MON = 50,4
- Xăng có nhiệt độ sôi đến 200°C, trị số octan MON = 41,6.

Hiệu suất xăng tương ứng là 9,4; 14,1 và 22,4% so với dầu thô. Nếu thêm cụm cốc hóa, cracking xúc tác, reforming xúc tác, alkyl hóa isobutan bằng butylen và polymer hóa phân đoạn propylen khí cracking có thể nhận được xăng có nhiệt độ sôi đến 205°C, trị số octan MON = 72 và hiệu suất xăng đạt 30,5%. Ngoài ra còn nhận được khoảng 6% khí hydrocarbon có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho công nghiệp hóa chất.

Chế biến dầu, khí bằng phương pháp hóa học còn có ý nghĩa đặc biệt quan trọng khi công nghiệp hóa trên cơ sở nguyên liệu dầu ngày càng tăng. Các quá trình này gồm sản xuất etanol, polyetylen, cao su tổng hợp, sợi tổng hợp, chất tẩy rửa.... Tất cả các sản phẩm này đều được tổng hợp từ các hydrocarbon thuộc hai nhóm không no và thơm. Hydrocarbon không no chỉ được điều chế trong các quá trình chế biến thứ cấp như cracking. Hydrocarbon thơm có trong các phân đoạn chưng cất trực tiếp với khối lượng hạn chế; trong sản phẩm cracking nhiệt, cracking xúc tác và đặc biệt trong reforming xúc tác.

Trong hình 1.1 là sơ đồ công nghệ chế biến dầu tổng hợp trong các nhà máy hiện đại. Trong đó, dầu sau khi xử lý và làm khan, loại muối trong cụm loại muối bằng điện (EDS) được đưa đi chưng cất. Trong sơ đồ có reforming xúc tác để sản xuất xăng octan cao, làm sạch bằng hydro và cất phân đoạn khí.

Cụm hydro-đồng phân hóa nhiên liệu diesel cho phép bên cạnh loại lưu huỳnh còn thực hiện đồng phân hóa các parafin để giảm nhiệt độ đông đặc. Để sản xuất xăng A93 trong sơ đồ còn có quá trình hydrocracking phân đoạn xăng nặng và thêm vào xăng những hydrocarbon nhánh nhận được trong chưng cất phân đoạn propan - butan của cụm cất trực tiếp. Trong sơ đồ cũng có cụm tổng hợp các hydrocarbon thơm. Để chuẩn bị nguyên liệu cho nhiệt phân trong sơ đồ có cụm loại hydrocarbon mạch thẳng trong rafinat còn lại sau khi tách hydrocarbon thơm từ sản phẩm. Trong sơ đồ còn có cụm chưng cất mazut dưới chân không. Để thực hiện quá trình hydrocracking trong công nghiệp cần đưa thêm vào sơ đồ cụm loại lưu huỳnh bằng hydro (HDS) đối với mazut. Để cung cấp hydro cho cụm hydrocracking trong nhà máy có cụm sản xuất hydro bằng cách chuyển hóa khí hydrocarbon của nhà máy dầu và tách hydro ra khỏi hỗn hợp ở nhiệt độ thấp.

### **CÂU HỎI**

Câu 1. Hãy trình bày đặc điểm của các phương án chế biến dầu

Câu 2. Hãy trình bày các quá trình cất phân đoạn dầu

Câu 3. Hãy trình bày các quá trình chế biến thứ cấp dầu thô

Câu 4. Nhiệm vụ của các nhà máy lọc và chế biến dầu.

**Giới thiệu**

Các dầu thô có thành phần rất khác nhau. Thành phần hóa học, thành phần phân đoạn của dầu quyết định công nghệ chế biến và sản phẩm dầu sản xuất ra. Do đó để lựa chọn được công nghệ chế biến dầu và hoạch định hướng sản phẩm cần biết:

- Phân loại dầu thô.
- Nắm được thành phần hóa học.
- Thành phần phân đoạn.
- Một số tính chất vật lý của dầu.

**Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Mô tả phương pháp phân loại dầu thô.
2. Mô tả thành phần hóa học chủ yếu của dầu thô.
3. Nhận dạng được một số dạng dầu thô khác nhau trong các lọ đựng mẫu ở PTN.
4. Xác định tỉ trọng của dầu thô trong điều kiện phòng thí nghiệm.

**Nội dung chính**

1. Phân loại dầu theo phương pháp hóa học và vật lý.
2. Thành phần hóa học của dầu thô, thành phần hydrocacbon.
3. Thành phần phi hydrocacbon.
4. Các phân đoạn sản phẩm của dầu thô.
5. Cách nhận dạng dầu thô.
6. Phân tích một số tính chất dầu thô.

**Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp.
- Đọc tài liệu.
- Tìm hiểu thành phần, tính chất và phân loại các dầu thô Việt Nam.

**1. Phân loại dầu thô theo phương pháp hóa học và vật lý****1.1. Phân loại dầu theo phương pháp hóa học****1.1.1. Theo phương pháp của Viện dầu mỏ Hoa Kỳ**

Ở Hoa Kỳ phân loại dầu thô dựa trên cơ sở kết hợp giữa tỉ trọng và thành phần hóa học. Theo cách phân loại này dầu được chia thành hai phân đoạn: phân đoạn I có nhiệt độ sôi trong khoảng  $250 \div 275^{\circ}\text{C}$  ở áp suất khí quyển và phân đoạn II sôi trong khoảng  $275 \div 300^{\circ}\text{C}$  ở áp suất dư 40 mm Hg.

- Nếu tỉ trọng tương đối của phân đoạn có nhiệt độ sôi 250 ÷ 275°C bằng 0,825 hoặc thấp hơn được coi là dầu parafin, nếu tỉ trọng lớn hơn hoặc bằng 0,860 - dầu naphten, còn giữa 0,825 và 0,860 - dầu trung gian.
- Nếu tỉ trọng của phân đoạn có nhiệt độ sôi 275 ÷ 300oC không quá 0,876 là dầu parafin, lớn hơn hoặc bằng 0,934 - dầu naphten, còn giữa 0,876 và 0,934 - dầu trung gian.

Theo phương pháp phân đoạn này dầu được chia thành bảy loại: 1) parafin; 2) parafin-trung gian; 3) trung gian-parafin; 4) trung gian; 5) trung gian-naphten; 6) naphten-trung gian; 7) naphten (xem trong bảng 2.1).

Bảng 2.1. Phân loại dầu thô theo phương pháp của Viện dầu mỏ Hoa kỳ dựa vào tỉ trọng dầu  $d_{15,6}^{15,6}$

Loại dầu	Tỉ trọng dầu $d_{15,6}^{15,6}$	
	Phân đoạn I	Phân đoạn II
- Parafin	< 0,8251	< 0,8762
- Parafin - trung gian	< 0,8251	0,8767 ÷ 0,9334
- Trung gian - parafin	0,8256-0,8597	< 0,8762
- Trung gian	0,8256-0,8597	0,8767 ÷ 0,9334
- Trung gian - naphten	0,8256-0,8597	> 0,9340
- Naphten - trung gian	> 0,8502	0,8767 ÷ 0,9334
- Naphten	0,8602	> 0,9340

Cách phân loại này khá phức tạp và chưa phản ánh được bản chất hóa học của dầu thô.

### 1.1.2. Phân loại theo phương pháp Nelson, Watson và Murphy

Vatson và Nelson [1] đã đề suất thừa số đặc trưng K xác định theo phương trình sau:

$$K = \frac{1,216T^{1/3}}{d_{15,6}^{15,6}} \quad (1)$$

Trong đó:

T - nhiệt độ sôi trung bình mol, K

$d_{15,6}^{15,6}$  - tỉ trọng tương đối ở 15,6°C, với sai số không lớn có thể sử dụng  $d_4^{20}$  thay cho  $d_{15,6}^{15,6}$ .

Đối với các phân đoạn hẹp có thể sử dụng nhiệt độ cất 50% thay cho nhiệt độ sôi trung bình. Theo số liệu của Nelson dầu parafin có thừa số đặc trưng K trong khoảng 12,15 ÷ 12,9; dầu naphten: K = 10,5 ÷ 11,45; dầu trung gian K = 11,5 ÷ 12,1.

### 1.1.3.Theo phương pháp của Viện nghiên cứu chế biến dầu Groznu (GrozNII) (Nga ) [2]

Theo cách phân loại của GrozNII có 6 loại dầu khác nhau: 1) parafin; 2) parafin-naphten; 3)naphten; 4) parafin-naphten-aromat; 5) parafin-aromat; 6) aromat (bảng 2.2).

Bảng 2.2. Phân loại dầu thô theo GrozNII

Loại dầu	Hàm lượng hydrocacbon trong phân đoạn 250 ÷ 300°C, %			Hàm lượng trong dầu thô, %	
	Parafin	Naphten	Aromat	Parafin rắn	Asphanten
- Parafin	46 ÷ 61	23 ÷ 32	12 ÷ 25	1,15 ÷ 10	0 ÷ 6
- Parafin – naphten	42 ÷ 45	38 ÷ 39	16 ÷ 20	1 ÷ 6	0 ÷ 6
- Naphten	15 ÷ 26	61 ÷ 76	8 ÷ 13	vết	0 ÷ 6
- Parafin - naphten-aromat;	27 ÷ 35	36 ÷ 47	26 ÷ 33	0,5 ÷ 1	0 ÷ 10
- Parafin - aromat	0 ÷ 8	57 ÷ 58	20 ÷ 25	0 ÷ 0,5	0 ÷ 20
- Aromat	-	-	-	-	-

Trong dầu parafin phân đoạn xăng chứa không ít hơn 50% khối lượng (%k.l.) parafin, phân đoạn dầu nhờn có hàm lượng parafin rắn có thể đạt tới 20%k.l. (trung bình 10%k.l.). Hàm lượng parafin rắn trong dầu loại này dao động trong khoảng 2 đến 10%, còn lượng naphten và nhựa trung hòa rất ít.

Dầu parafin - naphten chứa lượng đáng kể naphten và lượng nhỏ hydrocacbon thơm. Parafin rắn trong loại dầu này tương tự như trong dầu parafin, asphanten và nhựa rất ít.

Trong dầu naphten tất cả các phân đoạn đều có hàm lượng naphten cao, đạt tới 60%k.l. và đôi khi cao hơn. Dầu naphten chứa lượng parafin rắn thấp nhất và lượng nhỏ nhựa trung hòa và asphanten.



Dầu parafin – naphten - thơm có hàm lượng hydrocacbon các nhóm này xấp xỉ nhau. Hàm lượng parafin rắn trong dầu loại này thấp hơn 1 ÷ 1,5%k.l., hàm lượng nhựa và asphalten khá cao (khoảng gần 10%k.l.).

Đối với dầu naphten-aromat hàm lượng naphten và hydrocacbon thơm tăng nhanh khi phân đoạn nặng dần lên. Parafin chỉ có trong phân đoạn nhẹ, lượng parafin rắn không quá 0,3%k.l. Trong các dầu này chứa khoảng 15 ÷ 20% nhựa và asphalten.

Dầu aromat được đặc trưng là tất cả các phân đoạn có tỉ trọng cao và hàm lượng hydrocacbon thơm cao.

#### 1.1.4. Theo phương pháp của Viện Dầu mỏ Pháp (IFP)

Viện Dầu mỏ Pháp (IFP) phân loại dầu thô dựa vào tỉ trọng ( $d_4^{20}$ ) của phân đoạn 250 ÷ 300°C của dầu trước và sau khi xử lý bằng axit sulfuric (bảng 2.3).

Bảng 2.3. Phân loại dầu thô theo Viện Dầu mỏ Pháp (IFP)

Loại dầu	Tỉ trọng phân đoạn 250 ÷ 300°C, $d_4^{20}$	
	Trước xử lý H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sau xử lý H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1) Parafin	0,825 ÷ 0,835	0,800 ÷ 0,808
2) Parafin - naphten	0,839 ÷ 0,851	0,818 ÷ 0,828
3) Naphten	0,859 ÷ 0,869	0,847 ÷ 0,863
4) Parafin - naphten - aromat	0,817 ÷ 0,869	0,813 ÷ 0,841
5) Naphten - aromat	0,878 ÷ 0,890	0,844 ÷ 0,866

#### 1.1.5. Phân loại dầu theo hàm lượng lưu huỳnh, parafin

Dầu chứa không quá 0,5%k.l. lưu huỳnh được coi là dầu ít lưu huỳnh và thuộc lớp I. Nếu như hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu vượt quá ngưỡng qui định (trong xăng: < 0,15%; trong nhiên liệu phản lực: < 0,1%; nhiên liệu diesel: < 0,2%) thì chúng sẽ thuộc lớp II.

Dầu chứa từ 0,51 đến 2% lưu huỳnh được coi là dầu lưu huỳnh và chúng thuộc lớp II. Tuy nhiên trong trường hợp các distilat nhiên liệu có hàm lượng không cao hơn qui định cho dầu lớp I thì dầu sẽ thuộc loại ít lưu huỳnh và thuộc lớp I.

Dầu chứa trên 2,0% lưu huỳnh thuộc loại lưu huỳnh cao và thuộc lớp III. Tuy nhiên nếu tất cả nhiên liệu được điều chế từ dầu này có hàm lượng lưu huỳnh không quá ngưỡng qui định cho dầu lưu huỳnh thì dầu thô sẽ thuộc lớp II.

Theo hàm lượng parafin dầu được chia thành 3 dạng P1, P2 và P3. Dạng P1 là dầu ít lưu huỳnh, chứa không quá 1,5%k.l. parafin có nhiệt độ nóng chảy 50°C. Dầu parafin thuộc dạng P2, có hàm lượng parafin 1,51 ÷ 6%. Dầu parafin cao có hàm lượng parafin trên 6%.

## 1.2. Phân loại dầu theo phương pháp vật lý

### 1.2.1. Theo tỉ trọng dầu

Thuở bình minh của sự phát triển công nghiệp chế biến dầu tỉ trọng được coi là tham số cơ bản của tính chất dầu thô. Dầu thô được chia thành loại nhẹ ( $d_{15}^{15} < 0,828$ ), tương đối nặng ( $d_{15}^{15} = 0,828 \div 0,884$ ) và nặng ( $d_{15}^{15} > 0,885$ ). Thực tế cho thấy dầu nhẹ có khối lượng tương đối của phân đoạn xăng và dầu hỏa lớn và ít lưu huỳnh và nhựa. Từ dầu loại này sản xuất được dầu nhờn chất lượng cao. Dầu nặng, ngược lại, có hàm lượng nhựa cao, ít khả năng sản xuất dầu nhờn, là nguyên liệu cho sản xuất bitum chất lượng tốt và hiệu suất sản phẩm sáng thấp.

### 1.2.2. Theo chỉ số °API

Chỉ số °API có thể thay thế cho tỉ trọng dầu trong phân loại dầu thô. Quan hệ giữa °API và  $d_{15}^{15}$  như sau:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15}^{15}} - 131,5 \quad (2)$$

Dầu thô thường có °API từ 40 (tương ứng  $d_{15}^{15} = 0,825$ ) đến 10 (tương ứng  $d_{15}^{15} = 1$ ). Giá dầu thô thường lấy giá của dầu có 36°API ( $d_{15}^{15} = 0,8638$ ) làm gốc, nếu dầu thô có °API trên 36 mà hàm lượng lưu huỳnh bình thường, giá dầu sẽ tăng.

### 1.2.3. Theo chỉ số tương quan

Smith [3] đưa ra chỉ số tương quan để phân loại dầu thô. Chỉ số tương quan được xác định theo phương trình sau:

$$CI = \frac{48640}{T_{tr.b}} + 473,7d_{15,6}^{15,6} - 456,8 \quad (3)$$

Phân đoạn với giá trị CI từ 0 đến 15 là parafin; 15 ÷ 50 là naphten hoặc hỗn hợp parafin, naphten và aromat; CI > 50 là hydrocacbon thơm.

## 2. Thành phần hóa học của dầu thô, thành phần hydrocacbon

Các nguyên tố hóa học cơ bản tham gia trong thành phần dầu thô là cacbon (82 ÷ 87%k.l.), hydro (11 ÷ 15%k.l.), lưu huỳnh (0,1 ÷ 7,0%k.l.), nitơ

(dưới 2,2% k.l.) và oxy (dưới 1,5%k.l.). Trong dầu có chứa V, Ni, Fe, Ca, Na, K, Cu, Cl, I, P, Si, As.... Trong thành phần của dầu thô chứa các hydrocacbon 4 nhóm sau: parafin, olefin, naphten và aromat. Tuy nhiên, trong thực tế rất ít gặp olefin trong dầu thô.

### **2.1. Hydrocacbon parafin**

Các parafin thấp - metan, etan, propan, butan ở thể khí. Các parafin từ pentan trở lên trong điều kiện thông thường ở thể lỏng. Với cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử hydrocacbon cấu trúc nhánh có tỉ trọng, nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi thấp hơn parafin mạch thẳng. Các isoparafin cho xăng chất lượng tốt hơn, trong khi đó parafin mạch thẳng có tác dụng tiêu cực lên tính chất của nhiên liệu động cơ đốt trong. Parafin mạch thẳng với hàm lượng không vượt quá giá trị xác định nào đó là thành phần mong muốn cho nhiên liệu phản lực, diesel và dầu nhờn.

Các parafin từ  $C_{17}$  trở lên ở điều kiện thông thường tồn tại ở thể rắn, có nhiệt độ nóng chảy tăng khi phân tử lượng tăng. Hydrocacbon rắn là thành phần của parafin và xerezin. Parafin có cấu trúc tinh thể dạng phẳng hoặc dạng sợi, nhiệt độ nóng chảy dao động từ 40 đến 70°C, số nguyên tử cacbon trong phân tử từ 21 đến 32, phân tử lượng từ 300 đến 450. Parafin rắn tồn tại chủ yếu trong phân đoạn dầu bôi trơn có nhiệt độ sôi 350 ÷ 500°C.

### **2.2. Hydrocacbon không no**

Trong dầu nhờn hiếm gặp olefin. Olefin và các hydrocacbon không no khác có trong các sản phẩm dầu là kết quả của chế biến phá hủy cấu trúc. Các hydrocacbon này có hoạt tính cao và do đó dễ polymer hóa, tạo nhựa dẫn đến giảm thời gian tồn trữ và thời gian sử dụng của sản phẩm dầu. Hydrocacbon không no là thành phần không mong muốn cho nhiên liệu động cơ và dầu bôi trơn. Nhiều hydrocacbon không no- axetilen, etylen, propylen, butylen, butadien được ứng dụng trong sản xuất polyetylen, polypropylen, alcohol và cao su tổng hợp, chất dẻo và các sản phẩm khác.

### **2.3. Hydrocacbon naphten**

Naphten trong các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ là dẫn xuất của cyclopentan và cyclohexan. Trong dầu thô chứa các hydrocacbon naphten một, hai, ba và bốn vòng. Sự phân bố của naphten trong các phân đoạn rất khác nhau. Trong một số dầu hàm lượng naphten tăng khi phân đoạn nặng dần, trong các dầu khác hàm lượng của chúng lại không đổi hoặc giảm.

Naphten là thành phần quan trọng của nhiên liệu động cơ và dầu nhờn. Đối với xăng ô tô chúng tạo tính sử dụng cao. Naphten đơn vòng với mạch

nhánh dài là thành phần mong muốn của nhiên liệu phản lực, diesel và dầu nhờn. Là thành phần cơ bản của dầu nhờn chúng tạo cho dầu nhờn có độ nhớt ít thay đổi khi nhiệt độ thay đổi. Với cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử so với parafin naphten có tỉ trọng cao hơn và nhiệt độ đông đặc thấp hơn.

Naphten được ứng dụng chính làm nguyên liệu để sản xuất hydrocacbon thơm: benzen, toluen, xylen.

#### **2.4. Hydrocacbon thơm**

Trong thành phần dầu mỏ có các hydrocacbon thơm với số vòng từ 1 đến 4. Chúng phân bố khác nhau trong các phân đoạn. Về nguyên tắc, trong các dầu nặng hàm lượng của hydrocacbon thơm tăng mạnh khi nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng. Trong các dầu thô có tỉ trọng trung bình và giàu naphten hydrocacbon thơm phân bố tương đối đồng đều trong các phân đoạn. Trong dầu nhẹ, giàu phân đoạn xăng, hàm lượng hydrocacbon thơm giảm mạnh khi nhiệt độ phân đoạn tăng. Hydrocacbon thơm của phân đoạn xăng (nhiệt độ sôi  $30 \div 200^{\circ}\text{C}$ ) là các đồng đẳng của benzen. Trong phân đoạn kerosen (nhiệt độ sôi  $200 \div 300^{\circ}\text{C}$ ) bên cạnh đồng đẳng benzen còn có lượng nhỏ naphtalen. Hydrocacbon thơm của phân đoạn gasoil ( $400 \div 500^{\circ}\text{C}$ ) phần chính là đồng đẳng naphtalen và antrasen.

So với các nhóm hydrocacbon khác aromat có tỉ trọng cao nhất. Theo độ nhớt chúng chiếm vị trí trung gian giữa parafin và naphten. Hydrocacbon thơm là thành phần mong muốn của xăng, nhưng chúng làm giảm chất lượng của nhiên liệu phản lực và diesel vì làm xấu đặc tính cháy của chúng. Thường hàm lượng aromat của các nhiên liệu này không quá  $20 \div 22\%$ .

Hydrocacbon thơm đơn vòng với mạch nhánh isoparafin dài tạo cho dầu bôi trơn tính chất nhiệt - nhớt tốt. Về phương diện này hydrocacbon thơm không có mạch nhánh và đa vòng là không mong muốn. Tuy nhiên để tăng độ bền hóa học của dầu bôi trơn cần phải có một lượng nhỏ các aromat loại này.

So với các hydrocacbon nhóm khác aromat có khả năng hòa tan cao đối với các chất hữu cơ, nhưng hàm lượng của chúng trong một số dung môi cần hạn chế vì lý do độc hại. Hàm lượng cho phép của hơi benzen trong không khí là  $5 \text{ mg/m}^3$ , toluen và xylen –  $50 \text{ mg/m}^3$ .

Ngày nay hydrocacbon thơm được ứng dụng là thành phần của sản phẩm dầu, dung môi và sản xuất chất nổ và nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.

### **3. Thành phần phi hydrocacbon trong dầu**

### 3.1. Hợp chất lưu huỳnh

Lưu huỳnh thường có mặt trong tất cả các dầu thô. Sự phân bố của lưu huỳnh trong các phân đoạn phụ thuộc vào bản chất của dầu thô và loại hợp chất lưu huỳnh. Thông thường hàm lượng lưu huỳnh tăng từ phân đoạn nhiệt độ sôi thấp đến cao và đạt cực đại trong cặn chưng cất chân không.

Trong dầu thô có các loại hợp chất lưu huỳnh khác nhau. Trong một số dầu chứa lưu huỳnh tự do, trong thời gian tồn trữ dài chúng lắng trong bồn chứa dưới dạng cặn vô định hình. Trong các trường hợp khác lưu huỳnh tồn tại dưới dạng hợp chất như hydrosulfur và hợp chất lưu huỳnh hữu cơ (mercaptan, sulfur, disulfur, thiophen, thiophan).

Các hợp chất lưu huỳnh được chia thành 3 nhóm. Nhóm thứ nhất gồm hydrosulfur và mercaptan, có tính axit và do đó có tính ăn mòn cao nhất. Nhóm hai gồm các sulfur và disulfur ít bền vững. Ở nhiệt độ  $130 \div 160^{\circ}\text{C}$  chúng bắt đầu phân hủy thành hydrosulfur và mercaptan. Trong nhóm thứ ba bao gồm các hợp chất vòng bền vững như thiophen và thiophan.

Các hợp chất lưu huỳnh làm giảm độ bền hóa học và khả năng cháy hoàn toàn của nhiên liệu động cơ và làm cho chúng có mùi hôi, gây ăn mòn động cơ. Trong xăng, ngoài các vấn đề trên chúng còn làm giảm tính chống nổ và làm tăng lượng phụ gia chì. Ngày nay bằng các phương pháp loại lưu huỳnh hiện đại như dùng xúc tác và làm sạch bằng hydro, các hợp chất lưu huỳnh sẽ chuyển hóa thành hydrosulfur, sau đó được lấy ra và tận dụng để sản xuất axit sulfuric và lưu huỳnh.

### 3.2. Nitơ và hợp chất nitơ

Hàm lượng nitơ trong dầu dao động trong khoảng 0,03-0,52 %k.l. Nitơ trong dầu tồn tại dưới dạng hợp chất có tính kiềm, trung hòa hoặc axit. Hàm lượng nitơ trong dầu tăng khi nhiệt độ sôi tăng. Phần lớn nitơ ( $\frac{2}{3} \div \frac{3}{4}$ ) nằm trong cặn chưng cất. Giữa hàm lượng nitơ, lưu huỳnh và nhựa trong dầu có mối quan hệ: các dầu nặng, nhựa chứa nhiều hợp chất nitơ và lưu huỳnh; dầu nhẹ, nhựa chứa ít nitơ.

Hợp chất nitơ được ứng dụng làm chất sát trùng, chất ức chế ăn mòn, phụ gia cho dầu bôi trơn và bitum, chất chống oxy hóa... Bên cạnh những tác dụng tích cực hợp chất nitơ có những tính chất không mong muốn như làm giảm hoạt độ xúc tác trong quá trình chế biến dầu, tạo nhựa và làm sẫm màu sản phẩm. Hàm lượng nitơ trong xăng cao ( $10^{-4}$  %k.l.) sẽ dẫn tới tạo khí và cốc hóa mạnh trong quá trình reforming. Lượng nhỏ hợp chất nitơ trong xăng có thể tạo lớp nhựa trong piston của động cơ và lắng nhựa trong buồng đốt.

Hợp chất lưu huỳnh được loại hoàn toàn hơn bằng dung dịch axit sulfuric 20%.

### 3.3. Hợp chất chứa oxy

Trong dầu thô chứa rất ít oxy dưới dạng hợp chất như axit naphten, phenol, nhựa asphat. Axit naphten là axit cacbonyl cấu trúc vòng, chủ yếu là dẫn suất của hydrocacbon naphten vòng năm. Trong một số trường hợp cũng tìm thấy các axit naphten vòng hai, ba, bốn và axit béo. Hàm lượng của axit naphten trong dầu không cao. Trong các dầu giàu parafin và trong phân đoạn của nó hàm lượng axit naphten thấp nhất, trong khi trong các dầu nhựa cao – cao nhất.

Axit naphten là chất lỏng ít bay hơi, đặc, tỉ trọng  $0,96 \div 1,0$ , có mùi rất hôi. Chúng không hòa tan trong nước nhưng hòa tan trong sản phẩm dầu, benzen, rượu và eter. Hàm lượng axit naphten trong dầu được đặc trưng bằng trị số axit, là số mg KOH dùng để trung hòa 1 gam chất trong dung dịch cồn – benzen với sự hiện diện của phenolphthalein.

Nhựa – asphat là phần không thể thiếu được của các loại dầu. Hàm lượng và thành phần hóa học của nhựa - asphat quyết định phương hướng chế biến dầu và chọn quá trình công nghệ trong các nhà máy chế biến dầu. Một trong những chỉ số chính về chất lượng của sản phẩm dầu là hàm lượng nhựa - asphat. Hàm lượng nhựa – asphat trong dầu nhẹ thường không quá  $4 \div 5$  %k.l; trong dầu nặng là 20% k.l. hoặc cao hơn. Các chất nhựa – asphat được chia thành 4 nhóm : 1) nhựa trung hòa; 2) asphaten; 3) cacben và carboid; 4) axit asphaten và alhydrid.

Nhựa trung hòa là chất bán lỏng, đôi khi là chất rắn, có màu đỏ sẫm, tỉ trọng xấp xỉ 1. Trong thành phần của nhựa trung hòa ngoài cacbon và hydro còn có lưu huỳnh, oxy và nitơ. Hydrocacbon trong nhựa tồn tại dưới dạng vòng thơm và naphten với mạch nhánh parafin dài. Tỉ lệ khối lượng của cacbon : hydro là 8:1. Tính chất vật lý của nhựa phụ thuộc vào việc chúng được tách ra từ phân đoạn dầu nào. Nhựa từ phân đoạn nặng hơn có tỉ trọng, phân tử lượng cao hơn, và hàm lượng lưu huỳnh, oxy và nitơ cao hơn.

Asphaten là chất rắn đen, giòn, có tỉ trọng lớn hơn 1. Ở nhiệt độ trên  $300^{\circ}\text{C}$  asphaten phân huỷ và tạo thành khí và cốc. Asphaten hòa tan trong pyridin, cacbuadisunfur ( $\text{CS}_2$ ),  $\text{CCl}_4$ , benzen và các hydrocacbon thơm. Tỉ lệ cacbon : hydro trong asphaten xấp xỉ 11 : 1. Hàm lượng lưu huỳnh, oxy và nitơ trong asphaten cao hơn so với nhựa.

Sản phẩm phân hủy của asphaten là cacben và carboid. Cacben không hòa tan trong benzen, hòa tan một phần trong pyridin và H<sub>2</sub>S. Carboid không hòa tan trong bất cứ dung môi hữu cơ và khoáng nào. Thành phần nguyên tố của cacboid là (%k.l.): C – 74,2; H – 5,2; S – 8,3; N – 1,1; O – 10,8 và tro - 0,4.

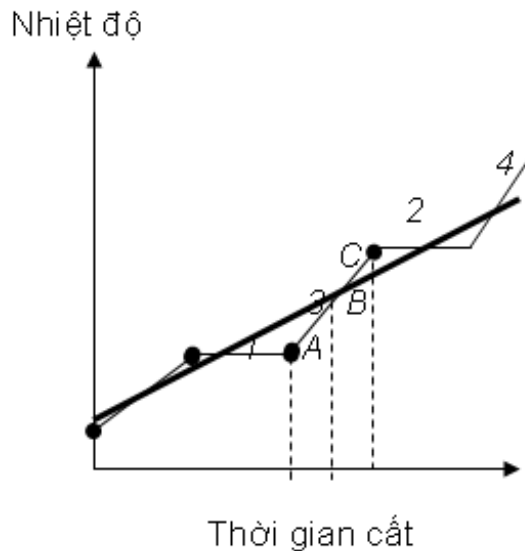
Axit asphaten và alhydrid về vẻ ngoài giống nhựa trung hòa. Đây là chất lỏng quánh hoặc rắn, không hòa tan trong eter dầu mỏ và hòa tan tốt trong benzen, rượu và cloroform. Tỉ trọng của axit asphaten cao hơn 1.

#### **4. Các phân đoạn sản phẩm của dầu thô**

Dầu và sản phẩm dầu là hỗn hợp phức tạp gồm các hợp chất hydrocacbon và phi hydrocacbon. Chúng được phân tách thành các phần riêng rẽ ít phức tạp hơn bằng chưng cất. Các phần như vậy được gọi là phân đoạn. Phân đoạn dầu khác với các hợp chất đơn lẻ là không có nhiệt độ sôi cố định. Chúng sôi trong khoảng nhiệt độ xác định, nghĩa là có nhiệt độ sôi đầu (s.đ) và sôi cuối (s.c.). Nhiệt độ sôi đầu và cuối phụ thuộc vào thành phần hóa học của phân đoạn.

Thành phần phân đoạn của dầu và sản phẩm dầu cho biết hàm lượng (% khối lượng (%k.l.) hay thể tích (%t.t.)) các phân đoạn khác nhau trong dầu sôi trong khoảng nhiệt độ xác định. Chỉ số này có ý nghĩa thực tế quan trọng. Theo thành phần phân đoạn của dầu có thể biết có các sản phẩm dầu nào và số lượng bao nhiêu có thể được thu hồi. Trong ký hiệu phân đoạn dầu thường có nhiệt độ sôi của chúng. Thí dụ, “phân đoạn 200 ÷ 350°C” có nghĩa là “phân đoạn sôi trong khoảng nhiệt độ từ 200 đến 350°C”.

Để xác định thành phần phân đoạn dầu tiến hành cất trong thiết bị chuẩn ở điều kiện xác định, sau đó trong hệ trục tọa độ nhiệt độ - thời gian hoặc nhiệt độ - % phần cất dựng đồ thị sôi của các hydrocacbon và hỗn hợp của chúng (hình 2.1).



Hình 2.1. Đường quá trình sôi của hợp chất

A- điểm bắt đầu sôi của hỗn hợp;

B- nhiệt độ sôi trung bình của hỗn hợp

C- nhiệt độ sôi cuối của hỗn hợp

1 và 2 - nhiệt độ sôi của đơn chất tinh khiết;

3 và 4- nhiệt độ sôi của hỗn hợp

Các đoạn nằm ngang 1 và 2 đặc trưng cho nhiệt độ sôi của hydrocarbon đơn chất; các đoạn nghiêng 3 và 4 thể hiện quá trình sôi của hỗn hợp. Nếu như các đơn chất có nhiệt độ sôi cố định thì nhiệt độ sôi của hỗn hợp thay đổi. Trong từng đoạn thẳng nghiêng, điểm đầu (A), điểm cuối (C) và trung điểm (B) ứng với nhiệt độ sôi đầu, sôi cuối và nhiệt độ sôi trung bình.

Nhìn chung, dầu thô có thể chia thành nhiều phân đoạn, nhưng thường chia thành 3 phân đoạn chính: phân đoạn nhẹ, phân đoạn trung bình và phân đoạn nặng.

- Phân đoạn nhẹ gồm các hợp chất có nhiệt độ sôi đến  $200^{\circ}\text{C}$ , được gọi là phân đoạn xăng hoặc naphtha. Phân đoạn này gồm các hydrocarbon chứa từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Chúng được sử dụng chủ yếu để chế tạo xăng động cơ, dung môi nhẹ và nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu.
- Phân đoạn trung bình là phân đoạn có nhiệt độ sôi trong khoảng  $200 \div 350^{\circ}\text{C}$ , trong phân đoạn này chứa các hydrocarbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon. Phân đoạn này được sử dụng để sản xuất dầu hỏa, nhiên liệu phản lực (phân đoạn kerosen), nhiên liệu diesel



(phân đoạn Gasoil) và nguyên liệu sản xuất xăng thông qua quá trình cracking.

- Phân đoạn nặng có nhiệt độ sôi trên  $350^{\circ}\text{C}$ , bao gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon  $20 \div 50$ , được sử dụng để điều chế nhiên liệu nặng như dầu FO (Fuel Oil), dầu nhờn, nhựa đường hoặc làm nhiên liệu cho quá trình cracking và hydrocracking.

Dầu thô cũng có thể chia thành phân đoạn theo sản phẩm:

- phân đoạn xăng có nhiệt độ sôi trong khoảng  $35 \div 205^{\circ}\text{C}$ .
- phân đoạn diesel có nhiệt độ sôi trong khoảng  $200 \div 350^{\circ}\text{C}$ .
- dầu nhờn có nhiệt độ sôi trong khoảng  $350 \div 460^{\circ}\text{C}$ .
- - cặn nhựa.

Dầu thô còn được chưng cất thành các phân đoạn nhỏ hơn sau:

- phân đoạn naphtha nhẹ từ  $\text{C}_5$  đến nhiệt độ sôi  $T_s = 95^{\circ}\text{C}$ .
- phân đoạn naphtha nặng có nhiệt độ sôi từ  $95^{\circ}\text{C}$  đến  $175^{\circ}\text{C}$ .
- phân đoạn kerosen có nhiệt độ sôi từ  $149^{\circ}\text{C}$  đến  $232^{\circ}\text{C}$ .
- phân đoạn Gas Oil có nhiệt độ sôi từ  $232^{\circ}\text{C}$  đến  $342^{\circ}\text{C}$ .
- cặn chưng cất khí quyển có nhiệt độ sôi từ  $342^{\circ}\text{C}$  trở lên.
- cặn chưng cất chân không có nhiệt độ sôi trên  $550^{\circ}\text{C}$ .

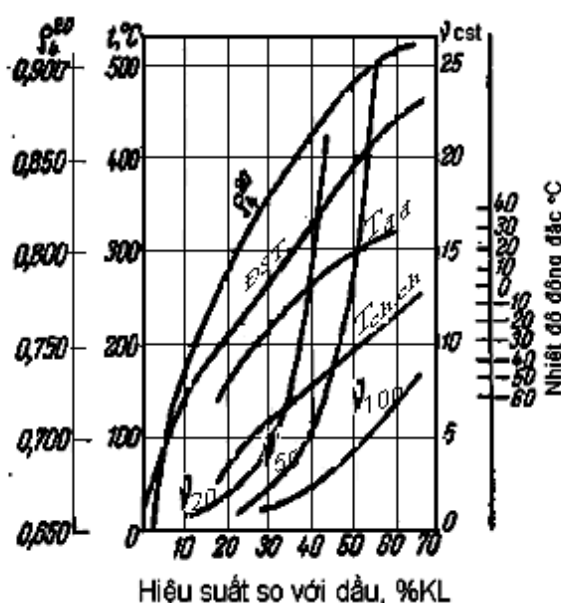
#### **4.1. Thành phần phân đoạn của xăng**

Thành phần phân đoạn đặc trưng cho tính bay hơi của nhiên liệu, ảnh hưởng đến khả năng khởi động, độ an toàn chống cháy, thời gian cháy, ăn mòn động cơ và các chỉ số vận hành khác. Thành phần phân đoạn của xăng được đặc trưng bởi nhiệt độ cất 10%, 50%, 90% và nhiệt độ sôi cuối. Nhiệt độ cất 10% xác định áp suất hơi bão hòa: nhiệt độ này càng thấp thì áp suất hơi bão hòa càng cao và thất thoát do bay hơi trong vận chuyển và bảo quản càng lớn. Khoảng sôi của xăng thường  $35 \div 205^{\circ}\text{C}$ , áp suất hơi bão hòa  $500 \div 700$  mmHg. Nhiệt độ cất 50% đặc trưng cho khả năng tạo hỗn hợp trong động cơ nóng, khả năng chuyển từ chế độ làm việc này sang chế độ khác và sự phân phối đồng đều của hỗn hợp trong xilanh. Sự bay hơi hoàn toàn của xăng trong động cơ được đặc trưng bằng nhiệt độ cất 90% và điểm sôi cuối. Nếu nhiệt độ này càng cao xăng không kịp bay hơi hoàn toàn trong ống hút của động cơ và đi vào xilanh ở dạng lỏng, do đó làm trôi dầu bôi trơn và làm tăng độ mài mòn động cơ. Ngoài ra nhiên liệu bay hơi không tốt sẽ cháy chậm và không hoàn toàn, làm tăng muội trong buồng đốt động cơ.

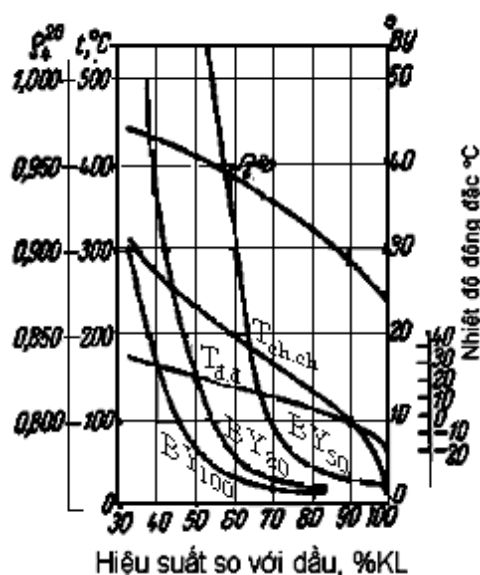
#### **4.2. Thành phần phân đoạn của nhiên liệu diesel**

Để sản xuất nhiên liệu diesel cho động cơ tốc độ cao sử dụng các phân đoạn dầu trung bình ( $200 \div 350^{\circ}\text{C}$ ). Sự cháy hết và đặc tính kinh tế của việc sử dụng nhiên liệu diesel phụ thuộc vào thành phần phân đoạn của nó. Giới hạn cho phép của điểm sôi nhiên liệu diesel do số vòng quay của động cơ quyết định. Đối với động cơ nhanh đòi hỏi nhiên liệu có phân tử lượng thấp và parafin là thành phần ưu tiên. Các nhiên liệu này là phân đoạn kerosen của dầu giàu parafin. Động cơ chậm làm việc với phân đoạn nặng sôi cao.

Thí dụ: Cho đường nhiệt độ sôi thực của dầu trong các hình 2.2 và 2.3. Xác định hiệu suất tiềm năng xăng ô tô, nhiên liệu diesel, các loại dầu nhờn có độ nhớt  $\nu_{50} = 10 \text{ cSt}$  (dầu nhờn công nghiệp) và  $\nu_{100} = 7 \text{ cSt}$  (dầu nhờn ô tô). Đồng thời xác định chất lượng của các sản phẩm này và cặn dầu.



Hình 2.2. Giảm đồ tính chất của dầu thô



Hình 2.3. Tính chất cặn dầu

Giải

### a. Phân đoạn xăng

Theo tiêu chuẩn xăng ô tô nhiệt độ sôi cuối của nó khoảng  $195 \div 205^{\circ}\text{C}$ . Chọn nhiệt độ sôi cuối của xăng là  $200^{\circ}\text{C}$ , theo đường nhiệt độ sôi thực tìm được hiệu suất xăng là 19%k.l. (hình 2.2). Xác định thành phần phân đoạn của xăng theo đường nhiệt độ sôi thực, nhận được nhiệt độ sôi đầu của xăng là  $35^{\circ}\text{C}$ ; cát 10% theo hình 2.2, bằng  $\frac{19 \cdot 10}{100} = 1,9\%$  sôi ở  $70^{\circ}\text{C}$ ; cát 50%:

$\frac{19.50}{100} = 9,5\%$  sôi ở  $145^{\circ}\text{C}$  và cát 90%:  $\frac{19.90}{100} = 17,1\%$  sôi ở  $180^{\circ}\text{C}$ . Từ điểm hiệu suất trung bình của phân đoạn xăng (9,5% k.l. dầu thô) trên trục hoành kẻ đường vuông góc đến đường  $\rho_4^{20}$  tìm được tỉ trọng của xăng  $\rho_4^{20} = 0,735$ .

### b. Phân đoạn nhiên liệu diesel

Tiếp theo, xác định hiệu suất và chất lượng phân đoạn nhiên liệu diesel. Vì nhiệt độ sôi cuối của phân đoạn xăng là  $200^{\circ}\text{C}$ , nên đây cũng là nhiệt độ sôi đầu của phân đoạn nhiên liệu diesel. Theo tiêu chuẩn của nhiên liệu diesel cát 96% ở nhiệt độ  $330 \div 340^{\circ}\text{C}$ . Do đó, ta chọn nhiệt độ sôi cuối của nhiên liệu diesel là  $350^{\circ}\text{C}$ , suy ra hiệu suất của phân đoạn này theo hình 2.2 là  $42 - 19 = 23\%$  (42% tương ứng với nhiệt độ sôi cuối  $350^{\circ}\text{C}$  và 19 tương ứng với nhiệt độ sôi đầu  $200^{\circ}\text{C}$ ).

Thành phần phân đoạn của nhiên liệu diesel như sau:

- nhiệt độ sôi đầu:  $200^{\circ}\text{C}$ .
- Cát 10% (theo hình 2.2, hiệu suất =  $19 + \frac{23.10}{100} = 21,3\%$ ) sôi  $205^{\circ}\text{C}$ .
- Tương tự cát 50% (theo hình 2.2 hiệu suất =  $19 + \frac{23.50}{100} = 30,5\%$ ) sôi  $260^{\circ}\text{C}$ .
- cát 90% (theo hình 2.2 hiệu suất =  $19 + \frac{23.90}{100} = 39,7\%$ ) sôi  $340^{\circ}\text{C}$ .
- nhiệt độ sôi cuối là  $350^{\circ}\text{C}$ .

Các tham số còn lại của nhiên liệu diesel được xác định bởi giao điểm của đường hạ từ điểm hiệu suất trung bình (nghĩa là  $19 + \frac{23.50}{100} = 30,5\%$ ) đến

các đường tương ứng trong hình 2.2:  $\rho_4^{20} = 0,825$ , nhiệt độ đông đặc ( $t_{đ.đ} = -25^{\circ}\text{C}$ ), nhiệt độ bắt cháy ( $t_{b.ch} = 120^{\circ}\text{C}$ ), độ nhớt  $v_{20} = 4 \text{ cSt}$ ;  $v_{50} = 2,5 \text{ cSt}$ .

### c. Phân đoạn dầu nhờn

Nhiệt độ sôi cuối của nhiên liệu diesel ( $350^{\circ}\text{C}$ ) sẽ là nhiệt độ sôi đầu của phân đoạn sau - dầu nhờn công nghiệp. Trong hình 2.2 trên đường  $v_{50}$  tìm được giá trị 10 cSt (độ nhớt của dầu nhờn công nghiệp) và hạ đường vuông góc xuống gặp trục hoành nhận được 46%, điểm này ứng với hiệu suất 50% của phân đoạn. Hiệu suất thực của phân đoạn dầu nhờn là  $(46 - 42).2 = 8\%$ , ứng với nhiệt độ sôi cuối ( $42 + 8 = 50\%$ ) là  $390^{\circ}\text{C}$ . Theo hiệu suất 50% của

phân đoạn (điểm 46% trên trục hoành) xác định các thông số kỹ thuật của nó:  $\rho = \frac{P - P_2}{P - P_1} = 0,880$ ;  $t_{đ.đ} = 10^\circ\text{C}$ ;  $t_{b.ch} = 165^\circ\text{C}$ ;  $v_{50} = 10$  cSt;  $v_{100} = 3,0$  cSt.

Nhiệt độ sôi cuối của phân đoạn dầu nhờn công nghiệp là nhiệt độ sôi đầu của phân đoạn dầu nhờn ô tô là  $390^\circ\text{C}$ . Trên đường  $v_{100}$  tìm được giá trị 7 cSt (độ nhớt của dầu nhờn ô tô) và hạ đường vuông góc xuống gặp trục hoành nhận được 58%, từ đó tính hiệu suất thực của phân đoạn dầu nhờn ô tô là  $(58 - 50).2 = 16\%$ , ứng với điểm 66% trên trục hoành. Từ điểm này dựng đường vuông góc với trục hoành, cắt đường nhiệt độ sôi thực tìm được nhiệt độ sôi cuối là  $460^\circ\text{C}$ . Theo đường vuông góc kẻ từ điểm 58% trên trục hoành xác định các thông số kỹ thuật của dầu nhờn ô tô:  $\rho_4^{20} = 0,910$ ;  $t_{đ.đ} = 25^\circ\text{C}$ ;  $t_{b.ch} = 220^\circ\text{C}$ ;  $BY_{100} = 30$ .

## 5. Cách nhận dạng dầu thô

Dầu là chất lỏng trơn, thường dễ chảy nhưng đôi khi cũng không linh động. Để nhận biết một dầu thô cần nghiên cứu một số tính chất cơ bản của chúng như tỉ trọng, độ nhớt, nhiệt độ đông đặc, hàm lượng lưu huỳnh, nhựa... Thông qua tính chất của dầu có thể đánh giá giá trị của nó với phương diện là nguyên liệu công nghiệp.

### 5.1. Theo tỉ trọng

Tỉ trọng là tính chất đơn giản nhất kết hợp cùng các thông số khác có thể biết thành phần phân đoạn và thành phần hóa học của dầu. Tỉ trọng của dầu thay đổi trong khoảng lớn từ 0,730 đến 1,000 hoặc cao hơn, nhưng thông thường trong khoảng  $0,80 \div 0,92$ . Theo phần I của chương này từ tỉ trọng của các phân đoạn  $250 \div 275^\circ\text{C}$  và  $275 \div 300^\circ\text{C}$  của dầu ta có thể biết phân loại dầu thành dầu parafin, naphten và dầu trung gian.

Mặt khác, theo tỉ trọng ta cũng phân biệt được dầu thuộc loại nhẹ, trung bình và nặng. Nếu tỉ trọng dầu  $< 0,830$  (hay  $> 39^\circ\text{API}$ ), nó thuộc nhóm dầu nhẹ. Nếu tỉ trọng trong khoảng  $0,830 \div 0,884$  (hay  $39 \div 28^\circ\text{API}$ ), dầu thuộc nhóm dầu trung bình. Nếu tỉ trọng dầu  $> 0,884$  (hay  $< 28^\circ\text{API}$ ), nó thuộc nhóm dầu nặng. Dầu Bạch Hổ tầng Mixen có  $\rho_4^{20} = 0,869$  và dầu Đại Hùng có  $\rho_4^{20} = 0,8527$ , đều thuộc nhóm dầu trung bình.

Phân loại dầu thô theo tỉ trọng là thông số rất quan trọng trong mua bán dầu thô. Thông thường dầu thô càng nặng  $\rho_4^{20}$  có giá trị càng thấp và ngược lại dầu càng nhẹ  $\rho_4^{20}$  có giá trị càng cao. Thực tế tỉ trọng là hàm số của nhiều tính chất khác của dầu thô như: dầu nặng do có hàm lượng hợp chất nặng (nhựa,

asphaten) cao, nhiều cấu tử phi hydrocacbon (lưu huỳnh, oxy, nitơ). Theo cách phân loại của Viện khoáng sản Hoa Kỳ, phụ thuộc vào tỉ trọng ở 60 F dầu thô được chia làm 9 loại. Việc phân loại này rất thực dụng. Qua thực tế thương mại, số thứ tự về chất lượng dầu thô từ 1 đến 9 tương ứng từ dầu tốt đến kém.

Theo thừa số đặc trưng K (phương trình (1)) cũng có thể phân loại dầu:  $K = 12,15 \div 12,9$  - dầu parafin; dầu naphten có  $K = 10,5 \div 11,45$ ; dầu trung gian  $K = 11,5 \div 12,1$ . Thí dụ, dầu Bạch Hổ của Việt Nam có giá trị  $K = 12,3$ , thuộc nhóm dầu parafin, còn dầu Đại Hùng có  $K = 11,39$ , thuộc nhóm dầu Naphten hoặc parafin-naphten.

### **5.2. Nhiệt độ đông đặc và hàm lượng parafin trong dầu**

Nhiệt độ đông đặc của dầu là thông số quan trọng, vì nó quyết định nhiệt độ giữ cho dầu linh động trong vận chuyển và tồn trữ. Theo nhiệt độ đông đặc của dầu thô có thể biết về hàm lượng parafin trong các phân đoạn dầu nhờn: hàm lượng parafin càng cao nhiệt độ đông đặc của dầu càng cao. Thí dụ, dầu Bắc Sibiri (Nga) có hàm lượng parafin 2,9%, nhiệt độ đông đặc là  $-20^{\circ}\text{C}$ , dầu Uzen (Nga) có hàm lượng parafin 17%, nhiệt độ đông đặc  $26^{\circ}\text{C}$ , dầu Đại Hùng (Việt Nam) có hàm lượng parafin 16%,  $T_{đ.đ} = 27^{\circ}\text{C}$ , còn dầu Bạch Hổ hàm lượng parafin 21,3%,  $T_{đ.đ} = 33^{\circ}\text{C}$ .

Nếu dầu có chứa các chất nhựa, nhiệt độ đông đặc giảm: với cùng hàm lượng parafin dầu có hàm lượng nhựa cao hơn sẽ đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn.

### **5.3. Nhiệt độ bắt cháy**

Nhiệt độ bắt cháy của dầu phụ thuộc chính vào hàm lượng phân đoạn xăng nhẹ và dao động trong khoảng nhiệt độ lớn. Phần lớn dầu có nhiệt độ bắt cháy âm: thí dụ Romasky (Nga) có  $T_{b.ch} = -38^{\circ}\text{C}$ , nhưng các dầu nặng, hầu như không có xăng  $T_{b.ch}$  có giá trị dương (thí dụ, dầu Aren của Nga có  $T_{b.ch} = 108^{\circ}\text{C}$ ). Khi có khí hòa tan trong dầu nhiệt độ bắt cháy của dầu giảm. Nhiệt độ bắt cháy của dầu và sản phẩm dầu đặc trưng cho tính nguy cơ bắt cháy của chúng.

### **5.4. Độ nhớt**

Độ nhớt của dầu có ý nghĩa quan trọng trong việc đánh giá khả năng chảy của dầu trong đường ống. Độ nhớt của dầu càng cao khi tỉ trọng của nó càng lớn và hàm lượng sản phẩm sáng (đặc biệt là xăng) càng thấp. Tuy nhiên, tuy có cùng giá trị độ nhớt ở nhiệt độ nào đó khi nhiệt độ thay đổi đại

lượng này của các dầu khác nhau có thể thay đổi khác nhau phụ thuộc vào thành phần nhóm của chúng.

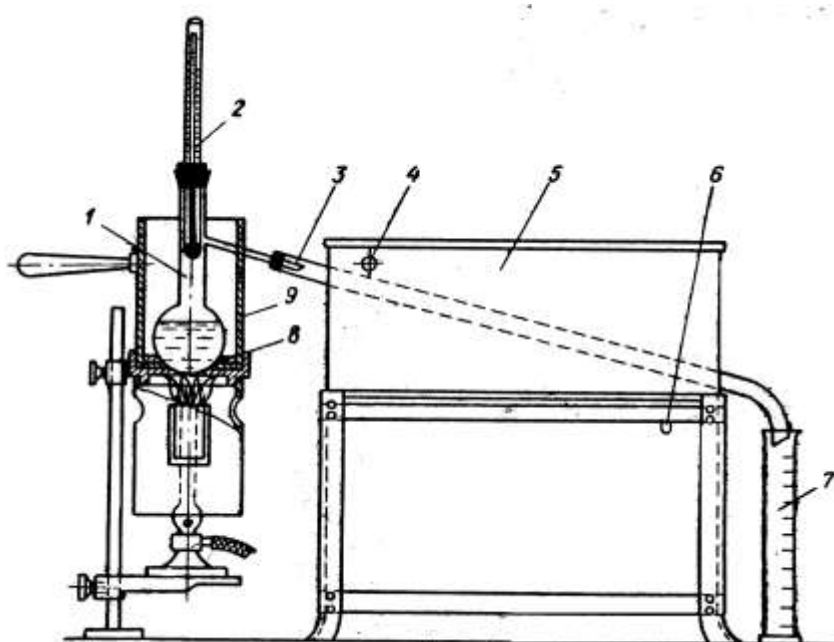
## **6. Phân tích một số tính chất dầu thô**

### **6.1. Xác định thành phần phân đoạn**

Xác định thành phần phân đoạn có thể thực hiện bằng các phương pháp khác nhau dựa vào sự khác nhau về tính chất lý hóa của các chất chứa trong dầu thô. Thông thường người ta dựa vào sự chênh lệch nhiệt độ sôi ( chưng cất và tinh cất) ; chênh lệch tốc độ bay hơi phụ thuộc chủ yếu vào phân tử lượng ( chưng cất phân tử, bay hơi lớp mỏng) ; vào khả năng hấp phụ trên các chất xốp khác nhau ( sắc ký) ; vào khả năng hòa tan trong các dung môi khác nhau ( chiết), vào nhiệt độ nóng chảy ( kết tinh trong dung dịch)...

Trong phân tích dầu, nhiên liệu động cơ và khí hydrocacbon phương pháp phân đoạn chính được ứng dụng là phân chia theo nhiệt độ sôi, nghĩa là chưng cất và tinh cất. Khi nghiên cứu thành phần nhóm của distilat dầu các phương pháp hấp phụ có vai trò quan trọng trong phân tách hỗn hợp. Xác định thành phần phân đoạn của dầu nhờn được tiến hành theo phương pháp bay hơi lớp mỏng. Phân tách các chất cao phân tử của dầu thô tiến hành theo phương pháp chưng cất phân tử, chiết, hấp phụ và kết tinh.

Xác định thành phần phân đoạn dầu bằng chưng cất trong thiết bị chuẩn. Trong điều kiện kỹ thuật thành phần phân đoạn là chỉ số quan trọng đối với xăng máy bay, xăng ô tô, dầu hỏa và dầu máy kéo, nhiên liệu diesel và các dung môi. Đối với các sản phẩm dầu này thực hiện chưng cất phân đoạn trong điều kiện chuẩn nhằm xác định nhiệt độ cất 10, 50, 90 và 97,5%t.t. so với nguyên liệu, cặn và đôi khi cả nhiệt độ sôi cuối.



Hình 2.4a. Thiết bị chuẩn để chưng cất sản phẩm dầu.

1- Bình cầu ; 2- nhiệt kế ; 3- ống sinh hàn ; 4,6- lỗ dẫn nước vào và ra ; 5- bể làm lạnh ; 7- ống đong ; 8- tấm lót amian ; 9- chụp

Chưng cất phân đoạn các sản phẩm dầu tiến hành theo GOST 2177-66 trong thiết bị chuẩn như trong hình 2.4a. Nước có thể chứa nước, nên trước khi chưng cất cần loại nước bằng cách để lắng và làm khan.

#### Qui trình thí nghiệm

Bằng ống đong 7 rót vào bình cầu 1 sạch, khô 100 ml dầu có nhiệt độ  $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Tiếp theo lắp nhiệt kế 2 có khoảng nhiệt độ đo là  $0-360^{\circ}\text{C}$  vào miệng bình qua nút bấc thật kín. Trục của nhiệt kế phải trùng với trục của cổ bình cầu, và mép trên của quả cầu thủy ngân trùng với vạch dưới của ống ra. Nối ống sinh hàn 3 qua nút. Ống nhánh của bình cầu phản ngấp sau trong ống sinh hàn 25-40 mm và không chạm vào thành sinh hàn.

Nếu chưng cất xăng thì cho đá vào bể làm lạnh để giữ nhiệt độ từ 0 đến  $5^{\circ}\text{C}$ . Khi chưng cất sản phẩm dầu có nhiệt độ sôi cao hơn thì làm lạnh bằng nước lạnh dẫn qua lỗ 6 và ra qua lỗ 4. Nhiệt độ nước không quá  $30^{\circ}\text{C}$ .

Toàn bộ sơ đồ đã lắp ráp được đặt trên tấm lót amian 8 và chụp 9 được giữ thật thẳng đứng. Ống đong được đặt dưới nếp của ống sinh hàn, sao cho ống sinh hàn ngấp trong ống đong không ít hơn 25 mm, nhưng không quá vạch 100 ml. Khi chưng cất nhiên liệu nặng thì sử dụng ống đong sạch và khô.

Khi chưng cất xăng ống đong được đặt trong chậu thủy tinh có chứa nước, sao cho nó không bị nổi lên ( để có tấm dẫn). Cổ ống đong được đậy bông.

Sử dụng đèn đốt hoặc bếp điện có nút điều chỉnh để gia nhiệt cho bình cầu. sau khi đã lắp đặt xong thiết bị bắt đầu nung nóng bình cầu từ từ. Sản phẩm dầu bay hơi , được ngưng tụ trong sinh hàn và chảy vào ống đong. Để duy trì điều kiện cất chuẩn cần điều chỉnh gia nhiệt sao cho từ khi bắt đầu gia nhiệt đến khi giọt lỏng đầu tiên rơi xuống ống đong không ít hơn 5 phút và không quá 10 phút ( đối với kerosen và nhiên liệu diesel nhẹ – 10-15 phút).

Nhiệt độ, tại đó giọt lỏng đầu tiên rơi vào ống đong là nhiệt độ sôi đầu. Cường độ gia nhiệt tiếp theo sao cho tốc độ cất ổn định khoảng 4-5 ml/phút, ứng với 20-25 giọt trong 10 giây. Ghi kết quả xác định thành phần phân đoạn : hoặc là ghi nhiệt độ mà thể tích trong ống đong ứng với phần cất 10 ; 50 ; 90 ; 97,5 ; 98%, hoặc , ngược lại, ghi thể tích cất được ở các nhiệt độ chuẩn ( thí dụ 100 ; 200 ; 260 ; 270°C). Nếu cần cũng ghi nhiệt độ sôi cuối.

Sau khi cất 90% sản phẩm dầu, chỉnh lửa sao cho đến khi kết thúc cất ( tắt lửa) là 3-5 phút. Khi chưng cất kerosen và diesel nhẹ sau khi cất 95% không tăng cường gia nhiệt, mà quan sát thời gian cho đến lúc kết thúc chưng cất không quá 3 phút. Tắt lửa khi thể tích chất lỏng trong ống đong bằng lượng cất trên (97,5 ; 98%...) đối với các sản phẩm dầu. Nếu tiêu chuẩn là nhiệt độ sôi cuối thì gia nhiệt cho đến khi cột thủy ngân của nhiệt kế dừng lại ở độ cao nào đó, sau đó bắt đầu hạ xuống.

Ghi thể tích phần cất cuối cùng trong ống đong sau khi ngưng cấp nhiệt 5 phút, để chất lỏng chảy hết xuống ống đong. Để xác định phần cặn, tháo thiết bị, rót cặn nóng vào ống đong có dung tích là 10 ml. Sau khi để nguội đến  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  xác định thể tích cặn. Tất cả tính toán trong chưng cất tính với độ chính xác đến 0,5 ml và  $1^\circ\text{C}$ . Chênh lệch giữa 100 ml và tổng thể tích phần chưng và cặn được coi là mất mát.

Nếu tiến hành chưng cất ở áp suất áp kế cao hơn 770 mm Hg ( $102.10^3$  Pa) hoặc thấp hơn 750 mm Hg ( $99,8.10^3$  Pa), thì thêm vào chỉ số của nhiệt kế lượng hiệu chỉnh :

$$C = 0,00012 (760-p) (273 +t)$$

Trong đó:

- P - áp suất áp kế trong thời gian chưng cất, mm Hg ;
- t - nhiệt độ chỉ trong nhiệt kế ,  $^\circ\text{C}$ .



Đối với hai lần cất song song sai số cho phép như sau : đối với nhiệt độ chưng cất đầu 4 °C ; điểm chưng cất cuối và trung gian là 2°C và 1ml ; đối với cặn : 0,2 ml.

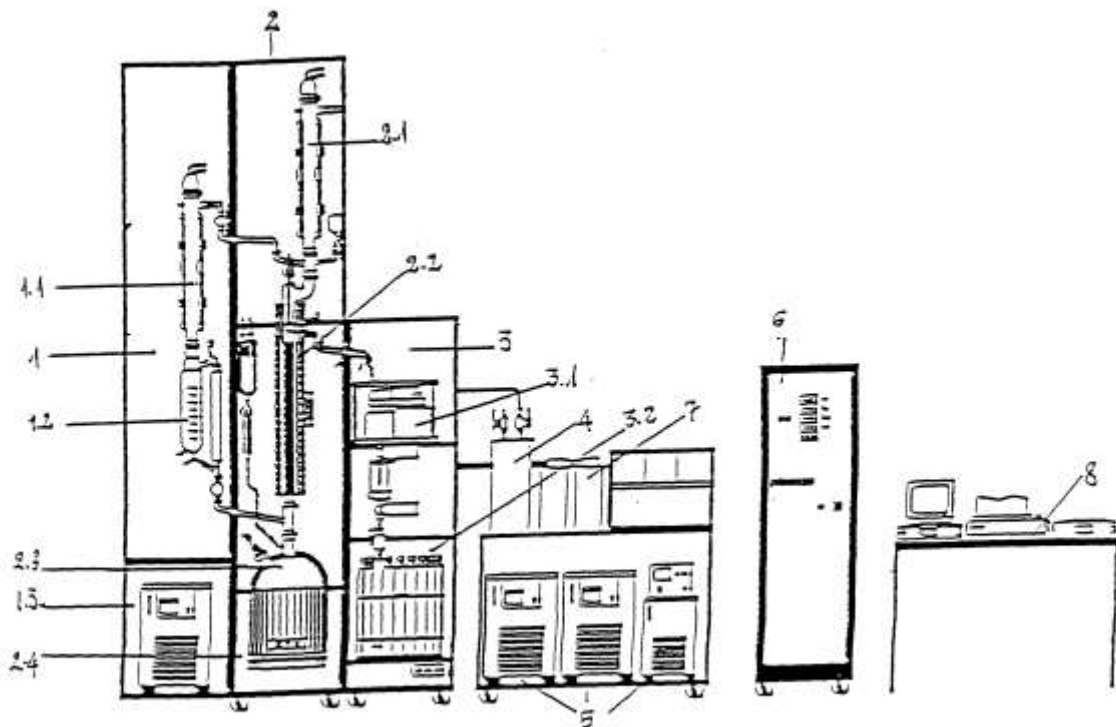
Khi chưng cất sản phẩm dầu nặng cường độ nhiệt ban đầu sao cho giọt đầu tiên xuất hiện ở đầu sinh hàn không sớm hơn 10 phút và không chậm hơn 20 phút kể từ thời điểm bắt đầu gia nhiệt, còn tốc độ chưng cất 8-10 ml đầu tiên là 2-3 ml/phút. Phần cất tiếp theo tốc độ là 4-5 ml/phút.

Khi chưng cất nhiên liệu với nhiệt độ đông đặc cao hơn -5°C, tốc độ nạp nước trong bể làm lạnh điều chỉnh sao cho nhiệt độ ra khỏi bể làm lạnh khi chưng cất ở nhiệt độ dưới 250°C trong khoảng 30-40°C, còn trên 250°C- trong khoảng 60-75°C. Nếu điều kiện này không được thực hiện thì parafin đông đặc cao sẽ nằm lại trong ống sinh hàn.

Chưng cất điểm sôi thực (ĐST) là chưng cất phân đoạn nhiều lần, có tinh lọc. Thiết bị để thực hiện sự tiếp xúc liên tục giữa pha hơi đi lên với lượng ngưng tụ đi xuống từ bình ngưng, được gọi là «cột chưng cất phân đoạn có tinh lọc». Thiết bị chưng cất ĐST theo tiêu chuẩn ASTM 2892 có 15 mâm lý thuyết. Các phân đoạn nhẹ có nhiệt độ sôi tới 210 ÷ 230°C được chưng cất ở áp suất khí quyển, nhiệt độ trong bình chưng cất giữ không quá 300°C để tránh phân hủy dầu. Sau khi chưng cất ở áp suất khí quyển phần cặn được chuyển sang chưng cất áp suất thấp theo tiêu chuẩn ASTM D 1160 hoặc ASTM D 5236 để chưng cất tiếp tới nhiệt độ sôi 500 ÷ 560°C (ở áp suất thường).

Thiết bị chưng cất AUTODEST-800 AC trong hình 2.4b và 2.4c.

Thiết bị chưng cất có bộ phận cân khối lượng dầu thô, xác định khối lượng riêng của mẫu thu được, vẽ đường điểm sôi thực (ĐST). Sau khi chưng cất đạt nhiệt độ đỉnh cột 350 ÷ 360°C (ở áp suất khí quyển) thì kết thúc phần chưng cất theo tiêu chuẩn ASTM D2892. Phần cặn còn lại trong bình chưng được tiếp tục chưng cất ở áp suất thấp hơn theo tiêu chuẩn ASTM D5236. Quá trình chưng cất trong khoảng nhiệt độ có thể đạt tới 400°C, ở áp suất khoảng 10 ÷ 0,1 mmHg, tương ứng với nhiệt độ ở áp suất khí quyển là 565°C. Kết quả chưng cất thiết lập đường ĐST.



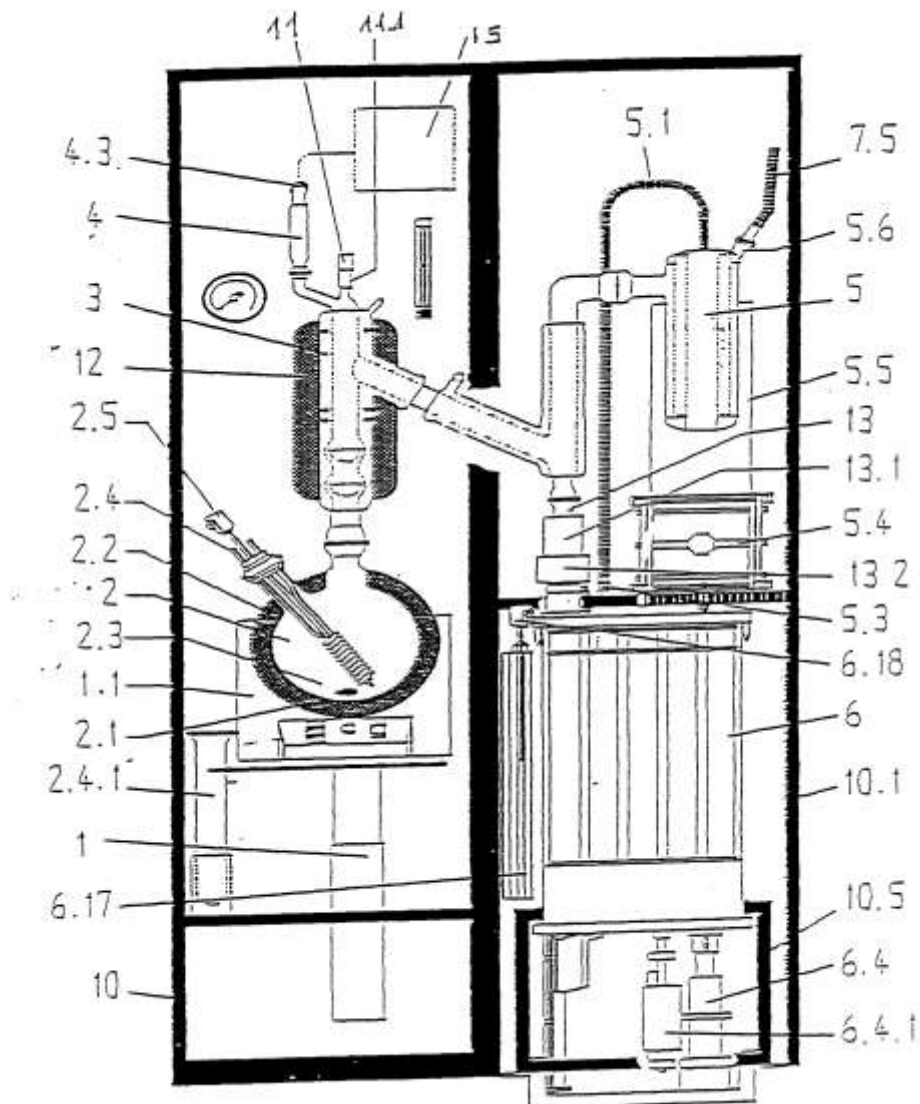
Hình 2.4b. Sơ đồ chưng cất điểm sôi thực FISCHER AUTODEST- 800 AC theo tiêu chuẩn ASTM D2892.

### Chú thích

1. Phần thu nước tách khỏi dầu:
  - 1.1. Sinh hàn để ngưng tụ nước.
  - 1.2. Phần thu nước.
  - 1.3. Máy làm lạnh cho sinh hàn ngưng tụ nước.
2. Phần chưng cất:
  - 2.1. Sinh hàn.
  - 2.2. Cột chưng cất.
  - 2.3. Bình chưng cất.
  - 2.4. Hệ thống bếp điện.
3. Phần thu sản phẩm:
  - 3.1. Bộ phận thu sản phẩm, cân, đo tỉ trọng.
  - 3.2. Bộ phận đặt các ống thu sản phẩm chưng cất.
4. Bình thép thu C3, C4.
5. Các máy lạnh phục vụ làm ngưng tụ sản phẩm.
6. Bộ phận điều khiển quá trình chưng cất.

7. Bình lạnh bảo vệ hệ thống bơm.

8. Máy tính với chương trình điều khiển quá trình chưng cất.



Hình 2.4c. Sơ đồ chưng cất điểm sôi thực FISCHER AUTODEST- 860 AC theo tiêu chuẩn ASTM D5236

#### Chú thích

1. Bộ phận nâng bếp điện:
  - 1.1. Bếp điện có khuấy từ.
2. Bình chưng cất thủy tinh:
  - 2.1. Bao chịu nhiệt lót bình.
  - 2.2. Áo bọc cách nhiệt cho bình chưng.
  - 2.3. Khuấy từ.

- 2.4. Bộ ngắt lạnh (thép đặc biệt) với bộ dò nhiệt độ.
- 2.4.1. Ống đỡ đặt đầu đo nhiệt trong bình khi tháo lắp.
- 3. Cột chưng cất với bộ phận ngưng tụ.
- 4. Ống làm lạnh an toàn.
- 5. Bẫy thu (bằng thép chất lượng cao):
  - 5.1. Đường hút chân không.
  - 5.3. Bộ tiếp nhận thu phân cất.
  - 5.4. Bộ đỡ bình dewar.
  - 5.5. Bình dewar.
  - 5.6. Tiếp nối bình dewar.
- 6. Ống thu các phân đoạn chưng cất:
  - 6.4. Bộ nâng hệ thống thu các phân đoạn chưng cất.
    - 6.4.1. Công tắc đóng ngắt cho bộ nâng.
  - 6.17. Bộ phận hâm nóng các phân đoạn chưng cất.
  - 6.18. Đầu dò nhiệt độ Pt-100 cho 6.17.
- 7.5. Đường từ bình dewar đến đầu dò chân không.
- 10. Khung giá đỡ trái:
  - 10.1. Khung giá đỡ phải
- 10.5. Bộ đỡ hệ thống thu
- 11. Đầu đo nhiệt độ của phần hơi
  - 11.1. Ống đỡ
- 12. Bao giữ nhiệt cho cột
- 13. Ống thu ban đầu
  - 13.1. Van solenoid
  - 13.2. Bộ phận hâm nóng ống thu ban đầu
- 15. Bộ đo áp suất.

## 6.2. Xác định tỉ trọng dầu thô

Khối lượng riêng của một chất là khối lượng chứa trong một đơn vị thể tích. Đơn vị của khối lượng riêng là  $\text{kg/m}^3$ . Chọn khối lượng của  $1 \text{ m}^3$  nước cất ở  $4^\circ\text{C}$  là 1 đơn vị. Trọng lượng tương đối (tỉ trọng) của một chất là tỉ lệ khối lượng của nó với khối lượng nước ở  $4^\circ\text{C}$ . Về giá trị, khối lượng riêng và tỉ trọng trùng nhau, nhưng tỉ trọng là đại lượng không có đơn vị.

Thực nghiệm cho thấy, sản phẩm dầu và nước có hệ số giãn nở nhiệt không như nhau, do đó cần phải chỉ rõ nhiệt độ nước và sản phẩm dầu trong thí nghiệm xác định tỉ trọng. Thông thường khối lượng riêng của dầu xác định ở  $20^\circ\text{C}$ , còn của nước là  $4^\circ\text{C}$ . Tỉ trọng được ký hiệu là  $\rho_4^{20}$ . Trong thực tế cũng

thường xác định tỉ trọng ở nhiệt độ khác 20°C. Để chuyển vào điều kiện tiêu chuẩn, sử dụng phương trình:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t-20) \quad (4)$$

Trong đó:  $\rho_4^t$  - tỉ trọng ở nhiệt độ t.

$\gamma$  - hệ số điều chỉnh nhiệt độ trung bình khi nhiệt độ thay đổi 1°C;

t - nhiệt độ tại đó xác định trọng lượng riêng, °C.

Trọng lượng riêng của sản phẩm dầu được xác định bằng areometer (tỉ trọng kế), cân thủy tinh Vestphal và phương pháp picnometer. Đối với dầu thô có nhiệt độ đông đặc trên 20°C áp dụng phương pháp picnometer ASTM D 1217, những phân đoạn lỏng và đồng nhất áp dụng phương pháp tỉ trọng kế ASTM D 1298.

Phương pháp tỉ trọng kế ASTM D 1298 thường được áp dụng cho dầu và sản phẩm dầu thương mại. Phương pháp này dựa trên nguyên tắc Acimet, nghĩa là dựa vào lực đẩy của khối lượng chất lỏng bị bầu của tỉ trọng kế chiếm chỗ. Khi áp dụng phương pháp này với dầu thô có tính parafin cao phát sinh một số vấn đề như, phải gia nhiệt để dầu trở thành dạng lỏng đồng nhất. Nhưng khi được nung nóng phần nhẹ trong dầu sẽ bay hơi dẫn tới phép đo không chính xác.

Trong hình 2.5a là tỷ trọng kế. Do có trọng lượng và hình cân đối nên tỷ trọng kế luôn đứng thẳng chất lỏng. Tỷ trọng kế được sản xuất với vạch chia từ 0,0005 đến 0,005, có nhiệt kế hoặc không có nhiệt kế.

### **Qui trình thí nghiệm**

Đổ vào ống đong có đường kính lớn hơn đường kính quả hiệu chỉnh từ 2 lần trở lên dầu thử nghiệm (rót cẩn thận dọc theo thành ống đong hoặc theo đĩa thủy tinh), với lượng dầu sao cho khi thả tỷ trọng kế vào dầu không ngập tới miệng ống đong. Cầm ở đỉnh tỷ trọng kế sạch và khô và thả cẩn thận vào ống dầu. sau khi tỷ trọng kế đã không còn dao động, ghi số theo mức trên của thang đo. Khi quan sát mắt phải nằm ngang mức với vạch. Đồng thời xác định nhiệt độ dầu. Nếu tỷ trọng không được xác định ở 20°C, mà ở nhiệt độ khác, thì tỷ trọng đo được là tỷ trọng biểu kiến và  $\rho_4^{20}$  được xác định theo phương trình (4).

Đối với dầu rất nhớt (có độ nhớt trên 200 mm<sup>2</sup>/giây hay trên 200 cSt) tỷ trọng kế không chìm vào được. Nếu hâm nóng dầu ở nhiệt độ trên 40°C thì sẽ làm thay đổi hệ số hiệu chỉnh  $\gamma$  trong phương trình (4). Do đó trong trường hợp này hoà loãng dầu bằng dầu hỏa với lượng bằng lượng dầu thô thử nghiệm. Tiếp theo hỗn hợp được xác định như trên.

Cho rằng, tỷ trọng của dầu là  $\rho_1$  và chất hoà loãng là  $\rho_2$  thì tỷ trọng hỗn hợp là  $\rho_3$  bằng trung bình số học của  $\rho_1$  và  $\rho_2$ ;  $\rho_3 = (\rho_1 + \rho_2)/2$ ,  $\rho_1$  xác định theo công thức :

$$\rho_1 = 2\rho_3 - \rho_2$$

Tuy nhiên, cũng lưu ý rằng nếu tỷ trọng giữa dầu và chất hòa loãng khác xa nhau thì kết quả sẽ kém chính xác.

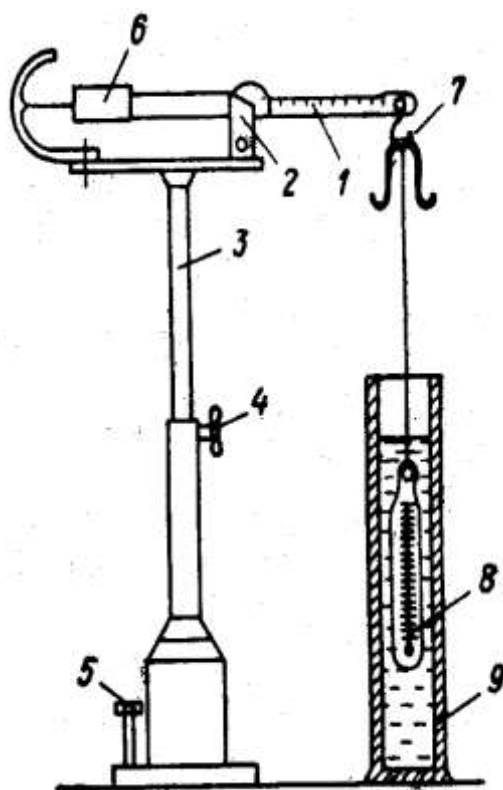
Phương pháp picnomet ASTM D 1217 là phương pháp chính xác. Phương pháp này xuất phát từ việc so sánh khối lượng hai thể tích bằng nhau của dầu và nước cất. Tùy theo tính chất dầu, sản phẩm dầu ở dạng lỏng, bán lỏng hoặc rắn mà sử dụng loại picnomet phù hợp. Thông thường chọn picnomet có dung tích từ 1 đến 10 ml.

### **Qui trình thí nghiệm**

Đối với dầu nhớt thấp : Rửa picnomet bằng nước cất, tráng bằng etanol hoặc aceton và sau khi để khô cân trên cân phân tích. Bằng pipet hoặc phễu đuôi nhỏ và dài đến đáy, rót nước cất vào picnomet đến mức và đặt vào trong bể ổn nhiệt ở 20°C. Sau 10-15 phút, khi mức nước trong ống đong không thay đổi nữa, lượng nước dư, vượt quá mức, dùng giấy thấm lấy bớt ra.



Hình 2.5a. Tỷ trọng kế



Hình 2.5b. Cân thủy tĩnh.

1- Đòn cân, 2- trụ góc ; 3- thân ; 4- vít giữ ; 5-vít chỉnh ; 6- quả cân ; 7- móc ;  
8-quả hiệu chỉnh ; 9- ống đong

Nước trong picnomet được lau sạch, sau đó cân picnomet với độ chính xác 0,0002 g. Khối lượng nước trong thể tích picnomet được gọi là chỉ số nước của picnomet. Sau đó picnomet được tráng cồn và để khô và rót dầu vào ở 20°C. trong trường hợp dầu nhớt cao thì cần hâm nóng ở 40°C, sau đó picnomet cùng với dầu để trong 20-30 phút trong tủ sấy ở 50°C để loại hết bọt khí. Mức cuối cùng của dầu trong picnomet xác định sau khi làm lạnh ở 20°C . Tỷ trọng biểu kiến của dầu được tính theo công thức :

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_2}{m_1 - m_2}$$

Trong đó:

$m_3$ - khối lượng picnomet cùng với dầu, g

$m_2$ - khối lượng picnomet, g

$m_1$ - khối lượng picnometer cùng với nước , g

Tỷ trọng thực có tính đến tỷ trọng của nước và không khí ở 20°C xác định theo công thức :

$$\rho_4^t = (0,99823 - 0,0012) \rho_{20}^t + 0,0012 = 0,99703 \rho_{20}^t + 0,0012$$

Trong đó : 0,99823 – khối lượng riêng của nước ở 20°C, g/ml

0,0012- khối lượng riêng của không khí ở 20°C và 0,1 MPa, g/ml

$\rho_{20}^t$  - tỷ trọng biểu kiến, xác định theo cân ở nhiệt độ thí nghiệm.

Phương pháp cân thủy tĩnh. Tác dụng của cân thủy tĩnh cũng dựa trên định luật Acsimet. Khi nhúng vật vào các chất lỏng khác nhau nó sẽ đẩy một thể tích chất lỏng ra bằng nhau, nhưng có khối lượng khác nhau. Khối lượng của các thể tích này tỉ lệ thuận với khối lượng riêng của chất lỏng.

Một vật có trọng lượng  $P$  nhờ tác dụng của lực đẩy trong nước nó có trọng lượng biểu kiến là  $P_1$ . Chênh lệch  $P - P_1$  bằng trọng lượng nước được vật đẩy ra. Tương tự đối với chất lỏng khác ta có trọng lượng biểu kiến là  $P_2$ . Chênh lệch  $P - P_2$  bằng trọng lượng chất lỏng được đẩy ra. Nếu để xác định tỷ trọng ta sử dụng một chất đã biết trước trọng lượng và thể tích, còn chất lỏng thứ hai là sản phẩm dầu cần xác định khối lượng, thì tỷ trọng của sản phẩm dầu được tính theo công thức:

$$\rho = \frac{P - P_2}{P - P_1}$$

Cân thủy tĩnh (hình 2.5b) là cân đòn, gồm đòn cân 1 tựa trên trụ góc 2. Trụ góc được nối với thân 3 và thân được giữ chặt vào đế dưới bằng vít giữ 4. Đế dưới được nối với vít chỉnh 5, cho phép giữ cân ở vị trí thăng bằng. Bên trái đòn cân có quả cân 6 và bên phải có móc 7 và quả hiệu chỉnh 8. Khối lượng quả hiệu chỉnh được chọn sao cho nó đúng cân bằng với đòn cân trong không khí. Khoảng cách giữa trụ tựa và móc được chia thành 10 phần bằng nhau. Chọn 2 quả cân lớn nhất bằng với khối lượng quả hiệu chỉnh trong nước cất ở 20°C. Khối lượng của 3 quả cân còn lại nhỏ hơn quả lớn 10, 100 và 1000 lần.

Khi thả quả hiệu chỉnh vào nước, tạo lệch cân bằng và để cân bằng cần treo quả cân lớn. Trọng lượng của quả cân này bằng hiệu trọng lượng của



quả hiệu chỉnh trong không khí và trong nước cất, nghĩa là bằng khối lượng nước trong thể tích quả hiệu chỉnh  $P-P_1$ . Khi thả quả hiệu chỉnh vào chất lỏng có tỷ trọng thấp hơn 1 thì nó sẽ dao động với lực nhỏ hơn, và để thiết lập cân bằng cần treo quả cân vào vị trí thích hợp trên đòn cân. Như vậy, xác định được khối lượng của dầu trong thể tích quả hiệu chỉnh ( $P-P_2$ ) với độ chính xác đến 0,0001 đơn vị so với quả cân lớn.

Nếu chọn trọng lượng của nước trong quả hiệu chỉnh, nghĩa là trọng lượng quả cân lớn bằng 1 ( $P-P_1= 1$ ), khi đó ta có  $\rho = P -P_2$ .

Khi xác định tỷ trọng của chất lỏng nặng hơn nước ( $\rho >1$ ), thì 1 quả cân lớn cần treo ở vạch hàng chục, nghĩa là treo vào móc, còn các quả nhỏ làm như trên. Như vậy cân thủy tĩnh không thể ứng dụng với chất lỏng có tỷ trọng lớn hơn 2.

### **6.3. Phương pháp xác định hàm lượng nhựa và asphalten**

Để xác định hàm lượng asphalten ứng dụng tính không hòa tan của chúng trong một số hydrocacbon no có nhiệt độ sôi thấp. Khi hòa đủ loãng một lượng sản phẩm dầu bằng những dung môi này asphalten sẽ lắng cặn. Nếu như trong sản phẩm dầu có chứa cacben và carboid chúng sẽ kết tủa cùng asphalten. Do asphalten và nhựa phân tử lượng cao về cấu trúc hóa học gần nhau, do đó phân tách chúng gặp khó khăn. Vì vậy việc lựa chọn chất kết tủa và điều kiện phân tích có ý nghĩa lớn.

Chất kết tủa được ứng dụng là pentan, hexan, heptan hoặc eter dầu mỏ không chứa hydrocacbon thơm. Kết tủa được tiến hành ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên việc phân tách asphalten khỏi malten (hydrocacbon, nhựa) sẽ tốt hơn nếu hòa tan sản phẩm dầu trong khi nung nóng chúng đến nhiệt độ sôi của dung môi và khuấy cẩn thận. Trong điều kiện này phân tích được tiến hành trong bình cầu, có gắn sinh hàn bóng và trộn cơ. Thời gian cần thiết để lắng hoàn toàn asphalten là 24 giờ.

Xác định hàm lượng asphalten theo tiêu chuẩn IP 143: Mẫu dầu được hòa tan trong n-heptan, asphalten không tan kết tủa được lọc và cân để xác định hàm lượng.

Xác định hàm lượng nhựa: Để xác định hàm lượng nhựa cần tạo điều kiện để nó tách hoàn toàn ra khỏi phần hydrocacbon của sản phẩm dầu (dầu nhờn) và thu được ở dạng sạch để cân. Với mục đích này sử dụng khả năng hấp phụ của nhựa trên chất hấp phụ rắn xốp và có thể giải hấp bằng các dung môi khác nhau. Dựa trên nguyên tắc này đã xây dựng phương pháp hấp phụ để xác định hàm lượng nhựa.

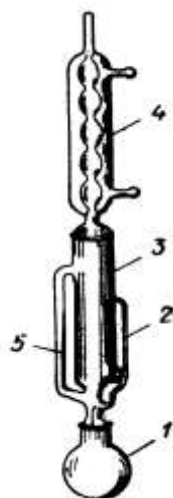
Phương pháp phổ biến nhất để xác định hàm lượng nhựa là sử dụng silicagel hạt lớn làm chất hấp phụ. Phần lỏng sau khi lọc asphalten được đổ qua cột chứa silicagel, sau khi rửa sạch các phần hydrocacbon qua bộ chiết Soxlet dùng benzen giải hấp và sau khi cho bay hơi hết benzen phần còn lại là hàm lượng nhựa.

### Qui trình thí nghiệm

Cân khoảng 5g sản phẩm dầu cần phân tích, trộn với một lượng silicagel (25-30g) đã sấy khô ở nhiệt độ 200-250°C đủ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất trong chén sứ. Nếu sản phẩm dầu rất nhớt, thì cần hòa tan nó trong lượng nhỏ benzen, sau đó benzen được loại khỏi hỗn hợp trộn với silicagel bằng cách bay hơi trong 1 giờ trên bếp cách thủy.

Hỗn hợp được chuyển vào lõi được làm bằng giấy lọc, đặt trong ống chiết 3 của bộ Soxlet ( hình 6c). Để tránh các hạt silicagel rơi vào ống xiphon 2 đặt dưới đáy ống chiết cục bông gòn sao cho nó che lỗ ra của ống 2. sau đó chén sứ được tráng vài lần bằng eter dầu hỏa cho đến khi rửa hết cặn dầu và rót chất lỏng này vào ống chiết sao cho phần chất lỏng này cũng tiếp xúc với silicagel. Sau đó đổ một lượng eter dầu hỏa vào bình cầu 1 sao cho cùng với eter dầu hỏa có trong ống chiết không vượt quá nửa dung tích của ống chiết. Lắp ráp thiết bị và gá vào giá.

Tiếp theo là chiết dầu nhờn bằng eter dầu hỏa đã nạp trong thiết bị. Gia nhiệt bình cầu trên bếp cách thủy hoặc trên bếp điện kín có điều chỉnh nhiệt độ và dẫn nước vào sinh hàn. Hơi dung môi từ bình cầu 1 theo ống 5 rơi vào sinh hàn 4, từ đó dưới dạng chất ngưng tụ nóng chảy vào ống chiết 3, trong đó diễn ra rửa dầu nhờn ra khỏi hỗn hợp. Khi mức chất lỏng trong ống



### Hình 2.5c. Bộ Soxlet

- 1- Bình cầu ; 2- ống xiphon ; 3- ống chiết ;
- 4- sinh hàn ngược ; 5- ống dẫn

chiết hơi cao hơn chiều cao ống 2 thì bắt đầu có dòng chất lỏng từ ống chiết chảy vào bình cầu, do ống 2 bắt đầu đóng vai trò xiphon.

Chiết kết thúc khi dòng chất lỏng chảy trong ống xiphon vào bình cầu hoàn toàn trong. Nếu cần phải xác định hàm lượng dầu nhờn thì lượng eter dầu hỏa dư được cất, dầu nhờn được chuyển sang cốc cân, từ đó trên bếp cách thủy loại phần dung môi dư. Sau đó cốc cân cùng dầu nhờn được sấy đến khối lượng cố định trong tủ sấy ở 110°C. Chênh lệch khối lượng mẫu và dầu nhờn nhân với 100 thu được hàm lượng dầu nhờn (%k.l.)

#### 6.4. Xác định hàm lượng Parafin

Xác định hàm lượng parafin trong dầu thô và trong các phân đoạn nặng cần tiến hành những bước sau :

- Tách loại hợp chất nhựa, asphalten bằng cách cho hấp phụ trên silicagel. Hòa tan mẫu dầu trong dung môi n-heptan hoặc eter dầu mỏ, cho vào bình cầu có chứa chất hấp phụ là silicagel, khuấy, lắc cho các chất nhựa hấp phụ vào silicagel.
- Khi thấy phần dung môi trong bình hết màu nâu đen là nhựa và asphalten đã bị hấp phụ hết vào silicagel chuyển tất cả silicagel vào ống đưa vào bộ Soxlet và tiếp tục rửa silicagel cho tới khi hết hydrocacbon.
- Toàn bộ dung môi tách ra trong đó có hỗn hợp hydrocacbon được cho bay hơi loại dung môi n-heptan. Hỗn hợp hydrocacbon được hòa tan trong hỗn hợp axeton - toluen (70 và 30% t.t). Hỗn hợp được làm lạnh tới -30°C. Parafin kết tinh lọc qua phễu xốp thủy tinh số 3, sấy, cân lượng parafin trên phễu lọc và tính hàm lượng parafin.

#### CÂU HỎI

Câu 1. Hãy trình bày cách phân loại dầu thô theo tỷ trọng.

Câu 2. Phân loại dầu theo thành phần nhóm

Câu 3. Trình bày đặc điểm chính của các hydrocacbon no, không no, naphten và thơm.

Câu 4. Trình bày các phân đoạn sản phẩm của dầu thô

## **BÀI 3. PHÂN TÁCH DẦU THÔ Mã bài: HD C3**

### **Giới thiệu**

Theo thành phần hóa học dầu là hỗn hợp phức tạp gồm các hydrocacbon parafin, naphten và aromat có nhiệt độ sôi khác nhau. Nên dầu không có nhiệt độ sôi cố định. Để phân tách thành các sản phẩm dầu khác nhau, dầu thô được tiến hành tách phân đoạn ở áp suất khí quyển và áp suất chân không. Mặt khác, nếu trong dầu có hàm lượng nước và muối cao chế độ công nghệ của các quá trình bị phá hủy, làm tăng áp suất trong thiết bị và giảm công suất. Do đó dầu cần được khử muối – nước trước khi được chế biến.

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Mô tả các phương pháp phân tách dầu thô.
2. Điều khiển qui trình công nghệ tách muối - nước.
3. Vận hành tháp chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển.
4. Vận hành tháp chưng cất dầu thô ở áp suất chân không.
5. Thực hiện các thí nghiệm trong PTN hóa dầu.

### **Nội dung chính**

1. Mở đầu.
2. Khử muối - nước.
3. Các công nghệ khử muối - nước điển hình.
4. Chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển.
5. Chưng cất dầu thô ở áp suất chân không.
6. Vận hành các cụm chưng cất dầu thô.

### **Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp.
- Đọc tài liệu.
- Thảo luận phân biệt các công nghệ chế biến dầu thô.
- Tìm hiểu các quá trình chế biến dầu trong nhà máy lọc dầu ở Việt Nam.

### **1. Mở đầu**

Dầu tham gia vào quá trình chế biến có chất lượng rất khác nhau: chúng chứa lượng sản phẩm sáng, nhựa, lưu huỳnh, parafin... khác nhau. Theo thành phần hóa học dầu là hỗn hợp phức tạp gồm các hydrocacbon parafin, naphten và aromat có nhiệt độ sôi khác nhau. Nên dầu không có nhiệt độ sôi

cố định. Trong dầu cũng có những thành phần phi hydrocacbon như các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, oxi, kim loại nặng, các chất nhựa và asphaten.

Các hợp chất lưu huỳnh có thể gặp thấy trong hầu hết các dầu thô. Trong phần lớn dầu thô hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn 1%, nhưng cũng có những dầu chứa tới 3 ÷ 4% lưu huỳnh. Hợp chất lưu huỳnh không mong muốn nhất trong chế biến sơ cấp là hydrosulfur và mercaptan, là những chất có khả năng ăn mòn cao.

Hợp chất nitơ với hàm lượng không đáng kể (dưới 1%) có trong phần lớn các dầu. Chúng thường nằm trong các phân đoạn sôi cao. Trong thành phần dầu còn có các chất nhựa và asphaten. Trong các phân đoạn nhẹ chứa 4 ÷ 5%, còn trong phân đoạn nặng - 10 ÷ 12% nhựa và asphaten. Dầu chứa khí hòa tan (hàm lượng khí dao động trong khoảng từ 1 ÷ 2 đến 4%), khoảng 1,5% hạt rắn, lượng nước đáng kể (50 ÷ 80%) và lượng muối khác nhau - từ hàng chục đến hàng ngàn mg trong 1 lít dầu. Các hạt bụi rắn cản trở vận chuyển và chế biến dầu, gây ăn mòn bề mặt nội ống dẫn và tạo cặn trong trao đổi nhiệt, lò nung và thiết bị làm lạnh, dẫn đến làm giảm trao đổi nhiệt, tăng hàm lượng tro của cặn chưng cất (mazut và nhựa gudron), đồng thời cũng tạo nhũ tương bền vững.

Trong thiết kế cụm chưng cất khí quyển - chân không (AVR) chất lượng dầu là đặc tính quan trọng, quyết định chủng loại sản phẩm, sơ đồ công nghệ, chế độ làm việc của thiết bị, lựa chọn vật liệu và chi phí hóa phẩm.

Loại khí thường tiến hành trong quá trình ổn định dầu thực hiện trong nhà máy. Trong quá trình này nhận được nguyên liệu tốt cho công nghiệp hóa dầu: thành phần các phân đoạn có độ ổn định cao hơn được đưa vào cụm AVR, nhờ đó chế độ công nghệ trong các tháp ít dao động hơn; điều kiện ngưng tụ xăng tốt hơn; tránh được mất mát phân đoạn xăng nhẹ do bị cuốn theo cùng với khí. Ngoài ra, trước khi đưa vào chế biến sơ cấp dầu cũng cần được loại nước và muối. Các quá trình này thường được tiến hành trong các nhà máy. Thí dụ dầu sau khi khai thác chứa 0,2% nước và hàm lượng muối 40 mg/l, sau khi loại nước và muối trong nhà máy hàm lượng muối giảm xuống còn 3 mg/l.

Ngày nay trong công nghiệp chế biến dầu có xu hướng tăng công suất công nghiệp và ứng dụng rộng rãi các quá trình chế biến thứ cấp. Theo các nghiên cứu công suất của cụm lọc dầu cần có công suất khoảng 6 ÷ 12 triệu tấn dầu/năm. Lựa chọn hướng chế biến dầu cần tính đến nhu cầu kinh tế, thị trường của địa phương, nội địa để giảm chi phí vận chuyển sản phẩm dầu.

Trong ba phương án chế biến dầu, phương án nhiên liệu có số phân đoạn sản phẩm nhận được là ít nhất, gồm xăng, kerosen (dầu hỏa), nhiên liệu diesel, Gasoil chân không - nguyên liệu cho cracking xúc tác hoặc hydrocracking và cặn dầu dùng để thêm vào nhiên liệu lò hơi hoặc làm nguyên liệu cho quá trình cốc hóa, hydrocracking và chế biến nhựa đường.

Theo phương án nhiên liệu - dầu nhờn trong tháp cất chân không lấy được ba, bốn phân đoạn dầu nhờn. Theo phương án nhiên liệu và cả phương án hóa dầu trong cụm AVR đều có chế biến thứ cấp để nhận được nguyên liệu cho reforming xúc tác hoặc để thu hồi phân đoạn benzen, toluen và xylen (BTX).

Lựa chọn chủng loại sản phẩm cũng cần chú ý đến chất lượng dầu nguyên liệu. Thí dụ, tách phân đoạn hẹp cho cụm reforming đặc biệt có lợi đối với phân đoạn xăng có hàm lượng naphten cao, tách phân đoạn dầu nhờn khi phân đoạn này có hàm lượng tiềm năng cao và có chỉ số độ nhớt cao. Tuy nhiên, việc chú ý đặc tính của nguyên liệu chỉ phù hợp đối với các cụm công nghệ có công suất nhỏ. Đối với các nhà máy với mục tiêu sản xuất các sản phẩm (xăng, nhiên liệu phản lực, diesel và nhiên liệu lò hơi) công suất lớn thì nhiệm vụ cơ bản lại là từ bất cứ nguồn dầu nguyên liệu nào cũng phải sản xuất được sản phẩm chất lượng cao dùng làm nguyên liệu cho các quá trình thứ cấp.

Do yêu cầu cao về chất lượng đối với các nhiên liệu sản xuất ra, nên sản phẩm điều chế trực tiếp từ cụm AVR nói chung đều không đáp ứng. Do đó các phân đoạn từ AVR thường là nguyên liệu cho cụm platforming, đồng phân hóa, làm sạch bằng hydro, cracking xúc tác, hydrocracking, tạo cốc, sản xuất dầu nhờn và nhựa đường. Trong các quá trình chế biến thứ cấp tính chất lý - hóa của nguyên liệu biến đổi thông qua phản ứng hóa học hoặc loại bỏ một số thành phần. Thí dụ, nhiên liệu diesel nhận được từ nhà máy sau khi làm sạch bằng hydro có nhiệt độ cất 50% và 90% đã giảm xuống  $5 \div 15^{\circ}\text{C}$ . Vì vậy khi cất phân đoạn DO trong cụm AVR có thể chọn nhiệt độ cất 50% và 90% cao hơn  $5 \div 15^{\circ}\text{C}$ , nhờ đó tăng hiệu suất phân đoạn diesel.

Khi chế biến dầu thô chất lượng cao có thể sản xuất trực tiếp sản phẩm trong cụm AVR. Trong trường hợp này cần cất phân đoạn hoàn toàn ứng với thành phần phân đoạn và các tiêu chuẩn khác của sản phẩm dầu.

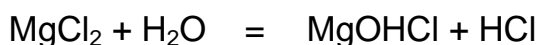
## **2. Khử muối - nước**

Nếu trong dầu có hàm lượng nước và muối cao chế độ công nghệ của các quá trình bị phá hủy, làm tăng áp suất trong thiết bị và giảm công suất.

Muối còn có tác hại lớn hơn. Muối đóng trên bề mặt các thiết bị trao đổi nhiệt, làm giảm hệ số truyền nhiệt, dẫn tới tăng chi phí nhiên liệu, giảm công suất thiết bị.

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

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



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

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



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



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

Bụi và muối gây ăn mòn ống dẫn, tích lũy lại trong sản phẩm dầu làm giảm chất lượng của chúng. Trong quá trình loại muối bên cạnh clorua cũng loại 50 ÷ 70% các hợp chất vanadium và niken, phần lớn hợp chất angtimon và các tạp chất khác có khả năng đầu độc xúc tác và ăn mòn thiết bị trong các quá trình chế biến tiếp.

### 3. Các công nghệ khử muối-nước điển hình

#### 3.1. Các phương pháp loại nước

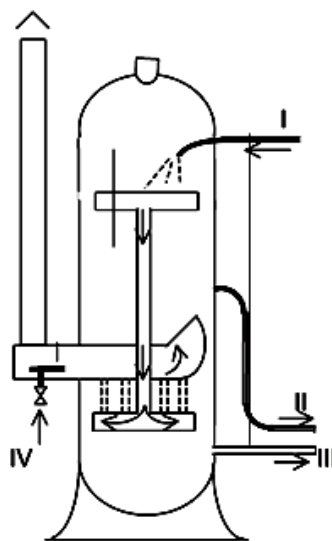
Do nước tồn tại trong dầu ở dạng nhũ tương bền vững nên các phương pháp loại nước tập trung vào việc phá nhũ tương trong dầu. Có 3 phương pháp phá nhũ: cơ học, hóa học và điện.

##### 3.1.1. Phương pháp cơ học

###### a. Lắng

Lắng được ứng dụng cho nhũ tương mới, không bền, có khả năng tách lớp dầu và nước do chúng có trọng lượng riêng khác nhau. Nung nóng làm tăng nhanh quá trình phá nhũ do sự hòa tan của màng bảo vệ nhũ tương vào dầu tăng, giảm độ nhớt môi trường và giảm sự chênh lệch khối lượng riêng. Trong các xí nghiệp loại nước bằng phương pháp lắng được thực hiện trong thiết bị nung nóng-loại nước dạng hình trụ đứng có đường kính 1,5 ÷ 2 m và chiều cao 4 ÷ 5 m (hình 3.1). Trong đó dầu được hâm nóng đến 60°C bằng đèn đốt khí lắp dưới đáy thiết bị.

Trong nhà máy chế biến dầu nước được loại tiếp bằng cách gia nhiệt đến 120 ÷ 160°C và để lắng ở áp suất 8 ÷ 15 atm (để nước không sôi) trong 2 ÷ 3 giờ.



Hình 3.1. Sơ đồ thiết bị nung nóng- lắng nước:  
I -Nhũ tương; II- dầu thô; III-nước; IV- khí nhiên liệu

###### b. Lọc

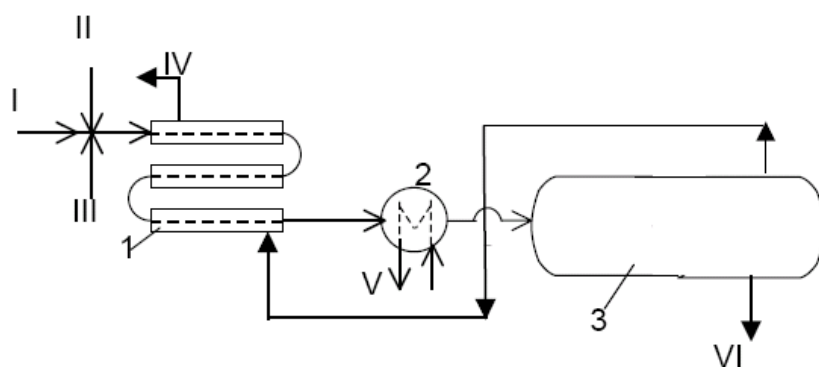


Lọc để tách nước ra khỏi dầu dựa trên tính thấm ướt lựa chọn các chất lỏng khác nhau của các vật liệu. Cát thạch anh dễ thấm ướt nước hơn, còn pirit ( $\text{FeS}_2$ ) thấm ướt dầu tốt hơn. Để làm khan dầu bằng phương pháp lọc sử dụng bông thủy tinh, mùn cưa. Các hạt nước nhỏ li ti bám vào các cạnh nhọn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

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

### 3.1.2. Phương pháp hóa học

Phá hủy nhũ tương trong trường hợp này được thực hiện bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) có tác dụng như chất phá nhũ. Phá nhũ bằng phương pháp hóa học được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này có đặc điểm là mềm dẻo và đơn giản. Các chất phá nhũ tốt là các chất phá nhũ hiệu quả cao, liều lượng thấp, sẵn có, không ăn mòn thiết bị, không làm thay đổi tính chất của dầu, không độc hoặc dễ tách ra khỏi nước. Để tăng nhanh phá nhũ cần hâm nóng dầu. Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trình bày trong hình 3.2.



Hình 3.2. Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trong dầu

1- Bộ trao đổi nhiệt; 2- thiết bị nung nóng bằng hơi; 3- bể lắng

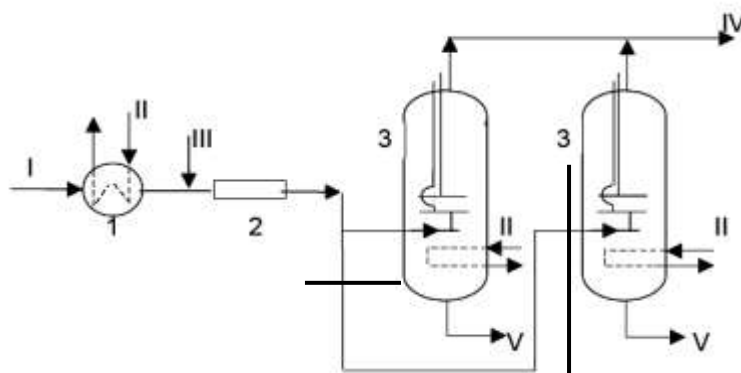
I- Dầu nguyên liệu; II- chất phá nhũ; III- nước mới; IV- dầu loại nước;

V- hơi nước; VI- nước tách ra.

### 3.1.3. Phương pháp phá nhũ tương dầu bằng điện trường

Sử dụng điện trường để làm khan nước được ứng dụng rộng rãi trong các xí nghiệp và nhà máy chế biến dầu từ đầu năm 1990. Khi đưa nhũ tương

dầu vào điện trường xoay chiều các hạt nước tích điện âm bắt đầu di chuyển bên trong giọt nước, tạo cho nó dạng hình trái lê, đầu nhọn của quả lê hướng về điện cực. Khi thay đổi cực của điện cực, giọt nước hướng đầu nhọn về hướng ngược lại. Tần số đổi hướng của giọt dầu bằng với tần số thay đổi của điện trường. Dưới tác dụng của lực kéo các hạt nước riêng lẻ hướng về cực dương, chúng va chạm với nhau và trong điện trường đủ mạnh tạo thành các đám mây điện môi, nhờ đó các giọt nước nhỏ sẽ lớn lên, khiến cho chúng dễ lắng xuống trong thùng điện trường.

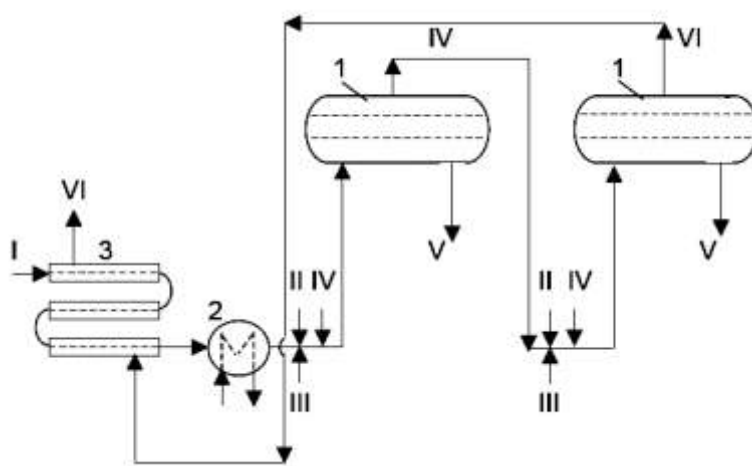


Hình 3.3. Sơ đồ cụm loại nước bằng điện

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

I- Dầu nguyên liệu; II- hơi nước; III- chất phá nhũ;

IV-dầu khan và đã loại muối; V- nước tách ra



Hình 3.4. Sơ đồ loại nước- muối bằng điện với thiết bị loại nước nằm ngang

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

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

Sơ đồ công nghệ loại nước điện trường (EDW) dẫn ra trong hình 3.3, thiết bị có công suất 6.000 tấn/ngày. Nhũ tương dầu sau khi được nung nóng sẽ tiếp xúc với nước mới. Thêm chất phá nhũ vào hỗn hợp này, sau đó nó được chia vào hai thiết bị loại nước điện. Trong đó nhũ tương bị phá hủy, nước rút ra từ phía dưới đổ vào kênh thoát nước, còn dầu lấy ra từ phía trên và đưa vào bể lắng. Dầu loại muối và nước bơm vào bể chứa, sau đó vào ống dẫn.

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

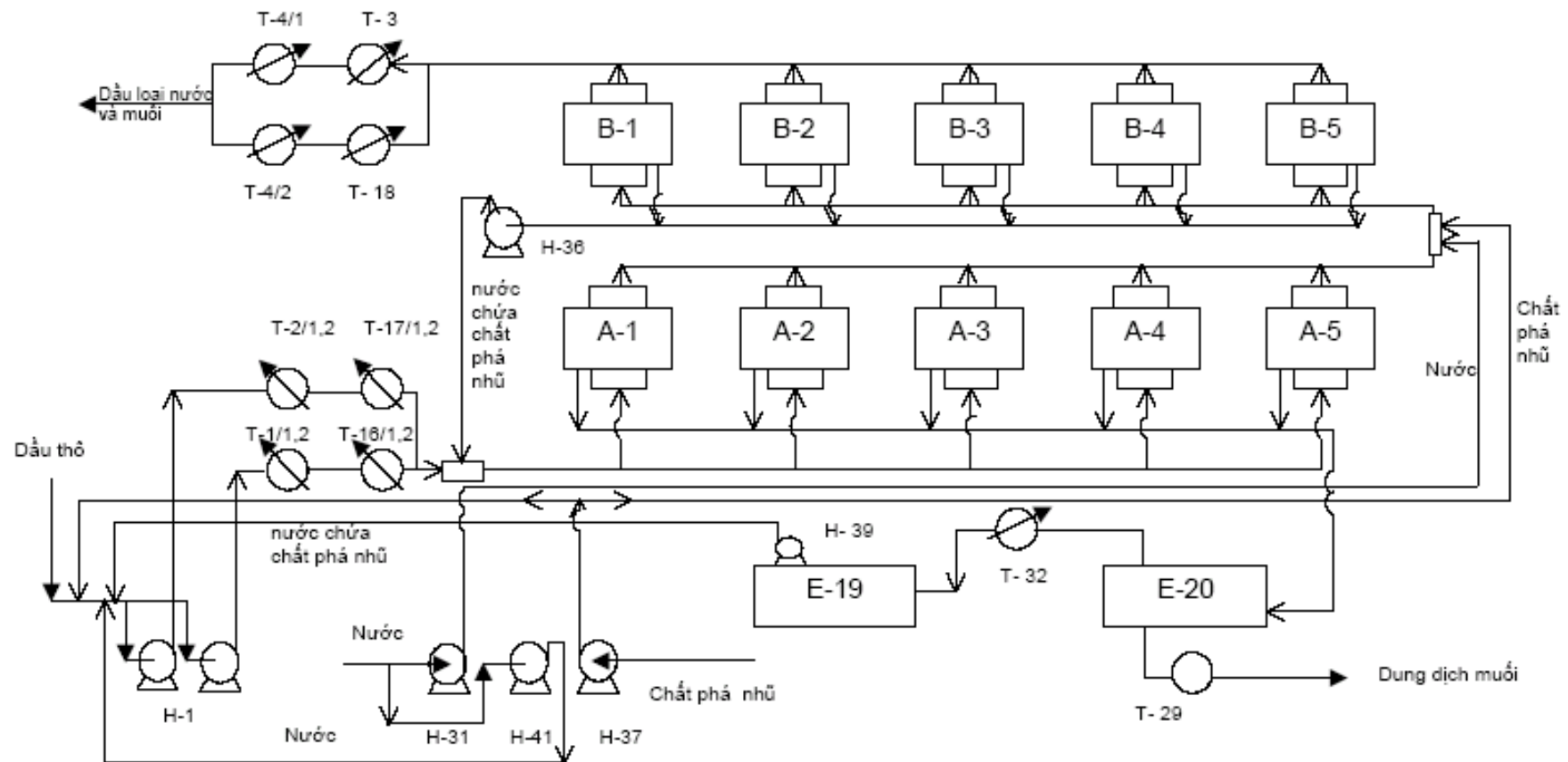
Ngày nay thiết bị loại nước bằng điện dạng nằm ngang, làm việc ở nhiệt độ 160°C và 18 atm được ứng dụng rộng rãi. Trong hình 3.4 giới thiệu sơ đồ loại nước bằng điện dạng nằm ngang với bốn thiết bị, một thiết bị để loại nước, ba thiết bị còn lại để loại muối. Sơ đồ có công suất 7 triệu tấn dầu/năm. Loại muối được thực hiện bằng cách thêm nước và chất phá nhũ. Dầu từ bồn chứa được bơm bằng máy bơm qua hệ trao đổi nhiệt vào các thiết bị loại nước lắp đặt nối tiếp nhau. Đồng thời nạp nước nóng và chất phá nhũ vào dầu. Loại muối diễn ra trong điện trường điện thế 32 ÷ 33 kW ở nhiệt độ 120 ÷ 130°C và áp suất 8 ÷ 10 atm. Dầu sau khi xử lý chứa 5 ÷ 10 mg muối/l, cho phép cụm chưng cất dầu làm việc liên tục trong ít nhất hai năm.

### **3.2. Sơ đồ công nghệ loại nước-muối**

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

Sơ đồ công nghệ cụm loại muối, nước bằng điện được trình bày trong hình 3.5. Dầu thô từ ống dẫn đưa trực tiếp vào máy bơm H -1 và bơm qua hai đường song song vào trao đổi nhiệt, trong đó nó được nung nóng đến  $140 \div 150^{\circ}\text{C}$  nhờ nhiệt từ các dòng sản phẩm lấy ra hoặc dòng hồi lưu.

Dòng dầu thô thứ nhất chạy trong không gian của ống trao đổi nhiệt T-2, trong đó nó được nung nóng nhờ nhiệt của dòng tuần hoàn thứ nhất của tháp K-2 (tháp chưng cất khí quyển, hình 3.7), sau đó qua trao đổi nhiệt T-17, trong đó nó được nung nóng nhờ dòng tuần hoàn thứ hai của tháp K-2, và đi vào bộ phận thu gom để đưa vào cụm loại muối nước bậc nhất, rồi sau đó vào thiết bị loại nước bằng điện A1 ÷ A5.



Hình 3.5. Sơ đồ công nghệ loại muối, nước bằng điện.

A1-A5- thiết bị loại nước, muối nằm ngang của bậc nhất; B1-B5- - thiết bị loại nước, muối nằm ngang của bậc hai;  
T- bộ trao đổi nhiệt; E- bể chứa; H- máy bơm

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

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

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

Dầu đã loại muối và nước một phần từ phía trên thiết bị loại nước bậc nhất A1 ÷ A5 nhập chung và sau đó chia thành 5 dòng song song đi vào 5 thiết bị loại nước bậc hai B1 ÷ B5. Trong thiết bị thu gom trước khi đưa dầu vào thiết bị loại nước bậc hai cũng trang bị máy trộn, trong đó trộn chất phá nhũ, dầu thô và nước được bơm từ máy bơm H-31 (10% so với dầu thô). Sau thiết bị loại nước bậc hai dầu được chia thành hai dòng song song đưa vào không gian giữa các ống của bộ trao đổi nhiệt T-3, T-4, T-18, trong đó nó được nung nóng đến 220 ÷ 240°C, sau đó đưa vào tháp K-1 (tháp bay hơi trước, hình 3.5).

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

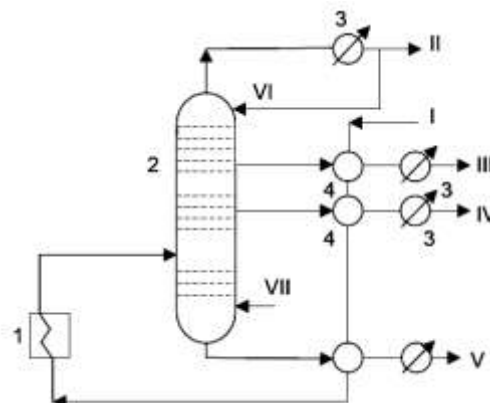
Điều kiện tối ưu để loại muối của cụm loại muối - nước phụ thuộc vào chất lượng dầu. Thí dụ, chọn nhiệt độ sao cho độ nhớt của dầu thô thấp hơn 4 cSt; trong điều kiện đó lắng nước tiến hành thuận lợi và không cần tăng nhiệt độ dầu thô. Chất lượng chất phá nhũ quyết định lượng nhũ cần sử dụng. Hiệu quả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

#### **4. Chứng cất dầu thô ở áp suất khí quyển**

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

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

#### 4.1. Sơ đồ nguyên tắc



Hình 3.6. Sơ đồ nguyên tắc chưng cất dầu ở áp suất khí quyển.

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

I- Dầu thô; II- sản phẩm trên (xăng); III- Kerosel; IV- dầu diesel;

V- cặn chưng cất khí quyển (mazut); VI- hồi lưu;  
VII- chất cấp nhiệt ( hơi nước).

Trong hình 3.6 là sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất dầu ở áp suất khí quyển. Dầu thô được bơm vào bộ trao đổi nhiệt 4, trong đó nó được gia nhiệt, sau đó đưa vào lò nung (1) và dầu được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết và được dẫn vào khoang bay hơi (vùng cấp) của tháp chưng cất (2). Trong quá trình nung nóng, một phần dầu chuyển sang pha hơi. Dầu ở thể hai pha lỏng - hơi được đưa vào tháp cất, trong đó do giảm áp một phần hơi nước được tạo thành, pha hơi tách ra khỏi pha lỏng và bay lên trên dọc theo tháp, còn pha lỏng chảy xuống dưới.

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

#### **4.2. Chưng cất dầu có tác nhân bay hơi**

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

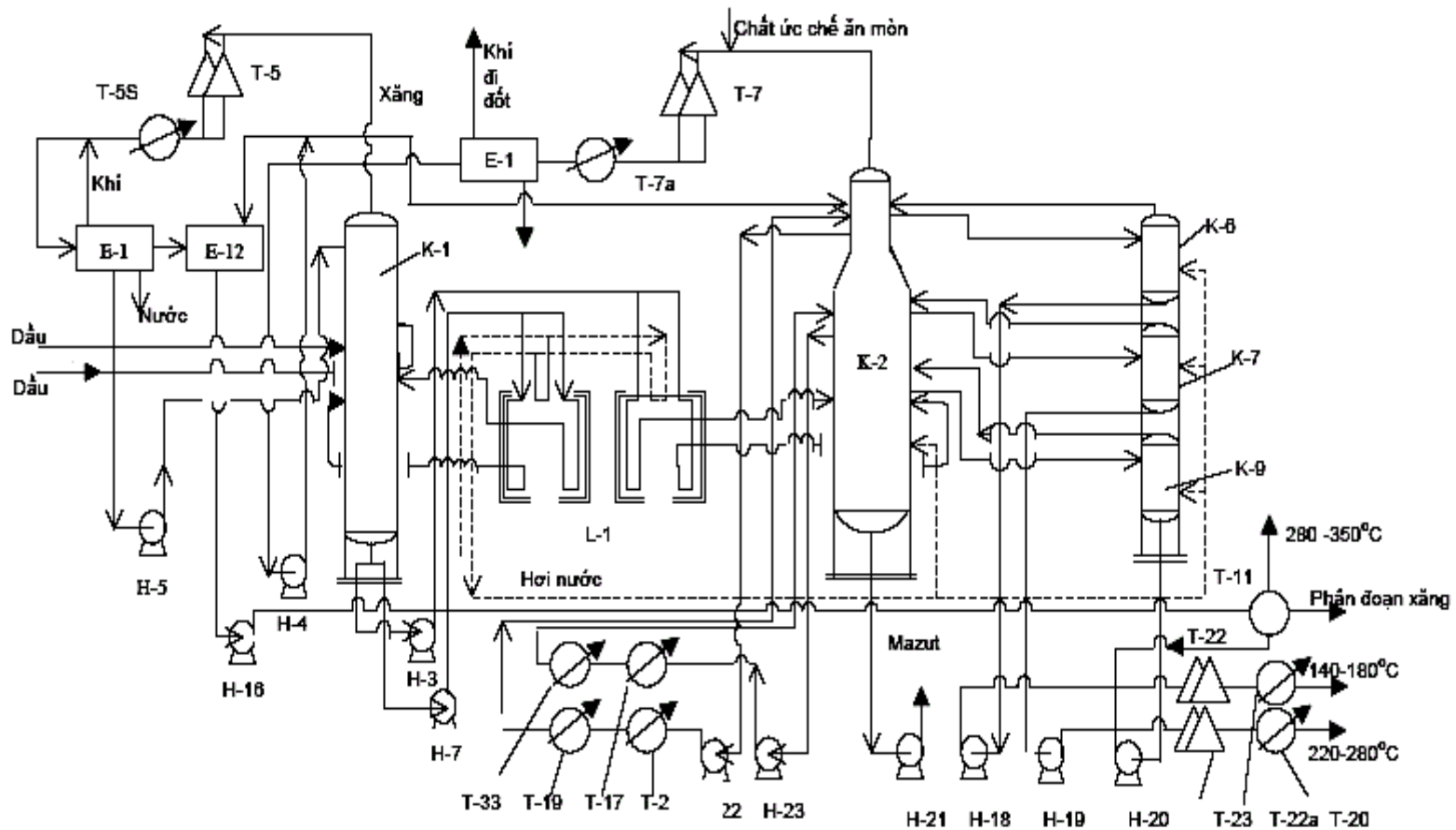
Tác nhân bay hơi được sử dụng rộng rãi nhất là hơi nước. Khi có hơi nước trong tháp chưng cất, áp suất riêng phần của hydrocacbon giảm và dẫn tới nhiệt độ sôi giảm. Nhờ đó, hydrocacbon có nhiệt độ sôi thấp nhất còn lại trong pha lỏng sau khi cất một lần sẽ chuyển sang pha hơi và bay lên. Hơi nước chuyển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

#### **4.3. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển**

Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển trình bày trong hình 3.7. Dầu đã loại nước và loại muối trong cụm EDS được bơm vào mâm số 16 của tháp bay hơi K-1 bằng hai dòng. Từ đỉnh tháp K-1 sản phẩm đỉnh trong pha hơi



được dẫn vào thiết bị ngưng tụ bằng không khí T-5, sau đó vào thiết bị làm lạnh bằng nước T-5a và được làm lạnh đến 45°C, rồi đi vào bể chứa E-1. Nước tách từ bể E-1 được dẫn vào kênh thải. Xăng từ bể E-1 được bơm vào tháp K-1 bằng máy bơm H-5 làm dòng hồi lưu, xăng còn lại chảy vào bể E-12. Chế độ nhiệt ở dưới tháp K-1 được duy trì nhờ “dòng nóng”, là phần dầu thô đã loại xăng của tháp K-1 được bơm vào lò nung L-1 bằng 6 dòng nhờ máy bơm H-7. Tất cả các dòng dầu từ lò L-1 nhập lại và được bơm trở lại đáy tháp K-1 bằng 2 dòng.



Hình 3.7. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển

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

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

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

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

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

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

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

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

Bảng 3.1. chế độ công nghệ đặc trưng của cụm chưng cất khí quyển

Tháp K-1	Ngưỡng cho phép
Lưu lượng nguyên liệu, m <sup>3</sup> /h	≤1.250
Nhiệt độ, °C:	
- Dầu thô vào tháp	≥ 200
- Dòng hồi lưu	≤ 340
- Đỉnh tháp	theo chất lượng của phân đoạn sôi đầu - 85°C
- Đáy tháp	≤ 240°C
Áp suất tháp (trên), atm	≤ 6,0
Chi phí hơi, m <sup>3</sup> /h	90
Tháp K-2	
Nhiệt độ, °C:	
- Nguyên liệu vào tháp	≥ 360
- Dòng hồi lưu:	
+ thứ I tại cửa ra khỏi tháp	170
+ thứ II tại cửa ra khỏi tháp	260
+ thứ I tại cửa vào tháp	70
+ thứ II tại cửa vào tháp	80
Chi phí hơi, m <sup>3</sup> /h	60
Nhiệt độ dưới các tháp bay hơi, °C:	
K-6	195
K-7	245
K-9	300
Chi phí:	
Dòng hồi lưu, m <sup>3</sup> /h:	
I	170
II	250
hơi, m <sup>3</sup> /h	130
Hơi nước vào dưới tháp K-2, tấn/h	7,5
Lò nung	
Nhiệt độ, °C	
- tại cửa ra khỏi lò	≤ 800
- khí khói trên vách ngăn	≤ 800
- Đỉnh tháp	theo chất lượng của phân

	đoạn sôi đầu - 85°C
- Đáy tháp	≤ 240°C
Áp suất thấp ( trên), atm	≤ 6,0

## 5. Chưng cất dầu thô ở áp suất chân không

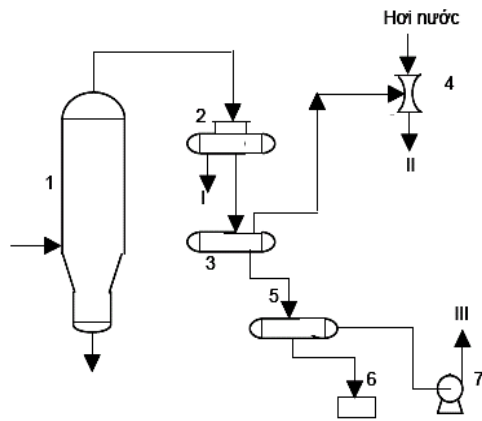
Chưng cất dầu trong công nghiệp hoạt động liên tục ở nhiệt độ không quá 370°C - nhiệt độ hydrocarbon bắt đầu phân hủy - cracking. Từ dầu thô nhận được các sản phẩm sáng như xăng, dầu hỏa, diesel. Sau khi chưng cất khí quyển (AR) cặn mazut được đưa sang cụm chưng cất chân không (VR) trong liên hợp chưng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

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

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

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

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



Hình 3.8. Sơ đồ công nghệ tạo chân không bằng hệ thiết bị ngưng tụ khí áp- bơm phun.

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

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

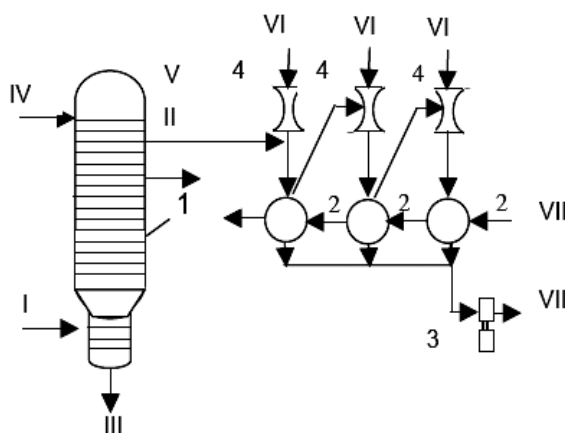
Trong hệ này hơi thoát ra từ đỉnh tháp chân không, ngưng tụ ngay lập tức trong thiết bị ngưng tụ khí áp và sau đó được hút bằng máy bơm chân không (thường bơm phun hơi). Áp suất dư trong thiết bị ngưng tụ khí áp phụ thuộc vào nhiệt độ nước thải, nhưng không thấp hơn áp suất hơi nước bão hòa ở nhiệt độ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

Sơ đồ tạo chân không bằng hệ thiết bị ngưng tụ khí áp - bơm phun thể hiện trong hình 3.8. Sản phẩm dầu ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ không hòa loãng bằng nước lạnh, nhờ đó nó dễ dàng tách ra khỏi condensat, được thu gom vào bể lắng và giếng khí áp.

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

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

ra của bơm phun, vì vậy để tạo chân không sâu cần mắc nối tiếp vài bơm phun (xem hình 3.9).



Hình 3.9. Sơ đồ tạo chân không sâu.

1-Tháp chân không; 2- thiết bị ngưng tụ; 3- bơm chân không;  
4- bơm phun (ejecter)

I- Mazut; II- gasoin nặng; III- Gudron; IV- hồi lưu;

V- khí không ngưng tụ ; VI- hơi ; VII- phần ngưng tụ ; VIII- nước

### 5.3. Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không

Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không tương tự như trong tháp chưng cất khí quyển (2, hình 3.6). Tuy nhiên nó cũng có một số đặc điểm riêng liên quan với áp suất dư trong tháp thấp, điều kiện ngưng nóng nhiên liệu có thành phần phân đoạn nặng. Trong tháp chân không cần tạo điều kiện để cất được nhiều nhất và phân hủy ít nhất. Để làm được điều này cần sử dụng thiết bị tạo chân không để có được áp suất chân không thấp nhất trong hệ. Để giảm thời gian lưu của mazut trong lò nung và giảm trở lực nên sử dụng lò nung hai chiều, đưa hơi nước vào ống xoắn của lò, giảm thiểu khoảng cách giữa cửa nhập liệu vào tháp và cửa ra khỏi lò nung, tăng đường kính ống dẫn nguyên liệu, giảm thiểu các chỗ uốn góc, dạng chữ S.

Cấu tạo của tháp chân không khác với tháp chưng cất khí quyển nhằm giảm thời gian lưu của cặn trong tháp để tránh phân hủy nó dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Do lưu lượng các dòng hơi trong tháp chân không lớn, nên đường kính của các tháp này lớn hơn nhiều so với tháp cất khí quyển (8 ÷ 12 m). Do sự phân bố của chất lỏng và bọt sủi không đồng nhất nên hiệu quả của

mâm không cao. Để phân bố chất lỏng đồng đều trên các mâm nên sử dụng cấu trúc mâm đặc biệt (mâm lưới, van (xupap) và sàng).

#### **5.4. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không**

Sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không trình bày trong hình 3.9. Mazut từ dưới tháp K-2 (hình 3.7) được máy bơm H-21 (không vẽ trong sơ đồ) bơm vào ống xoắn của lò nung L-3 và sau khi nung nóng đến  $400 \div 410^{\circ}\text{C}$  được dẫn vào tháp chưng cất chân không K-10. Để giảm sự phân hủy của mazut khi nung nóng ở nhiệt độ cao và tạo cốc trong các ống lò nung và tăng phần cát, thêm hơi nước quá nhiệt vào từng dòng chảy qua lò nung tại cửa vào tháp K-1. Ở đỉnh tháp chưng cất chân không K-10 giữ áp suất không quá 50 mm Hg. Khí sinh ra khi phân hủy mazut cùng hơi nước được dẫn sang thiết bị ngưng tụ T-35, trong đó hơi nước ngưng tụ, còn khí được hút bằng máy bơm chân không - phun ba cấp H-1. Phần ngưng tụ từ T-35 được đưa vào bể chứa E-22, từ đó vào bể chứa B, nước từ đó được thải ra còn sản phẩm dầu tích tụ trong bể lắng được máy bơm H-40 bơm vào cửa nạp của máy bơm nguyên liệu.

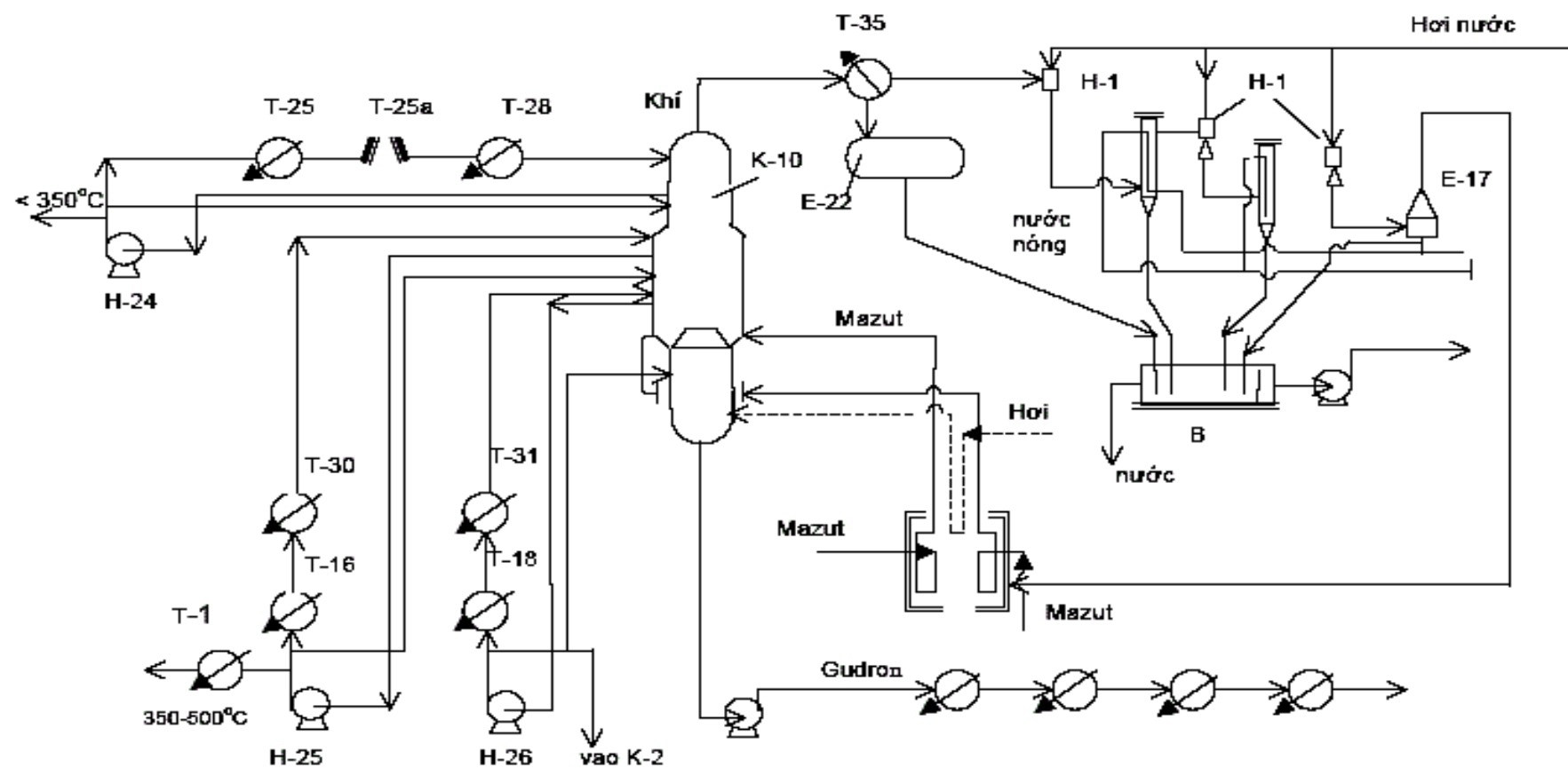
Từ mâm 15 của tháp chân không K-10 dòng hồi lưu trên được máy bơm H-24 hút ra và bơm qua các thiết bị trao đổi nhiệt T-25, thiết bị ngưng tụ bằng không khí T-25a, máy lạnh T-28 và với nhiệt độ  $50^{\circ}\text{C}$  được đưa trở lại mâm 18 của tháp K-10. Phân đoạn có nhiệt độ sôi dưới  $350^{\circ}\text{C}$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

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

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

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





Hình 3.10. Sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không

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

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

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

Bảng 3.2. chế độ công nghệ của cụm chân không

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

## 6. Vận hành các cụm chưng cất dầu thô

### 6.1. Khởi động cụm chưng cất khí quyển (sơ đồ hình 3.7)

Khởi động cụm chưng cất khí quyển sau khi lắp đặt hoặc sửa chữa cần tiến hành các hoạt động sau: chuẩn bị thiết bị; tuần hoàn lạnh; tuần hoàn nóng; chuyển sang chế độ làm việc bình thường.

#### 6.1.1. Chuẩn bị thiết bị

Xem xét toàn bộ các thiết bị, máy bơm và hệ liên thông. Kiểm tra để đảm bảo không có chất liệu trong các ống dẫn, thiết bị và máy bơm, đã trang bị van bảo vệ và chúng đã được lắp đặt đúng trong tất cả các thiết bị và ống dẫn. Phải đảm bảo sự hoàn hảo của thiết bị tham gia vào liên thông, sẵn sàng cho việc khởi động thiết bị, trước tiên tiếp nhận không khí vào sơ đồ để kiểm tra các thiết bị điều chỉnh - đo, nước, hơi và điện năng.

Cần đặc biệt chú ý đến việc tiếp nhận hơi và điện. Trước khi nạp hơi vào sơ đồ cần mở tất cả các van trong ống dẫn hơi, chuẩn bị hệ thống tháo phần ngưng. Mở các van vào để đưa hơi vào gia nhiệt toàn bộ hệ. Nếu như trong hệ có sự va đập thủy lực thì tạm thời ngưng cấp hơi và sau đó cấp trở lại một

cách thận trọng và từ từ. Đảm bảo rằng, ống dẫn hơi đã được sưởi ấm và từ van thoát có hơi khô, các van đều đóng và mở từ từ van vào, tăng dần lưu lượng hơi vào sơ đồ. Điện năng phải được tiếp nhận trước đó và được sử dụng theo đúng qui định đối với các thiết bị.

Khởi động sơ đồ bắt đầu từ việc tiếp nhận dầu thô vào cụm chưng cất khí quyển và cụm loại muối - nước. Trước khi tiếp nhận dầu vào sơ đồ thực hiện các qui trình sau:

- Tiếp nhận nhiên liệu lỏng vào sơ đồ từ hệ thống nhiên liệu chung của nhà máy, ngưng tuần hoàn nhiên liệu lỏng trong lò nung và đưa trở lại hệ thống nhiên liệu nhà máy.
- Nhận hóa chất, lấy mẫu hóa chất đưa đến phòng thí nghiệm phân tích.
- Kiểm tra tình trạng của các thiết bị loại nước bằng điện (EDW). Các thiết bị cách ly phải được lau sạch bụi và bẩn. Các điện cực trên và dưới không được nghiêng khỏi vị trí ngang quá 2 mm (trên chiều dài 1 m) về bất cứ hướng nào; khoảng cách giữa các điện cực trên và dưới nằm trong khoảng 300 ÷ 400 mm.
- Tiếp nhận dầu vào bể chứa trước khi khởi động, loại sạch nước ra khỏi bể chứa, phân tích mẫu dầu trong phòng thí nghiệm trước khi khởi động.
- Chuẩn bị hệ để tiếp nhận dầu và bơm ra khỏi sơ đồ (nếu cần).
- Kiểm tra và chạy thử các thiết bị đo - điều chỉnh.
- Chuẩn bị khởi động các máy bơm cụm khí quyển và cụm loại muối - nước.
- Kiểm tra hệ thống phòng cháy chữa cháy.

Sau khi đã thực hiện các biện pháp trên tiếp nhận dầu thô vào sơ đồ theo trình tự sau:

Mở cửa thông gió trong các thiết bị loại nước bằng điện A1 ÷ A5 và B1 ÷ B5 và các bể chứa E-1 và E-3, sau đó đuổi hết không khí ra khỏi sơ đồ. Kiểm tra xem toàn bộ van trên ống thoát của thiết bị và ống dẫn đã đóng chưa. Mở thiết bị kiểm tra nhiệt độ và áp suất trong các thiết bị loại nước bằng điện và các tháp.

Mở cửa vào bể chứa nguyên liệu và dẫn dầu vào máy bơm nguyên liệu. Đảm bảo là dầu đã lấp đầy các ống nạp trước máy bơm, khởi động máy bơm nguyên liệu và cẩn thận bơm dầu qua các thiết bị trao đổi nhiệt, các thiết bị loại nước bằng điện, rồi vào tháp K-1. Trong thời gian bơm dầu phải theo dõi

các thiết bị và ống dẫn và trong quá trình nạp dầu vào thiết bị loại nước bằng điện, ống thông không khí cần phải đóng. Trong trường hợp phát hiện có rò rỉ dừng máy bơm nguyên liệu và sửa chữa các lỗi.

Khi trong tháp K-1 đã đạt được mức tiêu chuẩn thì dừng máy bơm nguyên liệu, đóng van vào tháp và kiểm tra trao đổi nhiệt ở áp suất cao hơn áp suất làm việc 1,5 lần. Giữ áp suất này trong 10 ÷ 15 phút, trong thời gian đó kiểm tra các thiết bị. Sau đó mở van vào tháp K-1, giảm áp suất đến áp suất làm việc và kiểm tra kỹ các thiết bị và đường ống.

Sau khi đã kiểm tra rò rỉ trong hệ từ trao đổi nhiệt và thiết bị loại nước-muối bằng điện đến tháp K-1 theo thứ tự trên, dẫn dầu vào các máy bơm H-3, H-3a, H-3b, H-7, H-7a và bơm từ tháp thứ nhất qua lò nung của cụm chưng cất khí quyển vào tháp cất thứ hai K-2 và theo sơ đồ «dòng nóng» - vào tháp K-1. Khi ống soắn của lò nung đã chứa đầy dầu, đóng cửa vào tháp K-2 và kiểm tra rò rỉ lò nung nhờ máy bơm của lò nung dưới áp suất 30 atm, sau đó kiểm tra kỹ ống của lò nung và buồng đốt.

Khi tháp K-2 đã đạt được mức tiêu chuẩn, mở máy bơm H-21 và bơm dầu qua trao đổi nhiệt với gudron (mazut) và thiết bị làm lạnh vào máy bơm nguyên liệu. Khi dầu lấp đầy trao đổi nhiệt và máy làm lạnh, tiến hành kiểm tra rò rỉ chúng. Trong trường hợp xuất hiện lỗi trong thiết bị hoặc trong bất cứ vị trí liên thông nào cần tháo sản phẩm ra khỏi vị trí đó, tháo thiết bị ra khỏi hệ và nếu cần hàn thì phải tháo liệu và thổi bề mặt bằng không khí để đảm bảo an toàn khi hàn và các việc ở bên trong. Sửa chữa các lỗi và kiểm tra rò rỉ lại.

### **6.1.2. Tuần hoàn lạnh**

Dầu trong hệ với mục đích phát hiện những trục trặc, điều chỉnh máy bơm và kiểm tra thiết bị chỉnh mức trong tháp và thiết bị loại nước-muối bằng điện. Tuần hoàn tiến hành theo sơ đồ sau :

Máy bơm H-1, H-1a, H-16 → không gian trong ống của T-1, T-2, T-16, T-17 → A1 ÷ A5, B1 ÷ B5 → không gian giữa các ống của T-3, T-18, T-4 → Tháp K-1 → các máy bơm H-3, H-3a, H-3b → Lò nung L-1 → Tháp K-2 → máy bơm H-21, H-21a, H-21b → không gian trong ống của T-4 → T-3, T-18, T-16, T-34, T-24 → ống dẫn tuần hoàn → máy bơm H-1, H-1a, H-1b.

Khi tiến hành tuần hoàn lạnh, bật các thiết bị điều chỉnh và thiết bị tự động. Hoạt động của máy bơm sao cho mức chất lỏng trong các tháp là cố định, còn công suất theo các dòng của lò nung bằng 50 ÷ 60% so với tiêu chuẩn. Thời gian tuần hoàn lạnh là 6 ÷ 8 giờ. Sửa chữa tất cả các trục trặc

phát hiện được trong thời gian tuần hoàn lạnh và chuyển sang tuần hoàn nóng.

### 6.1.3. Tuần hoàn nóng

Tiến hành theo sơ đồ như trong tuần hoàn lạnh. Trước khi tiến hành tuần hoàn nóng mở máy chỉnh lưu lượng và chỉnh mức trên các thiết bị, điều chỉnh nhiệt độ tại cửa ra của lò nung. Trước khi đốt mở đốt của lò nung, cần phải đuổi buồng đốt của lò nung bằng hơi nước, hơi nước được thổi qua mỏ đốt trong khi van trên các ống dẫn nhiên liệu vẫn đóng trong 15 ÷ 20 phút. Thổi hơi nước kết thúc khi thấy xuất hiện hơi nước bay ra từ ống khói. Sau đó đốt lò theo qui trình an toàn kỹ thuật. Nhiệt độ tại cửa ra của lò tăng dần với tốc độ 10 ÷ 15°C/ giờ. Khi đã đạt nhiệt độ đỉnh tháp 85 ÷ 100°C quá trình bay hơi nước bắt đầu diễn ra trong các thiết bị và trong hệ. Trong thời gian bay hơi nước, đưa hơi nước qua bộ phận tạo hơi quá nhiệt của lò .

Số lượng «dòng nóng» đưa vào dưới tháp K-1 điều chỉnh theo nhiệt độ đáy tháp. Đồng thời quan sát nhiệt độ vào bể chứa condensat E-1 và E-3. Khi nước và xăng trong bể chứa E-1 và E-3 tích tụ dần thì bật thiết bị chỉnh mức. Khi xuất hiện khí tại cửa thông khí của bể chứa E-1 và E-3 đưa khí từ bể E-3 vào ống dẫn đến đuốc đốt, còn khí từ E-1 vận chuyển theo sơ đồ sau : E-1 → E-3 → T-27 → lò nung → đuốc đốt. Khi áp suất trong hệ thống khí tăng dẫn khí vào lò nung, trước đó phải đảm bảo là tất cả các van cát tuyến vào mỏ đốt của lò đã được đóng và thổi khí trở vào ống dẫn khí nhiên liệu vào lò nung. Tiếp nhận khí vào mỏ đốt theo qui trình an toàn kỹ thuật.

Khi nhiệt độ ở cửa ra của lò L-1 đạt 200 ÷ 250°C và nhiệt độ trên của tháp K-1 và K-2 là 100°C tiếp tục tuần hoàn nóng cho đến khi nhiệt độ trên các tháp không tăng mạnh (tín hiệu cho biết hơi nước trong hệ đã được loại hoàn toàn ra khỏi hệ). Khi quá trình loại nước đã hoàn tất tăng nhiệt độ tại cửa ra của lò nung L-1 với tốc độ 25 ÷ 35°C/giờ. Khi mức lỏng dưới tháp giảm (do bay hơi phân đoạn xăng), bơm dầu thô vào hệ theo chu kỳ. Đồng thời san bằng áp suất trong các thiết bị loại nước bằng điện để áp suất trong các thiết bị này không vượt quá 16 atm và nhiệt độ tại cửa vào thiết bị không vượt quá 160°C. Tiến hành xả liên tục nước đọng ra khỏi các bể chứa E-1 và E-3 qua các van điều chỉnh. Khi nhiệt độ trên của các tháp K-1 và K-2 đạt 120 ÷ 130°C, đưa dòng hồi lưu vào đỉnh tháp và bật thiết bị điều chỉnh tự động nhiệt độ trên tháp.

Xăng dư từ tháp E-1 được bơm vào bể chứa E-12, xăng dư của tháp chưng cất khí quyển từ bể chứa E-3 cũng được các máy bơm H-4 và H-4a

bơm vào E-12. Từ bể chứa E-12 phân đoạn không ngưng tụ (sôi đầu - 180°C) được các máy bơm H-16, H-11a bơm qua trao đổi nhiệt T-11 vào tháp ổn định K-8 và từ đó được đưa đi kiểm hóa trong bể E-7 và dẫn vào bể chứa sản phẩm không ngưng tụ.

Khi nhiệt độ dầu thô trong thiết bị loại nước bằng điện đạt  $120 \div 140^{\circ}\text{C}$  và đảm bảo rằng không có khí trong thiết bị này, cấp điện vào một điện cực trong tất cả các thiết bị loại nước bằng điện. Khi điện thế ở các điện cực thứ nhất đã đạt giá trị chuẩn, cấp điện cho các điện cực thứ hai. Đưa hóa chất và nước vào các thiết bị loại nước bằng điện. Lần lượt bật các máy bơm của dòng hồi lưu thứ nhất, rồi dòng hồi lưu thứ hai của tháp K-2 - trước tiên theo đường ống bao để xác định lưu lượng, và sau đó bật từ từ các trao đổi nhiệt tương ứng theo hệ thống hồi lưu. Cần chú ý đến việc nạp hóa chất và nước vào thiết bị loại nước bằng điện vì lượng dư của các tác chất này sẽ dẫn đến tạo nhũ tương bền vững trong thiết bị này.

Khi nhiệt độ đáy tháp K-1 đạt  $200^{\circ}\text{C}$  và nhiệt độ tháp K-2 đạt  $290 \div 300^{\circ}\text{C}$  hệ chuyển sang chế độ nhận liệu.

#### **6.1.4. Chuyển cụm chưng cất khí quyển sang nhận liệu**

Chuyển cụm chưng cất khí quyển sang nhận liệu tiến hành theo qui trình sau:

- Mở van đường tháo mazut sau thiết bị trao đổi nhiệt T-24 và mở một phần van trên đường tuần hoàn, sau đó mở van trên đường nhận dầu của máy bơm nguyên liệu vào hệ.
- Nhiệt độ dầu tại cửa ra khỏi lò L-1 được giữ cố định nhờ bổ sung thêm mỏ đốt.
- Tăng dần độ mở của van tháo mazut vào bể tồn trữ, còn van sang đường tuần hoàn đóng lại.
- Khi áp suất dư trong tháp K-1 đạt  $3 \div 4$  atm bật van điều chỉnh lưu lượng khí thu hồi từ bể chứa E-1. Mở dần van trên đường nối từ tháp K-2 sang các tháp bay hơi K-6, K-7 và K-9.
- Khi chất lỏng trong các tháp bay hơi đã xuất hiện, tiến hành bơm các phân đoạn từ các tháp này sang bể chứa chất không ngưng tụ.
- Hơi quá nhiệt đã được tách phần ngưng tụ được nạp vào các tháp K-2, K-6, K-7 và K-9 một cách thận trọng, đưa khí vào lò nung L-1, có bật các thiết bị điều chỉnh áp suất trong đường dẫn khí.
- Kiểm tra việc mở các trao đổi nhiệt và đóng van trên đường bao, tăng công suất nguyên liệu sơ đồ và nhiệt độ tại cửa ra của lò nung

theo biểu đồ công nghệ, bật các thiết bị làm lạnh không khí và ngưng tụ. Sau đó lấy mẫu sản phẩm dầu đi phân tích.

## **6.2. Khởi động cụm chưng cất chân không (sơ đồ hình 3.10)**

Sau khi chế độ công nghệ trong cụm chưng cất khí quyển đã ổn định bắt đầu tiến hành khởi động cụm chưng cất chân không. Trong giai đoạn chuẩn bị khởi động cụm chưng cất chân không tiến hành các hoạt động sau:

- Chuẩn bị các máy bơm và thiết bị tạo chân không.
- Kiểm tra các đường ống thải từ các các thiết bị ngưng tụ của các máy bơm chân không – phun hơi và từ bể chứa E-17; đảm bảo rằng các ống dẫn này đã tháo liệu, lưu thông. Cấp nước vào thiết bị ngưng tụ trung gian của máy bơm chân không-phun hơi H-1 và H-2 và bể chứa E-17. Tiếp nhận khí dưới áp suất 10 atm vào máy bơm chân không-phun hơi và mở các van điều chỉnh trong đường nhận hơi.
- Kiểm tra độ kín của tháp chân không K-10 và nối các ống dẫn vào tháp. Để kiểm tra độ kín của tháp, các bích nối, đường ống và phụ tùng nối ống ta đưa hơi nước vào tháp và toàn hệ đến van cát tuyến ở cửa vào bơm phun và kiểm tra ở áp suất 2 atm. Kiểm tra kỹ các bích nối, mối hàn và phụ tùng nối. Sửa chữa các khiếm khuyết.
- Sau khi đã sửa chữa tất cả các khiếm khuyết, tháo hết chất ngưng tụ ra khỏi tháp chân không, tháo tải, kiểm tra rò rỉ, đưa nước vào mặt làm lạnh của thiết bị ngưng tụ T-35, đưa máy bơm - phun hơi vào làm việc và đưa hơi vào tháp K-10, dần dần tạo chân không trong tháp.

Sau khi đã đạt áp suất dư 700 mm Hg ngừng đưa hơi vào tháp và đóng van cát tuyến ở cửa vào máy phun tạo chân không. Nếu hệ kín thì áp suất chân không giảm với tốc độ không quá 5 mmHg/giờ. Trong trường hợp chân không giảm cao hơn giá trị trên cần kiểm tra hệ có kín không.

Sửa chữa các khiếm khuyết, sau đó kiểm tra toàn bộ hệ xem đã kín chưa và sau khi đã chỉnh sửa hoàn toàn tiến hành tuần hoàn lạnh cụm chân không.

### **6.2.1. Tuần hoàn lạnh.**

Nạp đầy mazut vào tháp K-10 qua các ống xoắn của lò nung L-3. Để làm việc này nối ống đường kính 150mm vào ống tháo mazut sau thiết bị làm lạnh T-24 vào ống xả của máy bơm H-21 trên đường nối vào lò L-3. Để tránh sự sôi và phun do có nước trong tháp hoặc đường ống nạp đầy mazut với nhiệt

độ không quá 100°C vào tháp K-10 và ống xoắn của lò nung L-3. Sau khi mức trong tháp K-10 đã đạt tiêu chuẩn thì nạp mazut vào ống xoắn lò nung.

Việc nạp mazut được tiến hành nhờ máy bơm H-27 (H-21a) theo hệ: K-10 → H-27 (H-21a) → đường tuần hoàn cụm chưng cất chân không → L-3 → K-10. Sau khi kiểm tra rò rỉ của hệ và sửa chữa khiếm khuyết, tiến hành tuần hoàn cụm chưng cất chân không theo sơ đồ trên.

Lưu lượng mazut tuần hoàn qua lò L-3 là 50% lưu lượng chuẩn: lưu lượng mazut cân bằng điều chỉnh theo tất cả các dòng. Tuần hoàn lạnh tiếp tục cho đến khi tất cả các khiếm khuyết đã được chỉnh sửa. Đồng thời bật các thiết bị điều khiển tự động và điều chỉnh chân không trong tháp.

### **6.2.2. Tuần hoàn nóng và tạo chế độ chuẩn cho cụm chân không**

Đưa hơi vào vòi phun của lò L-3, sau đó vào buồng đốt để đuổi buồng đốt cho đến khi xuất hiện hơi từ ống khói (không ít hơn 5 phút). Hơi nước qua bộ phận tạo hơi quá nhiệt của lò L-3 và thải vào không khí. Đưa vào thiết bị điều liệu trước tiên là nhiên liệu lỏng sau đó là nhiên liệu khí. Thứ tự điều nhiệt và tốc độ nâng nhiệt độ tương tự như đối với khi khởi động cụm khí quyển. Trong thời gian tuần hoàn nóng bơm gasoil vào các ống nạp và xuất của các dòng hồi lưu và ống nhập của các máy bơm của tháp chân không. Sau khi đạt được nhiệt độ nào đó (nhiệt độ dưới không thấp hơn 300°C, nhiệt độ trên cao hơn 100°C) cụm chân không chuyển sang nạp nguyên liệu ổn định.

Khi đã xuất hiện mực chất lỏng trên mâm 15 của tháp K-10 mở dòng hồi lưu trên theo sơ đồ: từ mâm 15 tháp K-10 → H-24 (H-25a) → T-16 → T-30 → mâm số 10 của tháp K-10.

Phần dư của dòng hồi lưu trên (phân đoạn 350 ÷ 500°C) được đưa ra khỏi dây chuyền theo sơ đồ sau: sau khi ra khỏi thiết bị trao đổi nhiệt T-16, qua thiết bị trao đổi nhiệt T-1 (trong không gian giữa các ống) vào bồn chứa trung gian; khi cần thiết đưa dòng nóng từ cửa xuất của máy bơm H-25 (H-25a) vào mâm số 8 của K-10. Khi xuất hiện mực chất lỏng trên mâm số 5 của tháp K-10 mở dòng hồi lưu dưới theo sơ đồ: từ mâm số 5 tháp K-10 → H-26 → T-18 → T-31 → mâm số 6 của tháp K-10.

Phần dư của dòng hồi lưu dưới quay về tháp K-2; khi cần thiết từ cửa xuất của máy bơm H-26 đưa dòng nóng vào mâm số 4 tháp K-10. Trong thời gian mở dòng hồi lưu đưa hơi nước quá nhiệt vào tháp K-10 và ống xoắn của lò L-3. Đồng thời mở van điều chỉnh tự động nhiệt độ hồi lưu và đặt nhiệt độ theo các mâm. Sau đó lấy mẫu phân đoạn dầu nhờn của gudron và đưa đến phòng thí nghiệm. Nếu mẫu phân tích đạt tiêu chuẩn có thể tháo gudron.



## **CÂU HỎI**

Câu 1. Hãy trình bày các phương pháp loại muối, nước trong dầu thô.

Câu 2. Hãy trình bày sơ đồ công nghệ chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và các sản phẩm thu.

Câu 3. Hãy trình bày mục đích và chế độ hoạt động của sơ đồ công nghệ chưng cất chân không dầu thô và thiết bị tạo chân không.

Câu 4. Hãy trình bày hoạt động của cụm chưng cất khí quyển

Câu 5. Hãy trình bày hoạt động của cụm chưng cất chân không

## **BÀI 4. QUÁ TRÌNH CRACKING**

**Mã bài: HD C4**

### **Giới thiệu**

Cracking xúc tác là một trong những quá trình chế biến sâu dầu thô với mục đích chính là điều chế nhiên liệu có trị số octan cao. Cracking xúc tác phân đoạn kerosen - gasoil nhận được xăng máy bay, từ các phân đoạn nặng hơn nhận được xăng ô tô trị số octan cao. Để thực hiện được quá trình cracking xúc tác cần nắm được:

- Đặc điểm công nghệ cracking xúc tác
- Các công nghệ cracking xúc tác
- Đặc điểm của xúc tác ứng dụng cho quá trình

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Mô tả lý thuyết về lựa chọn xúc tác, công nghệ cho quá trình cracking xúc tác.
2. Điều chế xúc tác cracking.
3. Vận hành theo sơ đồ công nghệ cracking.
4. Kiểm tra chất lượng sản phẩm thu được.

### **Nội dung chính**

1. Cracking nhiệt (để so sánh)
2. Cracking xúc tác
3. Mục đích của quá trình
4. Cơ chế phản ứng
5. Xúc tác sử dụng
6. Nguyên liệu
7. Sản phẩm thu (xăng cracking xúc tác)
8. Công nghệ FCC

### **Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp
- Đọc tài liệu
- Thảo luận phân biệt các quá trình cracking nhiệt và cracking xúc tác
- Tìm hiểu vai trò của quá trình cracking xúc tác trong nhà máy lọc dầu

### **1. Cracking nhiệt**

Cracking nhiệt nguyên liệu dầu ngày càng thu hẹp vai trò do sự phát triển của cracking xúc tác. Có các loại cracking nhiệt sau:

- Cracking nhiệt nguyên liệu dầu lỏng dưới áp suất cao (từ 20 đến 70 atm);
- Cracking nhiệt cặn dầu ở áp suất thấp (cốc hóa và chưng cất phân hủy);
- Nhiệt phân nguyên liệu dầu lỏng và khí.

Tất cả các quá trình của nhóm này có đặc trưng là ứng dụng trong vùng nhiệt độ cao - từ 450 đến 1200°C. Dưới tác dụng của nhiệt độ cao nguyên liệu dầu bị phân hủy. Quá trình này kèm theo phản ứng phụ làm cho các phân tử hydrocacbon tái trùng ngưng.

Cracking nhiệt dưới áp suất cao được ứng dụng để chế biến các dạng nguyên liệu tương đối nhẹ (từ ligloin đến mazut) với mục đích điều chế xăng động cơ ô tô. Quá trình được tiến hành ở 470 ÷ 540°C. Khi chế biến cặn dầu như mazut nặng, gudron và semigudron sản phẩm của cracking nhiệt là dầu đốt lò có độ nhớt thấp hơn nguyên liệu. Quá trình này không phân hủy sâu nguyên liệu nên có tên gọi là cracking nhẹ (visbreaking). Cracking nhẹ thực hiện ở áp suất 20 atm. Trong quá trình visbreacking mối quan tâm lớn nhất là hiệu suất và chất lượng cặn cracking. Chỉ số chất lượng cơ bản là độ nhớt, giá trị của đại lượng này tạo ra mã hiệu cho nhiên liệu đốt lò. Độ nhớt được điều chỉnh bằng độ sâu tách loại các phân đoạn nhẹ hoặc bằng cách trộn với distilat nhớt thấp từ các nguồn khác.

Cracking cặn dầu ở áp suất thấp với xu hướng tập trung các chất nhựa - asphaten của nguyên liệu vào sản phẩm rắn là cốc và điều chế được sản phẩm giàu hydro hơn như gasoil, xăng và khí. Cracking nhiệt loại này được gọi là cốc hóa. Đôi khi cốc là sản phẩm chính của quá trình này. Cracking cặn dầu ở áp suất thấp dạng khác với tên gọi là chưng cất phân hủy, với mục đích sản xuất được phân đoạn dầu magiê nhiều nhất và cặn ít nhất. Cốc hóa và chưng cất phân hủy tiến hành ở áp suất gần với khí quyển và nhiệt độ 450 ÷ 550°C.

Nhiệt phân là dạng cracking nhiệt khác nhiệt nhất. Nguyên liệu của cracking rất đa dạng. Nhiệt độ quá trình 670 ÷ 800°C hoặc cao hơn, áp suất xấp xỉ khí quyển. Mục đích của quá trình là điều chế hydrocacbon khí không no, chủ yếu là etylen và sản phẩm phụ là hydrocacbon thơm (benzen, toluen và naphtalen).

Cũng có dạng cracking trung gian như cracking naphtalen, thực hiện ở áp suất thấp và nhiệt độ khoảng  $600^{\circ}\text{C}$ . Cracking pha hơi được ứng dụng để sản xuất xăng, nhưng sản lượng khí giàu hydrocacbon cao hơn. Tuy nhiên trong công nghiệp hiện nay cracking pha hơi không được ứng dụng tiếp. Cũng có khả năng cốc hóa cặn dầu ở điều kiện khắc nghiệt (khoảng  $600^{\circ}\text{C}$ ) với mục đích tăng sản phẩm dạng khí và thơm hóa sản phẩm lỏng. Sản phẩm của quá trình cracking có thể sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp hóa dầu.

Độ chuyển hóa cặn dầu nặng bị quá trình cốc hóa hạn chế. Lượng cốc đáng kể tạo thành khi hiệu suất xăng là  $3 \div 7\%$  khối lượng. Xăng của cracking nhẹ có trị số octan không cao ( $60 \div 65$  theo phương pháp động cơ), không bền và đòi hỏi có phụ gia chống oxy hóa. Khí cracking nhiệt chứa  $15 \div 25\%$  hydrocacbon không no và thuộc loại khí “khô”, nghĩa là giàu metan và phân đoạn etan-etylen. Hiệu suất khí trong visbreaking là  $2 \div 5\%$  khối lượng so với nguyên liệu.

## **2. Cracking xúc tác**

Cracking xúc tác là quá trình chuyển hóa các phân đoạn dầu nhiệt độ sôi cao thành những thành phần cơ bản có chất lượng cho xăng động cơ, xăng máy bay và distilat trung gian là gasoil. Các quá trình công nghiệp dựa trên cơ sở tiếp xúc nguyên liệu với xúc tác trong điều kiện tương ứng, khi đó có khoảng  $40 \div 50\%$  k.l. nguyên liệu chuyển hóa thành xăng và các sản phẩm nhẹ khác. Cracking xúc tác diễn ra ở nhiệt độ  $420 \div 550^{\circ}\text{C}$ , áp suất trong vùng ổn định của lò phản ứng là  $0,27\text{ MPa}$  và tốc độ nạp nguyên liệu phụ thuộc vào công suất của hệ thống sơ đồ dao động từ 1 đến  $120\text{ m}^3$  nguyên liệu/ $\text{m}^3$ .

Xúc tác cho cracking thường sử dụng là hợp chất alumino-silicat. Thời gian trước đây sử dụng alumino-silicat vô định hình, trong thời gian sau này sử dụng xúc tác trên cơ sở zeolit tinh thể và có chứa kim loại đất hiếm.

Trong cracking xúc tác xetan ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) từ mỗi 100 phân tử của nó tạo thành 339 phân tử của các hợp chất khác nhau, trong đó có 264 phân tử hydrocacbon với  $3 \div 5$  nguyên tử cacbon. Kết quả của cracking xúc tác các hợp chất hydrocacbon phụ thuộc nhiều vào điều kiện của quá trình. Đặc biệt nhiệt độ và tính chất xúc tác có ảnh hưởng lớn nhất. Phụ thuộc vào nguyên liệu và điều kiện quá trình hiệu suất xăng có thể đạt tới  $28 \div 58\%$  so với nguyên liệu. Bên cạnh xăng còn tạo thành các sản phẩm lỏng khác (gasoil nhẹ và nặng), đồng thời cũng tạo thành các sản phẩm khí và rắn (cốc lắng đọng trên xúc tác). Gasoil nhẹ (nhiệt độ sôi cuối đến  $350^{\circ}\text{C}$ ) không chỉ được dùng để tuần hoàn, mà còn làm thành phần cho nhiên liệu diesel, còn gasoil

nặng (nhiệt độ sôi cuối trên 350°C) - làm nguyên liệu cho sản xuất muối. Gasoil nặng cũng thường được sử dụng làm chất hòa loãng (để giảm độ nhớt và nhiệt độ đông đặc) trong sản xuất mazut và nhiên liệu đốt lò.

Hiệu quả của quá trình cracking xúc tác được đặc trưng bằng các tham số như độ chuyển hóa tổng của nguyên liệu, hiệu suất sản phẩm cracking và chất lượng sản phẩm. Tham số quan trọng trong hoạt động của cụm cracking xúc tác là độ sâu cracking, hay độ sâu chuyển hóa nguyên liệu thành xăng, khí và cốc. Như vậy, độ sâu chuyển hóa bằng 100 trừ đi lượng gasoil tạo thành. Trong cracking một lần độ sâu chuyển hóa bằng 50 ÷ 55% (k.l.), còn trong cracking sâu, với nguyên liệu chất lượng cao (gasoil tái tuần hoàn) độ chuyển hóa có thể đạt 90% (k.l.). Đối với cracking nguyên liệu nặng (nhiệt độ sôi đầu trên 300°C), trong độ chuyển hóa tổng cũng cần tính đến độ chuyển hóa thành các sản phẩm trên và phân đoạn diesel. So với cracking nhiệt, cracking xúc tác có hiệu suất metan, etan và olefin thấp hơn, còn hiệu suất hydrocacbon C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> (đặc biệt là cấu trúc nhánh) cao, hiệu suất xăng với trị số octan cao (82 theo phương pháp động cơ và 93 theo phương pháp nghiên cứu, không có etyl lỏng) cao hơn. Đây chính là ưu điểm của cracking xúc tác so với cracking nhiệt.

Các tham số ảnh hưởng đến cracking xúc tác là tính chất xúc tác, chất lượng nguyên liệu, nhiệt độ quá trình, thời gian tiếp xúc của nguyên liệu với xúc tác và thời gian tuần hoàn xúc tác. Trong quá trình cracking cặn cacbon sẽ lắng đọng trên xúc tác, làm giảm hoạt độ và khả năng cracking của nó. Để phục hồi hoạt độ cần tiến hành hoàn nguyên xúc tác. Công nghệ phổ biến nhất của cracking xúc tác là sơ đồ có tuần hoàn xúc tác trong dòng động và tầng sôi.

Dung lượng và vai trò của cracking xúc tác ngày càng tăng do nhu cầu chế biến sâu dầu tăng, nghĩa là yêu cầu tăng sản lượng sản phẩm sáng từ chế biến dầu.

### **3. Mục đích của cracking xúc tác**

Mục đích chính của cracking xúc tác là điều chế xăng với trị số octan không thấp hơn 76 ÷ 78 và nhiên liệu diesel tuy có chất lượng kém hơn gasoil cất trực tiếp nhưng có thể sử dụng làm thành phần của sản phẩm thương mại. Trong cracking xúc tác cũng sinh ra lượng đáng kể khí có hàm lượng phân đoạn butan - butylen cao, từ đó có thể sản xuất alkilat là thành phần octan cao cho xăng. Cracking xúc tác đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp nhiên liệu máy bay và xăng ô tô. Cracking được tiến hành trong vùng nhiệt độ 420 ÷

550°C và là quá trình làm thay đổi chất lượng nguyên liệu, nghĩa là các quá trình tạo thành các hợp chất có tính chất lý - hóa khác với nguyên liệu đầu. Tuy nhiệt độ của quá trình gần với nhiệt độ của cracking nhiệt, nhưng chất lượng xăng sản phẩm cao hơn nhiều.

Trong cracking xúc tác phân đoạn dầu nặng, ở 500°C phần lớn nguyên liệu chuyển hóa thành các cấu tử sôi trong khoảng sôi của xăng và sản phẩm khí tạo thành có thể được ứng dụng để sản xuất thành phần octan cao cho xăng hoặc làm nguyên liệu hóa dầu.

Cùng với sự phát triển của công nghiệp tổng hợp hóa dầu cracking xúc tác còn cung cấp nguyên liệu hóa học như hydrocacbon thơm, olefin khí, nguyên liệu điều chế cốc.

Khác với cracking nhiệt, cracking xúc tác thực hiện trong thiết bị đặc dụng và có xúc tác. Ưu điểm chính của cracking xúc tác so với cracking nhiệt là hiệu suất của sản phẩm giá trị cao lớn: hiệu suất cao đối với hydrocacbon C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> (đặc biệt là iso-butan), hydrocacbon thơm, iso-olefin và iso-parafin, còn metan, etan, dien thấp. Tính chống nổ của xăng cracking xúc tác cao hơn xăng cracking nhiệt.

Để sản xuất xăng ô tô ta dùng distilat chân không của lọc dầu làm nguyên liệu, còn sản xuất xăng máy bay thì sử dụng phân đoạn kerosen của chưng cất dầu làm nguyên liệu. Vai trò của cracking xúc tác tăng khi nhu cầu về tiêu thụ xăng ô tô tăng, nghĩa là nhu cầu sản phẩm sáng từ chế biến dầu tăng.

#### **4. Cơ chế phản ứng**

Xúc tác alumino - silicat không phải là xúc tác có hoạt độ cao, do đó chế độ nhiệt của cracking xúc tác công nghiệp không thấp hơn nhiều so với cracking nhiệt nhưng thời gian phản ứng ngắn hơn. Nhiệt độ trung bình trong lò phản ứng tầng sôi trong khoảng 480 ÷ 500°C. Tuy nhiên sản phẩm của cracking xúc tác và cracking nhiệt có thành phần rất khác nhau. Sản phẩm của cracking xúc tác là xăng chứa nhiều iso-parafin và hydrocacbon thơm, khí nặng hơn với hàm lượng isobutan và olefin cao; phân đoạn ligloin giàu hydrocacbon vòng thơm. Đặc điểm sản phẩm của cracking có thể được giải thích bằng những nguyên nhân sau:

- có sự khác nhau giữa cơ chế cracking nhiệt và cracking xúc tác: cracking nhiệt diễn ra theo cơ chế chuỗi - gốc, còn cracking xúc tác - theo cơ chế ion cacboni.
- bề mặt hoạt tính của xúc tác có khả năng tăng nhanh có lựa chọn một số phản ứng như đồng phân hóa olefin, tốc độ phản ứng này

trong quá trình nhiệt rất nhỏ. Tuy nhiên khi có xúc tác có thể tăng nhanh tốc độ của các phản ứng có xác suất nhiệt động trong khoảng nhiệt độ nào đó.

Khi ứng dụng quá trình cracking xúc tác không chỉ xem xét khía cạnh hóa học của phản ứng, mà còn phải xem xét cả những hiện tượng hóa lý. Cracking xúc tác diễn ra theo các giai đoạn sau:

- chuyển nguyên liệu đến bề mặt xúc tác (khuếch tán ngoại);
- khuếch tán nội nguyên liệu vào lỗ xốp xúc tác;
- hấp phụ hóa học trên các tâm hoạt động;
- phản ứng hóa học trên bề mặt xúc tác;
- giải hấp sản phẩm và nguyên liệu chưa chuyển hóa ra khỏi bề mặt xúc tác và ra khỏi lỗ xốp;
- loại sản phẩm và nguyên liệu chưa phản ứng ra khỏi vùng phản ứng.

Phụ thuộc vào chế độ của quá trình, chất lượng nguyên liệu và mức phân tán của xúc tác vai trò của các quá trình khuếch tán và hấp phụ có thể lớn hơn hoặc nhỏ hơn. Thí dụ, ở chế độ chuẩn của lò phản ứng tầng sôi với xúc tác dạng bột, ở nhiệt độ  $480 \div 535^\circ\text{C}$  vai trò quyết định là hấp phụ và phản ứng hóa học trên bề mặt xúc tác. Khi cracking trên xúc tác hạt lớn, tốc độ phản ứng bị sự khuếch tán phân tử nguyên liệu đến bề mặt nội kim hãm. Theo Panchenkov G.M và Zorov Yu.M. cracking xúc tác gasoil nhẹ với xúc tác kích thước hạt  $3 \div 5 \text{ mm}$  và ở nhiệt độ  $450 \div 500^\circ\text{C}$  phản ứng diễn ra trong vùng chuyển tiếp giữa khuếch tán nội và động học nội. Cracking gasoil nặng ở nhiệt độ cao hơn  $460^\circ\text{C}$  diễn ra ở vùng gần khuếch tán ngoại, nghĩa là tốc độ phân hủy ít phụ thuộc vào hoạt độ và giá trị bề mặt nội của xúc tác mà do tốc độ chuyển phân tử nguyên liệu đến bề mặt ngoại của xúc tác.

Ngày nay các hydrocacbon parafin là nguyên liệu tiêu biểu cho công nghiệp cracking xúc tác. Các hydrocacbon parafin phân tử nhỏ khá bền vững, khi tăng phân tử lượng tốc độ phân hủy tăng nhanh, đồng thời tốc độ cracking xúc tác cũng tăng nhanh hơn xúc tác nhiệt. Thí dụ, ở  $500^\circ\text{C}$  và tốc độ nạp liệu 1 thể tích nguyên liệu trên 1 đơn vị thể tích xúc tác trong 1 giờ n-butan chỉ phân hủy 1% và tốc độ này cao gấp 6 lần so với phân hủy nhiệt, cũng trong điều kiện này phân hủy heptan đạt 4%, dodecan 24% và xetan là 51%. Tốc độ phân hủy nhiệt đối với 3 hydrocacbon này thấp hơn tương ứng là 15, 34 và 45 lần so với khi có xúc tác. Tốc độ cracking isoparafin, đặc biệt là các nguyên tử cacbon bậc ba cao hơn parafin mạch thẳng.

Các nghiên cứu cho thấy, điều kiện tạo thành các ion cacboni propyl bậc hai và butyl bậc ba trong cracking xúc tác là rất không thuận lợi về năng lượng, vì vậy việc tạo thành các hydrocacbon  $C_1$  và  $C_2$  trong cracking xúc tác không nhiều và thành phần khí của quá trình này rất nặng (thường chứa các hydrocacbon  $C_3$  và  $C_4$ ). Phân tử parafin có thể bị cắt mạch đồng thời ở vài vị trí trong chuỗi và sinh ra các sản phẩm là các hydrocacbon từ  $C_3$  đến  $C_7$ ; lượng phân đoạn  $C_{10} \div C_{15}$  không nhiều và phân đoạn gasoil nhẹ của cracking xúc tác là các hydrocacbon alkyl-thơm, chứa một hay hai vòng với mạch nhánh ngắn.

Hydrocacbon naphten được coi là các thành phần lý tưởng cho cracking xúc tác, do cracking naphten diễn ra với tốc độ lớn và nhận được xăng với hiệu suất cao và ít khí. Tốc độ cracking của naphten cao có thể được giải thích là do tất cả các phân tử alkyl - naphten có chứa nguyên tử cacbon bậc ba và để tách ion hydrid bậc ba cần năng lượng thấp hơn ion bậc hai 13.000 cal/mol. Như vậy, các parafin cracking chậm hơn naphten, nhưng isoparafin với số mạch nhánh tương ứng (ở nguyên tử bậc ba) cracking với tốc độ tương đương với naphten có cùng số nguyên tử cacbon (thí dụ, decalin và 2,7-dimetyl octan).

Phân hủy naphten theo hai hướng:

- cắt đứt liên kết với mạch nhánh tạo thành olefin và naphten hoặc parafin và cycloolefin.
- phá vòng, tạo thành olefin hoặc hai olefin.

Trong tất cả các trường hợp naphten là chất cho hydro mạnh hơn parafin và sản phẩm của cracking naphten no hơn.

Các hydrocacbon không no là hydrocacbon hoạt động nhất khi tiếp xúc với xúc tác alumino-silicat. Polymer hóa olefin diễn ra ngay ở nhiệt độ phòng và ở nhiệt độ cao hơn diễn ra phản ứng nghịch - depolymer hóa và cân bằng của quá trình này trong điều kiện nhiệt độ công nghiệp chuyển sang hướng phân hủy. Phản ứng đặc trưng nhất cho các hydrocacbon không no khi có xúc tác là đồng phân hóa liên kết đôi và bản thân phân tử, nhưng tốc độ đồng phân hóa tăng khi tăng phân tử lượng hydrocacbon.

Ở  $400 \div 500^\circ\text{C}$  hydrocacbon không no bị cracking xúc tác cao hơn cracking nhiệt 1.000  $\div$  10.000 lần. Một trong các phản ứng quan trọng nhất trong cracking xúc tác là quá trình phân bố lại hydro. Các ion bậc ba là ion cacboni có hoạt độ phản ứng cao nhất, có ý nghĩa quan trọng trong quá trình chuyển vị hydro và tạo thành isoparafin. Trong cracking xúc tác cũng diễn ra



sự no hóa lựa chọn các olefin bậc ba và khí cracking xúc tác chứa nhiều isobutan. Các olefin được no hóa nhờ liên kết với hydro là sản phẩm của sự trùng ngưng trên bề mặt xúc tác, hoặc bằng hydro sinh ra trong quá trình đóng vòng olefin, tiếp theo là dehydro hóa thành vòng không no và thơm.

Mối quan tâm lớn nhất đối với công nghệ cracking xúc tác là sự hiện diện của hydrocarbon thơm. Giống như cracking nhiệt, cracking xúc tác các vòng thơm không nhánh hoặc mạch nhánh ngắn khó diễn ra. Thí dụ, cracking toluen ở 500°C, tốc độ dòng là 2 thể tích nguyên liệu cho 1 thể tích xúc tác trong 1 giờ, trong sản phẩm chứa 96% toluen chưa chuyển hóa và 0,9% khí, còn lại là cốc và mất mát. Khác với cracking nhiệt, trong cracking xúc tác hydrocarbon alkyl-thơm mạch alkyl không bị phá hủy mà chỉ diễn ra quá trình dealkyl hóa tạo thành nhân thơm tương ứng và olefin. Thí dụ,

- Trong cracking xúc tác:  $C_6H_5-C_3H_7 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$
- Trong cracking nhiệt:  $C_6H_5-C_3H_7 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + C_2H_4$

Đặc điểm của cracking xúc tác là thơm hóa một phần sản phẩm. Các hydrocarbon thơm tạo thành do phản ứng đóng vòng thứ cấp và thơm hóa hydrocarbon không no cũng như đồng phân hóa và dehydro hóa naphten.

Hydrocarbon đa vòng và thơm đóng vai trò quan trọng trong việc mất hoạt tính xúc tác alumino-silicat. Các hydrocarbon thơm ngưng tụ đẩy các hydrocarbon phản ứng ra khỏi bề mặt hoạt động của xúc tác, nên có tác dụng kìm hãm phản ứng. Khả năng kìm hãm của các hydrocarbon thơm được xác định bởi phân tử lượng và cấu trúc của nó: naphtalin, metylnaphtalin và antracen có tác dụng kìm hãm, còn hydrocarbon thơm đơn vòng có tác dụng kìm hãm rõ ràng chỉ bắt đầu với isopropylbenzen, ảnh hưởng của benzen và toluen không quan sát thấy.

## 5. Xúc tác sử dụng

Ý tưởng sử dụng xúc tác để tiến hành cracking ở nhiệt độ thấp hơn có từ lâu. Nhôm oxit clo hóa cho phép tiến hành cracking ở chế độ nhiệt độ rất ôn hòa: 200 ÷ 250°C. Tuy nhiên, quá trình diễn ra với sự mất mát xúc tác cao do tạo thành hợp chất phức của xúc tác với hydrocarbon. Ngoài ra, quá trình được đặc trưng là tốc độ phản ứng thấp và điều kiện tiếp xúc nguyên liệu với xúc tác kém. Những nhược điểm trên cản trở việc thiết lập quá trình công nghiệp trên cơ sở xúc tác nhôm oxit clo hóa.

Xúc tác cracking là thí dụ điển hình của xúc tác dị thể; trong đó phản ứng diễn ra trên ranh giới giữa hai pha rắn (xúc tác) và khí hoặc lỏng (nguyên liệu). Vì vậy cấu trúc và bề mặt xúc tác có vai trò quyết định. Xúc tác alumino-silicat

với tính xốp của mình có bề mặt phát triển - với giá trị trung bình  $150 \div 400 \text{ m}^2/\text{g}$ , tuy nhiên bề mặt hoạt tính của chúng có thể thấp hơn nhiều. Giá trị bề mặt hoạt tính có liên quan với kích thước lỗ xốp xúc tác: nếu đường kính của một phần lỗ xốp nhỏ hơn đường kính trung bình phân tử nguyên liệu thì bề mặt các lỗ xốp này không được sử dụng.

Tính chất quan trọng của xúc tác là hoạt độ. Do sản phẩm chính của cracking xúc tác là xăng nên hoạt độ xúc tác được đánh giá bằng hiệu suất xăng. Hoạt tính xúc tác được thể hiện bằng chỉ số hoạt độ. Chỉ số hoạt độ là hiệu suất xăng nhận được trong điều kiện chuẩn. Không thể thực hiện phân loại chính xác xúc tác theo chỉ số hoạt độ nhưng thông thường xúc tác có hoạt độ cao là khi có chỉ số hoạt độ trên  $34 \div 35$ ; chỉ số hoạt độ trung bình trong khoảng  $28 \div 32$  và chỉ số hoạt độ thấp - dưới  $27 \div 28$ . Tính chất quyết định nhất là hoạt độ xúc tác phải ổn định. Tính chất xúc tác giữ ổn định trong thời gian hoạt động được gọi là độ bền. Theo thời gian làm việc hoạt độ xúc tác giảm. Giảm hoạt độ xúc tác chủ yếu là do tác dụng đầu độc của các thành phần trong nguyên liệu (kim loại, lưu huỳnh), mài mòn, tác dụng của hơi nước và đôi khi là sự quá nhiệt trong vùng hoàn nguyên. Để giữ hoạt độ xúc tác ở giá trị ổn định cần phải thường xuyên lấy một phần xúc tác từ cụm phản ứng ra và thay thế bằng lượng xúc tác mới. Với độ bền tốt chi phí xúc tác không quá  $0,1 \div 0,15\%$  so với nguyên liệu.

Chỉ số hoạt độ nhận được sau khi xử lý xúc tác bằng hơi nước được gọi là chỉ số độ bền. Sau khi cracking hydrocacbon bề mặt xúc tác bị phủ một lớp cặn nhựa - cốc. Để phục hồi hoạt độ xúc tác cần phải đốt lớp cặn này bằng cách cho xúc tác nóng tiếp xúc trực tiếp với dòng không khí. Nhiệt độ hoàn nguyên càng cao thì quá trình này diễn ra càng nhanh; tuy nhiên khi tăng nhiệt độ quá cao sẽ diễn ra thiêu kết xúc tác, dẫn tới phá hủy độ xốp của nó và do đó làm thay đổi bề mặt hoạt tính. Vì vậy, vấn đề quan trọng là xúc tác phải bền nhiệt ở nhiệt độ hoàn nguyên ( $600^\circ\text{C}$ ). Các xúc tác tổng hợp bền ở nhiệt độ rất cao và hoạt tính bắt đầu giảm sau khi nâng nhiệt độ đến trên  $850 \div 900^\circ\text{C}$ . Xúc tác tự nhiên có độ bền nhiệt kém hơn. Sự khác biệt của hai xúc tác này là do cấu trúc của chúng: sét tự nhiên có cấu trúc tinh thể dễ bị phá hủy khi nung nóng, còn xúc tác tổng hợp ở dạng vô định hình. Xúc tác xốp mỏng cũng có độ bền nhiệt kém. Độ bền nhiệt của xúc tác được xác định bằng cách so sánh chỉ số hoạt độ trước và sau khi xử lý trong dòng không khí ở  $850^\circ\text{C}$ , hai giờ. Trong công nghiệp xúc tác được hoàn nguyên nhiều lần theo chu kỳ, nên nhiệt độ hoàn nguyên thường thấp hơn nhiều.

Hoàn nguyên xúc tác được tiến hành ở nhiệt độ từ 570 đến 700°C phụ thuộc vào công nghệ ứng dụng. Hoàn nguyên xúc tác có ý nghĩa quyết định đối với công nghệ cracking. Đối với quá trình hoàn nguyên bên cạnh cấu trúc xúc tác (xúc tác xốp lớn dễ hoàn nguyên hơn), thành phần hóa học cũng có ảnh hưởng. Độ bền cơ học của xúc tác có ảnh hưởng lớn đến việc ứng dụng của xúc tác trong công nghiệp. Trong tất cả các cụm cracking xúc tác hiện đại đều ứng dụng nguyên tắc chuyển động liên tục của lớp xúc tác dạng hạt cầu (đường kính 2 ÷ 4 mm) hoặc lớp bột kích thước hạt 10 ÷ 120 µm ở trạng thái giả sôi. Trong cả hai trường hợp xúc tác chịu tác dụng của ma sát và va chạm vào thành thiết bị hoặc va chạm lẫn nhau, do đó chúng có thể bị vỡ hoặc mài mòn. Việc tạo thành các mảnh vụn hoặc bụi xúc tác đã phá vỡ chế độ khí động và giả sôi; bề mặt hoạt động của xúc tác phủ lớp bụi mỏng dẫn đến bị đầu độc một phần và trở lực trong đường ống tăng.

Xúc tác cracking công nghiệp có thể chỉ là đất sét (thường được hoạt hóa bằng axit sulfuric để loại khỏi bề mặt các hợp chất bẩn) hoặc là alumino-silicat tổng hợp điều chế trong các nhà máy. Xúc tác dạng cũ nhất là sét bentonit với thành phần chính là montmorillonit có công thức cấu tạo:  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$ .

Hiện nay trong các quá trình xúc tác chế biến dầu công nghiệp phổ biến nhất là cracking trên xúc tác alumino-silicat. Ưu điểm chính của xúc tác alumino-silicat là có thể hoàn nguyên dễ dàng bằng cách đốt cốc theo chu kỳ. Nếu như hoàn nguyên ở nhiệt độ thấp hoạt độ xúc tác giảm rất ít và do đó chi phí xúc tác so với nguyên liệu thấp, không quá 0,1 ÷ 0,2%. Tính chất quan trọng của xúc tác alumino-silicat là tính axit của nó.

Trong các nhà máy hiện đại thường sử dụng xúc tác alumino-silicat tổng hợp do chúng có hoạt độ và độ bền với hợp chất lưu huỳnh cao hơn. Ưu điểm của xúc tác tổng hợp là chúng dễ dàng chế tạo theo đơn đặt hàng bất kỳ. Xúc tác tổng hợp được điều chế bằng cách cho tác dụng muối nhôm, thường là  $Al_2(SO_4)_3$  với hydrogel silic oxit. Về hình dạng, xúc tác alumino-silicat có dạng bột, hạt vi cầu (kích thước 0,04 ÷ 0,06 mm) và hạt lớn (kích thước 3 ÷ 6 mm). Thành phần chính của xúc tác là nhôm oxit không quá 10 ÷ 25%. Cũng có các trường hợp ngoại lệ với hàm lượng nhôm oxit lên tới 45%.

Thành phần hóa học của xúc tác có ảnh hưởng mạnh đến tính chất của nó. Tăng độ axit hoạt độ xúc tác tăng. Khi tăng hàm lượng nhôm oxit độ bền xúc tác tăng (nghĩa là khả năng giữ cho hoạt độ ổn định tăng). Một số xúc tác tổng hợp thường gặp khác là magiê-alumina, magiê silicat, xúc tác chứa hàm

lượng nhôm oxit cao...Xúc tác chứa maghê có khả năng tăng hiệu suất xăng, nhưng chất lượng xăng kém hơn so với khi sử dụng alumino-silicat. Các tạp chất như sắt, vanady, niken, đồng cũng ảnh hưởng mạnh đến hoạt độ của xúc tác. Tất cả các tạp chất này có khả năng dehydro hóa và ngưng tụ hydrocacbon nguyên liệu và tăng khả năng tạo hydro và cốc.

Trong công nghiệp xúc tác alumino-silicat có các loại sau:

- Xúc tác tổng hợp dạng bụi với kích thước hạt  $1 \div 150 \mu\text{m}$ .
- Xúc tác tự nhiên dạng vi cầu và dạng bụi, điều chế từ sét tự nhiên (bentonit, boxit...) được xử lý axit và nhiệt hoặc chỉ có nhiệt. Kích thước hạt tương tự dạng trên. Xúc tác tự nhiên có độ bền nhiệt kém hơn và hoạt độ thấp hơn.
- Xúc tác tổng hợp dạng vi cầu, với kích thước hạt  $10 \div 150 \mu\text{m}$ . So với xúc tác dạng bụi, xúc tác vi cầu ít bị mài mòn hơn khi tuần hoàn và ít có tác dụng mài mòn thiết bị và ống dẫn xúc tác. Chi phí riêng của nó cũng thấp hơn xúc tác dạng bụi.
- Xúc tác tổng hợp dạng viên cầu kích thước  $3 \div 6 \text{ mm}$ .
- Xúc tác tự nhiên và tổng hợp dạng hình trụ, hay dạng viên kích thước  $3 \div 4 \text{ mm}$ . Chúng có độ bền thấp hơn dạng cầu và được sử dụng chính trong sơ đồ lớp xúc tác tĩnh.
- Xúc tác chứa zeolit tinh thể, tổng hợp, chứa crom oxit (có khả năng hoàn nguyên dễ dàng hơn), kim loại đất hiếm (tăng độ lựa chọn của xúc tác và tăng hiệu suất, chất lượng xăng). Chúng được điều chế và sử dụng ở dạng viên cho sơ đồ công suất thấp và dạng vi cầu cho sơ đồ tầng sôi.

### 5.1.Xúc tác alumino-silicat vô định hình

Các xúc tác alumino-silicat tổng hợp vô định hình thường có chỉ số hoạt độ trong khoảng  $32 \div 42$ , còn xúc tác chứa zeolit tinh thể:  $43 \div 55$ .

Hoạt độ xúc tác tự nhiên phụ thuộc vào thành phần quặng nguyên liệu. Một số đất sét (cao lanh) có tính xúc tác cao trong phản ứng chuyển dịch hydro. Hoạt tính của những khoáng sét tăng đáng kể sau khi được hoạt hóa bằng axit. Giữa hoạt độ và diện tích bề mặt riêng của xúc tác có mối quan hệ trực tiếp: bề mặt riêng càng lớn hoạt độ càng cao. Đường kính lỗ xốp dao động từ vài angstrom đến vài trăm angstrom. Do đó phải lựa chọn xúc tác có cấu trúc cho phép các phân tử hydrocacbon dễ dàng chui vào trong lỗ xốp. Tuy nhiên cũng cần lưu ý rằng, kích thước hạt xúc tác càng lớn thì khoảng cách mà các phân tử cần vượt qua trong lỗ xốp càng dài.

Hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào tính chất hóa lý của chúng: cấu trúc, thành phần hóa học... Tính chất xúc tác tổng hợp thường phụ thuộc vào phương pháp điều chế và chất lượng nguyên liệu. Để tạo thành tâm hoạt động trên bề mặt cần thiết:

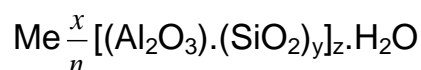
- có hydroxit mang tính kiềm và axit trong thành phần của hydrogel;
- tạo điều kiện để hình thành các phân tử hydroxit riêng rẽ trong quá trình điều chế;
- có độ phân tán hạt phù hợp.

Sử dụng xúc tác với hàm lượng nhôm oxit cao làm tăng hiệu suất xăng nhờ giảm tỷ phần của phân đoạn nhẹ, trong trường hợp này hoạt độ xúc tác vẫn giữ nguyên.

Hoạt độ xúc tác alumino-silicat thực tế bằng không khi hàm lượng cốc đạt tới 13%. Để tốc độ phản ứng cracking đủ cao, cần giữ cho hàm lượng cốc không quá  $1,5 \div 1,8\%$ . Chi phí xúc tác ảnh hưởng đến chỉ số kinh tế của sơ đồ. Ở chế độ làm việc chuẩn chi phí xúc tác không vượt quá 0,2% nguyên liệu.

## 5.2. Xúc tác alumino-silicat tinh thể (xúc tác chứa zeolit)

Trong những năm sau này trong công nghiệp sử dụng rộng rãi zeolit tự nhiên và tổng hợp trong cracking xúc tác. Thành phần hóa học của zeolit như sau:



Trong đó:

Me - tổng số ion kim loại;

$\frac{x}{n}$  - số ion kim loại có khả năng trao đổi cation có hóa trị n ;

y- số nguyên tử Si;

z- số phân tử khi bị loại ra sẽ tạo thành kênh trong zeolit.

Tỷ lệ y : x thường là 1 ÷ 5.

Tính chất xúc tác của zeolit do thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể của nó qui định. Zeolit là cấu trúc xốp với các lỗ xốp đồng đều, có diện tích bề mặt riêng lớn ( $600 \div 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ), cho phép các phân tử với đường kính nhỏ hơn kích thước lỗ xốp đi qua và có độ bền nhiệt cao. Các zeolit hấp phụ lựa chọn hydrocacbon loại này và không hấp phụ hydrocacbon khác. Độ lựa chọn hấp phụ hoàn toàn phụ thuộc vào kích thước phân tử. Xúc tác công nghiệp của cracking chứa 3 ÷ 15% zeolit dạng ReX hoặc ReY phân tán trong các

mạng lưới khác nhau. Ion kim loại đất hiếm xúc tiến sự đốt cốc: cốc trên xúc tác chứa zeolit bị đốt cháy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đốt cốc trên mạng lưới không có zeolit khoảng 110°C. Cốc ngay khi có hàm lượng khoảng 0,5% cũng làm giảm đáng kể hoạt độ xúc tác chứa zeolit, do đó phải hoàn nguyên xúc tác khi hàm lượng cốc không quá 0,2%.

### **5.3. So sánh xúc tác alumino-silicat vô định hình và tinh thể**

Sản phẩm trên xúc tác chứa zeolit khác với sản phẩm cracking trên xúc tác alumino-silicat:

- Hàm lượng olefin trong xăng, đặc biệt là xăng nhẹ thấp, còn hydrocacbon thơm hầu như không thay đổi, trong khi đó tỷ phần parafin tăng nhiều. Trong phân đoạn nhẹ của xăng (trên 96 ÷ 100°C) qui luật lại ngược lại - giảm hàm lượng olefin bù trừ với việc tăng hàm lượng hydrocacbon thơm.
- Trị số octan của xăng tăng khi tăng hàm lượng xúc tác chứa zeolit D-5 (Nga).

Khi tăng độ chuyển hóa hàm lượng hydrocacbon thơm trong nhiên liệu distilat tăng và nhiệt độ đông đặc giảm. Điều này có liên quan với khả năng của zeolit đối với việc dịch chuyển ion hydro và phân bố lại hydro từ gasoil nặng sang gasoil nhẹ hơn và xăng, dẫn đến nhận được gasoil nặng có hàm lượng thơm cao. Hydrocacbon thơm mặc dù khó cracking hơn nhưng dễ hydro hóa để tạo thành nguyên liệu tốt cho cracking. Nhìn chung, gasoil nặng với hàm lượng aromat cao là thành phần mong muốn trong nguyên liệu cracking. Do các sản phẩm này dễ dàng cracking trên xúc tác, đặc biệt là trên xúc tác zeolit, tạo điều kiện kết hợp cracking xúc tác và hydrocracking.

Xúc tác chứa zeolit mới có khả năng giả sôi và hoàn nguyên không khác gì xúc tác alumino-silicat và có thể thêm vào xúc tác alumino-silicat với bất kỳ hàm lượng nào. Về độ bền vững với chất độc, độ bền và độ chắc chúng không thua kém xúc tác alumino-silicat, đồng thời có hoạt độ và độ lựa chọn cao.

Sử dụng zeolit cho phép tăng công suất sơ đồ cracking, sử dụng nguyên liệu khó cracking, tăng hiệu suất xăng đồng thời giảm tạo cốc và hiệu suất hydrocacbon nhẹ. Việc ứng dụng các xúc tác mới trong sơ đồ lớp xúc tác động cũng như tăng sôi tiếp tục cải thiện các chỉ số của quá trình crackinh xúc tác. Việc chuyển sang sử dụng xúc tác zeolit đặc biệt thuận lợi đối với các sơ đồ trong đó công suất tối đa bị quá trình hoàn nguyên xúc tác hạn chế. Nếu

trong thiết bị hoàn nguyên còn công suất dự trữ cho đốt cốc, thì trên các sơ đồ này khi làm việc với xúc tác zeolit có thể tăng công suất sơ đồ.

Ở Hoa kỳ đã xây dựng cụm cracking dạng tầng sôi chuyên sử dụng xúc tác zeolit, trong đó có hai thiết bị - lò phản ứng và lò hoàn nguyên xúc tác làm việc song song, cho phép tăng chỉ số hoạt động. Điều này cũng có thể thực hiện nhờ sử dụng xúc tác chứa zeolit hoạt độ cao và tăng độ lựa chọn cracking nguyên liệu mới và nguyên liệu tuần hoàn được nung nóng trong hai lò nung riêng biệt. Trong sơ đồ này ở cùng độ chuyển hóa, độ chuyển hóa thành xăng cao hơn nhờ giảm tạo cốc. Tính chống kích nổ của xăng cũng cao hơn, đồng thời cũng tăng hiệu suất butylen.

#### 5.4. Xúc tác với phụ gia mangan

Ngoài những xúc tác trên người ta cũng thử nghiệm xúc tác alumino-silicat chứa mangan có độ xốp cao hơn, dễ hoàn nguyên hơn để tăng hiệu suất olefin nhẹ. Hiệu quả của xúc tác mới này kém hơn zeolit. Tuy nhiên, nguyên liệu parafin cracking kém trên các xúc tác truyền thống bao gồm cả zeolit. Nhiều nghiên cứu cho rằng để cracking nguyên liệu loại này phải sử dụng xúc tác tổng hợp mordenit tinh thể có lỗ xốp không nhỏ hơn 5 Å, còn ion không thay thế là hydro hoặc cation kim loại nhóm III hoặc nhóm VI.

Dưới đây là số liệu cracking xúc tác distilat chân không (nhiệt độ sôi đầu > 360°C; nhiệt độ đông đặc +46,1°C; hàm lượng parafin 32,4%) trên xúc tác mordenit tổng hợp và alumino-silicat ở áp suất thường và tốc độ 0,5 giờ<sup>-1</sup>.

Bảng 4.1. Số liệu cracking xúc tác distilat chân không

	Xúc tác mordenit tổng hợp	Alumino-silicat
Nhiệt độ cracking, °C	500	399
Hiệu suất, % k.l:		
H <sub>2</sub>	0,47	0,12
CH <sub>4</sub>	0,14	1,20
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	8,35	23,00
Xăng loại butan (sôi cuối 220°C)	16,65	36,00
200 ÷ 360°C	35,50	32,00
trên 360°C	39,50	9,00
Chất lượng sản phẩm lỏng		
nhiệt độ đông đặc, °C	29,4	28,3

hàm lượng parafin, % k.l.	18,0	17,2
Chất lượng phân đoạn >360°C		
nhiệt độ đông đặc, °C	35,0	37,8
hàm lượng parafin, % k.l.	26,7	37,8

### **Phương pháp tăng thời gian hoạt động của xúc tác**

Xúc tác cracking cần đáp ứng các yêu cầu đa dạng và nghiêm ngặt. Nó cần phải có hoạt độ và độ lựa chọn đủ cao và giữ vững đặc tính xúc tác trong thời gian dài (hoạt độ, độ lựa chọn, độ bền vững và khả năng hoàn nguyên).

Xúc tác cần cho phép nhận được xăng ổn định có trị số octan cao với hiệu suất cao và khi chuyển sang chế biến nguyên liệu chứa lưu huỳnh thì xăng có hàm lượng lưu huỳnh và phân đoạn butan - buten thấp và hàm lượng iso-butan và buten cao. Xúc tác không được lão hóa nhanh, không bị hư hại khi nhiệt độ thay đổi mạnh. Nó cần chịu được trọng lượng của lớp xúc tác và không mài mòn thiết bị phản ứng, thiết bị vận chuyển và lớp mạ thiết bị hoàn nguyên. Hoàn nguyên đơn giản và hoàn toàn, không thiêu kết và giảm hoạt độ trong các lần hoàn nguyên. Tính chất không bị thay đổi trong quá trình tồn trữ lâu và vận chuyển. Điều chế xúc tác đơn giản và nguyên liệu sẵn có và không độc.

Một chỉ số quan trọng khác của xúc tác là chi phí cho cụm cracking. Đại lượng này phụ thuộc vào nhiều yếu tố như công suất thiết bị, chất lượng xúc tác, đặc biệt là độ bền vững và các tính chất tạo chỉ số kinh tế - kỹ thuật cao cho sơ đồ; chất lượng nguyên liệu, quan trọng nhất là hàm lượng lưu huỳnh, hợp chất nitơ và kim loại hữu cơ, các hợp chất khác và trạng thái thiết bị.

### **6. Nguyên liệu**

So với các quá trình xúc tác khác cracking xúc tác có công suất lớn nhất: công suất cụm cracking xúc tác đạt tới 3,2 ÷ 4,8 triệu tấn/năm, nghĩa là công suất của nó chỉ thấp hơn cụm chưng cất khí quyển - chân không. Với công suất cao như vậy nên dung lượng tổng của cracking xúc tác cao. Thí dụ năm 1967 ở Hoa kỳ cracking xúc tác chiếm 55% lượng dầu thô. Con số này phản ánh thành phần phân đoạn của nguyên liệu cracking xúc tác thay đổi rộng. Nguyên liệu phổ biến nhất cho quá trình này là gasoil nặng với nhiệt độ sôi trong khoảng 300 ÷ 500°C và trung bình chiếm khoảng 25 ÷ 30% dầu thô. Thường cũng có thể sử dụng nguyên liệu nhẹ hơn cũng như nguyên liệu của các nguồn thứ cấp, thí dụ gasoil quá trình cốc hóa.



Nguyên liệu chính cho cracking xúc tác công nghiệp là distilat chưng cất khí quyển và chân không trong nhà máy lọc dầu. Phụ thuộc vào thành phần phân đoạn nguyên liệu distilat có thể thuộc một trong các nhóm sau:

- Nhóm thứ nhất - nguyên liệu nhẹ. Nhóm này gồm distilat chưng cất sơ cấp (kerosen - sola và distilat chân không). Chúng có nhiệt độ sôi  $260 \div 280^{\circ}\text{C}$ , tỷ trọng  $0,830 \div 0,870$ , phân tử lượng trung bình  $190 \div 220$ . Distilat kerosen - sola nhẹ từ chưng cất trực tiếp là nguyên liệu tốt cho sản xuất xăng máy bay với hiệu suất xăng cao và tạo cốc thấp.
- Nhóm hai - nguyên liệu distilat nặng. Nhóm này gồm distilat sola nặng, có nhiệt độ sôi trong khoảng  $300 \div 550^{\circ}\text{C}$  hoặc phân đoạn nhẹ hơn, cũng như nguyên liệu có nguồn gốc thứ cấp, sinh ra trong cụm cracking nhiệt và cốc hóa. Phân tử lượng trung bình của chúng cao gấp 1,5 lần so với nhóm thứ nhất, bằng khoảng  $280 \div 330$ . Khác với nguyên liệu nhẹ, nguyên liệu distilat nặng trước khi đưa vào lò phản ứng hoặc bộ phận trộn với xúc tác nóng chưa chuyển hoàn toàn thành pha hơi. Distilat sola nặng có tỷ trọng  $0,880 \div 0,920$ , được sử dụng để sản xuất xăng động cơ.
- Nhóm ba - nhiên liệu có thành phần phân đoạn thay đổi rộng. Nguyên liệu này là hỗn hợp của distilat nhóm thứ nhất và thứ hai; chứa các phân đoạn kerosen, sola sôi cao và các sản phẩm từ sản xuất dầu nhờn và parafin. Giới hạn sôi của nguyên liệu nhóm ba là  $210 \div 550^{\circ}\text{C}$ .
- Nhóm bốn - nguyên liệu distilat trung gian, là hỗn hợp của phân đoạn kerosen nặng với các phân đoạn sola nhẹ và trung bình, có nhiệt độ sôi trong khoảng  $250 \div 470^{\circ}\text{C}$ . Nguyên liệu trung gian dùng cho sản xuất xăng động cơ và xăng máy bay.

Distilat kerosen và sola, distilat chân không trong chưng cất trực tiếp dầu thô là các nguyên liệu tốt cho cracking xúc tác. Parafin dễ chảy mềm cũng thuộc nhóm này. Phần chiết (extrat) nhận được trong quá trình làm sạch distilat bằng dung môi lựa chọn là nguyên liệu kém hơn do trong thành phần của chúng có chứa nhiều hydrocacbon thơm khó cracking. Để tránh tạo cốc nhiều trong cracking trộn extrat này với distilat sola chưng cất trực tiếp. Dầu thô và sản phẩm dầu cặn ít khi được sử dụng làm nguyên liệu cho cracking.

Trong cracking xúc tác distilat chưng cất trực tiếp tạo ra nhiều xăng và ít cốc hơn so với cracking từ distilat của cracking nhiệt và cốc hóa. Ngoài ra,

trong các nguyên liệu này có các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, nitơ và kim loại có thể đầu độc xúc tác. Do đó mazut nhiều nhựa và đặc biệt là cặn gudron không được dùng làm nguyên liệu cho cracking.

Đặc điểm quan trọng của nguyên liệu cracking là khả năng tạo cốc. Khả năng tạo cốc của distilat dầu và cặn là lượng cốc (% k.l.) tạo thành khi cất trong điều kiện nung nóng ở nhiệt độ cao. Khả năng tạo cốc của nguyên liệu càng cao thì lượng cốc tạo thành trong cracking càng lớn. Tạo cốc tăng khi độ nhớt của phân đoạn tăng.

Thông thường có 5% nguyên liệu cracking tạo thành cốc trên xúc tác và cốc có hàm lượng hydro khoảng 8%k.l..Tạo cốc cao dẫn tới quá tải đối với tháp hoàn nguyên và giảm công suất sơ đồ. Công suất của phần lớn của cracking bị giới hạn không phải khả năng của lò phản ứng, mà là hiệu suất của thiết bị hoàn nguyên. Thông thường trong lò phản ứng phản ứng diễn ra với xúc tác chứa dưới 0,25% cốc.

## 7. Sản phẩm thu

Khối lượng và chất lượng sản phẩm cracking phụ thuộc vào đặc điểm của nguyên liệu và xúc tác cũng như chế độ công nghệ. Trong cụm cracking xúc tác nhận được khí béo, xăng không ổn định, gasoil nhẹ và nặng. Đôi khi cũng nhận được ligroin.

### 7.1. Khí béo

Khí béo nhận được trong cracking xúc tác có hàm lượng hydrocarbon cấu trúc nhánh cao, đặc biệt là iso-butan. Điều này làm tăng giá trị khí khi nó được dùng làm nguyên liệu trong chế biến tiếp. Thành phần đặc trưng của khí béo nhận được trong cracking nguyên liệu nhẹ và nặng (%k.l.) như sau:

Bảng 4.2. Thành phần đặc trưng của khí béo

	Nguyên liệu nhẹ	Nguyên liệu nặng
Hydro	0,80	6,65
Metan	3,20	7,00
Etan	2,40	
Etilen	0,25	
Propan	11,70	10,85
Propylen	10,75	13,3
n-Butan	5,30	8,75
iso-Butan	23,40	19,75
n-Butilen	12,00	11,50

iso-Butilen	1,00	3,65
n-Pentan	6,30	18,55
iso-Pentan	15,70	
Amilen	7,20	

Trong cracking distilat nặng khí béo tạo thành ít hơn.

Phân đoạn butan - isobutan là nguyên liệu cho alkyl hóa, trong đó từ butilen và isobutan nhận được alkylbenzen là chất có trị số octan cao. Phân đoạn butan - isobutan còn có thể được chế biến tiếp trong cụm polymer hóa hoặc làm nguyên liệu cho các quá trình hóa dầu khác.

Alkyl hóa phân đoạn propan - propylen với benzen nhận được alkylbenzen là thành phần rất có giá trị cho xăng máy bay nhằm tăng chủng loại của xăng. Phân đoạn propan-propylen cũng được dùng làm nguyên liệu cho polymer hóa. Trong trường hợp này từ propylen có thể điều chế xăng-polymer và tetramer propylen được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất chất hoạt động bề mặt (sulphonol) hoặc isopropylbenzen (oxi hóa tiếp sẽ nhận được aceton và phenol). Hỗn hợp phân đoạn propan-propylen và butan - butilen (khí hóa lỏng) là nhiên liệu tốt cho động cơ đốt trong và nguyên liệu hóa dầu.

Khí khô nhận được sau khi tách phân đoạn butan - butilen và propan-propylen thường ứng dụng trong sản xuất năng lượng.

## 7.2. Xăng không ổn định

Từ cracking xúc tác có thể sản xuất xăng ô tô octan cao hoặc nguyên liệu để điều chế xăng gốc cho máy bay thông qua làm sạch bằng xúc tác. Để sản xuất xăng máy bay gốc thì nguyên liệu là distilat kerosen và sola nhẹ từ chưng cất dầu trực tiếp hoặc hỗn hợp của chúng có khoảng nhiệt độ sôi  $240 \div 360^{\circ}\text{C}$ . Trước tiên điều chế được xăng có nhiệt độ sôi cuối là  $220 \div 245^{\circ}\text{C}$  (gọi là xăng động cơ). Sau khi ổn định xăng này được chế biến tiếp trong làm sạch bằng xúc tác (là giai đoạn hai của cracking xúc tác), trong đó nhận được xăng máy bay gốc. Cuối cùng, nhờ làm sạch bằng xúc tác trong xăng chứa rất ít olefin và nhiều hydrocarbon thơm hơn so với xăng ô tô, làm tăng độ ổn định và trị số octan của xăng máy bay.

Phụ thuộc vào tính chất của nguyên liệu và điều kiện của quá trình, xăng máy bay gốc có thể có trị số octan từ 82 đến 85 và sau khi thêm phụ gia lỏng có thể tăng trị số octan lên đến  $92 \div 96$ .

Để điều chế xăng ô tô sử dụng distilat nhận được trong chưng cất chân không và có nhiệt độ sôi trong khoảng  $300 \div 550^{\circ}\text{C}$  hoặc các phân đoạn hẹp hơn. Xăng ô tô nhận được trong cụm cracking xúc tác có trị số octan xác định theo phương pháp động cơ (MON) là  $78 \div 82$  và theo phương pháp nghiên cứu (RON) là  $88 \div 94$  mà không cần thêm phụ gia.

Xăng chưa ổn định của cracking xúc tác phải trải qua ổn định hóa để loại các hydrocacbon nhẹ hòa tan có áp suất hơi cao. Từ xăng ổn định sản xuất ra xăng máy bay hoặc sử dụng làm thành phần trị số octan cao để điều chế xăng ô tô khác nhau. Các thành phần của xăng ô tô bền hóa học trong điều kiện tồn trữ thông thường. Xăng có nhiệt độ sôi cuối  $200 \div 210^{\circ}\text{C}$  và áp suất hơi là  $500 \div 520$  mm Hg chứa không quá 40% phân đoạn sôi dưới  $100^{\circ}\text{C}$ . Xăng loại này có khối lượng riêng trong khoảng  $0,730 \div 0,745$  g/cm<sup>3</sup>. Xăng cracking xúc tác đã loại butan có khối lượng riêng cao hơn, thành phần phân đoạn nặng hơn và áp suất hơi bão hòa thấp hơn ( $270 \div 360$  mm Hg).

Thực tế cho thấy xăng ô tô có trị số octan cao hơn khi được điều chế từ nguyên liệu có hàm lượng hydrocacbon naphthen lớn hơn. Khi tăng độ chuyển hóa nguyên liệu trong lò phản ứng và tăng tuần hoàn gasoil thì trị số octan của xăng tăng lên. Sự có mặt của phân đoạn xăng trong nguyên liệu cracking là không mong muốn vì sẽ dẫn tới giảm trị số octan của xăng. Điều này có thể giải thích như sau, trong điều kiện cracking xúc tác thông thường xăng không bị phân hủy và tự tham gia vào thành phần của xăng cracking xúc tác.

Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng phụ thuộc vào hàm lượng của nó trong nguyên liệu: hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu càng cao thì hàm lượng trong xăng cũng cao và hàm lượng lưu huỳnh trong xăng được xác định theo công thức sau:

$$\text{Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng} = \text{Hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu} - 0,15$$

Xăng điều chế từ nguyên liệu nặng có hàm lượng hydrocacbon không no cao hơn và aromat thấp hơn so với xăng điều chế từ nguyên liệu nhẹ. Xăng cracking xúc tác có hàm lượng hydro thấp hơn xăng cất trực tiếp:

Bảng 4.3. Hàm lượng hydro của xăng

Quá trình	Hàm lượng, %	
	Hydro	Carbon

Xăng cất trực tiếp	14,23	85,77
Xăng cracking xúc tác	11,94	88,06

### 7.3. Gasoil nhẹ

Gasoil nhẹ (distilat có nhiệt độ sôi đầu  $175 \div 200^{\circ}\text{C}$  và sôi cuối  $320 \div 350^{\circ}\text{C}$ ) so với phân đoạn diesel thương phẩm có chỉ số xetan và hàm lượng lưu huỳnh cao hơn. Chỉ số xetan của gasoil xúc tác nhẹ nhận được từ distilat sola nhẹ với thành phần chính là parafin bằng  $45 \div 56$ , từ distilat naphtha - aromat –  $25 \div 35$ . Trong cracking nguyên liệu nặng hơn chỉ số xetan của gasoil xúc tác nhẹ cao hơn đôi chút là do độ chuyển hóa thấp hơn. Tăng nhiệt độ cracking chỉ số xetan giảm. Gasoil nhẹ chứa hydrocacbon không no và phân đáng kể aromat ( $28 \div 55\%$ ). Nhiệt độ đông đặc của nó thấp hơn nhiệt độ đông đặc của nguyên liệu.

Tính chất của gasoil nhẹ chịu ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ. Tăng nhiệt độ, hiệu suất gasoil nhẹ và chỉ số xetan của nó giảm, còn hàm lượng hydrocacbon thơm tăng. Giảm tốc độ dòng, kèm theo tăng độ chuyển hóa dẫn đến kết quả tương tự. Cracking có tuần hoàn làm giảm hiệu suất gasoil nhẹ và trị số xetan của nó và tăng hàm lượng hydrocacbon thơm.

Gasoil nhẹ được ứng dụng làm thành phần cho nhiên liệu diesel (DO) trong trường hợp nếu DO nhận được từ chưng cất trực tiếp có chỉ số xetan cao (dư) và hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn tiêu chuẩn. Trong các trường hợp khác gasoil nhẹ được dùng làm nguyên liệu để điều chế muội và pha loãng trong điều chế mazut. Cũng có thể sử dụng hỗn hợp gasoil nhẹ. Trong trường hợp này nó được chiết bằng dung môi. Gasoil nhẹ thường được loại hết hydrocacbon thơm, sau khi cất loại dung môi nó có chỉ số xetan cao hơn và có thể sử dụng làm DO; còn lớp dưới chứa phần lớn hydrocacbon thơm có thể được dùng làm nguyên liệu để sản xuất muội chất lượng cao.

### 7.4. Gasoil nặng

Gasoil nặng là sản phẩm cặn của cracking xúc tác. Chất lượng của nó phụ thuộc vào chỉ số công nghệ và tính chất nguyên liệu cũng như chất lượng gasoil nhẹ. Gasoil nặng có thể bị nhiễm bẩn bởi bụi xúc tác; hàm lượng lưu huỳnh của nó thường cao hơn trong nguyên liệu cracking xúc tác. Gasoil nặng được sử dụng để điều chế mazut hoặc làm nguyên liệu cho cracking nhiệt và tạo cốc. Ngày nay gasoil nhẹ cũng còn được dùng làm nguyên liệu sản xuất muội.

## 8. Công nghệ FCC

### 8.1. Phân loại các quá trình công nghiệp

Các sơ đồ cracking xúc tác công nghiệp về nguyên tắc được chia thành hai dạng khác nhau: với lớp xúc tác cố định (lò phản ứng hoạt động theo chu kỳ) và xúc tác tuần hoàn (lò phản ứng gián đoạn).

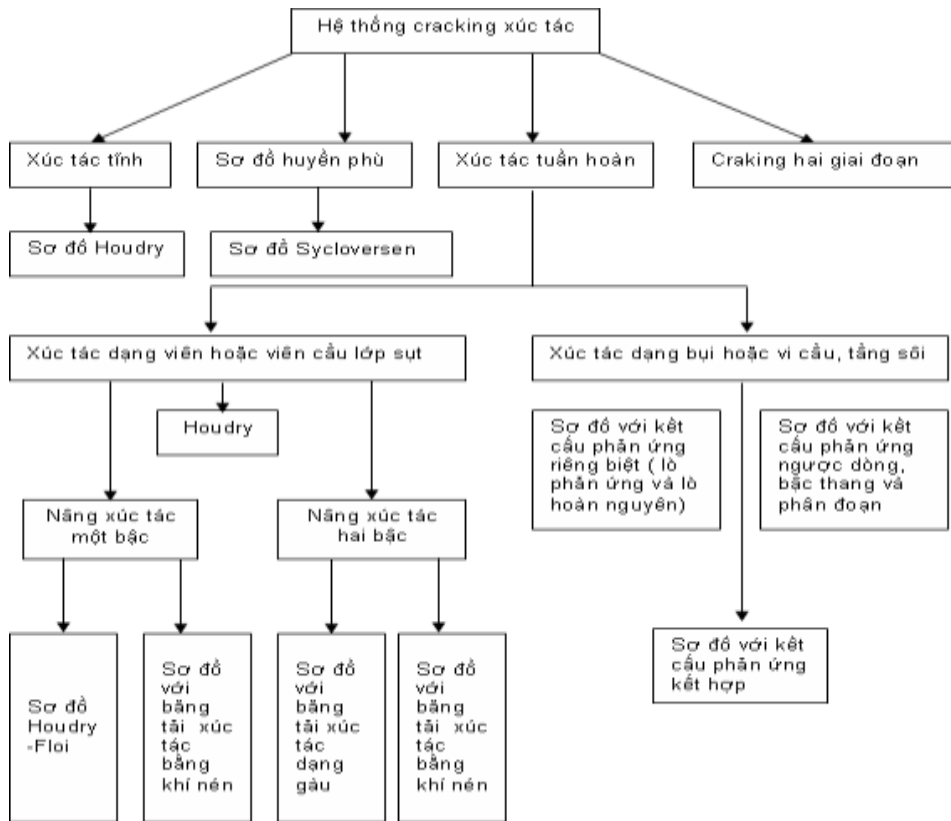
Sơ đồ với lò phản ứng hoạt động theo chu kỳ (sơ đồ Houdry) hiện không được ứng dụng tiếp và được thay thế bằng sơ đồ tiên tiến hơn - với xúc tác tuần hoàn. Phản ứng cracking và hoàn nguyên được thực hiện trong hai thiết bị khác nhau: lò phản ứng và lò hoàn nguyên. Xúc tác từ thiết bị này sang thiết bị khác tự vận chuyển hoặc chuyển động cưỡng bức. Xúc tác đã hoàn nguyên được đưa vào lò phản ứng, còn xúc tác sau khi làm việc (bị cốc hóa) – đưa vào lò hoàn nguyên.

Sơ đồ với xúc tác tuần hoàn có các dạng sau:

- Sơ đồ, trong đó cracking nguyên liệu và hoàn nguyên xúc tác thực hiện trong lớp xúc tác viên cầu chuyển động liên tục và chậm.
- Sơ đồ, trong đó cracking nguyên liệu và hoàn nguyên xúc tác diễn ra trong lớp xúc tác dạng bụi hoặc vi cầu giả sôi.

Thời gian sau này xuất hiện hệ cracking hai giai đoạn. Trong giai đoạn đầu mặc dù có thời gian tiếp xúc ngắn nhưng độ chuyển hóa đạt tới 40 ÷ 55%. Khi đó diễn ra nhiều phản ứng phụ không mong muốn là khí và cốc. Xúc tác bị hơi cuốn theo được thu hồi trong cyclon và đưa vào lò phản ứng giai đoạn hai, trong đó gasoil nhận được trong giai đoạn thứ nhất được cracking tiếp. Quá trình cracking hai giai đoạn cho phép nhận được xăng chất lượng cao hiệu suất cao. Phân loại sơ đồ cracking xúc tác được trình bày trong hình 4.1.

Đặc điểm chung của phần lớn các sơ đồ cracking hiện đại là chỉ sử dụng một lò phản ứng. Sơ đồ với hai hay nhiều lò phản ứng làm việc song song rất hiếm. Sơ đồ xúc tác dạng huyền phù, trong đó xúc tác không được đưa trực tiếp vào lò phản ứng mà vào dòng nạp nguyên liệu trước khi đưa vào lò nung và tách ra khỏi sơ đồ cùng với sản phẩm cặn, càng hiếm hơn.

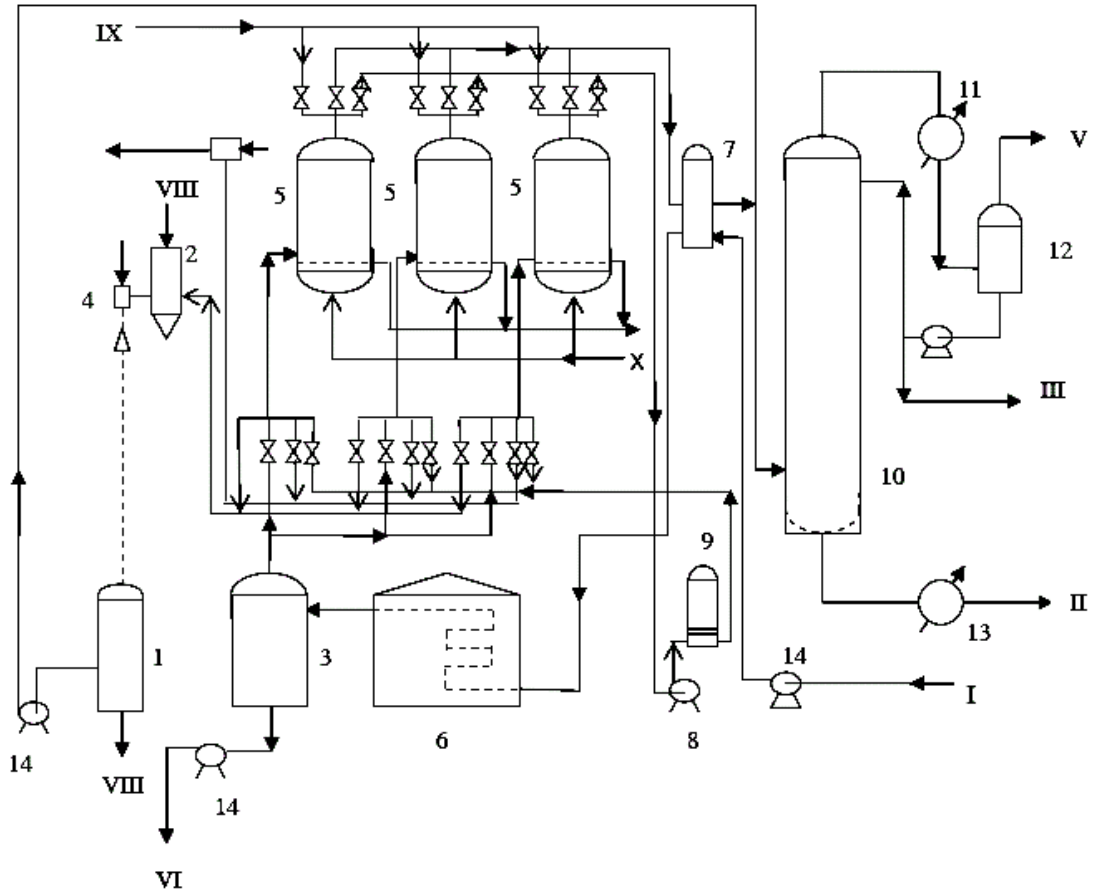


Hình 4.1. Phân loại sơ đồ cracking xúc tác

Trong công nghiệp sơ đồ cracking có công suất khác nhau. Bên cạnh các sơ đồ công suất nguyên liệu lớn (2.500 ÷ 7.000 tấn/ngày) tồn tại các sơ đồ công suất 250 ÷ 350 tấn/ngày. Ngày nay người ta xây dựng các sơ đồ có công suất lớn hơn (12.600 ÷ 15.800 tấn/ngày). Đối với các sơ đồ có công suất trên 4.000 tấn/ngày sử dụng xúc tác tầng sôi.

## 8.2. Sơ đồ cracking với lớp xúc tác tĩnh

Trong giai đoạn đầu phát triển của cracking xúc tác đã xây dựng các sơ đồ với lớp xúc tác tĩnh và lò phản ứng làm việc theo chu kỳ. Quá trình này do kỹ sư người Pháp Houdry thiết kế, được minh họa trong hình 4.2.



Hình 4.2. Sơ đồ cracking tuần hoàn – thay thế với lớp xúc tác tĩnh  
 1- Thiết bị tách nước, 2- thiết bị ngưng tụ, 3- thiết bị bay hơi, 4- bơm phun hơi, 5- buồng phản ứng dạng trao đổi nhiệt, 6- lò nung dạng ống, 7- thiết bị trao đổi nhiệt, 8- máy nén khí, 9- thiết bị gia nhiệt bằng không khí, 10- tháp chưng cất, 11- thiết bị ngưng tụ, 12- tách khí, 13- máy làm lạnh, 14- máy bơm.  
 I- Nguyên liệu; II- gasoil nặng; III- gasoil nhẹ; IV- xăng; V- khí béo; VI- cặn nặng của nguyên liệu không bay hơi; VII- không khí; VIII- nước; IX- hơi; X- môi trường làm lạnh (muối nóng chảy).

Nguyên liệu (mazut) nung nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt 7 và trong lò nung 6, sau đó vào thiết bị bay hơi 3, trong đó cặn nặng được tách ra. Hơi từ thiết bị bay hơi được đưa vào một trong các buồng phản ứng 5 chứa đầy xúc tác. Trong buồng phản ứng 5 diễn ra quá trình cracking. Sản phẩm cracking từ buồng phản ứng qua thiết bị trao đổi nhiệt 7 vào tháp chưng cất 10, từ đỉnh tháp hơi xăng và khí được tách ra, bên hông - phân đoạn kerosen - gasoil nhẹ, còn từ đáy tháp – gasoil nặng. Xăng sau khi ngưng tụ và làm lạnh trong thiết bị ngưng tụ 11, tách khí trong thiết bị tách khí 12; một phần xăng dùng làm hồi lưu cho tháp, phần còn lại được lấy ra khỏi sơ đồ.



Trong sơ đồ với lớp xúc tác tĩnh trong các buồng phản ứng lần lượt diễn ra phản ứng cracking và hoàn nguyên xúc tác. Lò phản ứng trong trường hợp này là thiết bị phức tạp. Kết cấu của thiết bị phải tạo tạo điều kiện phân bố hơi đồng đều và thoát nhiệt ổn định trong giai đoạn hoàn nguyên.

Để toàn bộ sơ đồ làm việc liên tục người ta sử dụng vài buồng phản ứng - thường là ba buồng.

### **8.3. Sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn**

Sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn (hình 4.3) gồm hai phần chính: gia nhiệt - cất phân đoạn và phản ứng. Trong phần gia nhiệt - cất phân đoạn diễn ra quá trình gia nhiệt, bay hơi và trộn nguyên liệu với gasoil tuần hoàn, phân riêng sản phẩm cracking, bao gồm cả ngưng tụ xăng và tách khí béo ra khỏi xăng. Trong phần phản ứng diễn ra cracking và hoàn nguyên xúc tác.

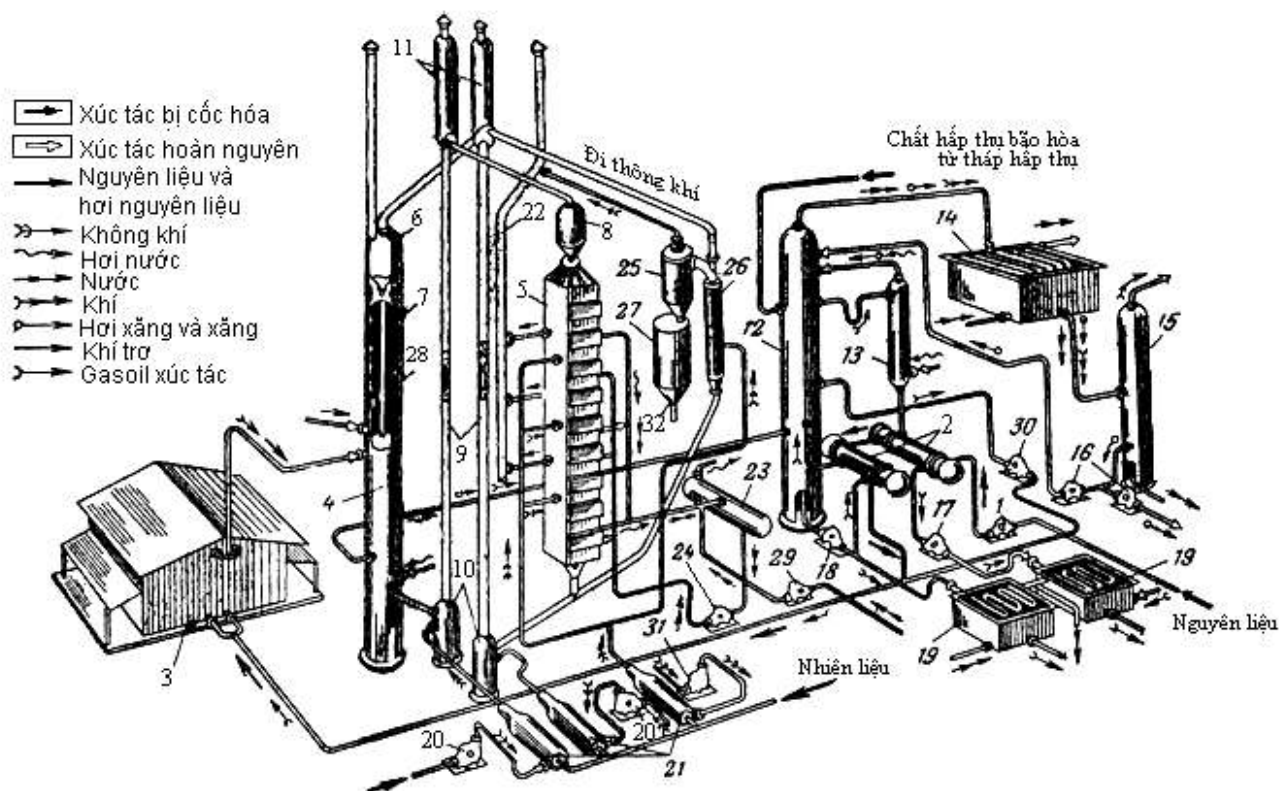
Nguyên liệu được bơm bằng máy bơm 1 qua thiết bị trao đổi nhiệt 2, trong đó được gia nhiệt đến 200°C nhờ nhiệt của gasoil nhẹ và dòng hồi lưu dưới (gasoil nặng), vào ống xoắn của lò nung 3, trong đó được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết, và ở dạng hơi đi vào lò phản ứng 4.

Hơi và khí từ lò phản ứng đi vào tháp chưng cất 12. Từ đỉnh tháp thu hơi xăng, hơi nước và khí, đưa qua thiết bị làm lạnh-ngưng tụ 14, trong đó nhờ làm lạnh một phần hơi ngưng tụ. Sau đó xăng và nước ngưng tụ được tách ra khỏi khí béo trong thiết bị tách khí 15, sau đó khí được đưa đến máy nén khí của cụm phân đoạn khí. Một phần xăng không ổn định tách ra khỏi nước được bơm bằng máy bơm 16 làm dòng hồi lưu của tháp chưng cất, phần xăng còn lại được đưa đi ổn định hóa. Trước khi ổn định hóa nó được rửa bằng nước và dung dịch kiềm. Gasoil nhẹ được bơm từ tháp bay hơi 13 qua trao đổi nhiệt bằng máy bơm 17, làm lạnh trong thiết bị làm lạnh 19 và vào bể chứa. Từ một trong các mâm của tháp 12 thu được gasoil trung gian, nhờ máy bơm 30 nó được bơm vào dòng nguyên liệu và trở lại lò phản ứng sau khi đã qua lò nung. Gasoil nặng được máy bơm 18 bơm ra từ đáy tháp 12 và qua trao đổi nhiệt 2; một phần trở lại tháp làm dòng hồi lưu nội, phần gasoil dư qua máy lạnh 19 đi vào bể chứa (trong sơ đồ không thể hiện).

Xúc tác tuần hoàn đi trực tiếp từ phễu 6 và ống dẫn xúc tác 7 của lò phản ứng, bộ phận nạp liệu 10, ống nâng khí động 9 cho xúc tác sau

sử dụng, phễu tách đầu tiên của ống tải khí động học 11, phễu của lò hoàn nguyên 8, lò hoàn nguyên 5, cụm nạp 10 của ống tải khí động học cho xúc tác đã hoàn nguyên, ống thân 9, phễu tách thứ hai của ống tải khí động

học 11 và một lần nữa đi vào phễu 6 của lò phản ứng. Một trong hai phễu tách của ống tải khí động học 11 trang bị cho lò phản ứng và cái thứ hai cho lò hoàn nguyên.



Hình 4.3. Sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn

1, 16, 17, 18, 24, 29, 30- máy bơm; 2- thiết bị trao đổi nhiệt; 3- lò nung dạng ống; 4- lò phản ứng; 5- lò hoàn nguyên xúc tác; 6- phễu của lò phản ứng; 8- phễu của lò hoàn nguyên xúc tác; 9- ống thân băng nâng khí động học; 10- thiết bị phối liệu; 11- phễu - thiết bị phân riêng; 12- tháp chưng cất; 13- tháp bay hơi; 14- thiết bị làm lạnh – ngưng tụ; 15- tách khí; 19- thiết bị làm lạnh; 20, 31- turbin thổi không khí; 21- buồng đốt dưới áp suất; 22- ống khói; 23- balon hơi; 25- cyclon; 26- thiết bị lọc bụi; 27- phễu hứng bụi; 28- phễu chứa xúc tác dự trữ; 32- ống nối.

Không khí cấp cho ống nâng khí động học được nạp vào ống dẫn không khí 20, nung nóng trong lò nung dưới áp suất 21, trộn với sản phẩm cháy của nhiên liệu và đưa vào kết cấu nạp liệu của ống vận chuyển khí động học 10.

Không khí tách ra khỏi xúc tác trong phễu 11 được thổi vào không khí. Không khí dùng để đốt cốc được cấp vào lò hoàn nguyên qua ống dẫn không khí 31, qua lò nung 21 và sau đó phân bố vào các khoang của lò hoàn nguyên 5.

Sản phẩm cháy dẫn qua ống khói 22 và thổi vào không khí. Một phần xúc tác tuần hoàn lại sơ đồ được đưa vào thiết bị lọc 26. Xúc tác được loại sạch bụi, quay lại sơ đồ, còn hạt bụi nhỏ thu được trong cyclon, thu gom trong phễu 27, từ đó thoát ra qua ống nối 32. Xúc tác dự trữ được lưu giữ trong phễu 28.

Nước nóng được máy bơm 24 bơm từ balon hơi 23 vào ống xoắn làm lạnh của lò hoàn nguyên. Hỗn hợp hơi - hơi nước từ cửa ra của ống xoắn đi vào balon hơi. Từ đây hơi nước đi vào hệ thống của nhà máy, còn nước tuần hoàn và lại trở về ống xoắn lạnh. Máy bơm 29 cấp nước mềm cho balon, nước này trước đó đã được loại không khí.

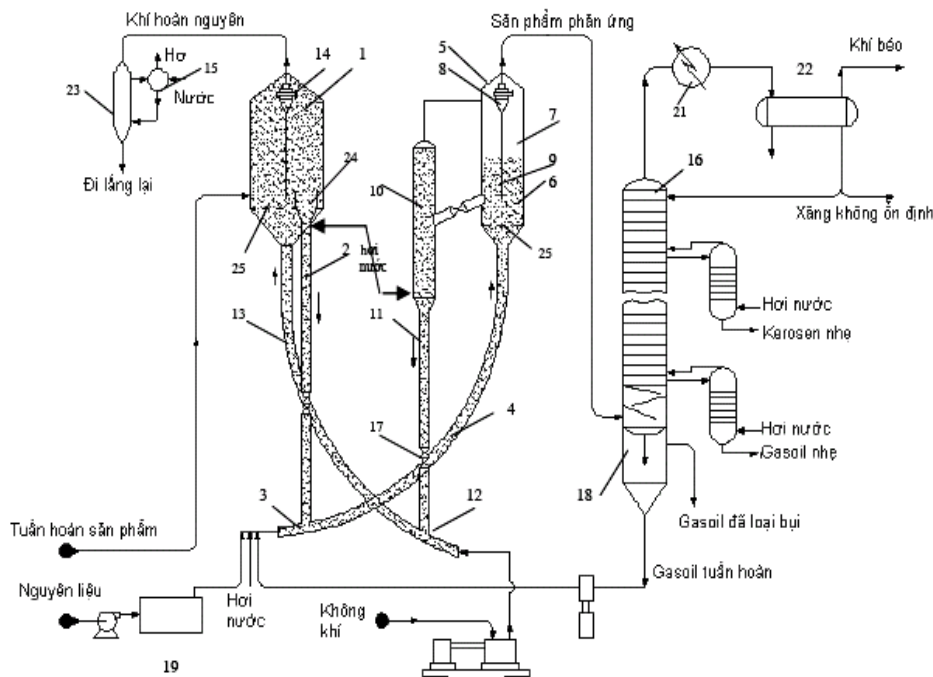
#### **8.4. Sơ đồ cracking với xúc tác tầng sôi**

Có các chế độ xúc tác giả sôi sau:

- Chế độ tầng. Trong chế độ này các hạt xúc tác chỉ bắt đầu chuyển động. Nó được hình thành khi tốc độ dòng khí cao hơn tốc độ mà khi đó trọng lượng của hạt xúc tác bằng với áp suất dòng khí.
- Chế độ chảy rối, khi các hạt bắt đầu trộn lẫn mạnh, và một số hạt bay ra khỏi lớp xúc tác. Chế độ này khác với chế độ tầng là có tốc độ dòng khí cao. Nếu tốc độ dòng khí tiếp tục tăng thì trên lớp tầng sôi dày đặc hình thành vùng với mật độ hạt xúc tác không cao, mức của lớp này tăng và tỷ trọng của nó giảm.
- Chế độ trộn lẫn (chuyển động khí động) xuất hiện khi tốc độ dòng khí cao. Khi đó lớp hạt xúc tác lơ lửng, đồng nhất trong khí. Nếu tốc độ dòng giảm mạnh, hỗn hợp sẽ phân lớp và trong lớp dưới lại tạo thành lớp xúc tác giả sôi.

Hệ thống chuyển động xúc tác dạng bụi, các dòng nguyên liệu và không khí trong sơ đồ cracking xúc tác với lớp tầng sôi (fluid) được trình bày trong hình 20. Xúc tác hoàn nguyên và nóng từ lò hoàn nguyên 1 tự chảy trong ống thân 2 vào góc đầu tiên của bộ trộn 3, trong đó nó tiếp xúc với nguyên liệu đã được nung nóng trước đó trong lò nung 19. Khi tiếp xúc với xúc tác nóng nguyên liệu sẽ sôi. Tiếp theo hỗn hợp đi vào lò phản ứng 5 dọc theo ống dẫn 4. Tốc độ dòng trong lò phản ứng giảm mạnh, do đó phần lớn các hạt xúc tác lắng xuống trong lớp sôi dày đặc 6. Chiều cao lớp sôi dày đặc này được thiết lập sao cho thời gian lưu của nguyên liệu trong đó thích hợp và có độ chuyển hóa cracking theo mong muốn khi có xúc tác.

Dòng khí-hơi sản phẩm ra khỏi lớp dày đặc đi qua phần trên 7 của lò phản ứng và các cyclon 8 bố trí bên trong lò phản ứng. Phần lớn hạt xúc tác bị tách ra lắng xuống trong phần trên của cửa lò phản ứng trước khi tiếp xúc với dòng đi vào cyclon. Cyclon dùng để tách hoàn toàn các hạt xúc tác và đưa chúng trở lại lò phản ứng dọc theo ống 9 ngập sâu bên dưới lớp sôi. Tốc độ dòng trong phần trên lò phản ứng càng thấp và chiều cao lớp này càng lớn thì dòng khí-hơi sẽ được giải phóng khỏi các hạt xúc tác bị cuốn theo càng hoàn toàn và cyclon càng chứa ít xúc tác.



Hình 4.4 .Hệ thống sơ đồ cracking xúc tác lớp sôi của các hạt xúc tác vi cầu và bụi.

1- Lò hoàn nguyên; 2- ống đựng xúc tác; 3- góc thứ nhất của cụm trộn; 4- ống dẫn xúc tác; 5- lò phản ứng; 6- lớp xúc tác sôi dày đặc; 7- phần đỉnh của lò phản ứng; 8- cyclon của lò phản ứng; 9- ống dẫn xúc tác; 10- tháp bay hơi; 11- ống thoát; 12- góc thứ hai của cụm trộn; 13- ống vận chuyển vào lò hoàn nguyên; 14- cyclon của lò hoàn nguyên; 15- balon hơi; 16- tháp chưng cất; 17- van chỉnh cửa thoát xúc tác từ tháp bay hơi; 18- vùng dưới của tháp 16; 19- lò nung; 20- máy bơm không khí; 21- thiết bị ngưng tụ; 22- thiết bị tách khí; 23- nồi hơi tận dụng nhiệt của hơi; 24- lỗ; 25- lưới phân bố.

Từ lò phản ứng xúc tác sau khi sử dụng qua tháp bay hơi 10, vào ống thoát 11. Trong tháp bay hơi xúc tác được thổi hơi nước trực tiếp để loại hơi hydrocacbon. Thổi hơi kỹ để giảm thất thoát nguyên liệu và giảm tải trọng đối với lò hoàn nguyên, tuy nhiên nếu đưa lượng lớn hơi nước vào tháp bay hơi có thể phá hủy chế độ tuần hoàn chuẩn của xúc tác. Đáy của ống 11 được nối với góc thứ hai của cụm trộn 12. Ở đây xúc tác sau khi sử dụng được dòng không khí cuốn theo và chuyển vào lò hoàn nguyên 1 dọc theo đường 13. Trong lò hoàn nguyên (cũng ở chế độ lớp sôi) cốc được đốt cháy. Xúc tác hoàn nguyên được lấy ra từ miệng 24 của lò hoàn nguyên trong ống đứng 2. Trong miệng 24 xúc tác được phân bố đều trên lưới phân bố 25 và được thổi hơi nước để loại các sản phẩm cháy.

Các hạt xúc tác hoàn nguyên được khí cuốn đi và được thu gom trong cyclon 14 đặt trên lò hoàn nguyên. Khí hoàn nguyên đi qua lò tận dụng hơi 23 và thiết bị thu hồi bổ sung bụi xúc tác trước khi thải nó ra Ngoài qua ống khói. Hơi tách khỏi nước trong balon 15.

Sản phẩm cracking (trừ cốc) khi rời khỏi lò phản ứng 5 được đưa vào tháp chưng cất 16. Trong phần dưới 18 của tháp này gasoil nặng được tách ra khỏi bụi xúc tác và tiếp tục theo đường ống vào bể chứa. Phần gasoil còn lại cùng bụi xúc tác từ cụm 18 đi vào góc trộn 3. Sản phẩm nhẹ của cracking cùng với hơi nước qua thiết bị ngưng tụ 21 vào thiết bị tách khí 22, từ đây khí béo và xăng không ổn định được đưa vào cụm hấp phụ - phân đoạn khí. Lượng xúc tác tách ra khỏi tháp bay hơi 10 được điều chỉnh bằng van 17 nằm trong cột 11. Lượng này điều chỉnh theo mức xúc tác trong lò phản ứng.

Trong lớp sôi của lò phản ứng và lò hoàn nguyên nồng độ xúc tác cao với mục đích giảm kích thước thiết bị và để đạt được độ chuyển hóa nguyên liệu cao trong lò phản ứng và đốt cốc trong lò hoàn nguyên. Để thiết lập được chênh lệch áp suất cần thiết nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho tuần hoàn xúc tác phải giữ hàm lượng xúc tác trong ống thoát (trong ống đứng 2 và 11) cao, còn trong ống nạp (4 và 13) - thấp.

Như vậy, trong sơ đồ công nghiệp với lớp xúc tác tầng sôi có 3 chế độ giả sôi cho hỗn hợp hai pha (hạt + khí): trong ống đứng - chế độ không chảy rỏi, trong lớp sôi của lò phản ứng và lò hoàn nguyên - chế độ chảy rỏi, trong đường vận chuyển - chế độ chuyển động khí động.

Dưới đây là số liệu về hàm lượng xúc tác ( $\text{kg/m}^3$  khí) và tốc độ hỗn hợp trong một số vị trí của sơ đồ cracking xúc tác với xúc tác dạng bụi hoặc vi cầu.

Bảng 4.4. số liệu về hàm lượng xúc tác và tốc độ hỗn hợp

	Hàm lượng xúc tác(kg/m <sup>3</sup> khí)	Tốc độ dòng m/giây
Trong lớp sôi của lò phản ứng và lò hoàn nguyên	240 ÷ 500 (thường 400 ÷ 480)	0,3 ÷ 0,6 (trên mức của lớp sôi)
Trong ống đứng của lò hoàn nguyên	240 ÷ 480	0,6 ÷ 2,1
Trong ống nạp	16 ÷ 80	4,5 ÷ 12,0

Khối lượng riêng đồ đồng của xúc tác trong khoảng 480 ÷ 880 kg/m<sup>3</sup>, còn khối lượng riêng thực bằng 1.400 kg/m<sup>3</sup>.

### **CÂU HỎI**

Câu 1. Mục đích của quá trình cracking xúc tác

Câu 2. Các loại xúc tác ứng dụng cho quá trình cracking xúc tác.

**Giới thiệu**

Reforming xúc tác là quá trình chế biến dầu hiện đại được ứng dụng rộng rãi để sản xuất xăng có trị số octan cao. Reforming dưới áp suất thấp và kết hợp với chưng cất hoặc chiết bằng dung môi cho phép điều chế hydrocacbon thơm (benzen, toluen, xylen và hydrocacbon cao hơn), là nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu. Các quá trình reforming xúc tác công nghiệp, trong đó hiệu suất reformat đạt tới 73 ÷ 90% được tiến hành khi cho tiếp xúc nguyên liệu với xúc tác (thường chứa platin).

Để thực hiện được quá trình reforming xúc tác cần nắm được:

- Đặc điểm công nghệ reforming xúc tác.
- Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác.
- Các công nghệ reforming xúc tác.
- Đặc điểm của xúc tác ứng dụng cho quá trình reforming xúc tác.

**Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Mô tả cơ sở lý thuyết và vai trò của xúc tác trong quá trình reforming xúc tác.
2. Điều chế xúc tác reforming.
3. Vận hành theo sơ đồ công nghệ reforming ở qui mô PTN.
4. Kiểm tra chất lượng sản phẩm reforming xúc tác.
5. Thực hiện các thí nghiệm làm trong điều kiện PTN hóa dầu.

**Nội dung chính**

1. Mục đích của quá trình.
2. Nguyên liệu.
3. Cơ chế phản ứng.
4. Xúc tác sử dụng.
5. Các sơ đồ công nghệ.
6. Sản phẩm thu: xăng có trị số octan cao.
7. Các tiến bộ về reforming xúc tác trong lọc dầu.

**Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp.
- Đọc tài liệu.
- Thảo luận phân biệt các quá trình reforming xúc tác.

- Tìm hiểu vai trò của quá trình cracking xúc tác trong nhà máy lọc dầu.
- Tìm hiểu các loại xúc tác ứng dụng trong quá trình reforming xúc tác.

## 1. Mục đích của quá trình

Ngày nay reforming xúc tác trở thành một trong các quá trình cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu và hóa dầu. Nhờ quá trình này ta có thể tăng chất lượng của phân đoạn xăng và điều chế hydrocacbon thơm, đặc biệt với nguyên liệu dầu lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh cao. Hiện nay người ta cũng đã thiết kế các quá trình reforming xúc tác để điều chế khí nhiên liệu từ hydrocacbon nhẹ. Có thể sản xuất được nhiều sản phẩm từ nguyên liệu không chỉ là phân đoạn xăng chưng cất trực tiếp, mà cả từ các nguyên liệu khác.

Trước khi ứng dụng rộng rãi reforming xúc tác trong thực tế cũng đã ứng dụng reforming nhiệt và quá trình kết hợp với cracking nguyên liệu nặng (mazut, semigudron và gudron). Ngày nay reforming nhiệt không được ứng dụng tiếp do chúng có chỉ số kinh tế - kỹ thuật thấp so với quá trình xúc tác. Trong reforming nhiệt hiệu suất xăng dưới 20 ÷ 27% và trị số octan thấp hơn 5 ÷ 7 đơn vị so với reforming xúc tác. Ngoài ra, xăng reforming nhiệt không ổn định.

Quá trình reforming xúc tác có ý nghĩa to lớn trong các quốc gia vì nguyên nhân nào đó mà thu hồi sản phẩm sáng từ dầu thô thấp và do đó cracking xúc tác không phát triển. Trong các quốc gia này tỷ lệ của reforming xúc tác so với chưng cất sơ cấp đạt tới 15 ÷ 20%.

Quá trình reforming xúc tác tiến hành ở nhiệt độ tương đối cao và áp suất trung bình, trong môi trường khí chứa hydro. Reforming xúc tác có thể tiến hành với khí chứa hàm lượng hydro cao (70 ÷ 80% thể tích). Điều này cho phép tăng nhiệt độ quá trình mà không diễn ra phân hủy sâu hydrocacbon và tạo quá nhiều cốc. Phụ thuộc vào mục đích của quá trình, chế độ và xúc tác trong giới hạn xác định có thể thay đổi hiệu suất và chất lượng của sản phẩm. Tuy nhiên, đặc điểm chung của các hệ thống reforming xúc tác là tạo thành hydrocacbon thơm và khí chứa hydro. Chất lượng sản phẩm của quá trình reforming xúc tác có thể đạt được bằng cách lựa chọn nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ.

Khí chứa hydro nhận được trong quá trình reforming xúc tác rẻ hơn nhiều so với hydro điều chế trong các quá trình chế biến dầu khác như làm sạch bằng hydro và hydrocracking. Trong trường hợp reforming xúc tác



nguyên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao hoặc xăng thứ cấp, trong đó chứa nhiều olefin thì xúc tác bị mất hoạt tính nhanh. Do đó nguyên liệu như vậy trước khi tham gia reforming xúc tác cần được làm sạch bằng hydro. Điều này giúp cho kéo dài thời gian làm việc không cần hoàn nguyên của xúc tác và tăng chỉ số kinh tế - kỹ thuật của sơ đồ.

## **2. Nguyên liệu**

Bảng 5.1. Reforming xúc tác phân đoạn xăng hẹp

Tham số	ở 485°C		ở 490°C				ở 495°C		ở 505°C		
	85÷180	105÷180	62÷140	85÷140	85÷180	105÷140	105÷180	85÷180	105÷180	85÷180	105÷180
Giới hạn sôi của nguyên liệu, °C	85÷180	105÷180	62÷140	85÷140	85÷180	105÷140	105÷180	85÷180	105÷180	85÷180	105÷180
Hiệu suất, % k.l so với nguyên liệu:											
- xăng	88,0	89,5	83,0	80,8	86,9	84,0	87,3	85,7	85,0	83,3	80,0
- hydro	1,6	1,6	1,5	-	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8
Đặc điểm của xăng reforming											
$d_4^{20}$	0,775	0,785	0,766	0,773	0,780	0,800	0,790	0,784	0,795	0,795	0,808
Thành phần phân đoạn, °C:											
Nhiệt độ sôi đầu	58	55	54	50	58	61	56	58	57	58	59
10%	91	100	61	80	91	92	97	91	94	90	85
50%	127	142	105	113	128	129	143	129	144	130	144
90%	170	175	142	145	171	148	175	172	174	175	170
Nhiệt độ sôi cuối	204	203	174	176	207	169	207	210	209	218	208
Thành phần hydrocacbon, % k.l:											
Olefin	1,4	0,9	0,8	0,9	1,4	0,5	1,1	1,3	1,2	1,2	1,3
Aromat	55	52,5	56,7	63,5	58,8	72,0	54,8	62,3	57,1	68,8	65,8
Naphten		1,9	-	-		0,9			2,9		3,6
Parafin	43,6	44,7	42,5	35,6	39,8	26,6	44,1	36,2	38,8	30	29,3
Trị số octan:											
Theo phương pháp nghiên cứu	79,1	75,0	80,2	-	81,6	88,2	77,3	82,0	79,5	85,0	84,2
Theo phương pháp motor không có phụ gia TEC	84,5	-	88,4	94,4	86,1	99,7	-	87,7	-	89,5	-

Nguyên liệu cho reforming xúc tác thường sử dụng là phân đoạn xăng chưng cất sơ cấp. Giới hạn sôi của phân đoạn này thay đổi trong khoảng rộng - từ 60 đến 210°C. Để điều chế hydrocacbon thơm sử dụng phân đoạn sôi trong khoảng 60 ÷ 105°C hoặc 60 ÷ 140°C, còn để điều chế xăng ô tô trị số octan cao sử dụng phân đoạn 85 ÷ 180°C. Đôi khi phân đoạn rộng cần được cắt thành các phân đoạn hẹp hơn trong cụm chưng cất thứ cấp.

Một số qui luật chung cho reforming phân đoạn xăng hẹp được trình bày trong bảng 5.1, quá trình được thực hiện ở 15 atm với cùng một xúc tác. Từ kết quả trong bảng 5.1 ta thấy, khi nguyên liệu nặng lên (theo nhiệt độ sôi đầu) trong khoảng 62 ÷ 105°C lượng hydrocacbon thơm tạo thành tăng và trị số octan của xăng reforming tăng. Phân đoạn với nhiệt độ sôi đầu đến 85°C khi reforming hầu như không biến đổi, do đó không làm tăng chất lượng xăng. Phân đoạn 105 ÷ 140 là nguyên liệu đặc biệt thuận lợi cho điều chế xăng với trị số octan cao (99,7 theo phương pháp nghiên cứu); khi chế biến phân đoạn này hiệu suất xăng là 84%.

Phân tích reforming phân đoạn cắt trực tiếp 60 ÷ 193°C và phân đoạn hẹp tách ra từ nó (60 ÷ 127 và 127 ÷ 193°C) cho thấy nguyên liệu là phân đoạn 60 ÷ 193°C là phương án kinh tế nhất; trong trường hợp này hiệu suất xăng cao nhất. Tuy nhiên phương án này lại không cho hiệu suất tối đa. Trong trường hợp reforming phân đoạn 127 ÷ 193°C ở 35 atm và phân đoạn 60 ÷ 127°C ở 25 atm hiệu suất hydro tăng 2,5%. Reforming phân đoạn nặng hơn ở áp suất thấp hơn không được lựa chọn vì có hiệu suất xăng thấp hơn phương án tốt nhất 3%, còn hiệu suất hydro thấp nhất.

Hiệu suất xăng tối ưu đạt được trong reforming phân đoạn xăng rộng. Tuy nhiên, nếu cần sản xuất được nhiều hydro và chấp nhận hiệu suất xăng giảm 0,9 ÷ 1,0% thì có thể thực hiện reforming với nguyên liệu đã được phân riêng thành phần đoạn nhẹ và nặng. Trong trường hợp này reforming phân đoạn nhẹ tiến hành ở 20 ÷ 25 atm, còn phân đoạn nặng - ở 30 ÷ 35 atm.

Trong bảng 5.2 cho thấy ảnh hưởng của thành phần hóa học của nguyên liệu đến chỉ số của reforming xúc tác ở 40 atm. Kết quả cho thấy khi thành phần phân đoạn (theo nhiệt độ sôi đầu) của phân đoạn xăng nặng lên thì từ dầu thô parafin (dầu lưu huỳnh) hiệu suất xăng với trị số octan MON = 80 tăng lên 3,3%. Tuy nhiên khi chế biến phân đoạn này nhưng từ dầu naphten thì hiệu suất xăng ổn định tăng lên 8%.

Trong thực tế điều quan trọng là lựa chọn nguyên liệu cả theo thành phần hóa học và theo thành phần phân đoạn. Cần chú ý cả đến nhiệt độ sôi cuối.

Yếu tố chủ yếu trong xác định nhiệt độ sôi cuối là hàm lượng hợp chất đa vòng trong nguyên liệu, chúng là nguyên nhân gây ra tạo cốc và dẫn tới đầu độc xúc tác. Nhiệt độ sôi cuối cực đại của nguyên liệu cần đáp ứng yêu cầu về nhiệt độ sôi cuối của xăng reforming.

Bảng 5.2. Ảnh hưởng của thành phần hóa học của nguyên liệu đến chỉ số reforming xúc tác

Tham số	Nguyên liệu parafin		Nguyên liệu Naphten	
	85÷180°C	105÷180°C	85÷180°C	105÷180°C
Thành phần hydrocacbon, % k.l:				
Aromat	12	15	15,9	13,9
Naphten	24	22,2	44,0	20,8
Parafin	64	62,8	40,1	65,3
Hàm lượng lưu huỳnh, %k.l.	0,01	0,01	0,02	0,01
Trị số octan theo phương pháp Motor, không có phụ gia TEC	43	39	47	-
Hiệu suất xăng ổn định, %k.l.	83	86,3	91,0	86,3
<b>Đặc điểm của xăng reforming:</b>				
$d_4^{20}$	0,766	0,773	0,796	0,774
Thành phần phân đoạn, °C:				
Nhiệt độ sôi đầu	57	56	63	59
Nhiệt độ bay hơi 90%	162	166	171	175
Nhiệt độ sôi cuối	191	190	190	195
Thành phần hydrocacbon, % k.l:				
Aromat	50,3	52,0	58,2	52,6
Naphten	1,4	1,6	1,0	1,8
Parafin	48,3	46,4	41,8	45,6
Trị số octan theo phương pháp motor, không có phụ gia TEC	80	80	80	80

Phụ thuộc vào trị số octan cần có đối với xăng reforming, chênh lệch giữa nhiệt độ sôi cuối của xăng và nguyên liệu không quá  $17 \div 25^{\circ}\text{C}$ . Nhiệt độ sôi cuối của xăng reforming tốt nhất không nên đối chiếu với nhiệt độ sôi cuối của nguyên liệu mà với nhiệt độ cất 90%. Để nhận xăng có trị số octan  $98 \div 100$  (RON) thì chênh lệch giữa chúng là  $44^{\circ}\text{C}$ , khi trị số octan giảm thì chênh lệch nhiệt độ cũng giảm. Ngoài ra cũng có thể nhận xăng reforming với nhiệt độ sôi cuối cao hơn so với chuẩn ( $204 \div 210^{\circ}\text{C}$ ). Xăng này có trị số octan trên 100. Để đạt được nhiệt độ sôi cuối tiêu chuẩn ta trộn xăng này với các thành phần nhẹ hơn.

### **Làm sạch nguyên liệu bằng hydro trước khi reforming xúc tác**

Các hợp chất lưu huỳnh, nitơ hữu cơ và hợp chất chứa oxy cũng như hydrocacbon không no và kim loại trong nguyên liệu làm giảm khả năng làm việc của xúc tác. Theo thời gian khai thác và chế biến dầu lưu huỳnh và lưu huỳnh cao hàm lượng các chất đầu độc tăng lên. Phương pháp thích hợp nhất để chuẩn bị các nguyên liệu này là làm sạch bằng hydro. Ngoài việc loại được các hợp chất không mong muốn còn hạn chế ăn mòn thiết bị. Làm sạch bằng hydro nguyên liệu được thực hiện trong cụm riêng của sơ đồ reforming xúc tác.

Khi giảm hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu không chỉ hoạt độ mà độ lựa chọn của xúc tác đều tăng, nên hiệu suất xăng tăng. Khi giảm hàm lượng lưu huỳnh từ 0,15 xuống 0,01% hiệu suất xăng tăng 5,5%. Nếu nguyên liệu reforming chứa  $0,1 \div 0,15\%$  lưu huỳnh thì nó cần được làm sạch bằng hydro. Nguyên liệu với  $0,05 \div 0,07\%$  lưu huỳnh có thể chế biến trong điều kiện làm sạch hydro để loại sulfur ra khỏi khí tuần hoàn.

Với mục đích tăng nguồn nguyên liệu cho reforming có thể sử dụng xăng từ các quá trình thứ cấp. Các xăng loại này chứa khá nhiều lưu huỳnh ( $0,3 \div 1,6\%$ ), nitơ (0,005%) và hydrocacbon không no (60%), do đó cần được làm sạch. Số liệu về làm sạch xăng chưng cất trực tiếp và xăng cracking xúc tác làm nguyên liệu cho reforming xúc tác được trình bày trong bảng 5.3.

Bảng 5.3. Chuẩn bị phân đoạn xăng  $105-180^{\circ}\text{C}$  cho reforming xúc tác

Tham số	Xăng cất trực tiếp		Xăng cracking nhiệt	
	Trước làm sạch	Sau làm sạch	Trước làm sạch	Sau làm sạch
$d_4^{20}$	0,7530	0,7520	0,7550	0,7560
Thành phần phân đoạn, $^{\circ}\text{C}$ : Nhiệt độ sôi đầu	122	125	121	127

Nhiệt độ cất 10%	127	129	125	127
Nhiệt độ cất 50%	135	135\6	130	137
Nhiệt độ cất 90%	153	156	139	156
Nhiệt độ sôi cuối	175	182	156	176
Thành phần hydrocacbon, % k.l.:				
Không no	-	1,5	38,1	1,3
Aromat	-	13,4	-	14,0
Naphten	-	31,2	-	30,8
Parafin	-	53,9	-	53,9
Hàm lượng lưu huỳnh, %k.l.	0,087	0,005	0,12	0,008
Hàm lượng nitơ tổng, %k.l	-	-	0,0019	0
Trị số octan theo phương pháp Motor, không có phụ gia TEC	-	35,0	54,6	56,9

Kết quả reforming xúc tác các xăng sau khi làm sạch được tiến hành ở 40 atm, tốc độ dòng nạp nguyên liệu 1 giờ<sup>-1</sup> và tuần hoàn 1.500 lít khí cho 1 lít nguyên liệu trình bày trong bảng 5.4. Rõ ràng, hiệu suất xăng loại butan trong reforming xăng cracking nhiệt (ở nhiệt độ 500°C hoặc cao hơn) cao hơn dùng xăng cất trực tiếp làm nguyên liệu 2,3 ÷ 3,3%k.l.

Bảng 5.4.Reforming xúc tác phân đoạn xăng 105-180°C sau khi làm sạch

Tham số	Xăng cất trực tiếp			Xăng cracking nhiệt		
	480	490	500	480	490	500
Nhiệt độ, °C	480	490	500	480	490	500
Hiệu suất, %k.l.:						
Xăng loại butan	89,4	84,7	78,2	87,9	84,9	80,5
Khí (hàm lượng hydro)	10,6 (1,2)	15,3 (1,4)	21,6 (1,0)	12,1 (0,9)	15,1 (1,0)	19,5 (0,7)
Đặc điểm của xăng loại butan:						
$d_4^{20}$	0,7730	0,7804	0,7864	0,7839	0,7892	0,7960
Thành phần phân đoạn, °C:						
Nhiệt độ sôi đầu	60	55	50	60	57	59
10%	97	95	87	100	93	79
50%	134	137	134	142	140	139
90%	164	163	161	175	175	177

Nhiệt độ sôi cuối	187	202	199	208	210	221
Thành phần hydrocacbon, % k.l:						
Không no	1,2	1,2	1,3	1,0	1,0	1,2
Aromat	50,0	57,3	62,8	56,2	61,5	67,8
Naphten	7,4	6,1	5,6	5,0	3,1	-
Parafin	41,4	35,4	30,3	37,8	34,4	31,0
Trị số octan theo phương pháp Motor, không có phụ gia TEC	74,8	78,5	81,7	76,8	80,0	83,5

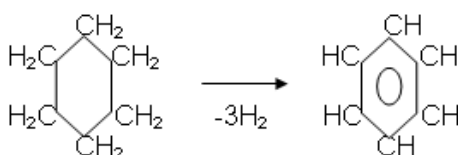
Đối với reforming công suất lớn có thể sử dụng xăng cracking nhiệt hoặc xăng cốc hóa. Các xăng này cũng cần phải làm sạch bằng hydro trước khi sử dụng nên cũng phải có các bồn chứa lớn cho chúng.

### 3. Cơ chế phản ứng

Các phản ứng chính diễn ra trong reforming xúc tác:

#### 3.1. Dehydro hóa naphten

Dehydro hóa naphten tạo thành hydrocacbon thơm theo phản ứng sau:



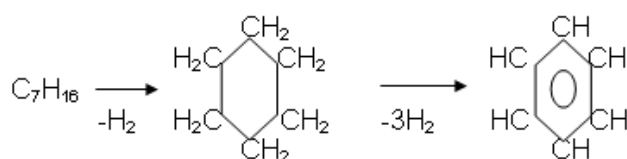
Phản ứng dehydro hóa naphten đóng vai trò quan trọng trong việc tăng trị số octan của xăng nhờ sinh ra hydrocacbon thơm. Các hydrocacbon naphten vòng sáu dehydro hóa nhanh nhất. Dehydro hóa là phản ứng thuận nghịch. Ở 300°C năng lượng tự do để tạo thành cyclohexan là 44.136 Cal/mol, còn của benzen là 42.469 Cal/mol. Trong điều kiện này phản ứng chỉ diễn ra theo hướng dehydro hóa, kèm theo giảm năng lượng tự do. Tăng nhiệt độ cân bằng chuyển về phía phải; thí dụ, ở 500°C năng lượng tự do của cyclohexan và benzen tương ứng là 72.150 và 20.562 Cal/mol.

Dehydro hóa naphten vòng 5 trực tiếp thành hydrocacbon thơm về nhiệt động là không thể diễn ra, vì ở bất cứ nhiệt độ nào năng lượng tự do của hydrocacbon thơm tương ứng đều cao hơn naphten vòng 5.

Các hydrocacbon naphten chứa trong xăng có trị số octan 65 ÷ 80 theo phương pháp nghiên cứu. Nếu trong nguyên liệu hàm lượng naphten cao thì hiệu suất hydrocacbon thơm tăng mạnh, thí dụ hiệu suất xăng tăng 30 ÷ 40%.

Tăng trị số octan của xăng phụ thuộc nhiều vào hàm lượng hydrocacbon không no, vì chính chúng làm giảm trị số octan.

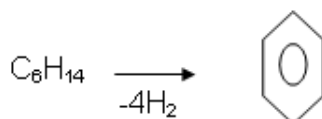
Trong quá trình reforming xúc tác cũng diễn ra phản ứng dehydro hóa parafin thành olefin, nhưng nó làm tăng trị số octan rất ít và làm giảm độ bền của xăng trong tồn trữ. Phản ứng này làm quá trình phức tạp thêm, do cắt đứt liên kết cacbon - cacbon diễn ra với mức cao hơn cắt đứt liên kết cacbon - hydro. Ngoài ra, ở nhiệt độ cần thiết để diễn ra dehydro hóa parafin đồng thời cũng diễn ra đóng vòng các hydrocacbon này. Do đó trong dehydro hóa parafin thường tạo thành naphten trước tiên, sau đó chuyển hóa thành hydrocacbon thơm:



Đôi khi hai giai đoạn này liên kết với nhau và khi đó phản ứng được gọi là dehydro hóa đóng vòng. Dehydro hóa diễn ra ở nhiệt độ cao hơn dehydro hóa đóng vòng.

### 3.2. Dehydro hóa đóng vòng parafin

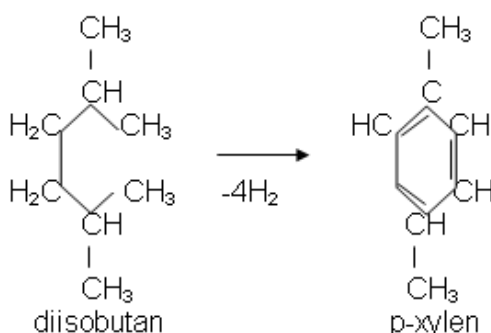
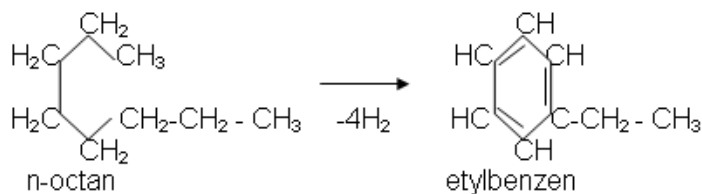
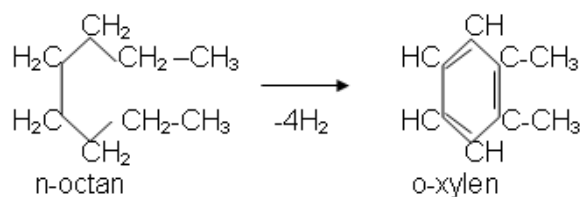
Dehydro hóa đóng vòng parafin diễn ra theo phản ứng như thí dụ sau:



Nghĩa là, từ một phân tử n-hexan tạo thành một phân tử benzen và bốn phân tử hydro và thể tích tổng của sản phẩm tăng 5 lần. Dehydro hóa đóng vòng parafin tạo thành hydrocacbon thơm là một trong những phản ứng quan trọng nhất của reforming xúc tác. Nó diễn ra đồng thời với các phản ứng khác, chuyển hóa lượng đáng kể xăng trị số octan thấp và ligroin thành hydrocacbon thơm có trị số octan trung bình 100 (theo phương pháp nghiên cứu).

Dehydro hóa đóng vòng parafin diễn ra tạo thành các đồng đẳng benzen với số nhóm methyl thế trong nhân cao nhất từ phân tử nguyên liệu. Ở 500 ÷ 550°C, với xúc tác crom oxit các parafin trong xăng trị số octan thấp có thể chuyển hóa thành hydrocacbon thơm. Ở 300 ÷ 310°C trên xúc tác platin/cacbon diễn ra quá trình dehydro hóa đóng vòng. Thí dụ, từ n-octan tạo thành o-xylen và etylbenzen; từ diisobutyl nhận được p-xylen theo phản ứng:





Nhìn chung, phản ứng đóng vòng parafin diễn ra với độ chuyển hóa thấp hơn dehydro hóa naphten.

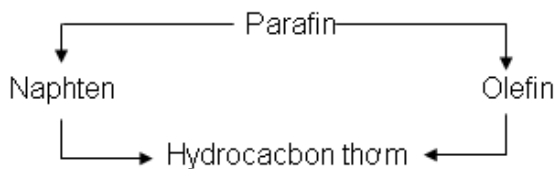
Phản ứng thơm hóa diễn ra dễ dàng hơn khi phân tử lượng của hydrocacbon tăng. Thí dụ, khi có xúc tác crom oxit ở 465°C và tốc độ dòng 0,22 giờ<sup>-1</sup> độ chuyển hóa của các hydrocacbon như sau (% k.l.):

Cyclohexan	40,0	hexen-1	31
n-hexan	19,5	hexen-2	18
n-heptan	36,0	hepten-1	69
n-octan	46,0	hepten-2	65
Etylcyclohexan	84,0		

Ta thấy olefin có hoạt độ cao và hoạt độ của chúng phụ thuộc vào vị trí của nối đôi. Hydrocacbon thơm không chỉ tạo thành từ parafin mạch thẳng, parafin mạch nhánh và cả từ các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon thấp hơn sáu. Điều này chứng minh cơ chế phản ứng diễn ra trước tiên tạo thành

naphten vòng năm sau đó đồng phân hóa thành vòng sáu và dehydro hóa thành hydrocacbon thơm.

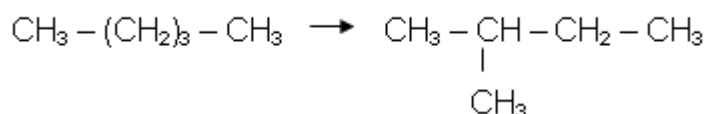
Từ parafin có thể chuyển hóa thành hydrocacbon thơm theo các phản ứng sau:



Dehydro hóa đóng vòng parafin diễn ra trên các xúc tác oxit kim loại nhóm VI (crom, molibden), V (vanady) và VI (Titan). Khi có xúc tác platin phản ứng diễn ra theo hai cơ chế sau: 1) tạo thành hydrocacbon thơm trực tiếp từ parafin; 2) tạo naphten vòng sáu và sau đó là dehydro hóa. Với xúc tác oxit parafin có thể tạo thành aromat thông qua hình thành olefin.

### 3.3. Phản ứng đồng phân hóa parafin

Phản ứng đồng phân hóa parafin diễn ra trong reforming tạo thành hydrocacbon nhánh:



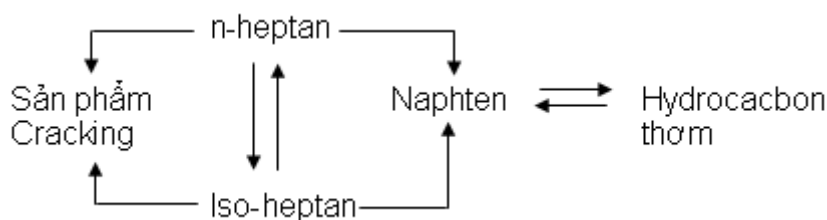
Với nhiệt độ reforming như hiện nay không có các thành phần trị số octan cao tạo thành thông qua phản ứng đồng phân hóa; trong trường hợp này thường chỉ tạo thành hydrocacbon C<sub>4</sub> và C<sub>5</sub>.

Cần lưu ý rằng, phân đoạn pentan và hexan của xăng chưng cất trực tiếp ngay khi không có reforming cũng đã có trị số octan tương đối cao. Đồng phân hóa các parafin mạch thẳng C<sub>7</sub> ÷ C<sub>10</sub> theo lý thuyết làm tăng đáng kể trị số octan, nhưng thực tế trong điều kiện reforming phản ứng này không diễn ra. Thay vào đó các hydrocacbon sẽ tham gia vào phản ứng hydro hóa và hydrocracking. Do đó phản ứng đồng phân hóa trong quá trình reforming chỉ đóng vai trò phụ.

### 3.4. Phản ứng của hydrocacbon thơm

Trong quá trình reforming một phần hydrocacbon thơm bị phân hủy. Trong điều kiện khắc nghiệt của quá trình parafin mạch thẳng chuyển hóa thành hydrocacbon thơm, nhưng phân tử lượng của hydrocacbon thơm tạo thành trong dehydro hóa đóng vòng thấp hơn của hydrocacbon thơm nhận được trong điều kiện ôn hòa. Giảm hàm lượng hydrocacbon thơm C<sub>9</sub> ÷ C<sub>10</sub> và

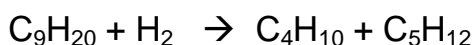
cao hơn ở chế độ khắc nghiệt hơn được giải thích là do đứt đứt mạch nhánh và phá nhân benzen. Thí dụ quá trình diễn ra với n-heptan theo sơ đồ sau:



Lựa chọn điều kiện phản ứng có thể điều chỉnh các phản ứng trên. Xăng nhận được trong reforming là hỗn hợp hydrocacbon thơm và isoparafin có tính chất chống kích nổ cao. Xăng này bền và hầu như không chứa lưu huỳnh.

### 3.5. Hydrocracking parafin phân tử lượng cao

Từ hydrocracking parafin phân tử lượng cao sinh ra hai hay vài hydrocacbon phân tử lượng thấp hơn, thí dụ:



Do đó đôi khi phản ứng còn được gọi là hydro hóa phân hủy. Phản ứng hydrocracking parafin phân tử lượng cao sinh ra hydrocacbon phân tử lượng thấp hơn có vai trò quan trọng và làm tăng trị số octan của xăng reforming. Phản ứng hydrocracking diễn ra nhờ chuyển dịch ion hydrua sang xúc tác, tạo thành ion cacboni, tiếp theo là đứt mạch và tạo olefin và ion cacboni mới. Ý nghĩa tích cực của phản ứng hydrocracking là tạo thành hydrocacbon lỏng nhiệt độ sôi thấp với trị số octan cao hơn và trọng lượng riêng thấp hơn nguyên liệu.

Hydrocracking và dehydro hóa đóng vòng các hydrocacbon nặng ( $C_8 \div C_{12}$ ) diễn ra nhanh. Phân tử lượng của hydrocacbon càng cao quá trình chuyển hóa chúng thành hydrocacbon nhẹ ( $C_1 \div C_7$ ) càng nhanh. Trong quá trình phân hủy các thành phần nặng parafin tạo thành  $C_6 \div C_7$  và các parafin này cũng tham gia vào phản ứng hydrocracking, do đó hàm lượng của chúng trong sản phẩm cuối giảm, còn hàm lượng  $C_1 \div C_5$  không ngừng tăng lên. Điều này cho thấy các hydrocacbon nhẹ  $C_1 \div C_5$  không chỉ tạo thành từ parafin nặng mà cả từ naphten và aromat. Các naphten vòng năm có khả năng hydrocracking đặc biệt cao. Phản ứng đứt mạch vòng năm có thể được coi là giai đoạn trung gian của dehydro hóa parafin và hydrocacbon thơm.

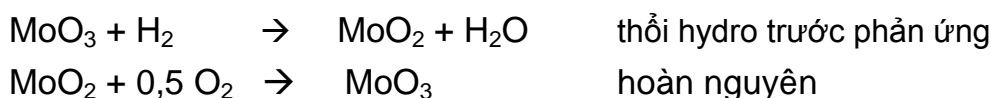
## 4. Xúc tác sử dụng

### 4.1. Đặc điểm và tính chất của xúc tác

Xúc tác reforming thường là lưỡng chức năng: axit và dehydro hóa. Xúc tác thường dùng là platin mang trên nhôm oxit. Tính axit của xúc tác quyết định hoạt độ cracking và đồng phân hóa của chúng. Tính axit có ảnh hưởng đặc biệt lớn trong chế biến nguyên liệu chứa hàm lượng parafin cao.

Thêm halogen để tăng tính axit của nhôm oxit. Ngày nay người ta ứng dụng phụ gia clo có khả năng phân tán cao platin nhờ tạo thành phức giữa platin và nhôm oxit. Ưu điểm của clo là nó có khả năng cracking thấp hơn, điều này quan trọng trong điều kiện phản ứng khắc nghiệt. Chú ý rằng, độ axit rất quan trọng trong việc đạt được độ chuyển hóa xác định, nghĩa là để nhận được sản phẩm với trị số octan xác định ở nhiệt độ và thời gian lưu trong vùng phản ứng cho trước. Tuy nhiên hoạt độ cao của xúc tác, được đặc trưng bằng trị số octan của xăng nhận được trong chế độ khắc nghiệt là không mong muốn vì độ lựa chọn sản phẩm chính sẽ thấp.

Trong quá trình reforming xúc tác alumino - molibden lần lượt oxy hóa và khử theo phản ứng sau:



Tăng hàm lượng molibden đến giá trị nào đó hoạt độ xúc tác tăng gần như tuyến tính. Giá trị hàm lượng molibden tối ưu phụ thuộc vào diện tích bề mặt riêng của chất mang. Khi có lượng nhỏ tạp chất natri trong chất mang nhôm oxit thời gian làm việc của xúc tác giảm đáng kể. Nhôm oxit đóng vai trò quan trọng trong quá trình reforming vì nó tạo nên tính axit của xúc tác. Ưu điểm của xúc tác alumino - molibden là tính bền vững của nó đối với lưu huỳnh. Khi chế biến xăng có hàm lượng lưu huỳnh cao oxit molibden sẽ chuyển hóa thành sulfur molibden ( $\text{MoS}_2$ ) cũng là xúc tác cho reforming. Do đó quá trình reforming công nghiệp sử dụng nguyên liệu là các phân đoạn xăng thì không cần phải làm sạch bằng hydro trước. Trong công nghiệp có trường hợp sử dụng hỗn hợp ligloin và xăng cracking có hàm lượng lưu huỳnh 0,51% cho reforming và sản phẩm nhận được là xăng octan cao với hàm lượng lưu huỳnh 0,0014%.

Hoạt độ của xúc tác molibden tương đối thấp do đó phản ứng phải tiến hành ở điều kiện khắc nghiệt: tốc độ thể tích thấp (khoảng  $0,5 \text{ giờ}^{-1}$ ) và nhiệt độ cao ( $510 \div 540^\circ\text{C}$ ). Trong điều kiện này bên cạnh phản ứng chính còn diễn ra các phản ứng phụ là cracking, dẫn đến tạo cốc trên bề mặt xúc tác. Để tăng

độ lựa chọn phản ứng cần tiến hành phản ứng ở áp suất càng thấp càng tốt (14 ÷ 20 atm), nhưng áp suất riêng phần của hydro thấp khiến tạo cốc tăng và không cho phép tăng thời gian làm việc liên tục, không hoàn nguyên xúc tác quá 8 ÷ 10 giờ.

Mặc dù được nghiên cứu trước tiên nhưng xúc tác platin được ứng dụng trong reforming công nghiệp sau alumin - molibden. Ngày nay xúc tác platin chiếm ưu thế. Thành phần chính của xúc tác này là platin mang trên nhôm oxit. Trong phần lớn trường hợp trong thành phần của xúc tác còn có halogen ở dạng clo, flo hữu cơ hoặc hỗn hợp của chúng.

Bảng 5.5. Thành phần xúc tác platin cho quá trình reforming

Xúc tác	Chất mang		Hàm lượng Pt, %	Thành phần khác	
	Thành phần	Bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g		Thành phần	Hàm lượng, %
1	Aluminosilicat	100	0,55	Nhôm oxit	13
2	Nhôm oxit	410	0,58	Clo	0,67
3	Nhôm oxit	220	0,6	-	-
4	Nhôm oxit	-	0,7	Halogen	0,9
5	Nhôm oxit	120	0,58	Clo	0,36 0,58

Xúc tác platin là xúc tác lưỡng chức năng: chất mang –  $\gamma$ -nhôm oxit hoạt tính có tính axit, xúc tiến quá trình cracking và đồng phân hóa. Platin là tâm dehydro hóa - hydro hóa. Thêm halogen tăng cracking. Thành phần xúc tác platin công nghiệp được trình bày trong bảng 5.5. Hoạt độ xúc tác có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi hàm lượng platin và giảm hàm lượng chất độc trong nguyên liệu (làm sạch bằng hydro trước khi reforming), hoặc bằng cách lựa chọn độ phân tán platin trong phức nhôm oxit và halogen. Platin tăng nhanh phản ứng hydro hóa và dehydro hóa và do đó có khả năng tạo thành hydrocacbon thơm và hydro hóa và loại bỏ liên tục sản phẩm phụ có khả năng tạo cốc. Trong xúc tác hàm lượng platin dao động trong khoảng 0,1 ÷ 1% và hợp chất halogen là 0,5 ÷ 1,0%. Hàm lượng kim loại không nên cao quá do với hàm lượng platin cao khả năng demetan hóa và cắt mạch naphten tăng. Yếu tố khác giới hạn hàm lượng platin là giá thành cao.

Xúc tác platin có hoạt độ cao cho phép tiến hành reforming ở chế độ ôn hòa hơn so với khi sử dụng xúc tác alumin - molibden: nhiệt độ trung bình 460 ÷ 510°C, tốc độ thể tích 1,5 ÷ 4 giờ<sup>-1</sup>. Trong điều kiện này hoạt độ xúc tác

cho phép tiến hành phản ứng ở áp suất cao - khoảng 40 atm, hạn chế phản ứng tạo cốc, do đó xúc tác có thể làm việc liên tục không cần hoàn nguyên trong vài tháng. Trừ quá trình chế biến phân đoạn nhẹ thành benzen và toluen, trong đó áp suất yêu cầu là 20 atm, nhưng trong trường hợp này cốc tạo thành không nhiều. Những ưu điểm này khiến cho xúc tác platin được ứng dụng nhiều trong công nghiệp.

#### **a. Xúc tác reforming công nghiệp**

Trong công nghiệp sử dụng các xúc tác sau: platin (chất mang là nhôm oxit được hoạt hóa bằng flo hoặc clo, aluminosilicat, zeolit...); xúc tác palady; sulfur wolfram - niken, nhôm oxit – molibden (10% oxit molibden trên oxit nhôm); nhôm-crom (32% oxit crom và 68% nhôm oxit) nhôm - coban - molibden (molibdat coban trên nhôm oxit được ổn định hóa bằng silicagel). Xúc tác được ứng dụng rộng rãi nhất là nhôm oxit - platin. Trong thời gian sau này người ta thêm phụ gia đắt hiếm vào thành phần của xúc tác platin và palady. Các xúc tác chứa zeolit cũng được sử dụng phổ biến. Trong bảng 9 là tính chất của các xúc tác reforming.

#### **b. Yêu cầu đối với xúc tác**

Xúc tác reforming cần có hoạt độ cao trong phản ứng thơm hóa; hoạt độ đủ cao đối với phản ứng đồng phân hóa parafin; có hoạt độ rất thấp trong phản ứng hydrocracking; độ lựa chọn cao; hoạt độ hydro hóa sản phẩm lỏng tụ cao; bền nhiệt và có khả năng phục hồi bằng cách hoàn nguyên ngay trong lò phản ứng; bền với tác động của hợp chất lưu huỳnh, nitơ, oxy, hơi ẩm, muối kim loại nặng và các tạp chất khác; bền vững (có khả năng giữ hoạt độ đầu trong thời gian làm việc); giá thành không cao.

Các đại lượng dùng để đánh giá xúc tác là tốc độ thể tích nạp nguyên liệu, hiệu suất sản phẩm, trị số octan của sản phẩm và hiệu suất hydrocarbon thơm chứa trong phân đoạn nhẹ của reformat, hiệu suất và thành phần khí, thời gian làm việc của xúc tác. Xúc tác platin -alumina đáp ứng tốt nhất các tiêu chuẩn của xúc tác reforming. Dưới đây là thí dụ về thành phần xúc tác platin - alumina:

Chất mang	nhôm oxit
Hàm lượng platin, % k.l	0,5 ÷ 0,6
Đường kính viên xúc tác, mm	2 ÷ 3
Chiều cao viên xúc tác, mm	4 ÷ 5
Trọng lượng nén, g/ml	0,55 ÷ 0,65
Hàm lượng tạp chất, %k.l., không quá:	

sắt	0,025
oxit natri	0,06

Tuy nhiên xúc tác platin - alumina đắt và nhạy cảm với một số chất độc, đặc biệt là hợp chất lưu huỳnh.

Bảng 5.6. Xúc tác reforming

Tham số	An-64 (Nga)	8815 (Đức)	8815 (Đức)	RY-302 (Pháp)	RY- 432 (Pháp)	RD-150 (Mỹ, Đức)	RD-150c (Mỹ, Đức)	Gudri H-3 (Mỹ)	R-16 (Mỹ)
Thành phần, % k.l.:									
Pt	0,60÷0,65	0,35	0,57	0,58÷0,62	0,35	0,60	0,37	0,55	0,55
Fe	0,02	-	0,07	<0,3	-	<0,01	<0,02	0,01	-
Na	0,02	-	0,017	<0,02	-	<0,01	<0,01	0,05	-
Tỷ trọng nén, g/ml	0,60÷0,65	-	0,72	0,67÷0,77	-	0,80	0,75÷0,85	0,82	-
Đường kính hạt, μm	1,8	-	2,0	2,2	-	1,5	1,5	1,6	1,5÷3,0
Bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g	180	-	190	240÷280	-	330	-	250	160÷200
Chỉ số bền vững, Kg lực/ mm	≥ 0,97	-	1,0	1,2	-	1,0	-	1,97	-
Đường kính lỗ xốp, Å	-	-	-	40-120	-	40-120	40-120	-	80-100
Thể tích lỗ xốp, ml/g	-	-	-	-	-	-	-	-	0,75- 0,80



## 4.2. Hoàn nguyên xúc tác

Nếu sử dụng đúng, thời gian làm việc của xúc tác platin-alumina là trên ba năm. Tuy nhiên theo thời gian tính chất của xúc tác kém đi, hoạt độ và độ lựa chọn giảm. Các thay đổi này là do cốc tích tụ trên bề mặt hoạt động của xúc tác và tính chất hóa lý của xúc tác bị thay đổi dưới tác dụng của nhiệt độ cao và tạp chất có trong nguyên liệu và khí hydro tuần hoàn.

Để hoàn nguyên hoạt độ và độ lựa chọn xúc tác theo chu kỳ tiến hành oxy hóa. Hoàn nguyên phục hồi hoạt tính xúc tác trong trường hợp nguyên nhân thay đổi hoạt tính là do cốc hóa. Sau thời gian sử dụng dài không chỉ thành phần hóa học mà cả tính chất hóa lý của xúc tác thay đổi. Giảm khả năng dehydro hóa là do trạng thái platin trong xúc tác thay đổi, mặc dù khối lượng của chúng không thay đổi. Giảm khả năng dehydro hóa của xúc tác liên quan đến sự thiêu kết và kích thước tinh thể platin tăng từ  $50 \div 70$  lên  $200 \text{ \AA}$  hoặc cao hơn và giảm số tâm hoạt động. Cũng không loại trừ sự tương tác platin với sắt và các hợp chất kim loại.

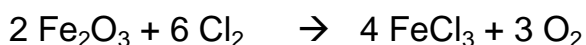
Giảm khả năng đồng phân hóa của xúc tác là do giảm độ axit vì hàm lượng halogen giảm hoặc hàm lượng natri tăng. Như vậy giảm hoạt độ xúc tác platin - alumina sau thời gian hoạt động dài là do sự thay đổi trạng thái cả platin và chất mang.

### a. Hoàn nguyên bằng oxy hóa và oxy hóa-khử xúc tác

Hoàn nguyên oxy hóa xúc tác platin - alumina là đốt cháy cốc lắng đọng trên xúc tác bằng không khí ở  $300 \div 500^\circ\text{C}$ . Bằng cách này chỉ phục hồi một phần xúc tác và sau một số lần hoàn nguyên xúc tác phải được thay bằng xúc tác mới. Nếu nguyên liệu không được làm sạch bằng hydro (chứa  $0,04 \div 0,07\% \text{ k.l. lưu huỳnh}$ ) khi hoàn nguyên oxy hóa xúc tác platin - alumina các hợp chất lưu huỳnh lắng trên xúc tác trong thời gian phản ứng không bị loại hoàn toàn.

### b. Hoàn nguyên có sử dụng clo

Trong phần lớn các sơ đồ công nghiệp nguyên liệu được làm sạch bằng hydro, do đó hoàn nguyên xúc tác trong các sơ đồ dạng này được quan tâm. Khi có clo hàm lượng sắt trong xúc tác giảm do clorua sắt tạo thành trong phản ứng:



thăng hoa ở nhiệt độ 325°C. Hàm lượng chì, bismut và các hỗn hợp kim loại khác trong xúc tác cũng giảm, còn độ phân tán của platin cũng thay đổi. Tính chất của chất mang thay đổi không đáng kể. Hàm lượng clo trong xúc tác đạt tới 1,4% khiến cho tính cracking của xúc tác tăng và lượng khí sinh ra tăng. Điều này là không mong muốn. Chế độ hoàn nguyên có sử dụng clo như sau:

Tốc độ nạp không khí, giờ <sup>-1</sup>	1.000
Nhiệt độ, °C	500
Thời gian hoàn nguyên, giờ	6
Hàm lượng clo trong không khí, % t.t.	0,4 ÷ 0,5

Sau khi hoàn nguyên có clo hoạt độ và độ lựa chọn của xúc tác hầu như hồi phục hoàn toàn.

### 4.3. Xúc platin - alumina mới

#### a. Xúc tác dehydro hóa đóng vòng parafin

Hầu như toàn bộ nguyên liệu tham gia vào reforming xúc tác đều chứa lượng lớn parafin, do đó phản ứng dehydro hóa đóng vòng parafin được quan tâm. Giai đoạn thứ nhất trong chuyển hóa parafin thành aromat là tạo thành olefin. Không phụ thuộc vào xúc tác và điều kiện phản ứng olefin tồn tại trong pha hơi, cho thấy olefin đã giải hấp ra khỏi tâm dehydro hóa của xúc tác.

Xúc tác cho dehydro hóa đóng vòng chứa kim loại ở dạng oxit, chất mang giữ cho kim loại ở dạng oxit; còn đối với xúc tác platin cần hình thành phức chứa clo. Phức platin với clo trên nhôm oxit có hoạt độ hydro hóa cao hơn xúc tác crom - alumina. Do đó xúc tác này được sử dụng trong dehydro hóa đóng vòng naphten ở dạng khí. Platin mang trên nhôm oxit có hoạt độ dehydro hóa đóng vòng ở áp suất cao, còn crom - alumina có hoạt tính cao ở áp suất thấp.

Hoạt độ của tất cả các xúc tác đều giảm trong thời gian phản ứng. Giảm hoạt độ một phần rất nhỏ là do tạo cốc, nguyên nhân chính mất hoạt tính xúc tác là sự khử kim loại. Hoạt độ của xúc tác platin và oxit crom giảm do clo hoặc kim loại bị đẩy ra. Thêm clorua vào cùng nguyên liệu hoạt độ xúc tác tăng, nhưng đồng thời hoạt độ cracking tăng cao hơn các phản ứng khác. Do đó độ lựa chọn của xúc tác trong phản ứng đóng vòng giảm.

#### b. Xúc tác platin - alumina mới

Để tăng chất lượng xúc tác platin - alumina cần phải tăng độ phân tán đồng nhất của platin. Để làm điều này người ta làm chậm sự hấp phụ H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

bằng cách thêm từ từ chất bị hấp phụ. Số liệu reforming các phân đoạn khác nhau trên xúc tác này như sau:

Bảng 5.7. Số liệu reforming các phân đoạn khác nhau trên xúc tác

Tham số	Phân đoạn 90 ÷ 180°C	Phân đoạn 140 ÷ 180°C
Đặc điểm của nguyên liệu		
$d_4^{20}$	0,750 ÷ 0,760	0,768
Hàm lượng hydrocacbon, % t.t		
Naphten	28 ÷ 30	17,0
Aromat	8 ÷ 12	16,5
Hàm lượng lưu huỳnh, % k.l	0,003	0,002 ÷ 0,004
Trị số octan (theo phương pháp motor)	44 ÷ 46	40
Điều kiện reforming		
Nhiệt độ, °C	505 ÷ 515	485
Áp suất, atm	40 ÷ 55	30 ÷ 45
Tốc độ thể tích, giờ <sup>-1</sup>	1,7 ÷ 2,1	2
Đặc điểm của sản phẩm		
Hiệu suất C <sub>5</sub> và cao hơn, % k.l	86 ÷ 79	90
Hydro, %k.l	1,1 ÷ 1,4	1,2
$d_4^{20}$	0,765 ÷ 0,780	0,770
Hàm lượng hydrocacbon, % t.t		
Naphten	3 ÷ 5	2 ÷ 3
Aromat	47 ÷ 58	49 ÷ 51
Trị số octan		
- phương pháp động cơ	82 ÷ 87	80 ÷ 83
- phương pháp nghiên cứu	90 ÷ 95	88 ÷ 91

Xúc tác 8815 được điều chế trên cơ sở baierit  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  hoặc  $\eta-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  có độ axit cao và số lỗ xốp đường kính trên 100 Å nhiều hơn. Để tăng hoạt độ và độ lựa chọn khi tăng nhiệt độ, xúc tác được nung. Xúc tác 8815 không chỉ có hoạt độ cao mà còn có thời gian sử dụng cao nhất.

### c. Xúc tác trên cơ sở zeolit

Bảng 5.8. Số liệu hoạt động của quá trình reforming

Tham số	Xăng chưng cất trực	Xăng
---------	---------------------	------

	tiếp		hydrocracking
Đặc điểm nguyên liệu:			
Giới hạn sôi, °C	90÷150	60÷140	100÷170
Thành phần hydrocacbon, % t.t			
Parafin	59,2	69,0	36,3
Naphthen	31,2	23,5	59,0
Aromat	9,6	7,5	4,7
Hàm lượng, % k.l.x10 <sup>-4</sup>			
Lưu huỳnh	1,0	1,0	1,0
Nito	0,5	0,5	0,5
Điều kiện quá trình:			
Áp suất, atm	12	12	12
Lượng khí chứa hydro tuần hoàn, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1.000	1.000	1.400
Đặc điểm của xăng reforming debutan:			
Hiệu suất so với nguyên liệu, % t.t	71,0	72,0	75,6
Thành phần hydrocacbon, % t.t			
Parafin	24,8	42,0	16,2
Naphthen	0,7	1,8	3,5
Aromat	74,5	56,2	80,3
Trị số octan (theo phương pháp nghiên cứu, không thêm TEC)	-	95	103

Xúc tác reforming mới trên cơ sở zeolit bền vững với tác dụng của hợp chất nito. Một trong những xúc tác như vậy được thử nghiệm cho reforming phân đoạn có nhiệt độ sôi đến 190°C. Hoạt độ xúc tác không giảm sau 150 giờ làm việc. Hiệu suất xăng với trị số octan 99 (theo phương pháp nghiên cứu và thêm phụ gia TEC) là 85%. Trong điều kiện tương tự trên xúc tác reforming công nghiệp trị số octan của xăng giảm đến 92 sau 25 giờ phản ứng. Đặc điểm của reforming các phân loại khác nhau nêu trong bảng 5.8.

## 5. Các sơ đồ công nghệ

### 5.1. Phân loại các quá trình công nghiệp

Các quá trình reforming xúc tác công nghiệp thường được chia thành các quá trình trên xúc tác platin và trên xúc tác không chứa kim loại quý. Các quá trình reforming xúc tác cũng có thể chia theo phương pháp hoàn nguyên xúc tác: có hoàn nguyên và không có hoàn nguyên. Các quá trình hoàn nguyên lại

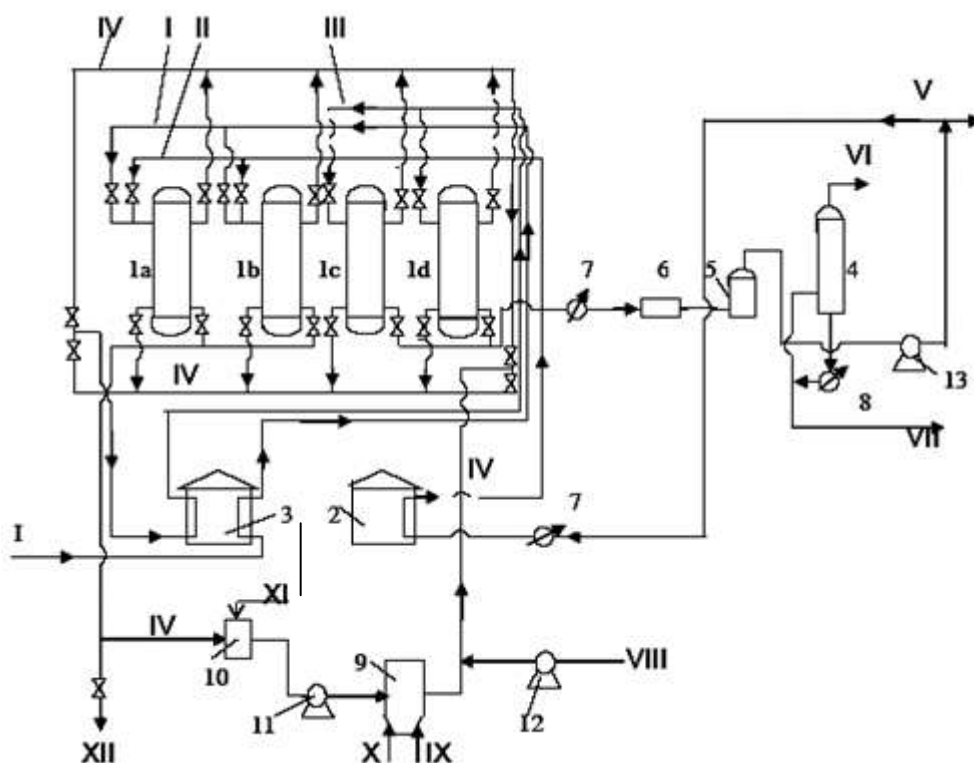
được chia thành quá trình hoàn nguyên gián đoạn và hoàn nguyên theo chu kỳ. Có thể phân loại công nghệ theo trạng thái xúc tác: xúc tác tĩnh và xúc tác động. Lớp xúc tác tĩnh đặc trưng cho các quá trình hoàn nguyên theo chu kỳ, còn lớp xúc tác động - đặc trưng cho hoàn nguyên gián đoạn. Quá trình hoàn nguyên theo chu kỳ được chia thành các quá trình với chu kỳ hoàn nguyên trên và dưới 50 ngày.

Quá trình reforming xúc tác tiến hành ở nhiệt độ cao và với hiệu ứng nhiệt âm. Do đó phải cấp nhiệt cho vùng phản ứng hoặc bằng chất tải nhiệt hoặc chia xúc tác thành nhiều vùng và cấp nhiệt cho từng vùng. Phương pháp thứ hai được ứng dụng phổ biến hơn: mỗi lò phản ứng chứa từ 15 đến 55% lượng xúc tác tổng. Nguyên liệu trong hỗn hợp với khí tuần hoàn đã được gia nhiệt đến  $480 \div 540^{\circ}\text{C}$  trước khi đi qua từng vùng xúc tác. Sau mỗi vùng phản ứng nguyên liệu chuyển hóa một phần và sản phẩm lại được đưa vào lò nung để đạt được nhiệt độ cần thiết.

## 5.2. Hydroreforming

Sơ đồ reforming đầu tiên (những năm 40) là hydroreforming với xúc tác alumino - molibden lớp tĩnh. Quá trình được thiết kế để sản xuất toluen có độ tinh khiết cao. Trong sơ đồ hydroforming chế biến ligroin trị số octan thấp, trong đó chỉ cần hai lò phản ứng, nghĩa là chỉ cần gia nhiệt trung gian một lần. Sơ đồ công nghệ hydroreforming được thể hiện trong hình 5.1.

Nguyên liệu (distilat xăng) được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt 7, nung nóng bằng hơi từ lò phản ứng cuối 1c (hoặc 1d). Nguyên liệu được gia nhiệt đến  $140 \div 150^{\circ}\text{C}$  đi vào lò nung 3 và được nung nóng tiếp đến  $530 \div 540^{\circ}\text{C}$ . Khí tuần hoàn chứa hydro được máy nén 13 đẩy qua thiết bị trao đổi nhiệt 7 vào lò nung 2 và trong đó nó được nâng nhiệt độ từ  $200 \div 210^{\circ}\text{C}$  lên đến  $550 \div 570^{\circ}\text{C}$ .



Hình 5.1. Sơ đồ công nghệ hydroreforming

1a, 1b- Lò phản ứng giai đoạn I; 1c, 1d- lò phản ứng giai đoạn II; 2- lò nung cho khí tuần hoàn; 3- lò nung nguyên liệu và sản phẩm sau phản ứng giai đoạn I; 4- tháp ổn định; 5- tháp tách khí áp suất cao; 6- thiết bị làm lạnh; 7- thiết bị trao đổi nhiệt; 8- nồi sôi lại; 9- tháp hoàn nguyên khí trơ; 10- thiết bị làm lạnh khí trơ tuần hoàn; 11- máy nén khí trơ tuần hoàn; 12- máy nén không khí; 13- máy nén khí chứa hydro tuần hoàn.

I- Nguyên liệu; II- khí tuần hoàn; III- sản phẩm phản ứng giai đoạn I; IV- khí trơ tuần hoàn; V- khí chứa hydro dư; VI- phần chưng ổn định hóa; VII- sản phẩm ổn định; VIII- không khí cho hoàn nguyên; IX- nhiên liệu; X- không khí; XI- nước; XII- khí hoàn nguyên.

Hỗn hợp nguyên liệu và khí chứa hydro vào lò phản ứng 1a (hoặc 1b), trong đó nguyên liệu chuyển hóa khoảng  $60 \div 70\%$ . Do phản ứng nhiệt độ hơi giảm xuống đến  $500 \div 510^\circ\text{C}$ . Để hoàn tất phản ứng hơi từ lò phản ứng 1a qua ống xoắn nằm trong lò nung 3 để gia nhiệt lại đến  $550^\circ\text{C}$  và đi vào lò phản ứng 1c. Áp suất tại cửa vào lò nung là  $25 \div 26$  atm, giảm áp trong lò nung là  $3 \div 4$  atm, nghĩa là áp suất trong lò phản ứng 1a còn là  $21 \div 22$  atm. Do giảm

cột áp trong lò phản ứng 1a và ống xoắn trong lò nung (gia nhiệt trung gian) nên áp suất trong lò phản ứng 1c thấp hơn một chút - khoảng  $19 \div 20$  atm. Nếu sản phẩm là xăng octan cao thì chế độ nhiệt của sơ đồ ôn hòa hơn so với trường hợp sản phẩm là hydrocacbon thơm. Trong trường hợp này từ lò phản ứng 1c không qua gia nhiệt trung gian mà đi vào lò phản ứng chuyên dụng, trong đó diễn ra bão hòa hydrocacbon không no chứa trong distilat reforming trong điều kiện nhiệt ôn hòa. Lò phản ứng này được nạp hoặc xúc tác hydro hóa dạng alumo – coban - molibden, hoặc một phần xúc tác alumino - molibden và một phần đất sét đã tẩy trắng.

Sản phẩm từ lò phản ứng cuối cùng qua thiết bị trao đổi nhiệt 7, thiết bị làm lạnh 6 và làm lạnh xuống đến  $40^{\circ}\text{C}$  đi vào thiết bị tách khí áp suất cao 5. Nhiệm vụ của thiết bị 5 là tách khí chứa hydro ra khỏi distilat lỏng. Khí cân bằng từ sơ đồ qua van xả ra ngoài, còn khí còn lại đi vào máy nén tuần hoàn 13 và trở lại sơ đồ. Áp suất trong thiết bị 5 thấp hơn lò phản ứng cuối một chút - khoảng  $18 \div 19$  atm. Ở áp suất này và  $40^{\circ}\text{C}$  phần lớn khí hydrocacbon vẫn còn hòa tan trong pha lỏng và hàm lượng hydro trong pha khí đạt  $50 \div 60\%$ . Để tăng nồng độ hydro trong khí tuần hoàn tiến hành hấp thụ trong thiết bị hấp thụ bằng xăng ổn định; sau khi hấp thụ nồng độ hydro trong khí tăng đến  $80 \div 90\%$ . Xăng không ổn định từ đáy thiết bị 5 đi vào tháp ổn định (debutan hóa) 4, từ đỉnh tháp 4 thu khí hydrocacbon, còn từ đáy - xăng ổn định. Tháp debutan 4 làm việc ở áp suất  $15 \div 20$  atm, nhiệt độ trên  $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ , nhiệt độ dưới  $170 \div 200^{\circ}\text{C}$ .

Tốc độ nạp nguyên liệu từ 0,5 đến  $1 \text{ giờ}^{-1}$ , thể tích khí tuần hoàn từ 1.000 đến 5.000 thể tích cho 1 thể tích nguyên liệu trong 1 giờ. Với chế độ trên distilat chiếm  $70 \div 75\%$  so với nguyên liệu, phần còn lại là khí. Thời gian làm việc liên tục của xúc tác trong phần lớn sơ đồ hydroreforming không quá  $8 \div 10$  giờ, sau đó xúc tác cần được hoàn nguyên. Để quá trình làm việc liên tục hai lò phản ứng ở chế độ phản ứng, còn hai lò khác trong chế độ hoàn nguyên hoặc chuẩn bị nguyên liệu.

Nhược điểm của quá trình hydroreforming là phải hoàn nguyên xúc tác thường xuyên và hoạt độ xúc tác thấp. Điều này dẫn tới chi phí xúc tác lớn, đầu tư cho lò phản ứng, thiết bị và dịch vụ cho lò hoàn nguyên cao. Chi phí xúc tác trong hydroreforming là  $0,44 \div 0,5$  kg/tấn nguyên liệu, trong khi đối với platforming là  $0,094$  kg/tấn nguyên liệu. Hiệu suất sản phẩm của hydroreforming thấp hơn platforming  $4 \div 14\%$  (so với nguyên liệu), còn hiệu

suất hydro (tính trên sản phẩm) thấp hơn 3%. Giá thành 1 kg sản phẩm trong hydroreforming cao hơn platforming  $1,3 \div 1,4$  lần.

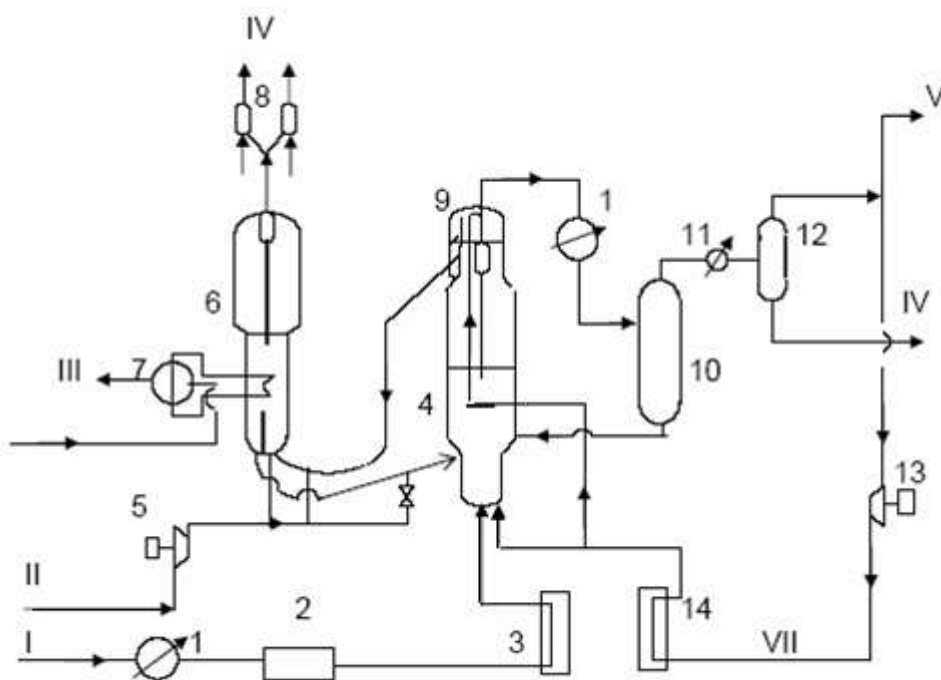
Để thực hiện quá trình liên tục hoàn toàn đã ứng dụng sơ đồ hydroreforming với xúc tác tầng sôi (hình 5.2). Sự khác biệt của sơ đồ này so với sơ đồ cracking cùng loại là:

- Tạo cốc trong reforming không cao ( $1,0 \div 2,0\%$  so với nguyên liệu) và nhiệt hoàn nguyên không đủ để thực hiện quá trình;
- Cụm phản ứng dưới áp suất cao, là  $15 \div 18$  atm.

Để bù chi phí nhiệt cho phản ứng cần áp dụng các biện pháp sau:

- Trong sơ đồ phải có lò nung để gia nhiệt nguyên liệu; khi nâng nhiệt độ đến  $500^{\circ}\text{C}$  đưa thêm  $20 \div 25\%$  nhiệt cần cho phản ứng cùng nguyên liệu vào lò phản ứng.
- Khí tuần hoàn được gia nhiệt đến  $620 \div 650^{\circ}\text{C}$ , nhờ đó cung cấp  $50 \div 55\%$  nhiệt cho phản ứng.

Chỉ còn lại  $20 \div 25\%$  nhiệt còn thiếu sẽ do xúc tác đưa vào cùng. Trong một số công nghệ dạng này thay cho xúc tác người ta sử dụng vật liệu trơ (cát thạch anh) được nung nóng trực tiếp từ nhiệt của khí thải tạo thành do đốt nhiên liệu lỏng trong lò đốt. Do kích thước hạt xúc tác khoảng  $50 \mu\text{m}$ , nên các hạt cát lớn dễ dàng tách ra khỏi xúc tác trong thiết bị tách.



Hình 5.2. Sơ đồ công nghệ hydroreforming với xúc tác tầng sôi (fluid-hydroreforming)



1- Thiết bị trao đổi nhiệt; 2- hệ thống loại oxy trong nguyên liệu; 3- lò nung; 4- lò phản ứng; 5- máy nén không khí; 6- lò hoàn nguyên; 7-thiết bị tạo hơi; 8- vòi phun khí thải; 9- cụm bay hơi; 10- tháp tách hỗ trợ; 11- thiết bị làm lạnh; 12- tháp tách áp suất cao; 13- máy nén khí tuần hoàn; 14- lò nung để nung khí tuần hoàn.

I- Nguyên liệu; II- không khí; III- hơi; IV- khí thải; V- khí chứa hydro dư; VI- distilat reforming; VII- khí tuần hoàn chứa hydro.

Theo sơ đồ 5.2, nguyên liệu sau trao đổi nhiệt được gia nhiệt tiếp trong lò nung 3 đến  $495 \div 500^{\circ}\text{C}$ , đi vào phần dưới của lò phản ứng 4; khí tuần hoàn sau khi nung trong lò nung 14 cũng được nạp vào đây nhờ máy nén 13. Một phần khí tuần hoàn được sử dụng để nâng xúc tác sau sử dụng từ lớp xúc tác vào vùng bay hơi 9 và đưa nó vào lò hoàn nguyên 6.

Sản phẩm phản ứng qua cyclo của lò phản ứng và thiết bị trao đổi nhiệt 1, tách các hạt xúc tác bị cuốn theo trong thiết bị tách 10 và tiếp tục qua hệ làm lạnh và phân riêng distilat ra khỏi khí. Áp suất trong lò phản ứng là 17,5 atm, nhiệt độ xấp xỉ  $500^{\circ}\text{C}$ ; áp suất trong lò hoàn nguyên là 18,5 atm, nhiệt độ là  $600^{\circ}\text{C}$ . Nhiệt lượng dư có thể lấy ra qua thiết bị sinh hơi 7.

Sự phát triển của platforming chứng tỏ ưu thế của nó so với hydroforming. Tuy nhiên, trên quan điểm của công nghệ tầng sôi, sự phát triển của công nghệ hydroforming với lớp xúc tác tầng sôi, trong môi trường hydro và áp suất cao được quan tâm.

### **5.3. Platforming**

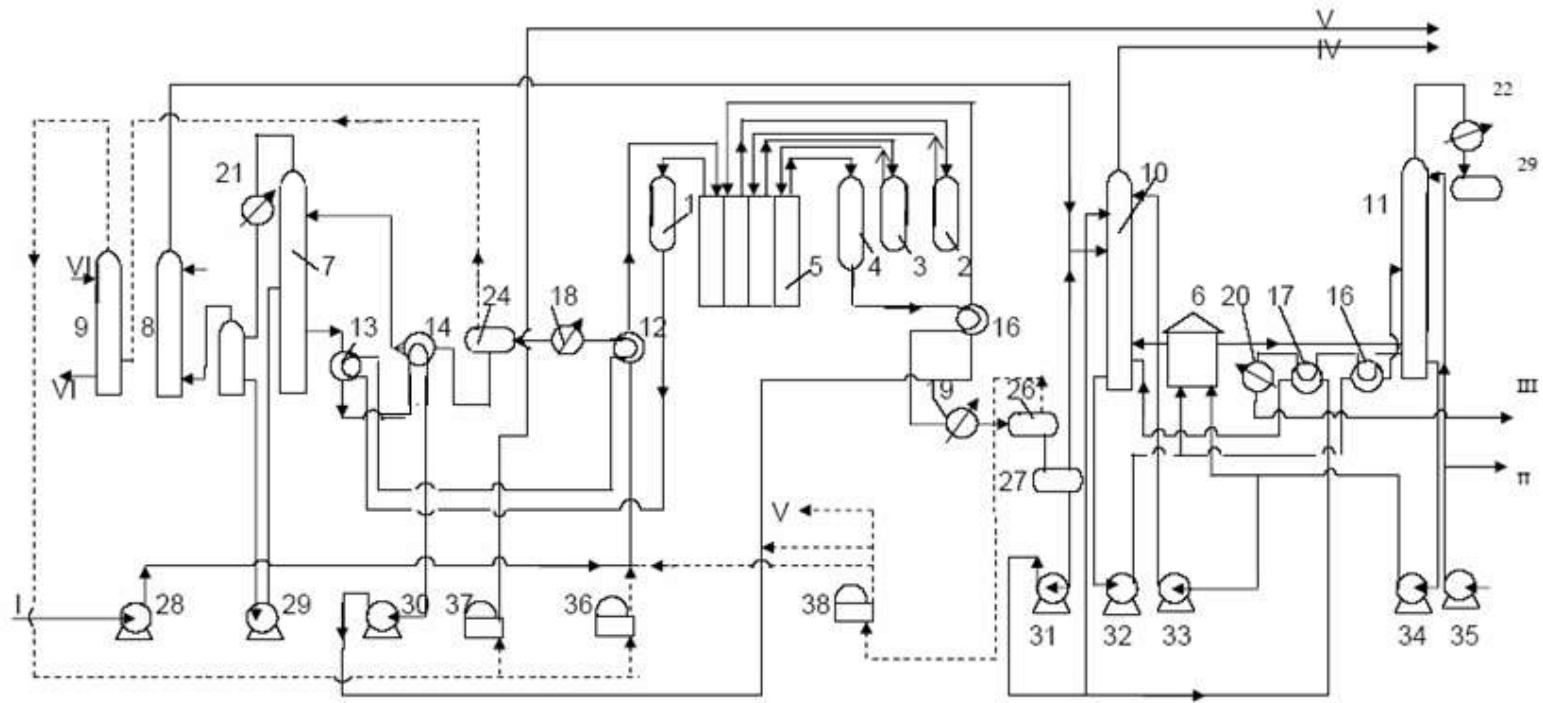
Ứng dụng xúc tác platin trong công nghiệp reforming với sơ đồ công nghệ platforming từ năm 1949. Ngày nay phần lớn các cụm reforming công suất lớn đều sử dụng xúc tác platin.

Có các quá trình platforming khác nhau. Chúng chia thành quá trình hoàn nguyên và không hoàn nguyên. Trong trường hợp thứ nhất một trong các lò phản ứng theo chu kỳ sẽ ngưng phản ứng và chuyển sang hoàn nguyên. Thời gian chung của một hành trình là trên một năm. Đối với quá trình không hoàn nguyên không có lò phản ứng dự trữ và hành trình kết thúc khi hoạt độ của xúc tác giảm rõ rệt. Sự phân loại này là tương đối và một sơ đồ có thể hoạt động theo sơ đồ của quá trình hoàn nguyên, nếu cần chế độ phản ứng khắc nghiệt và chế độ không hoàn nguyên nếu quá trình ôn hòa hơn.

Với quá trình áp suất thấp sự hoàn nguyên được thực hiện thường xuyên hơn. Thí dụ, khi sản xuất xăng với trị số octan  $80 \div 90$  (theo phương pháp nghiên cứu) ở một số nước platforming có áp suất là 34 atm, cho phép làm việc trong 6 tháng đến một năm hoặc dài hơn; còn khi sản xuất xăng với trị số octan trên 90 nên chọn áp suất 14 atm và quá trình hoàn nguyên.

Trong số các quá trình hoàn nguyên có quá trình ultraforming và powerforming, trong sơ đồ của các quá trình này có 4 đến 6 lò phản ứng, thời gian làm việc liên tục của lò phản ứng đôi khi đạt tới  $5 \div 6$  tháng. Tuy nhiên việc hoàn nguyên thường xuyên xúc tác là không kinh tế.

Sơ đồ không hoàn nguyên phổ biến hơn; đặc trưng của sơ đồ này là có ba lò phản ứng và hai bậc gia nhiệt. Trong một số hệ để tăng độ chuyển hóa phải tách aromat ra khỏi distilat của reforming bằng cách trính (reforming) hoặc hấp phụ (isopius) để tăng phần parafin- naphten trong vùng phản ứng trong hỗn hợp với nguyên liệu mới hoặc theo dòng riêng. Trong phần lớn các sơ đồ có cụm làm sạch bằng hydro trong đó sử dụng hydro dư từ quá trình chính.



Hình 5.3. Sơ đồ công nghệ cụm platforming

1- Lò phản ứng làm sạch bằng hydro ; 2÷4- lò phản ứng reforming ; 5- lò nung nguyên liệu ; 6- lò nung để bay hơi cặn của tháp ổn định ; 7- tháp ổn định nguyên liệu làm sạch bằng hydro ; 8- tháp hấp thụ khí làm sạch bằng hydro ; 9- tháp loại H<sub>2</sub>S bằng monoetanolamin (MEA) ; 10- tháp hấp thụ-phân đoạn ; 11- tháp ổn định sản phẩm ; 12, 4÷17- thiết bị trao đổi nhiệt ; 13- nồi sôi lại ; 18÷20- thiết bị làm lạnh ; 21, 22- thiết bị làm lạnh-ngưng tụ ; 23- bể chứa ; 24÷27- thiết bị tách khí ; 28÷35- máy bơm li tâm ; 36÷38- máy nén khí.

I- Nguyên liệu ; II- xăng ổn định ; III- phần cất của quá trình ổn định hóa ; IV- khí hydrocacbon ; V- khí chứa hydro ; VI- dung dịch 15% MEA.

Để sản xuất xăng trị số octan cao có hai quá trình cải tiến: nếu hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu dưới 0,1%, thì không cần làm sạch bằng hydro. Làm sạch hydro sulfur bằng khí tuần hoàn chứa hydro. Nếu hàm lượng lưu huỳnh trên 0,1% cần làm sạch bằng hydro nguyên liệu với xúc tác alumin - molibden.

Nguyên liệu cho sơ đồ dạng này có nhiệt độ sôi trong khoảng  $85 \div 180^{\circ}\text{C}$  hoặc  $105 \div 180^{\circ}\text{C}$ , phụ thuộc vào việc hoặc đồng thời nhận được benzen (từ phân đoạn  $62 \div 85^{\circ}\text{C}$ ) hoặc benzen và toluen (từ phân đoạn  $62 \div 81^{\circ}\text{C}$ ). Hệ thống nguyên tắc của một trong những sơ đồ reforming dùng để sản xuất xăng trị số octan cao và hỗn hợp xăng cất trực tiếp và xăng cracking nhiệt hoặc cốc hóa được trình bày trong hình 5.3.

Nguyên liệu qua hệ trao đổi nhiệt 12 và phần ống của lò nung 5, trải qua làm sạch bằng hydro trong lò phản ứng 1 ở nhiệt độ  $380 \div 420^{\circ}\text{C}$  và áp suất 35 atm, trên xúc tác alumin - molibden. Nhiệt dư dùng cho nồi sôi lại 13, trao đổi nhiệt 12 và máy lạnh 18, nguyên liệu sạch tách ra khỏi khí chứa hydro (dùng cho làm sạch bằng hydro) trong thiết bị tách 24 và sau khi nung nóng trong trao đổi nhiệt 14 và vào tháp 7, trong đó nó được tách khỏi hydro sulfur, khí hydrocacbon và nước. Từ tháp 7 nguyên liệu nhờ máy bơm trộn với khí tuần hoàn đi từ máy nén 38 và dưới áp suất khoảng 50 atm đi qua thiết bị trao đổi nhiệt 15 và vùng nung nóng của lò nung 5, trong đó chúng được nâng nhiệt độ đến  $500 \div 520^{\circ}\text{C}$ , sau đó đi vào lò phản ứng reforming thứ nhất (2). Trong sơ đồ có ba lò phản ứng (2-4) với hai bậc nung nóng trung gian trong lò nung 5.

Thành phần nguyên liệu tương đối nặng bắt buộc hệ phải giữ ở áp suất cao (40 atm trong lò phản ứng thứ ba) để tránh tạo cốc. Sản phẩm phản ứng từ lò phản ứng cuối cùng 4 qua các thiết bị trao đổi nhiệt 15 và máy lạnh 19 vào tháp tách áp suất cao 26, trong đó khí chứa hydro tách ra khỏi sản phẩm (catalizat). Một phần khí quay trở lại hệ, phần dư đưa vào ống dẫn khí chứa hydro. Sản phẩm cùng với khí hydrocacbon hòa tan đi vào tháp tách 27, trong đó khí béo tách ra, sau đó cùng với sản phẩm đi vào tháp hấp thụ - phân đoạn 10 để ổn định và hấp thụ. Ở nhiệt độ và áp suất kể trên và tốc độ thể tích từ 1,5 đến  $2,0 \text{ giờ}^{-1}$ , tuần hoàn hydro khoảng  $1.500 \text{ m}^3/\text{m}^3$  nguyên liệu. Với mục đích xử lý xúc tác để tăng hoạt độ nhiệt độ tại cửa nạp vào lò phản ứng cao hơn khoảng  $10^{\circ}\text{C}$ .

Reforming phân đoạn xăng hẹp tiến hành ở áp suất 20 atm để sản xuất benzen, toluen và ở 40 atm để sản xuất phân đoạn  $C_8$ . Để no hóa hydrocacbon không no, vì sự hiện diện của chúng khiến cho việc tách aromat tinh khiết ra khỏi sản phẩm gặp khó khăn, phản ứng diễn ra trong vào lò phản ứng bổ sung, trong đó nạp xúc tác platin - alumina; nhiệt độ hydro hóa trong lò phản ứng là  $320^{\circ}\text{C}$ .

Do trong phân đoạn nhẹ dùng để điều chế benzen và toluen có chứa lưu huỳnh với hàm lượng thường dưới 0,1%, nguyên liệu đôi khi không cần tiến hành làm sạch bằng hydro mà chỉ loại hydro sulfur ra khỏi khí tuần hoàn.

Trong trường hợp bỏ cụm làm sạch bằng hydro ra khỏi hệ đầu tư thiết bị giảm và tiết kiệm được hydro. Tuy nhiên với cụm làm sạch bằng hydro sơ đồ mềm dẻo hơn, đa năng hơn và cho phép tăng thời gian làm việc của xúc tác.

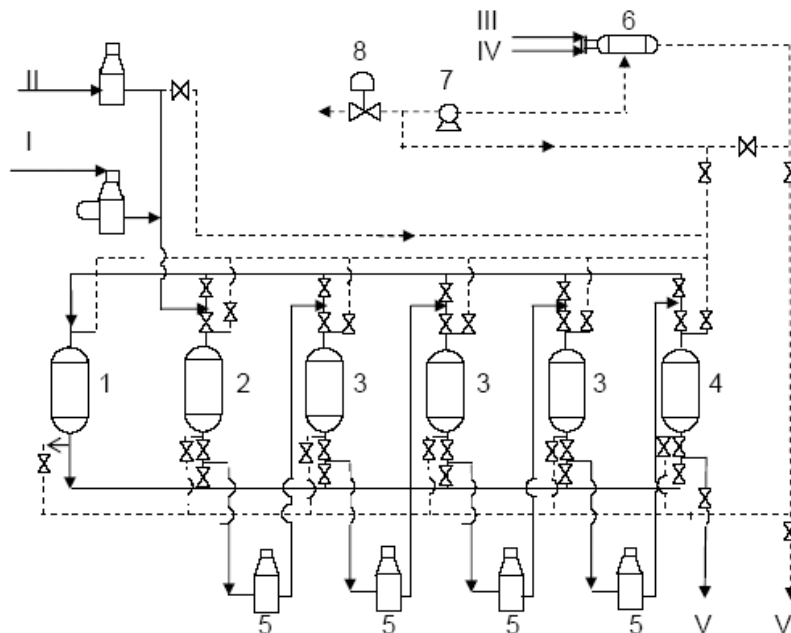
Ưu điểm của làm sạch xúc tác bằng hydro là bên cạnh việc loại lưu huỳnh còn làm cho chất lượng nguyên liệu tốt hơn: no hóa hydrocacbon không no, loại hợp chất nitơ và oxy của kim loại và các hợp chất đầu độc khác. Với quan điểm này làm sạch bằng hydro có thể tiến hành ngay cả khi nguyên liệu với hàm lượng lưu huỳnh  $0,01 \div 0,02\%$ , hơn nữa xúc tác làm sạch bằng hydro rẻ hơn nhiều so với xúc tác platforming.

Với những đặc điểm trên người ta đã thiết kế hệ sơ đồ platforming công suất 600 ngàn tấn nguyên liệu/năm, gồm hệ chuẩn bị xăng nguyên liệu (phân đoạn  $60 \div 140^{\circ}\text{C}$ ), hai cụm reforming làm việc song song (phân đoạn  $60 \div 105^{\circ}\text{C}$  ở áp suất 20 atm và phân đoạn  $105 \div 140^{\circ}\text{C}$  dưới áp suất  $35 \div 40$  atm) và hệ thống phân riêng xúc tác và khí reforming. Trong cụm chuẩn bị nguyên liệu có lò phản ứng làm sạch bằng hydro và tháp chưng cất nguyên liệu đã làm sạch thành các phân đoạn  $60 \div 105$  và  $105 \div 140^{\circ}\text{C}$ .

#### **5.4. Ultraforming**

Ultraforming là thí dụ về hệ công nghệ reforming hoàn nguyên theo chu kỳ (thời gian làm việc của xúc tác là dưới 50 ngày) (hình 5.4). Nguyên liệu cùng với khí tuần hoàn được nung nóng và lần lượt đi qua 5 lò phản ứng làm việc trong chế độ đoạn nhiệt, có gia nhiệt trung gian trong các lò nung. Trong sơ đồ cũng có lò phản ứng chứa (1), liên kết với hệ trong thời gian tiến hành hoàn nguyên trong bất cứ lò phản ứng nào trong 5 lò phản ứng còn lại (trong hình lò phản ứng cuối cùng trong 5 lò phản ứng đang trong thời kỳ hoàn nguyên). Các lò phản ứng chính phân bố theo các đỉnh của hình sao 5 cánh, còn lò phản ứng chứa nằm ở trung tâm. Khi hoàn nguyên khí khói nóng từ thiết bị

chuẩn bị khí hoàn nguyên 6, trong đó có nạp thêm không khí để đạt nồng độ oxy cần thiết, đi qua lớp xúc tác để điều chỉnh nhiệt độ hoàn nguyên. Một phần khí khối tuần hoàn trong sơ đồ, còn phần dư thải ra không khí.



Hình 5.4. Sơ đồ ultraforming (hoàn nguyên hiện diễn ra trong lò phản ứng 4)

1- Lò phản ứng chứa; 2- lò phản ứng đầu; 3- lò phản ứng đang diễn ra phản ứng; 4- lò phản ứng cuối; 5- lò nung trung gian; 6- thiết bị chuẩn bị khí hoàn nguyên; 7- máy thổi khí tuần hoàn; 8- điều chỉnh áp suất.

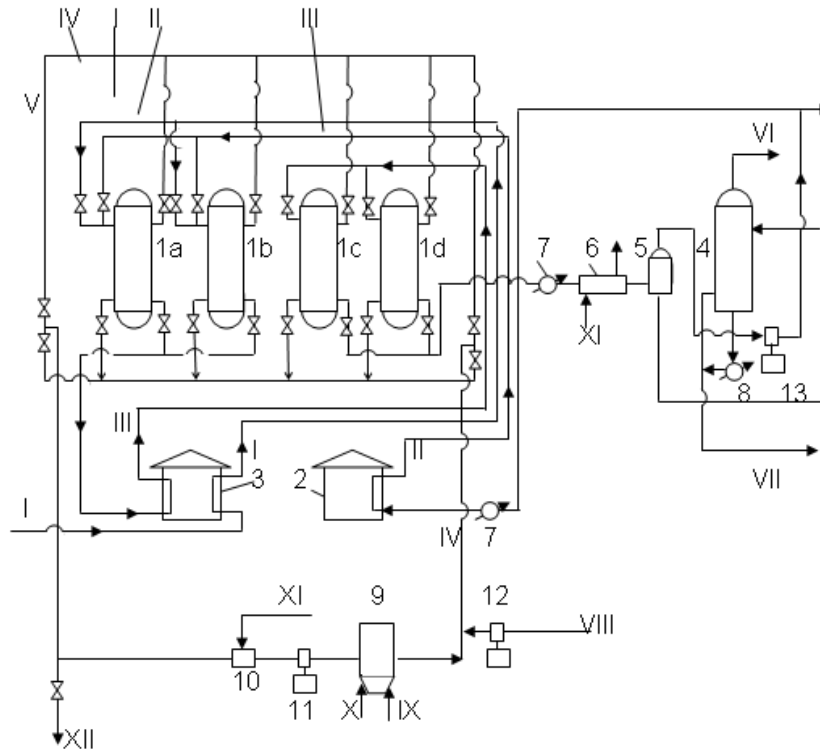
I- Nguyên liệu; II- khí tuần hoàn; III- không khí; IV- khí thiên nhiên (nhiên liệu); V- xăng reforming đi vào tháp tách áp suất cao; VI- khí thải và xả áp.

— Đường liền ( ) - dòng công nghệ

-Đường đứt ( ) - ống dẫn cho thiết bị hoàn nguyên.

### 5.5. Hydroreforming với xúc tác alumo - molibden lớp tĩnh

Thí dụ khác về sơ đồ công nghệ reforming xúc tác hoạt độ theo chu kỳ nhưng phổ biến hơn so với ultraforming là hydroreforming với xúc tác alumo-molibden lớp tĩnh (hình 5.5). Thời gian của một chu kỳ làm việc phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và tốc độ mất hoạt độ của xúc tác, thường là 8 ÷ 16 giờ. Trong hoàn nguyên không chỉ đốt cốc và lưu huỳnh ra khỏi xúc tác, mà còn oxy hóa và khử molibden.



Hình 5.5. Hệ thống reforming với xúc tác alumo-molibden lớp tĩnh.

1a, 1b- lò phản ứng giai đoạn I; 1c, 1d- lò phản ứng giai đoạn II; 2- lò nung khí tuần hoàn; 3- lò nung nguyên liệu và sản phẩm sau lò phản ứng giai đoạn I; 4- tháp ổn định; 5- tháp tách khí áp suất cao; 6- thiết bị làm lạnh cuối; 7- thiết bị trao đổi nhiệt; 8- nồi sồi; 9- lò nung để gia nhiệt khí trợ; 10- thiết bị làm lạnh khí trợ tuần hoàn; 11- máy nén khí thiên nhiên; 12- máy nén không khí; 13- máy nén khí tuần hoàn chứa hydro.

I- Nguyên liệu; II- khí tuần hoàn chứa hydro; III- sản phẩm từ lò phản ứng giai đoạn I; IV- khí trợ tuần hoàn; V- khí chứa hydro dư; VI- khí ổn định; VII- distilat ổn định; VIII- không khí để hoàn nguyên; IX- nhiên liệu; X- không khí; XI- nước; XII- khí hoàn nguyên.

Trong bảng 5.9 là chỉ số của một số sơ đồ reforming công nghiệp.

Bảng 5.9. Chỉ số của một số sơ đồ reforming công nghiệp

Tham số của quá trình	Xúc tác Alumo-molibden		Xúc tác platin		
	Lớp tĩnh	Tầng sôi	Nga	Sinclair-Beiker	Houdry-forminh
Công suất sơ đồ, tấn/ngày	2.000	3.000	~ 1.000÷2.000	125÷1.700	6.000

Chất lượng nguyên liệu				p.đ xăng	
Tỷ trọng $\rho_4^{20}$	-	~ 0,740	0,753	-	0,758
Giới hạn sôi, °C	100÷200	96÷163	105÷180		85÷190
Thành phần nhóm, %k.l					
Naphten					
Parafin	40	-	22,2	-	38
Aromat	50	44	61,2	-	50
Không no	10	-	15,0	-	12
	-	-	1,6	-	-
Chế độ lò phản ứng:					
Nhiệt độ, °C					
Áp suất tuyệt đối, atm	510	496	480÷520	470÷525	490
Tốc độ thể tích, giờ <sup>-1</sup>	16,5	17,5	40	25÷35	37,5
Tuần hoàn khí, thể tích/thể tích. giờ	0,65	0,5÷1,5	1,0÷2,0	1,0÷3,0	3,03
	525	1.100	1.300÷1.500	900÷1.400	1.400
Hiệu suất, % k.l.:					
Xăng loại butan					
Khí + mất mát	76,6	87,0	86,3	78,5	82,0
trong đó:	20,1	12,1	12,9	20,0	18,0
Hydro	1,3	0,9	0,8	1,5	-
Cốc	2,0	-	-	-	-
Lượng nguyên liệu chế biến, m <sup>3</sup> / kg xúc tác	-	3,33	≥ 40	≥ 40	> 88
Chất lượng sản phẩm:					
Tỷ trọng $\rho_4^{20}$	0,782	0,800	0,772	-	0,748
Trị số octan	78,5 (MON)	95 (RON)	90(RON) 88(MON)	95 (RON)	90÷95 (RON)
Hàm lượng hydrocacbon thơm, %	-	30÷40	50	-	> 50-60

## 6. Sản phẩm thu: xăng có trị số octan cao



Trong quá trình reforming sản phẩm nhận được là khí và lỏng (reformat). Reformat có thể được sử dụng như thành phần trị số octan cao cho xăng ô tô và xăng máy bay hoặc tạo ra hydrocacbon thơm, còn khí tạo thành trong reforming được tách ra.

Hydro tách ra trong quá trình này được sử dụng một phần làm khí tuần hoàn chứa hydro và cho làm sạch bằng hydro nguyên liệu, nhưng phần lớn được lấy ra khỏi sơ đồ. Hydro nhận được trong quá trình này rẻ hơn so với hydro được sản xuất chuyên biệt. Chính lý do này khiến cho nó được sử dụng rộng rãi trong các quá trình có sử dụng hydro, đặc biệt cho làm sạch bằng hydro distilat dầu.

Ngoài khí chứa hydro từ khí reforming xúc tác còn thu được khí khô ( $C_1 \div C_2$  hoặc  $C_1 \div C_3$ ) và khí hóa lỏng ( $C_3 \div C_4$ ); và sản phẩm đặc biệt của reforming là xăng ổn định loại butan.

Trong nhiều trường hợp trong sơ đồ thu được xăng ổn định với áp suất hơi bão hòa xác định. Điều này có ý nghĩa trong sản xuất phần trị số octan cao cho xăng ô tô và xăng máy bay. Để có được xăng thương phẩm xăng reformat được trộn với các thành phần khác. Thành phần của chất pha có sử dụng là phân đoạn xăng nhẹ (nhiệt độ sôi  $62^\circ\text{C}$ ) của chưng cất trực tiếp dầu, sản phẩm đồng phân hóa (isomerat) và alkylat. Do đó để tăng sản xuất nhiên liệu octan cao trên cơ sở xăng reforming cần phải mở rộng sản xuất isoparafin octan cao. Trong bảng 5.10 dẫn ra số liệu về thành phần xăng ô tô octan cao, thu được do pha trộn phân đoạn tương ứng của reforming xúc tác và isoparafin.

Bảng 5.10. Thành phần xăng chất lượng cao

Tham số	Xăng reforming	Iso-pentan	Alkylat	Phân đoạn xăng cất trực tiếp (sôi đầu $62^\circ\text{C}$ )
Tỷ trọng $\rho_4^{20}$	0,7970	0,6260	0,6930	0,6320
Thành phần phân đoạn, $^\circ\text{C}$ :				
sôi đầu	61	-	55	27
10%	89	-	82	33
50%	130	-	106	37
90%	169	-	130	53
sôi cuối	199	-	175	70
Áp suất hơi bão hòa,				

mm.Hg	163	1.057	234	-
Trị số octan:				
MON, không có phụ gia				
RON, không có phụ gia	84,2	89,0	91,0	73,6
	94,8	-	91,0	74,8

Để thu được xăng ô tô với RON=95 xăng reforming cần có trị số octan cao hơn 2 ÷ 3 đơn vị. Điều này sẽ bù cho việc giảm trị số octan của xăng khi pha trộn nó với parafin. Khi lượng thành phần iso tăng độ nhạy của xăng (chênh lệch giữa trị số octan theo phương pháp nghiên cứu (RON) và phương pháp motor (MON)) giảm, vì trị số octan của các hydrocacbon isoparafin đơn chất theo hai phương pháp trùng nhau. Trong bảng 5.11 dẫn ra đặc điểm của xăng thu được khi trộn isoparafin (với tỷ lệ khác nhau) và xăng reforming xúc tác.

Bảng 5.11. Đặc điểm của xăng thu được bằng cách trộn thành phần isoparafin với xăng reforming xúc tác

Tham số	Mẫu					
	1	2	3	4	5	6
Đặc điểm của thành phần isoparafin						
Thành phần hỗn hợp, %k.l						
Xăng reforming	90	70	90	70	90	70
Isopentan	10	30	-	-	-	-
Alkylat	-	-	10	30	-	-
Phân đoạn xăng cất trực tiếp ( nhiệt độ sôi đầu 62°C)	-	-	-	-	10	30
Đặc điểm của xăng pha						
Tỷ trọng $\rho_4^{20}$	0,804	0,740	0,788	0,765	0,783	0,745
Thành phần phân đoạn, °C:						
sôi đầu	47	34	61	58	50	37
10%	78	46	96	88	81	52
50%	127	103	127	121	127	106
90%	165	162	168	164	169	166
sôi cuối	206	200	203	201	209	202
Áp suất hơi bão hòa, mm.Hg	-	-	167	-	-	435

Hàm lượng aromat, % k.l	58	45	58	45	58	45
Trị số octan:						
MON, không có phụ gia	84,2	84,0	84,0	85,0	82,2	79,3
RON, không có phụ gia	95,0	93,0	95,8	94,0	93,3	86,5

Đồng phân hóa n-hexan tách ra từ rafinat của reforming xúc tác là không mong muốn. Các thành phần iso tốt hơn nên nhận từ phân đoạn pentan của xăng cất trực tiếp dầu thô và tách phân đoạn iso-hexan từ rafinat của reforming xúc tác.

Xăng ô tô với trị số octan 95 (RON, không có phụ gia chì) có thể thu được từ xăng reforming với trị số octan 97-98 khi thêm 25-30% isopentan. Xăng ô tô với trị số octan trên 95 (với 0,41 g TEC cho 1 kg) có thể thu được từ xăng reforming với trị số octan trên 95 khi thêm 30-35% isopentan hoặc isoparafin với trị số octan 80-85.

Trong trường hợp nếu sản phẩm mong muốn của reforming xúc tác là hydrocacbon thơm thì cần phải tách phân đoạn C<sub>5</sub>.

## 7. Các tiến bộ về reforming xúc tác trong lọc dầu

Với mục tiêu tiến dần tới hiệu suất lý thuyết công nghệ reforming đã phát triển từ thấp tới cao. So sánh bốn thế hệ công nghệ reforming từ những năm 1950 đến 1990 cho thấy công nghệ reforming kết hợp cùng xúc tác hiệu quả cao giúp hiệu suất reforming tiến dần đến giá trị lý thuyết.

Từ những năm 1985 nhu cầu ứng dụng platforming với công nghệ bán hoàn nguyên (semiregenerative –SR) xúc tác R-62 tăng 37%, còn của CCR reforming tăng 400%. Trong năm 1989 nhu cầu tăng trưởng reforming cao nhất trong lịch sử phát triển của nó. Áp suất trong lò phản ứng SR giảm liên tục từ 21,8 kg/cm<sup>2</sup> xuống đến 20,4kg/cm<sup>2</sup> và trị số octan (RON) tăng khoảng 1,5 đơn vị. Công nghệ CCR Reforming tăng mạnh, áp suất phản ứng giảm đến dưới 6,0 kg/cm<sup>2</sup> trong năm 1989 và trị số octan tăng trên 2 RON. Độ lựa chọn cao và áp suất thấp là su hướng phát triển của công nghệ reforming thế hệ hai. So với cụm SR, CCR reforming có hoạt độ ở áp suất thấp hơn 14,1kg/cm<sup>2</sup> và trị số octan cao hơn 3,5 đơn vị. Thực tế cũng cho thấy việc ứng dụng công nghệ CCR cho phép tăng nhiệt độ nạp liệu lên 11,1°C. Áp suất trung bình của lò phản ứng giảm và 60% số cụm reforming hoạt động ở áp suất dưới 6 kg/cm<sup>2</sup> và số cụm hoạt động với tỷ lệ hydro/hydrocacbon (H<sub>2</sub>/HC) dưới 2,5 tăng 23%. Xu hướng này cho thấy công nghiệp reforming phát triển

theo hướng tối ưu hóa điều kiện hoạt động với mục tiêu hạ áp suất và tăng trị số octan.

Về xúc tác, trong giai đoạn 1949 phản ứng reforming naphtha mới được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, nhưng xúc tác platin quá đắt cho mục đích thương mại. Với sự tiến bộ trong phương pháp điều chế xúc tác platin trên chất mang và khả năng hồi phục kim loại sau sử dụng tạo điều kiện cho ứng dụng xúc tác này trong công nghiệp. Xúc tác reforming mới trên cơ sở zeolit bền vững với tác dụng của hợp chất nitơ được sử dụng. Một trong những xúc tác như vậy được thử nghiệm cho reforming phân đoạn có nhiệt độ sôi đến 190°C. Hoạt độ xúc tác không giảm sau 150 giờ làm việc. Hiệu suất xăng với trị số octan 99 (theo phương pháp nghiên cứu và thêm phụ gia TEC) là 85%. Trong điều kiện tương tự trên xúc tác reforming công nghiệp trị số octan của xăng giảm đến 92 sau 25 giờ phản ứng.

Bên cạnh trị số octan một thông số quan trọng khác đối với xăng reforming là áp suất hơi bão hòa (Reid vapor pressure- RVP). Áp suất công nghệ càng thấp sẽ sản xuất ra reformat có RVP càng thấp và để đạt được giá trị áp suất hơi mong muốn lượng butan trộn với xăng sẽ tăng. Trong bảng 5.12 dẫn ra đặc tính của sản phẩm reforming trong các giai đoạn khác nhau.

Bảng 5.12. Tính chất của reformat

Tính chất	Công nghệ trong giai đoạn				
	1960		1970-1980	1990	
Trị số octan (RON)	98	102	98	98	102
Áp suất hơi (RVP)	3,85	4,25	2,97	2,57	2,60
Nồng độ benzen, %t.t.	3,75	5,4	3,43	3,28	4,0

Chế độ công nghệ reforming trong các giai đoạn phát triển liệt kê trong bảng 5.13.

Bảng 5.13. Điều kiện hoạt động và hiệu suất của các sơ đồ reforming

Chỉ số	Công nghệ những năm			
	1950	1960	1970	1990
Điều kiện làm việc:				
Áp suất, kg/cm <sup>2</sup>	35,1	21,1	8,8	3,5
Công suất m <sup>3</sup> /giờ	66,3	99,4	132,5	265
Tốc độ thể tích, giờ <sup>-1</sup>	0,9	1,7	2,0	2,0

H <sub>2</sub> /HC, mol/mol	7,0	6,0	2,5	2,5
RON	90	94	98	102
Hiệu suất:				
Reformat C <sub>5+</sub> , % t.t.	80,8	81,9	83,1	82,9
H <sub>2</sub> , Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	65,2	114,5	198,1	274,1
Tổng aromat, %t.t.	38,0	45,0	53,7	61,6

Hiệu suất reformat C<sub>5+</sub> thay đổi không nhiều khi trị số octan tăng 12 đơn vị.

Phân tích chi phí hoạt động qua từng thời kỳ ta thấy đại lượng này không thay đổi nhiều trong bốn giai đoạn 1950, 1960, 1970- 1990 và những năm 1990. Sự phát triển trong công nghệ Platforming với chi phí cho xúc tác và chi phí hoạt động giảm đã đem lại lợi nhuận cho quá trình reforming. Bên cạnh đó chi phí lao động nhờ cải tiến kỹ thuật giảm. Trong khi đó chi phí cho đầu tư công nghệ lại tăng do yêu cầu tăng trị số octan, dẫn đến tăng nhiệt phản ứng và tăng độ chuyển hóa và độ lựa chọn. Phản ứng phụ- cracking, là phản ứng tỏa nhiệt giảm, khiến cho nhu cầu nhiệt năng thực của quá trình tăng. Tăng hiệu suất nhiệt sẽ bù trừ với việc tăng đầu tư.

#### **a. Cải tiến công nghệ Platforming thế hệ thứ nhất**

Thế hệ công nghệ CCR platforming đầu tiên được thương mại hóa trong năm 1971. Đặc điểm của thế hệ công nghệ này là lò phản ứng đứng và xúc tác lớp động được hoàn nguyên liên tục, đây là giai đoạn phát triển quan trọng trong công nghệ reforming vì nó cho phép quá trình diễn ra ở áp suất thấp (7 kg/cm<sup>2</sup>). Cụm công nghệ chuyển sang chế độ dòng vào năm 1989, được gọi là công nghệ thế hệ thứ nhất.

Công nghệ thế hệ hai được thiết kế với hệ vận chuyển xúc tác, bổ sung thêm lò hoàn nguyên xúc tác hiệu quả cao và cải tiến thiết kế lò phản ứng áp suất thấp.

Công nghệ tương lai phát triển theo hướng cải tiến bộ phận chất tải cho công nghệ thế hệ thứ nhất. Cụm chất tải của công nghệ thế hệ thứ nhất gồm:

- Bộ điều khiển tiên tiến: Hệ thống điều khiển tiên tiến được cải tiến để hoạt động liên tục, chính xác và tiết kiệm thời gian cho người sử dụng. Việc sử dụng hệ điều khiển tiên tiến nối lò phản ứng với hệ CCR qua hệ điều khiển model để điều khiển các chế độ làm việc khác nhau trong lò hoàn nguyên. Việc điều khiển đồng thời hai cụm của quá trình cho phép điều khiển hoạt động của quá trình tối ưu

nhất, tăng lợi nhuận do tăng công suất, trị số octan cao và áp suất thấp và tỷ lệ  $H_2/HC$  thấp. Mặt khác tuổi thọ của xúc tác cũng tăng do việc kiểm soát chính xác chế độ trong vùng đốt. Hệ thống điều khiển hiển thị liên tục thông số của quá trình và cung cấp các dữ liệu cho máy tính.

- Dịch vụ PODS\* truyền dữ liệu hoạt động về bộ phận dịch vụ kỹ thuật PODS+\* (Platforming Operating Data Service). Hệ thống mới sử dụng chương trình MS-DOC nhằm giảm dữ liệu chế biến và truyền dữ liệu an toàn.

Lò hoàn nguyên: trong thế hệ công nghệ thứ nhất công suất đốt cốc của lò hoàn nguyên tăng nhưng không nhiều.

- Hệ thu hồi (Recovery Plus\*) với mục đích tăng hiệu suất reformat. Đối với công nghệ reforming thế hệ thứ nhất và thứ hai việc bổ sung thêm hệ thống chất tải tăng hiệu suất sản phẩm lỏng bằng Recovery Plus\* thu hồi sản phẩm tăng 1,0 -1,4 % so với nguyên liệu.
- Xúc tác platforming mới R-34\*: Sau những năm làm việc với xúc tác thông thường và xúc tác R-32\* UOP đã phát triển một bước mới bằng cách cải tiến xúc tác CCR Platforming. Xúc tác mới R-34 được sử dụng cho công nghệ CCR, tiết kiệm 25% Pt mà không làm thay đổi chế độ công nghệ của quá trình.

### **b. Cải tiến công nghệ Platforming thế hệ thứ hai**

Trong năm 1988 công nghệ reforming của UOP được đánh dấu bằng việc chuyển sang công nghệ thế hệ thứ hai. Quá trình Platforming thế hệ thứ hai thiết kế lò phản ứng làm việc ở áp suất cực thấp (3,5 atm), tăng hiệu suất sản phẩm trong công nghiệp. Sự thay đổi lớn nhất trong giai đoạn này là lò hoàn nguyên và hệ thống vận chuyển không van hiệu suất cao. Lò hoàn nguyên mới cho phép tốc độ hoàn nguyên cao hơn ở áp suất thấp. Kỹ thuật của lò hoàn nguyên hiệu suất cao được cải tiến bằng cách đơn giản hóa thiết bị và vận hành. Một số thí dụ về cải tiến kỹ thuật gồm:

- Lò phản ứng - lò hoàn nguyên tách biệt: Sự cân bằng áp suất và hệ thống vận chuyển mới không van cho phép cụm lò phản ứng và lò hoàn nguyên hoạt động tách biệt.
- Điều kiện của vùng đốt: Vùng đốt được thiết kế để đốt cháy hoàn toàn cốc hơn trong thời gian ngắn hơn, diện tích nhỏ hơn và với điều kiện cháy ôn hòa hơn.

- Vùng oxy hóa: Điều kiện khí tối ưu đạt được và được điều khiển cẩn thận, đúng với điều kiện thiết kế. Sự hiển thị liên tục là đặc điểm quan trọng của thiết kế.
- Vùng khử: Vùng khử kết hợp chặt chẽ với lò hoàn nguyên, giảm thiểu khả năng xúc tác bị tổn hại trong trạng thái oxy hóa. Sự thay đổi môi trường oxy hóa và khử được thực hiện an toàn và hiệu quả nhờ không sử dụng van.

### **CÂU HỎI**

Câu 1. Mục đích của quá trình reforming

Câu 2. Các công nghệ reforming.

## BÀI 6. CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN KHÁC

Mã bài: HD C6

### Giới thiệu

Hydrocracking là quá trình tương đối mới nhưng phát triển nhanh chóng, là dạng khác của quá trình cracking xúc tác. Nó được tiến hành với sự tham gia của xúc tác, nhưng khác với cracking xúc tác, nó được thực hiện trong môi trường hydro. Hydrocracking không chỉ được ứng dụng trong sản xuất các dạng nhiên liệu khác nhau, nguyên liệu cho hóa dầu, mà còn để sản xuất dầu nhờn chỉ số cao từ nguyên liệu có hàm lượng parafin cao. Đây là hướng phát triển mới và có triển vọng trong sản xuất dầu nhờn chỉ số cao.

Làm sạch bằng hydro là quá trình phổ biến nhất trong các nhà máy chế biến dầu lưu huỳnh (hàm lượng lưu huỳnh 0,51 ÷ 2,2%k.l.) và lưu huỳnh cao (hàm lượng lưu huỳnh trên 2% k.l.). Mục đích chính của làm sạch bằng hydro là giảm hàm lượng các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ, oxy và kim loại. Trong quá trình làm sạch bằng hydro với sự hiện diện của hydro diễn ra sự chuyển hóa các hợp chất kể trên thành hydrocacbon tương ứng và hydrosulfur, amoniac và nước.

### Mục tiêu thực hiện

1. Mô tả mục đích, cơ sở hóa học của các quá trình: hydrocracking, hydrodesulfur hóa.

Thực hiện 3 quá trình trên trong phòng thí nghiệm

2. Kiểm tra chất lượng sản phẩm của các quá trình đó.

### Nội dung chính

1. Quá trình hydrocracking
2. Mục đích của quá trình
3. Xúc tác và cơ chế phản ứng
4. Sản phẩm xăng hydrocracking
5. Hydrodesulfur hóa (HDS)
6. Vai trò trong nhà máy lọc dầu
7. Xúc tác và cơ chế phản ứng
8. Hydrodenitơ hóa (HDN)

### Các hình thức học tập

- Nghe giảng trên lớp
- Đọc tài liệu



- Thảo luận phân biệt các quá trình hydrocracking và quá trình cracking xúc tác
- Phân biệt các quá trình làm sạch bằng hydro.
- Tìm hiểu vai trò của các quá trình này trong nhà máy lọc dầu

## 1. Quá trình hydrocracking

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

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

Nguyên liệu được sử dụng cho hydrocracking là phân đoạn xăng (để sản xuất khí hóa lỏng); phân đoạn kerosen - diesel và distilat chân không (để sản xuất xăng, nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diesel); sản phẩm cặn của quá trình chế biến dầu để sản xuất dầu nhờn chỉ số cao); dầu lưu huỳnh cao, mazut chứa lưu huỳnh và lưu huỳnh cao, semigudron và gudron (để sản xuất sản phẩm distilat hoặc nhiên liệu đốt lò với hàm lượng lưu huỳnh thấp).

## 2. Mục đích của quá trình

Hydrocracking khác với làm sạch bằng hydro các distilat dầu là diễn ra với sự phá hủy phân tử nguyên liệu, cho phép thu được các hydrocacbon nhẹ

hơn từ hydrocacbon nặng. Thí dụ, từ distilat chân không có thể nhận được các thành phần xăng ô tô, kerosen (dầu hỏa) và dầu diesel. Hydrocracking cũng cho phép loại lưu huỳnh trong các sản phẩm cận của chế biến dầu hoặc thu được sản phẩm dầu sáng từ cận này.

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

### **2.1.Hydrocracking để thu được nhiên liệu**

Hydrocracking và làm sạch bằng hydro được tiến hành trong cùng một sơ đồ. Dưới đây liệt kê cân bằng vật chất của sơ đồ hydrocracking trong chế độ nhằm thu được sản phẩm sáng từ gasoil chân không  $350 \div 500^\circ\text{C}$  (công suất ở đây là đại lượng tương đối, so với công suất để sản xuất nhiên liệu diesel mùa đông, tính bằng %):

Bảng 6.1. Cân bằng vật chất hydrocracking gasoil  
chân không  $350 \div 500^\circ\text{C}$

Số bậc	1	1	1	1	1	2
Áp suất, Mpa	5	15	15	15	15	15
Sản phẩm chính	Thành phần nhiên liệu DO				Phân đoạn kerosen xăng	
Công suất, %	90	100	116	83	76	60
Cân bằng vật chất (% k.l)						
Đầu vào						
Nguyên liệu	100	100	100	100	100	100
Hydro (100%)	1,2	3,0	3,0	3,2	3,2	4,0
-----						
Cộng	101,2	103,0	103,0	103,2	103,2	104,0
Sản phẩm						
Khí hydrocacbon	2,9	5,5	4,6	5,4	6,0	15,3
Phân đoạn xăng:						
Mùa hè	} 4,6	2,1	2,0	1,6	3,0	} 85
Mùa đông		22,2	20,2	14,0	18,0	
Phân đoạn kerosen	-	-	-	-	73,0	-
Phân đoạn DO:						
Mùa hè	43,0	-	73,0	79,0	-	-
Mùa đông	-	70,0	-	-	-	-
Phân đoạn > 350°C	47,7	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> S+NH <sub>3</sub>	2,0	2,2	2,2	2,2	2,2	2,7
Mất mát	1	1	1	1	1	1
-----						
Cộng	101,2	103,0	103,0	103,2	103,2	104,0

Bảng 6.1 cho thấy từ hydrocracking thu được không chỉ nhiên liệu lưu huỳnh thấp từ mazut và cặn gudron, mà cả xăng, kerosen máy bay hoặc nhiên liệu diesel từ distilat chân không của dầu lưu huỳnh và lưu huỳnh cao. Hydrocracking distilat chân không được tiến hành trên xúc tác vô định hình hoặc xúc tác chứa zeolit với độ chuyển hóa từ 50 đến 90% (k.l.). Hydrocracking tiến hành ở 15 MPa, 400 ÷ 410°C, tốc độ thể tích nạp nguyên liệu 0,6 ÷ 1 giờ<sup>-1</sup>, tuần hoàn khí chứa hydro 1.500 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> nguyên liệu.

Ngoài ra cũng có công nghệ hydrocracking - hydroisomer hóa để thu được nhiên liệu diesel mùa đông từ distilat dầu lưu huỳnh trung bình. Xúc tác được sử dụng là xúc tác công nghiệp AKM (Nga) được kích hoạt bằng flo. Nhiên liệu diesel nhận được có nhiệt độ vẫn đục -25°C, đông đặc -35°C và trị số xetan 50. Trong nhiên liệu diesel chứa parafin ít hơn so với sản phẩm 3,5% và isoparafin – 8,5%.

Bảng 6.2. Thông số công nghệ hydrocracking trong các sơ đồ khác nhau

Thông số	Các quá trình của Nga		Các quá trình khác			
	Hai bậc	Một bậc	Isomax	Iso-cracking	UOP cracking	FIN
Nguyên liệu	Didstilat chân không		Phân đoạn trung bình	Didstilat chân không		Gasoil nặng
Sản phẩm chính	Thành phần xăng, kerosen máy bay, DO	Thành phần DO	Thành phần xăng, kerosen máy bay	Thành phần kerosen máy bay	Thành phần xăng	Thành phần xăng, DO
Nhiệt độ, °C	377÷427	397÷427	260÷370	194÷370	315÷427	300÷450
Áp suất, MPa	15	5÷15	10,5	3,5÷14	3,5-14	5÷15
Tốc độ nạp nguyên liệu, giờ <sup>-1</sup>	0,5÷1	0,5÷1,2	0,3	0,7	-	0,5÷0,6
Tuần hoàn khí chứa hydro, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1.000	500÷1.000	-	1.166	-	500÷200
Chi phí hydro, % k.l	đến 4,0	1 ÷ 2,5	2,6 ÷ 3,2	-	3,2	4,2

Phản ứng chính diễn ra trên xúc tác chứa modenit là hydrocracking lựa chọn các parafin mạch thẳng kèm theo đồng phân hóa. Độ chuyển hóa tổng của parafin mạch thẳng ở 5 MPa, 380°C và 1 giờ<sup>-1</sup> là 76%, tỷ lệ giữa hai phản ứng là 5:1. Ngoài ra, cũng diễn ra phản ứng hydro hóa hydrocacbon thơm với độ chuyển hóa 26%.

Trong bảng 6.2. liệt kê thông số của một số công nghệ hydrocracking trên thế giới.

Hydro - loại lưu huỳnh (HDS) và hydrocracking thực hiện bằng hai cách: tuần hoàn xúc tác và hoàn nguyên liên tục hoặc thay thế một phần xúc tác (Công nghệ Nga); xúc tác lớp tĩnh, hoàn nguyên theo chu kỳ (các quá trình của Esso, Gilf, UOP Isomax, FIN...).

#### **Hydrocracking trên xúc tác tuần hoàn**

Hydrocracking ở áp suất cao đắt, do đó cần tiến hành quá trình ở áp suất thấp hơn. Năm 1955 Viện Hóa dầu của Viện hàn lâm Nga đã thiết kế quá trình có tên gọi "hydro hóa phân hủy". Hydrocracking dưới áp suất không cao, sử

dụng xúc tác tuần hoàn trong lớp chuyển động hoặc tầng sôi và hoạt độ xúc tác giữ ổn định nhờ oxy hóa liên tục. Do phải tuần hoàn liên tục trong hệ nên xúc tác được sử dụng ở dạng hình cầu hoặc vi cầu, có độ bền mài mòn cao. Trong hydrocracking distilat chân không với xúc tác tuần hoàn này cho phép thu được 82% xăng và nhiên liệu diesel và 6 ÷ 8% cặn chứa hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Quá trình Varga (Hungary) điều chế xăng, nhiên liệu diesel và nhiên liệu đốt lò ít lưu huỳnh từ mazut lưu huỳnh là phản ứng hai bậc. Trong bậc thứ nhất - hydro hóa trong hỗn hợp của nguyên liệu trong với chất hòa loãng trong pha lỏng, ở áp suất 3 ÷ 10 MPa, 420 ÷ 450°C và xúc tác sắt mang trên chất mang, xúc tác được sử dụng ở dạng huyền phù; bậc II - hydro hóa sản phẩm của giai đoạn I trong pha hơi với lớp xúc tác tĩnh.

### **Hydrocracking trên xúc tác tĩnh**

Quá trình Isomax được ứng dụng rộng rãi. Nguyên liệu là gasoil nặng, đôi khi có nhiệt độ sôi cuối đạt tới 593°C và chứa nhiều kim loại hơn nguyên liệu cho cracking xúc tác. Nhờ tính mềm dẻo của công nghệ nên quá trình này được ứng dụng không chỉ để sản xuất sản phẩm sáng từ distilat chân không, mà còn cho các mục đích khác, như cracking.

## **2.2. Hydrocracking phân đoạn xăng để thu được khí hóa lỏng và isoparafin**

Khi sử dụng xúc tác platin - alumina clo hóa cho quá trình hydrocracking thu được khí hóa lỏng ở nhiệt độ thấp. Sử dụng xúc tác trên cơ sở zeolit với kích thước lỗ xốp nhỏ có thể tiến hành selectforming, là quá trình hydrocracking lựa chọn n-alkan của phân đoạn xăng. Sản phẩm thu được ở 4 MPa và 360°C (tốc độ nạp nguyên liệu 1 giờ<sup>-1</sup>) hoặc ở 380°C (tốc độ nạp nguyên liệu 0,65 giờ<sup>-1</sup>) có trị số octan cao và có thể sử dụng làm xăng A76.

Sử dụng xúc tác modenít nhận được iso-parafin nhẹ với hiệu suất cao. Hydrocracking rafinat (phân đoạn 62 ÷ 105°C) trên xúc tác niken-modenit thu được lượng khí hóa lỏng lớn nhất. Độ lựa chọn cho khí hóa lỏng của hydrocracking xăng cao hơn hydrocracking pentan và hexan, đặc biệt ở nhiệt độ thấp, do hydrocracking diễn ra càng dễ khi phân tử lượng của nguyên liệu càng cao.

Hydrocracking cũng có thể ứng dụng để sản xuất isoparafin làm nguyên liệu cho hóa dầu, trong đó có isobutan và isopentan để điều chế cao su nhân tạo. Một trong những ưu điểm của hydrocracking là hiệu suất isobutan cao, còn trong cracking xúc tác hiệu suất propylen và buten cao.

### 2.3. Ứng dụng Hydrocracking trong sản xuất dầu bôi trơn chất lượng cao

Trong lĩnh vực sản xuất dầu bôi trơn các quá trình xúc tác với sự hiện diện của hydro được ứng dụng rộng rãi. Một trong các quá trình này là hydrocracking xúc tác. Mục đích của quá trình hydrocracking là sản xuất dầu bôi trơn gốc chỉ số độ nhớt cao (từ 95 đến 105 hoặc từ 110 đến 125 hoặc cao hơn).

Dầu nhờn hydrocracking là thành phần cơ bản chất lượng cao cho dầu bôi trơn thương phẩm đa chức năng và dầu bôi trơn để bít kín và dầu bôi trơn công nghiệp. Trong dầu bôi trơn hydrocracking không có chất ức chế oxy hóa tự nhiên, vì trong điều kiện khắc nghiệt của quá trình chúng đã bị chuyển hóa. Do đó người ta thêm phụ gia chống oxy hóa vào dầu bôi trơn. Hiệu suất và chất lượng dầu bôi trơn hydrocracking phụ thuộc vào điều kiện của quá trình, dạng xúc tác và tính chất nguyên liệu, nhưng nhìn chung độ nhớt của dầu bôi trơn hydrocracking thấp hơn nhiều so với nguyên liệu và hiệu suất của chúng nhìn chung không vượt quá 70% nguyên liệu. Khi điều chế dầu bôi trơn với độ nhớt cao hơn 110 hiệu suất của chúng là 40 ÷ 60%. Tăng độ chuyển hóa và giảm hiệu suất dầu bôi trơn chỉ số độ nhớt tăng đáng kể, còn độ nhớt giảm.

#### 2.3.1. Hydrocracking distilat chân không và deasphantisat

Ứng dụng quá trình hydrocracking (một bậc hoặc hai bậc) trên xúc tác lớp tĩnh cho phép nhận được dầu bôi trơn có chỉ số độ nhớt 100 hoặc cao hơn phụ thuộc vào thành phần hydrocacbon của phân đoạn dầu nhờn. Kết quả hydrocracking distilat chân không và deasphantisat thể hiện trong bảng 18.

Hydrocracking trong sản xuất dầu bôi trơn tiến hành ở áp suất 10 ÷ 25 atm, nhiệt độ 350 ÷ 420°C và tốc độ dòng 0,4 ÷ 1,5 giờ<sup>-1</sup>; tỷ lệ thể tích khí chứa hydro: nguyên liệu là 800 ÷ 2.000, chi phí hydro 0,8 ÷ 2% k.l. so với nguyên liệu. Thông thường hydrocracking tiến hành với phân đoạn distilat có nhiệt độ sôi cuối 500 ÷ 550°C, deasphatisat với độ cốc dưới 4% hoặc là hỗn hợp của chúng. Khác với làm sạch bằng hydro trong hydrocracking cấu trúc và phân tử lượng của nguyên liệu thay đổi. Do diễn ra phản ứng đứt vòng, đồng phân hóa và hydro hóa đã làm tăng đáng kể chỉ số độ nhớt. Hiệu suất dầu nhờn với tính chất cho trước phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu và độ khắc nghiệt của phản ứng và bằng 30 ÷ 70% so với nguyên liệu.

Bảng 6.3. Chỉ số hoạt động của sơ đồ hydrocracking để nhận dầu nhờn gốc

Chỉ số	Quá trình
--------	-----------

	FIN		Isomax		Tiếp Khắc	Hãng "Gulf"
	Phương án 1	Phương án 2	Phương án 1	Phương án 2		
Nguyên liệu	Deasphantisat			Distilat chân không		Deasphan-tisat
Hiệu suất phân đoạn dầu nhờn, % k.l.	71,2	60,1	41,1	45,1	73,5	66,5
Trong đó dầu nhờn gốc	61	47,8	36,7	39,1	63,5	30,1
Tính chất phân đoạn dầu nhờn:						
Độ nhớt ở 100°C, mm <sup>2</sup> /giây	10,9	8,13	5,44	3,84	6,35	11,6
Chỉ số độ nhớt	115	125	133	128	96	105
Nhiệt độ đông đặc, °C	-14	-14	-	-	-	-17
Độ cốc, %k.l	0,009	0,009	0,005	0,005	0,007	0,01

Tăng độ khắc nghiệt của chế độ phản ứng chỉ số độ nhớt của dầu nhờn tăng, nhưng hiệu suất giảm và tạo thành nhiều sản phẩm phân hủy (phân đoạn nhiên liệu) hơn. Thí dụ, khi sản xuất dầu nhờn với chỉ số độ nhớt 100 ÷ 115 trong hydrocracking sẽ nhận được 30 ÷ 35% (so với nguyên liệu) phân đoạn nhiên liệu, hiệu suất của nó tăng đến 40 ÷ 70% khi điều chế dầu nhờn với chỉ số độ nhớt 125 ÷ 135. Hàm lượng parafin-naphten trong nguyên liệu càng cao chỉ số độ nhớt của dầu nhờn càng cao. Giảm tốc độ thể tích trong điều kiện hydrocracking khác nhau sẽ làm giảm hiệu suất phân đoạn dầu nhờn.

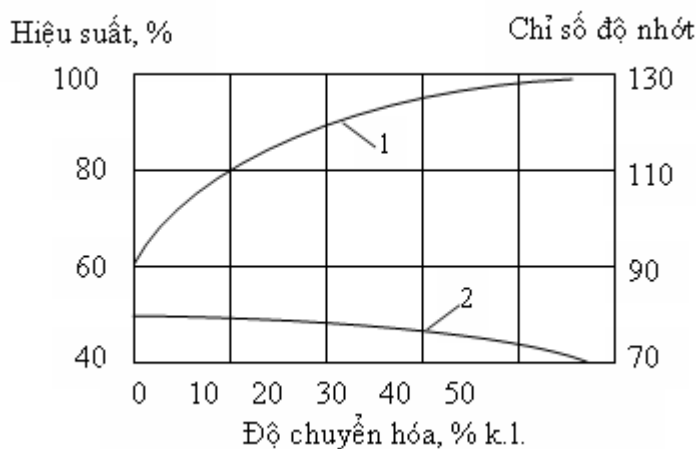
### 2.3.2. Hydrocracking-hydroisomer hóa nguyên liệu parafin cao

Có thể nhận được dầu bôi trơn chỉ số độ nhớt cao bằng quá trình hydro - đồng phân hóa xúc tác parafin rắn, petrolatum. Khi có xúc tác platin và hydro diễn ra các phản ứng đồng phân hóa và cracking. Nhiệt độ đông đặc của sản phẩm (isomerat) không đủ thấp và do đó chúng cần được loại parafin (deparafin hóa). Để tránh đầu độc xúc tác nguyên liệu trước khi tham gia phản ứng phải được loại lưu huỳnh. Như vậy, sơ đồ điều chế dầu bôi trơn isoparafin gồm ba quá trình: làm sạch bằng hydro; hydro-đồng phân hóa và tách phân đoạn xăng - kerosen và khí ra khỏi hỗn hợp; loại parafin sản phẩm hydro-đồng phân hóa .

Hiệu suất tổng của sản phẩm lỏng trong hydro - đồng phân hóa bằng 93 ÷ 97%, một phần ba trong đó là phân đoạn xăng - kerosen. Hiệu suất dầu bôi trơn loại parafin thường không quá 45%. Dầu bôi trơn điều chế từ parafin có

chỉ số độ nhớt cao:  $140 \div 150$ . Bằng cách hydro- đồng phân hóa các parafin thấp có thể giảm nhiệt độ kết tinh của phân đoạn xăng - kerosen. Giảm hàm lượng n-alkan từ 15 xuống đến 1,9%, nhiệt độ kết tinh kerosen giảm từ 19 xuống đến  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Hydrocracking nguyên liệu parafin cao được tiến hành ở áp suất hydro như trong đồng phân hóa parafin  $4 \div 5$  MPa, quá trình được gọi là hydrocracking – hydroisomer hóa parafin. Hydrocracking nguyên liệu parafin cao với nhiệt độ sôi của phân đoạn  $350 \div 450^{\circ}\text{C}$  tiến hành trong hai bậc. Trong bậc thứ nhất loại lưu huỳnh và nitơ, trong bậc thứ hai - hydrocracking. Chế độ công nghệ trong bậc hai như sau: áp suất 5 MPa, nhiệt độ  $360 \div 400^{\circ}\text{C}$ , tốc độ nạp nguyên liệu  $0,5 \div 1$  giờ<sup>-1</sup>, tuần hoàn khí chứa hydro 200 m<sup>3</sup>/kg nguyên liệu, xúc tác platin-alumosilicat. Nguyên liệu cho hydrocracking-hydroisomer hóa là parafin phân đoạn  $350 \div 490^{\circ}\text{C}$  thu được trong quá trình loại parafin (deparafin hóa) dầu nhờn từ dầu lưu huỳnh hoặc distilat chân không  $350 \div 480^{\circ}\text{C}$  từ dầu thô giàu parafin (42,7% parafin mạch thẳng và 20,7% isoparafin). Nguyên liệu thứ nhất được hydrocracking - hydroisomer hóa ở  $420 \div 440^{\circ}\text{C}$  và  $4 \div 5$  MPa với xúc tác là platin-alumina và tốc độ nạp nguyên liệu  $1 \div 1,5$  giờ<sup>-1</sup>, hiệu suất hydro hóa là  $95 \div 97\%$ . Nguyên liệu thứ hai được làm sạch bằng hydro, sau đó hydro hóa với sự tham gia của xúc tác platin-alumosilicat ở  $390 \div 400^{\circ}\text{C}$ , 5MPa, tốc độ nạp nguyên liệu  $0,6 \div 0,7$  giờ<sup>-1</sup>. Sau khi deparafin hóa phân đoạn  $350 \div 460^{\circ}\text{C}$  thu được từ hydro hóa giai đoạn thứ nhất và thứ hai có chỉ số độ nhớt tương ứng là 143 và 114 so với chỉ số độ nhớt bằng 58 của dầu nhờn cũng từ distilat chân không trên mà không qua hydrocracking - hydroisomer hóa.



Hình 6.1. Sự phụ thuộc chỉ số hydrocracking vào độ chuyển hóa nguyên liệu:



1- Chỉ số độ nhớt; 2- Hiệu suất dầu nhờn (so với nguyên liệu)

Trong quá trình hydrocracking trên xúc tác platin - alumosilicat n-parafin đã chuyển hóa thành iso-parafin và các thành phần không mong muốn (hydrocacbon naphten - aromat và naphten đa vòng và thơm) thành các chất mong muốn có chỉ số độ nhớt cao. Tăng hàm lượng isoparafin trong nguyên liệu hydrocracking lên 4 lần thì chuyển hóa của naphten tăng 70%, trong đó 30% chuyển hóa thành isoparafin tương ứng, phần còn lại thành sản phẩm sôi thấp; chuyển hóa aromat tăng 75 ÷ 80% và hàm lượng của chúng trong sản phẩm giảm xuống đến 1 ÷ 1,5%. Hydrocacbon đa vòng chuyển hóa sâu nhất và chúng hầu như không hiện diện trong sản phẩm. Thay đổi độ chuyển hóa và ứng dụng những qui luật của hydrocracking có thể điều chỉnh được hiệu suất và chỉ số độ nhớt của dầu nhờn thu được; tăng độ chuyển hóa hiệu suất dầu nhờn giảm, còn chỉ số độ nhớt tăng (xem hình 6.1).

Dưới đây là cân bằng vật chất của quá trình này, bao gồm hydrocracking - hydro đồng phân hóa, chưng cất, deparafin hóa và làm sạch hấp phụ.

Cân bằng vật chất quá trình:

Đầu vào	% k.l.
Distilat chân không	100,0
Hydro (100%)	1,1
<hr/>	
Cộng	101,1
Sản phẩm	
Khí hydrocacbon	36,0
Phân đoạn, °C	
sôi đầu ÷ 160	14,5
160 ÷ 210	5,5
Dầu nhờn gốc	46,3
Parafin lỏng	13,5
Dầu nhờn aromat và mất mát	17,1
<hr/>	
Cộng	101,1

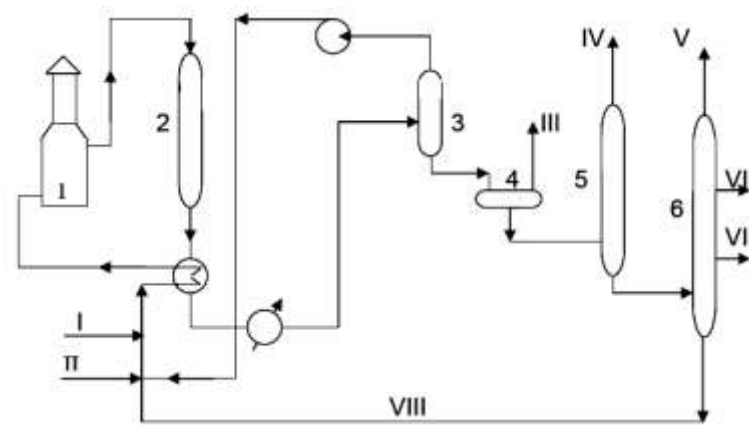
Tuy nhiên dầu gốc thu được không đủ bền và do đó cần thêm phụ gia chống oxy hóa. Như vậy, ứng dụng quá trình hydrocracking – hydroisomer hóa cho chế biến nguyên liệu chứa parafin sôi cao có thể nhận được sản phẩm có thành phần chủ yếu là isoparafin và naphten với nhiệt độ đông đặc thấp và chỉ số độ nhớt cao.

## 2.4. Một số sơ đồ công nghệ cracking xúc tác

Để thu được xăng, nguyên liệu được sử dụng cho hydrocracking là phân đoạn kerosen - diesel và distilat chân không. Các quá trình được ứng dụng rộng rãi nhất với lớp xúc tác tĩnh là Isomax, Unicracking, Lomax, Gudri-Galf... Các sơ đồ trong quá trình dạng này có thể làm việc một bậc hoặc hai bậc. Việc lựa chọn hệ này hay hệ kia phụ thuộc vào công suất của sơ đồ, chất lượng nguyên liệu và mục đích của quá trình.

### 2.4.1. Sơ đồ công nghệ một bậc

Phương án hydrocracking một bậc (hình 6.2) đơn giản, kinh tế và cho phép thu được distilat trung bình tối đa. Tuy nhiên sơ đồ một bậc không cho phép nhận được hiệu suất xăng cao, do đó hạn chế ứng dụng trong thực tế.



Hình 6.2. Sơ đồ hydrocracking một bậc

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

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

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

Đầu vào, %k.l.	
Nguyên liệu	100
Hydro	2,69
<hr/>	
Cộng	102,69
Sản phẩm: , %k.l.	
NH <sub>3</sub>	0,16
H <sub>2</sub> S	2,57
C <sub>1</sub>	0,43
C <sub>2</sub>	0,60
C <sub>3</sub>	1,43
C <sub>4</sub>	2,33
C <sub>5</sub>	2,09
C <sub>6</sub>	3,72
Phân đoạn C <sub>7</sub> + 177°C	16,25
Phân đoạn 177 + 343°C	73,11
<hr/>	
Cộng	102,69

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

Khối lượng riêng ở 20°C, kg/m <sup>3</sup>	927
Thành phần phân đoạn, °C:	
Nhiệt độ sôi đầu	310
10%	371
30%	420
50%	449
90%	513
Nhiệt độ sôi cuối	546
Hàm lượng, %k.l.	
Lưu huỳnh	2,42
Nitơ	0,13
Nhiệt độ đông đặc, °C	21
Độ cốc, %k.l.	0,17
Hàm lượng hydrocacbon thơm, %k.l.	50,5

Tính chất của sản phẩm hydrocracking được trình bày trong bảng 19.

Bảng 6.4. Tính chất của sản phẩm hydrocracking một bậc

Tham số	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel

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

#### 2.4.2. Sơ đồ công nghệ hai cấp

Sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp rất cơ động, trong đó có thể chế biến nguyên liệu với hàm lượng tạp chất đầu độc xúc tác hydrocracking cao; thay đổi điều kiện quá trình, cho phép thu được những sản phẩm mong muốn với hiệu suất cao nhất như xăng, nhiên liệu phản lực hoặc diesel (xem bảng 6.5 và 6.6). Trong trường hợp này trong bậc đầu tiên hành làm sạch bằng hydro và cracking một phần, bậc hai – hydrocracking.

Bảng 6.5. Tính chất của sản phẩm hydrocracking hai bậc gasoil chân không\*, tiến hành không làm sạch sản phẩm của bậc I

Tham số	Chế độ để nhận được hiệu suất cao nhất sản phẩm		
	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel
Đầu vào, %k.l.			
Nguyên liệu	100,00	100,00	100,00
Hydro	3,94	2,98	2,53
Cộng	103,94	102,98	102,53
Sản phẩm:, %k.l.			
NH <sub>3</sub>	0,20	0,20	0,20
H <sub>2</sub> S	2,60	2,60	2,60

C <sub>1</sub> - C <sub>3</sub>	4,20	2,60	2,00
C <sub>4</sub>	14,10	8,58	4,67
Xăng nhẹ	24,30	15,56	8,27
Xăng nặng	58,54 <sup>**</sup>	23,82 <sup>3*</sup>	26,35 <sup>3*</sup>
Nhiên liệu phản lực	-	49,62	-
Nhiên liệu Diesel	-	-	58,44
<b>Cộng</b>	<b>103,94</b>	<b>102,98</b>	<b>102,53</b>

\*) Tính chất của Gasoil chân không như trên

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

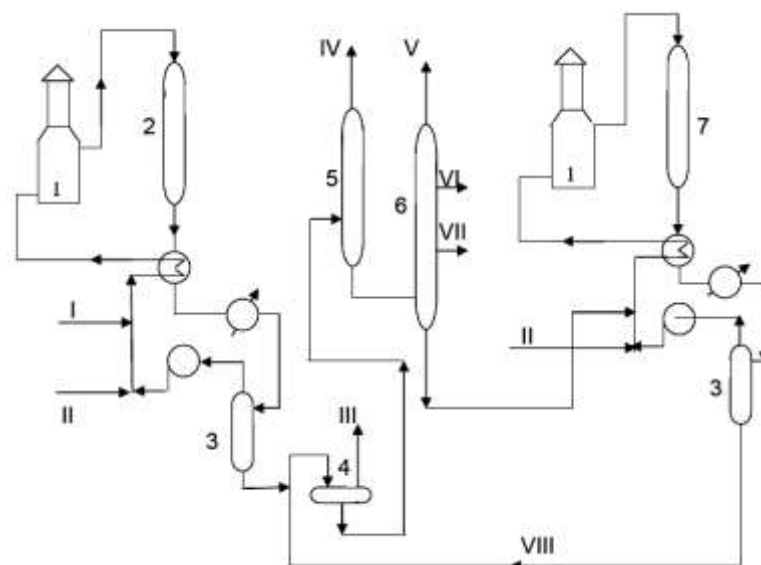
3\*) Nhiệt độ sôi cuối của xăng là 142°C

Bảng 6.6. Tính chất của sản phẩm hydrocracking hai bậc ở chế độ sản xuất nhiên liệu diesel với hiệu suất cao nhất

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

Có hai sơ đồ công nghệ dạng này. Trong sơ đồ thứ nhất (hình 6.3), sau phản ứng bậc thứ nhất tiến hành làm lạnh và tách sản phẩm phản ứng và tách hydrosulfur, amoniac và các khí hydrocacbon nhẹ ra khỏi sản phẩm. Trong sơ đồ thứ hai (hình 6.4), sản phẩm của phản ứng bậc thứ nhất cùng với hydrosulfur, amoniac được đưa trực tiếp vào phản ứng bậc thứ hai, vì

hydrosulfur và amoniac không phải là chất đầu độc một số xúc tác cho phản ứng trong bậc thứ hai.



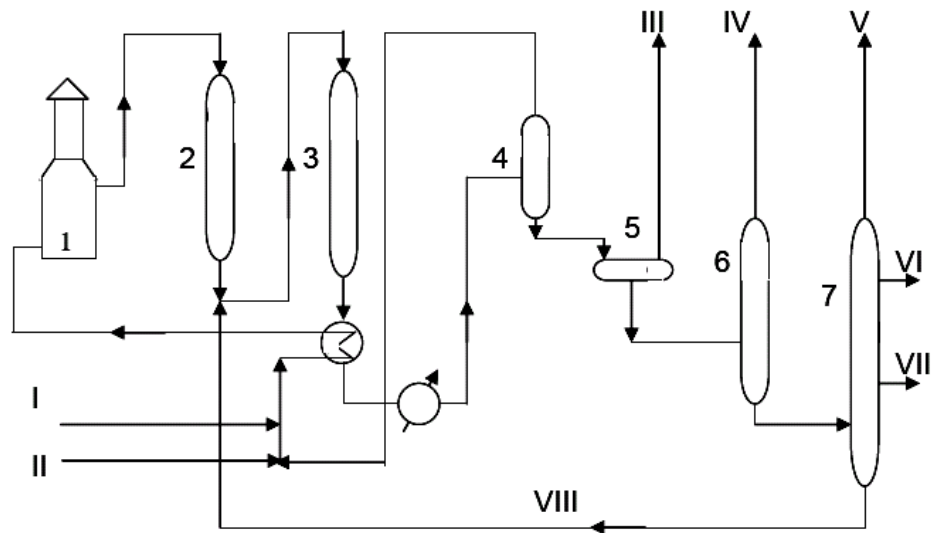
Hình 6.3. Sơ đồ hydrocracking hai bậc có làm sạch sản phẩm của giai đoạn I.

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

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

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

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



Hình 6.4. Sơ đồ hydrocracking hai bậc không tiến hành làm sạch sản phẩm của giai đoạn I.

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

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

Trong thực tế trong các hệ thống với xúc tác lớp tĩnh có thể thực hiện hoàn nguyên oxy hóa xúc tác trực tiếp trong lò phản ứng. Hoàn nguyên oxy hóa xúc tác hydrocracking tiến hành ở áp suất 36 MPa trong dòng khí trơ tuần hoàn có thêm không khí. Lượng không khí thêm vào khí trơ được tính toán sao cho khi đốt cốc trên xúc tác nhiệt độ không tăng quá  $530 \div 550^{\circ}\text{C}$ . Phương pháp hoàn nguyên oxy hóa như vậy đòi hỏi phải thêm vào các thiết bị chính của sơ đồ máy nén không khí áp suất cao, các bình chứa đệm áp suất cao và ống dẫn để nạp khí trơ và không khí.

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

### 3. Xúc tác và cơ chế phản ứng

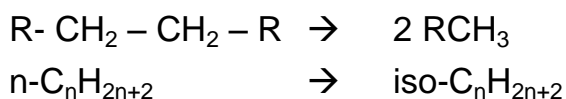
#### 3.1. Cơ chế phản ứng

##### 3.1.1. Hydrocracking

Trong hydrocracking có thể diễn ra các phản ứng mở mạch hai dạng: phản ứng mở mạch diễn ra ở nhiệt độ cao và theo cơ chế gốc tự do không phụ thuộc vào sự biến tính xúc tác oxit; phản ứng đồng phân hóa và mở mạch theo cơ chế ion diễn ra khi có xúc tác axit.

Tăng nhiệt độ phản ứng hydrocracking tăng, diễn ra đứt liên kết C-C. Nếu áp suất hydro không đủ cao thì đồng thời diễn ra đứt liên kết C-H, sinh ra hydro và tạo olefin và hydrocacbon thơm. Điều này có thể giải thích rằng liên kết C-C yếu hơn và có khả năng phản ứng cao hơn so với C-H. Năng lượng liên kết C-C dao động từ 247 đến 263,8 kJ/mol (59-63 kCal/mol). Trong mạng n-alkan liên kết CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> yếu hơn liên kết CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> không nằm trong vòng. Vòng cycloparafin bền vững, nên hydro hóa diễn ra ở mức độ thấp. Cyclohexan C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> và cao hơn phân hủy và tạo thành isobutan và cycloparafin, có số nguyên tử cacbon ít hơn nguyên liệu. Cycloparafin tạo thành chủ yếu là cyclopentan. Ở nhiệt độ cao phản ứng này - đặc trưng cho hydrocracking, diễn ra với độ lựa chọn cao.

Tăng số vòng thơm và cycloparafin trong phân tử của hợp chất lưu huỳnh hữu cơ độ bền vững đối với hydro hóa tăng. Tốc độ hydrocracking parafin không làm tăng nhiều tốc độ phân hủy nhiệt theo liên kết C-C; đồng thời diễn ra no hóa vòng và hydro đồng phân hóa:



Đồng phân hóa alkan diễn ra nhờ có xúc tác. Các hợp chất phân nhánh dễ bị hydro hóa hơn hợp chất không phân nhánh. Do đó isoalkan tích lũy lại trong sản phẩm.

Trong phản ứng hydro hóa các hydrocacbon không no tạo thành do mở mạch các phân tử lớn, chúng liên kết với hydro và chuyển hóa thành hydrocacbon no. Dien hydro hóa trước tiên. Olefin đóng vai trò quan trọng nhất trong quá trình, chúng dễ dàng hydro hóa khi có xúc tác ngay ở nhiệt độ thường. Hydrocacbon không no, đặc biệt là cycloolefin no hóa dễ dàng hơn hydrocacbon thơm. Khi không có chất đầu độc xúc tác niken và platin có khả năng hydro hóa hydrocacbon aromat ở nhiệt độ thường.

Nếu cần thu được hydrocacbon thơm thay vì naphten, hydro hóa cần tiến hành ở điều kiện khắc nghiệt hơn: 25÷32 MPa và 0,5÷1 giờ<sup>-1</sup>. Hydro hóa hydrocacbon thơm có nhiệt độ sôi trong giới hạn của phân đoạn xăng là không



nên vì sẽ dẫn tới giảm trị số octan của sản phẩm. Tốc độ hydro hóa alkylbenzen giảm khi số nhóm alkyl tăng. Vị trí của chúng trong vòng thơm cũng ảnh hưởng đến tốc độ hydro hóa: nếu coi tốc độ hydro hóa benzen là 100, thì tốc độ hydro hóa o-, m- và p-xylene tương ứng là 32, 49 và 65.

Phản ứng hydrocracking rất phức tạp: bên cạnh mở mạch và hydro hóa còn diễn ra các phản ứng đồng phân hóa, hydroalkyl hóa và các phản ứng khác. Cơ chế hydrocracking tương tự như cơ chế cracking xúc tác, nhưng nó bị phản ứng hydro hóa làm phức tạp thêm. Hydrocracking alkan phân tử lượng thấp trong phân đoạn dầu là không mong muốn, vì sẽ dẫn tới tạo hydrocacbon nhẹ, ngay cả metan. Nếu chế biến phân đoạn sôi cao và cặn dầu thì hydrocracking lại là phản ứng mong muốn vì nhờ đó sẽ tạo thành hydrocacbon có nhiệt độ sôi ứng với sản phẩm sáng. Các phản ứng này diễn ra dưới áp suất cao và có xúc tác oxit hoặc sulfur.

Khi có xúc tác hoạt độ trung bình, thí dụ sulfur niken mang trên aluminosilicat đồng phân hóa alkan không diễn ra rõ rệt, nhưng do mở mạch diễn ra mạnh nên alkan phân tử lượng thấp ( $C_3-C_6$ ) được sinh ra; do đó quá trình được đặc trưng có tỷ lệ iso/n-parafin cao hơn so với tính toán theo nhiệt động học. Đây là cơ sở để coi cracking và đồng phân hóa tiếp và hydro hóa thành parafin mạch nhánh là những phản ứng quan trọng nhất trong hydrocracking. Sử dụng xúc tác có hoạt độ cao hơn, thí dụ niken và platin kim loại có hoạt độ hydro- isomer hóa cao dẫn tới giảm tỷ lệ iso/n-parafin đến giá trị gần với giá trị cân bằng. Trong bảng sau liệt kê giá trị tỷ lệ iso-parafin/n-parafin trong sản phẩm cracking xăng nặng cất trực tiếp ở 340°C và 5,25 MPa trên các xúc tác khác nhau.

Bảng 6.7. giá trị tỷ lệ iso-parafin/n-parafin trong sản phẩm cracking xăng nặng

Xúc tác	$\frac{iso - C_4H_{10}}{n - C_4H_{10}}$	$\frac{iso - C_5H_{12}}{n - C_5H_{15}}$
Platin trên aluminosilicat	2,9	4,0
Volfram trên aluminosilicat	6,7	28,0
Tỷ lệ cân bằng nhiệt động học	0,7	2,7

Hydrocracking olefin diễn ra dễ dàng hơn parafin. Tuy nhiên hydrocracking hydrocacbon cả hai dạng đều tạo thành các sản phẩm trung gian giống nhau. Naphten mở mạch thành hydrocacbon  $C_2-C_4$ , tuy nhiên naphten vòng sáu đồng phân hóa thành vòng năm, thí dụ trong cyclopentan

diễn ra mở vòng mà không có phá mạch. Hydrocracking naphten đa vòng, thí dụ decalin, diễn ra dễ hơn parafin mạch thẳng tương ứng ( $C_{10}H_{22}$ ); thu được nhiều parafin cấu trúc nhánh và naphten đơn vòng năm hơn. Để reforming tiếp xăng cần có xúc tác có khả năng đồng phân hóa cao, để chuyển naphten đa vòng thành vòng 6.

Trong các hydrocacbon thơm đa vòng hydro hóa một hay vài vòng thơm diễn ra dễ dàng (nhưng hydro hóa vòng benzen cuối cùng diễn ra khó). Benznaphten sản phẩm chuyển hóa thành hydrocacbon thơm đơn vòng. Để sản xuất xăng chất lượng cao phản ứng quan trọng nhất trong cracking thông thường là hydro hóa một phần cấu trúc aromat đa vòng và tiếp theo là mở vòng no và tạo thành hydrocacbon thơm. Mạch nhánh xuất hiện trong quá trình này dễ đứt mạch. Hydrocacbon thơm đơn vòng cùng với isoparafin có trị số octan cao, do đó trong hydrocracking cần giữ chúng không chuyển hóa; trong trường hợp này chi phí hydro cũng giảm.

Sử dụng các xúc tác có khả năng tăng tốc phản ứng ion, dẫn tới chuyển hóa các hydrocacbon, thí dụ tạo thành hydrocacbon  $C_4$  và  $C_5$  từ hexan mà không sinh ra  $C_1$  và  $C_2$ . Cơ chế của các phản ứng này chưa được xác lập. Hydrocracking hydrocacbon vòng tạo thành hydrocacbon vòng, còn từ nguyên liệu parafin - tạo thành parafin. Như vậy, đặc điểm của sản phẩm hydrocracking ở mức độ nào đó phụ thuộc vào dạng nguyên liệu. Hợp chất thơm đa vòng thường cho hiệu suất hydrocacbon dãy benzen ít hơn so với hợp chất ngưng tụ.

### **3.1.2. Hydrocracking – hydroisomer hóa nguyên liệu parafin cao**

Hydrocracking hydrocacbon thơm đa vòng tạo thành nhiều hydrocacbon thơm, naphten và parafin với hàm lượng isoparafin cao (hydroisomer hóa). Khi có xúc tác axit phản ứng hydro isomern hóa diễn ra đồng thời với phản ứng hydro hóa. Ở nhiệt độ trên  $350^{\circ}C$  cân bằng của phản ứng chuyển về phía sinh ra parafin mạch thẳng.

Đối với naphten ảnh hưởng của nhiệt độ ngược lại. Hydroisomer hóa trong hydrocracking parafin có ý nghĩa to lớn nếu mục đích là thu được nhiên liệu động cơ. Nghiên cứu cho thấy có thể tiến hành hydroisomer hóa hydrocacbon parafin phân tử lượng cao trên xúc tác công nghiệp nhận được parafin cấu trúc nhánh với chỉ số độ nhớt cao và bền nhiệt cao, nhiệt độ đông đặc thấp và các tính chất tốt khác, quan trọng đối với dầu bôi trơn.

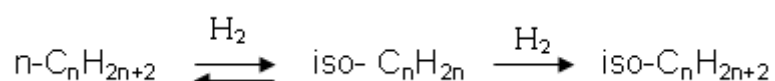
Các hợp chất lưu huỳnh trong điều kiện của các quá trình hydro hóa chuyển hóa thành hydrocacbon tương ứng và hydrosulfur, phản ứng diễn ra qua hợp chất lưu huỳnh trung gian.

Phản ứng chính của hydrocacbon parafin sôi cao trong điều kiện hydrocracking trên xúc tác lưỡng chức năng là đồng phân hóa, diễn ra mạnh hơn ở  $430 \div 440^\circ\text{C}$ . Ở áp suất hydro thông thường phản ứng đồng phân hóa parafin diễn ra với tốc độ thấp, còn trong môi trường nitơ phản ứng này hầu như không xảy ra. Khi tăng áp suất hydro tốc độ mở vòng và đồng phân hóa tăng. Tiếp tục tăng áp suất các phản ứng này bị kìm hãm, trong đó mạnh nhất là phản ứng đồng phân hóa. Như vậy, đối với nguyên liệu parafin đồng phân hóa có ý nghĩa nhất, còn các phản ứng hydro hóa và hydrocracking đóng vai trò thứ cấp.

Trong chế biến nguyên liệu giàu aromat hydro hóa hydrocacbon thơm đóng vai trò lớn nhất. Tăng áp suất mức hydro hóa hydrocacbon thơm tăng. Tăng áp suất có tác dụng tích cực đối với hydro hóa và mức độ mở vòng hydrocacbon thơm. Ngoài ra nó cũng thuận lợi đối với độ bền của xúc tác, do hydro hóa diễn ra với độ chuyển hóa cao đối với các chất đầu độc xúc tác. Do đó, lựa chọn áp suất trong quá trình hydro hóa để nhận được dầu bôi trơn phụ thuộc vào nhiều yếu tố và trong đó nhiều yếu tố có quan hệ với nhau.

Trước đây phản ứng diễn ra dưới áp suất 25 MPa hoặc cao hơn. Nhờ ứng dụng xúc tác hoạt độ cao hơn có thể tiến hành phản ứng ở  $5 \div 10$  MPa. Nghiên cứu chuyển hóa các parafin sôi cao (nhiệt độ sôi đầu  $358^\circ\text{C}$  và bay hơi 95% ở  $493^\circ\text{C}$ ) trong điều kiện hydrocracking ở  $1 \div 10$  MPa và  $430^\circ\text{C}$  trên xúc tác Platin-alumina cho thấy, phản ứng mở mạch và đồng phân hóa diễn ra song song, nhưng với tốc độ khác nhau. Đồng phân hóa diễn ra với tốc độ cao nhất. Với áp suất hydro tới 5 MPa tốc độ của cả hai phản ứng tăng, nhưng khi tiếp tục tăng nhiệt độ các phản ứng này bị kìm hãm, nhưng đồng phân hóa bị kìm hãm mạnh hơn.

Qui luật này được giải thích bằng cơ chế của phản ứng đồng phân hóa, trong đó giai đoạn trung gian là tạo thành olefin:



Tăng áp suất hydro dẫn tới giảm hàm lượng olefin và do đó phản ứng chuyển về phía trái, dẫn tới độ chuyển hóa đồng phân hóa giảm.

Nghiên cứu với các xúc tác khác nhau (platin - alumina, Coban - molibden - alumina, vonfram - niken sulfur mang trên nhôm oxit) cho thấy

platin - alumina và platin - alumosilicat là các xúc tác có hoạt độ cao nhất trong đồng phân hóa hydrocacbon parafin. Kết quả tương tự cũng nhận được đối với phản ứng hydro hóa, xúc tác có hoạt độ cao nhất là panady mang trên hỗn hợp nhôm oxit với bo và platin. Lưu ý rằng nếu hoạt độ hydro hóa của xúc tác cao hơn mở vòng thì đồng phân hóa sẽ chiếm ưu thế.

### 3.2. Xúc tác hydrocracking

Trong hydrocracking cần phải có sự kết hợp chính xác giữa chức năng hydro hóa và mở mạch. Trong đó quan trọng là phải có các phản ứng hydroisomer hóa và dealkyl hóa. Chức năng mở mạch càng có ý nghĩa to lớn khi nguyên liệu càng nặng. Xúc tác hydrocracking ngày nay được phân loại theo thành phần, nhưng thường chúng đều chứa thành phần cracking (alumo-silicat) và thành phần hydro hóa (platin, palady, oxit wolfram hoặc niken). Hoạt tính của thành phần cracking có thể được gia tăng bằng cách xử lý với hợp chất halogen, còn hoạt tính hydro hóa được tăng cường bằng cách chuyển chúng sang dạng sulfur hoặc thêm chất kích hoạt kim loại. Trong mọi trường hợp đều nhận được xúc tác có hai chức năng. Ngoài ra, xúc tác hydrocracking có khả năng đồng phân hóa. Đồng phân hóa có liên quan trực tiếp với chức năng cracking của xúc tác, vì alumo - silicat thường không chỉ kích hoạt phản ứng cracking, mà cả đồng phân hóa. Vấn đề sẽ phức tạp hơn khi một số thành phần hydro hóa, thí dụ kim loại quý, cũng có hoạt tính đồng phân hóa, không phụ thuộc vào hoạt tính đồng phân hóa của tâm axit.

Xúc tác cho hydrocracking bậc I hoặc hydrocracking một bậc cần có độ bền đặc biệt cao đối với chất đầu độc để chúng có thể được sử dụng trong chế biến nguyên liệu không được làm sạch. Xúc tác cho các quá trình này thường chứa oxit niken (hoặc coban), wolfram (hoặc molibden), silic oxit và nhôm oxit dạng tinh thể. Xúc tác cho hydrocracking bậc II nguyên liệu đã làm sạch lưu huỳnh (có hàm lượng lưu huỳnh không quá  $100 \cdot 10^{-4}$  và nitơ thấp hơn  $1 \cdot 10^{-4} \%$ ) có thể không chứa molibden (hoặc wolfram), nhưng thay cho niken là kim loại quý (palady hoặc platin). Xúc tác cũng cần có kích thước phù hợp với kích thước của nguyên liệu.

Trong một loạt quá trình hydrocracking chất mang được sử dụng là zeolit (rây phân tử). Thành phần hydro hóa trong xúc tác này thay vì các nguyên tố trên đôi khi sử dụng palady. Ứng dụng zeolit có thể điều chỉnh hoạt độ xúc tác bằng cách thay đổi lượng kim loại hoạt tính trao đổi ion với natri của zeolit. Palady được mang lên chất mang nhờ phương pháp tẩm, phân bố ở dạng các phần tử có kích thước vài nguyên tử. Với đặc điểm này giảm ảnh hưởng tác

dụng của các chất đầu độc trong nguyên liệu nặng và cho phép tiến hành quá trình ở nhiệt độ thấp hơn.

Các phản ứng trùng ngưng hydrocacbon thơm với hydrocacbon không no và trùng ngưng hydrocacbon bị kim hãm khi có hydro. Việc tăng tốc độ hydro hóa hydrocacbon không no cao hơn so với tốc độ ngưng tụ chúng với hydrocacbon thơm hoặc polymer hóa, có thể làm giảm tạo cốc. Để thực hiện điều này cần phải tăng áp suất riêng phần của hydro (và áp suất chung của hệ) và sử dụng xúc tác đặc biệt. Tuy nhiên ngay ở áp suất 15 ÷ 20 MPa cũng không thể loại hoàn toàn sự tạo cốc, do đó quá trình phải tiến hành có hoàn nguyên xúc tác theo chu kỳ (đốt cốc). Ở áp suất trên 30 MPa quá trình hydrocracking có thể tiến hành không cần hoàn nguyên.

Các hợp phần và tỷ lệ khối lượng của chúng trong xúc tác không chỉ ảnh hưởng đến thành phần sản phẩm, mà cả điều kiện của quá trình - nhiệt độ, áp suất, tốc độ thể tích. Như vậy, lựa chọn xúc tác, nghĩa là lựa chọn chế độ phản ứng sẽ quyết định yếu tố kinh tế. Xúc tác hydrocracking phổ biến nhất có các thành phần hydro hóa là các kim loại nhóm VI và VII, sulfur hoặc oxit của chúng trên chất mang khác nhau.

Phụ thuộc vào hướng của quá trình xúc tác được điều chế trên chất mang axit hoặc không axit. Xúc tác cũng chứa các phụ gia hoạt hóa - các kim loại khác, lưu huỳnh, halogen và nguyên tố đất hiếm. Nguyên tố đất hiếm thực hiện chức năng hydro hóa. Tăng hàm lượng hoạt chất hydro hóa trong xúc tác làm tăng hoạt độ của nó đến giới hạn nào đó, nhưng tiếp tục tăng không có hiệu quả. Hoạt hóa các tâm axit nằm gần tinh thể kim loại, trên các tâm axit này không tạo cốc trong quá trình hoạt động, nên vai trò chính của kim loại trong xúc tác hydrocracking là bảo vệ các tâm axit.

Xúc tác cũng có thể được lưu huỳnh hóa (trừ xúc tác chứa kim loại quý). Mức lưu hóa không thay đổi sự phân bố chức năng của xúc tác, nhưng tăng khả năng hydro hóa - dẫn tới giảm tạo cốc. Xúc tác chỉ chứa niken sẽ giảm hoạt độ sau khi lưu hóa. Thêm halogen tăng hoạt tính hydro hóa và hoạt tính mở vòng.

Thành phần hóa học và cấu trúc của chất mang quan trọng đối với hoạt độ xúc tác và độ bền với tạo cốc và kim loại đầu độc. Khi sử dụng nhôm oxit chứa 1,2 ÷ 1,6 mol nước liên kết, làm giảm đáng kể lắng đọng kim loại và cacbon so với nhôm oxit thường. Khi sử dụng aluminosilicat thì cấu trúc - vô định hình hay tinh thể của nó đóng vai trò quan trọng. Trong aluminosilicat vô định hình khi tăng tỷ phần silicat chức năng mở mạch tăng, còn tăng tỷ phần

đất sét giảm độ nhạy của xúc tác đối với sự đầu độc của hợp chất nitơ và kéo dài thời gian làm việc của xúc tác. Alumo - silicat tinh thể có tính chất quý giá. Xúc tác được điều chế trên cơ sở zeolit có hoạt độ và độ lựa chọn cao và cho phép tiến hành quá trình mà không cần phải làm sạch nguyên liệu trước ngay cả khi hàm lượng nitơ đạt tới 0,2%. Hoạt độ cao của xúc tác chứa zeolit được giải thích bởi hàm lượng các tâm axit hoạt động của chúng cao hơn so với xúc tác vô định hình.

Xúc tác hydrocracking phải làm việc với các dạng nguyên liệu khác nhau, trong đó có nguyên liệu nặng chứa nhiều hydrocacbon phân tử lượng cao, các hợp chất lưu huỳnh, nitơ hữu cơ, oxit và kim loại, khiến cho quá trình sẽ khó khăn hơn, hoạt độ xúc tác giảm và tuổi thọ giảm. Trong trường hợp chế biến nguyên liệu nặng sự hiện diện của asphalten và kim loại trong hợp chất hữu cơ có ảnh hưởng đặc biệt xấu đến hoạt độ của xúc tác.

Đến nay chưa loại bỏ được hoàn toàn ảnh hưởng của kim loại đến tính chất xúc tác hydrocracking. Có thể khắc phục bằng cách điều chỉnh cấu trúc xốp của chất mang, xúc tác có lỗ xốp lớn hơn sẽ tốt hơn. Nhưng các xúc tác này có độ bền cơ học kém.

Xúc tác hydrocracking theo khả năng làm việc của nó trong môi trường có hợp chất nitơ được chia thành 3 dạng. Dạng thứ nhất, là các xúc tác bị đầu độc bởi hợp chất nitơ hữu cơ và amoniac. Dạng thứ hai - xúc tác bị đầu độc bởi hợp chất nitơ hữu cơ nhưng không bị đầu độc bởi amoniac. Xúc tác dạng thứ ba - không bị đầu độc bởi hợp chất nitơ hữu cơ và amoniac. Khi sử dụng hai loại xúc tác trên với nguyên liệu chứa hợp chất nitơ hữu cơ quá 10ppm thì nguyên liệu phải được loại amoniac.

Trong một số trường hợp khi tiến hành hydrocracking trong hai bậc, trong bậc đầu sử dụng xúc tác rẻ. Chúng được sử dụng để chịu tác dụng của các tạp chất độc hại, các xúc tác này có chức năng mở mạch. Trong bậc thứ hai sử dụng xúc tác, trong thành phần của nó có platin hoặc palady mang trên zeolit với phụ gia kim loại đất hiếm.

### **3. Sản phẩm xăng hydrocracking**

Khối lượng và chất lượng của các sản phẩm cracking xúc tác phụ thuộc vào đặc điểm của nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ của quá trình. Trên cơ sở công nghệ cracking xúc tác có thể thu được khí béo, xăng không ổn định, gasoil xúc tác nhẹ và nặng

#### **3.1. Khí béo**

Khí béo thu được từ công nghệ cracking xúc tác có hàm lượng hydrocacbon nhánh cao, đặc biệt là iso-butan. Đặc tính này làm tăng giá trị của khí khi nó được sử dụng làm nguyên liệu cho chế biến tiếp. Thành phần tiêu biểu cho khí béo của cracking xúc tác nguyên liệu distilat nhẹ và nặng như sau:

	Nguyên liệu nhẹ	Nguyên liệu nặng
Hydro	0,80	6,65
Metan	3,2	7,0
Etan	2,4	7,0
Etylen	0,25	7,0
Propan	11,70	10,85
Propylen	10,75	13,3
n-Butan	5,30	8,75
iso-butan	23,40	19,75
n-Butylen	12,00	11,50
iso-butylen	1,00	3,65
n-Pentan	6,30	18,55
iso-Pentan	15,70	18,55
Amilen	7,20	18,55

Khi cracking nguyên liệu distilat nặng khí béo tạo thành ít hơn. Phân đoạn butan-butylen là nguyên liệu cho alkyl hóa, trong đó từ butylen và isobutan nhận được xăng alkyl - là thành phần octan cao. Khi không có đủ phân đoạn butan-butylen làm nguyên liệu cho alkyl hóa có thể sử dụng propylen và đôi khi cả etilen hoặc hỗn hợp với amilen. Phân đoạn butan - butylen cũng được dùng làm nguyên liệu cho polymer hóa hoặc cho các quá trình hóa dầu khác.

Trong alkyl hóa phân đoạn propan - propylen với benzen nhận được alkylbenzen - là thành phần đặc biệt có giá trị cho xăng máy bay, được sử dụng để làm tăng chủng loại của xăng. Phân đoạn propan -propylen có thể

được sử dụng làm nguyên liệu cho polymer hóa. Trong trường hợp này từ propylen thu được xăng polymer và tetrapropylen là nguyên liệu cho tổng hợp chất hoạt động bề mặt (sulfonol) hoặc isopropylbenzen (oxy hóa nó thu được axeton và phenol). Hỗn hợp propan - propylen và phân đoạn butan - butylen (khí hóa lỏng) là nhiên liệu cho động cơ đốt trong và là nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.

Khí khô nhận được sau khi loại khí các phân đoạn butan - butylen và propan - propylen được sử dụng để sản xuất năng lượng.

### **3.2. Xăng không ổn định**

Trong cracking xúc tác có thể sản xuất xăng ô tô trị số octan cao hoặc nguyên liệu sản xuất xăng ô tô gốc thông qua làm sạch bằng hydro.

Khi sản xuất xăng ô tô gốc nguyên liệu là distilat kerosen và sola nhẹ của quá trình chưng cất sơ cấp dầu thô hoặc hỗn hợp của chúng, có nhiệt độ sôi trong khoảng  $240 \div 360^{\circ}\text{C}$ . Trước tiên thu được xăng có nhiệt độ sôi cuối  $220 \div 245^{\circ}\text{C}$  (được gọi là xăng động cơ). Sau khi ổn định xăng này được đưa đi chế biến tiếp trong làm sạch bằng hydro (giai đoạn hai của cracking xúc tác), trong đó thu được xăng ô tô gốc. Xăng này do đã qua làm sạch bằng hydro chứa lượng olefin thấp hơn và hydrocacbon thơm cao hơn so với xăng ô tô, do đó có trị số octan và độ bền cao hơn xăng ô tô.

Xăng ô tô gốc phụ thuộc vào nguyên liệu được sử dụng và điều kiện phản ứng, có trị số octan theo phương pháp động cơ từ 82 đến 85, khi thêm phụ gia etyl chì lỏng ( $3 \div 4 \text{ ml/1 kg}$  xăng) là  $92 \div 96$ .

Cho sản xuất xăng ô tô distilat thu được trong chưng cất chân không dầu thô và có nhiệt độ sôi trong khoảng  $300 \div 550^{\circ}\text{C}$  hoặc hẹp hơn cũng được sử dụng làm nguyên liệu. Xăng ô tô nhận được trong cracking xúc tác có trị số octan theo phương pháp động cơ từ 78 đến 82 (không có phụ gia), còn theo phương pháp nghiên cứu là  $88 \div 94$  khi không có phụ gia và là  $95 \div 99$  khi thêm  $0,8 \text{ ml TE}$  chì trên 1 lít.

Xăng không ổn định của quá trình cracking xúc tác được ổn định hóa bằng phương pháp vật lý với mục đích loại hydrocacbon nhẹ hòa tan có áp suất hơi cao.

Xăng ổn định của quá trình cracking xúc tác dùng để sản xuất xăng máy bay hoặc làm thành phần octan cao cho chế biến xăng ô tô. Thành phần của xăng ô tô cracking xúc tác trong điều kiện tồn trữ tiêu chuẩn có độ bền hóa học đủ cao. Xăng có nhiệt độ sôi cuối  $200 \div 210^{\circ}\text{C}$  và áp suất hơi bão hòa (theo phương pháp Reid) là  $500 \div 520 \text{ mm Hg}$ , chứa không ít hơn 40% phân đoạn



sôi đến 100°C. Khối lượng riêng của xăng là  $0,730 \div 745 \text{ g/cm}^3$ . Xăng cracking xúc tác loại butan tỷ trọng cao có thành phần phân đoạn rộng hơn và áp suất hơi bão hòa thấp hơn (270 ÷ 360 mm Hg theo phương pháp Reid).

Thực tế hoạt động của cracking xúc tác cho thấy, trị số octan (theo phương pháp động cơ) của xăng ô tô càng cao khi hàm lượng hydrocacbon naphten trong nguyên liệu càng cao. Tăng độ sâu cracking nguyên liệu, tăng nhiệt độ trong vùng phản ứng và tăng hệ số tuần hoàn gasoil trị số octan tăng. Khi trong nguyên liệu chứa phân đoạn xăng sẽ làm xấu quá trình, do nó dẫn tới giảm trị số octan của xăng cracking xúc tác.

Nồng độ lưu huỳnh trong xăng phụ thuộc vào hàm lượng của nó trong nguyên liệu, hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu càng cao thì nồng độ trong xăng cũng cao. Có thể tính hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cracking xúc tác theo biểu thức gần đúng sau:

$$\text{Nồng độ lưu huỳnh trong xăng} = \text{Nồng độ lưu huỳnh trong nguyên liệu} \times 0,15.$$

Tăng lượng gasoil tuần hoàn so với nguyên liệu nồng độ lưu huỳnh trong xăng tăng.

Xăng nhận được trong cracking xúc tác nguyên liệu nặng so với nhận được từ nguyên liệu nhẹ có hàm lượng hydrocacbon không no cao hơn và hydrocacbn thơm thấp hơn. Xăng cracking xúc tác có nồng độ hydro thấp hơn so với xăng cất trực tiếp:

	Nồng độ	
	Hydro	Cacbon
Xăng cất trực tiếp	14,23	85,77
Xăng cracking xúc tác	11,94	88,06

**Xăng máy bay và xăng ô tô trên cơ sở các thành phần thu được trong cracking xúc tác.**

Xăng máy bay thương phẩm là một hỗn hợp. Các thành phần tham gia trong thành phần của xăng với số lượng lớn nhất được gọi là xăng gốc. Xăng gốc là xăng ổn định thu được trong cracking xúc tác bậc II (làm sạch). Thêm vào xăng gốc các thành phần octan cao (5 ÷ 50%). Thành phần octan cao là hỗn hợp các hydrocacbon hoặc hợp chất có trị số octan cao (không thấp hơn 90). Để tăng tính chống kích nổ của xăng sau khi trộn với thành phần octan cao thêm vào xăng phụ gia thí dụ TE chì hoặc MBTE....Nhờ đó trị số octan

của xăng tăng thêm  $10 \div 16$  đơn vị. Để tăng độ ổn định của xăng máy bay thêm phụ gia chống oxy hóa (chất ức chế), thí dụ thêm  $0,004 \div 0,005\%$  n-oxydiphenilamin. Đặc điểm của phụ gia này là làm tăng độ bền của xăng và tăng gấp đôi thời gian tồn trữ xăng.

Xăng ô tô là hỗn hợp nhiều hợp chất. Trong đó có phân đoạn nhận được từ các quá trình khác nhau, bao gồm cả thành phần octan cao - là sản phẩm của cracking xúc tác. Phụ thuộc vào thương hiệu xăng thành phần của các chất thay đổi rất rộng. Giống như xăng máy bay, trong sản xuất xăng ô tô cũng thêm phụ gia chống kích nổ. Để động cơ có hệ số nén cao hoạt động tốt xăng ô tô điều chế có các loại RON-93 và RON-98.

### **3.3. Gasoil nhẹ**

Gasoil xúc tác nhẹ (distilat có nhiệt độ sôi đầu  $175 \div 200^{\circ}\text{C}$  và nhiệt độ sôi cuối  $320 \div 350^{\circ}\text{C}$ ), so với phân đoạn diesel thương phẩm có trị số xetan thấp hơn và hàm lượng lưu huỳnh cao hơn. Trị số xetan của gasoil xúc tác nhẹ nhận được từ distilat sola nhẹ với thành phần cơ sở là parafin là  $45 \div 56$ , còn từ distilat naphten - aromat là  $25 \div 35$ . Trong cracking nguyên liệu nặng hơn trị số xetan của gasoil nhẹ cao hơn là do nó có độ chuyển hóa thấp hơn. Tăng nhiệt độ cracking trị số xetan giảm. Gasoil xúc tác nhẹ chứa các hydrocarbon không no và lượng lớn aromat ( $28 \div 55\%$ ). Nhiệt độ đông đặc của các gasoil này thấp hơn nhiệt độ đông đặc của nguyên liệu.

Chất lượng của gasoil nhẹ không chỉ phụ thuộc vào nguyên liệu mà còn vào xúc tác và chế độ công nghệ. Tăng nhiệt độ hiệu suất gasoil xúc tác nhẹ tăng và trị số xetan giảm, còn hàm lượng hydrocarbon thơm tăng. Giảm tốc độ dòng, kèm theo tăng độ chuyển hóa dẫn tới kết quả tương tự. Nếu cracking có tuần hoàn thì hiệu suất gasoil nhẹ giảm, đồng thời trị số xetan của nó cũng giảm còn hàm lượng hydrocarbon thơm trong nó tăng.

Như đã biết, trị số xetan phụ thuộc chính vào thành phần hóa học của nhiên liệu. Các hydrocarbon parafin mạch thẳng có trị số xetan cao nhất, aromat - thấp nhất; naphten và olefin chiếm vị trí trung gian. Trị số xetan phụ thuộc vào nhiệt độ sôi trung bình của gasoil. Tăng nhiệt độ này trị số xetan lúc đầu tăng, sau đó giảm; trong quá trình này hàm lượng aromat tăng.

Gasoil xúc tác nhẹ được sử dụng làm thành phần của nhiên liệu diesel, trong đó thành phần pha trộn của nhiên liệu diesel lấy từ chế biến sơ cấp dầu thô có trị số xetan dư và hàm lượng lưu huỳnh thấp hơn tiêu chuẩn. Trong các trường hợp khác gasoil được dùng làm nguyên liệu để điều chế muối hoặc chất hòa loãng cho sản xuất mazut. Gasoil nhẹ thường được loại bỏ

hydrocacbon thơm, chế phẩm (rafinat) sau khi cất dung môi có trị số xetan cao được sử dụng làm nhiên liệu diesel; lớp chiết (extrat) chứa chủ yếu là aromat, sau khi cất dung môi được dùng làm nguyên liệu sản xuất muội. Khi trong các nhà máy dư gasoil, nó có thể được sử dụng theo phương pháp này. Trong thiết kế không chỉ chiết ra gasoil nhẹ mà cả gasoil nặng. Trong trường hợp này phần lắng của gasoil nặng dùng làm nguyên liệu sản xuất muội, còn phần rafinat để sản xuất mazut.

### 3.4. Gasoil nặng

Gasoil nặng là sản phẩm cặn của quá trình cracking xúc tác. Chất lượng của nó phụ thuộc vào công nghệ và tính chất của nguyên liệu cũng như chất lượng của gasoil nhẹ. Gasoil nặng có thể bị nhiễm bụi xúc tác; hàm lượng lưu huỳnh thường cao hơn so với nguyên liệu cracking xúc tác. Gasoil nặng được sử dụng hoặc cho sản xuất mazut, hoặc làm nguyên liệu cho cracking nhiệt, tạo cốc và sản xuất muội.

### 4. Hydrodesulfur hóa (HDS)

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

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

Trong làm sạch hydrocacbon phân tử lượng cao dễ bị chất xúc tác hấp phụ, còn kim loại đặc biệt vanady và niken lắng đọng trong lỗ xốp của xúc tác. Mặc dù vậy hydrodesulfur vẫn được ứng dụng cho xử lý cặn dầu. Bên cạnh hydrodesulfur trực tiếp trong công nghiệp còn có các phương pháp khác để chế biến cặn dầu. Các phương pháp này được tóm tắt trong bảng 6.82.

Bảng 6.8. Các phương pháp xử lý sản phẩm cặn dầu

Nguyên liệu	Hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu đốt lò, %		
	1	0,5	0,3
ít lưu huỳnh			

(<1,5% lưu huỳnh)	A + HAG	V+HVG	V+VC+HVG
Lưu huỳnh trung bình (1,5-3% lưu huỳnh)	V+VC+HVG	V+HVG+HC	-
Lưu huỳnh trung bình, kim loại cao	-	V+C+HVG+HD	V+C+HVG+HD
Lưu huỳnh cao (> 3% lưu huỳnh)	V+HVG+HC	V+C+HVG+HC	-
Lưu huỳnh cao, kim loại cao	V+C+HVG+HD	V+HAG+VC+ HC+HVG	V+C+HVG+HD

Trong đó:

- A- Chưng cất khí quyển; V- chưng cất chân không;
- HAG- làm sạch bằng hydro Gasoil khí quyển ;
- HVG- làm sạch bằng hydro Gasoil chân không;
- HD- làm sạch bằng hydro distilat quá trình cốc hóa;
- HC- làm sạch bằng hydro cặn dầu;
- VC- Visbcrakin; C- quá trình cốc hóa.)

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

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

Quá trình làm sạch bằng hydro tiến hành trong môi trường có hydro và sử dụng xúc tác alumo-coban và alumo-niken-molibden ở nhiệt độ 325 ÷ 455°C, áp suất 3 ÷ 7 MPa, tốc độ nạp nguyên liệu 1 ÷ 10 giờ<sup>-1</sup> và bội số tuần

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

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

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

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

## **5. Vai trò trong nhà máy lọc dầu**

Mục đích của làm sạch bằng hydro rất khác nhau. Nhiên liệu động cơ làm sạch bằng hydro với mục đích loại lưu huỳnh và hydro hóa các hydrocacbon không no, để tăng độ sạch và tạo điều kiện phản ứng tốt hơn. Nhờ có làm sạch bằng hydro có thể giảm nguy cơ ăn mòn của nhiên liệu và giảm đóng cặn, tăng nhiệt lượng cháy, tăng trị số xetan của các thành phần trong nhiên liệu diesel. Làm sạch bằng hydro phân đoạn xăng thường được tiến hành để có chỉ số của quá trình reforming nguyên liệu này tốt hơn, đồng thời bảo vệ xúc tác không bị đầu độc bởi các chất phi hydrocacbon. Các hydrocacbon không no trước khi tham gia vào reforming xúc tác cần phải chuyển hóa thành hydrocacbon no. Nhờ hydrodesulfur gasoil - nguyên liệu cho cracking xúc tác, tăng hiệu suất và chất lượng sản phẩm lỏng của cracking và giảm ô nhiễm môi trường bởi oxit lưu huỳnh.

Ứng dụng làm sạch bằng hydro để sản xuất nhiên liệu động cơ

Trong làm sạch bằng hydro distilat dầu liên kết C-S bị phá hủy hoàn toàn, còn liên kết C-C hầu như không bị bẻ gãy, nghĩa là quá trình diễn ra không có sự phân hủy rõ rệt nguyên liệu. Điều này được minh chứng bằng hiệu suất hydro hóa đạt  $95 \div 99\%$ , còn độ chuyển hóa desulfur đạt  $90 \div 99,5\%$ . Giảm nồng độ hợp chất nitơ hữu cơ trong quá trình này không quá  $40 \div 75\%$ ; hợp chất này không chỉ khó loại hơn lưu huỳnh mà khó hơn cả olefin và dien. Các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ của dầu thô hầu như luôn tập trung trong các phân đoạn nặng ở dạng hợp chất thơm dị vòng. Trong các phân đoạn nặng hàm lượng hợp chất nitơ và kim loại cũng cao hơn.

Làm sạch bằng hydro nguyên liệu dầu để thu được nhiên liệu khác nhau có vai trò to lớn, đặc biệt đối với các quốc gia chế biến dầu lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh cao. Hợp chất lưu huỳnh trong dầu là hỗn hợp phức tạp, gồm mercaptan, sulfur, và hợp chất đa vòng và các nguyên tố khác. Trong phân đoạn sôi dưới  $180^\circ\text{C}$  có chứa mercaptan, sulfur alyphatic và alycyclo là những chất tương đối dễ hydro hóa. Trong các phân đoạn sôi trên  $350^\circ\text{C}$  có thiophen và sulfur bicyclo.

Làm sạch bằng hydro không chỉ được ứng dụng cho phân đoạn xăng cất trực tiếp mà cả xăng từ các quá trình thứ cấp, được sử dụng làm nguyên liệu cho reforming. Trong xăng cracking nhiệt và cốc hóa sau khi làm sạch lựa chọn chứa  $0,15\%$  lưu huỳnh, nhưng trị số octan giảm  $5 \div 10$  đơn vị. Làm sạch bằng hydro xăng cracking xúc tác cũng làm giảm trị số octan. Sau khi hydro hóa sâu xăng từ các quá trình thứ cấp chúng thích hợp làm nguyên liệu reforming xúc tác để thu được thành phần cho xăng có trị số octan  $82 \div 85$  (MON) và  $92 \div 95$  (RON) với hiệu suất sản phẩm  $80\%k.l.$

Sau khi làm sạch bằng hydro phân đoạn kerosen chưng cất trực tiếp nhận được nhiên liệu phản lực chất lượng cao. Bên cạnh đó làm sạch bằng hydro cũng được ứng dụng để nhận được dầu hỏa. Làm sạch bằng hydro cũng được dùng cho phân đoạn diesel cất trực tiếp và hỗn hợp của nó với các phân đoạn tương tự từ các quá trình thứ cấp với tỷ lệ 1:1.

Làm sạch bằng hydro dầu bôi trơn và parafin

Dầu bôi trơn được làm sạch bằng hydro không sâu để làm sáng màu sản phẩm và giảm độ cốc, độ axit và tạo nhũ tương, giảm hàm lượng lưu huỳnh. Thay làm sạch nguyên liệu dầu bôi trơn độ nhớt cao đã loại asphalten và làm sạch bằng dung môi lựa chọn bằng hydrocracking có thể sản xuất dầu bôi trơn với trị số độ nhớt cao (trên 105). Trong sản xuất parafin rắn và serezin tiến hành các quá trình xúc tác trong môi trường hydro với mục đích hydro hóa

các hợp chất nhựa và hợp chất chứa lưu huỳnh thu được sản phẩm đáp ứng mọi tiêu chuẩn về màu, độ bền vững, mùi (không mùi), hàm lượng dầu bôi trơn cho phép và các chỉ số khác. Làm sạch bằng hydro trong thực tế đã thay thế phương pháp làm sạch cũ bằng đất sét. Làm sạch bằng hydro hiệu quả hơn và kinh tế hơn không chỉ đối với dầu bôi trơn mà cả cho parafin.

Distilat dầu được làm sạch bằng hydro để đáp ứng các tiêu chuẩn làm nguyên liệu cho cracking xúc tác và thu được nhiên liệu đốt lò ít lưu huỳnh. Trong trường hợp thứ hai distilat sau khi làm sạch bằng hydro trộn với các thành phần khác và nhận được nhiên liệu đốt lò có hàm lượng lưu huỳnh không quá 1%.

Như vậy, vai trò của các quá trình làm sạch bằng hydro trong công nghiệp chế biến dầu là to lớn. Đối với các nhà máy cần thực hiện cả làm sạch bằng hydro không sâu, tiến hành ở áp suất từ 3 đến 6 MPa với mục đích loại lưu huỳnh và loại nhựa các phân đoạn dầu cũng như hydro hóa hydrocacbon không no và làm sạch sâu để thay đổi cấu trúc hydrocacbon của các nhóm theo hướng mong muốn. Thay đổi rõ rệt thành phần nhóm - cấu trúc của các hydrocacbon có thể diễn ra ở áp suất hydro 12 ÷ 20 MPa, có sử dụng xúc tác có hoạt độ hydro hóa và hydro-đồng phân hóa và khả năng cắt mạch.

## **6. Xúc tác và cơ chế phản ứng các quá trình hydro hóa**

### **6.1. Xúc tác**

Xúc tác trong các quá trình hydro hóa thực hiện một số chức năng: hydro hóa, cắt mạch (cracking) và đồng phân hóa. Hydro hóa do các kim loại nhóm chính nhóm VIII và các oxit hoặc sulfur của một số kim loại nhóm VI thực hiện. Chức năng cracking do chất mang - nhôm oxit, alumo-silicat, magiê-silicat hoặc sét hoạt hóa đảm trách. Thông thường chất mang cũng thực hiện chức năng đồng phân hóa. Nếu muốn tăng hoạt độ cracking cần xử lý xúc tác bằng halogen như flo và clo. Nếu muốn tăng phản ứng hydro hóa phải tăng hàm lượng kim loại hoặc thêm chất kích hoạt - thường là kim loại đất hiếm. Thêm halogen không chỉ tăng khả năng cracking mà còn tăng cả hoạt tính đồng phân hóa của xúc tác. Trong một số trường hợp một hợp chất có thể thực hiện cả hai chức năng, thí dụ như disulfur vonfram.

Trong điều kiện hydro hóa ở mức độ nào đó diễn ra đồng phân hóa mạch hydrocacbon và vòng. Lựa chọn chế độ và xúc tác có thể tạo điều kiện để gia tăng một trong những phản ứng trên, nghĩa là tăng độ lựa chọn của phản ứng để tạo thành sản phẩm mong muốn.

Xúc tác cho các quá trình hydro hóa khác nhau có thể được chia thành 3 nhóm sau:

- Kim loại (platin, palady, niken) ở dạng đơn chất hoặc trên chất mang, được sử dụng trong các phản ứng no hóa hydrocacbon không no và thơm, tiến hành ở nhiệt độ thấp; nguyên liệu không được chứa các hỗn hợp đầu độc xúc tác;
- Oxit và sulfur kim loại (cũng có thể hỗn hợp của hai loại này) trên chất mang có tính axit (oxit nhôm, mangan hoặc kiselgur) được ứng dụng chủ yếu trong phản ứng hydro-no hóa khi có các chất đầu độc mạnh xúc tác;
- Oxit và sulfur kim loại (cũng có thể hỗn hợp của hai loại này) trên chất mang có tính axit (alumo - silicat, magiê - silicat, nhôm oxit hoặc sét hoạt hóa), được ứng dụng chủ yếu trong phản ứng hydroisomer hóa và hydrocracking.

Phần lớn các kim loại hoạt tính đều là nguyên tố nhóm VI và VIII (crom, molibden, volfram, sắt, coban, niken, platin và palady). Trong một số trường hợp sulfur và oxit của các kim loại này ở trạng thái tự do (không có chất mang) có tính axit. Thí dụ disulfur volfram có hoạt tính cho phản ứng hydroisomer hóa, hydrocracking và no hóa liên kết bội. Do hợp chất lưu huỳnh có thể có mặt trong bất kỳ nguyên liệu nào, nên cần phải lựa chọn xúc tác bền với lưu huỳnh, là sulfur kim loại. Trong phần lớn các công nghệ hiện đại sử dụng xúc tác coban và niken trộn với molibden với tỷ lệ khác nhau, trên chất mang xốp (nhôm oxit). Đôi khi cũng sử dụng xúc tác sulfur niken-vonfram.

Thông thường xúc tác tham gia vào phản ứng ở dạng oxit; khi hydro hóa nguyên liệu lưu huỳnh oxit conban (hoặc niken) và molibden chuyển hóa hoàn toàn hoặc một phần sang dạng sulfur. Thường người ta sulfur hóa xúc tác trước khi sử dụng. Xúc tác molibden chuyển thành dạng sulfur (hoạt tính cho phản ứng hydro hóa), diễn ra do đứt liên kết C-S. Molibden với coban trên nhôm oxit cũng có tác dụng tương tự.

Theo tính chất vật lý xúc tác hydro hóa có thể được chia thành chất dẫn điện (kim loại), bán dẫn (oxit hoặc sulfur một mình hoặc mang trên chất mang không có tính axit) và không dẫn điện. Các chất tích điện âm làm tăng tốc độ hydro hóa, còn chất tích điện dương thì làm giảm nó. Hiệu ứng này đều có cho tất cả các loại hydrocacbon trên xúc tác có thành phần khác nhau.

Khi làm sạch bằng hydro diễn ra phản ứng chính là hydro hóa các hợp chất lưu huỳnh, nitơ và oxy và một phần phản ứng cắt mạch. Do đó trong xúc



tác làm sạch bằng hydro cần có chức năng hydro hóa trội hơn, còn chức năng cắt mạch chỉ ở mức rất thấp, phản ứng này cần thiết để phân hủy hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, nitơ và oxy. Để làm sạch bằng hydro thường sử dụng xúc tác alumo-coban-molibden và alumo-niken-molibden.

Xúc tác coban-molibden trên nhôm oxit được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Xúc tác này có hoạt độ cao trong phản ứng cắt đứt liên kết C-S và bền nhiệt cao, do đó có tuổi thọ cao. Nó cũng có hoạt độ tương đối cao trong phản ứng no hóa hydrocacbon không no và đứt liên kết C-N và C-O. Ngoài ra xúc tác cũng cần có hoạt độ thấp đối với những phản ứng làm đứt liên kết C-C, nghĩa là hoạt độ phá hủy cấu trúc hydrocacbon phải thấp. Trong điều kiện thông thường của quá trình làm sạch bằng hydro hoạt độ của xúc tác alumo-coban-molibden trong phản ứng polymer hóa hoặc ngưng tụ là thấp. Ưu điểm lớn của xúc tác này là nó hầu như không nhạy cảm với các chất đầu độc xúc tác.

Trong công nghiệp sử dụng lượng lớn xúc tác alumo-coban-molibden. Xúc tác này có hàm lượng oxit coban và oxit molibden (III), tỷ lệ giữa số nguyên tử Co và Mo cũng như hàm lượng tổng của hai kim loại, diện tích bề mặt riêng và các chỉ số khác khác nhau. Chúng cũng khác nhau về hình dạng hình học - xúc tác được dùng ở dạng viên, ống hoặc viên cầu được nạp một hay vài lớp trong lò phản ứng. Trên quan điểm công nghệ và kinh tế tỷ lệ Co và Mo trong xúc tác có ý nghĩa quan trọng. Từ thực tế cho thấy tỷ lệ Co: Mo = 0,20. Tỷ lệ này cho phép xúc tác có hoạt độ cao nhất trong phản ứng hydrodesulfur, xúc tác có độ lựa chọn cao, còn phản ứng hydrocracking liên kết C-C và no hóa vòng thơm hầu như không xảy ra.

Ở Nga xúc tác alumo-coban-molibden cho phản ứng làm sạch bằng hydro có những chỉ số sau:

- Hàm lượng các kim loại hoạt động, %, không thấp hơn:
 

oxit coban	5,00
oxit molibden	12,50
- Hàm lượng tạp chất cho phép trong Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %, không quá:
 

oxit sắt	0,27
oxit natri	0,25
- Hàm lượng ẩm, %, không quá 3,5
- Trọng lượng nén, g/ml: 0,64÷0,74
- Hàm lượng kiềm và hạt vụn %, không quá 5
- Sức bền, kg trên một viên 4,5

- Hoạt độ đối với chất chuẩn, %, không thấp hơn 85
- Bề mặt riêng, m<sup>2</sup>/g, không thấp hơn 90

Ưu điểm của xúc tác alumin - coban - molibden là có hoạt độ hydrodesulfur cao và sức bền cơ học cao. Nếu cần tăng độ bền cơ học của xúc tác nên thêm 5 ÷ 10% oxit silic .

Trong những năm sau này xúc tác alumin-niken-molibden cũng được sử dụng rộng rãi. Xúc tác này có hoạt độ làm sạch distilat trung bình tương tự xúc tác alumina - coban - molibden, nhưng được ưa chuộng hơn trong làm sạch nguyên liệu của cracking xúc tác - do có mức hydro hóa hợp chất nitơ và hydrocacbon thơm đa vòng. Xúc tác alumin - niken - molibden cũng rẻ hơn. Hiện nay xúc tác tốt nhất được điều chế dạng hạt kích thước 1,5 x 3 mm hoặc nhỏ hơn. Ưu thế của xúc tác này cho chế biến sản phẩm dầu nặng là do chúng có hoạt độ cao hơn xúc tác dạng viên.

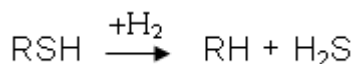
Các xúc tác coban - molibden và niken - molibden mang trên nhôm oxit cũng như xúc tác hỗn hợp trong phần lớn trường hợp làm việc có thời gian sử dụng là 8 tháng.

## 6.2. Cơ chế phản ứng

Trong quá trình làm sạch bằng hydro chuyển hóa hóa học không chỉ xảy ra với các hydrocacbon khác nhau mà còn với các hợp chất đa vòng chứa lưu huỳnh, nitơ, oxy và kim loại.

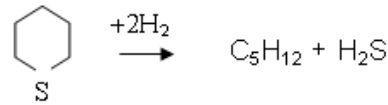
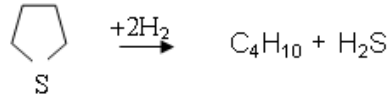
Hợp chất chứa lưu huỳnh hydro hóa thành hydrosulfur và hydrocacbon tương ứng. Đối với một số hợp chất quá trình hydro hóa diễn ra qua các giai đoạn trung gian: phản ứng có thể diễn ra qua việc tạo thành hợp chất lưu huỳnh trung gian. Mercaptan, sulfur và disulfur hydro hóa trong điều kiện ôn hòa hơn. Trong các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ đa vòng dưới tác dụng của hydro diễn ra phản ứng no hóa sau khi mở vòng và tạo thành các hydrocacbon parafin hoặc alkylaromat. Trong quá trình làm sạch bằng hydro diễn ra các phản ứng sau:

Mercaptan:

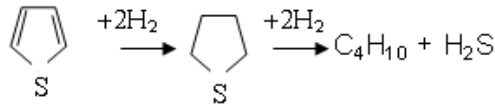


Sulfur:

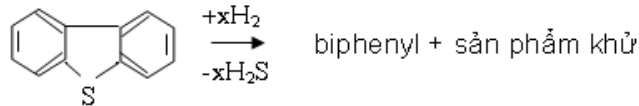
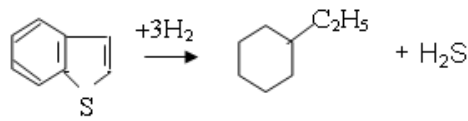




### Thiophen



### Benzthiophen và dibenzthiophen



Trong hydro hóa sản phẩm distilat cho phép phá đứt hầu như hoàn toàn liên kết C-S và hầu như không tác động đến liên kết C-C. Động học hydro hóa hợp chất lưu huỳnh hữu cơ phụ thuộc nhiều vào cấu trúc của chúng. Độ phức tạp của phân tử tăng khả năng phản ứng giảm. Nếu coi tốc độ hydro hóa hợp chất lưu huỳnh hữu cơ dibenzthiophen bằng một đơn vị thì tốc độ tương đối của các hóa hợp chất lưu huỳnh hữu cơ nhóm khác như sau:

Đồng đẳng thiophen và diarilsulfur	1÷2
Alkylsulfur:	
bậc nhất	3,2
bậc hai	4,3÷4,4
Tiocylopentan và đồng đẳng	3,8÷4,1
Dibenzilsulfur	7
Mercaptan	7

Trung bình liên kết C-S trong hợp chất thơm bền hơn trong hợp chất alyphatic 3 ÷ 4 lần. Khi vòng thơm tích lũy trong phân tử hợp chất lưu huỳnh hữu cơ thì khả năng phản ứng của nó giảm. Do đó sau khi desulfur hóa 80% cần phải tăng mức khắc nghiệt của phản ứng và tăng chi phí hydro, vì để loại cặn lưu huỳnh cần phải biến đổi sâu hơn các phân tử nguyên liệu. Đối với tất cả các hợp chất hữu cơ, trừ thiophen đều hydro hóa trong khoảng nhiệt độ

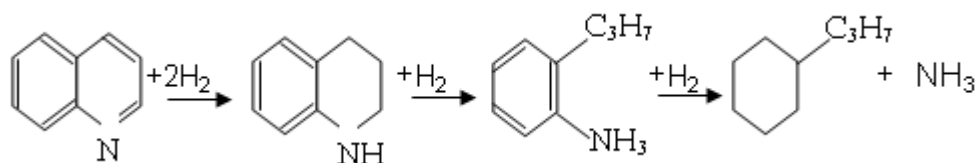
300 ÷ 800K không bị hạn chế nhiệt động. Loại lưu huỳnh trong hydro hóa có thể được viết dưới dạng phương trình bậc nhất theo nguyên liệu. Điều này không diễn ra trong làm sạch bằng hydro các phân đoạn dầu, trong nhiều trường hợp kết quả thực nghiệm cho thấy động học phản ứng dạng phương trình bậc hai theo hàm lượng của lưu huỳnh.

## 7. Hydrodenitơ hóa (HDN)

Khi nguyên liệu nặng thêm nồng độ hợp chất nitơ tăng. Các amid vòng có trong dầu là hợp chất nitơ trung hòa. Sự hiện diện của các hợp chất này đều độc nhiều xúc tác. Do đó mục đích của quá trình hydro hóa là loại các hợp chất nitơ ra khỏi phân đoạn xăng-ligroil (là nguyên liệu cho reforming xúc tác), distilat trung bình và các nguyên liệu nặng cho cracking xúc tác. Nhờ hydro hóa các hợp chất nitơ tạo thành hydrocacbon parafin hoặc thơm với các radical alkyl ngắn ( $C_1 \div C_3$ ) và amoniac.

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

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



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

## CÂU HỎI.

Câu 1. Vai trò của quá trình Hydrocracking và các quá trình HDS, HDN

Câu 2. Hãy trình bày đặc điểm của Sản phẩm xăng hydrocracking

Câu 3. Hãy trình bày các sơ đồ công nghệ hydrocracking

## BÀI 7. TỔNG HỢP CÁC CẤU TỬ CHO XĂNG GỐC

Mã bài: HD C7

### Giới thiệu

Yêu cầu về chất lượng của xăng ngày càng cao hơn. Xăng sản xuất từ các quá trình sơ cấp và thứ cấp thường không đáp ứng đúng những tiêu chuẩn đạt ra. Đồng phân hóa là quá trình chuyển hóa các parafin trị số octan thấp, chủ yếu là phân đoạn  $C_5$  và  $C_6$  và hỗn hợp của chúng thành các phân đoạn isoparafin tương ứng có trị số octan cao hơn. Alkyl hóa là quá trình điều chế các thành phần chất lượng cao cho xăng máy bay và xăng ô tô. Trong phản ứng đã diễn ra tương tác giữa các parafin với olefin để tạo parafin có nhiệt độ sôi cao hơn. Trong thời gian gần đây trong điều kiện công nghiệp isobutan không chỉ alkyl hóa với butylen mà cả với etylen, propylen amilen và hỗn hợp của chúng. Oligomer hóa olefin được coi là phản ứng polymer hóa hạn chế để thu được sản phẩm lỏng có phân tử lượng thấp. Phản ứng dimer, codimer và trimer hóa là các trường hợp riêng của oligomer hóa. Polymer hóa là quá trình chuyển hóa propylen và butylen thành sản phẩm oligome lỏng, được sử dụng làm thành phần xăng ô tô hoặc làm nguyên liệu cho các quá trình hóa dầu.

### Mục tiêu thực hiện

1. Mô tả vai trò và cơ sở hóa học của các quá trình: đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa.
2. Vận hành theo sơ đồ công nghệ đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa trong phòng thí nghiệm.
3. Kiểm tra chất lượng sản phẩm của các quá trình trên.
4. Đánh giá chất lượng sản phẩm isomerat, alkylat, oligomerat.
5. Thực hiện các thí nghiệm làm trong phòng thí nghiệm.

### Nội dung

1. Quá trình isomer hóa
2. Alkyl hóa
3. Oligomer hóa
4. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu

### Các hình thức học tập

- Nghe giảng trên lớp
- Đọc tài liệu
- Thảo luận vai trò của các quá trình này trong việc nâng cao chất lượng xăng gốc

- Tìm hiểu đặc điểm của các quá trình: cơ chế, xúc tác, điều kiện phản ứng
- Tìm hiểu vai trò của các quá trình này trong nhà máy lọc dầu.

## 1. Quá trình isomer hóa (đồng phân hóa)

### 1.1. Mục đích của quá trình isomer hóa

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

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

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

Giá trị to lớn của quá trình isomer hóa là nguyên liệu được sử dụng là các thành phần octan thấp - như phân đoạn từ sôi đầu đến  $62^\circ\text{C}$  và rafinat của reforming xúc tác. Trong các nguyên liệu này chứa chủ yếu là phân đoạn pentan và hexan. Các nguyên liệu này được đồng phân hóa trong môi trường

có hydro tạo thành isoparafin với trị số octan cao. Tính chống kích nổ cao và độ bay hơi cao của sản phẩm đồng phân hóa các hydrocacbon  $C_5 \div C_6$  khiến cho chúng trở thành các cấu tử có giá trị cho xăng chất lượng cao. Thí dụ, n-hexan (có nhiệt độ sôi  $69^\circ\text{C}$ ) và trị số octan là 26, còn các đồng phân của nó có trị số octan cao:

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

Trị số octan đặc biệt cao khi pha trộn isomerat với hydrocacbon thơm. Nếu trị số octan của sản phẩm đồng phân hóa các hydrocacbon  $C_5 \div C_6$  là 98 thì của hỗn hợp với aromat sẽ là 103 ÷ 104. Do đó về phương diện này isomerat không thua kém sản phẩm của quá trình alkyl hóa isobutan bằng butylen.

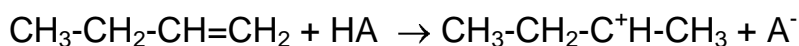
Đồng phân hóa không chỉ được quan tâm trong công nghiệp chế biến dầu mà cả trong công nghiệp hóa dầu do isopentan dehydro hóa sẽ tạo thành isopren là nguyên liệu sản xuất cao su tổng hợp. Như vậy, isomer hóa vừa được ứng dụng để sản xuất xăng octan cao và cả cao su tổng hợp.

## 1.2. Cơ chế isomer hóa

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

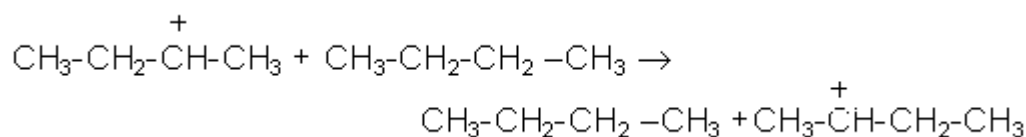
Nghiên cứu cơ chế phản ứng đồng phân hóa cho thấy, phản ứng này diễn ra theo cơ chế nối tiếp, nghĩa là các đồng phân chứa hai, ba nhóm metyl tạo thành qua các giai đoạn tạo isomer với một nhóm metyl. Như vậy, tăng độ sâu chuyển hóa hàm lượng isomer phân nhánh cao tăng và nhờ đó trị số octan tăng.

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

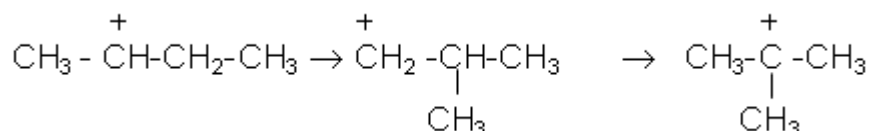




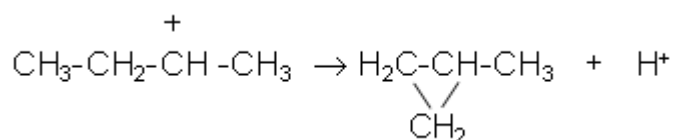
Ion cacboni tương tác với phân tử n-butan sinh ra ion cacboni mới từ n-butan:



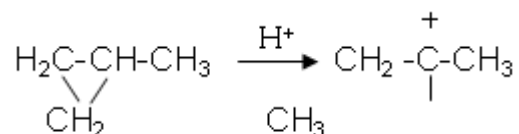
Ion cacboni này chuyển hóa tiếp thành ion cacboni bậc ba:



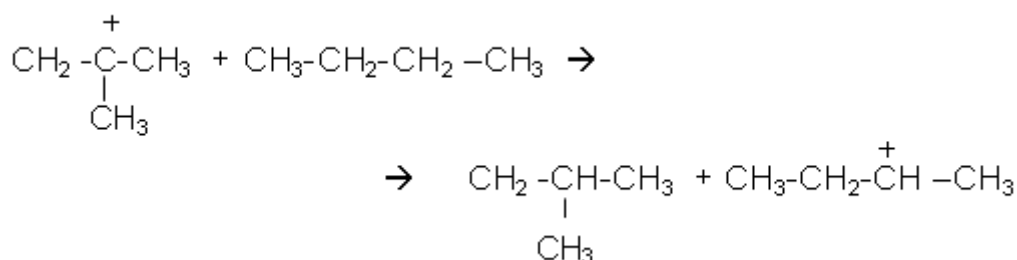
Ion cacboni bậc ba cũng có thể tạo thành qua giai đoạn tạo hydrocacbon vòng trung gian:



Hydrocacbon vòng đứt theo liên kết giữa các nhóm metylen:



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



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

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

### **1.3. Xúc tác isomer hóa**

Xúc tác đồng phân hóa cần tạo điều kiện để phản ứng diễn ra ở nhiệt độ tối thiểu do khi giảm nhiệt độ đồng phân hóa tăng và cường độ các phản ứng phụ - cracking, tạo cốc giảm. Xúc tác đồng phân hóa được chia thành 5 nhóm chính: xúc tác Phridel - Crafts, sulfur volfram, xúc tác lưỡng chức năng, xúc tác zeolit tổng hợp chứa kim loại quý (có phụ gia kim loại đất hiếm) và xúc tác phức hợp (hỗn hợp xúc tác lưỡng chức năng và xúc tác chứa zeolit với xúc tác Phridel - Crafts)

#### **1.3.1. Xúc tác Phridel-Crafts**

Trong phần lớn các trường hợp chứa nhôm clorua khan (đôi khi hỗn hợp với trichlorua antiomon) ở dạng phức với các hydrocacbon được hoạt hóa bằng hydroclo. Phản ứng đồng phân hóa có sử dụng xúc tác Phridel - Crafts được tiến hành ở 20 atm và  $40 \div 120^{\circ}\text{C}$  và ngay cả ở  $24 \div 50^{\circ}\text{C}$ . Tuy nhiên xúc tác này không được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Nhược điểm của nó là hoạt độ quá cao, do đó độ lựa chọn thấp, có khả năng ăn mòn cao và cường độ các phản ứng phụ cao, đặc biệt tăng khi sử dụng nguyên liệu có phân tử lượng lớn.

#### **1.3.2. Xúc tác sulfur volfram**

Là xúc tác có hoạt độ và độ lựa chọn cao nhất trong các xúc tác sulfur ở nhiệt độ cao (khoảng  $400^{\circ}\text{C}$ ). Mức đồng phân hóa của n-hexan trên xúc tác này là 60%. Để xúc tác hoạt động ổn định cần tiến hành phản ứng ở áp suất 40 atm. Tốc độ phản ứng tăng khi tăng áp suất riêng phần của hydrocacbon. Tăng áp suất riêng phần của n-butan lên 4 lần tốc độ đồng phân hóa tăng 2 lần.

#### **1.3.3. Xúc tác lưỡng chức năng**

Thuộc nhóm xúc tác reforming- platin hoặc palady trên nhôm oxit. Đôi khi chất mang cũng được sử dụng là alumino-silicat hoặc hỗn hợp nhôm và oxit bor. Xúc tác này có độ lựa chọn cao trong đồng phân hóa parafin  $\text{C}_5 \div \text{C}_6$ , nhưng hoạt độ của chúng rất thấp, do đó phải tiến hành ở nhiệt độ cao.

Hoạt độ của xúc tác có thể tăng và phản ứng diễn ra nhiệt độ thấp khi tăng độ axit của chất mang. Điều này có thể đạt được nếu sử dụng chất mang là alumino-silicat hoặc nhôm oxit trên chất mang chứa bor. Sự ảnh hưởng của chất mang đến nhiệt độ phản ứng như sau:

Chất mang	Nhiệt độ phản ứng, °C
Nhôm oxit	454 ÷ 510
Alumino-silicat	370 ÷ 454
Nhôm oxit và oxit bor	315 ÷ 370

Tăng độ axit của xúc tác lưỡng chức năng đạt được nhờ xử lý nó với hợp chất clo hữu cơ, còn duy trì độ axit bằng cách đưa HCl vào hệ.

#### 1.3.4. Xúc tác zeolit tổng hợp chứa kim loại quý

Là platin hoặc palady và phụ gia kim loại đất hiếm mang trên alumino-silicat - zeolit tinh thể. Xúc tác này có hoạt độ cao trong đồng phân hóa n-pentan và n-hexan. Với xúc tác platin và palady mang trên zeolit Y, cho phép tiến hành phản ứng ở 315 ÷ 343°C, nghĩa là thấp hơn so với sử dụng xúc tác với chất mang là nhôm oxit 150°C. Sử dụng platin trên mordenit cho phép duy trì hoạt độ xúc tác ở nhiệt độ thấp hơn (260°C). Thí nghiệm trên các xúc tác với hàm lượng platin khác nhau cho thấy ngay với hàm lượng platin tối thiểu xúc tác này cũng có hiệu quả đồng phân hóa cao đối với parafin. Thông thường hàm lượng platin trong xúc tác là 0,3 ÷ 0,6%.

#### 1.3.5. Xúc tác phức hợp

Kết hợp ưu điểm của xúc tác lưỡng chức năng và xúc tác chứa zeolit với xúc tác Phridel-Crafts, cho phép tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp. Xúc tác phức hợp có thể ứng dụng ở nhiệt độ 90 ÷ 200°C. Sử dụng xúc tác này thu được isopentan và isohexan với hiệu suất cao. Độ lựa chọn phản ứng trên xúc tác này cao: sinh rất ít parafin C<sub>1</sub> ÷ C<sub>4</sub>. Tuy nhiên cũng lưu ý rằng, trong thành phần của xúc tác phức hợp có nhôm oxit ngậm nước clo hóa, chúng sẽ bị hydro phân thành hydroxit nhôm nằm lại trong lỗ xốp xúc tác, làm giảm thể tích lỗ xốp và làm cho việc hoàn nguyên xúc tác khó khăn hơn. Với lý do này xúc tác phức hợp không được ứng dụng trong quá trình đồng phân hóa trong các nhà máy chế biến dầu. Xúc tác tốt nhất cho đồng phân hóa là xúc tác lưỡng chức năng chứa zeolit.

Từ các phân tích trên cho thấy hai xúc tác được ứng dụng trong công nghiệp là:

- Nhôm clorua;

- Xúc tác lưỡng chức năng, chứa platin (hoặc palady) trên chất mang axit.

Trên cả hai xúc tác này phản ứng đều diễn ra theo cơ chế ion cacboni.

Với xúc tác nhôm clorua nhiệt độ phản ứng trong sơ đồ công nghiệp là  $90 \div 120^{\circ}\text{C}$ . Tăng nhiệt độ tốc độ phản ứng tăng nhưng đồng thời các phản ứng phụ cũng tăng. Để tăng hiệu suất đối với sản phẩm chính tiến hành phản ứng có tuần hoàn nguyên liệu chưa chuyển hóa. Trong các quá trình đồng phân hóa công nghiệp với tên gọi isomeit, xúc tác được sử dụng là hỗn hợp xúc tác lỏng với nguyên liệu hydrocacbon và được hoạt hóa bằng HCl.

Ngày nay trong các quá trình đồng phân hóa hiện đại sử dụng dung dịch nhôm clorua trong tricolorua antimon và hoạt hóa bằng hydroclo khan (quá trình Butaner). Quá trình trong pha lỏng tiến hành ở áp suất 20 atm. Trong chế biến phân đoạn n-pentan và nặng hơn cần tuần hoàn một thể tích hydro không lớn qua vùng phản ứng để giảm phản ứng phụ là tạo thành sản phẩm nhẹ hơn và nặng hơn nguyên liệu. Lò phản ứng đồng phân hóa hydrocacbon với xúc tác nhôm clorua là thùng được mạ niken hoặc hợp kim niken. Thực tế cho thấy yếu tố quyết định trong quá trình này là kiểm soát chặt chẽ hàm lượng ẩm trong nguyên liệu, sao cho nó không vượt quá 0,001%. Bên cạnh hydroclo hợp chất tạo thành bởi nhóm clorua với olefin và hợp chất lưu huỳnh cũng có tác dụng ăn mòn.

Tỷ lệ thể tích xúc tác: nguyên liệu trong lò phản ứng là 1:1. Thời gian lưu của hydrocacbon trong lò phản ứng là  $10 \div 15$  phút. Phản ứng nên tiến hành trong 2 ÷ 3 bậc, nghĩa là phải có 2 ÷ 3 lò phản ứng để có được thời gian lưu trên.

Để duy trì hoạt độ cao, bùn xúc tác được lấy ra một phần và thay thế bằng dung dịch mới. Lượng xúc tác chi phí cho 1 m<sup>3</sup> iso-butan là 0,3 kg AlCl<sub>3</sub>; 0,12 kg SbCl<sub>3</sub>; 0,12 kg HCl. Chi phí xúc tác cao đã hạn chế công suất của thiết bị, mặt khác những khó khăn gặp phải do tính ăn mòn thiết bị đòi hỏi phải tìm ra các xúc tác mới có chỉ tiêu kinh tế-kỹ thuật cho công nghệ tốt hơn.

Các quá trình isomer hóa trên xúc tác dạng platin có bội số tuần hoàn hydro cao và áp suất cao ( $20 \div 40$  atm). Sơ đồ công nghệ đồng phân hóa với xúc tác platin tương tự sơ đồ công nghệ platforming, nhưng đơn giản hơn vì isomer hóa diễn ra với hiệu ứng nhiệt dương không lớn, do đó việc lấy nhiệt trung gian là không cần thiết. Trên thế giới có một số quá trình isomer hóa với xúc tác platin như Penec, Pentafining. Trong bảng 7.1 là điều kiện phản ứng

isomer và cân bằng vật chất của quá trình isomer hóa phân đoạn n-pentan và n-hexan

Bảng 7.1. Điều kiện quá trình và kết quả đồng phân hóa n-pentan và phân đoạn hexan

Tham số	n-pentan	Phân đoạn hexan (62÷72°C)
Nhiệt độ, °C	360÷420	360÷420
Áp suất dư, at	35	35
Tỷ lệ mol hydro: nguyên liệu	2	2
Tốc độ nạp nguyên liệu, giờ <sup>-1</sup>	1,5	1,5÷2
Hiệu suất trong một lần phản ứng, %k.k.:		
Khí	1,5	1,5
Catalyzat (sản phẩm phản ứng)	97,0	97,0
Mát mát	1,5	1,5
Iso-pentan	50-60	-
Hiệu suất iso-pentan sau khi chế biến hoàn toàn (có tái tuần hoàn) n-pentan, %k.l.	97	-
Trị số octan	89	70-72

Các tạp chất chứa trong nguyên liệu (lưu huỳnh, hơi ẩm, kim loại) dễ dàng bị loại ra bằng làm sạch bằng hydro. Xúc tác platin có thể thay thế bằng palady trên chất mang (quá trình isokel). Quá trình này có nhiệt độ thấp hơn (khoảng 350°C), sơ đồ công nghệ công nghiệp không khác với sơ đồ đối với xúc tác platin.

Isomer hóa xúc tác phân đoạn xăng nhẹ kết hợp với reforming xúc tác phân đoạn xăng làm tăng đáng kể trị số octan. Phản ứng isomer hóa khí xăng cũng cho kết quả tốt.

## 2. Alkyl hóa

### 2.1. Mục đích của quá trình Alkyl hóa

Từ nhà máy chế biến khí có thể nhận được các hydrocarbon nhẹ như phân đoạn metan - etan, propan, butan và pentan. Để chế biến các hydrocarbon nhẹ có hàng loạt quá trình: polymer hóa, alkyl hóa, đồng phân hóa... Nhờ các phản ứng này có thể nhận được nhiều sản phẩm có giá trị.

Bằng Alkyl hóa và polymer hóa nhận được xăng octan cao (xăng alkyl) và nhiều bán sản phẩm khác.

Quá trình alkyl hóa là kết hợp olefin với parafin hoặc aromatic để tạo thành hydrocacbon có phân tử lượng cao hơn. Trong công nghiệp chế biến dầu tồn tại các quá trình alkyl hóa khác nhau với mục đích nhận được isoparafin và hydrocacbon alkyl - thơm. Các nhà máy alkyl hóa butan bằng olefin (chủ yếu là butylen) rất phổ biến với mục đích điều chế phân đoạn xăng-alkylat. Trong thành phần của alkylat chủ yếu là hydrocacbon isoparafin, có trị số octan cao (MON = 90 ÷ 95) và được ứng dụng làm phụ gia của xăng ô tô và xăng máy bay. Trong chiến tranh thế giới thứ hai phụ gia octan cao cho xăng máy bay là sản phẩm alkyl hóa benzen bằng propylen, là isopropylbenzen (cumen).

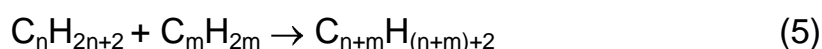
Trong các quá trình công nghiệp để điều chế thành phần xăng cao alkyl hóa đơn giản và rẻ hơn polymer hóa butylen. Thay thế polymer hóa lựa chọn butylen bằng alkyl hóa xúc tác isobutan với butylen có những ưu điểm sau:

- Nhận được xăng giàu iso-octan trong quá trình một giai đoạn thay vì hai giai đoạn polymer hóa - hydro hóa.
- Chi phí olefin thấp gấp hai lần để điều chế cùng một lượng thành phần octan cao;
- Không cần sản xuất hydro cho hydro hóa;
- Có thể chuyển hóa hoàn toàn khí olefin nhà máy thành xăng trị số octan cao.

## 2.2. Cơ chế Alkyl hóa

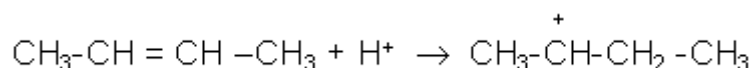
### 2.2.1. Alkyl hóa isoparafin bằng olefin

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

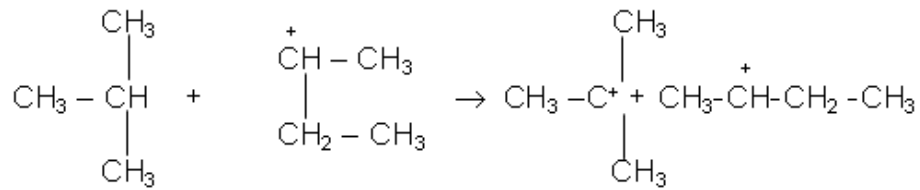


Theo cơ chế của Smerling, phản ứng diễn ra theo 5 bước sau:

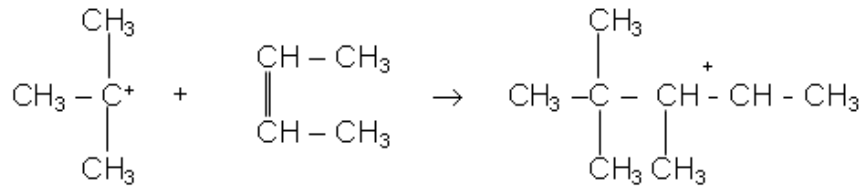
- Olefin kết hợp với proton:



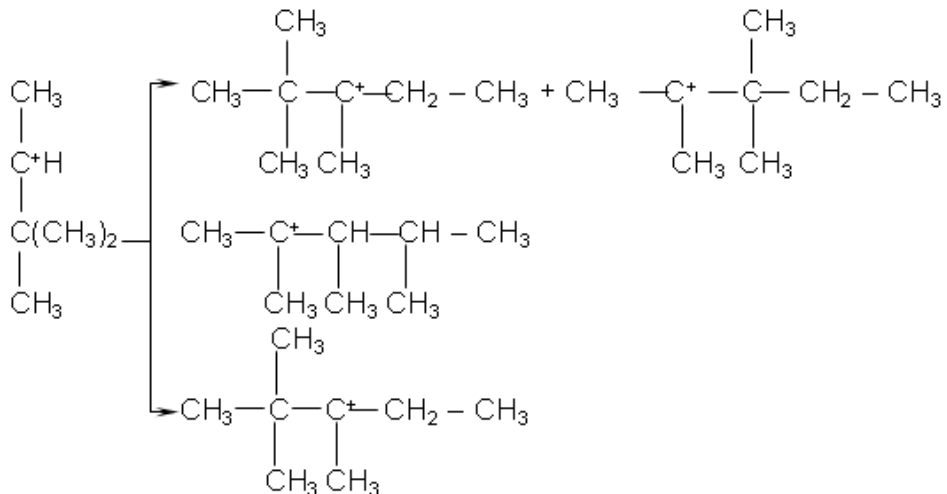
- Ion mới xuất hiện phản ứng với isoparafin nhận được ion mới và parafin:



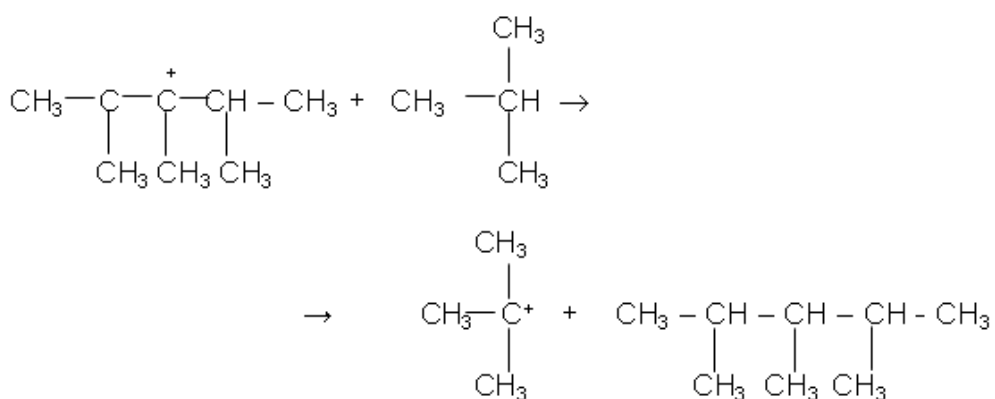
- Liên kết ion mới với phân tử olefin thứ hai, tạo thành ion có phân tử lượng cao hơn



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



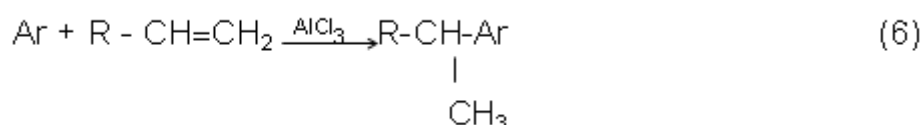
- Tương tác của ion mới hình thành với isoparafin tại liên kết tam cấp carbon-hydro và tạo thành sản phẩm cuối và ion cacboni mới, có khả năng phát triển mạch tiếp:



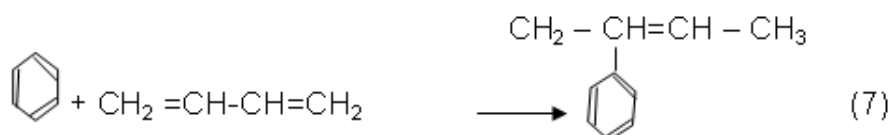
Ion cacboni tam cấp phản ứng trước tiên với isobutan, sau đó đến ion bậc hai.

### 2.2.2. Alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng olefin

Năm 1879 Friden Banson tiến hành tổng hợp hydrocacbon thơm béo bằng cách alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng hydrocacbon không no:

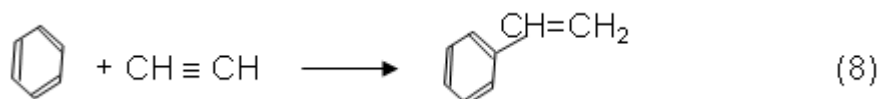


Hydrocacbon thơm không chỉ có thể alkyl hóa bằng olefin, mà cả bằng dien như butadien:

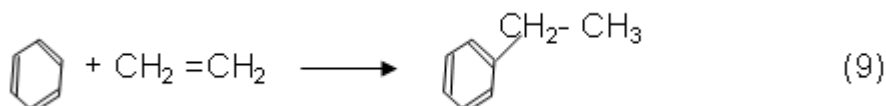


Xúc tác cho alkyl hóa hydrocacbon thơm là clorua chì, axit phosphoric.

Cũng có thể điều chế styren bằng phản ứng giữa acetylen và benzen:

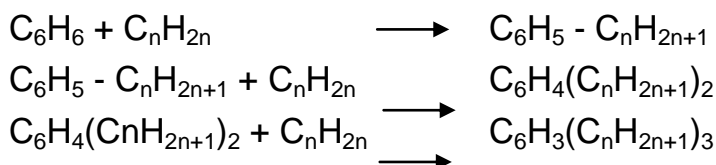


Trong thời gian hiện nay alkyl hóa benzen bằng etylen và propylen phát triển mạnh. Bằng phương pháp này nhận được etylbenzen và propylbenzen:

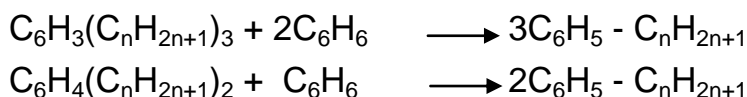




Etylbenzen là nguyên liệu để điều chế styren, được ứng dụng trong sản xuất cao su tổng hợp và chất dẻo. Alkylbenzen là phụ gia octan cao cho nhiên liệu mô-tơ. Phản ứng alkyl hóa benzen không dừng lại ở giai đoạn tạo thành monoalkylbenzen, mà luôn luôn kèm theo tạo thành polyalkylbenzen (di-, tri-, tetraalkylbenzen và đôi khi tạo thành penta- và hexaalkylbenzen):



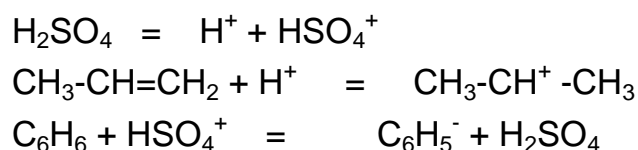
Dưới tác dụng của clorua nhôm diễn ra phản ứng nghịch-dealkyl hóa; trong đó polyalkylbenzen với benzen dư chuyển hóa thành monoalkylbenzen:

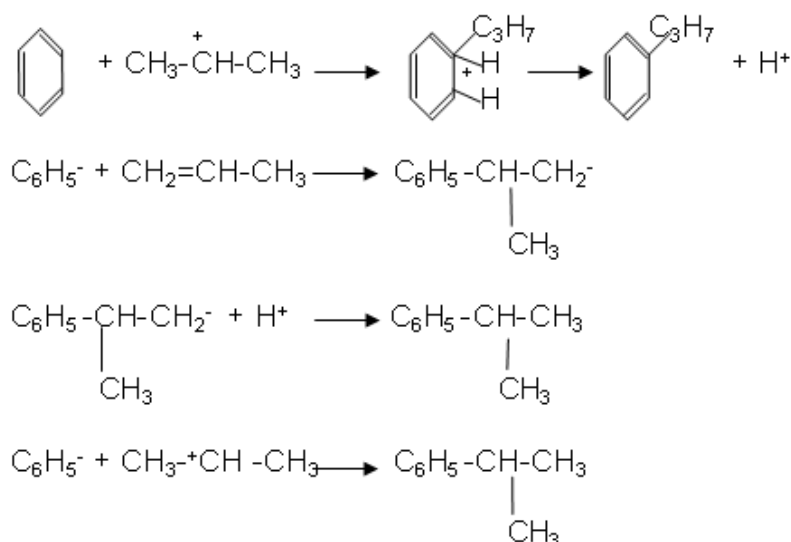


Không có cơ chế chung cho phản ứng alkyl hóa, các phản ứng này diễn ra khác nhau phụ thuộc vào bản chất của xúc tác và điều kiện phản ứng. Tuy nhiên, một điều chung cho các phản ứng alkyl hóa benzen trên các xúc tác axit ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) là diễn ra theo cơ chế ion.

#### **Alkyl hóa benzen có xúc tác axit sulfuric**

Khi có axit (sulfuric, phosphoric) phản ứng alkyl hóa diễn ra với việc tạo thành ion cacboni trung gian:





Quá trình alkyl hóa benzen bằng propylen với xúc tác axit sulfuric trong pha lỏng đã thực hiện trong công nghiệp. Nồng độ axit sulfuric không vượt quá 88 ÷ 90% để tránh polymer hóa propylen và sulfit hóa cumen tạo thành. Phản ứng tiến hành ở nhiệt độ khoảng 40°C và nhờ trộn mạnh axit và hydrocacbon trong lò phản ứng ống và nhờ nước lạnh trong khoảng không giữa các ống nhiệt được giải phóng nhanh. Sau khi ra khỏi lò phản ứng nhũ tương chia thành hai lớp. Lớp dưới chứa axit sulfuric và sản phẩm phụ (polymer propylen, sulphat, axit sulphuric, nước), được đưa quay lại lò phản ứng một phần. Lớp trên, chứa sản phẩm chính đưa đi làm sạch.

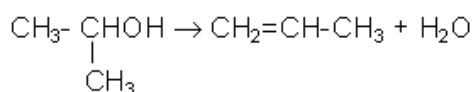
Isopropylbenzen cũng có thể được điều chế bằng cách alkyl hóa benzen trong pha lỏng với xúc tác axit sulfuric 90 ÷ 98% ở 34 ÷ 35°C và 12 at. Hỗn hợp benzen và propylen với tỷ lệ mol 5:1 hoặc 6:1 được trộn mãnh liệt với axit sulfuric có tỷ lệ thể tích với hydrocacbon là 1:1. Sau khi tiến hành 1 giờ hỗn hợp tách lớp; axit sulfuric được tái sử dụng còn hydrocacbon được rửa, trung hòa và phân đoạn để trích benzen thừa. Sản lượng cumen (tính theo benzen) đạt 90 ÷ 92% lý thuyết.

### Alkyl hóa benzen có axit phosphoric

Cơ chế quá trình tổng hợp alkylbenzen dưới tác dụng của xúc tác axit phosphoric tương tự cơ chế alkyl hóa bằng axit sulfuric. Trong 3 axit phosphoric 2 dạng là pyro-phosphoric axit (H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) và orto-phosphoric axit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) có hoạt tính xúc tác; meta-phosphoric axit (HPO<sub>3</sub>) không hoạt tính.

Alkyl hóa được tiến hành trong pha hơi và xúc tác ở dạng viên được điều chế bằng cách mang phosphoric axit lên silicagel. Trong xúc tác thường chứa 62 ÷ 65% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tương ứng với hàm lượng alhydric phosphoric trong pyro-phosphoric axit. Để tránh dehydrat hóa xúc tác (đây là phản ứng tạo meta

phosphoric axit không hoạt tính) đưa một lượng không lớn hơi nước (0,06 ÷ 0,08% nguyên liệu) hoặc rượu isopropyl vào vùng phản ứng cùng với tác chất. Isopropyl Alcol trong điều kiện phản ứng sẽ dehydro hóa:



Còn nước sinh ra giữ cho nồng độ phosphoric axit bậc hai, bậc ba trong lỗ xốp của chất mang cố định.

Nguyên liệu hydrocacbon cần phải làm sạch trước tiên khỏi lưu huỳnh và hợp chất lưu huỳnh - mercaptan, thiophen. Sự hiện diện của các hợp chất này làm giảm thời gian làm việc của xúc tác, mặt khác, hợp chất lưu huỳnh làm bẩn sản phẩm phản ứng. Hỗn hợp hydrocacbon sạch được đun sôi và hơi được đưa qua xúc tác.

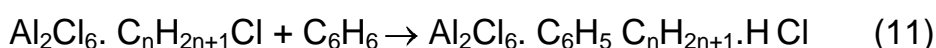
Pha para không được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp để điều chế etylbenzen, nhưng được ứng dụng để sản xuất isopropylbenzen. Quá trình alkyl hóa benzen bằng propylen diễn ra với tốc độ cao; để alkyl hóa sử dụng phân đoạn hydrocacbon C<sub>3</sub> của quá trình cracking. Tỷ lệ benzen:propylen không quá 3:1. Chuyển hóa propylen đạt 90% ở 250°C và 17,5 at. Để điều chế etylbenzen bằng phương pháp này đòi hỏi điều kiện khắc nghiệt hơn như áp suất 60 at hoặc cao hơn.

### **Alkyl hóa benzen có clorua nhôm**

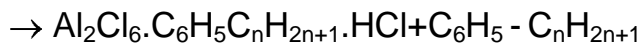
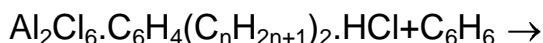
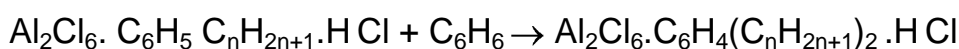
Điều kiện alkyl hóa trong pha lỏng có clorua nhôm cho etylen và propylen là như nhau. Clorua nhôm tạo thành hợp chất phức bền vững với benzen và sản phẩm phản ứng. Trong quá trình điều chế alkylbenzen việc hình thành phức này và phân hủy phức khác diễn ra liên tục.

Trong thực tế hydroclo được sử dụng thay cho clorua nhôm khan. Do đó khi tiến hành phản ứng alkyl hóa hoặc đưa hydroclo hoặc alkylclorua vào, chúng tương tác với benzen sinh ra hydroclo. Trong một số trường hợp thêm hơi nước hoặc nước nhằm xúc tiến thủy phân clorua nhôm để sinh ra hydroclo.

Dalin M.A. đã cho thấy alkyl hóa benzen bằng olefin với xúc tác clorua nhôm diễn ra theo cơ chế nối tiếp. Từ phản ứng (10) và (11) tạo thành phức xúc tác:



Sau khi tạo thành phức xúc tác quá trình alkyl hóa tiếp tục diễn ra:



Clorua nhôm có thể tạo thành phức không chỉ với monoalkylbenzen mà cả với di-, tri-...alkylbenzen:



Liên kết olefin với các phức này tạo thành phức với lượng lớn gốc alkyl và trong phản ứng trao đổi với benzen tạo thành polyalkylbenzen. Phức này không chỉ tham gia trong phản ứng trao đổi với benzen mà cả với alkylbenzen. Trong trường hợp này diễn ra quá trình dealkyl hóa. Hàm lượng radical alkyl trong môi trường phản ứng càng cao, số radical alkyl trong hợp chất phức càng lớn và polyalkylbenzen hình thành càng nhiều. Vì vậy, tỷ lệ monoalkylbenzen và polyalkylbenzen phụ thuộc vào lượng olefin hấp thu phản ứng với benzen. Trong thực tế phản ứng alkyl hóa diễn ra cùng phản ứng dealkyl hóa. Do đó, để alkyl hóa đưa hỗn hợp benzen và polyalkylbenzen vào thiết bị, còn lượng olefin đưa vào phải giảm.

### 2.3. Nguyên liệu và sản phẩm Alkyl hóa

Nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa bằng xúc tác axit sulfuric là phân đoạn butan-butylene. Trong thành phần của phân đoạn này có 80 ÷ 85% là hydrocacbon C<sub>4</sub>, phần còn lại là hỗn hợp C<sub>3</sub> và C<sub>5</sub>. Phân đoạn butan-butylene thu được từ các cụm phân đoạn khí của các nhà chế biến dầu, trong đó có các quá trình xúc tác nhiệt và cracking xúc tác. Tốt nhất đối với phản ứng là cứ 1% butylene có 1,2% isobutan.

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

Nguyên liệu cho alkyl hóa không được chứa etylen và butadien, vì khi tiếp xúc với axit sulfuric chúng tạo thành sulphat etyl, butyl và polymer từ

olefin, hòa tan trong axit và hòa loãng axit. Trong nguyên liệu cũng không nên chứa hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nước. Nếu trong nguyên liệu có hợp chất lưu huỳnh, nitơ chúng phải được kiềm hóa và trước khi tiếp xúc với axit sulfuric cần loại nước ra khỏi nguyên liệu.

Hàm lượng và thành phần olefin cũng có vai trò quan trọng. Trong alkyl hóa isobutan bằng butylen sự hiện diện của olefin nhẹ trong nguyên liệu làm tăng chi phí axit và giảm trị số octan. Các olefin cao có xu thế tạo polymer, cũng làm giảm trị số octan của alkylat. Nguyên liệu cần chứa lượng isoparafin lớn hơn olefin, do isoparafin mất mát khi tuần hoàn. Để nhận được alkylat chất lượng cao hàm lượng isobutan trong dòng hydrocacbon ra khỏi lò phản ứng không thấp hơn 55 ÷ 60%. Sự phụ thuộc của chất lượng và hiệu suất alkylat vào nguyên liệu olefin C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> liệt kê trong bảng 7.2. Ta thấy, alkylat chất lượng cao nhận được trong alkyl hóa isobutan bằng butylen.

Bảng 7.2. Số liệu về sản xuất alkylat cho xăng ô tô

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

\*) hiệu suất alkylat loại pentan

Trong những năm sau này nguồn olefin tăng nhờ nguồn propylen và amilen tăng. Điều kiện để alkyl hóa isobutan diễn ra thuận lợi khi nồng độ propylen không quá 55% t.t.; nhũ tương axit-hydrocacbon phân bố cao nhờ khuấy trộn; tăng hàm lượng axit trong nhũ tương (đến 60 ÷ 65% t.t.). Các điều kiện khác tương tự như trong alkyl hóa bằng butylen.

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

Tỷ lệ propylen: butylen	97:3	79:21	55:45	45:55
Tốc độ thể tích (theo olefin), giờ <sup>-1</sup>	0,175	0,160	0,300	0,210
Tỷ lệ isobutan: olefin trong nguyên liệu	10	11,7	9,5	11
Nhiệt độ trong lò phản ứng, °C	8	7	6	9

Nồng độ axit trong nhũ tương, %	66	65	60	50
Chi phí axit, kg/tấn alkylat	190	115	120	110
Nồng độ axit được sử dụng	90	90	91,5	90
Tính chất của alkylat:				
Giới hạn sôi, °C	57÷191	56÷184	44÷202	32÷188
Áp suất hơi bão hòa, mm Hg	-	233	300	543
Trị số octan, RON	88,6	91,5	93,5	95

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

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

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

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

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

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

#### **2.4. Xúc tác Alkyl hóa**

Alkyl hóa có thể thực hiện với sự tham gia của xúc tác (axit sulfuric, axit hydrophosphoric, clorua nhôm, florua bor...) và không có xúc tác cho phản ứng ở nhiệt độ cao. Alkyl hóa nhiệt có thể diễn ra với hydrocarbon mạch thẳng và nhánh, còn alkyl hóa xúc tác chỉ diễn ra với parafin có chứa nguyên

từ cacbon tam cấp. Hiện nay trong công nghiệp ứng dụng alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng olefin với sự tham gia của các xúc tác axit sulfuric, axit phosphoric, clorua nhôm và hỗn hợp của florua bo với axit hydrophosphoric và các xúc tác khác. Do công nghệ đơn giản, sản lượng alkylbenzen cao và nhu cầu sản phẩm tăng nhanh nên các quá trình phát triển nhanh trong công nghiệp.

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

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

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

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

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

	$H_2SO_4$ (98%)	HF
Phân tử lượng	98,8	20,1
Nhiệt độ sôi, °C	290	19,4
Nhiệt độ đóng băng	+3	-83
Trọng lượng riêng (hàm lượng 98%), g/cm <sup>3</sup>	1,84	0,99
Độ nhớt, cPs	33 (15°C)	0,26 (0°C)
Sức căng bề mặt, Dina/cm	50 (20°C)	8,1 (27°C)
Độ axit	9,4	8,9
Độ hòa tan (ở 27°C), % k.l:		
isobutan trong axit (nồng độ 100%)	2,7	-
isobutan trong axit (nồng độ 99,5%)	0,1 (13°C)	-
axit trong isobutan	0,44	-
axit trong propan	0,90	-

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

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

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

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

Hỗn hợp florua bo với axit phosphoric cũng được sử dụng làm xúc tác alkyl hóa. Xúc tác hiệu quả nhất được coi là hợp chất phức  $\text{BF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  và  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ . Các xúc tác này loại bỏ được các yếu điểm của xúc tác axit



sulfuric và hydrofloric, chúng không đòi hỏi thiết bị phức tạp và biện pháp đề phòng như khi sử dụng axit hydrofloric và đặc biệt quan trọng là cho phép thu được alkylat hiệu suất cao và hầu như không có sản phẩm phụ. Hai xúc tác này có thể được sử dụng nhiều lần mà không mất hoạt tính, dẫn tới giảm chi phí xúc tác đến tối thiểu.

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

### **3. Oligomer hóa**

#### **3.1. Mục đích của quá trình oligomer hóa**

Oligomer hóa olefin được coi là phản ứng polymer hóa hạn chế để thu được sản phẩm lỏng có phân tử lượng thấp. Phản ứng dimer, codimer và trimer hóa là các trường hợp riêng của oligomer hóa. Trong thành phần của khí nhà máy có chứa các olefin: etylen, propylen, butylen. Hydrocacbon dien khí (acetylen, butadien) có trong khí cracking nhiệt ở điều kiện khắc nghiệt.

Polymer hóa các olefin khí tạo thành các sản phẩm rất đa dạng, từ phân đoạn xăng nhẹ đến polymer phân tử lượng cao. Trong phần này chỉ xem xét quá trình polymer hóa công nghiệp để điều chế nhiên liệu hoặc nguyên liệu tổng hợp hóa dầu. Trong công nghiệp dầu polymer hóa butylen và propylen riêng rẽ trong quá trình gọi là polymer hóa lựa chọn hay hỗn hợp - polymer hóa tổng hay không lựa chọn.

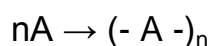
Trong những năm 30 quá trình polymer lựa chọn butylen được ứng dụng rộng rãi với mục đích hydro hóa tiếp để điều chế dimer (iso-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>) và thu được isooctan kỹ thuật - là thành phần chống kích nổ cho xăng máy bay. Trong thời gian sau này quá trình này không được quan tâm do alkyl hóa isobutan bằng butadien chiếm ưu thế.

Ngày nay quá trình oligomer hóa olefin để thu được polymer lỏng được ứng dụng với những mục đích sau:

- Sản xuất xăng polymer bằng cách polymer hóa không lựa chọn phân đoạn C<sub>3</sub> ÷ C<sub>4</sub> và đôi khi C<sub>3</sub> ÷ C<sub>5</sub>;
- Nhận được tri - và tetramer propylen để sản xuất chất tẩy rửa.

#### **3.2. Cơ chế oligomer hóa**

Nếu polymer hóa các phân tử như nhau, thì quá trình được gọi là homopolymer và phản ứng diễn ra như sau:

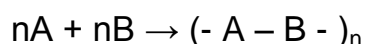


Trong đó:

A- phân tử monomer ;  $(- A -)_n$  - phân tử polymer;

n- mức polymer hóa, là số phân tử monomer tạo thành một phân tử polymer.

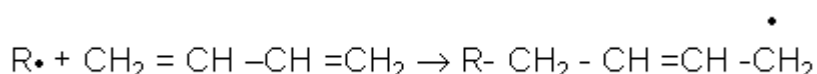
Trong trường hợp polymer hóa giữa các phân tử khác nhau thì quá trình được gọi là copolymer:



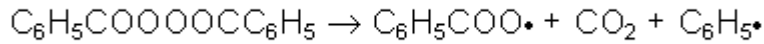
Khả năng polymer hóa phụ thuộc vào cấu trúc phân tử và đặc điểm thế. Các phân tử đối xứng khó polymer hóa hơn các phân tử bất đối xứng. Thí dụ, etylen polymer hóa ở áp suất cao và có xúc tác.

Quá trình polymer hóa có thể diễn ra theo từng bước hoặc chuỗi. Bản chất của polymer hóa từng bước là trước tiên hai phân tử monomer liên kết với nhau tạo thành dimer, sau đó dimer liên kết với một phân tử nữa để tạo trimer và v.v. Đặc điểm của polymer hóa từng bước là có hợp chất trung gian bền vững và có thể tách ra khỏi hệ phản ứng.

Quá trình polymer hóa chuỗi gồm ba giai đoạn: kích hoạt hoặc hoạt hóa phân tử; phát triển mạch và đứt mạch. Thông thường có hai dạng polymer hóa chuỗi: gốc (kích hoạt) và ion (xúc tác). Phản ứng polymer hóa kích hoạt gồm tạo gốc hoạt động tự do dưới tác dụng nhiệt (polymer hóa nhiệt), ánh sáng (photopolymer) hoặc chiếu tia  $\alpha$ ,  $\beta$  và  $\gamma$  (polymer chiếu xạ). Phổ biến nhất là polymer có chất kích hoạt. Trong trường hợp này hoạt hóa monomer bắt đầu bằng phân hủy chất kích hoạt (I) và tạo radical tự do ( $R\cdot$ ), Radical này tương tác với monomer (A) theo sơ đồ:



Chất kích hoạt được dùng là peroxit hoặc hydroperoxit ( $H_2O_2$ ) và các hợp chất khác dễ phân hủy thành các gốc tự do. Thí dụ peroxit benzen khi nung nóng phân hủy thành:

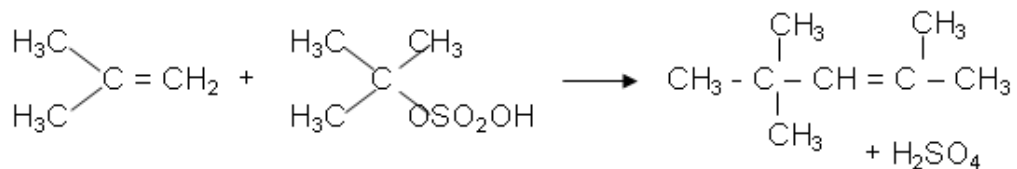
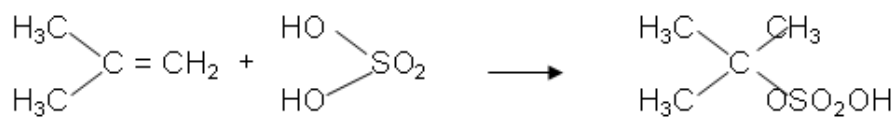


Giai đoạn thứ hai của quá trình polymer hóa là phát triển mạch diễn ra rất nhanh và sinh ra lượng nhiệt lớn. Giai đoạn thứ ba - ngắt mạch, diễn ra do các nguyên nhân khác nhau - mạch liên kết với phân tử monomer, với chất kích hoạt còn lại hoặc với mạch khác để tạo thành phân tử, không có khả năng phát triển mạch tiếp. Ngắt mạch cũng có thể do nguyên tử hydro chuyển từ một mạch này sang mạch khác. Trong trường hợp này cả hai mạch đều bị mất hoạt tính và tạo thành liên kết đôi.

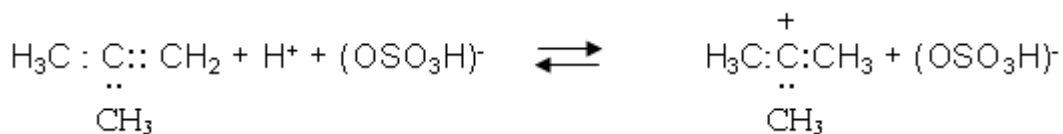
Phương pháp polymer hóa ion có ứng dụng rộng rãi hơn, trong nhiều trường hợp việc giám sát quá trình tốt hơn so với phương pháp polymer hóa radical. Nó mở ra khả năng điều chế được polymer với tính chất cho trước. Chất kích hoạt trong polymer hóa ion là các ion chứa các nguyên tử cacbon bậc ba, tích điện dương hoặc âm. Ion xuất hiện tại thời điểm tạo thành cũng như trong quá trình phát triển đại phân tử nằm trong trường tác dụng của ion, mang điện tích trái dấu. Cả hai ion tạo thành cặp ion. Polymer hóa được chia thành polymer cation và anion.

Khi tương tác của xúc tác với monomer tạo thành phức xúc tác, phức này phân ly thành các ion. Cation tạo điều kiện bắt đầu tăng trưởng mạch, ở cuối mạch có nguyên tử cacbon tích điện âm, tạo thành với anion đứng gần cặp ion.

Trong các nhà máy chế biến dầu, bằng polymer hóa thu được xăng polymer và nguyên liệu cho các quá trình hóa dầu; polymer hóa diễn ra theo cơ chế ion là chính. Thí dụ polymer hóa với xúc tác là axit sulfuric:



Theo cơ chế ion cacboni polymer hóa isobutan có xúc tác axit có thể diễn ra như sau:



Proton của axit tạo thành ion cacboni bậc ba có hoạt tính phản ứng cao.

### 3.3. Đặc điểm của polymer hóa trong chế biến dầu, sản xuất xăng polymer

Một trong những hướng ứng dụng polymer hóa trong công nghiệp chế biến dầu là điều chế xăng polymer bằng polymer hóa butylen và propylen riêng rẽ hoặc đồng thời. Polymer hóa butylen và hydro hóa tiếp dimer (iso-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>) tạo thành isooctan là phụ gia cho xăng ô tô và xăng máy bay.

Polymer hóa trong công nghiệp được ứng dụng rộng rãi hơn trong tổng hợp sản phẩm khác có giá trị và quan trọng như polyetylen và polypropylen và cả tri- và tetra- propylen, được ứng dụng làm nguyên liệu để sản xuất chất hoạt động bề mặt. Trong polymer hóa isobutylen tạo thành polyisobutylen được ứng dụng để tổng hợp cao su nhân tạo, dầu bôi trơn và các mục đích khác phụ thuộc vào phân tử lượng của chúng.

Polymer hóa diễn ra ở 160 ÷ 550°C. Sử dụng xúc tác và tăng áp suất cho phép giảm nhiệt độ phản ứng.

#### Polymer hóa nhiệt

Tiến hành trong công nghiệp ở nhiệt độ 480 ÷ 550°C và 100 ÷ 135 atm. Nhược điểm của chúng là hiệu suất sản phẩm chính không cao do có độ lựa chọn thấp và cracking polymer mới tạo thành.

#### Polymer hóa xúc tác

Thường tiến hành trong lò phản ứng ở nhiệt độ 160 ÷ 250°C và 25 ÷ 80 atm. So với polymer hóa nhiệt hiệu suất sản phẩm chính cao hơn - quá trình diễn ra lựa chọn hơn, cracking polymer hầu như không diễn ra.

Trong quá trình polymer hóa nhiệt etylen dễ phản ứng nhất, rồi đến propylen và butylen khó polymer hóa nhất. Trong polymer hóa xúc tác thì ngược lại, isobutylen dễ phản ứng nhất, sau đó đến n-butylen, propylen và etylen khó phản ứng nhất, trong quá trình này độ chuyển hóa của từng chất riêng rẽ được xác định như sau (% so với nguyên liệu):

Iso-Butylen	100
n-Butylen	90÷100
Propylen	70÷90
Etylen	20÷30

Nguyên liệu cho các sơ đồ polymer hóa xúc tác công nghiệp là phân đoạn hydrocacbon C<sub>3</sub> và C<sub>4</sub> có chứa propylen và butylen, đôi khi cũng có cả isoamilen. Nguồn nguyên liệu là khí của các quá trình xúc tác nhiệt trong nhà máy chế biến dầu, cũng như khí pyrolysis (nhiệt phân) và dehydro hóa nguyên liệu khác nhau từ các quá trình chế biến dầu và hóa dầu. Hàm lượng olefin trong nguyên liệu không được thấp hơn 20% và không cao hơn 40 ÷ 45% để tránh quá nhiệt cho xúc tác. Một số tạp chất trong nguyên liệu làm giảm chất lượng xăng polymer và giảm thời gian làm việc của xúc tác. Thí dụ, hydrosulfur có thể tạo thành mercaptan trong quá trình polymer hóa.

### Sản xuất xăng polymer

Quá trình công nghiệp sản xuất xăng polymer được đề xuất vào năm 1935. Trong các nhà máy hiện đại nguyên liệu sản xuất xăng polymer là phân đoạn propan - propylen nếu như nó không được sử dụng cho tổng hợp hóa dầu. Trong thành phần của nguyên liệu cũng có thể có cả butylen, nếu phân đoạn butan-butylen dư cho quá trình alkyl hóa. Thành phần nguyên liệu và sản phẩm của cụm polymer hóa lớn như sau:

Bảng 7.3. Thành phần nguyên liệu và cân bằng vật chất của cụm polymer hóa công suất 1500 tấn/ngày

Tham số	% t.t. so với nguyên liệu	% k.l. so với nguyên liệu	Tham số	% t.t. so với nguyên liệu	% k.l. so với nguyên liệu
Nguyên liệu:			Sản phẩm:		
Etylen	0,1	0,1	Propan	30,4	29,7
Etan	1,2	1,1	Butan	24,6	24,7
Propylen	29,6	30,2	Xăng polymer	32,4	39,6
Propan	27,5	26,8	Cộng	87,4	94,0
Butylen	18,9	19,0	Olefin chưa chuyển hóa, polymer và mất mát	-	6,0
Isobutan	18,5	18,6			
n-butan	4,2	4,2			
Tổng cộng	100,0	100,0	Tổng cộng		100,0

Từ bảng 7.3 cho thấy, nồng độ propylen trong nguyên liệu là khoảng 30%, của butylen - khoảng 19%. Nếu không tính phân đoạn butylen thì phần nguyên liệu còn lại là chất cân bằng. Đó là hydrocacbon no, sự hiện diện của nó hạn chế phản ứng diễn ra quá mãnh liệt kèm theo chuyển hóa sâu.

### 3.4. Xúc tác polymer hóa

Xúc tác polymer hóa là axit sulfuric và phosphoric mang trên kieselgur, thạch anh hoặc chất mang khác. Cũng có thể sử dụng axit lỏng không mang trên chất mang làm xúc tác.

Polymer hóa tỏa nhiệt, vì vậy để làm lạnh lò phản ứng cần phải thực hiện tuần hoàn. Trong lò phản ứng dạng buồng nhiệt độ ra của sản phẩm cao hơn nhiệt độ vào lò phản ứng của nguyên liệu là  $50 \div 60^\circ\text{C}$ . Trong lò phản ứng dạng ống, nạp xúc tác vào các ống nhỏ, còn giữa các ống có hơi ngưng tụ để trao đổi nhiệt. Trong lò phản ứng dạng này chênh lệch giữa nhiệt độ sản phẩm ra khỏi lò phản ứng và nguyên liệu nạp vào lò phản ứng là  $8 \div 10^\circ\text{C}$ .

Xúc tác cho quá trình sản xuất xăng polymer là axit phosphoric trên chất mang khác nhau. Không phụ thuộc vào phương pháp điều chế xúc tác là hỗn hợp của các axit như orto-, piro- và meta-phosphoric. Như vậy, đặc trưng axit của xúc tác được chọn theo thành phần trung bình và do đó có tính tương đối. Axit orto-phosphoric -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  và piro-phosphoric -  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mang trên chất mang được sử dụng phổ biến.

Axit phosphoric rắn cũng được sử dụng. Xúc tác được điều chế bằng cách tẩm và trộn chất mang (kieselgur) với axit và sau đó tạo hình, làm khô ở dạng viên. Axit phosphoric rắn không có tác dụng ăn mòn thiết bị, cho phép chế tạo lò phản ứng từ thép cacbon. Tuy nhiên việc ứng dụng xúc tác này gặp một số khó khăn. Cấu trúc và độ bền cơ học của chất mang dễ bị phá hủy khi có lượng hơi nước dư được đưa vào để tránh dehydrat hóa xúc tác. Kết quả là khối xúc tác bị đóng dính lại và không thể sử dụng tiếp. Kết quả tương tự cũng xảy ra khi mức polymer hóa cao, sẽ tạo nhựa và tạo cốc, xúc tác mất hoạt tính và chuyển thành dạng bùn quánh, màu đen, khó lấy ra khỏi lò phản ứng.

Như vậy trong sử dụng xúc tác phosphoric rắn đòi hỏi phải giám sát chặt chẽ việc đưa nước vào lò phản ứng cũng như độ sâu chuyển hóa. Thời gian sử dụng của xúc tác là  $4 \div 6$  tháng.

Dưới đây là số liệu về polymer hóa các phân đoạn khác nhau trên xúc tác axit phosphoric rắn:

Hàm lượng hydrocacbon không no

trong phân đoạn:	35	56
Chế độ:		
nhiệt độ, °C	190÷230	165÷175
áp suất, atm	35	63
Tính chất xăng polymer:		
$d_4^{20}$	0,707	0,727
thành phần phân đoạn, °C:		
nhiệt độ sôi đầu	32	99
50%	186	112
Chỉ số octan không có phụ gia chì		
theo phương pháp nghiên cứu	97	-
theo phương pháp motor	82,5	95,1

Trong quá trình polymer hóa thường sử dụng xúc tác dạng viên là axit orto-phosphoric trên kieselgur:

Hàm lượng, % k.l.:	
$P_2O_5$ (tổng)	57÷64
$P_2O_5$ (ở trạng thái tự do)	15÷20
nước liên kết	5÷10
Bền cơ học, kg lực/viên, không thấp hơn	18
Hoạt độ tương đối theo propylen, không thấp hơn:	96

Xúc tác axit phosphoric rắn cũng được sử dụng ở dạng màng mỏng, mang trên chất mang thạch anh kích thước hạt 0,4÷0,6 mm. Trong trường hợp này xúc tác được mang trên chất mang ngay trong lò phản ứng. Lò phản ứng được nạp đầy hạt thạch anh, làm thành lớp có kích thước nhỏ dần, sau đó bơm axit phosphoric 75% vào. Axit dư được tháo ra và xúc tác được hoạt hóa bằng cách cho hơi nguyên liệu nóng qua, màng axit cô đọng lại trên bề mặt thạch anh và xúc tác có hoạt tính cao. Hoạt độ của xúc tác này có được là do tạo thành hợp chất phức bền vững là silicophosphat.

Zeolit hoạt hóa phản ứng polymer hóa olefin ngay ở điều kiện ôn hòa. Nung nóng propylen trong vài giờ ở nhiệt độ 200 ÷ 300°C, xúc tác sử dụng là zeolit CaX (10Å) thu được sản phẩm chứa các hydrocacbon  $C_4 \div C_{18}$ , chủ yếu là isoolefin  $C_6$ ,  $C_9$ ,  $C_{12}$ . Hằng số tốc độ phản ứng polymer hóa propylen trên xúc tác khác nhau ở 200 ÷ 300°C, 63 atm và thời gian tiếp xúc 2 giờ như sau:

Zeolit	$k \cdot 10^4, \text{ giờ}^{-1}$
--------	----------------------------------

KNaA (3Å)	0
NaA (4Å)	8,45
CaA (5Å)	108,0
CaX	468,0
NaX	193,0

Như vậy kích thước lỗ xốp của zeolit ảnh hưởng đến hoạt độ xúc tác.

#### 4. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu

Trong một số dầu thô nồng độ khí đồng hành hòa tan đạt tới 100g/m<sup>3</sup>. Thành phần khí bên cạnh metan còn có etan, propan, butan và pentan. Trong các nhà máy chế biến khí từ khí thu được hydrocacbon nhẹ là phân đoạn metan-etan, propan, butan và pentan. Nguồn nguyên liệu khí khác là sản phẩm ổn định hóa dầu và sản phẩm tách ra trong chế biến condensat. Trong các nhà máy chế biến dầu, đặc biệt ở những nơi ứng dụng rộng rãi các quá trình xúc tác nhiệt cũng nhận được hydrocacbon nhẹ, trong thành phần của chúng có chứa hydrocacbon không no (olefin). Trong một số trường hợp, hydrocacbon không no nhận được trong nhiệt phân nguyên liệu hydrocacbon. Nguyên liệu nhiệt phân càng nhẹ, hiệu suất hydrocacbon không no càng cao. Thí dụ nhiệt phân etan thu được 80% etylen.

Để chế biến các hydrocacbon nhẹ có một loạt quá trình: polymer hóa (oligomer hóa), isomer hóa, alkyl hóa.... Nhờ các quá trình này thu được nhiều sản phẩm có giá trị, tăng chất lượng xăng và là nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu. Một trong những quá trình công nghiệp chế biến khí để nhận isooctan là polymer hóa butylen và hydro hóa tiếp. Sơ đồ dạng này được xây dựng trên cơ sở quá trình cracking nhiệt trong những năm 30. Trong công nghiệp chế biến dầu polymer hóa propylen và butylen (riêng rẽ hoặc đồng thời) nhận được xăng polymer octan cao.

Alkyl hóa cũng như polymer hóa được ứng dụng để sản xuất xăng octan cao (xăng alkyl) và nhiều bán sản phẩm khác. Trong sản xuất thành phần octan cao của quá trình alkyl hóa isoparafin bằng olefin đóng vai trò quan trọng. Alkyl hóa isobutan bằng butylen có thể thu được thành phần octan cao cho xăng máy bay với sơ đồ công nghệ đơn giản. Quá trình alkyl hóa chỉ được thực hiện trong nhà máy có cụm cracking xúc tác và khí của cracking xúc tác giàu isobutan. Nhu cầu xăng máy bay chất lượng cao tăng nên quá trình alkyl hóa benzen bằng olefin, mà quan trọng nhất là propylen tăng. Sản



phẩm của quá trình này là alkylbenzen. Các alkylbenzen có ý nghĩa nhất là etylbenzen, isopropylbenzen, butylbenzen và alkylbenzen tạo thành khi alkyl hóa benzen bằng trimer và tetramer của propylen (isononil- và isododecylbenzen). Etylbenzen - nguyên liệu để điều chế styren; isopropylbenzen (cumen), được sử dụng làm thành phần octan cao và làm nguyên liệu để sản xuất  $\alpha$ -methylstyren, phenol và axeton. Alkyl hóa phenol bằng olefin thu được alkylphenol, là chất có vị trí quan trọng trong công nghiệp hóa dầu, trong đó có chất hoạt động bề mặt. Lĩnh vực ứng dụng của alkylphenol là sản xuất phụ gia cho dầu nhờn và nhiên liệu.

Isomer hóa parafin nhẹ với hai mục đích tăng nguồn isobutan bằng cách đồng phân hóa n-butan; tăng trị số octan của xăng nhờ đồng phân hóa phân đoạn xăng nhẹ là pentan và hexan.

### **CÂU HỎI**

Câu 1. Mục đích của các quá trình isomer hóa, alkyl hóa, oligomer hóa

Câu 2. Xúc tác cho quá trình alkyl hóa

## **BÀI 8. LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ**

**Mã bài: HD C8**

### **Giới thiệu**

Quá trình làm sạch và phân tách phân đoạn dầu có sử dụng dung môi lựa chọn được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này được ứng dụng trong sản xuất nhiên liệu, dầu bôi trơn và hydrocacbon rắn, đồng thời cũng được dùng để phân tách các sản phẩm chế biến dầu với mục đích nhận được nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu, thành phần nguyên liệu và các sản phẩm khác (tách hydrocacbon thơm ra khỏi xăng platforming, khí ngưng tụ, xăng cất trực tiếp...). Trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn từ nguyên liệu tách các chất sau: asphalten, nhựa (smol), hydrocacbon thơm đa vòng và hydrocacbon naphthen-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocacbon không no, hợp chất lưu huỳnh và nitơ, parafin rắn.

Hiệu quả của quá trình làm sạch và phân tách bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc trước tiên vào khả năng hòa tan và điều kiện của quá trình (dạng dung môi, bội hồi lưu của nó so với nguyên liệu, nhiệt độ làm sạch). Hiện nay có sử dụng các quá trình làm sạch và phân tách sau: loại asphalten, loại asphalten - chia phân đoạn, làm sạch lựa chọn và tách hydrocacbon thơm, loại parafin và tách sáp để nhận được dầu nhờn loại parafin và hydrocacbon rắn. Ứng dụng các quá trình này trong sản xuất dầu nhờn cho phép sau khi làm sạch dầu nhờn loại parafin thu được dầu nhờn gốc, sau khi trộn chúng với dầu nhờn gốc khác và phụ gia thu được dầu nhờn thương phẩm.

### **Mục tiêu thực hiện**

1. Mô tả vai trò của các quá trình làm sạch trong công nghệ lọc dầu.
2. Tách lưu huỳnh bằng hydro.
3. Tách sáp bằng phương pháp làm lạnh.
4. Kiểm tra chất lượng sản phẩm của các quá trình trên.
5. Kiểm tra chất lượng sản phẩm sau khi làm sạch.
6. Thực hiện các thí nghiệm làm trong phòng thí nghiệm.

### **Nội dung**

1. Xử lý bằng amin
2. Làm sạch bằng axit
3. Làm sạch bằng NaOH
4. Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh
5. Tách hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc

6. Tách sáp
7. Tách asphalten
8. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu

### **Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp
- Đọc tài liệu
- Tìm hiểu đặc điểm của các quá trình làm sạch
- Tìm hiểu vai trò của các quá trình này trong nhà máy lọc dầu

### **1. Xử lý bằng amin**

Khí dầu mỏ và khí thiên nhiên bên cạnh thành phần chính là hydrocarbon còn chứa các khí chua - khí cacbonic, dihydrosulfur và các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ: COS, CS<sub>2</sub>, mercaptan (RSH), thiophen và các hỗn hợp khác, làm phức tạp quá trình vận chuyển và sử dụng khí trong điều kiện xác định. Sự hiện diện của CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH tạo điều kiện xuất hiện ăn mòn kim loại, chúng làm giảm hiệu quả của các quá trình xúc tác và gây đầu độc xúc tác. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH là các chất độc. Tăng hàm lượng CO<sub>2</sub> còn làm giảm nhiệt lượng cháy của nhiên liệu khí, giảm hiệu quả sử dụng hệ thống dẫn khí chính do tăng tỷ trọng vô ích.

Để làm sạch H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> và các hợp chất phụ chứa lưu huỳnh, oxy trong khí thiên nhiên và khí đồng hành ứng dụng phương pháp hấp thụ. Phụ thuộc vào khả năng tương tác của các hợp chất này với dung môi - chất hấp thụ được chia thành các nhóm sau:

- Quá trình hấp phụ hóa học làm sạch khí bằng các dung môi là dung dịch nước alcanamin: monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diglicolamin (DGE) ... Đặt cơ sở trên phản ứng hóa học của các hợp chất không mong muốn với alcanamin. Quá trình amin cho phép làm sạch đến mức tinh hydrosulfur và khí cacbonic ở các áp suất và hàm lượng của chúng trong nguyên liệu khác nhau; độ hòa tan trong các chất hấp thụ không cao. Công nghệ và thiết bị của các quá trình đơn giản và đáng tin cậy.

Nhược điểm chính của quá trình: không làm sạch hoàn toàn H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, RSH, COS và CS<sub>2</sub> trong khí; mức độ tách mercaptan và các hợp chất lưu huỳnh thấp; mercaptan, COS và CS<sub>2</sub> tương tác với một số dung môi tạo thành các hợp chất hóa học không thể hoàn nguyên trong điều kiện phản ứng; để quá trình thực hiện được cần

có bội số hồi lưu chất hấp thụ cao và chi phí nhiệt năng lớn; chất hấp thụ và sản phẩm tương tác với các hỗn hợp chứa trong nguyên liệu, trong không ít trường hợp tạo thành các chất có hoạt tính ăn mòn cao. Khi tăng hàm lượng hoạt chất và mức độ bão hòa của hydrosulfur và các hợp chất không mong muốn khác trong dung môi hoạt độ ăn mòn của chất hấp phụ alcanamin tăng. Vì vậy, khả năng hấp thụ của chúng thường không do điều kiện cân bằng nhiệt động hạn chế mà do giới hạn mức bão hòa khí chua cho phép của chất hấp thụ.

- Quá trình làm sạch khí bằng phương pháp hấp thụ vật lý các hỗn hợp tạp chất bằng các dung môi hữu cơ: propylencacbonat, dimetyl eter polyetylenglicol (DMEPEG), N-N-metylpirolidon ... Chúng đặt cơ sở trên hấp thụ vật lý, chứ không phải phản ứng hóa học. Các dung môi hữu cơ về cơ bản có thể được sử dụng để làm sạch hoàn toàn  $H_2S$ ,  $CO_2$ , RSH, COS và  $CS_2$  trong khí ở áp suất riêng phần cao trong điều kiện hấp thụ; các chất hấp thụ này không tạo bọt và không ăn mòn thiết bị, nhiều chất hấp thụ có nhiệt độ đóng băng thấp. Với áp suất hỗn hợp tạp chất cao để thực hiện quá trình làm sạch bằng dung môi hữu cơ đòi hỏi đầu tư và chi phí sản xuất thấp hơn so với quá trình hấp phụ hóa học amin, vì khả năng hấp thụ của dung môi hữu cơ tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí chua và các hỗn hợp tạp chất khác. Hoàn nguyên các chất hấp thụ vật lý trong nhiều trường hợp không cần phải gia nhiệt mà nhờ hạ áp suất trong hệ.

Khuyết điểm cơ bản của các quá trình này là: dung môi hấp phụ tốt hydrocacbon; làm sạch tinh khí trong nhiều trường hợp chỉ có thể thực hiện sau khi đã thực hiện các quá trình làm sạch trước bằng dung môi alcanamin .

- Quá trình làm sạch khí bằng dung môi là hỗn hợp dung dịch nước của alcanamin với dung môi hữu cơ - sunfolan, metanol... Chúng đặt cơ sở trên việc hấp thụ vật lý các hợp chất không mong muốn bằng các dung môi hữu cơ và tương tác hóa học với alcanamin. Các quá trình này có nhiều ưu điểm cả của hấp thụ hóa học và vật lý. Chúng có thể được ứng dụng để làm sạch tinh  $H_2S$ ,  $CO_2$ , RSH, COS và  $CS_2$ .

Khuyết điểm cơ bản của các quá trình này là: dung môi hấp thụ tốt hydrocacbon (đặc biệt là hydrocacbon thơm), điều này làm hạn chế lĩnh vực ứng dụng của quá trình nhóm hai và ba.

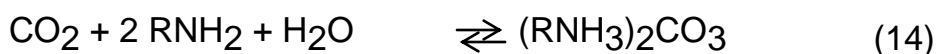
Tất cả các quá trình đều dựa trên hấp thụ hóa học hoặc vật lý của các hợp chất chứa lưu huỳnh-oxy và giải hấp chúng sau đó ra khỏi chất hấp thụ và chuyển khí chua chứa hydrosulfur sang thiết bị sản xuất lưu huỳnh dạng Clause.

Làm sạch khí bằng dung môi alcanamin

Với áp suất riêng phần của khí chua thấp khả năng hấp thụ của chất hấp thụ alcanamin đối với hydrosulfur và cacbonic tăng lên. Trong lĩnh vực này các chất hấp thụ hóa học cạnh tranh được với dung môi vật lý. Dưới đây trình bày tính chất hóa lý của các dung môi alcanamin:

	MEA	DEA	DIPA	DGA
Phân tử lượng	61	105,1	133,2	105,1
Tỷ trọng, kg/m <sup>3</sup>	1.018	1.090	989	1.055
Nhiệt độ sôi(°C), ở áp suất (Pa):				
110	171	-	248,7	221
660	100	187	167	-
1320	69	150	133	-
Áp suất hơi bão hòa ở 20°C, Pa	48	1,33	1,33	1,33
Nhiệt độ đóng băng, °C	10,5	28	42	9,5
Độ nhớt tuyệt đối, Pa.giây	0,241	0,38	0,198	0,026
	(ở 20°C)	(ở 30°C)	(ở 45°C)	(ở 24°C)
Độ hòa tan trong nước ở 20°C, % k.l.	Hoàn toàn	96,4	87	Hoàn toàn
Nhiệt hóa hơi ở 10 <sup>5</sup> Pa, J/kg	1486,4	1205,9	722,5	917,4

Quá trình tương tác CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>S với monoetanolamin được viết bằng phương trình tổng quát :



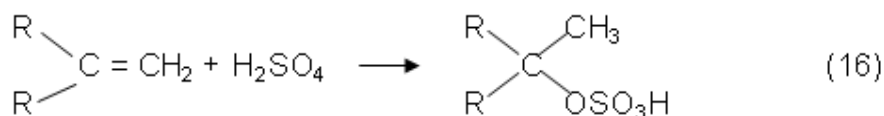
trong đó R là nhóm OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Ở nhiệt độ thấp phản ứng diễn ra theo hướng từ trái sang phải, ở nhiệt độ cao - từ phải sang trái: trong trường hợp đầu H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub> "tương tác" với chất hấp thụ, trong trường hợp thứ hai - diễn ra quá trình hoàn nguyên chất hấp thụ và thu hồi khí axit hấp phụ (H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub>).

Hiệu ứng tỏa nhiệt của phản ứng như sau: khi tương tác H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub> với dung dịch MEA là 1.905 và 1.917,6 J/kg, khi tương tác H<sub>2</sub>S và CO<sub>2</sub> với dung dịch DEA là 1.189 và 1.515,7 J/kg.

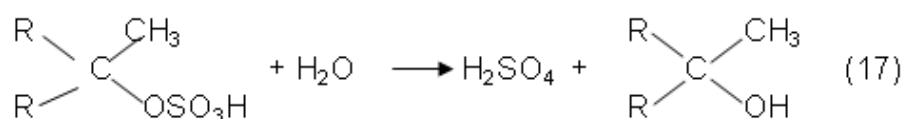
## 2. Làm sạch bằng axit

Làm sạch phân đoạn dầu bằng axit sulfuric để loại hydrocacbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa, là những chất khiến cho độ bền của nhiên liệu giảm trong quá trình bảo quản, không bền màu và làm xấu một số tính chất ứng dụng khác. Trong các quá trình làm sạch thông thường axit sulfuric không tác dụng lên parafin và naphten. Tuy nhiên, trong sản phẩm phụ của quá trình hầu như luôn luôn phát hiện thấy các hydrocacbon này, do khi có axit sulfuric và eter axit của axit sulfuric các hydrocacbon này tạo thành như tương tự các sản phẩm làm sạch. Các hydrocacbon thơm bị sulfur hóa không như nhau. Mức sulfur hóa của chúng phụ thuộc vào sự phân bố của các nhóm alkyl. Mức khó sulfur hóa của hydrocacbon thơm tăng khi tăng chiều dài và số mạch nhánh. Các hydrocacbon naphten-thơm đa vòng bị sulfur hóa khi có chi phí axit cao.

Các hydrocacbon không no phản ứng với axit sulfuric tạo thành các eter axit và sản phẩm polymer hóa. Eter axit tạo thành dưới tác dụng của axit sulfuric lên hydrocacbon không no và ở nhiệt độ thấp:

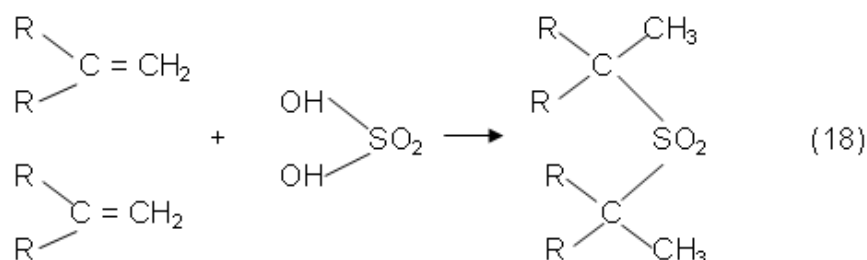


Eter axit của axit sulfuric hòa tan trong nước, khi trung hòa tạo thành muối tương ứng. Dưới tác dụng của nước và đặc biệt là dung dịch nước kiềm chúng dễ dàng hydrat hóa, tạo thành rượu tương ứng:

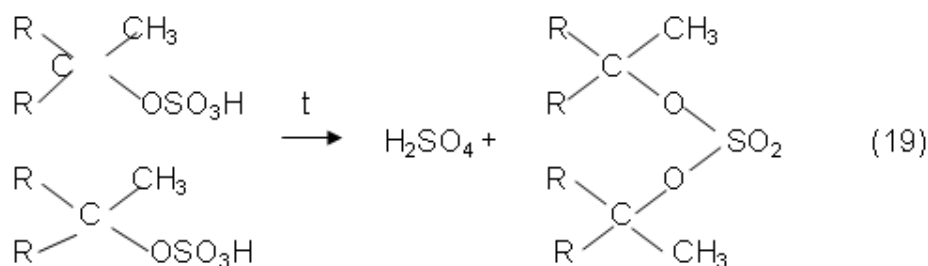


Phản ứng này diễn ra ở nhiệt độ thường. Eter axit của axit sulfuric phản ứng với hydrocacbon thơm ở nhiệt độ thấp, tạo thành hydrocacbon thế alkyl. Khi tương tác với hydrocacbon không no các eter này tạo thành polymer tương ứng - là các chất nhựa sánh. Eter tập trung trong cặn axit chứa các sản phẩm không tan trong distilat sạch của phản ứng axit sulfuric với hydrocacbon và dẫn xuất chứa lưu huỳnh và axit.

Eter trung bình của axit sulfuric được tạo thành khi tương tác giữa axit sulfuric với hydrocacbon không no ở nhiệt độ cao (trên 40°C):



Eter trung bình cũng có thể được tạo thành khi nung nóng eter axit của axit sulfuric:



Eter trung bình của axit sulfuric là chất lỏng đặc không màu, không hòa tan trong nước, nhưng hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ. Lượng đáng kể của eter này dễ dàng hòa tan trong sản phẩm sạch.

Trong các hợp chất chứa lưu huỳnh hydrosulfur, mercaptan và thiophen phản ứng với axit sulfuric. Hydrosulfur khi tương tác với axit sulfuric tạo thành lưu huỳnh, anhydric lưu huỳnh và nước:



Lưu huỳnh hòa tan trong distilat sạch và trong chưng cất thứ cấp sản phẩm làm sạch nó phản ứng với hydrocacbon và lại tạo thành hydrosulfur. Do đó trước khi làm sạch bằng axit sulfuric distilat cần phải được loại sạch hydrosulfur bằng cách rửa bằng dung dịch kiềm. Việc loại hoàn toàn hydrosulfur được nhận biết qua việc tạo lưu huỳnh nguyên tố khi oxy hóa bằng oxy không khí.

Phản ứng của mercaptan với axit sulfuric diễn ra theo phản ứng sau:



Disulfur tạo thành dễ dàng hòa tan trong sản phẩm của quá trình làm sạch.

Khi tác dụng axit sulfuric đặc với thiophen và đồng đẳng của nó tạo thành thiophensulfoaxit. Disulfur, sulfur, thiophan và sulfon không phản ứng với axit sulfuric, nhưng hòa tan tốt trong nó, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Một phần axit naphten cũng hòa tan trong axit sulfuric và một phần sulfur hóa. Phân tử lượng của axit naphten càng cao nó càng dễ bị sulfur hóa. Hòa tan trong axit sulfuric hoặc tạo thành sản phẩm sulfur hóa axit naphten làm giảm nồng độ của axit và dẫn tới giảm tác dụng của nó. Do đó trước khi làm sạch bằng axit sulfuric cần loại axit naphten. Các chất nhựa phản ứng với axit sulfuric theo ba hướng: một phần nhựa hòa tan trong axit sulfuric, phần khác ngưng tụ và tạo thành chất giống asphalten, phần thứ ba tạo thành sulfoaxit. Tất cả các dạng này đều chuyển vào gudron.

Axit trung bình được ứng dụng trong sản xuất dầu nhờn truyền động và dầu nhờn trắng trong hoàn nguyên dầu nhờn đã sử dụng, đồng thời cũng để làm sạch parafin, sử dụng trong công nghiệp thực phẩm và trong sản xuất protein. Trong làm sạch bằng axit sulfuric từ phân đoạn dầu nhờn loại được hydrocacbon không no và chất nhựa- asphalten. Dạng phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, thời gian tiếp xúc dài, chi phí, nồng độ của axit sulfuric và trình tự tiến hành.

Nhiệt độ. Để nhận được dầu nhờn chất lượng cao xử lý axit cần tiến hành ở nhiệt độ thấp. Tăng nhiệt độ làm độ hòa tan của hợp chất axit và chủ yếu là hợp chất polymer của gudron axit trong dầu nhờn tăng. Sulfoaxit cũng tạo thành, là điều không mong muốn do có thể tạo thành nhũ tương trong quá trình làm sạch bằng kiềm tiếp theo. Do tạo thành sulfoaxit làm tăng mất mát và thay đổi nồng độ của gudron axit do chuyển nhựa trung tính thành hợp chất dạng asphalten. Tuy nhiên tiến hành làm sạch ở nhiệt độ thấp gặp khó khăn. Khi làm sạch dầu nhờn có độ nhớt cao quá trình sẽ phức tạp hơn do các hạt



axit gudron lắng đọng; ngoài ra, khi tăng độ nhớt cường độ trộn lẫn của dầu nhờn với axit giảm. Do đó trong thực tế cần lựa chọn nhiệt độ phù hợp cho từng loại sản phẩm.

Làm sạch distilat dầu nhờn có độ nhớt  $18 \div 25 \text{ mm}^2/\text{giây}$  ở  $50^\circ\text{C}$  được thực hiện ở  $55 \div 80^\circ\text{C}$ , làm sạch distilat có độ nhớt  $3 \div 5 \text{ mm}^2/\text{giây}$  ở  $50^\circ\text{C}$  tiến hành ở  $30 \div 35^\circ\text{C}$ . Các sản phẩm cặn (gudron và semigudron) làm sạch ở  $60 \div 70^\circ\text{C}$ . Tuy nhiên trong một số trường hợp khi làm sạch semigudron trong điều kiện nhiệt độ cao như vậy chất lượng dầu nhờn giảm, do đó nhiệt độ làm sạch cần phải giảm. Nhiệt độ tối ưu làm sạch mỗi sản phẩm được lựa chọn dựa vào kết quả thử nghiệm.

Nồng độ axit. Giảm nồng độ axit làm giảm khả năng hòa tan và khả năng tạo polymer của nó, còn khi tăng nồng độ axit tạo axit sulfuric (sau đó chuyển thành axit gudron) tăng. Thường sử dụng axit  $92 \div 96\%$  để làm sạch. Làm sạch bằng axit sulfuric với nồng độ dưới  $75\%$  không cho kết quả. Để thu được dầu nhờn không màu sử dụng axit đậm đặc.

Gudron axit chứa từ  $25$  đến  $65 \div 70\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  phụ thuộc vào điều kiện làm sạch và chất lượng distilat sau xử lý. Axit gudron chứa  $60 \div 70\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  có thể sử dụng để làm sạch các phân đoạn dầu nhờn khác.

Chi phí axit. Mức độ loại nhựa-asphalten ra khỏi dầu nhờn tăng khi tăng chi phí axit, nhưng không tăng tỷ lệ. Để đạt được mức làm sạch mong muốn đối với dầu nhờn từ các dầu thô khác nhau đòi hỏi chi phí axit khác nhau. Chi phí cần thiết được xác định bằng thực nghiệm: để làm sạch distilat truyền động chi phí axit là  $6 \div 15\%$  (k.l.); để làm sạch gudron và semigudron chi phí axit là  $12 \div 25\%$  (k.l.). Chi phí axit đậm đặc để nhận được dầu nhờn không màu là  $50 \div 60\%$  (k.l.) so với distilat ban đầu.

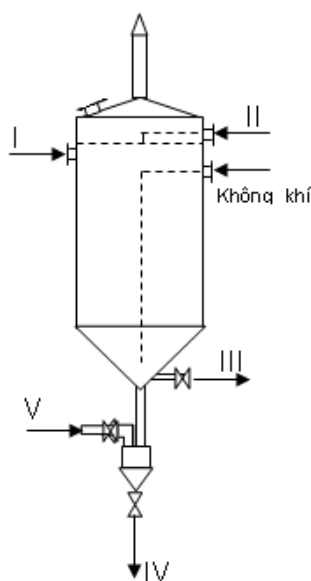
Trình tự xử lý axit có ý nghĩa trong quá trình làm sạch dầu nhờn. Tác dụng của axit sulfuric khi có sản phẩm sẽ giảm đáng kể. Để tăng hiệu quả tác dụng của axit cần phải tách sản phẩm phản ứng và đưa axit vào từng liều lượng nhỏ. Sau khi đã lắng và tháo gudron axit đưa thêm liều axit mới vào.

Thời gian tiếp xúc. Tiếp tục khuấy trộn một số thành phần của axit gudron có thể hòa tan vào dầu nhờn, nên làm xấu màu của sản phẩm. Thường chỉ khuấy trộn từ  $30$  đến  $70$  phút phụ thuộc vào thể tích thùng trộn và tính chất của distilat.

Axit sulfuric tương tác với các phần khác nhau của distilat không chỉ khi khuấy trộn mà cả khi để lắng gudron axit. Thời gian để lắng các phần tử này (ở dạng huyền phù trong dầu nhờn) sau khi khuấy trộn phụ thuộc vào kích

thước của chúng. Lắng đọng các phần tử của gudron axit có thể diễn ra nhờ chất trợ lắng (dung dịch hydroxyt natri 6 ÷ 9%, thủy tinh lỏng...). Chúng được thêm vào sau khi kết thúc khuấy trộn dầu nhờn với axit. Lắng axit gudron với chất trợ lắng đối với dầu nhờn distilat kéo dài trong 2 đến 8 giờ, sau đó axit gudron được lấy ra khỏi thùng khuấy; khi làm sạch dầu nhờn cần sánh thời gian lắng dài hơn – 20 giờ.

Sơ đồ làm sạch nguyên liệu dầu nhờn bằng axit sulfuric trong thùng khuấy. Thiết bị cơ bản để làm sạch axit sulfuric là thùng trộn hình trụ đứng có đáy hình côn, được lắp van để tháo gudron axit (hình 8.1).



Hình 8.1. Hệ thống thùng khuấy dầu nhờn

I – Axit; II - dầu nhờn axit; III -axit gudron cùng mazut; IV- Mazut

Kích thước của thùng trộn như sau:

- Đường kính 5,90 m
- Chiều cao tổng cộng 11,65 m
- Chiều cao tháp 2,82 m
- Dung tích tổng 267 m<sup>3</sup>
- Thể tích có ích 220 m<sup>3</sup>
- Thể tích tháp 26 m<sup>3</sup>

Làm sạch distilat dầu nhờn tiến hành như sau. Nguyên liệu được bơm vào thùng khuấy sau khi đã qua trao đổi nhiệt và khuấy trộn bằng tia không khí. Đưa liều axit đầu tiên vào dầu nhờn để làm khô. Khuấy trộn trong 0,5 ÷ 1 giờ phụ thuộc vào thể tích thùng khuấy. Kết thúc khuấy, để lắng axit gudron

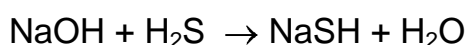
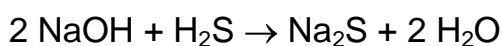
tạo thành trong 1,5 ÷ 2 giờ và lấy nó ra khỏi thùng. Sau đó rót tiếp các liều axit trong khi vẫn khuấy trộn mạnh bằng không khí trong 50 ÷ 70 phút. 10 ÷ 15 phút trước khi kết thúc khuấy trộn giảm cường độ khuấy và rót thêm dung dịch trợ lắng. Sau đó, ngưng khuấy trộn, để lắng axit gudron trong vài giờ. Dầu nhờn axit để lắng trong thùng khuấy trong 6 ÷ 8 giờ nữa sau đó chuyển vào bể lắng được sưởi ấm. Trong đó dầu nhờn được để lắng trong 6 đến 8 giờ và đưa đi làm sạch kiềm hoặc làm sạch tiếp xúc.

### 3. Làm sạch bằng NaOH

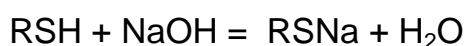
Làm sạch phân đoạn dầu bằng dung dịch kiềm được ứng dụng để loại các chất chứa oxy (axit naphten, phenol) và một số hợp chất chứa lưu huỳnh (hydrosulfur, mercaptan) và để trung hòa axit sulfuric và sản phẩm tương tác của nó với hydrocacbon (sulfoaxit, eter của axit sulfuric) còn lại sau khi làm sạch bằng axit sulfuric.

Dung dịch kiềm trong nước phản ứng với hợp chất axit tạo muối hòa tan trong nước. Một phần trong các hợp chất này có chứa sản phẩm dầu và chúng sẽ bị loại ra bằng cách rửa nước. Muối kiềm của axit naphten cũng như phenolat khi hòa tan trong nước thủy phân và tạo thành axit hữu cơ, phenol và kiềm. Do axit và phenol hòa tan tốt trong sản phẩm sạch, nên thực tế sản phẩm này không loại sạch axit và phenol. Mức độ thủy phân của muối kiềm của axit naphten và phenolat phụ thuộc vào nồng độ kiềm và nhiệt độ: tăng nồng độ thủy phân giảm, còn tăng nhiệt độ thủy phân tăng. Do đó trung hòa tiến hành với dung dịch kiềm đặc (10 ÷ 15%) ở nhiệt độ không cao. Khi làm sạch distilat dầu nhờn sử dụng dung dịch hydroxyt natri loãng (1 ÷ 3%) và quá trình diễn ra ở nhiệt độ cao để tránh tạo nhũ tương khó phá hủy. Các muối của axit naphten và sulfoaxit có khả năng tạo thành nhũ tương.

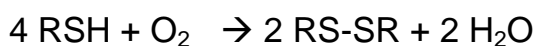
Do trong distilat sáng có chứa hợp chất lưu huỳnh một phần axit và phenol phản ứng với kiềm và có thể được tách ra. Một trong các hợp chất này là hydrosulfur. H<sub>2</sub>S hiện diện trong distilat nhẹ ở dạng dung dịch, đồng thời cũng tạo thành lưu huỳnh nguyên tố khi tương tác với hydrocacbon parafin và naphten và khi phân hủy hợp chất lưu huỳnh có nhiệt độ sôi cao trong quá trình chưng cất dầu thô hoặc cracking phân đoạn dầu. Hydrosulfur phản ứng với dung dịch hydroxyt natri để tạo thành sulfur natri khi dư kiềm và tạo hydrosulfur natri khi thiếu kiềm:



Mercaptan phản ứng với hydroxyt natri tạo thành mercaptid:



Ngoài ra, cũng diễn ra phản ứng oxy hóa mercaptan tạo thành disulfur khi có oxy không khí:

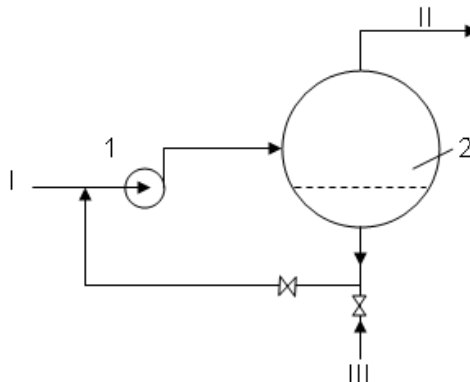


Mức oxy hóa mercaptan tăng khi tăng nhiệt độ và cường độ khuấy trộn hỗn hợp. Disulfur tạo thành không hòa tan trong nước và dễ dàng hòa tan trong distilat sạch, dẫn tới tách mercaptan giảm. Hợp chất lưu huỳnh trung hòa (sulfur, disulfur, thiophen, thiophan) không phản ứng với kiềm.

Như vậy, xử lý distilat dầu thô bằng dung dịch hydroxyt natri đã loại được hydrosulfur và một phần mercaptan, axit naphten và phenol.

Làm sạch distilat sáng bằng dung dịch kiềm tuần hoàn

Để làm sạch sản phẩm dầu sáng sử dụng thiết bị hoạt động liên tục với kiềm tuần hoàn (hình 8.2).



Hình 8.2. Sơ đồ cụm làm sạch sản phẩm sáng với tuần hoàn kiềm

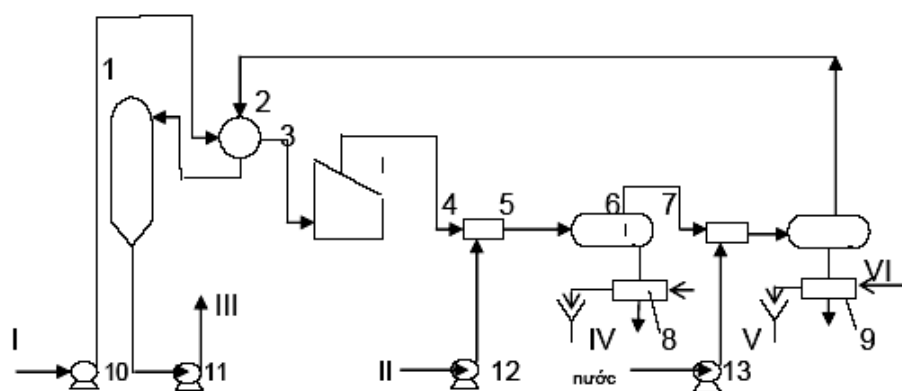
1- Máy bơm; 2- bể lắng

I- Sản phẩm chưa làm sạch; II- sản phẩm đã làm sạch;

III- dung dịch kiềm

Sơ đồ 8.2 gồm thiết bị trộn và bể lắng. Thiết bị trộn là máy bơm ly tâm thông thường 1. Trước khi bắt đầu làm sạch, distilat và kiềm được trộn trong thiết bị trộn và hỗn hợp được đưa vào bể lắng 2. Sản phẩm dầu đã làm sạch được lấy ra từ đỉnh bể lắng, còn dung dịch kiềm được đưa vào thiết bị trộn 1 và tuần hoàn lại.

Làm sạch distilat dầu nhờn bằng dung dịch kiềm. Distilat dầu nhờn được làm sạch bằng dung dịch kiềm dưới áp suất (hình 32).



Hình 8.3. Hệ thống sơ đồ công nghệ nguyên tắc của cụm làm sạch distilat dầu nhờn bằng kiềm dưới áp suất.

1- Tháp thổi khô, 2- trao đổi nhiệt; 3- lò nung; 4,6- máy khuấy trộn; 5-bể lắng; 8, 9- máy lạnh; 10÷13- máy bơm.

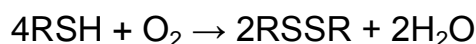
I- Dầu chưa làm sạch; II- dung dịch kiềm; III- dầu nhờn kiềm hóa; IV- kiềm thải; V- nước rửa; VI- không khí.

Distilat dầu nhờn được máy bơm 10 bơm vào không gian giữa các ống của trao đổi nhiệt 2, trong đó nó được nâng nhiệt độ đến  $40 \div 50^{\circ}\text{C}$  nhờ nhiệt của distilat kiềm hóa đến từ bể lắng 7. Từ trao đổi nhiệt distilat được đưa vào lò nung 3 có áp suất dư  $0,6 \div 1 \text{ MPa}$ , trong đó nó được gia nhiệt đến  $150 \div 170^{\circ}\text{C}$ ; sau đó vào thiết bị trộn 4, ở đó dung dịch hydroxyt natri  $1,2 \div 2,5\%$  cũng được máy bơm 12 bơm vào. Trong thiết bị trộn diễn ra quá trình kiềm hóa distilat dầu nhờn. Hỗn hợp dầu nhờn với dung dịch kiềm từ thiết bị trộn 4 vào bể lắng 5, trong đó dầu nhờn được tách ra khỏi chất thải kiềm (xà phòng naphten và kiềm). Chất thải kiềm lấy ra từ đáy bể lắng, được làm lạnh đến  $70 \div 80^{\circ}\text{C}$  trong máy lạnh 8 và đi vào bể chứa để tách axit naphten.

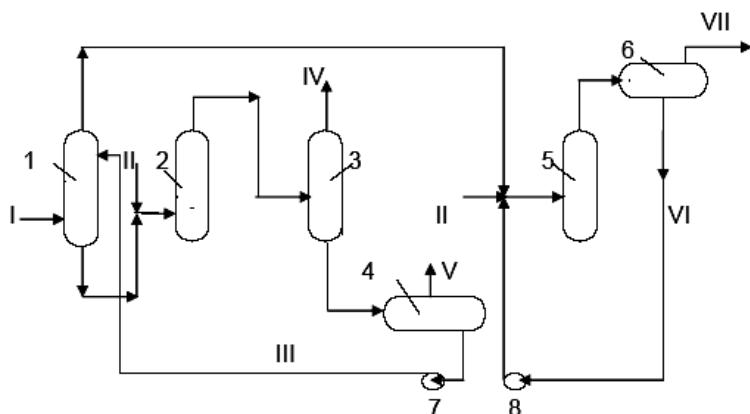
Từ trên bể lắng 5 dầu nhờn kiềm hóa với nhiệt độ  $130 \div 140^{\circ}\text{C}$  được đưa đi rửa trong thiết bị trộn 6, trong đó nước với nhiệt độ  $60 \div 65^{\circ}\text{C}$  được máy bơm 13 bơm vào. Sau khi được rửa trong thiết bị trộn hỗn hợp dầu nhờn với nước được đưa vào bể chứa 7. Nước rửa từ đáy bể lắng được làm lạnh trong máy lạnh 9 đến nhiệt độ  $70 \div 80^{\circ}\text{C}$  và đi tiếp vào bể chứa để tách axit naphten. Dầu nhờn kiềm hóa và đã rửa với nhiệt độ  $90 \div 100^{\circ}\text{C}$  từ trên bể

lắng 7 được đưa vào không gian giữa các ống của trao đổi nhiệt 2, được làm lạnh đến  $70 \div 80^{\circ}\text{C}$  và đi vào tháp làm khô 1, trong đó làm khô bằng không khí nén. Dầu nhờn kiềm hóa được máy bơm 11 bơm vào các bể chứa.

Làm sạch distilat nhiên liệu bằng dung dịch kiềm với chất tăng cường. Chế biến dầu lưu huỳnh và dầu lưu huỳnh cao ngày càng tăng nên không thể điều chế được nhiên liệu chất lượng cao mà không có làm sạch đặc biệt các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, trong đó có mercaptan. Mặc dù loại lưu huỳnh sâu các nhiên liệu distilat nhẹ có thể đạt được chỉ nhờ làm sạch bằng hydro nhưng ở các nước còn ứng dụng các phương pháp làm sạch khác. Mercaptan được loại bỏ bằng cách chuyển hóa (oxy hóa xúc tác) thành dạng ít độc hơn như disulfur. Một trong những phương pháp phổ biến được ứng dụng trong loại mercaptan là quá trình tiến hành với xúc tác hợp chất kelat kim loại. Các hợp chất này dưới dạng oxy hóa xúc tiến oxy hóa mercaptan ở nhiệt độ thường và tạo disulfur theo phản ứng sau:



Xúc tác được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hoặc trên chất mang rắn. Trong sơ đồ (hình 8.3) xăng được đưa vào lò phản ứng 1, trong đó dung dịch kiềm có chứa xúc tác Merock được máy bơm 7 bơm vào. Nhờ đó đã loại mercaptan phân tử lượng thấp ra khỏi nhiên liệu. Xăng sạch từ đỉnh lò phản ứng 1 được đưa vào lò phản ứng loại mercaptan 5, trong đó nó tương tác với không khí và lượng dung dịch xúc tác Merock bổ sung (để chuyển hóa mercaptan phân tử lượng cao thành disulfur). Sau đó hỗn hợp được phân tách trong bể lắng 6, từ trên bể lắng xăng sạch (VII) được lấy ra, còn từ dưới tháp lấy dung dịch Merock tuần hoàn (VI). Dung dịch Merock cùng mercaptan được lấy ra từ đáy lò phản ứng 1 qua lò phản ứng 2, trong đó nó được trộn với không khí, vào tháp phân riêng 3. Từ trên tháp phân riêng không khí dư được lấy ra, còn từ đáy – dung dịch Merock. Từ trên bể lắng 4 disulfur được lấy ra, còn từ đáy – dung dịch Merock hoàn nguyên, được tái sử dụng trong lò phản ứng 1.



Hình 8.4. Sơ đồ Merock

1- Lò phản ứng để loại mercaptan; 2- lò phản ứng oxy hóa dung dịch Merock đã sử dụng; 3- tháp phân riêng; 4- bể lắng để tách disulfur; 5- lò phản ứng để oxy hóa mercaptan thành disulfur; 6- bể lắng để tách dung dịch Merock; 7,8 – máy bơm.

I- Xăng lưu huỳnh; II- không khí; III- dung dịch Merock; IV-không khí dư; V- disulfur; VI-dung dịch merock tuần hoàn; VII- xăng sạch.

Disulfur ở lại trong phân đoạn sạch mà không làm giảm tính ứng dụng của nhiên liệu.

#### 4. Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh

Với mục đích tách các hợp chất lưu huỳnh trong phân đoạn nhiên liệu nhận được trong chế biến dầu lưu huỳnh. Một trong những nhiệm vụ trong làm sạch lưu huỳnh trong nhiên liệu là cải thiện mùi của sản phẩm. Với mục đích này có một số phương pháp xử lý, trước tiên là làm sạch mercaptan trong xăng. Trong các quá trình này cần phải hoặc loại mercaptan ra khỏi nhiên liệu hoặc chuyển hóa nó thành chất có mùi ít khó chịu hơn (như disulfur). Nhiều mercaptan chứa trong xăng có phản ứng yếu và có thể loại ra bằng cách rửa bằng dung dịch kiềm trong nước. Độ hòa tan của mercaptan trong dung dịch kiềm có thể tăng nếu thêm axit hữu cơ và các hợp chất khác. Rửa kiềm là phương pháp đơn giản và có hiệu quả đủ cao để làm sạch các phân đoạn nhiên liệu. Để chuyển hóa mercaptan thành disulfur trong công nghiệp hiện nay sử dụng quá trình Merox (oxy hóa mercaptan).

Hiện nay trong công nghiệp ứng dụng các công nghệ xử lý hợp chất lưu huỳnh với xúc tác tầng cố định của Hãng Gulf như Gulf HDS, VOP-RCD, Chevron RDS Isomax và quá trình của Shell; các quá trình với xúc tác tầng sôi như H-Oil. Các quá trình nhóm thứ nhất ứng dụng để xử lý nhiên liệu tương

đổi nhẹ như mazut với hàm lượng lưu huỳnh  $3 \div 5\%$  (k.l.), dưới 90 phần triệu niken và vanady. Sản phẩm chứa  $0,6 \div 1\%$  lưu huỳnh.

Theo bản quyền của Hãng Gulf sơ đồ công nghiệp đầu tiên được xây dựng vào năm 1970 để xử lý mazut tại nhà máy Nyppon Mining. Trong sơ đồ có hai lò phản ứng với công suất tổng là 1,7 triệu tấn/năm. Trong các lò phản ứng xúc tác được xếp thành lớp và hydro lạnh được đưa vào giữa các lớp xúc tác để lấy bớt nhiệt. Hoạt độ xúc tác được duy trì nhờ giữ ở nhiệt độ cao: đầu chu kỳ là  $360^{\circ}\text{C}$  và cuối chu kỳ nhiệt độ cao hơn khoảng  $60 \div 70^{\circ}\text{C}$ . Hàm lượng lưu huỳnh sau khi xử lý là  $1\%$  (k.l.), đồng thời cũng giảm hàm lượng kim loại và hợp chất nitơ. Một hãng khác của Nhật Toa Oil đã xây dựng sơ đồ công suất lớn ( $3.300 \text{ m}^3/\text{ngày}$ ) để hóa khí và loại lưu huỳnh trong cặn chân không hàm lượng lưu huỳnh cao theo quá trình Flexcoking để thu được nhiên liệu đốt lò chứa dưới  $1\%$  lưu huỳnh.

Một sơ đồ công suất  $43,5$  ngàn  $\text{m}^3/\text{năm}$  làm việc theo hai giai đoạn: trong giai đoạn thứ nhất bằng quá trình cốc hóa nguyên liệu (gudron) thu được gasoil và cốc; trong giai đoạn hai cốc được hóa khí và khí, gasoil thu được từ giai đoạn I được loại lưu huỳnh. Trong quá trình này nhận được hiệu suất nhiên liệu đốt lò là  $80\%$ . Quá trình Flexcoking được ứng dụng để chế biến nguyên liệu khó xử lý nhất. Đưa gudron vào lò phản ứng, trong đó nhờ chuyển động của dòng khí xúc tác ở trạng thái tầng sôi, cốc được gia nhiệt trong thiết bị gia nhiệt, một phần cốc được đưa đi tuần hoàn cho lò phản ứng, phần dư được hóa khí bằng không khí và hơi trong thiết bị khác. Số liệu về chế biến gudron có nhiệt độ sôi đầu  $565^{\circ}\text{C}$ , hàm lượng lưu huỳnh  $3,6\%$  và kim loại  $890$  ppm (phần triệu) như sau:

Bảng 8.1.Hàm lượng lưu huỳnh

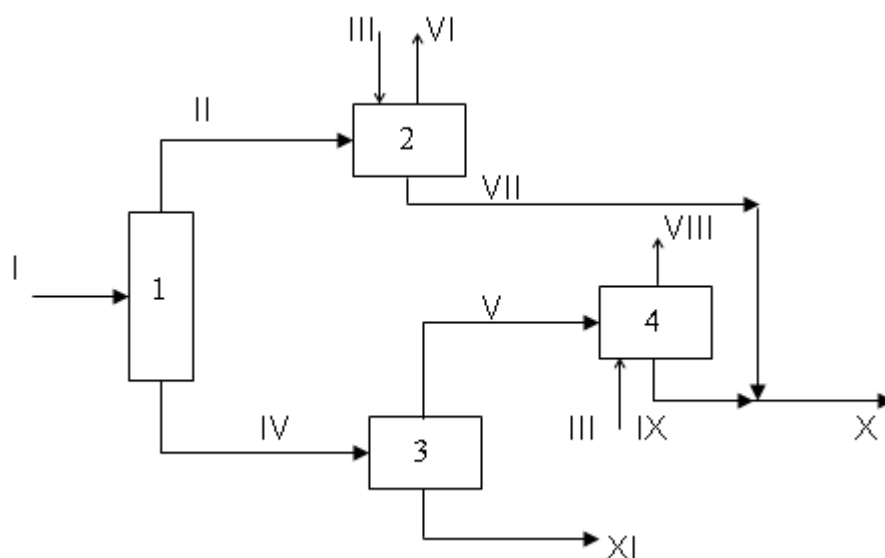
	Hiệu suất, % k.l.	Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm, % so với tổng lưu huỳnh trong nguyên liệu
Khí đến $\text{C}_4$	13	25
Gasoil cốc hóa, $^{\circ}\text{C}$		
sôi đầu $\div 160$	10	2
$160 \div 524$	44	38
Khí từ khí hóa cốc	32,5	35
Cốc	1,5	-



Trong gasoil cốc hóa ( $160 \div 524^{\circ}\text{C}$ ) chứa 3,1% lưu huỳnh và dưới 5 ppm (phần triệu) vanady; trong cốc có  $< 2\%$  lưu huỳnh và xấp xỉ 6% vanady.

Bên cạnh hydrodesulfur trực tiếp mazut có thể ứng dụng „hệ thống gián tiếp“, trong đó mazut được chưng cất chân không và distilat sản phẩm được loại lưu huỳnh và trộn với gudron. Sản phẩm cũng có thể loại asphanten và sau đó loại lưu huỳnh cho deasphatizat.

Trong hình 8.5 là sơ đồ công nghệ điều chế nhiên liệu chứa 0,7% lưu huỳnh trong hydrodesulfur gián tiếp.



Hình 8.5. Sơ đồ sản xuất nhiên liệu đốt lò với hàm lượng lưu huỳnh 0,7% từ mazut lưu huỳnh bằng phương pháp loại lưu huỳnh gián tiếp.

1- Chưng cất chân không; 2- Hydrodesulfur distilat chân không; 3- loại asphanten gudron bằng xăng; 4- hydrodesulfur deasphatizat.

I- Mazut; II- distilat chân không; III- hydro; IV- gudron; V- deasphatizat với hàm lượng lưu huỳnh 3,15%; VI, VIII-  $\text{H}_2\text{S}$ , khí nhẹ và phân đoạn dưới  $350^{\circ}\text{C}$ ; VII- distilat chân không đã làm sạch bằng hydro với hàm lượng lưu huỳnh 0,4%; IX- deasphatizat đã làm sạch bằng hydro với hàm lượng lưu huỳnh 1,1%; X- nhiên liệu đốt lò với hàm lượng lưu huỳnh 0,7%; XI- asphatizat với hàm lượng lưu huỳnh 4,9%.

Trong hydrodesulfur của cả deasphatizat và mazut vanady sẽ cắt mạch nhanh hơn hợp chất niken. Tăng độ sâu loại lưu huỳnh phân tử lượng của sản phẩm tạo thành giảm và hàm lượng phân đoạn trên  $350^{\circ}\text{C}$  tăng.

Hydrodesulfur distilat chân không đến hàm lượng lưu huỳnh 0,2 ÷ 0,4% được thực hiện ở 5 ÷ 10 MPa, xúc tác có tuổi thọ trên 24 tháng. Hiệu suất nhiên liệu chứa 0,7% lưu huỳnh là 78%, chi phí xúc tác  $\leq 0,2\text{kg/tấn}$  sản phẩm.

Ở Nga sử dụng xúc tác AHM và AKM cho quá trình hydrodesulfur. Hai xúc tác này có hoạt độ tương tự nhau; xúc tác AHM có hoạt tính cao hơn cho phá mạch hợp chất nitơ. Hydrodesulfur mazut tiến hành với xúc tác AHM ở áp suất 15 MPa và tốc độ thể tích nạp nguyên liệu  $0,5\text{ giờ}^{-1}$ . Ứng dụng quá trình hydrodesulfur trực tiếp và gián tiếp nguyên liệu mazut đều cho phép nhận được nhiên liệu đốt lò với hàm lượng lưu huỳnh không quá 1%. Đưa thêm vào sơ đồ cụm loại asphalten sẽ làm giảm độ tro, hàm lượng kim loại và asphalten, tạo điều kiện chế biến nó dễ dàng hơn nhằm nhận được hiệu suất sản phẩm sáng cao hơn và xúc tác làm việc lâu hơn.

Hãng Bristish Petroleum thiết kế hệ thống hydrodesulfur mazut để giảm hàm lượng lưu huỳnh từ 4% xuống 1%, công suất sơ đồ  $1950\text{ m}^3/\text{ngày}$ . Xúc tác của quá trình có hoạt độ desulfur cao và độ nhạy với lắng đọng kim loại thấp. Để duy trì mức độ loại lưu huỳnh ở giá trị cố định điều kiện phản ứng phải tăng độ khắc nghiệt của quá trình. Đặc điểm của quá trình là có đưa nước vào khí tuần hoàn với mục đích tránh lắng đọng hợp chất lưu huỳnh và nitơ. Trong thiết bị làm sạch khí tuần hoàn hydrosulfur và một phần metan được tách ra. Nhờ việc này có thể giữ áp suất riêng phần của hydro ở giá trị cần thiết.

Nghiên cứu cho thấy ở áp suất thấp loại lưu huỳnh sâu chủ yếu nhờ hydrodesulfur hydrocacbon thơm, còn ở áp suất cao lưu huỳnh được loại ra không chỉ từ các chất thơm và nhựa mà cả từ asphalten. Giảm áp suất chi phí hydro giảm, nhưng tuổi thọ của xúc tác không cao.

Cải thiện xúc tác vẫn được tiếp tục. Hãng UOP đề xuất quá trình thực hiện trong lò phản ứng với nhiều vùng khác nhau. Xúc tác chứa 4,1% kẽm và 10,4% kim loại nhóm VI (như molibden) có mức giảm hoạt độ thấp trong chế biến nguyên liệu cặn lưu huỳnh cao. Do đó các xúc tác truyền thống như AKM và AHM được sử dụng trong giai đoạn hai, còn xúc tác Zn-Mo hoặc Bi-Mo trong giai đoạn thứ nhất của quá trình loại lưu huỳnh hai giai đoạn.

## **5. Tách hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc**

Dầu bôi trơn được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau. Hiện nay trên thế giới hàng năm sản xuất trên 30 triệu tấn dầu bôi trơn. Một trong những xu hướng phát triển là tăng thời gian sử dụng của dầu bôi trơn và giảm chi phí cho dịch vụ kỹ thuật. Theo phương pháp làm sạch và tác

chất sử dụng trong làm sạch dầu bôi trơn được chia thành nhóm axit-kiềm, axit-tiếp xúc, làm sạch lựa chọn, làm sạch hấp phụ và dầu bôi trơn của các quá trình hydro hóa (làm sạch bằng bằng hydro, hydrocracking...).

Dầu bôi trơn là hỗn hợp hydrocacbon chứa 20 ÷ 60 nguyên tử cacbon có phân tử lượng 300 ÷ 750, sôi trong khoảng 300 ÷ 650°C. Quá trình cơ bản trong sản xuất dầu bôi trơn là chưng cất mazut trong chân không, trong đó thu được distilat dầu nhờn và gudron. Tất cả các giai đoạn tiếp theo là loại các nhựa-asphalten, hydrocacbon thơm đa vòng với mạch nhánh ngắn, parafin phân tử lượng cao, các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, hợp chất chứa oxy, là những chất làm xấu tính chất ứng dụng của dầu bôi trơn, ra khỏi các sản phẩm này. Phụ thuộc vào thành phần và tính chất của nguyên liệu trong đó có tới 80% sản phẩm không mong muốn cần loại bỏ, do đó nó phải được xử lý bằng các phương pháp khác nhau và với độ sâu tách loại khác nhau. Việc lựa chọn nguyên liệu tối ưu và chi phí cho làm sạch quyết định các chỉ số kỹ thuật – kinh tế cơ bản trong sản xuất dầu bôi trơn.

Sau khi làm sạch ta nhận được dầu gốc là thành phần cơ bản để sản xuất dầu bôi trơn thương phẩm. Dầu thương phẩm là hỗn hợp pha trộn của các thành phần distilat, cặn và thêm một số phụ gia.

Trong distilat dầu nhờn và cặn nhận được trong chưng cất chân không mazut có chứa parafin (cấu trúc thẳng và nhánh); hydrocacbon naphten có các vòng năm và vòng sáu với mạch nhánh parafin với chiều dài khác nhau; các hydrocacbon thơm (đơn và đa vòng) và hydrocacbon naphten - thơm với mạch nhánh parafin; chất nhựa - asphalten; các hợp chất lưu huỳnh, oxy và nitơ hữu cơ.

Loại bỏ parafin và hydrocacbon vòng với mạch nhánh dài, kết tinh khi hạ nhiệt độ nhằm thu được dầu bôi trơn có nhiệt độ đông đặc thấp. Parafin so với các hydrocacbon khác có độ nhớt cao nhất và tính nhiệt nhớt tốt nhất và có chỉ số độ nhớt cao nhất. Do đó khi loại parafin sẽ làm giảm tính chất nhiệt-nhớt của dầu bôi trơn.

Các hydrocacbon naphten-parafin trong dầu bôi trơn chiếm 50 ÷ 75% phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu. Naphten với lượng tối ưu là thành phần mong muốn trong dầu bôi trơn. Các hydrocacbon thơm hầu như luôn có trong dầu bôi trơn thành phẩm. Loại hydrocacbon thơm (chủ yếu là thơm đa vòng, mạch nhánh ngắn) ra khỏi dầu bôi trơn nguyên liệu trong các quá trình làm sạch lựa chọn và làm sạch hấp phụ, hoặc chuyển hóa chúng thành hydrocacbon naphten và parafin trong các quá trình hydro hóa.

Đặc điểm của hydrocacbon vòng (naphten và thơm) là có độ nhớt cao hơn nhiều so với parafin, là chỉ số quyết định tính linh động của dầu bôi trơn ở nhiệt độ thấp. Do đó để thu được dầu bôi trơn có tính chất nhiệt độ thấp tốt cần phải loại parafin rắn và hydrocacbon thơm đa vòng mạch nhánh ngắn (có chỉ số nhớt thấp). Nhờ đó nhận được dầu có tính chất nhiệt-nhớt tốt (chỉ số nhớt cao). Tuy nhiên loại hoàn toàn các hydrocacbon này làm xấu các tính chất khác của dầu nhờn, thí dụ độ bền oxy hóa. Độ sâu làm sạch tối ưu bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu dầu.

Các chất nhựa-asphalten nằm trong các phân đoạn sôi cao và gudron là chính. Chúng thuộc nhóm hợp chất đa vòng bên cạnh cacbon và hydro còn chứa oxy, lưu huỳnh, nitơ và đôi khi cả các kim loại khác nhau. Các chất nhựa-asphalten là các chất không mong muốn và được loại ra trong quá trình loại asphalten (lượng nhỏ cũng được loại trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn và làm sạch hấp phụ). Trong trường hợp không loại bỏ hoàn toàn chất nhựa-asphalten hiệu quả làm sạch bằng dung môi lựa chọn giảm, bội của dung môi so với nguyên liệu tăng, gây khó khăn trong hấp phụ và làm sạch bằng hydro dầu bôi trơn, làm xấu tính chất ứng dụng và sự tiếp nhận phụ gia của dầu bôi trơn.

### **5.1. Xử lý bằng dung môi lựa chọn**

Để làm sạch và phân tách nguyên liệu dầu ứng dụng rộng rãi các quá trình dựa trên sự hòa tan các thành phần của nguyên liệu trong các dung môi khác nhau. Trong làm sạch lựa chọn tách các chất không mong muốn, có ảnh hưởng xấu đến tính ứng dụng của sản phẩm dầu ra khỏi nguyên liệu (nhiên liệu, dầu nhờn và các sản phẩm khác). Các chất không mong muốn gồm hydrocacbon thơm đa vòng, hydrocacbon naphten-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocacbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa. Nguyên liệu cho quá trình làm sạch lựa chọn là distilat dầu nhờn và deasphantalizat và các phân đoạn nhiên liệu diesel. Quá trình làm sạch lựa chọn đặc biệt có ý nghĩa đối với làm sạch dầu nhờn, do nó làm tăng hai tính chất sử dụng quan trọng của dầu nhờn: độ bền chống oxy hóa và tính chất nhiệt-nhớt. Sản phẩm làm sạch (rafinat) có trọng lượng riêng, độ nhớt, độ axit và đặc biệt là độ cốc thấp hơn so với nguyên liệu và nhiệt độ đông đặc cao hơn; trong sản phẩm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh và độ nhuộm màu thấp hơn.

Độ sâu làm sạch lựa chọn và phân tách chất mong muốn và không mong muốn phụ thuộc vào độ lựa chọn và khả năng hòa tan của dung môi và bội hồi lưu của nó so với nguyên liệu, nhiệt độ làm sạch... Điều kiện tiên quyết của

làm sạch lựa chọn là tồn tại hệ hai pha - pha nhẹ (dung dịch rafinat) và pha nặng (dung dịch chiết), nên giới hạn nhiệt độ trên của quá trình làm sạch được xác định bởi nhiệt độ tới hạn hòa tan (CTS), trên giá trị này ở bất cứ tỷ lệ nào của dung môi và sản phẩm hòa tan tạo thành hệ một pha. Lựa chọn nhiệt làm sạch dựa vào nhiệt độ tới hạn hòa tan và tiến hành làm sạch ở nhiệt độ dưới giá trị này  $10 \div 15^{\circ}\text{C}$ .

Theo khả năng hòa tan hydrocacbon các dung môi hữu cơ và vô cơ được chia thành hai nhóm chính. Trong nhóm thứ nhất gồm các dung môi, mà ở nhiệt độ thường có thể trộn lẫn với các chất lỏng của nguyên liệu ở mọi tỷ lệ; sự hòa tan của các chất rắn trong các dung môi này tuân theo qui luật chung. Các dung môi này là hợp chất không phân cực - các hydrocacbon parafin lỏng phân tử lượng thấp, khí hóa lỏng và hợp chất với moment lưỡng cực không lớn - tetraclor cacbon, etyl eter, cloroform...

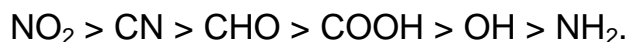
Dung môi nhóm thứ hai là các hợp chất có moment lưỡng cực cao như phenol, phurphurol, xeton aliphatic, dietylenglicol... Sự hòa tan của các thành phần của dầu thô trong các dung môi này phụ thuộc vào tỷ lệ của chúng và nhiệt độ. Các dung môi có khả năng hòa tan khác nhau đối với các chất khác nhau trong dầu nguyên liệu, nên được gọi là dung môi lựa chọn.

Độ hòa tan của các thành phần nguyên liệu trong dung môi nhóm hai phụ thuộc vào thành phần hóa học và bản chất của dung môi. Khi điều kiện không thay đổi các chất phân cực trong nguyên liệu (nhựa và các chất phi hydrocacbon khác) sẽ hòa tan tốt nhất. Các hydrocacbon của nguyên liệu là hợp chất không phân cực và hòa tan trong dung môi phân cực nhờ tương tác của phần lưỡng cực của phân tử dung môi với lưỡng cực quán tính của hydrocacbon.

Bên cạnh bản chất hóa học cấu trúc phân tử của hydrocacbon cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ tới hạn hòa tan. Khi tăng số vòng trong hydrocacbon nhiệt độ tới hạn hòa tan giảm mạnh và tăng khi tăng chiều dài mạch alkyl. Nghĩa là, trong dung môi phân cực hydrocacbon thơm đa vòng sẽ hòa tan trước tiên. Đối với naphthen và parafin chỉ số này không lớn do độ phân cực của các hợp chất này nhỏ. Do đó ở nhiệt độ xác định các hydrocacbon này hòa tan trong dung môi phân cực chủ yếu dưới ảnh hưởng của lực phân tán.

Độ hòa tan của các nguyên tố trong dầu nguyên liệu nhóm hai phụ thuộc cả vào bản chất của dung môi. Khi đánh giá ảnh hưởng của yếu tố này đến độ hòa tan các chất cần tính đến hai tính chất của dung môi: khả năng hòa tan và độ lựa chọn. Khả năng hòa tan là khả năng hòa tan hoàn toàn các chất cần

loại ra. Độ lựa chọn của dung môi đặc trưng cho khả năng tách một chất này ra khỏi các chất khác trong nguyên liệu. Thông thường, moment lưỡng cực càng cao khả năng hòa tan càng cao. Các nhóm chức có ảnh hưởng đến độ lựa chọn của dung môi được sắp xếp theo thứ tự sau:



Trong công nghiệp để tăng khả năng hòa tan thường sử dụng các dung môi hữu cơ không phân cực - benzen và toluen. Khi thêm chúng vào anhydrid, phurphurol, phenol, xeton làm tăng mạnh khả năng hòa tan và giảm nhiệt độ tới hạn hòa tan.

Trong các hydrocacbon của phân đoạn dầu nhờn hydrocacbon rắn nhóm parafin, naphten, thơm và naphten-thơm với mạch alkyl thẳng, dài ít hòa tan trong dung môi nhất. Nếu thêm vào dung môi benzen hoặc toluen, có thể chọn được hỗn hợp, trong đó ở nhiệt độ xác định hydrocacbon trong dầu nhờn không bị hòa tan còn tất cả các hydrocacbon còn lại bị hòa tan. Tăng chiều dài radical hydrocacbon trong phân tử dung môi, độ hòa tan tất cả các hợp phần của dầu nhờn tăng. Nhưng độ hòa tan của các chất lỏng tăng nhanh hơn nhiều so với hydrocacbon rắn, nghĩa là có thể đạt được hòa tan hoàn toàn các chất lỏng ở nhiệt độ thấp, là điều kiện không thuận lợi cho hòa tan chất rắn. Các dung môi này là xeton cao (metyl-n-propyl xeton, metylbutylxeton...). Tăng chiều dài radical hydrocacbon của xeton lực lưỡng cực của dung môi tăng, do đó không cần thêm benzen hoặc toluen vào xeton phân tử lượng cao.

Thêm dung môi thứ hai vào dung môi không phân cực, thí dụ propan hóa lỏng, có thể điều chỉnh khả năng hòa tan của dung môi thứ nhất. Thí dụ, thêm metan, etan và một số alcohol khác vào propan khả năng hòa tan của nó giảm. Butan, pentan, các đồng đẳng của metan, olefin và một số dung môi phân cực làm tăng khả năng hòa tan của propan. Các phụ gia làm tăng khả năng hòa tan của propan là phenol, crezol, furfurol và các dung môi khác.

Như vậy, sử dụng dung môi hỗn hợp để làm sạch và phân tách dầu thô nguyên liệu cho phép điều chỉnh khả năng hòa tan và độ lựa chọn của chúng.

Có nhiều dung môi được ứng dụng trong thực tế. Trong các sơ đồ làm sạch lựa chọn hiện đại các dung môi được sử dụng chính là phenol, phurphurol và dung môi hỗn hợp - hỗn hợp phenol và phurphurol với propan. Ưu thế của phenol so với phurphurol là có khả năng hòa tan cao đối với hydrocacbon thơm đa vòng, nhựa và hợp chất lưu huỳnh, đặc biệt quan trọng trong làm sạch phân đoạn sôi cao và cặn. Bội số của phenol thường thấp hơn

phurphurol. Tuy nhiên phenol kém phurphurol về độ lựa chọn, dẫn tới với chi phí như nhau hiệu suất rafinat trong làm sạch bằng phurphurol cao hơn phenol. Để làm sạch phân đoạn dầu nhờn và deasphatizat từ dầu lưu huỳnh phenol có ưu thế hơn; phurphurol hiệu quả hơn trong trường hợp do nhiệt độ tới hạn của dung dịch với nguyên liệu (phân đoạn sôi thấp và phân đoạn giàu hydrocacbon thơm) thấp nên không thể sử dụng phenol. Dung môi hỗn hợp sử dụng trong trường hợp tiến hành đồng thời quá trình deasphanten và làm sạch lựa chọn.

Phurphurol được ứng dụng để làm sạch distilat dầu nhờn và cặn đã loại aspaten lấy từ chưng cất chân không dầu có hàm lượng nhựa thấp hoặc trung bình. Đôi khi nó cũng được sử dụng để làm sạch nhiên liệu diesel cất trực tiếp và gasoil của cracking xúc tác. Phurphurol có độ hòa tan thấp và để tăng độ hòa tan cần tăng nhiệt độ. Làm sạch bằng phurphurol thường thực hiện ở nhiệt độ từ 60 đến 150°C. Trong điều kiện này không gặp khó khăn khi làm sạch nguyên liệu có nhiệt độ đông đặc cao, làm tăng sự tiếp xúc và phân tách rafinat và phần chiết. Có nước trong phurphurol làm giảm khả năng hòa tan và độ lựa chọn của nó, do đó hàm lượng nước trong phurphurol không được quá 1%.

Khi làm sạch nhiên liệu diesel có sử dụng phurphurol khan cần phải hạ nhiệt độ chiết do hệ có nhiệt độ tới hạn hòa tan thấp. Sử dụng phurphurol có chứa nước không làm giảm hiệu quả làm sạch, đồng thời, tăng nhiệt độ tới hạn hòa tan, cho phép tiến hành làm sạch ở nhiệt độ 30 ÷ 50°C. Bội của phurphurol so với nguyên liệu phụ thuộc vào độ nhớt của nguyên liệu và hàm lượng của các chất không mong muốn.

Phenol được sử dụng làm dung môi lựa chọn trong làm sạch distilat dầu nhờn và deasphatizat. Nó hòa tan tốt hydrocacbon thơm mạch nhánh ngắn, đặc biệt là hydrocacbon đa vòng và nhựa trong phân tử giàu vòng thơm. Hợp chất nitơ chuyển hoàn toàn sang phần chiết. Phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu và điều kiện làm sạch hàm lượng lưu huỳnh sau khi làm sạch bằng phenol giảm 30 ÷ 50%. Do khả năng hòa tan của phenol cao nhiệt độ tới hạn hòa tan của hỗn hợp phenol với nguyên liệu tương đối thấp, nên việc ứng dụng nó trong làm sạch distilat dầu nhờn có độ nhớt thấp gặp khó khăn, do nhiệt độ chiết thấp bị hạn chế bởi nhiệt độ kết tinh cao của phenol.

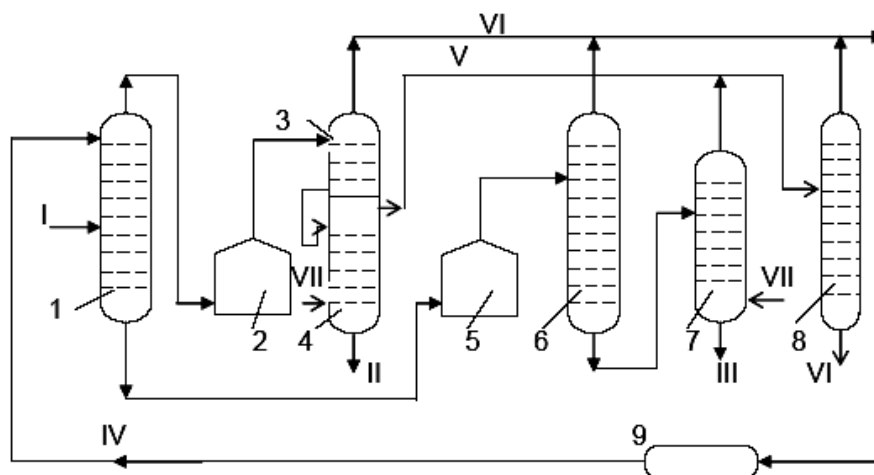
Trong các nhà máy khả năng hòa tan của phenol giảm khi thêm nước vào phenol và độ lựa chọn cũng giảm. Tăng độ ẩm của phenol làm tăng lượng rafinat nhưng chất lượng của nó giảm. Thêm nước vào phenol cũng làm giảm

nhệt độ nóng chảy của nó. Để giảm khả năng hòa tan của phenol cũng có thể thêm các dung môi khác có khả năng hòa tan thấp như etanol, etylen glicol..., nhưng phương pháp này không ứng dụng trong công nghiệp.

Chiết nguyên liệu bằng phenol tiến hành trong tháp đệm, lưới hoặc tháp mâm. Để tách các chất không mong muốn tốt hơn cần phải điều chỉnh chênh lệch nhiệt độ giữa đỉnh và đáy tháp. Chênh lệch nhiệt độ này là  $10 \div 15^{\circ}\text{C}$  trong làm sạch phân đoạn distilat và  $15 \div 20^{\circ}\text{C}$  khi làm sạch deasphanzat. Nhiệt độ chiết phụ thuộc vào nguyên liệu và thường trong khoảng  $45 \div 115^{\circ}\text{C}$ . Chi phí phenol cho các nguyên liệu khác nhau như sau: trong làm sạch phân đoạn distilat bội phenol đối với nguyên liệu là  $1,5 \div 2 : 1$  (khối lượng), trong làm sạch deasphanzat là  $2,5 \div 3,5 : 1$ . Khi chế biến dầu bôi trơn có chỉ số nhớt cao bội phenol so với nguyên liệu đạt  $2,5 \div 3,5 : 1$  đối với nguyên liệu distilat và  $3,5 \div 4,5 : 1$  cho nguyên liệu cặn.

Sơ đồ công nghệ làm sạch nguyên liệu dầu bằng dung môi lựa chọn

Làm sạch nguyên liệu dầu bằng dung môi lựa chọn gồm: chiết các thành phần của nguyên liệu bằng dung môi, tạo hệ hai pha trong thiết bị hoạt động liên tục; hoàn nguyên liên tục dung môi từ dung dịch rafinat và dung dịch chiết bằng cách nung nóng, chưng cất dung môi ra khỏi dung dịch, làm khan nước dung dịch.



Hình 8.6. Sơ đồ nguyên tắc hệ làm sạch lựa chọn.

1- Tháp chiết; 2,5 – lò nung để gia nhiệt rafinat và dung dịch chiết; 3,4- tháp chưng cất dung môi từ dung dịch rafinat; 6,7- tháp chưng cất dung môi từ dung dịch chiết; 8- tháp cất dung môi từ nước; 9- bể chứa dung môi.

I- Nguyên liệu; II- rafinat; III- phần chiết; IV- dung môi khan; V- hỗn hợp nước và dung môi; VI- nước; VII- hơi nước.



Nguyên liệu I (hình 8.6) được xử lý bằng dung môi trong tháp chiết 1. Dung dịch rafinat được gia nhiệt trong lò nung 2 và trong tháp 3 phần lớn lượng dung môi khan được tách ra khỏi rafinat; phần dung môi còn lại trong hỗn hợp với nước được cất tiếp trong tháp bay hơi 4. Dung dịch chiết được gia nhiệt trong lò nung 5. Phần lớn dung môi được cất ra khỏi phần chiết trong tháp bay hơi 6, phần còn lại - cất ra trong tháp bay hơi 7, từ tháp này thu được dịch chiết III. Dung môi khan từ đỉnh tháp 3 và 6 sau khi được ngưng tụ đi vào bể chứa 9, từ đó nó lại được đưa vào tháp chiết 1. Trong các tháp 4 và 7 dung môi được bay hơi hoàn toàn ra khỏi rafinat và phần chiết nhờ hơi nước. Hỗn hợp hơi dung môi và nước thoát ra từ đỉnh tháp được đưa vào cụm làm khan, trong đó dung môi được tách ra khỏi nước. Dung môi khô IV đi vào bể chứa 9, nước VI vào kênh hoặc vào thiết bị xử lý hơi để sản xuất hơi và lại quay về tháp bay hơi.

## 6. Tách sáp

Một trong các yêu cầu đối với sản phẩm là độ linh động của nó ở nhiệt độ thấp. Sự mất linh động của nhiên liệu và dầu nhờn được giải thích là do khả năng kết tinh của các hydrocacbon rắn (parafin và serezin) trong dung dịch phân đoạn dầu ở nhiệt độ thấp, tạo thành hệ cấu trúc, liên kết với pha lỏng. Để thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc thấp trong công nghệ sản xuất đã sử dụng công đoạn loại sáp (deparafin) với mục đích là loại hydrocacbon rắn. Các hydrocacbon rắn cũng là nguyên liệu để sản xuất parafin, serezin và nhiều sản phẩm có ứng dụng rộng rãi.

Thành phần hóa học của hydrocacbon rắn phụ thuộc vào giới hạn nhiệt độ sôi của phân đoạn. Trong các phân đoạn dầu nhờn nhiệt độ sôi thấp có chứa các parafin rắn cấu trúc thẳng. Tăng giới hạn sôi hàm lượng n-alkan giảm, còn hàm lượng isoparafin và hydrocacbon vòng, đặc biệt là naphten tăng. Thành phần chính của các hydrocacbon rắn (serezin) tập trung trong cặn chưng cất mazut, là naphten với mạch nhánh có cấu trúc phân nhánh và lượng nhỏ parafin và hydrocacbon thơm với mạch alkyl dài. Tăng nhiệt độ sôi của phân đoạn hàm lượng hydrocacbon rắn tăng và nhiệt độ nóng chảy tăng.

Bản chất của quá trình loại sáp là tách hydrocacbon rắn ra khỏi pha lỏng, đối với quá trình này hình dạng và kích thước tinh thể đóng vai trò quan trọng. Tinh thể parafin lớn nhất và có cấu trúc lớp. Naphten và đặc biệt là hydrocacbon thơm có tinh thể kích thước nhỏ và có số mặt hình thoi nhỏ.

Loại sáp có thể thực hiện bằng một số phương pháp: kết tinh hydrocacbon rắn nhờ làm lạnh; kết tinh hydrocacbon rắn khi làm lạnh dung

dịch của nguyên liệu trong dung môi lựa chọn; tạo phức với carbamid; chuyển hóa xúc tác hydrocacbon rắn thành sản phẩm nhiệt độ đông đặc thấp; hấp phụ phân tách nguyên liệu thành các chất có nhiệt độ đông đặc cao và thấp; tác dụng sinh học. Phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất là sử dụng dung môi lựa chọn; phương pháp ít sử dụng hơn là quá trình loại sáp bằng carbamid, ứng dụng chủ yếu để giảm nhiệt độ đông đặc distilat nhiên liệu diesel.

Loại sáp bằng cách kết tinh có sử dụng dung môi

Quá trình này dựa vào độ hòa tan khác nhau của hydrocacbon rắn và lỏng trong một số dung môi ở nhiệt độ thấp và có thể ứng dụng cho nguyên liệu dầu nhờn với thành phần phân đoạn bất kỳ. Hydrocacbon rắn của phân đoạn dầu nhờn hòa tan giới hạn trong dung môi phân cực và không phân cực. Sự hòa tan của các hydrocacbon này trong dung môi tuân theo qui luật chung của sự hòa tan của chất rắn trong chất lỏng và được đặc trưng bởi những tính chất sau: độ hòa tan hydrocacbon rắn giảm khi khối lượng riêng và nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng; đối với các phân đoạn sôi trong cùng một khoảng nhiệt độ độ hòa tan của hydrocacbon rắn của cùng một dãy đồng đẳng giảm khi phân tử lượng tăng; độ hòa tan của hydrocacbon rắn tăng khi tăng nhiệt độ.

Độ hòa tan của hydrocacbon trong dung môi phân cực phụ thuộc vào khả năng phân cực của phân tử của chúng. Do khả năng phân cực của các phân tử thấp nên moment lưỡng cực cảm ứng của các hydrocacbon rắn không lớn, do đó sự hòa tan của chúng trong dung môi phân cực diễn ra dưới tác dụng của lực phân tán là chính. Độ hòa tan của các chất còn lại trong phân đoạn dầu nhờn là do tương tác của lực cảm ứng và định hướng qui định, tuy nhiên tác dụng của lực phân cực cao hơn, nên ngay ở nhiệt độ thấp các chất này nằm lại trong trạng thái dung dịch. Hạ nhiệt độ ảnh hưởng của lực phân tán yếu dần, trong khi đó ảnh hưởng của lực phân cực mạnh lên; dẫn đến ở nhiệt độ đủ thấp hydrocacbon rắn tách ra khỏi dung dịch và nhờ có mạch parafin dài nó gần như kết tinh.

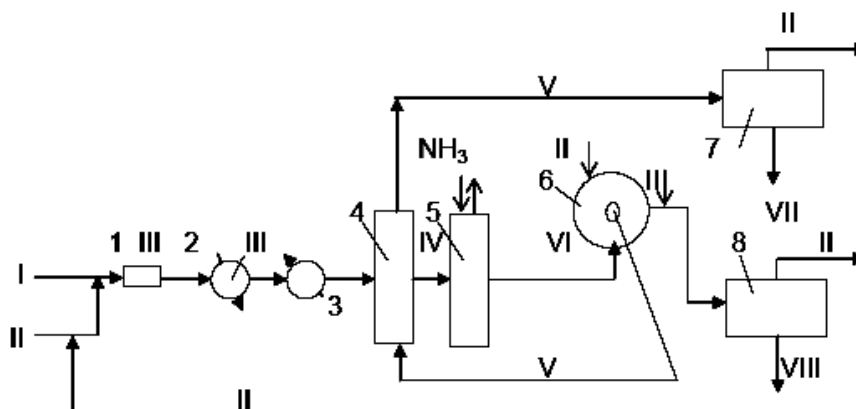
### **6.1. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp**

Quá trình loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn tiến hành liên tục và gồm các giai đoạn sau:

- trộn nguyên liệu với dung môi;
- xử lý nhiệt hỗn hợp;

- làm lạnh dần dung dịch thu được đến nhiệt độ cho trước; tách tinh thể hydrocacbon rắn ra khỏi dung dịch;
- tách pha lỏng - lỏng;
- thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn loại parafin và sáp.

Nguyên liệu I và dung môi II (hình 8.7) với tỷ lệ cho trước trộn lẫn nhau trong trong thiết bị trộn 1 và được xử lý nhiệt trong thiết bị gia nhiệt bằng hơi 2. Nếu nhiệt độ nguyên liệu nạp vào sơ đồ cao hơn 60°C thì không cần xử lý nhiệt. Tiếp theo dung dịch nguyên liệu III được làm lạnh trước tiên trong máy làm lạnh bằng nước 3, sau đó trong tháp kết tinh 4, trong đó chất làm lạnh là dung dịch dầu nhờn tách sáp (filtrat) V và trong tháp kết tinh bằng amoniac 5 với chất làm lạnh là amoniac. Nếu nhiệt độ sau khi làm lạnh cần thấp hơn -30°C thì sử dụng chất làm lạnh là etan. Nhũ tương lạnh của hydrocacbon rắn trong dung dịch dầu nhờn IV qua bể chứa (không thể hiện trong hình) vào máy lọc 6 để tách pha rắn ra khỏi pha lỏng. Cặn hydrocacbon nặng trên lưới lọc được rửa bằng dung môi lạnh II và đi vào vít trộn, trong đó cũng bổ sung một lượng dung môi II để tạo khả năng trộn cặn. Nhờ lọc nhận được dung dịch dầu loại sáp V, có chứa 75 ÷ 80% dung môi, và dung dịch hydrocacbon rắn VI với hàm lượng dầu nhờn nhỏ. Cả hai dung dịch được đưa vào tháp phục hồi dung môi 7 và 8.



Hình 8.7. Sơ đồ cụm loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn

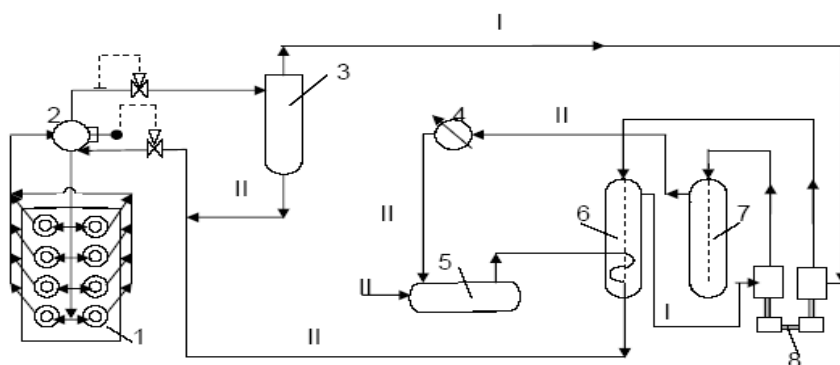
1- Máy trộn; 2- thiết bị gia nhiệt bằng hơi; 3- máy lạnh bằng nước; 4- tháp kết tinh; 5- tháp kết tinh bằng amoniac; 6- máy lọc chân không; 7- tách dung môi ra khỏi dung dịch dầu nhờn loại sáp; 8- tách dung môi ra khỏi sáp.

I- Nguyên liệu; II- dung môi; III- dung dịch nguyên liệu; IV- nhũ tương hydrocacbon rắn; V- dung dịch dầu nhờn loại sáp; VI- dung dịch sáp; VII- dầu nhờn loại sáp; VIII- hydrocacbon rắn (sáp).

Dầu nhờn loại sáp sau khi thu hồi dung môi VII được đưa đi làm sạch, còn sáp rắn được chế biến tiếp để sản xuất parafin và serezin. Dung môi hoàn nguyên quay trở lại trộn với nguyên liệu, rửa cặn, và một lượng nhỏ đưa vào vít trộn. Phụ thuộc vào thành phần phân loại và thành phần phân đoạn của nguyên liệu dung môi có thể được đưa vào trộn đồng thời hoặc theo từng liều ở những vị trí xác định dọc theo đường làm lạnh nguyên liệu.

### 6.2. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp lạnh

Trong phần lớn các sơ đồ loại sáp và tách dầu sử dụng amoniac và propan làm chất làm lạnh. Sơ đồ nguyên tắc tách sáp lạnh sử dụng amoniac làm chất làm lạnh được thể hiện trong hình 8.8.



Hình 8.8. Sơ đồ nguyên tắc tách sáp và tách dầu lạnh với chất làm lạnh amoniac.

1- Tháp kết tinh; 2- thùng trữ; 3- tháp tách lỏng; 4- máy làm lạnh; 5- bình chứa; 6- thùng trung gian; 7- tách dầu; 8- máy nén.

I- Amoniác hơi; II- amoniác lỏng; III- nước.

Hơi amoniác tách ra từ tháp kết tinh 1, qua thùng trữ 2 đi vào tháp tách lỏng 3, sau đó nén bậc I trong máy nén hai bậc 8 và dưới áp suất 0,25 ÷ 0,3 MPa được đưa vào thùng trung gian 6, trong đó nó được làm lạnh nhờ bay hơi amoniác lỏng II đến từ bình chứa 5. Từ thùng trung gian 6 hơi amoniác được đưa vào bình áp suất cao của máy nén 8, trong đó nó được nén đến áp

suất ngưng tụ ( $1 \div 1,2$  MPa). Sau đó qua tháp tách dầu 7, hơi vào máy làm lạnh dạng ống đứng 4.

Amoniac ngưng tụ II chảy vào thùng chứa 5, từ đó vào thùng trung gian, trong đó hạ nhiệt độ từ  $34 \div 36^{\circ}\text{C}$  (nhiệt độ ngưng tụ) xuống đến  $0 \div 5^{\circ}\text{C}$  nhờ bay hơi amoniac chứa trong thùng. Amoniac đã làm lạnh đi vào bình trữ 2 và sau đó vào thùng kết tinh 1, trong đó nhờ bay hơi amoniac như tương hydrocacbon rắn trong dầu nhờn được làm lạnh. Amoniac lỏng từ thùng trung gian 6 nạp vào thùng trữ 2 qua van điều chỉnh mức. Nhiệt độ hỗn hợp lạnh tại cửa ra khỏi tháp kết tinh được điều chỉnh nhờ van gắn trên đường xả hơi amoniac từ thùng trữ.

### 6.3. Loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat

Trong công nghiệp các quá trình loại sáp trong dung dịch xeton phân tử lượng thấp (metyletylxeton hoặc axeton) trong hỗn hợp với benzen và toluen được ứng dụng rộng rãi nhất và trong thời gian sau này chỉ sử dụng toluen. Ở một số nơi sử dụng metylisobutylxeton.

Việc sử dụng hỗn hợp dung môi với khả năng hòa tan khác nhau đối với hydrocacbon lỏng và rắn nhờ thay đổi tỷ lệ xeton và aromat trong hỗn hợp, có thể loại sáp nguyên liệu với độ nhớt và thành phần phân đoạn bất kỳ ở nhiệt độ quá trình khác nhau và thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc biến thiên rộng. Hiện nay quá trình này được tiến hành theo hệ hai bậc, trong đó sáp được rửa trong quá trình lọc bậc hai ở nhiệt độ cao hơn. Với sơ đồ như vậy có thể tăng hiệu suất dầu nhờn loại sáp và tốc độ lọc huyền phù, giảm hàm lượng dầu nhờn trong sáp so với quá trình một bậc.

Sơ đồ gồm hai cụm công nghệ: kết tinh, lọc và thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn tách sáp và sáp. Nhiệt độ lọc phụ thuộc vào nhiệt độ đông đặc yêu cầu đối với dầu nhờn sản phẩm và tính chất của dung môi, cụ thể là khả năng hòa tan và độ lựa chọn của nó. Dưới đây dẫn ra nhiệt độ lọc ( $^{\circ}\text{C}$ ) huyền phù của nguyên liệu distilat để sản xuất dầu nhờn loại sáp với nhiệt độ đông đặc từ  $-15$  đến  $-20^{\circ}\text{C}$ .

	bậc lọc	
	I	II
Axeton-toluen	từ $-25$ đến $-28$	từ $-15$ đến $-16$
Metyletylxeton (MEX)-toluen	từ $-22$ đến $-23$	từ $-12$ đến $-13$

Trong quá trình lọc vải lọc bị nước đá và sáp bít kín, do đó nó được rửa bằng dung môi nóng theo chu kỳ.

Thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn loại sáp tiến hành trong 4 bậc, còn từ dung dịch sáp - ba bậc.

#### **6.4. Loại sáp trong dung dịch propan**

Trong quá trình loại sáp trong dung dịch propan hóa lỏng có hai phương án làm lạnh dung dịch nguyên liệu: chất làm lạnh thường được sử dụng trong giai đoạn làm lạnh cuối - amoniac và nhờ bay hơi từ dung dịch của chính propan trong thiết bị đứng hoặc nằm ngang hoạt động luân phiên. Tốc độ làm lạnh của dung dịch được điều chỉnh bằng tốc độ giảm áp suất. Do đó, trong thiết bị sự bay hơi của propan phụ thuộc vào việc xả hơi propan, để thực hiện trong sơ đồ sử dụng máy nén khí. Bội của propan so với nguyên liệu được giữ cố định nhờ bổ sung liên tục propan để bù vào lượng bay hơi hoặc thêm propan lạnh vào giai đoạn làm lạnh cuối cùng.

Ưu điểm cơ bản của quá trình này là đơn giản và kinh tế, do propan đồng thời là dung môi và chất làm lạnh. Ngoài ra, hơi propan còn được sử dụng để thổi cặn trong máy lọc. Điều này cho phép bỏ ống dẫn khí trơ trong sơ đồ. Trong quá trình loại sáp bằng propan nhờ độ nhớt của dung dịch nhỏ ở nhiệt độ thấp, nên tốc độ làm lạnh cao hơn nhiều so với khi sử dụng xeton. Trong quá trình làm lạnh, đặc biệt đối với nguyên liệu cặn, sự kết tinh hydrocacbon rắn và chất nhựa diễn ra đồng thời dẫn tới tạo thành tinh thể lớn, cho tốc độ lọc nhanh - đạt 600-1.000 kg/(m<sup>2</sup>.giờ) theo nguyên liệu, tính trên toàn bộ bề mặt lọc.

Loại parafin nguyên liệu distilat có tốc độ lọc giảm 10 ÷ 15 lần do tạo thành hydrocacbon rắn cấu trúc tinh thể nhỏ. Có thể tăng hiệu quả của quá trình trong trường hợp này bằng cách thêm một số phụ gia để tạo thành tinh thể lớn hơn. Do propan có độ hòa tan cao nên bội của nó so với nguyên liệu không lớn - từ 0,8:1 đến 2:1 (thể tích). Trong khi đó độ hòa tan của hydrocacbon rắn trong propan cao đòi hỏi nhiệt độ deparafin thấp để có thể tách hoàn toàn các thành phần kết tinh.

#### **6.5. Loại sáp trong dung dịch dicloetan-metylenclorua**

Quá trình này có tên gọi là Di-Me, được ứng dụng để sản xuất dầu nhờn và loại distilat và cặn có nhiệt độ đông đặc thấp. Dung môi được dùng là dicloetan (50 ÷ 70%) chất trơ lỏng hydrocacbon rắn và metylen clorua (50 ÷ 30%) - là dung môi cho dầu nhờn. Khi ứng dụng dung môi này loại sáp tiến hành ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc gần với nhiệt độ đông đặc parafin của dầu nhờn, do đó tiết kiệm được chất làm lạnh. Bội chung của dung môi so với nguyên liệu là 1:3 - 1:5 (t.t.). Loại sáp một bậc có thể thu được dầu nhờn có

nhệt độ đông đặc  $-20^{\circ}\text{C}$  và parafin với hàm lượng dầu nhờn  $2 \div 6\%$  (k.l.). Khi sơ đồ hoạt động theo hệ lọc hai bậc cho phép thu được parafin có hàm lượng dầu nhờn dưới  $2\%$ . Một trong những ưu điểm của quá trình là tốc độ lọc huyền phù của hydrocacbon rắn cao - đến  $200 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  theo nguyên liệu trên toàn bộ bề mặt máy lọc. Dung môi không tạo thành hỗn hợp nổ và không phải là chất dễ cháy, do đó trong sơ đồ không có hệ thống cấp khí trơ.

Nhược điểm của quá trình này là dung môi không bền nhiệt ở  $130 \div 140^{\circ}\text{C}$ , tạo thành các sản phẩm ăn mòn. Deparafin trong dung môi dicloetan - metylenclorur cũng được tiến hành trong sơ đồ như của quá trình loại sáp sử dụng dung môi xeton-dung môi aromat.

### **6.6. Loại sáp sâu (nhiệt độ thấp)**

Deparafin sâu ứng dụng để sản xuất dầu nhờn nhớt thấp, nhiệt độ đông đặc thấp. Quá trình này tiến hành trong dung dịch xeton-toluen ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc huyền phù ở  $-62 \div -64^{\circ}\text{C}$ . Nhiệt độ làm lạnh thấp như vậy không thể có được nếu sử dụng chất làm lạnh là amoniac, do đó trong quá trình loại sáp sâu trong giai đoạn làm lạnh cuối sử dụng chất làm lạnh là etan hóa lỏng. Deparafin sâu chỉ tiến hành với nguyên liệu là rafinat của phân đoạn dầu nhờn sôi thấp, hydrocacbon rắn của nó chủ yếu là n-alkan, tạo thành tinh thể lớn, cho phép lọc hoàn toàn pha rắn ra khỏi pha lỏng và thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc từ  $-45$  đến  $-55^{\circ}\text{C}$ .

Kết quả của quá trình này là chỉ số về chất lượng dầu nhờn loại sáp thay đổi mạnh hơn so với loại sáp thông thường. Deparafin sâu thường được tiến hành lọc hai bậc, đôi khi lọc ba bậc, cho phép tăng nhiệt độ lọc.

## **7. Tách asphanten**

Trong cặn chưng cất dầu (gudron, phần cô đặc, semigudron) bên cạnh hydrocacbon phân tử lượng cao còn chứa hàm lượng lớn chất nhựa-asphanten. Nhiều trong số các hydrocacbon kể trên là thành phần không mong muốn cho dầu nhờn, do đó nhiệm vụ là phải làm sạch các phân đoạn dầu này. Hiệu quả làm sạch cặn dầu khỏi chất nhựa bằng dung môi lựa chọn đơn chất là không cao ngay cả khi bội số dung môi cao. Điều này có thể được giải thích là do không phải tất cả các thành phần của nhựa hòa tan tốt trong dung môi lựa chọn. Về cơ bản các chất nhựa-asphanten hòa tan hoặc phân tán trong nguyên liệu có thể được loại ra bằng cách xử lý cặn bằng axit sulfuric, cũng như alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng. Phương pháp loại asphanten bằng axit sulfuric, đặc biệt khi kết hợp với làm sạch tiếp xúc bằng đất sét tiếp theo, phù hợp để sản xuất dầu nhờn cặn từ phần cô dầu thô ít

nhựa. Tuy nhiên, do chi phí axit sulfuric cao và tạo thành lượng lớn axit gudron khó sử dụng khiến cho phương pháp này kém hiệu quả.

Quá trình tách asphalten gudron và phần cô bằng alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng được ứng dụng trong sản xuất không chỉ dầu nhờn nhớt cao, mà cả nguyên liệu cho cracking xúc tác và hydrocracking. Dung môi được dùng rộng rãi là propan hóa lỏng, đặc biệt trong sản xuất dầu nhờn, nhưng trong một số nhà máy cũng sử dụng hỗn hợp propan-butan. Viện dầu khí Bacu đã đề xuất quá trình tách asphalten bằng phân đoạn xăng với tên gọi “quá trình Doben”.

Ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn của propan (96,8°C), độ hòa tan của các phần trong nguyên liệu dầu nhờn giảm. Điều này diễn ra là do khi nhiệt độ dung dịch gần tới vùng trạng thái tới hạn của dung môi thì khối lượng riêng của nó giảm mạnh, dẫn tới tăng mạnh thể tích mol. Chỉ số này đối với hydrocacbon phân tử lượng cao thay đổi ít. Do lực kéo giữa các phân tử dung môi và hydrocacbon giảm làm giảm độ hòa tan.

Độ hòa tan của hydrocacbon của nguyên liệu dầu nhờn trong propan trong vùng nhiệt độ cao (75 ÷ 90°C) giảm khi khối lượng riêng và phân tử lượng tăng. Nhựa và đặc biệt là asphalten là những chất hòa tan kém nhất trong propan lỏng; trên cơ sở này đã sử dụng propan làm dung môi cho quá trình tách asphalten. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ các hydrocacbon đa vòng phân tử lượng cao, các hydrocacbon ít vòng với mạch alkyl dài ở lại trong dung dịch. Độ hòa tan của các hydrocacbon đa vòng và nhựa ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn của propan gần đến 0, còn độ hòa tan của hydrocacbon naphten và hydrocacbon thơm nhẹ tiếp tục giảm. Sự phụ thuộc này của khả năng hòa tan của propan vào nhiệt độ (trong vùng gần với nhiệt độ tới hạn của propan) quan sát thấy ở áp suất ứng với áp suất bão hòa của hơi propan ở nhiệt độ xác định. Việc tạo áp suất cao hơn áp suất hơi bão hòa của propan dẫn tới tăng khối lượng riêng và khả năng hòa tan của nó. Do đó, nếu ở hai nhiệt độ khối lượng riêng của propan như nhau (thí dụ, 409 kg/m<sup>3</sup>), hiệu suất và tính chất của các hydrocacbon hòa tan trong propan như nhau.

Thông thường quá trình tách asphalten thực hiện ở áp suất cao hơn đôi chút so với áp suất hơi bão hòa của propan hóa lỏng. Trộn phần cô với propan (hoặc butan), các liều lượng đầu tiên của nó hòa tan hoàn toàn trong phần cô. Lượng dung môi cần để bão hòa nguyên liệu phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu và nhiệt độ. Trong nguyên liệu chứa càng nhiều chất nhựa-asphalten và hydrocacbon phân tử lượng cao thì lượng dung môi cần thiết



cho bão hòa càng thấp. Nhiệt độ càng thấp, chi phí dung môi cho tạo hỗn hợp bão hòa càng cao.

Khi tiếp tục thêm propan (ở nhiệt độ hỗn hợp cố định) tạo thành pha thứ hai gồm propan và hydrocacbon hòa tan. Như trên đã nói, ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn, propan hòa tan một lượng hạn chế hydrocacbon. Dung dịch bão hòa hydrocacbon trong propan tạo thành bằng cách này (lớp trên) cân bằng với dung dịch bitum bão hòa (lớp dưới). Để phân tách tốt nguyên liệu trong hai pha (dầu nhờn và bitum) bội propan so với nguyên liệu tương đối cao - không thấp hơn 3 phần thể tích propan và 1 phần thể tích nguyên liệu. Do hòa tan của hydrocacbon phân tử lượng cao trong propan lỏng giới hạn, để tách các thành phần mong muốn ra khỏi nguyên liệu cần dư nhiều dung môi. Đồng thời cũng cần tiến hành tách naphten ở nhiệt độ cao khi độ hòa tan của hydrocacbon trong propan giảm. Đây là đặc điểm của propan so với nhiều dung môi khác (phenol, furfurol và các chất khác).

Ở nhiệt độ ôn hòa ( $40 \div 70^\circ$ ) khi tăng bội propan chất lượng sản phẩm loại asphanten (deasphantzat) tăng, nhưng hiệu suất giảm. Sau khi đạt được độ hòa loãng tối ưu hiệu suất deasphantzat tăng, nhưng chất lượng giảm. Ở nhiệt độ rất gần với nhiệt độ tới hạn của propan không có được bội tối ưu của propan với nguyên liệu; chi phí propan tăng.

Bội cần thiết của propan đối với kết tủa các chất nhựa- asphanten phụ thuộc vào nồng độ hydrocacbon mong muốn trong nguyên liệu. Đối với nguyên liệu ít nhựa có hàm lượng parafin-dầu nhờn cao cần có bội propan cao hơn so với nguyên liệu giàu nhựa- asphanten. Thí dụ, loại asphanten trong phần cô của dầu ít nhựa tỷ lệ tối ưu propan : nguyên liệu là 8:1 (theo thể tích), còn khi loại asphanten trong gudron dầu nhiều nhựa cần tỷ lệ 4 : 1. Điều kiện khác không kém phần quan trọng là nhiệt độ quá trình loại asphanten. Nên tiến hành quá trình ở vùng nhiệt độ tương đối thấp, khoảng  $50 \div 85^\circ\text{C}$ , do dưới  $40 \div 50^\circ\text{C}$  nhựa trung hòa hòa tan trong propan tuy không nhiều, ở nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$ , gần với nhiệt độ tới hạn của propan ( $96,8^\circ\text{C}$ ), nhiều hydrocacbon mong muốn không hòa tan trong nó và bị tách ra cùng với nhựa.

Thông số chính của quá trình loại asphanten không chỉ là nhiệt độ, áp suất và bội propan so với nguyên liệu, mà cả dạng dung môi và độ sạch của nó. Butan có độ lựa chọn thấp hơn propan nhưng cao hơn etan. Metan và etan làm cho hơi propan khó cô đọng trong máy lạnh. Với nồng độ etan trong dung môi không đáng kể quá trình loại asphanten diễn ra ở áp suất quá cao, do đó trong propan kỹ thuật chứa không quá 7% (k.l.) các hydrocacbon khác

cùng dãy, trong đó không quá 3% etan. Sự hiện diện của propylen và butylen cũng không mong muốn, do chúng làm tăng độ hòa tan nhựa và hydrocacbon thơm đa vòng.

Hiệu quả loại asphalten cũng phụ thuộc vào mức độ loại phân đoạn dầu nhờn trong chưng cất chân không mazut - chứa trong phân đoạn gudron đến 500°C. Như trên đã thấy, phân đoạn phân tử lượng thấp của deasphatizat hòa tan trong propan nhiều hơn phân đoạn phân tử lượng cao ở vùng nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn. Ngoài ra, do ảnh hưởng của lực phân tán các phân đoạn phân tử lượng thấp hoạt động như dung môi trung gian, làm tăng độ hòa tan của các phân đoạn sôi cao và nhựa trong propan. Điều này khiến cho việc phân tách chúng sẽ khó hơn. Nguyên liệu với thành phần phân đoạn rộng tách asphalten kém hơn nguyên liệu đã loại phân đoạn nhẹ. Loại asphalten dầu nhiều dầu nhờn, nhận được từ nguyên liệu cô đặc (không có phân đoạn dưới 500°C), có độ cốc và độ màu thấp hơn deasphatizat với phân đoạn sôi thấp.

Mức độ loại asphalten ra khỏi nguyên liệu trong tháp được đánh giá trước tiên thông qua độ cốc của deasphatizat, do nhựa và hydrocacbon đa vòng có độ cốc cao. Sau khi loại naphten độ cốc, khối lượng riêng, chỉ số khúc xạ và hàm lượng kim loại (niken và vanady) giảm; các chất này cô đặc trong sản phẩm đáy - bitum loại naphten. Hàm lượng lưu huỳnh trong deasphatizat thấp hơn trong nguyên liệu, nhưng loại lưu huỳnh sâu không diễn ra.

Nhựa và đặc biệt là asphalten được đặc trưng là có khả năng nhuộm màu cao. Gudron với khối lượng riêng lớn có màu đen, còn deasphatizat có màu từ vàng sáng đến xanh-xám tối. Tăng mức làm sạch, cường độ màu của deasphatizat giảm.

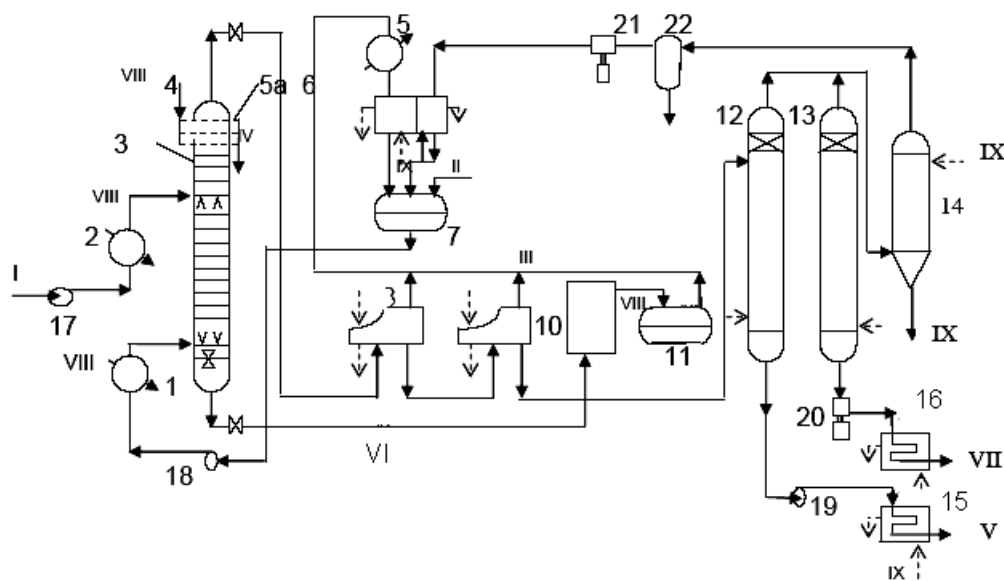
Phụ thuộc vào đặc tính của nguyên liệu, yêu cầu về chất lượng và điều kiện quá trình hiệu suất deasphatizat dao động từ 26 đến 90%. Nhìn chung, khi tăng độ cốc của nguyên liệu hiệu suất deasphatizat nhận được trong quá trình loại asphalten bằng propan giảm.

Sơ đồ công nghệ loại asphalten bằng propan

Các sơ đồ công nghệ loại asphalten trong công nghiệp có hai loại: một bậc và hai bậc. Chế biến gudron theo sơ đồ hai bậc có thể thu được deasphatizat có độ nhớt khác nhau; tổng hiệu suất của chúng cao hơn deasphatizat thu được trong sơ đồ một bậc. Hiệu suất theo nguyên liệu của sơ đồ thay đổi từ vài trăm đến vài ngàn tấn/ngày. Trong các sơ đồ công suất lớn loại asphalten tiến hành trong hai tháp hoạt động song song.

### a. Sơ đồ công nghệ loại asphalten bằng propan một bậc

Trong sơ đồ loại asphalten một bậc (hình 8.9) nguyên liệu cặn (gudron, phần cô) nhờ máy bơm 17 bơm qua thiết bị gia nhiệt bằng hơi 2 vào tháp loại asphalten. Trong một số sơ đồ trước khi được gia nhiệt người ta đưa vào nguyên liệu một lượng propan; để tránh va đập thủy lực sử dụng thiết bị trộn. Sử dụng tháp có hai hoặc ba cửa nạp nguyên liệu và propan. Propan hóa lỏng lấy từ bể chứa 7, nhờ máy bơm 18 bơm qua thiết bị gia nhiệt bằng hơi 1 đi vào phần dưới của tháp 3. Trong phần giữa của tháp, propan trong dòng đi lên tiếp xúc với nguyên liệu nóng hơn và dòng tuần hoàn nội.



Hình 8.9. Sơ đồ công nghệ một bậc loại asphalten trong gudron bằng propan

1- Thiết bị gia nhiệt propan bằng hơi ; 2- thiết bị gia nhiệt nguyên liệu bằng hơi; 3- tháp loại asphalten; 4- thiết bị gia nhiệt nội bằng hơi; 5, 5a, 6- thiết bị ngưng tụ propan; 7- bể chứa propan lỏng; 8, 9- thiết bị bay hơi propan từ dung dịch deasphanzat; 10- lò nung để gia nhiệt dung dịch bitum; 11- thiết bị tách hơi propan từ dung dịch bitum; 12, 13- tháp bay hơi; 14- thiết bị ngưng tụ; 15- máy làm lạnh deasphanzat; 16- máy làm lạnh bitum; 17- máy bơm nguyên liệu; 18- máy bơm propan; 19- máy bơm deasphanzat; 20- máy bơm bitum; 21- máy nén propan; 22- thiết bị lắng giọt lỏng.

I- Nguyên liệu; II- propan; III- hơi propan; IV- dung dịch deasphanzat; V- deasphanzat sản phẩm; VI- dung dịch bitum; VII- bitum; VIII- hơi nước; IX- nước.

Dung dịch deasphaltizat cùng lượng lớn propan được gia nhiệt trong vùng gia nhiệt bằng hơi 4, lắng và tách ra từ trên đỉnh tháp. Sau khi giảm áp đến khoảng 2,4 MPa dung dịch này đi vào thiết bị bay hơi nằm ngang 8, được gia nhiệt bằng hơi nước áp suất thấp, sau đó vào thiết bị gia nhiệt 8. Một phần propan chuyển sang trạng thái hơi nhờ giảm áp. Deasphaltizat tách ra từ thiết bị gia nhiệt 9 có chứa lượng nhỏ propan (thường không quá 6%), được chế biến tiếp trong tháp bay hơi 12 bằng hơi nước. Từ trên tháp 12 hỗn hợp propan và hơi nước tách ra, còn từ đáy tháp thu được deasphaltizat sản phẩm và nó được máy bơm 19 bơm qua máy làm lạnh 15, rồi vào bể chứa. Mức loại hoàn toàn propan được điều chỉnh theo nhiệt độ bắt cháy của deasphaltizat.

Dung dịch bitum ra khỏi đáy tháp 3 được gia nhiệt trong ống xoắn của lò nung 10, trong đó phần lớn propan được bay hơi. Hơi propan tách ra khỏi chất lỏng trong tháp tách 11, làm việc dưới áp suất như trong thiết bị bay hơi 9. Cặn propan bay hơi nhờ hơi nước trong tháp bay hơi bitum 13. Bitum của deasphaltizat được bơm ra khỏi đáy tháp bằng máy bơm 20.

Hơi propan áp suất cao từ thiết bị gia nhiệt 8 và 9 và tháp tách 11 đi vào thiết bị làm lạnh 5 và 5a. Propan hóa lỏng được thu gom trong bể chứa 7. Tháp lắng được sử dụng để tách hơi propan ra khỏi những giọt lỏng bị hơi cuốn theo. Trong thiết bị làm lạnh 5 hơi propan ngưng tụ dưới áp suất gần với áp suất trong thiết bị 9 và 11, nghĩa là 1,7 ÷ 2,1 MPa. Hơi propan áp suất thấp trong hỗn hợp với hơi nước từ các tháp 12 và 13 tách ra khỏi hơi nước trong thiết bị ngưng tụ 14, sau đó qua tháp lắng giọt lỏng 22, được nén bằng máy nén 21 và đưa vào thiết bị làm lạnh 6. Lượng propan mất mát được bổ sung vào bể chứa 7.

Nếu propan nạp vào tháp 3 qua hai bộ phân phối thì phần propan đi vào bộ phân phối trên được gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn (thí dụ, 75°C) so với phần propan đưa vào bộ phân phối dưới. Một phần hơi propan nén được đưa quay trở lại vùng trên của thiết bị ngưng tụ 14, với mục đích giữ cho áp suất trong đó không thấp hơn áp suất khí quyển và nhờ đó tránh không cho không khí thâm nhập vào thiết bị và tạo thành hỗn hợp nổ. Trong nhiều sơ đồ còn có tháp làm sạch propan bằng dung dịch kiềm. Loại kiềm ra khỏi propan tuần hoàn trong sơ đồ bằng dung dịch hydrosulfur, làm giảm ăn mòn thiết bị và ống dẫn.

Dưới đây là chế độ công nghệ của sơ đồ loại asphalten gudron nhựa thấp:

Nhiệt độ, °C:

Nguyên liệu vào tháp 3	120÷130
Đỉnh tháp 3	75÷ 85
Đáy tháp 3	50÷ 65
Trong thiết bị bay hơi 8	80÷ 85
Trong thiết bị bay hơi 9	150÷165

Áp suất hoạt động, MPa:

Trong bể chứa propan lỏng	1,7÷1,8
Trong tháp 3	3,7÷4,4
Trong thiết bị bay hơi 8	2,2÷2,4
Trong thiết bị bay hơi 9	1,7÷2,1
Trong các tháp 12, 13 (áp suất tuyệt đối)	≈ 0,12

Tỷ lệ propan:nguyên liệu (thể tích) 4:1÷6:1

### **b. Sơ đồ công nghệ loại asphanten bằng propan hai bậc**

Trong bitum loại asphanten thu được trong sơ đồ loại asphanten một bậc phần cô và gudron còn chứa nhiều thành phần có ích như parafin-naphten và hydrocacbon thơm ít vòng. Tách chúng ra khỏi bitum loại asphanten trong quá trình loại asphanten bậc hai có thể tăng đáng kể nguồn nguyên liệu cho sản xuất dầu nhờn cận độ nhớt cao. Ngoài ra, việc phân loại hai deasphantizat có độ nhớt khác nhau (ở 100°C trong bậc I độ nhớt từ 18 đến 23 mm<sup>2</sup>/giây, trong giai đoạn II: trên 40 mm<sup>2</sup>/giây), cho phép mở rộng chủng loại dầu nhờn cận thương phẩm. Do đó trong một số nhà máy đã sử dụng quá trình loại asphanten hai bậc. Trong tháp loại asphanten bậc II có áp suất và nhiệt độ thấp hơn trong tháp loại asphanten bậc I; bội propan so với nguyên liệu cao hơn nhiều. Để vận chuyển dung dịch bitum vào tháp thứ hai không cần dùng máy bơm vì áp suất trong tháp loại asphanten bậc I cao hơn. Propan từ dung dịch deasphantizat bậc I và II được hoàn nguyên riêng. Deasphantizat bậc II chứa lượng đáng kể hydrocacbon thơm. Dầu nhờn từ deasphantizat bậc I sau khi làm sạch bằng phenol và tách parafin có chỉ số nhớt 80 ÷ 90 và hàm lượng cốc 0,3 ÷ 0,4 %, dầu nhờn từ deasphantizat bậc II có chỉ số nhớt 7 ÷ 90 và hàm lượng cốc 0,8÷1,2 %.

Mất mát propan trong sơ đồ công nghệ loại asphanten một bậc là 2 ÷ 3 kg/tấn gudron được chế biến; trong sơ đồ loại asphanten hai bậc - cao hơn. Chi phí nhiên liệu cho lò nung (phụ thuộc vào chất liệu nguyên liệu, độ sâu loại asphanten, hàm lượng propan trong dung dịch bitum, dạng nhiên liệu...) là

khoảng 15 ÷ 30 kg/ tấn gudron. Đặc trưng của của sơ đồ loại asphanten là có chi phí hơi nước cao, chiếm 50% tổng chi phí hoạt động.

### **8. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu**

Trong các nhà máy chế biến dầu thô được chế biến theo các phương án nhiên liệu, nhiên liệu-dầu bôi trơn và nhiên liệu-hóa dầu. Việc lựa chọn phương án chế biến phụ thuộc vào chất lượng dầu thô nguyên liệu, chủng loại sản phẩm mong muốn, chỉ số kinh tế của quá trình sản xuất. Ở đây ta xét phương án chế biến dầu mỡ bôi trơn và parafin rắn.

Theo phương pháp điều chế hoặc theo nguyên liệu dầu bôi trơn được chia thành: distilat điều chế từ các phân đoạn dầu nhờn trong chưng cất chân không mazut; cặn thu được từ cặn chưng cất chân không mazut (gudron). Theo phương pháp làm sạch, phụ thuộc vào tác chất sử dụng, dầu nhờn được chia thành axit-bazơ, axit-hấp phụ; làm sạch lựa chọn, làm sạch hấp phụ và dầu bôi trơn của các quá trình hydro hóa.

Trước tiên người ta chỉ sản xuất dầu bôi trơn distilat, sau đó từ cặn dầu còn sản xuất dầu bôi trơn nhớt cao. Phương pháp làm sạch duy nhất được ứng dụng là chế biến bằng axit sulfuric, sau đó trung hòa bằng dung dịch kiềm hoặc bằng hấp phụ. Các phương pháp làm sạch bằng axit và kiềm tuy có những nhược điểm quan trọng nhưng đến nay vẫn được ứng dụng trong sản xuất dầu nhờn. Trong quá trình làm sạch bằng axit sulfuric từ nguyên liệu bước đầu loại các chất nhựa và hydrocacbon thơm đa vòng với mạch nhánh ngắn.

Sự phát triển và hoàn thiện kỹ thuật, sự tăng trưởng của động cơ tốc độ cao, tăng nhiệt độ làm việc, kéo dài thời gian sử dụng thiết bị làm thay đổi vai trò và yêu cầu đối với dầu bôi trơn. Chủng loại dầu nhờn tăng, xuất hiện dầu nhờn ô tô, điện, công nghiệp và các dầu nhờn khác. Sự cần thiết tăng sản lượng và chất lượng dầu nhờn đòi hỏi phải ứng dụng các phương pháp làm sạch distilat dầu nhờn và cặn tiên tiến hơn, trong đó có sử dụng các dung môi lựa chọn, cho phép tách các thành phần mong muốn triệt để hơn.

Trong công nghiệp ứng dụng dung môi lựa chọn trong sản xuất dầu nhờn bắt đầu từ những năm 1930. Ở Nga trong năm 1975, 80% dầu nhờn được sản xuất có ứng dụng dung môi lựa chọn. Việc ứng dụng rộng rãi phenol làm dung môi lựa chọn được giải thích là do nó có khả năng tách các hợp chất lưu huỳnh trong dầu lưu huỳnh tốt hơn các dung môi khác.

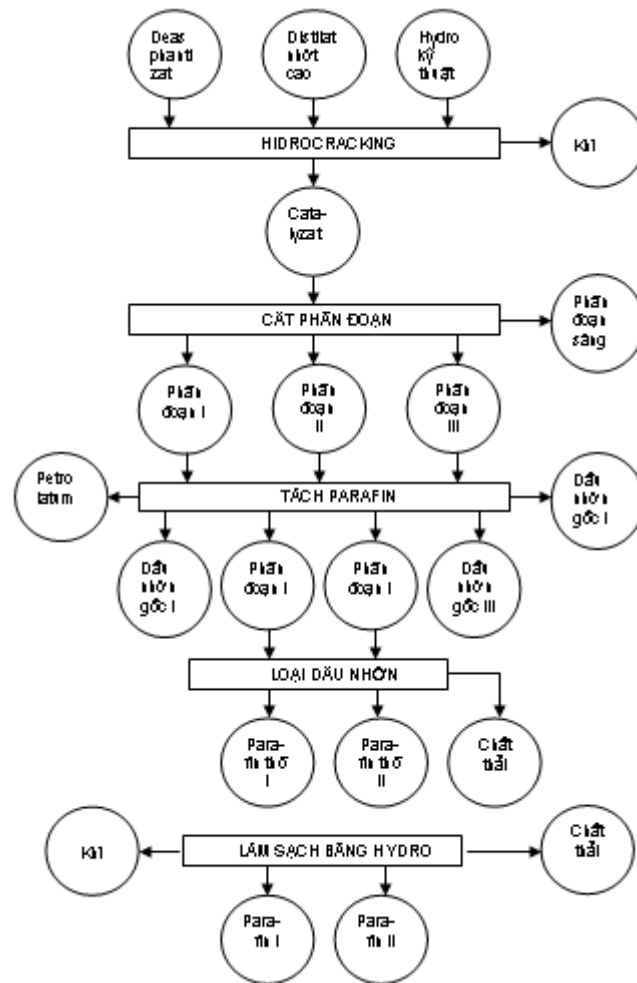
Phương pháp loại asphanten được ứng dụng để điều chế dầu nhờn độ nhớt cao từ cặn chưng cất chân không - gudron hoặc phần cô, trong đó có

chứa nhiều nhựa-asphalten. Propan hóa lỏng được sử dụng trong làm sạch gudron ở dạng hỗn hợp với krezol và phenol hoặc với một mình phenol dưới dạng dung môi hơi.

Quá trình tách parafin được ứng dụng để tách parafin rắn có khả năng làm mất tính lưu biến của dầu ở nhiệt độ thấp. Trong công nghiệp phổ biến nhất là phương pháp tách parafin bằng dung môi. Bản chất của quá trình này là hòa tan sản phẩm loại sáp trong dung môi (phân cực hoặc không phân cực) và làm lạnh nó đến nhiệt độ kết tinh.

Nguyên liệu chế biến có thể là distilat hoặc cặn, parafin hoặc ít parafin, khác nhau về hàm lượng nhựa, hợp chất lưu huỳnh ...

Trong trường hợp chế biến dầu ít parafin nhận được từ dầu naphten và dầu hỗn hợp, lượng các thành phần không mong muốn được tách ra nhờ dung môi lựa chọn bị hạn chế. Sau khi làm sạch thường thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc cao. Các dầu nhờn này thường không được tách parafin, mà thêm phụ gia làm giảm nhiệt độ đông đặc đến giá trị mong muốn. Distilat dầu nhờn được làm sạch bằng phurphurol hoặc phenol. Trong một số trường hợp để làm sạch cũng sử dụng chất hấp phụ. Từ cặn dầu ít nhựa thường nhận được rafinat trong quá trình loại asphalten bằng propan hoặc loại asphalten bằng propan sau đó là làm sạch lựa chọn deasphatizat bằng phenol hoặc phurphurol. Phương án này được ứng dụng để sản xuất dầu nhờn cặn từ gudron tách ra từ dầu nhiều nhựa.



Hình 8.10. Sơ đồ sản xuất dầu nhờn chỉ số nhớt cao và parafin thương phẩm có ứng dụng các quá trình hydrocracking

Khi chế biến nguyên liệu dầu nhờn từ dầu parafin, rafinat được tách parafin, sau đó làm sạch bằng sét tẩy trắng hoặc làm sạch bằng hydro. Để sản xuất dầu nhờn gốc, parafin và serezin thương phẩm thường tiến hành làm sạch lựa chọn distilat và deasphalting, sau đó loại parafin, do chi phí hoạt động của quá trình loại parafin cao hơn quá trình làm sạch lựa chọn.

Dầu nhờn cặn được chế biến theo phương án khác. Trong sơ đồ phần cô được làm sạch lựa chọn bằng dung môi hơi (propan và hỗn hợp phenol với krezol). Trong trường hợp chế biến nguyên liệu có độ cốc cao, thí dụ như gudron, trong sơ đồ có thêm cụm loại asphalten.

Trong hình 8.10 là sơ đồ sản xuất dầu nhờn chỉ số nhớt cao và parafin thương phẩm có ứng dụng các quá trình hydrocracking, tách parafin, loại dầu và làm sạch bằng hydro parafin loại dầu. Để tách các phân đoạn xăng-krezol và gasoil nhẹ sinh ra trong hydrocracking với khối lượng lớn trong catalyzat,



trong cụm hydrocackinh cần có cụm cắt phân đoạn; trong cụm này catalyzat được phân tách ra thành hai hay nhiều phân đoạn dầu nhờn.

Để tăng chỉ số nhớt của dầu nhờn tiến hành làm sạch bằng hydro distilat dầu nhờn trước khi làm sạch lựa chọn, khi đó có thể tăng chỉ số nhớt (đến  $90 \div 100$ ) cho phép tăng hiệu suất rafinat và dầu nhờn loại sáp, đồng thời tăng tốc độ lọc.

Công nghệ sản xuất dầu nhờn không ngừng được cải tiến và hoàn thiện, trong đó có tạo thành các sơ đồ phức hợp phức tạp. Sơ đồ phức hợp bao gồm vài sơ đồ trong mỗi sơ đồ sản xuất được một số sản phẩm; tất cả các sơ đồ này được xây dựng ở cùng một nơi theo các cụm và hoạt động thống nhất. Khi thay thế các sơ đồ độc lập bằng các phức hợp cho phép làm giảm đầu tư và chi phí sản xuất, giảm diện tích xây dựng và nhân công, tăng hiệu suất làm việc. Tăng sản xuất dầu nhờn bằng cách hoàn thiện và tăng cường các quá trình riêng rẽ trong hệ thống dòng công nghệ thống nhất. Thí dụ, chế biến hai bậc bằng dung môi thay cho một bậc cho phép thu hồi được nhiều thành phần mong muốn của dầu nhờn.

## **CÂU HỎI**

Câu 1. Xử lý nguyên liệu bằng dung môi lựa chọn

Câu 2. Trình bày nhiệm vụ và các công nghệ tách sáp

## **BÀI 9. CÁC NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHO TỔNG HỢP HÓA DẦU**

**Mã bài: HD C9**

### **Giới thiệu**

Thành phần chủ yếu của dầu mỏ là hydrocacbon, thành phần này thay đổi theo bản chất của dầu mỏ. Các nguyên tố chính tham gia trong thành phần của dầu thô là cacbon và hydro. Hàm lượng hydro và cacbon trong các dầu khác nhau dao động trong khoảng tương đối hẹp: trung bình hàm lượng cacbon là  $83,5 \div 87\%$  và của hydro là  $11,5 \div 14\%$ . Hydrocacbon trong dầu mỏ gồm ba nhóm chính: parafin, naphten và aromat. Trong hầu hết các loại dầu mỏ hầu như không chứa olefin, loại hydrocacbon này chỉ gặp trong sản phẩm dầu mỏ.

Các hydrocacbon thu được trong chế biến dầu được ứng dụng làm nguyên liệu cho sản xuất các sản phẩm khác nhau. Từ dầu mỏ và khí hydrocacbon bằng các phương pháp chế biến hóa học có thể sản xuất các sản phẩm thuộc các nhóm năng lượng; sản phẩm phi năng lượng và sản phẩm hóa học. Các nguyên liệu hydrocacbon được phân chia thành những nhóm chính: parafin, olefin, aromat, naphten.

### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học sinh có khả năng:

1. Mô tả tính chất của các nguyên liệu như olefin, parafin, aromat trong tổng hợp hóa dầu.
2. Mô tả các ứng dụng của các nguyên liệu đó trong tổng hợp hóa dầu.

### **Nội dung**

1. Nguyên liệu parafin
2. Nguyên liệu olefin
3. Nguyên liệu aromat
4. Nguyên liệu naphten
5. Ứng dụng trong tổng hợp hóa dầu.

### **Các hình thức học tập**

- Nghe giảng trên lớp
- Đọc tài liệu
- Tìm hiểu đặc điểm tính chất của các nguyên liệu
- Tìm hiểu ứng dụng của các nguyên liệu này trong nhà máy lọc dầu

Thành phần chủ yếu của dầu mỏ là hydrocacbon, thành phần này thay đổi theo bản chất của dầu mỏ. Các nguyên tố chính tham gia trong thành phần

của dầu thô là cacbon và hydro. Hàm lượng hydro và cacbon trong các dầu khác nhau dao động trong khoảng tương đối hẹp: trung bình hàm lượng cacbon là  $83,5 \div 87\%$  và của hydro là  $11,5 \div 14\%$ . Do có hàm lượng hydro cao nên dầu mỏ có vị trí cao trong các nguồn tài nguyên thiên nhiên khác. Trong phần nhẹ của dầu thô với phân tử lượng của hydrocacbon không quá  $250 \div 300$  và sôi trong khoảng dưới  $300 \div 350^\circ\text{C}$  chứa các hydrocacbon có cấu trúc đơn giản nhất. Trong phân đoạn xăng thực tế chỉ có ba nhóm hydrocacbon: alcan ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ); cyclan (alkylcyclopentan và alkylcyclohexan- $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) và dãy hydrocacbon thơm gốc benzen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ). Trong các phân đoạn kerosen và gasoil có thành phần cơ bản là các hydrocacbon lưỡng ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ) và ba vòng ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ ).

Các hydrocacbon không no với liên kết không no trong mạng trong thực tế là không có trong dầu thô nguyên liệu. Chỉ tồn tại các trường hợp cá biệt trong một số dầu có chứa lượng không đáng kể hydrocacbon không no. Bên cạnh hydrocacbon, trong phần phân tử lượng thấp của dầu thô còn có các hợp chất hữu cơ dị nguyên tố: hợp chất oxi (oxit, phenol...); lưu huỳnh (mercaptan, sulfur, disulfur, thiophan...) và đôi khi cả hợp chất nitơ (pyridin, amin).

Khối lượng các chất này với nhiệt độ sôi trong khoảng dưới  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  là không lớn và phụ thuộc vào hàm lượng oxi, lưu huỳnh và nitơ tổng. Lưu ý rằng các các hợp chất hữu cơ dị nguyên tố: hợp chất oxi, lưu huỳnh và nitơ tập trung trong phần phân tử lượng cao của dầu thô. Tuy nhiên trong các nhà máy chưng cất (thí dụ dầu lưu huỳnh) do phân hủy nhiệt các hợp chất dị nguyên tố phức tạp, trong sản phẩm sáng sẽ tích lũy lượng đáng kể hợp chất lưu huỳnh phân tử lượng thấp (10% hoặc cao hơn). Chú ý rằng trong các hợp chất oxi, lưu huỳnh và nitơ các dị nguyên tố này liên kết với các radical hydrocacbon khác nhau và với một đơn vị khối lượng các nguyên tố này có 10-20 phần cacbon và hydro.

Phần phân tử lượng cao (có nhiệt độ sôi trên  $350^\circ\text{C}$ ) của dầu có thành phần hóa học phức tạp hơn. Phần này bao gồm mazut, phân đoạn dầu nhờn và gudron. Phân tử lượng trung bình của phần này dao động từ 300 đến 1000. Số nguyên tử cacbon cao nhất trong hợp chất hữu cơ không cao hơn 140-150, ứng với phân tử lượng 2000-2500. Trong phần này các chất có thành phần và cấu trúc rất khác nhau, như các parafin phân tử lượng cao; cycloparafin đơn, hai và ba vòng với mạch parafin nhánh ngắn hoặc dài; các hydrocacbon thơm đơn, hai và ba vòng với mạch parafin nhánh ngắn hoặc

dài; các hydrocacbon naphten - thơm có số vòng từ 2 đến 7 vòng với mạch parafin nhánh ngắn hoặc dài và các hợp chất đa vòng.

Cấu tạo và tính chất của các thành phần dầu mỏ được phân loại và đặc trưng trong các phần sau.

## 1. Nguyên liệu parafin

Các hydrocacbon dãy  $C_nH_{2n+2}$  có mặt trong tất cả các dầu thô và là một trong những thành phần chính của dầu thô. Sự phân bố của chúng trong các phân đoạn dầu không đồng nhất, chúng tập trung chủ yếu trong phân đoạn khí và xăng - kerosen, trong phân đoạn dầu nhớt hàm lượng của chúng giảm mạnh. Trong một số dầu thô trong phân đoạn sôi cao hầu như không chứa parafin. Hydrocacbon parafin có hai loại n-parafin và iso-parafin. Trong nhóm parafin có các nguyên tử từ phân tử lượng nhỏ như metan đến phân tử lượng lớn có tới 100 nguyên tử cacbon trong phân tử, phần lớn những cấu trúc mạch nhánh là đồng phân và số đồng phân, theo lý thuyết, tăng khi số phân tử cacbon trong phân tử tăng, số đồng phân sẽ rất lớn trong các phân đoạn nặng. Dãy n-parafin có thể rất dài, đôi khi số nguyên tử cacbon trong mạch lên tới 50. Do đó trong dầu mỏ có các hydrocacbon parafin từ  $CH_4$  đến  $C_{50}H_{102}$  hoặc lớn hơn.

Trong điều kiện bình thường các parafin từ metan đến butan ( $C_1-C_4$ ) ở trạng thái khí, từ  $C_5$  đến  $C_{16}$  ở trạng thái lỏng và từ  $C_{17}$  trở lên - trạng thái rắn. Khoảng bay hơi của n-parafin tương ứng với điểm sôi của các cấu tử và phụ thuộc vào độ dài của mạch n-parafin. n-Parafin có tỷ trọng thấp hơn các nhóm hydrocacbon khác khi có cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử, điều này giải thích vì sao dầu parafin thường là loại nhẹ có tỷ trọng thấp.

Sự khác nhau giữa n-parafin và iso-parafin được thể hiện rõ rệt nhất trong tỷ trọng và điểm sôi. Sự khác nhau quan trọng và được quan tâm là tính chất cháy của hai loại parafin này, dẫn đến tính kích nổ của chúng trong động cơ (liên quan đến trị số octan) và tính tự bốc cháy khi bị nén dưới áp suất (liên quan đến trị số xetan). n-Parafin trong nhiên liệu diesel làm việc trong điều kiện nhiệt độ thấp dễ kết tinh vì n-parafin có nhiệt độ đông đặc cao hơn iso-parafin.

### 1.1. Hydrocacbon parafin khí.

Các hydrocacbon  $C_1-C_4$ : metan, etan, propan, butan, isobutan và 2,2-dimetylpropan trong điều kiện bình thường ở trạng thái khí. Tất cả các hydrocacbon này tham gia trong thành phần của khí thiên nhiên và khí đồng hành. Các mỏ khí gồm ba loại: mỏ khí, khí condensat và dầu. Khí từ mỏ loại

thứ nhất được gọi là khí thiên nhiên và có thành phần chủ yếu là metan. Bên cạnh metan còn có etan, propan, butan, hơi pentan và hydrocacbon cao hơn và một số thành phần phi hydrocacbon: khí chua, nitơ và đôi khi cả hydrosulfua. Mỏ khí thiên nhiên lớn nhất hiện nay ở Việt Nam là Nam Côn Sơn có thành phần metan trên 80%.

Khí từ mỏ khí - condensat khác với các khí khác là trong thành phần của nó cùng với metan có lượng lớn đồng đẳng của  $C_{5+}$ . Các khí này khi thoát ra khỏi mỏ khí sẽ ngưng tụ và chuyển thành dạng condensat. Việc hình thành các mỏ khí - condensat có liên quan tới sự hòa tan của dầu trong khí ở điều kiện áp suất cao trong chiều sâu của mỏ. Tỷ trọng của etan và propan ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tới hạn ở áp suất 750 atm cao hơn tỷ trọng của dầu thô và do đó các hydrocacbon lỏng của dầu có thể hòa tan trong khí nén. Thành phần của khí từ mỏ khí - condensat sau khi tách condensat gần giống như thành phần của khí khô tiêu biểu.

Khí từ các mỏ dầu được gọi là khí đồng hành. Khí này hòa tan trong dầu và tách ra khỏi dầu khi lên đến bề mặt. Thành phần khí đồng hành khác xa với khí khô, trong đó có chứa lượng đáng kể etan, propan, butan và hydrocacbon nặng hơn. Do đó chúng thuộc nhóm khí béo. Khí đồng hành là nguyên liệu khí tự nhiên cần thiết cho tổng hợp hóa dầu. Từ các khí này nhận được xăng khí nhẹ nhất, là phụ gia cần thiết cho xăng thương phẩm và khí nén hóa lỏng là nhiên liệu. Etan, propan, butan sau khi tách chiết là nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu.

## **1.2. Hydrocacbon parafin lỏng.**

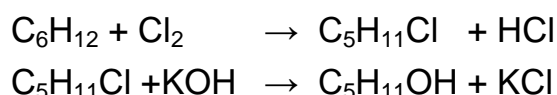
Các hydrocacbon từ  $C_5$  đến  $C_{16}$  là chất lỏng. Theo nhiệt độ sôi pentan, hexan, heptan, octan, nonan, decan và các đồng phân của chúng trong chưng cất sẽ rơi vào distilat xăng. Như đã biết nhiệt độ sôi của các hydrocacbon mạch nhánh thấp hơn nhiệt độ sôi của các hydrocacbon mạch thẳng tương ứng. Trong thế kỷ 19 các nhà khoa học Hoa kỳ đã tìm thấy trong dầu Trung Đông có chứa các parafin mạch thẳng  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$  và cao hơn. Trong những năm 1895 - 1905 các nhà nghiên cứu khẳng định rằng trong dầu có các hydrocacbon mạch thẳng đến  $C_{18}$  và đôi khi đến  $C_{28}$ . Đồng thời họ cũng chứng minh rằng trong dầu có isopentan, isohexan, isoheptan và isodecan.

Kết quả nghiên cứu thành phần hydrocacbon của 77 dầu khác nhau trên thế giới các nhà nghiên cứu Nga đã cho thấy các alcan  $C_6 \div C_8$  trong phân đoạn  $60 \div 75^\circ\text{C}$  và  $95 \div 122^\circ\text{C}$  ở dạng n-parafin và dạng cấu trúc phân nhánh yếu. Trong các hydrocacbon nonan đã tìm thấy 8 đồng phân trong dầu Trung

Đồng. Trong các hydrocacbon C<sub>10</sub> đã tìm thấy decan, 2,3 và 4-metylnonan và 5 đồng phân của trimetyl, 2 đồng phân của tetrametyl. Có khoảng một nửa số đồng phân C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> đã tìm thấy trong dầu.

Các hydrocacbon C<sub>11</sub> ÷ C<sub>16</sub>: undecan, dodecan, tridecan, tetradecan, pentadecan và hexadecan (xetan) khi chưng cất rơi vào phân đoạn kerosen. Các hydrocacbon này hiện diện trong nhiều dầu thô.

Thành phần của parafin trong dầu thô rất khác nhau. Trong phân đoạn sáng chúng dao động trong khoảng 10 ÷ 70%. Về phương diện hóa học các hydrocacbon alcan bền với tác dụng của phần lớn các hóa chất ở nhiệt độ thường. Chúng không oxi hóa, không tác dụng với axit sulfuric và axit nitric. Chúng có khả năng tham gia vào phản ứng với clo và các halogen khác. Phản ứng này được ứng dụng trong tổng hợp phụ gia từ các parafin phân tử lượng cao và tổng hợp rượu amin từ pentan. Trong trường hợp thứ nhất nhờ có cloparafin chiều dài mạch nhánh trong naphtalin, phenol và các chất hữu cơ được kéo dài ra thông qua phản ứng alkyl hóa. Trong trường hợp thứ hai clopentan được chế biến bằng kiềm và chuyển hóa thành hỗn hợp rượu amin:



Trong điều kiện đặc biệt (400°C, dư metan) từ metan thu được clorua metylen, cloroform và tetraclorua cacbon. Từ metan ở 300 ÷ 500°C nhận được cloetyl. Ở nhiệt độ cao và trong điều kiện có các xúc tác khác nhau hydrocacbon parafin có thể tham gia vào phản ứng nitrat hóa, alkyl hóa với hydrocacbon không no và oxi hóa. Tất cả các phản ứng này có ý nghĩa công nghiệp. Ở nhiệt độ cao alcan bị phân hủy nhiệt.

### 1.3. Hydrocacbon parafin rắn.

Hexadecan C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> nóng chảy ở 18,1°C. Khi phân tử lượng của hydrocacbon C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> cấu trúc thẳng tăng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tăng dần. Khi phân nhánh, đặc biệt là khi nhánh phụ chuyển vào trung tâm và khi tăng số nhóm thế và tăng mạch nhánh nhiệt độ nóng chảy của đồng phân giảm so với hydrocacbon mạch thẳng.

Parafin rắn có mặt trong tất cả các dầu thô, nhưng với khối lượng thường không nhiều (từ vài phần ngàn đến 5%). Trong dầu parafin điển hình hàm lượng của chúng là 7-12%. Dầu Việt Nam đặc biệt có hàm lượng parafin cao, thí dụ trong dầu Bạch Hổ hàm lượng này là 21,3 ÷ 32,5% tùy thuộc vào địa tầng, còn của dầu Đại Hùng tầng Mioxen là 16% [4].

Parafin trong dầu thô tồn tại trong dung dịch, hoặc trong trạng thái tinh thể. Khi chưng cất mazut các parafin rơi vào các phân đoạn dầu nhờn có thành phần từ  $C_{17}$  đến  $C_{35}$ . Trong gudron tập trung các hydrocacbon nóng chảy cao  $C_{36} \div C_{53}$ . Tất cả các hydrocacbon cấu trúc thường đến  $C_{36}$  có trong các dầu thô khác nhau. Nghiên cứu các parafin rắn tách ra từ các phân đoạn dầu nhờn khác nhau người ta thấy rằng, trong đó có các hydrocacbon  $C_nH_{2n+2}$  cấu trúc thường và phân nhánh ít.

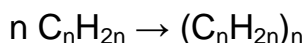
Bên cạnh hydrocacbon  $C_nH_{2n+2}$  trong dầu còn có các chất hữu cơ rắn, cấu trúc vòng có khả năng kết tinh. Các chất này không tham gia vào thành phần của parafin mà vào thành phần của serezin. Serezin là hỗn hợp của các hydrocacbon có phân tử lượng cao hơn và nhiệt độ nóng chảy cao hơn, chúng tách ra hoặc từ sản phẩm cặn, hoặc từ nhiên liệu khoáng. Khi sản xuất dầu nhờn độ nhớt cao từ sản phẩm cặn cần tiến hành tách parafin. Sản phẩm phụ của quá trình này là sáp, petrolatum – là nguyên liệu cơ bản để sản xuất serezin. Serezin có thành phần và tính chất khác với parafin. Nhiệt độ nóng chảy của parafin sản phẩm là  $45 \div 54^\circ\text{C}$ , còn của serezin là  $65 \div 88^\circ\text{C}$ . Parafin dễ dàng kết tinh ở dạng bản mỏng hoặc sợi phẳng; serezin có cấu trúc mịn và khó kết tinh. Nhiệt độ sôi của parafin là đến  $550^\circ\text{C}$ , còn của serezin – trên  $600^\circ\text{C}$ . Phân tử lượng của parafin thấp hơn 500, còn của serezin là  $500 \div 700$ . Về tính chất hóa học serezin ít trơ hơn parafin. Nó phản ứng mãnh liệt với axit sulfuric đậm đặc, axit clo sulfur ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ) khi nung nóng và sinh ra HCl. Parafin, ngược lại, rất bền vững với tác dụng của các chất tác dụng mạnh và chất oxi hóa. Thành phần hóa học của serezin phức tạp hơn và được nghiên cứu chưa đầy đủ, nó phụ thuộc vào nguyên liệu. Trong thành phần của serezin có các hydrocacbon  $C_nH_{2n+2}$  phân nhánh và các isoparafin này trong mạch cacbon có thể ở dạng cycloparafin và radical thơm hoặc hydrocacbon vòng với mạch nhánh dài.

## **2. Nguyên liệu olefin**

Trong dầu mỏ rất ít gặp hydrocacbon olefin và với khối lượng rất nhỏ. Có thể bắt gặp chúng trong các dầu Bacu, dầu Trung đông và một số dầu khác. Lượng lớn olefin và các hydrocacbon không no khác là sản phẩm của chuyển hóa phá hủy dầu thô. Các hydrocacbon này có khả năng phản ứng cao và do đó chúng dễ polymer hóa, tạo nhựa, làm giảm thời gian làm việc và tồn trữ sản phẩm dầu. Hydrocacbon không no là thành phần không mong muốn đối với nhiên liệu động cơ và dầu bôi trơn. Nhiều hydrocacbon không no - acetylen, etylen, propylen, butylen, butadien, có ứng dụng rộng rãi trong sản

xuất polyetylen, polypropylen, alcohol và cao su tổng hợp, chất dẻo và các sản phẩm khác.

Các hydrocacbon không no có cơ chế chuyển hóa hóa học đa dạng nhất. Thí dụ, đối với olefin nhiệt độ có ảnh hưởng quyết định hướng chuyển hóa. Ở nhiệt độ thấp và áp suất cao diễn ra phản ứng trùng hợp:



Áp suất càng cao polymer hóa càng sâu. Theo cơ chế polymer hóa trong sản phẩm phản ứng các hydrocacbon không no cấu trúc phân nhánh sẽ tích tụ lại. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ xác suất nhiệt động polymer hóa giảm nhanh và cân bằng chuyển về phía ngược lại. Ở nhiệt độ trong khoảng 300 ÷ 400°C, phụ thuộc vào phân tử lượng của alcen về nhiệt động cả phản ứng polymer hóa và phản ứng phân hủy đều có thể diễn ra và yếu tố quyết định là tốc độ phản ứng. Năng lượng hoạt hóa của polymer hóa thấp hơn phân hủy, do đó tốc độ trùng hợp cao hơn. Trong phản ứng này đặc điểm của sản phẩm cuối phụ thuộc vào thời gian cracking. Thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng nhiệt độ cao càng dài phân hủy sản phẩm càng sâu. Trong điều kiện cracking thông thường (nhiệt độ 500°C, áp suất 70 atm) olefin tạo thành từ phân hủy các hợp phần no của nguyên liệu hoặc do trùng hợp các alcen phân tử lượng thấp trong giai đoạn đầu của cracking, sẽ diễn ra phản ứng phân hủy là chính. Phân hủy olefin có thể diễn ra theo các hướng:

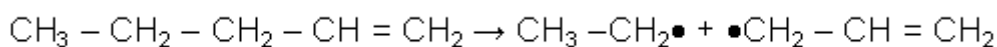
1.  $\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow 2\text{C}_m\text{H}_{2m}$  (depolymer hóa)
2.  $\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_q\text{H}_{2q}$  (phân hủy)
3.  $\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m-2} + \text{C}_q\text{H}_{2q+2}$  (phân hủy)
4.  $\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m+2} + \text{C}_q\text{H}_{2q} + \text{C}_p\text{H}_{2p-2}$  (trùng ngưng phân hủy)
5.  $\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m-2} + \text{H}_2$  (trùng ngưng phân hủy)

Theo phân tích đặc điểm năng lượng của olefin, liên kết C-C ở vị trí  $\beta$  so với liên kết đôi có năng lượng phân ly thấp nhất. Điều này được gọi là nguyên tắc liên kết  $\beta$ , xác định vị trí có xác suất phân hủy cao nhất trong mạch hydrocacbon. Trong các phản ứng khác cắt đứt hydro ra khỏi nguyên tử cacbon cũng diễn ra tại cacbon  $\beta$  dễ hơn.

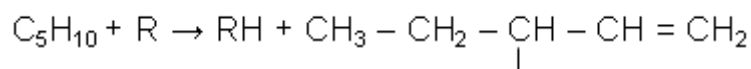
Độ bền nhiệt của olefin cao xấp xỉ với độ bền của alcan. Trong sản phẩm lỏng của cracking có chứa một lượng alcen phân nhánh. Nguồn gốc của các hydrocacbon này là các iso-olefin phân tử lượng cao - là sản phẩm phân hủy alcan.



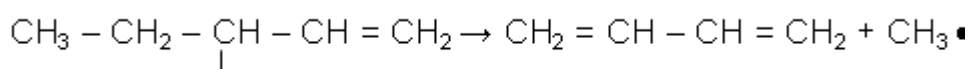
Cơ chế phân hủy alken cũng giống như alkan diễn ra theo phản ứng chuỗi. Phân hủy đầu tiên diễn ra tại liên kết  $\beta$ , sinh ra hai gốc. Thí dụ, từ pentan:



Tiếp theo:



Radical  $\text{C}_5\text{H}_9\cdot$  rất không bền và ngay lập tức chuyển hóa thành divinil và radical metyl:



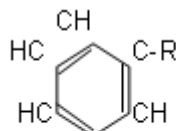
Phát triển tiếp của phản ứng chuỗi diễn ra qua việc tạo thành radical metyl. Cơ chế này giải thích tại sao từ pentan tạo thành divinil và metan:



Ở nhiệt độ cao hơn ( $600 \div 700^\circ\text{C}$ ) phản ứng tương tự cũng diễn ra đối với các olefin thấp  $\text{C}_2 \div \text{C}_4$ .

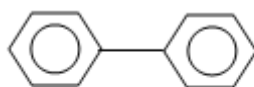
### 3. Nguyên liệu aromat ( hydrocacbon thơm)

Hydrocacbon aromat trong dầu thô có công thức tổng quát là  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ . Đa phần trong dầu thô, các hydrocacbon aromat thường là dẫn xuất của benzen:



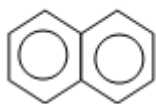
Alkyl (R) Benzen

Cấu tạo vòng kiểu này tạo cho chúng có độ bền nhiệt rất cao. Ngày nay trong dầu đã tìm thấy nhiều dẫn xuất của benzen ( $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ ) có một, hai, ba và bốn chất thế trong nhân. Chất thế thường là radical metyl. Như vậy, có thể cho rằng hydrocacbon thơm đơn vòng trong dầu là polymetyl benzen. Các hydrocacbon aromat trong các phân đoạn dưới  $200^\circ\text{C}$  là dẫn xuất benzen rất khác nhau. Các dẫn xuất tạo ra do nối kết các nhân benzen với nhau qua cầu nối:



Diphenin ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ )

Dẫn xuất từ sự ghép kề nhau giữa các nhân benzen:



Naphtalen ( $C_{10}H_8$ )



Atraxen ( $C_{14}H_8$ )

Hàm lượng tổng của hydrocacbon aromat trong dầu thấp hơn nhiều so với alcan và hydrocacbon vòng và trong phân đoạn dưới  $200^{\circ}C$  dao động trong khoảng  $5 \div 25\%$ .

Trong thành phần dầu thô hydrocacbon aromat có số vòng từ một đến bốn. Sự phân bố của chúng trong các phân đoạn khác nhau. Trong dầu nặng hàm lượng của chúng tăng nhanh khi nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng. Trong các dầu tỷ trọng trung bình và giàu hydrocacbon naphten hydrocacbon aromat phân bố trong các phân đoạn xấp xỉ nhau. Trong các dầu nhẹ, giàu phân đoạn xăng, hàm lượng hydrocacbon aromat giảm nhanh khi nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng.

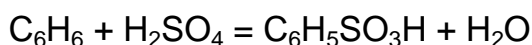
Hydrocacbon aromat của phân đoạn xăng (sôi trong khoảng  $30 \div 200^{\circ}C$ ) gồm các dẫn xuất benzen. Trong phân đoạn kerosen ( $200 \div 300^{\circ}C$ ) bên cạnh dẫn xuất benzen còn có dẫn xuất của naphtalin và các dẫn xuất gần như hydrocacbon aromat ngưng tụ hai vòng dạng  $C_nH_{2n-12}$ , nhưng với hàm lượng nhỏ. Hydrocacbon dạng này với axit picril ( $HC_6H_2(NO_2)_3$ ) cho dẫn xuất kết tinh – picrat. Bằng cách này chúng được tách ra khỏi dầu và sau đó picrat được đồng nhất hóa. Hàm lượng hydrocacbon aromat trong phân đoạn kerosen - gasoil luôn cao hơn trong phân đoạn xăng một chút và hàm lượng trung bình là  $15 \div 35\%$ . Các hydrocacbon aromat hai vòng ngưng tụ ở dạng diphenil metan trong dầu thô với khối lượng có thể ghi nhận.

Trong các phân đoạn nặng có các hydrocacbon aromat đa vòng phức tạp với hai, ba, bốn và năm vòng benzen. Hydrocacbon aromat của phân đoạn gasoil nặng ( $400 \div 500^{\circ}C$ ) gồm chủ yếu là naphtalin và atraxen. Trong cặn chưng cất đã tách asphanten của dầu Romaskin (Nga) người ta thấy, bên cạnh parafin rắn và hydrocacbon naphten có hydrocacbon thơm rắn với nhiệt độ nóng chảy là  $32^{\circ}C$ .

Về tính chất hóa lý hydrocacbon aromat khác với alcan và cyclan. So với các hydrocacbon nhóm khác chúng có tỷ trọng cao nhất và chỉ số khúc xạ cao hơn. Về độ nhớt chúng chiếm vị trí trung gian giữa parafin và naphten. Benzen, p-xylene, tetra-, penta- và hexametylbenzen nóng chảy ở nhiệt độ cao

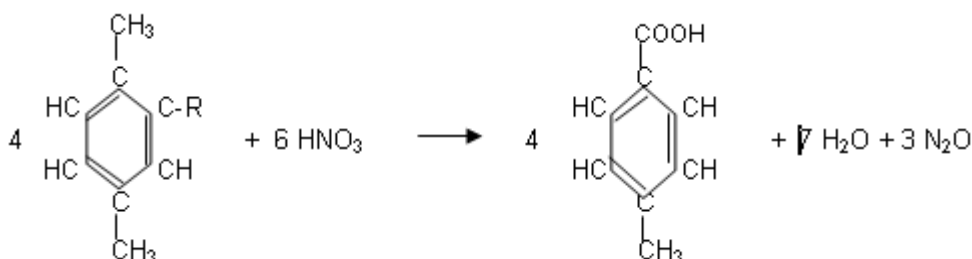
hơn 0°C. Một số hydrocacbon aromat khác có nhiệt độ nóng chảy cao và trong dầu chúng ở trạng thái hòa tan.

Hydrocacbon aromat tương đối dễ tham gia vào các phản ứng thế khác nhau. Đặc trưng nhất là các phản ứng halogen hóa, sulfat hóa, nitrit hóa và oxi hóa mạch nhánh, alkyl hóa, dealkyl hóa và hydro hóa nhân benzen. Trong sulfat hóa benzen và các dẫn xuất trong axit sulfuric đậm đặc tạo thành monosulfur axit:

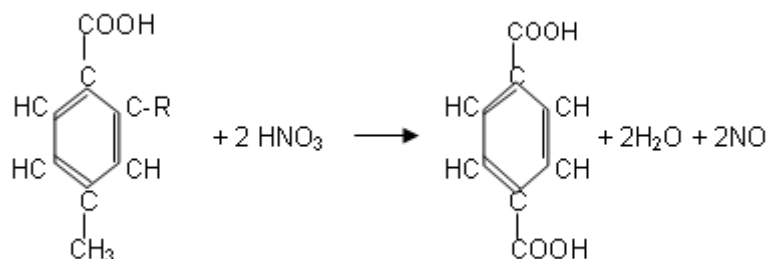


Trong sulfat hóa dẫn xuất benzen nhóm sulfor ưu tiên nằm ở vị trí para và khó nằm tại vị trí orto. Do đó toluen, m- và o-xylene sulfat hóa dễ dàng hơn para-xylene, trong đó vị trí para bị radical chiếm giữ. Nhóm thế hexa với axit sulfuric nói chung không phản ứng. Dẫn xuất benzen với mạch nhánh dài sulfat hóa khó khăn hơn. Khi tương tác với axit sulfuric khói (oleum) nhận được di- và trisulfur axit. Chế biến hydrocacbon aromat bằng hỗn hợp  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  tạo dẫn xuất nitơ. Phản ứng diễn ra dần dần. Nhóm nitrat định hướng nhóm nitrat tiếp theo vào vị trí meta. Trong nitrat hóa dẫn xuất benzen nhóm alkyl định hướng nhóm nitrat vào vị trí orto và para. Dẫn xuất nitrat tạo ra theo cách này là nhiều nhất. Hai phản ứng sulfat hóa và nitrat hóa được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu cấu trúc hydrocacbon aromat trong dầu mỏ và có ý nghĩa lớn trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ.

Khi oxi hóa dẫn xuất benzen bằng các chất oxi hóa khác nhau hoặc bằng không khí nhóm alkyl nhánh chuyển hóa thành nhóm carboxin. Như vậy, có thể nhận được các axit aromat tương ứng. Phản ứng này có ý nghĩa thực tế to lớn trong tổng hợp diacid phtalen. Thí dụ, axit terephtalen hiện nay là nguyên liệu quan trọng nhất cho tổng hợp sợi polyester. Chúng có thể được điều chế từ 1,4- diethylbenzen, 1,4- diisopropylbenzen hoặc từ p-xylene. Một trong những phương pháp oxi hóa p-xylene là tiến hành trong pha lỏng ở nhiệt độ cao, dư axit nitric. Trước tiên tạo thành axit toluil:



Sau đó axit toluil oxi hóa tiếp thành axit terephtelin:



Khi có xúc tác, thí dụ  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mạch nhánh trong benzen kéo dài nhờ tương tác với các hydrocacbon không no. Phản ứng này được gọi là alkyl hóa benzen, có ý nghĩa trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ.

Dưới tác dụng của xúc tác hydro hóa (Pt, Pd, Ni) dưới áp suất hydro vòng benzen bão hòa hydro và chuyển hóa thành cyclohexan. Bằng cách này hydrocacbon thơm đa vòng có thể bị hydro hóa một phần hoặc hoàn toàn.

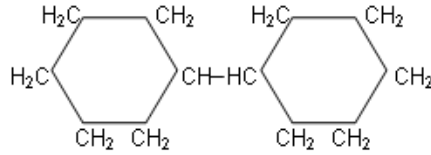
Đặc điểm của hydrocacbon aromat là chúng có khả năng tạo thành phức với các chất khác nhau. Khi có axit sulfuric chúng tạo thành với formandehid một chất phức tạp – formalit kết tủa

#### 4. Nguyên liệu naphten

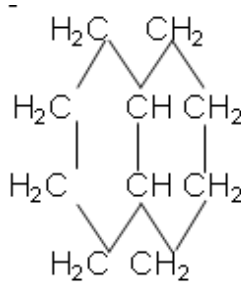
Loại hydrocacbon này cũng hiện diện trong dầu thô và các sản phẩm dầu với tỷ lệ rất khác nhau. Trong thực tế người ta biết có các loại dầu parafin và naphten. Thí dụ, phần lớn các dầu Bacu chứa tới 80% là hydrocacbon naphten. Các hydrocacbon naphten có công thức tổng quát là  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Đặc điểm của hydrocacbon naphten là trong vòng no của nó có chứa năm hoặc sáu nguyên tử cacbon (cyclopentan và cyclohexan). Trong các vòng có khi một nguyên tử hydro được thay thế bằng một mạch khác tạo thành nhánh bên, như etylcyclopentan, decylcyclohexan. Các vòng bão hòa có thể kết hợp với nhau (Decalin, tetracyclenaphten). Hydrocacbon naphten có vòng bảy trở lên rất ít gặp trong dầu mỏ. Những hydrocacbon naphten có 2 ÷ 3 vòng sáu cạnh ngưng tụ cũng gặp trong dầu thô nhưng với hàm lượng nhỏ. Các cyclan đơn giản như cyclopropan và cyclobutan và các dẫn xuất của chúng không tìm thấy trong dầu mỏ. Tính toán cho thấy trong dầu mỏ chứa hàm lượng lớn nhất là metylcyclohexan, cyclohexan và một số dẫn xuất dimetyl cyclopentan.

Ngày nay người ta cũng đã tìm thấy các hydrocacbon naphten với số nguyên tử cacbon trong vòng trên sáu. Trong xăng và một phần trong kerosen có các naphten đơn vòng ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) dãy cyclopentan và cyclohexan mạch nhánh ngắn.

Cấu trúc của hydrocacbon naphten trong phân đoạn trên  $200^\circ\text{C}$  được nghiên cứu không đầy đủ. Người ta đã tìm thấy dicyclohexil:



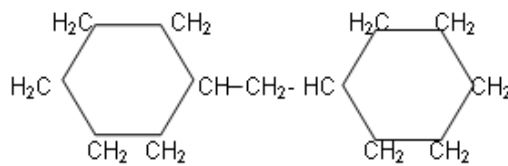
Trong một số dầu khác tìm thấy decalin là  $C_nH_{2n-2}$  với vòng sáu cạnh ngưng tụ



Trong thời gian gần đây trong các dầu mỏ Nga cũng phát hiện được nhiều dẫn xuất của cyclohexan và decalin, có nhiệt độ sôi trên  $170 \div 200^\circ C$ . Chúng gồm bi-, tri-, tetraalkyl cyclohexan, 1- và 2- metyldecalin, etyldecalin, dimetyldecalin, trimetyldecalin, tetrametyldecalin.

Bên cạnh naphten đơn vòng trong dầu cũng có naphten đa vòng ( $C_nH_{2n-2}$ ,  $C_nH_{2n-4}$ ,  $C_nH_{2n-6}$ ). Các naphten cao là dẫn xuất của các hệ đa vòng ngưng tụ và không ngưng tụ với số vòng từ 2 đến 6 và các vòng có thể chứa 5 hoặc 6 nguyên tử cacbon. Trung bình các naphten vòng 5 cạnh trội hơn vòng 6 cạnh.

Hydrocacbon không ngưng tụ có thể là dẫn xuất của dicyclopentyl, cyclopentyl - cyclohexyl, dicyclohexyl, và hệ bicyclo với cầu cacbon, như:



Dicyclohexylmetan

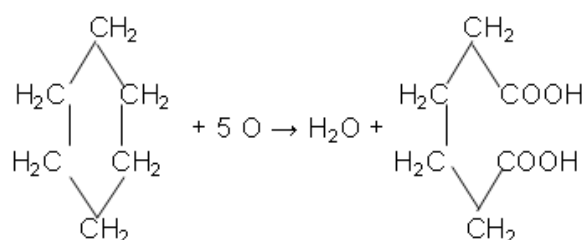
Tuy nhiên lượng naphten đa vòng chính có cấu trúc ngưng tụ.

Phân tích cấu trúc nhóm cho thấy, số nguyên tử cacbon trong mạch nhánh của hydrocacbon naphten rất khác nhau, từ  $3 \div 10$  trong phân đoạn trung bình, đến  $20 \div 28$  trong phân đoạn sôi cao. Hydrocacbon vòng phân tử lượng cao với số nguyên tử cacbon trong mạch parafin lớn không thuộc nhóm naphten mà thuộc nhóm hỗn hợp hydrocacbon parafin - cycloparafin. Naphten đa vòng với mạch parafin dài có nhiệt độ nóng chảy cao và do đó trong chế biến dầu serezin rơi vào thành phần các parafin.

Theo hàm lượng tổng hydrocacbon naphten chiếm ưu thế hơn các hydrocacbon nhóm khác và hàm lượng trung bình của chúng trong dầu mỏ dao động từ 25 đến 75%. Naphten có mặt trong tất cả các dầu mỏ và hiện diện trong tất cả các phân đoạn dầu. Sự phân bố naphten trong các phân đoạn rất khác nhau. Trong một số dầu mỏ hàm lượng naphten tăng khi phân đoạn nặng dần, còn trong các dầu khác nó lại không thay đổi trong các phân đoạn. Hiện nay trong phân đoạn xăng của các dầu khác nhau người ta phát hiện được trên 50 hydrocacbon naphten khác nhau.

So với nhóm hydrocacbon parafin có cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử thì nhóm hydrocacbon naphten có nhiệt độ đông đặc và tỷ trọng cao hơn và có hàm lượng hydro thấp hơn. Nhiệt độ sôi của các hydrocacbon cyclohexan cao hơn đồng phân cyclopentan tương ứng khoảng 30°C.

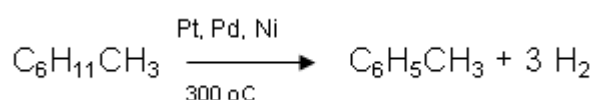
Theo tính chất hóa học naphten gần với alcan. Các hydrocacbon này được đặc trưng bằng phản ứng với halogen và axit nitric. Trong các phản ứng này thu được dẫn xuất halogen và nitro bậc hai và ba. Oxi hóa naphten đơn vòng bằng chất oxi hóa (axit nitric, permanganat kali) ở nhiệt độ cao diễn ra oxi hóa mạch nhánh thành oxit cacbon và nước, còn vòng bị mở để tạo thành diaxit. Phản ứng này có ý nghĩa công nghiệp quan trọng trong điều chế axit adipil từ cyclohexan:



Axit adipil là bán sản phẩm trong tổng hợp sợi capron. Khi nung nóng cùng axit sulfuric đậm đặc các hydrocacbon cyclohexan dehydro hóa một phần thành aromat; kết quả là tạo thành sulforaxit thơm:

1.  $\text{C}_6\text{H}_{12} + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + 12 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{SO}_2$
2.  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

Ở nhiệt độ thấp naphten không phản ứng với axit sulfuric và nitric. Phản ứng Zelinski- dehydro hóa hydrocacbon cyclohexan thành hydrocacbon aromat rất nổi tiếng:

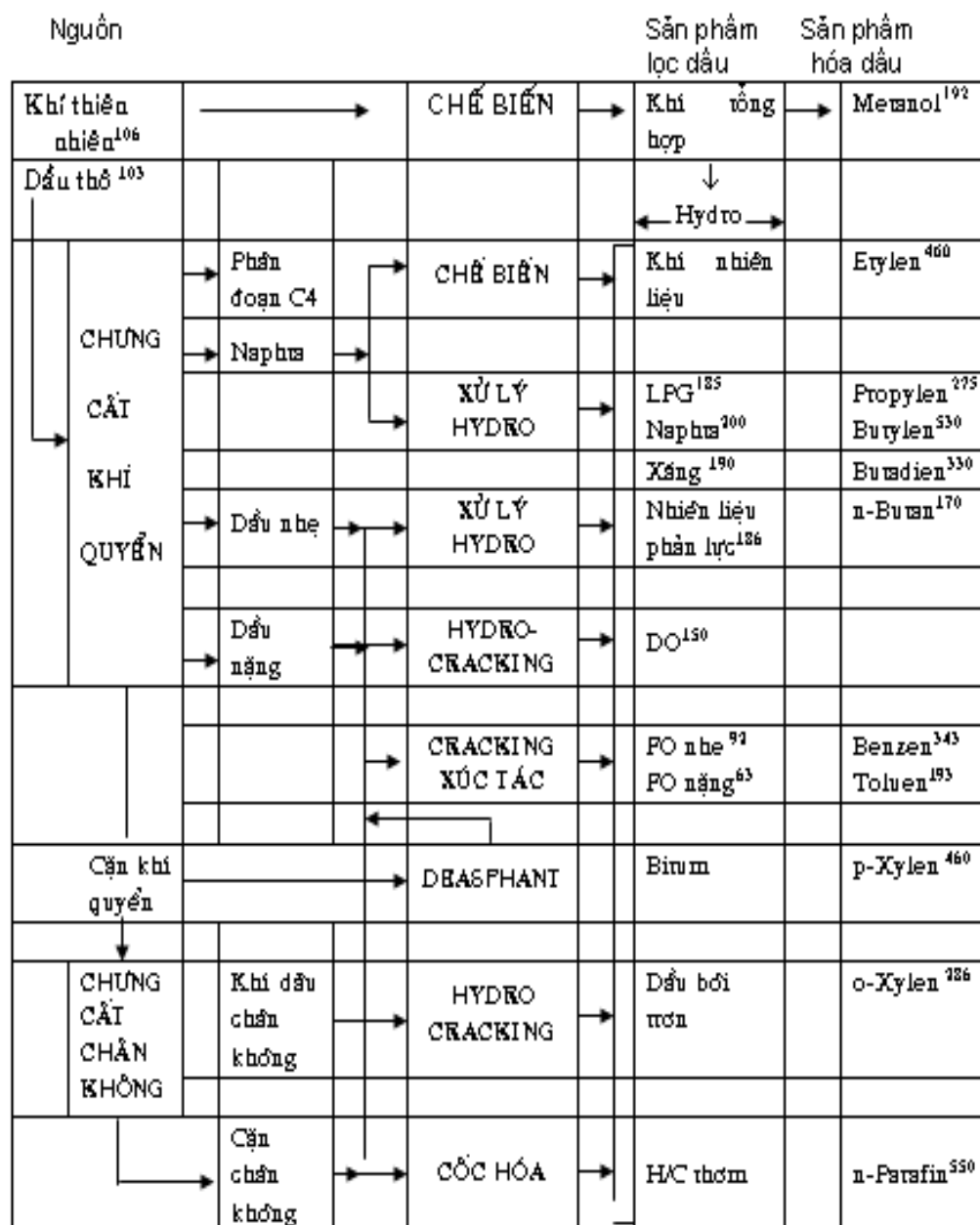


Sử dụng các phản ứng nitrat hóa hoặc dehydro hóa có vai trò quan trọng trong việc hình thành cấu trúc cyclan. Hiện nay người ta sử dụng phản ứng Zelinski trong nghiên cứu hydrocacbon polymetyl cao, để xác định vòng hexan trong cấu trúc phức tạp. Trong công nghiệp dehydro hóa là một trong những phương pháp tổng hợp hydrocacbon aromat từ dầu mỏ, là nguyên liệu cần thiết cho tổng hợp hóa dầu.

Tăng nhiệt độ và với sự tham gia của các chất xúc tác khác nhau naphten phá hủy và đồng phân hóa có thay đổi số nguyên tử cacbon trong vòng.

## **5. Ứng dụng trong tổng hợp hóa dầu**

### **5.1.Các sản phẩm từ dầu và khí**



Hình 9.10. Sản phẩm lọc và hóa dầu và giá thị trường (Market Price (\$/t) based on USGC April 1994)

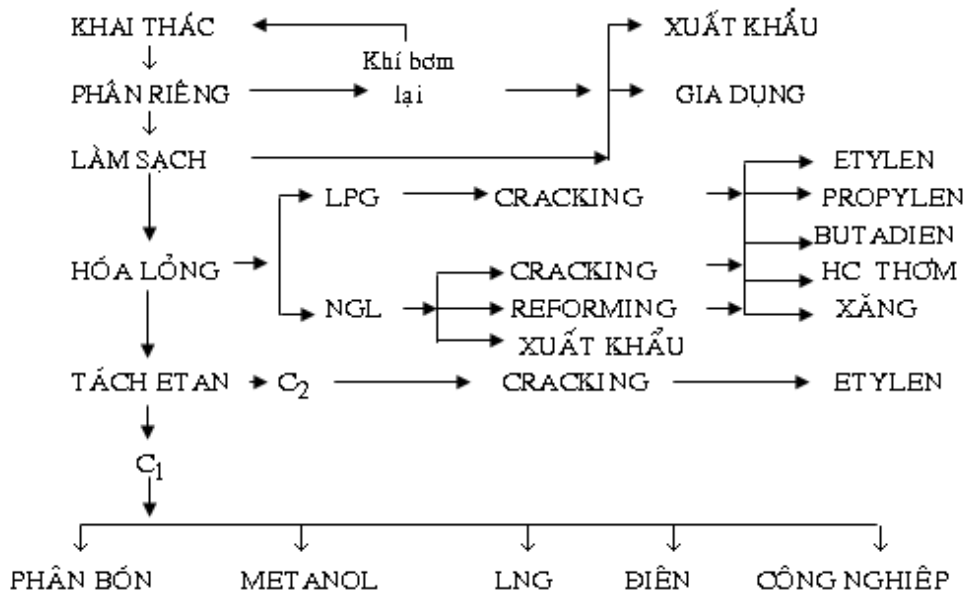
Các sản phẩm cơ bản từ chế biến dầu và khí được trình bày tóm tắt trong hình 9.1. Các số bên cạnh sản phẩm là giá thành của chúng.

Các sản phẩm từ dầu và khí được gọi là sản phẩm hóa dầu. Các sản phẩm này rất đa dạng, chiếm tới 90% các sản phẩm hữu cơ mà con người sản xuất được.

Khí thiên nhiên và khí đồng hành là những nguyên liệu quý cho sản xuất nhiên liệu và tổng hợp hóa dầu. Sơ đồ xử lý và chế biến sơ cấp khí đồng hành trình bày trong hình 9.1. Các sản phẩm thu được trực tiếp từ chế biến khí sơ cấp bao gồm khí xăng, khí hóa lỏng (LPG), khí khô và các hydrocacbon đơn



chất: propan, isobutan, n-butan, pentan. Chế biến khí thiên nhiên và khí đồng hành được tiến hành trong nhà máy chế biến khí. Từ các sản phẩm thứ cấp trên có thể chế biến tiếp trong phân hóa dầu để nhận được các sản phẩm hóa học thứ cấp như sau (xem hình 9.2).



Hình 9.2. Sơ đồ xử lý- chế biến khí đồng hành

Đây là những sản phẩm cơ sở trong công nghiệp hóa dầu. Các olefin: etylen, propylen, butylen và butadien là những sản phẩm gốc rất quan trọng. Trong đó etylen có khả năng thực hiện các phản ứng cộng dễ dàng để nhận được các sản phẩm quý. Từ etylen có thể nhận được các monomer vinyl trong sản xuất chất dẻo PVC. Propylen là nguyên liệu cho sản xuất các sản phẩm hóa dầu thứ cấp. Butylen được sử dụng nhiều trong tổng hợp các hóa chất như butanol, metyletyl keton, axit acetic, alhydrid axetic, alhydrid maleic,.... Butadien được sử dụng để sản xuất cao su tổng hợp.

Từ dầu mỏ có thể sản xuất các sản phẩm dầu khác nhau và chúng được chia thành các nhóm sản phẩm sau:

- Nhiên liệu;
- Kerosen thấp sáng
- Dung môi và phụ gia octan cao
- Dầu nhờn
- Parafin, serezin, vadelin
- Bitum dầu mỏ
- Các sản phẩm dầu khác.

Ngòai ra, dầu và khí hydrocacbon là những nguyên liệu hóa học tổng hợp để sản xuất lượng lớn các sản phẩm hóa học và các sản phẩm thiết yếu. Ngày nay có lượng lớn dầu khí được chế biến trong các quá trình thứ cấp theo các hướng rất khác nhau. Các quá trình này được gọi là tổng hợp hóa dầu.

Trước tiên các hydrocacbon cụ thể và những dẫn xuất đơn giản của nó được sử dụng làm nguyên liệu cho các tổng hợp tiếp theo. Khả năng chế biến hóa học nguyên liệu hydrocacbon là rất lớn. Do đó việc phân loại theo nguyên liệu hay theo sản phẩm cuối rất phức tạp. Từ một nguyên liệu đầu có thể thu được các sản phẩm rất khác nhau. Ngược lại, cùng một sản phẩm có thể được điều chế từ các nguyên liệu khác nhau. Thí dụ, từ etylen có thể sản xuất etanol và polyetyl, etylbenzen và etylglicol, axetaldehyd và các hợp chất hữu cơ khác, trên cơ sở nguyên liệu này sản xuất được cao su nhân tạo.

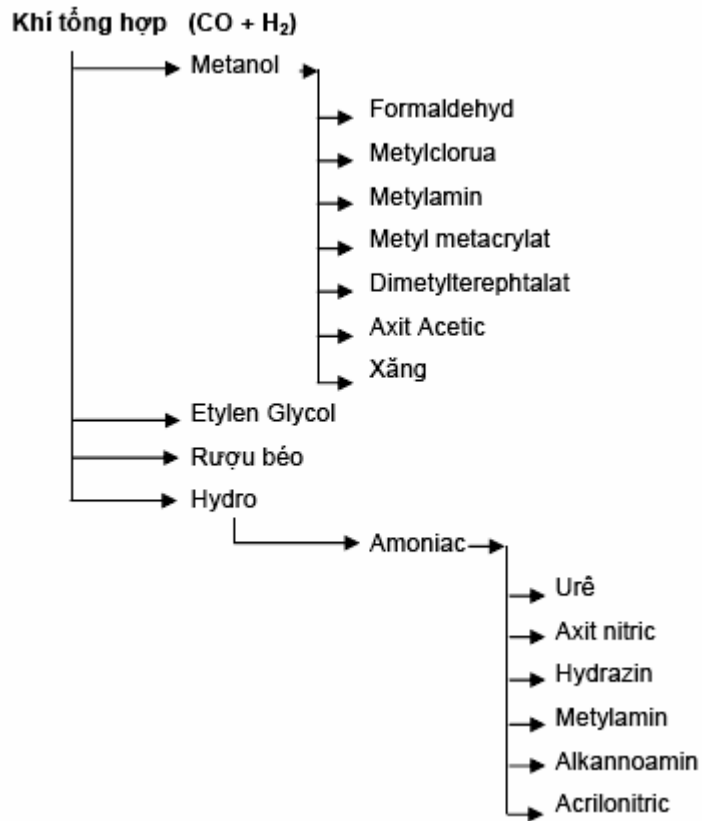
Mặt khác, thí dụ, cao su tổng hợp divinil có thể sản xuất từ etylen, qua etanol và divinil, còn từ butan dehydro hóa thành divinil. Do đó việc lựa chọn đúng nguyên liệu và phương pháp chế biến hóa học chúng để nhận được một sản phẩm nào đó thực hiện khi xem xét toàn diện cả về hóa học quá trình và các chỉ số kinh tế - kỹ thuật.

## **5.2. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon parafin**

Từ metan có thể thu được các sản phẩm sau:

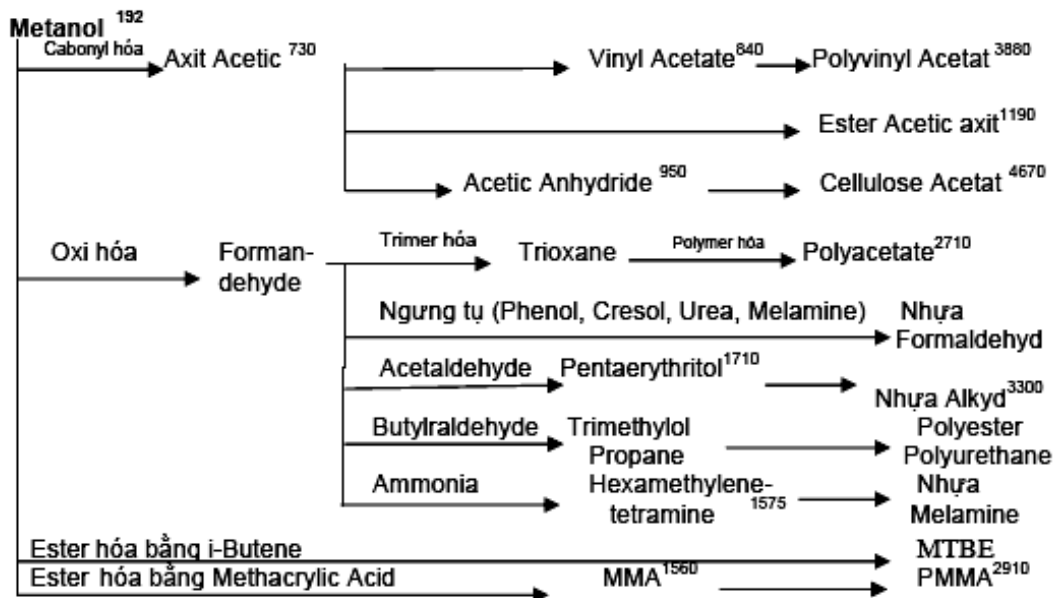
- Từ metan bằng phản ứng clorua hóa điều chế được clorua metyl, clorua etylen cloroform và tetraclo cacbon;
- Bằng phương pháp nhiệt phân từ metan nhận được acetylen và hydro. Từ hydro sản xuất amoniac, rồi phân urê và phân hóa học khác.
- Metan cùng hơi nước hoặc  $\text{CO}_2$  chuyển hóa thành khí tổng hợp;
- Oxi hóa metan tạo thành metanol và formandehid
- Nitơ hóa tạo thành nitrometan và nhiều dẫn xuất

Khí tổng hợp là khí trong thành phần có chứa CO và  $\text{H}_2$  với tỷ lệ khác nhau. Tùy theo phương pháp sản xuất mà thành phần CO và  $\text{H}_2$  trong khí tổng hợp khác nhau. Khí tổng hợp ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) là sản phẩm gốc quan trọng, trên cơ sở nguyên liệu này có thể tổng hợp ra nhiều sản phẩm thứ cấp rất phong phú, trong đó quan trọng nhất là metanol và amoniac. Các sản phẩm có thể tổng hợp được từ khí tổng hợp như sau:



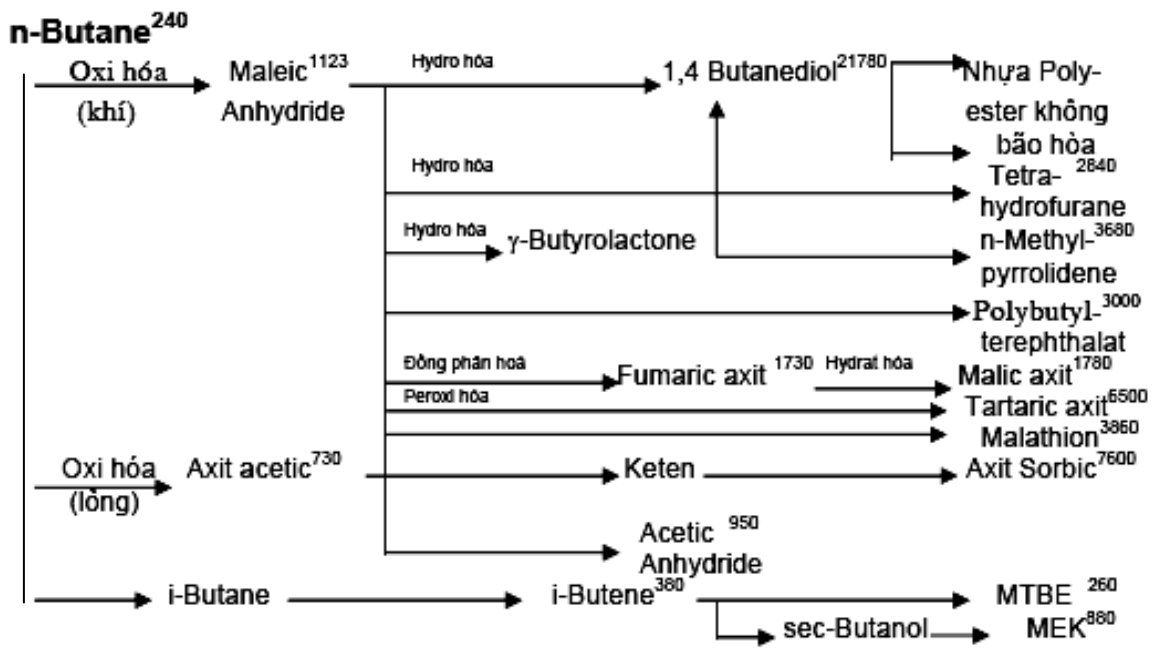
Hình 9.3. Các sản phẩm nhận được từ khí tổng hợp

Từ metanol có thể sản xuất các sản phẩm sau:



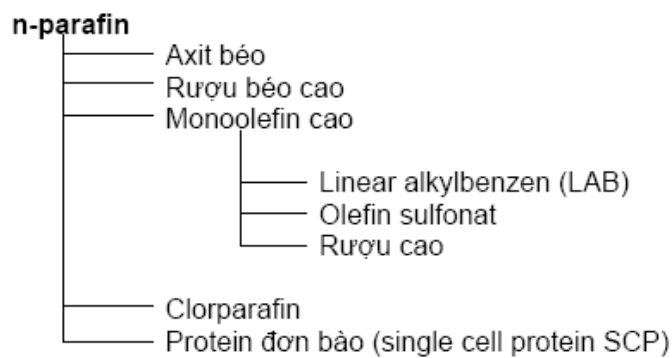
Hình 9.4. Quá trình chuyển hóa trên cơ sở metanol

Từ n-butan cũng nhận được các sản phẩm rất đa dạng.



Hình 9.5. Quá trình chế biến trên cơ sở n-Butan

Các n-parafin là sản phẩm tách ra từ phân đoạn trung bình và nặng của dầu mỏ bằng các phương pháp vật lý. Các n-parafin lỏng và rắn tách ra từ các phân đoạn nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, được dùng để sản xuất các sản phẩm sau:

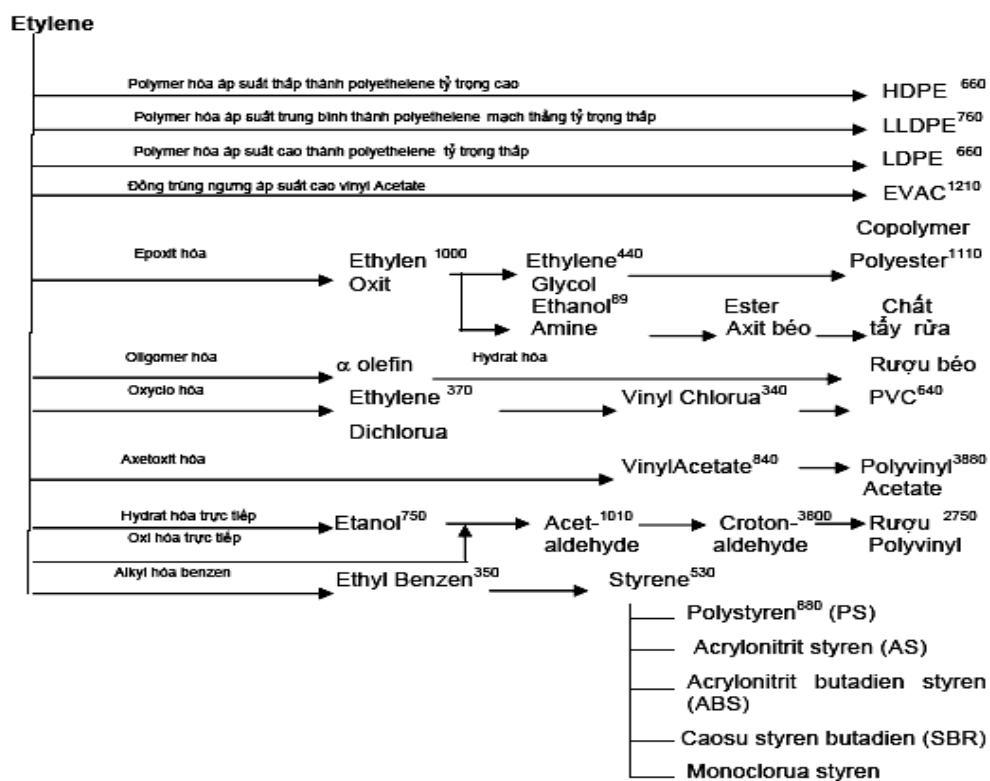


Hình 9.6. Sơ đồ các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối từ n-parafin

Parafin và serezin có ứng dụng phong phú trong nhiều lĩnh vực công nghiệp: điện, kỹ thuật radio, giấy, diêm, hóa học, thuốc da, mỹ phẩm.... Các parafin lỏng và rắn có ý nghĩa đặc biệt vì chúng là nguyên liệu để sản xuất axit và alcohol béo tổng hợp. Như vậy, parafin rắn tách ra từ dầu mỏ có ý nghĩa

ứng dụng quan trọng và do đó nhu cầu ngày càng tăng. Mặt khác, sự hiện diện của hydrocacbon rắn trong dầu bôi trơn và dầu nhờn chuyên dụng là không mong muốn do chúng làm giảm tính linh động của dầu nhờn ở nhiệt độ thấp. Do đó dầu nhờn cần được loại parafin.

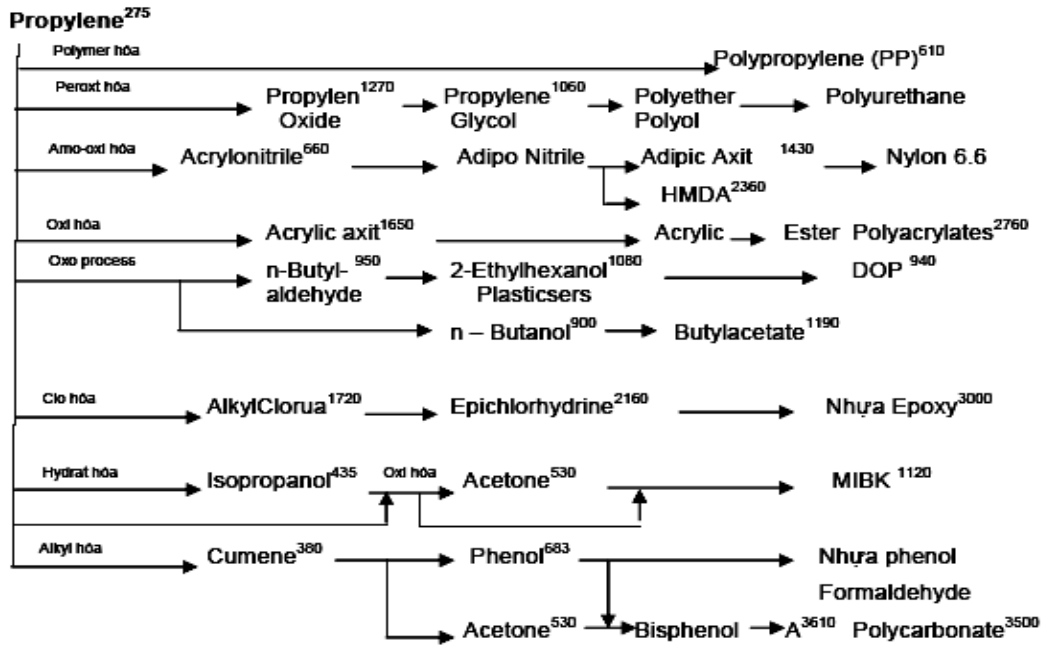
### 5.3. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon olefin



Hình 9.7. Quá trình chế biến trên cơ sở Etylene

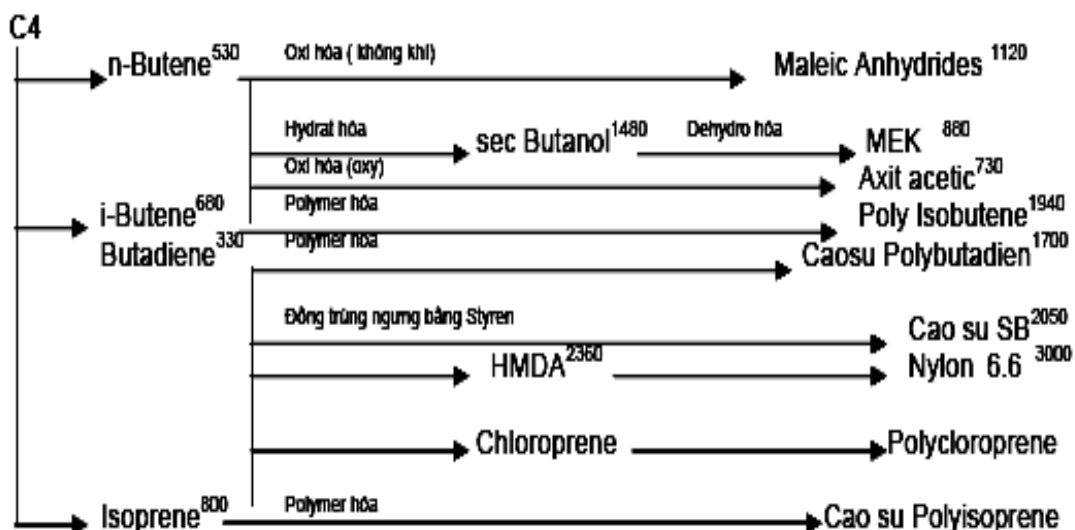
Etylen ( $C_2H_4$ ), propylen ( $C_3H_6$ ), butylen ( $C_4H_8$ ) và butadien ( $C_4H_6$ ) là những sản phẩm gốc rất quan trọng, trong đó quan trọng hơn cả là etylen. Năng lực sản xuất công nghiệp hóa dầu của một quốc gia được đánh giá thông qua năng lực sản xuất etylen. Sở dĩ như vậy là do etylen là nguyên liệu có khả năng thực hiện phản ứng cộng dễ dàng với nhiều vật liệu rẻ tiền như oxi, clo, hydroclorua và nước để tạo ra các sản phẩm có giá trị cao, trong khi phản ứng diễn ra ở điều kiện khá ôn hòa với hiệu suất cao. Etylen còn có khả năng thực hiện phản ứng thế để tạo ra các monomer vinyl trong sản xuất chất dẻo PVC cũng như có khả năng trùng hợp để tạo ra polyetylen. Vì vậy trên 65% etylen được sử dụng để sản xuất các loại chất dẻo (PE, PS, PVC, PVA, AS, ABS, SBR), 10% etylen dùng cho sản xuất chất chống đóng băng (antifreezer), phần còn lại sử dụng cho sản xuất các hóa chất cho nhiều ngành khác, trong đó quan trọng hơn cả là sản xuất chất hoạt động bề mặt và dung môi. Trong hình 9.7 là sơ đồ sản xuất các sản phẩm khác nhau từ etylen.

Propylen cũng là một olefin, nhưng có giá trị thấp hơn, có ứng dụng hạn chế hơn vì khi sử dụng propylen làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm thứ cấp thường có độ lựa chọn thấp, tạo nhiều sản phẩm phụ không mong muốn, do tính phức tạp của phản ứng. Bản thân propylen cũng không được xem là sản phẩm chính, mà là sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình sản xuất etylen. Tuy nhiên propylen cũng được sử dụng nhiều sản phẩm có giá trị (xem trong sơ đồ 9.8).

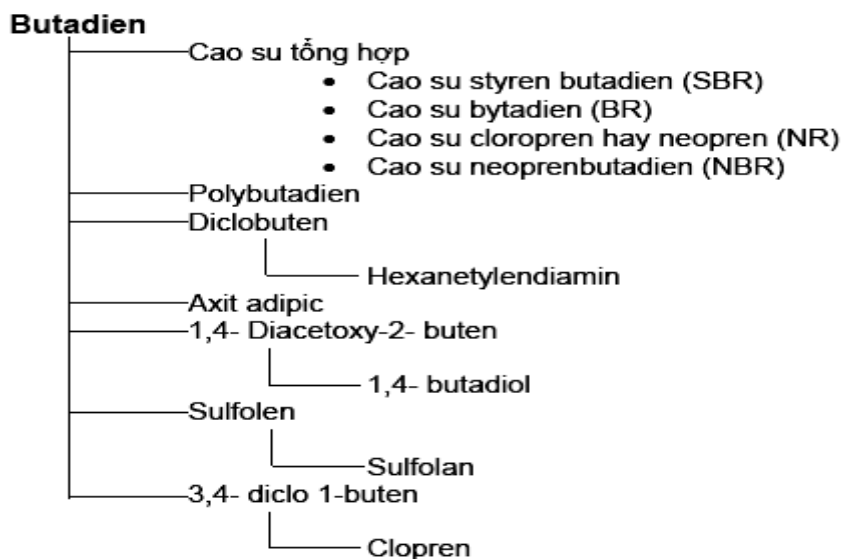


Hình 9.8. Các quá trình chế biến trên cơ sở propylen

Butylen và butadien đều là sản phẩm phụ đi kèm trong sản xuất etylen nhưng cũng có giá trị cao trong tổng hợp hóa dầu. Butylen được sử dụng nhiều trong tổng hợp các hóa chất như butanol, metyletyl keton (MEK), axit axetic, anhidrid axetic, anhydrid maleic, butylen oxit.... Trong khi đó butadien được sử dụng chủ yếu để sản xuất cao su tổng hợp. Các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối đi từ butylen và butadien được trình bày trong các hình 9.9 và 9.10.



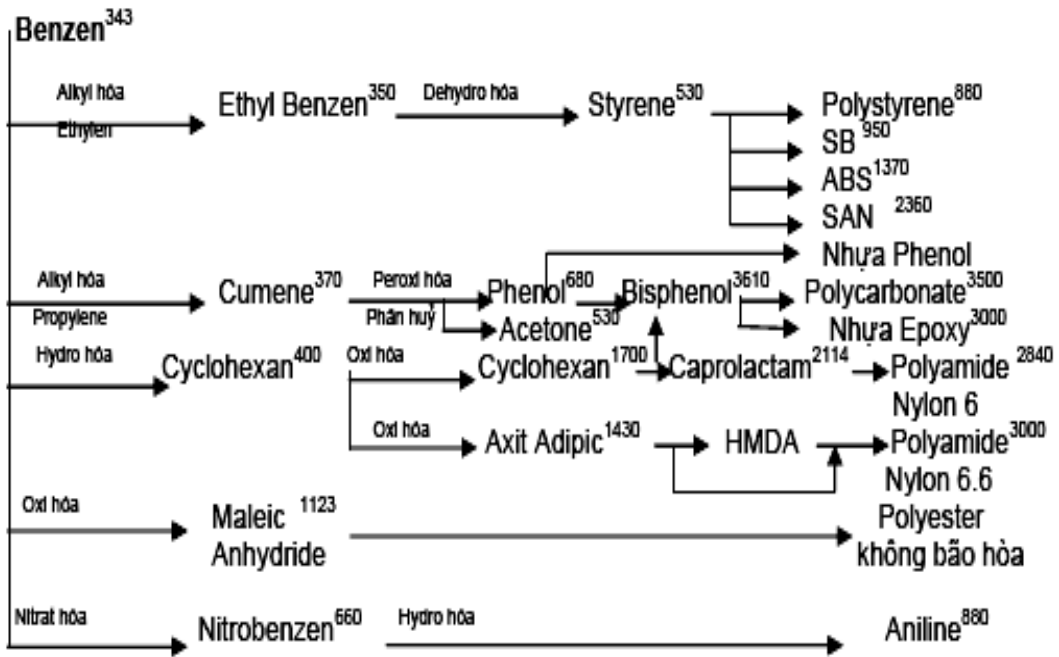
Hình 9.8. Quá trình chế biến trên cơ sở butylen



Hình 9.10. Quá trình chế biến trên cơ sở butadien

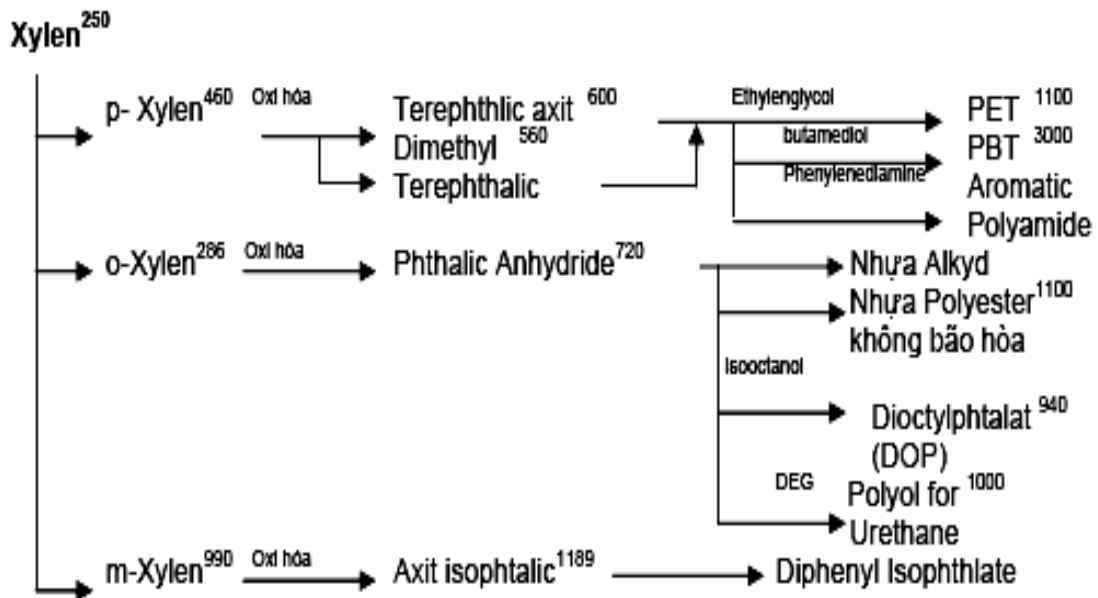
#### 5.4. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon Aromat

Các hydrocacbon thơm của công nghiệp hóa dầu chủ yếu là benzen, toluen, xylen (BTX). Trong các hydrocacbon aromat benzen và xylen có nhu cầu cao hơn cả. Đây là nhóm sản phẩm gốc quan trọng của hóa dầu. BTX được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm thứ cấp như sau:



Hình 9.11. Quá trình chế biến trên cơ sở benzen

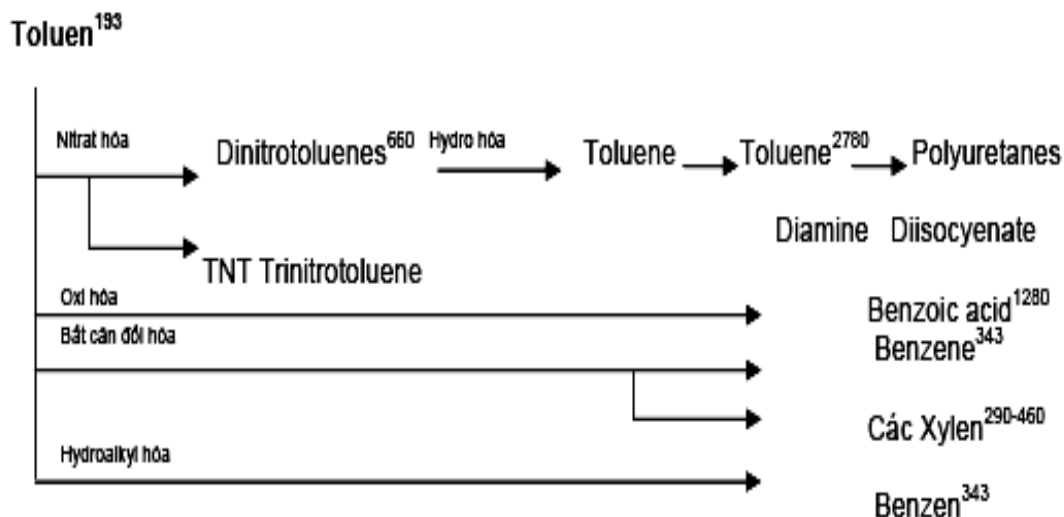
Từ xylene có thể nhận được các sản phẩm sau:



Hình 9.12. Các sản phẩm từ xylene

Từ Toluene thu được các sản phẩm sau:





Hình 9.13. Các quá trình chế biến trên cơ sở toluen

Aromat là thành phần mong muốn của xăng (trong xăng thường chứa 30 ÷ 60% benzen, toluen, xylen) do chúng làm tăng chỉ số octan, nhưng chúng lại làm giảm chất lượng nhiên liệu phản lực và diesel, do chúng làm giảm đặc điểm cháy. Theo tiêu chuẩn hàm lượng hydrocacbon aromat trong các nhiên liệu không cao hơn 20 ÷ 22%.

Hydrocacbon aromat đơn vòng với mạch iso-parafin dài tạo đặc tính nhiệt – nhớt tốt cho dầu bôi trơn. Các hydrocacbon aromat không có mạch nhánh hoặc đa vòng lại không phù hợp về phương diện này.

Hydrocacbon aromat so với các hydrocacbon nhóm khác có khả năng hòa tan cao đối với các chất hữu cơ, nhưng hàm lượng của chúng trong nhiều dung môi có nguồn gốc là dầu mỡ hạn chế do có tính độc cao. Sự tác dụng kéo dài của một lượng hơi benzen có tác dụng đầu độ tức thời, gây ngộp thở, đau đầu, dị mộng, phá hủy thành phần máu. Nồng độ cho phép hơi benzen trong không khí là 5 mg/m<sup>3</sup>, toluen và xylen là 50 mg/m<sup>3</sup>.

Hiện nay hydrocacbon aromat được ứng dụng làm thành phần của sản phẩm dầu, dung môi, sản xuất thuốc nổ và nguyên liệu tổng hợp hóa dầu.

Hydrocacbon naphten là thành phần quan trọng của nhiên liệu động cơ và dầu bôi trơn. Nó tạo cho xăng ô tô tính ứng dụng cao. Hydrocacbon naphten đơn vòng với mạch nhánh parafin dài là thành phần mong muốn cho nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diesel cũng như dầu bôi trơn, có mức thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ thấp.

Hiện nay hydrocacbon naphten của phân đoạn nhẹ được ứng dụng rộng rãi làm nguyên liệu điều chế hydrocacbon thơm: benzen, toluen và xylen.

Trong phân đoạn xăng hydrocacbon naphten tham gia trong quá trình reforming xúc tác, tạo thành hydrocacbon thơm. Trong các hydrocacbon naphten cyclohexan có độ tinh khiết cao được quan tâm nhiều nhất, vì nó là nguyên liệu để sản xuất nylon.

### **5.5. Các sản phẩm cuối cùng**

Có các nhóm sản phẩm cuối cùng của ngành công nghiệp hóa dầu như sau gồm các loại chất dẻo, các loại sợi tổng hợp, các loại cao su nhân tạo và các chất tẩy rửa. Trong các loại chất dẻo có thể kể đến Polyetylen(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>; Polypropylen (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>, Polyvinylclorua (PVC) (-CH-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> và Polystyren

#### **1. Các loại chất dẻo tổng hợp**

Polyetylen được sản xuất từ etylen bằng quá trình trùng hợp. Tùy thuộc vào điều kiện thực hiện phản ứng từ etylen trùng hợp có thể nhận được các polyetylen khác nhau: polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) có tỷ trọng thấp hơn 0,925 và Polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tỷ trọng trong khoảng 0,941 ÷ 0,965. Ngoài ra còn có loại polyetylen mới có tỷ trọng thấp, cấu trúc hình mạch thang. Loại polyetylen này có độ chịu nhiệt cao hơn LDPE, chịu mài mòn tốt, cứng, độ bền đứt và độ kéo dãn cao, dễ gia công.

Polypropylen có ba cấu trúc: isotactic, syndiotactic và atactic. Cấu trúc isotactic có độ cứng cao, không mềm dẻo. Thông thường polypropylen chứa 50 ÷ 60% isotactic, 20 ÷ 30% syndiotactic và 10 ÷ 20% atactic. Các sản phẩm từ polypropylen có tính cách điện tốt, chịu được hóa chất, độ hút nước ít, chịu nhiệt, có tính chống mài mòn cao, ít độc và trong suốt. Nhưng để ngoài trời nóng sẽ bị cứng và giòn. Polypropylen được sử dụng để sản xuất các sản phẩm đúc, làm sợi dệt bao bì, màng mỏng...

Polyvinylclorua (PVC) là loại chất dẻo được ứng dụng rộng rãi. PVC dễ pha với các phụ gia như chất hóa dẻo, chất ổn định, chất hòa loãng, chất độn, chất màu...PVC bền với một số dung môi, nhưng không chịu được keton, tetrahydrofuran, hỗn hợp axeton-sulfua cacbon hoặc axeton benzen. Độ bền nhiệt hạn chế (sử dụng ở nhiệt độ không quá 80°C). Tính chất điện, cơ tốt. Từ PVC có thể sản xuất một số sản phẩm cứng như ống dẫn nước, ống dẫn, bình đựng hóa chất, vỏ máy... và sản phẩm mềm như ống mềm, tấm lát sàn, áo mưa....

Polystyren được sản xuất từ monomer styren bằng phản ứng trùng ngưng. Polystyren dễ sử dụng, không độc, trong, màu sáng, nhẹ, ổn định

nhật và rẻ. Nó có tính cách điện tốt, chịu hóa chất vừa phải, chịu được các hydrocacbon có chứa clo, xăng, axit acetic. Các sản phẩm chế tạo từ polystyren có thể đánh bóng, quét vecni, in, khắc, mạ kim loại. Polystyren được dùng để đúc các chi tiết của ô tô, máy lạnh. Polystyren dạng xốp được sử dụng để chế tạo các vỏ bao bì TV, radio, làm hộp...

## **2. Sợi tổng hợp**

Từ các nguyên liệu công nghiệp hóa dầu có thể sản xuất được các loại sợi: polyamid (nylon), polyester, acrylic, polyolefin.

Sợi polyamid được tạo thành trong phản ứng giữa polyaxit và polyamin. Ký hiệu polyamid có kèm theo các con số. Nếu kèm theo một con số nghĩa là polyamid được trùng ngưng đơn giản từ amin có số nguyên tử cacbon trùng với số đó. Thí dụ, polyamid 6 (nylon 6) được sản xuất từ trùng ngưng amin có 6 nguyên tử cacbon. Còn nếu ký hiệu có hai con số nghĩa là polyamid được điều chế bằng các trùng ngưng từ 1 diaxit và 1 diamin có số nguyên tử cacbon ứng với số ghi. Sợi polyamid có độ bền cơ học cao, nhẹ, xốp, co giãn tốt. Sợi polyamid rất bền với hóa chất (axit mạnh, kiềm mạnh, dung môi, hydrocacbon, rượu, xeton, eter...). Nhưng với bazơ và axit yếu hoặc loãng thì độ bền của nó giảm đi. Nhược điểm của sợi polyamid là độ hút nước kém.

Sợi polyeter là sản phẩm trùng ngưng giữa 1 polyaxit là axit terephthalic và 1 polyalcohol là etylenglycol. Tính chất của sợi polyamid tương tự polyamid nhưng có độ bền cơ học cao hơn, chịu nhiệt tốt hơn, bền với ánh sáng và ít hút nước hơn. Chúng được ứng dụng trong sản xuất vỏ xe hơi, pha trộn với sợi bông nhằm cải tạo tính hút nước của sợi polyester, đồng thời làm cho sợi có độ bền mài mòn tăng, co dãn tốt, nhẹ, dễ giặt, mau khô, không nhàu...

Sợi acrylic là sản phẩm trùng ngưng từ monomer acrylonitril, còn được gọi là sợi PAN (polyacrylonitril). Sợi acrylic có ngoại hình rất giống len nên được dùng thay len. Sợi len acrylic có độ bền cao, dai, bền ánh sáng, bền với nhiều hóa chất, dung môi, nước, không nhàu, không bám bụi, chịu nhiệt đến 200°C, mềm mại, dễ nhuộm.

Sợi polyolefin có độ bền cơ học tốt, mài mòn và chịu nhiệt cao. Polypropylen thường được sử dụng làm vải bọc xe ô tô, đồ gỗ, bọc cáp, làm lưới dệt bao bì.

## **3. Cao su tổng hợp.**

Cao su từ nguyên liệu hóa dầu gồm các loại: butadien, cao su đồng trùng hợp (copolyme) giữa butadien và các monomer khác như butadien - styren (Buna S hay BSR), butadien - acrylonitril (Buna N, NBR); cao su polyclotopren hay nêopren; cao su trùng hợp giữa isobutylen - isopren (cao su butyl).

Các cao su này có một số ưu điểm so với cao su tự nhiên: chịu xăng, mỡ, dung môi tốt; chịu nhiệt tốt; làm việc trong các điều kiện khắc nghiệt; chịu được các chất oxy hóa và ozon, chịu tốt các tác nhân ăn mòn; độ thấm khí thấp. Cao su butadien - acrylonitril được sử dụng để chế tạo gioăng, ống giảm sóc, mặt đỡ, băng tải, đế giày... Cao su polycloropren có nhiều ưu điểm so với cao su thiên nhiên như chịu hóa chất, chịu nhiệt tốt, ngay ở  $80 \div 120^\circ\text{C}$  độ bền cơ học vẫn không thay đổi, chịu dầu mỡ, dung môi, chịu ánh sáng, độ thấm khí tốt. Cao su butyl chịu dầu, mỡ, alcol, chịu axit, nhiệt độ tốt hơn cao su thiên nhiên, nhưng chịu nhiệt độ thấp hơn cao su thiên nhiên. Nó có độ thấm khí thấp, tính cách điện cao và chịu được lão hóa. Thường được dùng làm vật phẩm dùng trong ngành hóa chất.

#### **4. Phân hóa học**

Phân hóa học sản xuất từ dầu mỏ gồm phân đạm, được điều chế từ nitơ và hydro. Các loại phân đạm đều là những dẫn xuất của amoniac. Phân urê là loại phân đạm được sử dụng rộng rãi nhất.

#### **5. Các chất hoạt động bề mặt**

Các nguyên liệu chế tạo chất hoạt động bề mặt từ dầu mỏ là olefin, hydrocacbon thơm và khí tổng hợp. Từ nguyên liệu hóa dầu có thể sản xuất glixerin, những chất dùng thay glixerin như sorbitol, propylen glycol, pentytriol, butanediol. Các alcohol béo chế tạo từ nguyên liệu gốc là etylen. Nguyên liệu dầu mỏ cũng tham gia trong sản xuất axit béo, amin béo và các chất hoạt động bề mặt hoạt tính cation.

#### **CÂU HỎI.**

Câu 1. Hãy trình bày các loại nguyên liệu parafin chứa trong dầu thô

Câu 2. Hãy nêu các nhóm sản phẩm cuối sản xuất từ nguyên liệu dầu mỏ

# BÀI 10 . SỰ TIẾN BỘ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC HÓA DẦU

Mã bài: HD C10

## Giới thiệu

Ngày nay các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn là dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn. Một thách thức khác là tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Do đó việc nghiên cứu và ứng dụng những tiến bộ công nghệ trong lọc và chế biến dầu là đòi hỏi thực tế và được đẩy mạnh. Các tiến bộ này được ứng dụng trong công nghệ, xúc tác và thiết bị chế biến. Các quá trình được chú ý cải tiến nhiều nhất là làm sạch bằng hydro, loại hợp chất lưu huỳnh và hydrocracking và tận dụng phần nguyên liệu nặng.

## Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học sinh có khả năng:

1. Mô tả phương pháp phát triển mới trong công nghệ lọc hóa dầu trên thế giới.
2. Mô tả sự cải tiến về xúc tác, thiết bị, công nghệ nhằm thu được sản phẩm dầu có chất lượng cao.

## Nội dung

1. Sự cần thiết phải cải tiến trong nhà máy lọc hóa dầu.
2. Tiến bộ về xúc tác
3. Tiến bộ về công nghệ
4. Tiến bộ về thiết bị
5. Ảnh hưởng của sự tiến bộ về công nghệ đến chất lượng của sản phẩm lọc dầu
6. Chất lượng của sản phẩm dầu ngày nay

## Các hình thức học tập

- Nghe giảng trên lớp
- Đọc tài liệu
- Tìm hiểu tài liệu, bài báo khoa học về các công trình nghiên cứu cải tiến xúc tác, thiết bị, công nghệ trong công nghiệp lọc hóa dầu
- Phân tích, xác định xu hướng phát triển và khả năng trong tương lai

### 1. Sự cần thiết phải cải tiến trong nhà máy lọc hóa dầu

Dầu khí ngày nay đã trở thành nguồn tài nguyên thiên nhiên vô cùng quý giá, mang tính chiến lược quan trọng, có thể làm thay đổi và khởi sắc nền kinh tế của một quốc gia. Bộ trưởng năng lượng Anh đã từng nói "Dự trữ dầu mỏ của một nước thật quý như dự trữ vàng và ngoại tệ vậy". Đã hơn một thế kỷ

qua đi và chắc chắn trong nhiều năm tới, dầu mỏ và khí thiên nhiên vẫn được coi là nguồn nhiên liệu, nguyên liệu chủ yếu cho công nghiệp chế biến của nhiều quốc gia trên thế giới. Dầu khí không chỉ có ý nghĩa to lớn về mặt kinh tế mà còn có ý nghĩa chính trị xã hội, tạo ra một lượng vật chất to lớn góp phần ổn định và phát triển kinh tế, xã hội, tạo khả năng cất cánh cho nhiều quốc gia.

Sự tăng trưởng kinh tế thế giới dẫn tới nhu cầu nhiên liệu distilat tăng. Nhiên liệu diesel là nhiên liệu vận tải quan trọng nhất trong một số nước kinh tế phát triển và vùng kinh tế phát triển mạnh để vận chuyển hành khách và hàng hóa. Tiêu thụ nhiên liệu distilat trung bình trong một số nước phát triển dự đoán tăng vài %/năm trong những năm 2000.

Trong giai đoạn tới các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn phải sản xuất nhiên liệu sạch hơn đối với môi trường, tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Mặt khác các nhà chế biến dầu còn phải đối mặt với xu thế dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn do nguyên liệu dầu thô nhẹ và ngọt trên thế giới ngày càng cạn dần. Hơn nữa biên giới quốc gia trong thị trường dầu ngày càng xóa nhòa, nên tiêu chuẩn hóa theo chuẩn quốc tế là đòi hỏi thực tế, tạo điều kiện cho cạnh tranh. Giá dầu thô và sản phẩm dầu tăng trên dưới 30 USD/thùng từ tháng 5/2000 và vẫn đang tiếp tục tăng. Ở bang California, Mỹ cần sử dụng MTBE cho xăng kể từ năm 2002 và áp dụng qui chế mới về xăng reformat. Trong thời gian tới Mỹ sẽ áp dụng tiêu chuẩn xăng và diesel mới có hàm lượng lưu huỳnh cực thấp (150ppm đối với xăng và 350 ppm đối với diesel) và giảm hàm lượng aromat trong xăng. Các nhà chế biến dầu Châu Âu đòi hỏi phải sản xuất nhiên liệu diesel có hàm lượng lưu huỳnh giảm (50 ppm đáp ứng tiêu chuẩn sản phẩm vào năm 2050). Để đáp ứng yêu cầu này cần có công nghệ HDS hiệu quả nhất. Hiện nay, việc sản xuất xăng cháy sạch được tuân thủ tốt hơn nhiên liệu diesel. Trong đó có những qui định về hàm lượng tối đa và tối thiểu đối với một số thành phần chứa trong xăng.

Tăng công suất sản phẩm distilat khiến các nhà chế biến dầu phải đối mặt với sự dư thừa phân đoạn nhiên liệu cặn trong lọc dầu và thị trường dầu thô nặng giảm. Còn nhiên liệu lưu huỳnh sẽ được sử dụng trong vận tải biển và sản xuất năng lượng. Trong bối cảnh đó một số nhà chế biến dầu lựa chọn phương án bổ sung thêm cụm hydrocracking để chuyển hóa và loại lưu huỳnh trong phần cặn chưa chuyển hóa. Trong khi đó các nhà chế biến dầu khác lại chọn sử dụng cặn dầu vào sản xuất năng lượng kết hợp sản xuất điện với hydro thông qua xây dựng nhà máy turbin khí.

Xu hướng thị trường hiện nay làm cho cách biệt về giá giữa nhiên liệu vận tải tốt và dầu nhiên liệu lưu huỳnh cao ngày càng lớn. Với giá dầu thô tăng khoảng 10\$/thùng như hiện nay các nhà lọc dầu cần tăng cường chuyển hóa nhựa chưng cất chân không để đáp ứng nhu cầu thị trường.

## **2. Tiến bộ về xúc tác**

Trước đây các nhà chế biến dầu dựa vào công nghệ chiết tách lưu huỳnh và làm ngọt như Merox để đáp ứng các tính chất xăng và diesel. Tuy nhiên, ngày nay nhiều nhà chế biến dầu quay sang ứng dụng làm sạch bằng hydro cho sản xuất nhiên liệu giao thông vận tải lưu huỳnh thấp. Với việc tiếp tục cải tiến công nghệ và xúc tác khiến cho Merox trở thành một trong những quá trình thành công nhất của UOP. Phản ứng đặc trưng cho các quá trình Merox là oxi hóa mercaptan (RSH) thành disulfur (RSSR) trong môi trường alcanamin. Trong thực tế người ta tiến hành loại mercaptan trong các nguyên liệu nhẹ như khí, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, LPG và naphta, sau đó oxi hóa bằng xúc tác Merox. Các phân đoạn hydrocacbon nặng như Naphta, kerosen, nhiên liệu phản lực và diesel chứa các dạng mercaptan không thể chiết ra khỏi hydrocacbon. Trong quá trình làm ngọt Merox với lớp xúc tác cố định mercaptan oxi hóa thành disulfur khi có không khí, xúc tác Merox và trong môi trường kiềm, nhưng hàm lượng lưu huỳnh trong quá trình này không thay đổi. Hơn nữa xúc tác Merox trong trường hợp này được sử dụng ở dạng bột rất bất tiện. Do đó, xúc tác Merox thế hệ thứ hai (Merox WS<sup>TM</sup>) ra đời, có hoạt độ cao hơn và dễ sử dụng, giao nhận hơn.

Xúc tác Merox N<sup>o</sup>8<sup>TM</sup> tầng cố định sử dụng trong quá trình làm ngọt là xúc tác Merox FB mang trên than hoạt tính. Với việc sử dụng xúc tác N<sup>o</sup>8 các nhà chế biến dầu không cần tiến hành giai đoạn tẩm xúc tác trong dòng (in situ) và nhờ đó xúc tác tham gia vào phản ứng nhanh hơn. Để nhà máy chế biến dầu có thể làm việc liên tục UOP đã phát triển kích hoạt xúc tác Merox FB và tạo thành xúc tác Merox Plus<sup>TM</sup>. Chất kích hoạt trong Merox Plus<sup>TM</sup> giúp cho các tâm xúc tác không bị che phủ trong quá trình phản ứng. Vì vậy sử dụng Merox Plus thời gian làm việc của xúc tác sẽ kéo dài, phù hợp cho quá trình FCC.

Ứng dụng xúc tác dạng mới trên cơ sở zeolit, có ý nghĩa quyết định đối với quá trình cracking xúc tác. Zeolit tổng hợp được ứng dụng rộng rãi làm chất hấp phụ và xúc tác là do trong thành phần của nó có các kim loại có khả năng trao đổi ion trong môi trường nước, tạo ra các thành phần khác nhau. Zeolit “Y” với tỷ lệ mol SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ 3,1 đến 6 được sử dụng làm xúc tác

cracking. Ở một số nước zeolit X (có lệ mol  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  bằng 2,5) tham gia trong thành phần của xúc tác cracking công nghiệp. Xúc tác zeolit có hoạt độ, độ lựa chọn cao và có khả năng chịu được chất đầu độc tốt, bền với hơi nước. Sử dụng zeolit tạo cốc giảm là do hiệu suất sản phẩm khí thấp. Trong công nghiệp zeolit không sử dụng ở dạng thuần túy mà ở dạng phụ gia (từ 3 đến 15% k.l.) thêm vào aluminosilicat. Việc ứng dụng xúc tác zeolit vào thực tế chế biến dầu làm tăng chỉ số kinh tế - kỹ thuật của quá trình.

Nhược điểm của xúc tác zeolit là chúng có giá thành cao và chỉ có chỉ số tốt cho nguyên liệu cất trực tiếp, không chứa aromat. Cracking gasoil khi có xúc tác zeolit không có ưu thế.

Xúc tác cracking được điều chế ở dạng hạt vi cầu để ứng dụng trong lớp tầng sôi và viên cầu cho cracking trong lớp tĩnh. Bội xúc tác tuần hoàn trong sơ đồ fluid giảm từ  $7 \div 20$  xuống  $6 \div 11$ , còn trong sơ đồ với xúc tác viên cầu chỉ số này tăng từ  $1,5 \div 2,2$  lên đến  $3 \div 6$ . Bên cạnh sử dụng nguyên liệu nhẹ (distilat), hiện nay người ta chế biến lượng lớn nguyên liệu distilat nặng, trong đó có cả sản phẩm của các quá trình thứ cấp.

Xúc tác là một trong những thay đổi then chốt trong việc xác định đặc tính của sản phẩm polypropylen (PP) và đặc điểm của các quá trình hạ nguồn. Sự tăng trưởng sản xuất polypropylen ở Châu Á - Thái Bình Dương trong 50 năm qua là rất đáng ghi nhận. Sự tăng trưởng này dẫn đến tiêu thụ xúc tác cho sản xuất polyolefin tăng và yêu cầu đổi mới công nghệ. Tuy nhiên việc sản xuất PP dường như đã được tối ưu hóa về qui trình, hiệu quả và công suất. Xúc tác có khả năng tăng tính kinh tế, điều khiển vi cấu trúc polymer, do đó điều khiển phân tử lượng của PP. Nó cũng điều khiển đại cấu trúc, hình thể và phân bố pha của copolymer và/ hoặc bipolymer. Xúc tác quyết định loại sản phẩm gì sẽ được sản xuất.

- Xúc tác Etyl Benzoat (EB) sử dụng trong công nghệ sản xuất PP có phân tử lượng lớn. Xúc tác Etyl Benzoat là xúc tác thế hệ ba có sử dụng EB làm chất cho liên kết. Xúc tác Avant ZN etyl benzoat có một số ưu điểm so với xúc tác EB công nghiệp.
- Xúc tác Phtalat là xúc tác thế hệ bốn, có tuổi thọ dài hơn. Xúc tác Avant ZN Phtalat là xúc tác đa tính chất, có thể sản xuất các sản phẩm khác nhau. Các sản phẩm này được ứng dụng trong sản xuất film, sợi và các ứng dụng khác.



- Xúc tác dieter là xúc tác thể hệ thứ 5, nó sản xuất polymer có kích thước nano. Xúc tác này có khả năng sản xuất các vật liệu dạng lớp mỏng.

### 3. Tiến bộ về công nghệ

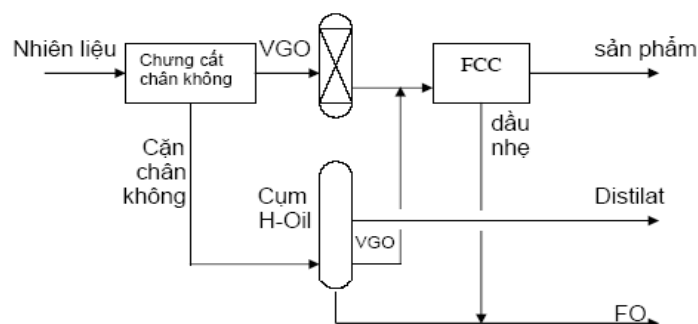
Công nghiệp chế biến dầu thay đổi quan trọng trong xử lý cặn dầu thô trong lịch sử 136 năm của mình. Trong những năm 1960 và 1970 các nhà chế biến dầu lựa chọn phương pháp loại bỏ cacbon để tận dụng cặn dầu vì đây là công nghệ có chi phí thấp nhất. Tiếp theo các quá trình cốc hóa và Visbreaker được lựa chọn để cracking nhựa trong một số nhà máy. Để đáp ứng luật môi trường mới các công nghệ xử lý bằng hydro được ứng dụng để làm sạch các sản phẩm cracking sinh ra trong quá trình cốc hóa và Visbreaker. Trong quá trình cốc hóa mới tất cả các sản phẩm được làm sạch bằng hydro, nhờ đó làm thay đổi hình ảnh kinh tế của công nghệ cracking nhiệt cặn dầu. Làm sạch bằng hydro được lựa chọn do ba yếu tố sau:

- Hydro giá thành thấp được sản xuất từ cụm reforming xúc tác;
- Giá dầu thô tăng từ những năm 1970;
- Luật môi trường mới ra đời.

Từ những năm 1980 ở Hoa Kỳ, Châu Âu và các nước Châu Á - Thái Bình Dương đã lựa chọn công nghệ xử lý bằng hydro cặn dầu trong 62% số dự án.

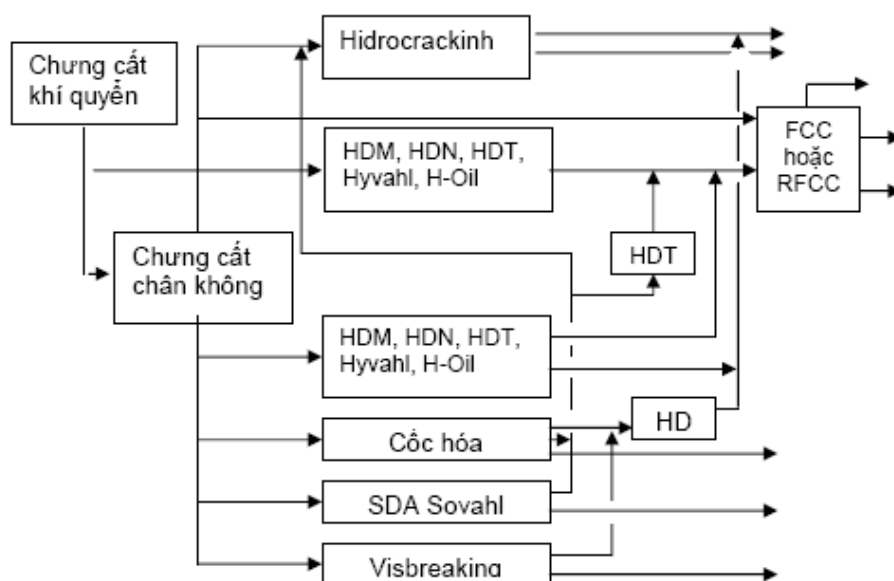
Để chuyển hóa cặn và loại lưu huỳnh trong các nhà máy chế biến dầu công nghệ làm sạch bằng hydro được thực hiện theo ba phương án sau:

- Loại lưu huỳnh cặn chưng cất khí quyển (ARDS), tiếp theo là cracking xúc tác cặn (RFCC) nhằm tăng tối đa hiệu suất sản xuất xăng.
- Ứng dụng quá trình chuyển hóa sử dụng hydro H-oil (hydrocracking cặn chân không) để chế biến cặn chân không kết hợp với FCC hoặc hydrocracking (hình 10.1).



Hình 10.1. Sơ đồ kết hợp H-Oil và FCC

IFP cũng là công nghệ tuyệt vời (hình 10.2). Quá trình Hyvahl tầng cố định phù hợp cho việc nâng cấp cặn chưng cất khí quyển và cặn chân không chứa hàm lượng kim loại thấp để sản xuất FO lưu huỳnh thấp hoặc nguyên liệu cho RFCC.



Hình 10.2. Sơ đồ IFP

Sơ đồ kết hợp delayed cocker với làm sạch bằng hydro cũng là phương án công nghệ được lựa chọn. Trong trường hợp này tất cả các sản phẩm lỏng cần được xử lý bằng hydro trước khi sản phẩm cuối được sản xuất ra hoặc đi đến các quá trình ở hạ nguồn. Sản phẩm quá trình cốc hóa chứa hàm lượng lưu huỳnh và nitơ cao và các olefin, diolefin và hydrocacbon aromat cần được bão hòa để thỏa mãn về độ bền và chất lượng sản phẩm.

Công nghệ được lựa chọn để đáp ứng các đặc tính của diesel là:

- Hydrocracking để sản xuất diesel và giảm lưu huỳnh. Nhà máy chế biến dầu với cụm hydrocracking là lựa chọn tốt nhất để sản xuất diesel có hàm lượng lưu huỳnh 0,005%k.l. mà không cần tăng đầu tư đáng kể. Tuy nhiên ở Hoa Kỳ cụm hydrocracking thường hoạt động với mục đích thu được xăng nhiều nhất. Việc chuyển sang sản xuất diesel sẽ làm giảm lợi nhuận. Sản xuất diesel với nguyên liệu

dầu nhẹ (LCO- light cycle oil) từ FCC cần phải thêm giai đoạn giảm hydrocacbon aromat để đáp ứng yêu cầu hàm lượng của nó là 10%.

- Xử lý bằng hydro để giảm lưu huỳnh. Hiện nay một số nhà máy chế biến dầu ở Hoa Kỳ có cụm xử lý hydro diesel lưu huỳnh thấp. Quá trình này sẽ sản xuất trực tiếp diesel hoặc phân đoạn để sản xuất nhiên liệu diesel 0,005%k.l. lưu huỳnh. Chi phí đầu tư cho giảm lưu huỳnh bằng xử lý hydro là 2 cent/gallon.
- Bão hòa aromat để giảm hàm lượng aromat.

Để sản xuất được lượng tối đa diesel và xăng chất lượng cao người ta đã xem xét các phương án công nghệ khác nhau, trong đó bao gồm cả hydrocracking và FCC/alkyl hóa như:

- Trường hợp 1: Delayed coking thông thường;
- Trường hợp 2: Delayed coking, công nghệ Conoco;
- Trường hợp 3: FCC chặn
- Trường hợp 4: Hydrocracking nhựa kết hợp với coking;
- Trường hợp 5: Hydrocracking nhựa kết hợp với loại asphalten bằng dung môi;
- Trường hợp 6: Hydrocracking nhựa kết hợp với loại asphalten bằng dung môi và coking.

Delayed coking trên cơ sở công nghệ Conoco có thời gian thu hồi vốn ngắn. Để sản xuất xăng cực đại, trong nhà máy chế biến dầu chọn phương án FCC kết hợp với alkyl hóa mà không có hydrocracking.

Loại sáp ra khỏi rafinat chưng cất chứa sáp là một giai đoạn quan trọng, trong đó toàn bộ parafin mạch thẳng, parafin mạch nhánh nhẹ và một số hydrocacbon mạch vòng với nhánh alyfatic mạch thẳng được tách ra khỏi nguyên liệu. Phương pháp loại sáp thông thường, trong đó sáp, dầu sánh trộn với dung môi lạnh để lắng sáp. Sáp được tách ra và loại ra khỏi dung môi nhờ quá trình lọc. Phương pháp loại sáp bằng dung môi (SDW) này là công đoạn đắt nhất trong cất dầu nhờn. Dung môi thường được sử dụng trong quá trình SDW là hỗn hợp etyl-ke-ton (MEK)/toluen có khả năng hòa tan dầu và loại sáp tốt.

Loại sáp bằng phương pháp hóa học là quá trình chuyển hóa hóa học, trong đó diễn qua quá trình cracking lựa chọn và (hoặc) đồng phân hóa phân tử sáp với các xúc tác là vật liệu dạng rây phân tử, như zeolit, để hạ nhiệt độ sôi của sản phẩm (sản phẩm cracking) và để tạo cấu trúc nhánh từ parafin (đồng phân hóa). Hiệu suất tạo dầu nhờn và chất lượng được điều chỉnh bằng

cấu trúc xốp của xúc tác và tỷ lệ giữa hoạt tính cracking và đồng phân hóa của xúc tác.

Loại sáp bằng xúc tác là phương pháp thay thế cho loại sáp bằng dung môi do nó có chi phí đầu tư và chi phí sản xuất thấp hơn nhiều so với SDW. Hiện nay trên thế giới phương pháp xúc tác được sử dụng trong 6% các cụm sản xuất dầu nhờn và tỷ lệ này tăng gấp đôi trong năm 2000.

Quá trình MLDW là công nghệ loại sáp bằng xúc tác do Mobil ứng dụng vào những 1970, dựa trên xúc tác zeolit ZSM-5. trong quá trình này ZSM-5 cracking lựa chọn n-parafin ở mạch nhánh, sinh ra naphta và LPG. So với SDW quá trình MLDW loại được nhiều parafin hơn để đạt được cùng nhiệt độ vẫn đục. Khi được thương mại hóa vào năm 1981 quá trình MLDW thay thế thành công và có hiệu quả SDW. Quá trình MLDW dễ hoạt động, chi phí làm việc thấp, đầu tư và yêu cầu năng lượng thấp nên nó tiết kiệm hơn so với SDW là 3-6\$/thùng nguyên liệu. Ngày nay, quá trình MLDW được biến đổi để phù hợp với sự đa dạng của nguyên liệu và đặc thù của chế biến dầu. Nguyên liệu có thể thay đổi từ gasoil chân không và rafinat chế biến bằng dung môi đến sản phẩm hydrocracking dầu nhờn và cặn hydrocracking nhiên liệu.

Trong 14 năm hoạt động của quá trình MLDW, nhiều xúc tác và thiết kế được cải tiến. Cấu trúc xúc tác tiên tiến đã kéo dài chu kỳ làm việc và tăng chất lượng sản phẩm. Mỗi xúc tác được cải tiến khiến cho độ mềm dẻo của quá trình MLDW tăng lên và nó có thể chế biến các nguyên liệu ngày càng khó hơn.

Sản phẩm hydrocracking thuộc nhóm nguyên liệu cần được loại sáp bằng xúc tác. Nguyên liệu này có hàm lượng hợp chất sulfur, nitơ và cốc thấp so với nguồn nguyên liệu lấy từ chế biến bằng dung môi. Để tận dụng lợi thế của nguồn nguyên liệu "sạch" này hãng Mobil đã phát triển quá trình MLDW và sử dụng zeolit có độ lựa chọn cấu trúc cao hơn so với xúc tác ZSM-5. Kim loại quý được tẩm lên xúc tác MLDW để tạo khả năng đồng phân hóa sáp và cắt mạch lựa chọn, dẫn đến tăng độ lựa chọn của quá trình.

MSDW có ưu thế so với loại sáp bằng dung môi vì xúc tác MSDW chuyển hóa sáp thành dầu nhờn thông qua hydroisomer hóa. So với MLDW, quá trình MLDW sản xuất ra nhiều distilat trung bình (165 ÷ 321°C) hơn với cùng mức chi phí naphta, C5 và C4.

Quá trình MWI, bao gồm hydrocracking ôn hòa và đồng phân hóa, được phát triển để chuyển hóa nguyên liệu giàu sáp. Quá trình MWI cho hiệu suất dầu nhờn và sản phẩm nhớt cao hơn ở cùng độ chuyển hóa sáp cho trước.

MWI có thể ứng dụng cho các nguyên liệu khác nhau để sản xuất dầu nhờn chất lượng cao.

Công nghệ sản xuất dầu nhờn không ngừng được hoàn thiện, trong đó bao gồm cả thiết kế các sơ đồ phức hợp. Hệ thống phức hợp gồm vài sơ đồ công nghệ và sản xuất một số sản phẩm khác nhau. Việc thay thế các sơ đồ độc lập bằng khu phức hợp làm giảm đầu tư và chi phí sản xuất, giảm diện tích xây dựng và công nhân, tăng công suất lao động. Tăng hiệu suất sản xuất dầu nhờn đạt được bằng cách hoàn thiện và tăng cường các quá trình riêng rẽ.

### **Xu hướng phát triển của sơ đồ cracking xúc tác tầng sôi.**

Tiến bộ lớn trong quá trình xúc tác đạt được nhờ tăng công suất sơ đồ, hoàn thiện thiết bị và đưa vào ứng dụng các xúc tác chứa zeolit. Tất cả những phương pháp này có khả năng làm cho chỉ số kinh tế - kỹ thuật tốt hơn: giảm đầu tư và chi phí sản xuất.

Quá trình cracking xúc tác diễn ra trong ống tải bằng khí nén - từ lúc bắt đầu tiếp xúc của xúc tác với nguyên liệu đến khi hỗn hợp đi vào lớp tầng sôi của xúc tác trong lò phản ứng.

Một hướng hoàn thiện sơ đồ công nghệ cracking tầng sôi là thực hiện quá trình một phần trong đường ống tải bằng khí nén và tiếp theo hoàn tất trong lớp tầng sôi. Theo nguyên tắc này trước đây đã thiết kế sơ đồ cracking hai bậc. Trong quá trình cracking hai bậc, ở bậc thứ nhất phản ứng diễn ra trong tháp đứng có chiều cao tổng là 37 m. Nhiệt độ phản ứng trong đó khá cao,  $530 \div 540^{\circ}\text{C}$ ; bội của xúc tác so với nguyên liệu là  $12 \div 14$  tấn/tấn; sau khi tách sản phẩm phản ứng xúc tác và gasoil từ tháp đi vào lò phản ứng bậc hai, trong lớp tầng sôi. Chế độ trong lò phản ứng này ôn hòa hơn: nhiệt độ  $480 \div 490^{\circ}\text{C}$ . Sau khi rửa bằng hơi nước xúc tác được chuyển sang tháp hoàn nguyên; việc hoàn nguyên cũng bắt đầu trong tháp đứng và hoàn thành trong lớp tầng sôi trong đó xúc tác chuyển động ngược dòng với không khí. Quá trình được đặc trưng bằng độ chuyển hóa sâu nguyên liệu ( $70 \div 78\%$ ). Xăng chứa lượng lớn hydrocacbon không no ( $42 \div 57\%$  t.t.) và có trị số octan là  $80 \div 82$ . Phân tích kinh tế - kỹ thuật cho thấy, quá trình biến thể này có lợi khi cần thu được nhiều xăng do tăng độ chuyển hóa nguyên liệu lên trên 65%.

Sơ đồ cracking xúc tác hai bậc có ưu điểm hơn hẳn hệ một lò phản ứng với lớp xúc tác tầng sôi. Nhược điểm lớn nhất của các quá trình trong lớp xúc

tác tầng sôi là chế độ gần với trộn lý tưởng. Do đó hiệu suất sử dụng xúc tác thấp. Để khắc phục nhược điểm này Orochko [5] đã đưa ra hệ thống cụm phản ứng, trong đó toàn bộ thể tích lớp sôi của xúc tác được phân bố theo các mâm; khi đó hơi hoặc khí chuyển động ngược dòng với các hạt xúc tác. Bằng cách này cường độ hoàn nguyên xúc tác cao hơn  $9 \div 12$  lần, còn cường độ cracking tăng  $2 \div 3$  lần so với chế độ thường.

### **Các phương pháp loại lưu huỳnh mới.**

Trong tài liệu tham khảo đã đưa ra một số phương pháp loại lưu huỳnh mới cho cặn dầu. Trong đó đáng chú ý nhất là các phương pháp sau:

- Làm sạch với natri kim loại: nguyên liệu trộn với natri kim loại (2,16g natri cho 1 g lưu huỳnh) và quá trình thực hiện ở  $250 \div 400^{\circ}\text{C}$ , với áp suất riêng phần của hydro từ 0,1 đến 10 MPa, sau đó thêm các hydrocarbon aliphatic  $\text{C}_3 \div \text{C}_8$ , tách cặn, rửa cặn bằng nước nóng để tách sản phẩm dầu ít lưu huỳnh ra khỏi cặn sau khi chưng cất dung môi nhận được sản phẩm chính.
- Các tác giả đề nghị nên tách cặn ra khỏi dung dịch bằng ly tâm và rửa cặn bằng nước ở nhiệt độ  $50^{\circ}\text{C}$  hoặc cao hơn. Khi làm sạch cặn chân không (gudron), chứa 3,4% lưu huỳnh, có thể nhận được sản phẩm chính và cặn chứa tương ứng là  $0,2 \div 0,3$  và  $10 \div 13\%$  (k.l.) lưu huỳnh.
- Có thể loại lưu huỳnh trong nhiên liệu bằng cách sử dụng cacbonil sắt, đặc biệt là dodecacbonil  $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ , khử mercaptan, sulfur, disulfur thành lưu huỳnh nguyên tố, tạo thành phức bền vững, trong đó cặn RS là ligand (mercaptan phức). Phức này được tách ra bằng cách lọc và hấp phụ. Nhờ có độ bền cao nên phức lưu huỳnh không chỉ được tách ra khỏi hợp chất phân tử lượng thấp mà cả phân tử lượng cao chứa trong sản phẩm dầu nhẹ và nặng cho đến mazut. Khi làm sạch mazut hàm lượng lưu huỳnh giảm từ 0,56 xuống đến 0,23% (k.l.). Cùng với giảm hàm lượng lưu huỳnh hàm lượng hợp chất nitơ và oxi cũng giảm do các hợp chất này hình thành phức với cacbonil sắt.

Quá trình sản xuất PP mới – Spherizone là công nghệ được cải tiến từ Spheripol và LIPP cho sản xuất PP và Spherilene, Hostalen, Lupotech T và Lupotech G cho PE. Spherizone là hệ lò phản ứng tuần hoàn đa vùng có khả

năng sản xuất propylen mới dựa trên nhiên liệu polyolefinic với tính chất chuẩn và tiêu chuẩn cho PP.

#### **4. Tiến bộ về thiết bị**

Kỹ thuật chiết trên tới hạn. Việc đưa quá trình chiết dầu cặn trên tới hạn (Residium Oil supercritical Extraction – ROSE) vào ứng dụng trong những năm 1970 đã tạo khả năng xây dựng sơ đồ loại asphalten công suất lớn, hiệu quả cao và tiết kiệm năng lượng. Với sự tiến bộ của công nghệ quá trình loại asphalten bằng dung môi đã trở thành phương pháp chế biến dầu sâu có hiệu quả. Ngày nay công nghệ trên tới hạn được ứng dụng để sản xuất nguyên liệu cho quá trình FCC (Fluid catalytic cracker), dầu nhờn nhẹ, nguyên liệu dầu loại asphalten cho cụm công nghệ xử lý bằng hydro và hydrocracking, đặc biệt là nhựa và nhiên liệu nặng.

Sự tiến bộ trong thiết kế tháp tách trên tới hạn đã dẫn tới sự phát triển mới trong công nghệ loại asphalten kết hợp với quá trình ROSE do Kellogg đề xuất. Công nghệ phân riêng mới cho phép tăng đáng kể công suất của cụm ROSE và hạ chi phí đầu tư và chi phí hoạt động cho nhà máy ROSE tương lai. Có hai sơ đồ công nghệ ROSE được xây dựng vào những năm 1970, một là quá trình loại asphalten bằng dung môi propan để sản xuất dầu nhờn sáng và các thành phần pha trộn asphalten; cụm ROSE thứ hai dùng cho sản xuất nguyên liệu cho FCC và thành phần pha trộn asphalten. Ngày nay các cụm công nghệ ROSE được cải tiến theo ba hướng:

- Hoàn thiện thiết bị phân riêng;
- Tối ưu hóa thiết bị trao đổi ROSE;
- Tăng khả năng phân tích các tính chất hóa lý của sản phẩm dầu.

Theo hướng thứ nhất, trong tháp tách asphalten nguyên liệu cặn chưng cất chân không tiếp xúc với dung môi parafin nhẹ và sau đó tiến hành hoàn nguyên dung môi ở điều kiện trên tới hạn trong tháp tách DAO. Ở điều kiện trên tới hạn, phần dầu hòa tan trong dung môi tách ra khỏi dầu mà không cần ứng dụng các phương pháp năng lượng mạnh như hóa hơi bằng flash. Do chi phí năng lượng thấp cho hoàn nguyên dung môi trong quá trình ROSE nên với tỷ lệ dung môi: nguyên liệu cao cho phép có được hiệu quả phân tách cao và chất lượng sản phẩm cao nhất.

Các thiết bị phân tán được ứng dụng trong từng tháp tách đã tạo ra hiệu quả cao trong hoạt động của tháp. Nguyên liệu nhựa được pha loãng trong dung môi tuần hoàn trước khi đi vào tháp tách qua bộ phân phân bố ở đáy tháp.

## 5. Ảnh hưởng của sự tiến bộ về công nghệ đến chất lượng của sản phẩm lọc dầu

Luật sử dụng Naphta lưu huỳnh thấp ra đời đòi hỏi các nhà lọc dầu tìm cách giảm lưu huỳnh trong sản phẩm với chi phí thấp. Mặc dù toàn bộ hydrocacbon trong dãy sôi của Naphtan có thể được xử lý bằng hydro, nhưng trong quá trình đó chỉ số octan giảm và chi phí hydro tăng. Do đó xu hướng cải tiến là chia nhỏ naphtan thành phân đoạn nhẹ và phân đoạn nặng. Khi đó phân đoạn Naphta nhẹ được phân tách trong sơ đồ chiết lỏng - lỏng Merox ở điều kiện ôn hòa. Còn phân đoạn nặng, chứa nhiều hợp chất lưu huỳnh được đưa đi loại lưu huỳnh thí dụ trong quá trình ISAL™. Trong sơ đồ ISAL™ phân đoạn naphta nặng được no hóa olefin tiếp để tăng trị số octan. Bằng cách này có thể loại trên 95% lưu huỳnh trong phân đoạn naphta nhẹ trong sơ đồ chiết lỏng - lỏng Merox mà không làm giảm trị số octan. Như vậy, bằng cách cắt Naphta thành các phân đoạn hợp lý có thể loại lưu huỳnh tối đa trong phân đoạn FCC nhẹ. Do Tiophen có nhiệt độ sôi là 65°C, nên cần cắt phân đoạn naphta sao cho tiophen được giữ lại trong phân đoạn naphtan FCC nặng.

Ngày nay yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu ngày càng thấp hơn. Bên cạnh đó cùng với những thành tựu đạt được trong những năm qua trong lĩnh vực công nghệ, thiết kế lò phản ứng, xúc tác, điều chỉnh thành phần hydrocacbon và thiết bị điều khiển tạo điều kiện sản xuất nhiên liệu diesel lưu huỳnh cực thấp (ultra low sulphur diesel- ULSD). Có ba vấn đề then chốt trong sản xuất ULSD là:

- Đặc điểm nguyên liệu và quá trình;
- Sự tiến bộ của xúc tác làm tăng tính kinh tế của quá trình sản xuất ULSD;
- Công nghệ thiết kế lò phản ứng để tăng hiệu suất của sơ đồ làm sạch bằng hydro.

Các xúc tác loại lưu huỳnh truyền thống là CoMo. Nhưng với việc ứng dụng xúc tác này hàm lượng lưu huỳnh trong diesel không thấp. Với yêu cầu sản xuất ULSD với hàm lượng lưu huỳnh 50ppm, cần chọn các xúc tác có hiệu quả hơn. Một khám phá có tính chìa khóa là đề xuất ra xúc tác mới CENTINEL của Criterion Catalysts & Technologies (Criterion). Xúc tác CENTINEL có hoạt độ và độ bền cao. Ngày nay, nhiều quá trình làm sạch bằng hydro distilat sử dụng xúc tác CENTINEL để sản xuất diesel với hàm lượng lưu huỳnh 5-50 ppm, có thời gian làm việc 2-3 năm.



Tiếp tục phát triển Criterion đã cho ra đời xúc tác thế hệ mới cho công nghệ reforming với tên gọi công nghệ CENTINEL GOLD vào tháng 3 năm 2004, tạo điều kiện cho các nhà máy chế biến dầu mềm dẻo hơn và có thể cải tạo điều kiện quá trình. Hai trong các xúc tác reforming nguyên thủy là CENTINEL GOLD DC-2318 và DN-3330, là xúc tác CoMo và NiMo mới nhất của Criterion cho quá trình xử lý hydro distilat. Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 có hoạt độ bằng 150% so với xúc tác hiện đang sử dụng trên thế giới. Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 giúp giảm chi phí đầu tư nhờ giảm kích thước lò phản ứng và các chi phí khác (như làm sạch hydro). Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 cũng có hoạt tính HDN rất cao. Với hoạt độ HDN cao xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 có thể sử dụng với áp suất riêng phần hydro cao hơn so với áp suất tối ưu khi sử dụng xúc tác CoMo thế hệ trước trong sản xuất ULSD. Ưu thế này cho phép sử dụng xúc tác 100% CoMo đạt được hoạt độ HDS cực đại với mức tiêu thụ hydro thấp nhất so với khi sử dụng xúc tác NiCo.

Ngày nay với sự phát triển của CENTINEL GOLD Criterion đưa ra công nghệ xúc tác mới với tên gọi ASCENT, sử dụng để điều chế xúc tác mới cho công nghệ xử lý hydro cho distilat áp suất thấp đến trung bình. Công nghệ tăng độ phân tán của pha hoạt động nhờ sử dụng công nghệ mang mới. Xúc tác đầu tiên trong hệ này là ASCENT DC-2531. Đây là xúc tác rất tốt cho quá trình xử lý hydro distilat ở áp suất thấp.

## **6. Chất lượng của sản phẩm dầu ngày nay**

Chất lượng của nhiên liệu vận tải, đặc biệt là xăng và diesel thay đổi mạnh trên toàn thế giới trong thập niên qua. Ở Châu Á và Nhật Bản hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cần phải xuống đến dưới 10 ppm(k.l.). Ở Hoa Kỳ vào năm 2006, hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cần thấp hơn 30ppm [1]. Hiện nay dầu Diesel phải có hàm lượng lưu huỳnh cực đại là 0,05% k.l, trị số xetan tối thiểu là 40 và trong một số nhóm công nghiệp đòi hỏi trị số xetan là 50 và hàm lượng hydrocacbon aromat là 20% [2]. Để giảm hàm lượng hydrocacbon aromat từ 34% xuống đến 10% (t.t.) cần chi phí 10-15 cent/gallon [2]. Chi phí cho việc gia tăng trị số xetan từ 40 lên đến 50 là 2- 2,5 cent/gallon. Điều này có thể thực hiện được nhờ thêm phụ gia hoặc tăng cường quá trình hydrocracking dầu.

## TÓM TẮT NỘI DUNG MÔ ĐUN

Giáo trình "CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU,, dùng cho sinh viên và kỹ sư làm việc trong ngành Công nghệ chế biến dầu và khí. Nội dung của mô đun Công nghệ chế biến dầu bao gồm những lý thuyết cơ bản về phân loại dầu thô, phân tách dầu và các quá trình chế biến thứ cấp như cracking nhiệt, cracking xúc tác, reforming, các quá trình có sự tham gia của hydro, làm sạch dầu và các sản phẩm dầu. Đây là những kiến thức cơ bản mà kỹ sư và kỹ thuật viên trong lĩnh vực chế biến dầu cần được trang bị. Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức và kỹ năng để làm việc trong các nhà máy chế biến dầu và hiểu các tài liệu kỹ thuật của các quá trình chế biến dầu, khí tiếp theo. Học xong mô đun này học viên được trang bị các kiến thức sau:

- Hiểu được tất cả các quá trình trong chế biến dầu
- Điều chế các xúc tác lọc hóa dầu
- Vận hành qui trình công nghệ chưng cất dầu thô, reforming xúc tác, cracking xúc tác trong phòng thí nghiệm
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm lọc dầu thu được.

Trong giáo trình gồm những chương sau:

- Giới thiệu chung về mục đích của lọc dầu, nhiệm vụ của nhà máy lọc dầu, các quá trình chế biến sơ cấp và thứ cấp trong nhà máy chế biến dầu và vai trò của các quá trình chế biến dầu.
- Phân loại dầu thô: Các dầu thô có thành phần rất khác nhau. Thành phần hóa học, thành phần phân đoạn của dầu quyết định công nghệ chế biến và sản phẩm dầu sản xuất ra. Phân loại dầu có thể thực hiện theo phương pháp hóa học và vật lý. Trong chương này cũng giới thiệu về thành phần hóa học của dầu thô, gồm thành phần hydrocacbon, thành phần phi hydrocacbon. Dầu thô được phân tách thành các sản phẩm dầu khác nhau dựa vào các phân đoạn của chúng. Trong chương này cũng giới thiệu với đọc giả cách nhận dạng dầu thô và phương pháp phân tích một số tính chất dầu thô.
- Phân tách dầu thô: Theo thành phần hóa học dầu là hỗn hợp phức tạp gồm các hydrocacbon parafin, naphten và aromat có nhiệt độ sôi khác nhau, cho nên dầu không có nhiệt độ sôi cố định. Để phân tách thành các sản phẩm dầu khác nhau, dầu thô được chưng cất phân đoạn ở áp suất khí quyển và áp suất chân không. Mặt khác, nếu trong dầu có hàm lượng nước và muối cao chế độ công nghệ của

các quá trình bị phá hủy, làm tăng áp suất trong thiết bị và giảm công suất. Do đó dầu cần được khử muối – nước trước khi được chế biến. Trong chương này giới thiệu các công nghệ khử muối - nước điển hình, chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và chưng cất dầu thô ở áp suất chân không.

- Quá trình Cracking: Cracking xúc tác là một trong những quá trình chế biến sâu dầu thô với mục đích chính là điều chế nhiên liệu có trị số octan cao. Cracking xúc tác phân đoạn kerosen - gasoil nhận được xăng máy bay, từ các phân đoạn nặng hơn nhận được xăng ô tô trị số octan cao. Trong chương này giới thiệu quá trình cracking nhiệt, cracking xúc tác gồm mục đích của quá trình, cơ chế phản ứng, xúc tác sử dụng, nguyên liệu cho quá trình và sản phẩm thu (xăng cracking xúc tác) cũng như công nghệ FCC.
- Quá trình Reforming: Reforming xúc tác là quá trình chế biến dầu hiện đại được ứng dụng rộng rãi để sản xuất xăng có trị số octan cao. Reforming dưới áp suất thấp và kết hợp với chưng cất hoặc chiết bằng dung môi cho phép điều chế hydrocacbon thơm (benzen, toluen, xylen và hydrocacbon cao hơn), là nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu. Các quá trình reforming xúc tác công nghiệp, trong đó hiệu suất reformat đạt tới 73 ÷ 90% diễn ra khi cho tiếp xúc nguyên liệu với xúc tác (thường chứa platin). Nội dung của chương này giới thiệu đặc điểm công nghệ, các công nghệ reforming xúc tác sản phẩm thu và xúc tác ứng dụng cho quá trình reforming xúc tác.
- Các quá trình chế biến khác: Các quá trình chế biến và làm sạch có sự tham gia của hydro đóng vai trò quan trọng trong chế biến dầu. Hydrocracking là quá trình tương đối mới nhưng phát triển nhanh chóng, là dạng khác của quá trình cracking xúc tác. Nó được tiến hành với sự tham gia của xúc tác, nhưng khác với cracking xúc tác, nó được thực hiện trong môi trường hydro. Hydrocracking không chỉ được ứng dụng trong sản xuất các dạng nhiên liệu khác nhau, nguyên liệu cho hóa dầu, mà còn để sản xuất dầu nhờn index cao từ nguyên liệu có hàm lượng parafin cao. Đây là hướng phát triển mới và có triển vọng trong sản xuất dầu nhờn index cao. Làm sạch bằng hydro là quá trình phổ biến nhất trong các nhà máy chế biến dầu lưu huỳnh (0,51 ÷ 2,2% k.l.) và lưu huỳnh cao (trên 2% k.l.). Mục đích chính của làm sạch bằng hydro là giảm hàm lượng các hợp chất

chứa lưu huỳnh, nitơ, oxy và kim loại. Trong quá trình làm sạch bằng hydro với sự hiện diện của hydro diễn ra sự chuyển hóa các hợp chất kể trên thành hydrocarbon tương ứng và hydrosulfua, amoniac và nước.

- Tổng hợp các cấu tử cho xăng gốc: Yêu cầu về chất lượng của xăng ngày càng cao hơn. Xăng sản xuất từ các quá trình sơ cấp và thứ cấp thường không đáp ứng đúng những tiêu chuẩn đặt ra. Đồng phân hóa là quá trình chuyển hóa các parafin trị số octan thấp, chủ yếu là phân đoạn C<sub>5</sub> và C<sub>6</sub> và hỗn hợp của chúng thành các phân đoạn isoparafin tương ứng có trị số octan cao hơn. Alkyl hóa là quá trình điều chế các thành phần chất lượng cao cho xăng máy bay và xăng ô tô. Trong phản ứng đã diễn ra tương tác giữa các parafin với olefin để tạo parafin có nhiệt độ sôi cao hơn. Trong thời gian gần đây trong điều kiện công nghiệp isobutan không chỉ alkyl hóa với butylen mà cả với etylen, propylen amilen và hỗn hợp của chúng. Oligomer hóa olefin được coi là phản ứng polymer hóa hạn chế để thu được sản phẩm lỏng có phân tử lượng thấp. Phản ứng dimer, codimer và trimer hóa là các trường hợp riêng của oligomer hóa. Polymer hóa là quá trình chuyển hóa propylen và butylen thành sản phẩm oligome lỏng, được sử dụng làm thành phần xăng ô tô hoặc làm nguyên liệu cho các quá trình hóa dầu.
- Làm sạch các sản phẩm dầu mỏ: Quá trình làm sạch và phân tách phân đoạn dầu có sử dụng dung môi lựa chọn được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này được ứng dụng trong sản xuất nhiên liệu, dầu bôi trơn và hydrocarbon rắn, đồng thời cũng được dùng để phân tách các sản phẩm chế biến dầu với mục đích nhận được nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu, thành phần nguyên liệu và các sản phẩm khác (tách hydrocarbon thơm ra khỏi xăng platforming, khí ngưng tụ, xăng cất trực tiếp...). Trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn từ nguyên liệu tách các chất sau: asphiten, nhựa (smol), hydrocarbon thơm đa vòng và hydrocarbon naphten-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh và nitơ, parafin rắn. Hiện nay đang sử dụng các quá trình làm sạch và phân tách sau: loại asphaten, loại asphaten - chia phân đoạn, làm sạch lựa chọn và tách hydrocarbon thơm, loại parafin và tách sáp để nhận được dầu nhờn loại parafin và hydrocarbon rắn. Ứng dụng các

quá trình này trong sản xuất dầu nhờn cho phép sau khi làm sạch dầu nhờn loại parafin thu được dầu nhờn gốc, sau khi trộn chúng với dầu nhờn gốc khác và phụ gia thu được dầu nhờn thương phẩm.

- Các nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu: Thành phần chủ yếu của dầu mỏ là hydrocacbon, thành phần này thay đổi theo bản chất của dầu mỏ. Các nguyên tố chính tham gia trong thành phần của dầu thô là cacbon và hydro. Hàm lượng hydro và cacbon trong các dầu khác nhau dao động trong khoảng tương đối hẹp: trung bình hàm lượng cacbon là  $83,5 \div 87\%$  và của hydro là  $11,5 \div 14\%$ . Các nguyên liệu hydrocacbon được phân chia thành những nhóm chính: parafin, olefin, aromat, naphten. Trong hầu hết các loại dầu mỏ hầu như không chứa olefin, loại hydrocacbon này chỉ gặp trong sản phẩm dầu mỏ. Các hydrocacbon thu được trong chế biến dầu được ứng dụng làm nguyên liệu cho sản xuất các sản phẩm khác nhau. Từ dầu mỏ và khí hydrocacbon bằng các phương pháp chế biến hóa học có thể sản xuất các sản phẩm thuộc các nhóm năng lượng; sản phẩm phi năng lượng và sản phẩm hóa học.
- Sự tiến bộ trong công nghệ lọc hóa dầu: Ngày nay các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn là dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn. Một thách thức khác là tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Do đó việc nghiên cứu và ứng dụng những tiến bộ công nghệ trong lọc và chế biến dầu là đòi hỏi thực tế và được đẩy mạnh. Các tiến bộ này được ứng dụng trong công nghệ, xúc tác và thiết bị chế biến. Các quá trình được chú ý cải tiến nhiều nhất là làm sạch bằng hydro, loại hợp chất lưu huỳnh và hydrocracking và tận dụng phần nguyên liệu nặng.

## CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

AR – cụm chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển  
AVR - cụm chưng cất dầu thô ở áp suất chân không  
EDS – cụm công nghệ loại muối bằng điện  
EDW – cụm công nghệ loại nước bằng điện  
HDS (Hydrodesulfur)- quá trình loại lưu huỳnh bằng hydro  
HDN (Hydrodenitơ)- quá trình loại hợp chất nitơ bằng hydro  
Mazut- cặn chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển  
Gudron – cặn chưng cất dầu thô ở áp suất chân không  
Distilat – phần cất  
Extrat – phần chiết  
DO- nhiên liệu diesel  
RVP (Reid vapor pressure)- áp suất hơi bão hòa của sản phẩm dầu  
MON – trị số octan của xăng được xác định bằng phương pháp động cơ  
RON – trị số octan của xăng được xác định bằng phương pháp nghiên cứu  
% t.t. - % thể tích  
%k.l. - % khối lượng  
Catalizat- sản phẩm từ quá trình xúc tác  
Reformat – sản phẩm của quá trình reforming  
Smol – nhựa trong dầu thô  
Condensat – phần ngưng tụ.  
MEA- monoetanol amin  
DEA- dietanol amin  
DIAP – diisopropanol amin  
DGA – diglycol amin

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Gurevich I. L. Công nghệ chế biến dầu và khí. Tính chất chung và các phương pháp chế biến sơ cấp dầu và khí. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1972 (Tiếng Nga)
2. Smidovich E.V.. Công nghệ chế biến dầu và khí. Phần 2. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1968 (Tiếng Nga)
3. Chenozukov N.I. . Công nghệ chế biến dầu và khí, Tập 3, Làm sạch và phân tách dầu, sản xuất sản phẩm dầu. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1978 (Tiếng Nga)
4. Smirnovich E.V., Lukasevich I.P. Thực nghiệm công nghệ chế biến dầu. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1978 (Tiếng Nga)
5. Tanatarov M.A., Condratev A.A., Axmesina M.H., Medvedeva M.I.. Thiết kế cụm chế biến sơ cấp dầu mỏ. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1975 (Tiếng Nga)
6. Sukhanov V.P. Các quá trình xúc tác trong chế biến dầu. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1973 (Tiếng Nga)
7. Erikh V.N.. Hóa học dầu và khí. Leningrad, Nhà xuất bản "Khimia", 1966 (Tiếng Nga)
8. Nelson W.L. Petroleum Refining Engineering. Edit. 4-th. London- New-Jork- Toronto, Mc. Grow Hill, 1958.
9. Trần Mạnh Trí. Dầu khí và dầu khí Việt Nam. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật. 1996
10. Trương Đình Hợi. Cơ sở khoa học đánh giá phân loại dầu thô thuộc trầm tích bể Cửu Long và Nam Côn Sơn nhằm định hướng ứng dụng một cách hợp lý. Luận án tiến sĩ, TP. Hồ Chí Minh, 2003.
11. Belianin B.V., Erikh V.N. Phân tích kỹ thuật sản phẩm dầu và khí. Leningrad, Nhà xuất bản "Khimia", 1975 (Tiếng Nga)
12. Heavy Oil processing Handbook. Research Association for Residual Oil Processing.
13. Ogoronikov X.K.. Sổ tay Hóa dầu, Tập 2. Moscow, Nhà xuất bản "Khimia", 1978 (Tiếng Nga)
14. Rudin M.G., Drabkin A.E.. Sổ tay chế biến dầu. Leningrad, Nhà xuất bản "Khimia", 1980 ( Tiếng Nga).
15. J. Hydrocacbon Asia, september/october 2004, p.8
16. J. Hydrocacbon Asia, March 1997, p.64

17. J. Hydrocacbon Asia, March 1998, p.32
18. J. Hydrocacbon Asia, september 1995, p.64
19. J. Hydrocacbon Asia, october 2000, p.24
20. J. Hydrocacbon Asia, Jan/Feb 1997, p.76



## **Chương I**

# **THÀNH PHẦN DẦU MỎ VÀ KHÍ**

Dầu mỏ và khí là những nguồn hydrocacbon phong phú nhất có trong thiên nhiên. Dầu mỏ cũng như khí, ngày càng phát hiện được nhiều và hầu như ở đâu cũng thấy dầu mỏ và khí không nhiều thì ít. Qua phân tích thành phần hoá học của các loại dầu mỏ khác nhau người ta nhận thấy không có loại dầu mỏ nào trên thế giới lại có thành phần giống nhau hoàn toàn cả, mà chúng rất khác nhau và thay đổi theo trong phạm vi rất rộng. Sự khác nhau rất nhiều về thành phần dầu mỏ đã là một vấn đề khoa học rất lớn. Có nhiều cách giải thích khác nhau nhưng nói chung, muốn làm sáng tỏ vấn đề này cần phải trở về cuội nguồn của nó, nghĩa là phải xem xét quá trình hình thành và biến đổi của dầu và khí trong lòng đất.

Tuy nhiên, cho đến nay cũng chưa có những ý kiến nhận định nhất trí về nguồn gốc và sự biến đổi tạo thành dầu khí, thậm chí có nhiều nhà khoa học trong lĩnh vực này còn cho rằng, cho đến khi con người sử dụng đến giọt dầu cuối cùng trên hành tinh này thì vấn đề nguồn gốc của dầu khí có thể vẫn chưa được sáng tỏ hoàn toàn.

Tuy nhiên, ngày nay với sự phát triển không ngừng của khoa học và công nghệ con người đã chế tạo được nhiều công cụ hiện đại phục vụ cho công cuộc nghiên cứu như việc ứng dụng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại (sắc ký phổ khối, phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân... ) kết hợp với các phương pháp vật lý cổ truyền (chưng cất thường, chưng cất phân tử, chưng cất đẳng phí, chưng cất trích ly, kết tinh, trích ly, khuyếch tán nhiệt...) đã góp phần đáng kể vào việc hiểu biết thêm nguồn gốc các vật liệu hữu cơ ban đầu tạo thành dầu khí và quá trình biến đổi chúng. Nhờ kết quả của các công trình nghiên cứu này mà những nhận định về nguồn gốc tạo thành dầu khí dần dần được sáng tỏ, việc nghiên cứu và

giải thích sự khác nhau về thành phần của các loại dầu trên thế giới càng được thuận tiện và rõ ràng hơn.

Vì vậy, vấn đề nghiên cứu thành phần của dầu và khí đã khai thác được và vấn đề nguồn gốc, sự tạo thành và biến đổi của dầu khí trong lòng đất là hai vấn đề liên quan vô cùng khăng khít.

## **I. Nguồn gốc của dầu mỏ và khí**

Khi xem xét về nguồn gốc của dầu mỏ và khí, người ta đã đưa ra nhiều giả thiết khác nhau, thậm chí là trái ngược nhau, nhưng chủ yếu người ta quan tâm đến hai giả thiết như sau: giả thiết về nguồn gốc hữu cơ và giả thiết về nguồn gốc hữu cơ. trong phần này ta sẽ tìm hiểu hai giả thiết này.

### ***1.1. Nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ***

Theo giả thiết về nguồn gốc vô cơ thì dầu mỏ được hình thành từ các hợp chất vô cơ, cụ thể trong lòng đất có chứa các cacbua kim loại như  $Al_4C_3$ ,  $CaC_2$  ... các chất này bị phân huỷ bởi nước để tạo ra  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  theo các phương trình phản ứng sau:



Các chất hữu cơ hình thành từ các phản ứng trên tiếp tục biến đổi dưới tác động của các yếu tố như nhiệt độ, áp suất cao và xúc tác là các khoáng sét có sẵn trong lòng đất để tạo nên dầu khí.

Để chứng minh cho giả thiết này thì vào năm 1866, Berthelot đã tiến hành quá trình tổng hợp được các hợp chất hydrocarbon thơm từ axetylen ở nhiệt độ cao với sự có mặt của xúc tác, năm 1901, Sabatier và Sendereus tiến hành phản ứng hydro hoá axetylen trên xúc tác Niken và Sắt ở nhiệt độ trong khoảng 200 đến 300°C, đã thu được một loạt các hydrocarbon tương ứng như thành phần của dầu mỏ.

Cùng với nhiều phản ứng tương tự, giả thiết này đã thuyết phục được nhiều nhà khoa học trong một thời gian dài. Tuy nhiên, trong những hoạt động thực tiễn thì giả thiết này đã gặp phải khá nhiều vấn đề mà bản thân nó không thể giải thích được như:

- Hàm lượng các hợp chất cacbua trong lòng đất thì khá hạn chế trong khi đó thì dầu mỏ ngày càng tìm được với số lượng rất lớn và hầu như có mặt khắp nơi
- Các phản ứng tạo hợp chất thơm và các hợp chất có thành phần tương tự như thành phần của dầu mỏ từ  $\text{CH}_4$  và  $\text{C}_2\text{H}_2$  đòi hỏi có nhiệt độ cao trong khi đó thực tế nhiệt độ đạt được trong các mỏ dầu thì ít khi vượt quá 150 đến 200°C
- Bằng các phương pháp phân tích hiện đại, ngày nay người ta đã xác định được trong dầu thô có chứa các porphyrin là hợp chất có nhiều trong xác động thực vật.

Chính những khuyết điểm trên mà giả thiết này ngày càng có ít người quan tâm và thay vào đó là giả thiết về nguồn gốc hữu cơ.

## ***1.2. Nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ***

Theo giả thiết này thì dầu mỏ được hình thành từ các hợp chất có nguồn gốc hữu cơ, cụ thể là từ xác chết của động thực vật và trải qua một quá trình biến đổi phức tạp trong một thời gian dài (hàng chục đến hàng trăm triệu năm) dưới tác động của nhiều yếu tố khác nhau như vi khuẩn, nhiệt độ, áp suất và xúc tác có sẵn trong lòng đất và đôi khi còn có sự tác động của các bức xạ do sự phóng xạ ở trong lòng đất.

Thực tế thì quá trình hình thành dầu khí là một quá trình lâu dài và liên tục, nhưng để thuận tiện cho quá trình nghiên cứu sự biến đổi từ các xác chết của động thực vật đến dầu khí ngày nay thì người ta chia quá trình này thành bốn giai đoạn khác nhau như sau:

### **1.2.1. Tích đọng các vật liệu hữu cơ ban đầu**

Những vật liệu hữu cơ ban đầu (hay còn gọi là những chất mẹ đẻ ra dầu khí) của dầu khí hiện nay chủ yếu là những sinh vật sống ở biển: phù du, thực vật, động vật dưới biển. Tuy nhiên, vì biển là nơi hội tụ các dòng sông trên đất liền nên tất nhiên sẽ có cả các động thực vật (xác chết của chúng) có nguồn gốc từ trên cạn. Tất cả những vật liệu hữu cơ trên đây đều có thể là chất mẹ tạo thành dầu khí. Như vậy, có thể vì sự phức tạp trong các vật liệu ban đầu đó đã dẫn đến sự tạo thành các loại dầu mỏ có thành phần thay đổi rất khác nhau.

Trong những loại vật liệu kể trên thì những loại sinh vật ở biển vẫn là những loại chủ yếu để tạo thành dầu khí. Trong đó thì không phải những sinh vật lớn như các loại rong, tảo (thực vật), cá, tôm (động vật) là nguồn vật liệu ban đầu chủ yếu, mà chính là các loại sinh vật bé như các loại phù du. Phù du được gọi chung cho các loại sinh vật nhỏ, hoạt động với bán kính hẹp, thường ở tại chỗ (hoặc nếu có di cư đây đó là do dòng chảy của nước). Chúng rất bé, kích thước khoảng vài milimet thường làm thức ăn của các loại động vật ở biển. Chính vì vậy, số lượng của chúng rất nhiều, đặc biệt là các loại phù du thực vật.

Những vật liệu hữu cơ ban đầu, dù là loại động vật ở đất liền do nước mang ra biển hay các loại động vật sinh trưởng ở biển, nói chung là sau khi chết, đều bị lắng đọng xuống đáy biển. Ở trong nước biển lại có rất nhiều vi khuẩn, tùy theo môi trường mà có thể có vi khuẩn hiếu khí hay yếm khí. Các vi khuẩn hiếu khí hay yếm khí nói chung có nhiều, ngay ở chiều sâu của đáy bể đến 2000m số lượng vi khuẩn hiếu cũng có từ khoảng 16-49 triệu con còn các vi khuẩn yếm khí có khoảng 1,3 đến 5,2 triệu con trong một gam vật liệu trầm tích. Nhưng càng xuống sâu vào lớp trầm tích, số lượng vi khuẩn sẽ càng giảm mạnh hơn. Chẳng hạn, xuống sâu 45-55cm trong lớp trầm tích vi khuẩn hiếu khí sẽ còn 500- 8700, trong khi đó các vi khuẩn yếm khí có thể còn đến 6000-14000 tính cho một gam trầm tích.

Sau khi các động thực vật bị chết, lập tức bị các vi khuẩn tác dụng, những thành phần nào dễ bị phá hủy nhất, thì vi khuẩn sẽ phá hủy tạo thành các sản phẩm

khí và các sản phẩm hòa tan trong nước rồi tản mát khắp mọi nơi, còn thành phần nào bền vững chưa bị phá hủy hoặc chưa kịp bị phá hủy, sẽ dần lắng đọng lớp này chồng chất lên lớp kia tạo thành lớp trầm tích ở đáy biển. Sự lắng đọng này trong thiên nhiên xảy ra vô cùng chậm chạp (1-2mm đến vài cm /1000 năm).

Một cách tổng quát thì thành phần của các xác động thực vật được chia thành ba phần chính:

- ◆ Các hợp chất hữu cơ như hydrat cacbon;
- ◆ Các chất albumin;
- ◆ Các chất lipit (bao gồm các axit béo, sáp, nhựa, dầu, các hydrocacbon cao phân tử vv...)

Các hydrat cacbon, đặc biệt là những loại phân tử lượng thấp là các hợp chất không bền vững, dưới tác dụng của vi khuẩn chúng bị phân hủy tạo thành khí và các chất tan trong nước vì vậy chúng không phải là chất mẹ tạo nên dầu khí.

Các chất albumin nói chung cũng rất dễ bị các vi khuẩn phân hủy, do đó không thể góp phần tạo nên dầu và khí được. Tuy nhiên, một số albumin có chứa nitơ, lưu huỳnh hoặc oxy thì chúng tương đối bền vững nên ít bị phân huỷ do đó chúng sẽ nằm lại trong thành phần của dầu mỡ sau này.

Phần còn lại là các hợp chất lipid không bị phá hủy bởi vi khuẩn có thể tham gia vào quá trình biến đổi để tạo thành dầu khí. Nói chung, mức độ phân hủy các hydrat cacbon và albumin thành khí và các hợp chất tan trong nước phụ thuộc rất lớn vào hoàn cảnh xung quanh khi lắng đọng. Các chất khí tạo thành do tác dụng phân hủy của các vi khuẩn lên albumin và hydrat cacbon phổ biến là  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ . Tuyệt nhiên trong sản phẩm khí này không tìm thấy hydrocacbon khí nặng hơn  $\text{CH}_4$ . Thực ra cũng phát hiện được một số hydrocacbon  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  nhưng vô cùng bé, tỷ số giữa lượng  $\text{CH}_4$  trên tổng số các hydrocacbon nặng hơn đạt đến 21.000. Cho nên, nếu so sánh với thành phần khí thiên nhiên, thì sẽ không thấy

giống nhau chút nào cả vì trong thành phần khí thiên nhiên hàm lượng hydrocacbon  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  đều có với một hàm lượng đáng kể.

*Như vậy, trong thành phần hữu cơ của xác động thực vật thì các chất lipit là bền vững nhất, không bị vi khuẩn phá hủy do đó nó được bảo vệ tương đối nguyên vẹn khi lắng đọng nên nó là chất mẹ để biến đổi về sau tạo thành dầu khí.*

### **I.2.2. Biến đổi các chất hữu cơ ban đầu thành dầu khí**

Những chất hữu cơ bền vững không bị các vi khuẩn phá hủy ở giai đoạn một chính là các hợp chất lipit. Lipid là tên gọi chung của một nhóm các chất mà đặc trưng của chúng trong phân tử có các hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng, như các axit béo, các este của các axit béo (Triglyxêrit), các rượu cao, các aminoaxit, các chất sáp, nhựa, các terpen, các chất mang màu (pigmen), licgin, các chất axit humic... tùy theo các động thực vật là loại hạ đẳng rong, tảo, phù du) hay thượng đẳng (cây cối trên cạn, động vật lớn ở biển) mà trong thành phần của các chất lipid sẽ thay đổi khác nhau.

Những axit béo của động thực vật trên cạn thường loại  $C_{18}$  là phổ biến trong khi đó, các axit béo của động thực vật ở dưới biển (thượng đẳng hoặc hạ đẳng) phân đồng đều từ  $C_{20}$ -  $C_{24}$ . Loại axit béo của động thực vật trên cạn thường là axit béo no, còn loại dưới biển thường là axit không no. Còn mỡ và các axit béo của những loại phù du thường là loại không no, từ  $C_{14}$  trở lên, và đặc biệt là loại có số nguyên tử cacbon trong mạch là số chẵn thường chiếm phần lớn (hydrocacbon  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$   $C_{20}$  và cao hơn). Nhìn chung, các axit béo của động thực vật trong các trầm tích ở biển, đều thấy loại cấu trúc có số nguyên tử cacbon trong mạch là số chẵn chiếm phần chủ yếu.

Trong những điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác, thời gian kéo dài đã nêu ở trên các thành phần hữu cơ bền vững với vi khuẩn đều bị biến đổi do các phản ứng hoá học tạo nên dầu khí.

Tóm lại, trong giai đoạn tạo thành dầu mỏ, các chất hữu cơ có trong lớp trầm tích chịu nhiều biến đổi hoá học dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, xúc tác và thời gian dài. Những hợp chất ban đầu của dầu mỏ có cấu trúc phức tạp, mạch phân tử dài, số lượng nguyên tử cacbon lớn, những hydrocacbon vòng có nhiều nhánh phụ xung quanh biến đổi thành các hợp chất có phân tử nhỏ hơn, cấu trúc đơn giản hơn. Thời gian càng dài, mức độ lún chìm càng sâu, càng có xu hướng tạo nên các phân tử bé hơn, những nhánh bị đứt gãy tạo nên các parafin mạch ngắn, cho đến khí. Thực chất của quá trình biến đổi này là quá trình cắt mạch, mức độ của quá trình cắt mạch này được gọi là độ biến chất. Những hệ vòng ngưng tụ lớn cũng có thể bị đứt gãy tạo thành các vòng có số lượng vòng ít hơn. Chiều hướng biến đổi ở nhiệt độ cao của các hydrocacbon thơm là có thể chuyển sang naphten, và sau đó từ naphten sang parafin. Chính vì vậy, thời gian càng dài, độ lún chìm càng sâu dầu được tạo thành chứa càng nhiều parafin với trọng lượng phân tử ngày càng nhỏ tức có nhiều phần nhẹ. Càng lún sâu hơn nữa, chúng có khả năng chuyển hoàn toàn thành khí hydrocacbon. Trong các hydrocacbon thì metan là bền vững nhất nên cuối cùng hàm lượng metan trong khí rất cao. Theo tính toán khi độ lún chìm đạt được độ sâu khoảng 5 đến 7 km thì quá trình tạo dầu xem như kết thúc và chuyển sang quá trình tạo khí.

Như vậy, càng lún chìm xuống sâu thành phần hoá học của dầu sẽ thay đổi theo chiều hướng tăng dần các hợp chất parafin với trọng lượng phân tử bé và ít cấu trúc nhánh nên dầu sẽ nhẹ dần.

Khi mức độ biến đổi càng lớn (hay còn gọi là độ biến chất) càng lớn thì dầu thu được càng nhẹ thì hàm lượng parafin càng nhiều, tỷ trọng dầu càng nhỏ. Do đó độ biến chất ở đây không có nghĩa xấu mà ngược lại mà đó chính là quá trình cắt mạch các hydrocacbon từ các chất có cấu trúc phức tạp sang các hợp chất có cấu trúc đơn giản hơn.

Ngược lại các quá trình trên, từ các hợp chất đơn giản cũng có thể biến đổi để tạo thành các hợp chất đa vòng có trọng lượng phân tử lớn hơn. Theo tác giả Petrov,

các axit béo của thực vật thường là các axit không no, sẽ biến đổi tạo ra  $\gamma$ -lacton, sau đó chúng biến đổi tạo thành naphten hoặc aromat:

Các xeton này có thể ngưng tụ tạo thành các hydrocacbon có cấu trúc hỗn hợp, hoặc tạo thành alkyl thơm:

Dựa vào logic của các quá trình biến đổi trên thì sự biến đổi của các hydrocacbon thơm nhiều vòng, hydrocacbon naphtenic nhiều vòng tạo thành parafinic nhẹ phải đòi hỏi có hydro. Để giải thích sự có mặt của hydro, có nhiều ý kiến cho rằng, có thể có sự tham gia của vi khuẩn ở đây. Qua nghiên cứu, Nhà hoá học Zo Bell (Mỹ) đã tìm thấy các vi khuẩn sống không chỉ trong các lớp trầm tích trẻ, mà ngay cả trong cá tầng chứa dầu, và đã xác định ngay ở nhiệt độ 85°C hoặc cao hơn, trong môi trường muối cũng không giết chết được vi khuẩn. Zo Bell cũng đã tìm thấy được 30 dạng vi khuẩn có khả năng lên men các hợp chất hữu cơ tạo ra hydro, những vi khuẩn này thường gặp trong ao hồ, trong các đất đá trầm tích, trong nước. Nhưng bên cạnh những loại vi khuẩn tạo ra hydro, Ông cũng đã phát hiện được những loại vi khuẩn cần hydro để có thể thực hiện được các phản ứng khử  $O_2$ , S, N, P có trong các xác động thực vật. Bên cạnh đó, một số ý kiến như Lind lại cho rằng cũng có thể vì các lớp trầm tích nằm ở dưới sâu gần những vùng có các loại khoáng phóng xạ, cho nên dưới tác dụng bức xạ của các tia, từ các hydrocacbon có thể tách thành hydro và các sản phẩm hydrocacbon không no khác. Trong thành phần của khí thiên nhiên, nhiều khi gặp rất nhiều He. Ở những loại khí như vậy không bao giờ bắt gặp hydro. Điều đó cũng có thể chính do tác dụng của các hạt đã tạo ra Heli. Tuy nhiên, loại ý kiến về vai trò của phóng xạ trong quá trình tạo thành dầu khí vẫn không được nhiều người ủng hộ vì rất ít bằng chứng.

### **I.2.3. Sự di cư của dầu - khí đến các bồn chứa thiên nhiên**



Dầu và khí được tạo thành thường nằm phân bố rải rác trong lớp trầm tích chứa dầu và được gọi là đá “mẹ”. Dưới tác dụng của áp suất trong các lớp trầm tích rất cao và vì những sự biến động địa chất, những dầu và khí được tạo ra trong đá “mẹ” bị đẩy ra ngoài, và buộc chúng phải di cư đến nơi mới. Quá trình di cư đó thường xảy ra trong các lớp sa thạch đá vôi hoặc các loại nham thạch có độ rỗng, xốp, còn được gọi là đá “chứa” đồng thời nó sẽ ở lại trên đó nếu cấu trúc địa chất có khả năng giữ được nó và bảo vệ nó, nghĩa là tạo được những bồn chứa thiên nhiên. Những bồn chứa thiên nhiên này là những “bẫy” (vào mà không ra được nữa) với cấu trúc bao giờ cũng có một tầng đá chắn ở phía trên, thường là lớp đá, bùn mịn hoặc nút muối có tác dụng giữ dầu khí ở lại.

Trong quá trình di cư, tính chất và thành phần của dầu khí có biến đổi. Khi đi qua những lớp vật liệu xốp thì những hiện tượng vật lý như lọc, hấp thụ phân chia sắc ký hoặc hòa tan đều có khả năng xảy ra với các mức độ khác nhau. Kết quả của nó thường làm cho dầu nhẹ hơn, những hợp chất có cực bị hấp phụ mạnh được giữ lại trên đường di cư và do đó, nhựa asphalten sẽ giảm, còn khí sẽ càng giàu metan hơn.

#### **1.2.4. Biến đổi tiếp tục trong bồn chứa tự nhiên.**

Ở giai đoạn này tính chất của dầu khí biến đổi rất ít, không đáng kể. Tuy nhiên, dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, xúc tác, vi khuẩn, của phóng xạ thường vẫn trực tiếp tác động, các hợp chất hữu cơ của dầu và khí vẫn có thể tiếp tục bị biến đổi thêm, theo chiều hướng làm tăng độ biến chất. Ngoài ra, nếu các “bẫy” chứa dầu nằm không sâu lắm, tầng đá chắn không đủ khả năng bảo vệ tốt, một bộ phận dầu khí có thể bay hơi, thậm chí có thể nước xâm nhập vào làm tăng quá trình oxy hoá kết quả dầu lại nặng thêm, giảm mất phần nhẹ, dầu trở nên nhiều nhựa- asphalten.

*Tóm lại dầu và khí hydrocacbon trong thiên nhiên đều có cùng một nguồn gốc. Chính vì vậy, nơi nào có dầu cũng sẽ có khí và ngược lại. Tuy nhiên do quá trình di cư có thể khác nhau, nên mặc dù chúng được sinh ra ở một nơi chúng*

*vẫn có thể cư trú ở những nơi khác xa nhau. Vì vậy có thể gặp những “bẫy” chứa khí nằm xa “bẫy” chứa dầu.*

### **I.3 Nước trong các tầng chứa dầu khí**

Trong các tầng chứa dầu (mỏ dầu) bao giờ cũng có nước nằm tiếp xúc với dầu. Nước này chủ yếu có từ 2 nguồn gốc: nước của khí quyển tức là nước mưa thấm vào đất và di cư vào các tầng đất đá, và nước giữ lại trong các lớp trầm tích trong quá trình lắng đọng và lún chìm, nước này chủ yếu là nước biển.

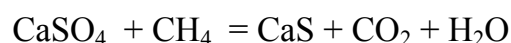
Trong quá trình tạo thành dầu - khí, nếu các vật liệu ban đầu chịu nhiều tác động khác nhau của vi khuẩn, nhiệt độ, xúc tác, áp suất, dẫn đến sự tạo thành dầu khí thì bản thân thành phần các muối khoáng hòa tan trong nước (có trong nước biển hoặc có trong nước ngầm khi đi qua các tầng đất đá sẽ hòa tan muối khoáng dễ tan) cũng bị thay đổi.

Chiều hướng chung của sự thay đổi này là:

- ◆ *Khử lưu huỳnh các muối sunfat;*
- ◆ *Làm giàu thêm các muối cacbonat;*
- ◆ *Thay đổi độ khoáng và thành phần khoáng.*

#### **I.3.1 Khử lưu huỳnh các muối sunfat**

Những muối sunfat hòa tan trong nước, dưới tác dụng của vi khuẩn hiếu khí hoặc yếm khí, đều có khả năng bị khử thành H<sub>2</sub>S và do đó làm cho nước nghèo các gốc SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Mặt khác, khi trong nước có các muối sunfat nằm tiếp xúc với các hydrocarbon của dầu khí vừa được tạo ra, cũng có thể xảy ra quá trình biến đổi như sau:

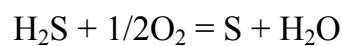


Tiếp sau đó là phản ứng đẩy ra H<sub>2</sub>S do sự có mặt của axit cacbonic



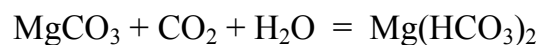
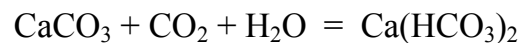
Do đó, thành phần hoá học của nước trong các tầng chứa dầu - khí thường rất nghèo ion  $\text{SO}_4^{2-}$  nhưng lại giàu  $\text{H}_2\text{S}$  hòa tan. Đó cũng chính là dấu hiệu gián tiếp trong quá trình tìm kiếm dầu khí, nếu nhận thấy trong nước khoan có hàm lượng ion  $\text{SO}_4^{2-}$  quá thấp hoặc không có, và hàm lượng  $\text{H}_2\text{S}$  dù rất ít, có thể nghĩ rằng nước này ở gần hay được tiếp xúc với các tầng chứa dầu khí.

Mặt khác, vì  $\text{H}_2\text{S}$  rất dễ bị oxy hoá, cho nên do một nguyên nhân nào đó có sự xuất hiện của oxy không khí (nguyên nhân kiến tạo địa chất chẳng hạn) có khả năng xảy ra phản ứng oxy hoá  $\text{H}_2\text{S}$  tạo ra S nguyên tố.



### **I.3.2. Làm giàu thêm các muối cacbonat**

Như đã thấy ở trên, trong phương trình các phản ứng khử muối sunfat, thì đồng thời tạo ra các muối cacbonat. Nhưng những muối cacbonat này nói chung có độ hòa tan kém trong nước, nên có thể tạo kết tủa. Tuy nhiên, vì trong nước có mặt  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  này có thể là do các axit hữu cơ trong vật liệu tạo dầu hoặc trong dầu tác dụng với các khoáng cacbonat) nên sẽ xảy ra phản ứng tạo nên các bicacbonat:



Cho nên hàm lượng các muối cacbonat canxi và magiê trong nước ở các tầng chứa dầu khí có thể thay đổi trong giới hạn rộng tùy thuộc vào áp suất riêng phần của  $\text{CO}_2$ .

Nếu trong thành phần của nước ban đầu có nhiều sunfat natri, thì quá trình khử lưu huỳnh sẽ tạo ra các sunfat natri nhưng các sunfat natri lại dễ tan trong nước không kết tủa như các sunfat canxi. Do đó hàm lượng ion cacbonat sẽ rất cao.

Trong trường hợp hàm lượng ion cacbonat trong nước khoan cao có thể nghĩ rằng ở đây đã thực hiện quá trình khử lưu huỳnh và đó là sản phẩm của quá trình khử lưu huỳnh của của nước chứa natri sunfat. Ngược lại trong trường hợp hàm

lượng ion  $\text{CO}_3^{2-}$  ít, đồng thời  $\text{SO}_4^{2-}$  cũng không thấy có thể nghĩ rằng ở đây cũng đã thực hiện quá trình khử S, nhưng đó là S của các muối canxi và magiê.

Cuối cùng, nếu trong thành phần nước khoan nghèo các muối cacbonat, giàu các muối sunfat, không có  $\text{H}_2\text{S}$ , có thể kết luận rằng, nước này không biến đổi gì cả theo hai chiều hướng nói trên, có nghĩa là chúng chẳng liên quan gì đến các tầng chứa dầu - khí cả.

### **I.3.3. Thay đổi độ khoáng và thành phần khoáng**

Sự thay độ khoáng hoá (độ chứa các muối khoáng nói chung) có thể theo hai chiều hướng : tăng độ khoáng hoá và giảm độ khoáng hoá.

Đa phần ở các mỏ dầu đều thấy khi tăng chiều sâu độ lún chìm độ khoáng tăng lên. Tầng nằm dưới sâu hơn độ khoáng hoá trong nước càng cao hơn. Nguyên nhân có lẽ vì nhiệt độ tăng cao, sự bốc hơi nước có thể xảy ra làm cho nồng độ các muối khoáng tăng cao. Mặt khác ở những lớp trầm tích gần bề mặt, thì khả năng nước ngọt (nước khí quyển) thấm vào dễ, pha loãng nồng độ muối khoáng có trong nước ở đây.

Tuy nhiên, cũng có trường hợp ngược lại, có những tầng chứa dầu nằm sâu, nước ở đó lại có độ khoáng thấp hơn ở những tầng trên đó. Trong trường hợp này có thể do những sự biến động kiến tạo của vỏ trái đất, gây ra các vết nứt và có sự xâm nhập của nước khí quyển (nước ngọt).

Trong quá trình biến đổi nói chung của nước tất nhiên có thể xảy ra sự biến đổi thành phần của nước do quá trình hấp thụ trao đổi cation của nước với các khoáng chất xung quanh, thí dụ :  $\text{Na}^+$  trong nước có thể trao đổi với các ion  $\text{Ca}^{++}$  trong các đá cacbonat làm cho hàm lượng  $\text{Ca}^{++}$  tăng lên, hoặc  $\text{CaSO}_4$  trong nước có thể trao đổi với khoáng chất chứa  $\text{Na}^+$  làm cho thành phần nước có nhiều  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Do những sự biến đổi đó, thành phần của nước trong các tầng dầu khí thay đổi rất khác nhau, tùy thuộc vào các đá chứa ở đó.

Tóm lại, nước nằm cạnh dầu và khí chịu ảnh hưởng nhau làm cho thành phần dầu và nước cũng có sự thay đổi nhất định. Nghiên cứu thành phần của nước từ các lỗ khoan thăm dò dầu mỏ có tác dụng phán đoán khả năng chứa dầu khí ở những khu vực đó được chính xác hơn. Mặt khác khi khai thác, nước sẽ lẫn theo dầu và cùng thoát ra khỏi giếng khoan. Chính vì vậy, nước này gọi là nước khoan. Nói chung, nước khoan và dầu là hệ không tan lẫn vào nhau nên dễ tách. Song vì khi thoát qua lỗ khoan với tốc độ lớn (tốc độ xoáy), nên dễ dàng tạo ra các nhũ tương “nước trong dầu” hoặc “dầu trong nước” do đó sau khi ổn định tại giàn khoan, đại bộ phận nước khoan được tách ra, một bộ phận nhỏ của nước vẫn còn nằm lại ở dạng nhũ tương lơ lửng trong dầu rất khó tách, vì vậy làm cho dầu có lẫn nước và các khoáng chất hòa tan trong đó. Điều này có ảnh hưởng đến quá trình sử dụng dầu về sau này.

## **II. Thành phần hoá học của dầu mỏ và khí**

Thành phần hoá học của dầu mỏ và khí nói chung rất phức tạp. Khi khảo sát thành phần dầu mỏ và khí của nhiều mỏ dầu trên thế giới, đều thấy không dầu nào giống hẳn dầu nào, có bao nhiêu mỏ dầu thì có bấy nhiêu loại dầu mỏ. Ngay trong bản thân một lỗ khoan, dầu mỏ lấy từ các tầng dầu khác nhau, cũng đều khác nhau.

Tuy vậy trong dầu mỏ (và khí) đều có một điểm chung là thành phần các hợp chất hydrocacbon (tức là chỉ có C và H trong phân tử) bao giờ cũng chiếm phần chủ yếu, nhiều nhất cũng có thể đến 97-98%, ít nhất cũng trên 50%. Phần còn lại là các hợp chất khác như các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy, các hợp chất cơ kim, các chất nhựa và asphalten. Ngoài ra, còn một số nhũ tương “nước trong dầu” tuy có lẫn trong dầu, nhưng nước không kể vào trong thành phần của dầu.

Về thành phần nguyên tố của dầu mỏ và khí, ngoài C và H còn có S, O, N, một số kim loại như V, Ni, Fe, Cu, Ca, Na, As.v.v.. và trong khí có cả He, Ar, Ne, N<sub>2</sub>, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, v.v.. một điều đáng chú ý là tuy dầu mỏ trên thế giới rất khác nhau về thành phần hoá học, song về thành phần nguyên tố (chủ yếu là C và H) lại rất gần với nhau, chúng thay đổi trong phạm vi rất hẹp: C:83-87%, H: 11-14%.

Trong quá trình khai thác thì dầu và khí sẽ được tách riêng sau quá trình ổn định dầu thô tại giàn khoan nhằm mục đích thuận lợi cho quá trình vận chuyển đến các nhà máy xử lý hay chế biến tiếp theo và do chúng tồn tại ở các trạng thái khác nhau nên ở đây ta sẽ nghiên cứu riêng thành phần hoá học của chúng.

## **II.1. Thành phần hoá học của dầu mỏ**

Một cách tổng quát thì thành phần hoá học của dầu mỏ được chia thành hai thành phần:

- ◆ Các hợp chất hydrocacbon (HC), là hợp chất mà trong thành phần của nó chỉ chứa hai nguyên tố là cacbon và hydro
- ◆ Các hợp chất phi HC, là các hợp chất mà trong thành phần của nó ngoài cacbon, hydro thì chúng còn chứa thêm các nguyên tố khác như nitơ, lưu huỳnh, oxy . . .

Như đã biết trong phần trước, trong thành phần của dầu mỏ thì hàm lượng các HC luôn chiếm thành phần chủ yếu. Trong thực tế thì dựa vào thành phần của các HC trong dầu thô mà người ta quyết định các loại sản phẩm được sản xuất từ một loại dầu thô cho trước, thành phần này cũng quyết định đến hiệu suất của các loại sản phẩm. Đối với các hợp chất phi HC thì mặc dù thành phần nguyên tố của chúng không lớn nhưng hầu hết đây là các hợp chất có hại vì vậy trong quá trình chế biến cần phải loại bỏ nó ra khỏi thành phần của sản phẩm do đó chúng quyết định đến công nghệ của nhà máy

### **II.1.1. Các hợp chất hydrocacbon của dầu mỏ**

Hydrocacbon là thành phần chính và quan trọng nhất của dầu mỏ. Trong thành phần của dầu mỏ thì thường được chia làm 3 loại sau:

- Các hợp chất parafin;
- Các hợp chất vòng no hay các hợp chất naphten;
- Các hydrocacbon thơm hay aromatic.

Thực tế thì trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình và cao thì ngoài các hợp chất trên còn có các hợp chất lai hợp tức là hợp chất mà trong phân tử của chúng có chứa các loại hydrocacbon trên

Điều đáng chú ý là các hydrocacbon không no (olefin, cycloolefin, diolefin vv...) không có trong hầu hết các loại dầu mỏ.

Số nguyên tử cacbon của các hydrocacbon trong dầu thường từ  $C_5$  đến  $C_{60}$  (còn  $C_1$  đến  $C_4$  nằm trong khí) tương ứng với trọng lượng phân tử khoảng 855-880. Cho đến nay với những phương pháp phân tích hiện đại đã xác định được những hydrocacbon riêng lẻ trong dầu đến mức như sau ( bảng 1)

**Bảng 1: Các hydrocacbon riêng lẻ đã xác định được trong các loại dầu mỏ**

S T T	Các hydrocacbon	Dãy đồng đẳng	Số nguyên tử trong phân tử	Số lượng hydrocacbon riêng lẻ được xác định
1	N -parafin	$C_nH_{2n+2}$	$C_1 - C_{45}$	45
2	I -parafin	$C_nH_{2n+2}$	$C_4 - C_7$	15
	“	“	$C_8 - C_9$	47
	“	“	$C_{10} - C_{11}$	10
3	I -parafin	“	$C_{14} - C_{25}$	12
	(loại iso prenoit)	“	$C_{12}$ và cao hơn	4
4	Cycloparafin	$C_nH_{2n}$	$C_5 - C_7$	10
	(1 vòng)	“	$C_8 - C_9$	53
	“	“	$C_{10} - C_{12}$	23
5	Cycloparafin	$C_nH_{2n-2}$	$C_8$	5
	(2 vòng)	“	$C_9 - C_{12}$	20
6	Cycloparafin (3 vòng)	$C_nH_{2n-4}$ “	$C_{10} - C_{13}$	5
7	Cycloparafin (4 và 5 vòng)	$C_nH_{2n-6}$ $C_nH_{2n-8}$	$C_{14} - C_{30}$	4
8	Hydrocacbon thơm	$C_nH_{2n-6}$	$C_6 - C_{11}$	16



	(1 vòng)			
9	Hydrocacbon thơm (1 vòng có nhiều nhóm thế)	$C_nH_{2n-6}$	$C_9 - C_{12}$	41
10	Hydrocacbon thơm (2 vòng)	$C_nH_{2n-12}$	$C_{10} - C_{16}$	42
11	Hydrocacbon thơm (2 vòng loại difenyl)	$C_nH_{2n-14}$	$C_{12} - C_{15}$	15
12	Hydrocacbon thơm (3 vòng loại phênanten)	$C_nH_{2n-18}$	$C_{14} - C_{16}$	14
13	Hydrocacbon thơm (3 vòng loại fluoren)	$C_nH_{2n-16}$	$C_{15} - C_{16}$	7
14	Hydrocacbon thơm (4 và nhiều vòng)	$C_nH_{2n-24}$	$C_{16} - C_{18}$	10
15	Hydrocacbon hỗn hợp naphten - thơm (loại indan & têtralin)	$C_nH_{2n-8}$	$C_9 - C_{14}$	20
16	Hydrocacbon hỗn hợp naphten - thơm (loại nhiều vòng)			4

Tổng cộng các hydrocacbon riêng lẻ cho đến nay đã xác định được là 425. Còn đối với các chất không thuộc loại hydrocacbon trong dầu mỏ, đến nay cũng đã xác định được khoảng 380 hợp chất, trong đó phần lớn là các hợp chất lưu huỳnh (khoảng 250 hợp chất).

### **II.1.1.1. Các hợp chất parafin của dầu mỏ**

Parafin là loại hydrocacbon rất phổ biến trong các loại hydrocacbon của dầu mỏ. Dầu mỏ có độ biến chất càng cao, tỷ trọng càng nhẹ càng có nhiều hydrocacbon loại này. Tùy theo cấu trúc mà parafin được chia thành hai loại đó là parafin mạch thẳng không nhánh (gọi là n-parafin) và parafin có nhánh (gọi là iso-parafin).

#### **◆ N-parafin**

N-parafin là loại hydrocacbon dễ tách và dễ xác định nhất trong số các loại hydrocacbon của dầu mỏ, cho nên hiện nay với việc sử dụng phương pháp sắc ký kết hợp với rây phân tử để tách n-parafin, đã xác định được tất cả các n-parafin từ  $C_1$  đến  $C_{45}$ .

Hàm lượng chung các n-parafin trong dầu mỏ thường từ 25-30% thể tích. Tùy theo dầu mỏ được tạo thành từ những thời kỳ địa chất nào, mà sự phân bố các n-parafin trong dầu sẽ khác nhau. Nói chung sự phân bố này tuân theo quy tắc sau: tuổi càng cao, độ sâu lún chìm càng lớn, thì hàm lượng n-parafin trong phần nhẹ của dầu mỏ càng nhiều.

Như trong phần trước đã khảo sát, trong các axit béo có nguồn gốc động thực vật dưới biển thì ngoài số nguyên tử cacbon chẵn trong mạch cacbon chiếm đa số. Chính vì vậy khi mức độ biến đổi dầu còn ít, thì các di chứng trên càng thể hiện rõ, nghĩa là trong thành phần parafin của dầu mỏ, loại có số nguyên tử cacbon chẵn trong phân tử cũng sẽ chiếm phần lớn. Khi độ biến chất của dầu càng tăng lên, sự hình thành các n-parafin do các phản ứng hoá học phức tạp càng nhiều, thì tỷ lệ các hydrocacbon n-parafin có số nguyên tử cacbon chẵn và hydrocacbon n-parafin có số nguyên tử cacbon lẻ. Tỷ lệ này tăng theo chiều hướng giảm dần các n-parafin có số nguyên tử cacbon chẵn và tăng dần các n-parafin có số nguyên tử cacbon lẻ, chủ yếu phụ thuộc vào độ sâu lún chìm, ít phụ thuộc vào tuổi địa chất của chúng.

Một đặc điểm đáng chú ý của các hydrocacbon n-parafin là bắt đầu từ các n-parafin có số nguyên tử cacbon từ  $C_{18}$  trở lên, ở nhiệt độ thường chúng đã chuyển

sang trạng thái rắn, khi nằm trong dầu mỡ chúng hoặc nằm trong trạng thái hòa tan hoặc ở dạng tinh thể lơ lửng trong dầu. Nếu hàm lượng n-parafin tinh thể quá cao, có khả năng làm cho toàn bộ dầu mỡ mất tính linh động, và cũng bị đông đặc lại. Trong bảng 3 dưới đây sẽ thấy rõ nhiệt độ sôi và nhiệt độ kết tinh của các n-parafin từ C<sub>18</sub> trở lên:

**Bảng 3: Tính chất của một số n-parafin trong dầu mỡ**

n-parafin	Công thức	Nhiệt độ sôi °C	Nhiệt độ kết tinh °C
Hexadecan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	287	18,1
Heptadecan	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	303	21,7
Octadecan	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	317,5	28,1
Nonadecan	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	331,7	32
Eicosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	345,3	36,7
Heneicosan	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	355,1	40,5
Docosan	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	367	44,4
Tricosan	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	378,3	47,6
Tetracosan	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	389,2	50,9
Pentacosan	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	399,7	53,7
Hexecosan	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	409,7	56,4
Heptacosan	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	419,4	59

Octacosan	$C_{28}H_{58}$	428,7	61,4
Nonacosan	$C_{29}H_{60}$	437,7	63,7
Triacotan	$C_{30}H_{62}$	443,4	65,8
Tetracontan	$C_{31}H_{64}$		81,5

Một số dầu mỡ trên thế giới có hàm lượng parafin rắn ( tách ra ở  $-21^{\circ}\text{C}$  ) rất cao, vì vậy ở ngay nhiệt độ thường toàn bộ dầu mỡ cũng bị đông đặc lại. Tính chất này của các n-parafin có trọng lượng phân tử lớn đã gây nhiều khó khăn cho quá trình vận chuyển và chế biến dầu mỡ.

#### ♦ Iso-parafin

Iso-parafin thường chỉ nằm ở phần nhẹ, còn phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao nói chung chúng rất ít.

Về vị trí nhánh phụ có hai đặc điểm chính sau :

- Các i-parafin trong dầu mỡ có cấu trúc đơn giản, mạch chính dài, mạch phụ ít và ngắn.

- Các nhánh phụ thường là các gốc methyl. Đối với các iso-parafin một nhánh phụ thì thường dính vào vị trí cacbon số 2 hoặc số 3.

- Đối với loại có 2, 3 nhánh phụ thì xu hướng tạo thành cacbon bậc 3 nhiều hơn là tạo nên cacbon bậc 4, nghĩa là hai nhánh phụ dính vào trong một cacbon trong mạch chính thường ít hơn.

- Nếu có nhiều nhánh phụ thì các nhánh phụ nằm cách đều nhau 3 nguyên tử cacbon (cấu tạo isoprenoil).

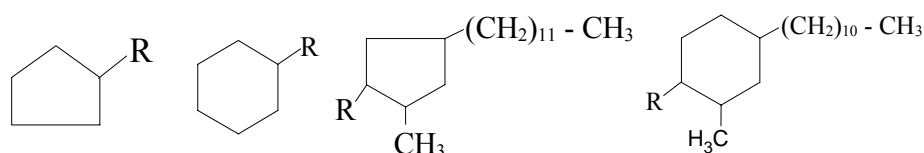
Như ở phần trước đã khảo sát, vì trong các vật liệu hữu cơ ban đầu để tạo nên dầu mỡ có mặt những hợp chất có cấu trúc isoprenoil, cho nên trong quá trình biến

đổi chúng sẽ để lại những di chứng với số lượng và kích thước khác nhau, tùy theo mức độ của quá trình biến đổi đó. Như vậy dầu có quá trình biến đổi càng ít, hàm lượng chúng sẽ càng nhiều so với dầu có độ biến đổi nhiều.

### II.1.1.2 Các hợp chất naphten

Naphten là các hợp chất vòng no, đây là một trong số các hydrocacbon phổ biến và quan trọng của dầu mỏ. Hàm lượng của chúng trong dầu mỏ có thể thay đổi từ 30-60% trọng lượng.

Naphten của dầu mỏ thường gặp dưới 3 dạng chính : loại vòng 5 cạnh, loại vòng 6 cạnh hoặc loại nhiều vòng ngưng tụ hoặc qua cầu nối còn những loại vòng 7 cạnh trở lên thường rất ít không đáng kể.



Bằng phương pháp phân tích phổ khối cho biết số vòng của naphten có thể lên đến 10-12 trong phần có nhiệt độ sôi rất cao của dầu mỏ, nhưng trong thực tế chưa tách ra được một hợp chất nào như thế cả. Chỉ có loại 5 vòng (diamantan  $C_{14}H_{20}$  và triterpan  $C_{30}H_{50}$ ) được xem là loại naphten có số vòng cao nhất thực tế đã tách ra được từ dầu mỏ

Tuy nhiên, trong dầu mỏ thì loại naphten 1 vòng (5, 6 cạnh) có các nhánh phụ xung quanh lại là loại chiếm phần chủ yếu nhất, và cũng là loại được nghiên cứu đầy đủ nhất. Vì thế, người ta đã tách ra được hàng loạt naphten 1 vòng có 1, 2, 3 nhánh phụ trong nhiều loại dầu mỏ khác nhau. Ở trong phần nhẹ của dầu mỏ, chủ yếu là các naphten một vòng với các nhánh phụ rất ngắn (thường là các nhóm  $-CH_3$ ) và có thể có nhiều (1, 2, 3 nhánh). Còn trong những phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ thì các nhánh phụ này lại dài hơn nhiều.

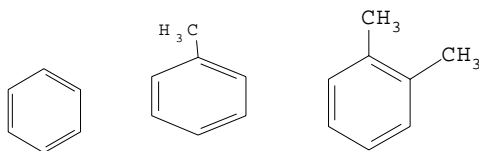
Trong những trường hợp nhánh phụ quá dài, tính chất của hydrocacbon này không mang tính đặc trưng của naphten nữa, mà chịu ảnh hưởng của mạch parafin

dính cùng. Vì vậy, những loại này thường được ghép vào một loại riêng gọi là loại hydrocacbon hỗn hợp (hoặc lai hợp). Theo Rossini đối với những loại này (loại naphten 1 vòng có nhánh bên dài, tức khi số nguyên tử cacbon của chúng cao từ  $C_{20}$  trở lên) thì thường có 2-4 nhánh phụ, trong nhánh phụ thì thường có một nhánh dài (thông thường là mạch thẳng, nếu có cấu trúc nhánh thì chỉ rất ít nhánh) và những nhánh còn lại thì chủ yếu là nhóm mêtyl, rất ít khi gặp nhóm etyl hay isopropyl.

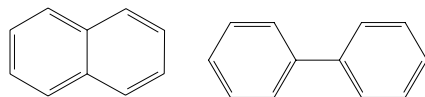
### **II.1.1. Các hydrocacbon thơm hay aromatic**

Các hydrocacbon thơm là hợp chất hydrocacbon mà trong phân tử của chúng có chứa ít nhất một nhân thơm. Trong dầu mỏ có chứa cả loại một hoặc nhiều vòng.

Loại hydrocacbon thơm 1 vòng và các đồng đẳng của nó là loại phổ biến nhất. Benzen thường gặp với số lượng ít hơn tất cả. Những đồng đẳng của benzen ( $C_7-C_{15}$ ) nói chung đều đã tách và xác định được trong nhiều loại dầu mỏ, những loại ankybenzen với 1, 2, 3, 4 nhánh phụ như toluen, xylen, 1-2-4 trimêtylbenzen đều là những loại chiếm đa số trong các hydrocacbon thơm. Tuy vậy, loại 4 nhánh phụ tetra-mêtylbenzen (1, 2, 3, 4 và 1, 2, 3, 5) thường thấy với tỷ lệ cao nhất. Theo Smith thì hàm lượng tối đa của Toluene trong dầu vào khoảng 2-3%, Xylen và Benzen vào khoảng 1-6%.



Loại hydrocacbon thơm 2 vòng có cấu trúc ngưng tụ như naphtalen và đồng đẳng hoặc cấu trúc cầu nối như diphenyl nói chung đều có trong dầu mỏ. Loại cấu trúc đơn giản như diphenyl thì ít hơn so với cấu trúc hai vòng ngưng tụ kiểu naphtalen.



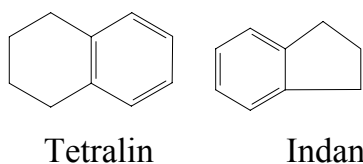
Trong các diphenyl cũng xác định được một số đồng đẳng của nó như 2-metyl,3-metyl,4-metyl diphenyl; 3-etyl và isopropyl diphenyl, cũng như loại có 2, 3 nhóm thế metyl.

Trong những phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, có mặt hydrocarbon thơm 3 hoặc nhiều vòng ngưng tụ.

#### **II.1.1.4 Các hydrocarbon lai hợp**

Nếu như các loại hydrocarbon thuần khiết vừa khảo sát trên có không nhiều trong dầu mỏ ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì hydrocarbon dạng lai hợp (tức là hợp chất mà trong cấu trúc của nó có chứa nhiều loại hydrocarbon vừa kể trên) lại phổ biến và chiếm đa số. Cấu trúc hydrocarbon lai hợp này trong dầu mỏ rất gần với cấu trúc hỗn hợp tương tự trong các vật liệu hữu cơ ban đầu tạo thành dầu, cho nên dầu càng có độ biến chất thấp thì sẽ càng nhiều hydrocarbon loại này.

Loại hydrocarbon lai hợp dạng đơn giản nhất là têtralin, indan, đó là loại gồm 1 vòng thơm và 1 vòng naphten kết hợp:



Điều đáng chú ý, khi so sánh về cấu trúc các đồng đẳng của tetralin của dầu mỏ và những đồng đẳng tương ứng của naphtalen, thì thấy một sự tương tự về số lượng cũng như vị trí các nhóm thế metyl đính vào các phân tử của chúng. Do đó, có thể xem như chúng có cùng một nguồn gốc ban đầu, và sự tạo thành các hydrocarbon tetralin có lẽ là giai đoạn biến đổi tiếp sau của naphtalen trong quá trình tạo thành dầu mỏ.

Những hydrocacbon lai hợp phức tạp hơn (1 vòng thơm ngưng tụ với 2 vòng naphthen trở lên) so với loại đơn giản thì số lượng của chúng ở trong dầu có ít hơn, vì vậy cấu trúc loại tetralin và indan được xem là cấu trúc chủ yếu của họ này. Trong những cấu trúc hỗn hợp như vậy, nhánh phụ dính vào vòng thơm thường là nhóm methyl, còn nhánh phụ dính vào vòng naphthen thường là mạch thẳng dài hơn.

### **II.1.2. Các chất phi hydrocacbon**

Đây là những hợp chất, mà trong phân tử của nó ngoài cacbon, hydro còn có chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh tức là những hợp chất hữu cơ của oxy, nitơ, lưu huỳnh. Một loại hợp chất khác mà trong thành phần của nó cũng có cả đồng thời O, N, S sẽ không xét ở đây, nó thuộc nhóm chất nhựa và asphalten sẽ được xem xét sau.

Nói chung, những loại dầu non, độ biến chất thấp, hàm lượng các hợp chất chứa các dị nguyên tố kể trên đều cao hơn so với các loại dầu già có độ biến chất lớn. Ngoài ra tùy theo loại vật liệu hữu cơ ban đầu tạo ra dầu khác nhau, hàm lượng và tỷ lệ của từng loại hợp chất của O, N, S trong từng loại dầu cũng sẽ khác nhau. Cần chú ý, đứng về thành phần nguyên tố thì hàm lượng O, N, S trong dầu mỏ rất ít, tuy nhiên, vì những nguyên tố này thường kết hợp với các gốc hydrocacbon, nên trọng lượng phân tử của chúng cũng tương đương với trọng lượng phân tử của hydrocacbon mà nó đi theo do đó hàm lượng của chúng khá lớn.

#### **II.1.2.1. Các hợp chất của lưu huỳnh trong dầu mỏ**

Đây là loại hợp chất có phổ biến nhất và cũng đáng chú ý nhất trong số các hợp chất không thuộc loại hydrocacbon của dầu mỏ.

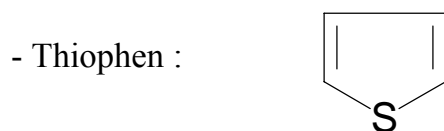
Những loại dầu ít lưu huỳnh thường có hàm lượng lưu huỳnh không quá 0,3-0,5%. Những loại dầu nhiều lưu huỳnh thường có 1-2% trở lên.

Hiện nay, trong dầu mỏ đã xác định được 250 loại hợp chất của lưu huỳnh. Những hợp chất này thuộc vào những họ sau:

- Mercaptan                      R-S-H



- Sunfua  $R-S-R'$
- Đisunfua  $R-S-S-R'$



- Lưu huỳnh tự do:  $S, H_2S$ .

Lưu huỳnh dạng Mercaptan chỉ gặp trong phần nhẹ của dầu mỏ (dưới  $200^\circ C$ ). Các mercaptan này có gốc hydrocarbon cấu trúc mạch thẳng, nhánh vòng naphten. Cũng giống như các hydrocarbon trong phần nhẹ, những gốc hydrocarbon có mạch nhánh của mercaptan cũng chỉ là những gốc nhỏ (hầu hết là metyl) và ít. Lưu huỳnh ở dạng mercaptan khi ở nhiệt độ khoảng  $300^\circ C$  dễ bị phân hủy tạo thành  $H_2S$  và các sunfua, ở nhiệt độ cao hơn nữa chúng có thể phân hủy tạo  $H_2S$  và các hydrocarbon không no, tương ứng với gốc hydrocarbon của nó



Mặt khác mercaptan lại rất dễ bị oxy hoá, ngay cả với không khí tạo thành disunfua, và nếu với chất oxy hoá mạnh, có thể tạo thành Sunfuaxit:



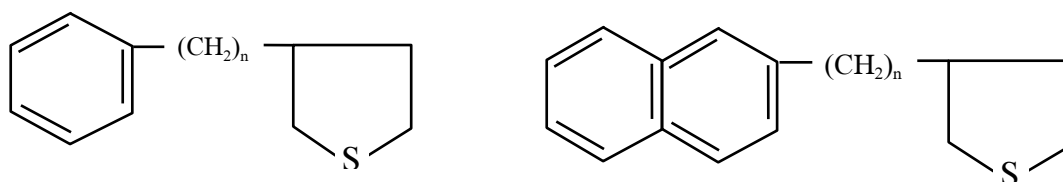
Lưu huỳnh dạng sunfua có trong dầu mỏ có thể ghép làm 3 nhóm: các sunfua nằm trong cấu trúc vòng no (tiophan) hoặc không no (tiophen) các sunfua với các gốc hydrocarbon thơm naphten. Trong dầu mỏ nhiều nơi cũng đã xác định được các sunfua có gốc hydrocarbon mạch thẳng  $C_2-C_8$ , các sunfua nằm trong naphten một vòng  $C_4-C_{14}$ , các sunfua nằm trong naphten hai vòng  $C_7-C_9$ , còn các sunfua nằm

trong naphten ba vòng mới chỉ xác định được một chất là tioadamantan, cấu trúc hoàn toàn như adamantan.

Nói chung, các sunfua nằm trong vòng naphten (sunfua vòng no) có thể xem là dạng hợp chất chứa S chủ yếu nhất trong phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ. Cấu trúc của chúng giống hoàn toàn cấu trúc của các naphten 2, 3 vòng ở phân đoạn đó.

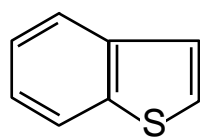
Những sunfua có gốc là các hydrocacbon thơm 1, 2 hay nhiều vòng hoặc những gốc là hydrocacbon thơm hỗn hợp với các vòng naphten, lại là hợp chất chứa S chủ yếu ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao.

Tương tự như các hydrocacbon hỗn hợp naphten-thơm ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, các hợp chất của S cũng có dạng hỗn hợp không ngưng tụ mà qua cầu nối như:

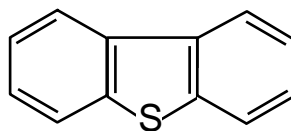


Lưu huỳnh dạng disunfua thường có rất ít trong dầu mỏ, nhất là ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì S dạng này có nhiều và phổ biến. Những loại dầu mỏ trong quá trình di cư hay ở những tầng chứa không sâu bị oxy hoá thường có nhiều S disunfua vì các mercaptan dễ dàng bị oxy hoá chuyển hoá thành disunfua (như đã nói ở trên).

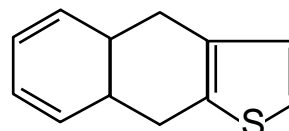
Lưu huỳnh dạng tiophen đa vòng là những dạng có cấu trúc như sau:



Benzothiophen



Dibenzothiophen

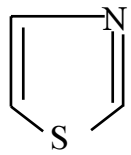


Naphta benzothiophen

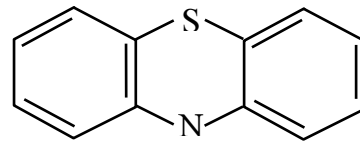
Những loại này thường chiếm từ 45-92% trong tất cả các dạng hợp chất chứa S của dầu mỏ, nhưng trong số đó thì tiophen và một số đồng đẳng của nó thường là ít hơn cả, thậm chí có loại dầu mỏ cũng không thấy có. Những đồng đẳng của tiophen đã xác định được là những loại một nhóm thế (chủ yếu là nhóm thế methyl) như 2, 3,..methyl tiophen, loại 2 nhóm thế như 2, 3; 2, 4; 2, 5 và 3,4 dimethyl tiophen, loại 3 nhóm thế và 4 nhóm thế methyl. Đối với benzotiophen, đã xác định được 4 đồng đẳng có 1 nhóm thế methyl (2, 3; 4; 7); 8 đồng đẳng có hai nhóm thế methyl (2,3; 2, 4; 2, 5; 2, 6; 2, 7; 3, 6; 3, 7) một đồng đẳng có một nhóm thế ethyl (2) và một đồng đẳng có một nhóm thế propyl (3).

Ngoài các dạng hợp chất chứa lưu huỳnh đã kể trên, trong dầu mỏ còn chứa S dưới dạng tự do và lưu huỳnh dạng  $H_2S$ . Tuy nhiên, lưu huỳnh nguyên tố cũng như lưu huỳnh  $H_2S$  không phải trong dầu nào cũng có, chúng thay đổi trong một giới hạn rất rộng đối với các loại dầu khác nhau. Thí dụ, lưu huỳnh nguyên tố có thể khác nhau đến 60 lần nghĩa là có thể có từ 0,008 đến 0,48% trong dầu mỏ, còn lưu huỳnh  $H_2S$  cũng vậy, có thể từ rất ít (Vết) cho đến 0,02%. Giữa hàm lượng lưu huỳnh chung trong dầu mỏ và hàm lượng lưu huỳnh nguyên tố, lưu huỳnh  $H_2S$  không có một mối quan hệ nào ràng buộc, nghĩa là có thể có những loại dầu nhiều lưu huỳnh, nhưng vẫn ít  $H_2S$ , ngược lại có những dầu ít lưu huỳnh nhưng lại có hàm lượng  $H_2S$  cao. Vì lưu huỳnh dạng  $H_2S$  nằm dưới dạng hòa tan trong dầu mỏ, dễ dàng thoát ra khỏi dầu khi đun nóng nhẹ, nên chúng gây ăn mòn rất mạnh các hệ đường ống, các thiết bị trao đổi nhiệt, chung cất ... Do đó thường căn cứ vào hàm lượng lưu huỳnh  $H_2S$  có trong dầu mà phân biệt dầu “chua” hay “ngọt”. Khi hàm lượng  $H_2S$  trong dầu dưới 3,7ml/l dầu được gọi là dầu “ngọt”, ngược lại quá giới hạn đó dầu được gọi là “chua”. Cần chú ý khi đun nóng, thì lưu huỳnh dạng mercaptan cũng dễ dàng bị phân huỷ, tạo ra  $H_2S$  và do đó tổng hàm lượng  $H_2S$  thực tế trong các thiết bị đun nóng sẽ cao lên.

Dạng hợp chất chứa lưu huỳnh cuối cùng có trong dầu với số lượng rất ít đó là loại mà trong cấu trúc của nó còn có cả Nitơ. Đó là các hợp chất loại Tiazol, tioquinolin, tiacrydin:



Tiazol 1-3



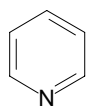
Tiacridin

### II.1.2.2 Các hợp chất của Nitơ trong dầu mỡ

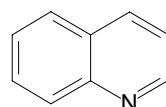
Các hợp chất của nitơ đại bộ phận đều nằm trong phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỡ. Ở các phân đoạn nhẹ, các hợp chất chứa N chỉ thấy dưới dạng vết.

Hợp chất chứa nitơ có trong dầu mỡ không nhiều lắm, hàm lượng nguyên tố nitơ chỉ từ 0,01 đến 1%. Những hợp chất chứa nitơ trong dầu, trong cấu trúc phân tử của nó có thể có loại chứa một nguyên tử nitơ, hay loại chứa 2, 3 thậm chí 4 nguyên tử nitơ.

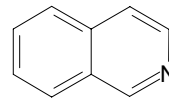
Những hợp chất chứa một nguyên tử nitơ được nghiên cứu nhiều, chúng thường mang tính bazơ như pyridin, quinolin, izo quinolin, acrylin hoặc có tính chất trung tính như các vòng pyrol, indol, cacbazol, benzocacbazol.



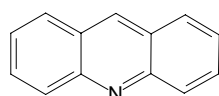
Pyridin



Quinolin



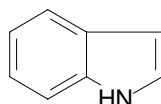
Iso-quinolin



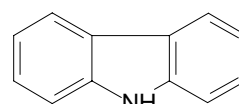
Acridin



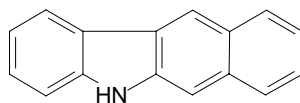
Pyrol



Indol



Cacbazol



Benzocacbazol

Trong các dạng hợp chất chứa một nguyên tử nitơ kể trên thì dạng pyridin và quinolin thường có nhiều hơn cả. Các quinolin với số nguyên tử cacbon C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> cũng tìm thấy trong phân đoạn có nhiệt độ sôi 230°C đến 330°C của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, thấy có những hợp chất 3 vòng như: 2, 3 và 2, 4 - dimetyl benzo quinolin. Nói chung, ở phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ thì thường gặp các hợp chất chứa nitơ dạng pyridin, quinolin, còn ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, thì các hợp chất chứa nitơ dạng cacbazol và pyrol là chủ yếu.

Những hợp chất chứa 2 nguyên tử nitơ trở lên, thường có rất ít so với các loại trên. Những loại nào thuộc dạng Indolquinolin, Indolcacbazol và porfirin. Đối với các porfirin là những chất chứa 4 nguyên tử nitơ, lại thường có xu hướng tạo nên những phức chất với kim loại, như vanadium, niken và sắt. Những loại này sẽ được khảo sát kỹ hơn ở phần các phức cơ - kim của dầu mỏ.

### **II.1.2.3 Các hợp chất của Oxy trong dầu mỏ**

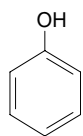
Trong dầu mỏ, các hợp chất chứa oxy thường có dưới dạng các axit (tức có nhóm -COOH) các xêton (có nhóm -C=O) các phenol, và các loại ester và lacton nữa. Tuy vậy trong số này các hợp chất chứa oxy dưới dạng các axit là quan trọng hơn cả.

Các axit trong dầu mỏ hầu hết là các axit một chức. Trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp của dầu mỏ các axit hầu như không có. Axit chứa nhiều nhất ở

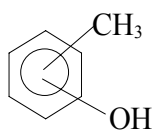
phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ ( $C_{20}$ - $C_{23}$ ) và ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn thì hàm lượng các axit lại giảm đi. Về cấu trúc, những axit có số nguyên tử cacbon trong phân tử dưới  $C_6$  thường là các axit béo. Nhưng loại có số nguyên tử cacbon trong phân tử cao hơn, thường là các axit có gốc là vòng Naphten 5 cạnh hoặc 6 cạnh. Những loại này chiếm phần chủ yếu ở phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ. Tuy vậy ngay cả trong phân có nhiệt độ sôi cao, cũng vẫn còn có các axit béo mạch thẳng hoặc nhánh kiểu isoprenoid, nhưng số lượng chúng không nhiều bằng những loại vòng kể trên. Ở những phân đoạn rất nặng, các vòng của hydrocacbon lại mang tính chất hỗn hợp giữa naphten và thơm, cho nên các axit ở phân đoạn này cũng có cấu trúc hỗn hợp naphten-thơm tương tự như vậy. Còn các axit nằm trong phần cặn của dầu có cấu trúc phức tạp giống cấu trúc của các chất nhựa asphalten, nên chúng được gọi là axit asphaltic, trong thành phần có thể còn có cả các dị nguyên tố khác như: S, N.

Vì những axit nằm trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình đa phần là các axit có gốc là vòng naphten nên chúng được gọi là các axit Naphtenic. Nhưng cũng cần chú ý rằng, khi tách các axit này ra khỏi dầu (hoặc các phân đoạn) bằng kiềm, thì đồng thời kéo luôn cả các axit béo (mạch thẳng hoặc nhánh), cho nên xà phòng naphten tách ra được lúc đó là một hỗn hợp của hai loại trên.

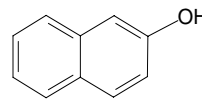
Các phenol trong dầu mỏ thường gặp là phenol và các đồng đẳng của nó, cũng như gặp cả  $\beta$ - naphtol và đồng đẳng. Hàm lượng các phenol nói chung chỉ khoảng 0,1-0,2%. Bản thân phenol lại thường có số lượng ít hơn so với các đồng đẳng.



Phenol



Crezol



$\beta$ -Naphtol

Các xêton mạch thẳng  $C_2-C_5$  tìm thấy trong phần nhẹ của dầu mỏ. Trong phần có nhiệt độ sôi cao thì phát hiện có xêton vòng. Các xêton nói cùng không nhiều trong dầu mỏ và ngay cả trong phần nặng của dầu.

### **II.1.3. Các Kim loại trong dầu mỏ**

Kim loại có trong dầu mỏ không nhiều, thường từ vài phần triệu đến vài phần vạn. Chúng nằm trong dầu mỏ thường ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao và dưới dạng phức với các hợp chất hữu cơ (cơ-kim), thông thường là dạng phức với porphirin và dạng phức với các chất hữu cơ khác trong dầu mỏ, trong đó dạng phức với porphirin thường có số lượng ít hơn.

Những kim loại nằm trong phức porphirin thường là các Ni, Va. Trong những loại dầu nhiều S chứa nhiều porphirin dưới dạng phức với Va, ngược lại trong những dầu ít S, đặc biệt dầu có nhiều nitơ, thì thường chứa nhiều porphirin dưới dạng phức với Ni. Do đó, trong những dầu mỏ chứa nhiều S, tỷ lệ Va/Ni thường lớn hơn 1 (3-10 lần), còn trong dầu mỏ chứa ít S, tỷ lệ Va/Ni thường nhỏ hơn 1 (0,1).

Những phức kim loại với các chất hữu cơ khác trong dầu có đặc tính chung là không phản ứng với các axit khác với các phức kim loại- porphirin. Điều này có thể là do trong cấu trúc của nó, bên cạnh porphirin còn có thêm những vòng thơm hoặc naphten ngưng tụ. Loại phức như thế tuy chiếm phần lớn, nhưng vẫn chưa nghiên cứu được đầy đủ.

Kim loại trong các phức cơ-kim nói trên, ngoài Va và Ni còn có thể có Fe, Cu, Zn, Ti, Ca, Mn.. ...Số lượng các phức kim loại này thường rất ít so với các phức Va và Ni.

### **II.1.4. Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ.**

Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ là những chất mà trong cấu trúc phân tử của nó ngoài C và H còn có đồng thời các nguyên tố khác như : S, O, N, chúng có trọng lượng phân tử rất lớn, từ 500-600 trở lên. Bởi vậy các chất nhựa và asphalten chỉ có mặt trong những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao và cặn của dầu mỏ.

#### **II.1.4.1. Asphalten của dầu mỏ**

Asphalten của hầu hết các loại dầu mỏ đều có tính chất giống nhau. Asphalten có màu nâu sẫm hoặc đen dưới dạng bột rắn thù hình, đun nóng cũng không chảy mềm, chỉ có bị phân hủy nếu nhiệt độ đun cao hơn 300°C tạo thành khí và cốc. Asphalten không hòa tan trong rượu, trong xăng nhẹ (eter dầu mỏ), nhưng có thể hòa tan trong benzen, clorofor và CS<sub>2</sub>.

Đặc tính đáng chú ý của Asphalten là tính hòa tan trong một số dung môi kể trên thì thực ra chỉ là quá trình trương trong để hình thành nên dung dịch keo. Cho nên, có thể nói Asphalten là những phần tử keo “ưa” dung môi này nhưng lại “ghét” dung môi khác. Bằng cách thay đổi dung môi có thể tách Asphalten ra khỏi dầu mỏ. Bản thân Asphalten khi nằm trong dầu mỏ thì thấy rằng dầu mỏ là một hỗn hợp dung môi mà Asphalten vừa “ưa” (benzen và hydrocacbon thơm nói chung) và vừa “ghét” (hydrocacbon parafinic và naphten). Cho nên, trong những loại dầu có độ biến chất cao mang đặc tính parafinic, rất nhiều parafin trong phần nhẹ thì lượng Asphalten trong những loại dầu nhẹ đó thường rất ít và nằm dưới dạng phân tán lơ lửng, đôi khi chỉ có ở dạng vết. Ngược lại, trong những loại dầu biến chất thấp tức dầu nặng, nhiều hydrocacbon thơm, thì thường chứa nhiều Asphalten và chúng thường ở dưới dạng dung dịch keo bền vững.

Asphalten thường có trị số brom và trị số iốt cao, có nghĩa chúng có thể mang đặc tính không no. Tuy nhiên, cũng có thể nghĩ rằng, các halogen này (Br và I<sub>2</sub>) có thể đã kết hợp với Oxy và lưu huỳnh để tạo nên những hợp chất kiểu Ocxoni hoặc Sulfoni.

Về cấu trúc, các Asphalten rất phức tạp, chúng được xem như là một hợp chất hữu cơ cao phân tử, với những mức độ trùng hợp khác nhau. Cho nên trọng lượng phân tử của chúng có thể thay đổi trong phạm vi rộng từ 1000 tới 10000 hoặc cao hơn. Các Asphalten có chứa các nguyên tố S, O, N có thể nằm dưới dạng các dị vòng trong hệ nhiều vòng thơm ngưng tụ cao. Các hệ vòng thơm này cũng có thể



được nối với nhau qua những cầu nối ngắn để trở thành những phân tử có trọng lượng phân tử lớn.

#### **II.1.4.2. Các chất nhựa của dầu mỏ**

Các chất nhựa, nếu tách ra khỏi dầu mỏ chúng sẽ là những chất lỏng đặc quánh, đôi khi ở trạng thái rắn. Chúng có màu vàng sẫm hoặc nâu, tỷ trọng lớn hơn 1, trọng lượng phân tử từ 500 đến 2000. Nhựa tan được hoàn toàn trong các loại dầu nhờn của dầu mỏ, xăng nhẹ, cũng như trong benzen, cloroform, etc. Khác với asphalten, nhựa khi hòa tan trong các dung môi kể trên chúng tạo thành dung dịch thực. Mặt khác, cũng như asphalten, thành phần nguyên tố và trọng lượng phân tử của nhựa thì từ các loại dầu mỏ khác nhau, hoặc từ các phân đoạn khác nhau của loại dầu đó, hầu như gần giống nhau, có nghĩa chúng không phụ thuộc gì vào nguồn gốc.

Như vậy nhựa của dầu mỏ bất kỳ nguồn gốc nào cũng đều có thành phần nguyên tố và trọng lượng phân tử gần như nhau. Tuy nhiên, nhựa của phân đoạn nặng, đồng thời tỷ lệ C/H của nhựa trong phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp hơn. Sự tăng tỷ số C/H này chủ yếu là tăng C chứ không phải là do giảm H vì trong nhựa ở các phân đoạn, hầu như H ít thay đổi. Cần chú ý ở đây hàm lượng S và O trong nhựa có trọng lượng phân tử lớn đều giảm một cách rõ rệt.

Một tính chất rất đặc biệt của nhựa là có khả năng nhuộm màu rất mạnh, đặc biệt là nhựa từ các phân đoạn nặng hoặc từ dầu thô, khả năng nhuộm màu của những loại nhựa này gấp 10-20 lần so với nhựa của những phân đoạn nhẹ như kerosen. Chính vì vậy, những sản phẩm trắng (xăng, kerosen, gas-oil) khi có lẫn nhựa (hoặc tạo nhựa khi bảo quản) đều trở nên có màu vàng. Những loại dầu mỏ rất ít asphalten, nhưng vẫn có màu sẫm đến nâu đen (như dầu Bạch Hồ Việt Nam) chính là vì sự có mặt các chất nhựa nói trên.

Về tính chất hoá học, nhựa rất giống asphalten. Nhựa rất dễ chuyển thành asphalten, ví dụ chỉ cần bị oxy hoá nhẹ khi có sự thâm nhập của oxy không khí ở

hiệt độ thường hay đun nóng. Thậm chí khi không có không khí chỉ đun nóng chúng cũng có khả năng từ nhựa chuyển thành asphalten do các quá trình phản ứng ngưng tụ được thực hiện sâu rộng. Chính vì thế, các loại dầu mỏ khi có độ biến chất cao, mức độ lún chìm càng sâu, thì sự chuyển hoá từ nhựa sang asphalten càng dễ, hàm lượng nhựa sẽ giảm đi nhưng asphalten tạo thành được nhiều lên. Nhưng vì những loại dầu này lại mang đặc tính parafinic, nên asphalten tạo thành liền được tách ra khỏi dầu (vì asphalten không tan trong dung môi parafin) nên thực tế trong dầu khai thác được cuối cùng lại chứa rất ít asphalten. Do đó, dầu càng nhẹ càng mang đặc tính parafinic càng ít nhựa và asphalten.

Như vậy về bản chất hoá học, nhựa và asphalten cùng một nguồn gốc và thức chất asphalten chỉ là kết quả biến đổi sâu hơn của nhựa. Chính vì vậy, trọng lượng phân tử của asphalten bao giờ cũng cao hơn nhựa, và gần đây dựa vào một số kết quả phân tích cấu trúc nhựa và asphalten, đã cho thấy phần lớn cacbon đều nằm trong hệ vòng ngưng tụ nhưng hệ vòng ngưng tụ của asphalten rộng lớn hơn. Độ thơm hoá (tức tỷ số C nằm trong vòng thơm / tổng lượng C trong phân tử) của nhựa chỉ từ 0,14 đến 0,25 trong khi đó của asphalten từ 0,20 đến 0,70. Mặt khác, tỷ lệ phần gốc hydrocarbon mạch thẳng nhánh phụ trong phân tử nhựa là 20-40%. Trong khi đó ở asphalten chỉ có 10-35%. Nói chung những nhánh phụ này ở asphalten thường rất ngắn, trung bình chỉ 3-4 nguyên tử C, trong khi đó ở nhựa bao giờ cũng dài hơn. Tuy nhiên khi nhựa hay asphalten có vòng naphten và vòng thơm ngưng tụ thì nhánh phụ bao giờ cũng có chiều dài lớn hơn, số lượng nhiều hơn dính xung quanh phần vòng naphten, còn ở phần vòng thơm, các nhánh phụ bao giờ cũng ngắn (chủ yếu là gốc metyl) và số lượng cũng ít hơn.

#### **II.1.4.3. Axit asphaltic**

Như phần trước đã nói các axit trong phần cặn nặng của dầu mỏ có trọng lượng phân tử rất lớn, đặc tính phần gốc cơ bản của nó rất với đặc tính của các chất nhựa và asphalten, cho nên còn được gọi là axit asphaltic. Các axit asphaltic tách ra khỏi dầu, cũng là một chất giống như nhựa, trọng lượng riêng lớn hơn 1. Nhưng axit

asphaltic khó hòa tan trong xăng nhẹ, chỉ hòa tan trong rượu và cloroform. Chính vì vậy, khi xác định các chất nhựa-asphalten bằng phương pháp kết tủa asphalten trong dung môi parafinic (xăng nhẹ, ete dầu mỏ, n-heptan) thì axit asphaltic nằm vào kết tủa với asphalten. Sau đó, dùng rượu etylic rửa kết tủa asphalten, sẽ tách được axit asphaltic.

Axit asphaltic cũng có thể được xem như một axit polinaphtenic vì trong phân tử của nó chứa nhiều vòng polinaphten ngưng tụ với hydrocacbon thơm. Khác với các axit polinaphtenic đã khảo sát trong phần trước, trong phân tử của các axit asphaltic có cả lưu huỳnh, đồng thời muối natri của axit asphaltic rất khó tan trong muối, muối Cu của nó không tan trong xăng.

Axit asphaltic trong dầu mỏ được xem như là sản phẩm trung gian của quá trình biến đổi từ hydrocacbon ban đầu thành nhựa và asphalten trong thiên nhiên. Quá trình oxy hoá các hydrocacbon của dầu mỏ trong điều kiện tạo thành dầu khí sẽ dẫn đến quá trình tạo thành các sản phẩm mang tính axit (Axit asphaltic) và sau đó biến đổi thành các sản phẩm trung tính (nhựa và asphalten). Vì vậy, nếu do một sự thay đổi điều kiện địa chất nào đó làm cho các tầng chứa dầu bị nâng lên, hoặc có nhiều khe nứt, điều kiện tiếp xúc và xâm nhập của oxy không khí xảy ra dễ dàng, thì dầu có thể thay đổi thành phần theo chiều hướng tăng nhanh các chất nhựa và asphalten, và giảm thấp thành phần hydrocacbon trong dầu. Kết quả là tỷ trọng dầu tăng lên, chất lượng dầu kém đi.

### **II.1.5 Nước lẫn theo dầu mỏ(Nước khoan)**

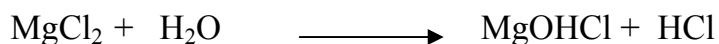
Nước lẫn theo dầu mỏ (nước khoan) sau khi được tách sơ bộ, phần còn lại chủ yếu là các nhũ tương. Những nhũ tương này thuộc loại “nước trong dầu” tức nhũ tương mà dầu là môi trường phân tán, nước là tương phân tán. Loại nhũ tương này là loại ghét nước.trong dầu luôn có mặt những hợp chất có cực, các axit, các chất nhựa, asphalten, những chất này chỉ tan trong dầu chứ không tan trong nước chính vì vậy khi xuất hiện các nhũ tương “nước trong dầu” chúng sẽ tạo chung quanh các hạt nhũ tương này một lớp vỏ hấp phụ bền vững, mà phần có cực của

chúng quay vào nước, phần không cực hướng về dầu. Do đó càng làm cho nhũ tương bền vững, lơ lửng trong dầu, rất khó tách.

Trong những nhũ tương như vậy đều có nước. Thành phần hoá học của nó, như đã khảo sát trước, bao gồm nhiều muối khoáng khác nhau, cũng như một số kim loại dưới dạng khử hòatan. Các cation của nước khoan thường gặp là:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  và ít hơn có:  $\text{Fe}^{++}$  và  $\text{K}^+$ . Các anion thường gặp là:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  và ít hơn có  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ngoài ra còn một số oxit kim loại không phân ly ở dạng keo như  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Trong số các cation và anion kể trên, thì nhiều nhất là  $\text{Na}^+$  và  $\text{Cl}^-$ , cho nên trong một số nước khoan ở một số mỏ dầu, số lượng hai ion này có khi đến 90%. So với  $\text{Na}^+$  thì  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  có số lượng ít hơn, so với  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  thì  $\text{Cl}^-$  và  $\text{HCO}_3^-$  bao giờ cũng cao hơn.

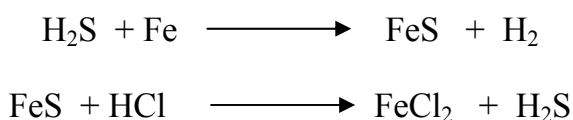
Hàm lượng chung các muối khoáng (độ khoáng hoá) của nước khoan có thể dưới 1% cho đến 20-60%. Vấn đề quan trọng của muối khoáng trong nước khoan đối với nhà công nghệ dầu mỏ, là ở chỗ có một số muối khoáng rất dễ bị thủyphân dưới tác dụng của nhiệt, tạo nên một số sản phẩm có hại. Thí dụ, các muối  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ .  $\text{MgCl}_2$  bị thủyphân ngay ở nhiệt độ thường, tạo ra HCl gây ăn mòn rất mạnh hệ đường ống và thiết bị công nghệ, khi ở nhiệt độ hơi cao thì sự thủy phân càng mãnh liệt:



Do đó, chỉ cần có một lượng rất nhỏ muối  $\text{MgCl}_2$  (khoảng 0,04%) cũng đủ làm hư hỏng thiết bị do ăn mòn.  $\text{CaCl}_2$  bị thủy phân ít hơn, thí dụ ở 340°C chỉ 10% bị thủy phân trong khi đó thì  $\text{MgCl}_2$  xem như xảy ra hoàn toàn.  $\text{NaCl}$  tương đối bền vững, hầu như không bị thủy phân.

Đáng chú ý là trong nước khoan hoặc trong dầu có  $\text{H}_2\text{S}$  thì khi có mặt cả  $\text{H}_2\text{S}$  và các muối dễ bị thủy phân kể trên, thiết bị càng ăn mòn rất nhanh. Nguyên nhân vì khi  $\text{H}_2\text{S}$  tác dụng lên kim loại thí dụ hợp kim Fe, tạo nên một lớp sunfua sắt  $\text{FeS}_2$ .

Lớp sunfua sắt này được xem như một màng bảo vệ ngăn chặn sự ăn mòn tiếp tục của H<sub>2</sub>S. Tuy nhiên, khi có mặt các muối khoáng dễ thủy phân sẽ tạo ra HCl. Chính HCl này lại tác dụng với lớp sunfua bảo vệ FeS<sub>2</sub>, tạo nên FeCl<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>S. FeCl<sub>2</sub> hòa tan vào dung dịch H<sub>2</sub>O lộ bề mặt kim loại, và từ đó cứ gây ăn mòn, cho đến phá hỏng hoàn toàn.



Vì vậy, vấn đề làm sạch các nhũ tương “nước trong dầu” là một vấn đề quan trọng trước khi đưa dầu mỏ vào các thiết bị công nghệ để chế biến.

## **II.2 Thành phần của khí**

Khí hydrocacbon trong thiên nhiên thường thu được từ hai nguồn đó là khí thiên nhiên và khí đồng hành. Khí thiên nhiên là khí thu được từ các mỏ khí còn khí đồng hành là khí thu được trong quá trình khai thác dầu mỏ.

Thành phần hoá học của nó được chia thành khí hydrocacbon và các khí khác, không phải các hydrocacbon.

### **II.2.1. Các hợp chất hydrocacbon trong khí**

Hydrocacbon là thành phần chủ yếu của khí, trong đó hàm lượng metan luôn chiếm phần chủ yếu. Đối với khí thiên nhiên thì hàm lượng này có thể đạt 99% còn các khí cao hơn thì rất ít. Đối với khí đồng hành thì hàm lượng metan vẫn chiếm phần chủ yếu tuy nhiên hàm lượng các khí có số nguyên tử cacbon cao hơn cũng chiếm một phần đáng kể. Ta có thể tham khảo thành phần hoá học của các khí này ở một số mỏ ở bảng sau:

Các cấu tử	Khí thiên nhiên		Khí đồng hành	
	Tây Siberi	Uđơbekistan	Quibisep	Vongagrat

CH <sub>4</sub>	99.00	87.20	39.91	76.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.05	1.99	23.32	8.13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.01	0.32	17.72	8.96
n,i - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.03	0.13	5.78	3.54
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	0.01	0.15	1.10	3.33
CO <sub>2</sub>	0.50	3.60	0.46	0.83
H <sub>2</sub> S	-	5.50	0.35	-
N <sub>2</sub> và khí khác	0.40	1.11	11.36	1.25

Thành phần khí của một số mỏ ở Việt Nam

Các cấu tử	Khí thiên nhiên		Khí đồng hành	
	Tiền Hải	Rồng	Bạch Hổ	Đại Hùng
N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	6.42	1.49	0.72	4.5
CH <sub>4</sub>	87.64	84.77	71.59	77.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.05	7.22	12.52	9.49
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.14	3.46	8.61	3.83
n - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.17	-	2.96	1.26
i - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.12	1.76	1.75	1.34
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	1.46	1.3	1.84	2.33

### II.2.2. Các hợp chất không phải hydrocacbon trong khí

Trong khí đồng hành, khí thiên nhiên thì bên cạnh thành phần chính là các hợp chất hydrocacbon thuộc dãy đồng đẳng của metan bao giờ cũng có mặt các hợp chất khác, không thuộc loại hydrocacbon như CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, He, Ar, Ne... ..trong các loại khí kể trên, thường thì N<sub>2</sub> chiếm phần lớn. Đặc biệt trong những loại khí chứa hàm lượng Nitơ rất cao, thì thường có chứa He với một lượng đáng kể.

### III. Phân loại dầu mỏ

### **III.1. Phân loại dầu mỏ theo thành phần hoá học**

Như các phần trước đã khảo sát, các loại dầu mỏ trên thế giới đều rất khác nhau về thành phần hoá học và những đặc tính khác. Do đó, để phân loại chúng thành từng nhóm có tính chất giống nhau rất khó. Trong dầu mỏ, phần chủ yếu và quan trọng nhất, quyết định các đặc tính cơ bản của dầu mỏ chính là phần các hợp chất hydrocacbon chứa trong đó. Cho nên thông thường dầu mỏ hay được chia theo nhiều loại, dựa vào sự phân bố từng loại hydrocacbon trong đó nhiều hay ít. Tuy nhiên, bên cạnh hydrocacbon còn có mặt những thành phần không phải hydrocacbon, tuy ít nhưng chúng cũng không kém phần quan trọng, thí dụ như S, các chất nhựa, asphalten. Do đó, một sự phân loại bao trùm được đầy đủ các tính chất khác nhau như thế của dầu mỏ thật khó khăn và vì vậy cho đến nay cũng chưa có cách phân loại nào được hoàn hảo cả.

#### **III.1.1. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon**

Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon là phương pháp phân loại thông dụng nhất. Theo cách phân loại này thì dầu mỏ nói chung sẽ mang đặc tính của loại hydrocacbon nào chiếm ưu thế nhất trong dầu mỏ đó. Như vậy, trong dầu mỏ có ba loại hydrocacbon chính: parafin, naphten và aromatic, có nghĩa sẽ có 3 loại dầu mỏ tương ứng là dầu mỏ Parafinic, dầu mỏ Naphtenic, dầu mỏ Aromatic, nếu một trong từng loại trên lần lượt chiếm ưu thế về số lượng trong dầu mỏ. Dầu mỏ parafinic sẽ mang tính chất hoá học và vật lý đặc trưng của các hydrocacbon họ parafinic, tương tự dầu mỏ Naphtenic sẽ mang tính chất hoá học và vật lý đặc trưng của hydrocacbon họ naphtenic, và dầu mỏ Aromatic sẽ mang tính chất hoá học và vật lý đặc trưng của hydrocacbon họ thơm.

Tuy nhiên, vì trong phần nặng (trên 350°C), các hydrocacbon thường không còn nằm ở dạng thuần chủng nữa, mà bị trộn hợp lẫn nhau, lai hoá lẫn nhau. Do đó, để phân loại thường phải xét sự phân bố từng họ hydrocacbon chỉ trong các phân đoạn chưng cất mà thôi (nhiệt độ sôi < 350°C).

Chẳng hạn, theo cách phân loại của Kontorovich (Liên xô) thì khi thấy trong sản phẩm chưng cất là hydrocacbon nào có hàm lượng trên 75% thì dầu mỏ sẽ được mang tên gọi của loại hydrocacbon đó. Thí dụ có một loại dầu mỏ mà trong sản phẩm chưng cất của nó có 80% parafin, 15% naphten, 5% aromatic, loại dầu mỏ này sẽ được xếp vào họ dầu Parafinic.

Tuy nhiên, trong thực tế những họ dầu thuần chủng như vậy rất ít gặp, đặc biệt là họ dầu Aromatic hầu như trên thế giới không có. Vì vậy, những trường hợp mà hydrocacbon trong đó chiếm tỷ lệ không chênh nhau quá nhiều, dầu mỏ sẽ mang đặc tính hỗn hợp trung gian giữa những loại hydrocacbon đó. Như vậy, bên cạnh 3 họ dầu chính, sẽ gặp những họ dầu hỗn hợp trung gian giữa parafinic và naphtenic, giữa parafinic và Aromatic, giữa naphtenic và aromatic.

Cũng theo cách phân loại của Kontorovich (Liên xô), khi trong phân đoạn chưng cất của dầu mỏ loại hydrocacbon nào chiếm dưới 25%, thì dầu mỏ sẽ không mang tên gọi của loại hydrocacbon đó. Chỉ khi nào hàm lượng của nó trên 25%, thì dầu mỏ sẽ mang tên gọi của nó. Trong trường hợp này loại hydrocacbon nào chiếm số lượng ít hơn, sẽ được gọi trước và nhiều hơn sẽ được gọi sau. Thí dụ, có một loại dầu mỏ mà trong phân đoạn chưng cất của nó chứa 50% hydrocacbon parafinic, 30% hydrocacbon naphtenic, 20% hydrocacbon thơm, theo cách phân loại nói trên, dầu này sẽ thuộc họ Naphteno-parafinic.

Bằng cách như vậy rõ ràng dầu mỏ sẽ có thể phân thành các họ sau đây:

3 họ dầu mỏ chính:

- Họ parafinic
- Họ naphtenic
- Họ Aromatic

6 họ dầu trung gian

- Họ naphteno-parafinic



- Họ parafino-naphtenic
- Họ aromato-naphtenic
- Họ naphteno-aromatic
- Họ aromato-parafinic
- Họ parafino-aromatic

6 họ dầu hỗn hợp

- Họ parafino-aromato-naphtenic
- Họ aromato-parafino-naphtenic
- Họ naphteno-parafino-aromatic
- Họ parafino-naphteno-aromatic
- Họ naphteno-aromato-parafinic
- Họ aromato-naphteno-parafinic

Trong thực tế, dầu họ aromatic, dầu họ aromato-parafinic, parafino-aromatic hầu như không có, còn những họ dầu hỗn hợp chiếm tỷ lệ cũng rất ít. Chủ yếu nhất là các họ dầu trung gian.

Để có thể phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon như trên có thể sử dụng phương pháp phân tích xác định thành phần hoá học nhằm khảo sát sự phân bố hydrocacbon các loại khác nhau trong dầu mỏ. Tuy nhiên, cách làm như vậy rất phức tạp. Ngày nay, để đơn giản hoá việc phân loại, thường sử dụng các thông số vật lý như đo tỷ trọng, nhiệt độ sôi. . . . dưới đây sẽ giới thiệu một số phương pháp thuộc loại này.

### **III.1.2. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon bằng cách đo tỷ trọng một số phân đoạn chọn lựa.**

Phương pháp này thực hiện bằng cách đo tỷ trọng của hai phân đoạn dầu mỏ, tách ra trong giới hạn nhiệt độ sau:

- Phân đoạn 1, bằng cách chưng cất dầu mỏ ở áp suất thường (trong bộ chưng tiêu chuẩn Hemfel) lấy ra phân đoạn có giới hạn nhiệt độ sôi 250-275°C.
- Phân đoạn 2, bằng cách chưng phần còn lại trong chân không (ở 40mmHg) lấy ra phân đoạn sôi ở 275-300°C ở áp suất chân không (tương đương 390 ÷ 415°C ở áp suất thường).

Căn cứ vào giá trị tỷ trọng đo được của hai phân đoạn và đối chiếu vào các giới hạn quy định cho từng loại dầu trong bảng 16 dưới đây, mà xếp dầu thuộc vào họ nào.

**Bảng 16: Giới hạn tỷ trọng hai phân đoạn chọn lựa để phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon.**

Họ dầu mỏ	Tỷ trọng ( $d_{15.6}^{15.6}$ )	
	Phân đoạn 1	Phân đoạn 2
Họ parafinic	0,8251	0,8762
Họ parafino-trung gian	0,8251	0,8767-0,9334
Họ trung gian-parafinic	0,8256-0,8597	0,8762
Họ trung gian	0,8256-0,8597	0,8767-0,9334
Họ naphtenic	0,8256-0,8597	$\geq 0,9340$
Họ naphteno-trung gian	$\geq 0,8602$	0,8767-0,9223
Họ naphtenic	$\geq 0,8602$	$\geq 0,9340$

### III.1.3. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon bằng cách dựa vào tỷ trọng và nhiệt độ sôi.

Nelson-Watson và Hurrphy, khi nghiên cứu mối quan hệ về tỷ trọng và nhiệt độ sôi của từng họ hydrocacbon riêng biệt, nhận thấy chúng đều tuân theo một quy luật nhất định và từng họ hydrocacbon đều có một giá trị rất đặc trưng. Mối quan hệ giữa tỷ trọng, nhiệt độ và hệ số đặc trưng đó được biểu diễn qua hệ thức sau:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d} \quad (1-2)$$

Trong đó:

- K: hệ số đặc trưng cho từng họ hydrocacbon, cụ thể như sau:
- K=13: đặc trưng cho họ hydrocacbon parafin

- K=11: đặc trưng cho họ hydrocacbon naphten
- K=10: đặc trưng cho họ hydrocacbon thơm
- T: nhiệt độ sôi của hydrocacbon, tính bằng độ Renkin( $^{\circ}\text{R}$ ) (chuyển đổi sang  $^{\circ}\text{C}$ :  $^{\circ}\text{R} = 1,8(^{\circ}\text{C}) + 491,4$ )
- d: tỷ trọng của hydrocacbon đo ở  $15,6^{\circ}\text{C}$  so với nước cũng ở nhiệt độ đó ( $d_{15,6}^{15,6}$ ).

Đối với dầu mỏ, hệ số K nằm trong những giới hạn sau:

- K	13 - 12,15	dầu thuộc họ parafinic
- K	12,1 - 11,15	dầu thuộc họ trung gian
- K	11,45 - 10,5	dầu thuộc họ naphtenic.

Cần chú ý là ở họ parafin, trị số K càng cao dầu càng mang đặc tính parafinic rõ rệt, khi trị số K giảm dần dầu mỏ mang đặc tính parafinic yếu hơn, do tính chất của dầu trung gian ảnh hưởng. Ngược lại, đối với dầu naphtenic, khi hệ số K càng gần đến 10 dầu càng mang đặc tính trung gian với aromatic, và khi hệ số K gần đến 11 sẽ mang đặc tính naphtenic rõ rệt. Khi hệ số K càng lớn, dầu càng mang đặc tính hỗn hợp với dầu trung gian giữa parafinic và naphtenic.

Dựa vào tỷ trọng và nhiệt độ sôi của các loại hydrocacbon khác nhau Nelson-Watson còn thiết lập một mối quan hệ khác, qua một hệ thức gọi là chỉ số tương quan sau đây:

$$CI = \frac{48,640}{T(^{\circ}\text{K})} + 473,7 \cdot d_{15,6}^{15,6} - 456,8 \quad (1-3)$$

Chỉ số tương quan này (CI: Correlation Index) cũng suy từ các họ hydrocacbon khác nhau, áp dụng cho dầu mỏ và cho thấy, nếu khi  $CI=0$  dầu thuộc họ parafinic, khi  $CI=100$  dầu thuộc họ Aromatic. Tuy nhiên, chỉ số tương quan sử dụng không thuận tiện và ít phổ biến bằng hệ số đặc trưng K.

### **III.1.4. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon kết hợp với các hợp chất không thuộc họ hydrocacbon.**

Như trên đã nói, trong dầu mỏ, bên cạnh phần các hợp chất hydrocacbon được xem là chính yếu và quan trọng nhất, còn có một số hợp chất không thuộc họ hydrocacbon, tuy số lượng ít nhưng có nhiều ảnh hưởng quan trọng khi sử dụng. Do đó, năm 1969, Byramjee-Vasse và Bestongeff đã giới thiệu một cách phân loại khác, trong đó khi phân loại dầu theo họ hydrocacbon còn chú ý đến cả một số hợp chất khác như S, asphalten và tỷ trọng của dầu nữa.

Với lối phân loại này, đòi hỏi phải xác định tỷ số hydrocacbon các loại, trong toàn bộ dầu mỏ nói chung chứ không phải trong phân đoạn, sản phẩm chưng cất. Khi đã biết được tỷ lệ hydrocacbon các loại dầu mỏ, và biết được sự phân bố các thành phần khác không thuộc loại hydrocacbon (lưu huỳnh, asphalten) cũng như tỷ trọng của dầu mỏ, có thể dễ dàng phân loại chúng vào những ô đã chứa sẵn.

### **II.2. Phân loại dầu mỏ theo tỷ trọng.**

Trong quá trình biến đổi của dầu mỏ trong tự nhiên, độ biến chất càng tăng dầu càng nhẹ dần. Đặc trưng hoá học của nó là rất nhiều các hydrocacbon parafinic có trọng lượng phân tử bé, do đó phần nhẹ rất giàu các hydrocacbon parafinic. Mặt khác, độ biến chất càng cao, dầu càng nhẹ dần còn do hàm lượng các chất nhựa và asphalten ít, vì quá trình biến đổi từ nhựa sang asphalten sâu rộng đã làm giảm dần hàm lượng nhựa, tăng dần asphalten. Tuy nhiên, như trong phần trước đây đã nói, asphalten không tan trong dung môi parafin, vì vậy cùng với sự tăng độ biến chất, tính chất parafinic của dầu tăng lên, làm cho asphalten được tạo ra liền bị kết tủa không tan, tách ra khỏi dầu. Hàm lượng những hợp chất khác (S, O) cũng giảm dần theo chiều tăng của độ biến chất.

Chính vì thế, giữa tỷ trọng và các đặc tính hoá học của dầu có một mối quan hệ khá chặt chẽ. Sự thay đổi hàm lượng S theo tỷ trọng của dầu mỏ cũng thấy có

một mối quan hệ gần như đồng nhất : tỷ trọng dầu càng lớn, độ chứa S trong dầu càng cao.

Vì thế, việc phân loại dầu mỏ theo tỷ trọng, trong một chừng mực nào đó cũng có thể giúp nhận định sơ bộ về đặc tính hoá học của loại dầu đó. Chính theo các phân loại của Bestougeff cho thấy những loại dầu nhẹ trên thế giới thường gặp hầu hết là dầu họ parafinic, những loại dầu nặng và rất nặng đa phần là các loại dầu họ naphtenic hoặc naphteno-aromatic. Song cũng theo cách phân loại này cho thấy, cùng một tỷ trọng, nhưng dầu cũng có thể thuộc vào nhiều họ khác nhau. Đó chính là điểm yếu của cách phân loại theo tỷ trọng và vì vậy đã làm cho cách phân loại này ngày nay không còn được chú ý nữa.

Để phân loại theo tỷ trọng, thường có thể chia dầu làm nhiều cấp nặng nhẹ khác nhau. Chẳng hạn, có thể chia dầu làm 3 cấp sau:

-Dầu nhẹ, khi :  $d_{15}^{15} < 0,828$

-Dầu nặng trung bình, khi:  $0,828 < d_{15}^{15} < 0,884$

-Dầu nặng, khi:  $d_{15}^{15} > 0,884$

Cũng có thể chia dầu làm 4 cấp như sau:

-Dầu nhẹ, khi :  $d_4^{20} < 0,830$

-Dầu trung bình, khi  $d_4^{20} = 0,831-0,860$

-Dầu nặng, khi  $d_4^{20} = 0,861-0,920$

-Dầu rất nặng, khi  $d_4^{20} > 0,920$ .

Thậm chí, người ta cũng còn có thể chia dầu làm 5 cấp:

-Dầu nhẹ, khi  $d_4^{20} < 0,830$

-Dầu nhẹ vừa, khi :  $d_4^{20} = 0,831-0,850$

-Dầu hơi nặng, khi :  $d_4^{20} = 0,851-0,865$

-Dầu nặng, khi :  $d_4^{20} = 0,866-0,905$

-Dầu rất nặng, khi :  $d_4^{20} > 0,905$