

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

Thông tin liên hệ:

Yahoo mail: thanhlam1910_2006@yahoo.com

Gmail: 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.

Chương II: QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

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

I- MỤC ĐÍCH

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

III- NGUYÊN LIỆU

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

IV- SẢN PHẨM

- **Khí giàu H₂** : 2 ÷ 4% m, một phần được sử dụng cho tuần hoàn lại quá trình, còn phần lớn được đưa ra khỏi hệ thống để sử dụng cho quá trình làm sạch sản phẩm và cho quá trình hydrocracking ;
- **Khí đốt C₁ - C₂** : 1 ÷ 4% m → làm nhiên liệu đốt
- **Phân đoạn C₃ - C₄** : 5 ÷ 14% m → sản xuất GPL :
 - hiệu suất thu C₄ max khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Aluminosilicat ;
 - hiệu suất thu C₄ min khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Al₂O₃, đồng thời giảm pPH.
- **Xăng Reformat** : 80 ÷ 90% khối lượng, có :
 - RON = 98 ÷ 100 ;
 - S = RON - MON = 10 ;
 - Giàu hydrocarbon aromatic (≈ 60%)

V- CHẤT XÚC TÁC

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

Chu kỳ tái sinh và tuổi thọ của chất xúc tác

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

Các chất ngộ độc xúc tác

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

VI- CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH

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

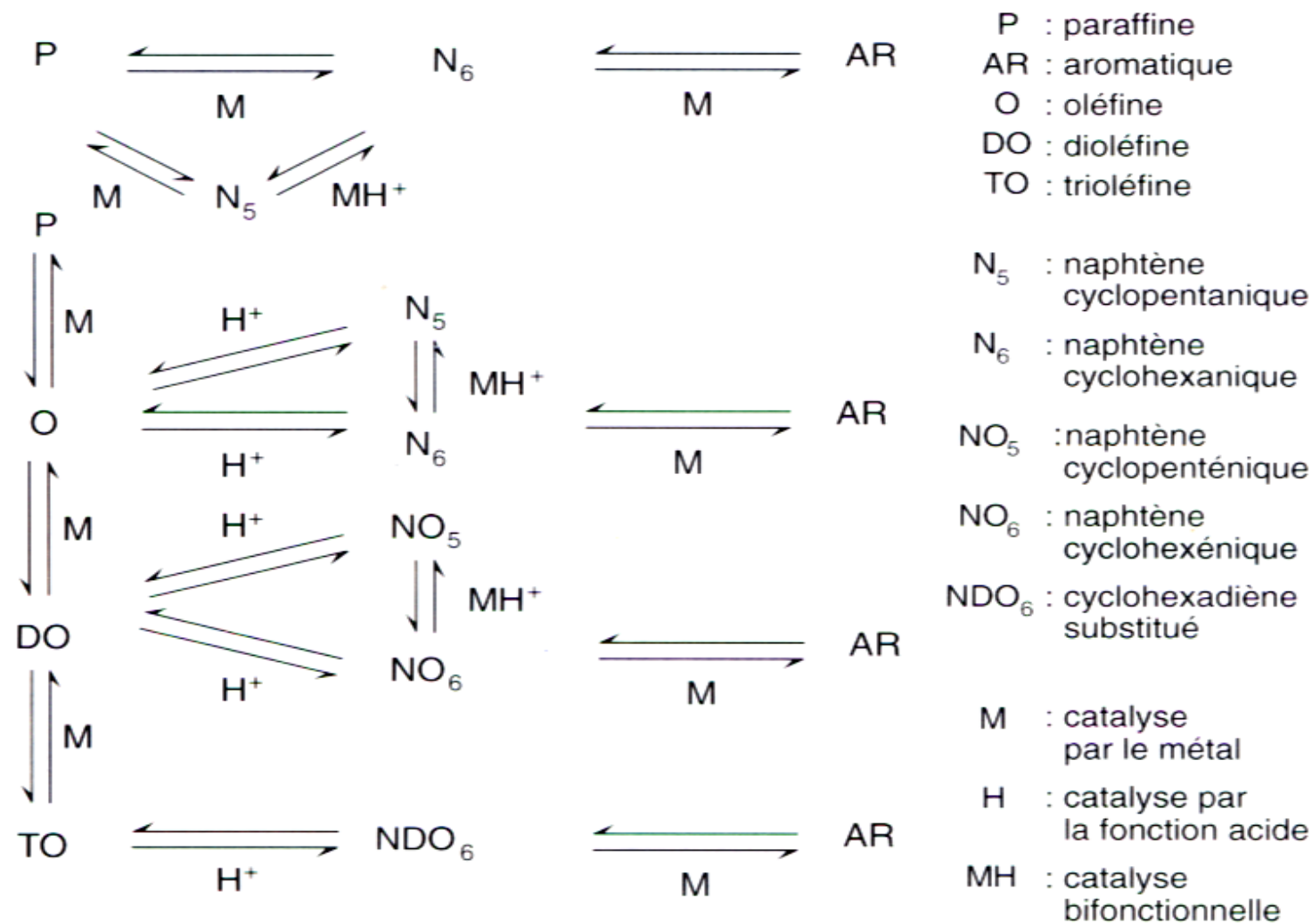
Bảng 2 : Nhiệt của các phản ứng chủ yếu của quá trình reforming xúc tác

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

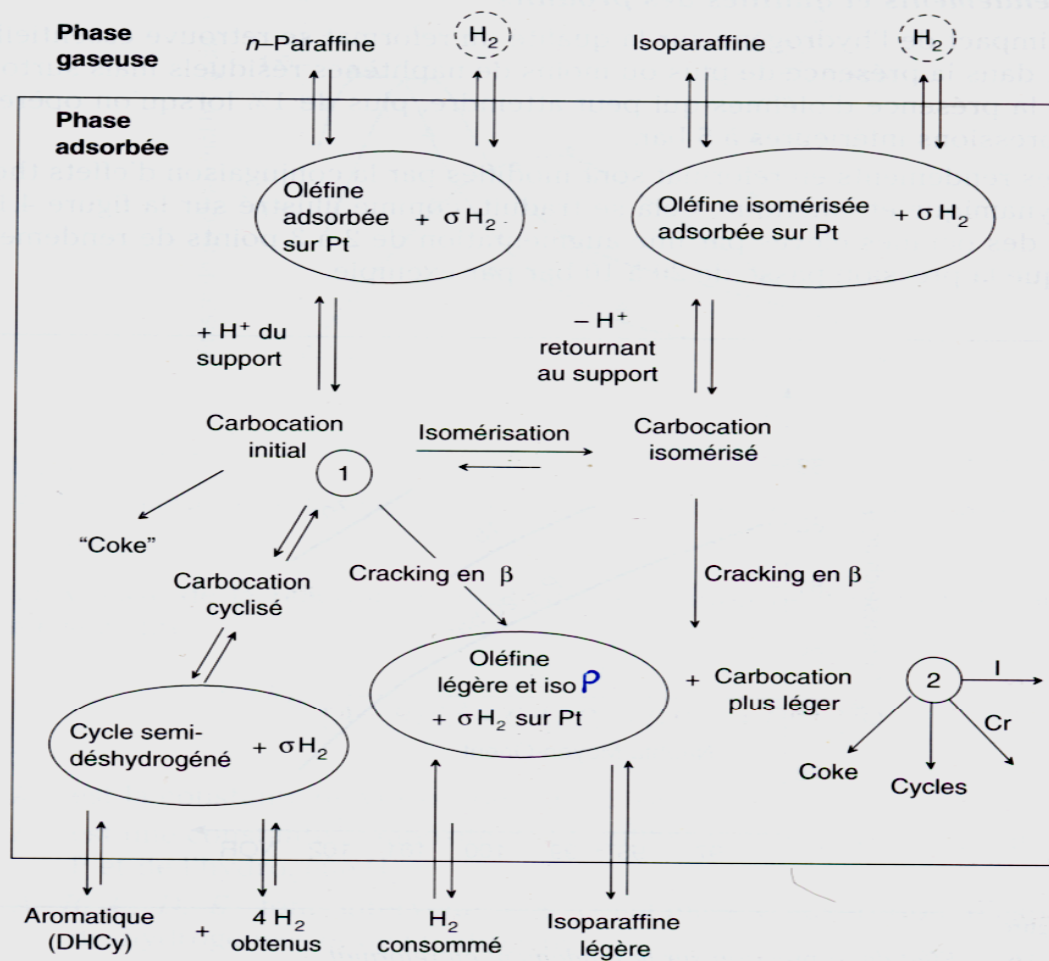
VII- CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

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

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



Figure



(1) Évolution des carbocations initiaux ;
 (2) Évolution des carbocations de seconde génération.

Les transformations sont les suivantes :

- Paraffines \rightleftharpoons isoparaffines
- Paraffines \rightarrow 2 (ou n) isoparaffines légères ; 1 H₂ consommé par craquage
- Paraffines \rightleftharpoons aromatiques + 4 H₂ 4 H₂ produits par cyclisation
- L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée
- L'extérieur du cadre concerne la phase gazeuse
- A l'intérieur du cadre, les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine
- Sur les sites métalliques intervient également la réaction :
 naptènes \rightarrow aromatiques + 3 H₂
- H₂ désigne un hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul.

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

VIII- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH

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

IX- CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH

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

X- CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

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

Hiện nay quá trình RC gồm 2 công nghệ chính :

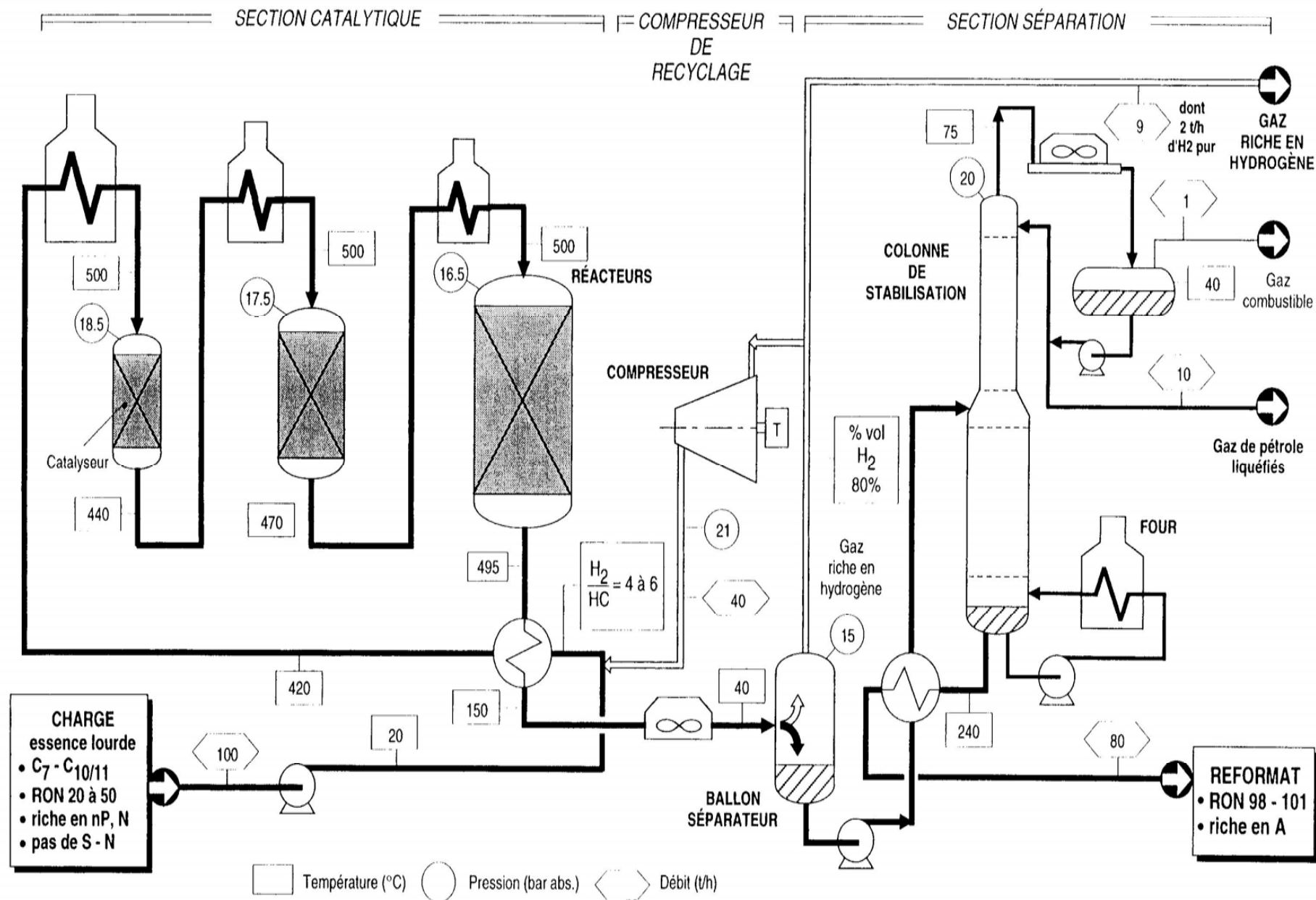
- *Công nghệ tái sinh bán liên tục với tầng xúc tác cố định (semi-régénératif) :*
 - *làm việc bán liên tục ;*
 - *chất xúc tác được tái sinh với chu kỳ từ 6 ÷ 15 tháng khi hàm lượng cốc bám trên bề mặt chất xúc tác lớn (15 ÷ 20%);*
- *Công nghệ tái sinh liên tục với tầng xúc tác di động (régénératif)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

XI- Sơ đồ công nghệ

Gồm 3 khu vực chính :

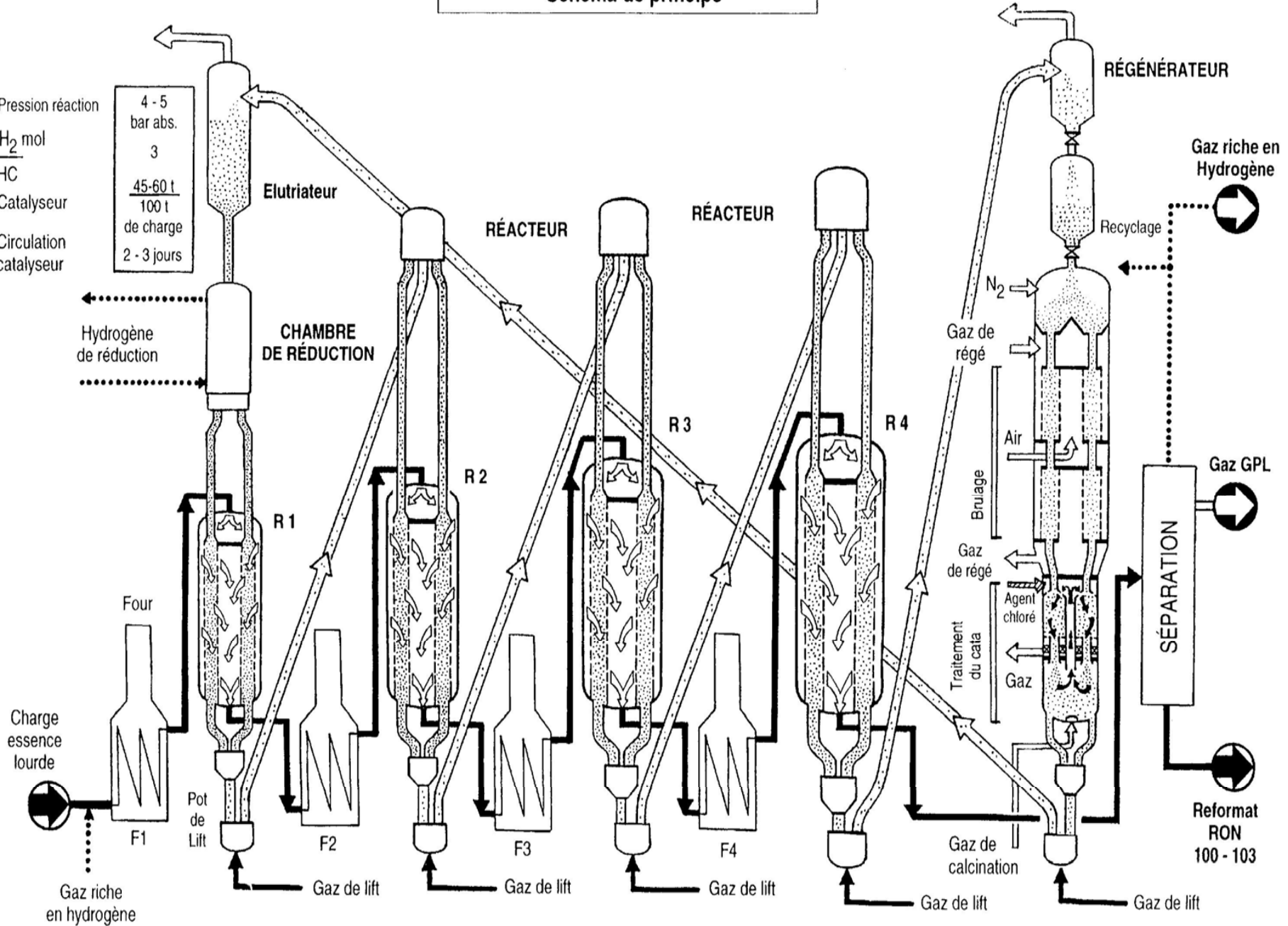
- *Khu vực xử lý nguyên liệu*
- *Khu vực phản ứng*
- *Khu vực ổn định sản phẩm*

REFORMAGE CATALYTIQUE
Unité semirégénérative
— Schéma simplifié —



REFORMAGE CATALYTIQUE
Procédé régénératif I.F.P.¹
— Schéma de principe —

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



Hydrogène de réduction

Charge essence lourde
F1
Pot de Lift
Gaz riche en hydrogène

CHAMBRE DE RÉDUCTION

R1

R2

R3

R4

RÉGÉNÉRATEUR

Gaz riche en Hydrogène
Recyclage

Gaz GPL

SÉPARATION

Reformat RON 100 - 103

N₂

Gaz de régé

Air

Bruilage

Gaz de régé

Traitement du cata

Agent chloré

Gaz

Gaz de calcination

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

4 - 5 bar abs.
3
45-60 t / 100 t de charge
2 - 3 jours

Elutriateur

RÉACTEUR

RÉACTEUR

Four

F1

F2

F3

F4

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Chương III

QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA

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

I- Mục đích

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

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

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

II- Nguyên liệu

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

Các tạp chất có hại trong nguyên liệu

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

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

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

III- Sản phẩm

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

IV- Các phản ứng xảy ra

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



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

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

V- Chất xúc tác

- Phản ứng alkyl hóa iso-butane bằng các olefine có thể thực hiện được mà không cần các chất xúc tác nhưng với những điều kiện tiến hành quá trình rất khắc nghiệt : nhiệt độ khoảng 500 oC, áp suất từ 200 ÷ 400 bar ;
- Khi có mặt chất xúc tác acide, phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp (≤ 50 oC) và áp suất thấp (≤ 30 bar) ;
- Hai chất xúc tác thường được sử dụng nhất trong công nghiệp sản xuất alkylat là : HF và H₂SO₄ ở trạng thái lỏng ;

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

- *H₂SO₄ 99,5 %, chỉ hòa tan 0,1 % iso-butane ;*
- *HF 99,5 %, chỉ hòa tan 2,4 ÷ 3,6 % iso-butane*

Tính chất hoá lý của 2 loại acide

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

VI- Cơ chế phản ứng

- *Quá trình alkyl hóa $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bởi các oléfine là một quá trình hết sức phức tạp với rất nhiều các phản ứng phụ có thể xảy ra ;*
- *Với các chất xúc tác là HF và H_2SO_4 , phản ứng xảy ra theo cơ chế ion carbonium*

Phản ứng chính

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

- **Giai đoạn khởi đầu mạch :**

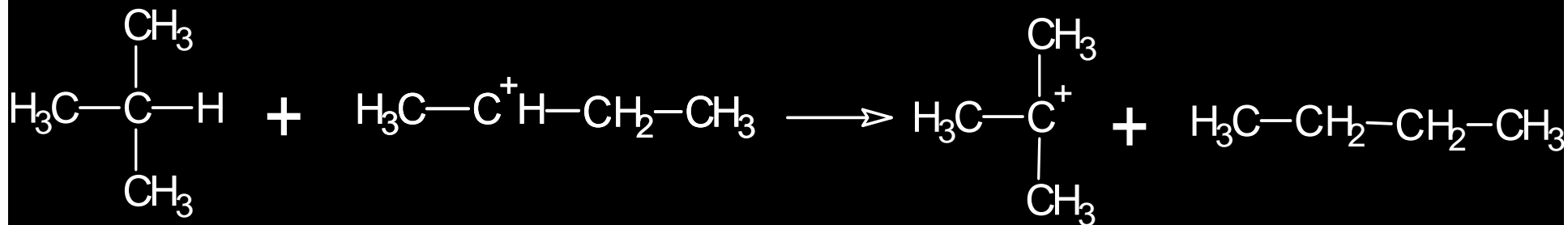
Oléfine, butène-1 hoặc butène-2, được proton hoá bởi acide (HF , H_2SO_4) để tạo thành 1 ion carbonium bậc 2



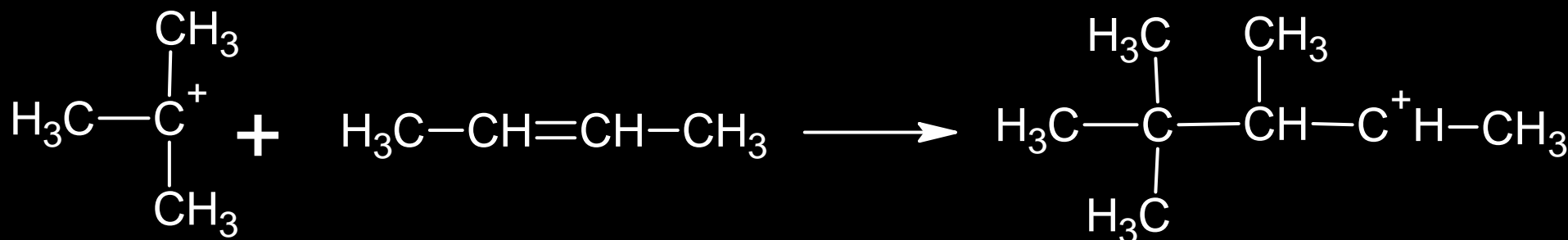
Các ion carbonium bậc 2 được tạo thành sẽ cân bằng với hỗn hợp butène-1 và butène-2 (butène-2 chiếm đa số):



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

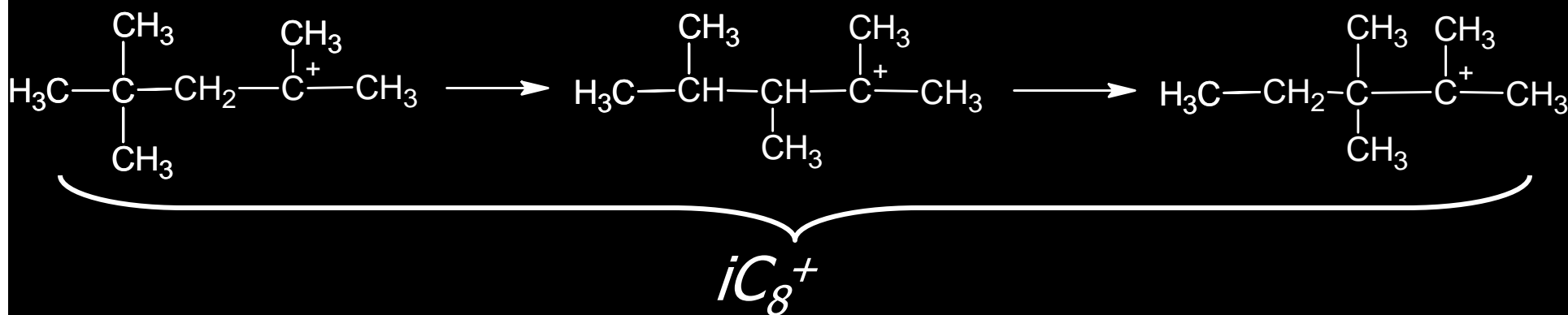


- ***Giai đoạn phát triển mạch :***
- *Bao gồm 3 phản ứng liên tiếp nhau : phản ứng alkyle hóa, isomer hóa và trao đổi H*
- ***Phản ứng alkyle hóa :***
- *Khi nồng độ của carbocation tertibutyle iC_4^+ đủ lớn, butène-2 sẽ tiến hành phản ứng alkyle hóa với chúng để tạo thành các $2,2,3TMP^+$:*



■ **Phản ứng isomer hóa :**

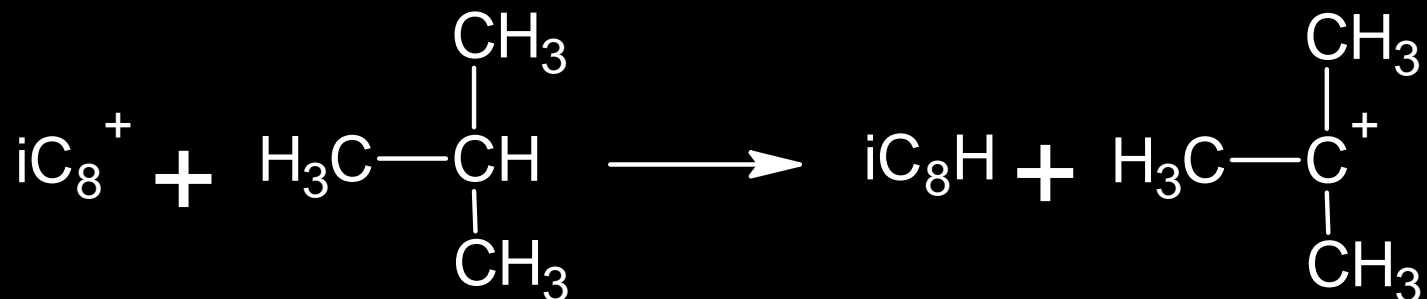
Trên đây là một ion carbonium bậc 2, nó có xu hướng tự chuyển hóa sang dạng các ion carbonium bậc 3 bền vững hơn bằng cách di chuyển nhóm $-CH_3$ dọc theo chiều dài của mạch C



Với chất xúc tác là H_2SO_4 , hầu hết các butène-1 sẽ tiến hành isomer hóa thành butène-2 trước khi phản ứng với carbocation tertibutyle iC_4^+ . Còn đối với chất xúc tác HF, quá trình isomer hóa này xảy ra không hoàn toàn.

■ **Phản ứng trao đổi H :**

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



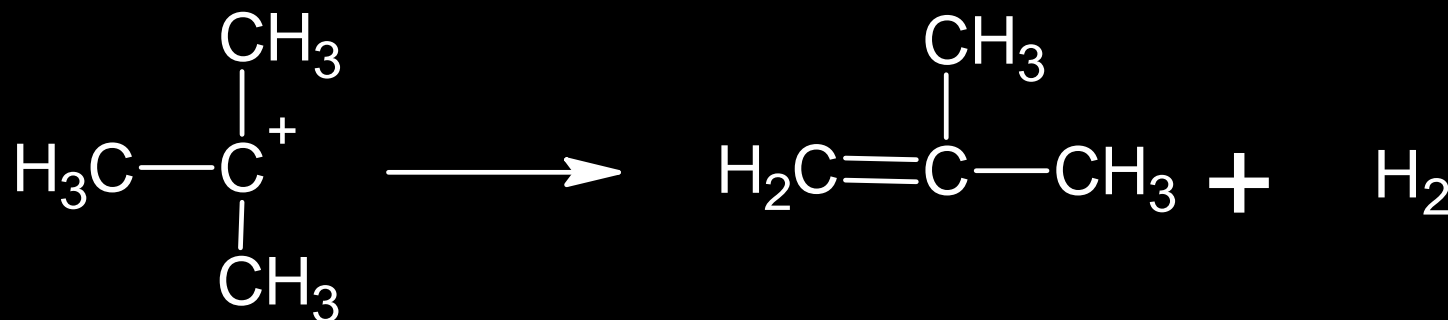
$iC_8H = 2,2,4TMP$ (2,2,4-triméthylpentane)

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

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

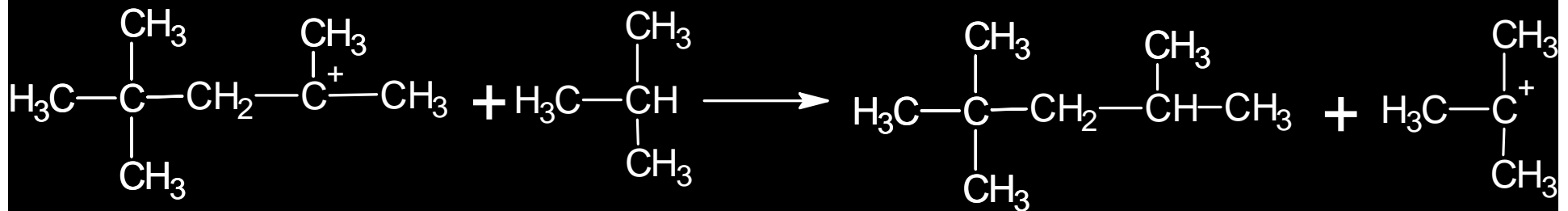
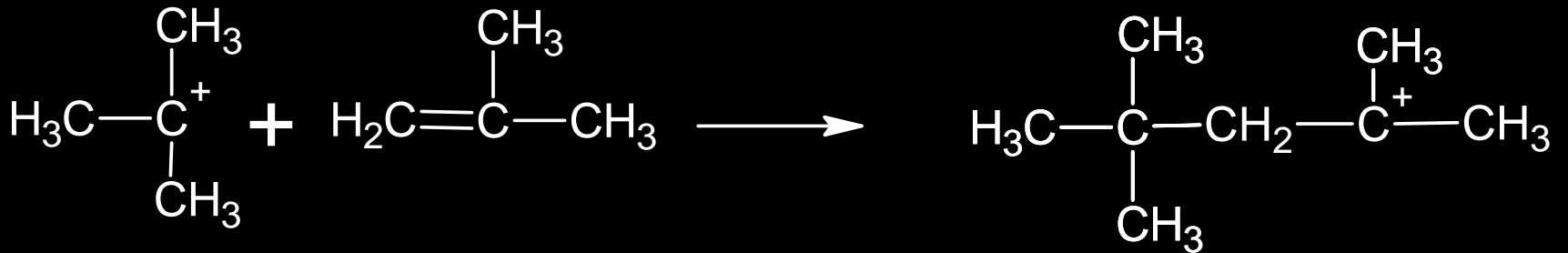
■ ***Giai đoạn đứt mạch :***

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



(iso-butène)

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

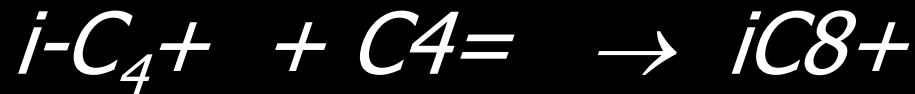


- Trên đây là cơ chế của quá trình alkyl hóa $i\text{-C}_4$ bằng $n\text{C}_4^-$. Nếu xét quá trình alkyl hóa bởi C_3^- , bởi $i\text{-C}_4^-$ và bởi C_5^- sẽ phức tạp hơn nhiều và được xem là các phản ứng phụ vì sản phẩm của các phản ứng này chỉ đạt $\approx \leq 30\%$ m của alkylat.

Các phản ứng phụ

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

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



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



- *Trao đổi hydro :*

- *là phản ứng không mong muốn vì :*
- *làm tăng lượng tiêu tốn iso-butane và tạo thành các paraffine nhẹ ;*
- *tạo thành iso-butène, với chất xúc tác H₂SO₄ sẽ làm tăng lượng sản phẩm nặng.*
- *Thường xảy ra theo cơ chế xúc tác acide :*



- *Tóm lại, ta có :*



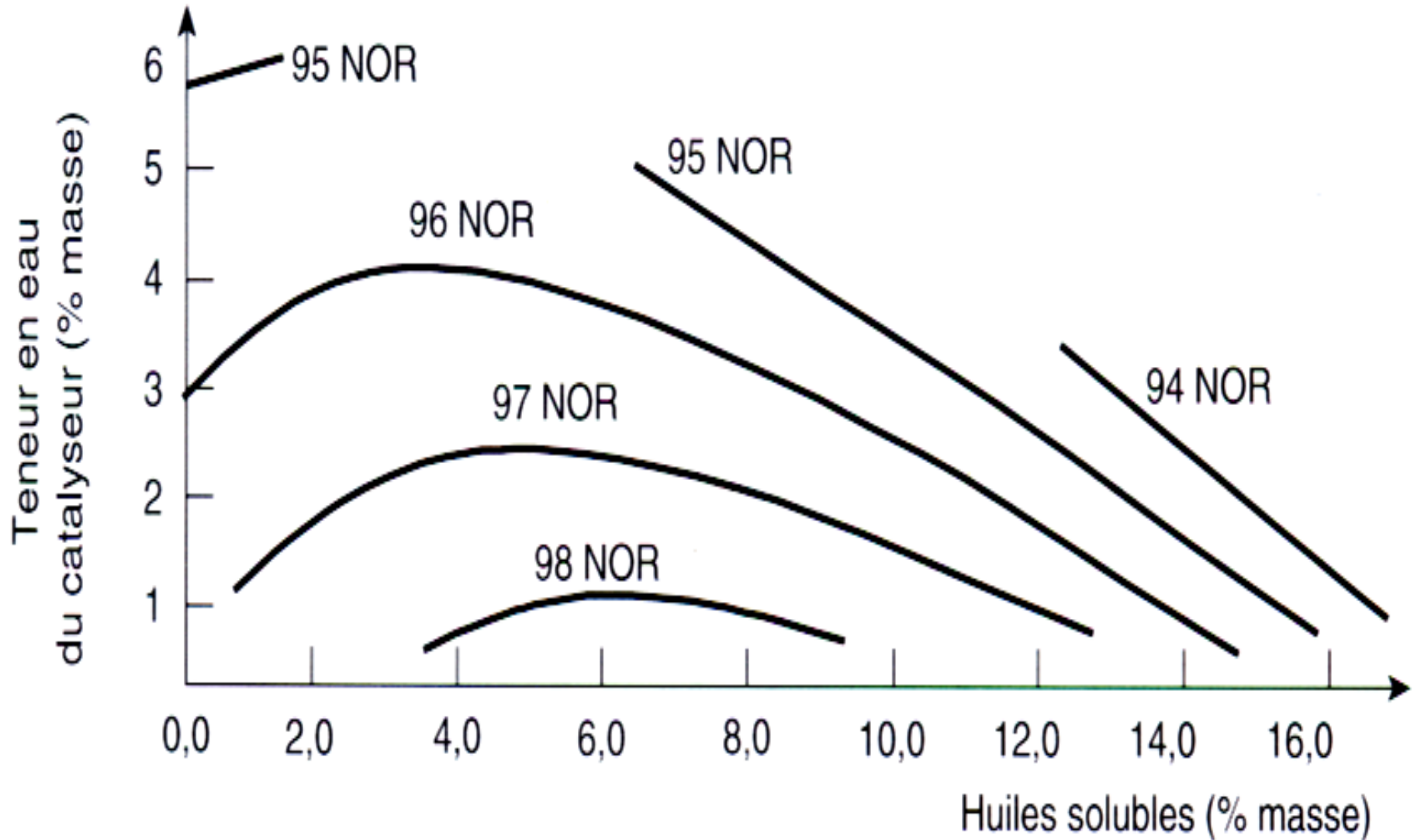
VII- Điều kiện tiến hành quá trình

- *Với chất xúc tác H_2SO_4*

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

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

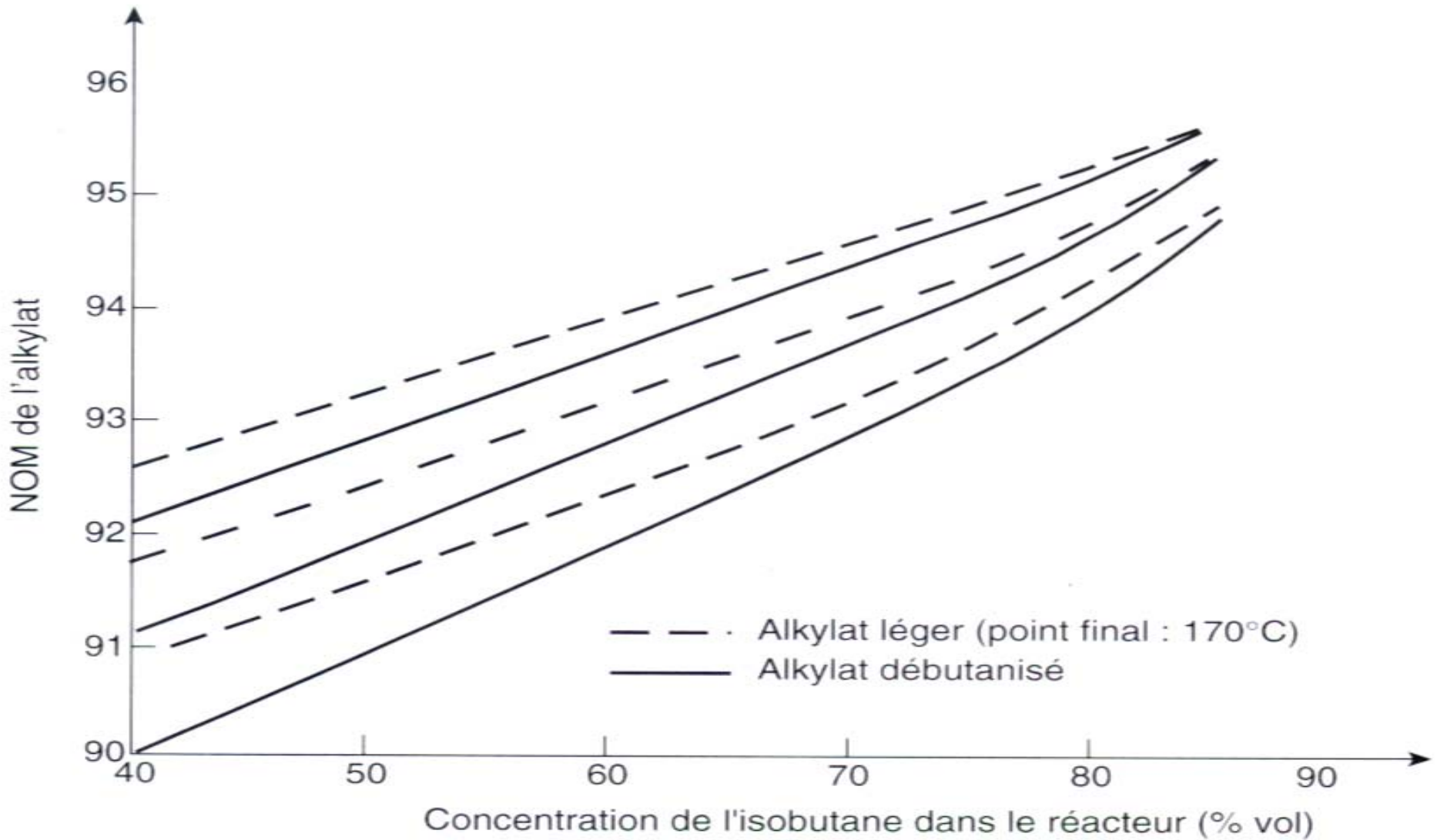
Ảnh hưởng của hàm lượng nước và dầu hòa tan trong H_2SO_4 đến chất lượng của alkylat



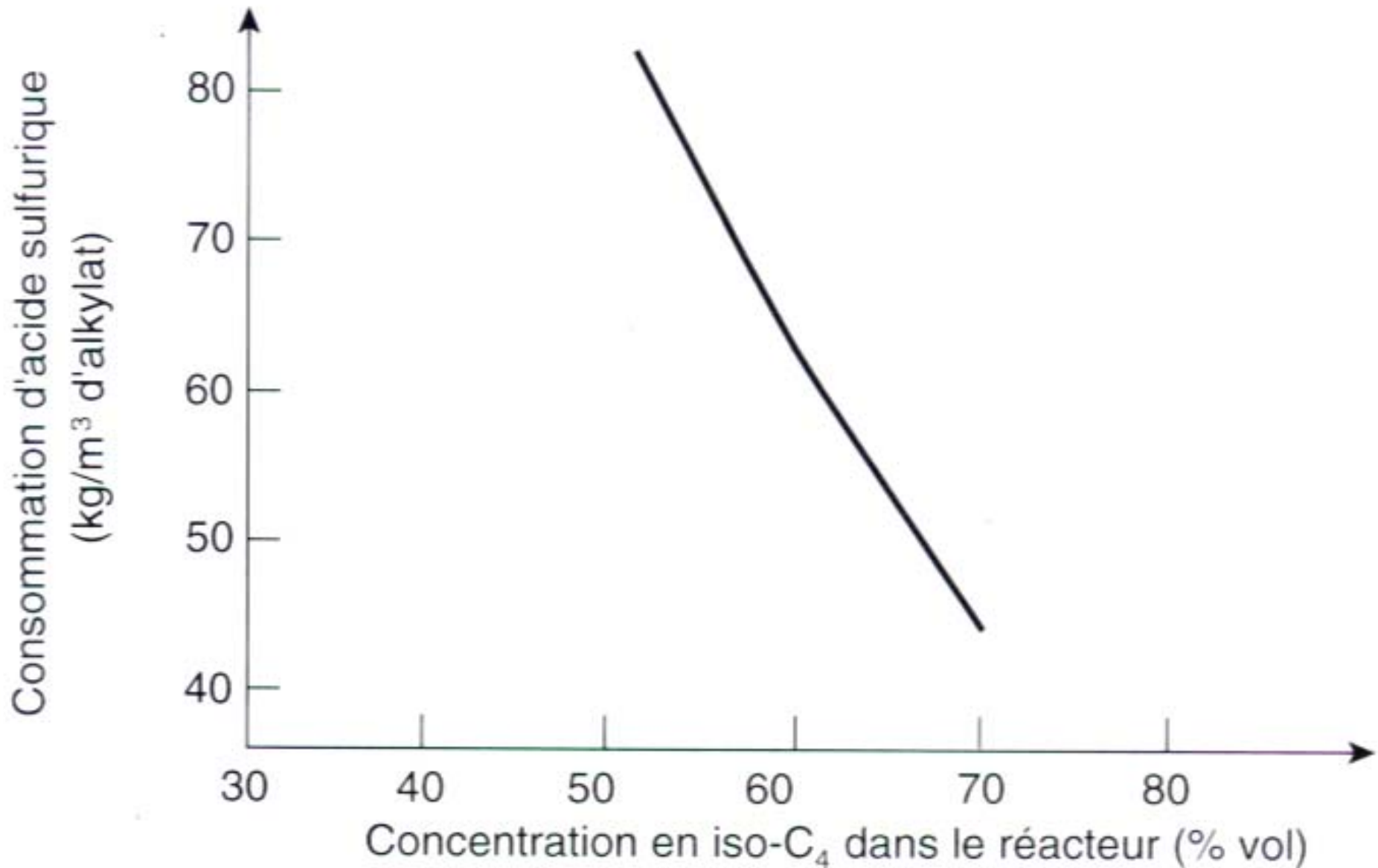
Tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine

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

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



Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến lượng tiêu tốn H₂SO₄



- **Mức độ khuấy trộn :**

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

- **Thời gian lưu.**

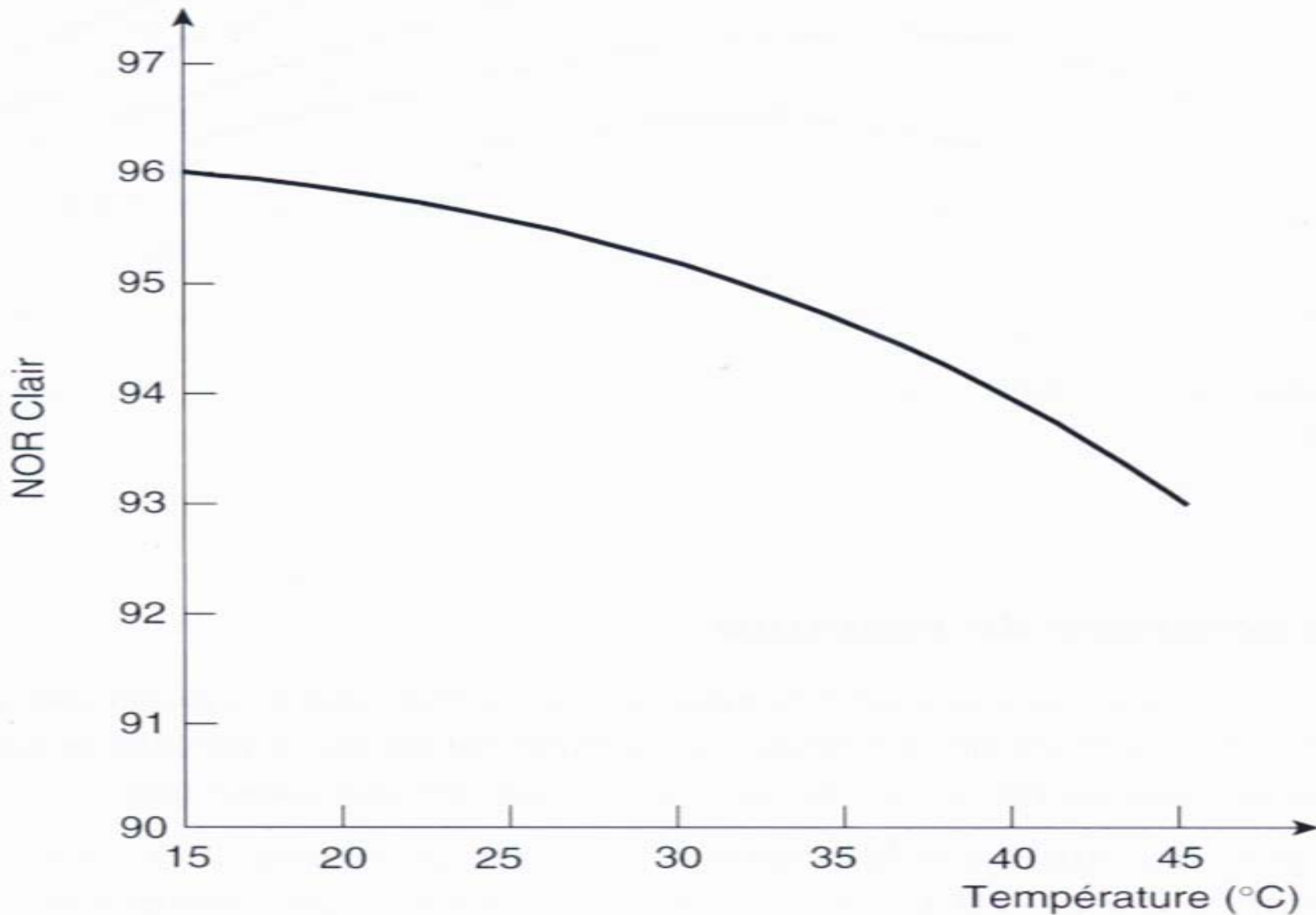
Để tránh các phản ứng phụ xảy ra, đòi hỏi thời gian lưu trong TBPW càng ngắn càng tốt. Tuy nhiên, trong trường hợp alkyl hóa với CXT H_2SO_4 thì thời gian lưu tương đối dài $\approx 20 \div 30$ phút. Nguyên nhân là do môi khí kết thúc phản ứng, cần phải có thời gian để pha acide đạt được trạng thái bão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

Với chất xúc tác HF

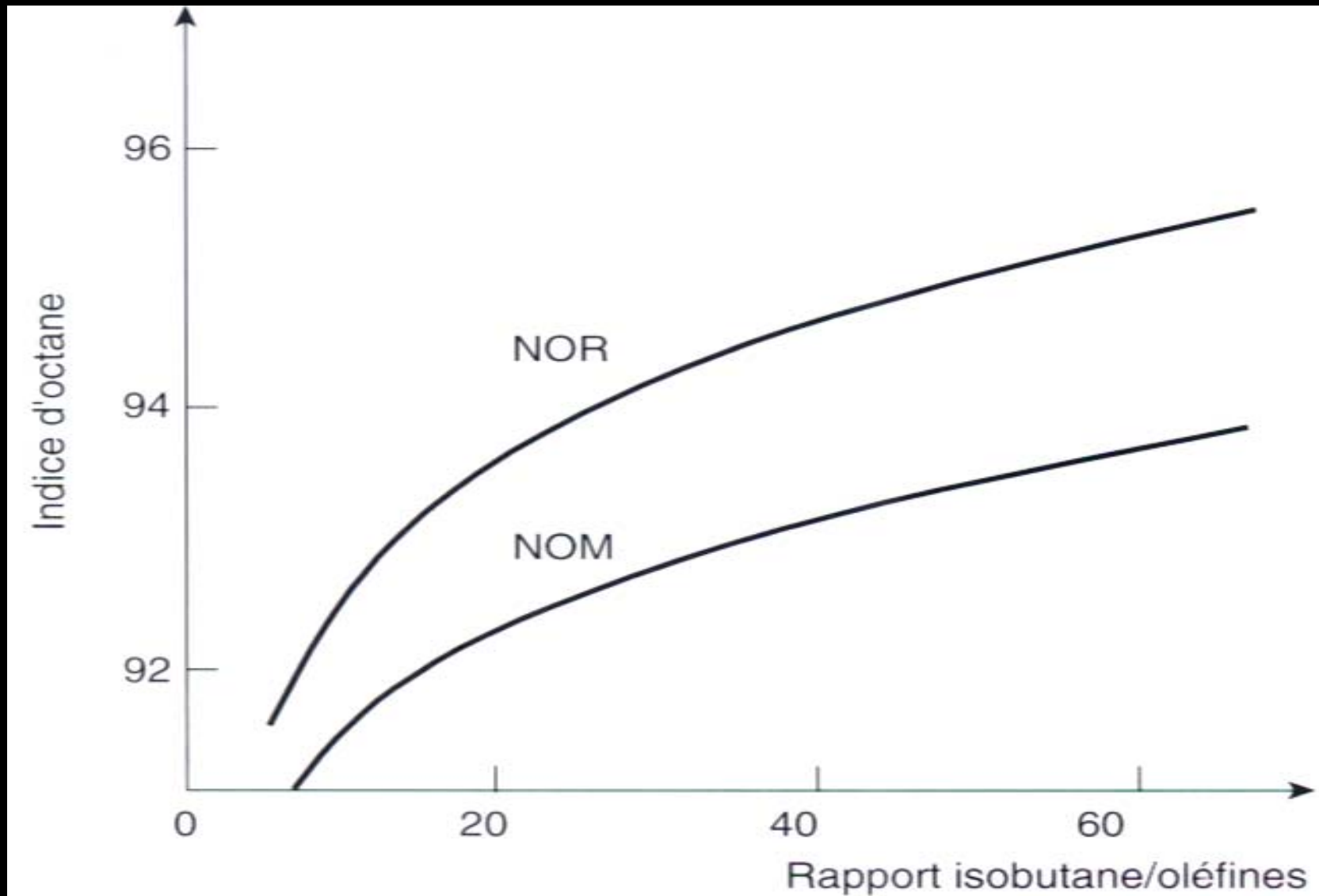
Có 4 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :

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

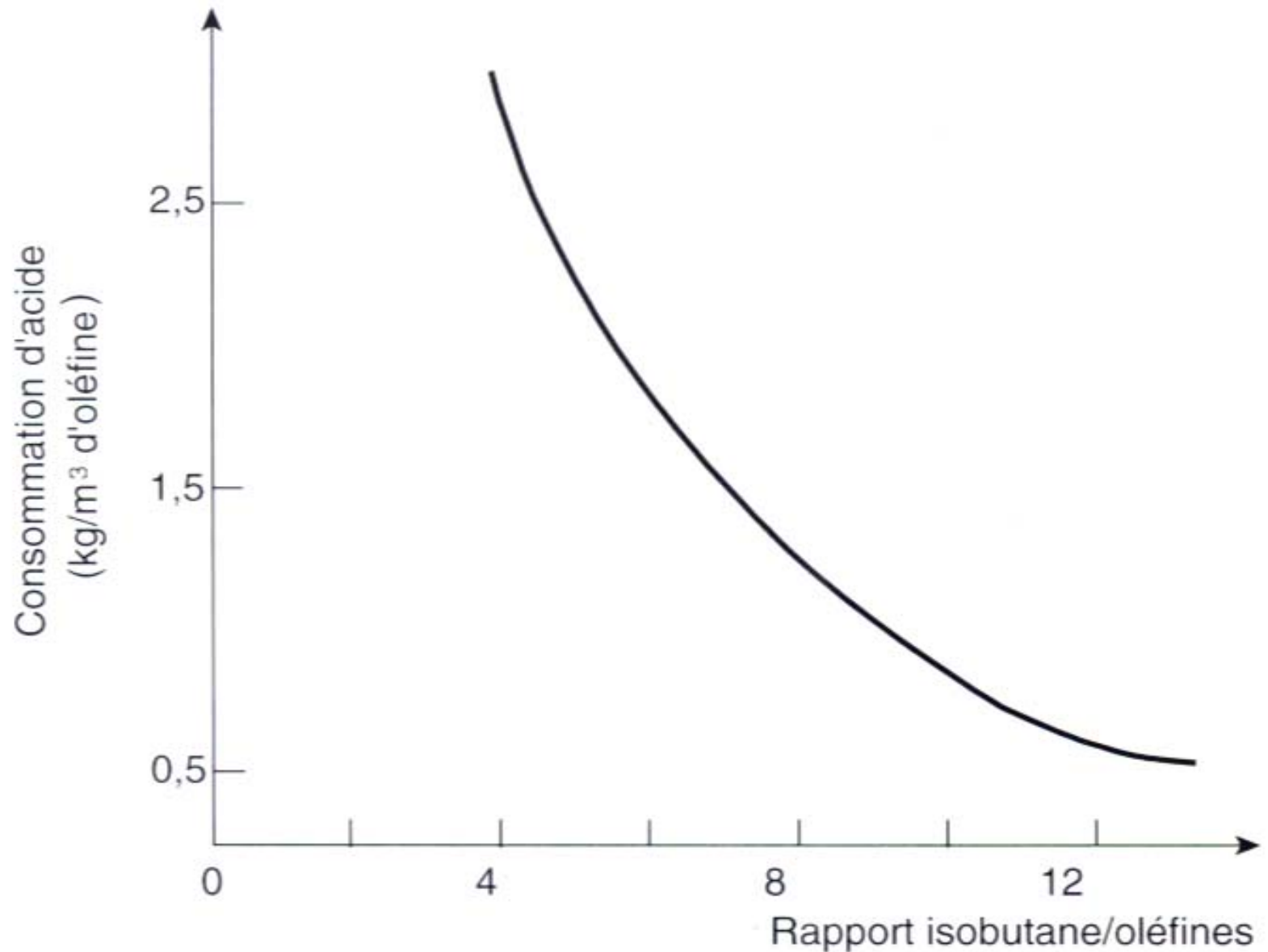
Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến RON của alkylat với nguyên liệu là phân đoạn C4 của FCC



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



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



Thời gian lưu

Tương đối ngắn hơn, khoảng 10 ÷ 20 phút

VIII- Sơ đồ công nghệ

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

Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là H_2SO_4

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

Sơ đồ cấu tạo của loại TBPW theo công nghệ Stratco

A : chùm ống hình chữ U

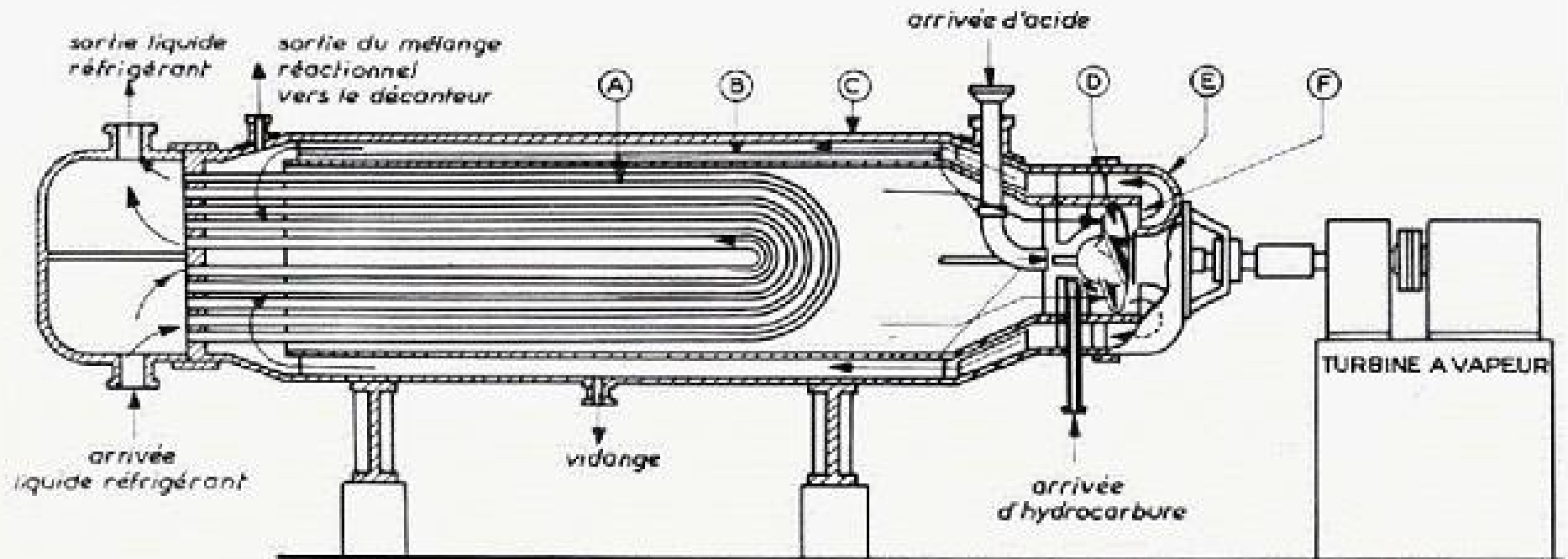
B : khu vực ngoại biên dọc theo thành
thiết bị

C : Vỏ TBPW

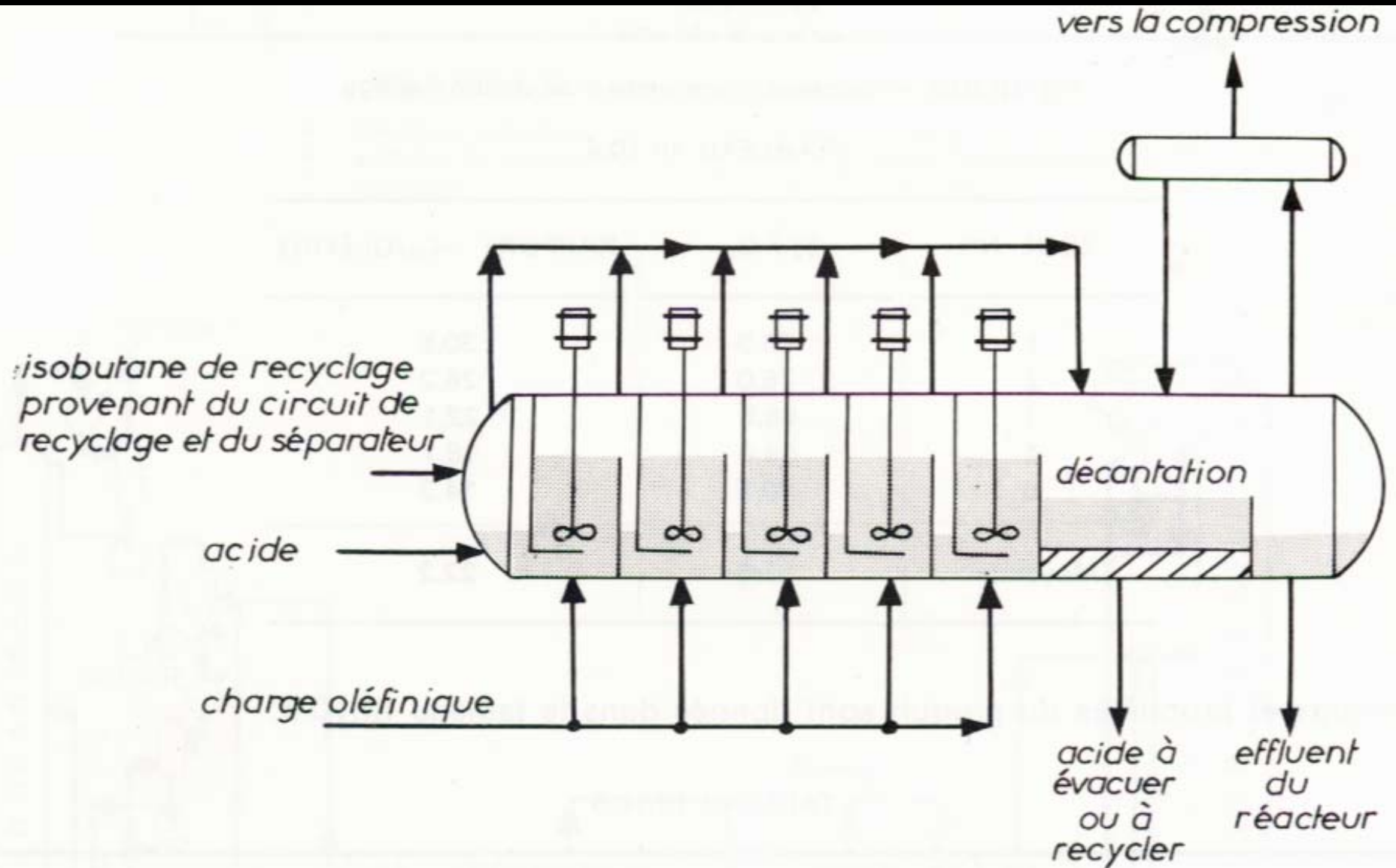
D : Turbine

E : Dầu thủy lực

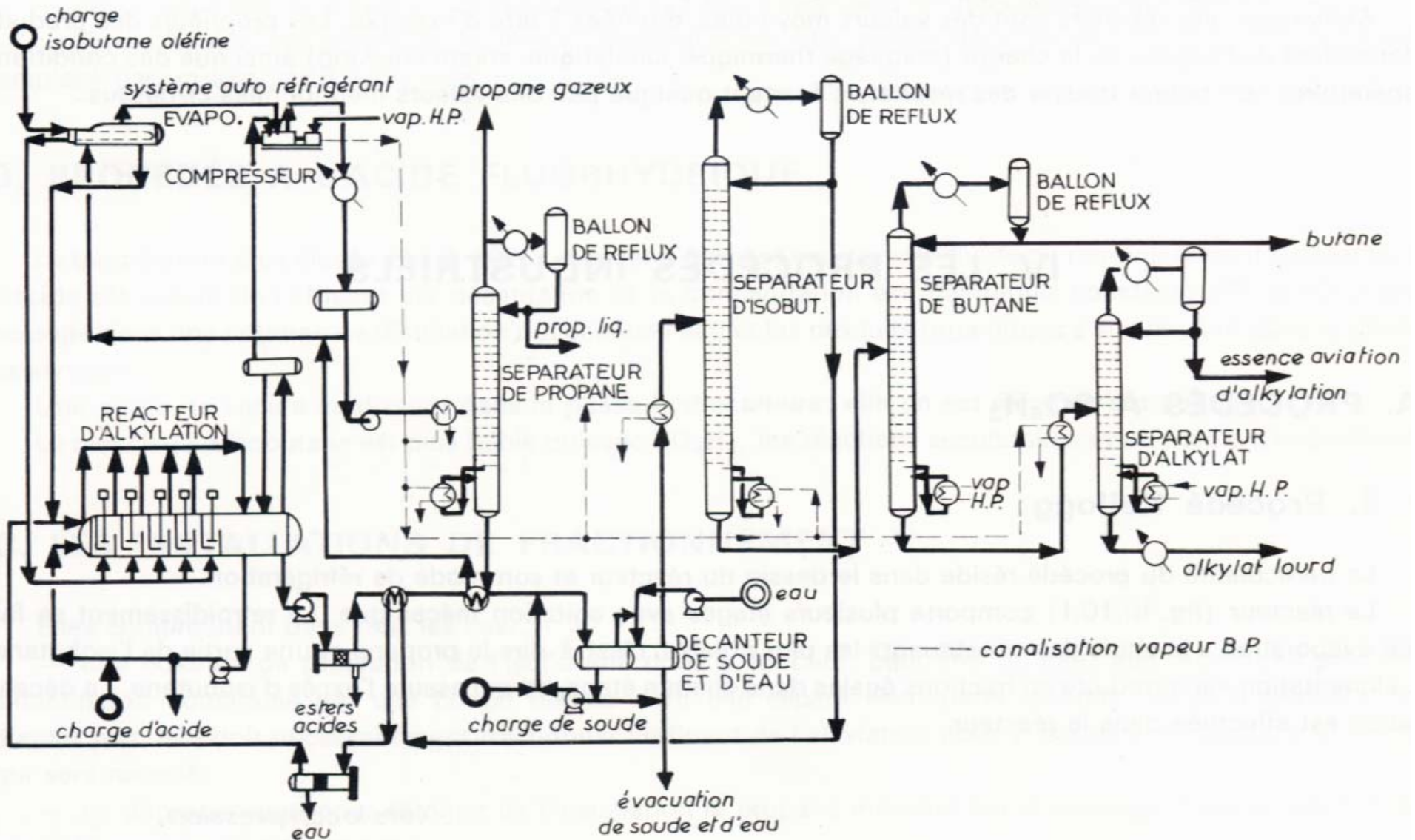
F : bộ phận phân tán



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



Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Exxon/Kellogg sử dụng chất xúc tác H₂SO₄



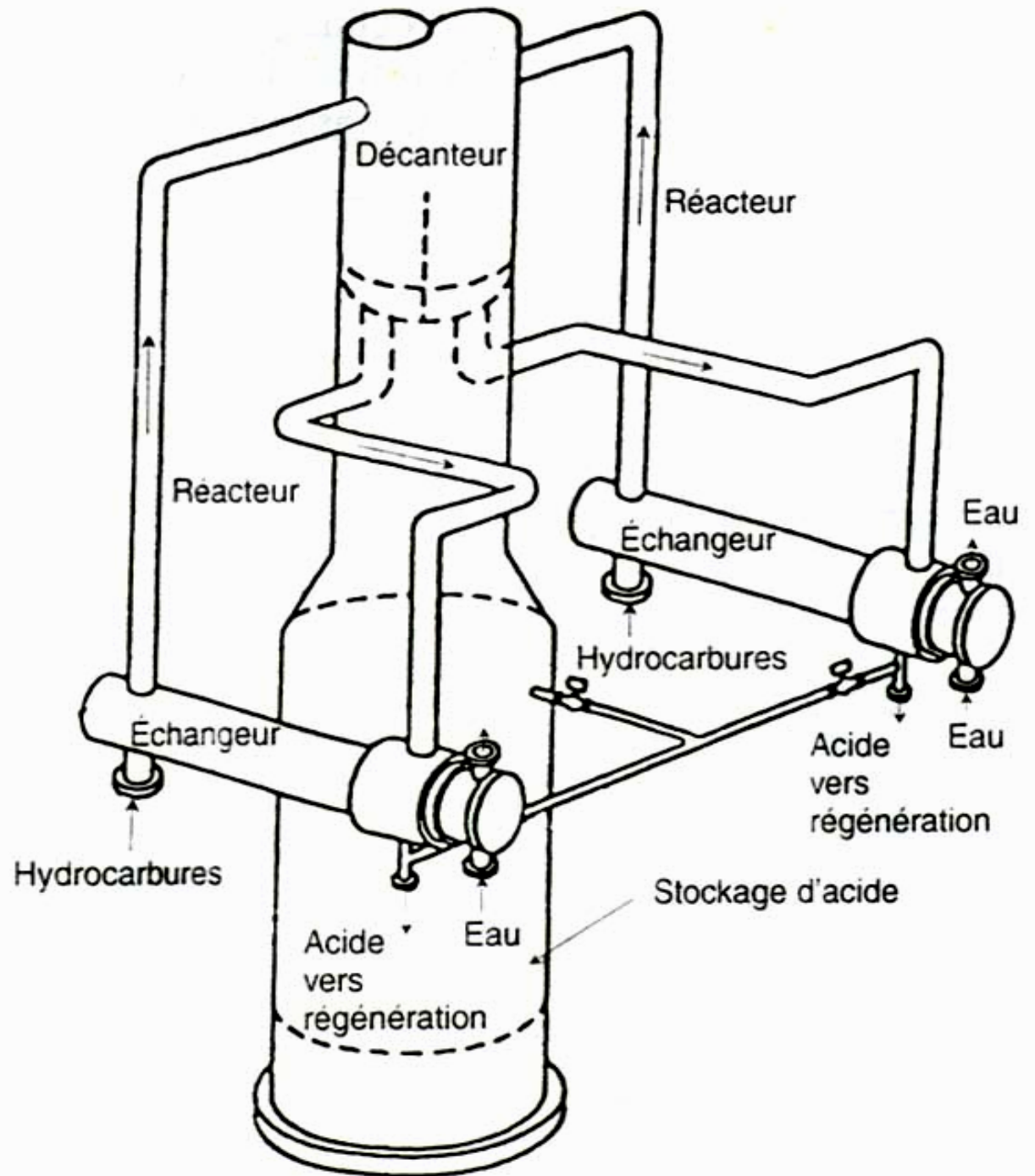
Quá trình tái sinh H_2SO_4

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

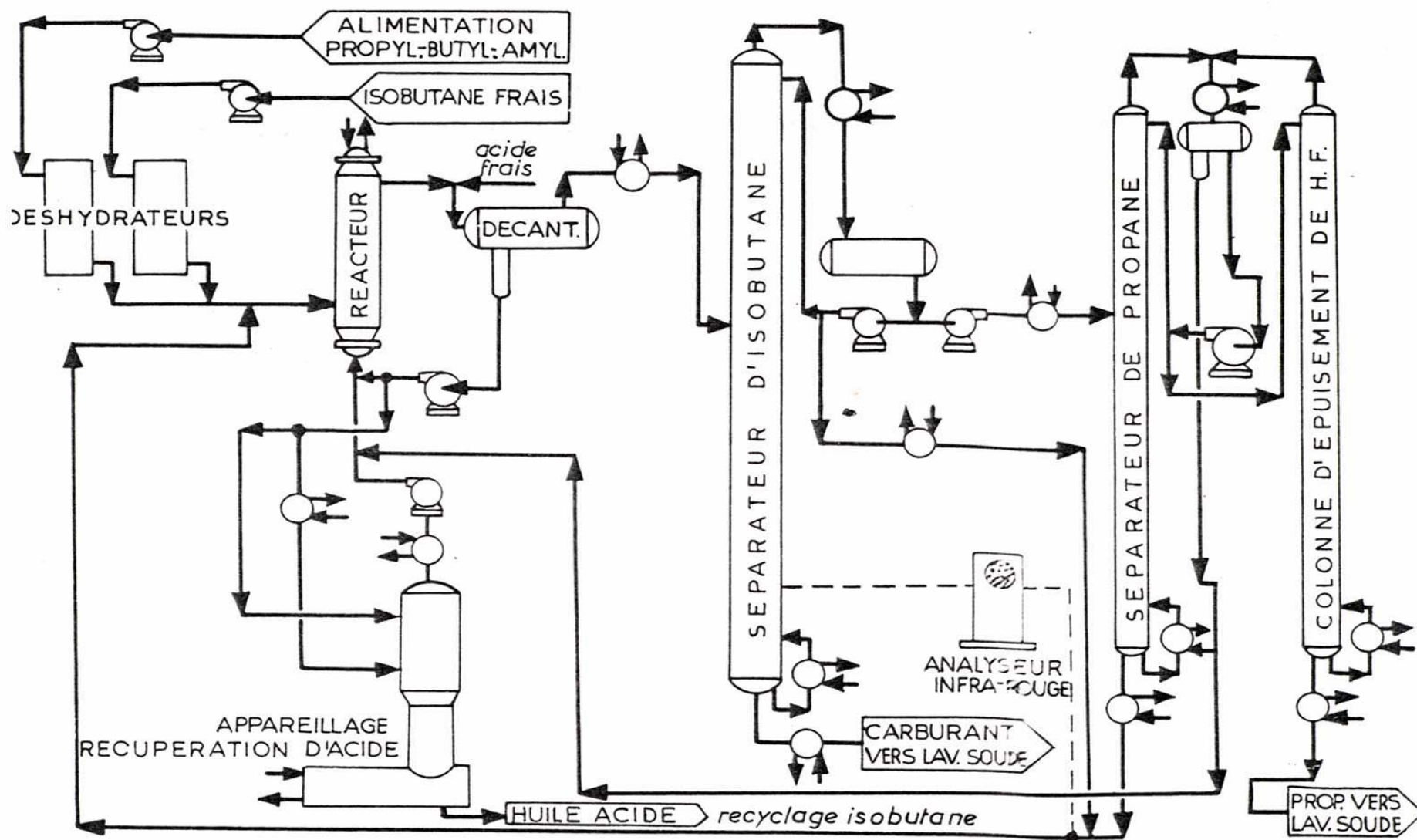
Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là HF

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

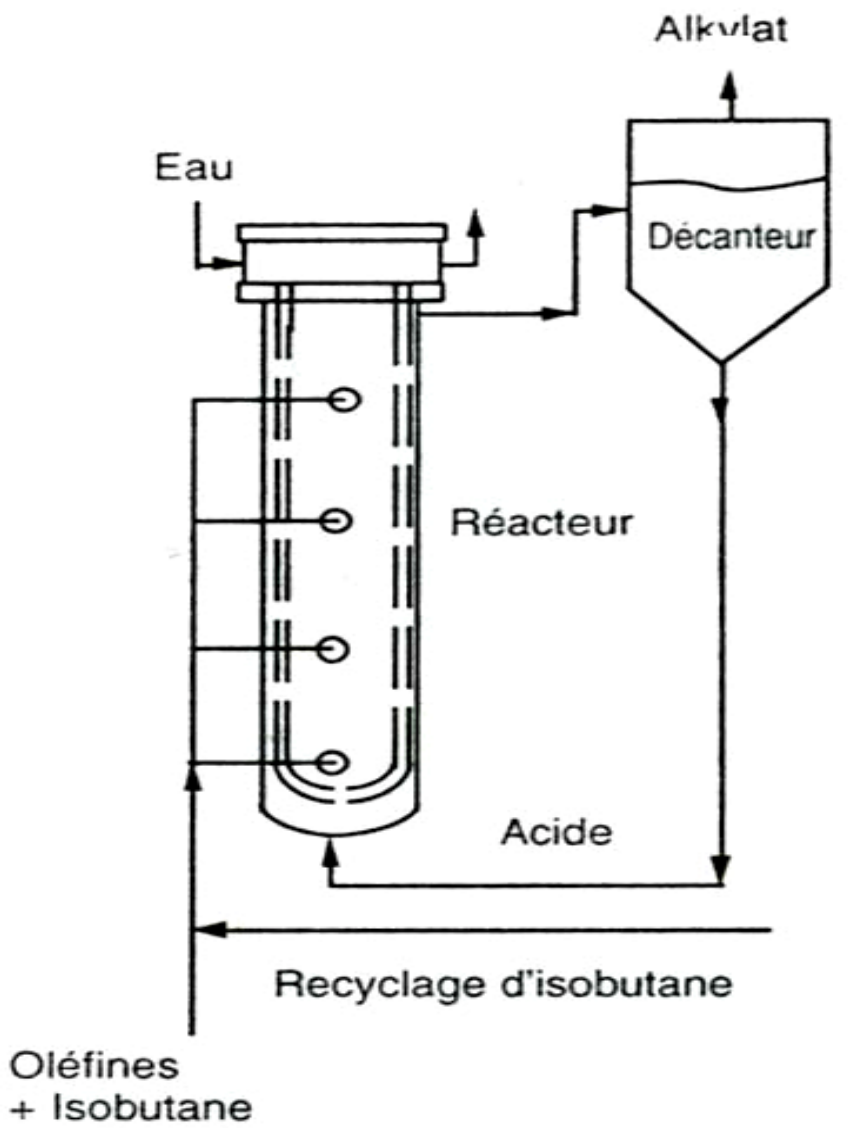
*Sơ đồ nguyên
tắc thiết bị
phản ứng dạng
ống theo công
nghệ Phillips*



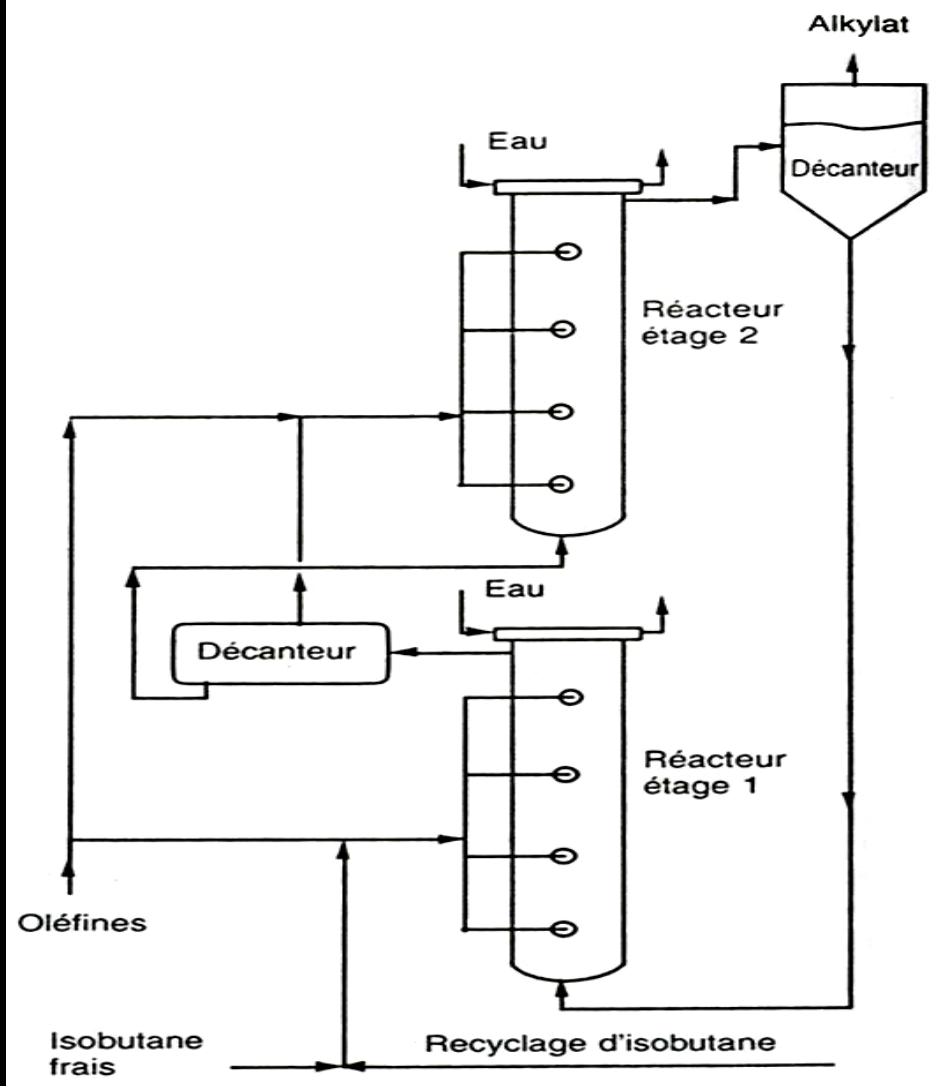
Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Phillips sử dụng chất xúc tác HF



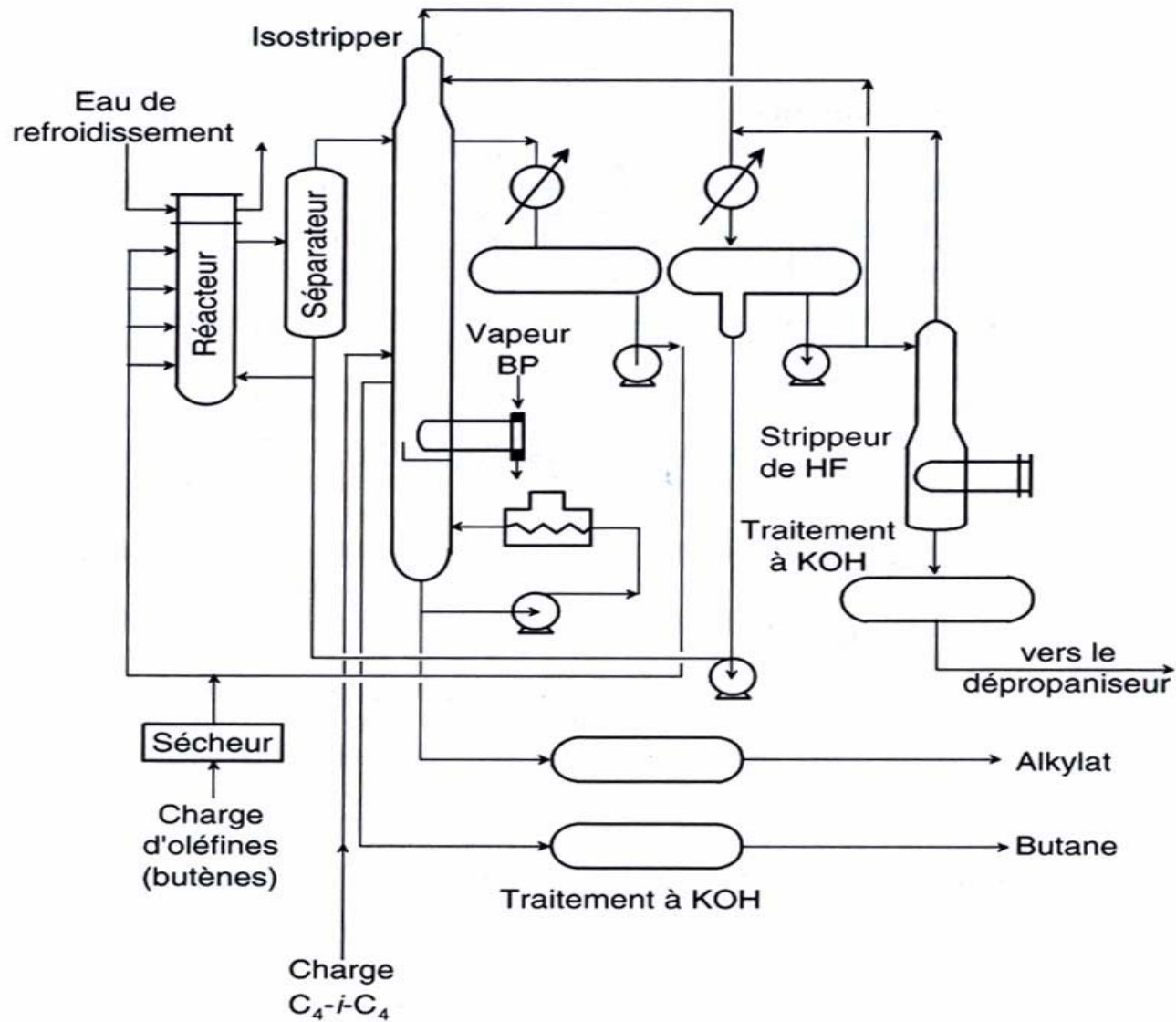
Sơ đồ nguyên lý TBPW thẳng đứng theo công nghệ UOP



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



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



Các tiêu chuẩn để lựa chọn H₂SO₄ hoặc HF

Gồm 4 tiêu chuẩn :

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

Chất lượng của alkylat gần như là như nhau đối với các công nghệ khác nhau sử dụng các chất xúc tác khác nhau ; Tuy nhiên, với nguyên liệu không chứa iso-butène (đến từ phân xưởng MTBE) chẳng hạn thì alkylat thu được từ quá trình sử dụng H₂SO₄ có RON cao hơn.

2. Giá thành chất xúc tác :

Tuy giá thành của HF đắt hơn H₂SO₄ nhưng nhìn chung chi phí cho chất xúc tác / giá thành sản phẩm chiếm đến 33% đối với H₂SO₄ và chỉ 5% đối với HF, do lượng tiêu thụ acide HF bé hơn vì người ta có thể tiến hành tái sinh HF ngay trong nhà máy

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

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

4. An toàn nhà máy :

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