

***Giáo trình: Reforming xúc tác trong
sản xuất dầu***



MỤC LỤC

| Đề mục | Trang |
|--------------------------------------------------------------------|--------------|
| GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN..... | 3 |
| CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN..... | 5 |
| BÀI 1 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG..... | 7 |
| 1.1. VAI TRÒ CỦA THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ..... | 8 |
| 1.2. THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CRACKING XÚC TÁC CẶN TẦNG SÔI..... | 11 |
| 1.3. THIẾT BỊ REFORMING VỚI BỘ PHẬN TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC..... | 42 |
| 1.4. CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHÁC..... | 75 |
| 1.5. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP..... | 93 |
| BÀI 2 THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT..... | 95 |
| 2.1. VAI TRÒ THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU..... | 96 |
| 2.2. THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT KIỂU ỐNG CHÙM..... | 97 |
| 2.3. THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT CÓ MẬT ĐỘ TRAO ĐỔI NHIỆT CAO..... | 110 |
| 2.4. TẬN DỤNG NHIỆT VÀ VẤN ĐỀ TIẾT KIỆM NĂNG LƯỢNG..... | 139 |
| 2.5. LỰA CHỌN THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT..... | 147 |
| 2.6. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP..... | 150 |
| BÀI 3 THIẾT BỊ VÀ HỆ THỐNG KHÍ NÉN..... | 152 |
| 3.1. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NÉN..... | 152 |
| 3.2. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NI-TƠ..... | 169 |
| 3.3. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP..... | 175 |
| BÀI 4 THIẾT BỊ XỬ LÝ LÀM SẠCH SẢN PHẨM..... | 177 |
| 4.1. MỤC ĐÍCH QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH..... | 178 |
| 4.2. TỔNG QUAN CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ..... | 178 |
| 4.3. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ ĐIỂN HÌNH TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ..... | 184 |
| BÀI 5 THIẾT BỊ CHƯNG CẮT..... | 229 |
| 5.1. VAI TRÒ THIẾT BỊ CHƯNG CẮT VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU..... | 230 |
| 5.2. NGUYÊN LÝ QUÁ TRÌNH CHƯNG CẮT DẦU MỎ..... | 231 |
| 5.3. CẤU TẠO VÀ NGUYÊN LÝ HOẠT ĐỘNG THIẾT BỊ CHƯNG CẮT..... | 244 |
| 5.4. CÁC QUÁ TRÌNH CHƯNG CẮT ĐIỂN HÌNH..... | 273 |
| 5.5. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP..... | 294 |
| BÀI 6 THIẾT BỊ HẤP PHỤ, HẤP THỤ..... | 295 |
| 6.1. Ý NGHĨA QUÁ TRÌNH TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ..... | 295 |
| 6.2. HẤP THỤ TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ..... | 296 |

| | |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 6.3. QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ | 299 |
| 6.4. CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỂN HÌNH TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ | 307 |
| 6.5. VẬN HÀNH | 322 |
| 6.6. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP | 326 |
| CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG, NÂNG CAO VÀ GIẢI QUYẾT VẤN ĐỀ | 327 |
| TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP | 329 |
| I. PHẦN NÂNG CAO VÀ MỞ RỘNG..... | 329 |
| II. PHẦN CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP TRONG BÀI | 333 |
| CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN | 383 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 384 |

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Để vận hành thiết bị tốt thì một trong những yêu cầu quan trọng là phải hiểu biết được nguyên lý hoạt động và cấu tạo của máy móc, thiết bị. Mô đun này có nhiệm vụ cung cấp cho học viên các kiến thức cơ bản về nguyên lý hoạt động, cấu tạo của các thiết bị cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí. Phần lớn các thiết bị này là chuyên dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí chưa được đề cập, hoặc chưa giới thiệu chi tiết trong các chương trình mà học viên đã được học trước mô đun này. Một số ít dạng thiết bị đã được đề cập ở mô đun khác sẽ được đề cập sâu hơn trong mô đun này với các dạng thiết bị đặc thù sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí (đặc biệt là các thiết bị phản ứng, thiết bị trao đổi nhiệt).

Mô đun này cũng là cơ sở để học viên tiếp cận môn học về thực tập vận hành trên hệ thống mô phỏng (Simulation) và bảo dưỡng thiết bị máy móc.

Mục tiêu của mô đun

Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức, kỹ năng về thiết bị cơ bản được sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí nhằm hình thành kỹ năng vận hành thiết bị cho học viên. Học xong mô đun này học viên phải có đủ năng lực:

- Mô tả được nguyên lý hoạt động, cấu tạo của các thiết bị cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí;
- Mô tả được quá trình công nghệ xảy ra trong thiết bị;
- Mô tả được chức năng nhiệm vụ của các thiết bị phụ của hệ thống thiết bị như bơm, máy nén, thiết bị truyền nhiệt,...;
- Vận hành được một số thiết bị có trong phòng thí nghiệm như: Thiết bị Cracking, Reforming, thiết bị chưng cất ở áp suất thường và áp suất chân không,...
- Mô tả được một số hỏng hóc, sự cố thường xảy ra đối thiết bị và phương pháp khắc phục.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Học xong mô đun này học viên phải có đủ năng lực:

- Mô tả được nguyên lý hoạt động, cấu tạo của các thiết bị cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí;
- Mô tả được quá trình công nghệ xảy ra trong thiết bị;

- Mô tả được chức năng nhiệm vụ của các thiết bị phụ của hệ thống thiết bị như bơm, máy nén, thiết bị truyền nhiệt.
- Vận hành được một số thiết bị có trong phòng thí nghiệm như: Thiết bị Cracking, Reforming, thiết bị chưng cất ở áp suất thường và áp suất chân không,...
- Biết phương hướng khắc phục được một số hỏng hóc, sự cố thường xảy ra trong khi vận hành thiết bị.

Nội dung chính của mô đun

Bài 1: Thiết bị phản ứng

Bài 2: Thiết bị trao đổi nhiệt

Bài 3: Thiết bị và khí hệ thống khí nén.

Bài 4: Thiết bị xử lý làm sạch sản phẩm.

Bài 5: Thiết bị chưng cất.

Bài 6: Thiết bị hấp thụ, hấp phụ.

CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

1: Học trên lớp về:

- Cấu tạo nguyên lý hoạt động của các máy móc thiết bị cơ bản được sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Nguyên lý cấu tạo của thiết bị chính trong công nghiệp chế biến dầu khí
- Một số các sự cố và biện pháp khắc phục.

2: Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến thiết bị chế biến dầu khí.

3: Thảo luận (học nhóm) dưới sự hướng dẫn của giáo viên.

4: Thực tập vận hành một số thiết bị chế biến dầu khí tại phòng thí nghiệm

5: Tham quan, thực tập tại một số cơ sở chế biến dầu khí

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức

- Mô tả được nguyên lý cấu tạo và hoạt động của các thiết bị phản ứng chính trong ngành chế biến dầu khí: Thiết bị Cracking xúc tác cặn tầng sôi, Reforming tái sinh xúc tác liên tục, thiết bị xử lý,...
- Mô tả được nguyên lý cấu tạo và hoạt động của một số thiết bị trao đổi nhiệt được sử dụng phổ biến trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được nguyên lý vận hành, cấu tạo của thiết bị và hệ thống cấp khí nén.
- Mô tả được nguyên lý hoạt động, cấu tạo của một số thiết bị làm sạch sản phẩm chính sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được nguyên lý hoạt động, cấu tạo của thiết bị chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được nguyên lý hoạt động, cấu tạo của thiết bị hấp phụ/hấp thụ trong công nghiệp chế biến dầu khí.

Về kỹ năng

- Đọc và hiểu được các bản vẽ sơ đồ công nghệ (PFD) một phần các bản vẽ đường ống, dụng cụ đo lường (P&ID) của một số công nghệ chính sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được một số sự cố máy móc thiết bị và biện pháp khắc phục.
- Vận hành được một số thiết bị trong phòng thí nghiệm của trường.
- Nhận biết được các thiết bị, hệ thống thiết bị máy móc sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí trong thực tế.

Về thái độ

- Tham gia đầy đủ các buổi giảng lý thuyết của giáo viên.
- Tích cực nghiên cứu, tìm hiểu các tài liệu tham khảo.
- Chấp hành đúng quy định an toàn trong phòng thí nghiệm và tham quan các cơ sở sản xuất.

BÀI 1. THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

Mã bài: HD I1

Giới thiệu

Thiết bị phản ứng là một trong những thiết quan trọng nhất trong công nghiệp chế biến dầu khí cả về ý nghĩa kinh tế và kỹ thuật. Vận hành các thiết bị phản ứng là một nhiệm vụ quan trọng và đòi hỏi nhiều kỹ năng của cán bộ vận hành.

Để vận hành tốt được thiết bị phản ứng thì cần phải có hiểu biết tốt về quá trình công nghệ xảy ra trong thiết bị, đặc điểm cấu tạo của thiết bị cũng như chế độ hoạt động. Bài học này sẽ cung cấp cho học viên những kiến thức cơ bản về nguyên lý cấu tạo và hoạt động của các thiết bị chính trong công nghiệp chế biến dầu khí.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có năng lực:

- Mô tả được vai trò và đặc điểm của các dạng thiết bị phản ứng cơ bản sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí,
- Mô tả được thiết bị phản ứng tầng sôi: Thiết bị phản ứng cracking xúc tác cặn tầng sôi và thiết bị tái sinh xúc tác;
- Mô tả được dạng thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động: Thiết bị phản ứng phân xưởng Reforming với hệ thống tái sinh xúc tác liên tục;
- Mô tả được thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định: Thiết bị phản ứng phân xưởng ISOMER, xử lý Naphtha bằng Hydro (NHT), xử lý LCO bằng Hydro (LCO-HDT),...
- Thực hiện được vận hành được một số thiết bị trong phòng thí nghiệm..

Nội dung chính

Bài học bao gồm các nội dung chính sau:

1. Giới thiệu chung: Mục đích, nhiệm vụ của các loại thiết bị phản ứng, các dạng thiết bị phản ứng;
2. Công nghệ và Thiết bị xúc tác tầng sôi: Thiết bị Cracking xúc tác cặn tầng sôi và thiết bị tái sinh xúc tác (Phân xưởng FCC/RFCC).
3. Công nghệ và Thiết bị Reforming xúc tác với bộ phận tái sinh xúc tác liên tục (Phân xưởng CCR).
4. Các thiết bị phản ứng khác: Thiết bị phản ứng ISOMER, xử lý LCO bằng Hydro (LCO-HDT); xử lý Naphtha bằng Hydro (NHT)..

1.1. VAI TRÒ CỦA THIẾT BỊ PHẢN ỨNG TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

1.1.1. Vai trò và ý nghĩa của các thiết bị phản ứng trong công nghiệp chế biến dầu khí

Dầu thô chiếm một vị trí quan trọng trong nguồn năng lượng của thế giới, tuy nhiên, dầu thô chưa qua chế biến không mang lại hiệu quả kinh tế cao. Nếu dầu thô chỉ được chế biến bằng phương pháp vật lý thông thường (chưng luyên, trích ly, hấp thụ,...) thì sản phẩm thu được chỉ có một phần đáp ứng được chất lượng hàng hoá thương phẩm (dầu diesel, dầu hoả, nhiên liệu phản lực và dầu đốt lò), do vậy hiệu quả kinh tế đem lại không cao. Xuất phát từ yêu cầu ngày càng cao của thị trường nhiên liệu và hoá dầu đi từ dầu thô mà người ta ngày càng quan tâm đến vấn đề chế biến dầu thô có chuyển hoá hoá học. Các sản phẩm thu được từ quá trình chuyển hoá hoá học có chất lượng và có giá trị kinh tế cao hơn so với nguyên liệu ban đầu. Ngày nay, chỉ có thông qua phương pháp chế biến hoá học mới có thể sản xuất ra lượng sản phẩm dầu khí đủ đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng của thị trường và đáp ứng được yêu cầu ngày càng cao về chất lượng cũng như yêu cầu bảo vệ môi trường. Thiết bị phản ứng là phương tiện để thực hiện các chuyển hoá hoá học trong chế biến dầu khí để thực hiện mục tiêu trên.

Thiết bị phản ứng là trái tim trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí để thực hiện nhiệm vụ biến các sản phẩm có giá trị kinh tế thấp thành các sản phẩm có giá trị kinh tế cao hơn, đáp ứng được yêu cầu đa dạng hoá sản phẩm của thị trường và yêu cầu ngày càng khắt khe về bảo vệ môi trường. Ngoài ra, các thiết bị phản ứng còn đóng vai trò quan trọng là tạo ra các sản phẩm trung gian làm nguyên liệu cho sản xuất các sản phẩm có giá trị kinh tế cao hơn nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế.

Để đáp ứng được yêu cầu ngày càng cao của thị trường về cả số lượng và chất lượng, các thiết bị phản ứng sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí cũng không ngừng được phát triển hoàn thiện cả về công nghệ và kết cấu.

1.1.2. Các dạng thiết bị phản ứng cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí

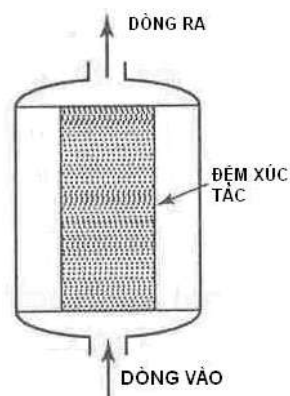
Trong công nghiệp chế biến dầu khí sử dụng nhiều dạng thiết bị phản ứng khác nhau. Có nhiều phương pháp phân chia thiết bị phản ứng như căn cứ vào quá trình phản ứng có sử dụng hay không sử dụng xúc tác, kiểu chuyển động của xúc tác trong lò phản ứng, có sử dụng thiết bị khuấy trộn hay không sử dụng,... Thực tế trong công nghiệp chế biến dầu khí thì hầu hết các thiết bị phản

ứng đều sử dụng xúc tác nên trong khuôn khổ giáo trình này chỉ đề cập và giới thiệu dạng thiết bị phản ứng có sử dụng xúc tác.

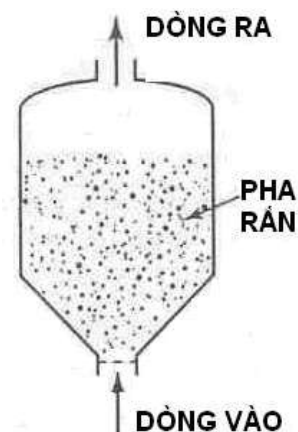
Với các thiết bị phản ứng có sử dụng xúc tác, người ta căn cứ vào đặc điểm chuyển động của xúc tác trong lò phản ứng để phân ra một số dạng chính sau:

- Thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi (xem hình H-1.2)
- Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động liên tục (xem hình H-1.3, H-1.4).
- Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định (xem Hình H-1.1).
- Những kiểu thiết bị phản ứng có cấu tạo đặc biệt (xem Hình H-1.5, H-1.6)

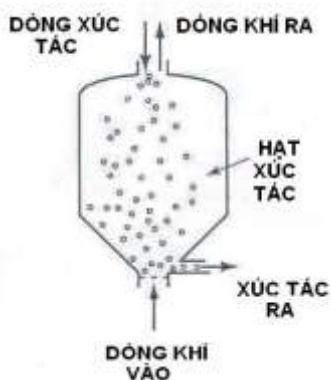
Các dạng thiết bị phản ứng cơ bản được sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí mô tả một cách đơn giản trong các hình vẽ H-1.1, H-1.2, H-1.3, H-1.4, H-1.5 và H-1.6. Chi tiết của các loại thiết bị phản ứng được ứng dụng cụ thể trong công nghiệp chế biến dầu khí sẽ được trình bày ở các mục sau của bài học này.



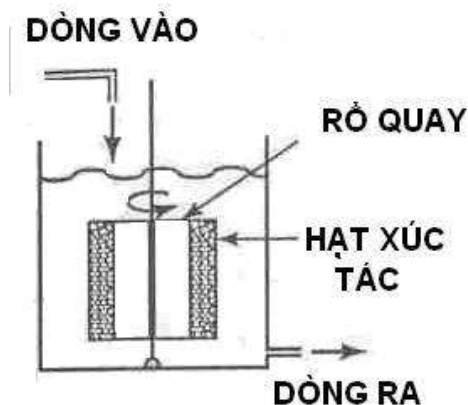
Hình H-1.1 Thiết bị phản ứng lớp đệm xúc tác với định



Hình H-1.2 Thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi

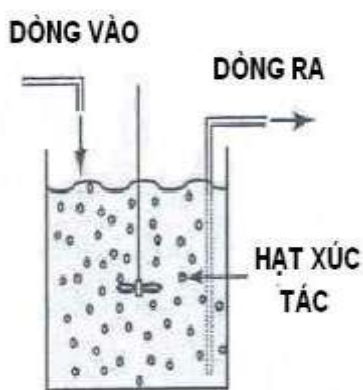


Hình H-1.3 Thiết bị phản ứng kiểu lớp xúc tác chuyển động

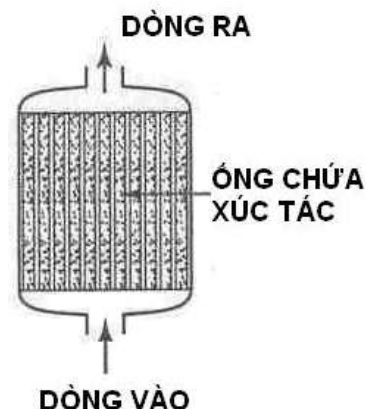


Hình H-1.4 Thiết bị phản ứng kiểu lò lắng xúc quay

Thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi là thiết bị phản ứng trong đó các hạt xúc tác có kích thước rất nhỏ dưới tác động của dòng nguyên liệu chuyển động hình thành lớp giả lỏng (tầng sôi) tạo điều kiện tốt cho quá trình phản ứng diễn ra và nâng cao hiệu suất thu hồi sản phẩm.



Hình H-1.5 Thiết bị phản ứng kiểu rắn lỏng có độ nhớt cao



Hình H-1.6 Thiết bị phản ứng xúc tác kiểu vách ngăn

Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động liên tục là dạng thiết bị phản ứng trong đó các hạt xúc tác cũng chuyển động như dòng nguyên liệu nhưng động lực không do dòng nguyên liệu tạo ra và không hình thành lớp giả lỏng, thông thường dòng nguyên liệu và dòng xúc tác chuyển động ngược chiều nhau. Loại thiết bị phản ứng này cho phép tuần hoàn tái sinh xúc tác liên tục để duy trì hoạt tính của xúc tác nâng cao chất lượng sản phẩm và hiệu suất phản ứng.

Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định là dạng thiết bị phản ứng trong đó các hạt xúc tác được lắp đặt cố định trên một lớp đệm gọi là đệm xúc tác. Trong thiết bị phản ứng kiểu này nguyên liệu đi qua lớp xúc tác và xảy ra phản ứng. Xúc tác sau một thời gian hoạt động sẽ mất hoạt tính, người ta tạm dừng hoạt động thiết bị trong một thời gian để tái sinh. Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định thích hợp cho các quá trình mà hoạt tính của xúc tác tương đối bền theo thời gian, chu kỳ tái sinh tương đối dài. Kiểu thiết bị phản ứng này đơn giản, nhưng hoạt động không liên tục do phải ngừng để tái sinh xúc tác, vì vậy, chỉ thích hợp với những quá trình mà chu kỳ tái sinh xúc tác tương đối dài.

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, thiết bị phản ứng tầng sôi điển hình là lò phản ứng trong phân xưởng Cracking xúc tác cận tầng sôi (RFCC), thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động liên tục là thiết bị Reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục (CCR), thiết bị có lớp xúc tác cố định là các lò phản ứng

của các phân xưởng xử lý Naphtha bằng Hydro,... Chi tiết của các thiết bị phản ứng này được trình bày ở các mục dưới đây.

1.2. THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CRACKING XÚC TÁC CẶN TẦNG SÔI

1.2.1. Giới thiệu chung

Trong công nghệ hoá nói chung cũng như công nghệ chế biến dầu khí nói riêng đa số các phản ứng có sự tham gia của xúc tác thì mức độ tiếp xúc và luân chuyển sản phẩm khỏi các tâm phản ứng giữ một vai trò quan trọng quyết định chất lượng sản phẩm, hiệu suất phản ứng chính. Thiết bị xúc tác tầng sôi ra đời nhằm đáp ứng yêu cầu này. Điển hình thiết bị xúc tác tầng sôi là thiết bị phản ứng của phân xưởng Cracking xúc tác cặn (FCC, RFCC).

Phân xưởng Cracking xúc tác cặn có nghĩa quan trọng trong ngành công nghiệp lọc hoá dầu. Trong Nhà máy lọc hoá dầu, phân xưởng Cracking xúc tác cặn được xem như là trái tim của Nhà máy. Dầu thô sau khi được phân tách tại tháp chưng cất ở áp suất thường(CDU) và áp suất chân không(VDU) để thu hồi một số sản phẩm thì lượng cặn còn lại của quá trình chưng cất này chiếm tới khoảng 50% khối lượng dầu thô chế biến có giá trị kinh tế và có ứng dụng thấp. Nếu không chế biến tiếp số lượng cặn này thì sẽ không thể đem lại hiệu quả kinh tế cho Nhà máy và đặc biệt là không thể đáp ứng được nhu cầu của thị trường nhiên liệu của toàn cầu đồng thời làm gia tăng lượng khí thải nhà kính do hiệu suất sử dụng dầu thô thấp.

Phân xưởng Cracking xúc tác cặn có nhiệm vụ bẻ gãy các phân tử hydrocacbon mạch dài có giá trị thấp thành các hydrocacbon mạch ngắn hơn có giá trị kinh tế cao hơn (chủ yếu là các phân đoạn Xăng, Diesel và LPG). Ngoài ra, phân xưởng Cracking còn có ý nghĩa quan trọng là sản xuất nguồn olefine làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu (propylene,...) và các quá trình sản xuất cấu tử pha xăng có trị số Octan cao (Alkyl hoá, polyme hoá).

1.2.2. Quá trình công nghệ

1.2.2.1. Sơ đồ và quá trình công nghệ Cracking xúc tác cặn tầng sôi

a. Sơ đồ công nghệ

Phân xưởng Cracking xúc tác cặn tầng sôi về cơ bản bao gồm các hạng mục thiết bị chính:

- Thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi;
- Thiết bị tái sinh xúc tác;
- Tháp chưng cất;
- Bộ phận thu hồi và xử lý khí;
- Các thiết bị phụ trợ.

Sơ đồ công nghệ đã được đơn giản hoá của công nghệ Cracking xúc tác cận được thể hiện trên hình vẽ H-1.7. Đây là sơ đồ công nghệ điển hình được sử dụng rộng rãi hiện nay trong công nghiệp lọc hoá dầu. Quá trình luân chuyển các dòng công nghệ trong phân xưởng được mô tả ở các mục dưới đây.

Trong lò phản ứng

Nguyên liệu được nạp vào bình chứa nguyên liệu để tách một số cặn bẩn và ổn định dòng nguyên liệu trước khi đưa vào thiết bị phản ứng. Nguyên liệu từ bình chứa sẽ được bơm qua hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt giữa nguyên liệu và các dòng sản phẩm nóng đi ra từ lò phản ứng, tháp chưng cất để nâng từ từ nhiệt độ của nguyên liệu tới giá trị thích hợp đồng thời làm lạnh các dòng sản phẩm tới giới hạn nhiệt độ tối ưu nhằm tận dụng nguồn nhiệt thừa giảm chi phí vận hành. Dòng nguyên liệu ban đầu này sau đó có thể được hoà trộn với các phân đoạn chưng cất nặng HCO (Heavy Cycle Oil), phân đoạn chưng cất nhẹ LCO (Light Cycle Oil) và dầu cặn (Decant Oil) thành dòng nguyên liệu hỗn hợp đưa vào thiết bị phản ứng. Tùy theo thiết kế, công nghệ cụ thể áp dụng mà nguyên liệu trước khi đưa vào thiết bị phản ứng sẽ được gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp tương ứng bằng lò gia nhiệt.

Hỗn hợp nguyên liệu sẽ được phun vào ống phản ứng (Riser) cùng với xúc tác ở nhiệt độ cao (xúc tác được đưa tuần hoàn từ thiết bị tái sinh xúc tác sang). Nhờ nhiệt độ cao của xúc tác nguyên liệu sẽ bay hơi khi tiếp xúc với xúc tác nóng và cùng chuyển động theo phương thẳng đứng. Các phản ứng cracking sẽ đồng thời xảy ra trong lòng ống phản ứng. Khi đến cuối ống phản ứng, xúc tác nhanh chóng được tách ra khỏi hydrocacbon nhờ cấu tạo đặc biệt của phần cuối ống phản ứng. Bộ phận này tạo ra sự chuyển hướng chuyển động đột ngột của dòng hỗn hợp xúc tác sản phẩm phản ứng, hoặc tạo ra mô men quay khác nhau giữa hydrocacbon và xúc tác. Một hệ thống các cyclone được bố trí ở vị trí thích hợp để tách xúc tác cuốn theo dòng sản phẩm phản ứng để tránh hiện tượng tái tiếp xúc khí hydrocacbon và xúc tác tạo ra các phản ứng không mong muốn.

Sau khi được tách khỏi xúc tác, sản phẩm phản ứng sẽ được đưa đến tháp chưng cất để phân tách ra các phân đoạn khác nhau thu hồi sản phẩm. Xúc tác sau phản ứng được tập trung về phía dưới của lò phản ứng rồi đưa qua vùng sục hơi để tách phần hơi hydrocacbon còn bám trên xúc tác. Vùng sục hơi này có cấu tạo đặc biệt, tùy theo từng công nghệ cụ thể (sẽ được đề cập ở mục cấu tạo thiết bị) nhằm tách triệt để hơi hydrocacbon trên xúc tác bằng cách tạo

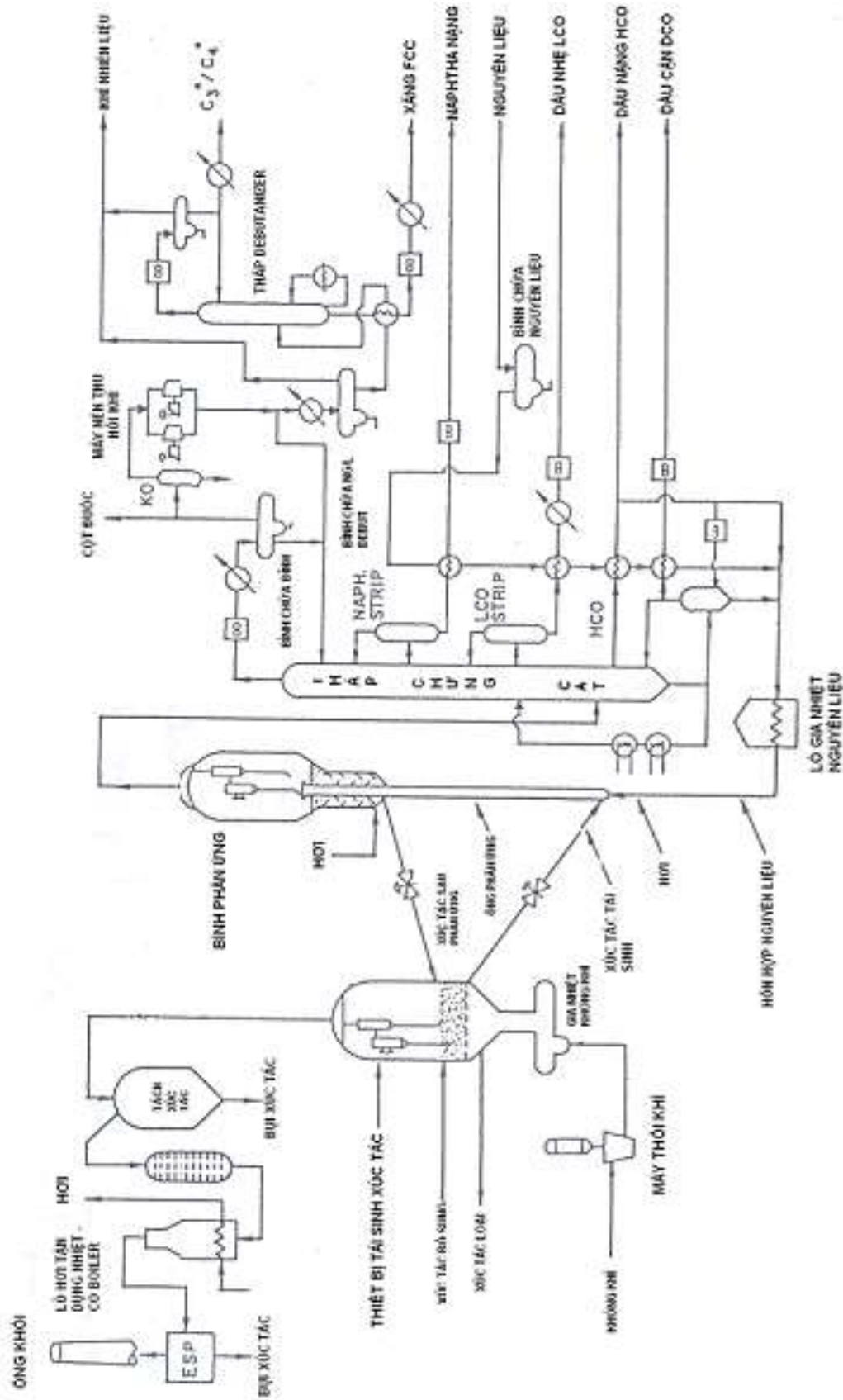
ra dòng chuyển động ngược chiều giữa xúc tác và hơi. Xúc tác sau khi được tách hơi hydrocarbon bám theo sẽ được đưa sang thiết bị tái sinh xúc tác.

Quá trình tái sinh xúc tác

Xúc tác sau khi đi qua vùng sục hơi được đưa sang thiết bị tái sinh xúc tác nhờ van chuyển xúc tác (Slide Valve). Van chuyển xúc tác hoạt động tự động dựa trên mức xúc tác trong lò phản ứng. Mục đích chính của quá trình tái sinh xúc tác là đốt coke bám trên bề mặt hạt xúc tác để khôi phục bề mặt hoạt tính của hạt xúc tác. Tùy thuộc vào hàm lượng cặn cacbon (CCR), hàm lượng các kim loại nặng (Ni, V,...) trong nguyên liệu và công nghệ cracking áp dụng mà thiết bị tái sinh xúc tác có thể chia làm tái sinh một bậc hoặc hai bậc.

Quá trình tái sinh xúc tác diễn ra như sau: Không khí được máy nén tới áp suất nhất định và phối trộn theo tỷ lệ cháy thích hợp với nhiên liệu rồi đưa vào đáy của thiết bị tái sinh (xem hình H-1.9). Để đạt được hiệu quả đốt coke cao và đồng đều, khí nén được đưa vào buồng đốt qua một hệ thống phân phối. Tùy theo bản quyền công nghệ áp dụng mà hệ thống phân phối này có cấu tạo khác nhau. Một trong dạng phân phối không khí trước khi vào buồng đốt được minh họa trong hình H-1.10.

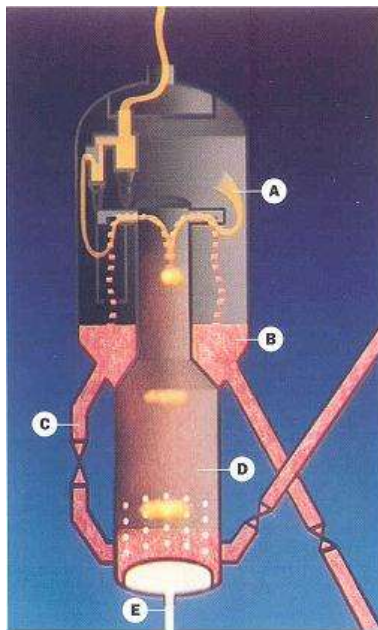
Không khí đưa vào ở tốc độ thích hợp để tạo thành lớp xúc tác giả lỏng nhằm tạo điều kiện hoà trộn không khí và xúc tác tốt để hiệu quả đốt coke bám trên bề mặt hạt xúc tác được tốt. Để tránh hiện tượng tuần hoàn xúc tác chưa được tái sinh sang lò phản ứng, vị trí cửa nạp xúc tác chưa tái sinh từ lò phản ứng sang thiết bị tái sinh và cửa lấy xúc tác tuần hoàn sang thiết bị phản ứng được bố trí đủ xa nhau.



Hình H1.7 Sơ đồ công nghệ quá trình cracking



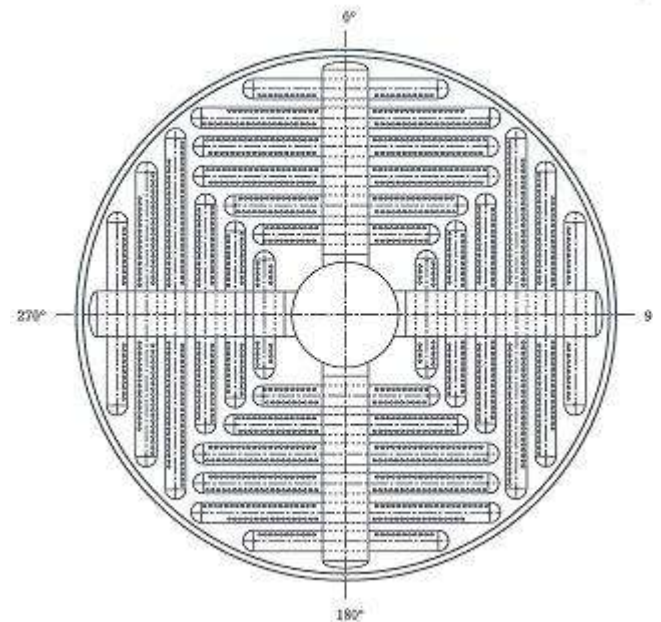
Hình 1.8 Hình ảnh tổng thể phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi trong nhà máy lọc dầu



- A-Khí hỗn hợp
- B-Xúc tác
- C-Xúc tác nóng
- D-Buồng đốt
- E- Không khí

Hình H-1.9 Thiết bị tái sinh xúc tác

Tùy theo công nghệ áp dụng, mỗi Nhà sản xuất có những bí quyết riêng để khắc phục hiện tượng này. Thông thường, xúc tác chưa tái sinh và xúc tác đã tái sinh được phân chia bằng các ngăn khác nhau. Xúc tác sau khi tái sinh được chuyển tới ngăn chứa xúc tác đã tái sinh (xem hình H1.9). Xúc tác đã tái



Hình H-1.10 Bộ phận phân phối không khí trong thiết bị tái sinh

sinh được chuyển tới thiết bị phản ứng qua van chuyển xúc tác đặc biệt (Slide Valve), tại đây xúc tác tiếp xúc với nguyên liệu tại đầu vào của ống phản ứng và hoàn thành một chu kỳ tuần hoàn của xúc tác. Van vận chuyển xúc tác điều khiển tự động dựa trên nhiệt độ của lò phản ứng.

Để tăng hiệu quả của quá trình đốt coke và điều chỉnh nhiệt độ của xúc tác trước khí vào lò phản ứng, một phần xúc tác sau khi tái sinh được tuần hoàn qua buồng đốt tái sinh. Một số công nghệ áp dụng hệ thống làm nguội xúc tác bên ngoài (Catalyst Cooler) để điều chỉnh nhiệt độ của xúc tác sau tái sinh.

Mặc dù được tái sinh liên tục nhưng độ bền của xúc tác không phải là vĩnh cửu, vì vậy, hoạt tính của xúc tác sẽ bị giảm dần theo thời gian hoạt động, một phần khác bị hư hại cơ học (mài mòn, vỡ do va đập,...) do đó cần phải thường xuyên điều chỉnh chất, số lượng xúc tác trong hệ thống bằng cách bổ sung lượng xúc tác hao hụt và rút bớt lượng xúc tác đã lão hoá ra ngoài hệ thống.

Sản phẩm khí cháy của quá trình đốt coke đưa ra ngoài hệ thống tái sinh bao gồm hỗn hợp khí quá trình cháy (CO_2 , CO và H_2O) và một lượng xúc tác cuốn theo dòng khí cháy. Để giảm bớt lượng xúc tác bị hao hụt và bảo đảm tiêu chuẩn môi trường các thiết bị Xyclone sơ cấp và thứ cấp được lắp đặt ngay trong thiết bị tái sinh để tách các hạt xúc tác cuốn theo dòng khí cháy. Các hạt xúc tác được đưa trở lại khoang chứa xúc tác tái sinh còn khí thải được thu về khoang chứa trung gian (Plenum Chamber) trước khi đi tiếp sang thiết bị tách xúc tác bậc ba để tách tiếp các hạt xúc tác nhỏ ra khỏi dòng khí thải.

Dòng khí thải này có nhiệt cao và chứa khí có nhiệt trị cao (CO) có thể được tận dụng làm nhiên liệu cho nồi hơi tận dụng nhiệt (CO Boiler). Trong thiết bị tận dụng nhiệt này, khí CO trong dòng khí thải sẽ được đốt cháy hoàn toàn thành CO_2 để đáp ứng được tiêu chuẩn môi trường về hàm lượng CO trong khí thải. Lượng nhiệt của dòng khí thải và lượng nhiệt cháy của khí CO sẽ cung cấp nhiệt cho nồi hơi để sản xuất hơi cao áp phục vụ cho nhu cầu nội tại trong Nhà máy tiết kiệm chi phí vận hành nâng cao hiệu quả kinh tế.

Khí thải sau đó tiếp tục được đưa qua hệ thống xử lý để tách bụi cơ học (bằng bộ lọc tính điện) và các thiết bị xử lý khí SO_x (bằng thiết bị khử khí SO_x - DeSO_x), khí NO_x (bằng thiết bị khử khí NO_x - DeNO_x) nếu như hàm lượng các khí này trong dòng khí thải vượt quá chỉ tiêu cho phép của tiêu chuẩn môi trường về khí thải áp dụng tại nơi xây dựng phân xưởng.

Trong thiết bị chưng cất thu hồi sản phẩm

Sản phẩm sau phản ứng được đưa đến tháp chưng cất chính, tại đây các sản phẩm sau cracking được phân chia tách và lấy ra ở các vị trí riêng biệt của

tháp cất. Xăng cracking (Naphtha nhẹ) và các cấu tử nhẹ hơn được lấy ra ở đỉnh tháp và đưa sang bộ phận thu hồi và xử lý khí.

Tại đây hydrocacbon lại được phân chia tiếp thành các dòng khác nhau:

- Dòng khí nhẹ (C_2 -) được đưa tới hệ thống khí nhiên liệu nhà máy (phục vụ cho các lò gia nhiệt trong nội tại Nhà máy);
- Phân đoạn cắt C_3/C_4 chứa nhiều olefine (propylene và butene) có thể sẽ được đưa đến bộ phận thu hồi propylene, butene để làm nguyên liệu cho hoá dầu hoặc cho phân xưởng Alkyl hoá hoặc polime hóa;

Phân đoạn Naphtha nhẹ cùng với Naphtha nặng được sử dụng làm cấu tử pha xăng sau khi được xử lý, tỷ lệ xăng cracking chiếm trong xăng thương phẩm tương đối lớn (khoảng 50-60% thể tích).

Ngoài dòng khí nhẹ và phân đoạn Naphtha từ tháp chưng cất chính còn tách ra các dòng sản phẩm khác:

- Dòng Naphtha nặng (tùy vào thiết kế cụ thể dòng này cũng có thể được cất cùng với phân đoạn Naphtha nhẹ).
- Dòng dầu nhẹ LCO (Light Cycle Oil).
- Dòng dầu nặng HCO (Light Cycle Oil).
- Dòng dầu cặn được tách ra ở đáy tháp.

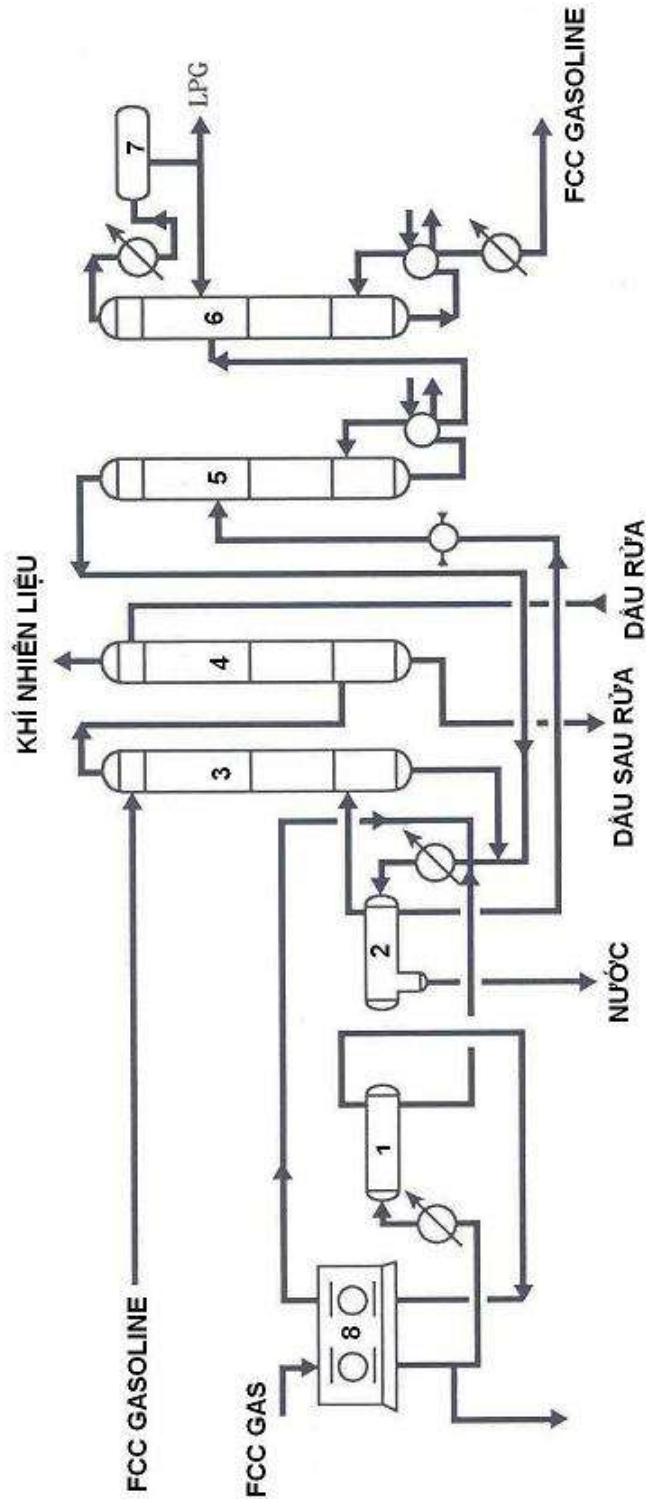
Tùy theo điều kiện hoạt động và công nghệ áp dụng, các dòng dầu này sẽ được đưa một phần quay lại lò phản ứng. Trong nhiều thiết kế, tháp chưng cất cũng chỉ tách dòng LCO mà không tách dòng dầu nặng HCO.

Trong cụm thu hồi và xử lý khí

Khí hydrocacbon còn chưa được ngưng tụ từ bình chứa sản phẩm đỉnh của tháp chưng cất chính được thu về máy nén (wet gas compressor) để hoá lỏng phần khí chưa ngưng tụ. Naphtha trong bình chứa sản phẩm đỉnh cũng được chuyển sang tháp phân tách sơ bộ (trong cụm thiết bị thu hồi xử lý khí). Trong cụm thiết bị này (xem sơ đồ công nghệ hình H-1.11) các dòng sản phẩm được tách ra:

- Xăng cracking đã ổn định được tách ra đem đi xử lý tiếp trước khi đem pha trộn xăng thương phẩm;
- Khí hoá lỏng được tách ra (C_3/C_4) rồi đưa đi xử tiếp để thu hồi LPG thành phẩm hoặc tách olefine làm nguyên liệu cho hoá dầu hoặc cho quá trình Alkyl hoá hoặc polime hóa;
- Dòng khí nhẹ (C_2 -) được đưa tới hệ thống thu gom khí nhiên liệu nhà máy (phục vụ cho các nhu cầu tiêu thụ khí nhiên liệu trong nội tại Nhà máy).

Trong một số phân xưởng cracking cụm xử lý khí bằng amine cũng được lắp đặt trong phân xưởng để giảm bớt hàm lượng khí H₂S trước khi đem xử lý tiếp bằng các phương pháp khác.



4. Tháp hấp thụ
8. Máy nén

3. Tháp tách sơ bộ
7. Bình chứa LPG

1. Bình chứa cao áp
6. Tháp DEBUTANIZER

5. Tháp sục
8. Máy nén

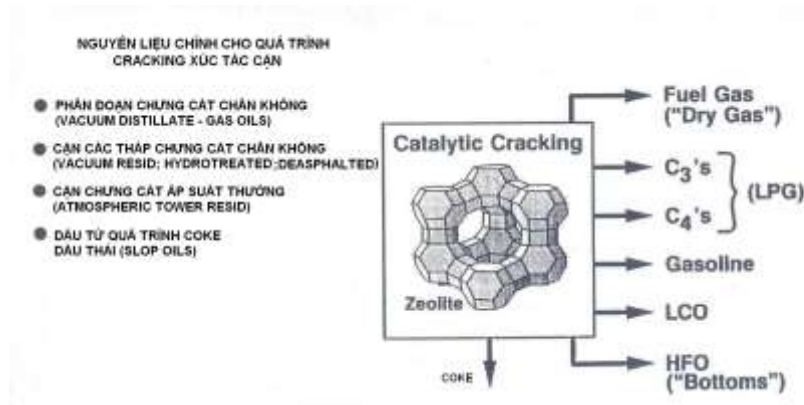
Hình h 1.11 Sơ đồ công nghệ cụm thiết bị thu hồi, xử lý khí

b. Quá trình công nghệ

Nguyên liệu và quá trình chuyển hóa

Nguyên liệu và sản phẩm của quá trình cracking xúc tác cần được tóm tắt ở hình vẽ minh họa dưới đây (Hình H-1-12). Nguyên liệu của quá trình cracking là cặn chưng cất ở áp suất thường, cặn chưng cất ở áp suất chân không, phân đoạn chưng cất trung bình (Distillate) của quá trình chưng cất chân không, coke hoá và các loại dầu thải trong Nhà máy lọc hóa dầu. Tuy nhiên, nguyên liệu chính của quá trình cracking là cặn chưng cất ở áp suất thường (công nghệ RFCC) và phân đoạn dầu chưng cất chân không (công nghệ FCC)

Sản phẩm thu được của quá trình cracking theo trình tự từ sản phẩm nhẹ tới sản phẩm nặng là: Khí nhiên liệu (C_2), khí hoá lỏng (LPG), xăng cracking (FCC Naphtha), dầu diesel cracking (LCO) và dầu cặn (Decant Oil). Các sản phẩm của quá trình cracking sau đó được đem đi xử lý, chế biến tiếp để thu các cấu tử pha trộn các sản phẩm cuối (LPG, xăng thương phẩm, dầu Diesel thương phẩm, dầu đốt lò,...) hoặc làm nguyên liệu cho các quá trình công nghệ khác (Alkyl hoá, polime hóa, thu hồi propylene,...).



Hình H-1.12 Sơ đồ tóm tắt nguyên liệu và sản phẩm quá trình cracking

Xúc tác

Cũng như các phản ứng khác cần có sự tham gia của xúc tác, xúc tác của quá trình cracking giúp làm tăng tốc độ của quá trình nhờ làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Trong khuôn khổ của giáo trình này không đi sâu vào phân tích tính chất, cấu trúc của xúc tác cracking mà chỉ nêu một cách khái quát những tính chất và yêu cầu đối với xúc tác cho quá trình cracking xúc tác tầng sôi.

Để tạo được lớp tầng sôi trong thiết bị phản ứng, thuận lợi cho phản ứng xảy ra, hạt xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi có kích thước rất nhỏ (trung bình 60 μ). Mỗi hạt xúc tác cracking thông thường gồm các thành phần: xúc tác (Zeolit), chất mang và phụ gia.

Xúc tác cracking cần phải đạt được các yêu cầu cơ bản sau:

- Hoạt tính xúc tác cao;
- Độ chọn lọc cao;
- Tăng hiệu suất thu hồi xăng;
- Thu được xăng cracking có trị số Octan cao;
- Sản phẩm khí và coke tạo ra thấp;
- Có độ bền cơ, bền nhiệt cao;
- Ít nhạy cảm với các chất gây ngộ độc xúc tác;
- Dễ tái sinh và hiệu suất tái sinh cao

Các chất gây ngộ độc cho xúc tác cracking là các kim loại nặng: Vanadium (V); Nickel (Ni); sắt (Fe) và đồng (Cu). Các kim loại này làm giảm hoạt tính của xúc tác, chất lượng và hiệu suất thu hồi sản phẩm chính và phá hủy chất mang xúc tác trong quá trình tái sinh. Trong thực tế với mỗi công nghệ áp dụng, việc sử dụng loại xúc tác nào sẽ do Nhà bản quyền công nghệ quyết định (chỉ định nhà cung cấp).

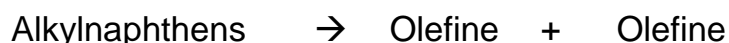
Các phản ứng

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình cracking có thể tóm tắt như sau:

- Với Paraffines: dạng nguyên liệu này trong điều kiện có tham gia của xúc tác nhanh chóng bị bẻ gãy để tạo thành các sản phẩm hydrocacbon có mạch các bon C_3^+ là chủ yếu, còn lượng sản phẩm hydrocacbon có mạch các bon C_3^- tạo ra rất ít. Ngược lại, khi Paraffines mạch dài bị bẻ gãy thì sản phẩm tạo ra chủ yếu là các mạch Iso-paraffines trong khi đó lượng hydrocacbon có mạch các bon C_{10}^+ tạo ra lại rất ít. Phản ứng bẻ gãy Paraffines được mô tả đơn giản như dưới đây:



- Với Naphthens: dạng nguyên liệu này trong điều kiện có tham gia của xúc tác nhanh chóng bị bẻ gãy để tạo thành C_3/C_4 , phản ứng xảy ra tại mạch vòng của Naphthens hoặc tại mạch nhánh (chỉ với mạch nhánh từ C_4 trở lên). Phản ứng bẻ gãy Naphthens được mô tả đơn giản như dưới đây:



- Với Olefine: dạng nguyên liệu này về nguyên tắc chứa ít trong nguyên liệu cho quá trình cracking (chỉ có trong điều kiện nguyên liệu pha trộn từ một phần dầu thải có nguồn gốc từ sản phẩm cracking), Olefine chủ yếu tạo ra trong quá trình cracking và sau đó lại tiếp tục tham gia phản ứng thứ cấp. Phản ứng bẻ gãy Olefine được mô tả đơn giản như dưới đây:



- Với Aromatic: Chuỗi hydrocacbon thơm được bẻ gãy một cách chọn lọc để tạo thành các hydrocacbon thơm riêng biệt và olefine.



c. Tính chất và ứng dụng sản phẩm quá trình cracking

Sản phẩm thu được từ quá trình cracking bao gồm: sản phẩm khí (bao gồm LPG và khí nhiên liệu); xăng cracking; phân đoạn diesel (LCO) và dầu cặn. Tính chất cơ bản và hiệu suất thu hồi các sản phẩm quá trình cracking có thể tóm tắt như sau:

Sản phẩm khí

Khí thu được từ quá trình cracking chiếm khoảng từ 10-20% nguyên liệu đem chế biến (theo% khối lượng) tùy theo nguyên liệu và mục đích sử dụng các sản phẩm cracking. Trong đó khí nhiên liệu (C_2 , H_2 ,...) chiếm khoảng 4-6% nguyên liệu, LPG chiếm khoảng 14-16% nguyên liệu. Sản phẩm khí được tách thành khí nhiên liệu (C_2 , H_2 làm khí nhiên liệu sử dụng cho các lò đốt, lò gia nhiệt trong nhà máy) và khí hóa lỏng LPG (C_3 , C_4). Do quá trình cracking sản sinh nhiều tạp chất có hại ở dưới dạng khí như H_2S , NH_3 nên khí nhiên liệu và LPG cần được đem đi xử lý trước khi sử dụng. Với sản phẩm LPG có thể được bán trực tiếp như ra thị trường hoặc tiếp tục chế biến để tách thành phần Olefines (Propylene và Butene) làm nguyên liệu cho hóa dầu và quá trình Alkyl hóa, polime hóa.

Xăng cracking

Xăng cracking (hay còn được gọi với tên khác là FCC Naphtha) chiếm một tỷ lệ lớn trong cơ cấu sản phẩm cracking từ 35-55% khối lượng nguyên liệu cracking tùy theo chế độ công nghệ (tối đa diesel, tối đa xăng hay nguyên liệu cho hóa dầu). Thông thường với công nghệ và xúc tác hiện tại, Nhà máy lọc hóa dầu định hướng sản xuất nhiên liệu thì xăng cracking thu được từ quá trình cracking được xem là sản phẩm chính và chiếm khoảng 50-55% khối lượng nguyên liệu. Xăng cracking có đặc điểm là nhiệt độ sôi thấp, chứa nhiều olefine. Xăng cracking có trị số octan tương đối cao (87-92 RON), tuy nhiên, do những quy định về chất lượng xăng ngày càng cao nên xăng cracking không được đem bán ngay như là sản phẩm cuối cùng mà cần được pha trộn với nhiều cấu tử khác (reformate, isomate, naphtha nhẹ, C_4 ,...) để thu được xăng thương phẩm.

Do hàm lượng olefine và tạp chất có hại cho môi trường và động cơ (chủ yếu là lưu huỳnh) trong xăng cao, vì vậy để xăng thương phẩm sau pha trộn đạt tiêu chuẩn chất lượng thì xăng cracking vẫn phải đem đi xử lý trước khi pha

trộn. Thông thường xăng cracking được đem đi xử lý bằng hydro để tách tạp chất có hại và no hóa mạch olefine giúp xăng ổn định hơn và đáp ứng được yêu cầu về tổng lượng lưu huỳnh trong xăng (lượng lưu huỳnh trong xăng có xu hướng ngày càng giảm). Phương pháp xử lý xăng cracking bằng hydro có ưu điểm là giải quyết một cách triệt để các điểm yếu của sản phẩm này cũng như của xăng thương phẩm về hàm lượng olefine và tổng lượng lưu huỳnh trong xăng. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là đầu tư thiết bị tương đối cao và trị số octan giảm chút ít sau khi xử lý. Vì vậy, trong điều kiện tiêu chuẩn về tổng hàm lượng lưu huỳnh trong xăng chưa quá ngặt nghèo, xăng cracking có thể xử lý bằng phương pháp ngọt hóa (xử lý kiềm hoặc merox) để giảm hàm lượng mercaptan trong xăng (chất gây hại cho động cơ và môi trường).

Phân đoạn Diesel nhẹ (LCO)

Hiệu suất và chất lượng thu hồi phân đoạn diesel nhẹ của quá trình cracking phụ thuộc nhiều vào tính chất nguyên liệu, xúc tác và chế độ vận hành của thiết bị phản ứng (tối đa diesel, tối đa xăng hay tối đa nguyên liệu cho hóa dầu,...). Phân đoạn sản phẩm này có độ ổn định ô-xy hóa, độ ổn định màu kém và chỉ số Cetan thấp (khoảng 25-35) vì vậy thường được sử dụng như là cấu tử pha trộn Diesel và dầu đốt lò. Để pha trộn Diesel cao cấp thì LCO thường phải được xử lý bằng hydro (phân xưởng LCO- Hydrotreating). Hiệu suất thu hồi LCO khoảng 15-35% khối lượng nguyên liệu ban đầu tùy theo tính chất nguyên liệu và chế độ vận hành lò phản ứng cracking.

Dầu nặng (Decant Oil)

Sản phẩm nặng cuối cùng thu được từ quá trình cracking là phân đoạn dầu nặng (Decant Oil). Dầu cracking nặng có tỷ trọng tương đối cao (0,89-1,05) tùy theo nguyên liệu và chế độ vận hành. Dầu cracking nặng được sử dụng để pha trộn dầu đốt lò thương phẩm (Fuel Oil). Chỉ tiêu chủ yếu cần đạt được là nhiệt độ đông đặc, tỷ trọng, hàm lượng lưu huỳnh và nhiệt trị. Hiệu suất thu hồi dầu cracking nặng khoảng 6-10% khối lượng nguyên liệu tùy theo chế độ vận hành của lò phản ứng.

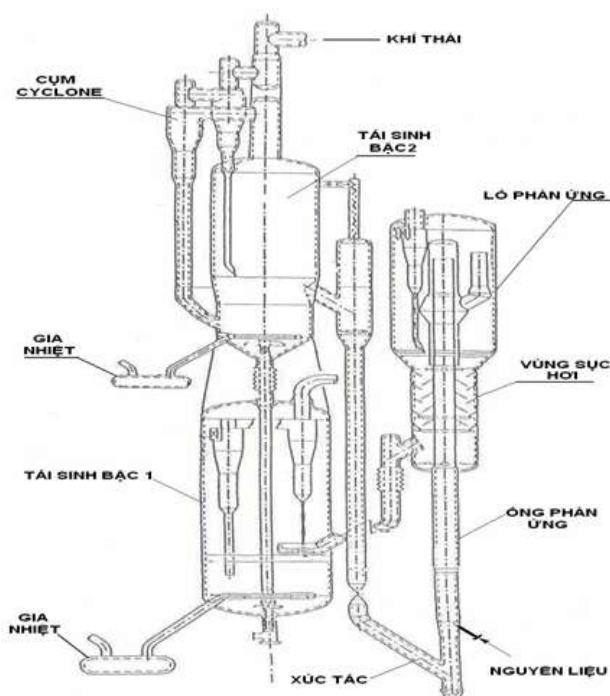
1.2.2.2. Các bản quyền công nghệ cracking xúc tác tầng sôi và kiểu thiết bị

Về nguyên tắc, công nghệ Cracking xúc tác sử dụng cả thiết bị phản ứng có xúc tác chuyển động hoặc thiết bị phản ứng xúc tác kiểu tầng sôi. Tuy nhiên, trong thực tế chỉ lò phản ứng kiểu tầng sôi được sử dụng rộng rãi. Tùy theo công nghệ (theo Nhà bản quyền) và nguyên liệu sử dụng mà thiết bị phản ứng và tái sinh xúc tác có cấu tạo khác nhau.

Các Nhà cung cấp bản quyền công nghệ cho công nghệ cracking xúc tác cận lớn hiện nay trên thế giới là các Công ty: Axens (tập đoàn IFP Pháp), UOP (Hoa kỳ), Kellogg Brown&Root (Hoa kỳ), ExxonMobil (Hoa kỳ), Stone & Webster (Hoa kỳ)... Có nhiều kiểu phân chia kiểu thiết bị cracking nhưng chủ yếu dựa trên sự bố trí tương đối giữa lò phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác.

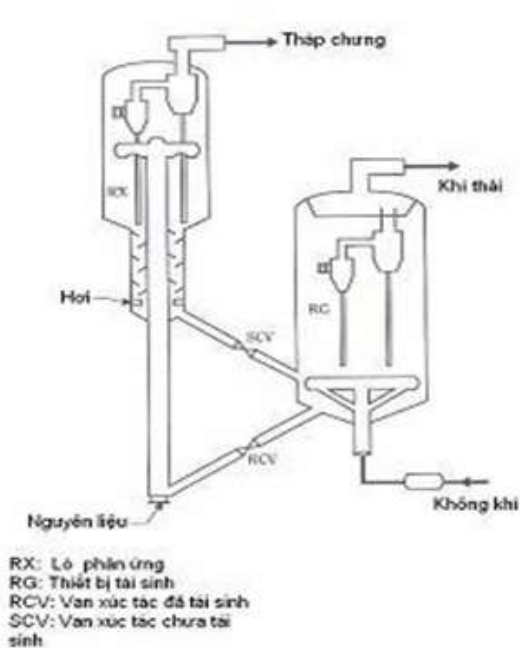
Theo định nghĩa phân chia này, có hai dạng thiết bị phản ứng cơ bản:

- Kiểu lò phản ứng và thiết bị tái sinh tách biệt bố trí song song nhau (side-by-side): Theo mô hình này, lò phản ứng và thiết bị tái sinh được bố trí riêng biệt đặt ở vị trí lân cận nhau (Xem hình H1-13A, H-1-13B và H1-13E).
- Kiểu lò phản ứng xếp chồng (stack hoặc Orthoflow): Theo mô hình này lò phản ứng được bố trí trên đỉnh của thiết bị tái sinh xúc tác (Xem hình H-1-13C và H-1-13D).

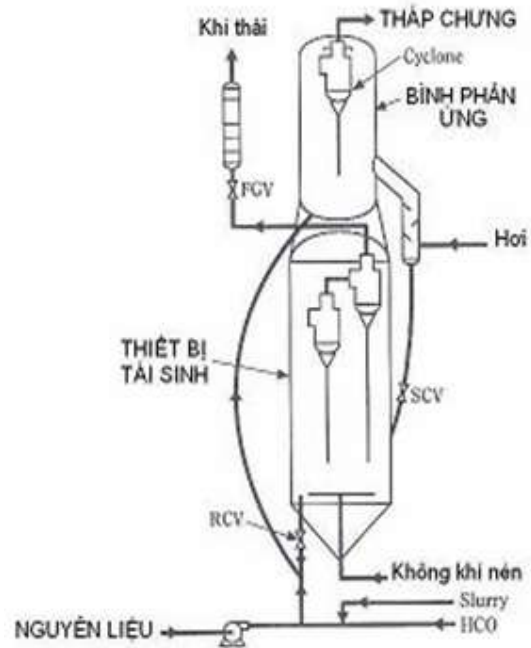


Hình H-1.13 A. Thiết bị phản ứng kiểu xếp chồng (Công nghệ Stone&Webster)

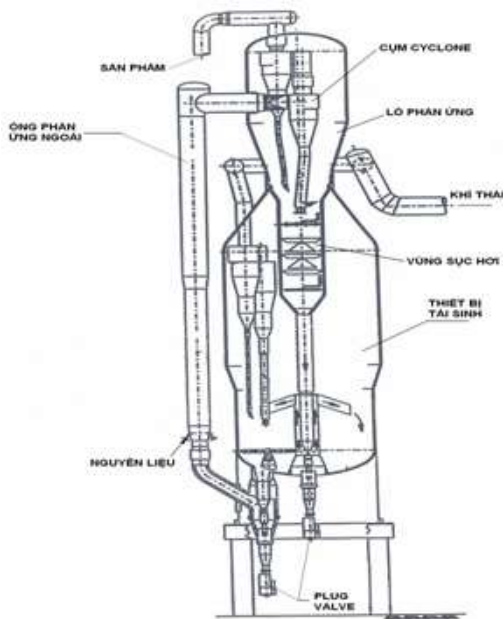
Kiểu thiết bị phản ứng cracking tầng sôi bố trí song song điển hình là các Nhà bản quyền Axens (Pháp) và UOP (Hoa kỳ). Kiểu thiết bị phản ứng dạng xếp chồng (stack hoặc Orthoflow): là các Nhà bản quyền Kellogg Brown & Root (Hoa kỳ), UOP (Hoa kỳ); ExxonMobil (Hoa kỳ), Stone & Webster (Hoa kỳ). Mỗi một công nghệ có bí quyết riêng để nâng cao hiệu quả quá trình cracking và tương ứng là một kiểu thiết kế thiết bị riêng biệt. Mỗi công nghệ và dạng thiết bị này có những ưu điểm riêng. Trong mỗi dạng thiết bị này lại được phân thành các nhóm khác nhau theo cấu tạo của ống phản ứng (Riser) và đặc biệt là theo dạng thiết bị tái sinh xúc tác.



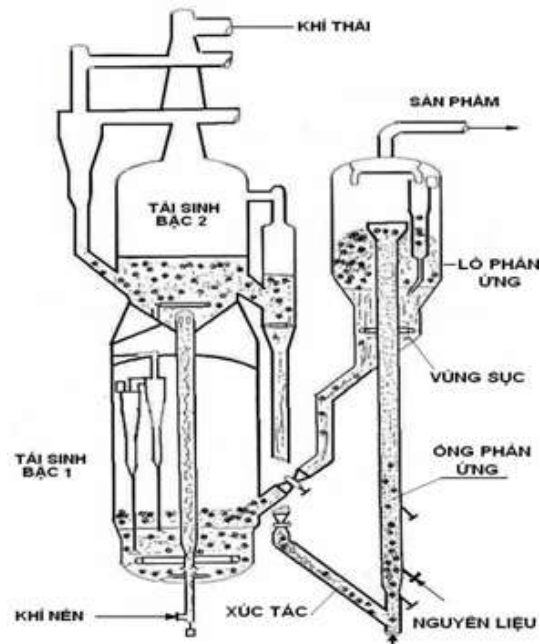
Hình H-1.13B Thiết bị phản ứng kiểu song song (Công nghệ UOP)



Hình H-1.13 C Thiết bị phản ứng kiểu xếp chồng (Công nghệ UOP)



Hình H-1-13D Thiết bị phản ứng kiểu xếp chồng (Công nghệ Kellogg)



Hình H-1.13E Thiết bị phản ứng kiểu song song (Công nghệ IFP/Axens)

Bộ phận tái sinh xúc tác tùy theo công nghệ áp dụng (và tùy thuộc vào nguyên liệu chế biến) mà được chia thành một số dạng: thiết bị tái sinh xúc tác một bậc và thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc (xem hình H-1.14 và H-1.15), thiết bị tái sinh có làm nguội xúc tác (catalyst Cooler) và không có hệ thống làm nguội xúc tác.



Hình H-1.14 Thiết bị phản ứng với tái sinh xúc tác một bậc (công nghệ UOP)



Hình H-1.15-Thiết bị phản ứng với tái sinh xúc tác hai bậc (công nghệ UOP)

Đối với nguyên liệu chứa ít cặn các bon (CCR) và ít kim loại nặng (Vanadium, sắt, đồng và Niken) thì thông thường chỉ sử dụng thiết bị tái sinh xúc tác một bậc, ngược lại với nguyên liệu chế biến chứa nhiều cặn các bon và hàm lượng kim loại nặng lớn thì thường phải sử dụng thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc nhằm mục đích tăng hiệu quả quá trình đốt coke và giảm lượng xúc tác tiêu hao.

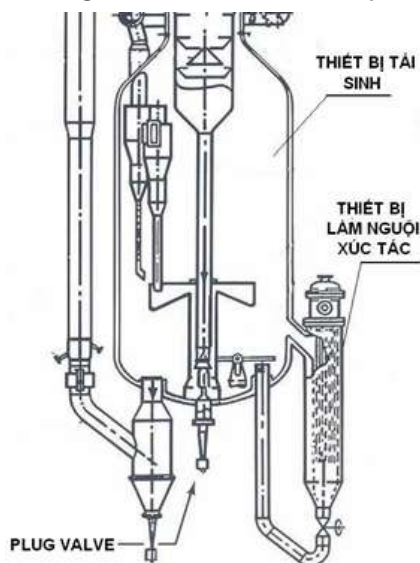
Một số công nghệ đưa vào hệ thống làm nguội xúc tác bên ngoài nhằm mục đích kiểm soát nhiệt độ quá trình tái sinh xúc tác tránh hiện tượng quá nhiệt làm hư hại xúc tác. Thiết bị làm nguội xúc tác ngoài còn có mục đích điều chỉnh nhiệt độ xúc tác đi vào thiết bị phản ứng ở giá trị tối ưu.

1.2.3. Cấu tạo thiết bị và nguyên lý hoạt động

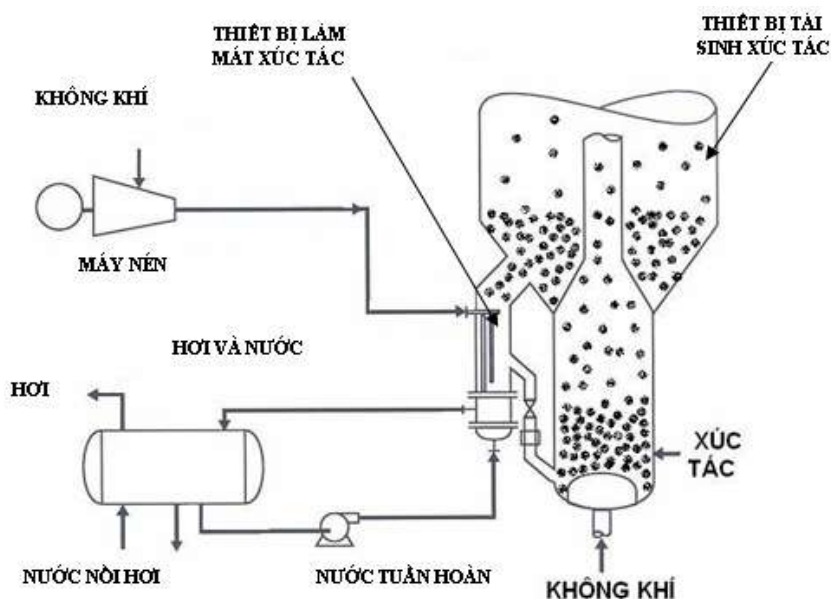
Như đã đề cập ở các mục trên, mặc dù có nhiều công nghệ khác nhau, tuy nhiên, quá trình Cracking xúc tác cặn về cơ bản bao gồm các bộ phận chính cấu thành phân xưởng như sau:

- Thiết bị phản ứng tầng sôi
- Thiết bị tái sinh xúc tác,
- Tháp chưng cất,
- Bộ phận thu hồi và xử lý khí,
- Các thiết bị phụ trợ (hệ thống tận dụng nhiệt, xử lý khí thải,...)

Cấu tạo chi tiết một số thiết bị, chi tiết quan trọng của quá trình cracking xúc tác cận được trình bày trong các mục dưới đây.



Hình H-1.17 thiết bị tái sinh xúc tác với hệ thống làm mát xúc tác (Kellogg)



Hình H-1.18-Sơ đồ thiết bị tái sinh xúc tác với hệ thống làm mát xúc tác (UOP)

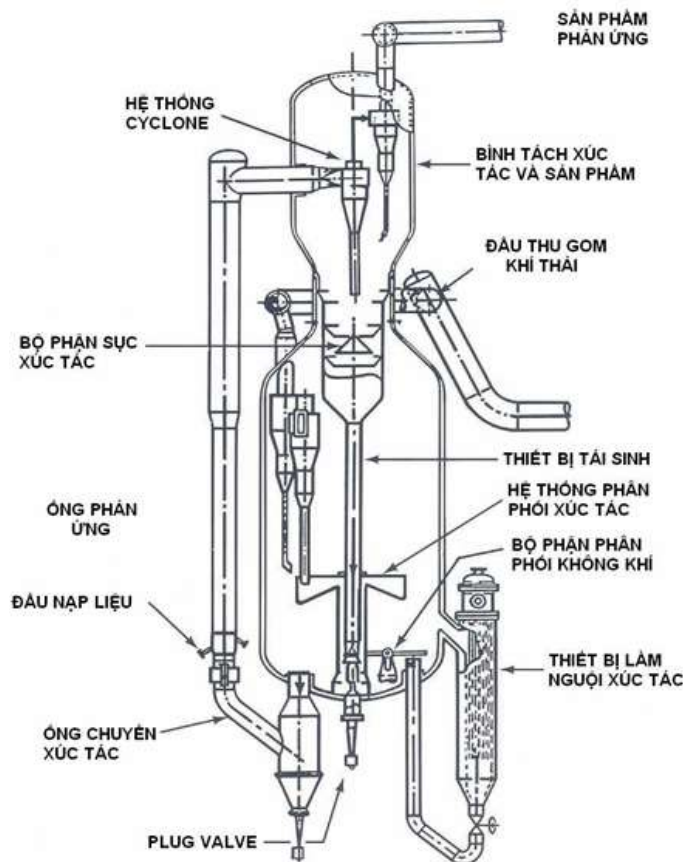
1.2.3.1. Thiết bị phản ứng

Như đã trình bày ở trên, hiện nay trên thế giới có nhiều Nhà cung cấp bản quyền công nghệ cho quá trình Cracking xúc tác cận tầng sôi (FCC hoặc RFCC), tương ứng với mỗi một Nhà bản quyền công nghệ này có một kiểu cấu tạo thiết bị khác nhau. Sơ đồ công nghệ và cấu tạo thiết bị của từng công nghệ này rất khác nhau ngay cả khi có cùng dạng bố trí thiết bị (song song hay xếp chồng).

Tuy nhiên về cơ bản, thiết bị phản ứng tầng sôi đều có điểm chung về cấu tạo bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bình phản ứng (Reactor Vessel) hay còn gọi là Bình phân tách xúc tác và sản phẩm phản ứng (Disengager);
- Ống phản ứng (Riser);
- Bộ phận sục xúc tác (catalyst stripping Section);
- Các Cyclone tách xúc tác;
- Các thiết bị phụ (Van chuyển xúc tác, hệ thống nạp liệu,...)

Sơ đồ cấu tạo chung của một thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi được mô tả chi tiết trong các hình vẽ H-1.19, H-1-21 và mô phỏng bằng hình ảnh trong hình vẽ H-1.20.

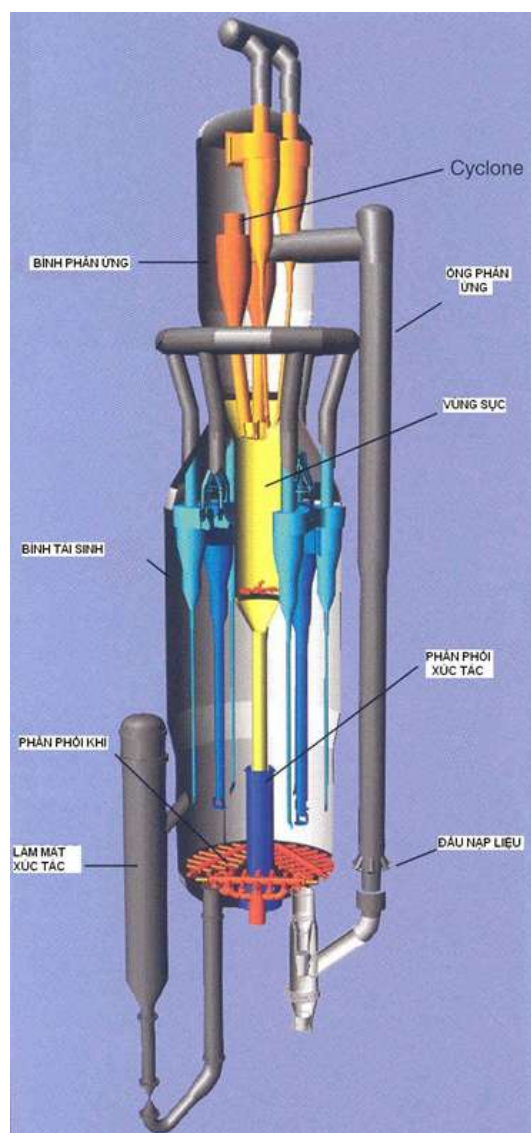


Hình H-1.19-Sơ đồ cấu tạo thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi (kiểu xếp chồng)

a. Ống phản ứng (Riser)

Ống phản ứng có vai trò quan trọng trong thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi, quyết định hiệu suất, chất lượng sản phẩm và một phần chi phí vận hành của quá trình cracking. Toàn bộ các phản ứng cracking xảy ra trong giai đoạn nguyên liệu và xúc tác tiếp xúc với nhau trong ống phản ứng. Ống phản ứng là ống hình trụ nằm theo phương thẳng đứng, phía dưới có bộ phận để đẩy xúc lên theo và trộn xúc tác chuyển động theo phương thẳng đứng dọc ống. Do lực đẩy của 'khí nâng' và nguyên liệu, một lớp giả lỏng giữa xúc

tác và nguyên liệu (tầng sôi) sẽ dần hình thành trong ống. Ngay sau phần gia tốc cho xúc tác ở đầu ống, người ta bố trí các đầu nạp nguyên liệu ở vị trí thích hợp để thuận lợi cho phản ứng xảy ra. Các đầu nạp nguyên liệu có cấu tạo và vị trí đặt thích hợp để đảm bảo nguyên liệu trước khi vào ống phản ứng đã được trộn sơ bộ và khi vào ống phản ứng pha trộn tốt với pha xúc tác hình thành lớp tầng sôi. Phần cuối của ống phản ứng có gắn bộ phận đặc biệt để nhanh chóng tách sản phẩm phản ứng ra khỏi xúc tác nhằm ngăn chặn hiện tượng tái tiếp xúc giữa xúc tác và sản phẩm phản ứng tạo ra các phản ứng phụ không mong muốn làm giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm và chất lượng sản phẩm.



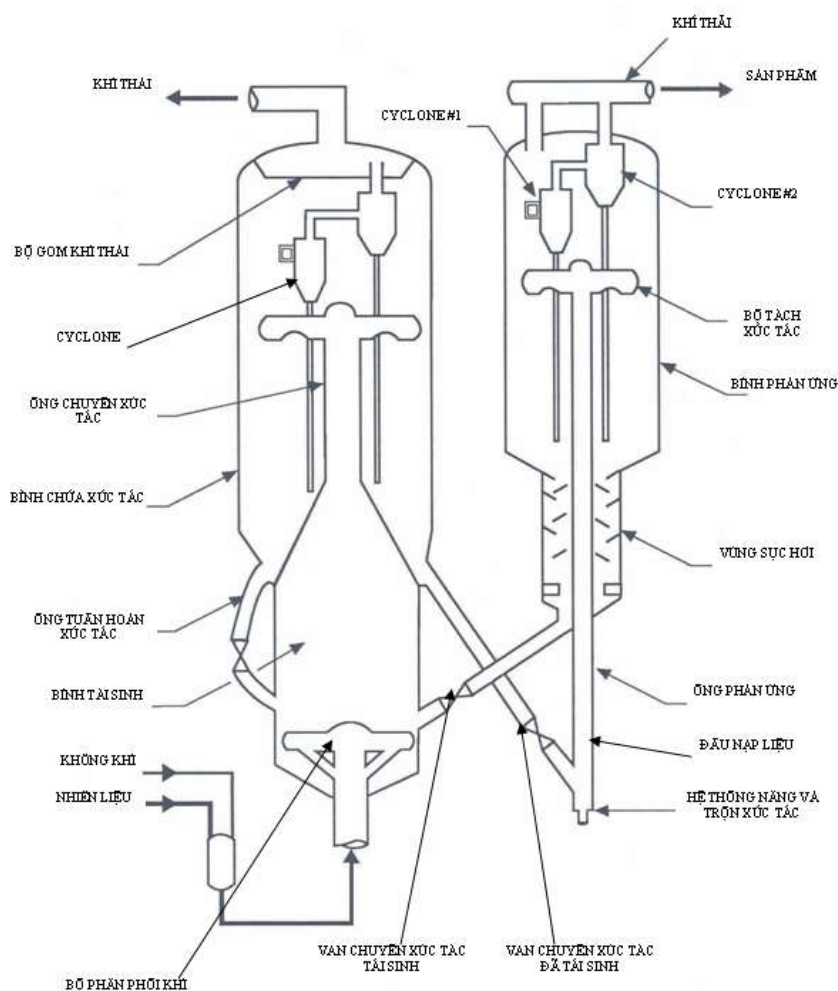
Hình H-1.20-Hình ảnh mô phỏng cấu tạo thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi (kiểu xếp chồng)

Xúc tác đã tái sinh có nhiệt độ cao chuyển từ thiết bị tái sinh qua van vận chuyển xúc tác đặc biệt (Slide Valve) vào đầu ống phản ứng. Tại đây xúc tác

được trộn đều và đẩy lên theo phương thẳng đứng nhờ hơi và "khí nâng" (xem hình H-1.22 và H-1.23). Vùng này có chức năng gia tốc cho các hạt xúc tác chuyển động đạt vận tốc ban đầu thích hợp để sau đó hoà trộn với nguyên liệu được tốt đủ tốc độ để hình thành lớp giả lỏng trong ống phản ứng. Tốc độ chuyển động của hỗn hợp phản ứng và chiều dài của ống phản ứng được Nhà bản quyền thiết kế ở giá trị tối ưu nhằm đạt hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm cao nhất theo mục đích tối ưu đặt ra.

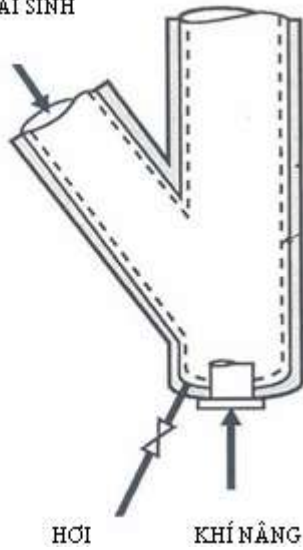
Tùy theo công nghệ áp dụng mà ống phản ứng có vị trí và cấu tạo khác nhau tuy chúng có cùng nguyên tắc hoạt động giống nhau.

Cấu tạo của một trong những dạng ống phản ứng sử dụng hiện nay được trình bày trong hình vẽ H-1.22, cấu tạo nguyên lý hoạt động hình thành lớp tầng sôi được mô phỏng trong hình vẽ H-1.23 và H-1.24



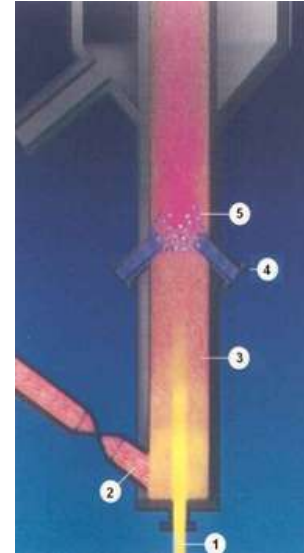
Hình H-1.21-Sơ đồ cấu tạo thiết bị phản ứng cracking xúc tác cận tầng sôi (kiểu bố trí song song)

XÚC TÁC TÁI SINH

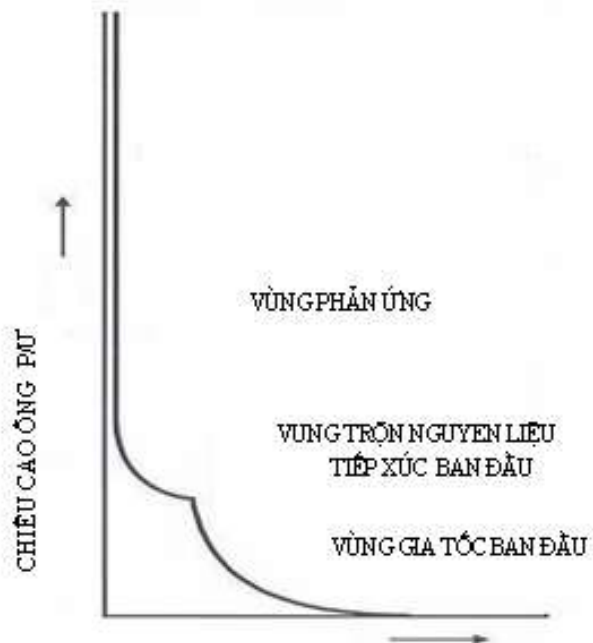
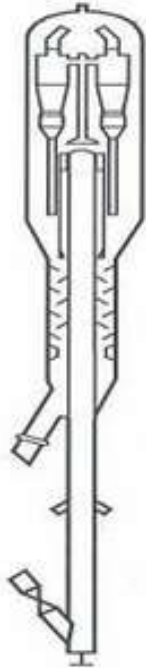


Hình H-1.22. Bộ phận trộn sơ bộ và phân tán xúc tác

1. Khí (hoặc nguyên liệu) nâng.
2. Xúc tác tái sinh
3. Vùng tạo gia tốc ban đầu
4. Đầu nạp liệu
5. Vùng trộn nguyên liệu xúc tác



Hình H-1.23 Vùng trộn sơ bộ và nạp nguyên liệu



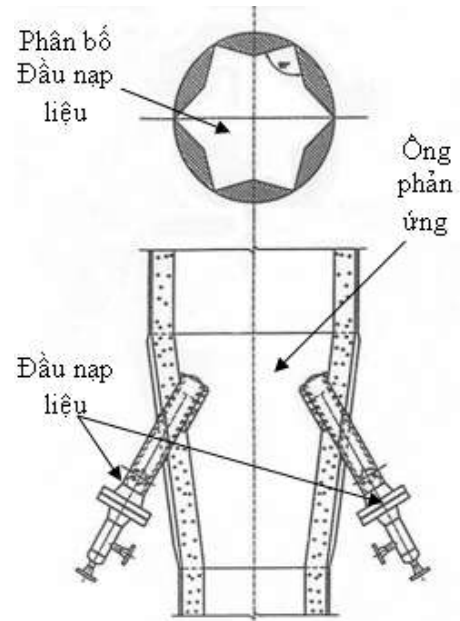
Hình H-1.24 Quá trình hình thành lớp giả lỏng và các vùng trong ống phản ứng

Hiệu suất của quá trình cracking phụ thuộc nhiều vào khả năng tiếp xúc giữa nguyên liệu và pha xúc tác. Quá trình hình thành lớp giả lỏng và phân vùng hoạt động của ống phản ứng được minh họa trong hình vẽ H-1-24. Nếu nguyên liệu và xúc tác tiếp xúc với nhau tốt thì hiệu suất thu hồi sản phẩm cao và giảm lượng coke tạo thành trên bề mặt xúc tác. Chính vì vậy mà việc bố trí vị trí đầu phun nguyên liệu và cấu tạo đầu phun được các Nhà bản quyền quan tâm và liên tục cải tiến. Việc tiếp xúc tốt nhất giữa nguyên liệu và xúc tác đạt được khi xúc tác và nguyên liệu hình thành lớp giả lỏng (tầng sôi).



1. Nguyên liệu) nâng; 2. Hơi
3. Xúc tác 4. Ống phản ứng

Hình h-1.25 Cấu tạo đầu nạp nguyên liệu



Hình h-1.26 Cấu tạo và vị trí lắp đầu nạp liệu

Khả năng trộn giữa xúc tác và nguyên liệu còn phụ thuộc vào phương thức và độ phân tán của nguyên liệu khi đưa vào ống phản ứng. Chính vì vậy, người ta phải thiết kế đầu nạp nguyên liệu vào lò phản ứng có cấu tạo đặc biệt để trộn đều giữa nguyên liệu và hơi trước khi đưa vào ống phản ứng (xem hình H-1.25) đồng thời nguyên liệu phải được phân bố vào dòng xúc tác dưới dạng các hạt nhỏ. Để hiệu quả quá trình pha trộn được cao, các đầu nạp nguyên liệu phải được bố trí thích hợp, một trong kiểu sơ đồ bố trí đầu phun nguyên liệu được trình bày ở hình H-1.26. Cấu tạo và bố trí các đầu nạp liệu của thiết bị cracking đưa ra trong tài liệu này chỉ là các ví dụ điển hình, trong thực tế các Nhà bản quyền công nghệ có thiết kế riêng và phát triển liên tục theo thời gian.

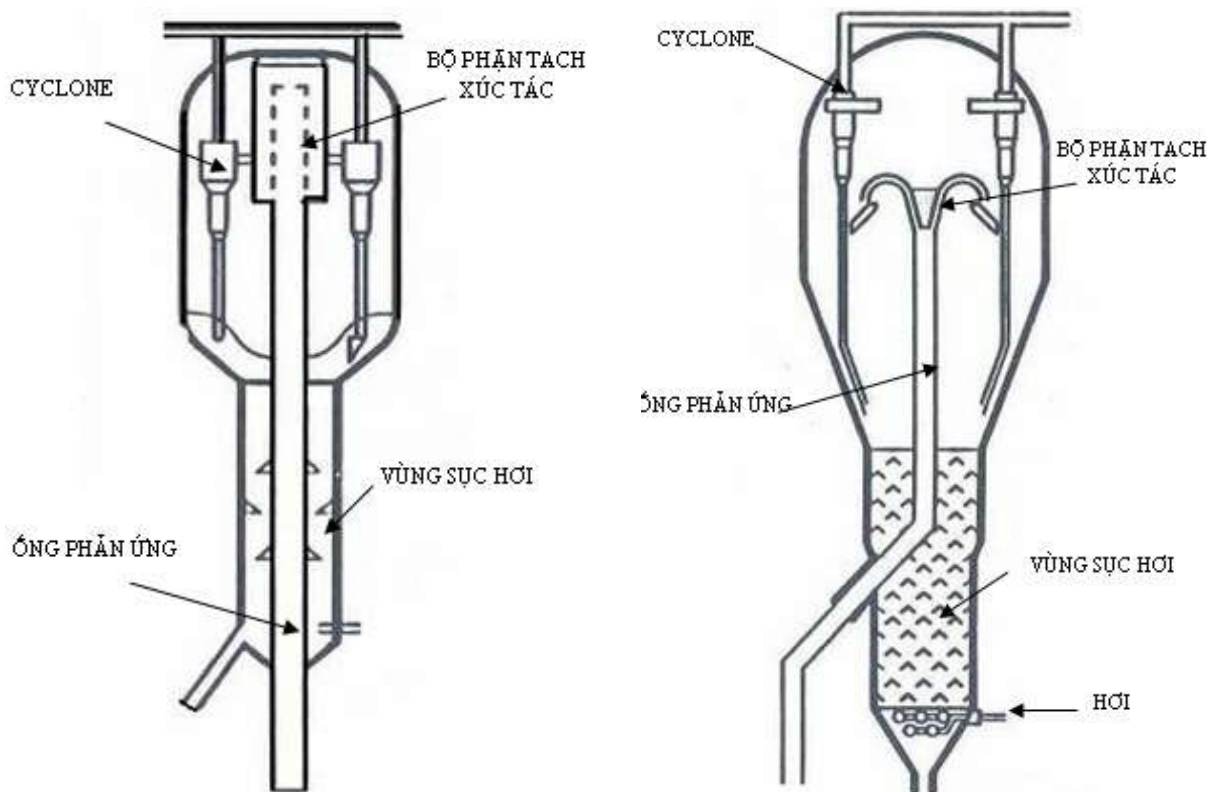
b. Bình phản ứng

Bình phản ứng có chức năng phân tách sản phẩm phản ứng và xúc tác chính vì vậy nó thường được gọi với một tên khác nữa là bình tách pha xúc tác và sản phẩm phản ứng (Disengager). Cấu tạo tổng quát bình phản ứng được mô tả trong hình vẽ H-1.19 và H-1.21. Bình phản ứng thường được thiết kế là hình trụ đáy côn, đỉnh chỏm cầu, bên trong chứa phần cuối ống phản ứng, các Cyclone tách xúc tác. Phần đáy côn của bình phản ứng để chứa xúc tác sau khi đã được tách ra từ sản phẩm phản ứng. So với ống phản ứng thì bình phản ứng có kính thước to hơn gấp nhiều lần và do vậy thời gian lưu của sản phẩm phản ứng trong thiết bị cũng lớn hơn. Đây là môi trường thuận lợi cho các phản ứng không chọn lọc, các phản ứng bề gãy tiếp olefine không ổn định tạo ra coke và

khí khô. Do vậy, để tránh hiện tượng tái tiếp xúc giữa xúc tác và sản phẩm hydrocacbon sau phản ứng là nhiệm vụ quan trọng nhằm giảm bớt các phản ứng không mong muốn xảy ra làm giảm hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm. Để tách xúc tác ra khỏi sản phẩm một cách nhanh chóng và hiệu quả, người ta lắp một bộ phận đặc biệt thực hiện nhiệm vụ này, thường có hai dạng thiết kế:

- Ngay phần đỉnh của ống phản ứng được lắp đặt một bộ phận phân tách đặc biệt (tùy theo từng nhà sản xuất công nghệ) để tách sơ bộ xúc tác. Sản phẩm phản ứng có kéo theo một lượng xúc tác nhất định được đưa ngay vào hệ thống cyclone tách tiếp xúc tác ra khỏi dòng sản phẩm. Xúc tác rơi xuống phía dưới và thu về đáy côn của bình phản ứng.
- Các Cyclone phân tách được lắp đặt liền với đầu ra của ống phản ứng. Xúc tác và sản phẩm phản ứng được tách ra nhanh chóng trong hệ thống cyclone này. Để nâng cao hiệu quả phân tách, giảm bớt lượng xúc tác kéo theo sản phẩm hệ thống cyclone nhiều bậc sẽ được lắp đặt (thường là hai bậc).

Bình phản ứng có cấu tạo đa dạng phụ thuộc vào công nghệ áp dụng và nguyên liệu chế biến. Ngoài các bình phản ứng đã trình bày ở trên, hình H-1.27 đưa ra một số dạng bình phản ứng khác đang được ứng dụng trong thực tế.

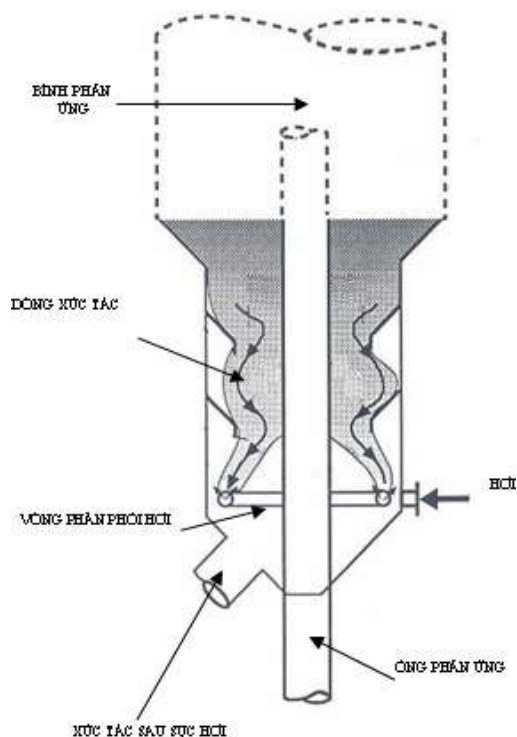


Hình H-1.27 Một số dạng bình phản ứng với kết cấu khác nhau (kellogg)

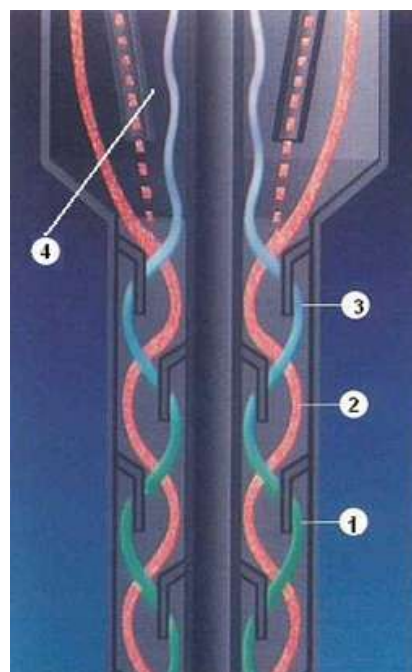
c. Bộ phận sục xúc tác

Xúc tác sau khi tách ra khỏi sản phẩm phản ứng được thu về phần đáy côn của bình phản ứng. Các hạt xúc tác bị bao phủ một phần bởi coke, hydrocacbon và một phần hydrocacbon hấp thụ trong hạt xúc tác. Chính vì vậy, cần thiết phải tách hydrocacbon trên bề mặt hạt xúc tác và một phần hydrocacbon hấp thụ trong hạt xúc tác để tăng hiệu suất thu hồi sản phẩm và giảm được nhiệt độ quá trình tái sinh xúc tác.

Vùng sục hơi để tách hydrocacbon trong xúc tác là phần hình trụ tiếp nối với bình phản ứng, ở phía dưới có bố trí một hoặc hai vòng phân phối hơi từ phía dưới đi lên. Phía trên các vòng phân phối hơi là bộ phận định hướng chuyển động cho xúc tác đi từ trên xuống. Mục đích của bộ phận này tạo ra dòng xúc tác và dòng hơi đi cắt chéo nhau nhiều lần nhằm tăng cường tiếp xúc pha để tách hydrocacbon bám dính trên hạt xúc tác được tốt hơn.



Hình H-1.28a. Nguyên lý cấu tạo vùng sục hơi xúc tác



1. Hơi; 2. Xúc tác;
3 Hơi và hydrocacbon; 4. Bình phản ứng
Hình H-1.28b. Mô phỏng hoạt động vùng sục hơi xúc tác

Nguyên lý hoạt động và cấu tạo của bộ phận sục hơi xúc tác được mô tả trong hình H-1.28 A, H-1.28 B. Xúc tác sau khi qua khỏi vùng sục hơi sẽ tách được phần lớn lượng hydrocacbon bám trên hạt xúc tác. Xúc tác sau khi sục hơi được chuyển sang thiết bị tái sinh qua van chuyển xúc tác đặc biệt.

1.2.3.2.Thiết bị tái sinh xúc tác

Quá trình cracking sản sinh ra các bon (dạng cốc) bám đọng trên bề mặt các hạt xúc tác và nhanh chóng làm giảm hoạt tính của xúc tác. Để duy trì hoạt tính của xúc tác ở mức độ chấp nhận được thì cần phải tiến hành đốt cốc bám trên bề mặt của hạt xúc tác bằng không khí. Ngày nay, tất cả các phân xưởng cracking đều áp dụng quá trình cracking tái sinh xúc tác liên tục. Theo mô hình này, xúc tác liên tục được luân chuyển từ lò phản ứng ra thiết bị tái sinh và sau đó lại đưa quay trở lại lò phản ứng. Trong quá trình phản ứng và luân chuyển, một phần xúc tác bị hao hụt sẽ được bổ sung bằng lượng xúc tác mới.

Các hạt xúc tác có kích thước rất nhỏ rất dễ bị phá hủy cơ học và hoá học trong quá trình tái sinh nếu như chế độ công nghệ của quá trình tái sinh không thích hợp. Tùy theo công nghệ và tính chất của dầu thô mà mỗi một phân xưởng cracking có kiểu dạng thiết bị tái sinh khác nhau như: tái sinh xúc tác một bậc, tái sinh xúc tác hai bậc, tái sinh có tuần hoàn làm mát xúc tác, tái sinh không tuần hoàn làm mát xúc tác.

Nhìn chung, bất cứ công nghệ cracking nào nếu như hàm lượng cặn các bon (Conradson carbon) và kim loại nặng (Niken, Vanadium) trong dầu lớn thì cần thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc để nâng cao hiệu quả tái sinh và hạn chế hiện tượng phá hủy xúc tác.

Thiết bị tái sinh xúc tác bao gồm các bộ phận chính như sau:

- Bình tái sinh (một bậc hoặc hai bậc)
- Bộ phận phân phối không khí;
- Thiết bị làm mát và tuần hoàn xúc tác đã tái sinh.
- Hệ thống tách xúc tác kéo theo khí thải (Cyclone)

Cấu tạo chung của thiết bị tái sinh được mô tả trong hình vẽ H-1.19 và H-1.21. Nguyên lý hoạt động và cấu tạo các bộ phận sẽ được trình bày ở các phần dưới đây.

a. Bình tái sinh xúc tác

Bình tái sinh xúc tác có chức năng chính là tạo môi trường để thực hiện quá trình đốt coke bám trên bề mặt xúc tác. Thông thường, bình tái sinh xúc tác được chia làm hai ngăn, ngăn thứ nhất là vùng đốt coke, ngăn thứ hai dùng chứa xúc tác đã tái sinh trước khi đưa tuần hoàn lại thiết bị phản ứng. Đối với thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc thì ngăn thứ hai đồng thời là buồng đốt coke bậc hai. Thiết bị tái sinh xúc tác có nhiều dạng khác nhau tùy theo công nghệ và nguyên liệu chế biến. Thiết bị tái sinh xúc tác được chia thành các dạng chính:

- Thiết bị tái sinh một bậc;
- Thiết bị tái sinh hai bậc;

- Thiết bị tái sinh có bộ phận làm mát và tuần hoàn xúc tác (Catalyst Cooler)

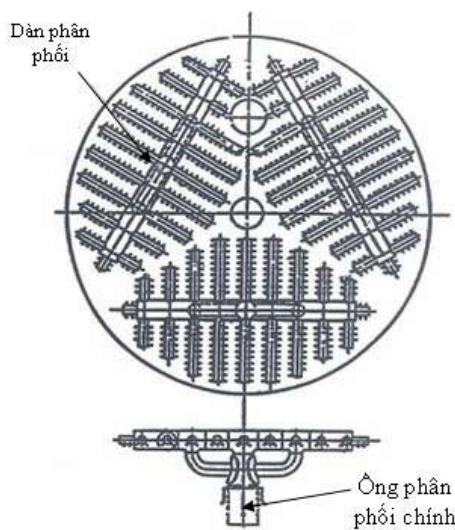
Thiết bị tái sinh xúc tác một bậc được sử dụng khi thiết bị phản ứng cracking chế biến nguyên liệu có hàm lượng cặn các-bon và hàm lượng kim loại nặng (Ni, V, Cu,..) không cao. Mô hình thiết bị tái sinh một bậc được mô tả trong các hình H-1.14, H-1.21.

Thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc được sử dụng khi thiết bị phản ứng cracking chế biến nguyên liệu có hàm lượng cặn các-bon và hàm lượng kim loại nặng (Ni, V, Cu,..) cao. Mô hình thiết bị tái sinh hai bậc được mô tả trong các hình H-1.13A, H-1.13E, H-1.15.

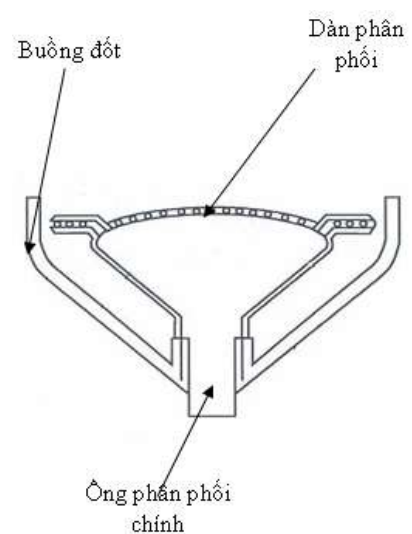
Việc kiểm soát nhiệt độ của xúc tác trong quá trình tái sinh có ý nghĩa quan trọng trong việc tuần hoàn xúc tác tạo điều kiện phản ứng tối ưu, đảm bảo hiệu suất chuyển hoá tối ưu, giảm lượng khí khô và các phản ứng không mong đợi. Chính vì vậy, một số Nhà bản quyền công nghệ thiết kế thêm một hệ thống làm nguội xúc tác tuần hoàn bên ngoài buồng đốt coke để kiểm soát nhiệt độ của quá trình tái sinh và nhiệt độ xúc tác trước khi đưa vào thiết bị phản ứng. Mô hình thiết bị tái sinh có thiết bị làm mát xúc tác tuần hoàn ngoài được mô tả trong các hình H-1.17, H-1.19.

b. Bộ phận phân phối khí

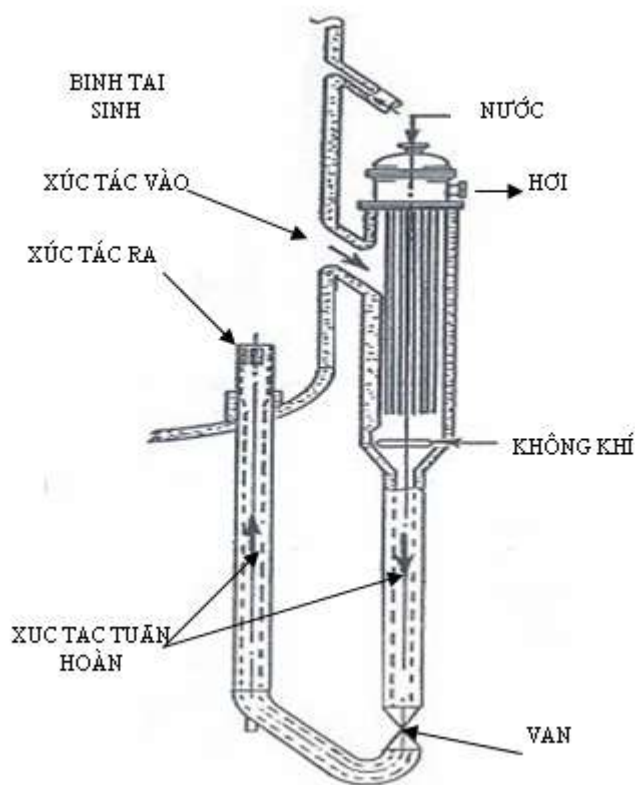
Để khôi phục bề mặt hoạt động của xúc tác cần phải tiến hành đốt coke bám trên bề mặt hạt xúc tác. Quá trình đốt coke được thực hiện nhờ không khí nén hoà trộn cùng nhiên liệu đưa vào buồng đốt. Để hiệu quả quá trình đốt coke cao, xúc tác sau tái sinh khôi phục lại được hoạt tính ở mức độ chấp nhận được thì việc phân phối không khí đốt và xúc tác giữ một vai trò quan trọng.



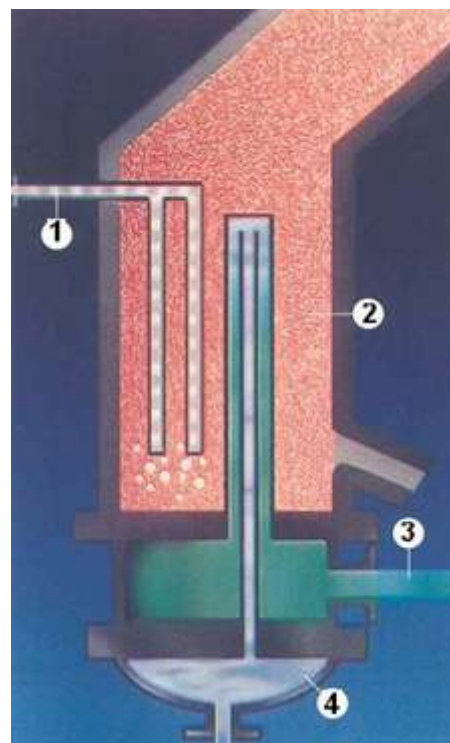
Hình h-1.29a. Hệ thống phân phối khí kiểu dàn xương cá



Hình h-1.29b. Hệ thống phân phối khí kiểu hình nấm



Hình h-1.30a. Hệ thống làm mát và tuần hoàn xúc tác



1. Không khí 2.Xúc tác
3. Hơi và nước 4. Nước nồi hơi

Hình h-1.30b. Mô phỏng bộ phận làm mát và tuần hoàn xúc tác

Để không khí phân phối đều trong lớp xúc tác, ở phía dưới của buồng đốt tái sinh có hệ thống ống phân phối khí đặc biệt. Một số dạng phân phối khí được mô tả trong các hình H-1.29A và H-29B. Nhờ hệ thống phân phối khí này mà không khí vào buồng đốt tái sinh được phân phối đồng đều trong lớp xúc tác.

c. Thiết bị làm mát và tuần hoàn xúc tác

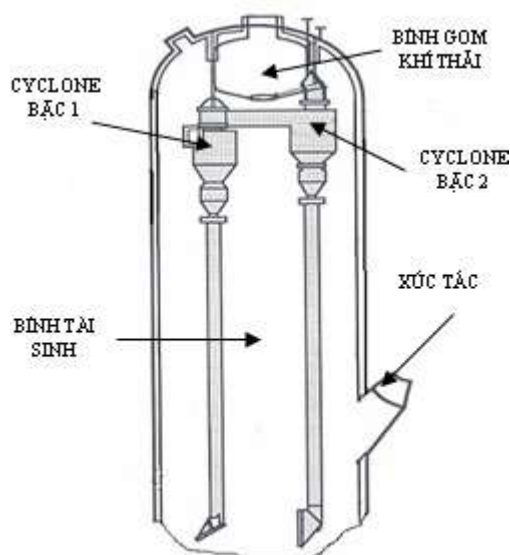
Nhiệt độ của quá trình tái sinh xúc tác nói chung cũng như nhiệt độ của xúc tác sau khi tái sinh (trước khi đưa vào lò phản ứng) có ảnh hưởng lớn đến chất lượng của xúc tác tái sinh, lượng xúc tác tuần hoàn, hiệu suất thu hồi sản phẩm.

Việc điều khiển được nhiệt độ xúc tác sau tái sinh cho phép điều khiển được tỷ lệ nguyên liệu/xúc tác tùy thuộc vào nhiệt độ lò phản ứng yêu cầu, loại nguyên liệu, nhiệt độ nguyên liệu và loại xúc tác sử dụng. Thiết bị làm mát và tuần hoàn xúc tác là một dạng thiết bị trao đổi nhiệt có cấu tạo đặc biệt (xem hình vẽ H-1.30A). Thiết bị này bao gồm một vỏ hình trụ bên trong có lắp chùm ống cho phép nước làm mát chảy qua, nước đưa vào một ngăn trước khi phân phối vào các ống trao đổi nhiệt. Nước sau khi trao đổi với xúc tác nóng sẽ

chuyển thành hơi và thu gom vào ngăn ở đầu thiết bị rồi chuyển ra ngoài (xem hình vẽ H-1.30B). Để hiệu quả làm mát xúc tác được tốt hơn, một hệ thống súc xúc tác bằng không khí được lắp đặt để tăng cường khuấy trộn pha xúc tác. Xúc tác sau khi làm mát đi ra phía đáy của thiết bị, thu gom vào ống vận chuyển xúc tác tuần hoàn lại buồng đốt tái sinh. Nhờ sự chuyển động tuần hoàn này của xúc tác mà nhiệt độ của buồng tái sinh xúc tác được điều chỉnh một cách linh hoạt và nhờ đó điều khiển được nhiệt độ của xúc tác trước khi chuyển sang thiết bị phản ứng. Sơ đồ cấu tạo tổng quát và kết cấu thiết bị tái sinh được trình bày trong hình vẽ H-1.30A.

d. Hệ thống tách xúc tác

Trong quá trình tái sinh xúc tác, một lượng khí thải lớn được tạo thành có nhiệt độ cao (khoảng 650°C - 780°C tùy thuộc vào dạng thiết bị và công nghệ), tốc độ chuyển động lớn kéo theo các hạt xúc tác và bụi xúc tác. Để tránh hao hụt xúc tác trong quá trình tái sinh và đảm bảo tiêu chuẩn môi trường về lượng chất rắn lơ lửng trong khí thải, vấn đề đặt ra là cần phải tách các hạt xúc tác kéo theo dòng khí thải. Để tách các hạt xúc tác ra khỏi dòng khí, trong thiết bị tái sinh xúc tác của phân xưởng cracking, hiện nay, người ta sử dụng các cyclone khí. Để tăng hiệu quả thu hồi xúc tác, hệ thống cyclone hai bậc được sử dụng trong thiết bị tái sinh xúc tác.



Hình H-1.31 Hệ thống cyclone tách xúc tác

Các Cyclone này cũng chỉ tách được các hạt xúc tác có kích thước trung bình, chưa bị vỡ hoặc mài mòn trong quá trình phản ứng và tái sinh, một phần xúc tác có kích thước nhỏ vẫn bị cuốn theo dòng khí thải cần tiếp tục phải tách ra bằng các thiết bị phân chia pha rắn lỏng đặc biệt. Khí thải sau khi tách các hạt rắn xúc tác kéo theo sẽ được xử lý tiếp để giảm các thành phần khí độc hại

(SO_x và NO_x) để đáp ứng tiêu chuẩn môi trường về khí thải. Trong khuôn khổ giáo trình này không trình bày cấu tạo các thiết bị phân tách và xử lý môi trường đặc biệt cũng như các thiết bị tận dụng nhiệt để sản xuất hơi trong phân xưởng cracking xúc tác cận. Cấu tạo và bố trí các cyclone tách xúc tác được trình bày trong hình H-1.31.

1.2.4. Vận hành

1.2.4.1. Giới thiệu chung

Vận hành thiết bị là một trong những kỹ năng cơ bản và quan trọng nhất đối với học viên sau khi hoàn thành chương trình đào tạo nghề vận hành thiết bị chế biến dầu khí. Do đặc thù của ngành nghề và điều kiện thực tế, quá trình hình thành kỹ năng vận hành thiết bị phải được bắt đầu từ trong giai đoạn đào tạo và hoàn thiện dần trong quá trình làm việc. Trong quá trình vận hành thiết bị chế biến dầu khí, kỹ năng khởi động là phức tạp và quan trọng nhất mặc dù công việc này không phải thường xuyên phải thực hiện. Để học viên nắm được nội dung và trình tự các công việc cần phải tiến hành khi khởi động một thiết bị cracking xúc tác cận trong thực tế cũng như trong phòng thí nghiệm lớn, phần này của giáo trình sẽ giới thiệu cho học viên một cách khái quát về công việc này.

Khởi động phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi về cơ bản gồm các bước sau:

- Kiểm tra thiết bị trước khi khởi động;
- Đuổi khí và thử kín hệ thống thiết bị;
- Khởi động máy nén không khí (Blower) và thử kín hệ thống tái sinh xúc tác;
- Chạy tuần hoàn nguyên liệu trong tháp chưng luyện;
- Nạp xúc tác vào hệ thống;
- Chạy tuần hoàn xúc tác;
- Nạp nguyên liệu vào lò phản ứng;
- Điều chỉnh các thông số công nghệ theo thiết kế;
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm đưa phân xưởng vào vận hành ổn định

Đây là những bước cơ bản, các bước này có thể tiến hành độc lập với nhau hoặc có khi phải tiến hành đồng thời. Dưới đây trình bày chi tiết nội dung của các bước vận hành.

1.2.4.2. Các bước cơ bản khởi động thiết bị cracking xúc tác tầng sôi

a. Kiểm tra thiết bị trước khi khởi động

Trước khi tiến hành công việc khởi động thiết bị phải tiến hành công tác kiểm tra. Công việc kiểm tra bao gồm:

- Phải đảm bảo tất cả các bu lông, mặt bích đã được xiết chặt, các tấm chắn cách ly đã được lắp đặt hoặc dỡ bỏ đúng vị trí;
- Các phin lọc đã được lắp đặt ở các nơi cần thiết và đúng chiều;
- Các van, thiết bị đo lường điều khiển đã được lắp đúng chiều, các van điều khiển tự động đảm bảo lắp đúng chiều và chuyển sang chế độ vận hành tay;
- Các thiết bị quay đảm bảo đúng chiều và chế độ bôi trơn đúng;
- Các van an toàn đã được kiểm tra, căn chỉnh và có chứng chỉ;
- Các thiết bị an toàn phòng chống cháy nổ, phát hiện rò rỉ đã được kiểm tra đảm bảo vận hành tốt.

b.Đuổi khí và thử kín hệ thống thiết bị

- Đuổi không khí phần cấp nguyên liệu và bộ phận tháp chưng cất bằng hơi nước trong khoảng thời gian 1 giờ;
- Nâng áp suất hệ thống lên $1,5 \div 2 \text{Kg/cm}^2$;
- Đưa khí Ni-tơ vào hệ thống và giữ hệ thống ở áp suất dư bằng khí Ni-tơ đồng thời định kỳ tháo nước ngưng ra khỏi hệ thống;
- Kiểm tra hàm lượng khí Ôxy trong hệ thống;

c Khởi động máy nén không khí (Blower) và thử kín hệ thống tái sinh xúc tác

- Kiểm tra hệ thống bôi trơn, bít kín máy nén;
- Chuyển tất cả các van (Slide và Plug Van) về chế độ vận hành tay;
- Mở các van xả khí của hệ thống tái sinh ở tiết diện 100%, van chuyển xúc tác ở tiết diện 60%;
- Khởi động máy nén;
- Tăng lưu lượng dòng khí tới thiết bị tái sinh và đặt ở chế độ tự động;
- Đóng bít các van khí thải của hệ thống tái sinh xúc tác nâng áp suất thiết bị tái sinh lên 1Kg/cm^2 và thử kín toàn bộ hệ thống tái sinh;
- Tăng áp suất hệ thống tái sinh tới áp suất tối đa của máy nén và tiến hành thử kín lần thứ 2;
- Mở van vận chuyển xúc tác (Slide và Plug Van) để khí nén từ bộ phận tái sinh chuyển sang thiết bị phản ứng;
- Mở van xả khí tại đỉnh tháp chưng cất để tạo dòng khí chạy qua thiết bị phản ứng;

d. Sưởi nóng hệ thống

- Sưởi ấm hệ thống thiết bị bằng không khí máy nén trước khi khởi động lò gia nhiệt;
- Khởi động lò gia nhiệt ở công suất tối thiểu;
- Tăng nhiệt độ của bộ phận tái sinh lên 340⁰C và giữ ở nhiệt độ này trong 1 giờ;
- Tăng nhiệt độ của bộ phận tái sinh lên 650⁰C, nhiệt độ của thiết bị phản ứng lên 340⁰C và giữ hệ thống ở nhiệt độ này ít nhất trong 2 giờ;
- Tiến hành thử kín hệ thống;
- Thay không khí trong bộ phận phản ứng bằng khí Ni-tơ, đưa hơi vào các vòng phân phối hơi.

e. Chạy tuần hoàn nguyên liệu trong tháp chưng luyện

- Nạp LCO (Light Cycle Oil) hoặc LGO (Light Gas Oil) vào bình chứa nguyên liệu cho quá trình cracking (Feed Surge Drum);
- Mở van để chuyển nguyên liệu sang tầng tháp chưng cất (main Fractionator) bỏ qua bộ phận phản ứng bằng đường ống dành riêng cho khởi động;
- Đặt mức điều khiển cho mức chất lỏng ở đáy tháp và bình chứa sản phẩm đỉnh;
- Tiến hành chạy tuần hoàn nguyên liệu trong tháp chưng cất;
- Giảm mức chất lỏng trong đáy tháp tới mức tối thiểu, dừng quá trình tuần hoàn và giảm lượng hơi sục vào tháp;
- Tháo đệm ngăn cách giữa tháp chưng luyện và bộ phận thiết bị phản ứng;
- Khởi động bơm hồi lưu sản phẩm đỉnh;
- Đóng các van xả khí trên đỉnh tháp chưng, xiết chặt mặt bích vừa tháo tấm ngăn cách và tăng áp suất tháp chưng cất bằng khí Ni-tơ hoặc khí nhiên liệu;

f. Nạp xúc tác vào hệ thống

- Đưa xúc tác từ bể chứa xúc tác (Spent Catalyst Hopper) vào thiết bị tái sinh bậc và giữ nhiệt độ thiết bị tái sinh không vượt quá 370⁰C;
- Khi lượng xúc tác vượt quá mức đầu cấp nhiên liệu khoảng 500mm có thể cấp dầu vào thiết bị tái sinh với lưu lượng tối thiểu;
- Điều chỉnh lưu lượng dầu để nhiệt độ thiết bị tái sinh đạt 650⁰C;
- Tăng chênh lệch áp suất giữa thiết bị tái sinh bậc 1 và bậc 2 lên 0,7Kg/cm² và mở van chuyển xúc tác từ tái sinh bậc 1 sang bình tái sinh bậc 2;
- Khi lượng xúc tác (trong bình tái sinh bậc 2) vượt quá đầu cấp nhiên liệu khoảng 500mm có thể cấp dầu vào thiết bị tái sinh với lưu lượng tối thiểu;

- Điều chỉnh lưu lượng dầu để nhiệt độ thiết bị tái sinh bậc 2 đạt 650⁰C;
- Nạp đủ lượng xúc tác vào thiết bị tái sinh theo thiết kế và duy trì ở nhiệt độ 650⁰C;

g. Chạy tuần hoàn xúc tác

- Duy trì nhiệt độ của thiết bị tái sinh ở 650⁰C và không khí ở mức 50% lưu lượng thiết kế;
- Tăng lưu lượng khí vận chuyển xúc tác (từ tái sinh bậc 1 lên bậc 2) tới giá trị thiết kế;
- Đặt các van vận chuyển xúc tác (Slide Valve) ở chế độ tự động;
- Mở van luân chuyển xúc tác 20%;
- Luân chuyển dần dần xúc tác sang thiết bị phản ứng cho đến khi nhiệt độ vùng sục vượt quá 370⁰C, khi nhiệt độ vùng sục xúc tác đạt 480⁰C đặt mức điều khiển tự động cho nhiệt độ vùng này ở giá trị thiết kế;
- Tiếp tục tuần hoàn xúc tác từ thiết bị tái sinh sang thiết bị phản ứng cho tới khi nhiệt độ ra khỏi ống phản ứng đạt giá trị thích hợp (thông thường tối thiểu 510⁰C);

h. Nạp nguyên liệu vào lò phản ứng

- Khi ngừng tuần hoàn xúc tác tiến hành nạp nguyên liệu vào thiết bị phản ứng;
- Thay khí ni-tơ trong thiết bị phản ứng bằng khí nhiên liệu;
- Đặt các van luân chuyển xúc tác ở chế độ vận hành tay;
- Mở van cấp nguyên liệu và để ở chế độ điều khiển tự động, tháo nước ngưng ở các đầu cấp nguyên liệu;

i. Điều chỉnh các thông số công nghệ theo thiết kế

- Tăng lưu lượng dòng nguyên liệu tới 70% giá trị thiết kế;
- Điều khiển để nhiệt độ bình tái sinh xúc tác bậc 1 trong khoảng 650÷700⁰C;
- Bổ sung các chất phụ gia chống ăn mòn vào nguyên liệu;
- Tăng lưu lượng dòng nguyên liệu tới giá trị thiết kế;

Kiểm tra chất lượng sản phẩm đưa phân xưởng vào vận hành ổn định

- Lấy mẫu và kiểm tra chất lượng xúc tác sau tái sinh;
- Nạp xúc tác mới bổ sung và rút xúc tác đã qua sử dụng ra ngoài;
- Lấy mẫu sản phẩm đáy tháp chưng cất xác định hàm lượng xúc tác kéo theo và chất lượng sản phẩm;
- Lấy mẫu khí thải từ lò tái sinh để thay tỷ lệ pha trộn khí đốt;

- Hiệu chỉnh các thông số công nghệ đưa phân xưởng cracking về chế độ vận hành ổn định.

1.2.5. Câu hỏi và bài tập

1. Hãy cho biết cách phân loại công nghệ cracking xúc tác tầng sôi, các Nhà bản quyền công nghệ chính kèm theo công nghệ này?
2. Nguyên nhân làm giảm hoạt tính của xúc tác và nguyên tắc quá trình tái sinh xúc tác;
3. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị phản ứng xúc tác tầng sôi;
4. Giải thích lý do cần phải tách xúc tác ra khỏi sản phẩm phản ứng khi hỗn hợp xúc tác và sản phẩm phản ứng vừa ra khỏi ống phản ứng, mô tả cấu tạo bộ phận tách xúc tác;
5. Hãy giải thích vai trò của vùng sục xúc tác và một số cấu tạo của vùng sục xúc tác;
6. Trong ống phản ứng mật độ hỗn hợp phản ứng tăng hay giảm theo chiều cao của ống phản ứng
7. Mô tả thành phần của xúc tác quá trình cracking xúc tác tầng sôi;
8. Các hợp chất gây ngộ độc xúc tác cracking;
9. Mô tả các phản ứng diễn ra trong quá trình cracking;
10. Tại sao cần phải phân phối khí trong hệ thống tái sinh xúc tác, mô tả cấu tạo một số kết cấu phân phối khí điển hình;
11. Khi nào cần phải sử dụng thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc, một bậc?
12. Trình bày các bước cơ bản khởi động phân xưởng cracking xúc tác tầng sôi;

1.3. THIẾT BỊ REFORMING VỚI BỘ PHẬN TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC

1.3.1. Giới thiệu

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, thiết bị phản ứng với lớp xúc tác chuyển động được sử dụng tương đối rộng rãi. Điển hình thiết bị có lớp xúc tác chuyển động là thiết bị phản ứng phân xưởng Reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục (CCR). Phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục có ý nghĩa quan trọng trong công nghiệp lọc hoá dầu nhằm gia tăng giá trị sản phẩm chế biến và đa dạng hoá sản phẩm. Mục đích của phân xưởng Reforming là chuyển phân đoạn Naphtha có trị số Octan thấp thành sản phẩm (reformate) có trị số octane cao, đây là cấu tử quan trọng để pha xăng cao cấp khi nhà máy định hướng sản xuất nhiên liệu và cho sản phẩm là nguyên liệu hoá dầu (Benzen, Toluen, Para-xylene) khi phân xưởng được thiết kế định hướng cho mục đích

sản xuất nhiên liệu và hoá dầu. Quá trình reforming có vai trò đặc biệt quan trọng trong sản xuất xăng, vì vậy, hầu hết các Nhà máy lọc dầu hiện nay đều đầu tư phân xưởng này.

Nghiên cứu để nắm vững quá trình công nghệ, cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị của phân xưởng reforming được xem như là bước ban đầu quan trọng giúp học viên hình thành kiến thức, kỹ năng phục vụ cho công tác vận hành sau này.

1.3.2. Quá trình công nghệ

1.3.2.1. Sơ đồ và quá trình công nghệ

Phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR) về cơ bản bao gồm các hạng mục chính:

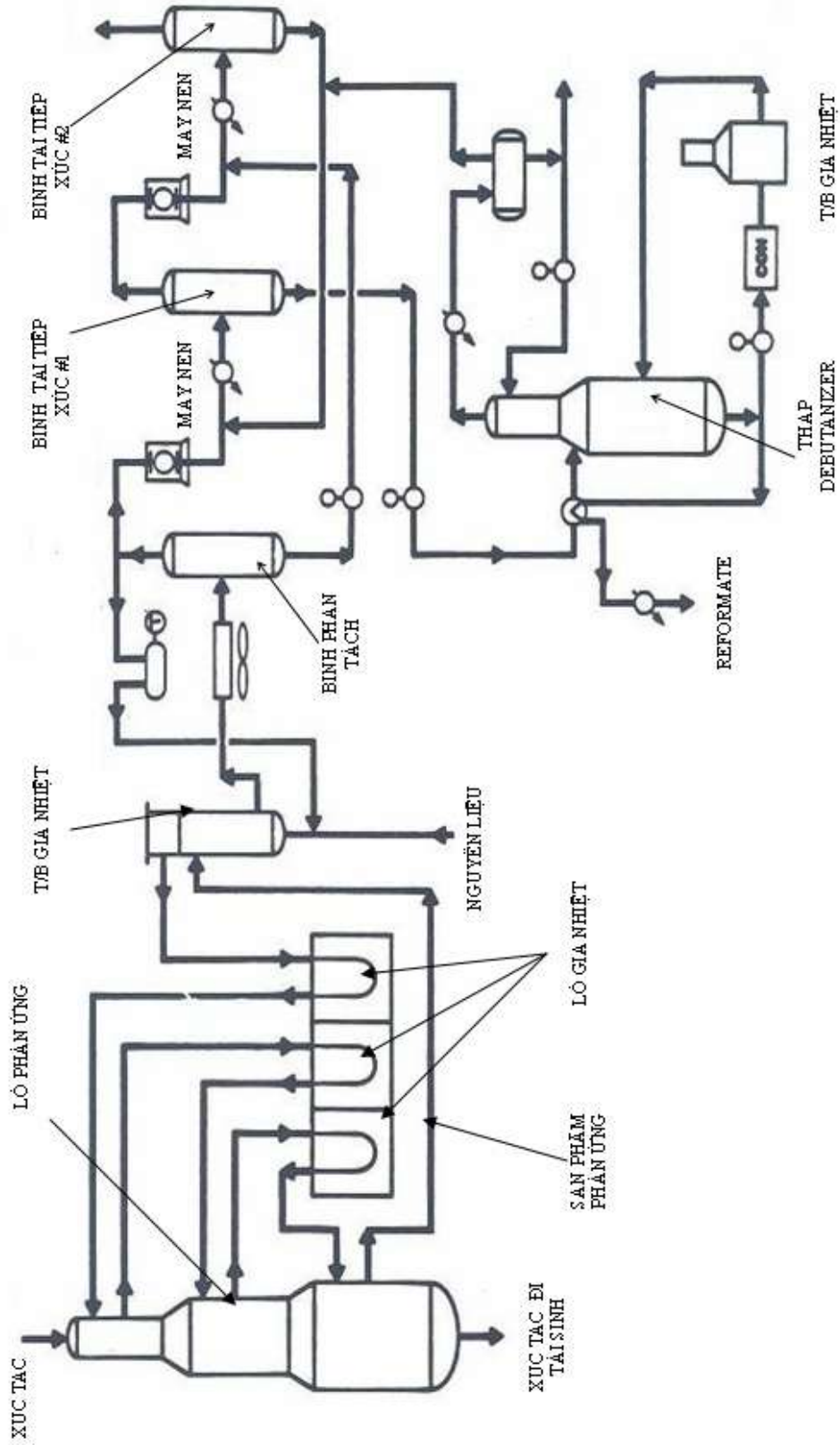
- Lò phản ứng;
- Thiết bị tái sinh xúc tác liên tục;
- Tháp chưng cất và ổn định sản phẩm;
- Bộ phận thu hồi và xử lý khí.

Sơ đồ công nghệ đã được đơn giản hoá của phân xưởng reforming được mô tả trong hình H-1.32. Đây là sơ đồ công nghệ điển hình được sử dụng rộng rãi hiện nay trong công nghiệp lọc hoá dầu. Quá trình luân chuyển các dòng công nghệ trong phân xưởng được mô tả ở các mục dưới đây.

a. Sơ đồ công nghệ

Phân xưởng Reforming xúc tác có thể ở dạng tái sinh xúc tác theo mẻ hoặc tái sinh xúc tác liên tục. Tuy nhiên, trong những năm gần đây các Nhà máy lọc hóa dầu mới hoặc nâng cấp đều sử dụng quá trình tái sinh xúc tác liên tục do công nghệ này có nhiều ưu điểm trong vận hành và nâng cao hiệu quả kinh tế. Trong khuôn khổ của giáo trình này chỉ trình bày thiết bị phản ứng reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục (Continuous Catalyst Regeneration-CCR). Với thiết bị tái sinh xúc tác này các lò phản ứng của phân xưởng Reforming có thể hoạt động liên tục mà không phải dừng để tái sinh xúc tác.

Sơ đồ công nghệ khái quát của quá trình reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục được mô tả trong các hình vẽ H-1.32A, H-1.32B. Thuyết minh cho các đường dòng công nghệ của quá trình reforming theo sơ đồ công nghệ này sẽ được trình bày trong các mục dưới đây.



HÌNH H-1.32 A SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ PHÂN XỬ ĐƯỜNG REFORMING TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC



Hình h-1.32b Hình ảnh phân xưởng reforming

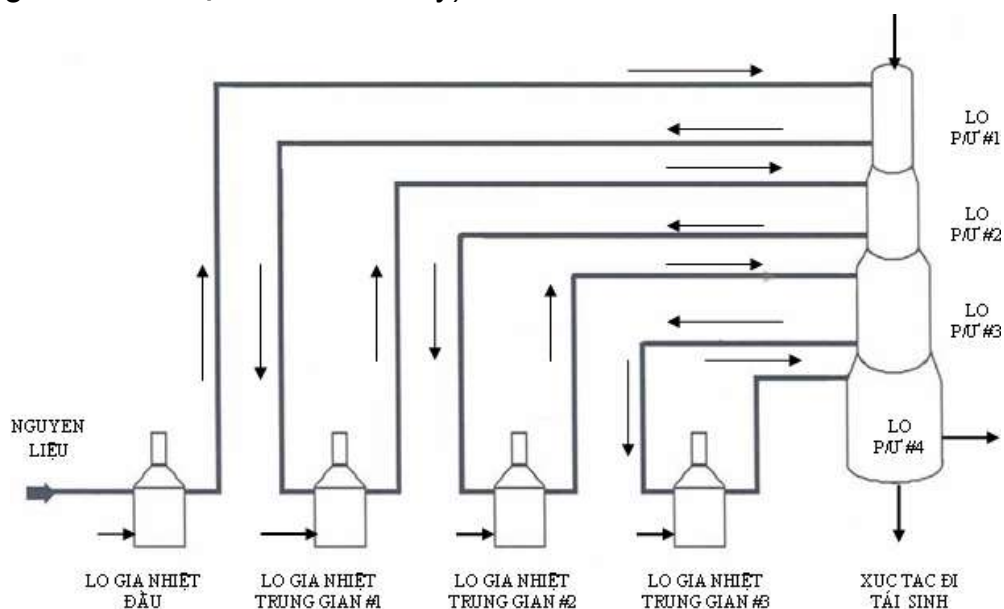
Trong lò phản ứng

Nguyên liệu trước khi nạp vào lò phản ứng được trộn với khí hydro tuần hoàn và sau đó được gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp (khoảng 515-550 °C). Tuy nhiên, cần lưu ý, nhiệt độ này tùy thuộc vào công nghệ áp dụng và loại nguyên liệu. Nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu này được nâng lên nhờ thiết bị trao đổi nhiệt giữa nguyên liệu và sản phẩm sau phản ứng. Sau khi ra khỏi thiết bị trao đổi nhiệt, nguyên liệu được đưa vào lò gia nhiệt để tiếp tục nâng nhiệt độ hỗn hợp tới giá trị thích hợp cho phản ứng xảy ra ở lò phản ứng đầu tiên.

Hỗn hợp nguyên liệu phản ứng với nhiệt độ thích hợp được đưa vào bình phản ứng đầu tiên. Tùy theo tính chất của nguyên liệu và yêu cầu chất lượng sản phẩm mà số lượng lò phản ứng yêu cầu có sự khác nhau (thông thường số lò phản ứng từ 3 đến 4). Do đa số các phản ứng chính trong quá trình reforming là phản ứng thu nhiệt, vì vậy, hỗn hợp phản ứng khi ra khỏi lò phản ứng thứ nhất lại được đưa qua lò gia nhiệt để nâng tới nhiệt độ thích hợp cho quá trình chuyển hóa tiếp theo. Quá trình tương tự lặp lại với các lò phản ứng tiếp theo cho đến lò phản ứng cuối cùng (xem sơ đồ dòng công nghệ trong hình vẽ H-1.32 và H-1.33).

Khi nguyên liệu chuyển động qua lớp xúc tác trong lò phản ứng trong điều kiện nhiệt độ và áp suất thích hợp, các cấu tử trong nguyên liệu sẽ thay đổi cấu trúc để biến đổi thành các sản phẩm (hydrocacbon thơm, Isome hóa) có trị số octan cao. Trong lò phản ứng xúc tác di chuyển từ trên xuống phía dưới và tách ra ở lò phản ứng cuối cùng, nguyên liệu sẽ đi theo hướng ngược chiều với chuyển động của xúc tác tạo ra khả năng tiếp xúc tốt giữa xúc tác và nguyên liệu.

Sản phẩm phản ứng từ lò phản ứng cuối cùng sẽ được làm nguội nhờ trao đổi với dòng nguyên liệu đưa vào lò phản ứng đầu tiên. Để tăng cường hiệu quả trao đổi nhiệt tận dụng nguồn nhiệt thừa người ta sử dụng loại thiết bị trao đổi nhiệt có cấu tạo đặc biệt (với Nhà bản quyền UOP sử dụng dạng thiết bị PAKINOX). Hỗn hợp sản phẩm phản ứng sau đó tiếp tục được làm mát bằng thiết bị trao đổi nhiệt không khí rồi đưa tới bình phân tách cao áp. Tại thiết bị tách cao áp, sản phẩm lỏng và khí khô (chủ yếu là H_2) được tách ra thành hai pha riêng biệt. Khí khô một phần lớn được đưa tuần hoàn trở lại trộn với nguyên liệu rồi quay lại lò phản ứng nhờ máy nén khí tuần hoàn. Một phần khí khô được nén tới áp suất thích hợp, xử lý tạp chất trước khi chuyển tới các hệ tiêu thụ khác (chủ yếu là các thiết bị xử lý bằng hydro và một phần dư thừa cho hệ thống khí nhiên liệu của Nhà máy).



Hình H-1.33 Sơ đồ công nghệ dòng nguyên liệu trong lò phản ứng

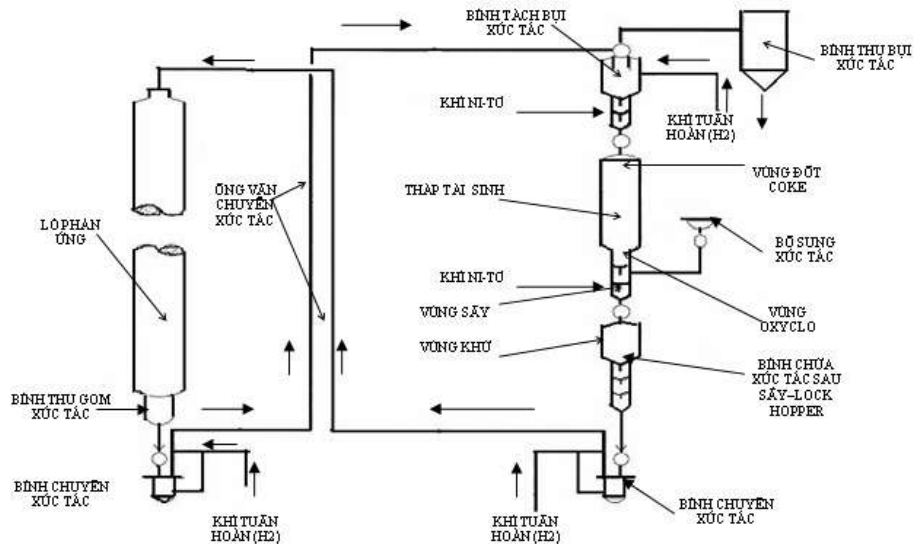
Sản phẩm hydrocarbon ngưng tụ được đưa tới các bình tái tiếp xúc khí khô rồi đưa tới tháp ổn định.

Trong bộ phận phân tách và ổn định sản phẩm chính

Sản phẩm lỏng ngưng tụ tách ra từ hệ thống phân tách cao áp được đưa tới tháp ổn định (Stabilizer). Tại tháp chưng cất này, sản phẩm lỏng được phân chia thành hydrocarbon nhẹ ở phần đỉnh (LPG) và Reformate ổn định ở đáy tháp. Sản phẩm LPG tương đối sạch có thể chuyển thẳng bể chứa sản phẩm LPG hỗn hợp hoặc tới bộ phận thu hồi xử lý khí để tách riêng biệt C_3 , C_4 (tùy theo từng thiết kế cụ thể). Tháp chưng cất được duy trì dưới áp suất thích hợp để đảm bảo sự hoạt động ổn định của tháp (đảm bảo lượng sản phẩm nhẹ ngưng tụ đủ lớn cho quá trình hồi lưu).

Trong thiết bị tái sinh

Xúc tác sau khi tham gia phản ứng hoạt tính bị giảm vì nhiều lý do như bị coke bao phủ, tâm hoạt tính kim loại (Pt) bị giảm (do hiện tượng kết tụ),... vì vậy xúc tác cần phải được tái sinh. Đối với thiết bị reforming có lớp xúc tác cố định thì sau thời gian hoạt động 2-3 năm thì cần phải tái sinh lại xúc tác và sau khoảng 2 đến 3 lần tái sinh thì phải thay thế xúc tác mới. Thiết bị phản ứng reforming với bộ phận tái sinh xúc tác liên tục (dạng thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động) thì xúc tác được tái sinh liên tục và tuần hoàn lại lò phản ứng. Nhờ thiết bị tái sinh xúc tác liên tục này mà cho phép lò phản ứng hoạt động với điều kiện tương đối ổn định theo thời gian như là xúc tác mới. Trong khuôn khổ tài liệu này chỉ đề cập đến dạng thiết bị tái sinh xúc tác liên tục, một dạng thiết bị sử dụng phổ biến hiện nay. Quá trình tái sinh và vận chuyển tuần hoàn xúc tác được mô tả trong hình vẽ H-1.34.



Hình H-1.34. Sơ đồ công nghệ tái sinh và tuần hoàn xúc tác liên tục

Xúc tác di chuyển liên tục từ lò phản ứng thứ nhất và tách ra khỏi lò phản ứng cuối cùng rồi thu vào bình thu gom xúc tác (Catalytic Collector), xúc tác sau đó lại chuyển sang bình chứa đặc biệt (Lift Engager) để từ đó dùng dòng khí tuần hoàn (hydrogen) chuyển xúc tác tới bình tách khí và các hạt bụi xúc tác bám theo (Disengager Hopper). Trong bình tách xúc tác này, xúc tác được sục bằng khí tuần hoàn để phân loại và tách các hạt xúc tác nhỏ cuốn theo dòng khí tuần hoàn về Bình thu gom bụi xúc tác bố trí ngay trong phân xưởng. Các hạt xúc tác có kích thước đủ lớn sẽ thu về đáy bình phân tách rồi tự chảy xuống tháp tái sinh nhờ trọng lực.

Quá trình tái sinh xúc tác liên tục về cơ bản có thể chia thành bốn giai đoạn chính:

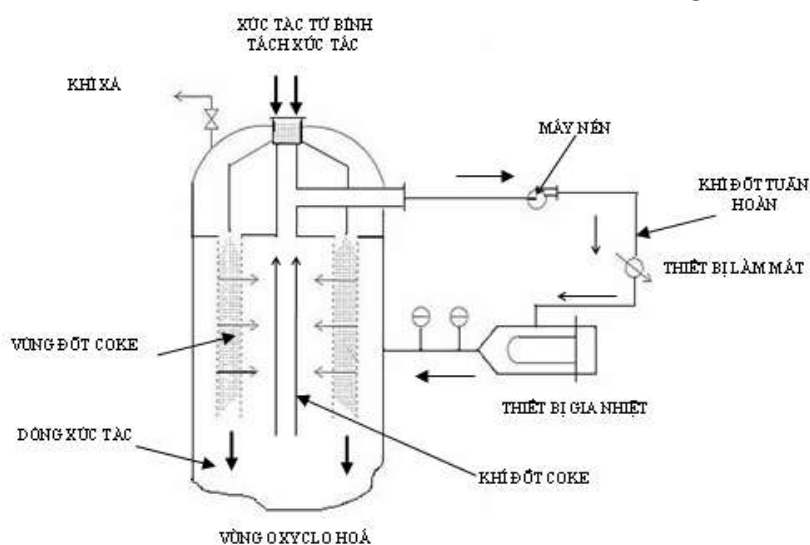
- Giai đoạn đốt coke trên bề mặt xúc tác
- Giai đoạn oxyclo hóa, phân tán kim loại trên xúc tác và điều chỉnh hàm lượng clo..
- Giai đoạn sấy khô;
- Giai đoạn khử bằng hydro.

Trong bốn bước tái sinh xúc tác nêu trên thì ba bước đầu thực hiện trong tháp tái sinh xúc tác, bước thứ tư thực hiện trong phễu chứa xúc tác sau sấy (LOCK HOPPER).

Vùng đốt Coke

Xúc tác trước tiên được đốt coke bám trên bề mặt, quá trình này được thực hiện tại vùng đốt cốc trên đỉnh của tháp tái sinh. Từ trên bình phân tách xúc tác, xúc tác chảy xuống khoang trụ có tiết diện là hình vành khăn các tường ngăn có dạng lưới giữ xúc tác chuyển động phía trong nhưng cho phép dòng không khí có chứa ô-xy chuyển động xuyên qua để tạo phản ứng cháy. Không khí nóng để tái sinh xúc tác có chứa ô-xy chuyển động theo hướng tâm từ bên ngoài vào phía bên trong của lớp đệm xúc tác có hình vành khăn. Hỗn hợp khí cháy được tuần hoàn nhờ một máy nén khí một phần được thải ra ngoài. Để máy nén khí hoạt động trong bền khí tuần hoàn từ trong buồng đốt được làm nguội trước khi đưa vào máy nén.

Xúc tác sẽ được đốt cốc trong quá trình chuyển động từ trên xuống dưới, chiều dài của vùng đốt và tốc độ chuyển động của xúc tác được tính toán để sao cho khi xúc tác ra khỏi vùng đốt coke thì lượng coke bị đốt phải đạt yêu cầu cho quá trình tái sinh. Quá trình đốt Coke được mô tả trong hình vẽ H-1.35.



Hình H-1.35 Sơ đồ công nghệ & thiết bị vùng đốt coke

Vùng oxyclo hóa, phân tán kim loại trên xúc tác và điều chỉnh hàm lượng clo

Quá trình Ô-xy hoá, phân tán kim loại trên xúc tác và hiệu chỉnh hàm lượng clo trong xúc tác (gọi tắt là quá trình oxyclo hoá) được thực hiện tại vùng ô-xy/clo hoá nằm ngay phía dưới vùng đốt coke. Xúc tác di chuyển từ trên xuống, khi nóng có chứa clo hữu cơ đưa từ phía dưới lên tiếp xúc với xúc tác. Tại đây quá trình ô-xy hoá, phân tán kim loại và hiệu chỉnh hàm lượng clo xảy ra.. Không khí từ phía vùng sấy đi lên được tách ra, gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp và được bổ sung thêm lượng clo thích hợp rồi đưa vào vùng phản ứng.

Vùng sấy

Quá trình sấy xúc tác thực hiện trong vùng sấy của thiết bị tái sinh. Vùng sấy xúc tác nằm ở phía dưới vùng oxyclo hoá. Trong vùng này, xúc tác đi từ phía trên xuống dưới dạng lớp đệm hình trụ, khí sấy nóng đi từ phía dưới lên. Để mang hơi ẩm từ xúc tác theo, tác nhân sấy sử dụng là không khí. Để quá trình sấy đạt tối ưu, không khí sấy trước khi vào vùng sấy được đốt nóng nhờ một thiết bị gia nhiệt.

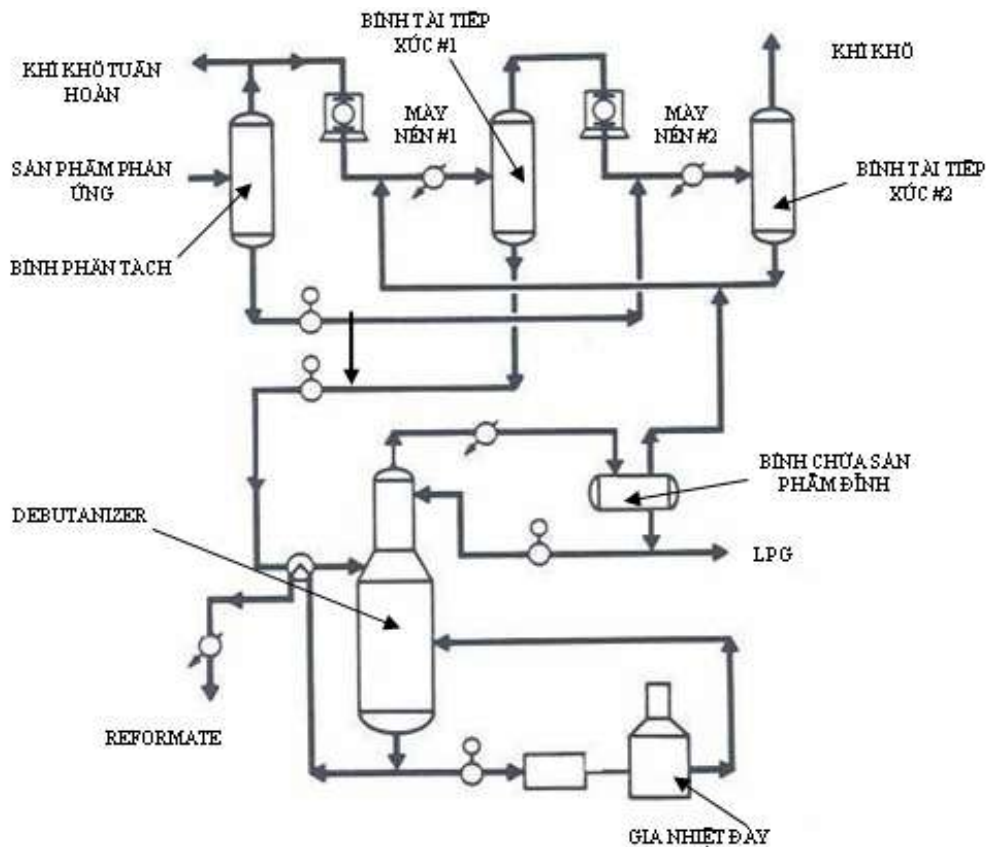
Vùng khử kim loại trên xúc tác

Quá trình khử kim loại trên xúc tác (thường là Pt) được thực hiện trong vùng khử. Vùng khử nằm trên đỉnh của bình chứa và khử xúc tác sau vùng sấy khô (LOCK HOPPER). Khí hydro sẽ được sử dụng để khử kim loại trên xúc tác. Trong vùng khử, xúc tác chuyển động từ trên xuống, khí khử nóng chuyển động qua lớp xúc tác từ dưới lên. Khí hydro sử dụng cho quá trình khử phải có độ tinh khiết nhất định, vì vậy thông thường một thiết bị làm sạch khí hydro được lắp đặt trong phạm vi của hệ thống tái sinh xúc tác nhằm phục vụ cho mục đích này. Xúc tác sau khi khử và phân tán kim loại thu gom xuống phía dưới bình chứa, một phần chuyển tới bình chứa và vận chuyển xúc tác (Lift Engager). Xúc tác từ bình chứa đặc biệt này sẽ được vận chuyển tới vùng sục (Surge Zone) ở phía trên lò phản ứng số 1 nhờ hệ thống khí áp suất cao. Xúc tác sẽ chảy từ bình chứa vùng sục xuống bình phản ứng thứ nhất, thứ hai,... cho đến bình phản ứng cuối cùng rồi được tách ra và thu về bình thu gom xúc tác (catalytic Collector) hoàn thành một chu trình tuần hoàn khép kín.

Một số phân xưởng Reforming mới thiết kế, xây dựng thì vùng khử được bố trí sau bình Lock Hopper và được đặt ở ngay trên đỉnh của lò phản ứng số 1 (với thiết kế cũ đây là vùng sục), các quá trình khác cũng tương tự như với các thiết kế trước.

Trong bộ phận tách khí khô (Net Gas)

Khí khô giàu hydro từ bộ phận lò phản ứng đưa sang vùng phân tách pha còn kéo theo nhiều hydrocacbon được đưa tới bình phân tách cao áp. Một phần khí khô tách ra ở đỉnh bình tách được cho tuần hoàn lại lò phản ứng nhờ máy nén tuần hoàn, phần khí còn lại được nén tiếp tới áp suất gấp đôi áp suất ở bình phân tách. Khí nén này được tái tiếp xúc với hydrocacbon từ bình tái tiếp xúc bậc hai đưa sang. Hỗn hợp khí khô và hydrocacbon được đưa vào bình tái tiếp xúc bậc một. Tại bình tái tiếp xúc bậc một: khí khô sẽ lại tách ra khỏi pha lỏng trong bình rồi lại được nén nhờ máy nén bậc hai, hydrocacbon lỏng thu về đáy bình rồi đưa tới tháp ổn định (Debutanizer). Khí nén từ máy nén bậc hai lại được tiếp xúc với hydrocacbon lỏng từ đáy bình phân tách, sau đó hỗn hợp được làm nguội rồi đưa vào bình tái tiếp xúc bậc hai. Tại bình tái tiếp xúc bậc hai: khí khô được tách ra ở đỉnh của bình tái tiếp xúc để đưa đi xử lý tiếp còn chất lỏng hydrocacbon được đưa trở lại tiếp xúc với khí đi ra máy nén bậc một. Sơ đồ hệ thống tái tiếp xúc tách khí khô được trình bày trong hình vẽ H-1.36. Nhờ hệ thống tách tái tiếp xúc nhiều bậc phần lớn reformat và LPG được tách ra khỏi dòng khí khô nhờ đó dòng khí khô có độ tinh khiết cao (hàm lượng khí H₂), hiệu suất thu hồi sản phẩm reformat được cải thiện.



Hình h-1.36. Sơ đồ công nghệ bộ phận tách khí khô (net gas)

b. Quá trình công nghệ

Nguyên liệu

Nguyên liệu của quá trình reforming là phân đoạn Naphtha nặng từ phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển (HSR), Naphthas (có nhiệt độ sôi trong khoảng 82-190⁰C) và phân đoạn Naphtha nặng của quá trình hydrocracking. Để nguyên liệu đáp ứng được yêu cầu của lò phản ứng thì nguyên liệu phải được xử lý trước bằng hydro trong phân xưởng NHT (Naphtha Hydrotreater) nhằm loại bỏ các tạp chất, các chất gây ngộ độc xúc tác như kim loại, các hợp chất ôxy, nước, ni-tơ và các hợp chất lưu huỳnh. Ngoài chức năng làm sạch nguyên liệu, phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro còn hiệu chỉnh phân đoạn cất phù hợp yêu cầu cho quá trình reforming.

Chất lượng của sản phẩm phụ thuộc nhiều vào thành phần hóa học của nguyên liệu. Tính chất của nguyên liệu được đánh giá sơ bộ dựa trên thành phần của bốn nhóm hydrocacbon chính là: Parafins, Olefins, Naphthenes và Aromatics (PONA). Để thuận tiện cho việc đánh giá tính chất của nguyên liệu trong thực tế người ta gọi tắt là chỉ số PONA và lấy chỉ số này để đánh giá chất lượng, mô tả thành phần chính của nguyên liệu.

Nhóm hydrocacbon Parafins và Naphthenes tham gia hai dạng phản ứng vòng hóa và isome hóa để tạo ra các cấu tử hydrocacbon có trị số octan cao. Nếu sử dụng nguyên liệu chứa nhiều parafins có khối lượng phân tử thấp thì khuynh hướng phản ứng cracking tạo ra butan và hydrocacbon nhẹ là cao, do vậy, hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm sẽ không cao. Ngược lại, nếu trong nguyên liệu chứa nhiều phân đoạn hydrocacbon có nhiệt độ sôi cao (trên 204 ⁰C) thì các thành phần này dễ bị bẻ gãy tạo coke bám trên bề mặt xúc tác. Đó là những phân tích mang tính lý thuyết. Trong thực tế thiết kế, vận hành phân xưởng reforming hiện nay, thông thường nguyên liệu được xem là đạt yêu cầu cho quá trình reforming cần phải đáp ứng được tiêu chuẩn công nghệ sau đây:

Bảng 1.1. Bảng tiêu chuẩn công nghệ cho quá trình reforming

| Thông số | Đơn vị đo | Yêu cầu |
|--------------------------------|-------------------|-----------|
| Tỷ trọng | - | 0,72-0,75 |
| Khoảng nhiệt độ sôi | (⁰ C) | 80-145 |
| Hàm lượng lưu huỳnh tổng (max) | ppm-Kl | 0,5 |
| Hàm lượng Ni-tơ tổng (max) | ppm-Kl | 0,5 |
| Hàm lượng Clo tổng (max) | ppm-Kl | 0,5 |
| Chì (max) | ppb-Kl | 20 |

| Thông số | Đơn vị đo | Yêu cầu |
|-------------|-----------|---------|
| Asene (max) | ppb-Kl | 1 |
| Đồng (max) | ppb-Kl | 5 |
| Nước (max) | ppm-Kl | 2 |

Xúc tác

Tất cả các xúc tác cho công nghệ reforming được sử dụng thông dụng hiện nay trên thế giới đều chứa Platinium kim loại (Pt) trên nền chất mang là ô xít nhôm (Al_2O_3) hoặc hỗn hợp ô xít nhôm và ô xít silic ($Al_2O_3-SiO_2$). Những loại xúc tác thế hệ mới hầu hết được bổ sung thêm thành phần rhenium (Re) cùng với platinium để tạo cho xúc tác khả năng bền vững, ổn định hơn và có thể hoạt động được ở điều kiện áp suất thấp hơn. Xúc tác Pt/ Al_2O_3 là loại xúc tác hai chức năng (lưỡng chức), trong đó Pt mang chức năng ôxy hóa khử xúc tiến các phản ứng hydro và dehydro hóa, Al_2O_3 có tính a xít, đóng vai trò thúc đẩy các phản ứng isome hóa, hydrocracking.

Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc vào diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và hàm lượng của Pt, Clo trong xúc tác. Hoạt tính của xúc tác còn bị ảnh hưởng bởi các tạp chất có hại chứa trong nguyên liệu như: các hợp chất lưu huỳnh, hợp chất chứa Ni-tơ, nước và một số kim loại (chì, asen). Chính vì vậy, nguyên liệu của quá trình reforming cần phải có độ sạch cao, trước khi đưa tới lò phản ứng nguyên liệu thường phải được xử lý bằng hydro. Hoạt tính của xúc tác sẽ giảm trong quá trình vận hành do coke bám trên bề mặt, hiện tượng kết tụ của các hạt kim loại (Pt) và mất thành phần Clo trong xúc tác. Hoạt tính của xúc tác có thể được khôi phục bằng quá trình đốt coke, phân tán lại kim loại và hiệu chỉnh hàm lượng Clo trong xúc tác. Đối với dạng thiết bị reforming hoạt động tái sinh bán liên tục thì khoảng từ 6-24 tháng cần phải tiến hành tái sinh xúc tác một lần (tùy thuộc vào chất lượng xúc tác, nguyên liệu). Hoạt tính của xúc tác sẽ bị giảm trong quá trình hoạt động, vì vậy, điều kiện vận hành cũng phải thay đổi cho phù hợp (tăng nhiệt độ phản ứng khi tuổi xúc tác cao). Xuất phát từ những đòi hỏi trên của thực tế mà công nghệ reforming tái sinh xúc tác được liên tục đưa vào sử dụng để khắc phục hiện tượng không ổn định điều kiện phản ứng và nâng cao chất lượng sản phẩm, hiệu quả kinh tế.

Các phản ứng

Quá trình reforming được sử dụng để thay đổi cấu trúc phân tử Naphtha có trị số Octan thấp thành sản phẩm reformate có chỉ số Octane cao nhờ sử dụng xúc tác chứa Platinium hoặc hỗn hợp Platinium và Rhenium. Trị số Octan của Naphtha nặng được tăng lên nhờ các quá trình: Dehydro hóa các

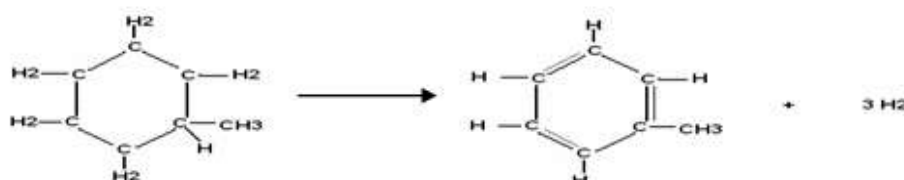
Naphtenes tạo hydrocacbon thơm (aromatics), dehydro hóa hydrocacbon dẫn xuất vòng năm cạnh (Alkylcyclopentanes) thành hydrocacbon thơm (aromatics), Isome hóa và hydrocracking.

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình reforming bao gồm:

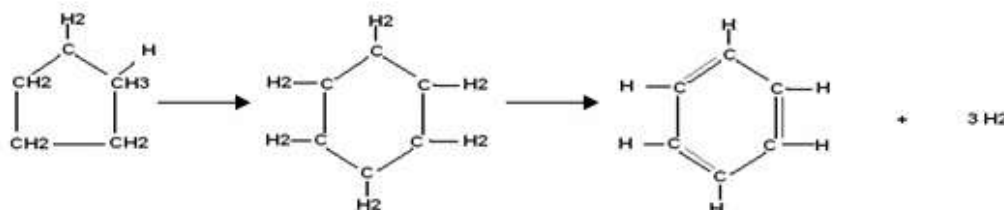
Phản ứng dehydro hóa

Đây là phản ứng thu nhiệt lớn có tốc độ phản ứng nhanh nhất trong các phản ứng diễn ra trong quá trình reforming làm giảm nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ban đầu. Chính vì vậy mà giữa các lò phản ứng cần có lò đốt trung gian để nâng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tới giá trị thích hợp nhằm duy trì điều kiện phản ứng và tăng tốc độ của quá trình. Các phản ứng dehydro hóa lại bao gồm các phản ứng:

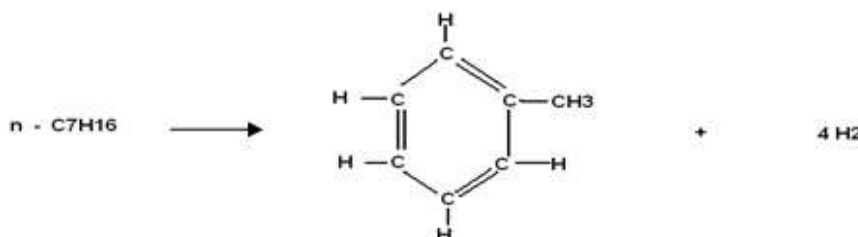
- Dehydro hóa Naphtenes thành hydrocacbon thơm (aromatics):



- Dehydro hóa hydrocacbon dẫn xuất vòng năm cạnh (Alkylcyclopentanes) thành hydrocacbon thơm (aromatics):



- Dehydro hóa đóng vòng parafins thành hydrocacbon thơm (aromatics):



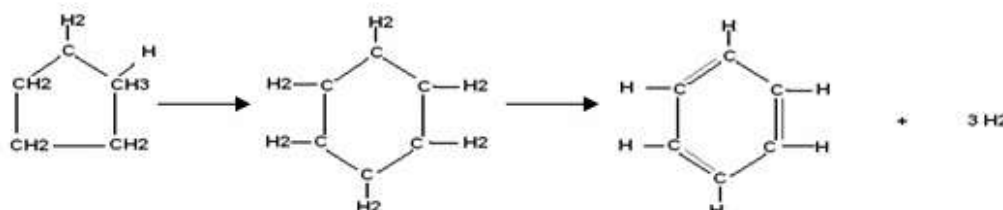
Để tăng hiệu suất thu hồi sản phẩm hydrocacbon thơm bằng các giải pháp:

- Tăng nhiệt độ phản ứng;
- Giảm áp suất phản ứng;
- Giảm lưu lượng dòng;
- Giảm tỷ lệ mol hydro/hydrocacbon.

Phản ứng isome hóa

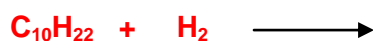
Các phản ứng isome hóa parafins và cyclopentan tạo ra các sản phẩm có trị số octane thấp hơn so với hydrocacbon thơm. Các phản ứng isome hóa bao gồm:

- Phản ứng isome hóa parafins thành isoparafins
- Phản ứng isome hóa alkylcyclopentanes thành cyclohexanes và sau đó chuyển hoá thành Benzen:



Phản ứng hydrocracking

Phản ứng hydrocracking là phản ứng tỏa nhiệt tạo ra các sản phẩm lỏng nhẹ và khí. Các phản ứng hydrocracking có tốc độ tương đối chậm vì vậy thường xảy ra ở vùng cuối của thiết bị phản ứng. Đây là nhóm phản ứng không mong muốn vì vậy cần tạo điều kiện phản ứng và nguyên liệu hạn chế tối đa quá trình này. Các phản ứng chính diễn ra như sau:



c. Tính chất sản phẩm và ứng dụng

Sản phẩm thu được từ quá trình reforming bao gồm xăng có trị số octan cao (reformate), hydrocacbon thơm (Benzen; p-xylene; Toluen) khí hydro và một lượng nhỏ LPG. Tùy theo mục đích cụ thể của phân xưởng (chỉ sản xuất nhiên liệu hay sản xuất kết hợp nhiên liệu và nguyên liệu cho hóa dầu) mà tỷ lệ xăng có trị số octan cao hay các sản phẩm hydrocacbon thơm được xem là sản phẩm chính và điều chỉnh tỷ lệ phù hợp.

Xăng reforming (reformate)

Tùy theo nguyên liệu sử dụng, xăng reforming có trị số octan cao (khoảng 100-105 RON) là thành phần quan trọng để pha xăng cao cấp. Xăng reforming thường được khống chế có thành phần olefins không quá 2%TT, Naphthens không quá 10%TT còn lại là iso-parafins và aromatics.

Hydrocacbon thơm

Ngoài xăng reforming với Nhà máy lọc hóa dầu có sản xuất các sản phẩm hóa dầu (các loại sợi tổng hợp, dung môi...) thì phân xưởng reforming còn có chức năng quan trọng là sản xuất các hợp chất thơm làm nguyên liệu cho các quá trình này. Các hydrocacbon thơm nhận được từ quá trình reforming là Benzen, Toluen và Xylen (thường gọi tắt ba sản phẩm này là BTX).

Từ Bezen sẽ điều chế nguyên liệu sản xuất sợi polyamit, capron. Từ PXylen điều chế PTA (Pure Tetraphtalic Acide) làm nguyên liệu sản xuất sợi tổng hợp polyeste.

Để thu sản phẩm BTX có độ tinh khiết cao đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu cho hóa dầu, thì sơ phân xưởng reforming bình thường phải bổ sung thêm cụm thiết bị tách BTX.

Khí khô giàu Hydro

Một trong sản phẩm phụ nhưng rất quan trọng trong quá trình reforming là khí khô (net gas) có chứa hàm lượng khí hydro cao. Khí hydro một phần được đưa tuần hoàn trở lại lò phản ứng phần còn lại được nén tiếp lên áp suất cao qua hệ thống tái tiếp xúc nhiều bậc để thu khí có độ tinh khiết cao. Khí khô chứa nhiều hydro sẽ được đem đi xử lý tiếp để tách tạp chất độc hại (clo, lưu huỳnh,...) rồi đưa tới cho mục đích sử dụng khác. Phần lớn lượng hydro thu được từ quá trình reforming sử dụng cho các quá trình xử lý bằng hydro như LCO Hydrotreater, VDO Hydrotreater, FCC Naphtha Hydrotreater, Naphtha Hydrotreater (NHT),... Với Nhà máy lọc hóa dầu sử dụng nguyên liệu sạch ít phân xưởng xử lý hydro thì lượng hydro thu được từ quá trình reforming đủ để phục vụ cho nhu cầu này. Trong trường hợp Nhà máy nhiều phân xưởng xử lý bằng hydro, lượng hydro từ quá trình reforming có thể không đủ đáp ứng nhu cầu nội tại thì cần phải xây dựng thêm phân xưởng sản xuất hydro. Chính vì vậy khí hydro từ quá trình reforming đóng vai trò quan trọng trong việc tiết kiệm chi phí đầu tư phân xưởng sản xuất hydro và nâng cao hiệu suất thu hồi toàn bộ nhà máy (do không phải dùng hydrocacbon sản xuất khí hydro).

Khí hóa lỏng (LPG)

Trong quá trình reforming một lượng nhỏ khí hóa lỏng được tạo ra do quá trình cracking, khí này tương đối sạch được đưa thẳng tới bể chứa LPG sản phẩm hoặc đưa tới phân xưởng thu hồi xử lý khí.

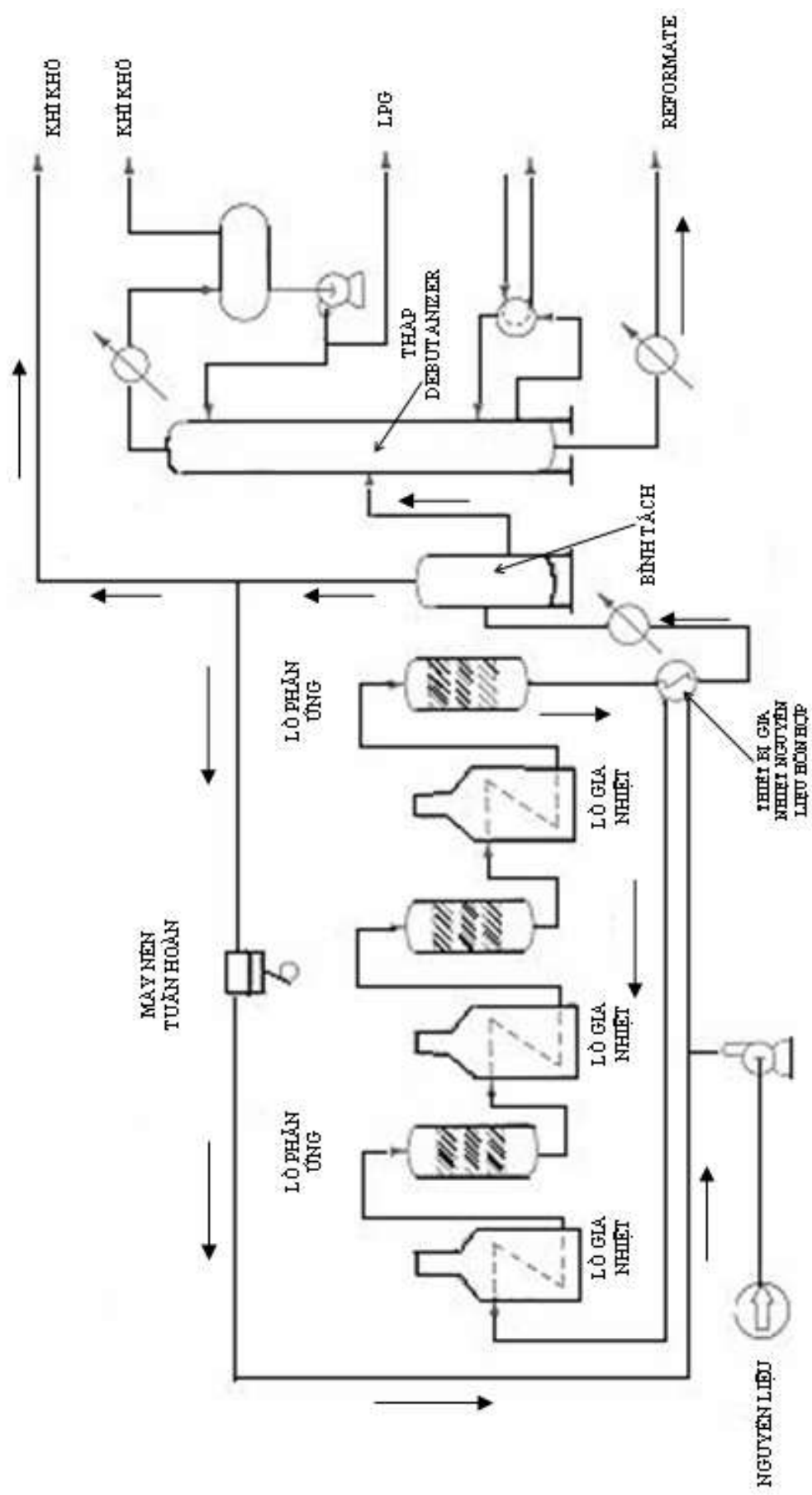
1.3.2.2. Các bản quyền công nghệ

a. Giới thiệu chung

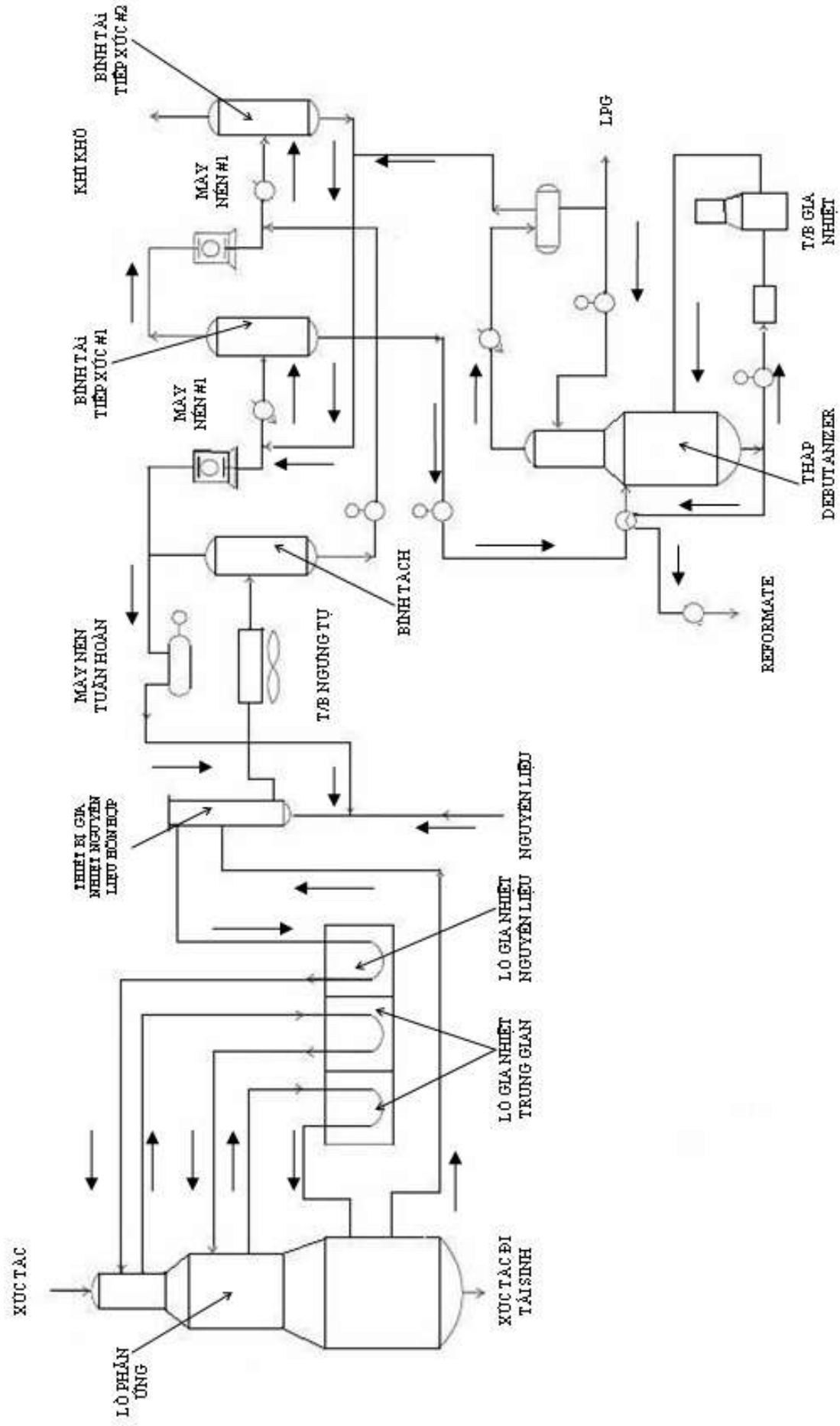
Có rất nhiều bản quyền công nghệ cho quá trình reforming như: Công nghệ Plateforming của UOP; Powerforming của ExxonMobil; Ultraforming của

Amoco; Catalytic Reforming của Englhard; magnaorming của ARCO, Rheniforming của Chevron và Reforming của Axens (trước đây là IFP). Mỗi công nghệ có một ứng dụng và đặc điểm riêng tuy nhiên có thể chia thành hai dạng công nghệ: công nghệ tái sinh xúc tác liên tục và công nghệ tái sinh xúc tác bán liên tục. Hiện nay trên thế giới phổ biến sử dụng loại tái sinh xúc tác liên tục do có những ưu điểm nổi bật.

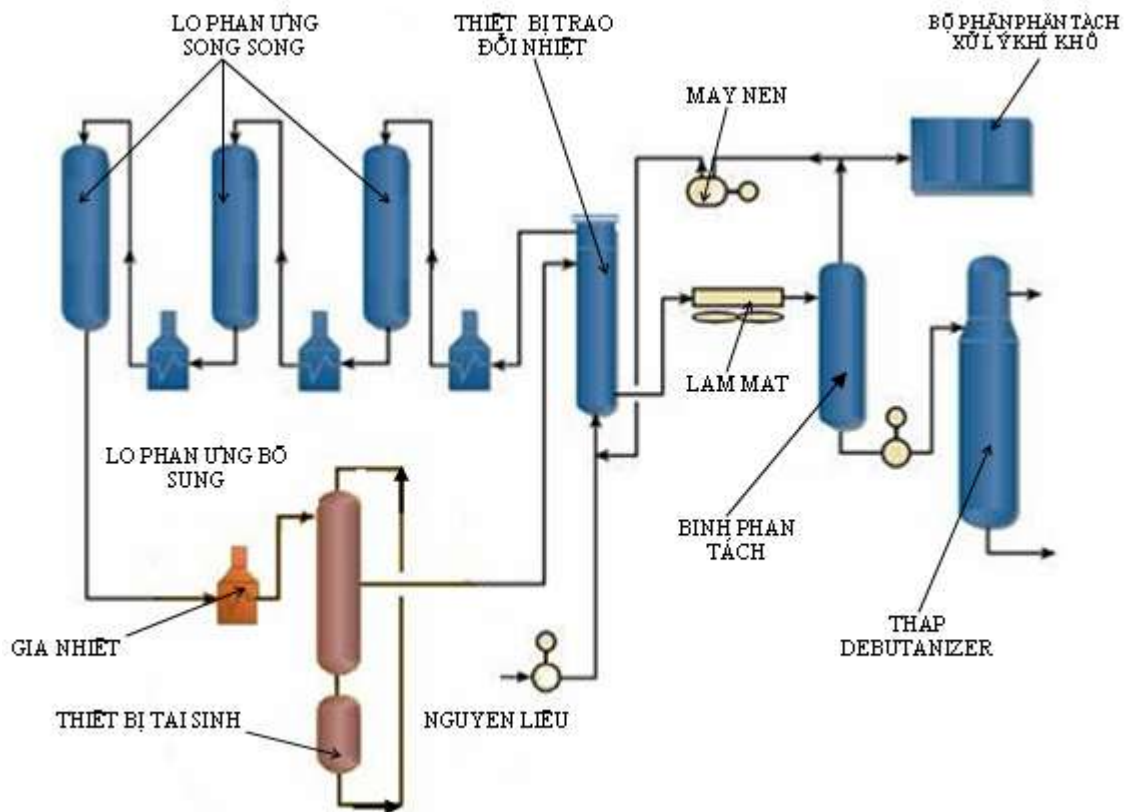
Ngoài ra quá trình reforming được chia thành hai loại theo kết cấu thiết bị phản ứng: loại có các lò phản ứng xếp chồng (stack) và loại xếp song song (side-by-side). Công nghệ reforming hiện nay có hai Nhà bản quyền chiếm thị phần lớn là UOP (Hoa kỳ) và Axens (Pháp). Công nghệ của UOP đại diện cho dạng lò phản ứng kiểu xếp chồng. Công nghệ của Axens đại diện cho dạng lò phản ứng xếp song song. Các dạng thiết bị phản ứng reforming đang được sử dụng chủ yếu hiện nay được trình bày trong các hình vẽ H-1.37 A, B, C.



HÌNH H-1.37A SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ REFORMING KIỂU LÒ PHẢN ỨNG
KIỂU SONG SONG (SIDE-BY-SIDE)



HÌNH H.1.37B SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ REFORMING KIỂU LÒ PHÂN ỨNG
KIỂU XẾP CHỖNG (STACK)



Hình H-1.37c. Sơ đồ công nghệ reforming phối hợp

b. Ưu việt của quá trình reforming tái sinh xúc tác liên tục

Kiểu công nghệ reforming với hệ thống tái sinh xúc tác liên tục (do vậy có dòng xúc tác chuyển động trong thiết bị phản ứng) có một số ưu điểm so với công nghệ reforming có lớp đệm xúc tác cố định:

- Cho phép hoạt động ở điều kiện khắc nghiệt hơn để tạo ra xăng có trị số octan cao;
- Xúc tác được tái sinh liên tục cho phép lò phản ứng hoạt động ở áp suất thấp và tốc độ khí tuần hoàn thấp, do vậy hiệu suất thu hồi sản phẩm reformate và khí hydro tối đa với chi phí phụ trợ ở mức tối thiểu.
- Các lò phản ứng được xếp chồng lên nhau (xem hình H-1.37B) do vậy yêu cầu diện tích mặt bằng lắp đặt ít. Chi phí đường ống công nghệ thấp;
- Giữa lò phản ứng và thiết bị tái sinh dễ dàng cô lập với nhau, cho phép ngừng thiết bị tái sinh để bảo dưỡng một cách độc lập mà không làm gián đoạn hoạt động của lò phản ứng (tuy nhiên thời gian ngừng cũng chỉ giới hạn trong thời gian nhất định);
- Sản phẩm khí hydro thu được liên tục và có thành phần ổn định;
- Khả năng hoạt động mềm dẻo hơn cho phép tối ưu hoạt động phân xưởng và xử lý sự cố dễ hơn mà không cần ngừng phân xưởng.

1.3.3. Cấu tạo thiết bị và nguyên lý hoạt động

Quá trình reforming bao gồm các bộ phận chính:

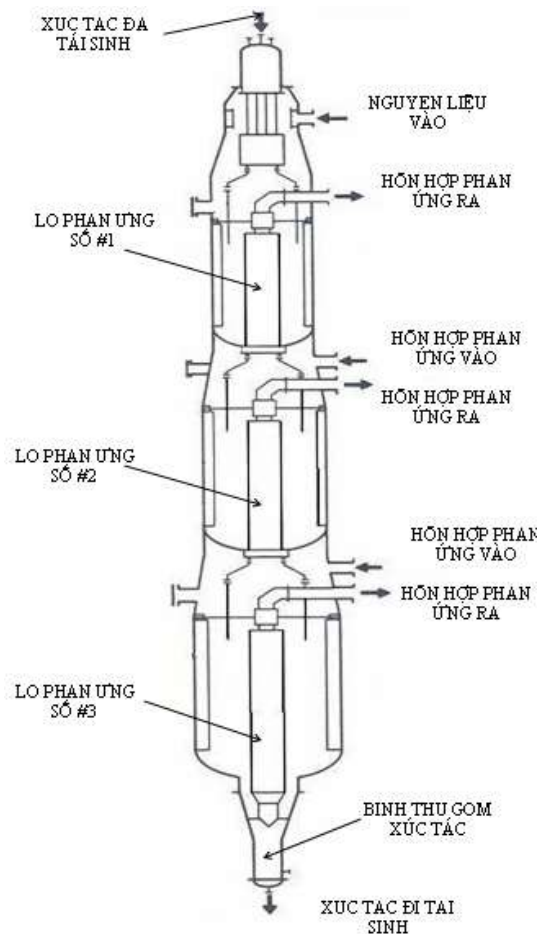
- Thiết bị phản ứng;
- Thiết bị tái sinh xúc tác;
- Thiết bị phân tách và ổn định sản phẩm (bao gồm tách khí khô và tháp chưng luyện)

Mặc dù có nhiều dạng thiết bị reforming khác nhau, tuy nhiên trong khuôn khổ giáo trình này chỉ trình bày cấu tạo thiết bị của công nghệ reforming có hệ thống tái sinh xúc tác liên tục (lớp xúc tác chuyển động). Vì đây là công nghệ tiên tiến được áp dụng phổ biến trên thế giới hiện nay, mặt khác, ở Việt nam công nghệ này sẽ được áp dụng công nghệ này trong các Nhà máy lọc hóa dầu.

1.3.3.1. Thiết bị phản ứng

Bộ phận thiết bị phản ứng bao gồm các thiết bị chính:

- Lò phản ứng;
- Thiết bị gia nhiệt.



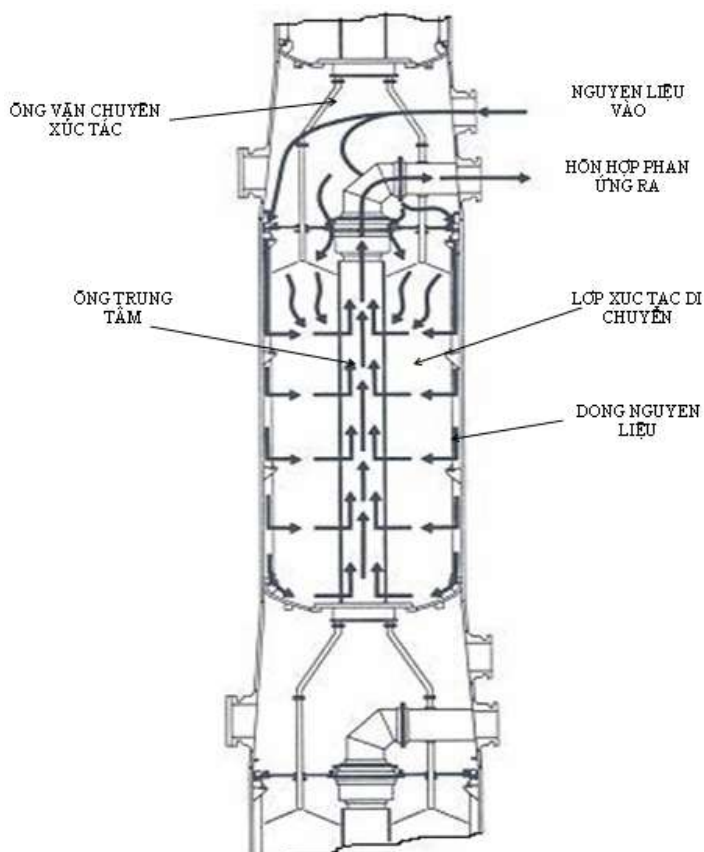
Hình H-1.38. Cấu tạo chung lò phản ứng (kiểu xếp chồng)

a. Lò phản ứng

Lò phản ứng của quá trình reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục được xếp chồng lên nhau (tùy theo nguyên liệu mà số lò phản ứng khác nhau, nhưng thông thường có từ 3 tới 4 lò phản ứng trong một phân xưởng reforming). Theo kết cấu này, xúc tác chảy từ phía trên xuống lần lượt qua các lò phản ứng rồi tách ra ở đáy lò phản ứng cuối cùng rồi thu về bình thu gom xúc tác trước khi chuyển tới bình lưu trữ và vận chuyển xúc tác (Lift Engager). Nguyên liệu phản ứng được đưa vào từng lò phản ứng nối tiếp nhau, qua mỗi lò phản ứng hỗn hợp nguyên liệu lại được đưa ra khỏi lò để gia nhiệt bổ sung (do đa số các phản ứng trong quá trình reforming là phản ứng thu nhiệt). Trong từng lò phản ứng, nguyên liệu và xúc tác chuyển động theo hướng chéo dòng. Cấu tạo chung của lò phản ứng xếp chồng được mô tả trong hình H-1.38.

Các lò phản ứng reforming có cấu tạo tương tự nhau vùng phản ứng chỉ có khác nhau về thể tích thiết bị do đặc điểm của các giai đoạn phản ứng khác nhau và do yêu cầu về kết cấu. Các lò phản ứng đầu tiên có khác biệt đôi chút về kết cấu do yêu cầu nạp xúc tác ban đầu và thu gom xúc tác.

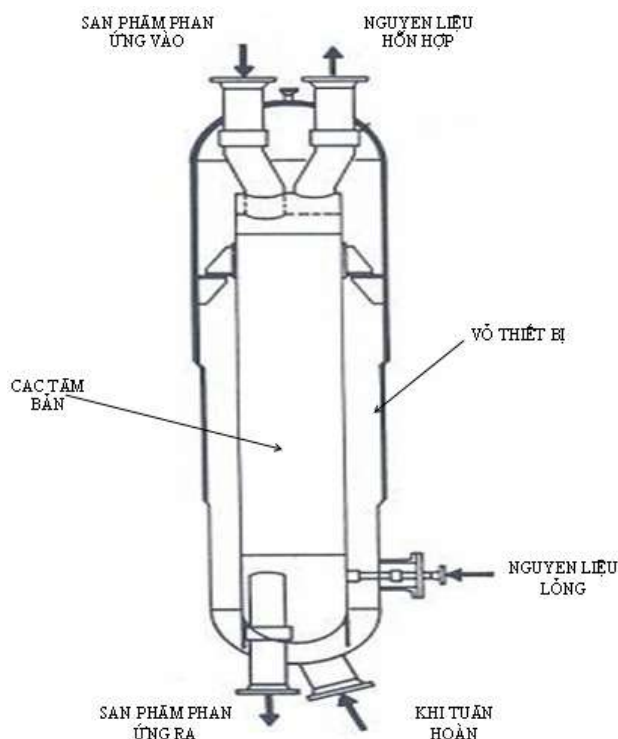
Cấu tạo bên trong của một lò phản ứng reforming được mô tả trong hình vẽ H-1.39.



Hình H-1.39 Cấu tạo bên trong lò phản ứng reforming

Lò phản ứng reforming là bình hình trụ, ở giữa là ống trung tâm thu hồi dòng sản phẩm sau phản ứng. Sắt vỏ ngoài của lò phản ứng là khe vận chuyển, phân phối nguyên liệu đi vào vùng phản ứng. Ở giữa ống trung tâm và khe phân phối nguyên liệu là lớp đệm xúc tác chuyển động liên tục đồng thời là vùng diễn ra phản ứng khi nguyên liệu tiếp xúc với xúc tác. Trong lò phản ứng xúc tác di chuyển từ trên xuống phía dưới lò phản ứng nhờ trọng lực, còn nguyên liệu chuyển động vuông góc (hoặc chéo) với dòng xúc tác. Hỗn hợp nguyên liệu và sản phẩm phản ứng được thu về ống trung tâm rồi đưa ra ngoài gia nhiệt bổ sung rồi đưa vào lò phản ứng kế tiếp.

b. Thiết bị gia nhiệt

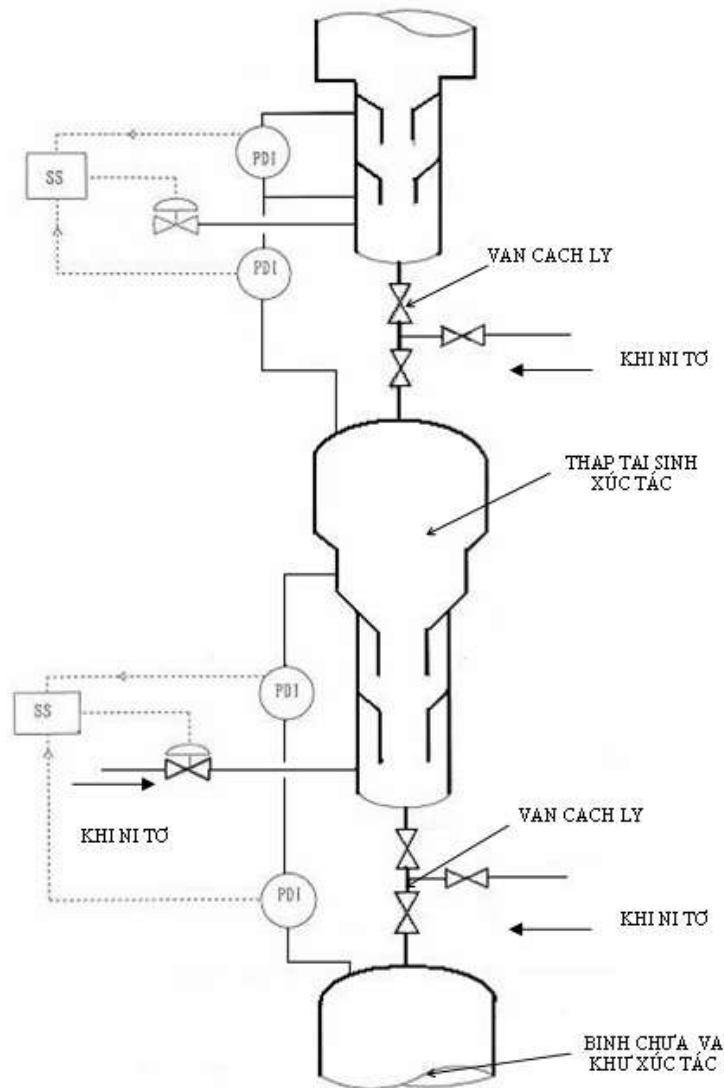


Hình H-1.40 Thiết bị trao đổi nhiệt nguyên liệu hỗn hợp/sản phẩm phản ứng (packinox) Gia nhiệt cho nguyên liệu phản ứng gồm hai phần: Gia nhiệt trước khi đưa vào lò phản ứng và gia nhiệt trung gian giữa các các lò phản ứng. Ở đây chỉ đề cập thiết bị gia nhiệt trước khi đưa vào lò phản ứng vì các lò gia nhiệt trung gian có cấu trúc tương tự như các lò gia nhiệt khác đã được đề cập ở các phần khác của chương trình học. Để tận dụng nhiệt của hỗn hợp phản ứng có nhiệt độ cao đi ra từ lò phản ứng cuối cùng (để nâng nhiệt cho hỗn hợp phản ứng), một thiết bị trao đổi nhiệt được lắp đặt để thực hiện nhiệm vụ này. Nếu sử dụng các dạng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu truyền thống (như ống chùm) thì yêu cầu bề mặt trao đổi nhiệt rất lớn và thiết bị trao đổi nhiệt chiếm giữ

không gian lớn nhưng hiệu suất thu hồi nhiệt không cao. Để nâng cao hiệu suất thu hồi nhiệt nhưng vẫn đảm bảo kích thước thiết bị không quá lớn một thiết bị trao đổi nhiệt đặc biệt kiểu tấm bản được thiết kế riêng cho mục đích này

Hiện nay, Nhà cung cấp bản quyền công nghệ chủ yếu cho quá trình reforming tái sinh xúc tác liên tục là UOP (Hoa kỳ) thường đưa vào sử dụng thiết bị gia nhiệt nguyên liệu hỗn hợp (nguyên liệu lỏng và khí) đi cùng với bản quyền công nghệ (thường được gọi là PACKINOX).

Về nguyên tắc, PACKINOX là thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản kết cấu hàn. Toàn bộ phần tấm bản được đặt trong vỏ hình trụ. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt hỗn hợp này được mô tả trong hình vẽ H-1.40. Chi tiết nguyên lý hoạt động của dạng thiết bị dạng tấm bản sẽ được trình bày trong bài học khác của giáo trình này (Thiết bị trao đổi nhiệt).



Hình H-1.41- Sơ đồ cấu tạo và hoạt động bộ phận tái sinh xúc tác

1.3.3.2. Bộ phận tái sinh xúc tác

Thiết bị bộ phận tái sinh xúc tác bao gồm các thiết bị chính sau:

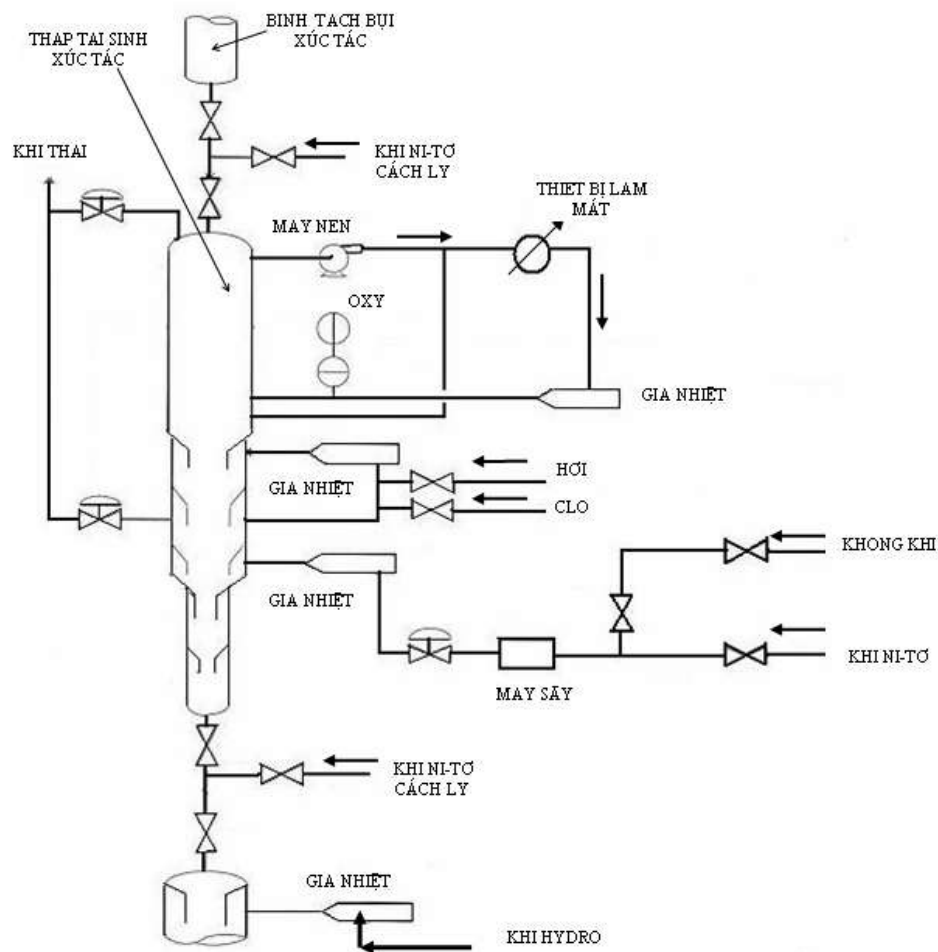
- Tháp tái sinh;
- Bình chứa và khử xúc tác sau sấy (Lock Hopper);
- Các thiết bị phụ (bình tách bụi xúc tác, các bình vận chuyển xúc tác).

Sơ đồ cấu tạo và nguyên tắc hoạt động các thiết bị chính của bộ phận tái sinh xúc tác được trình bày trong hình vẽ H-1.41.

a. Tháp tái sinh xúc tác

Tháp tái sinh là thiết bị trong đó quá trình tái sinh chính của xúc tác diễn ra: đốt coke, phân tán kim loại trên xúc tác, điều chỉnh hàm lượng clo và sấy khô xúc tác. Tương ứng với các quá trình này tháp tái sinh xúc tác được phân ra các vùng:

- Vùng đốt coke;
- Vùng oxyclo hóa, phân tán kim loại trên xúc tác và điều chỉnh hàm lượng clo.
- Vùng sấy.



Hình H-1.42 Sơ đồ cấu tạo nguyên lý hoạt động tháp tái sinh xúc tác

Trong sơ đồ công nghệ của bộ phận tái sinh xúc tác, tháp tái sinh xúc tác đặt ngay sau bình tách bụi xúc tác trong tháp này được phân thành các vùng có chức năng khác nhau như đã mô tả ở trên.

Sơ đồ nguyên lý cấu tạo và vận hành tháp tái sinh xúc tác được trình bày trong hình vẽ H-1.42. Tái sinh xúc tác là khu vực cần yêu cầu về an toàn vận hành rất cao do trong khu vực này đồng thời sử dụng các loại khí khi kết hợp với nhau dễ gây cháy nổ (khí hydro và Ôxy, hơi hydrocac bon). Vì vậy, tháp tái sinh xúc tác vùng có sự dụng khí ô-xy được cách ly với các vùng khác bằng khí nitơ cao áp (xem hình vẽ H-1.42).

Vùng đốt coke

Các thông số công nghệ quan trọng nhất trong vùng đốt coke cần phải được kiểm soát để đảm bảo chất lượng xúc tác tái sinh là:

- Tốc độ tuần hoàn xúc tác;
- Hàm lượng ôxy trong vùng đốt coke;
- Hàm lượng coke bám trên xúc tác.

Các thông số công nghệ này có mối quan hệ chặt chẽ và ảnh hưởng lẫn nhau trong quá trình vận hành. Việc kiểm soát vùng đốt coke diễn ra rất quan trọng, nếu để quá trình đốt coke xảy ra ở vùng oxyclo hoá hoặc vùng sấy sẽ gây hậu quả xấu cho xúc tác và thiết bị. Trong thực tế, nhân viên vận hành chỉ điều khiển được hai thông số công nghệ của vùng đốt coke là: Tốc độ tuần hoàn xúc tác và hàm lượng ôxy trong vùng đốt. Xúc tác ra khỏi vùng đốt coke phải có hàm lượng coke không lớn hơn 0,2% khối lượng.

Để đảm bảo hiệu quả đốt coke cao thì hàm lượng ôxy trong vùng đốt coke giữ vai trò quan trọng. Hàm lượng ôxy trong vùng đốt coke được kiểm soát bằng hệ thống tự động (kết hợp giữa đầu đo hàm lượng ôxy và van xả khí). Hàm lượng khí ôxy thích hợp cho quá trình đốt coke vào khoảng 0,5÷0,8%mol. Hàm lượng ô Hxy trong khí đốt cao sẽ làm nhiệt độ vùng đốt cao gây tác hại xấu cho xúc tác và thiết bị. Ngược lại, nếu hàm lượng ôxy thấp thì quá trình đốt coke diễn ra chậm hơn và coke không được đốt hoàn toàn trong vùng.

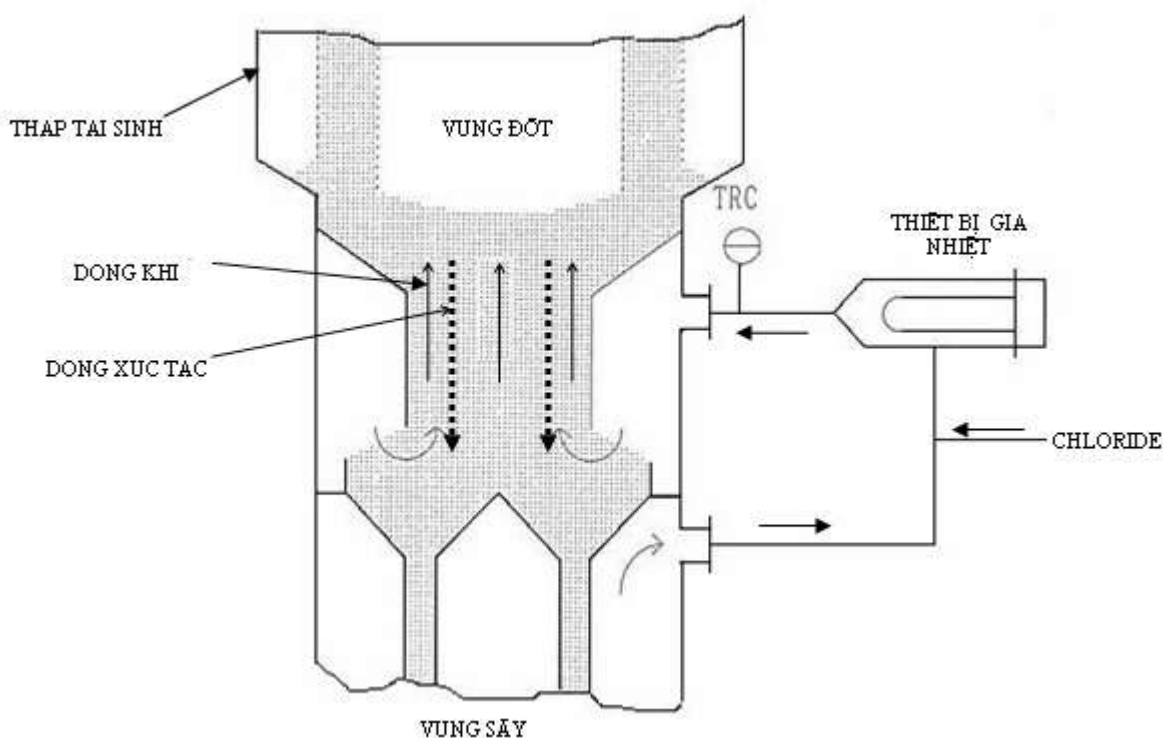
Mặc dù hàm lượng coke trên xúc tác ảnh hưởng tới chế độ vận hành của bộ phận tái sinh xúc tác nhưng thông số này phụ thuộc chủ yếu vào điều kiện vận hành của bộ phận thiết bị phản ứng. Hàm lượng coke hình thành trên bề mặt xúc tác phụ thuộc vào các yếu tố sau: Tốc độ nạp liệu, yêu cầu số octan của xăng sản phẩm, chất lượng nguyên liệu, tốc độ tuần hoàn, áp suất phản ứng và tốc độ tuần hoàn xúc tác. Trong khoảng vận hành bình thường của thiết bị hàm lượng coke bám trên xúc tác sau lò phản ứng khoảng 3÷7%coke.

Nhiệt độ của vùng đốt coke là thông số quan trọng biểu thị hiệu quả quá trình đốt coke. Nhiệt độ vùng đốt coke phụ thuộc vào các yếu tố: hàm lượng oxy đưa vào, tốc độ tuần hoàn xúc tác, lượng coke và tốc độ khí đốt. Nhiệt độ tối đa cho phép vùng đốt coke vào khoảng 590 °C. Sơ đồ cấu tạo và nguyên hoạt động của vùng đốt coke trình bày trong hình vẽ H-1.35.

Vùng oxyclo hóa, phân tán kim loại trên xúc tác và điều chỉnh hàm lượng clo

Như đã phân tích ở trên, trong quá trình phản ứng xúc tác bị mất một phần hoạt tính do coke bám, hiện tượng kết tụ kim loại trên xúc tác và mất hàm lượng clo. Vì vậy, cần phải thực hiện một số biện pháp để khôi phục hoạt tính của xúc tác. Xúc tác sau khi qua vùng đốt coke được đưa tới vùng oxyclo hóa, phân tán kim loại và điều chỉnh hàm lượng clo. Vùng này nằm trong tháp tái sinh ngay phía dưới vùng đốt coke.

Vùng oxyclo hóa có nhiệm vụ phân tán lại các tâm kim loại trên xúc tác bị dính kết lại trong quá trình phản ứng và hiệu chỉnh hàm lượng clo trong xúc tác. Quá trình phân tán kim loại và hiệu chỉnh hàm lượng clo trong xúc tác tương đối phức tạp. Có thể tóm tắt sơ lược quá trình này như sau:



Hình H-1.43 Cấu tạo nguyên lý hoạt động vùng oxyclo hoá và phân tán kim loại

Kim loại (Pt) có trên xúc tác trước hết bị ô-xy hoá bằng ô-xy có mặt trong dòng khí để tạo thành liên kết sau đó được clo hoá tạo thành liên kết giữa Pt-O-Cl₂ và hiệu chỉnh thành phần clo trong nền xúc tác (thành phần AlCl₃). Nhờ có

các liên kết này mà các phân tử Pt được phân tán ra bề mặt xúc tác với kích thước nhỏ hơn. Hàm lượng Clo trong xúc tác sau quá trình này cũng được hiệu chỉnh phù hợp với yêu cầu.

Tuy nhiên, vào cuối giai đoạn này thì Platinium kim loại mặc dù đã được phân tán nhỏ ra trên bề mặt hạt xúc tác nhưng vẫn còn giữ liên kết với các nguyên tử clo, vì vậy, cần phải tách tiếp liên kết clo với Platinium để trả về dạng kim loại ban đầu. Công việc này sẽ được thực hiện ở vùng khử ở ngoài tháp tái sinh. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của vùng oxyclo hoá được trình bày trong hình H-1.43

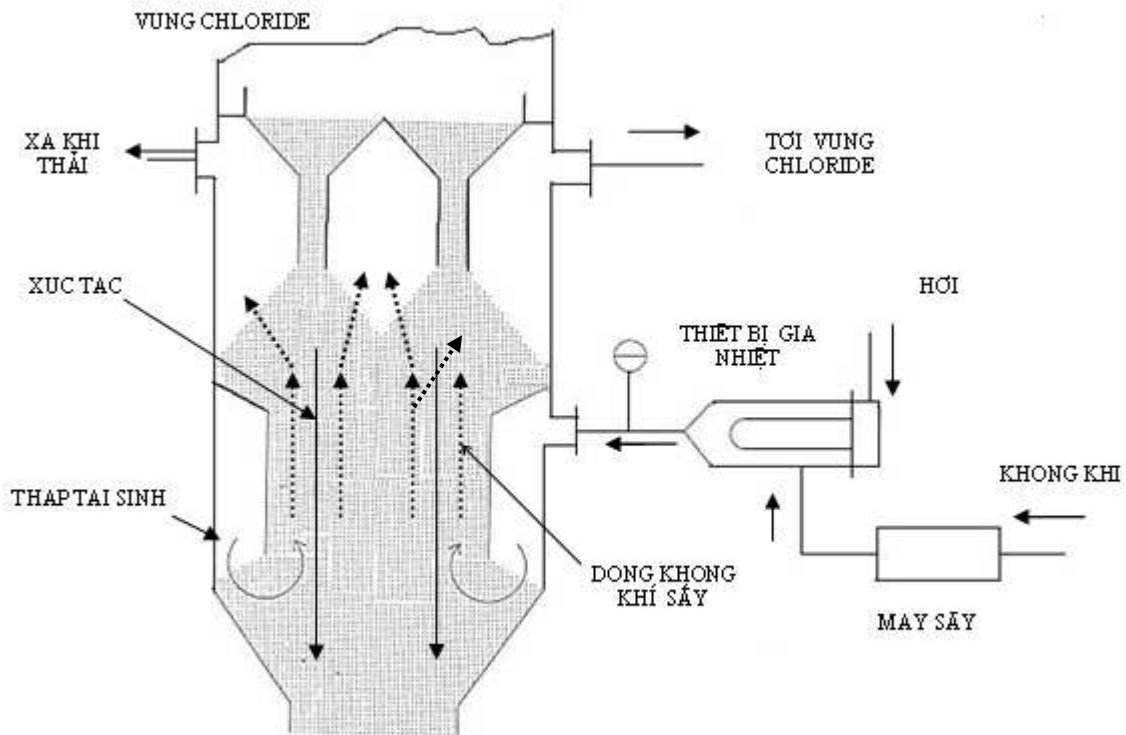
Vùng sấy là một phần của tháp tái sinh ngay dưới vùng đốt coke phía trên có dạng hình côn phần dưới có dạng hình lăng trụ, phía ngoài có thiết bị gia nhiệt và bộ phận bổ sung clo vào dòng khí. Khí nóng đi từ vùng sấy lên được tách ra ngoài tháp tái sinh để bổ sung clo và gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp cho phản ứng ô-xy hoá.

Vùng sấy

Nước cũng là một trong những tạp chất ảnh hưởng tới hoạt tính của xúc tác, vì vậy, xúc tác cần phải được sấy khô trước khi đưa tuần hoàn trở lại lò phản ứng. Tác nhân sấy được sử dụng là không khí. Không khí được đưa từ bên ngoài vào vùng sấy của tháp tái sinh. Trước khi vào vùng sấy không khí được làm khô bằng máy sấy và được gia nhiệt để tăng động lực quá trình sấy. Không khí sấy và dòng xúc tác chuyển động ngược chiều nhau trong vùng sấy. Xúc tác chuyển động từ trên xuống dưới tác động của lực trọng trường, không khí sấy được thổi từ dưới lên và được tách ra khỏi tháp tái sinh ở cuối vùng sấy rồi đưa sang vùng oxyclo hoá.

Vùng sấy cũng là một bộ phận trong tháp tái sinh, có cấu tạo ngoài hình trụ bên trong phân thành hai ngăn. Ngăn để chứa và phân phối không khí sấy và ngăn chứa xúc tác chuyển động từ vùng trên xuống. Ngăn chứa xúc tác phía trên có dạng hình côn phía dưới là một trụ tròn. Ngăn chứa khí sấy gồm hai vùng: vùng chứa khí trước khi sấy và khí sau khi sấy. Ngăn chứa không khí sấy có hai cửa, một cửa dẫn tới vùng oxyclo hoá, một cửa khác được nổi van xả ra ngoài môi trường không khí trong trường hợp cần thiết nhằm điều chỉnh áp suất trong thiết bị và lưu lượng khí chuyển sang vùng oxyclo hoá .

Sơ đồ nguyên lý cấu tạo và hoạt động của vùng sấy được trình bày trong hình vẽ H-1.44.



Hình H-1.44 Cấu tạo nguyên lý hoạt động vùng sấy xúc tác

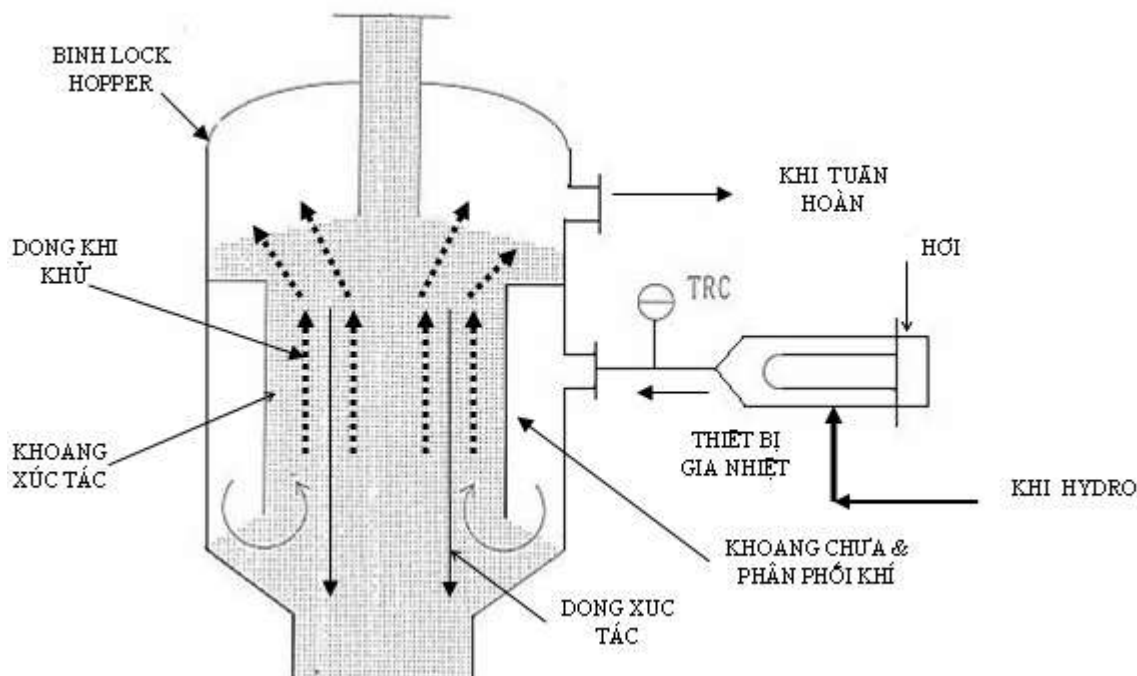
b. Bình chứa và khử xúc tác sau sấy (Lock Hopper)

Để trả Platinium kim loại trên xúc tác về trạng thái ban đầu thì cần phải tiến hành khử liên kết giữa kim loại và clo. Để khử liên kết này, trong thực tế, người ta sử dụng khí hydro sẵn có trong phân xưởng reforming. Khí Hydro tham gia phản ứng tạo ra HCl và H₂O trả platinium về dạng kim loại tự do trên nền hạt xúc tác.

Vùng khử kim loại được thực hiện ở phần trên của bình chứa và khử xúc tác sau sấy (Lock Hopper). Về mặt kết cấu, bình chứa này có thể đặt ngay dưới tháp tái sinh (theo thiết kế cũ) hoặc bố trí ngay trên đỉnh của thiết bị phản ứng (theo thiết kế mới). Sơ đồ nguyên lý cấu tạo và hoạt động của vùng khử được trình bày trong hình vẽ H-1.45. Vùng khử kim loại trên xúc tác là trụ tròn vỏ kép chia vùng khử thành hai khoang: khoang chứa và phân phối khí (khí giàu Hydro), khoang chứa xúc tác. Phía bên ngoài có lắp đặt một thiết bị gia nhiệt khí trước khi đi vào vùng khử. Trong vùng khử, xúc tác chảy từ phía trên xuống nhờ tác dụng của lực trọng trường và chênh lệch áp suất, khí được đi từ phía dưới lên, sau khi ra khỏi vùng khử khí được tách ra khỏi thiết bị và chuyển tới thiết bị thu hồi.

Xúc tác đi qua vùng khử đã được khôi phục hoạt tính và được chuyển từng mẻ quay trở lại thiết bị phản ứng. Tốc độ tuần hoàn xúc tác phụ thuộc vào chế độ hoạt động của lò phản ứng, tính chất nguyên liệu, loại xúc tác và yêu

cầu chất lượng sản phẩm. Xúc tác sau khi tái sinh sẽ được chuyển vào bình chứa và vận chuyển xúc tác có cấu tạo đặc biệt (Lift Engager). Động lực của quá trình vận chuyển xúc tác từ thiết bị tái sinh sang thiết bị phản ứng là khí hydro có áp suất cao.



Hình H-1.45 Cấu tạo nguyên lý hoạt động vùng khử xúc tác

c. Hệ thống cách ly

Hệ thống cách ly có nhiệm vụ cách ly môi trường của tháp tái sinh với môi trường của các vùng khác trong khu vực tái sinh xúc tác. Nguyên nhân cần phải cách ly môi trường của tháp tái sinh với các vùng khác là môi trường của tháp tái sinh chứa khí ô-xy trong khi đó các vùng còn lại của bộ phận tái sinh lại chứa hydro hoặc hydrocacbon. Nếu để các môi trường này tiếp xúc với nhau sẽ tạo ra một nguy lớn cho việc hình thành hỗn hợp gây cháy nổ mà hậu quả khó lường hết được. Để thực hiện được mục tiêu cô lập vùng tháp tái sinh xúc tác, người ta sử dụng khí trơ (Ni-tơ) cao áp và hệ thống van điều khiển để tạo ra một vùng đệm ngăn chặn khả năng thâm nhập lẫn vào nhau của các môi trường trong bộ phận tái sinh.

Trong bộ phận tái sinh có hai khu vực cần phải được cách ly:

- Vùng giữa tháp tái sinh (Regeneration Tower) và bình tách bụi xúc tác (Disengaging Hopper);
- Vùng giữa tháp tái sinh (Regeneration Tower) và vùng khử (Reduction Zone) của bình chứa và khử xúc tác (Lock Hopper).

1.3.4. Vận hành

1.3.4.1 Giới thiệu chung

Vận hành thiết bị là một trong những kỹ năng cơ bản và quan trọng nhất đối với học viên sau khi hoàn thành chương trình đào tạo nghề vận hành thiết bị chế biến dầu khí. Tuy nhiên, do đặc thù của ngành công nghiệp chế biến dầu khí ở Việt nam còn chưa phát triển, mối quan hệ giữa đào tạo trong Nhà trường và các cơ sở sản xuất còn chưa được chặt chẽ thì kỹ năng vận hành không thể hoàn thiện ngay trong giai đoạn đào tạo ở Nhà trường mà cần phải được rèn luyện trong thực tế. Để học viên có kiến thức về vận hành thiết bị trong thực tế cũng như trong phòng thí nghiệm, trong phần này của giáo trình giới thiệu các bước cơ bản để khởi động phân xưởng reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục.

Quá trình khởi động phân xưởng reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục về cơ bản gồm các bước sau:

- Chuẩn bị khởi động;
- Đuổi khí và khởi động tháp chưng cất trong phân xưởng xử lý Naphtha (NHT) và tháp ổn định Debutanizer.
- Chân không và đuổi khí thiết bị phản ứng
- Chân không và đuổi khí bộ phận tái tiếp xúc khí khô;
- Nâng áp suất thiết bị phản ứng và tái tiếp xúc khí khô bằng khí hydro;
- Tuần hoàn khí hydro và sưởi ấm thiết bị phản ứng
- Nạp liệu vào lò phản ứng;
- Đặt chế độ hoạt động cho thiết bị phân tách;
- Điều chỉnh hoạt động của tháp chưng cất;
- Điều chỉnh ổn định chế độ vận hành.

Đây là những bước công việc cơ bản, các bước này có thể tiến hành độc lập với nhau hoặc phải tiến hành đồng thời. Dưới đây trình bày chi tiết nội dung của các bước khởi động thiết bị reforming tái sinh xúc tác liên tục trong thực tế và là mẫu tham khảo cho vận hành hệ thống thí nghiệm lớn.

1.3.4.2. Các bước cơ bản khởi động thiết bị reforming tái sinh xúc tác liên tục

a. Chuẩn bị khởi động

Để khởi động thiết bị cần phải tiến hành các công việc kiểm tra sau:

- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các tấm vít kín đã được tháo, các van an toàn đã được lắp đặt kiểm định;
- Kiểm tra đảm bảo tất cả các thiết bị năng lượng, phụ trợ đã sẵn sàng phục vụ cho khởi động;

- Các thiết bị đo lường điều khiển sẵn sàng hoạt động;
- Các bơm phải được thử bằng chất lỏng thích hợp trước khi khởi động phân xưởng
- Tiến hành thử kín toàn bộ hệ thống bằng không khí hoặc Ni tơ, nếu không có hiện tượng rò rỉ thì giữ áp suất hệ thống trong vòng 1 giờ, nếu áp suất không giảm quá 2 psig thì đạt yêu cầu.

b. Đuổi khí và khởi động tháp chưng cất trong phân xưởng xử lý Naphtha (NHT) và tháp ổn định Debutanizer

- Tiến hành đuổi khí trong các thiết bị chưng cất bằng hơi. Nếu các thiết bị này đã được thử áp tĩnh. Nếu thiết bị chưa được thử áp tĩnh thì cần phải tiến hành đuổi khí bằng khí trơ (thường sử dụng khí ni tơ) cho tới khi không còn ô-xy trong thiết bị (nhỏ hơn 0, 3%);
- Tiếp tục nâng áp suất hơi tới giới hạn cho phép về an toàn của thiết bị đồng thời tiến hành xả khí ra điểm cao nhất của thiết bị, tháo hơi ngưng tụ ra ở điểm thấp nhất của thiết bị. Ngừng xả khí nếu không khí trong thiết bị đã hết và nâng nhiệt độ của tháp lên xấp xỉ nhiệt độ của hơi. Giảm đột ngột áp suất trong hệ thống tới áp suất của khí quyển và đuổi hơi ra khỏi hệ thống bằng khí trơ hoặc khí nhiên liệu;
- Nếu như hệ thống được đuổi khí bằng Ni-tơ thì khí Ni-tơ được đưa vào điểm thấp nhất của thiết bị và xả khí thải ra ở điểm cao nhất của thiết bị. Tất cả đường ống nạp liệu, hồi lưu,... đều phải được đuổi khí. Quá trình đuổi khí tiếp tục cho tới khi khí xả ra từ đỉnh tháp chưng cất và bình ngưng tụ đỉnh không còn chứa ôxy;
- Trước khi khởi động tháp chưng cất, cần nâng áp suất của tháp chưng tới giá trị thiết kế bằng khí nhiên liệu;
- Nạp Naphtha vào tháp chưng cất của phân xưởng NHT (Stripper) nối với tháp chưng cất của phân xưởng Reforming (bỏ qua các lò phản ứng bằng các van cách ly và các đường ống riêng phục vụ cho khởi động). Khi lượng chất lỏng đạt tới mức cho phép ở đáy tháp thì bắt đầu khởi động thiết bị gia nhiệt đáy.
- Tiếp tục đưa dòng Naphtha vào các tháp chưng cất tới chừng nào đủ lượng lỏng theo thiết kế.
- Bắt đầu cho hồi lưu sản phẩm đỉnh khi mức chất lỏng ở bình ngưng tụ đỉnh đạt mức yêu cầu;
- Kiểm tra toàn bộ các máy bơm và thiết bị đo lường trước khi đưa nguyên liệu vào lò phản ứng.

c. Chân không và đuổi khí thiết bị phản ứng

- Đóng tất cả các van xả khí và van xả đáy trong hệ thống thiết bị phản ứng. Cách ly bình Lock Hopper số 1 với thiết bị phản ứng;
- Nối máy hút chân không với bình phân tách của hệ thống thiết bị phản ứng.
- Hút chân không phần thiết bị phản ứng, độ chân không tối thiểu đạt 600mmHg, đóng kín các van nối tới thiết bị phản ứng;
- Khi độ chân không đạt được giá trị lớn nhất, đóng van nối với máy hút chân không và giữ hệ thống dưới áp suất chân không khoảng 1 giờ. Nếu hệ thống kín, độ chân không sẽ không đổi hoặc biến đổi rất ít sau 1 giờ;
- Phá vỡ chân không của hệ thống bằng khí Ni-tơ ở áp suất dư 0,35Kg/cm². Khí Ni-tơ được đưa vào từ đầu đẩy của máy nén khí tuần hoàn.
- Lặp lại quá trình hút chân không và phá chân không bằng khí Ni-tơ ở áp suất dư 0,35Kg/cm²;
- Hút chân không phần thiết bị phản ứng tối thiểu đạt 600mmHg sau đó giảm độ chân không xuống 0,1Kg/cm² bằng khí hydro.

d. Chân không và đuổi khí bộ phận tái tiếp xúc khí khô

- Đóng kín toàn bộ các van xả khí và van xả đáy bộ phận tái tiếp xúc khí khô;
- Cách ly toàn bộ bộ phận tái tiếp xúc với các bộ phận khác, các thiết bị đo lường và máy nén cũng được cách ly;
- Nối hệ thống với máy hút chân không cho tới khi độ chân không hệ thống đạt 600mmHg, đóng van nối với máy hút chân không, giữ hệ thống dưới áp suất chân không này khoảng 1 giờ;
- Phá vỡ chân không hệ thống bằng Ni-tơ, nâng áp suất tới áp suất dư 0,35Kg/cm². Tất cả các đường ống nối cũng cần phải được đuổi bằng khí Ni-tơ.
- Lặp lại quá trình hút chân không và phá chân không bằng khí Ni-tơ tới áp suất dư 0,35Kg/cm²;
- Hút chân không hệ thống lần thứ ba và phá vỡ chân không bằng khí hydro tương tự như đối với bộ phận thiết bị phản ứng;
- Mở các van và hệ thống cách ly để nối bộ phận thiết bị phản ứng với bộ phận tái tiếp xúc khí khô;
- Mở thông tất cả các đường nối của các dụng cụ đo lường, điều khiển ở bộ phận thiết bị phản ứng và bộ phận tái tiếp xúc;

e. Nâng áp suất thiết bị phản ứng và tái tiếp xúc khí khô bằng khí hydro

- Nâng từ từ áp suất của hệ thống thiết bị phản ứng và tái tiếp xúc khí khô lên $7,0\text{Kg/cm}^2$ tương đương áp suất làm việc của hệ thống hoặc áp suất riêng phần tối thiểu của hydro.
- Khi áp suất hệ thống tăng lên tiến hành kiểm tra kín hệ thống một lần nữa.

f. Tuần hoàn khí hydro và sưởi ấm thiết bị phản ứng

- Trước hết phải kiểm tra đảm bảo máy nén khí tuần hoàn đã được đuổi khí bằng Ni-tơ và sau đó bằng hydro;
- Mở van thích hợp để đuổi khí tại vùng khử của thiết bị tái sinh và bình thu gom xúc tác;
- Kiểm tra máy nén, bình phân tách sản phẩm;
- Khởi động máy nén khí tuần hoàn theo hướng dẫn vận hành của Nhà sản xuất;
- Dùng khí tuần hoàn thổi qua thiết bị gia nhiệt nguyên liệu, các lò gia nhiệt trung gian theo điều kiện hoạt động thực, khởi động các đầu đốt nâng nhiệt độ của lò phản ứng lên 370°C với tốc độ khoảng 30°C/giờ đồng thời khởi động các máy nén khí khô (ở bộ phận tái tiếp xúc) theo sổ tay hướng dẫn vận hành của nhà chế tạo;

g. Nạp liệu vào lò phản ứng

- Kiểm tra nguyên liệu để đảm bảo phù hợp với nguyên liệu thiết kế và khả năng của thiết bị phản ứng;
- Khởi động hệ thống cấp nguyên liệu từ bể chứa vào bộ phận phản ứng;
- Khi nhiệt độ vào lò phản ứng đạt 370°C bắt đầu nạp nguyên liệu vào lò phản ứng ở lưu lượng bằng $1/2$ lưu lượng thiết kế. Ngừng dòng tuần hoàn nguyên liệu qua bộ phận chưng cất (bỏ qua thiết bị phản ứng);
- Điều chỉnh lò gia nhiệt để duy trì nhiệt độ vào các lò phản ứng trong khoảng $370-400^{\circ}\text{C}$ cho tới khi bình phân tách sản phẩm bắt đầu hoạt động bình thường;
- Điều chỉnh tốc độ nạp liệu để nhanh chóng đạt được tốc độ thể tích (LHSV) đạt tối thiểu là $0,75\text{ h}^{-1}$;
- Điều khiển để đảm bảo tỷ lệ phần mol hydro/hydrocacbon không dưới mức thiết kế trong quá trình nạp nguyên liệu vào lò phản ứng, tỷ lệ này sẽ được duy trì khi khí hydro bắt đầu tạo ra và áp suất của hệ thống được ổn định;

h. Đặt chế độ hoạt động cho thiết bị phân tách

- Khi sản phẩm phản ứng ngưng tụ đạt tới mức thích hợp trong bình phân tách sản phẩm bắt đầu khởi động bơm đáy thiết bị phân tách, khởi động các thiết bị đo lường điều khiển mức bình phân tách;

- Khi hoạt động của các thiết bị phân tách được thiết lập hoạt động bình thường thì có thể tăng nhiệt độ của nguyên liệu vào lò phản ứng lên;
- Trong quá trình tăng nhiệt độ nguyên liệu vào lò phản ứng có thể tăng tốc độ nạp liệu theo bước hai giờ một lần tới tốc độ nạp liệu thiết kế;

i. Điều chỉnh hoạt động của tháp chưng cất

- Ngay khi dòng hydrocacbon tới bộ phận chưng cất, bắt đầu khởi động hoạt động của tháp chưng cất. Tháp chưng cất lúc này đã được sưởi ấm và ở chế độ hồi lưu 100% sản phẩm đỉnh, vì vậy, công việc cần phải làm để điều chỉnh chế độ hoạt động của tháp là hiệu chỉnh dòng hồi lưu và công suất thiết bị gia nhiệt đáy.
- Kiểm tra để đảm bảo sản phẩm phản ứng không quay vòng lại thiết bị phản ứng;

Điều chỉnh ổn định chế độ vận hành

- Nếu nguyên liệu dùng để khởi động phân xưởng không đáp ứng tiêu chuẩn theo thiết kế cần phải được thay thế ngay bằng nguyên liệu khác đáp ứng yêu cầu;
- Khi độ ẩm của khí tuần hoàn dưới 200pmm phần mol, H₂S dưới 2pmm khối lượng và hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu nhỏ hơn 0,5ppm khối lượng thì có thể tăng nhiệt độ vào thiết bị phản ứng lên tới khoảng 493⁰C;
- Tại nhiệt độ vào thiết bị phản ứng ở giá trị 493⁰C, kiểm tra sự thay đổi chỉ số octane so với biến thiên của nhiệt độ. Hiệu chỉnh lượng hợp chất clo bổ sung, nhiệt độ phản ứng, để đảm bảo biến thiên của chỉ số octan đạt yêu cầu đặt ra;
- Khi độ ẩm của khí tuần hoàn nhỏ hơn 20pmm phần mol cần bổ sung nước vào nguyên liệu để duy trì hàm lượng nước thích hợp trong khí tuần hoàn.
- Điều chỉnh các thông số công nghệ về giá trị thiết kế để ổn định hoạt động của toàn bộ hệ thống.

1.3.5. Câu hỏi

1. Thiết bị reforming xúc tác với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục thuộc dạng thiết bị phản ứng kiểu gì?
2. Mục đích ý nghĩa của quá trình reforming trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí.
3. Trình bày nguyên liệu, xúc tác và sản phẩm quá trình reforming xúc tác.
4. Trình bày các nguyên nhân làm giảm hoạt tính của xúc tác reforming và các giải pháp tái sinh.

5. Trình bày các dạng thiết bị reforming, ưu điểm của quá trình reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục.
6. Các thiết bị chính trong quá trình reforming xúc tác liên tục, vai trò của các thiết bị.
7. Trình bày sơ đồ công nghệ bộ phận thiết bị phản ứng.
8. Trình bày sơ đồ công nghệ bộ phận tái sinh xúc tác.
9. Trình bày sơ đồ công nghệ bộ phận tái tiếp xúc khí khô.
10. Trình bày sơ đồ nguyên lý cấu tạo và hoạt động lò phản ứng.
11. Trình bày nguyên lý cấu tạo tháp tái sinh xúc tác.
12. Trình bày nguyên lý cấu tạo và hoạt động bình chứa và khử xúc tác.
13. Trình bày lý do cần phải cách ly môi trường tháp tái sinh với các môi trường của các bộ phận khác trong phân xưởng reforming.

1.4. CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHÁC

1.4.1. Giới thiệu chung

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, ngoài hai dạng thiết bị phản ứng đã được đề cập (thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động và thiết bị phản ứng tầng sôi) có vai trò quan trọng đối với quá trình chế biến để nâng cao giá trị sản phẩm còn có các dạng thiết bị phản ứng khác nữa như thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định, thiết bị phản ứng đặc biệt (chủ yếu trong lĩnh vực hóa dầu) cũng đóng vai trò rất quan trọng và được sử dụng tương đối rộng rãi.

Các thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định được sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí mà tiêu biểu là các thiết bị Isome hoá, xử lý bằng hydro như: Quá trình xử lý Naphtha bằng hydro (NHT); phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HDT), phân xưởng xử lý LCO bằng hydro (LCO-HDT), phân xưởng xử lý phân đoạn chưng cất chân không bằng hydro (VDO-HDT),...

Các thiết bị phản ứng có cấu tạo đặc biệt như thiết bị phản ứng quá trình tổng hợp polypropylene, PET,...

Trong khuôn khổ của bài học, các dạng thiết bị phản ứng này sẽ chỉ đề cập ở mức độ khái quát mà không quá đi vào chi tiết vì có nhiều dạng đặc thù riêng biệt không thể giới thiệu hết được. Một số thiết bị đặc biệt sẽ được giới thiệu một phần ở bài học khác (các thiết bị xử lý).

1.4.2. Thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định

1.4.2.1. Giới thiệu

Thiết bị phản ứng kiểu lớp xúc tác cố định là một bình phản ứng trong đó có chứa các hạt xúc tác rắn trên một lớp đệm cố định. Thông thường, dạng thiết bị phản ứng này sử dụng xúc tác có kích thước không đồng nhất, pha

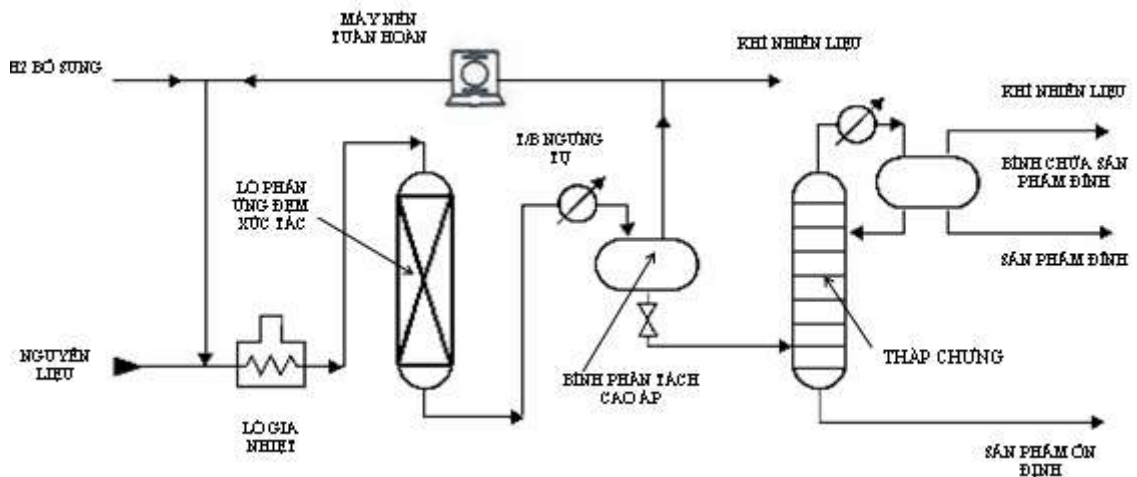
phản ứng là dạng khí hoặc dạng lỏng (không chứa thành phần đồng pha với xúc tác).

Dạng thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định có ưu điểm là có cấu tạo đơn giản, dễ dàng bảo dưỡng, tái sinh xúc tác. Tuy nhiên, thiết bị phản ứng dạng này cũng có một số nhược điểm là: điều kiện phản ứng không ổn định theo thời gian do xúc tác bị mất hoạt tính dần trong quá trình hoạt động, tổn thất áp suất của dòng chảy qua lớp xúc tác lớn, hoạt động của thiết bị không liên tục (thiết bị phải dừng hoạt động khi tái sinh xúc tác). Để khắc phục nhược điểm này, người ta sử dụng thiết bị phản ứng có nhiều lớp xúc tác hoặc nhiều thiết bị hoạt động song song nhau để không phải dừng hoạt động của hệ thống khi một thiết bị phản ứng ngừng để tái sinh xúc tác. Kiểu bố trí mới này cho phép giữ điều kiện phản ứng tương đối ổn định ở mức độ chấp nhận được đồng thời vẫn đảm bảo kết cấu thiết bị đơn giản.

1.4.2.2. Quá trình công nghệ sử dụng lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định

a. Các công nghệ sử dụng thiết bị phản ứng lớp đệm xúc tác cố định

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, phần lớn các quá trình xử lý bằng hydro đều có sơ đồ công nghệ tương đối giống nhau và đều sử dụng thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Có thể liệt kê một loạt các quá trình xử lý bằng hydro sử dụng thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định: Quá trình xử lý Naphtha (NHT), xử lý phân đoạn Gas Oil (GO- HDT), xử lý dầu diesel cracking (LCO-HDT), xử lý xăng cracking (FCC NHT),... Ngoài quá trình xử lý sử dụng thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định nhiều quá trình công nghệ khác như Isome hóa, hydrocracking, reforming tái sinh xúc tác bán liên tục... cũng sử dụng thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Đa số các quá trình sử dụng thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định trong công nghiệp lọc hóa dầu có sơ đồ công nghệ đã đơn giản hoá như mô tả hình vẽ H-1.46.



Hình H-1.46. Sơ đồ công nghệ thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định

Theo sơ đồ công nghệ này, hệ thống bao gồm các hạng mục thiết bị chính sau:

- Lò phản ứng lớp đệm xúc tác cố định;
- Lò gia nhiệt nguyên liệu trước khi vào lò phản ứng;
- Thiết bị phân tách cao áp;
- Thiết bị chưng cất để ổn định sản phẩm và tách các phân đoạn;
- Máy nén khí tuần hoàn.

Tùy theo công nghệ cụ thể mà các thiết bị phản ứng có khác nhau đôi chút về loại xúc tác sử dụng trong lò phản ứng, kết cấu cơ khí và cấu tạo của phần tháp tách. Các quá trình có sơ đồ công nghệ như mô tả ở hình H-1.46 là các quá trình isome hóa, reforming (tái sinh xúc tác bán liên tục), quá trình hydrocracking và các quá trình xử lý bằng hydro như: quá trình xử lý Naphtha (NHT), xử lý phân đoạn Gas Oil (GO- HDT), xử lý dầu diesel cracking (LCO- HDT), xử lý xăng cracking (FCC NHT),...

b. Cấu tạo chung thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định

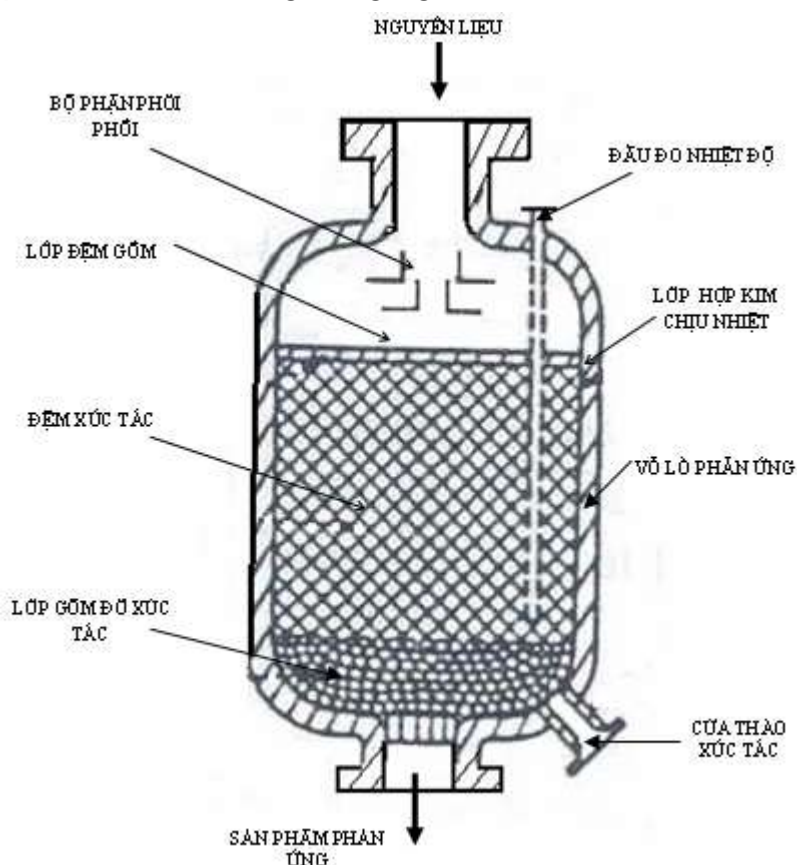
Thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định trong thực tế có kích thước, kết cấu cơ khí khác nhau. Tuy nhiên, tất cả đều có đặc điểm cấu tạo chung như trong hình vẽ H-1.47.

Các lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định thường có dạng hình trụ, mặt trong được phủ một lớp hợp kim đặc biệt có khả năng chịu nhiệt và chống lại được môi trường phản ứng khắc nghiệt. Lớp phủ này cho phép ngăn cách vỏ của lò phản ứng tiếp xúc trực tiếp với môi trường phản ứng để tăng tuổi thọ của thiết bị và giảm chiều dày của thiết bị. Các phần kim loại tiếp xúc với môi trường

nhiệt độ cao có mặt của hydro sẽ được chế tạo bằng các hợp kim chịu được nhiệt và hiện tượng gây giòn kim loại của hydro.

Đầu vào của lò phản ứng có bộ phận phân phối nguyên liệu trước khi qua lớp đệm xúc tác nhằm tận dụng tối đa thể tích hữu ích của xúc tác, tránh tạo ra các "vùng chết" trong thiết bị. Có nhiều phương pháp để phân phối nguyên liệu tùy theo từng công nghệ cụ thể và trạng thái pha của nguyên liệu. Hệ thống phân phối nguyên liệu đóng vai trò quan trọng trong việc tăng thời gian lưu trong thiết bị phản ứng và giảm được tổn thất áp suất của dòng phản ứng khi đi qua lớp đệm.

Để kiểm soát và điều khiển nhiệt độ của quá trình phản ứng và quá trình tái sinh xúc tác, trong lớp đệm xúc tác người ta bố trí một số đầu đo nhiệt độ, số lượng đầu đo phụ thuộc vào từng công nghệ và điều kiện cụ thể.



Hình h-1.47. Cấu tạo chung thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định

Để giữ lớp xúc tác trên đệm ổn định, thông thường ở lớp dưới cùng và mặt trên cùng của lớp đệm xúc tác người ta xếp lớp đệm bằng gốm (ceramic). Lớp đệm này có chức năng chính là giữ ổn định xúc tác trong lớp đệm, tuy nhiên, trong một số trường hợp nó cũng được thiết kế để đóng vai trò như là một hệ thống phân phối dòng chảy của hỗn hợp phản ứng qua lớp đệm.

1.4.2.3. Một số quá trình điển hình

Như đã phân tích, trong công nghiệp chế biến dầu khí, nhiều quá trình công nghệ tương đối quan trọng đều sử dụng thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Tuy nhiên, do số quá trình công nghệ sử dụng dạng thiết bị này tương đối nhiều và cấu tạo thiết bị không quá phức tạp nên trong phạm vi của giáo trình này sẽ chỉ đề cập đến một số quá trình điển hình sử dụng thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định.

a. Quá trình xử lý Naphtha bằng hydro

Mục đích

Naphtha là nguyên liệu cho quá trình reforming và đồng phân hoá. Quá trình reforming xúc tác, đồng phân hoá naphtha nhẹ (isome hoá) này yêu cầu nguyên liệu có độ sạch tương đối cao để tránh làm ngộ độc xúc tác. Vì vậy, nguyên liệu phải được xử lý trước khi chuyển vào thiết bị phản ứng các quá trình reforming và isome hóa.

Quá trình công nghệ

Naphtha từ phân xưởng chưng cất ở áp suất thường (CDU) sau khi được ổn định sẽ chuyển sang phân xưởng xử lý bằng hydro để làm sạch các tạp chất có hại cho xúc tác. Đối với Nhà máy lọc dầu có lắp đặt đồng thời cả hai phân xưởng reforming và đồng phân hoá Naphtha nhẹ thì phân đoạn Naphtha sau khi xử lý được tách ra làm hai phân đoạn Naphtha nặng và Naphtha nhẹ. Naphtha nhẹ được chuyển tới phân xưởng đồng phân hoá Naphtha nhẹ (Isomer) còn Naphtha nặng được chuyển tới phân xưởng reforming (CCR). Trong phần này của giáo trình chỉ đề cập phạm vi hẹp công nghệ xử lý Naphtha bằng hydro, nguyên tắc cơ bản của quá trình xử lý bằng hydro sẽ được trình bày chi tiết hơn trong bài học khác của mô đun này.

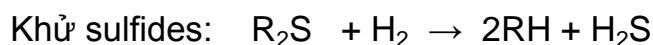
Nguyên liệu Naphtha từ phân xưởng chưng cất áp suất thường, vì vậy, quá trình xử lý hydro chủ yếu là loại các tạp chất lưu huỳnh, hợp chất ni-tơ và hợp chất ô-xy chứa trong Naphtha mà không có chức năng làm no hóa nguyên liệu.

Nguyên liệu từ bể chứa hoặc từ phân xưởng CDU được đưa vào bể chứa nguyên liệu. Bình nguyên liệu có chức năng ổn định dòng và tách nốt phân đoạn nhẹ còn kéo theo. Nguyên liệu sau đó được trộn với dòng khí hydro (gồm cả khí tuần hoàn và mới bổ sung) được gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp trước khi đưa vào lò phản ứng. Hỗn hợp sản phẩm sau lò phản ứng được làm mát rồi đưa vào bình phân tách. Tại bình phân tách, phần hydrocacbon lỏng được lấy ra ở đáy bình rồi đưa sang tháp sục, khí khô (chứa hydro) được máy nén tuần hoàn trở lại lò phản ứng cùng nguyên liệu mới. Khí hydro phục vụ cho phản

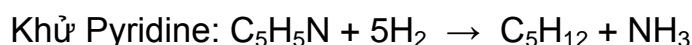
ứng được lấy từ phân xưởng reforming. Sản phẩm Naphtha đưa vào tháp sục để tách ra hydrocacbon nhẹ (LPG). Phân đoạn Naphtha được lấy ra ở đáy tháp rồi đưa tiếp sang tháp chưng cất khác để tách thành phân đoạn Naphtha nhẹ và nặng.

Các phản ứng chính diễn ra trong lò phản ứng là:

- Phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh:



- Phản ứng khử các hợp chất Ni-tơ:



- Khử hợp chất ô-xy:



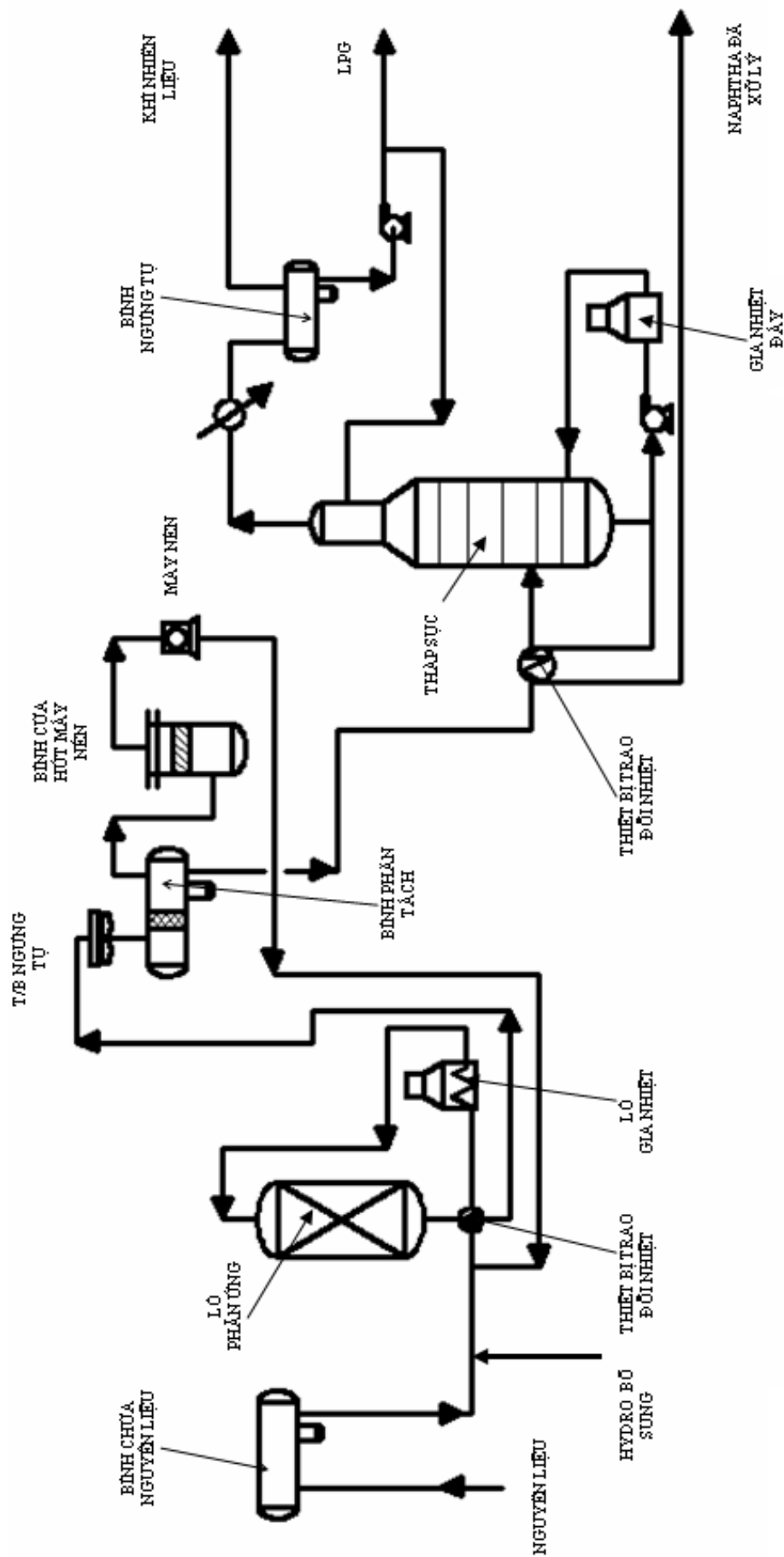
Sơ đồ công nghệ của quá trình xử lý Naphtha bằng hydro được mô tả trong hình vẽ H-1.48.

Thiết bị chính

Quá trình xử lý Naphtha bằng hydro bao gồm các phần thiết bị chính sau:

- Bộ phận Thiết bị phản ứng (với kiểu có lớp đệm xúc tác cố định).
- Bộ phận phân tách và ổn định sản phẩm.
- Các thiết bị phụ.

Bộ phận Thiết bị phản ứng bao gồm: bình chứa nguyên liệu, lò phản ứng, gia nhiệt. Bộ phận tách sản phẩm bao gồm các thiết bị chính: Bình tách, tháp sục để tách các hydrocacbon nhẹ (C_4^-) ra khỏi Naphtha. Các thiết bị phụ bao gồm: Máy nén tuần hoàn, các thiết bị trao đổi nhiệt, bơm.



HÌNH H-1.48 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NAPHTHA BẰNG HYDRO (NHT)

c. Quá trình Isome hoá

Mục đích

Naphtha nhẹ là một phân đoạn chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển ($C_5-82^{\circ}C$) có chỉ số octan rất thấp (khoảng 58-65 RON), hàm lượng benzene tương đối lớn. Trước đây, Naphtha nhẹ được sử dụng để pha xăng mà không cần phải chế biến tiếp. Tuy nhiên, trong những năm gần đây khi nhu cầu về xăng chất lượng cao là rất lớn với hàm lượng benzen trong xăng yêu cầu ngày càng thấp thì vấn đề chế biến Naphtha nhẹ bằng công nghệ isome hoá được đặt ra càng lớn. Trong cân bằng vật chất tổng thể một Nhà máy lọc dầu, nếu không chế biến phân đoạn Naphtha nhẹ thì tỷ lệ xăng có trị số octan cao rất thấp và hàm lượng benzene trong xăng tương đối cao do đó không đáp ứng được yêu cầu của thị trường. Quá trình đồng phân hóa Naphtha nhẹ (isome hóa) cho phép nâng cao chất lượng của xăng và do đó nâng cao hiệu quả kinh tế.

Quá trình công nghệ

Quá trình isome hóa là quá trình công nghệ nhằm chuyển các hydrocacbon dạng paraffins mạch thẳng thành các paraffins mạch nhánh có trị số octan cao hơn. Ngoài ra, quá trình isome hóa còn chuyển hóa các hợp chất có hại với môi trường, sức khỏe con người như aromatics, benzen thành các dạng hydrocacbon khác không độc hại. Đặc biệt, với các Nhà máy lọc dầu không đầu tư phân xưởng thu hồi, xử lý benzen trong xăng nếu không đầu tư phân xưởng isome hóa thì khó có thể giảm hàm lượng benzen trong xăng (thương phẩm) xuống dưới 1% thể tích trong điều kiện chỉ pha trộn xăng bằng các cấu tử nội tại trong nhà máy. Sơ đồ công nghệ của quá trình isome hoá được đưa ra ở hình vẽ H-1.49.

Mô tả quá trình

Naphtha nhẹ sau khi được loại bỏ tạp chất (tại phân xưởng xử lý bằng hydro) có đủ chất lượng để đưa tới phân xưởng isome hóa. Nguyên liệu được sấy khô để loại nước (hàm lượng nước trong nguyên liệu yêu cầu $<0,00001\%$ khối lượng). Nguyên liệu sau đó được trộn với dòng khí hydro tuần hoàn và một phần bổ sung từ phân xưởng reforming (khí hydro trước khi trộn với nguyên liệu cũng được sấy để loại nước). Hỗn hợp nguyên liệu được gia nhiệt bằng các thiết bị trao đổi nhiệt tận dụng nhiệt độ cao của sản phẩm phản ứng và sau đó được gia nhiệt tiếp bằng lò gia nhiệt (sử dụng hơi trung áp) tới nhiệt độ thích hợp cho phản ứng (nhiệt độ phản ứng thích hợp trong khoảng $95\div 205^{\circ}C$). Để giữ hoạt tính và tính chọn lọc của xúc tác, một lượng hỗn hợp clo hữu cơ liên tục được trộn vào nguyên liệu trước khi vào lò phản ứng.

Quá trình isome hoá sử dụng hai lò phản ứng nối tiếp nhau không tuần hoàn hỗn hợp phản ứng và khí hydro (Lead-Lag Reactor). Hỗn hợp ra khỏi lò phản ứng được qua một dãy các thiết bị trao đổi nhiệt để tận dụng nhiệt độ cao của hỗn hợp phản ứng gia nhiệt cho nguyên liệu. Sản phẩm phản ứng sau đó đưa sang tháp ổn định (Stabilizer) để tách các khí hydrocacbon nhẹ ($C_1 \div C_4$), hydro và HCl ra khỏi sản phẩm ở đỉnh tháp và đưa đi xử lý tiếp bằng dung dịch kiềm. Dòng sản phẩm ổn định tách ra ở đáy tháp rồi được đưa tới tháp tách n-hexan (De-Isohexanizer). Tại tháp De-Isohexanizer, thành phần n-hexan có trị số octan thấp (26 RONC) được tách ra ở giữa tháp cho quay lại lò phản ứng để chế biến tiếp, các thành phần còn lại được tách ra ở đáy và đỉnh tháp rồi hoà trộn với nhau thành sản phẩm cuối cùng của quá trình isome hoá.

Nguyên liệu

Nguyên liệu của quá trình isome hoá là phân đoạn Naphtha nhẹ (C_5-82^0C) thành phần chủ yếu là hydrocacbon C_5/C_6 và một lượng nhỏ butan, n- C_7 . Tính chất đặc trưng, thành phần hóa học của nguyên liệu và sản phẩm tương ứng thu được của quá trình isome hoá được trình bày tóm tắt trong bảng 1-1 dưới đây.

Bảng 1-2. Thành phần hóa học của nguyên liệu và sản phẩm quá trình isome hoá

| Các cấu tử | Hàm lượng trong nguyên liệu (% khối lượng) | Hàm lượng trong sản phẩm (% khối lượng) |
|-------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Iso-pentane | 22 | 41 |
| Normal pentane | 33 | 12 |
| 2,2-Dimethybutane | 1 | 15 |
| 2,3-Dimethybutane | 2 | 5 |
| 2-Methypentane | 12 | 15 |
| 3-Methypentane | 10 | 7 |
| Normal hexane | 20 | 5 |
| Tổng | 100 | 100 |

Xúc tác

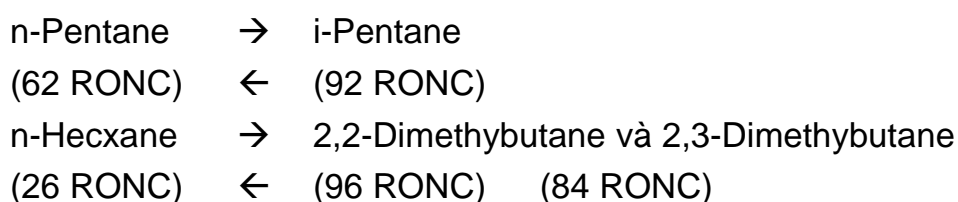
Xúc tác sử dụng cho công nghệ isome hoá hiện nay có nhiều loại, tuy nhiên, loại xúc tác sử dụng phổ biến hiện nay là xúc tác Platinium (Pt) với chất mang khác nhau (chất mang có thể là một số loại ô-xyt kim loại, zeolit). Xúc tác cho quá trình isome hoá có thể tái sinh được, tuổi thọ xúc tác khoảng 3-4 năm hoặc hơn tùy thuộc vào loại xúc tác. Đa số các loại xúc tác đang sử dụng hiện

nay cần bổ sung một lượng nhỏ clo để duy trì hoạt tính của xúc tác. Trong môi trường phản ứng, clo sẽ chuyển hoá thành HCl, chính vì vậy, nguyên liệu cần phải được loại bỏ nước và các hợp chất ô-xy nhằm hạn chế hiện tượng ăn mòn thiết bị và phá huỷ xúc tác.

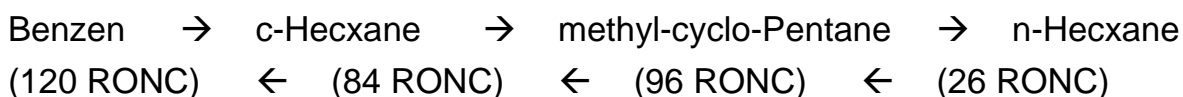
Phản ứng

Quá trình isome hoá xảy ra các phản ứng chuyển hoá các paraffins mạch thẳng thành các paraffins mạch nhánh, chuyển hoá các hợp chất Benzen, Aromatics thành các dạng hydrocacbon khác. Các phản ứng chính của quá trình isome hoá có thể được tóm tắt như sau:

Phản ứng isome hoá:



Phản ứng khử Benzen và Aromatics:



Các phản ứng trên đều là các phản ứng toả nhiệt, sản phẩm phụ thuộc vào điều kiện cân bằng nhiệt động. Ở điều kiện nhiệt độ thấp thích hợp cho tạo ra các sản phẩm mong muốn.

Ngoài các phản ứng chính kể trên, trong lò phản ứng còn xảy ra một số phản ứng cracking tạo ra các sản phẩm khí làm giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm chính. Do các phản ứng cracking nên dẫn đến hiện tượng tạo coke trên bề mặt xúc tác, để khắc phục nhược điểm này, người ta tạo môi trường hydro trong lò phản ứng. Trong thực tế điều kiện công nghệ thích hợp cho quá trình isome hoá (với các xúc tác thông dụng hiện nay) như sau: Nhiệt độ phản ứng trong khoảng $95 \div 205^{\circ}\text{C}$, áp suất $17 \div 34 \text{Kg/cm}^2$, tỷ lệ phần mol hydro/hydrocacbon $0,05:1$, vận tốc thể tích (LHSV) trong khoảng $1 \div 2 \text{h}^{-1}$.

Sản phẩm và ứng dụng

Tính chất sản phẩm của quá trình isome hoá phụ thuộc vào nhiều yếu tố: tính chất nguyên liệu ban đầu, loại xúc tác và thời gian sử dụng, vận tốc thể tích (LHSV), nhiệt độ và áp suất phản ứng. Phân đoạn pentane trong sản phẩm isomere có khoảng 75-80% khối lượng iso-pentane, phân đoạn hexane có khoảng 86-90% khối lượng iso-hexane. Với sơ đồ công nghệ không tách và quay vòng n-paraffins (n-pentane và n-hexane) thì trị số octane đạt khoảng 82-84 RON, nếu cả n-pentane và n-hexane được tách và cho quay vòng lại lò phản

ứng thì trị số octane của sản phẩm có thể đạt tới 87- 93 RON. Sản phẩm isomerate không còn chứa benzen, olefins và aromatics vì vậy là cấu tử pha xăng lý tưởng. Với thành phần Isomerate có được, Nhà máy lọc dầu có thể tự pha được xăng chất lượng cao mà không cần phải nhập cấu tử từ bên ngoài. Tính chất cơ bản sản phẩm quá trình isome được đưa ra ở bảng 1-2 dưới đây:

Bảng 1-3 Tính chất sản phẩm quá trình isome hoá

| TT | Tính chất | Đơn vị đo | Giá trị |
|----|----------------------------------------------------|--------------------|------------|
| 1 | C ₅ ⁺ | RON | 82-93 |
| 2 | Tỷ trọng | - | 0,65-0,66 |
| 3 | Aromatics | % TT lỏng | 0 |
| 4 | Benzen | % TT lỏng | 0 |
| 5 | Olefins | % TT lỏng | 0 |
| 6 | Sulfur (max) | ppm | 1 |
| 7 | Áp suất hơi bão hoà (C ₅ ⁺) | Kg/cm ² | 0,75-0, 83 |

Thiết bị

Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo thiết bị quá trình isome hoá được đưa ra trong hình vẽ H-1.49. Theo sơ đồ nay quá trình isome hoá gồm các thiết bị chính sau:

- Bộ phận thiết bị phản ứng;
- Bộ phận ổn định sản phẩm thu gom xử lý khí;
- Bộ phận phân tách các cấu tử;
- Các thiết bị phụ.

Bộ phận thiết bị phản ứng gồm các thiết bị chính sau: Hai lò phản ứng kiểu đệm xúc tác cố định đặt nối tiếp nhau, các thiết bị trao đổi nhiệt. Bộ phận ổn định sản phẩm thu gom xử lý khí bao gồm một tháp ổn định (Stabilizer) để tách các cấu tử nhẹ (C₄⁻) ra khỏi sản phẩm và tháp xử lý khí nhẹ bằng kiềm. Bộ phận thiết bị phụ khác như máy sấy nguyên liệu, máy sấy hydro,...

d. Quá trình xử lý phân đoạn chưng cất trung bình (Gas Oil/Light Cycle Oil) bằng hydro

Mục đích

Cùng với sự phát triển của xã hội, yêu cầu về chất lượng nhiên liệu trong đó có diesel ngày cao. Hàm lượng các chất độc hại đối với sức khỏe con người và môi trường (Aromatics, lưu huỳnh, hợp chất Ni-tơ, Olefins) trong nhiên liệu diesel được quy định trong các tiêu chuẩn chất lượng ngày càng giảm, thậm chí với một số quốc gia tiến tới sản phẩm không còn lưu huỳnh (Sulfur free). Tuy nhiên, đa số dầu thô hiện nay đều chứa hàm lượng các tạp chất lớn (đặc biệt là

lưu huỳnh), vì vậy, các phân đoạn nhận được sau các quá trình chế biến để pha trộn Diesel đều chứa nhiều tạp chất. Các tạp chất này cần phải được loại bỏ để sản xuất được Diesel thương phẩm đáp ứng được yêu cầu của thị trường. Mục đích của quá trình xử lý phân đoạn chưng cất trung bình (Middle Distillate) là để loại bỏ các tạp chất có hại (hợp chất lưu huỳnh, hợp chất ni-tơ, hợp chất chứa ô-xy), và no hoá các olefins làm cho sản phẩm có độ ổn định màu và độ ổn định ô-xy hoá tốt hơn. Nguyên liệu sau khi được xử lý sẽ là cấu tử tốt để pha Diesel chất lượng cao.

Quá trình công nghệ

Về nguyên lý, quá trình xử lý phân đoạn chưng cất trung bình tương tự như quá trình xử lý Naphtha bằng hydro. Tuy nhiên, do quá trình xử lý phân đoạn trung bình có nhiều thành phần là sản phẩm của quá trình cracking chứa nhiều olefins, vì vậy, ngoài chức năng loại các tạp chất có hại, quá trình xử lý phân đoạn trung bình bằng hydro còn phải bão hoà olefins để tăng ổn định ô-xy hoá. Sơ đồ công nghệ của quá trình xử lý phân đoạn trung bình được trình bày trong hình vẽ H-1.50

Mô tả quá trình

Nguyên liệu từ bể chứa hoặc đưa trực tiếp từ các phân xưởng CDU, VDU và FCC tới bình chứa nguyên liệu của phân xưởng xử lý phân đoạn trung bình bằng hydro (sau đây gọi tắt là GO-HDT). Bình chứa nguyên liệu có chức năng ổn định dòng chảy tách một số tạp chất kéo theo. Nguyên liệu từ bình chứa sau đó được bơm tới bộ phận thiết bị phản ứng. Tại bộ phận này, nguyên liệu được trộn với dòng khí hydro rồi đưa qua các thiết bị trao đổi nhiệt để nâng nhiệt độ của nguyên liệu tới giá trị thích hợp trước khi đưa vào lò phản ứng.

Hỗn hợp sản phẩm sau khi đi ra khỏi lò phản ứng được trao đổi với dòng nguyên liệu có nhiệt độ thấp để làm nguội sản phẩm và tăng nhiệt độ của nguyên liệu. Dòng sản phẩm phản ứng sau đó được đưa tới thiết bị phân tách cao áp nóng. Tại thiết bị tách cao áp, hydrocacbon lỏng được tách ra ở đáy bình rồi đưa tới tháp chưng cất, khí hydrocacbon, hydro và một số tạp chất được tách ra ở đỉnh sau đó được làm mát, ngưng tụ một phần rồi đưa tới bình tách nguội. Tại bình tách nguội hydrocacbon ngưng tụ được đưa tới tháp chưng cất, khí không ngưng được máy nén tuần hoàn trở lại lò phản ứng cùng nguyên liệu.

Nguyên liệu

Nguyên liệu của quá trình xử lý GO/LCO là phân đoạn chưng cất trung bình từ các phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển (bao gồm phân đoạn nặng và

nhẹ), phân xưởng chưng cất ở áp suất chân không và phân đoạn dầu nhẹ tuần hoàn (Light Cycle Oil) của quá trình cracking xúc tác cặn.

Xúc tác

Xúc tác cho quá trình xử lý bằng hydro rất đa dạng tùy theo dạng nguyên liệu và mục đích quá trình. Nhìn chung, xúc tác cho quá trình xử lý bằng hydro là các kim loại Cobalt (Co), Molybdenum (Mo), Nikel (Ni) Vônphram (W), trên nền chất mang ô-xit nhôm và các loại ô xít kim loại. Xúc tác được sử dụng phổ biến nhất hiện nay cho quá trình xử lý GO là xúc tác Ni-Mo/Al₂O₃ và Co-Mo/Al₂O₃ do các xúc tác này chứng tỏ được độ chọn lọc cao, dễ tái sinh và khả năng chịu các chất gây ngộ độc xúc tác cao.

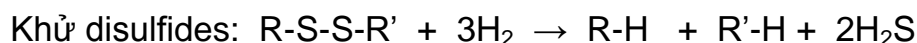
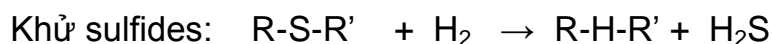
Nếu mục đích loại bỏ hợp chất Ni-tơ và no hoá các olefins là chính thì xúc tác gồm các thành phần Ni-Mo-Co/Al₂O₃ hoặc Ni-Mo/Al₂O₃ có hiệu quả cao hơn, ngược lại khi mục đích loại bỏ lưu huỳnh là chính thì sử dụng xúc tác Co-Mo/Al₂O₃ thích hợp hơn và giảm lượng hydro tiêu thụ. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng tất cả các loại xúc tác này đều có khả năng loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh và Ni-tơ. Tùy theo tính chất nguyên liệu ban đầu và mục đích quá trình mà loại xúc tác cụ thể được sử dụng.

Ngoài thành phần của xúc tác, cấu trúc của xúc tác cũng ảnh hưởng lớn tới hoạt tính của xúc tác. Xúc tác cho quá trình xử lý GO/LO được sử dụng phổ biến hiện nay có tuổi thọ trung bình khoảng 5÷6 năm và sau 2÷3 năm vận hành cần phải được tái sinh. Việc tái sinh xúc tác có thể tiến hành tại chỗ hoặc chuyển tới thiết bị tái sinh xúc tác chuyên dụng.

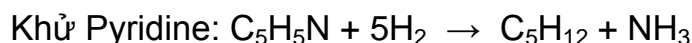
Phản ứng

Tương tự như quá trình xử lý Naphtha bằng hydro, quá trình xử lý GO bao gồm các quá trình khử các hợp chất lưu huỳnh, ni-tơ, hợp chất chứa ôxy và no hóa olefins. Các quá trình này được thực hiện qua các phản ứng chính sau:

- Phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh:



- Phản ứng khử các hợp chất Ni-tơ:

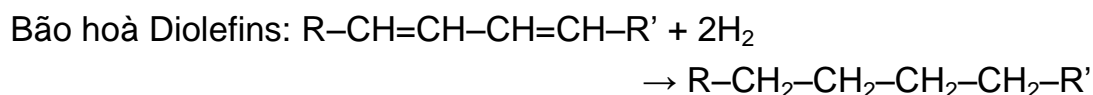


- Khử hợp chất ô-xy:

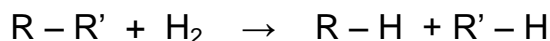


- Phản ứng bão hoà các Olefins (no hoá):





Ngoài các phản ứng chính trên quá trình xử lý phân đoạn GO bằng hydro còn xảy ra phản ứng cracking các hydrocacbon nặng theo phản ứng:



Điều kiện công nghệ thích hợp cho quá trình xử lý GO bằng hydro là: nhiệt độ trong khoảng $330\div 370^\circ\text{C}$; áp suất tiến hành trong khoảng $60\div 75\text{Kg/cm}^2$, tốc độ thể tích dòng (LHSV) trong khoảng $2\div 4\text{h}^{-1}$.

Tính chất sản phẩm và ứng dụng

Sản phẩm của quá trình xử lý GO/LCO là phân đoạn chưng cất trung bình có chất lượng tốt để pha trộn Diesel thương phẩm cao cấp. Phân đoạn này sau khi được xử lý bằng hydro loại bỏ được các tạp chất có hại cho sức khoẻ và môi trường (hợp chất lưu huỳnh, Ni-tơ và các hợp chất chứa ô-xy), các Olefins và Aromatics được bão hoà. Do vậy, sản phẩm Diesel được pha trộn bằng phân đoạn này ngoài việc đáp ứng được các chỉ tiêu quan trọng khác còn đảm bảo được độ ổn định màu, độ ổn định ô-xy hoá cao trong quá trình tàng trữ, vận chuyển. Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm sau xử lý có thể đạt dưới 10ppm khối lượng, hàm lượng Ni-tơ có thể đạt dưới 150ppm khối lượng

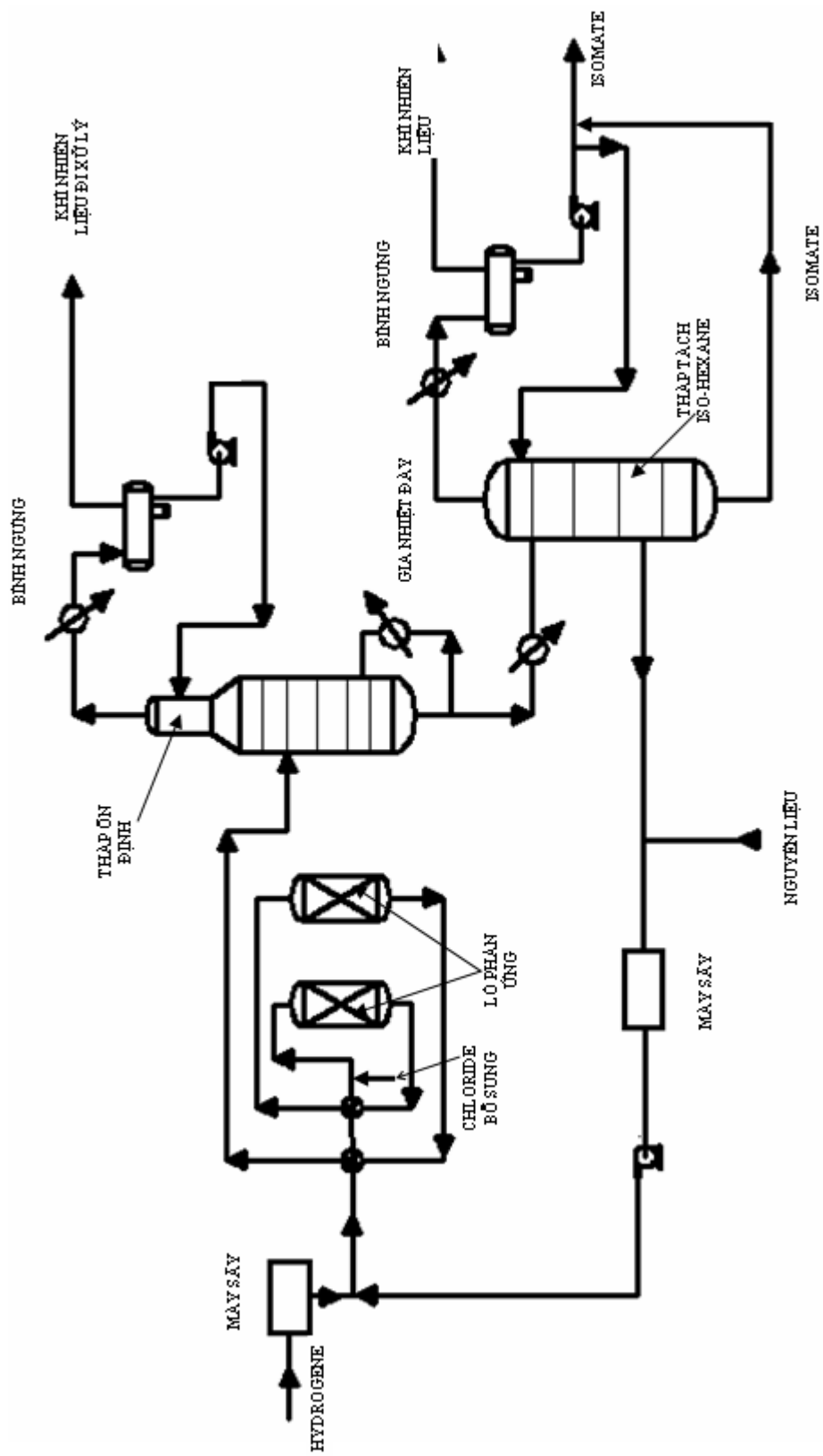
Thiết bị

Quá trình xử lý GO/LCO bằng hydro được chia thành hai bộ phận chính:

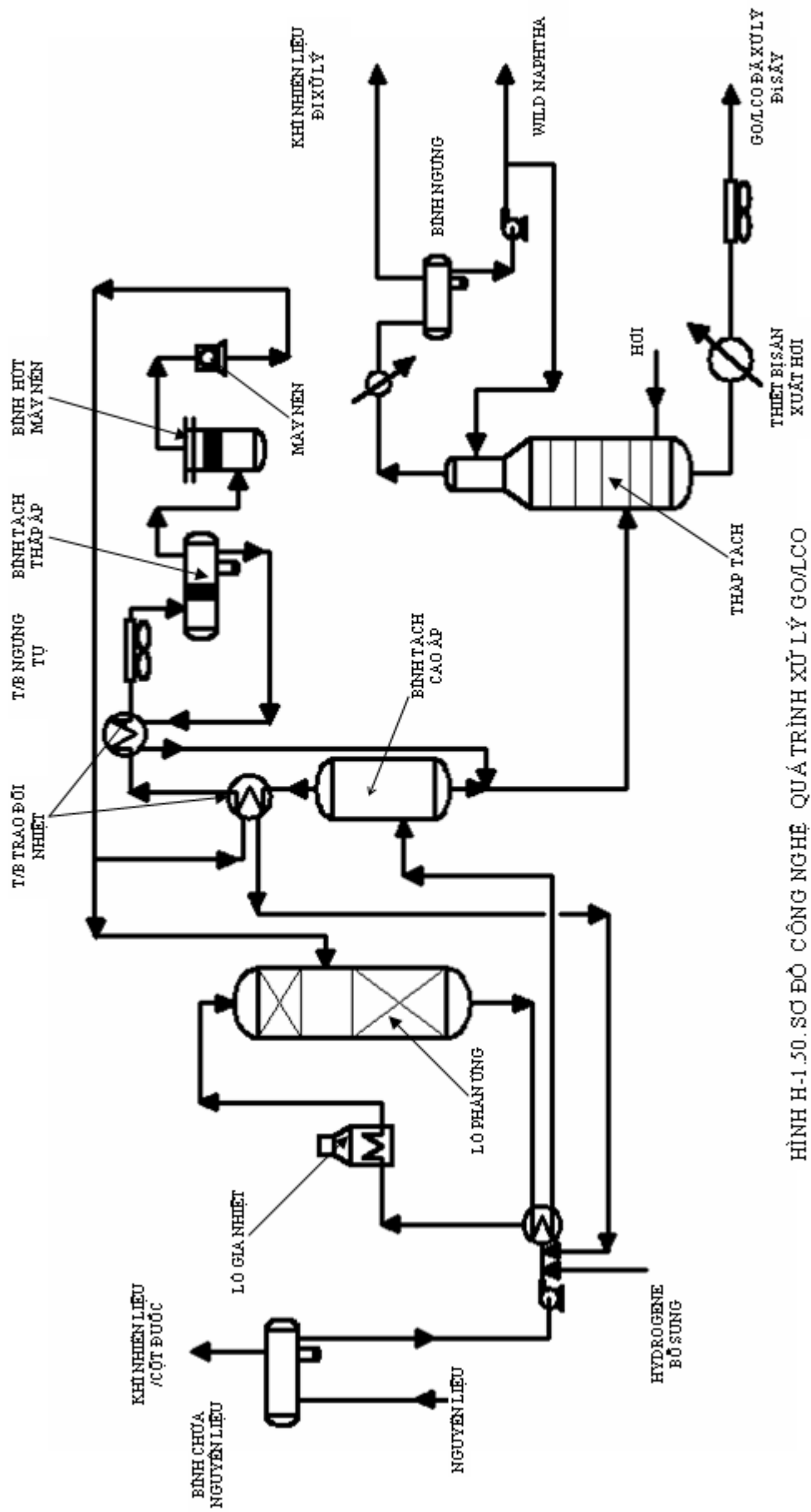
- Bộ phận thiết bị phản ứng;
- Bộ phận ổn định và phân tách sản phẩm

Bộ phận phản ứng bao gồm: Bình chứa nguyên liệu, lò gia nhiệt nguyên liệu, lò phản ứng, bình phân tách cao áp và thấp áp, máy nén khí tuần hoàn và các thiết bị trao đổi nhiệt.

Bộ phận ổn định và phân tách sản phẩm bao gồm: tháp chưng cất để tách hydrocacbon nhẹ ra ở đỉnh và GO ra ở đáy tháp. GO ở đáy tháp còn chứa nước vì vậy nó được đem đi sấy chân không để tách nước (Phần thiết bị sấy không trình bày trong sơ đồ).



HÌNH H-1.49 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ QUÁ TRÌNH ISOME HÓA (ĐỒNG PHẦN HOÁ NAPHTHA NHỆ)



HÌNH H-1.50. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ QUÁ TRÌNH XỬ LÝ GOLCO

1.4.3. Các thiết bị phản ứng đặc biệt

Ngoài các dạng thiết bị phản ứng có nguyên lý hoạt động, cấu tạo điển hình như đã trình bày trong các phần trên thì trong công nghiệp chế biến dầu khí còn có các dạng thiết bị đặc biệt nhiều khi chỉ áp dụng duy nhất cho một công nghệ hay một quá trình. Đối với các dạng thiết bị này, học viên sẽ được đào tạo riêng chuyên sâu khi tham gia vận hành các thiết bị này trong thực tế. Trong khuôn khổ giáo trình này chỉ giới thiệu khái quát một số dạng thiết bị phản ứng tương đối phổ biến trong công nghiệp chế biến hiện nay.

1.4.3.1. Thiết bị phản ứng kiểu lớp màng (Film reactor)

Thiết bị phản ứng kiểu lớp màng áp dụng cho quá trình mà hỗn hợp tham gia phản ứng đều ở trạng thái lỏng, các chất lỏng này có sức căng bề mặt khác nhau, khả năng hòa tan vào nhau thấp. Thiết bị này được phát triển xuất phát từ quan điểm hiệu suất phản ứng quá trình sẽ cao hơn nếu hỗn hợp phản ứng được trộn đều hơn.

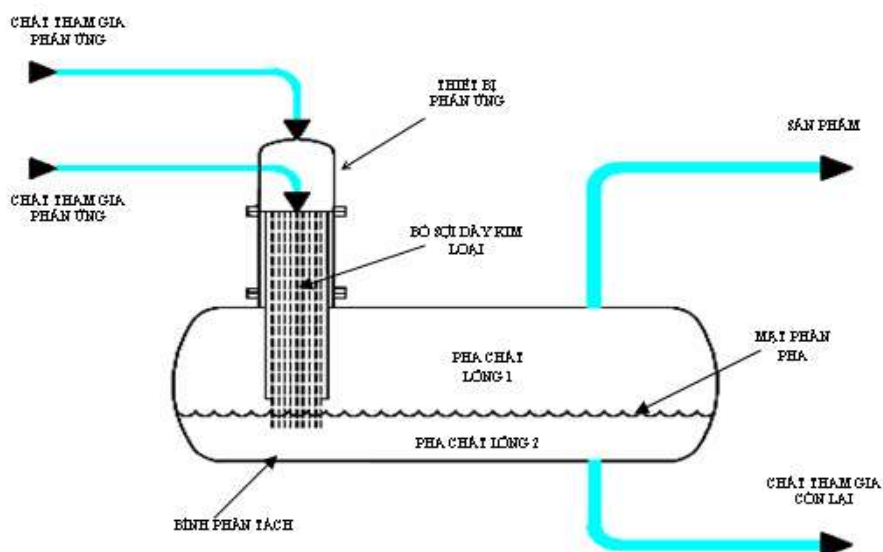


Hình H-1.51 Hình ảnh thiết bị phản ứng kiểu màng

Để trộn đều hỗn hợp phản ứng, một chất tham gia phản ứng được rót chảy đều trên một bó các sợi kim loại song song. Chất lỏng chảy trên từng sợi kim loại này thành một lớp rất mỏng. Chất tham gia phản ứng khác cũng được đưa vào thiết bị phản ứng và chảy ở phía ngoài của lớp chất lỏng tạo ra ban đầu. Trong quá trình chảy từ trên xuống dưới dọc theo sợi kim loại, hai lớp chất lỏng này tiếp xúc với nhau tại mặt phân pha. Bề mặt tiếp xúc này luôn thay đổi do hai chất lỏng có tốc độ khác nhau. Bề mặt tiếp xúc của hai chất lỏng tham gia phản ứng liên tục được thay đổi, nhờ vậy, quá trình phản ứng diễn ra với tốc độ và hiệu suất cao hơn. Khi các chất lỏng chảy xuống hết chiều dài của bó sợi kim loại thì hỗn hợp phản ứng sẽ được đưa sang bình phân tách. Tại bình phân

tách, các chất lỏng phân thành hai lớp khác nhau và đưa ra ngoài theo các đường khác nhau.

Dạng thiết bị phản ứng này được sử dụng chủ yếu trong quá trình xử lý sản phẩm bằng kiềm để khử thành phần lưu huỳnh trong các sản phẩm khí hóa lỏng, xăng, nhiên liệu phản lực. Bản quyền công nghệ cho dạng thiết bị phản ứng này là của Công ty Merichem (Hoa Kỳ). Chi tiết cấu tạo dạng thiết bị được trình bày chi tiết tại bài học khác (Thiết bị xử lý làm sạch sản phẩm) của giáo trình này. Sơ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị phản ứng kiểu màng được trình bày trong các hình vẽ H-1.51 và H-1.52.



Hình H-1.52. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị phản ứng kiểu màng

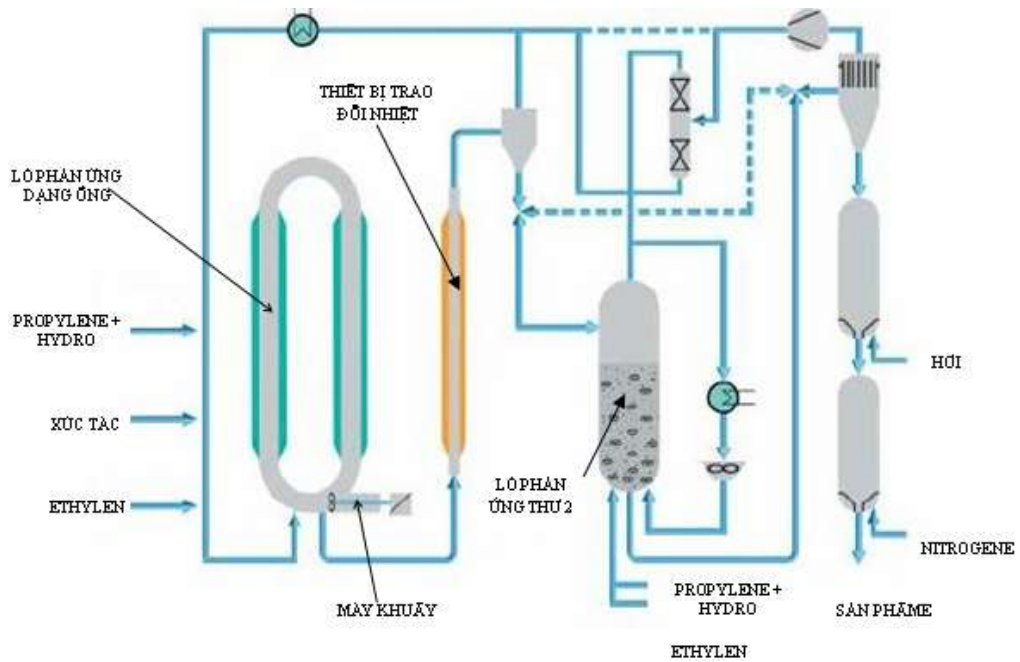
1.4.3.2. Một số dạng thiết bị phản ứng khác

Các dạng thiết bị phản ứng đặc biệt chỉ áp dụng riêng biệt cho từng công nghệ cụ thể. Trong lĩnh vực hoá dầu thậm chí một quá trình công nghệ nhưng mỗi nhà bản quyền lại áp dụng kiểu thiết bị phản ứng khác nhau.

a. Thiết bị phản ứng kiểu ống

Một số thiết bị phản ứng kiểu ống với bộ khuấy trộn thuỷ lực (dùng bơm khuấy tuần hoàn) để nâng cao khả năng trộn hỗn hợp phản ứng và khả năng trao đổi nhiệt. Dạng thiết bị này thường dùng cho các phản ứng dị pha, phản ứng tỏa nhiệt lớn. Một số công nghệ hoá dầu áp dụng kiểu thiết bị phản ứng này như quá trình tổng hợp polypropylene,... Thiết bị phản ứng kiểu ống có ưu điểm về mặt trao đổi nhiệt nhưng chiếm nhiều không gian hơn so với lò phản ứng có cùng thể tích.

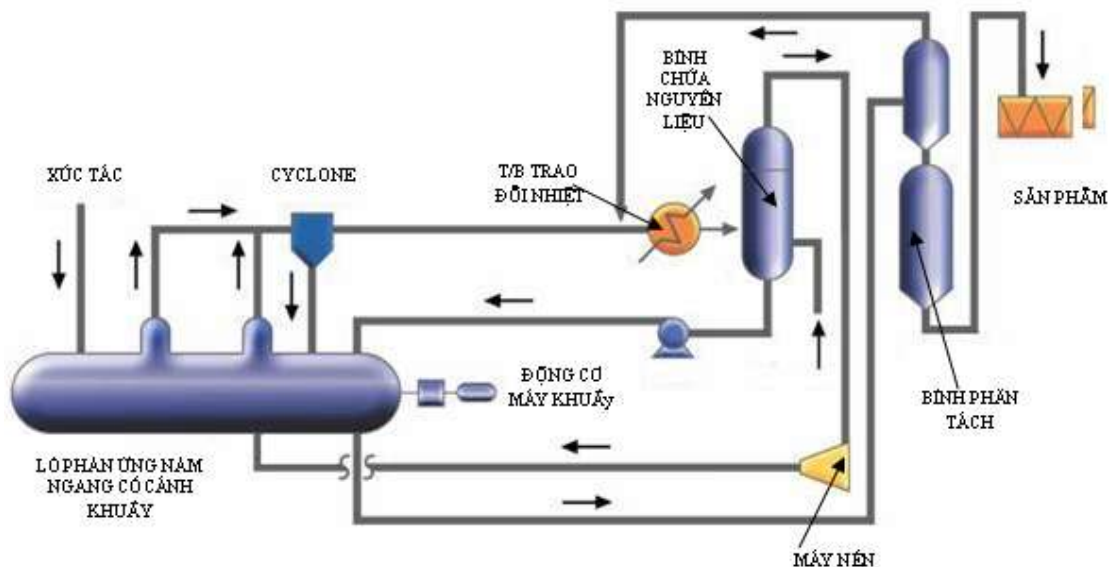
Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của một lò phản ứng kiểu ống được đưa ra trong hình vẽ H-1.53. Đây là sơ đồ công nghệ áp dụng trong quá trình tổng hợp polypropylene.



Hình H-1.53 Thiết bị phản ứng khuấy trộn kiểu ống

b. Thiết bị phản ứng kiểu nằm ngang có thiết bị khuấy.

Thiết bị này thích hợp cho quá trình phản ứng dị pha có sự tham gia của pha rắn. Trong quá trình phản ứng, các hạt rắn dễ bị lắng đọng xuống, vì vậy cần phải có sự khuấy trộn liên tục để đảm bảo sự tiếp xúc tốt giữa các pha tham gia phản ứng. Thiết bị phản ứng kiểu này thích hợp cho quá trình phản ứng có độ nhớt cao, hoạt động liên tục.



Hình H-1.54 Thiết bị phản ứng khuấy trộn kiểu nằm ngang

1.5. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày tóm tắt vai trò của thiết bị phản ứng trong công nghiệp chế biến dầu khí.

2. Các dạng thiết bị phản ứng cơ bản sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí và kể tên một số công nghệ điển hình được áp dụng dạng thiết bị này.
3. Trình bày cấu tạo nguyên lý hoạt động của thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định, nêu một số ứng dụng cụ thể của dạng thiết bị phản ứng này trong công nghiệp chế biến dầu khí.
4. Trình bày sơ đồ công nghệ quá trình xử lý Naphtha bằng hydro sử dụng lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định.
5. Trình bày các thiết bị chính trong công nghệ xử lý Naphtha bằng hydro.
6. Trình bày tính chất nguyên liệu và ứng dụng sản phẩm quá trình xử lý Naphtha bằng hydro.
7. Trình bày các phản ứng chính diễn ra trong quá trình xử lý Naphtha bằng hydro, điều kiện chế độ công nghệ thích hợp trong lò phản ứng.
8. Trình bày sơ đồ công nghệ quá trình Isome hoá sử dụng lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định.
9. Trình bày các thiết bị chính trong công nghệ Isome hoá.
10. Trình bày tính chất nguyên liệu, xúc tác và ứng dụng sản phẩm quá trình Isome hoá.
11. Trình bày các phản ứng chính diễn ra trong quá trình isome hoá, điều kiện chế độ công nghệ thích hợp trong lò phản ứng.
12. Vai trò của tháp De-isohexanizer trong sơ đồ công nghệ quá trình isome hoá Naphtha nhẹ.
13. Trình bày sơ đồ công nghệ quá trình xử lý GO bằng hydro sử dụng lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định.
14. Trình bày các thiết bị chính trong công nghệ xử lý GO bằng hydro.
15. Trình bày tính chất nguyên liệu, xúc tác và ứng dụng sản phẩm quá trình xử lý GO bằng hydro.
16. Trình bày các phản ứng chính diễn ra trong quá trình xử lý GO bằng hydro, điều kiện chế độ công nghệ thích hợp trong lò phản ứng.
17. Hãy cho biết lý do cần phải xử lý phân đoạn GO bằng hydro nếu dùng phương pháp ngọt hoá (sweetening) có được không?
18. Liệt kê một số dạng thiết bị đặc biệt sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí, ứng dụng của các thiết bị này.

BÀI 2. THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT

Mã bài: HD I2

Giới thiệu

Thiết bị trao đổi nhiệt có ý nghĩa quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí vì nó chiếm một tỷ trọng tương đối lớn trong tổng đầu tư thiết bị Nhà máy. Về mặt kỹ thuật và công nghệ, các thiết bị trao đổi nhiệt có vai trò vô cùng quan trọng trong việc duy trì nhiệt độ của các dòng công nghệ, lò phản ứng ở các giá trị thích hợp nhằm đáp ứng các yêu cầu về chất lượng sản phẩm và an toàn vận hành. Các thiết bị trao đổi nhiệt còn đóng vai trò đặc biệt trong việc giảm chi phí vận hành của Nhà máy và vấn đề bảo vệ môi trường nhờ khả năng tận dụng các nguồn nhiệt thải, do đó giảm được lượng nhiên liệu tiêu thụ và nguồn thải vào môi trường. Do những đặc thù riêng, trong công nghiệp chế biến dầu khí sử dụng nhiều loại thiết bị trao đổi nhiệt, một số thiết bị thậm chí được thiết kế, chế tạo chỉ cho một số mục đích sử dụng duy nhất. Trong khuôn khổ của giáo trình này chỉ trình bày sâu hơn về các thiết bị trao đổi nhiệt được dùng phổ biến trong công nghiệp lọc hoá dầu mà không đi vào tất cả các dạng thiết bị trao đổi nhiệt chung đã được đề cập ở giáo trình Quá trình và Thiết bị công nghệ hoá học. Giáo trình này cũng tập trung vào các thiết bị chưa được đề cập trong giáo trình Quá trình và Thiết bị công nghệ hoá học. Một số thiết bị trao đổi nhiệt còn ít được đề cập trong các chương trình đào tạo cũng sẽ đề cập ở trong khuôn khổ bài học " Thiết bị trao đổi nhiệt" của mô đun này.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có năng lực:

- Mô tả được mục đích và ứng dụng của các dạng thiết bị trao đổi nhiệt cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được cấu tạo, nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, chủng loại và mục đích sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được cấu tạo, nguyên lý hoạt động của các loại thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản (có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao), chủng loại và mục đích sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được cấu tạo, nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc, chủng loại và mục đích sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.

- Hiểu được nguyên tắc cơ bản tận dụng nhiệt và tiết kiệm năng lượng trong nhà máy lọc hoá dầu, phương pháp lựa chọn thiết bị.
- Nhận biết được kiểu dạng thiết bị trao đổi nhiệt trong thực tế và vận hành được một số thiết bị trong phòng thí nghiệm.

Nội dung chính

- Giới thiệu chung: Vai trò của thiết bị trao đổi nhiệt trong công nghiệp nói chung và công nghiệp chế biến dầu khí nói riêng. Ứng dụng của các dạng thiết bị trao đổi nhiệt.
- Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm: Nguyên lý, cấu tạo một số kiểu dùng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản (có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao như dạng khung bản, tấm bản hàn kín,...): Nguyên lý, cấu tạo một số kiểu dùng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc: Nguyên lý, cấu tạo một số kiểu dùng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Nguyên tắc tận dụng nhiệt và tiết kiệm năng lượng trong các Nhà máy lọc hoá dầu.
- Phương pháp lựa chọn một số thiết bị trao đổi nhiệt.

2.1. VAI TRÒ THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Vai trò thiết bị trao đổi nhiệt

Như đã đề cập, thiết bị trao đổi nhiệt có vai trò quan trọng đối với hoạt động của Nhà máy chế biến dầu khí. Thiết bị trao đổi nhiệt góp phần điều chỉnh chế độ công nghệ của các quá trình nhằm đảm bảo chất lượng sản phẩm và an toàn vận hành. Ngoài ra, thiết bị trao đổi nhiệt còn góp phần trực tiếp hoặc gián tiếp giảm chi phí vận hành của Nhà máy nhờ khả năng tận dụng nhiệt thừa từ các quá trình công nghệ. Cũng nhờ khả năng tận dụng nhiệt mà giảm được lượng tiêu hao năng lượng chung toàn Nhà máy và qua đó không chỉ giảm chi phí vận hành mà còn góp phần tích cực vào hoạt động bảo vệ môi trường.

2.1.2. Phạm vi và đối tượng nghiên cứu

Như đã đề cập, hiện nay trong các ngành công nghiệp sử dụng nhiều loại thiết bị trao đổi nhiệt khác nhau như: dạng ống lồng ống, ống chùm, xoáy lốc, tấm bản (có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao), làm mát bằng không khí, thiết bị ngưng tụ, thiết bị bay hơi,... Tuy nhiên, trong bài học này chỉ đề cập đến các dạng thiết bị được sử dụng rộng rãi nhất trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí nhưng chưa được giới thiệu hoặc giới thiệu đầy đủ trong các giáo

trình khác của chương trình học tập. Giáo trình này cũng sẽ không đi sâu vào phân tích cơ sở lý thuyết của quá trình truyền nhiệt mà chỉ tập trung vào các dạng thiết bị, cấu tạo, nguyên lý hoạt động và ứng dụng của các thiết bị trao đổi nhiệt sử dụng trong thực tiễn và phương pháp lựa chọn các thiết bị này phù hợp yêu cầu.

Các dạng thiết bị trao đổi nhiệt sử dụng phổ biến trong công nghiệp chế biến dầu khí sẽ được trình bày trong các mục dưới đây của bài học này.

2.2. THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT KIỂU ỐNG CHÙM

2.2.1. Giới thiệu

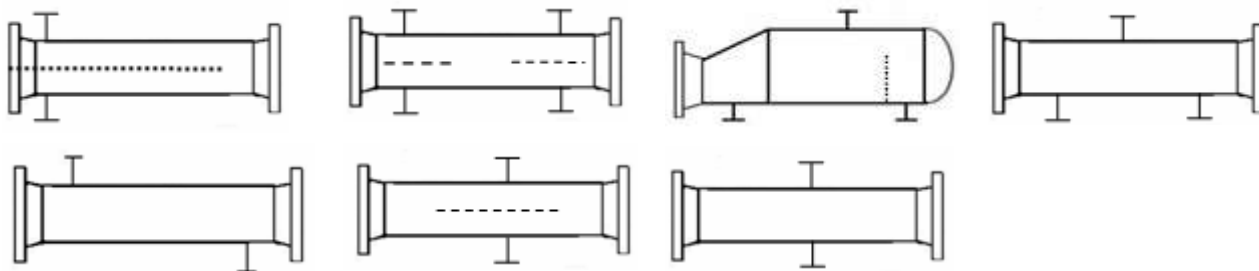
Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm là một trong những dạng thiết bị trao đổi nhiệt được sử dụng rộng rãi nhất trong tất cả các ngành công nghiệp, ước tính có tới 60% số thiết bị trao đổi nhiệt hiện nay trên thế giới là thiết bị trao đổi nhiệt dạng ống chùm. Thiết bị trao đổi nhiệt dạng ống chùm có khoảng áp dụng rất rộng, gần như ở mọi công suất, trong mọi điều kiện hoạt động từ chân không đến siêu cao áp, từ nhiệt độ rất thấp đến nhiệt độ rất cao và cho tất cả các dạng lưu thể ở nhiệt độ, áp suất khác nhau ở phía trong và ngoài ống. Vật liệu để chế tạo thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm chỉ phụ thuộc vào điều kiện hoạt động, vì vậy cho phép thiết kế để đáp ứng được các yêu cầu khác như độ rung, khả năng sử dụng cho các lưu thể có những tính chất đóng cặn, chất có độ nhớt cao, có tính xâm thực, tính ăn mòn, tính độc hại và hỗn hợp nhiều thành phần. Thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm có thể được chế tạo từ vật liệu là các loại kim loại, hợp kim cho tới các vật liệu phi kim với bề mặt truyền nhiệt từ 0,1m² đến 100.000m². Tuy nhiên, thiết bị trao đổi nhiệt dạng ống chùm có một nhược điểm là bề mặt trao đổi nhiệt tính trên một đơn vị thể tích của thiết bị thấp so với các dạng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu mới, vì vậy, cùng một bề mặt trao đổi nhiệt như nhau, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm thường có kích thước lớn hơn nhiều.

Trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm được sử dụng tương đối rộng rãi ở nhiều quá trình khác nhau và được sử dụng phối hợp với các thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khác.

2.2.2. Phân loại

Thiết bị trao đổi nhiệt dạng ống chùm được chia thành nhiều dạng khác nhau. Có nhiều phương pháp để phân chia như căn cứ vào kiểu dạng cấu tạo, dòng chảy của khoang đầu (Tube Side Channel) hoặc căn cứ vào cấu tạo, kiểu phân bố dòng chảy trong vỏ (Shell) của thiết bị trao đổi nhiệt. Theo tiêu chuẩn của hội các Nhà chế tạo thiết bị trao đổi nhiệt Hoa kỳ (TEMA), thiết bị trao đổi

nhật dạng ống chùm căn cứ theo đặc điểm của phần vỏ ngoài (Shell), và kiểu dòng chảy được chia thành các dạng chính sau đây:

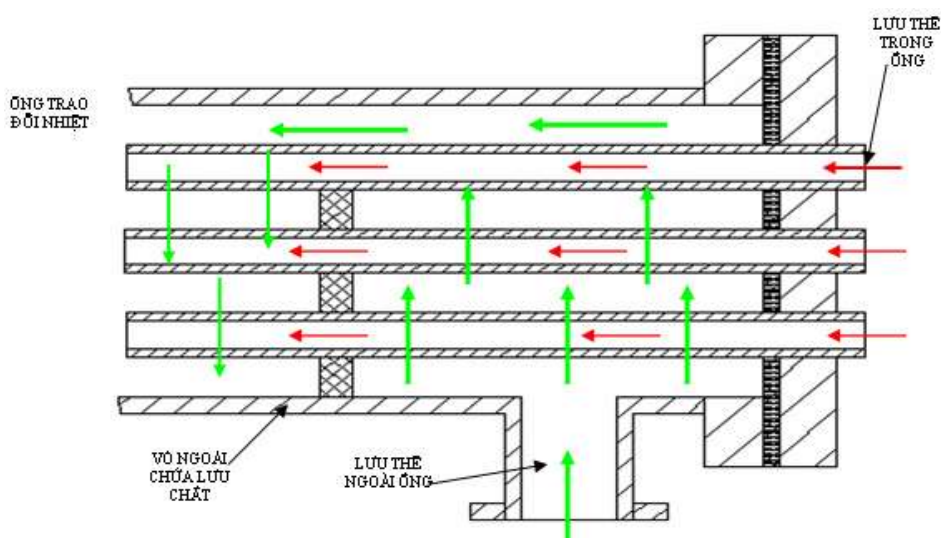


Hình H-2.1 Các dạng cơ bản của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm

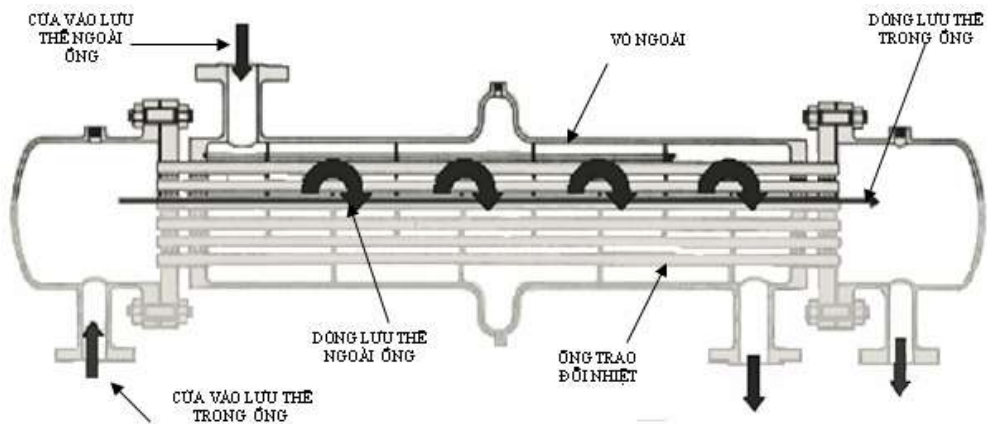
2.2.3. Nguyên lý hoạt động, cấu tạo và ứng dụng

2.2.3.1 Nguyên lý hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm dựa trên nguyên lý trao đổi nhiệt gián tiếp giữa hai lưu thể chuyển động bên trong và bên ngoài ống trao đổi nhiệt. Để tăng cường hiệu quả trao đổi nhiệt, người ta tạo ra chiều chuyển động của lưu thể trong và ngoài ống theo phương vuông góc hoặc chéo dòng. Tùy theo ứng dụng cụ thể mà bố trí kiểu dòng chảy khác nhau (vấn đề này sẽ được đề cập trong phần cấu tạo thiết bị). Để phân phối lưu thể trong và ngoài ống người ta tạo ra hai khoang để phân phối lưu chất trong và ngoài ống khác nhau. Lưu chất chảy ngoài ống được chứa trong vỏ trụ (Shell) còn lưu chất chảy trong lòng ống được chứa khoang đầu và trong lòng ống. Toàn bộ bó ống được đặt trong vỏ trụ. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm được minh họa trong hình vẽ H-2.2 A, H-2.2 B.



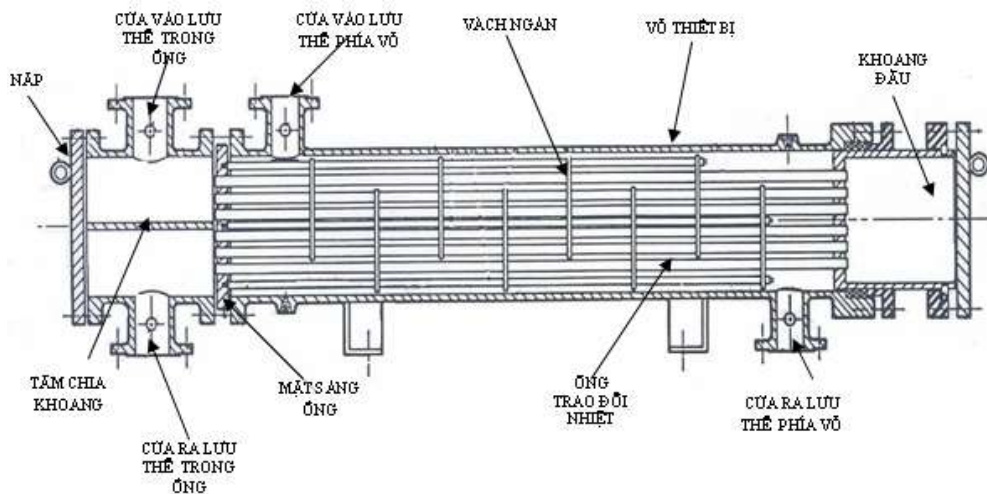
Hình H-2.2a. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm



Hình H-2.2 B Sơ đồ minh họa nguyên lý hoạt động tổng quát thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm

2.2.3.2. Cấu tạo chung thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm

Trong khi có rất nhiều kiểu dạng khác nhau nhưng số các bộ phận chính của thiết bị trao đổi nhiệt lại có rất ít khác biệt. Các bộ phận chính của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm được mô tả trong các mục dưới đây. Sơ đồ cấu tạo chung của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm được mô tả trong hình vẽ H-2.3.



Hình H-2.3- Cấu tạo chung thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm

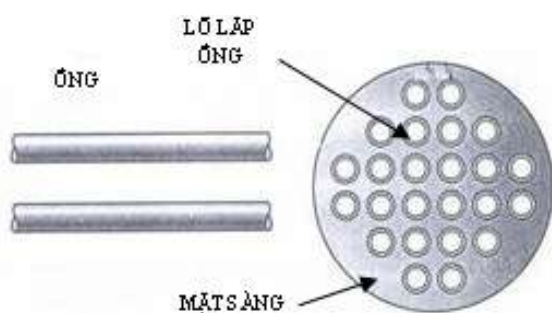
a. Ống trao đổi nhiệt

Ống trao đổi nhiệt là thành phần cơ bản của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm, bề mặt của ống trao đổi nhiệt chính là bề mặt truyền nhiệt giữa lưu thể chảy bên trong ống và bên ngoài ống. Các ống trao đổi nhiệt có thể được gắn vào mặt sàng bằng phương pháp nong ống hay phương pháp hàn. Ống trao đổi nhiệt thường được làm bằng đồng hoặc thép hợp kim, trong một số ứng dụng, đặc biệt ống trao đổi nhiệt có thể được chế tạo từ hợp kim Niken, Titanium hoặc hợp kim nhôm.

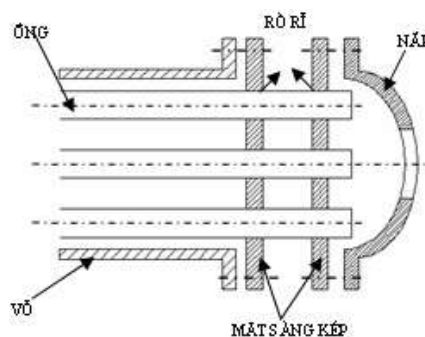
Ống trao đổi nhiệt có thể là ống trơn hoặc ống được tăng cường bề mặt bằng các cánh (Fin Tube- như dạng thiết bị trao đổi nhiệt không khí) khi một lưu chất có hệ số truyền nhiệt thấp hơn rất nhiều so với lưu chất kia. Với kết cấu ống này có tăng bề mặt trao đổi nhiệt so với dạng ống trơn từ 2 tới 4 lần cho phép bù lại hệ số truyền nhiệt ở phía ngoài ống.

b. Mặt sàng ống (Tube Sheet)

Các ống được định vị cố định nhờ được gắn chặt vào các lỗ trên mặt sàng. Ống gắn vào mặt sàng bằng phương pháp làm biến dạng ống (nong ống) hoặc phương pháp hàn tùy theo dạng vật liệu chế tạo ống và mặt sàng và điều kiện hoạt động của thiết bị. Hình dạng một mặt sàng và ống truyền nhiệt điển hình như mô tả trong hình vẽ H-2.4



Hình H-2.4 Mặt sàng ống



Hình H-2.5 Mặt sàng ống kép

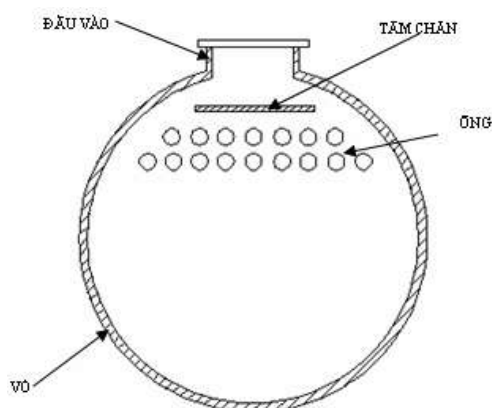
Mặt sàng ống thường là một tấm kim loại phẳng hình tròn, được khoan lỗ (theo một kiểu bố trí thích hợp) và soi rãnh để cố định ống, lắp vòng đệm, bu lông mặt bích và các thanh đỡ tấm chia dòng,... Trong quá trình gia công, cần phải đảm bảo mối nối giữa ống và mặt sàng phải kín tránh rò rỉ trộn lẫn hai lưu thể trong và ngoài ống. Trong những trường hợp đặc biệt, hai lưu chất trao đổi nhiệt không được phép trộn lẫn vào nhau do rò rỉ, người ta thiết kế mặt sàng kép để để ngăn ngừa hiện tượng này. Theo thiết kế này, phần không gian giữa hai mặt sàng được thông với môi trường bên ngoài, khi xảy ra rò rỉ sẽ nhanh chóng được phát hiện. Kết cấu của thiết bị ống chùm với mặt sàng kép được minh họa trong hình vẽ H-2.5. Trong trường hợp ngay cả lưu chất rò rỉ ra phía ngoài cũng không cho phép được trộn lẫn vào nhau thì sử dụng loại 3 mặt sàng nối tiếp nhau. Khi đó, nếu các lưu chất rò rỉ là các hóa chất độc hại hoặc quý hiếm thì cần phải được thu hồi và xử lý đúng quy trình.

Ngoài các yêu cầu về kết cấu cơ khí nêu trên, mặt sàng ống cần phải đáp ứng được yêu cầu chống ăn mòn với cả lưu chất trong và ngoài ống. Vật liệu chế tạo mặt sàng ống phải có tính chất điện hóa tương đồng với vật liệu chế tạo ống và khoang chứa lưu chất chảy phía trong lòng ống (Tube-side) nhằm giảm

thiểu hiện tượng ăn mòn điện hóa do khác biệt vật liệu chế tạo các bộ phận của thiết bị gây ra.

c. Vỏ và cửa lưu chất vào/ra (Shell and Shell-Side Nozzles)

Vỏ thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm (Shell) đơn giản chỉ là một bộ phận chứa lưu chất phía ngoài ống trao đổi nhiệt. Cửa lưu chất là nơi đưa lưu chất trao đổi nhiệt phía ngoài ống vào và ra khỏi thiết bị. Vỏ thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm thường có tiết diện hình tròn được chế tạo từ thép tấm. Các thiết bị trao đổi nhiệt có kích thước lớn được chế tạo từ thép có hàm lượng các bon thấp nếu điều kiện cho phép để giảm giá thành, vật liệu hợp kim cũng được sử dụng khi thiết bị hoạt động trong môi trường ăn mòn và nhiệt độ cao. Tại cửa vào của lưu chất, thường có một tấm chắn dòng đặt ngay sát dưới cửa vào (xem hình vẽ minh họa H-2.6). Mục đích của tấm chắn dòng là để chuyển hướng chuyển động của dòng lưu thể vào có vận tốc lớn có thể ảnh hưởng tới phần đầu của ống trao đổi nhiệt. Các ảnh hưởng của dòng có vận tốc lớn đập trực tiếp vào phần đầu ống trao đổi nhiệt là gây ra các hiện tượng sỏi mòn cơ học, hiện tượng khí xâm thực và gây rung động thiết bị. Để đủ không gian lắp đặt tấm chắn và không làm tổn thất áp suất dòng chảy lớn do việc lắp tấm chắn gây ra, một số ống ở vị trí này có thể được loại bỏ để dành không gian thích hợp bố trí lắp đặt.



Hình h-2.6. Tiết diện vỏ và sơ đồ bố trí tấm chắn dòng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm

d. Khoảng đầu và đầu đưa chất lỏng vào/ra phía trong ống (Tube-Side Channel and Nozzles)

Khoang đầu và các đầu dẫn lưu chất phía trong ống vào/ra đơn giản là để kiểm soát dòng lưu chất chảy phía trong lòng ống của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm. Do nguyên tắc bố trí các chất lỏng chảy phía trong ống thường là các chất có tính ăn mòn cao hơn, vì vậy, khoang đầu và đầu dẫn lưu chất thường được chế tạo từ vật liệu hợp kim. Để giảm chi phí chế tạo, có thể chỉ

tráng một lớp hợp kim bên ngoài các bộ phận này mà không cần thiết phải chế tạo toàn bộ chi tiết bằng hợp kim.

e. Nắp

Lắp của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm là tấm hình tròn (có thể là một chỏm cầu) được lắp với mặt bích của khoang đầu bằng bu lông. Nắp có thể được tháo dễ dàng để kiểm tra ống trao đổi nhiệt hoặc vệ sinh, bảo dưỡng thiết bị định kỳ mà không làm ảnh hưởng tới chùm ống.

f. Tấm chia khoang (Pass Divider)

Tấm chia khoang được sử dụng khi thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm thiết kế với số khoang ống từ 2 trở lên. Không có nguyên tắc chung cho việc bố trí tấm chia khoang nhưng phải đảm bảo được một số tiêu chí sau: cố gắng đảm bảo số lượng ống ở mỗi khoang là như nhau để giảm thiểu chênh áp giữa các khoang (giảm được hiện tượng rò rỉ giữa các khoang), đảm bảo bề mặt chịu nén thích hợp lắp đặt vòng đệm, không quá gây khó khăn cho việc chế tạo và không làm ảnh hưởng nhiều đến chi phí chế tạo, vận hành và bảo dưỡng. Một số dạng bố trí tấm chia khoang được minh họa trong hình vẽ H-2.7.

g. Vách ngăn (Baffles)

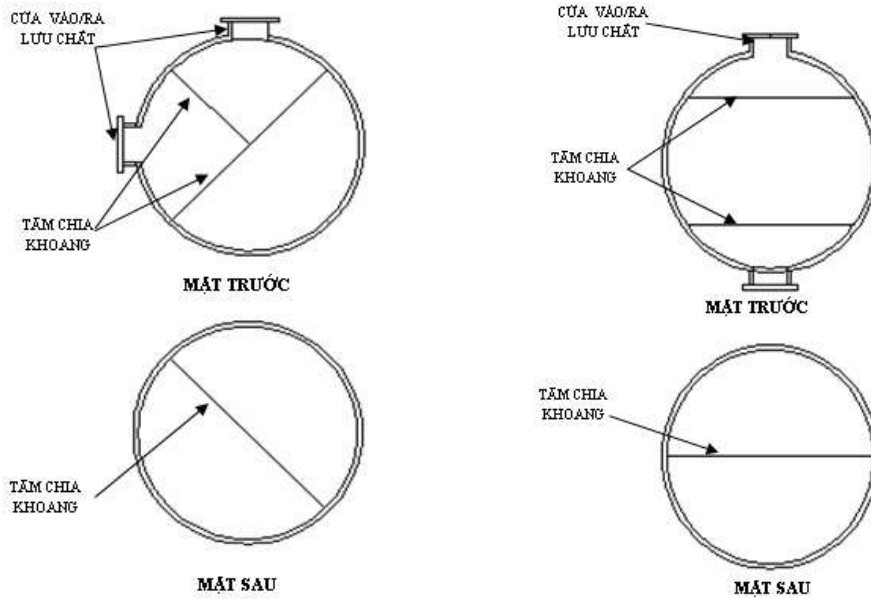
Vách ngăn có hai chức năng chính:

- Chức năng quan trọng nhất của vách ngăn là tạo thành cơ cấu để định vị ống trao đổi nhiệt ở vị trí thích hợp khi lắp đặt cũng như khi vận hành và giữ cho bó ống không bị rung do sự chuyển động xoáy của lưu chất.
- Định hướng chuyển động của lưu chất phía ngoài ống chuyển động qua lại theo phương vuông góc với chùm ống làm tăng vận tốc chuyển động của lưu chất và hệ số truyền nhiệt.

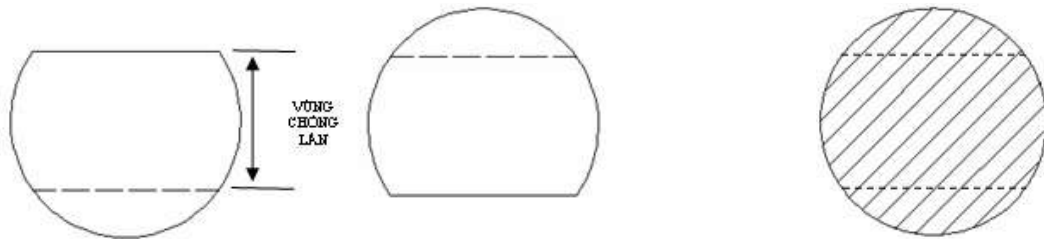
Hình dạng phổ biến nhất của vách ngăn là hình viên phân (xem hình vẽ H-2.8), các vách ngăn này là tấm tròn, phần cắt đi phải nhỏ hơn bán kính hình tròn ban đầu nhằm đảm bảo rằng vùng chồng lấn nhau giữa các vách ngăn gần nhất phải đủ chứa ít nhất một hàng ống trao đổi nhiệt. Nếu thiết bị được thiết kế với dòng lưu thể dạng lỏng chuyển động ngoài ống thì phần cắt của viên phân thường trong khoảng 20-25% đường kính, còn lưu thể là dạng khí làm việc ở áp suất thấp thì phần cắt khoảng 40-45% đường kính để nhằm giảm tối đa tổn thất áp suất của dòng chảy trong thiết bị.

Khoảng cách giữa hai vách ngăn kế tiếp phải được lựa chọn sao cho diện tích dòng chảy tự do qua cửa sổ giữa vách ngăn và vỏ ngoài phải xấp xỉ bằng tiết diện dòng chảy vuông góc chùm ống tạo ra giữa hai vách ngăn liên tiếp. Với dòng chảy vận tốc lớn, cấu hình vách ngăn đơn thường gây tổn thất áp suất

lớn, vì vậy cấu hình vách ngăn kép sẽ được sử dụng trong trường hợp này. Cấu hình bố trí vách ngăn kép cho phép giảm tốc độ cục bộ do đó giảm được tổn thất dòng chảy phía ngoài ống.



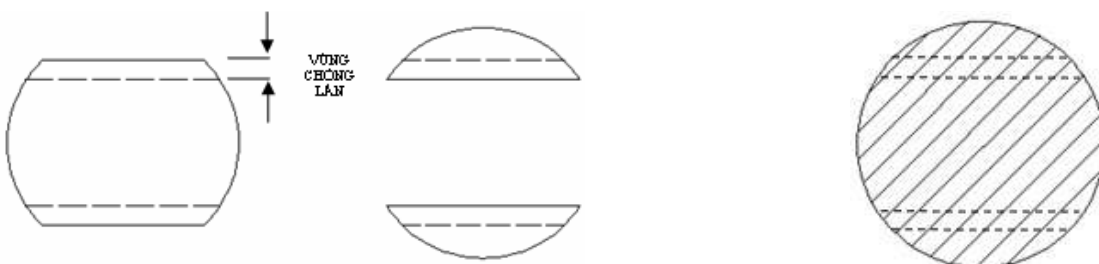
Hình H-2.7- Một số sơ đồ bố trí tấm chia khoang



Dạng hình viên phân đơn

Bó ống đầy tiết diện

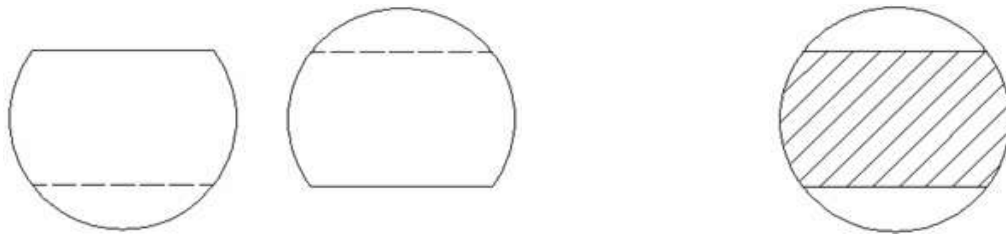
Hình H -2.8a-Một số kiểu hình dạng và cách bố trí vách ngăn, chùm ống thông dụng (dạng hình viên phân đơn)



Dạng hình viên phân kép

Bó ống đầy tiết diện

Hình H -2.8b-Một số kiểu hình dạng và cách bố trí vách ngăn, chùm ống thông dụng (dạng hình viên phân kép)

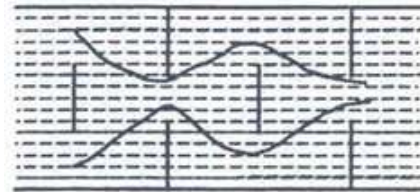
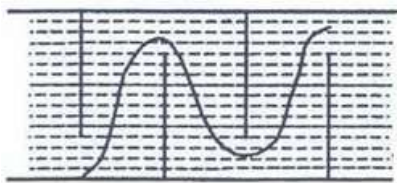


Dạng hình viên phân đơn

Bó ống không đầy tiết diện

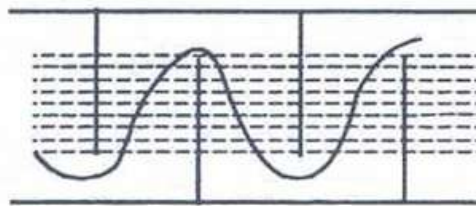
Hình H -2.8c-Một số kiểu hình dạng và cách bố trí vách ngăn, chùm ống thông dụng (dạng hình đơn bó ống không đầy tiết diện)

Kiểu vách ngăn, cách bố trí vách ngăn và chùm ống sẽ làm thay đổi tốc độ cục bộ và hướng dòng chảy ngoài ống. Một số sơ đồ dòng chảy tương ứng với kiểu và cách bố trí vách ngăn thông dụng được minh họa trong hình vẽ H-2.9.



A-Dòng chảy trong vỏ vách ngăn đơn

B-Dòng chảy trong vỏ vách ngăn kép



C-Dòng chảy trong vỏ vách ngăn đơn, bó ống không đầy tiết diện

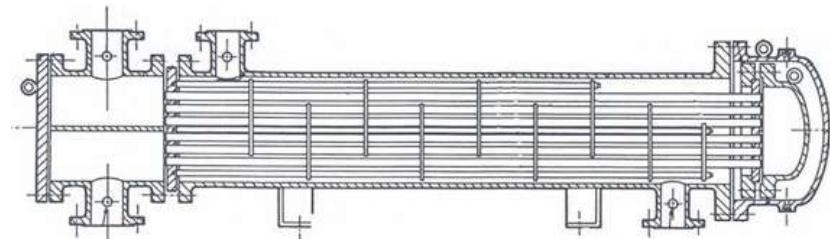
Hình H-2.9- Sơ đồ dòng chảy tương ứng với bố trí vách ngăn

h. Cấu tạo và ứng dụng một số dạng thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm

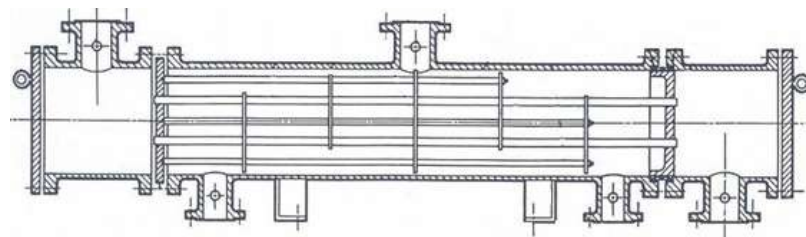
Cấu tạo chung của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm được trình bày ở trên, tuy nhiên, tùy theo ứng dụng cụ thể mà các bộ phận của thiết bị có kết cấu khác nhau. Dưới đây trình bày cấu tạo các loại thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm được sử dụng phổ biến nhất hiện nay theo phân loại của tiêu chuẩn TEMA. Các dạng thiết bị này được mô tả trong hình H-2.10, sơ bộ về cấu tạo và ứng dụng của từng dạng này được tóm tắt như dưới đây:

- Loại có hai khoang cho dòng chảy trong ống với một đầu ống di chuyển tự do (floating head): sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch lớn (hình H-2.10A)
- Loại có chùm ống cố định với hai dòng chảy (cho lưu thể ngoài ống): được sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch không lớn, tốc độ lưu thể phía ngoài ống cần được kiểm soát ở mức thấp (hình H-2.10B).

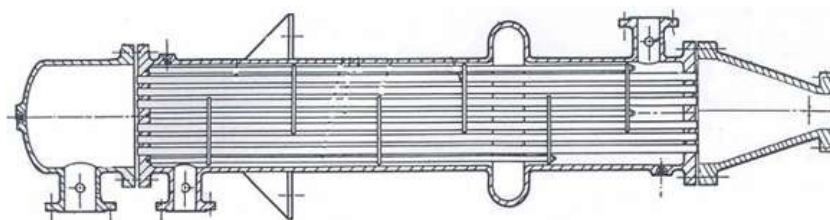
- Loại có chùm ống cố định với vành bù giãn nở nhiệt (hình H-2.10C): Loại này được lắp đặt theo phương thẳng đứng, sử dụng cho trường hợp hai lưu thể có nhiệt độ chênh lệch lớn, thường dùng cho quá trình ngưng tụ .
- Loại có hai khoang cho dòng chảy trong ống với một đầu ống di chuyển tự do (floating head) (hình H-2.10D): Loại này về nguyên lý cũng tương tự như loại mô tả trong hình H-2.10A được sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch lớn . Tuy nhiên, loại này có kết cấu khác đôi chút so với dạng mô tả trong hình H-2.10A. Phần đầu ống di chuyển tự do nằm hẳn ở bên ngoài vỏ thiết bị, được bít kín bằng hộp đệm, do vậy không sử dụng được trong điều kiện lưu thể chảy trong ống có áp suất cao.
- Loại có ống trao đổi nhiệt hình chữ U với hai khoang lưu thể chảy ngoài ống (hình H-2.10E): Loại này được sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch lớn, tốc độ lưu thể chảy ngoài ống cần được tăng tốc độ (để tăng hiệu quả truyền nhiệt, giảm cặn đóng kết).
- Loại “ ấm đun” (Kettle) (hình H-2.10F): Loại này thường được sử dụng để gia nhiệt hoặc trao đổi nhiệt có quá trình ngưng tụ.



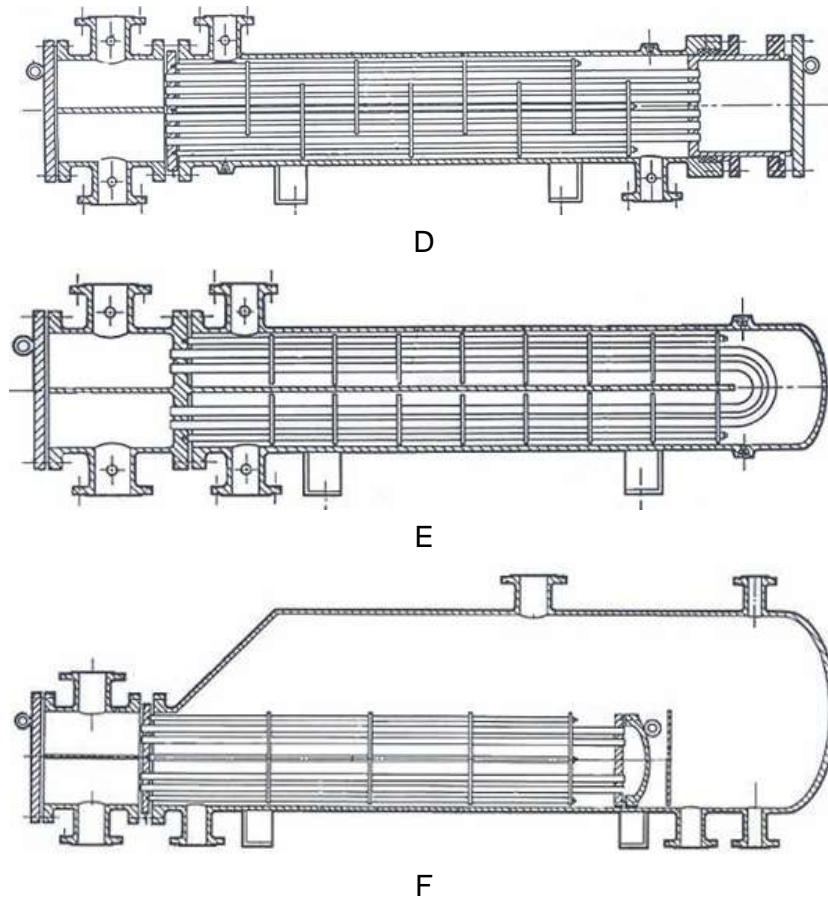
A



B



C



Hình H-2.10-Cấu tạo một số thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm thông dụng
2.2.4. Một số vấn đề kỹ thuật lưu ý

Trong quá trình sử dụng, hàng loạt các vấn đề về kỹ thuật nảy sinh cần phải được giải quyết nhằm đáp ứng yêu cầu về độ bền thiết bị, độ tin cậy hoạt động. Các vấn đề kỹ thuật chính cần phải giải quyết khi thiết kế, chế tạo thiết bị bao gồm: Ứng suất nhiệt gây ra do nhiệt độ không đồng đều giữa các bộ phận, ứng suất dư cơ học, vấn đề ổn định và vấn đề mài mòn cơ học.

2.2.4.1. Ứng suất nhiệt

a. Đặt vấn đề

Các lưu thể chuyển động trong thiết bị trao đổi nhiệt thường có nhiệt độ khác nhau tương đối lớn, vì vậy mà nhiệt độ của các bộ phận, chi tiết của thiết bị trao đổi nhiệt tiếp xúc với các lưu thể này cũng khác xa nhau, đặc biệt là giữa các ống trao đổi nhiệt và vỏ thiết bị. Nhiệt độ của các bộ phận, chi tiết trong thiết bị khác nhau, do đó, độ giãn nở nhiệt của các phần này cũng khác nhau. Điều này dẫn đến sự di chuyển tương đối giữa các bộ phận so với vị trí ban đầu và sinh ra các ứng suất dư cục bộ. Các chi tiết có chiều dài lớn là vỏ và ống trao đổi nhiệt bị ảnh hưởng của nhiệt độ càng lớn. Ứng suất nhiệt càng lớn khi nhiệt độ giữa hai bộ phận này có chênh lệch càng lớn. Trong một số trường hợp, hậu

quả của ứng suất nhiệt có thể gây ra là vỏ bình sẽ bị uốn cong hoặc các ống trao đổi nhiệt sẽ bị tuột ra khỏi mặt sàng ống. Với dạng thiết bị có chùm ống gắn cố định (như hình H-2.10-C, D) dễ bị tổn hại do ứng suất nhiệt gây ra. Chính vì vậy, theo kinh nghiệm, với các thiết bị trao đổi nhiệt có chùm ống gắn cố định, nếu nhiệt độ đầu vào của hai lưu thể khác nhau lớn (trên 100 °F) thì không được sử dụng. Vấn đề đặt ra là cần phải có kết cấu, giải pháp kỹ thuật để khắc phục ứng suất nhiệt do sự giãn nở nhiệt không đồng đều giữa chùm ống và vỏ thiết bị. Dưới đây trình bày một số giải pháp kỹ thuật đã được áp dụng trong thực tế để giảm ứng suất nhiệt gây ra.

b. Một số giải pháp điển hình

Vành bù giãn nở nhiệt trên vỏ bình.

Giải pháp thường áp dụng để khắc phục vấn đề giãn nở nhiệt không đồng đều là tạo ra một vành bù giãn nở nhiệt trên vỏ của thiết bị trao đổi nhiệt (xem hình H-2.10C). Tuy nhiên, kết cấu này chỉ thích hợp với các thiết bị trao đổi nhiệt có kích thước nhỏ và vỏ bình hoạt động trong điều kiện áp suất thấp.

Ống hình chữ U

Một giải pháp khác để khắc phục hiện tượng giãn nở nhiệt không đều giữa chùm ống và vỏ thiết bị trao đổi nhiệt là sử dụng ống trao đổi nhiệt hình chữ U (xem hình H-2.10E). Kết cấu này cho phép chùm ống và thân thiết bị giãn nở một cách độc lập nhau và nhờ đó không gây ra ứng suất dư do sự co kéo giữa các bộ phận này. Tuy nhiên, kết cấu này có một số hạn chế như không cho phép thay thế một cách riêng rẽ các ống trao đổi nhiệt, không vệ sinh được đoạn cong của ống khi bảo dưỡng (ngoại trừ các ống phía ngoài cùng), điều này không thể chấp nhận trong một số ứng dụng.

Đầu ống tự do

Để giải quyết vấn đề giãn nở nhiệt không đồng đều, kết cấu chùm ống một đầu được ngàm chặt cùng vỏ thiết bị còn đầu kia của chùm ống được thả tự do được đưa vào sử dụng. Tùy từng ứng dụng cụ thể mà có nhiều kiểu kết cấu khác nhau (xem hình H-2.10A, D, F) để đáp ứng được đồng thời các yêu cầu khác ngoài yêu cầu về giải quyết ứng suất nhiệt.

Kết cấu đơn giản nhất của thiết bị kiểu này là mặt sàng ống phía đầu tự do và mặt bích đầu ống phải đủ nhỏ để có thể chuyển động tự do trong lòng vỏ thiết bị. Kết cấu kiểu này cho phép dễ dàng làm sạch lòng ống và thay thế các ống một cách độc lập mà không cần phải đưa chùm ống ra khỏi vỏ thiết bị. Tuy nhiên, kết cấu này có nhược điểm là số ống trong thiết bị bị giảm đi so với thiết bị khác có cùng đường kính vỏ (do đó diện tích bề mặt trao đổi nhiệt tương ứng

sẽ bị giảm đi) do phải dành không gian cho bích đầu tự do. Để khắc phục nhược điểm này, người ta đưa ra dạng kết cấu khác với đầu tự do đặt phía ngoài vỏ nhưng lại được đặt trong một đầu chứa cách ly môi trường bên ngoài (hình H – 2.10A). Với kết cấu kiểu này, số lượng ống sẽ không bị mất đi tuy nhiên kết cấu phức tạp hơn và giá thành thiết bị vì thế sẽ cao hơn đôi chút.

Một số dạng thiết bị có đầu di chuyển tự do với khoang đầu ống hoàn toàn nằm ở bên ngoài vỏ ống được đưa vào sử dụng (hình H-2.10D). Để bít kín, giữa đầu thả nổi của chùm ống và vỏ có một hộp đệm. Dạng kết cấu này có ưu điểm chỉ có một kết cấu khoang đầu. Tuy nhiên, nó có nhược điểm là dễ bị rò rỉ lưu chất ra môi trường bên ngoài nếu thiết bị hoạt động ở điều kiện áp suất cao.

2.2.4.2. Các vấn đề khác

Ngoài vấn đề ứng suất nhiệt một số vấn đề khác cần phải giải quyết trong quá trình thiết kế và vận hành thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm. Các vấn đề này được đề cập chi tiết trong các phần dưới đây.

a. Vấn đề ổn định

Một trong vấn đề hết sức lưu ý trong thiết kế cơ khí của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm là hiện tượng gây rung động ống trao đổi nhiệt do dòng lưu chất đưa vào thiết bị. Hậu quả của hiện tượng rung động ống là rất nghiêm trọng. Sự rung động của ống dẫn đến hiện tượng lõ các vách ngăn dần dần sẽ cắt đứt ống tại vị trí tiếp xúc, các ống va đập lẫn nhau dẫn đến nóng dần khỏi sàng ống, ứng suất bền mỏi vượt quá giới hạn cho phép, bó ống sẽ dần bị lỏng lẻo và đẩy nhanh quá trình ăn mòn.

Hiện tượng rung động của ống là do lực tác động không đều nhau theo thời gian vào ống. Có nhiều lực tác động vào ống, tuy nhiên, thông thường là do động năng của dòng lưu thể chuyển động vuông góc với chùm ống gây ra. Bình thường, các rung động này không gây ra tác hại đối với thiết bị. Tuy nhiên, khi các rung động này xảy ra ở tần số gần với tần số dao động riêng của thiết bị thì sẽ xảy ra hiện tượng cộng hưởng dẫn đến hiện tượng dao động mạnh của các ống trao đổi nhiệt. Hiện nay, có nhiều tiến bộ trong việc nghiên cứu rung động của thiết bị, song những cơ sở khoa học để xác định chính xác cấu hình của thiết bị để tránh hiện tượng rung còn chưa được hoàn thiện. Vì vậy, trong thực tế chỉ có hai giải pháp hiệu quả để giải quyết vấn đề này là tăng cường độ cứng cho chùm ứng tới mức tối đa có thể (giảm khoảng cách giữa các vách ngăn) và giữ tốc độ dòng chảy ở mức độ thấp.

b. Vấn đề mài mòn cơ học

Một vấn đề cơ khí khác cần quan tâm khi thiết kế, vận hành thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm là hiện tượng bào mòn kim loại thành ống trao đổi nhiệt do ma sát của dòng lưu thể chuyển động cắt ngang ống. Hiện tượng bào mòn xuất hiện đồng thời và thúc đẩy quá trình ăn mòn do quá trình bào mòn phá hủy lớp bảo vệ ngoài của kim loại. Tốc độ quá trình bào mòn phụ thuộc vào một số yếu tố: kim loại chế tạo ống, tốc độ và khối lượng riêng của lưu thể, tính chất hoá học của lưu thể và hình dạng của thiết bị. Chính vì vậy mà hiện tượng bào mòn thường xảy ra nghiêm trọng ở các vị trí đầu vào của lưu thể, các vị trí ống bị uốn cong, bị cắt. Để giảm thiểu ảnh hưởng của hiện tượng này trong thiết kế và vận hành không được để tốc độ vượt quá tốc độ tới hạn, lựa chọn kim loại chế tạo phù hợp với tính chất của lưu thể.

2.2.5. Bố trí dòng chảy trong thiết bị

Về nguyên tắc, hai lưu thể tham gia quá trình trao đổi nhiệt trong thiết bị ống chùm có thể bố trí chảy phía trong hay phía ngoài ống đều có thể chấp nhận được. Tuy nhiên, việc lựa chọn dòng chảy của các lưu thể ảnh hưởng nhiều đến yếu tố kinh tế, vì vậy, người ta dựa vào một số tiêu chí làm cơ sở để bố trí dòng chảy của lưu thể trong thiết bị:

2.2.5.1. Áp suất cao

Nếu một trong hai lưu thể có áp suất cao thì lưu thể này được bố trí chảy trong lòng ống trao đổi nhiệt. Nhờ cách bố trí này, chỉ có ống và phần bít kín liên quan đến dòng chảy trong ống được thiết kế để chịu được áp suất cao, còn vỏ thiết bị được thiết kế ở điều kiện ít khắc nghiệt hơn. Trong khi đó, nếu bố trí dòng lưu thể có áp suất cao hơn chảy ngoài ống thì toàn bộ phần vỏ có kích thước lớn sẽ phải được thiết kế để chịu áp suất cao dẫn đến chi phí chế tạo sẽ cao hơn.

2.2.5.2. Ăn mòn

Tính ăn mòn của lưu thể quyết định sự lựa chọn vật liệu chế tạo thiết bị nhiều hơn là vấn đề thiết kế cơ khí. Các hợp kim chống ăn mòn thường đắt hơn so với các kim loại thường, vì vậy, lưu thể có tính ăn mòn được bố trí chảy phía trong ống để vỏ thiết bị không phải chế tạo bằng vật liệu chống ăn mòn, nhờ đó giảm được chi phí chế tạo thiết bị.

2.2.5.3. Đóng cặn

Trong quá trình hoạt động, các chất cặn bẩn trong lưu thể sẽ đóng cặn lại trên thành thiết bị lưu thể đi qua. Lớp cặn này sẽ làm giảm hiệu quả quá trình truyền nhiệt của thiết bị, vì vậy, từ giai đoạn thiết kế cần phải có giải pháp để

giảm thiểu ảnh hưởng của hiện tượng đóng cặn. Một số giải pháp được đưa ra trong thực tế:

- Giảm thiểu khả năng đóng cặn bằng cách không để vùng chết trong thiết bị, tăng tốc độ dòng chảy;
- Có kết cấu dễ dàng trong vệ sinh lớp cặn bằng cách bố trí dòng lưu thể dễ đóng cặn chảy phía trong ống, phía vỏ có các cửa để rửa và thu cặn nếu lưu thể có khả năng đóng cặn cao chảy phía ngoài ống.
- Tăng thời gian phục vụ của thiết bị bằng cách bố trí nhiều thiết bị nối tiếp hoặc song song.

2.2.5.4. Hệ số truyền nhiệt thấp

Nếu một lưu thể vốn có hệ số truyền nhiệt thấp (các chất khí áp suất thấp hoặc chất lỏng có độ nhớt cao) thì lưu thể này thường được bố trí chảy phía ngoài ống để trong một số trường hợp có thể sử dụng ống có cánh tăng cường bề mặt nhờ đó giảm được kích thước thiết bị và giá thành chế tạo.

2.3. THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT CÓ MẬT ĐỘ BỀ MẶT TRAO ĐỔI NHIỆT CAO

2.3.1. Giới thiệu

Vấn đề tăng hiệu quả quá trình truyền nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt để đáp ứng được các yêu cầu thực tế về kỹ thuật, giảm được chi phí đầu tư, chi phí vận hành và có kích thước nhỏ gọn là một trong hướng nghiên cứu được các nhà nghiên cứu và các nhà chế tạo quan tâm. Những năm gần đây, các thiết bị trao đổi nhiệt có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao (compact heat exchanger) với nhiều dạng kết cấu khác nhau được đưa vào sử dụng rộng rãi thay thế các thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống (thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm) và đang phát huy được hiệu quả nhờ những ưu điểm nổi bật.

Thiết bị trao đổi nhiệt có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao điển hình là các dạng: thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm (Plate Heat Exchanger), thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc (Spiral Heat Exchanger), thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm vỏ (Plate and Shell), thiết bị trao đổi nhiệt Packinox và các dạng thiết bị đặc biệt khác. Các dạng thiết bị này sẽ được trình bày trong các mục dưới đây.

2.3.2. Các dạng thiết bị trao đổi nhiệt có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao

Thiết bị trao đổi nhiệt có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao được chia thành nhiều dạng có cấu tạo nguyên lý hoạt động khác nhau. Dưới đây trình bày các dạng cơ bản đang được sử dụng phổ biến hiện nay.

2.3.2.1. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản

a. Giới thiệu

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản hiện nay được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp và đứng thứ hai về thị phần thiết bị trao đổi nhiệt nói chung. Tuy nhiên, trong công nghiệp chế biến dầu khí dạng thiết bị này cũng được sử dụng tương đối khiêm tốn do một số đặc điểm về cấu tạo. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản nhìn bên ngoài có kết cấu như là một máy lọc ép khung bản, bao gồm nhiều bản mỏng có dập gân nổi được ép sát vào nhau, giữa các tấm trao đổi nhiệt hình thành không gian để các lưu thể chảy qua. Các lưu thể thường được bố trí chảy ngược chiều nhau để tăng hiệu quả quá trình truyền nhiệt. Nhờ kết cấu này mà thiết bị có bề mặt trao đổi nhiệt tương đối lớn khi có cùng kích thước với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống. Ưu điểm của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản là không giống với các dạng thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống và các dạng thiết bị trao đổi nhiệt khác, thiết bị dạng này có thể cho phép tăng bề mặt truyền nhiệt thiết bị một cách dễ dàng trong quá trình sử dụng mà không cần phải sửa chữa nâng cấp. Một trong ứng dụng của thiết bị trao đổi nhiệt khung bản trong thực tế được minh họa trong hình H-2.11.



Hình H-2.11. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

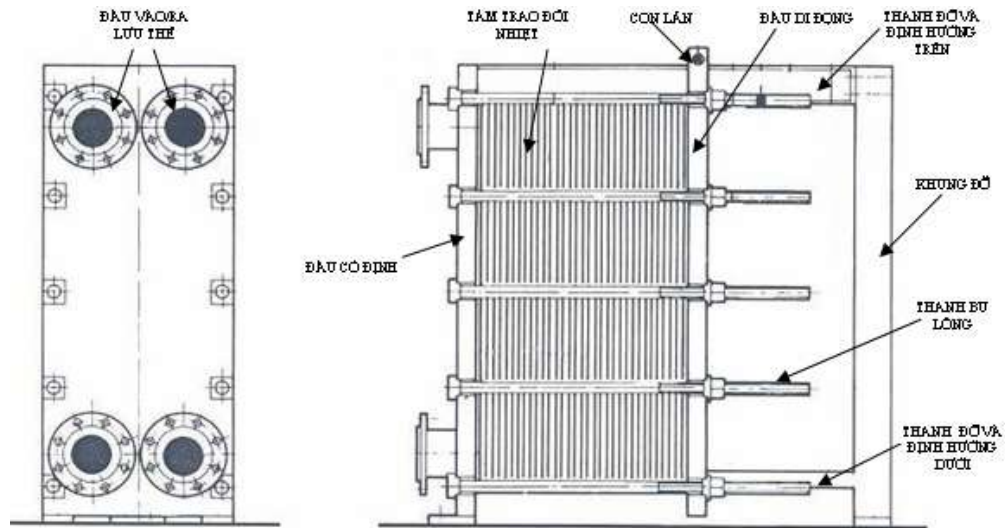
Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản về cơ bản có thể chia thành hai phần chính:

- Phần khung;
- Phần bề mặt trao đổi nhiệt.

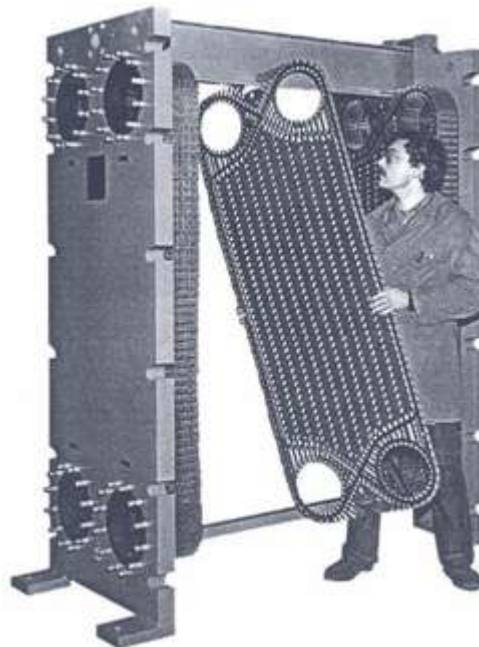
Sơ đồ cấu tạo chung của thiết bị được trình bày trong hình vẽ H-2.12A và minh họa qua hình ảnh trong hình H-2.12B.

Phần khung

Phần khung thiết bị có nhiệm vụ nâng đỡ toàn bộ các tấm trao đổi nhiệt, lượng chất lỏng chứa trong thiết bị, tạo ra kết cấu để định vị và ép chặt các tấm trao đổi nhiệt vào nhau thành một khối các tấm trao đổi nhiệt vững chắc không cho các lưu thể rò rỉ ra bên ngoài. Khung thiết bị bao gồm các chi tiết chính sau: đầu cố định, đầu di động, khung đỡ, các thanh đỡ và định vị tấm trao đổi nhiệt phía dưới và phía trên, các thanh bu lông để xiết chặt các tấm trao đổi nhiệt áp sát vào nhau.



Hình h-2.12a Sơ đồ cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt khung bản

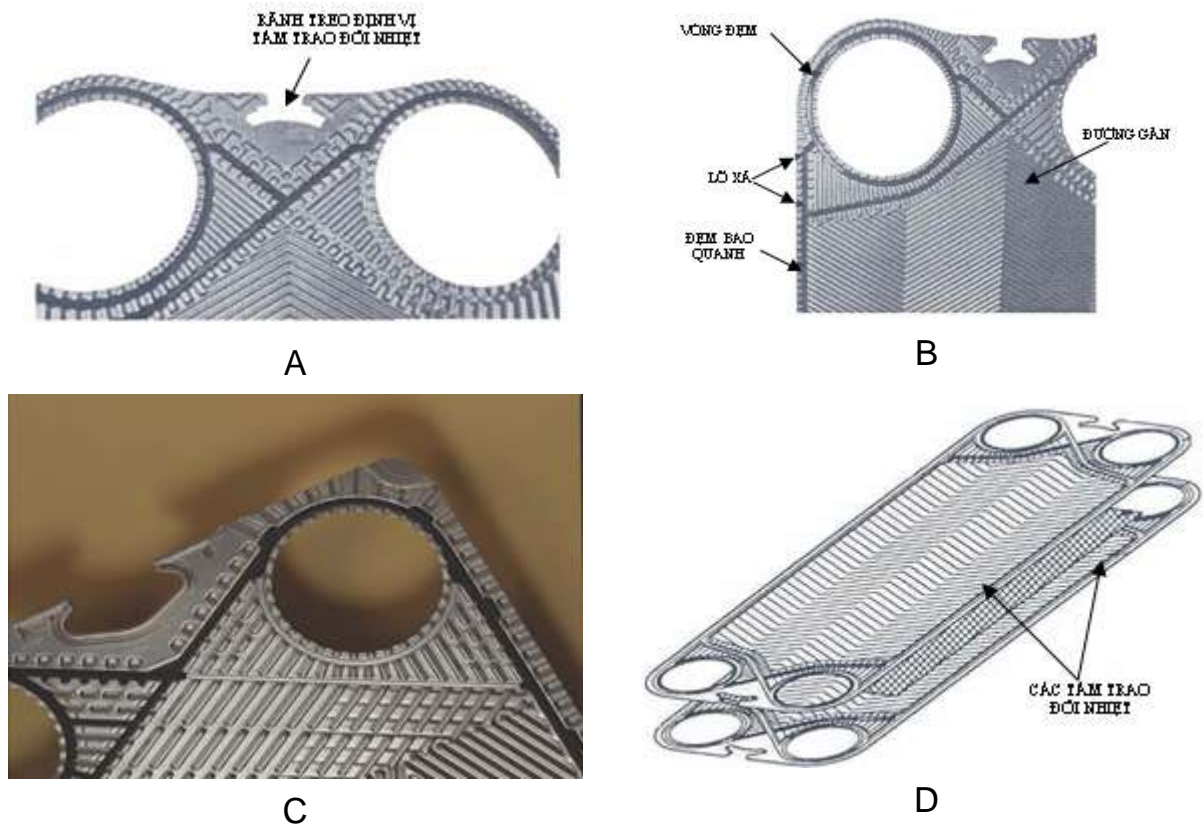


Hình H-2.12B-Ảnh minh họa cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt khung bản

Phần bề mặt trao đổi nhiệt

Bề mặt trao đổi nhiệt bao gồm nhiều tấm kim loại mỏng được dập gân xếp liền nhau. Chiều của các gân dập trên các tấm trao đổi nhiệt không có hướng

đồng nhất để tránh tạo ra các vùng chết và hạn chế tối đa hiện tượng đóng cặn. Các tấm kim loại dập gân này cấu thành một tấm trao đổi nhiệt. Các tấm trao đổi nhiệt được ghép lại với nhau tạo thành không gian rỗng giữa hai tấm. Lưu thể đi trong các khe hẹp này và quá trình truyền nhiệt xảy ra qua bề mặt các tấm trao đổi nhiệt này. Để các lưu thể không trộn lẫn vào nhau và rò rỉ ra môi trường giữa hai tấm trao đổi nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản có một vòng đệm bít kín. Cấu tạo của tấm trao đổi nhiệt được mô tả trong hình H-2.13 A, B, C, D.



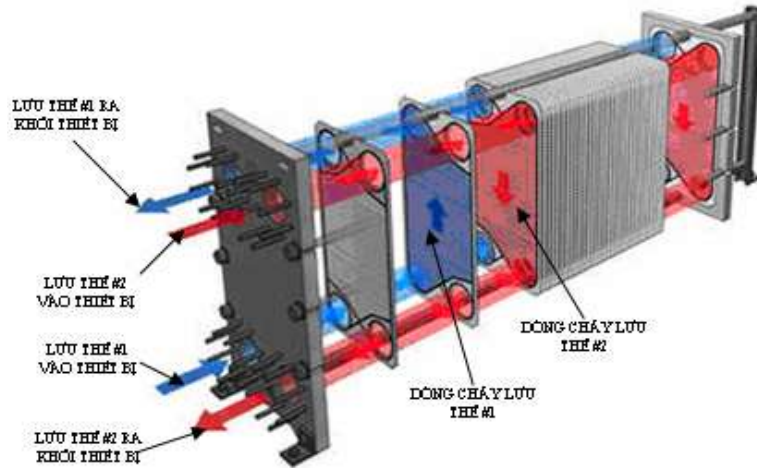
Hình H-2.13- Cấu tạo tấm trao đổi nhiệt

Các tấm trao đổi nhiệt được kẹp chặt lại với nhau thành một khối nhờ một bản di động (đầu di động), tấm cố định (đầu cố định) và các thanh bu –lông. Toàn bộ khối các tấm trao đổi nhiệt được treo trên thanh đỡ và định vị của phần khung thiết bị.

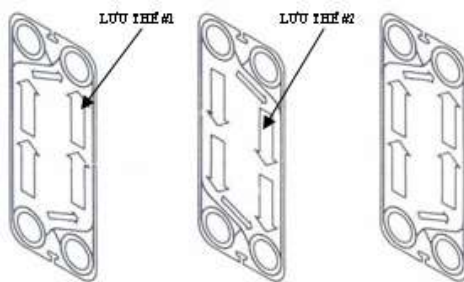
Nguyên lý hoạt động

Nguyên tắc hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản là tạo ra các dòng chảy của các lưu thể ngược chiều nhau trong trên bề mặt của các tấm trao đổi nhiệt để tăng cường quá trình truyền nhiệt. Các tấm trao đổi nhiệt khi ép chặt vào nhau hình thành các khe hẹp để cho các lưu thể đi xen kẽ nhau. Trong một thiết bị trao đổi nhiệt có thể bố trí một dòng chảy đơn (hướng chảy của một lưu thể trong thiết bị khi đi qua các tấm chỉ theo một hướng – xem hình

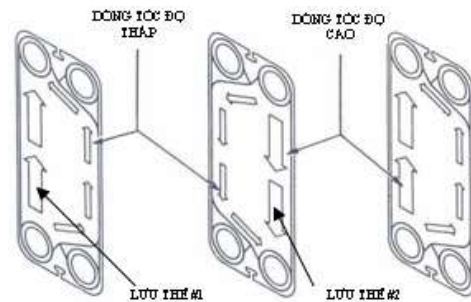
H-2.16 A) hoặc dòng chảy kép (dòng chảy của lưu thể trong thiết bị có thể phân thành nhiều hướng-xem hình H-2.16 B). Theo mỗi hướng chảy của một lưu thể lại bao gồm nhiều dòng song song nhau. Sơ đồ nguyên lý hoạt động chung của thiết bị trao đổi nhiệt và dòng chảy của các lưu thể trong thiết bị trao đổi nhiệt dạng khung bản được minh họa trong các hình vẽ H-2.14, H-2.15 và H-2.16.



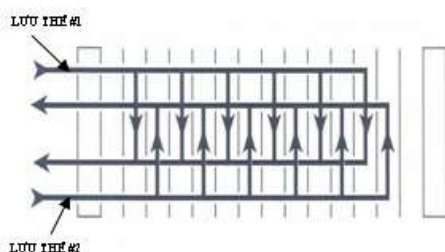
Hình H-2.14. Sơ đồ nguyên lý hoạt động tổng quát của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản



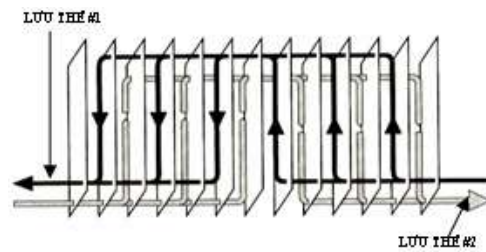
Hình H-2.15A. Sơ đồ dòng chảy trên tấm trao đổi nhiệt (dòng chảy đều)



Hình H-2.15B. Sơ đồ dòng chảy trên tấm trao đổi nhiệt (dòng chảy không đều)



Hình H-2.16A Sơ đồ bố trí dòng chảy trong thiết bị (dòng chảy đơn)



Hình H-2.16B. Sơ đồ bố trí dòng chảy trong thiết bị (dòng chảy kép)

Dòng chảy của các lưu thể trên bề mặt tấm trao đổi nhiệt có thể được phân bố đồng đều (hình H-2.15A) hoặc cũng có thể được phân bố không đều nhau (hình H-2.15B) tùy thuộc vào khả năng đóng cặn của các lưu thể.

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt khung bản có khoảng ứng dụng rộng rãi đặc biệt là quá trình gia nhiệt và làm mát như:

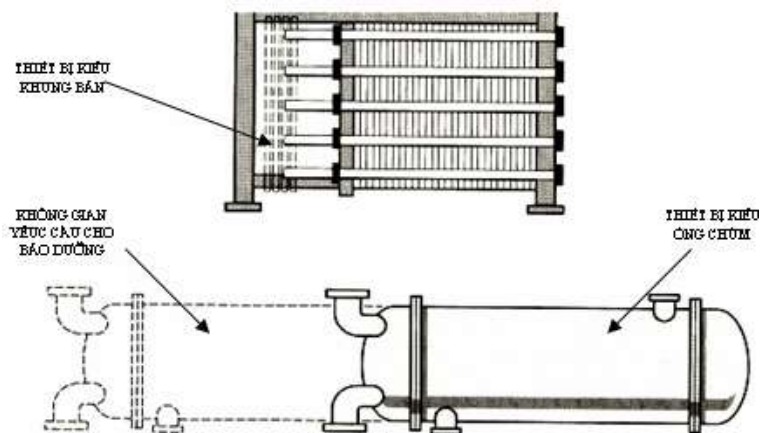
- Quá trình trao đổi nhiệt pha lỏng- lỏng
- Quá trình ngưng tụ;
- Quá trình bay hơi.

Trong công nghiệp chế biến dầu khí thiết bị này được sử dụng làm mát sản phẩm Kerosene, Isoparaffin,...

Điều kiện hoạt động

Giới hạn điều kiện hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt khung bản có sự khác biệt đôi chút giữa các nhà chế tạo. Tuy nhiên thông thường nhiệt độ vận hành thiết bị trong khoảng -35°C đến $+200^{\circ}\text{C}$. Áp suất hoạt động có thể đạt tới $14\text{Kg}/\text{cm}^2$ (trong điều kiện thử áp tới $40\text{Kg}/\text{cm}^2$). Diện tích trao đổi nhiệt của một tấm dao động trong khoảng $0,02\text{ m}^2$ đến $4,45\text{ m}^2$. Lưu lượng của lưu thể có thể đạt tới $3500\text{ m}^3/\text{giờ}$ đối với thiết bị tiêu chuẩn và có thể đạt tới $5000\text{ m}^3/\text{giờ}$ cho thiết bị có hai cửa dẫn lưu thể vào (cho 1 lưu thể).

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống



Hình H-2.17. So sánh kích thước thiết bị

So với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm có cùng công suất truyền nhiệt, thiết bị trao đổi nhiệt dạng khung bản có kích thước nhỏ gọn hơn. Ví dụ, với cùng một công suất trao đổi nhiệt, thiết bị tấm bản cần bề mặt trao đổi nhiệt là 200 m^2 với kích thước dài x rộng x cao tương ứng là $3\text{m} \times 1\text{m} \times 2\text{m}$ thì thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm cần một diện tích trao đổi nhiệt tương ứng là 600 m^2 với chiều dài của vỏ là 5m đường kính $1,8\text{m}$ cộng thêm một khoảng không gian cần thiết cho di chuyển chùm ống khi bảo dưỡng thiết bị. Hình H-2.17 minh họa cho ưu việt về mặt kích thước của thiết bị khung bản. so thiết bị kiểu ống chùm.

Ngoài ưu điểm về kích thước nhỏ gọn, thiết bị trao đổi nhiệt khung bản còn có ưu điểm là có khối lượng nhỏ hơn, tổn thất áp suất dòng chảy qua thiết bị cũng thấp hơn so với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm. Thiết bị trao đổi nhiệt khung bản còn có khả năng thay đổi diện tích trao đổi nhiệt nhanh chóng bằng cách thay đổi số lượng tấm trao đổi nhiệt.

Tuy nhiên, so với thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, thiết bị trao đổi nhiệt khung bản có nhược điểm là khoảng áp suất làm việc không cao do bít kín bằng đệm. Do bít kín bằng đệm nên không thích hợp với một số lưu thể.

2.3.2.2 Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín

a. Giới thiệu

Như đã trình bày ở trên, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản có nhiều ưu điểm, song nhược điểm lớn nhất của thiết bị này là sử dụng vòng đệm bít kín giữa các tấm trao đổi nhiệt dẫn đến phạm vi sử dụng của thiết bị bị thu hẹp một phần (không sử dụng trong điều kiện áp suất, nhiệt độ cao, môi trường có thể ăn mòn vòng đệm). Vấn đề vòng đệm ở một chừng mực nào đó cũng là một khâu yếu của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm và thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín ra đời nhằm khắc phục nhược điểm này của các loại thiết bị trao đổi nhiệt thông dụng có sử dụng vòng đệm bít kín trong khi vẫn giữ được ưu điểm của các dạng thiết bị này. Kết cấu lắp ghép của dạng thiết bị này hoàn toàn sử dụng bu lông cho phép nhanh chóng tháo, lắp thiết bị để bảo dưỡng, sửa chữa và kiểm tra. Do có nhiều ưu điểm, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chế biến dầu khí. Hình dạng của một thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín điển hình như trong hình H-2.18.

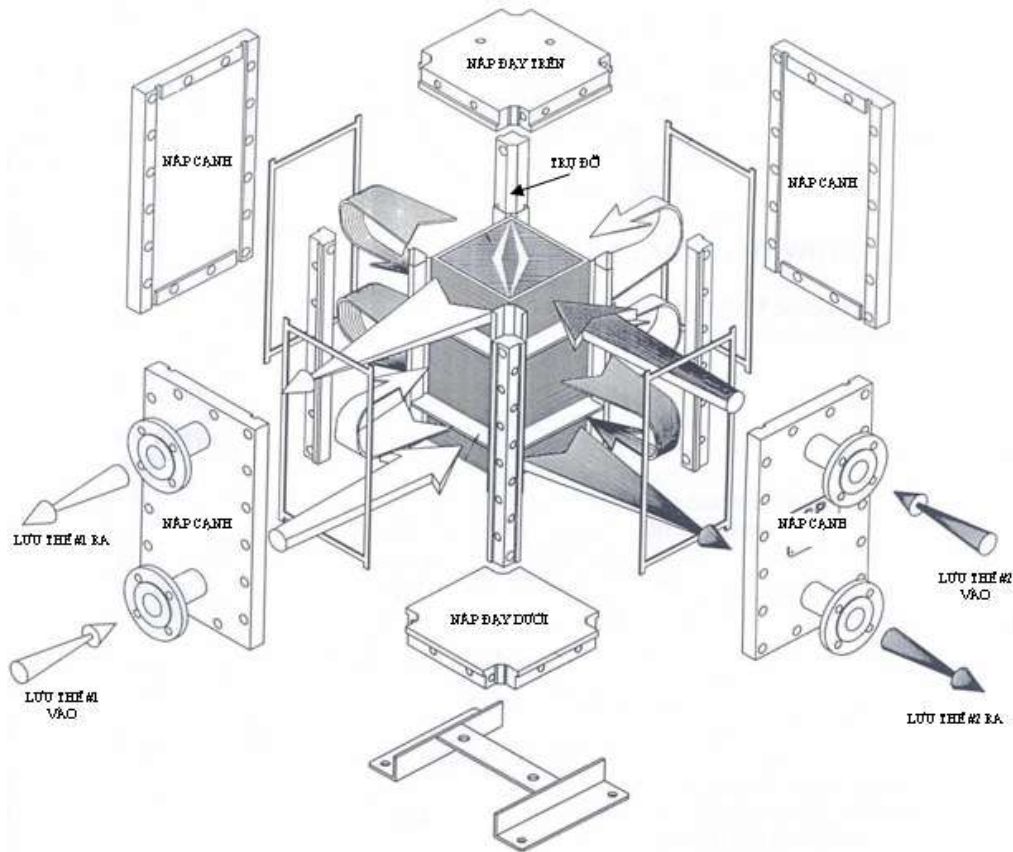


Hình-H2.18 – Hình dạng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Về nguyên tắc, quá trình trao đổi nhiệt trong thiết bị kiểu tấm bản hàn vẫn được thực hiện qua các tấm kim loại mỏng dập gân nổi như dạng khung bản. Tuy nhiên, điểm khác biệt lớn nhất là các tấm trao đổi nhiệt trong thiết bị này

được hàn kín với nhau tạo thành các khoang chảy cho lưu thể trao đổi nhiệt mà không sử dụng vòng đệm bít kín giữa các tấm trao đổi nhiệt. Sơ đồ cấu tạo chung của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín được minh họa ở hình vẽ H-2-19.



Hình H-2.19- Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo chung thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín

Theo sơ đồ cấu tạo này, thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín bao gồm các phần chính sau đây:

- Phần khối lõi trao đổi nhiệt;
- Phần khung;
- Các phụ kiện.

Phần khối lõi trao đổi nhiệt

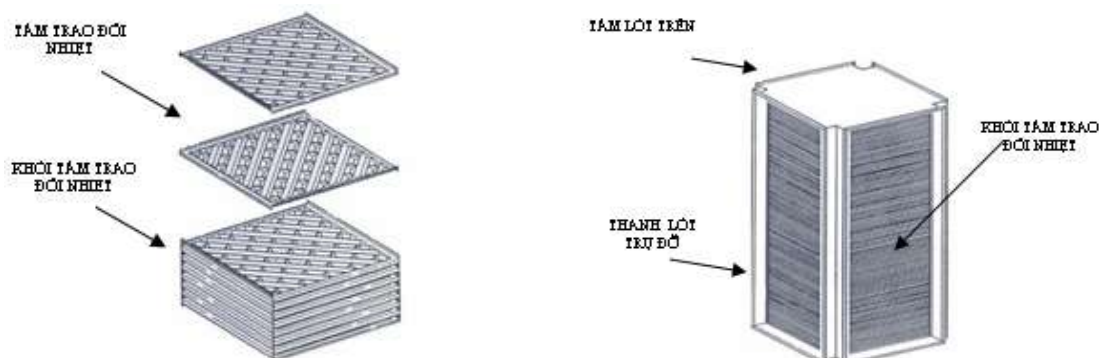
Phần khối lõi trao đổi nhiệt được xem là trái tim của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín. Phần này bao gồm:

- Khối tấm trao đổi nhiệt (bao gồm các tấm trao đổi nhiệt được xếp xếp theo một trình tự, ép chặt lại và hàn trên thiết bị hàn đặc biệt có độ chính xác cao);
- Tấm phủ trên và phía dưới khối tấm trao đổi nhiệt;
- Thanh lót ngoài trụ đỡ (Column Liner)

Khối tấm trao đổi nhiệt được cấu tạo bởi nhiều tấm kim loại dập gân ép sát một cách chính xác vào nhau rồi hàn mép các tấm lại ở các vị trí thích hợp để tạo ra các khoang riêng biệt cho hai lưu thể tham gia quá trình trao đổi nhiệt.

Trong thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn hàn kín, các khoang hẹp tạo ra giữa các tấm trao đổi nhiệt có kết cấu để hai lưu thể tham gia quá trình trao đổi nhiệt chuyển động theo phương vuông góc với nhau (xem hình H-2.19). Bề rộng của khe hẹp tạo ra giữa các tấm trao đổi nhiệt vào khoảng 5mm. Khối các tấm trao đổi nhiệt sau đó được phủ phía trên và phía dưới bằng một tấm kim loại phẳng rồi sau đó gắn vào bốn thanh lót ngoài trụ đỡ. Tấm phủ có nhiệm vụ bảo vệ các tấm trao đổi nhiệt phía ngoài cùng và cách ly phần lõi trao đổi nhiệt với các bộ phận khác. Các thanh lót trụ đỡ có nhiệm vụ là kết cấu trung gian gắn phần lõi trao đổi nhiệt vào khung đỡ và là vách ngăn khoang giữa các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt trong thiết bị. Các thanh lót trụ đỡ được gắn vào lõi trao đổi nhiệt bằng phương pháp hàn đặc biệt.

Cấu tạo chi tiết của phần lõi trao đổi nhiệt và trình tự lắp đặt các bộ phận được đưa ra ở hình vẽ H-2.20A và H-2.20B.



Hình H-2.20A. Cấu tạo các tấm trao đổi nhiệt và phần lõi

Hình H-2.20 B-Cấu tạo phần lõi trao đổi nhiệt

Phần khung

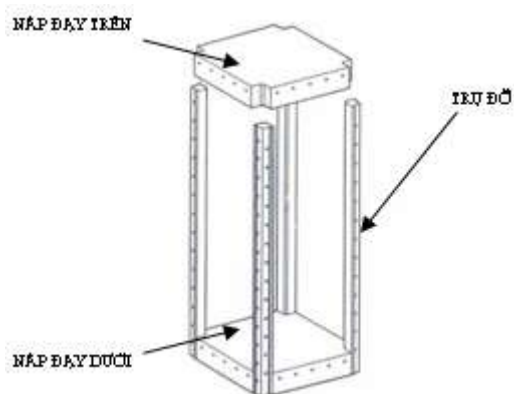
Phần khung của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn hàn kín gồm các bộ phận chính sau:

- Nắp đậy phía trên;
- Nắp đậy dưới;
- Trụ đỡ;
- Các nắp cạnh bên;
- Các phụ kiện.

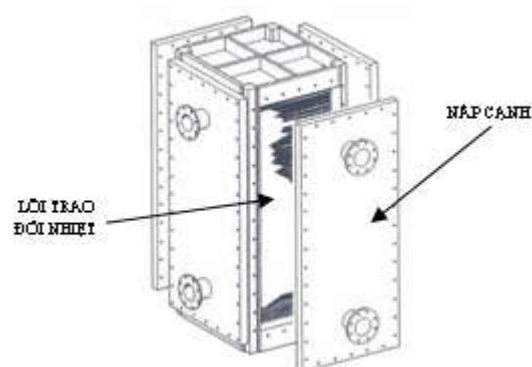
Cấu tạo chi tiết của phần khung thiết bị được minh họa trong các hình vẽ H-2.21 A, H-2.21 B và H-2.19.

Nắp đậy

Nắp đậy phía trên và phía dưới là tấm kim loại dày, bên cạnh có khoan các lỗ bắt bu lông, vít cấy . Các nắp này có nhiệm vụ cùng các bộ phận khác hình thành bộ khung vững chắc của thiết bị. Hai nắp phía trên và phía dưới là điểm tựa để nắp các trụ đỡ. Nắp đậy phía trên và phía dưới còn có chức năng là bức tường ngăn khoang các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt trong thiết bị.



Hình H-2.21A-Cấu tạo khung (phần cột đỡ và lắp trên, dưới)



Hình H-2.21B-Cấu tạo khung (các nắp cạnh và cửa dẫn lưu thể vào/ ra)

Trụ đỡ

Trong thiết bị có bốn trụ đỡ kim loại ở bốn góc. Trụ đỡ có kết cấu đủ để chịu lực và có hình dạng đặc biệt để lắp khít với thanh lót trụ đỡ của lõi trao đổi nhiệt (thanh lót trụ đỡ và các trụ đỡ được chế tạo để đảm bảo cài được và ôm sát vào nhau). Dọc theo chiều dài của trụ đỡ người ta khoan các lỗ (có ren) để lắp các bu lông liên kết trụ đỡ và các nắp cạnh bên của thiết bị. Các trụ đỡ có những chức năng chính sau:

- Cùng các các nắp đậy trên, nắp đậy dưới và các nắp cạnh bên hình thành bộ khung thiết bị và các khoang dẫn các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt trong thiết bị;
- Là kết cấu chính để định vị và gắn chặt lõi trao đổi nhiệt vào khung thiết bị.

Sơ đồ cấu tạo và lắp ráp các trụ đỡ được minh họa trong hình vẽ H-2.21A.

Nắp cạnh bên

Có bốn nắp cạnh bên trong thiết bị trao đổi nhiệt tấm, bản hàn kín. Nắp cạnh bên là những tấm kim loại dày, dọc theo mép có khoan lỗ để lắp bu lông gắn kết với trụ đỡ và nắp phía trên, phía dưới. Hai trong số nắp cạnh bên có gắn thêm các cửa vào/ra thiết bị của các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt. Nắp cạnh bên có những chức năng chính sau:

- Cùng các các nắp trên, dưới và các trụ đỡ hình thành bộ khung thiết bị và các khoang dẫn các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt trong thiết bị;

- Cùng với trụ đỡ tạo thành kết cấu để gắn chặt lõi trao đổi nhiệt vào khung thiết bị.

Sơ đồ cấu tạo và lắp ráp các nắp cạnh bên được minh họa trong hình vẽ H-2.21B.

Các phụ kiện

Ngoài các bộ phận chính kể trên, thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín có các phụ kiện như:

- Bu lông liên kết khung đỡ;
- Thanh đỡ đáy thiết bị;
- Đệm bít kín (phía ngoài);
- Móc cầu để vận chuyển thiết bị.

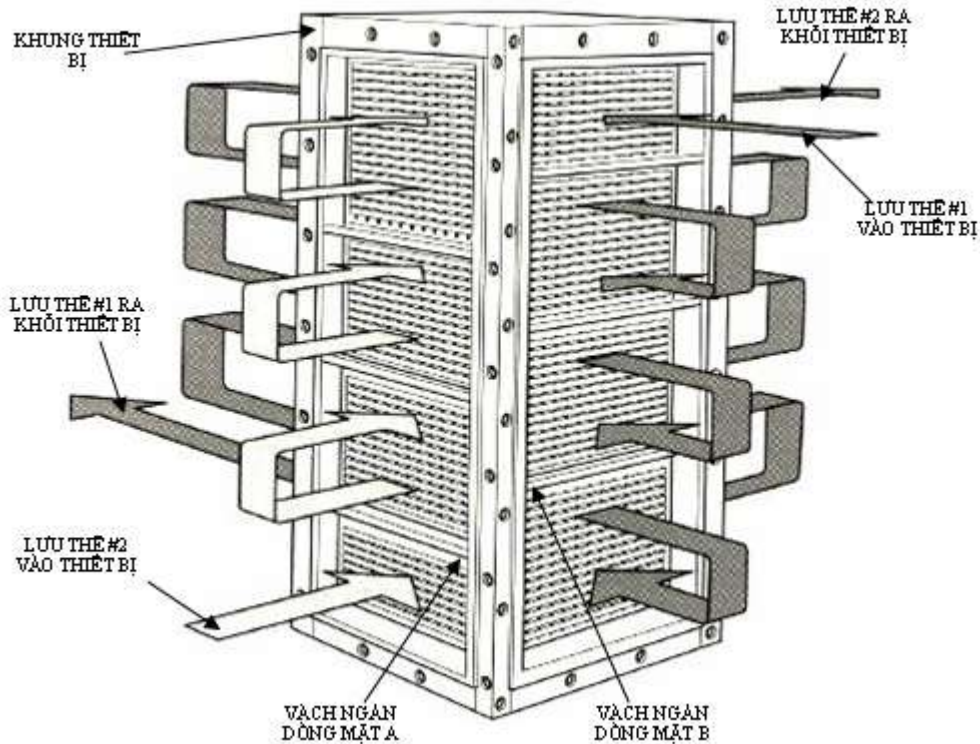
Các phụ kiện này là một phần để tạo nên kết cấu thiết bị và giúp việc vận chuyển lắp đặt thiết bị được dễ dàng. Ở đây cần lưu ý, việc sử dụng đệm bít kín không mâu thuẫn với việc giới thiệu thiết bị hoàn toàn không sử dụng vòng đệm ở các mục trên, vòng đệm đề cập ở đây là thuộc nắp cạnh bên của khung thiết bị chứ không phải đệm bít kín giữa các tấm trao đổi nhiệt.

Nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín là tạo ra các dòng chảy vuông góc với nhau của hai lưu thể tham gia quá trình trao đổi nhiệt trong các khe hẹp liên kề. Quá trình trao đổi nhiệt được thực hiện qua bức tường kim loại mỏng (bề dày của tấm trao đổi nhiệt). Các khe hẹp dẫn các lưu thể được bố trí xen kẽ nhau và hình thành nhờ các tấm trao đổi nhiệt mỏng ép chặt và liên kết lại với nhau bằng phương pháp hàn đặc biệt để tạo độ chính xác cao.

Để nâng cao hiệu quả quá trình trao đổi nhiệt và giảm thiểu lượng cặn đóng trên thành thiết bị, dòng chảy của các lưu thể trong lõi trao đổi nhiệt được phân ra nhiều ngăn và dòng chảy trong từng ngăn này đảo chiều liên tục nhờ các vách ngăn dòng lắp đặt giữa các cạnh bên và lõi trao đổi nhiệt. Mỗi một ngăn bao gồm nhiều khe hẹp song song nhau, số khe trong một ngăn được chia tương đối đồng đều nhau. Trong thực tế, một số kiểu thiết bị tấm bản hàn kín phân bố dòng chảy của các lưu thể ngược chiều nhau, cấu tạo này tương đối phức tạp không giới thiệu trong khuôn khổ giáo trình này.

Nguyên lý hoạt động và dòng chảy trong thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín được minh họa trong các hình vẽ H-2.19 và H-2.22.



Hình h-2.22. Sơ đồ nguyên lý hoạt động và bố trí dòng trong thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín có khoảng ứng dụng rộng rãi đặc biệt là quá trình gia nhiệt và làm mát như:

- Quá trình trao đổi nhiệt pha lỏng-lỏng
- Quá trình ngưng tụ có kèm theo hoặc không kèm theo quá trình làm mát;
- Quá trình bay hơi;
- Gia nhiệt đáy tháp (reboiler).

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín được chế tạo để hoạt động được trong cả điều kiện hoàn toàn chân không, trong môi trường các tác nhân lạnh.

Chế độ hoạt động

Chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín có một chút khác biệt giữa các nhà chế tạo, tuy nhiên, đa số đều có thể hoạt động trong môi trường nhiệt độ lên tới 400°C và áp suất tới $35\text{Kg}/\text{cm}^2$. Thông thường, thiết bị trao đổi nhiệt dạng này được chế tạo với bề mặt trao đổi nhiệt từ $1,5\text{m}^2$ đến 300m^2 . Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín thường được thiết kế để thực hiện quá trình trao đổi nhiệt pha lỏng-lỏng kiểu dòng chảy đơn vuông góc nhau.

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống

So với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống, thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín có kích thước nhỏ gọn hơn, hiệu quả quá trình truyền nhiệt cao hơn, lượng lưu chất trong thiết bị ít, dễ dàng kiểm tra , vệ sinh, sửa chữa,...

So với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản: Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản không chiếm được ưu thế so với thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản trong điều kiện hoạt động ở nhiệt độ, áp suất thấp và khi vấn đề tương thích của vòng đệm bít kín với các lưu chất trao đổi nhiệt không gặp vấn đề. Tuy nhiên, khi hoạt động ở dải nhiệt độ và áp suất cao và môi trường không phù hợp với vòng đệm bít kín thì thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín sẽ hoàn toàn chiếm ưu thế.

2.3.2.3. Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn đặc biệt (Alfarex)

a. Giới thiệu



Hình H-2.23-Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn alfaex

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn đặc biệt kiểu Alfaex về nguyên tắc hoạt động cũng tương tự như thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín. Cả hai dạng thiết bị này đều không sử dụng đệm bít kín giữa các tấm trao đổi nhiệt, kết cấu phía ngoài liên kết bằng bu lông. Điểm khác biệt chính giữa hai thiết bị này là lõi trao đổi nhiệt và hướng chuyển động của các lưu thể trong thiết bị. Lõi trao đổi nhiệt của thiết bị này gồm các tấm kim loại dập định hình ép lại chặt và hàn lại với nhau để hình thành các ống trao đổi nhiệt chạy bên trong. Các lưu chất tham gia trao đổi nhiệt trong thiết bị chuyển động theo hướng ngược chiều nhau, nhờ vậy hiệu quả trao đổi nhiệt trên một đơn vị bề mặt trao đổi nhiệt tăng tới 20% so với chuyển động chéo dòng.

Do có cấu tạo tương đối giống với thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín, ở mục này chỉ trình bày các điểm khác biệt chính của thiết bị mà không đi sâu trình bày chi tiết cấu tạo thiết bị. Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn đặc biệt kiểu Alfaex có hình dạng như mô tả trong hình H-2.23.

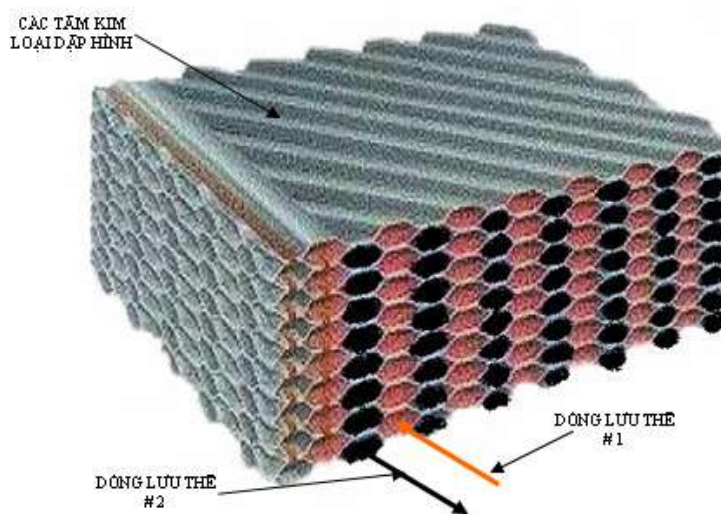
b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfares cũng bao gồm các bộ phận chính:

- Lõi trao đổi nhiệt;
- Khung thiết bị;
- Các phụ kiện.

Như đã trình bày, thiết bị này chỉ có phần lõi trao đổi nhiệt khác biệt so với thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín nên trong phạm vi bài học này chỉ giới thiệu chi tiết kết cấu phần lõi trao đổi nhiệt mà không trình bày về cấu tạo phần khung thiết bị.

Lõi của thiết bị trao đổi nhiệt có bề mặt cắt ngang như mô tả trong hình H-2.24. Lõi trao đổi nhiệt gồm các tấm kim loại mỏng được dập định hình và ép lại với nhau rồi hàn lại bằng phương pháp hàn đặc biệt có độ chính xác cao phù hợp với các bản mỏng (hàn laser). Các bản kim loại định hình sau khi hàn lại với nhau sẽ hình thành các ống nhỏ dẫn lưu thể chạy xen kẽ nhau trong lõi trao đổi nhiệt. Hai lưu thể tham gia trao đổi nhiệt từ ống phân phối sẽ đi vào các ống nhỏ theo hướng ngược chiều nhau.



Hình H-2.24 Cấu tạo lõi trao đổi nhiệt

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfares được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: trong lĩnh vực khai thác dầu khí (ngoài khơi), trong công nghiệp lọc hóa dầu, trong nhà máy điện, công nghiệp lạnh, thực phẩm,...

Chế độ hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfares được thiết kế để hoạt động trong khoảng nhiệt độ từ -50°C đến $+350^{\circ}\text{C}$ ở điều kiện áp suất tới 40Kg/cm^2 . Thiết bị

được thiết kế để có thể cho phép dòng lưu thể trao đổi nhiệt với công suất lên tới 800m³/giờ.

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfarex chỉ cần 20% diện tích mặt bằng và 20% khối lượng so với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm có cùng công suất. Do được thiết kế dòng chuyển động của các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt chuyển động ngược chiều nhau nên thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfarex với bề mặt trao đổi nhiệt nhỏ hơn khi có cùng công suất như nhau, vì vậy cho phép giảm được chi phí chế tạo.

Lượng lưu thể chứa trong thiết bị kiểu này cũng thấp hơn so với các dạng thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống, vì vậy cho phép điều khiển công nghệ chính xác hơn và việc vận hành cũng đảm bảo an toàn hơn khi các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt là các chất độc hại hoặc có nguy cơ cháy nổ cao.

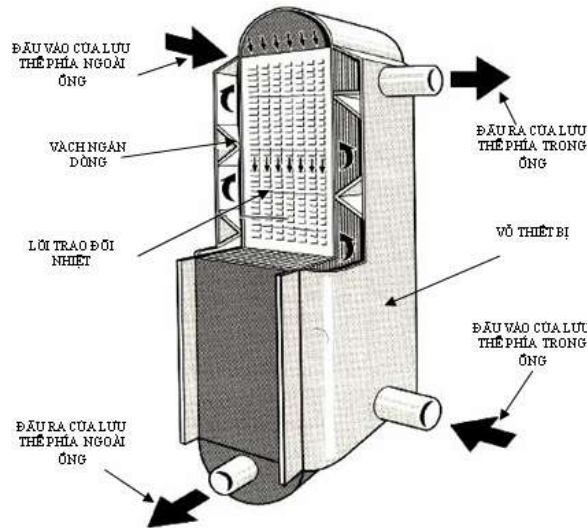
2.3.2.4. Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm bản và ống Bavex

a. Giới thiệu

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu hàn phối hợp tấm bản và ống Bavex được chế tạo tại Vương quốc Anh dưới bản quyền của Bavaria Anlagenbau GmbH. Thiết bị trao đổi nhiệt này là một trong vài dạng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu hàn kín có được vị trí đáng kể trong thị trường thiết bị trao đổi nhiệt để thay thế thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm truyền thống. Đặc biệt là những lĩnh vực mà điều kiện công nghệ không cho phép sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt dạng khung bản có vòng đệm bít kín. Ưu điểm nổi bật của thiết bị trao đổi nhiệt dạng này là hoạt động được ở áp suất cao và dải nhiệt độ rộng. Hình dạng của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu hàn phối hợp tấm bản và ống Bavex như trong hình H-2.25.



Hình H-2.25-Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm và ống



Hình H-2.26-Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm và ống

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

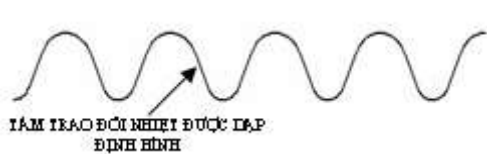
Cũng như các thiết bị trao đổi nhiệt kiểu hàn khác, thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm và ống gồm các phần chính:

- Phần lõi trao đổi nhiệt;
- Phần vỏ thiết bị.

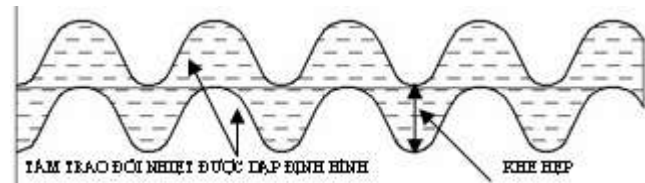
Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm và ống được minh họa trong hình vẽ H-2.26.

Phần lõi trao đổi nhiệt

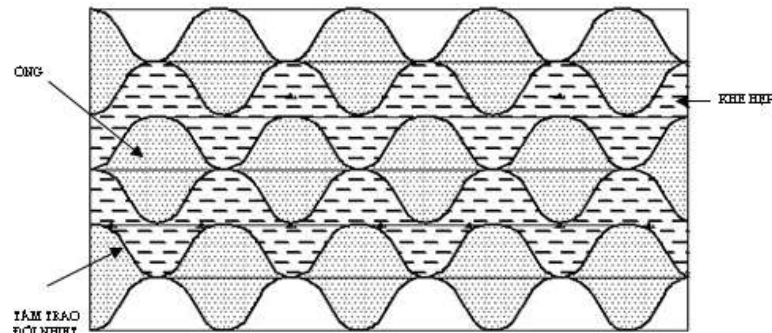
Phần lõi trao đổi nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu tấm bản và ống về nguyên tắc cũng giống như các dạng thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn khác được cấu tạo từ các tấm kim loại mỏng được dập định hình, ép chặt lại rồi hàn lại với nhau để hình thành các khoang chứa lưu thể tham gia trao đổi nhiệt. Tuy nhiên, điểm khác biệt của thiết bị này là phần lõi trao đổi nhiệt được thiết kế và chế tạo để tận dụng được ưu điểm của cả dạng thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản và ống chùm. Trong lõi trao đổi nhiệt người ta tạo ra hai dạng khe hẹp để các lưu thể trao đổi nhiệt chảy qua thực hiện quá trình trao đổi nhiệt. Một khe hẹp có hình dạng như là ống trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm và khe hẹp còn lại có hình dạng là một bản hẹp như các thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản khác (chính vì vậy thiết bị trao đổi nhiệt này còn được gọi với tên khác là thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản hàn lai ghép-Hybrid Welded Plate Heat Exchanger).



H-2.27A Hình dạng tấm trao đổi nhiệt dập định hình



H-2.27B Bộ hai tấm trao đổi nhiệt được hàn hai mép đối diện



H-2.27 C-Kết cấu lõi trao đổi nhiệt

Để tạo ra một lõi trao đổi nhiệt có cấu tạo đặc biệt như vậy, các tấm kim loại trước khi ghép lại với nhau được dập định hình (thường có hình dạng như hình H-2.27A) rồi được hàn hai mép đối diện thành từng đôi một với nhau để hình thành khe hẹp kiểu bản mỏng (xem hình H-2.27B). Các tấm kim loại này thường có bề rộng khoảng 350mm và có chiều dài tới 16m. Bộ đôi tấm kim loại đã được hàn hai mép đối diện này lại được ghép với nhau thành một khối rồi được hàn với nhau bằng phương pháp hàn plasma ở các vị trí thích hợp. Sau khi lắp ghép và hàn lại với nhau, các khoang ống dẫn lưu thể trao đổi nhiệt sẽ được hình thành xen với các bản mỏng (xem hình H-2.27C). Phần không gian có dạng bản mỏng có bề rộng từ 0,2mm÷1mm còn các ống có đường kính từ 6mm÷11,1mm.

Phần vỏ thiết bị

Vỏ thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu bản và ống đơn thuần để chứa lõi trao đổi nhiệt và dẫn dòng chảy vào lõi trao đổi nhiệt , vì vậy không có cấu tạo đặc biệt. Vỏ được làm bằng kết cấu hàn hoặc bắt bích tùy thuộc vào điều kiện cụ thể.

Nguyên lý hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn Bavex hoạt động trên nguyên lý trao đổi nhiệt giữa hai lưu thể chuyển động chéo dòng nhau, một lưu thể chảy trong lòng "ống" và một lưu thể chuyển động trong một "bản mỏng" (xem hình H-2.27 C), nhờ vậy thiết bị trao đổi nhiệt này tận dụng được những ưu điểm của cả thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản và thiết bị kiểu ống chùm. Dòng chảy trong " bản

mỏng" là dòng chảy đơn không phân ngăn, dòng chảy trong "ống" được chia thành nhiều ngăn nhờ tấm phân dòng. Nhờ tấm phân dòng, trong thiết bị dòng chảy trong "ống" di chuyển ríc rắc theo chiều ngược với chiều chuyển động của dòng trong "bản mỏng" (xem hình H-2.26). Nhờ có kết cấu đặc biệt và dòng chuyển động các lưu thể cắt chéo nhau nhiều lần hiệu quả trao đổi nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn Bavex đạt được rất cao.

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu bản và ống được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp nói chung cũng như trong công nghiệp chế biến nói riêng. Các lĩnh vực chủ yếu được sử dụng là:

- Tận dụng nguồn nhiệt thải;
- Thiết bị siêu lạnh (trong sản xuất ni-tơ lỏng, bảo quản khí hóa lỏng);
- Các lưu thể trao đổi nhiệt có tính ăn mòn cao;
- Thiết bị làm mát nước tuần hoàn bằng nước biển (rất quan trọng đối với các Nhà máy lọc hóa dầu đặt cạnh biển).

Chế độ hoạt động

Tùy thuộc vào kim loại chế tạo tấm trao đổi nhiệt mà thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu bản và ống có thể hoạt động ở điều kiện nhiệt độ từ -200°C tới $+900^{\circ}\text{C}$. Áp suất hoạt động dòng chảy phía khe hẹp có thể đạt tới 60Kg/cm^2 tùy thuộc vào tính chất vật liệu, bề dày và kiểu định hình của tấm trao đổi nhiệt.

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống

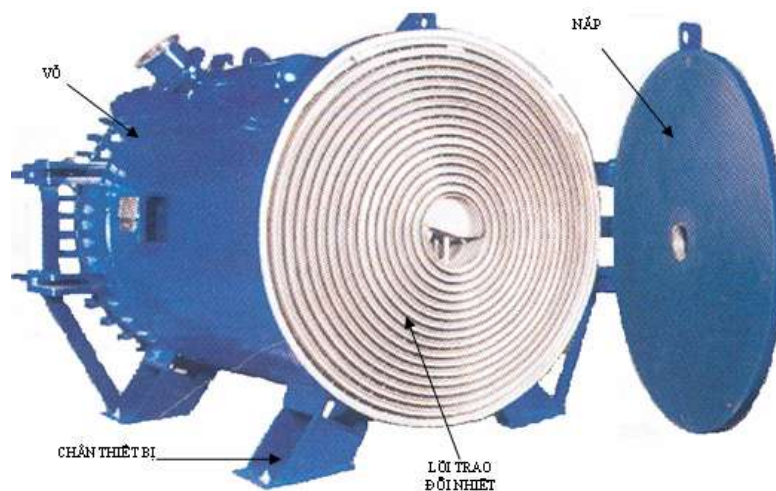
Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu bản và ống có kích thước nhỏ gọn chỉ bằng khoảng 40% thể tích của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm có tính năng trao đổi nhiệt tương đương. Hệ số trao đổi nhiệt giữa hai lưu thể ở dạng lỏng-lỏng có thể đạt tới $5000\text{ W/m}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.2.5. Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc

a. Giới thiệu

Thiết kế của thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc đạt được những điều kiện lý tưởng cho một quá trình trao đổi nhiệt nhờ đạt được tính chất dòng chảy tương đối đồng nhất cho tất cả các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt trong thiết bị. Thiết kế, chế tạo thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc truyền thống tương đối đơn giản, phần trao đổi nhiệt được quấn từ hai tấm kim loại xung quanh một lõi để hình thành hai kênh có hình xoắn ốc xung quanh tâm thiết bị. Các kênh dẫn lưu thể thường được hàn kín để tránh trộn lẫn hai lưu thể tham gia trao đổi nhiệt. Chế

độ hoạt động của thiết bị được tối ưu hoá bằng cách thay đổi bề rộng của kênh dẫn lưu thể. Bề rộng của kênh dẫn lưu thể trong khoảng 5mm đến 30mm. Thông thường, thiết bị trao đổi nhiệt này được thiết kế với một nắp đậy được bít kín bằng vòng đệm, nhờ nắp này có thể mở thiết bị để dàng phục vụ cho vệ sinh, bảo dưỡng thiết bị. Một trong dạng thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc được minh họa ở hình H-2.28.



Hình H-2.28-Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc hoạt động theo nguyên lý trao đổi nhiệt ngược dòng. Hai lưu thể tham gia trao đổi nhiệt được bố trí chuyển động ngược chiều nhau trong các kênh hình xoáy tròn ốc. Trong đó, một lưu thể chuyển động từ phía tâm thiết bị ra phía ngoài còn lưu thể khác chuyển động từ phía ngoài vào tâm thiết bị rồi đi ra khỏi thiết bị ở nắp hay đáy thiết bị tùy thuộc vào kết cấu cụ thể.

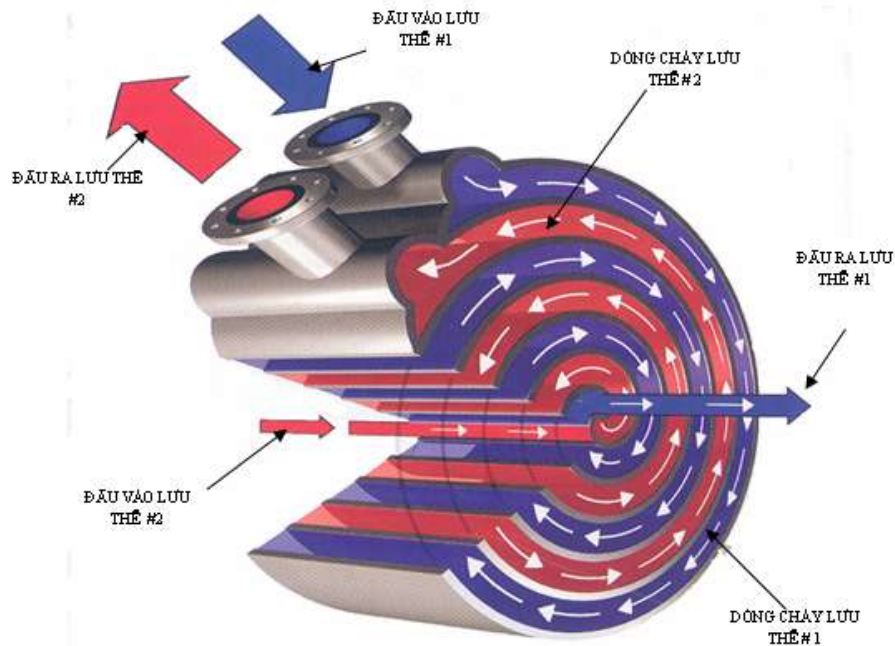
Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc có khả năng tự làm sạch. Với kết cấu kênh dẫn lưu thể xoắn, cong đều làm cho xu thế đóng cặn trên thành trao đổi nhiệt rất thấp. Bất kỳ vị trí nào trên kênh dẫn nếu xuất hiện hiện tượng đóng cặn cục bộ sẽ dẫn đến tiết diện của kênh giảm đi và do đó tốc độ của lưu thể qua tiết diện này tăng lên. Khi tốc độ dòng chảy tăng lên sẽ tự cào sạch lớp cặn đóng trên thành kênh dẫn. Khả năng tự làm sạch cho phép giảm được chi phí vận hành thiết bị, đặc biệt khi thiết bị được lắp đặt theo phương nằm ngang. Nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt được mô tả trong hình vẽ H-2.29.

Cấu tạo chung thiết bị

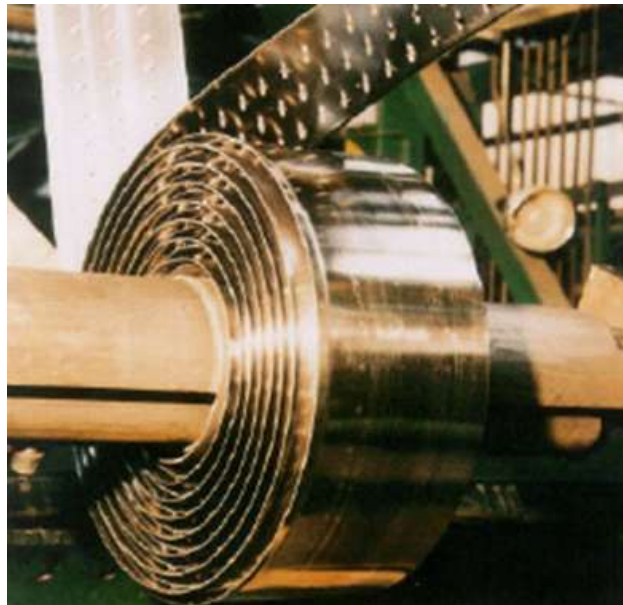
Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc bao gồm các phần chính sau:

- Phần lõi trao đổi nhiệt;

- Thân thiết bị.



Hình H-2.29-Sơ đồ nguyên lý hoạt động thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc



Hình H-2.30 Cấu tạo lõi đổi nhiệt

Cấu tạo lõi trao đổi nhiệt

Lõi trao đổi nhiệt của thiết bị dạng xoáy lốc được quấn từ hai tấm kim loại mỏng phẳng, các kim loại này phải có khả năng gia công nguội và có thể hàn được như thép các bon, thép không gỉ, titanium và thép hợp kim trong trường hợp thiết bị làm việc trong môi trường có tính ăn mòn cao (xem hình H-2.30).

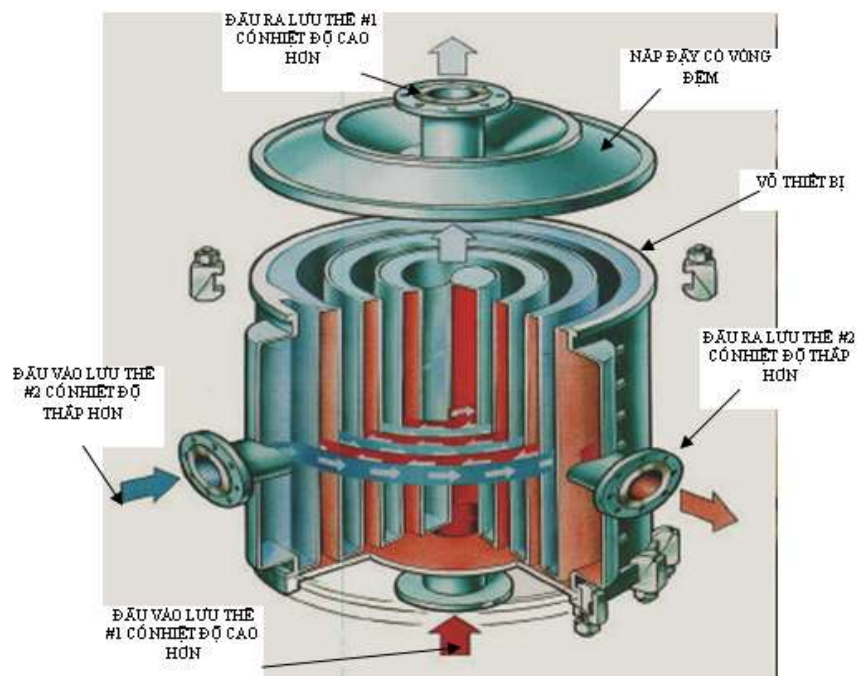
Thân thiết bị

Thân thiết bị trao đổi nhiệt gồm có: Vỏ chứa lõi trao đổi nhiệt, nắp đậy và chân đỡ thiết bị. Các phần trên chỉ là cấu tạo chung của một thiết bị trao đổi

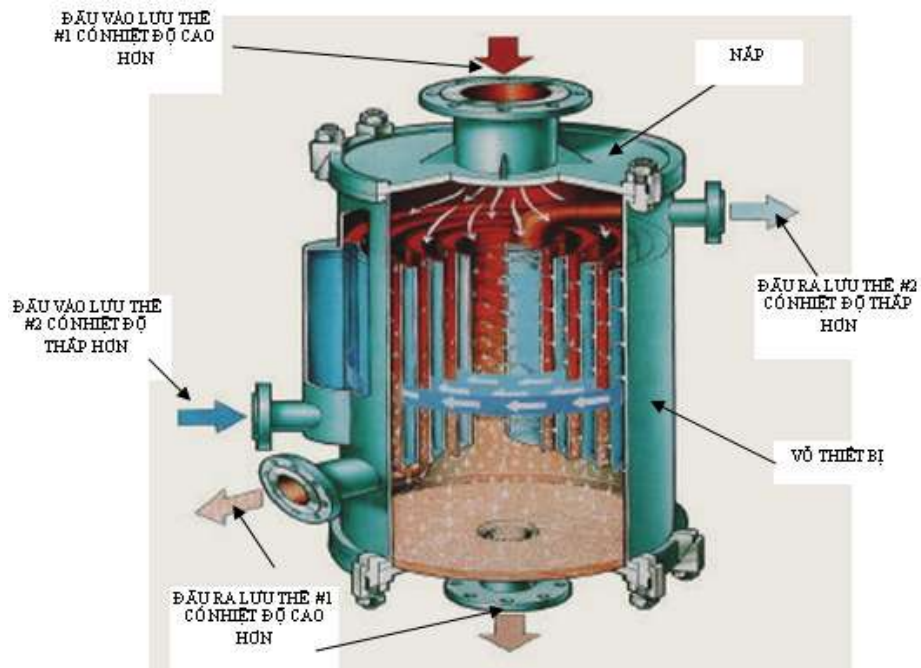
hiệu kiểu xoáy lốc. Song trong thực tế, tùy theo ứng dụng cụ thể mà cấu hình của thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc có thể khác nhau đôi chút. Các mục dưới đây sẽ trình bày cấu hình của một số dạng thiết bị xoáy lốc cơ bản đang được sử dụng trong thực tế.

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc có một số dạng cấu hình điển hình sau:
Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc có dòng chảy của các lưu thể ngược chiều

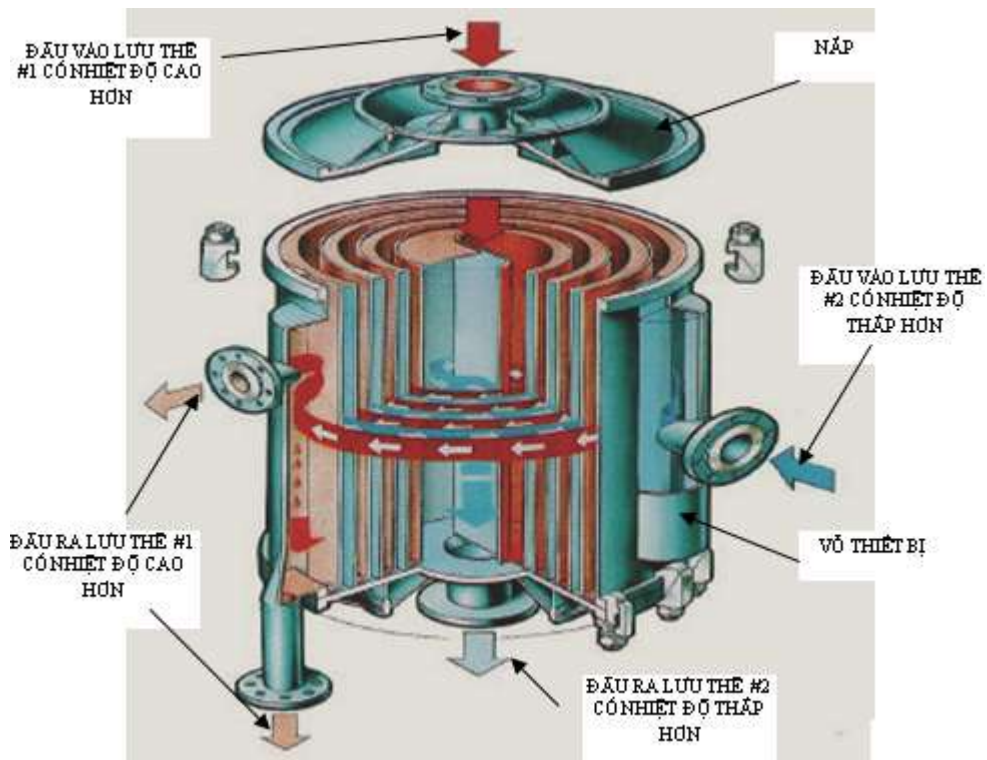
Trong thiết bị dạng này, lưu thể có nhiệt độ cao hơn sẽ được đưa vào ống tâm thiết bị rồi chảy ngược ra phía ngoài theo rãnh xoắn ốc, còn lưu thể có nhiệt độ thấp hơn được đưa vào từ phía vỏ ngoài của thiết bị rồi chảy theo rãnh xoắn ốc vào ống tâm thiết bị và đi ra ngoài. Cấu tạo của dạng thiết bị này được mô tả chi tiết trong hình H-2.31.



Hình H-2.31- Cấu tạo thiết bị xoáy lốc dòng chảy hai lưu thể hoàn toàn ngược chiều



Hình H-2.32- Cấu tạo thiết bị xoáy ốc với hai lưu thể chảy chéo dòng



Hình H-2.33- Cấu tạo thiết bị xoáy ốc dòng chảy hỗn hợp

Để tránh rò rỉ lưu thể giữa các vòng xoắn ốc và hiện tượng "ngắn mạch" dòng chảy, nắp của thiết bị có vòng đệm bít kín.

Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy ốc với hai lưu thể chảy chéo dòng

Trong thiết bị trao đổi nhiệt dạng này, một lưu thể chuyển động trong các kênh hở theo hướng song song với trục của lõi trao đổi nhiệt (thường là theo phương thẳng đứng). Lưu thể khác thì chuyển động trong kênh kín theo chiều

xoắn ốc từ phía ngoài vỏ thiết bị vào ống trung tâm thiết bị rồi đưa ra ngoài ở cạnh bên của vỏ thiết bị.

Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc dạng này được sử dụng cho quá trình bay hơi hoặc ngưng tụ. Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo của thiết bị này được mô tả trong hình H-2.32.

Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc với dòng chảy hỗn hợp

Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc dạng này được thiết kế cho các lưu thể là hỗn hợp của lỏng-hơi hoặc lỏng-khí. Trong thiết bị trao đổi nhiệt dạng này, dòng lưu thể có nhiệt độ cao hơn được đưa vào ở nắp trên của thiết bị rồi chảy chéo dòng qua thiết bị trao đổi nhiệt (tổng hợp hai chuyển động xoáy quanh tâm và chuyển động dọc trục) rồi đi ra khỏi thiết bị ở phía cạnh bên. Lưu thể khác có nhiệt độ thấp hơn thì chuyển động trong kênh kín theo chiều xoắn ốc từ phía ngoài vỏ thiết bị vào ống trung tâm thiết bị rồi đưa ra ngoài thiết bị ở phía đáy. Do kiểu dòng chảy phối hợp theo cả hai phương dọc trục và tiếp tuyến vì vậy được gọi là thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc với dòng chảy hỗn hợp. Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo của thiết bị này được minh họa trong hình H-2.33.

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc không chỉ giới hạn sử dụng để thực hiện quá trình trao đổi nhiệt hai lưu thể lỏng-lỏng mà còn được thiết kế cho cả quá trình trao đổi nhiệt khác pha như lỏng-hơi hoặc lỏng-khí.

Kiểu thiết kế của thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc thích hợp cho các lưu thể có khuynh hướng dễ bị đóng cặn hoặc có lẫn các hạt rắn bên trong lưu thể (dạng huyền phù). Trong công nghiệp chế biến dầu khí thiết bị trao đổi nhiệt thường được sử dụng để tận dụng nhiệt của các dòng khí thải, trong quá trình sản xuất PVC, trong các phân xưởng xử lý nước thải để kiểm soát nhiệt độ nước thải.

Chế độ hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc thông thường có thể hoạt động ở nhiệt độ tới 400⁰C (giới hạn bởi khả năng vật liệu vòng đệm bít kín ở nắp đáy thiết bị), trong một số thiết kế đặc biệt (không sử dụng vòng đệm), thiết bị có thể hoạt động ở nhiệt độ tới 850⁰C. Các thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc cơ bản được thiết kế hoạt động ở điều kiện áp suất tới 15Kg/cm², trong một số trường hợp đặc biệt, thiết bị có thể được thiết kế để hoạt động dưới áp suất tới 30Kg/cm².

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc có nhiều ưu điểm so với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống kiểu ống chùm:

- Chế độ dòng chảy tối ưu ở cả hai phía của bề mặt trao đổi nhiệt;
- Phân bố vận tốc trong kênh đồng đều không có vùng chết;
- Phân bố nhiệt độ đồng đều không có điểm quá nóng hoặc quá lạnh;
- Hiệu quả trao đổi nhiệt cao với hệ số truyền nhiệt cao hơn;
- Thời gian và thể tích lưu thiết bị thấp;
- Nhờ kết cấu nắp đậy, có thể dễ dàng mở thiết bị để kiểm tra, vệ sinh và bảo dưỡng.

Tuy nhiên, so với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản cùng công suất thì thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc yêu cầu diện tích trao đổi nhiệt lớn hơn, nhưng so với thiết bị ống chùm thì diện tích trao đổi nhiệt thấp hơn. Ví dụ, với cùng một công suất như nhau, thiết bị xoáy lốc cần 90 m^2 diện tích bề mặt trao đổi nhiệt thì thiết bị trao đổi nhiệt khung bản chỉ cần 60 m^2 trong khi thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm cần tới 125 m^2 .

2.3.2.6. Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp kiểu tấm bản và ống chùm (Plate and Shell Heat Exchanger)

a. Giới thiệu



Hình H-2.34 Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm

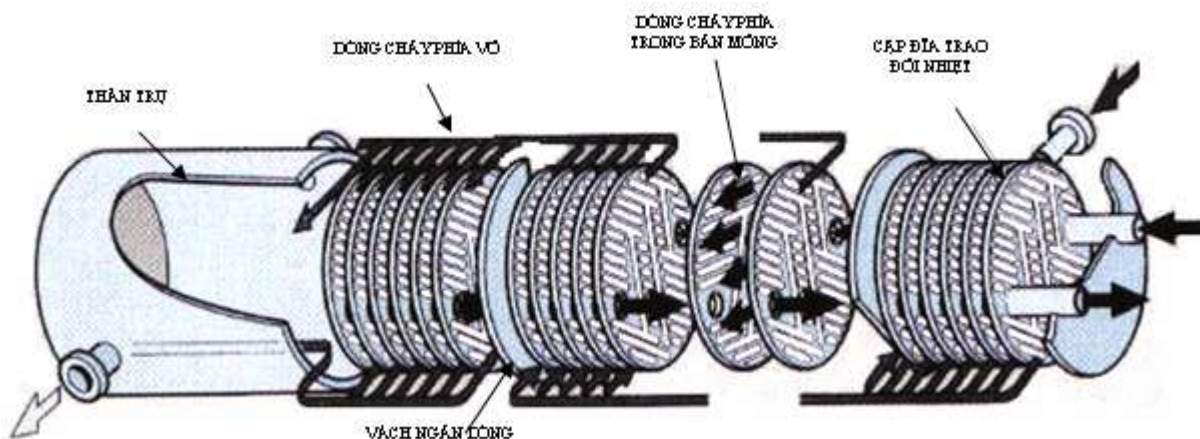
Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp kiểu tấm bản và ống chùm kết hợp được những ưu điểm của cả hai dạng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản và kiểu ống chùm trong khi vẫn giữ được hình dáng bên ngoài của thiết bị trao đổi nhiệt ở chừng mực nào đó giống như thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm. Thiết bị trao đổi nhiệt dạng này bao gồm một vỏ hình trụ bên trong lắp các tấm trao đổi nhiệt được hàn kín với nhau từng đôi một. Hình dạng của thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp kiểu tấm bản và ống chùm được minh họa trong hình H-2.34.

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động

Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm hoạt động theo nguyên lý trao đổi nhiệt giữa hai lưu thể chuyển động ngược chiều nhau. Một lưu thể chuyển động phía trong bản mỏng và một lưu thể chuyển động phía bên ngoài vỏ thiết bị.

Dòng lưu thể chuyển động phía trong bản mỏng giống như trong thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản, còn dòng lưu thể chuyển động phía vỏ có chiều chuyển động và phân dòng như trong thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm. Để hình thành không gian cho lưu thể chuyển động phía bản mỏng, hai tấm kim loại hình tròn được dập gân nổi sau đó hàn mép lại với nhau hình thành kênh kín chứa lưu thể. Lưu thể thứ hai chuyển động phía vỏ sẽ đi vào phần không gian giữa các cặp đĩa hàn kín. Quá trình truyền nhiệt thực hiện tại bề mặt của các đĩa trao đổi nhiệt. Dòng lưu thể chảy phía vỏ thiết bị cũng được phân dòng như thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm để tăng hiệu quả quá trình truyền nhiệt. Thông thường, lưu thể có nhiệt độ cao hơn sẽ được bố trí chảy phía trong bản mỏng (đĩa trao đổi nhiệt) còn lưu thể có nhiệt độ thấp hơn thì được bố trí chuyển động phía vỏ. Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm được minh họa trong hình H-2.35.



Hình H-2.35- Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm

Cấu tạo

Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm bao gồm hai phần chính:

- Phần lõi trao đổi nhiệt (tấm bản);
- Phần vỏ.

Sơ đồ cấu tạo của thiết bị này được minh họa trong hình H-2.35.

Phần vỏ

Phần vỏ thiết bị trao đổi nhiệt này bao gồm hai bộ phận chính: Phần thân hình trụ dài có nắp kín hai đầu và các vách ngăn dòng. Vỏ thiết bị có chức năng chính:

- Chứa và định hướng dòng lưu thể chuyển động phía vỏ;
- Chứa lõi trao đổi nhiệt.

Vỏ thiết bị có thể là kết cấu hàn hoặc gắn mặt bích nhằm thuận lợi cho việc vệ sinh thiết bị phần vỏ.

Phần lõi trao đổi nhiệt

Lõi trao đổi nhiệt được cấu tạo từ nhiều cặp đĩa trao đổi nhiệt hình tròn hàn kín với nhau từng đôi một. Mỗi cặp đĩa hàn kín này tạo ra một khoang cho lưu thể chảy trong bản mỏng. Khi các cặp đĩa này được ghép sát lại gần nhau sẽ hình thành khe hẹp cho lưu thể phía vỏ đi qua. Các lưu thể chuyển động qua các khe hẹp phía trong bản mỏng và phía ngoài bản mỏng (phía vỏ) quá trình trao đổi nhiệt sẽ diễn ra. Một ống phân phối lưu thể chảy phía trong bản mỏng và một ống thu gom lưu thể này sau khi trao đổi nhiệt được hàn cứng cùng với các cặp đĩa trao đổi nhiệt để hình thành kết cấu lõi trao đổi nhiệt vững chắc. Để tăng cường quá trình trao đổi nhiệt, người ta lắp thêm các vách ngăn dòng chảy của lưu thể chảy phía vỏ. Các vách ngăn dòng này chia lõi trao đổi nhiệt thành từng vùng khác nhau. Nhìn chung, khoảng cách giữa các vách ngăn dòng được bố trí sao cho số đĩa trao đổi nhiệt giữa các vách ngăn bằng nhau. Sơ đồ cấu tạo của lõi trao đổi nhiệt được minh họa ở hình H-2.35.

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm được sử dụng cho các lưu thể có tính ăn mòn cao như a-xit mà các thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản truyền thống khác có sử dụng vòng đệm bít kín không dùng được. Thiết bị trao đổi nhiệt này còn có khả năng chống lại được các sung về nhiệt độ và áp suất nhờ độ cứng và kết cấu vững chắc của thiết bị.

Thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm được sử dụng cho các quá trình công nghệ sau:

- Gia nhiệt;
- Làm mát (bao gồm cả trong công nghệ siêu lạnh);
- Tận dụng nhiệt thải;
- Quá trình bay hơi và ngưng tụ.

Chế độ hoạt động

Khoảng hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm rất rộng và trong điều kiện công nghệ tương đối khắc nghiệt. Thiết bị này có thể hoạt động trong điều kiện nhiệt độ đến 900 °C và ở áp suất tới 100Kg/cm².

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống

Với cùng diện tích bề mặt trao đổi nhiệt và công suất truyền nhiệt, thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm có kích thước nhỏ hơn so thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm do mật độ bề mặt truyền nhiệt và thể tích riêng của thiết bị này cao hơn. Thiết bị trao đổi nhiệt này chỉ chiếm khoảng 20-30% diện tích cần thiết cho lắp đặt so với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm có công suất tương đương.

2.3.2.7. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in

a. Giới thiệu

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in là một kiểu thiết bị trao đổi nhiệt có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao, chịu được ăn mòn và có khả năng hoạt động ở điều kiện áp suất tới vài trămKg/cm², điều kiện nhiệt độ trong khoảng từ chế độ siêu lạnh cho tới vài trăm °C. Thiết kế của thiết bị trao đổi nhiệt này thể hiện sự phối hợp chặt chẽ giữa các công nghệ chế tạo tiên tiến với tiêu chuẩn chế tạo rất khắt khe. Thiết bị trao đổi nhiệt dạng này có triển vọng thay thế các thiết bị truyền thống hoặc những nơi mà các thiết bị truyền thống không thể đáp ứng được. Cũng giống như một số dạng thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in không chỉ đơn thuần là một thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản mà còn đồng thời có thể tích hợp một vài chức năng của thiết bị khác như: thiết bị phản ứng, thiết bị chuyển khối và khuấy trộn.

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in được Heatric đưa vào sử dụng thương mại lần đầu tiên vào năm 1985 tại Australia, hiện nay, thiết bị này được sản xuất và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, một trong kiểu thiết bị này có hình dạng như trong hình H-2.36.

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động.

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in hoạt động trên nguyên lý trao đổi nhiệt gián tiếp giữa hai lưu thể chuyển động trong các ống dẫn nhỏ. Thiết bị này được cấu tạo từ các bản hợp kim phẳng với đường đi của các dòng lưu thể được khắc bằng máy khắc quang hóa trên các tấm kim loại này. Quá trình chế tạo này tương tự như công nghệ chế tạo mạch in của bo mạch điện tử (chính vì vậy mà thiết bị trao đổi nhiệt được kiểu này được gọi với cái tên thiết bị trao đổi

nhiệt kiểu bo mạch in). Từ các tấm kim loại được khắc này sẽ hình thành các đường đi của các lưu thể trao đổi nhiệt



HÌNH H-2.36 Hình dạng thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in

Cấu tạo

Cũng giống như các thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản khác, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in bao gồm các bộ phận chính:

- Lõi trao đổi nhiệt;
- Vỏ thiết bị.

Lõi trao đổi nhiệt

Lõi trao đổi nhiệt được cấu tạo từ các bản kim loại hợp kim mỏng được khắc đường đi cho dòng lưu thể (xem hình minh họa H-2.37A). Các bản khắc rãnh này được xếp chồng lên nhau gắn kết thành một lõi trao đổi nhiệt đặc, hoàn toàn bằng kim loại vững chắc mà không cần đệm hoặc bất cứ vật liệu kết dính nào. Kiểu sắp xếp đặc biệt các bản kim loại cho phép các tấm kim loại liên kết với nhau đến mức liên kết đạt được có độ bền tương đương như kim loại của tấm trao đổi nhiệt. Tiết diện của lõi trao đổi nhiệt được minh họa ở hình H-2.37B. Tùy thuộc vào công suất thiết bị mà người ta sẽ hàn các khối lõi trao đổi nhiệt lại với nhau cho tới khi đạt bề mặt trao đổi nhiệt cần thiết. Sau đó các ống góp và đầu dẫn lưu thể sẽ được hàn vào lõi trao đổi nhiệt. Lõi trao đổi nhiệt sẽ được đặt trong một vỏ chứa.

Nhờ có phương pháp gia công đường dẫn các lưu thể đặc biệt mà cho phép độ mềm dẻo cao trong thiết kế công suất, thủy lực và cơ khí của thiết bị bởi vì chi phí thay đổi dụng cụ gia công giữa các dạng kết cấu khác nhau của tấm trao đổi rất thấp. Kỹ thuật gia công đường dẫn các lưu thể trên các tấm trao đổi nhiệt cho phép tạo ra những kênh dẫn có kích thước từ 0,5 tới 2,0mm.

Vỏ thiết bị

Vỏ thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in có chức năng đơn giản là để chứa lõi trao đổi nhiệt, bảo vệ lõi trao đổi nhiệt bên trong và tạo đầu phân phối lưu thể

vào các đường dẫn dòng lưu thể bên trong lõi trao đổi nhiệt. Hình dạng của vỏ đa dạng tùy thuộc vào hình dạng của lõi trao đổi nhiệt và yêu cầu kết cấu cơ khí và những yêu cầu của từng ứng dụng cụ thể.



Hình H-2.37A- Cấu tạo của một bản hợp kim đã được khắc rãnh bằng máy khắc quang hóa



Hình H-2.37B- Cấu tạo của lõi trao đổi nhiệt (mặt cắt ngang)

c. Phạm vi áp dụng

Ứng dụng

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in thể hiện được những ưu điểm khi sử dụng ở điều kiện nhiệt độ, áp suất và môi trường ăn mòn cao, nơi mà không cho phép sử dụng các thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản truyền thống khác. Như đã trình bày, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu này có kết cấu hàn do vậy khả năng dò rỉ và những trở ngại gặp phải về tương thích giữa lưu thể và thiết bị được giảm thiểu. Nhờ những ưu điểm này và kết cấu đồng nhất cho phép thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in hoạt động ở những điều kiện nhiệt độ, áp suất và môi trường khắc nghiệt.

Nhờ thiết kế và kết cấu đặc biệt mà thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in được ứng dụng rất đa dạng: có thể dùng cho nhiều dạng lưu thể khác nhau từ pha lỏng đến pha khí hoặc hỗn hợp hai pha, cấu hình bố trí dòng chảy từ một ngăn cho đến nhiều ngăn, chiều dòng chảy các lưu thể từ kiểu ngược chiều cho đến cùng chiều, chéo dòng hoặc phối hợp các kiểu dòng chảy này với nhau.

Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp. Trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí thiết bị này được sử dụng làm thiết bị trao đổi nhiệt kiểu nguyên liệu/dòng sản phẩm nóng (để tận dụng nhiệt), các quá tổng hợp nhiên liệu, quá trình xử lý nước, các quá trình thu hồi hơi nhiên liệu và làm mát các máy nén trong công nghệ biến khí,...

Chế độ hoạt động

Do có kết cấu đặc biệt, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in có khả năng chịu áp rất lớn. Thiết bị có thể làm việc ở điều kiện tiêu chuẩn là 200Kg/cm^2 và hoàn toàn có thể hoạt động trong khoảng áp suất từ $300\div 500\text{Kg/cm}^2$. Thiết bị này cũng có thể hoạt động trong dải nhiệt độ rất rộng, từ chế độ nhiệt siêu lạnh (-200°C) cho đến $+900^\circ\text{C}$. Giới hạn trên của nhiệt độ phụ thuộc vào vật liệu chế tạo và áp suất làm việc của thiết bị.

d. So sánh với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống

Với mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in có kích thước nhỏ hơn tương đối nhiều so với thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống (ống chùm) có công suất tương đương. Thông thường, với cùng công suất trao đổi nhiệt như nhau, lõi trao đổi nhiệt của thiết bị này nhỏ hơn 5 đến 10 lần so với kích thước bó ống của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm. Tương ứng khối lượng của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm cũng nặng hơn so với thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in cùng công suất từ $5\div 7$ lần. So sánh về kích thước của hai kiểu thiết bị này được minh họa trong hình H-2.38 (trong hình này các thiết bị có công suất là 2.350KW , thiết bị trao đổi nhiệt bo mạch in có bề mặt trao đổi nhiệt là 600m^2).



Hình H-2.38. So sánh thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in với thiết bị ống chùm

2.4. TẬN DỤNG NHIỆT VÀ VẤN ĐỀ TIẾT KIỆM NĂNG LƯỢNG TRONG NHÀ MÁY LỌC HOÁ DẦU

2.4.1. Đặt vấn đề

Tiết kiệm năng lượng tiêu thụ ngày nay không chỉ có ý nghĩa về kinh tế mà còn có ý nghĩa quan trọng đối với vấn đề bảo vệ môi trường. Sử dụng năng lượng càng nhiều cũng đồng nghĩa với việc thải càng nhiều các chất thải gây hiệu ứng nhà kính vào khí quyển. Việc cắt giảm năng lượng tiêu thụ với một số quốc gia công nghiệp phát triển là nhiệm vụ bắt buộc.

Trong công nghiệp lọc hóa dầu có rất nhiều nguồn khí thải và các sản phẩm trung gian có nhiệt độ cao cần phải được làm nguội trước khi thải vào môi

trường hoặc đưa về bể chứa. Như vậy, không những gây lãng phí nguồn năng lượng (các nguồn nhiệt cao) mà còn mất thêm năng lượng cho quá trình làm nguội các dòng có nhiệt độ cao này. Nếu như các nguồn nhiệt cao này được tận dụng sẽ có ý nghĩa đáng kể về khía cạnh kinh tế và bảo vệ môi trường.

Ngoài nguồn năng lượng của các dòng có nhiệt độ cao có thể tận dụng được, trong Nhà máy lọc hóa dầu còn tồn tại một số nguồn khí thải chứa một số cấu tử độc hại với môi trường (CO, khí hydrocacbon nhẹ) cần phải được loại bỏ trước khi thải vào môi trường. Tuy nhiên có điểm lưu ý là các khí này khi đốt cháy sẽ tỏa ra một năng lượng đáng kể và sản phẩm cháy là những chất không độc hại hoặc ít độc hại hơn. Nếu như nguồn thải này được tận dụng sẽ góp phần tiết kiệm được năng lượng tiêu thụ đồng thời có tác dụng bảo vệ "kép" môi trường. Nguồn năng lượng của các dòng có nhiệt độ cao và các dòng khí thải có chứa các cấu tử sinh năng lượng khi cháy cũng là đối tượng cần được tận dụng trong Nhà máy lọc hóa dầu.

Ngoài giải pháp tận dụng năng lượng từ các dòng có nhiệt độ cao và các dòng khí thải có chứa các cấu tử có nhiệt trị cao, trong thực tế để tiết kiệm năng lượng tiêu thụ một giải pháp khác cần phải được áp dụng là điều chỉnh chế hoạt động của thiết bị trong nhà máy ở chế độ tối ưu. Một số nguyên tắc tiết kiệm năng lượng sẽ được trình bày dưới đây.

2.4.2. Một số nguyên tắc tiết kiệm năng lượng

2.4.2.1. Các nguyên tắc tiết kiệm năng lượng trong nhà máy lọc hoá dầu

Trong nhà máy lọc hoá dầu có nhiều quá trình công nghệ khác nhau hoạt động ở điều kiện nhiệt độ áp suất tương đối cao, vì vậy, vấn đề tiết kiệm năng lượng cũng vô cùng đa dạng. Tuy nhiên, có một số phương án chính dưới đây.

a Cải thiện chế độ hoạt động của máy móc thiết bị

Chế độ hoạt động của máy móc, thiết bị ảnh hưởng đến năng lượng tiêu thụ của toàn bộ nhà máy. Để giảm năng lượng tiêu thụ, một số nguyên tắc chính được xem xét, áp dụng:

- Giảm tỷ lệ dòng hồi lưu trong các tháp chưng cất;
- Giảm lượng hơi sục;
- Giảm áp suất vận hành thiết bị;
- Giảm tỷ lệ H₂/hydrocacbon;
- Điều chỉnh chế độ hoạt động của các tua bin, máy nén;
- Điều chỉnh tỷ lệ hỗn hợp khí đốt phù hợp;

b. Cải thiện thiết bị và xúc tác

Kết cấu của thiết bị, xúc tác có ảnh hưởng tương đối nhiều tới năng lượng tiêu thụ, vì vậy để tiết kiệm năng lượng thì vấn đề cải thiện thiết bị hiện đang sử dụng và xúc tác là vấn đề cần đặt ra. Các biện pháp chính là:

- Thay đổi xúc tác để hiệu suất quá trình cao hơn, tiêu hao năng lượng, phụ trợ thấp hơn;
- Thay các hệ thống bơm, hệ thống chân không;
- Thay đổi cách bố trí hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt để tận dụng nhiệt một cách hiệu quả hơn;
- Cải thiện lớp cách nhiệt, bảo ôn để giảm nhiệt mất mát.

Bên cạnh giải pháp nêu trên, để tiết kiệm năng lượng tiêu thụ cần tăng cường các hoạt động duy tu, bảo dưỡng thiết bị và định kỳ tẩy rửa cặn bám trong các thiết bị trao đổi nhiệt .

c. Đầu tư mới và áp dụng công nghệ mới

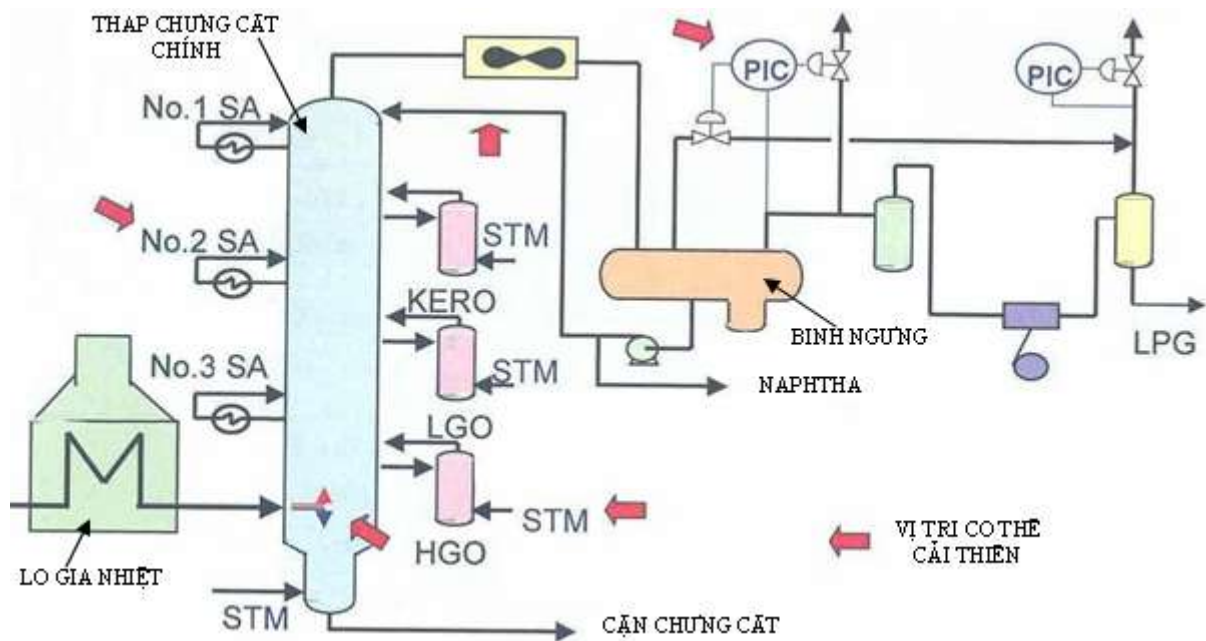
Công nghệ phát triển không ngừng, sơ đồ công nghệ nhà máy cũng như các máy móc, thiết bị sau một thời gian vận hành nhanh chóng bị lạc hậu, dẫn đến việc tiêu hao năng lượng cao hơn so với máy móc mới. Vì vậy, việc sử dụng các máy móc thiết bị mới và chỉnh sửa sơ đồ công nghệ là một trong những giải pháp để tiết kiệm năng lượng tiêu thụ. Tuy nhiên, việc đầu tư mới đòi hỏi chi phí cao, do đó cần phải so sánh lợi ích đem lại để quyết định, trừ khi các thay đổi này là bắt buộc do yêu cầu bảo vệ môi trường hoặc chất lượng sản phẩm.

2.4.3. Một số ví dụ điển hình về tiết kiệm năng lượng

2.4.3.1. Thay đổi chế độ hoạt động của thiết bị

Như đã đề cập ở trên, chế độ hoạt động của máy móc, thiết bị ảnh hưởng đến tiêu thụ năng lượng đặc biệt là các thiết bị có công suất lớn sử dụng nhiều dạng năng lượng khác nhau. Trong nhà máy lọc dầu, phân xưởng chưng cất dầu thô là một ví dụ, công suất chế biến của phân xưởng này trung bình khoảng từ 6-10 triệu tấn dầu thô /năm với lượng năng lượng tiêu thụ (điện, hơi nước, dầu đốt) là rất lớn. Để tiết kiệm năng lượng tiêu thụ một giải pháp được áp dụng là giảm áp suất tại vùng sục của tháp chưng cất chính xuống giới hạn cho phép. Việc giảm áp suất vùng sục của tháp chưng cất dẫn đến thay đổi một loạt các thông số công nghệ của tháp cất và lò gia nhiệt theo xu hướng giảm được năng lượng tiêu thụ. Cụ thể như sau:

- Giảm nhiệt độ vùng sục xuống (khoảng 8⁰C);
- Giảm nhiệt độ nguyên liệu ra khỏi lò gia nhiệt (khoảng 12⁰C);



Hình H-2.39-Tiết kiệm năng lượng trong phân xưởng chưng cất dầu thô

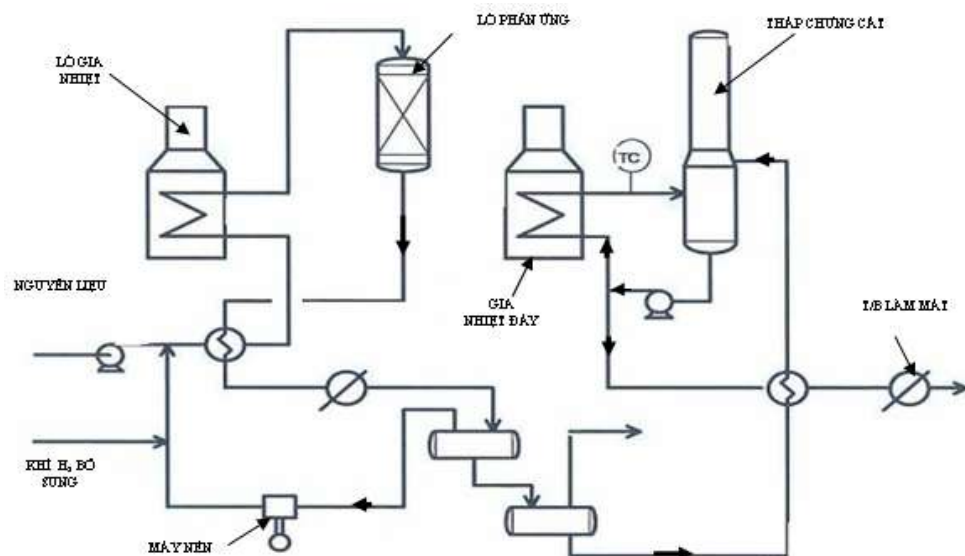
Do nhiệt độ vùng sục và nhiệt nguyên liệu vào tháp giảm xuống đáng kể dẫn đến lượng nhiên liệu tiêu hao trong lò gia nhiệt cũng giảm đáng kể và lượng hơi nước sục ở đáy tháp cũng giảm. Với một phân xưởng chưng cất dầu thô công suất khoảng 110.000thùng/ngày thì năng lượng tiết kiệm được khoảng 1700m³ dầu nhiên liệu quy đổi một năm. Giải pháp và các vị trí có thể tiết kiệm được năng lượng tiêu thụ trong phân xưởng chưng cất dầu thô được minh họa ở hình H-2.39.

2.4.3.2. Tận dụng nhiệt của dòng công nghệ có nhiệt độ cao

Một hiện tượng phổ biến trong công nghiệp chế biến dầu khí là nguyên liệu trước khi vào các lò phản ứng, các tháp chưng cất thường có nhiệt độ thấp hơn điều kiện công nghệ yêu cầu. Vì vậy, trước các thiết bị này phải lắp đặt lò đốt hoặc thiết bị gia nhiệt để nâng nhiệt độ của dòng nguyên liệu tới giá trị cần thiết. Trong khi đó sản phẩm đi ra từ lò phản ứng, các tháp chưng cất này lại có nhiệt độ cao cần phải được làm nguội. Quá trình làm nguội này tiêu thụ thêm một lượng năng lượng. Vấn đề tận dụng các dòng công nghệ có nhiệt độ cao để gia nhiệt dòng nguyên liệu có nhiệt độ thấp thông thường cũng được đặt ra ngay trong giai đoạn thiết kế ban đầu. Tuy nhiên, thường việc tận dụng chưa được triệt để, vì vậy, cần phải có những biện pháp tận dụng nguồn nhiệt nhiều hơn nữa. Ví dụ điển hình cho việc tận dụng dòng công nghệ có nhiệt độ cao để gia nhiệt nguyên liệu là các quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro.

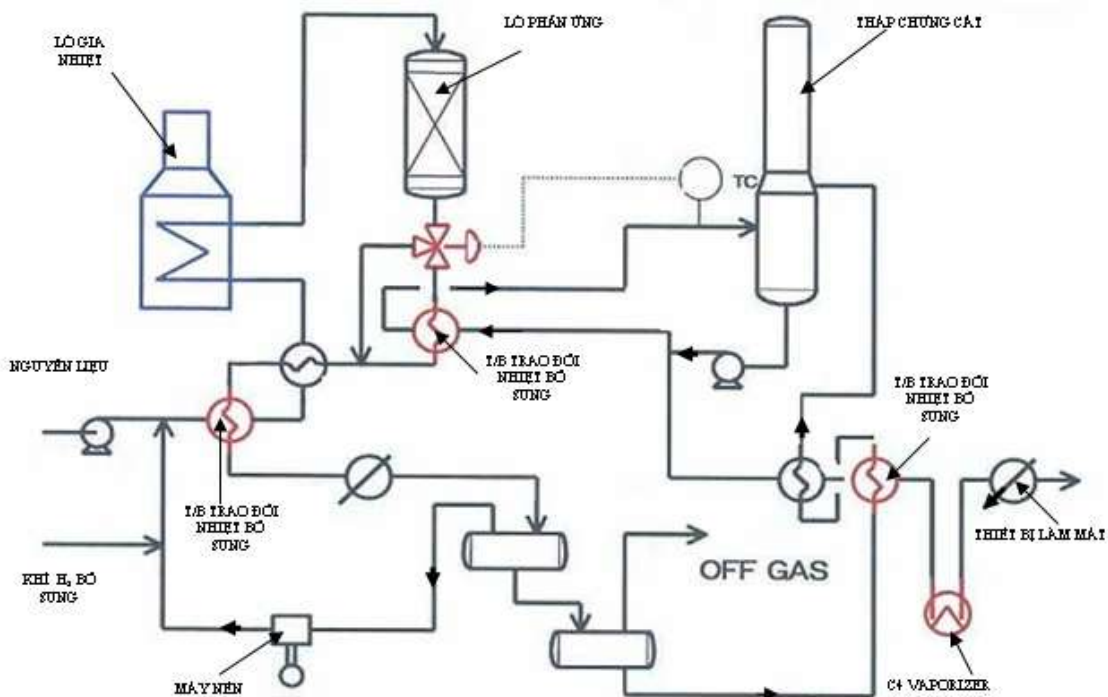
Trong thiết kế truyền thống trước đây, các phân xưởng này cũng đã tính đến việc tận dụng dòng nhiệt độ cao đi ra từ lò phản ứng, tuy nhiên, theo thiết

kế này thì việc tận dụng nhiệt còn chưa thật triệt để và chưa có sự phối hợp giữa phần thiết bị phản ứng và phần tháp chưng cất. Vì vậy, để tận dụng được nhiều hơn nữa nguồn nhiệt thừa và giảm tối đa năng lượng tiêu thụ cho quá trình làm mát sản phẩm đi ra từ tháp chưng cất, các thiết bị trao đổi nhiệt được lắp đặt bổ sung để tận dụng nhiệt năng của dòng sản phẩm đi ra từ thiết bị phản ứng để gia nhiệt cho dòng nguyên liệu trước khi vào lò phản ứng. Thiết bị gia nhiệt đáy tháp chưng cất được loại bỏ và thay vào đó là một thiết bị trao đổi nhiệt tận dụng nhiệt lượng của dòng sản phẩm đi ra từ lò phản ứng. Các thiết bị trao đổi nhiệt cũng được lắp đặt bổ sung trên đường ra của dòng sản phẩm đáy tháp chưng cất để tận dụng nhiệt thừa đồng thời giảm năng lượng tiêu hao cho quá trình làm mát sản phẩm. Sơ đồ minh họa cho việc tận dụng nguồn nhiệt từ các dòng có nhiệt độ cao trong các phân xưởng xử lý lưu huỳnh bằng hydro được minh họa trong các hình H-2.40A và H-2.40B.



Hình H-2.40A-Tận dụng nguồn nhiệt thừa trong phân xưởng xử lý lưu huỳnh bằng hydro (trước khi cải thiện)

Nhờ có các thiết bị trao đổi nhiệt lắp đặt bổ sung (hình H-2.40B) mà hiệu quả tận dụng nhiệt được cải thiện đáng kể và do vậy tiết kiệm được năng lượng, phụ trợ tiêu hao. Kết quả thu được sau khi áp dụng giải pháp này là đáng khích lệ: tiết kiệm được khoảng 2,8lít nhiên liệu tiêu hao cho 1m³ nguyên liệu đưa và lò phản ứng và tương ứng lượng nước làm mát giảm đi 1,5 tấn cho mỗi 1m³ nguyên liệu.



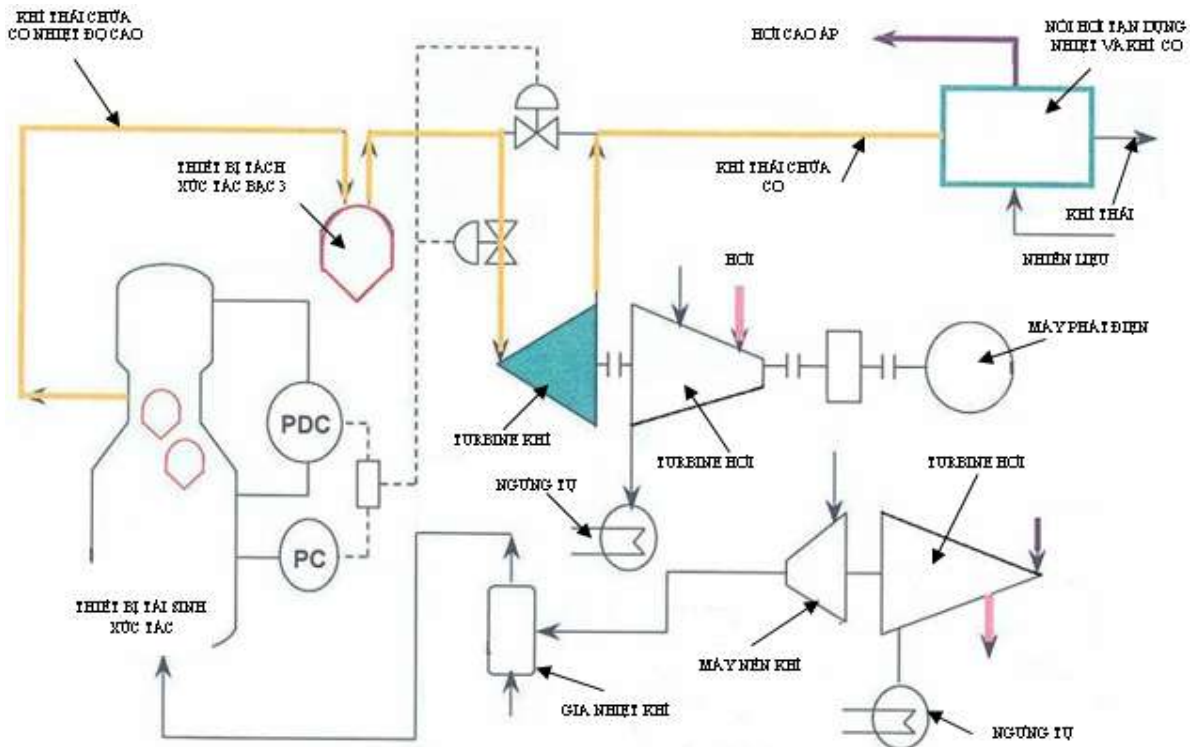
Hình H-2.40B-Sơ đồ tận dụng nguồn nhiệt thừa trong phân xưởng xử lý lưu huỳnh bằng hydro (sau khi cải thiện)

2.4.3.3. Tận dụng dòng khí thải có chứa cấu tử có nhiệt trị và nhiệt độ cao

Như đã đề cập, trong công nghiệp chế biến dầu khí tồn tại các dòng khí thải có nhiệt độ cao và chứa cấu tử có nhiệt trị cháy cao. Tận dụng được nguồn năng lượng này không chỉ có ý nghĩa về mặt kinh tế mà còn góp phần bảo vệ môi trường. Dòng khí dạng này điển hình là dòng khí thải từ thiết bị tái sinh xúc tác phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi. Nhiệt độ dòng khí thải từ phân xưởng này trung bình vào khoảng $700\div 780^{\circ}\text{C}$ (tùy thuộc vào công nghệ và tính chất dầu thô). Trong dòng khí thải còn chứa một lượng lớn khí CO độc hại nhưng lại cho nhiệt lượng cao khi đốt cháy. Dòng khí này là đối tượng lý tưởng cho việc tận dụng để sản xuất hơi nước cao, trung áp và chạy các tua bin khí phát điện. Sơ đồ nguyên lý tận dụng dòng khí thải từ thiết bị tái sinh xúc tác cận tầng sôi được minh họa trong hình H-2.41.

Theo sơ đồ nguyên lý này, khí thải có nhiệt độ cao đi ra từ thiết bị tái sinh xúc tác được đưa vào turbine khí cùng với turbin hơi phát điện sử dụng nội tại trong nhà máy. Dòng khí thải này sau khi qua turbine khí sẽ được đưa sang nồi hơi tận dụng nhiệt (Waste Heat Boiler and CO Boiler). Tại đây dòng khí vốn có nhiệt độ cao giàu khí mono cacbon (CO) này được phối trộn với không khí và bổ sung thêm nhiên liệu (tùy thuộc vào cân bằng nhiệt lượng) thành hỗn hợp cháy có nhiệt độ cao để sản xuất hơi phục vụ cho nhu cầu nội tại nhà máy. Như vậy, với sơ đồ công nghệ này, dòng khí thải không chỉ được tận dụng về năng

lượng nhiệt mà còn được tận dụng cả nguồn nhiệt trị của cấu tử trong dòng thải (khí CO). Nhờ có nguồn năng lượng được tái sinh mà năng lượng tiêu hao toàn nhà máy sẽ được giảm bớt.

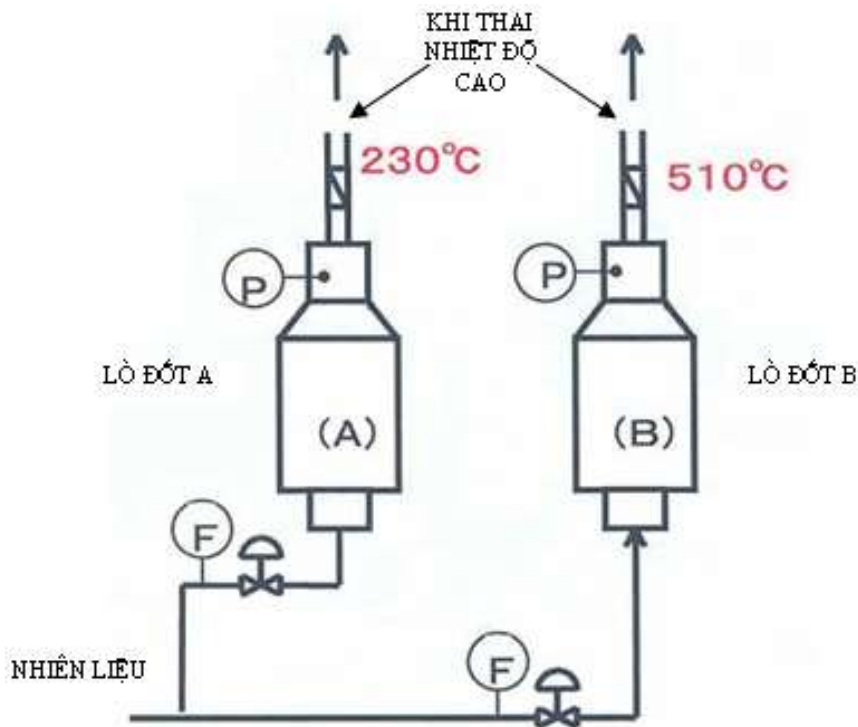


Hình H-2.41-Sơ đồ nguyên lý tận dụng nhiệt dòng khí thải từ từ thiết bị tái sinh xúc tác quá trình cracking xúc tác tầng sôi

2.4.3.4. Tận dụng dòng khí thải từ các lò đốt có nhiệt độ cao

Trong công nghiệp chế biến dầu khí có rất nhiều quá trình công nghệ sử dụng lò đốt để gia nhiệt nguyên liệu (chưng cất dầu thô, quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro,...). Trong các thiết kế trước đây phần lớn các dòng khí thải này không được tận dụng (xem hình H-2.42) hoặc tận dụng không triệt để (gia nhiệt sản xuất hơi nước quá nhiệt). Nguồn nhiệt cao này nếu không được tận dụng không chỉ gây thiệt hại về kinh tế mà còn ảnh hưởng xấu đến môi trường không khí.

Trong những năm gần đây, do sức ép cạnh tranh về giá cả và do những yêu cầu về bảo vệ môi trường mà các nguồn khí thải từ lò đốt đã được một số nhà máy lọc hóa dầu trên thế giới xem xét, tận dụng nguồn nhiệt cao này để gia nhiệt cho không khí trước khi đưa vào phối trộn ở buồng đốt của chính các lò đốt này. Không khí trước khi đưa vào lò đốt có nhiệt độ cao sẽ giúp hiệu suất cháy cao hơn, giảm được nhiên liệu tiêu hao và trong một số trường hợp giảm lượng chất độc hại hình thành trong quá trình cháy (NO_x , SO_x).

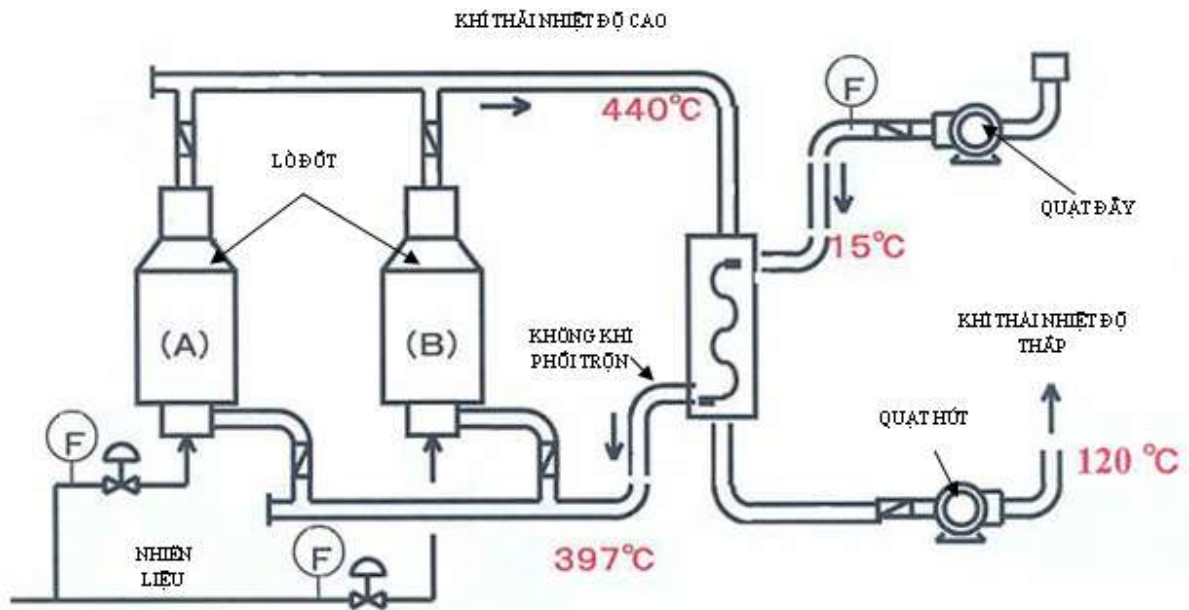


Hình H-2.42-Các nguồn khí thải lò đốt không được tận dụng

Để tận dụng nguồn nhiệt từ các dòng khí thải lò đốt như mô tả trong hình H-2.42, một thiết bị trao đổi nhiệt không khí được lắp đặt để thực hiện việc trao đổi nhiệt. Ngoài ra để cưỡng bức dòng khí, một quạt hút và một quạt đẩy cũng được lắp đặt bổ sung. Sơ đồ công nghệ tận dụng nhiệt từ các lò đốt được mô tả trong hình H-2.43. Với nhiệt độ dòng khí thải hỗn hợp từ hai lò đốt giả định là 440°C , nhiệt độ không khí môi trường là 15°C thì nhiệt độ không khí đưa vào buồng đốt sau khi đi qua thiết bị gia nhiệt sẽ đạt vào khoảng xấp xỉ 400°C trong khi đó nhiệt độ dòng khí thải vào khí quyển giảm xuống còn 120°C so với nhiệt độ trước khi tận dụng nhiệt là 440°C . Những lợi ích thu được từ việc tận dụng nhiệt dòng khí thải nhiệt độ cao từ các lò đốt như mô tả trong hình H-2.43 là:

- Nhiệt độ khí thải giảm đi được 320°C (từ 440°C xuống còn 120°C), nhờ đó không cần các biện pháp thứ cấp (hạ nhiệt độ) để xử lý dòng khí này trước khi thải vào môi trường;
- Hiệu suất nhiệt của các lò đốt tăng lên 15% (từ 71% lên 86%) nhờ nhiệt độ không khí phối trộn ở buồng đốt cao hơn;
- Nhiên liệu tiêu hao cho các lò đốt này giảm đáng kể.

Như vậy việc tận dụng nguồn nhiệt từ dòng khí thải của lò đốt không chỉ mang lại hiệu quả kinh tế mà còn góp phần tích cực vào việc giảm các chất thải gây hiệu ứng nhà kính vào khí quyển.



Hình H-2.43-Sơ đồ công nghệ tận dụng nguồn nhiệt cao từ dòng khí thải của các lò đốt

2.5. LỰA CHỌN THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT

2.5.1. Yêu cầu chung

Một trong những nhiệm vụ quan trọng của người thiết kế khi tính toán một quá trình trao đổi nhiệt để đáp ứng được yêu cầu cụ thể là việc cân nhắc lựa chọn dạng thiết bị trao đổi nhiệt sẽ được sử dụng một cách hợp lý nhất. Trong đa số các ngành công nghiệp trước đây, thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm thường được cân nhắc sử dụng trước tiên do hệ thống các tiêu chuẩn áp dụng cho thiết bị này tương đối hoàn thiện (các tiêu chuẩn TEMA và ASME). Tuy nhiên, trong những năm gần đây, vấn đề nâng cao hiệu suất của các thiết bị trao đổi nhiệt đồng thời phải giảm thiểu giá thành của thiết bị là những tiêu chí quan trọng trong quá trình thiết kế thiết bị. Vì vậy, các dạng thiết bị trao đổi nhiệt khác ngày càng được chú ý xem xét, sử dụng. Đặc biệt, trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí, nơi có rất nhiều quá trình công nghệ khác nhau với những điều kiện chế độ công nghệ khác nhau thì nhu cầu về đa dạng hóa sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt để nâng cao hiệu quả quá trình trao đổi nhiệt, nâng cao độ tin cậy hệ thống, tiết kiệm chi phí đầu tư và chi phí vận hành là một nhu cầu mang tính khách quan.

Có nhiều tiêu chí để lựa chọn dạng thiết bị trao đổi nhiệt, tuy nhiên về cơ bản các tiêu chí chính được xem xét bao gồm:

- Yêu cầu về nhiệt và thủy lực;
- Tính tương thích của vật liệu chế tạo;
- Độ tin cậy vận hành;

- Vấn đề bảo dưỡng;
- Đáp ứng những quy định về an toàn, sức khỏe và môi trường;
- Giá thành thiết bị.

Bất kỳ một thiết bị trao đổi nhiệt nào được lựa chọn phải có khả truyền được lượng nhiệt với công suất xác định theo yêu cầu với khoảng nhiệt độ vào/ra của các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt dao động trong một giới hạn cho phép. Đồng thời, tổn thất áp suất trong thiết bị phải nằm trong giới hạn cho phép được xác định bởi điều kiện công nghệ hay yếu tố kinh tế. Thiết bị này phải có khả năng chịu được ứng suất sinh ra do chênh lệch áp suất và nhiệt độ giữa các lưu thể và giữa các chi tiết khác nhau của thiết bị. Vật liệu lựa chọn chế tạo thiết bị phải chịu được tính ăn mòn. Khuynh hướng đóng cặn trong thiết bị phải được đánh giá để xác định chu kỳ làm vệ sinh thiết bị. Trong điều kiện các chất trao đổi nhiệt có tính độc hại cao thì thiết bị trao đổi nhiệt được lựa chọn phải có khả năng loại bỏ hoặc giảm tối đa ảnh hưởng tới sức khỏe con người và môi trường nếu thiết bị rò rỉ hoặc xảy ra sự cố. Thiết bị trao đổi nhiệt được lựa chọn phải đáp ứng được đầy đủ yêu cầu của các tiêu chuẩn an toàn. Các cơ sở ban đầu để quyết định lựa chọn sơ bộ dạng thiết bị sẽ được trình bày dưới đây.

2.5.2. Lựa chọn sơ bộ

Các tiêu chí cơ bản để lựa chọn sơ bộ kiểu, dạng thiết bị trao đổi nhiệt mà người thiết kế cần phải xem xét cho các ứng dụng cụ thể được trình bày trong bảng 2-1 dưới đây. Trong bảng này cung cấp các thông tin về giới hạn nhiệt độ, áp suất hoạt động của các dạng thiết bị trao đổi nhiệt và dải bề mặt trao đổi nhiệt các thiết bị này của các nhà chế tạo và cung cấp thiết bị có sẵn trên thị trường (các thiết bị này thường được chế tạo chuẩn hóa trừ khi có yêu cầu riêng). Tuy nhiên, cũng cần lưu ý rằng, bề mặt trao đổi nhiệt không phải là điều kiện tiên quyết cho việc lựa chọn vì có thể bố trí các thiết bị hoạt động song song nhau để đáp ứng yêu cầu về bề mặt trao đổi nhiệt (phương án này có thể phát sinh thêm chi phí đường ống và các phụ kiện). Bảng này cũng cung cấp thông tin về vấn đề tương thích giữa lưu thể tham gia trao đổi nhiệt và các phần của thiết bị liên quan đến rò rỉ và khả năng gây sự cố.

Bảng 2-1. Một số tiêu chí để lựa chọn sơ bộ kiểu thiết bị trao đổi nhiệt

| Kiểu thiết bị | Khoảng áp suất (MPa) | Khoảng nhiệt độ, °C | Diện tích bề mặt trao đổi nhiệt, m ² | Vận tốc lưu thể (ngoài/trong ống), m/s | Giới hạn lưu thể | Đặc điểm chính |
|---------------|----------------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|----------------|
|---------------|----------------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|----------------|

| | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------|-----------|--------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Ống lồng ống | 30 (vỏ); 140 (ống) | -100÷+ 600 | 0,25÷20 | Lồng (2÷3)/(2÷3) Khí (10÷20)/(10÷20) | Vật liệu chế tạo | Kích thước nhỏ, mô đun |
| Ống chùm | 30 | -200÷+ 600 | 3÷1000 | Lồng (1÷2)/(2÷3) Khí (5÷10)/(10÷20) | Vật liệu chế tạo | Nhiều kiểu |
| Tấm bản có vòng đệm | 0,1÷2,5 | -25÷+175 | 1÷2500 | Lồng (1÷2)/(1÷2) Khí (5÷10)/(5÷10) | Vật liệu vòng đệm | Giá thành/m ² thấp |
| Tấm bản hàn kín | 3 | > + 400 | 1÷2500 | Lồng (1÷2)/(1÷2) Khí (5÷10)/(5÷10) | Vật liệu chế tạo, không đóng cặn | ΔP giữa lưu thể <3Mpa |
| Xoáy lốc | 2 | Đến + 300 | 10÷200 | Lồng (1÷2)/(1÷2) Khí (5÷10)/(5÷10) | Vật liệu chế tạo | Cho độ nhớt và ăn mòn cao |
| Xoáy lốc dạng ống | 50 | + 350 | 1÷50 | Lồng (2÷3)/(2÷3) Khí (5÷10)/(5÷10) | Vật liệu chế tạo | Ít bảo dưỡng |
| Mật độ trao đổi nhiệt cao | 3÷10 | -270÷+ 800 | 10÷30.000 | Khí (2÷5)/(2÷5) | Vật liệu chế tạo, không ăn mòn | Mật độ cao, ΔT thấp |
| Làm mát bằng không khí | Có thể thay đổi | Có thể thay đổi | 6÷20.000 | Lồng (2÷3)/(2÷3) Khí (3÷6)/(5÷10) | Vật liệu chế tạo | Cho mục đích thải nhiệt |

Với nhiều dạng thiết bị trao đổi nhiệt, việc lựa chọn vật liệu chế tạo chỉ phụ thuộc vào việc đốt nóng hay làm nguội các lưu thể. Nhìn chung, thiết bị trao đổi nhiệt nào cần yêu cầu vòng đệm để ngăn chia hai lưu thể thì giới hạn áp dụng của thiết bị này nằm ở chính khả năng tương thích của vòng đệm với các lưu thể.

Với các dạng thiết bị việc mở thiết bị kiểm tra và vệ sinh gặp trở ngại (các dạng thiết bị hàn kín, thiết bị có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt cao) thì không nên sử dụng cho các lưu thể vừa có tính ăn mòn vừa dễ bị đóng cặn. Trong trường hợp có nhiều dạng thiết bị trao đổi nhiệt cùng đáp ứng được các tiêu chí về công suất truyền nhiệt, chế độ thủy lực yêu cầu, chứng tỏ được sự tương thích với các lưu thể, không gặp phải các vấn đề nghiêm trọng trong bảo dưỡng và vấn đề an toàn sức khỏe và môi trường thì việc dạng thiết bị được lựa chọn sẽ chủ yếu dựa trên tiêu chí kinh tế (giá thiết bị, chi phí vận hành, bảo dưỡng,...).

2.6. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm;
2. Trình bày nguyên tắc phân loại thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm;
3. Hãy cho biết lý do mặc dù thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm có mật độ bề mặt trao đổi nhiệt không cao nhưng vẫn được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp nói chung và trong công nghiệp chế biến dầu khí nói riêng;
4. Trình bày mục đích của các vách ngăn trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, kết cấu của một số kiểu vách ngăn dòng và ứng dụng của các kiểu này;
5. Trình bày cấu tạo và ứng dụng của một số kiểu thiết bị trao đổi nhiệt theo phân loại của tiêu chuẩn TEMA;
6. Nguyên nhân gây ứng suất nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, trình bày các giải pháp khắc phục ứng suất nhiệt, ưu nhược điểm của các giải pháp này;
7. Trình bày nguyên nhân gây rung động chùm ống, các giải pháp tránh hiện tượng này;
8. Các hỏng hóc có thể xảy ra do hiện tượng rung động chùm ống?
9. Hãy trình bày một số nguyên tắc bố trí dòng chảy trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm;
10. Trình bày nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản;
11. Trình bày cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản;
12. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản;
13. Trình bày nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín;
14. Trình bày cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín;
15. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín;
16. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn đặc biệt Alfares;
17. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn đặc biệt Alfares;
18. Trình bày nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm bản và ống Bavex;

19. Trình bày cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm bản và ống Bavex;
20. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm bản và ống Bavex;
21. Trình bày nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc;
22. Trình bày cấu tạo thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc;
23. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc;
24. Trình bày nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp kiểu tấm bản và ống chùm;
25. Trình bày cấu tạo của thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp kiểu tấm bản và ống chùm;
26. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp kiểu tấm bản và ống chùm;
27. Trình bày nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in;
28. Trình bày ứng dụng và phạm vi chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in;
29. Trình bày các nguyên tắc cơ bản tiết kiệm năng lượng tiêu thụ trong nhà máy lọc hóa dầu;
30. Trình bày lợi ích mang lại khi tận dụng nhiệt lượng của các dòng công nghệ có nhiệt độ cao;
31. Trình bày lợi ích mang lại khi tận dụng dòng khí thải có nhiệt độ cao và chứa cấu tử có nhiệt trị cao;
32. Trình bày lợi ích mang lại của việc tận dụng dòng khí thải lò đốt có nhiệt độ cao;
33. Trình bày các tiêu chí cơ bản lựa chọn sơ bộ thiết bị trao đổi nhiệt;

BÀI 3. THIẾT BỊ VÀ HỆ THỐNG KHÍ NÉN

Mã bài: HD I3

Giới thiệu

Trong các nhà máy công nghệ nói chung cũng như trong công nghiệp chế biến dầu khí nói riêng, khí nén giữ một vai trò quan trọng trong vận hành nhà máy (là động lực cho các van điều khiển tự động bằng khí nén) cũng như trong bảo dưỡng máy móc thiết bị. Trong vận hành bình thường, khí nén được sử dụng để vận hành các van điều khiển bằng khí nén và nguồn động lực cho một số dụng cụ sửa chữa nhỏ. Trong giai đoạn bảo dưỡng, khí nén được sử dụng trong việc thổi súc, rửa đường ống,... Để nhà máy vận hành an toàn, hệ thống khí nén và chất lượng của khí nén phải đạt được các yêu cầu của các thiết bị tiêu thụ.

Ngoài Hệ thống khí nén, trong các nhà máy chế biến dầu khí còn có hệ thống cung cấp khí ni-tơ để đảm bảo vận hành an toàn Nhà máy và phục vụ cho công tác bảo dưỡng và giai đoạn khởi động Nhà máy. Hệ thống khí ni-tơ có vai trò đặc biệt quan trọng đối với một số quá trình công nghệ của nhà máy lọc dầu.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có năng lực:

- Mô tả được mục đích, cấu tạo và nguyên lý hoạt động của hệ thống cấp khí nén điều khiển và khí nén công nghệ.
- Mô tả được vai trò, mục đích và cấu tạo Hệ thống thiết bị cấp khí Ni-tơ trong công nghiệp lọc hoá dầu.
- Có khả năng nhận biết được kiểu dạng thiết bị trong thực tế.
- Thực hiện vận hành một số thiết bị trong phòng thí nghiệm.

Nội dung chính

- Sơ đồ công nghệ và cấu tạo thiết bị Hệ thống cấp khí nén.
- Sơ đồ công nghệ và cấu tạo thiết bị Hệ thống cấp khí Ni-tơ.
- Các thiết bị tiêu thụ khí nén và khí Ni-tơ trong công nghiệp chế biến dầu khí.

3.1. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NÉN

3.1.1. Vai trò hệ thống khí nén

Khí nén có vai trò quan trọng trong vận hành nhà máy công nghệ nói chung cũng như trong công nghiệp chế biến dầu khí nói riêng. Trong công nghiệp chế biến dầu khí, khí nén còn có ý nghĩa đặc biệt quan trọng hơn do

những đặc thù riêng: khả năng cháy nổ cao, nhiều chất độc hại nên phần lớn quá trình đều được điều khiển tự động. Điều khiển tự động các van trong công nghiệp chế biến dầu khí có thể dùng mô tơ điện hay bằng khí nén, tuy nhiên, van được điều khiển bằng khí nén có một số ưu điểm, thậm chí một số van ngừng khẩn cấp bắt buộc phải dùng khí nén. Chất lượng của khí nén và độ tin cậy của hệ thống này, vì vậy, đóng một vai trò không nhỏ trong việc đảm bảo an toàn vận hành nhà máy.

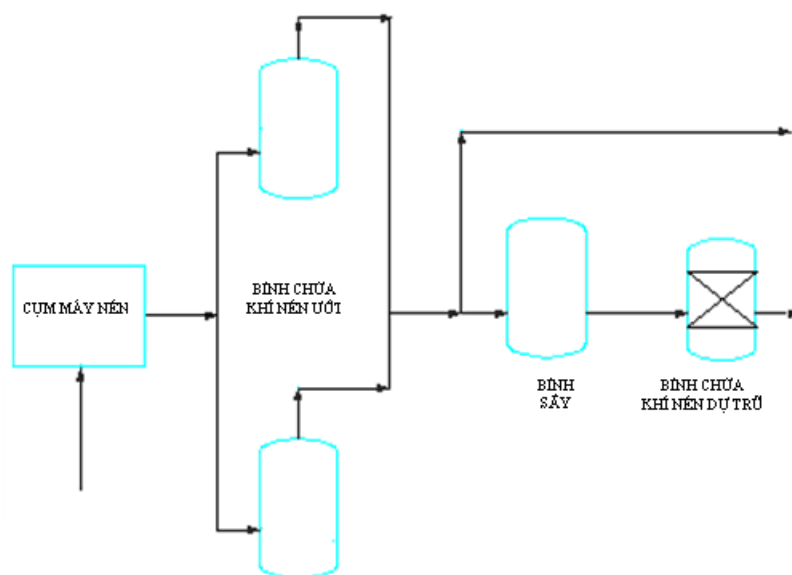
Ngoài chức năng cung cấp khí nén cho quá trình điều khiển tự động, khí nén trong các nhà máy chế biến dầu khí còn phục vụ một số quá trình công nghệ, làm động lực cho một số dụng cụ sửa chữa nhỏ và trong giai đoạn khởi động, bảo dưỡng nhà máy.

3.1.2. Hệ thống khí nén

Hệ thống khí nén trong Nhà máy lọc hóa dầu được chia thành hai bộ phận, bộ phận sản xuất khí nén và hệ thống phân phối khí nén tới các hộ tiêu thụ trong nhà máy. Dưới đây trình bày cấu tạo nguyên lý hoạt động của các bộ phận này.

3.1.2.1. Bộ phận sản xuất khí nén

Khí nén phục vụ trong nhà máy là không khí được nén tới áp suất thích hợp cho mục đích sử dụng (thông thường khí nén có áp suất từ 7-11Kg/cm²). Ngoài yêu cầu về áp suất, không khí nén phục vụ cho mục đích điều khiển cần phải đáp ứng được các yêu cầu về chất lượng mà chủ yếu là yêu cầu về hàm lượng nước trong khí nén.



Hình H-3.1. Sơ đồ hệ thống sản xuất khí nén

Sơ đồ nguyên lý cấu tạo và hoạt động của hệ thống khí nén trong Nhà máy lọc hóa dầu được mô tả trong hình H-3.1. Theo sơ đồ này, bộ phận sản xuất khí nén bao gồm các thiết bị chính:

- Các máy nén khí;
- Bình chứa khí ướt;
- Bình sấy khí;
- Bình chứa khí khô.

a. Nguyên lý hoạt động

Không khí được các máy nén nén tới áp suất thích hợp (thông thường từ $7\div 11\text{Kg/cm}^2$), được làm mát rồi đưa tới bình chứa khí ướt. Một phần hơi nước trong không khí được ngưng tụ và tách ra, tuy nhiên, lượng hơi nước trong không khí nén vẫn cao, vì vậy, cần phải tiếp tục được tách ra khỏi khí nén cho tới khi đạt yêu cầu về độ ẩm cho phép. Không khí sau đó được đưa tới bình sấy khô, tại đây lượng hơi nước được tách tiếp tới giới hạn yêu cầu, các hạt rắn lẫn trong không khí cũng được tách ra ở đây. Không khí sau khi sấy khô được đưa tới bình chứa khí nén, bình chứa khí nén có chức năng bình ổn áp suất cung cấp cho các hộ tiêu thụ và là nguồn dự trữ khí nén trong trường hợp các máy nén gặp sự cố hoặc hệ thống phải ngừng hoạt động hoàn toàn do mất điện.

b. Cấu tạo

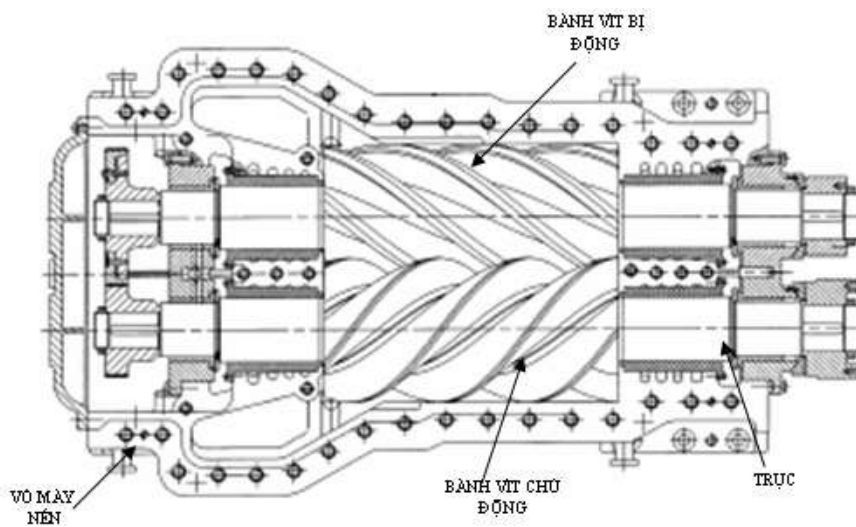
Máy nén khí

Để việc cung cấp khí nén được liên tục với độ tin cậy cao trong thực tế số máy nén thường được bố trí là ba (3) với công suất mỗi máy đáp ứng 100% công suất khí nén theo thiết kế, các máy nén hoạt động theo nguyên tắc: 1 máy hoạt động, một máy dự phòng và một máy đang trong giai đoạn bảo dưỡng. Theo nguyên tắc hoạt động này, khả năng ngừng hoạt động hoàn toàn của hệ thống khí nén do sự cố máy nén là rất thấp, nếu máy nén đang hoạt động gặp sự cố, máy dự phòng ngay lập tức được đưa vào hoạt động, đồng thời máy đang ở trạng thái bảo dưỡng được đưa vào trạng thái dự phòng.

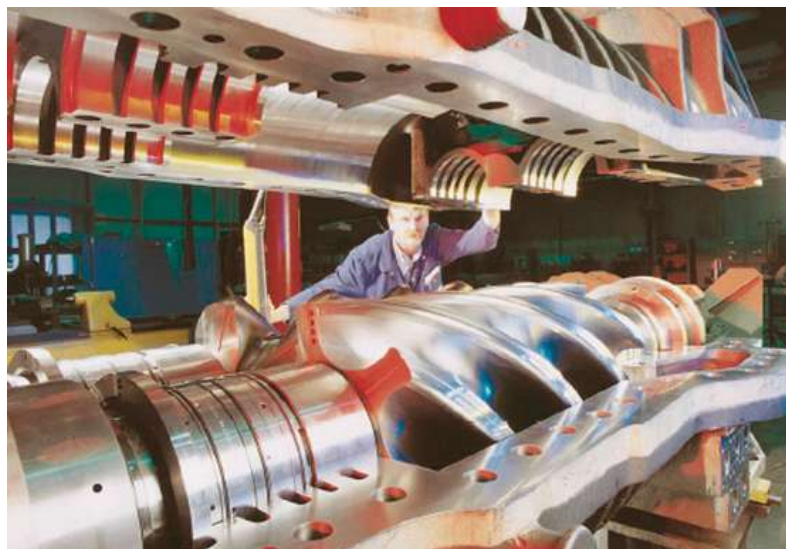
Tùy theo công suất khí nén yêu cầu, máy nén lựa chọn có thể là máy nén kiểu trục vít hoặc máy nén ly tâm. Thông thường nếu công suất máy nén nằm trong dải công suất thông dụng của các nhà chế tạo thì máy nén trục vít sẽ được ưu tiên lựa chọn do máy nén trục vít có nhiều ưu điểm như độ ổn định cao, hoạt động êm dịu,... Trong trường hợp công suất máy nén lớn không nằm trong dải công suất thông dụng của các nhà chế tạo thì máy nén ly tâm thường được xem xét lựa chọn. Dưới đây trình bày cấu tạo của một số dạng máy nén hay được sử dụng.



Hình H-3.2. Máy nén kiểu trục vít



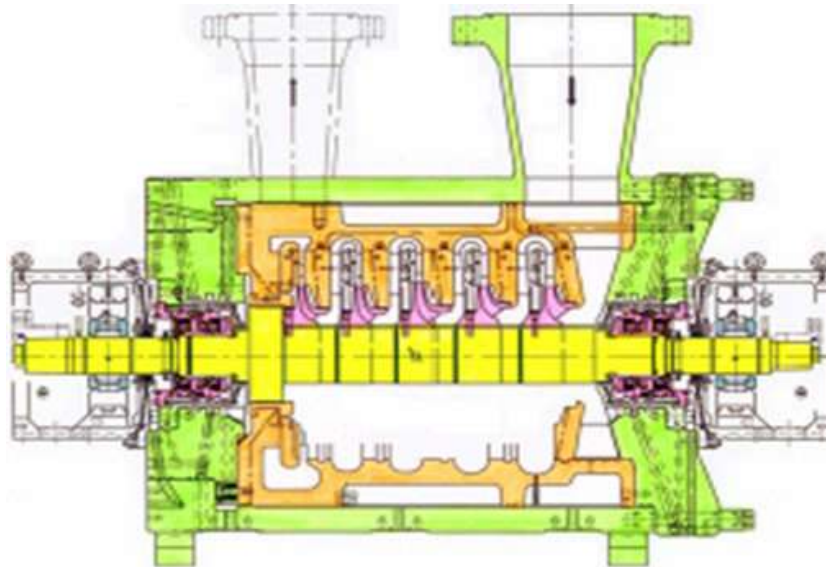
Hình H-3.3A Cấu tạo bên trong máy nén kiểu trục vít



Hình H-3.3B-Minh họa cấu tạo bên trong máy nén kiểu trục vít



Hình H-3.4-Cụm máy nén kiểu trục vít lắp đặt hoàn chỉnh



Hình H-3.5A- Nguyên lý cấu tạo bên trong máy nén ly tâm



Hình H-3.5B- Minh họa cấu tạo bên trong máy nén ly tâm



Hình H-3.6-Hình ảnh máy nén ly tâm lắp đặt hoàn chỉnh

Máy nén trục vít là dạng máy nén thể tích có cấu trúc lý tưởng để hoạt động trong điều kiện khí nén có lẫn bụi bẩn hoặc lỏng cuốn theo. Máy nén trục vít cho phép đưa các chất làm mát, chất rửa sạch vào dòng khí nén do vận tốc dòng thấp. Tuổi thọ của máy nén trục vít có thể đạt tới 20 năm với 3 năm đầu hoạt động liên tục không sự cố. Máy nén trục vít có thể là dạng máy nén một cấp hoặc nhiều cấp tùy vào áp suất yêu cầu. Bộ phận dẫn động có thể là mô tơ điện hoặc tuabin hơi. Máy nén kiểu trục vít có nhiều ưu điểm so với một số kiểu máy nén khác trong dải công suất và áp suất làm việc của nó.

Một số ưu điểm của máy nén kiểu trục vít so với máy nén kiểu pít-tông:

- Không có bộ phận chịu tác dụng của ứng suất mỏi do phải hoạt động liên tục (xéc măng pít-tông, van) do vậy ít phải bảo dưỡng.
- Không có bộ phận dao động lệch tâm vì vậy máy ít rung động hơn nhờ đó chi phí cho nền móng cũng ít hơn.
- Khả năng phục vụ cao, đạt tới 99%.

Một số ưu điểm của máy nén kiểu trục vít so với máy nén kiểu ly tâm:

- Khí nén có thể chứa bụi (cho phép tới 300mg/m^3) hoặc giọt lỏng (điều mà máy nén khác dường như không cho phép);
- Vận tốc đầu ra thấp vì vậy cho phép đưa chất lỏng vào dòng với mục đích làm mát hoặc rửa sạch;
- Lưu lượng thể tích cửa hút máy dường như không đổi khi tỷ số nén thay đổi do vậy không gây ra hiện tượng xung;
- Có đáp ứng rất tốt giữa mức tải và năng suất tiêu thụ: 50% lưu lượng tương ứng 50% vận tốc và tiêu thụ năng lượng bằng 50%;

- Hoạt động ở dưới vận tốc độ công hưởng thứ nhất của trục quay vì vậy không gây ra hiện tượng rung động nguy hiểm khi máy vượt qua vận tốc cộng hưởng này.

Bình chứa khí nén ướt

Bình chứa khí ướt có chức năng chứa khí nén đã được làm mát từ máy nén khí đưa tới. Thông thường, hai bình chứa khí nén ướt mỗi bình có sức chứa bằng 100% công suất của hệ thống. Hai bình chứa này hoạt động theo nguyên tắc một bình hoạt động, một bình ở trạng thái dự phòng. Thiết kế theo nguyên tắc này đảm bảo thường xuyên bảo dưỡng/sửa chữa được bình chứa cũng như đảm bảo công tác thanh tra định kỳ bắt buộc mà không ảnh hưởng đến hoạt động liên tục của hệ thống. Các bình chứa khí ướt là các bình trụ chế tạo bằng thép cacbon.

Bình sấy

Quá trình sấy khí nén để tách hơi nước hoạt động theo nguyên lý sấy lạnh. Không khí nén sẽ được làm lạnh tới nhiệt độ nhất định (tùy thuộc vào yêu cầu tách ẩm ra khỏi khí nén). Mục đích tách hơi nước ra khỏi khí nén là tránh hiện tượng ngưng tụ hơi nước trên đường ống gây ăn mòn đường ống. Khi trong khí nén có chứa hơi nước, trong quá trình hoạt động nếu nhiệt độ môi trường xuống thấp cộng với tổn thất áp suất cục bộ, nhiệt độ khí nén giảm đột ngột dẫn đến hiện tượng ngưng tụ nước trong lòng ống. Nước ngưng tụ trong đường ống không chỉ làm ăn mòn thiết bị mà còn ảnh hưởng đến độ chính xác hoạt động của các thiết bị điều khiển bằng khí nén. Vì vậy, một trong những chỉ tiêu quan trọng của khí nén điều khiển là nhiệt độ điểm sương (Dew point), nhiệt độ này tùy thuộc vào điều kiện khí hậu nơi đặt nhà máy. Với các vùng ôn đới nhiệt độ điểm sương của khí nén yêu cầu tới -40°C , với vùng xích đạo và nhiệt đới, nhiệt độ điểm sương có thể được quy định cao hơn (từ -15°C đến $+5^{\circ}\text{C}$). Về nguyên tắc, nhiệt độ điểm sương của khí nén càng thấp thì càng tốt tuy nhiên chi phí đầu tư cho thiết bị sấy và chi phí vận hành càng cao, vì vậy cần hài hòa giữa chất lượng và hiệu quả kinh tế.

Để tách nước được hiệu quả, trước mỗi bình sấy người ta lắp đặt một bộ lọc tách dầu kéo theo nhằm tránh hiện tượng tạo nhũ tương trong bộ phận bẫy nước.

Bình sấy ngoài nhiệm vụ tách ẩm còn có nhiệm vụ tách các hạt rắn trong khí nén. Nhằm thực hiện nhiệm vụ này, sau mỗi bình sấy, một thiết bị lọc hạt rắn được lắp đặt để tách các hạt rắn và các cặn bẩn dạng rắn khác kéo theo dòng khí nén. Các hạt rắn có kích thước lớn hơn 3 μm sẽ bị loại ra khỏi khí nén.

Tổng lượng các chất rắn trong khí nén sau khi ra khỏi bình sấy không được phép vượt quá 0.1 g/m^3 . Thông thường, hệ thống sản xuất khí nén trong nhà máy lọc hóa dầu có hai bình sấy, mỗi bình được thiết kế 100% công suất. Các bình sấy này cũng hoạt động theo nguyên tắc một hoạt động và một ở chế độ dự phòng. Chất lượng khí nén đi ra khỏi bình sấy được kiểm tra bằng đầu phân tích nhiệt độ điểm sương nối với trung tâm điều khiển bằng hệ thống DCS.

Bình chứa khí nén khô

Khí nén sau khi được làm khô và làm sạch được đưa tới bình chứa khí khô. Bình chứa khí khô có nhiệm vụ bình ổn áp suất cung cấp cho các hộ tiêu thụ và dự trữ khí nén điều khiển trong trường hợp khẩn cấp (mất điện hoặc các máy nén gặp sự cố dừng hoạt động hoàn toàn). Tùy theo quan điểm về đảm bảo an toàn hoạt động mà thể tích bình chứa khí nén được xác định với công suất chứa đảm bảo để duy trì hoạt động các thiết bị các thiết bị sử dụng khí nén trong vòng 10 tới 20 phút.

Thông thường, hệ thống khí nén có hai bình chứa, mỗi bình chứa có dung tích đảm bảo 100% công suất ở điều kiện hoạt động bình thường. Nhờ vậy mà có thể sửa chữa hay thanh tra định kỳ một bình chứa mà hệ thống vẫn hoạt động bình thường.

3.1.2.2. Hệ thống phân phối

Khí nén từ bình chứa khí nén khô sẽ được phân phối tới các hộ tiêu thụ qua mạng lưới đường ống trong hàng rào Nhà máy. Khí nén có hai mục đích sử dụng: sử dụng cho thiết bị điều khiển và cho các mục đích sử dụng khác. Trong hai mục đích sử dụng này, khí nén điều khiển sẽ được ưu tiên hơn so khí nén công nghệ cho các mục đích sử dụng khác. Trong trường hợp tổng nhu cầu các loại khí nén trong nhà máy tại một thời điểm nào đó vượt quá khả năng đáp ứng của hệ thống khí nén thì hệ thống điều khiển tự động của nhà máy sẽ đóng van cấp khí nén cho mạng lưới khí nén công nghệ.

Hệ thống đường ống phân phối khí nén trong toàn nhà máy được thiết kế sao cho tổn thất áp suất tới vị trí xa nhất của hệ thống không vượt quá giá trị cho phép (thông thường giá trị tổn thất áp suất cho phép khoảng 10% áp suất đầu đẩy của máy nén).

3.1.2.3. Một số yêu cầu

a. Chất lượng khí nén

Khí nén để đáp ứng được yêu cầu của các hộ tiêu thụ, đặc biệt là các thiết bị điều khiển cần phải đạt được chỉ tiêu chất lượng về:

- Nhiệt độ điểm sương (dew point);

- Áp suất cấp;
- Nhiệt độ;
- Lượng chất rắn lơ lửng.

Yêu cầu về nhiệt độ điểm sương của khí nén phụ thuộc chủ yếu vào điều kiện khí hậu tại vị trí xây dựng nhà máy (phụ thuộc vào nhiệt độ thấp nhất trong năm) và một phần phụ thuộc vào yêu cầu riêng của thiết bị điều khiển. Nhìn chung với các vùng có nhiệt độ trung bình trong mùa đông thấp thì nhiệt độ điểm sương của khí nén có thể yêu cầu tới -40°C , với vùng có nhiệt độ trung bình mùa đông cao hơn có thể yêu cầu nhiệt độ điểm sương cao hơn ($30\div 40^{\circ}\text{C}$ so với vùng ôn đới) tùy vào điều kiện và tiêu chuẩn thiết kế cụ thể.

Áp suất hoạt động của khí nén trong các nhà máy chế biến dầu khí thông thường quy định trong khoảng $7\div 8\text{Kg/cm}^2$. Nhiệt độ khí nén cho phép dao động trong khoảng $10\div 45^{\circ}\text{C}$.

b. Đảm bảo cung cấp khí nén liên tục

Khí nén có ý nghĩa quan trọng đối với hoạt động bình thường cũng như trong trường hợp khẩn cấp của nhà máy lọc hóa dầu vì vậy đảm bảo hoạt động liên tục của hệ thống là một trong những yêu cầu hàng đầu. Trong hoạt động bình thường nếu hệ thống khí nén gặp sự cố không cung cấp được khí nén đảm bảo chất lượng thì không thể thực hiện được nhiều quá trình điều khiển tự động dẫn đến những hậu quả nghiêm trọng không lường hết được. Trong những tình huống khẩn cấp phải dừng nhà máy, nếu khí nén không đủ cung cấp thì không thể thực hiện được công việc ngừng nhà máy theo đúng yêu cầu an toàn phòng chống cháy nổ và dễ dẫn đến thảm họa. Do khi thiết kế hệ thống khí nén, số lượng máy nén khí đã được tính toán ở mức độ khó có thể xảy ra sự cố cùng một lúc tất cả các máy, vì vậy, nguy cơ ngừng hệ thống hoàn toàn do máy nén là khó xảy ra. Một trong những nguyên nhân tiềm tàng dẫn đến ngừng hệ thống cấp khí nén là mất điện toàn bộ nhà máy trong các trường hợp bất khả kháng, trong trường hợp này người ta đưa ra một số giải pháp khắc phục như sau:

Nguồn điện dự phòng

Trong nhà máy chế biến dầu khí, do đặc thù công nghệ phức tạp, nhiều tiềm năng gây cháy nổ vì vậy yêu cầu về an toàn vận hành và an toàn phòng chống cháy nổ được đặt lên hàng đầu. Một trong những biện pháp nâng cao an toàn vận hành và phòng chống cháy nổ là bố trí thêm nguồn điện dự phòng và một nguồn điện cho trường hợp khẩn cấp. Nguồn điện dự phòng để thay thế tức thời nguồn điện chính nếu nguồn điện chính bị mất nhằm đảm bảo nhà máy

hoạt động liên tục. Đối với một nhà máy chế biến dầu khí nếu phải ngừng hoạt động không chỉ gây thiệt hại lớn về kinh tế mà còn tiềm ẩn nguy cơ mất an toàn trong quá trình ngừng máy móc thiết bị chính vì vậy việc đảm bảo nguồn điện cung cấp liên tục cho nhà máy là nhiệm vụ quan trọng.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp bất khả kháng (thiên tai) có thể xảy ra tình huống các nguồn điện cấp cho nhà máy kể cả nguồn dự phòng cũng bị mất thì cần phải có một nguồn điện (nguồn khẩn cấp) để cấp cho một số nhu cầu tối thiểu phục vụ cho việc ngừng nhà máy an toàn. Hệ thống khí nén là một trong những hệ tiêu thụ được tính toán được cấp điện trong trường hợp khẩn cấp. Trong trường hợp khẩn cấp xảy ra, để dừng nhà máy an toàn thì nguồn khí nén phải đảm bảo cho một số thiết bị an toàn vận hành trong khoảng 20-30 phút. Nếu các bình chứa không được thiết kế đủ thời gian dự phòng thì một máy nén phải được nối với nguồn điện khẩn cấp để cung cấp khí nén đáp ứng yêu cầu.

Trữ khí nén dự phòng

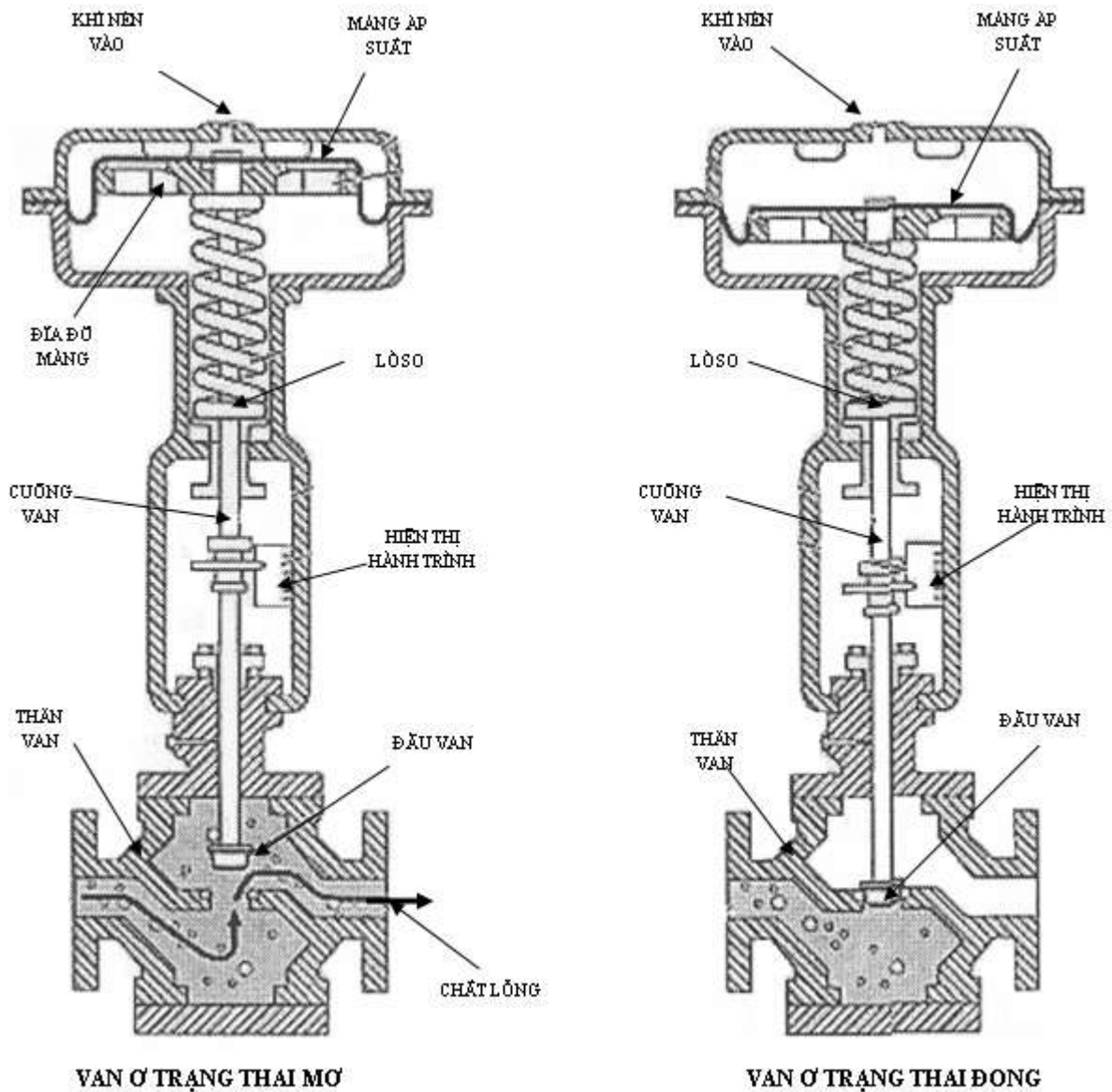
Một lựa chọn khác đảm bảo nguồn khí nén cung cấp cho nhà máy trong trường hợp khẩn cấp là dự trữ khí nén đủ cung cấp cho nhu cầu trong trường hợp xảy ra sự cố mất điện, hay sự cố nghiêm trọng phải dừng hoạt động toàn nhà máy. Nguồn khí nén dự trữ được chứa trong các bình chứa khí nén khô. Các bình chứa này được thiết kế có công suất chứa đủ để cung cấp cho nhu cầu sử dụng các thiết bị an toàn trong khoảng thời gian thích hợp.

3.1.2.4. Van điều khiển bằng khí nén

Các van điều khiển bằng khí nén là các hệ tiêu thụ khí nén chính trong nhà máy chế biến dầu khí. Chất lượng khí nén đòi hỏi cao cũng là do phải đáp ứng yêu cầu của các van điều khiển khí nén này.

a. Nguyên lý hoạt động van điều khiển khí nén

Nguyên lý hoạt động của van điều khiển khí nén rất đơn giản: Khí nén đưa vào một bên của màng áp suất tạo ra áp lực, tùy theo cân bằng giữa áp lực của khí nén và lực căng của lò so trong van mà trục van sẽ chuyển động tịnh tiến theo hướng đóng hay mở van để thực hiện quá trình điều khiển. Để điều khiển hoạt động của van, người ta điều khiển áp suất khí nén cấp vào phía trước màng áp suất. Dưới tác dụng của áp lực khí nén, trên màng áp suất và lực đàn hồi của lò so, cuống van sẽ di chuyển tới một vị trí nhất định. Mỗi một áp suất khí nén cấp vào van sẽ tương ứng với một vị trí của cuống van và nhờ đó điều tiết được dòng chảy theo ý muốn. Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo một van điều khiển khí nén điển hình được minh họa trong hình H-3.7. và H-3.8.



Hình H-3.7. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của van điều khiển bằng khí nén
b. Cấu tạo van điều khiển khí nén

Van điều khiển khí nén chia thành hai phần: Bộ phận chấp hành (Actuator) và phần van cơ khí.

Bộ phận chấp hành

Bộ phận chấp hành bao gồm các bộ phận chính sau: Màng áp suất, đĩa đỡ màng áp suất, cuống van, lò so, bộ phận hiển thị hành trình của cuống van và các phụ kiện khác. Màng áp suất được gắn phía trong một buồng kín, màng áp suất phân chia buồng này thành hai ngăn, mỗi ngăn có áp suất khác nhau. Mức chênh áp suất giữa hai ngăn tùy thuộc vào trạng thái khí nén cung cấp vào mặt trước của màng áp suất. Mức chênh áp sẽ tạo thành một lực hướng theo dọc trục của cuống van (đồng thời cũng là trục của lò so). Phía dưới của màng áp suất có một đĩa đỡ màng áp suất, đĩa đỡ này có nhiệm vụ đỡ màng áp suất và

là cơ cấu trung gian tiếp nhận áp lực trên màng áp suất và lực đàn hồi của lò so và sau đó cùng cuống van di chuyển tới vị trí cân bằng giữa hai lực này. Đĩa đỡ màng còn là điểm đỡ trên của lò so. Lò so trong van điều khiển khí nén có chức năng tạo ra lực cân bằng với áp lực khí nén tạo ra hành trình chuyển động của cuống van theo mục đích điều khiển.

Phía cuối của cuống van là bích nối cuống van với trục phần van cơ khí. Bộ phận hiển thị hành trình của cuống van sẽ cho biết trạng thái đóng mở của van.

Phần thân van cơ khí

Về nguyên tắc, phần thân van cơ khí có cấu tạo và nguyên lý hoạt động như van bình thường khác, ngoại trừ các kết cấu đặc biệt để kết nối với bộ phận chấp hành của van. Cấu tạo của van đã được đề cập trong các giáo trình khác vì vậy không được mô tả chi tiết trong giáo trình này.



Hình H-3.8. Hình dạng bên ngoài của van điều khiển khí nén

3.1.2.5. Hệ thống khí nén cục bộ

a. Đặt vấn đề

Trong nhà máy lọc hóa dầu, ngoài hệ thống khí nén chung cấp theo mạng lưới còn có những hệ thống cấp khí nén cục bộ phục vụ cho những yêu cầu sử dụng riêng biệt. Lý do cần có hệ thống khí nén riêng biệt có nhiều, tuy nhiên, có thể liệt kê một số nguyên nhân chính:

- Yêu cầu về chất lượng khí nén khác biệt nhiều so yêu cầu chất lượng khí nén cho thiết bị điều khiển, vì vậy nếu dùng chung một hệ thống sẽ dẫn

đến tăng chi phí sản xuất (do yêu cầu khí nén điều khiển cao, chi phí đầu tư hệ thống lớn nếu gộp cả các yêu cầu khí nén này vào sẽ tăng đáng kể chi phí đầu tư và chi phí vận hành).

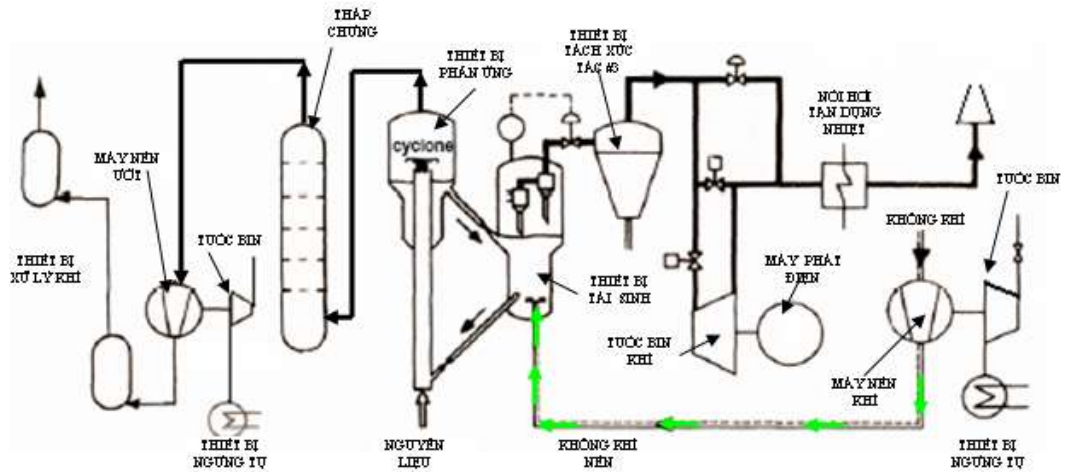
- Chất lượng khí nén không yêu cầu cao, lượng sử dụng lớn;
- Hộ tiêu thụ ở nơi quá xa mạng ống phân phối, nếu xây dựng tuyến ống tới sẽ tăng chi phí và không đảm bảo áp suất cung cấp.

Trong nhà máy lọc hóa dầu hệ thống cấp khí nén cục bộ điển hình là hệ thống khí nén cung cấp cho thiết bị tái sinh xúc tác trong phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi, hệ thống khí nén trong hệ thống xử lý nước thải, hệ thống khí nén ở các khu bể chứa xa nhà máy,...

b. Hệ thống khí nén cho quá trình tái sinh xúc tác cracking xúc tác cận tầng sôi

Giới thiệu

Như đã trình bày ở bài 1, quá trình cracking xúc tác cận tầng sôi liên tục là một trong những quá trình công nghệ quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí. Quá trình công nghệ này cần có sự tham gia của xúc tác để nâng cao hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm. Xúc tác tham gia phản ứng bị mất dần hoạt tính do bị coke che phủ bề mặt hoạt động của hạt xúc tác. Để khôi phục hoạt tính của xúc tác (quá trình tái sinh xúc tác) thì cần phải loại bỏ coke bám trên bề mặt hạt xúc tác. Phương pháp đơn giản và hiệu quả nhất để loại bỏ coke bám trên bề mặt xúc tác là tiến hành đốt coke ở nhiệt độ thích hợp để không làm hư hại xúc tác trong quá trình tái sinh. Quá trình đốt coke được thực hiện trong thiết bị tái sinh xúc tác, tùy theo công nghệ áp dụng và tính chất của dầu thô mà sử dụng thiết bị tái sinh một bậc hay tái sinh hai bậc. Trong thiết bị tái sinh, không khí cùng với nhiên liệu được phối trộn theo tỷ lệ cháy thích hợp rồi đưa vào buồng đốt qua hệ thống dàn phân phối khí. Khí cấp vào thiết bị tái sinh được cung cấp bởi máy nén riêng, thông thường máy nén này được dẫn động bởi tuốc bin hơi. Sơ đồ công nghệ của hệ thống khí nén cục bộ trong phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi được mô tả trong hình vẽ H-3.9.



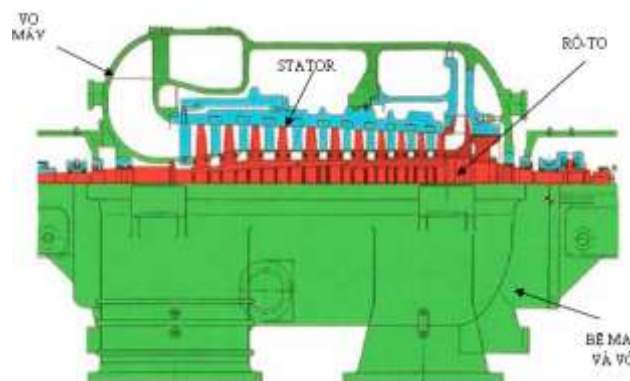
Hình H-3.9- Sơ đồ công nghệ hệ thống khí nén cục bộ trong phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi liên tục

Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

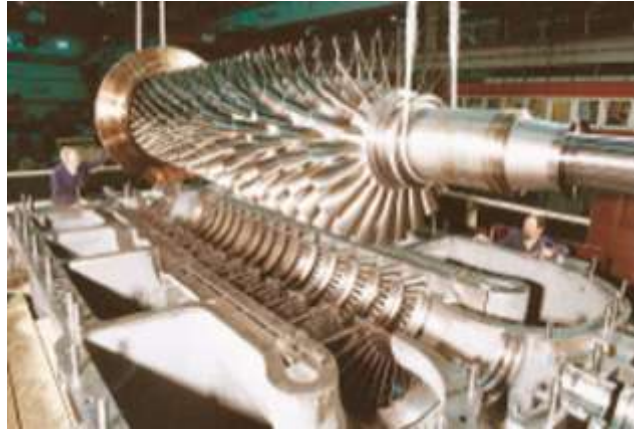
Về nguyên tắc, máy nén khí sử dụng để cấp không khí nén cho thiết bị tái sinh có thể dùng là loại máy nén khí kiểu hướng trục hoặc máy nén ly tâm (trong thực tế máy nén kiểu hướng trục thường được sử dụng hơn do có khả năng điều khiển được áp suất và công suất máy). Máy nén kiểu hướng trục có hình dạng ngoài lắp đặt trong phân xưởng cracking như trong hình H-3.10.



Hình H-3.10- Hình ảnh máy nén hướng trục lắp đặt trong phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi



Hình H-3.11- Cấu tạo máy nén hướng trục, mặt cắt ngang



Hình H-3.12A- Hình ảnh cấu tạo bên trong máy nén hướng trục (rotor và stator)



Hình H-3.12B- Hình ảnh cấu tạo bên trong máy nén hướng trục

Một cách khái quát, máy nén hướng trục có thể được phân chia thành các phần chính như sau:

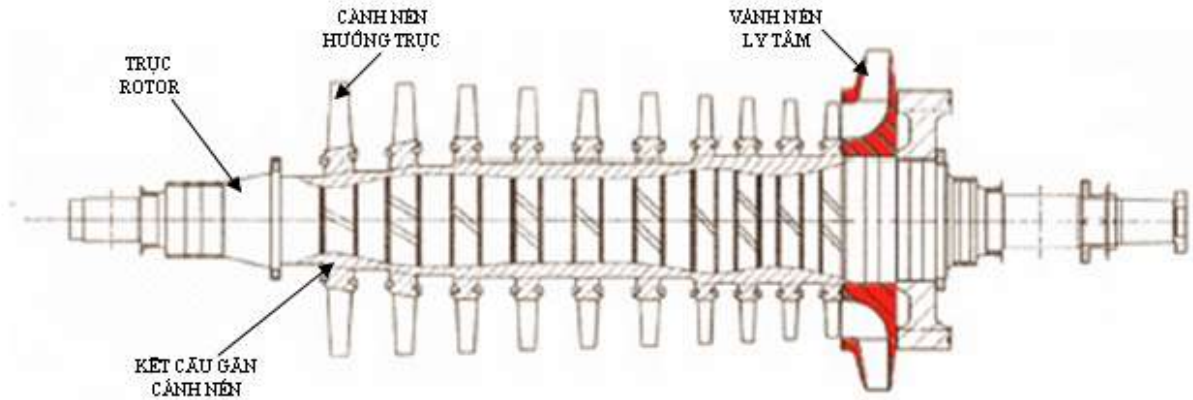
- Phần Rô-to (Rotor);
- Phần Stato (Stator);
- Vỏ máy và các bộ phận phụ.

Rô-to của máy nén hướng trục:

Rô-to của máy nén hướng trục là một bộ phận quan trọng nhất của máy nén hướng trục. Đây chính là bộ phận tạo ra khả năng nén khí từ áp suất thường tới các mức áp suất cao hơn. Cấu tạo của bộ phận này tương đối phức tạp gồm nhiều bộ phận khác nhau. Tuy nhiên, về cơ bản có thể chia rô to máy nén thành các phần chính:

- Trục rô-to;
- Cánh nén hướng trục;
- Vành nén ly tâm;
- Kết cấu gắn cánh nén với trục;
- Các chi tiết phụ.

Sơ đồ cấu tạo của Rô-to máy nén hướng trục được mô tả trong hình H-3.13 và minh họa bằng hình ảnh thực trong hình H-3.12A.



Hình H-3.13- Cấu tạo rô-to máy nén hướng trục



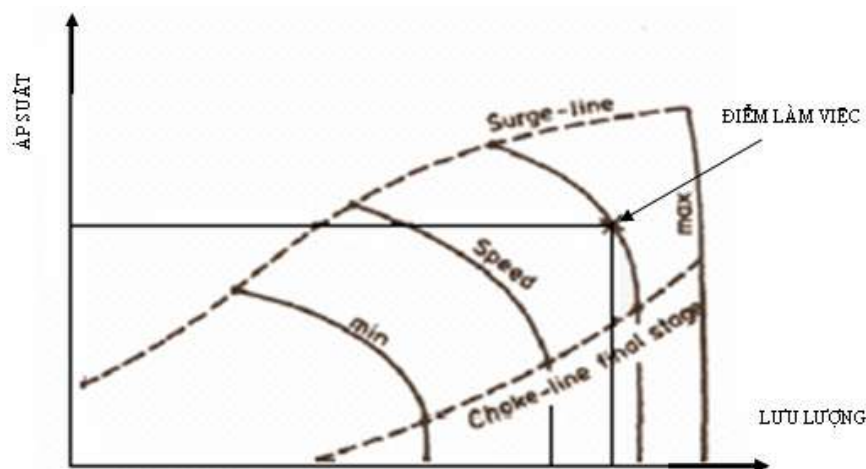
Hình H-3.14- Cấu tạo cánh nén và lắp đặt trên trục rô-to

Trục rô-to có nhiệm vụ truyền chuyển động và tạo kết cấu gắn các cánh nén. Trục máy nén có kích thước không đồng đều do yêu cầu kết cấu cơ khí và đặc biệt là do yêu cầu về kích thước của cánh nén hướng trục khác nhau dọc theo chiều dài trục rô-to.

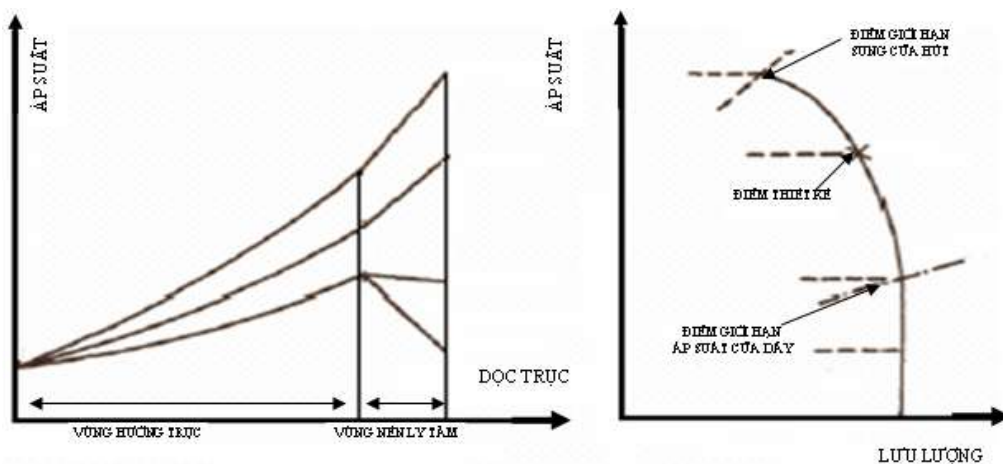
Cánh nén hướng trục: Cánh nén hướng trục có biên dạng cánh và được lắp đặt ở vị trí thích hợp để tạo ra dòng khí nén chuyển động theo hướng dọc trục. Để tạo hiệu quả tốt cho quá trình nén và hiệu suất máy nén cao, kích thước (đường kính) và độ nghiêng của cánh nén hướng trục thay đổi dọc theo chiều dài trục rô-to. Biên dạng và cách thức lắp đặt cánh nén hướng trục của máy nén được mô tả trong hình H-3.14.

Vành nén ly tâm: Việc kết hợp các cánh nén hướng trục và cánh nén ly tâm cho phép nâng cao được áp suất nén của máy nén, và đặc biệt là tránh được hiện tượng nghẽn đầu nén do áp suất nén thấp. Vành nén ly tâm được lắp vào giai đoạn nén cuối cùng để khắc phục tình trạng nghẽn đầu nén (hiện tượng này hay xảy ra nếu chỉ sử dụng các cánh nén hướng trục). Đây là một trong những cải tiến đáng kể máy nén hướng trục của một số hãng sản xuất

máy nén nổi tiếng như MANTURBO (Đức). Vành nén ly tâm có kết cấu như cánh nén của máy nén ly tâm.



Hình H-3.15- Đường cong đặc tuyến và chế độ làm việc của máy nén hướng trục

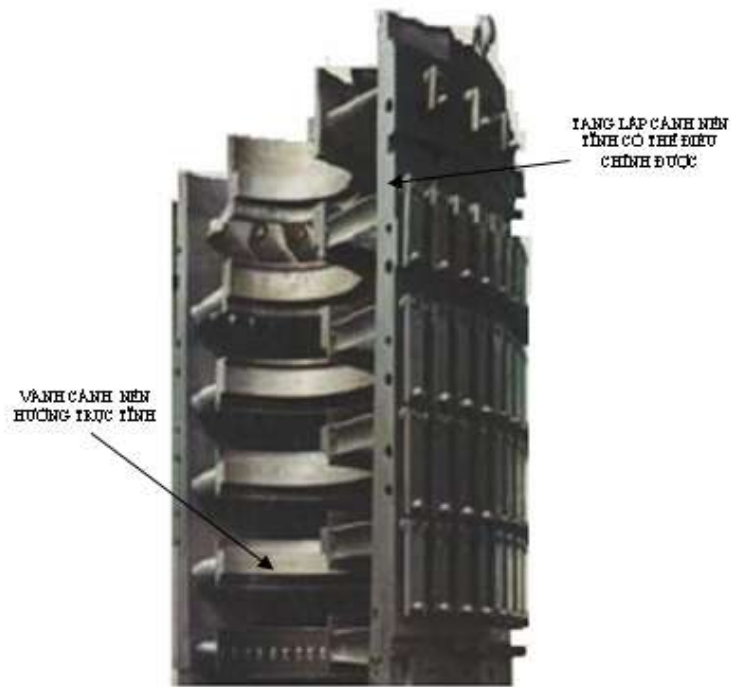


Hình H-3.16- Biến thiên áp suất của máy nén hướng trục

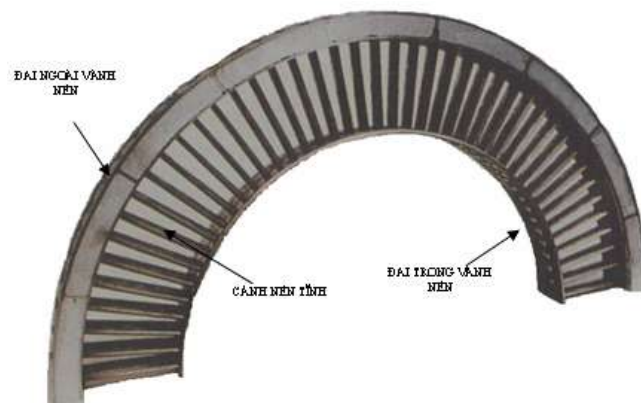
Việc đưa thêm vành nén ly tâm sẽ cho phép mở rộng khoảng hoạt động của máy nén hướng trục do thay đổi được giới hạn áp suất nghẽn cửa đẩy máy nén. Nhờ vành nén ly tâm, áp suất cửa đẩy máy nén tăng đáng kể ở giai đoạn nén cuối cùng (xem hình H-3.15 và H-3.16).

Stato máy nén hướng trục

Stato của máy nén có chức năng cùng với rô-tô máy nén tạo dòng khí động phù hợp cho quá trình nén. Để thực hiện được nhiệm vụ này, stato được lắp một tang trống trên đó gắn các cánh nén tĩnh (xem hình H-3.12 A, H-3.17 và H-3.18).



Hình H-3.17- Cấu tạo stator với tang lắp vành nén hướng trực tính



Hình H-3.18- Cấu tạo vành nén hướng trực tính

Tang trống lắp các cánh nén tính có kết cấu có thể thay đổi được độ nghiêng của cánh nén nhờ đó có thể điều chỉnh được chế độ hoạt động của máy nén phù hợp với điều kiện làm việc.

Vỏ máy nén

Vỏ máy nén có chức năng là kết cấu cơ khí để lắp đặt rô-to và stato. Vỏ máy còn có nhiệm vụ tạo ra các khoang hút và khoang đẩy của máy nén, gắn các cửa hút và cửa đẩy nối với đường ống công nghệ.

3.2. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NI-TƠ

3.2.1. Vai trò hệ thống Nitơ

Khí Ni-tơ có vai trò quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí, đặc biệt là đối với các Nhà máy lọc hoá dầu. Khí Ni-tơ là một dạng khí trơ thích hợp để cách ly các môi trường hoạt động có khả năng gây cháy nổ nếu các môi trường

này tiếp xúc với nhau, cách ly các sản phẩm để bị ô-xy hoá với môi trường không khí. Ngoài ra, khí Ni-tơ còn được sử dụng rộng rãi trong giai đoạn chuẩn bị khởi động nhà máy, sửa chữa và bảo dưỡng máy móc, đường ống như dùng để đuổi không khí ra khỏi thiết bị. Khí Ni-tơ trong nhà máy được cung cấp thành mạng lưới đường ống tới các hộ tiêu thụ dưới dạng khí có áp suất thấp (khoảng $7\div 11\text{Kg/cm}^2$).

3.2.2. Các phương pháp sản xuất khí ni tơ

Hiện nay, sản xuất Ni-tơ về cơ bản vẫn đi từ nguồn Ni-tơ trong không khí tự nhiên. Quá trình sản xuất Ni-tơ đi từ không khí cho đến nay có các phương pháp chính sau đây:

- Phương pháp hoá lỏng không khí rồi chưng luyện truyền thống;
- Phương pháp hấp phụ phân tử (Pressure Swing Adsorption-PSA);
- Phương pháp màng lọc phân tử (hấp phụ) kết hợp kỹ thuật siêu lạnh (molecular sieve adsorption and Cryogenic air separation).

3.2.2.1. Phương pháp hoá lỏng không khí

Theo phương pháp sản xuất Ni-tơ truyền thống, không khí được nén tới áp suất cao và làm mát để thu hồi không khí ở dạng lỏng rồi tiến hành chưng cất tách riêng biệt các thành phần khí Ni-tơ, khí Ô-xy và khí Cacbonic ở dạng lỏng. Phương pháp này có ưu điểm là cho phép sản xuất được đồng thời nhiều loại khí có độ tinh khiết cao, phù hợp công suất lớn. Tuy nhiên, sản xuất Ni-tơ theo phương pháp này đầu tư lớn do các thiết bị làm việc ở áp suất cao, giá thành sản phẩm cao nếu như mục đích chỉ thu hồi Ni-tơ.

3.2.2.2. Phương pháp hấp phụ phân tử

Phương pháp hấp phụ phân tử dựa vào khả năng hấp phụ chọn lọc dưới áp suất của một số chất để tách Ni-tơ ra khỏi không khí. Phương pháp này có ưu điểm là đơn giản, hệ thống hoạt động ở áp suất không cao. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ sản xuất được Ni-tơ ở trạng thái khí mà không sản xuất được Ni-tơ ở trạng thái lỏng vì vậy không phù hợp với yêu cầu của nhà máy chế biến dầu khí (nhu cầu khí Ni-tơ không giống nhau ở một thời điểm vì vậy công suất hệ thống thường thiết kế ở mức trung bình, tại các thời điểm nhu cầu cao thì cần có Ni-tơ lỏng dự trữ cho nhu cầu gia tăng đột biến tại một số thời điểm).

3.2.2.3. Phương pháp lọc phân tử kết hợp kỹ thuật siêu lạnh

Theo phương pháp này, không khí được nén tới áp suất thích hợp (khoảng $7\div 14\text{Kg/cm}^2$) rồi đưa qua một sàng lọc phân tử (hấp phụ) để tách khí CO_2 và

hơi nước ra khỏi khí nén. Khí nén sau đó được làm lạnh tới nhiệt độ rất sâu nhờ kỹ thuật siêu lạnh để tách Ni-tơ có độ tinh khiết cao ra khỏi hỗn hợp.

Phương pháp sản xuất Ni-tơ này hiện nay được sử dụng phổ biến trong nhà máy lọc dầu nhờ những tính năng ưu việt:

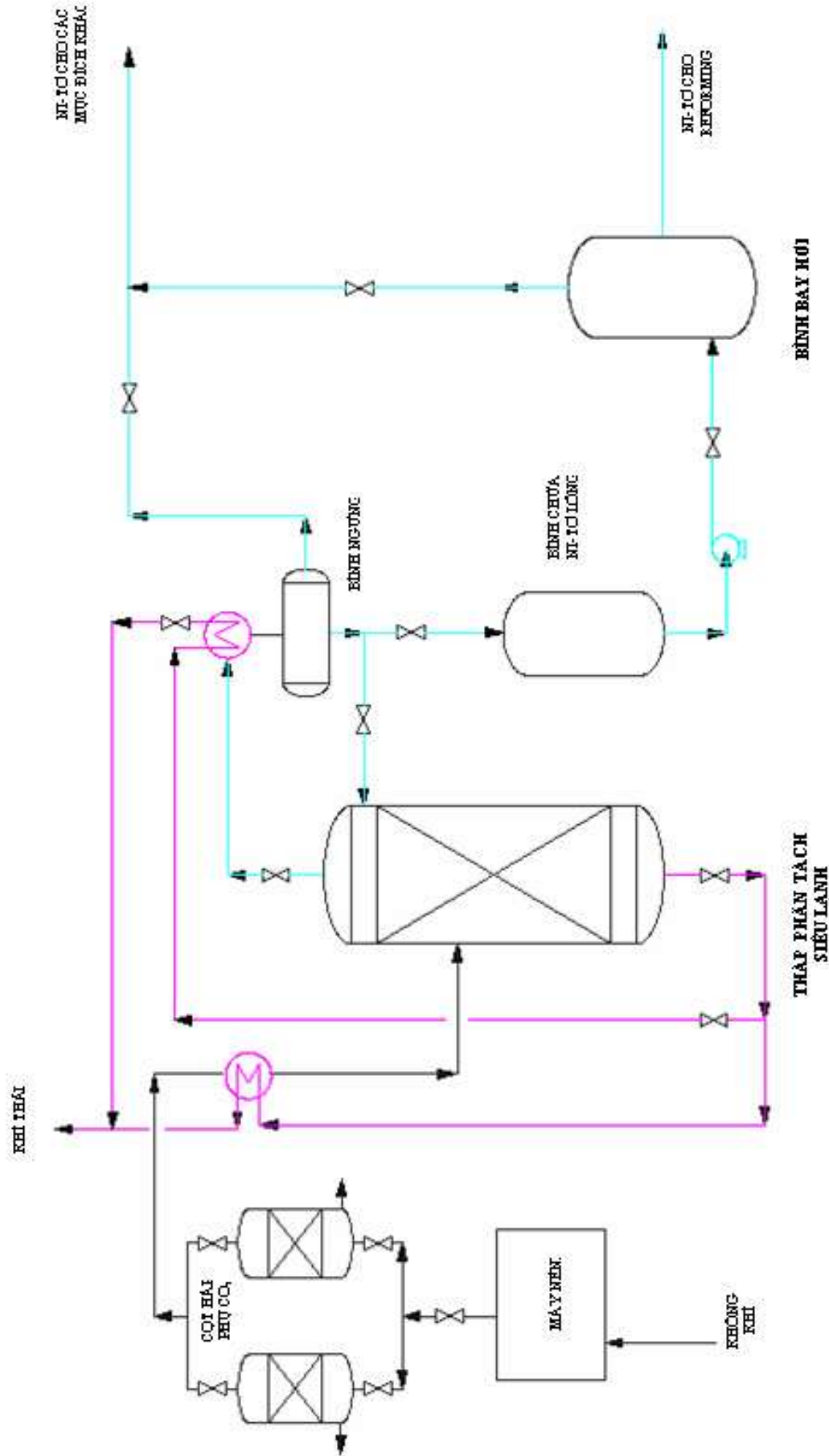
- Sản xuất được cả Ni-tơ lỏng và khí phù hợp yêu cầu sử dụng;
- Hệ thống hoạt động ở áp suất thấp;
- Giá thành sản phẩm thấp hơn.

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ thống sản xuất ni-tơ bằng phương pháp màng lọc phân tử kết hợp kỹ thuật siêu lạnh được trình bày trong mục dưới của bài học này.

3.2.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

3.2.3.1. Nguyên lý hoạt động

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ thống sản xuất Ni-tơ được mô tả trong hình H-3.19. Theo sơ đồ công nghệ này, không khí được các máy nén khí nén tới áp suất thích hợp sau đó được làm mát tới nhiệt độ của không khí môi trường nhờ hệ thống làm mát của máy nén. Không khí nén sau khi làm mát tiếp tục được hạ nhiệt độ xuống khoảng 20⁰C rồi đưa tới tháp hấp phụ phân tử. Tại đây, khí cacbonic và hơi ẩm được tách ra khỏi không khí nhờ các màng lọc phân tử. Các tháp hấp phụ này làm việc theo nguyên tắc gián đoạn, một hoạt động và một ở trạng thái tái sinh. Không khí sạch sau đó tiếp tục được đưa đến tới thiết bị trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm lạnh đi ra từ tháp phân tách siêu lạnh. Không khí nén sau thiết bị trao đổi nhiệt ở trạng thái gần ngưng tụ. Không khí lạnh được đưa vào tháp phân tách siêu lạnh, ở đây Ni-tơ và Ô-xy được phân tách ra riêng biệt do có nhiệt độ ngưng tụ khác nhau. Khí Ô-xy lỏng được tách ra ở đáy tháp, khí Ni-tơ ngưng tụ một phần ở đỉnh tháp và cho hồi lưu lại tháp siêu lạnh. Ô-xy lỏng có nhiệt độ thấp ở đáy tháp được đem trao đổi nhiệt với khí Ni-tơ đi ra ở đỉnh tháp siêu lạnh để thu hồi Ni-tơ lỏng. Phần khí Ni-tơ không ngưng tụ được đưa tới hệ thống phân phối. Một phần khí Ni-tơ ngưng tụ được đưa tới bể chứa Ni-tơ lỏng để dự phòng cho những giai đoạn cao điểm sử dụng ni-tơ vượt quá công suất tức thời của hệ thống sản xuất. Điều này rất quan trọng đối với các hộ tiêu thụ đặc biệt mà cần phải được cung cấp ổn định và có độ dự phòng cao (như nhu cầu cấp cho phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục).



HÌNH H.3.19 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ HỆ THỐNG SẢN XUẤT NI-TƠ PHỔ BIẾN TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

3.2.3.2. Cấu tạo

Hệ thống cung cấp Ni-tơ bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bộ phận sản xuất khí Ni- tơ tinh khiết;
- Bộ phận tàng trữ;
- Bộ phận phân phối.

a. Bộ phận sản xuất Ni-tơ

Bộ phận sản xuất Ni-tơ bao gồm các thiết bị chính: Máy nén khí với hệ thống làm mát, tháp hấp phụ phân tử, thiết bị trao đổi nhiệt và tháp phân tách siêu lạnh.

Dạng máy nén sử dụng cho hệ thống sản xuất Ni-tơ do nhà thiết kế và nhà cung cấp thiết bị trọn gói quyết định để phù hợp với dải công suất và áp suất yêu cầu. Tuy nhiên, máy nén thường được sử dụng là dạng máy nén kiểu ly tâm hoặc trục vít. Các máy nén này thường kèm theo các dàn ngưng tụ để làm mát khí nén xuống nhiệt độ xấp xỉ nhiệt độ không khí môi trường.

Tháp hấp phụ phân tử được bố trí làm việc gián đoạn, vì vậy, trong hệ thống thường bố trí hai tháp hoạt động theo nguyên tắc một tháp hoạt động và một tháp tái sinh. Tháp này có chức năng giữ phân tử khí cacbonic và hơi nước không cho đi qua lớp màng lọc hoặc lớp hấp phụ lắp đặt bên trong tháp. Sau một thời gian hoạt động, lượng khí cacbonic và hơi nước giữ lại tương đối nhiều làm bão hoà lớp đệm, tháp sẽ được tái sinh bằng cách thổi ngược bằng khí Ô-xy đi ra từ tháp siêu lạnh.

Giữa tháp hấp phụ phân tử và tháp phân tách siêu lạnh, các thiết bị trao đổi nhiệt được lắp đặt nhằm làm lạnh không khí nén (đã tách khí cacbonic và hơi nước) bằng khí Ô-xy lỏng có nhiệt độ thấp đi ra từ đáy tháp phân tách siêu lạnh. Các thiết bị trao đổi nhiệt này làm việc theo nguyên tắc trao đổi nhiệt gián tiếp, dòng chảy ngược chiều. Các thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in hoặc dạng tấm bản hàn kín sẽ được sử dụng cho mục đích này.

Tháp phân tách siêu lạnh là một trong hai thiết bị trung tâm của bộ phận sản xuất Ni-tơ. Về nguyên tắc, tháp phân tách siêu lạnh hoạt động gần như một tháp chưng cất bình thường để phân tách Ni-tơ và Ô-xy lỏng ra ở đáy tháp và đỉnh tháp. Điểm đặc biệt của tháp này là hệ thống "siêu lạnh" để chuyển hỗn hợp khí Ni-tơ và Ô-xy từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng. Khí Ô-xy có nhiệt độ ngưng tụ thấp sẽ ngưng tụ và thu về đáy tháp còn Ni-tơ sẽ thoát ra ở đỉnh tháp và ngưng tụ một phần thành trạng thái lỏng.

b. Bộ phận tàng trữ và bay hơi

Các dòng khí hoá lỏng thu được từ tháp phân tách siêu lạnh chỉ có khí Ni-tơ được thu làm sản phẩm còn Ô-xy lỏng với độ tinh khiết không cao sẽ đem đi trao đổi nhiệt (làm lạnh không khí trước khi đưa vào tháp siêu lạnh và ngưng tụ khí Ni-tơ) rồi thải lại môi trường. Phần khí Ni-tơ không ngưng tụ được đưa tới hệ thống phân phối. Ni-tơ lỏng ngưng tụ ở đỉnh tháp siêu lạnh một phần được chuyển về bình chứa phần còn lại cho hồi lưu lại tháp.

Việc dự trữ Ni-tơ hoá lỏng là yêu cầu bắt buộc vì lý do an toàn vận hành và lý do kinh tế đối với Nhà máy lọc hoá dầu. Nhu cầu sử dụng khí Ni-tơ không giống nhau tại mỗi thời điểm, nếu xây dựng hệ thống thiết bị với công suất đủ để đáp ứng được nhu cầu sử dụng lớn nhất của nhà máy thì không cần phải đầu tư hệ thống dự trữ khí. Tuy nhiên, công suất dư của hệ thống rất lớn dẫn đến lãng phí về công suất dư thừa ở thời điểm hoạt động bình thường. Giải pháp kỹ thuật hợp lý hay được sử dụng trong các nhà máy lọc hoá dầu là xây dựng một hệ thống sản xuất khí Ni-tơ với công suất hợp lý đáp ứng được nhu cầu sử dụng bình thường và cộng thêm một công suất dư làm dự phòng cho các nhu cầu không thường xuyên khác. Ni-tơ được dự trữ dưới dạng lỏng, khi nhu cầu tiêu thụ tăng đột biến sẽ được đưa tới thiết bị bay hơi để cấp Ni-tơ bổ sung cho hệ thống phân phối.

Thiết bị bay hơi có nhiệm vụ chuyển Ni-tơ từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí nhờ thiết bị bay hơi ở điều kiện nhiệt độ môi trường. Để đảm bảo an toàn vận hành, hệ thống tàng trữ và bay hơi Ni-tơ được chia thành hai hệ thống riêng biệt. Một hệ thống cung cấp cho các nhu cầu bình thường (như đuổi khí, cách ly các chất dễ ôxy hoá,...) và một hệ thống cung cấp cho các nhu cầu đặc biệt đòi hỏi khả năng cung cấp khí liên tục đúng chất lượng yêu cầu (các hệ thống cách ly môi trường dễ cháy nổ như hệ thống tái sinh xúc tác của phân xưởng Reforming)

c. Hệ thống phân phối

Khí Ni-tơ từ thiết bị bay hơi và tháp phân tách sẽ được đưa tới mạng lưới phân phối Ni-tơ trong Nhà máy. Với các hộ tiêu thụ quan trọng như phân xưởng Reforming, hệ thống cấp Ni-tơ được thiết kế tách biệt với mạng lưới cung cấp chung toàn nhà máy. Khi nhà máy hoạt động ở chế độ bình thường, Ni-tơ cấp cho các hộ tiêu thụ là Ni-tơ ở thể khí thu từ tháp siêu lạnh. Khi áp suất hệ thống giảm (nhu cầu tiêu thụ vượt quá lượng khí cung cấp) thì hệ thống bay hơi sẽ cấp Ni-tơ bổ sung từ các bình dự trữ vào hệ thống để bù đắp phần thiếu hụt. Ni-tơ được cấp tới các hộ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống.

d. Các hộ tiêu thụ chính

Khí Ni-tơ được tiêu thụ chủ yếu cho các mục đích cách ly môi trường như trong phân xưởng tái sinh xúc tác, các khu bể chứa sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối dễ bị ô-xy hoá. Trong giai đoạn chạy thử nhà máy, một lượng lớn Ni-tơ được sử dụng với mục đích đuổi khí ra khỏi thiết bị, phá môi trường chân không (với các Nhà máy chế biến dầu khí, các thiết bị chế biến dầu tuyệt đối không để có mặt của ô-xy bên trong thiết bị nhằm tránh những thảm họa cháy nổ xảy ra. Vì vậy, trong quá trình xây dựng và vận hành các Nhà máy lọc hoá dầu, các phân xưởng phụ trợ nói chung và phân xưởng sản xuất Ni-tơ nói riêng thường phải được hoàn thành trước để phục vụ cho các mục đích trên. Các bể chứa các chất dễ bị ô-xy hoá ở phía trên bề mặt được phủ một lớp khí Ni-tơ nhằm ngăn cản sự tiếp xúc của ô-xy với các chất này, đặc biệt là các sản phẩm cracking.

3.2.3.3. Chất lượng khí Ni-tơ yêu cầu

Ni-tơ sử dụng trong các Nhà máy chế biến dầu khí với tư cách là khí trơ, vì vậy, chất lượng của nó phải đạt được tiêu chuẩn chất lượng nhất định để tránh ảnh hưởng đến hoạt động chung của nhà máy. Thông thường thành phần khí Ni-tơ cung cấp phải đạt được tiêu chuẩn như sau:

Bảng 3-1-Thành phần khí Ni-tơ

| Thành phần | Đơn vị đo | Số lượng |
|-----------------------------|-------------|--------------|
| Nitrogen | (% vol min) | 99.7 |
| Carbon Monoxide (CO) | ppm vol max | 20 |
| Ô-xy | - | 10 |
| Carbonic (CO ₂) | - | 20 |
| Chlorine | - | 1 |
| Hydrocarbons | - | 5 |
| Nước | - | 5 |
| Hydrogen | - | 20 |
| Khí trơ khác | ppm | phần còn lại |

Khí Ni-tơ cấp tới các hộ tiêu thụ thường phải có áp suất trong khoảng từ 7,5÷11Kg/cm².

3.3. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày vai trò của hệ thống khí nén trong nhà máy chế biến dầu khí;
2. Trình bày sơ đồ công nghệ và nguyên lý hoạt động của hệ thống khí nén;

3. Nêu các loại máy nén thường được sử dụng trong hệ thống sản xuất khí nén trong nhà máy chế biến dầu khí, ưu nhược điểm của máy nén kiểu trục vít;
4. Nêu cấu tạo của hệ thống khí nén trong các nhà máy lọc hóa dầu;
5. Nêu các yêu cầu cơ bản chất lượng không khí nén điều khiển;
6. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động của van điều khiển bằng khí nén
7. Trình bày lý do cần các hệ thống nén khí cục bộ;
8. Mô tả sơ đồ công nghệ hệ thống cấp khí nén cục bộ trong phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi;
9. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động của máy nén hướng trục;
10. Hãy cho biết lý do phải đưa thêm một vành nén ly tâm vào giai đoạn nén cuối cùng của máy nén kiểu hướng trục.
11. Trình bày vai trò của khí Ni-tơ trong hoạt động nhà máy chế biến dầu khí;
12. Hãy cho biết có các phương pháp sản xuất Ni-tơ thường được sử dụng hiện nay, ưu nhược điểm của các phương pháp này trong công nghiệp chế biến dầu khí;
13. Trình bày sơ đồ và mô tả quá trình công nghệ sản xuất khí Ni-tơ bằng phương pháp màng lọc hấp phụ phân tử và kỹ thuật siêu lạnh;
14. Trình bày cấu tạo hệ thống sản xuất Ni-tơ, chức năng của các thiết bị trong hệ thống;
15. Trình bày các hộ tiêu thụ Ni-tơ chính trong nhà máy chế biến dầu khí, chất lượng của khí Ni-tơ;

BÀI 4. THIẾT BỊ XỬ LÝ LÀM SẠCH SẢN PHẨM

Mã bài: HD I4

Giới thiệu

Trong dầu thô thường chứa một lượng các chất độc hại với môi trường, sức khoẻ con người và máy móc, thiết bị như các hợp chất Lưu huỳnh, hợp chất Ni-tơ, hợp chất Ô-xy, Benzen và một số kim loại nặng. Một số tạp chất không chỉ ảnh hưởng đến môi trường mà còn ảnh hưởng đến các quá trình công nghệ. Ảnh hưởng lớn nhất của các tạp chất độc hại với các quá trình công nghệ là gây ra hiện tượng ngộ độc xúc tác. Chính vì vậy mà vấn đề làm sạch các sản phẩm (bao gồm cả sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng) là một trong những nhiệm vụ quan trọng trong các nhà máy chế biến dầu khí.

Ngày nay, do những yêu cầu về bảo vệ môi trường ngày càng khắt khe, các tiêu chuẩn về chất lượng các sản phẩm dầu mỏ cũng ngày càng quy định khắt khe về hàm lượng các tạp chất độc hại đối với môi trường và con người thì vai trò của các thiết bị xử lý càng được quan tâm nghiên cứu, phát triển.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có năng lực:

- Mô tả được mục đích ý nghĩa của việc là sạch sản phẩm.
- Mô tả được các công nghệ là sạch sản phẩm và ứng dụng của các phương pháp.
- Mô tả và vẽ được sơ đồ nguyên lý hoạt động, cấu tạo của một số thiết bị làm sạch: Thiết bị làm sạch khí hoá lỏng (LPG), thiết bị làm sạch Kerosene (KTU), thiết bị làm sạch RFCC Naphtha (NTU),...
- Thực hiện các bước vận hành một số hệ thống thiết bị thí nghiệm.

Nội dung chính

- Mục đích, ý nghĩa của của quá trình làm sạch sản phẩm và các công nghệ xử lý.
- Tổng quan về các phương pháp làm sạch;
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị xử lý Kerosne (KTU) bằng phương pháp ngọt hoá (sweetening).
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị xử lý RFCC Naphtha (NTU) bằng phương pháp ngọt hoá (sweetening).
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị xử lý LPG (LTU) bằng phương pháp ngọt hoá (sweetening).
- Thực tập và làm thí nghiệm.

4.1. MỤC ĐÍCH QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH

4.1.1. Mục đích

Mục đích quá trình làm sạch các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng trong công nghệ chế biến dầu khí là để loại các chất gây độc hại đối với sức khỏe con người và môi trường ra khỏi các sản phẩm dầu khí. Ngoài ra, quá trình làm sạch còn là bước chuẩn bị nguyên liệu cho một số quá trình công nghệ mà sự có mặt của một số tạp chất sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất, chất lượng sản phẩm quá trình và tuổi thọ của xúc tác, thiết bị. Với một số quá trình, sự có mặt của một số tạp chất (hợp chất chứa lưu huỳnh, ni-tơ, kim loại nặng,...) sẽ làm ngộ độc xúc tác, vì vậy, nguyên liệu trước khi đưa vào các lò phản ứng phải được xử lý để loại bỏ tạp chất này.

Một số quá trình làm sạch (xử lý bằng hydro) còn có tác dụng giúp cho các sản phẩm được ổn định trong quá trình tàng trữ, vận chuyển do các thành phần olefins trong sản phẩm này được no hoá và các hợp chất chứa ô-xy được loại bỏ. Việc loại bỏ tạp chất ra khỏi các sản phẩm dầu khí không chỉ có ý nghĩa về mặt môi trường mà còn có nghĩa kinh tế chung cho toàn xã hội, một số tạp chất (Lưu huỳnh, Ni-tơ) có mặt trong nhiên liệu sẽ làm giảm tuổi thọ thiết bị sử dụng do tạo ra chất ăn mòn trong quá trình cháy.

4.1.2. Xu hướng phát triển

Do tiêu chuẩn về bảo vệ môi trường ngày càng khắt khe, các nguồn gây ô nhiễm môi trường ngày càng được kiểm soát chặt chẽ, đặc biệt là các nguồn nhiên liệu hoá thạch như than đá và dầu lửa. Các tiêu chuẩn về chất lượng các sản phẩm dầu khí có xu thế ngày càng quy định giảm các chất gây ô nhiễm môi trường và sức khỏe con người có trong sản phẩm. Với Khu vực châu Âu thậm chí sẽ tiến tới các nguồn nhiên liệu chính (Xăng, Diesel) không còn chứa hợp chất lưu huỳnh nữa (Sulfur free). Các chất gây độc hại với con người như Benzen, các chất Aromatics cũng ngày càng được giảm thiểu tới giới hạn cho phép trong sản phẩm.

4.2. TỔNG QUAN CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ

Trong công nghiệp chế biến sử dụng nhiều phương pháp làm sạch khác nhau, tuy nhiên, hai phương pháp được sử dụng phổ biến nhất là phương pháp xử lý bằng hydro và phương pháp ngọt hoá (có sử dụng kiềm hoặc không sử dụng kiềm).

4.2.1. Xử lý bằng Hydro

4.2.1.1. Giới thiệu

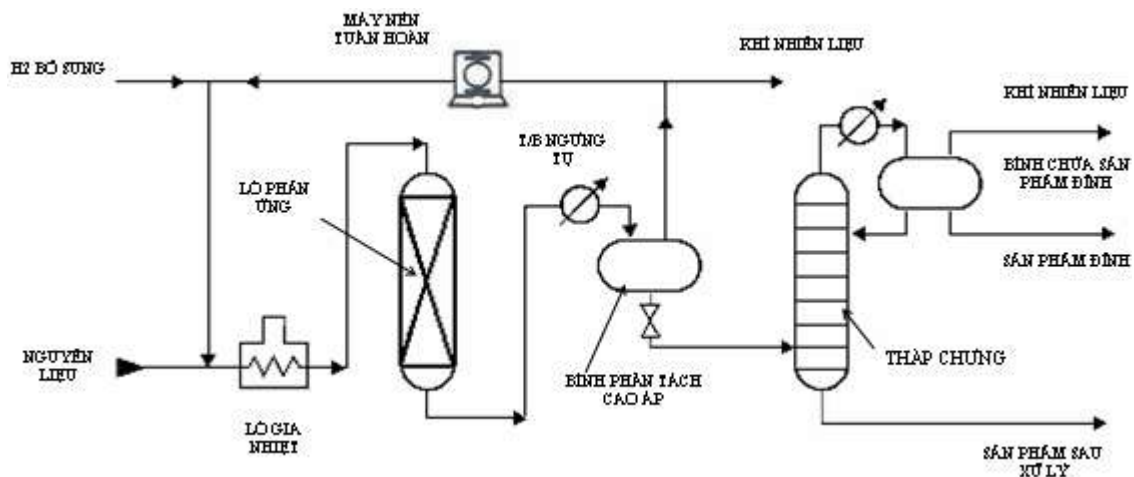
Quá trình xử lý bằng hydro là phương pháp ngày càng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chế biến dầu khí mặc dù đầu tư thiết bị, xây dựng cho quá trình này tương đối lớn và kéo theo tăng nhu cầu sử dụng khí hydro trong toàn nhà máy. Phương pháp xử lý bằng hydro có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp xử lý khác: Chất lượng sản phẩm thu được sạch hơn, các tạp chất bị xử lý triệt để hơn. Khác với một số phương pháp khác chỉ xử lý được một số loại tạp chất nhất định (ví dụ chỉ lưu huỳnh hoặc Ni-tơ), phương pháp xử lý bằng hydro có thể xử lý được hầu hết các tạp chất và đồng thời cải thiện được hiệu suất thu hồi sản phẩm.

Sản phẩm được xử lý bằng phương pháp này hoàn toàn loại bỏ tạp chất khỏi dòng sản phẩm chứ không chỉ chuyển hoá tạp chất từ dạng độc hại cao sang dạng ít độc hại hơn và vẫn tồn tại trong sản phẩm (ví dụ như với tạp chất lưu huỳnh, phương pháp ngọt hoá chỉ chuyển lưu huỳnh từ dạng mercaptan sang dạng disulfite chứ không được tách hoàn toàn ra khỏi dòng sản phẩm dẫn đến tổng lượng lưu huỳnh trong sản phẩm vẫn không đổi). Nhờ đặc điểm này mà phần lớn các nhà máy lọc dầu ngày nay sử dụng công nghệ xử lý bằng hydro để làm sạch cấu tử pha xăng mới có thể đáp ứng được chỉ tiêu về tổng lượng lưu huỳnh trong xăng ngày càng ngặt nghèo. Quá trình xử lý hydro còn giúp sản phẩm sau khi được xử lý có độ ổn định ô-xy hoá, độ ổn định màu cao hơn nhờ loại các tạp chất chứa ô-xy và quá trình no hoá. Tuy nhiên, phương pháp xử lý bằng hydro cũng đôi lúc gây ra một số ảnh hưởng tiêu cực tới chất lượng sản phẩm, ví dụ như làm giảm trị số Otane của Naphtha cracking.

4.2.1.2. Quá trình công nghệ

a. Sơ đồ công nghệ

Các quá trình xử lý bằng hydro về nguyên tắc có sơ đồ công nghệ tương tự nhau (sơ đồ công nghệ điển hình đã được đơn giản hoá như hình H-4.1). Theo sơ đồ công nghệ này, nguyên liệu trước khi đưa vào lò phản ứng được nâng tới nhiệt độ phản ứng thích hợp (tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu cụ thể). Lò phản ứng là dạng thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Các phản ứng làm sạch sẽ xảy ra dưới tác dụng của xúc tác. Sản phẩm sau phản ứng được làm nguội rồi đưa tới thiết bị phân tách cao áp để tách pha lỏng và pha khí. Phần hydrocacbon lỏng được đưa tới tháp chưng cất để tách sản phẩm hydrocacbon nhẹ ra ở đỉnh tháp và sản phẩm ổn định ra ở đáy tháp.



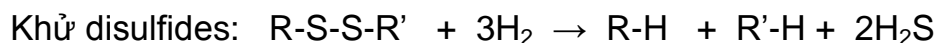
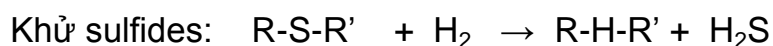
Hình H-4.1-Sơ đồ công nghệ điển hình quá trình xử lý bằng hydro

b. Quá trình công nghệ

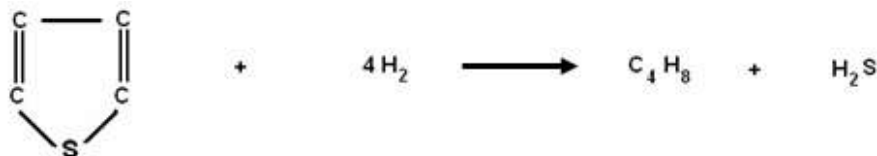
Trong quá trình xử lý bằng hydro dưới sự có mặt của xúc tác xảy ra nhiều quá trình công nghệ khác nhau: Quá trình khử lưu huỳnh (Hydrodesulphurization), quá trình khử Ni-tơ (Hydrodenitrication), quá trình no hoá (Hydrogen saturation), quá trình khử các hợp chất ô-xy (Hydrodeoxygenation) và quá trình hydrocracking.

Mục đích của quá trình khử lưu huỳnh và khử ni-tơ là kiểm soát các chất gây ô nhiễm trong sản phẩm dầu khí và loại bỏ những hợp chất gây cản trở cho một số quá trình công nghệ (gây ngộ độc xúc tác) ra khỏi nguyên liệu. Quá trình khử các hợp chất ô-xy và no hóa nhằm ổn định sản phẩm trong quá trình bảo quản. Quá trình hydrocracking là quá trình phụ xảy ra trong quá trình xử lý bằng hydro, tuy nhiên trong một số trường hợp, quá trình này giúp cải thiện hiệu suất thu hồi sản phẩm. Các phản ứng cụ thể xảy ra trong quá trình xử lý hydro có thể tóm tắt như sau:

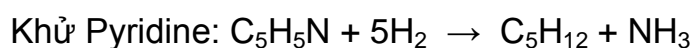
Quá trình khử lưu huỳnh



Khử Thiophene:



Quá trình khử ni-tơ



Quá trình khử hợp chất ô-xy

Khử hợp chất ô-xy (peoxides): $C_7H_{13}OOH + 3H_2 \rightarrow C_7H_{16} + H_2O$

Khử Phenol:

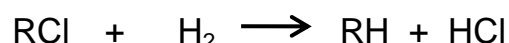


Quá trình no hóa

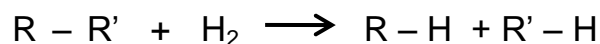
Bão hoà Olefins: $R - CH = CH - R' \rightarrow R - CH_2 - CH_2 - R'$

Bão hoà Diolefins: $R - CH = CH - CH = CH - R' \rightarrow R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - R'$

Quá trình khử các hợp chất Halogen



Quá trình hydro cracking hydrocacbon nặng theo phản ứng



Khác với các phương pháp xử lý khác, phương pháp xử lý bằng hydro các hợp chất lưu huỳnh đều chuyển về dạng khí H₂S và được tách ra khỏi sản phẩm. Khí này sau đó được thu hồi về phân xưởng thu hồi xử lý lưu huỳnh nhằm giải quyết một cách triệt để tổng lượng lưu huỳnh trong sản phẩm.

4.2.2. Xử lý bằng phương pháp ngọt hoá

4.2.2.1. Giới thiệu

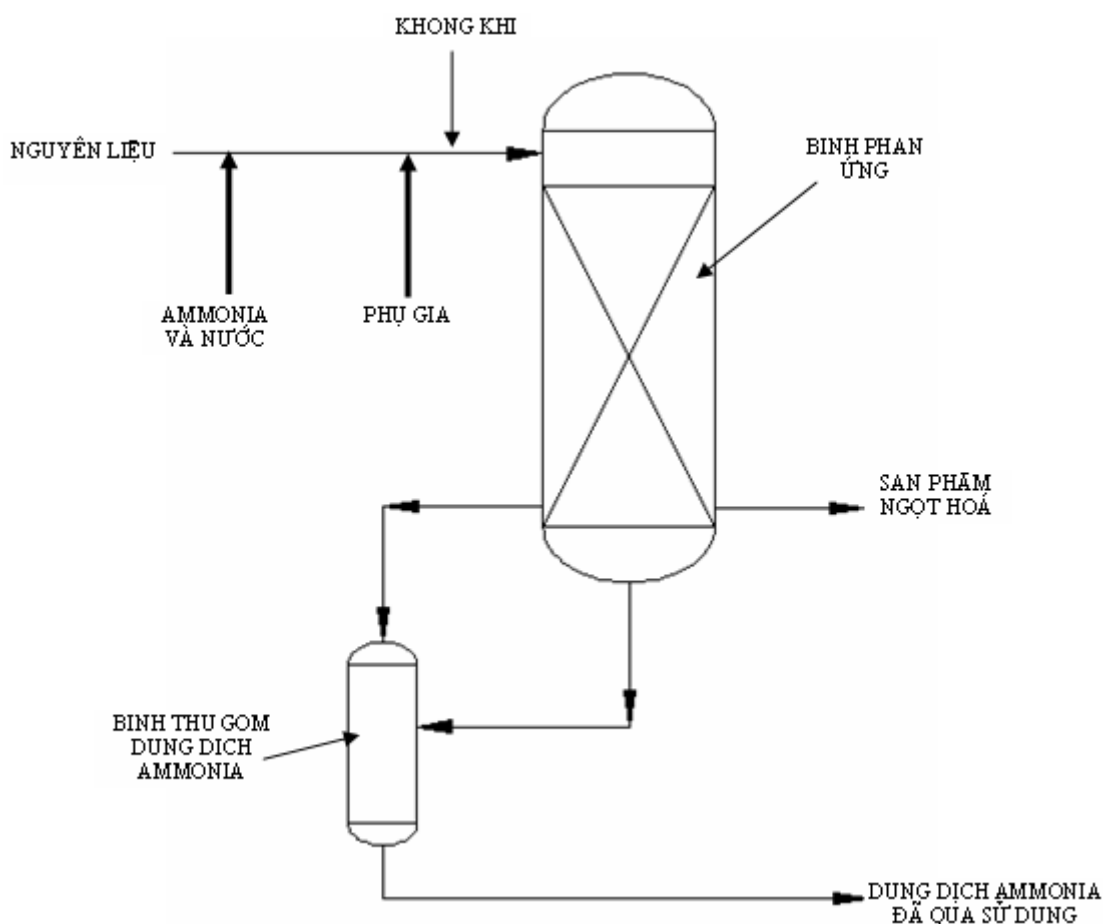
Phương pháp ngọt hóa là phương pháp sử dụng kiềm (NaOH) hoặc dùng môi trường kiềm nhẹ với sự có mặt của xúc tác để tách hợp chất lưu huỳnh (dạng H₂S) ra khỏi sản phẩm hoặc chuyển lưu huỳnh từ dạng hoạt tính (Mercaptans) sang dạng không hoạt tính (disulfides). Phương pháp này cũng dùng kết hợp để khử một số axit có trong nguyên liệu, sản phẩm. Tuy nhiên, phương pháp ngọt hóa chỉ được sử dụng chủ yếu để làm giảm hàm lượng H₂S và Mercaptans trong sản phẩm mà ít làm thay đổi tổng lượng lưu huỳnh trong sản phẩm và không xử lý được các tạp chất khác. Phương pháp này được sử dụng để khử mùi sản phẩm và được ứng dụng khi chỉ có nhu cầu giảm hàm lượng lưu huỳnh ở dạng có hại mà không quan tâm nhiều đến tổng lượng lưu huỳnh trong sản phẩm cũng như các tạp chất khác. Công nghệ này chủ yếu sử dụng trong các sơ đồ công nghệ chế biến dầu ngọt hoặc khi sản phẩm không yêu cầu quá khắt khe về tổng hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng olefins và độ ổn định màu. Xử lý bằng phương pháp ngọt hoá lại được chia thành hai dạng công nghệ: Công nghệ sử dụng kiềm và công nghệ không sử dụng kiềm.

4.2.2.2. Công nghệ không sử dụng kiềm

a. Đặc điểm công nghệ

Phương pháp ngọt hoá không sử dụng kiềm (Caustic-free Technology) dựa trên quá trình ô-xy hoá mercaptans (thiols) có sự tham gia của xúc tác trong môi trường ammonia. Công nghệ này do UOP phát triển và được ứng dụng tương đối rộng rãi. Phương pháp xử lý này có một số ưu điểm:

- Môi trường làm việc không có tính ăn mòn, nhiệt độ làm việc gần nhiệt độ môi trường, áp suất làm việc thấp, vì vậy, vật liệu chế tạo thiết bị có thể sử dụng thép cacbon cho phép giảm chi phí đầu tư;
- Vận hành thiết bị dễ dàng, chi phí vận hành thấp;
- Hiệu quả xử lý cao;
- Giảm được lượng kiềm thải vào môi trường và giảm bớt được chi phí liên quan đến vấn đề xử lý lượng kiềm thải.

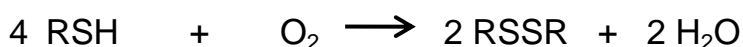


Hình H-4.2- Sơ đồ công nghệ ngọt hoá không sử dụng xút

b. Quá trình công nghệ

Sơ đồ công nghệ đã được đơn giản hoá của quá trình xử lý lưu huỳnh không sử dụng kiềm (NaOH) được mô tả trong hình H-4.2. Theo sơ đồ này, nguyên liệu trước khi vào bình phản ứng được trộn với không khí, dung dịch Ammonia và phụ gia. Hỗn hợp nguyên liệu và không khí được đưa vào thiết bị

phản ứng. Thiết bị phản ứng là dạng thiết bị có lớp đệm xúc tác cố định. Dưới tác dụng của xúc tác, trong điều kiện môi trường kiềm yếu (ammonia) quá trình khử mercaptans xảy ra theo phản ứng:



Sản phẩm sau khi ngọt hoá bằng phương pháp này có hàm lượng mercaptans thấp hơn 5ppm.

4.2.2.3. Công nghệ sử dụng kiềm

a. Đặc điểm công nghệ

Quá trình ngọt hoá có sử dụng kiềm (NaOH) dựa trên khả năng "trích ly" hợp chất Mercaptans từ các dòng hydrocacbon của dung dịch kiềm và sau đó bị ô-xy hoá để thu hợp chất disulfides. Công nghệ ngọt hoá bằng dung dịch kiềm là công nghệ truyền thống được nhiều nhà công nghệ nghiên cứu, phát triển thành bản quyền. Tuy nhiên, hiện nay chỉ có Merichem (Hoa kỳ) và UOP (Hoakỳ) là những công ty đang chiếm ưu thế về cung cấp bản quyền cho các phân xưởng xử lý với công nghệ này.

Công nghệ xử lý không sử dụng kiềm được áp dụng để tách Mercaptans từ các dòng khí (C3, C4), hỗn hợp LPG và Naphtha. Đối với các hydrocacbon nhẹ như C3, C4 và LPG thì chỉ cần xử lý bằng phương pháp "trích ly" cũng có thể đạt được chất lượng theo yêu cầu mà không cần có bất kỳ một bước xử lý tiếp theo nào khác nữa. Tuy nhiên, với các nguyên liệu khác như pentanes, Naphtha nhẹ, Naphtha từ phân xưởng cracking chứa Mercaptans có khối lượng phân tử cao hơn thì có thể cần phối hợp giữa phương pháp "trích ly" bằng kiềm và phương pháp ngọt hoá khác. Phương pháp xử lý này có nhiều ưu điểm:

- Môi trường làm việc không có tính ăn mòn, nhiệt độ làm việc gần nhiệt độ môi trường, áp suất làm việc thấp, vì vậy, vật liệu chế tạo thiết bị có thể sử dụng thép cacbon cho phép giảm chi phí đầu tư.
- Vận hành thiết bị đơn giản chế độ hoạt động ổn định không mất nhiều nhân lực vận hành thiết bị; chi phí vận hành thấp do chi phí xúc tác, phụ trợ thấp;
- Hiệu quả xử lý cao;

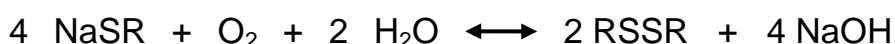
b. Quá trình công nghệ

Sơ đồ công nghệ đã được đơn giản hoá quá trình xử lý Mercaptans có sử dụng xút (NaOH) được mô tả trong hình H-4.3. Theo sơ đồ này, nguyên liệu có chứa Mercaptans được đưa vào ở phía dưới của tháp phản ứng, dung dịch kiềm được đưa vào từ phía đỉnh của tháp. Khi nguyên liệu và dung dịch kiềm

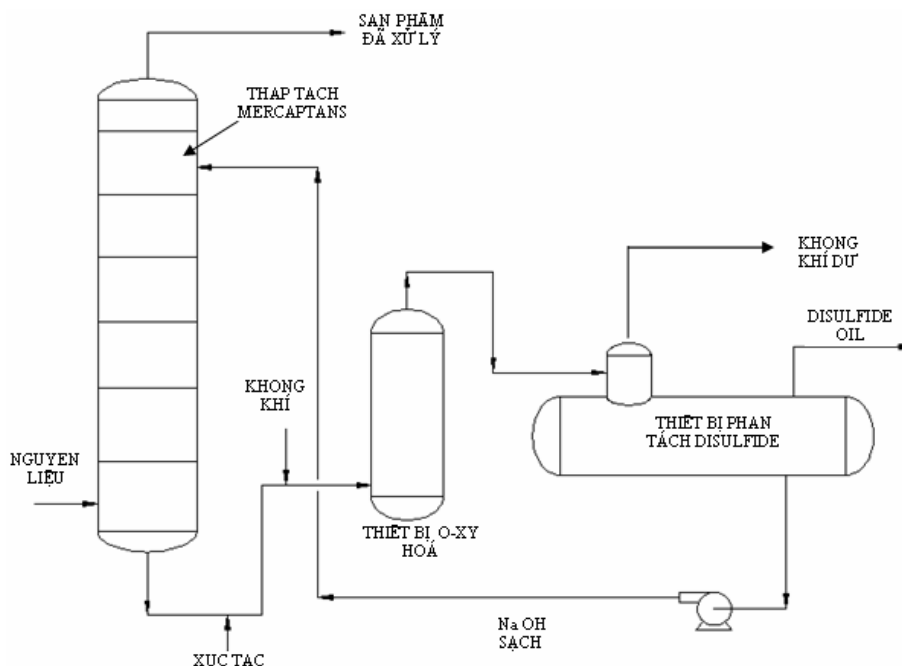
tiếp xúc với nhau, Mercaptans được tách ra khỏi nguyên liệu bằng phản ứng sau:



Cân bằng phản ứng nghiêng về chiều thuận khi khối lượng phân tử Mercaptans và nhiệt độ quá trình thấp. Sản phẩm đã được xử lý được tách ra ở đỉnh tháp. Dung dịch kiềm có chứa Mercaptans lấy ra ở đáy tháp phản ứng. Dòng hydrocarbon được bổ sung thêm xúc tác và trộn với dòng không khí rồi đưa vào thiết bị ô-xy hoá. Tại thiết bị ô-xy hoá này, Mercaptans bị ôxy hoá thành dạng disulfide hydrocarbon (disulfide oi) không hoà tan trong nước theo phản ứng:



Hỗn hợp đi ra từ thiết bị ô-xy hoá được đưa sang thiết bị phân tách disulfide, ở đây không khí dư được tách ra và xả vào vị trí an toàn bên ngoài môi trường, còn hỗn hợp hydrocarbon disulfide và dung dịch kiềm được phân chia tiếp thành hai pha riêng biệt. Hydrocarbon disulfide được đưa tới thiết bị xử lý tiếp hoặc làm nhiên liệu nội tại trong nhà máy. Dung dịch kiềm dư được bổ sung thêm và quay vòng lại tháp tách Mercaptans.



Hình H-4.3- Sơ đồ công nghệ xử lý sử dụng kiềm

Chất lượng của sản phẩm sau khi xử lý bằng phương pháp trích ly kiềm có thể đảm bảo đáp ứng yêu cầu nguyên liệu cho các quá trình Alkyl hoá, Isome hoá cũng như hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh trong xăng.

4.3. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ ĐIỂN HÌNH TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

4.3.1. Phạm vi nghiên cứu

Như đã trình bày ở các phần trên, quá trình làm sạch sản phẩm trong công nghiệp chế biến dầu khí sử dụng chủ yếu công nghệ xử lý bằng hydro và công nghệ ngọt hoá. Tuy nhiên, đa số các công nghệ xử lý bằng hydro đã được đề cập tương đối kỹ về cả công nghệ và thiết bị trong bài thiết bị phản ứng, vì vậy trong khuôn khổ của bài học này chỉ tập trung giới thiệu chủ yếu về các quá trình xử lý áp dụng công nghệ ngọt hoá. Dưới đây trình bày các quá trình công nghệ xử lý điển hình đang sử dụng rộng rãi trong thực tế.

4.3.2. Xử lý khí hóa lỏng (LPG)

4.3.2.1. Đặt vấn đề

Các khí hóa lỏng C3, C4 hoặc hỗn hợp khí hóa lỏng được sản sinh ra trong Nhà máy chế biến dầu khí là dạng hydrocacbon nhẹ chứa nhiều hợp chất lưu huỳnh như H₂S, Mercaptans, Carbonyl Sulfide (COS). Các hợp chất lưu huỳnh chứa trong sản phẩm dầu mỏ gây ra mùi, ăn mòn máy móc thiết bị, gây ô nhiễm trong quá trình cháy. Đặc biệt các tạp chất này gây ra những hiện tượng mất hoạt tính xúc tác nếu các hydrocacbon này được đem chế biến tiếp. Chính vì vậy mà việc loại các tạp chất lưu huỳnh ra khỏi khí hóa lỏng là một trong yêu cầu khách quan.

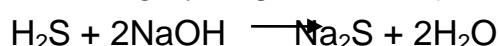
Để xử lý các hợp chất lưu huỳnh chứa trong khí hydrocacbon hóa lỏng, trong thực tế thường sử dụng công nghệ xử lý bằng kiềm (NaOH). Hiện nay, Merichem và UOP là các nhà cung cấp bản quyền công nghệ chính cho quá trình này.

4.3.2.2. Quá trình công nghệ

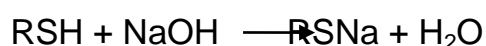
a. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý LPG bằng kiềm được mô tả trong hình H-4.4. Đây là sơ đồ mô phỏng theo công nghệ xử lý của Merchem (Hoa Kỳ). Theo sơ đồ này, LPG chưa xử lý được đưa qua thiết bị lọc rồi đưa vào đỉnh thiết bị tiếp xúc bậc một, tại đây LPG tiếp xúc với dung dịch kiềm và xúc tác. Trong quá trình tiếp xúc, các hợp chất lưu huỳnh sẽ tham gia phản ứng với kiềm theo các phản ứng như mô tả dưới đây:

- Phản ứng hydrogen sulfide (H₂S) với kiềm:



- Phản ứng Mercaptans với kiềm:



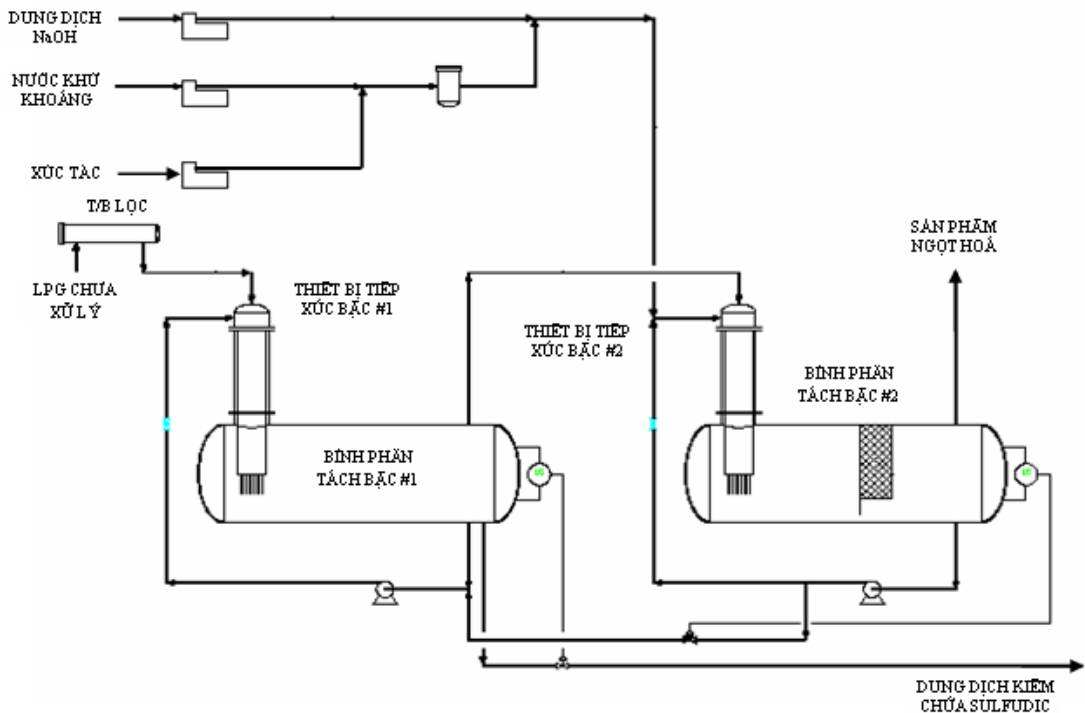
- Phản ứng của Carbonyl Sulfide (COS) với kiềm:



Quá trình tách Carbonyl Sulfide (COS) ra khỏi LPG phức tạp hơn các tạp chất lưu huỳnh khác và chia thành hai giai đoạn (xem cơ chế phản ứng ở phần dưới). Để thúc đẩy quá trình khử COS, xúc tác cần phải được trộn vào cùng với dung dịch kiềm để phản ứng bậc một giữa COS và NaOH tạo ra H₂S và CO₂ và sau đó H₂S và CO₂ lại phản ứng tiếp với NaOH tạo ra Na₂S, Na₂CO₃ và tách ra khỏi LPG chuyển vào pha kiềm loãng. Phần LPG đã được xử lý được tách khỏi hỗn hợp đi vào thiết bị phân tách bậc một. Tại thiết bị phân tách bậc một, LPG được phân tách với dung dịch NaOH và đi ra ở phần đỉnh của thiết bị bậc một sang thiết bị tiếp xúc bậc hai. Do các phản ứng tách Mercaptans và Carbonyl Sulfide (COS) xảy ra với tốc độ chậm hơn, vì vậy, để tách các tạp chất này một cách triệt để thì phải bố trí hai bậc phản ứng. LPG sau khi xử lý một phần ở thiết bị xử lý bậc một sẽ được đưa sang thiết bị xử lý bậc hai. Tại đây, phần Mercaptans và Carbonyl Sulfide (COS) còn lại trong LPG chưa phản ứng sẽ tiếp tục tham gia phản ứng và tách ra khỏi LPG.

Quá trình công nghệ xảy ra như sau: Dung dịch kiềm sẽ chảy dọc theo các sợi dây kim loại từ trên xuống nhờ trọng lực và lực kéo ma sát của dòng hydrocacbon rồi đi thẳng vào pha dung dịch kiềm ở đáy bình phân tách pha. Tại mỗi bình phân tách bậc một và bậc hai, dung dịch kiềm này được đưa tuần hoàn lại thiết bị tiếp xúc để tái sử dụng. Tuy nhiên, hàm lượng kiềm trong dung dịch bị tiêu hao qua mỗi lần tuần hoàn vì vậy cần phải bổ sung dung dịch mới để đảm bảo duy trì điều kiện phản ứng tối ưu.

Xúc tác phản ứng của quá trình cũng bị tiêu hao qua các vòng tuần hoàn vì vậy cũng thường xuyên được bổ sung. Để hiệu quả tiếp xúc pha giữa dung dịch kiềm và hydrocacbon được tốt, tất cả các dòng xúc tác, dung dịch kiềm bổ sung đều phải đưa qua thiết bị lọc để tách các hạt rắn kéo theo trước khi đưa vào thiết bị tiếp xúc. Nồng độ của dung dịch kiềm và nồng độ của xúc tác bổ sung phải được tính toán và kiểm soát để đảm bảo rằng sau khi hòa trộn với dòng dung dịch tuần hoàn thì hỗn hợp dung dịch kiềm phải chứa hàm lượng kiềm và xúc tác thích hợp cho điều kiện phản ứng loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh trong pha hydrocacbon. Để thực hiện được nhiệm vụ này, các bơm cung cấp xúc tác và kiềm bổ sung là các bơm định lượng có hệ thống điều khiển dòng tự động để đảm bảo đúng tỷ lệ dòng pha trộn.



Hình H-4.4-Sơ đồ công nghệ xử lý LPG bằng kiềm

b. Cơ chế phản ứng tách các tạp chất

Quá trình tách hydrogen sulfide (H₂S) và Mercaptans

Dạng hợp chất lưu huỳnh hoạt tính mang tính a-xít thường chứa trong hydrocarbon nhẹ (LPG) là Mercaptans và hydrogen sulfide (H₂S). Các hợp chất này sẽ tham gia phản ứng với kiềm (NaOH) và được tách ra khỏi pha hydrocarbon. Quá trình tách các hợp chất này diễn ra theo các phản ứng hóa học sau:

- Phản ứng hydrogen sulfide (H₂S) với kiềm:

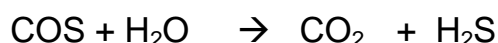
$$\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Phản ứng Mercaptans với kiềm:

$$\text{RSH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{RSNa} + \text{H}_2\text{O}$$

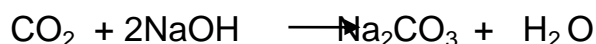
Trong hai phản ứng trên, phản ứng hydrogen sulfide (H₂S) với kiềm diễn ra với tốc độ rất nhanh nếu trong dung dịch còn tồn tại hàm lượng kiềm. Phản ứng giữa Mercaptans với kiềm diễn ra với tốc độ chậm hơn và hiệu suất phản ứng cao hơn nếu như hàm lượng kiềm chứa trong dung dịch cao hơn hàm lượng kiềm cần thiết cho phản ứng. Chính vì vậy, cần phải điều khiển quá trình và hàm lượng kiềm trong dung dịch sao cho hàm lượng kiềm dư sau phản ứng không quá thấp. Do tốc độ phản ứng tách Mercaptans chậm nên thông thường phải bố trí hai bậc phản ứng.

Quá trình tách Carbonyl Sulfide (COS)

Carbonyl Sulfide (COS) là một tạp chất hay tồn tại trong hydrocacbon nhẹ như khí hóa lỏng. Trong công nghiệp chế biến dầu khí, COS có mặt trong hydrocacbon không chỉ làm bẩn sản phẩm mà còn gây mất hoạt tính của xúc tác nhiều quá trình công nghệ, vì vậy cần phải tách nó ra khỏi các sản phẩm và bán thành phẩm để tránh các ảnh hưởng xấu của tạp chất này. Để tách COS ra khỏi LPG người ta thường dùng xúc tác Monoethanolamine (MEA) để tăng tốc độ quá trình (COS có thể tự thủy phân không cần xúc tác nhưng tốc độ phản ứng rất chậm). Với sự có mặt của xúc tác, COS sẽ bị thủy phân thành CO₂ và H₂S theo phản ứng hóa học sau:



Trong môi trường kiềm, H₂S sẽ lại nhanh chóng phản ứng với NaOH để tạo thành Natri sulfide và nước theo phản ứng như đã mô tả ở mục trên. Còn khí cacbonic sẽ phản ứng với NaOH tạo thành cacbonat natri theo phản ứng sau:



Như vậy, quá trình xử lý COS có thể được mô tả qua phản ứng thu gọn như sau:



Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình tách các tạp chất lưu huỳnh ra khỏi LPG, tuy nhiên, cũng theo quy luật thông thường, có ba thông số công nghệ chính ảnh hưởng đến quá trình là nhiệt độ, áp suất tiến hành quá trình và nồng độ dung dịch kiềm. Để hiệu quả quá trình tách các tạp chất lưu huỳnh cao cần phải xác định các giá trị tối ưu cho các thông số này.

Nhiệt độ và áp suất

Nhiệt độ tiến hành quá trình ảnh hưởng tới khả năng hòa tan của Na₂S vào dung dịch kiềm, vì vậy cần phải xác định nhiệt độ thích hợp. Về nguyên tắc, khả năng hòa tan của Na₂S vào dung dịch phụ thuộc nhiều vào hai thông số: nồng độ ban đầu của NaOH trong dung dịch và nhiệt độ đầu vào của hỗn hợp dung dịch và hydrocacbon. Chính vì vậy, khi thiết kế và vận hành cần xem xét đồng thời cả hai yếu tố này để xác định chế độ hoạt động. Thông thường, với nồng độ dung dịch kiềm là 14% khối lượng thì nhiệt độ thực hiện quá trình vào khoảng 40⁰C. Nhiệt độ của quá trình được kiểm soát bằng nhiệt độ của nguyên liệu hydrocacbon. Để tránh hiện tượng kết tinh hình thành các hạt rắn trong dung dịch thì nhiệt độ quá trình không được hạ thấp hơn 15- 20⁰ C (tùy thuộc vào nồng độ NaOH trong dung dịch).

Về nguyên tắc, áp suất ít ảnh hưởng đến quá trình tách các tạp chất lưu huỳnh ra khỏi LPG. Tuy nhiên, một điểm quan trọng là áp suất hoạt động quá trình luôn luôn phải cao hơn áp suất bay hơi của hydrocacbon để tránh hiện tượng hình thành hai pha (khí và lỏng) gây hậu quả xấu tới hiệu suất quá trình. Áp suất hoạt động tùy thuộc vào tính chất nguyên liệu xử lý, thông thường với LPG áp suất hoạt động hệ thống ở vào khoảng 17-20Kg/cm².

Nồng độ NaOH trong dung dịch và tốc độ dòng

Tốc độ dòng dung dịch kiềm có ảnh hưởng tới hiệu quả quá trình tách các hợp chất lưu huỳnh và chất lượng của sản phẩm. Tốc độ dòng của dung dịch kiềm càng cao thì hiệu quả tách tạp chất càng cao. Tuy nhiên, tốc độ dòng kiềm cao lại ảnh hưởng tới hàm lượng kiềm kéo theo vào pha hydrocacbon gây bẩn sản phẩm sau khi xử lý. Việc xác định giá trị dòng tối ưu là khó khăn và là bí quyết của các nhà bản quyền. Giá trị này được xác định theo điều kiện cụ thể khi vận hành thiết bị. Tuy vậy, dù ở chế độ vận hành nào vẫn có một lượng kiềm nhất định kéo theo sản phẩm LPG đã xử lý. Để tách các hạt lỏng dung dịch kiềm kéo theo, người lắp đặt một hệ thống lọc đặc biệt (Coaleser) để tách các hạt lỏng kéo theo này và thu về pha dung dịch kiềm ở đáy thiết bị phân chia. Hệ thống lọc được thiết kế để dung dịch kiềm kéo theo không vượt quá 1ppm tính theo nồng độ Na⁺.

Bên cạnh vận tốc dòng, nồng độ NaOH trong dung dịch kiềm cũng ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả và tốc độ quá trình tách tạp chất lưu huỳnh trong LPG. Với mục đích tách H₂S và Mercaptans là chính, nồng độ dung dịch kiềm thích hợp vào khoảng 14% khối lượng. Dung dịch kiềm sau khi tham gia phản ứng thích hợp vào khoảng 10% khối lượng (có tính đến cả hiện tượng pha loãng do tham gia phản ứng và nước kéo theo trong nguyên liệu).

4.3.2.3. Thiết bị xử lý LPG

Thiết bị chính của quá trình xử lý LPG bằng kiềm tương đối đơn giản, bao gồm các thiết bị sau:

- Thiết bị tiếp xúc bậc một;
- Thiết bị phân chia bậc một;
- Thiết bị tiếp xúc bậc hai;
- Thiết bị phân chia bậc hai và thiết bị lọc;
- Các thiết bị phụ: Máy bơm xút tuần hoàn, các máy bơm định lượng,...

Việc bố trí hai bậc tiếp xúc và phân tách pha nhằm nâng cao hiệu quả quá trình và đáp ứng được tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm sau xử lý về hàm lượng

lưu huỳnh. Lý do bố trí thiết bị hai bậc như đã trình bày là tốc độ phản ứng quá trình tách Mercaptans và COS tương đối chậm.

a. Thiết bị tiếp xúc

Đặt vấn đề.

Quá trình tách các tạp chất ra khỏi hydrocacbon bằng dung dịch kiềm liên quan đến quá trình chuyển khối của các tạp chất từ hydrocacbon sang pha dung dịch kiềm. Tốc độ chung của quá trình tách các tạp chất quyết định bởi vận tốc của quá trình chuyển khối của các tạp chất từ hydrocacbon sang pha dung dịch kiềm. Tốc độ quá trình chuyển khối được mô tả bằng hàm số:

$$V = KF\Delta C$$

Trong đó:

- V là tốc độ chuyển khối;
- K hệ số chuyển khối;
- F diện tích bề mặt tiếp xúc pha;
- ΔC hiệu nồng độ của các tạp chất tại bề mặt phân pha, ΔC là động lực của quá trình chuyển khối.

Trong ba yếu tố độc lập có ảnh hưởng tới tốc độ của quá trình thì chỉ có thể thay đổi được hai thông số là hệ số chuyển khối K và bề mặt tiếp xúc pha F còn động lực của quá trình chuyển khối ΔC phụ thuộc vào tính chất của dòng hydrocacbon cần xử lý không thể thay đổi được. Trong hai yếu tố có thể thay đổi để nâng cao được tốc độ quá trình chuyển khối thì việc tăng tốc độ chuyển khối bằng hệ số chuyển khối K rất phức tạp. Vì vậy, để tăng tốc độ quá trình chuyển khối người ta thường tập trung vào vấn đề tăng bề mặt tiếp xúc pha F. Trong thực tế, người ta có rất nhiều giải pháp để tăng các bề mặt tiếp xúc pha bằng các dạng thiết bị như tháp đệm, tháp đĩa, thiết bị trộn tĩnh,...

Để tăng bề mặt tiếp xúc giữa hai pha, các phương pháp truyền thống là tạo ra sự phân tán của một pha này vào pha khác càng nhiều càng tốt. Bề mặt của các giọt lỏng của pha phân tán chính là bề mặt chuyển khối giữa hai pha. Các hạt lỏng của pha phân tán càng nhỏ và có hình dạng cầu thì bề mặt chuyển khối tính trên một đơn vị thể tích càng lớn và đây được xem là nguyên tắc để tăng bề mặt chuyển khối truyền thống. Tuy nhiên, việc tăng bề mặt chuyển khối theo nguyên tắc này lại gây khó khăn cho giai đoạn phân tách pha sau này. Hạt phân tán càng nhỏ, đặc biệt khi phân tán dưới dạng nhũ tương thì càng gây khó khăn cho việc phân tách hai pha. Việc phân tán quá nhiều các hạt nhỏ của pha phân tán còn gây ra hiện tượng kéo theo pha phân tán vào pha kia (trong trường hợp xử lý LPG thì dung dịch kiềm và xúc tác sẽ kéo theo sản phẩm làm

ảnh hưởng tới chất lượng). Để khắc phục những nhược điểm và mâu thuẫn này của phương pháp tăng bề mặt tiếp xúc pha truyền thống, các nghiên cứu gần đây đã đưa ra một nguyên tắc mới cho thiết bị tạo bề mặt chuyển khối.

Nguyên lý hoạt động

Như đã trình bày, để tăng bề mặt chuyển khối bằng phương thức truyền thống là tạo ra thật nhiều các hạt lỏng càng nhỏ càng tốt phân tán vào pha khác gây ra nhiều trở ngại cho việc phân chia pha sau khi xử lý và vấn đề kéo theo của pha phân tán làm ảnh hưởng chất lượng sản phẩm. Những khó khăn này đặt ra một thách thức cho các nhà nghiên cứu tìm ra một phương thức mới để tăng bề mặt chuyển khối giữa hai pha mà không gây ra những trở ngại như các phương pháp truyền thống.

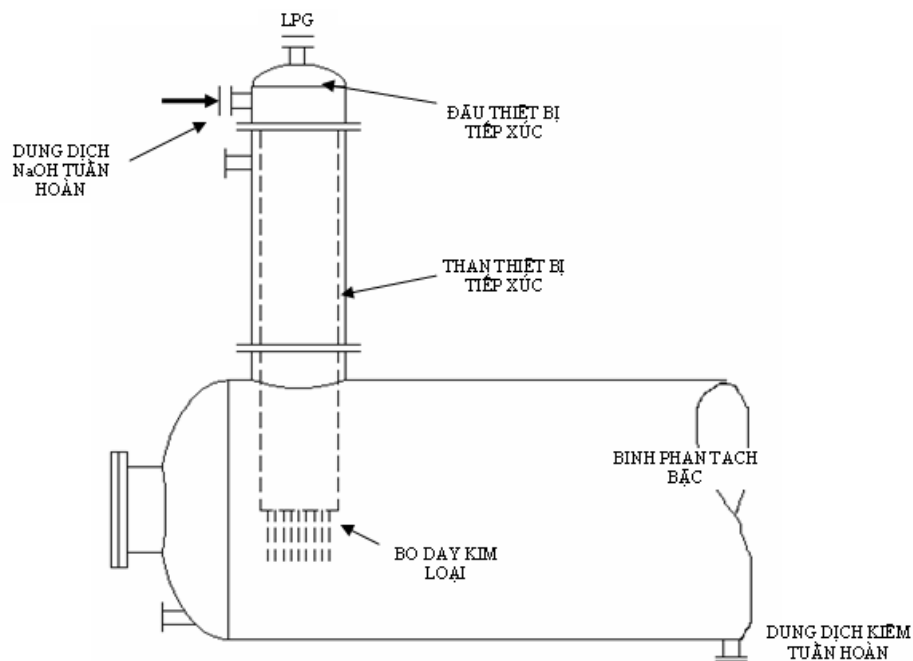
Trong quá trình nghiên cứu, các nhà công nghệ (Merichem-Hoa Kỳ) đã phát hiện ra rằng nếu để một chất lỏng, ví dụ như nước thấm vào bề mặt rắn, do sức căng bề mặt giữa chất lỏng và chất rắn, chất lỏng sẽ tự bám vào bề mặt vật rắn. Nếu nhỏ một giọt chất lỏng vào một sợi dây kim loại nhỏ thì chất lỏng sẽ có xu hướng chảy dọc bề mặt sợi dây và dừng lại khi đạt tới mức độ nhất định. Nếu như cho một chất lỏng thứ hai chuyển động phía ngoài tiếp xúc với chất lỏng thấm trên bề mặt sợi dây thì chất lỏng bám trên sợi dây cũng sẽ chuyển động theo phương chuyển động của chất lỏng thứ hai do lực ma sát bề mặt. Tuy nhiên, do sức căng bề mặt tạo ra giữa chất lỏng thứ nhất và sợi dây sẽ giữ chất lỏng thứ nhất bám lại bề mặt sợi dây mà không bị kéo theo chất lỏng thứ hai hoàn toàn. Tổng hợp của hai lực ma sát giữa hai chất lỏng và lực căng bề mặt giữa bề mặt rắn và chất lỏng đã làm cho chất lỏng thứ nhất chuyển động dọc theo sợi dây với vận tốc khác với vận tốc chất lỏng thứ hai. Nhờ quá trình này mà người ta thấy rằng bề mặt tiếp xúc pha của hai chất lỏng trên một đơn vị thể tích tăng lên rất nhiều. Mặt khác bề mặt tiếp xúc pha luôn được thay đổi do tốc độ chuyển động của hai chất lỏng khác nhau làm tăng động lực quá trình chuyển khối. Dựa trên nguyên lý này, Nhà bản quyền công nghệ về xử lý Merichem đã phát triển một dạng thiết bị trộn tĩnh (hay còn gọi là thiết bị tiếp xúc- Contactor) đáp ứng được yêu cầu về tăng bề mặt chuyển khối cho các quá trình xử lý lưu huỳnh trong công nghiệp chế biến dầu khí (không chỉ áp dụng riêng cho xử lý LPG) nhưng không gây khó khăn cho quá trình phân tách pha. Cấu tạo của thiết bị dạng này sẽ được trình bày ở mục dưới đây.

Cấu tạo thiết bị tiếp xúc

Thiết bị tiếp xúc (thiết bị trộn) có cấu tạo như mô tả trong hình H-4.5. Thiết bị tiếp xúc có ba phần chính:

- Phần thân thiết bị;
- Phần đầu thiết bị;
- Phần bó sợi dây kim loại.

Thiết bị tiếp xúc được lắp vào phía trên của bình phân tách để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân tách. Phần đầu của thiết bị tạo khoang phân phối cho các pha chất lỏng theo đúng vai trò (chất lỏng bám trên bề mặt sợi dây và chất lỏng đi phía ngoài). Phần thân của thiết bị là ống hình trụ chỉ đơn thuần bảo vệ phần lõi bó kim loại và tạo kết cấu gắn thiết bị tiếp xúc với bình phân tách.



Hình H-4.5 Cấu tạo thiết bị tiếp xúc

Phần bó dây kim loại thực sự là trái tim của thiết bị. Bó dây kim loại được tạo thành từ rất nhiều các sợi dây kim loại nhỏ để dung dung dịch kiềm thấm ướt trên bề mặt. Hydrocacbon lỏng (LPG) chảy bao bọc phía ngoài mỗi sợi dây theo như nguyên lý hoạt động đã trình bày ở mục b ở phần trên. Chiều dài của bó dây kim loại được tính toán để đảm bảo thời gian tiếp xúc pha đủ thực hiện quá trình trao đổi chất tối ưu và việc phân chia pha được thuận lợi, hạn chế hiện tượng kéo theo. Sau khi ra khỏi thiết bị tiếp xúc, hỗn hợp chảy vào thiết bị phân chia ở phía dưới. Do kết cấu đặc biệt nên khi vừa ra khỏi thiết bị tiếp xúc hai pha hydrocacbon và kiềm đã được tách ra khỏi nhau. Phần kéo theo của mỗi pha sẽ tiếp tục phân chia trong thiết bị phân chia.

Thiết bị tiếp xúc bậc một và bậc hai có cấu tạo tương tự nhau vì vậy sẽ không trình bày riêng biệt cấu tạo từng thiết bị riêng biệt.

Ưu điểm của thiết bị tiếp xúc kiểu mới

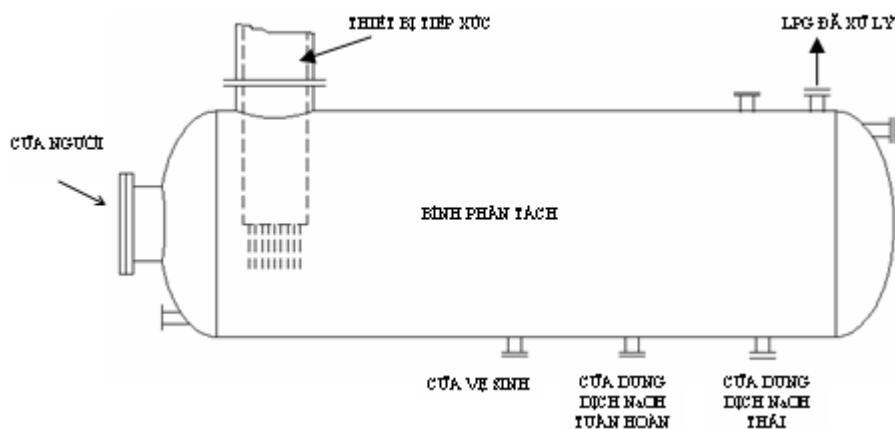
Thiết bị tiếp xúc theo nguyên lý hoạt động mới có một số ưu điểm so với các thiết bị trộn theo phương pháp truyền thống:

- Tạo ra được bề mặt tiếp xúc pha cho quá trình chuyển khối trên một đơn vị thể tích chất lỏng cao hơn.
- Tạo ra bề mặt tiếp xúc pha có hiệu quả trao đổi chất cao do khoảng khoảng di chuyển ngắn, tiếp xúc pha tốt và bề mặt tiếp xúc luôn được thay đổi do tốc độ chuyển động của hai chất lỏng khác nhau và hiện tượng ma sát ướt.
- Bề mặt phân chia pha đạt được lớn mà không cần phải phân tán các pha lẫn vào nhau nhờ đó tránh được hiện tượng kéo theo tối đa.
- Do không phân tán pha vào nhau nên giảm mạnh thời gian lưu trong thiết bị phân tách pha và do đó giảm được kích thước thiết bị;
- Giảm được năng lượng chi phí cho quá trình phân tán các pha vào nhau;
- Tỷ lệ các pha cho phép ở khoảng rộng hơn do vậy hiệu quả quá trình chuyển khối đạt được cao hơn;
- Giảm được chi phí đầu tư ban đầu và chi phí vận hành do kích thước thiết bị nhỏ gọn hơn, ít phải bảo dưỡng (không có thiết bị chuyển động) và tiêu phí năng lượng thấp hơn;
- Độ hoạt động linh hoạt, cho phép cải thiện chế độ hoạt động và thay đổi công suất vận hành, nâng cấp cải tạo với chi phí đầu tư thấp;
- Lượng dung dịch kiềm nhìn chung sử dụng ít hơn do thiết bị cho phép nồng độ NaOH trong dung dịch cao hơn;
- Hệ số phục vụ có thể đạt tới 100%.

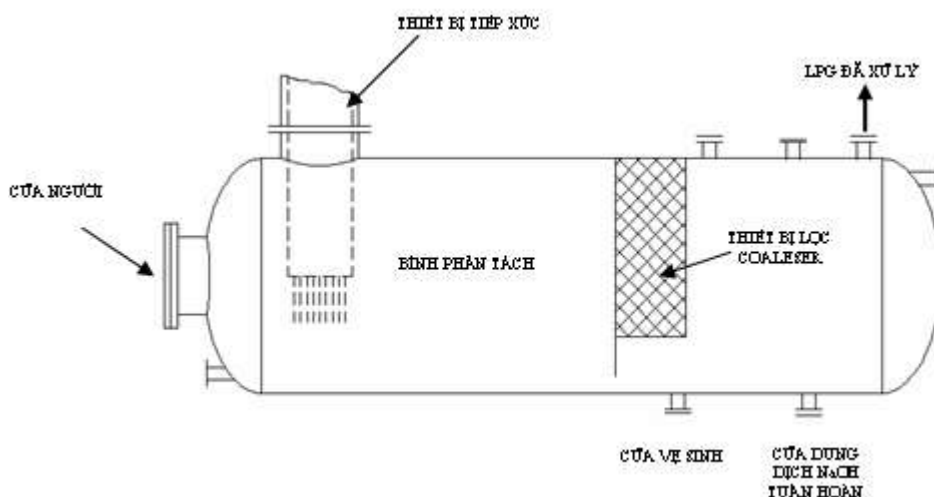
b. Thiết bị phân tách

Thiết bị phân tách pha hoạt động theo nguyên lý trích ly hai pha lỏng không hoà tan vào nhau và có khối lượng riêng khác biệt nhau tương đối lớn. Do pha hydrocacbon và pha dung dịch kiềm không hoà tan vào nhau ở điều kiện hoạt động của quá trình và khối lượng riêng của hai pha này tương đối khác xa nhau nên quá trình phân tách hai pha theo nguyên lý trích ly có thể áp dụng được. Bình phân tách là dạng thiết bị phân tách kiểu nằm ngang. Kích thước thiết bị được tính toán để thời gian lưu trong thiết bị đủ lớn cho quá trình phân tách xảy ra hiệu quả đáp ứng được tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm LPG về tạp chất. Cấu tạo của thiết bị phân chia bậc một và bậc hai tương đối giống nhau chỉ khác nhau về thiết bị lọc (Coaleser) được lắp trong thiết bị phân tách bậc hai

nhằm tách nốt các hạt kiềm lỏng kéo theo sản phẩm LPG mà không thể tách được bằng phương pháp trích ly thông thường. Cấu tạo của thiết bị phân chia được mô tả trong các hình H-4.6A và H-4.6B .



Hình H-4.6A Cấu tạo thiết bị phân chia bậc 1



Hình H-4.6B Cấu tạo thiết bị phân chia bậc 2

4.3.2.4. Chất lượng sản phẩm

Chất lượng của LPG sau khi xử lý theo phương pháp này thường phải đạt các chỉ tiêu chất lượng chính sau:

- Hàm lượng Mercaptans (RSH) quy đổi theo lưu huỳnh không vượt quá 15ppm khối lượng;
- Hàm lượng lưu huỳnh tổng tối đa: 50ppm khối lượng;
- Hàm lượng H₂S tối đa: 0,5ppm khối lượng;
- Hàm lượng Cacbonyl Sulfur (COS) tối đa: 0,5ppm khối lượng
- Hàm lượng kiềm kéo theo (tính theo Natri) tối đa: 1ppm khối lượng;

4.3.2. 5. Vận hành

a. Chuẩn bị cho khởi động lần đầu

Công tác chuẩn bị cho khởi động thiết bị xử lý LPG bao gồm các công việc sau:

- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các van xả đáy đã đóng, đường ống dẫn dung dịch kiềm đã thông suốt, các tấm chặn cách ly đã được tháo hoặc lắp đúng quy định;
- Đuổi khí hệ thống bằng khí trơ, lưu ý khí sử dụng đuổi khí không được sử dụng khí CO₂;
- Đảm bảo hệ thống LPG được cách ly hoàn toàn với thiết bị (các van nối được đóng chặt);
- Đảm bảo hệ thống cấp dung dịch kiềm và nước khử khoáng được cách ly với thiết bị;

b. Nạp dung dịch kiềm vào hệ thống

Bước nạp dung dịch kiềm vào thiết bị gồm các công việc sau:

- Mở van đưa dung dịch kiềm vào phin lọc và đầu thiết bị tiếp xúc bậc 1;
- Mở van ở mức độ dòng cao nhất để dung dịch kiềm từ thiết bị xử lý bậc một chuyển sang thiết bị xử lý bậc hai. Giữ mức dung dịch kiềm trong thiết bị phân tách ở mức hoạt động cao nhất;
- Kích hoạt hệ thống điều khiển mức ở các bình phân tách bậc hai để khởi động bơm dung dịch kiềm tuần hoàn từ bình phân tách bậc hai về các thiết bị tiếp xúc bậc một. Vào giai đoạn này có thể nâng áp suất hệ thống lên nhờ khí Ni-tơ. Kích hoạt hệ thống điều khiển mức ở thiết bị phân tách bậc một.
- Giảm mức chất lỏng trong bình phân tách chất lỏng bậc hai bằng cách bơm tuần hoàn sang thiết bị tiếp xúc bậc một.
- Tiếp tục đưa dung dịch kiềm vào thiết bị phân tách bậc hai lần nữa tới mức cao nhất, sau đó lại khởi động bơm tuần hoàn để chuyển dung dịch kiềm sang bình phân tách bậc một.
- Đóng kín toàn bộ van cấp dung dịch kiềm vào hệ thống.
- Mở van cung cấp nước vào bình phân tách bậc hai tới mức cao nhất, sau đó khởi động bơm để chuyển nước sang bình phân tách bậc một cho tới khi mức nước ở bình phân tách bậc một ở mức thấp nhất.
- Lặp lại cấp nước vào bình phân tách bậc hai và giữ nước ở mức cao nhất và đóng kín hệ thống van cấp nước;
- Tiếp tục tuần hoàn hệ thống với lưu lượng thích hợp trong khoảng thời gian 8 tiếng để làm ướt toàn bộ các sợi dây kim loại trong thiết bị tiếp xúc.

- Dừng bơm tuần hoàn sau khoảng 8 giờ hoạt động;
- Mức chất lỏng trong thiết bị phân tách được duy trì ở mức trung bình với nồng độ trong khoảng 14 đến 20 w%.khối lượng. Nếu mức chất lỏng thấp cần mở van bổ sung bằng nước.

c. Nạp LPG vào hệ thống

Trước khi nạp LPG vào hệ thống phải kiểm tra để đảm bảo rằng trong hệ thống không còn không khí. Các bước công việc nạp LPG vào thiết bị bao gồm:

- Mở van để đưa LPG vào hệ thống qua các lưới lọc, mở hệ thống cân bằng áp để duy trì áp suất hệ thống ở khoảng 11Kg/cm².
- Mở van đưa LPG từ từ vào thiết bị phân tách bậc một;
- Xả khí tại các điểm xả của thiết bị phân tách bậc một bậc hai và qua các van xả ở bình phân tách;
- Điền đầy các bình trong hệ thống bằng LPG;

d. Khởi động hệ thống

Sau khi hoàn thành các bước chuẩn bị và thử nghiệm bắt đầu tiến hành khởi động hệ thống. Khởi động hệ thống bao gồm các công việc sau:

Với hệ thống kiểm

- Khởi động bơm để tuần hoàn dung dịch kiểm ở thiết bị xử lý bậc một;
- Khởi động bơm để tuần hoàn dung dịch kiểm ở thiết bị xử lý bậc hai;
- Duy trì tuần hoàn dung dịch kiểm ở cả hai bậc xử lý ở lưu lượng tuần hoàn thích hợp;

Hệ thống điều khiển mức

- Kích hoạt và đặt mức điều khiển tự động cho các bình phân tách;
- Bắt đầu bổ sung dung dịch kiểm cho hệ thống;

Hệ thống cấp LPG

- Mở từ từ van cung cấp LPG cho hệ thống. Đảm bảo tốc độ mở van để lưu lượng dòng chảy từ không (0) cho đến đạt lưu lượng lớn nhất. Thời gian thực hiện tối thiểu trong khoảng là 10 phút để tránh hiện tượng sốc thuỷ lực cho thiết bị tiếp xúc.
- Điều chỉnh để tốc độ dòng LPG qua thiết bị ở giá trị thích hợp;
- Điều chỉnh hệ thống điều khiển áp suất để duy trì hệ thống ở áp suất trong khoảng 11Kg/cm².

4.3.3. Xử lý Kerosen

4.3.3.1. Đặt vấn đề

Phân đoạn Kerosene được tách ra từ tháp chưng cất dầu thô ở áp suất thường có chứa nhiều tạp chất như a-xít Naphthenic, hợp chất lưu huỳnh

(Mercaptans) làm ảnh hưởng chất lượng sản phẩm. Nếu phân đoạn Kerosene này được sử dụng làm nhiên liệu phản lực thì yêu cầu về hàm lượng các tạp chất ăn mòn càng rất khắt khe hơn nữa, vì vậy các tạp chất này cần phải được loại bỏ.

Để xử lý các hợp chất lưu huỳnh chứa trong phân đoạn này, người ta có thể sử dụng sử dụng công nghệ xử lý bằng hydro hoặc phương pháp ngọt hoá (có dùng kiềm (NaOH) hoặc không dùng kiềm). Tuy nhiên, nếu nguyên liệu không chứa nhiều lưu huỳnh thì đa số các sơ đồ công nghệ hiện nay sử dụng công nghệ ngọt hoá để xử lý Kerosene, trong khuôn khổ của giáo trình này cũng chỉ giới thiệu công nghệ xử lý này.

4.3.3.2. Xử lý Kerosene bằng kiềm

a. Quá trình công nghệ

Sơ đồ công nghệ

Tạp chất trong phân đoạn Kerosene chủ yếu là Mercaptans và axit Naphthenic. A-xít Naphthenic cần phải loại bỏ để tránh gây ăn mòn đồng thời hạn chế việc phản ứng với NaOH tạo thành dạng nhũ tương gây khó khăn cho quá trình xử lý tiếp theo. Mercaptans sẽ được tách ra khỏi Kerosene theo như nguyên lý đã được trình bày ở phần tổng quan các phương pháp xử lý. Công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm về nguyên tắc bao gồm các quá trình công nghệ chính sau:

- Quá trình tách A-xít Naphthenic;
- Quá trình tách Mercaptans;
- Quá trình rửa các tạp chất cuốn theo bằng nước;
- Quá trình sấy khô bằng muối và
- Quá trình lọc bằng đất sét để loại bỏ các hạt rắn lỏng cuốn theo và hấp phụ một số chất tạo màu, mùi cho sản phẩm;

Sơ đồ công nghệ điển hình quá trình xử lý Kerosene bằng kiềm được mô tả trong hình H-4.7. Theo sơ đồ công nghệ này, Kerosene chưa xử lý được đưa qua các phin lọc tạp chất rắn rồi đưa vào đầu thiết bị tiếp xúc của hệ thống thiết bị khử a-xít Naphthanic. Tại đây, Kerosene chảy từ phía trên xuống, Naphthenic khuếch tán sang pha dung dịch kiềm, và phản ứng giữa Naphthenic và kiềm xảy ra (xem phản ứng ở phần dưới). Dòng Kerosene sau khi được xử lý sẽ chuyển vào thiết bị phân tách. Do không có sự phân tán các pha vào nhau nên Kerosene dễ dàng tách ra khỏi dung dịch với hàm lượng kiềm kéo theo rất nhỏ. Pha dung dịch kiềm chuyển động dọc theo các sợi dây nhờ trọng lực và lực kéo (ma sát) của dòng hydrocacbon và đi xuống lớp dung dịch kiềm ở phía đáy của

bình phân tách pha. Dung dịch kiềm này lại được bơm tuần hoàn lại thiết bị tiếp xúc. Tỷ lệ dòng tuần hoàn này tùy thuộc vào yêu cầu chất lượng sản phẩm, tính chất của nguyên liệu ban đầu. Dung dịch kiềm tuần hoàn thường xuyên được bổ sung từ thiết bị ô-xy hoá Mercaptans. Dung dịch kiềm chứa muối a-xít Naphthenic được đưa tới phân xưởng trung hoà kiềm để xử lý phần kiềm dư và muối Naphthenic.

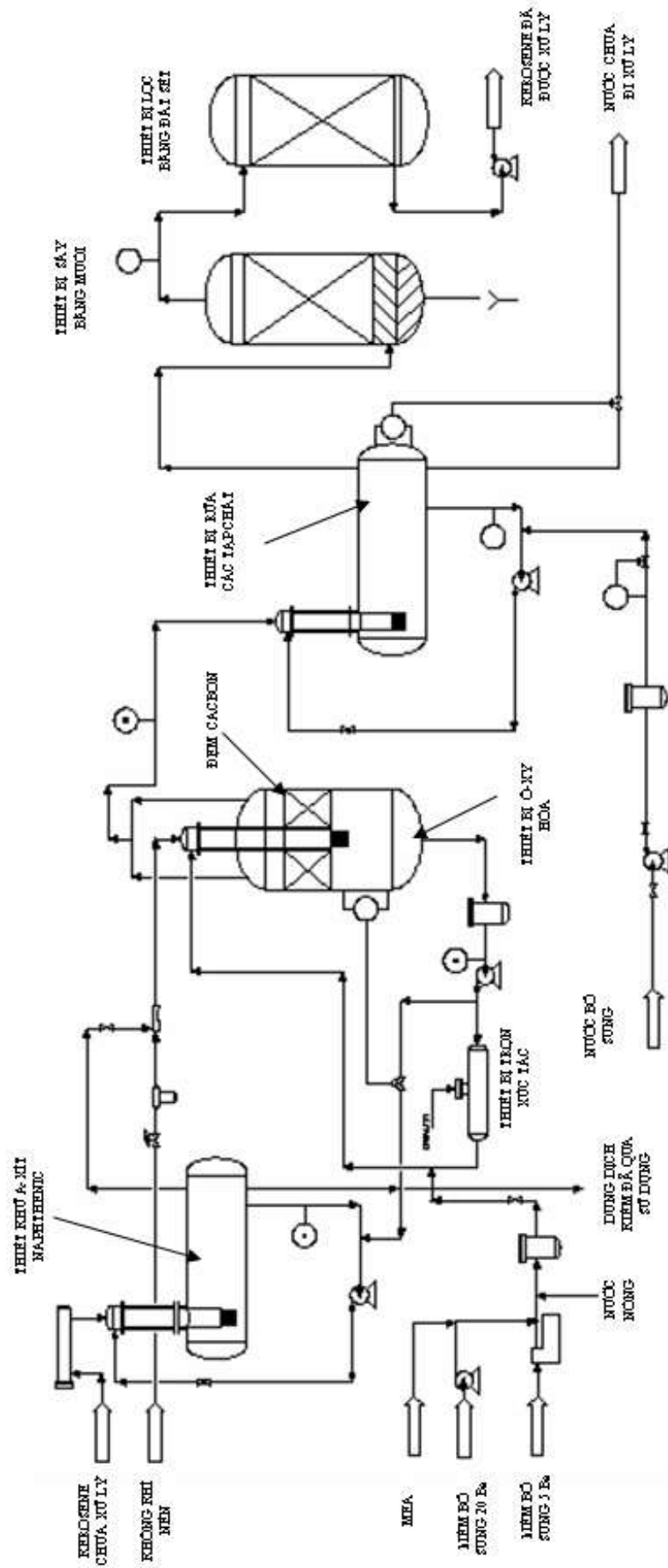
Kerosenen sau khi xử lý Naphthenic được chuyển tới thiết bị xử lý Mercaptans. Trước khi đi vào thiết bị này, dòng hydrocacbon được trộn với không khí nén trong một thiết bị trộn tĩnh để cung cấp ô-xy cho quá trình ô-xy hoá Mercaptans. Hỗn hợp Kerosene và không khí đưa vào thiết bị tiếp xúc. Thiết bị tiếp xúc là thiết bị tiếp xúc kiểu sợi như sử dụng trong quá trình tách a-xít Naphthenic. Kerosene và dung dịch kiềm chuyển động từ trên xuống dưới, tại đây Mercaptans khuếch tán sang pha dung dịch kiềm và phản ứng ô-xy hoá xảy ra trong pha này. Sản phẩm của quá trình ô-xy hoá Mercaptans là dầu Disulfide (Disulfide Oils-DSO) không hoà tan trong nước vì vậy sẽ khuếch tán ngược trở lại pha hydrocacbon. Khi chảy đến cuối thân bó sợi dây, Kerosene tách ra khỏi thiết bị tiếp xúc để đi vào pha hydrocacbon ở phía trên trong thiết bị phân tách. Do không có sự phân tán pha nên Kerosene chứa ít dung dịch kiềm kéo theo. Kerosen sau khi xử lý đi lên phía trên qua lớp đệm cacbon có chứa xúc tác. Lớp đệm cacbon chứa xúc tác này có nhiệm vụ ô-xy hoá nốt các Mercaptans có khối lượng phân tử nặng hơn với tốc độ phản ứng chậm hơn. Lớp đệm cacbon này còn có chức năng tách các hạt dung dịch kiềm kéo theo pha hydrocacbon. Trong khi đó, dung dịch kiềm tiếp tục chảy theo chiều dài bó sợi xuống lớp dung dịch kiềm ở phía dưới đáy thiết bị phân tách. Dung dịch kiềm này sẽ được bơm tuần hoàn lại thiết bị tái tiếp xúc để tái sử dụng lại, một phần cung cấp lại thiết bị tách Naphthenic. Sau khi ra khỏi thiết bị ô-xy hoá Mercaptans, Kerosene được chuyển tới thiết bị rửa bằng nước. Mục đích của thiết bị này là tách kiềm kéo theo hydrocacbon bằng cách hoà tan vào nước.

Kerosene được đưa vào thiết bị tiếp xúc cùng với nước, tại đây kiềm kéo theo trong Kerosene sẽ hoà tan vào nước và tách ra khỏi pha hydrođrocacbon. Dưới tác dụng của trọng lực và lực kéo theo, nước rửa sẽ chảy dọc theo sợi dây và đi vào lớp nước rửa ở phía đáy. Kerosene tách ra khỏi thiết bị tiếp xúc đi vào pha hydrocacbon ở phía trên thiết bị phân tách pha và đi ra ngoài tới thiết bị sấy bằng muối. Nước rửa sẽ được bơm tuần hoàn lại thiết bị tiếp xúc nhờ hệ thống bơm tuần hoàn. Nước rửa được sử dụng là nước đã khử khoáng hoặc nước ngưng. Để kiểm soát hàm lượng kiềm trong nước rửa, nước sạch thường

xuyên được bổ sung. Nước rửa sẽ được đưa tới hệ thống xử lý nước thải chung của nhà máy.

Thiết bị sấy bằng muối có chức năng tách các hạt nước tự do bám theo và lượng nước bão hoà trong dòng hydrocacbon do quá trình rửa và các giai đoạn xử lý trước sinh ra. Kerosene đi vào phía đáy thiết bị sấy chảy ngược lên phía đệm muối ở phía trên và thoát ra ở đỉnh thiết bị. Nước kéo theo và nước bão hoà trong hydrocacbon sẽ bám vào các hạt muối trong đệm và tạo thành dung dịch nước muối chảy xuống phía đáy thiết bị và được tháo định kỳ ra ngoài. Do quá trình hoà tan, đệm muối sẽ bị dần phá huỷ, vì vậy, sau một thời gian nhất định phải thay đệm muối mới.

Giai đoạn xử lý cuối cùng là lọc bằng đất sét. Mục đích của quá trình xử lý này là tách nốt các hạt rắn còn lại trong hydrocacbon, tách hơi ẩm, các chất tạo bọt, các tạp chất tạo nhũ tương và các tạp chất hoạt động bề mặt. Lọc Kerosen bằng đất sét là công đoạn xử lý cuối cùng để Kerosene đạt được tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm, đặc biệt khi Kerosene được sử dụng là nhiên liệu phản lực.

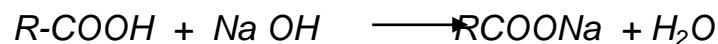


HÌNH H.4.7- SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ QUÁ TRÌNH XỬ LÝ KEROSENE BẰNG KIỀM

Cơ chế các quá trình công nghệ và các yếu tố ảnh hưởng

Quá trình tách a-xít Naphthenic

Mục đích của quá trình tách A-xít Naphthenic để sản phẩm Kerosene sau khi xử lý đáp ứng được tiêu chuẩn về chỉ tiêu ăn mòn tấm đồng. Mặt khác, nếu không tách a-xít này ra khỏi sản phẩm sẽ gây khó khăn cho quá trình xử lý khác có sử dụng kiềm do a-xít này phản ứng với kiềm tạo thành một dạng nhũ tương cản trở quá trình công nghệ. Quá trình tách A-xít Naphthenic xảy ra theo phản ứng hóa học sau:



Trong trường hợp nguyên liệu có chứa ít hàm lượng Naphthenic thì có thể bỏ qua công đoạn xử lý này. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tách Naphthenic là: nồng độ dung dịch kiềm, tốc độ tuần hoàn, nhiệt và áp suất tiến hành quá trình.

Nồng độ dung dịch kiềm và tốc độ tuần hoàn

Quá trình tách a-xít Naphthenic cũng sử dụng thiết bị tiếp xúc kiểu sợi như thiết bị tiếp xúc sử dụng trong xử lý LPG. Tốc độ tuần hoàn của dòng dung dịch kiềm càng cao thì hiệu suất tách Naphthenic càng cao. Tuy nhiên, tốc độ dung dịch kiềm cao sẽ dẫn đến mất cân bằng giữa lực ma sát và sức căng bề mặt do đó làm tăng lượng dung dịch kiềm kéo theo gây nhiễm bẩn sản phẩm.

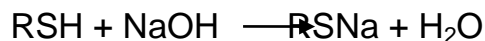
Như đã trình bày, một trong những khó khăn của quá trình tách Naphthenic là sự hình thành thể nhũ tương rất bền khi Naphthenic tiếp xúc với dung dịch kiềm. Nhũ tương này gây cản trở quá trình chuyển khối và ảnh hưởng tới các quá trình công nghệ phía sau. Việc hình thành lớp nhũ tương này có liên quan mật thiết đến nồng độ kiềm trong dung dịch. Nồng độ dung dịch kiềm càng cao thì càng dễ dàng hình thành lớp nhũ tương này. Vì vậy, nồng độ kiềm trong dung dịch cần phải được hạn chế ở mức thích hợp (thực tế để tách Naphthenic hàm lượng kiềm trong dung dịch không nên vượt quá 5⁰Be). Một nguyên tắc chung cho việc xác định nồng độ dung dịch kiềm cho xử lý Naphthenic là nồng độ Naphthenic trong Kerosene càng cao thì nồng độ dung dịch kiềm càng thấp để hạn chế tối đa quá trình hình thành nhũ tương trong thiết bị.

Nhiệt độ và áp suất

Quá trình tách Naphthenic không chịu ảnh hưởng quá nhiều vào yếu tố nhiệt độ và áp suất. Nhiệt độ cao làm giảm hiệu suất tách Naphthenic, nhưng nhiệt độ quá thấp sẽ đẩy mạnh quá trình hình thành nhũ tương giữa các muối Natri với dung dịch kiềm khi Naphthenic tiếp xúc với dung dịch này. Thông thường nhiệt độ tiến hành quá trình không được thấp hơn 15⁰C.

Quá trình tách Mercaptan

Quá trình tách Mercaptans từ Kerosene khác với tách mercaptans từ LPG là không chỉ chuyển Mercaptan sang dạng muối Natri mà phải tiến hành ô-xy hoá để chuyển Mercaptan thành dạng disulfide hydrocacbon (disulfide oils – DSO) bền vững hơn. Để ô-xy hoá Mercaptans, không khí được trộn vào Kerosene ngay trước khi đưa vào thiết bị trộn (thiết bị tiếp xúc). Khi dung dịch kiềm tiếp xúc với Kerosene trong thiết bị tiếp xúc Mercaptans sẽ được tách ra khỏi Kerosenen chuyển vào pha dung dịch kiềm. Tại pha kiềm xảy ra phản tạo ra Natri mercaptides (NaSR):

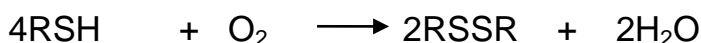


Ô-xy trong không khí từ pha Hydrocacbon đồng thời cũng khuếch tán vào dung dịch kiềm, tại đây, phản ứng ôxy hoá Natri mercaptides xảy ra tạo DSO theo phản ứng sau:



Để tăng tốc độ phản ứng của quá trình và hiệu suất phản ứng, người ta sử dụng xúc tác cho phản ứng này. Xúc tác thường sử dụng là Cobalt phthalocyanine. DSO tạo thành sau phản ứng ô-xy hoá là một chất không hoà tan trong môi trường nước, vì vậy chất này khuếch tán ngược trở lại pha hydrocacbon. Như vậy, tổng lượng lưu huỳnh chứa trong hydrocacbon không thay đổi sau khi xử lý Kerosene bằng phương pháp sử dụng kiềm mà chỉ chuyển hợp chất lưu huỳnh từ dạng hoạt tính (Mercaptans) sang dạng không hoạt tính (DSO).

Quá trình ô-xy hoá Mercaptans trong Kerosene với sự tham gia của xúc tác được mô tả rút gọn bằng phản ứng sau:



Từ các phản ứng của quá trình ô-xy hoá Mercaptans thấy rằng: quá trình này không tiêu tốn NaOH, toàn bộ NaOH tham gia phản ứng ban đầu sẽ được hoàn nguyên sau quá trình ô-xy hoá. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình ô-xy hoá Mercaptans là: nhiệt độ, tốc độ dòng dung dịch kiềm và áp suất tiến hành quá trình.

Nhiệt độ

Nhiệt độ tiến hành quá trình càng cao thì càng đẩy nhanh tốc độ phản ứng quá trình ô-xy hoá nhưng lại làm giảm hiệu quả quá trình tách Mercaptans từ Kerosene vào dung dịch kiềm. Nhiệt độ tiến hành quá trình thấp thuận lợi cho quá trình tách Mercaptans, tuy nhiên, làm giảm hiệu suất quá trình ô-xy hoá và làm tăng khả năng tạo nhũ tương nếu như trong pha Kerosene còn tồn tại một

lượng Naphthenic. Nhiệt độ của môi trường phản ứng không được thấp hơn 15°C.

Áp suất

Áp suất tối thiểu để thực hiện quá trình ô-xy hoá Mercaptans trong Kerosene thường vào khoảng 1,3÷1,5Kg/cm² khi lượng không khí đưa vào dòng Kerosene gấp khoảng 1,5 lần đương lượng yêu cầu cho phản ứng toàn phần xảy ra. Áp suất tối thiểu cho quá trình để đảm bảo lượng ô-xy tối thiểu hoà tan vào Kerosene thuận lợi cho quá trình ô-xy hoá. Khi áp suất hệ thống càng cao lượng ô-xy hoà tan càng lớn.

Tốc độ dòng dung dịch kiềm

Tốc độ của dòng dung dịch kiềm có ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình ô-xy hoá. Tốc độ dòng kiềm càng cao thì càng thúc đẩy quá trình ô-xy hoá Mercaptans. Tuy nhiên, tốc độ dòng kiềm cao dẫn đến hiện tượng kéo theo gây khó khăn cho quá trình phân tách pha sau này và có thể ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm, đặc biệt là khi lưu lượng dòng hydrocacbon cao. Tùy theo điều kiện cụ thể mà quyết định ưu tiên cho lựa chọn nào. Nếu cần tăng tốc độ và hiệu quả quá trình ô-xy hoá thì cần tăng tốc độ dòng kiềm còn vấn đề kiềm kéo theo sản phẩm sẽ giải quyết bằng các thiết bị lọc.

Quá trình rửa bằng nước

Sau khi ô-xy hoá, để tách Mercaptans và loại bỏ các tạp chất kéo theo, Kerosenen được đưa tới thiết bị rửa sạch bằng nước. Quá trình này nhằm mục đích loại bỏ lượng NaOH còn nằm trong pha hydrocacbon. Dung môi để tách kiềm ra khỏi Kerosene là nước do nước có khả năng hoà tan NaOH tốt. Quá trình rửa sản phẩm cũng được thực hiện trong thiết bị tiếp xúc sợi. Sau khi ra khỏi thiết bị ô-xy hoá, Kerosene còn chứa khoảng 5ppm NaOH, lượng NaOH này cần phải được loại bỏ để đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm. Nước sử dụng để rửa kiềm bám theo Kerosene là nước đã khử khoáng hoặc nước ngưng có độ tinh khiết cao nhằm tăng hiệu quả quá trình rửa. Lưu lượng của dòng nước rửa tuần hoàn được xác định trên cơ sở hàm lượng NaOH chứa trong Kerosene và yêu cầu hàm lượng NaOH chứa trong nước rửa không vượt quá 500ppm khối lượng.

Nhiệt độ

Nhiệt độ quá trình rửa ảnh hưởng rất lớn đến quá trình tách NaOH ra khỏi Kerosene. Nhiệt độ thực hiện quá trình cao sẽ tăng hiệu quả quá trình tách NaOH. Tuy nhiên, nhiệt độ cao cũng làm tăng hàm nước kéo theo Kerosene. Lượng nước kéo theo sản phẩm càng nhiều sẽ càng làm giảm tuổi thọ của các

thiết bị xử lý phía sau (thiết bị sấy bằng muối, thiết bị lọc bằng đất sét). Chính vì vậy, cần phải xác định một nhiệt độ thích hợp dung hoà các mục đích quá trình. Thực tế, nhiệt độ thực hiện quá trình rửa sản phẩm thường được khống chế trong lân cận 40°C.

Áp suất

Áp suất không thực sự ảnh hưởng nhiều tới quá trình rửa sản phẩm. Áp suất được xác định trên cơ sở đảm bảo theo yêu cầu thuỷ lực dòng chảy (tổn thất áp suất, tốc độ dòng chảy) mà không cần quan tâm việc ảnh hưởng của nó tới quá trình.

Quá trình sấy bằng muối

Kerosene sau khi ra khỏi thiết bị rửa bằng nước sẽ kéo theo một lượng nước tự do cần phải loại bỏ để đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm (đặc biệt khi Kerosene được dùng làm nhiên liệu phản lực). Nước kéo theo sẽ được loại bỏ trong thiết bị sấy bằng muối, quá trình tách nước dựa trên nguyên tắc động lực hoà tan giữa muối và nước tương đối lớn. Quá trình sấy bằng muối không chỉ tách nước tự do kéo theo mà còn giảm nước hoà tan trong Kerosene xuống dưới mức bão hoà.

Quá trình lọc bằng đất sét

Kerosene sau khi ra khỏi thiết bị sấy bằng muối được đưa tới thiết bị lọc bằng đất sét. Tại đây các tạp chất còn lại sau các quá trình xử lý như các hạt rắn, nước, các chất tạo bọt, nhũ tương và các hợp chất bề mặt tiếp tục được giữ lại lớp vật liệu lọc nhằm đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm.

b. Cấu tạo thiết bị

Quá trình xử lý Kerosene bằng kiềm bao gồm các thiết bị chính sau:

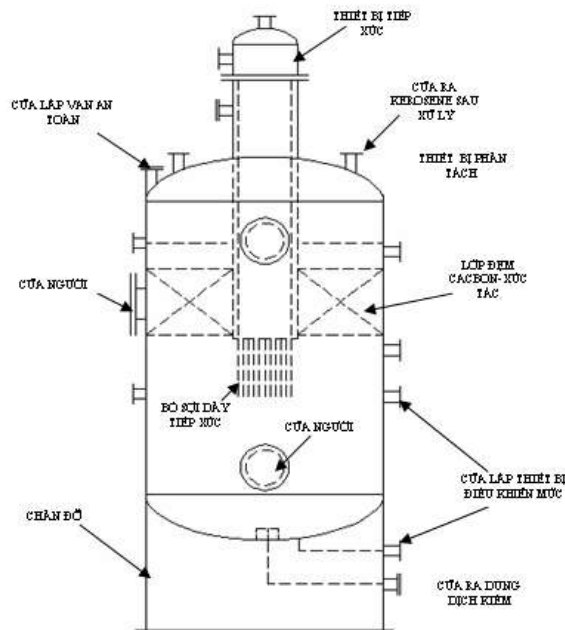
- Cụm thiết bị tách a-xít Naphthenic;
- Cụm thiết bị ô-xy hóa Mercaptans;
- Cụm thiết bị rửa;
- Thiết bị sấy khô bằng muối;
- Thiết bị lọc bằng đất sét.

Cụm thiết bị tách a- xít Naphthenic

Cụm thiết bị tách a-xít Naphthenic bao gồm các thiết bị: Thiết bị tiếp xúc, thiết bị phân tách pha và các thiết bị phụ như bơm, lưới lọc,... Nguyên lý hoạt động, cấu tạo của thiết bị tiếp xúc và thiết bị phân tách pha tương tự như thiết bị tiếp xúc và phân tách pha sử dụng trong quá trình xử lý LPG bằng kiềm (xem hình H-4.5 và H-4.6A) vì vậy trong phần này không trình bày cấu tạo của các thiết bị này nữa.

Cụm thiết bị ô-xy hóa Mercaptans

Cụm thiết bị ô-xy hóa Mercaptans bao gồm các thiết bị chính: Thiết bị tiếp xúc, thiết bị phân tách, và các thiết bị phụ khác như thiết bị trộn xúc tác, thiết bị trộn khí, các máy bơm, máy nén khí, hệ thống điều khiển,... Cấu tạo của các thiết bị chính của cụm thiết bị ô-xy hóa Mercaptans được mô tả trong hình H-4.8. Thiết bị chính bao gồm một thiết bị tiếp xúc kiểu sợi và thiết bị phân tách kiểu thẳng đứng. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị tiếp xúc đã được trình bày ở các mục trên. Thiết bị phân tách có cấu tạo đặc biệt so với dạng thiết bị kiểu nằm ngang. Thiết bị phân tách trong cụm thiết bị ô-xy hóa Mercaptans được lắp thêm một lớp đệm cacbon bên trong chứa xúc tác để ôxy hóa hết các Mercaptans có khối lượng phân tử lớn hơn còn chứa trong Kerosene (các hợp chất này có tốc độ tham gia phản ứng ô-xy hóa chậm hơn nên không bị tách ra và ôxy hóa hết trong thiết bị tiếp xúc). Thiết bị tiếp xúc được lắp chồng lên phía trên của thiết bị phân tách, một phần thiết bị tiếp xúc được nhúng trong thiết bị phân tách để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình phân tách và tiết kiệm diện tích lắp đặt thiết bị.



Hình H-4.8-Cấu tạo cụm thiết bị ô-xy hóa mercaptans

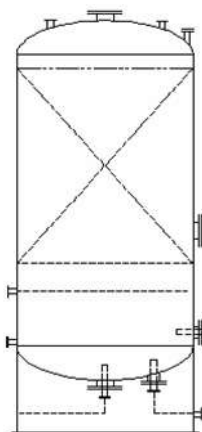
Thiết bị rửa bằng nước

Thiết bị rửa Kerosen bằng nước có chức năng tách kiềm kéo theo để đảm bảo không còn vết kiềm chứa trong sản phẩm chính. Để thực hiện được mục đích này thiết bị tiếp xúc dạng sợi và thiết bị phân tách nằm ngang được sử dụng. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị này tương tự như các thiết bị xử lý LPG và thiết bị tách Naphthenic đã trình bày ở các phần trên của giáo

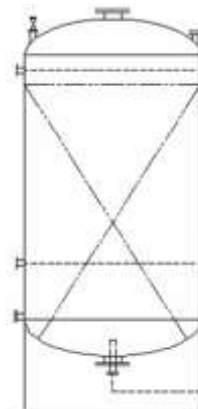
trình. Nước được sử dụng làm dung môi tách lượng kiềm còn bám theo Kerosene. Trong thiết bị tiếp xúc, nước và pha hydrocacbon chảy từ trên xuống dưới kiềm sẽ hòa tan vào nước và tách ra khỏi pha hydrocacbon đi xuống lớp nước phía dưới thiết bị phân tách. Nước rửa sẽ được tuần hoàn lại thiết bị tiếp xúc. Nước sạch (nước khử khoáng hoặc nước ngưng tụ) được bổ sung liên tục để đảm bảo hàm lượng NaOH trong nước rửa không vượt quá 500ppm khối lượng.

Thiết bị sấy bằng muối

Kerosene sau khi được rửa bằng nước ít nhiều sẽ kéo theo một lượng nước tự do nhất định và một hàm lượng nước bão hòa trong sản phẩm này. Để đáp ứng được tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm về hàm lượng nước tự do và nước bão hòa, cần phải có biện pháp để tách lượng nước này ra khỏi sản phẩm. Thiết bị sấy bằng muối được sử dụng để thực hiện nhiệm vụ này. Thiết bị sấy muối là một thiết bị hình trụ đứng, bên trong có các lớp đệm bằng muối có kích thước hạt lớn. Lớp đệm muối này là các bẫy thu nước tự do trong sản phẩm và giảm nước bão hòa trong sản phẩm. Nước bám vào các hạt muối đồng thời hòa tan một phần lớp đệm tạo thành dung dịch muối chảy xuống phía đáy thiết bị và được tháo ra định kỳ. Cấu tạo của thiết bị sấy bằng muối được minh họa trong hình H-4.9.



Hình H-4.9- Cấu tạo thiết bị sấy bằng muối



Hình H-4.10- Cấu tạo thiết bị lọc bằng đất sét

Thiết bị lọc bằng đất sét

Kerosene sau khi đi qua một loạt các quá trình xử lý, lượng tạp chất hóa học và cơ học đã được giảm tới các giới hạn theo tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm. Tuy nhiên, trong thực tế quá trình hoạt động của hệ thống thiết bị có những lúc mất ổn định tạm thời vượt quá tầm kiểm soát và gây ra ảnh hưởng về chất lượng lượng. Để dự phòng những trường hợp bất thường này và nâng

cao tính linh động của hệ thống xử lý, thiết bị lọc bằng đất sét được lắp đặt với nhiệm vụ là cửa gác cuối cùng để điều chỉnh chất lượng sản phẩm đáp ứng yêu cầu. Thiết bị lọc bằng đất sét hoạt động vừa theo cơ chế thiết bị lọc chiều sâu vừa theo cơ chế hấp phụ. Lớp đệm đất sét có nhiệm vụ tách các tạp chất cơ học kéo theo, độ ẩm trong sản phẩm, các chất tạo bọt và các chất hoạt động bề mặt. Thiết bị lọc bằng đất sét là một bình trụ đứng, chỏm và đáy hình cầu, bên trong có lớp đệm chứa đất sét. Phía thân có cửa người để nạp đất sét và tháo đất sét khi đất chu kỳ cần thay thế.

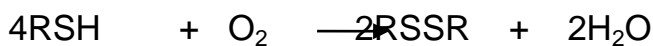
4.3.3.3. Xử lý Kerosene bằng công nghệ không sử dụng kiềm

Xử lý các sản phẩm hydrocacbon nói chung cũng như Kerosene bằng kiềm nói riêng có những ưu điểm nhất định là công nghệ đơn giản, tuy nhiên công nghệ xử lý này cũng gặp phải những vấn đề về giải quyết lượng kiềm thải tương đối lớn sau quá trình xử lý. Chính vì vậy mà một số Nhà công nghệ đã phát triển công nghệ xử lý Kerosene không sử dụng kiềm, trong đó điển hình là Nhà bản quyền công nghệ UOP. Công nghệ này cũng chỉ thực sự không sử dụng kiềm khi nguyên liệu chứa tạp chất a-xít Naphthenic thấp. Nếu hàm lượng Naphthenic cao thì nguyên liệu vẫn phải xử lý Naphthenic bằng dung dịch kiềm trước khi đưa vào xử lý theo công nghệ này.

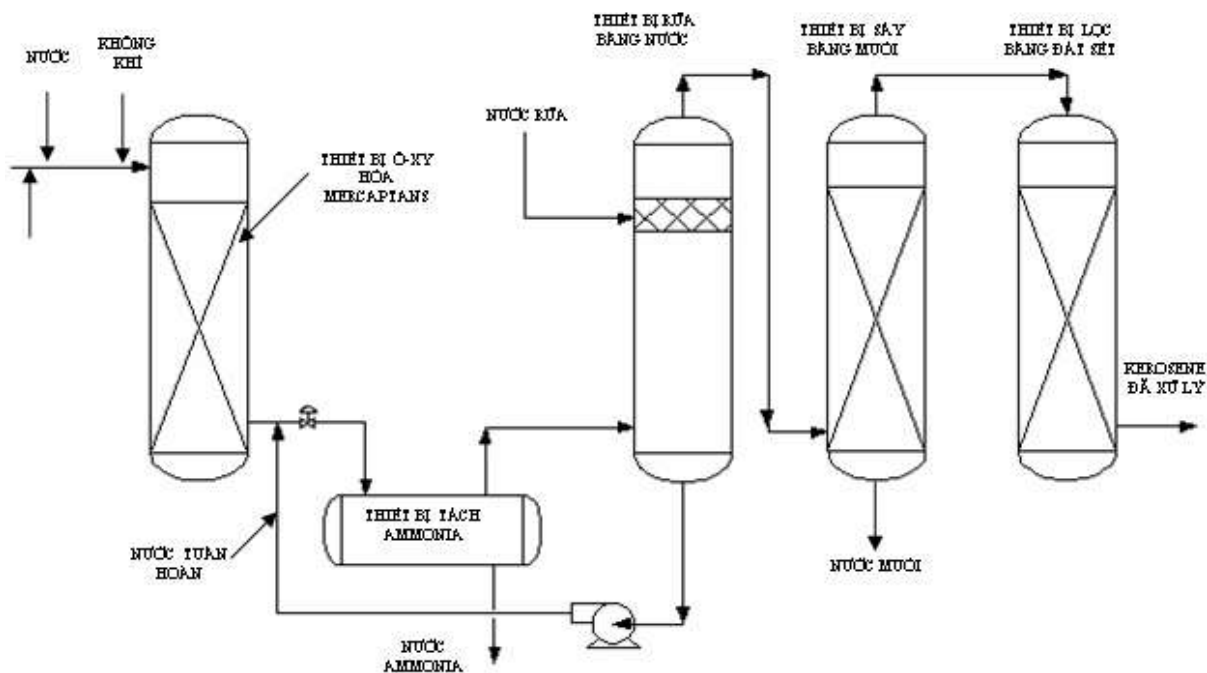
a. Quá trình công nghệ

Nguyên lý quá trình

Phương pháp xử lý Kerosene không sử dụng kiềm (Caustic-free Technology) dựa trên quá trình ô-xy hoá mercaptans (thiols) có sự tham gia của xúc tác trong môi trường ammonia. Kerosen được đưa vào thiết phản ứng ô-xy hóa Mercaptans, với sự có mặt của xúc tác trong môi trường ammonia, quá trình tách Mercaptans xảy ra và tạo ra hợp chất lưu huỳnh dạng không hoạt tính bền vững hơn (disulfides) theo phản ứng:



Hợp chất disulfides tạo thành sau phản ứng vẫn tồn tại trong Kerosene, vì vậy cũng như phương pháp xử lý bằng kiềm, phương pháp xử lý này không làm thay đổi tổng hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm mà chỉ làm giảm hàm lượng lưu huỳnh hoạt tính cao (Mercaptans) trong Kerosene.



Hình H-4.11- Sơ đồ công nghệ xử lý kerosene không dùng kiềm

Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ xử lý Kerosene không sử dụng kiềm (NaOH) được mô tả trong hình H-4.11. Đứng về hình thức bên ngoài, sơ đồ công nghệ này có các dạng thiết bị có chức năng như sơ đồ xử lý Kerosene bằng kiềm, chỉ khác nhau về cấu tạo bên trong và nguyên lý hoạt động của thiết bị ô-xy hóa Mercaptans và sơ đồ này không có thiết bị xử lý Naphthenic.

Theo sơ đồ công nghệ này, Kerosene trước khi đưa vào thiết bị ô-xy hóa được trộn cùng với nước, không khí và ammonia. Trong thiết bị ô-xy hóa Mercaptans, với sự có mặt của xúc tác trong môi trường kiềm nhẹ (ammonia) phản ứng ô-xy hóa Mercaptans xảy ra. Hỗn hợp sau quá trình ô-xy hóa được đưa vào thiết bị phân tách pha. Tại đây, Kerosene được tách ra ở phía trên và đưa tới thiết bị rửa bằng nước, còn dung dịch nước ammonia được tách ra ở đáy để đưa đi xử lý. Kerosene sau khi ra khỏi thiết bị phân tách pha ít nhiều chứa một lượng nước ammonia keo theo cần phải tách khỏi sản phẩm. Nước được sử dụng làm dung môi tách ammonia nhờ khả năng hòa tan tốt. Trong thiết bị rửa, Kerosene được đưa từ dưới lên, nước rửa chảy từ trên xuống, trong quá trình tiếp xúc, dung dịch ammonia sẽ chuyển sang pha nước thu về phía đáy tháp, Kerosene sau khi rửa được tách ra ở đỉnh tháp rồi đưa sang thiết bị sấy bằng muối. Tại thiết bị sấy bằng muối, nước tự do kéo theo Kerosene trong quá trình rửa và xử lý trước đó được tách ra nhờ khả năng hút ẩm của muối. Trong quá trình hút ẩm, muối sẽ bị hòa tan dần, nước muối được

thu về đáy tháp và tháo ra định kỳ. Kerosene sau khi sấy được đưa tới thiết bị lọc bằng đất sét. Tại đây, các tạp chất cơ học, các chất tạo bọt, hơi ẩm còn lại và các chất hoạt động bề mặt được tách ra lần cuối để đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm.

Nếu nguyên liệu Kerosene chứa nhiều a-xít Naphthenic thì một thiết bị xử lý Naphthenic sẽ được lắp đặt để loại bỏ a xít này trước khi đưa vào hệ thống xử lý.

b. Cấu tạo thiết bị

Công nghệ xử lý Kerosene không sử dụng kiềm (NaOH) bao gồm các thiết bị chính sau:

- Thiết bị phản ứng ô-xy hóa Mercaptans;
- Thiết bị phân tách pha;
- Thiết bị rửa bằng nước;
- Thiết bị sấy bằng muối;
- Thiết bị lọc bằng đất sét.

Ngoại trừ Thiết bị phản ứng ô-xy hóa Mercaptans, các thiết bị khác cũng có cấu tạo và nguyên lý hoạt động tương tự như các thiết bị tương ứng trong công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm. Dưới đây sẽ mô tả khái quát cấu tạo, nguyên lý của các thiết bị này.

Thiết bị phản ứng ô-xy hóa Mercaptans

Thiết bị phản ứng ô-xy hóa Mercaptans là thiết bị phản ứng kiểu đứng có lớp đệm xúc tác cố định. Thiết bị này đơn giản chỉ là một trụ tròn phía trong lắp một lớp đệm xúc tác để quá trình ô-xy hóa Mercaptans xảy ra. Đệm xúc tác phải có kết cấu để khả năng tiếp xúc hỗn hợp phản ứng với lớp đệm được tốt nhằm tăng hiệu quả quá trình ô-xy hóa. Để tăng tốc độ quá trình, một lượng phụ gia được đưa vào cùng nguyên liệu để tăng hoạt tính của xúc tác. Khi đi qua lớp đệm xúc tác, trong môi trường kiềm nhẹ (ammonia) ô-xy có mặt trong không khí sẽ ôxy hóa Mercaptans trong Kerosene và ở lại trong pha hydrocacbon.

Thiết bị phân tách

Thiết bị phân tách có nhiệm vụ phân tách pha hydrocacbon và pha dung dịch ammonia thành hai pha riêng biệt. Thiết bị này là thiết bị phân tách nằm ngang hoạt động theo nguyên tắc triết hỗn hợp hai chất lỏng không hòa tan vào nhau có khối lượng riêng khác nhau. Thời gian lưu của thiết bị đủ lớn để giảm tối đa lượng tạp chất kéo theo sản phẩm. Do có khối lượng riêng nhỏ hơn, pha Kerosene sẽ được tách ra ở phía trên và đưa sang thiết bị rửa bằng nước. Pha

dung dịch nước ammonia được tách ra ở phía đáy thiết bị rồi đưa tới hệ thống xử lý nước chua trong nhà máy.

Thiết bị rửa bằng nước

Thiết bị rửa Kerosene bằng nước có chức năng rửa sạch các tạp chất ammonia kéo theo và a xít Naphthenic hòa tan trong sản phẩm bằng nước. Thiết bị này hoạt động theo nguyên lý của tháp hấp thụ. Nước được phun từ trên xuống, Kerosene đi từ phía dưới lên, trong quá trình tiếp xúc, dung dịch ammonia và A xít Naphthenic sẽ khuếch tán sang nước và được tách ra ở đáy tháp. Nước rửa được bơm tuần hoàn lại thiết bị phân tách pha, Kerosene sau khi rửa được đưa tới thiết bị sấy bằng muối. Thiết bị rửa bằng nước là một tháp hấp thụ hình trụ như các dạng tháp hấp thụ khác.

Thiết bị sấy bằng muối

Thiết bị sấy bằng muối có nhiệm vụ tách lượng nước tự do kéo theo Kerosene để đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm về hàm lượng nước tự do. Thiết bị hoạt động dựa trên nguyên lý hấp phụ hơi ẩm của muối. Thiết bị sấy bằng muối là tháp trụ bên trong có một lớp đệm muối. Kerosene có chứa nước tự do đi từ phía dưới lên trên qua lớp đệm muối. Hơi ẩm trong Kerosene sẽ bám lại trên bề mặt các hạt muối. Nước ngưng tụ trên bề mặt các hạt muối dần hòa tan một phần đệm muối và chảy xuống phía đáy tháp. Nước muối sẽ được tháo ra định kỳ. Kerosene đi ra ở đỉnh tháp và được đưa tới thiết bị lọc bằng đất sét.

Thiết bị lọc bằng đất sét

Cũng giống như thiết bị lọc bằng đất sét trong công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm, thiết bị lọc bằng đất sét trong sơ đồ công nghệ xử lý Kerosene không sử dụng kiềm có chức năng tách nốt các tạp chất cơ học, hơi ẩm, các tạp chất tạo bọt, các chất hoạt động bề mặt và các hợp chất hữu cơ kim loại (các hợp chất của đồng) có ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm (đặc biệt là nguyên liệu phản lực) ra khỏi sản phẩm. Thiết bị lọc bằng đất sét là trạm gác cuối cùng để đảm bảo chất lượng sản phẩm. Thiết bị lọc bằng đất sét hoạt động theo nguyên tắc là thiết bị lọc bề sâu và đồng thời theo nguyên tắc hấp phụ. Thiết bị là một tháp hình trụ thẳng đứng, phía trong có một lớp đệm bằng đất sét. Kerosene đi vào từ phía trên, các tạp chất bị dần tách ra khỏi pha hydrocacbon nhờ khả năng lọc và hấp phụ của đất sét. Kerosene sau khi lọc được tách ra ở phía dưới rồi đưa tới bể chứa. Đất sét sau một thời gian sử dụng sẽ bị bão hòa cần phải được thay thế định kỳ. Chu kỳ thay thế tùy thuộc vào tạp chất trong nguyên liệu. Lớp lọc đất sét cần được thay thế khi các chỉ

tiêu chất lượng sản phẩm về màu (saybolt), độ ổn định nhiệt, độ dẫn điện,... không đạt yêu cầu sau khi ra khỏi lớp lọc đất sét. Để thay thế đất sét phía cạnh thiết bị bố trí các cửa người.

c. Một số ưu điểm của công nghệ không sử dụng kiềm

Công nghệ xử lý Kerosene không sử dụng kiềm có một số ưu điểm:

- Môi trường thực hiện quá trình xử lý không có tính ăn mòn cao, nhiệt độ và áp suất thấp vì vậy thiết bị được chế tạo từ thép cacbon thường cho phép giảm được chi phí đầu tư ban đầu;
- Không gặp phải vấn đề xử lý lượng kiềm dư tương đối lớn sản sinh trong quá trình do không dùng kiềm;
- Chi phí vận hành thấp do giá của xúc tác, hoá phẩm, năng lượng sử dụng thấp;
- Thiết bị vận hành tương đối đơn giản.

4.3.3.4. Chất lượng sản phẩm

Chất lượng Kerosene sau khi xử lý thông thường đạt được như sau:

- Hàm lượng Mercaptans tính theo lưu huỳnh tối đa: 20% khối lượng;
- Chỉ số a-xít trung hoà tối đa: 0,015 mgKOH/g;
- Hàm lượng nước tự do trong sản phẩm: Không phát hiện;
- Chỉ tiêu ăn mòn tấm đồng tối đa: 1.

4.3.3.5. Vận hành thiết bị

Vận hành thiết bị xử lý Kerosene được trình bày dưới đây áp dụng cho công nghệ xử lý bằng kiềm. Công tác khởi động hệ thống thiết bị là công việc khó khăn nhất trong vận hành, vì vậy phần này của giáo trình sẽ chỉ tập trung chủ yếu vào các bước để khởi động thiết bị.

a. Chuẩn bị cho khởi động

Công tác chuẩn bị cho khởi động thiết bị xử lý Kerosene bao gồm các công việc sau:

- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các thiết bị đã được lắp đặt đúng;
- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các bơm, mô tơ đã được bôi trơn thích hợp;
- Đảm bảo các van điều khiển đã được lắp đúng;
- Các van an toàn đã được lắp đặt đúng vị trí và được kiểm tra;
- Các van một chiều đã lắp đúng chiều;
- Các thiết bị lọc được lắp đúng kiểu lưới;
- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các van xả đáy đã đóng, đường ống dẫn dung dịch kiềm đã thông suốt, các tấm chặn cách ly đã được tháo hoặc lắp đúng quy định;

b. Lắp đặt đệm cacbon

Một đệm than hoạt tính sẽ được lắp đặt vào thiết bị ô-xy hóa Mercaptans và hoạt bằng hóa xúc tác (MEA) trước khi khởi động thiết bị. Lớp đệm này cũng đóng một vai trò qua trọng trong quá trình làm ngọt hóa và tách các tạp chất, vì vậy, cần phải được lắp đặt thích hợp. Các bước tiến hành công việc bao gồm:

- Kiểm tra tất cả các chi tiết bên trong thiết bị ô-xy hóa đảm bảo đã lắp đúng. Đóng tất cả các van vào thiết bị và các cửa người phía dưới;
- Lắp đặt phễu chứa và lưới giữ than hoạt tính, các lưới giữ lớp than phải đặt trên lớp kết cấu đỡ đệm. Tiến hành nạp than vào lớp đệm;
- Ghi chép lại khối lượng, thể tích than nạp vào thiết bị;
- Nạp lớp than tới chiều cao thích hợp rồi ngừng lại;
- Thay hệ thống phân phối dung dịch kiềm, tháo cửa người phía trên ra;
- Mở tất cả các van và các tấm bít kín cửa bơm tuần hoàn tới đầu phân phối kiềm. Từ từ đưa nước vào thiết bị. Khởi động bơm tuần hoàn nước và kiểm tra phân phối dòng trong các mặt cắt của thiết bị. Tăng từ từ lưu lượng của bơm tới khi phân phối dòng trong thiết bị đạt được tốt nhất. Tiếp tục điền đầy thiết bị bằng nước bằng cách này cho tới khi mức nước đạt tới đỉnh của ống thủy báo mức;
- Dừng cấp nước vào hệ thống nhưng tiếp tục cho bơm tuần hoàn nước qua hệ thống phân phối kiềm trong vòng 24 giờ để bão hòa đệm cacbon bằng nước.
- Sau 24 giờ tuần hoàn nước, tiếp tục điền đầy thiết bị bằng nước và kiểm tra độ giãn nở của lớp đệm cacbon. Nếu cacbon chưa bão hòa nước có thể nổi trong nước.
- Dừng bơm tuần hoàn và tháo nước ra khỏi thiết bị bằng đường xả đáy, kiểm tra nước xả nếu không chứa cacbon thì quá trình lắp đặt thích hợp. Đóng các cửa người phía trên cùng và xiết chặt bu lông.

c. Thẩm đệm cacbon bằng xúc tác

Lớp đệm cacbon bon có vai trò quan trọng, đệm này không chỉ có chức năng tách các tạp chất kéo theo mà còn có chức năng là lớp đệm xúc tác để ô-xy hóa tiếp các thành phần Mercaptans có phân tử nặng với tốc độ phản ứng chậm. Các công việc tiến hành thẩm xúc tác cho lớp đệm mô tả dưới đây áp dụng cho lớp đệm mới:

- Điền đầy thiết bị bằng dung dịch MEA/nước 1,6% thể tích cho tới khi đạt tới mức ống chảy tràn ở phía trên hệ thống phân phối kiềm;

- Tuần hoàn dung dịch xúc tác bằng bơm qua hệ thống phân phối kiềm, kiểm tra nồng độ MEA trong dung dịch;
- Duy trì lưu lượng tuần hoàn đồng thời đưa dung dịch xúc tác vào thiết bị qua ống phân phối kiềm từ phía trên xuống qua lớp đệm cacbon và đi ra ở đáy rồi được bơm tuần hoàn trở lại hệ thống phân phối kiềm.
- Tuần hoàn dung dịch xúc tác cho tới khi dung dịch chuyển dần sang màu xanh da trời. Màu xanh chứng tỏ lớp đệm cacbon đang được bão hòa bằng lớp xúc tác. Sau khi lớp đệm cacbon đã bão hòa xúc tác tiếp tục tuần hoàn dung dịch cho tới khi màu của dung dịch không thay đổi. Nếu màu dung dịch biến mất thì cần bổ sung xúc tác vào hệ thống và tuần hoàn liên tục trong vòng 4 giờ. Kiểm tra dung dịch, nếu màu không thay đổi thì dừng bơm tuần hoàn;
- Tháo dung dịch xúc tác ra khỏi thiết bị vào hệ thống dầu thải hoặc hệ thống xử lý phù hợp;
- Điền thiết bị bằng nước để rửa dung dịch xúc tác MEA, mức nước đạt tới ống chảy tràn thì ngừng lại. Mở bơm tuần hoàn nước qua hệ thống phân phối trong thời gian 2 giờ;

d. Kiểm hóa đệm cacbon-xúc tác

Đệm cacbon đã được thấm xúc tác, tuy nhiên, để lớp đệm có hoạt tính cho quá trình ô-xy hóa cần phải được hoạt hóa bằng dung dịch kiềm. Các bước kiểm hóa lớp đệm cacbon- xúc tác bao gồm:

- Nối đường cấp dung dịch xút 25⁰Bé vào thiết bị ô-xy hóa. Đảm bảo rằng tất cả các van nối thiết bị đã được đóng kín, các tấm chặn đã được tháo bỏ.
- Trong khi nạp xút vào hệ thống, đồng thời xả nước còn trong thiết bị. Kiểm tra nồng độ xút trong nước xả. Khi nước xả đáy có chứa xút thì đóng van xả đáy lại.
- Khi dung dịch xút đạt được chiều cao cần thiết trong thiết bị thì đóng van cấp dung dịch xút, mở van trên đường tuần hoàn và khởi động bơm tuần hoàn dung dịch từ đáy tới bộ phận phân phối. Tuần hoàn bơm với lưu lượng lớn nhất trong vòng 12 giờ sau đó dừng bơm, đóng van đường tuần hoàn lại;
- Pha loãng nồng độ xút từ 25⁰Bé xuống khoảng 6,6% khối lượng trong thiết bị bằng cách xả bớt dung dịch xút trong thiết bị và bổ sung thêm nước. Đuổi khí trong hệ thống bằng khí ni-tơ sau đó đóng van xả khí;

- Tiến hành tuần hoàn dung dịch xút qua thiết bị tiếp xúc. Định kỳ kiểm tra mức dung dịch trong thiết bị, nếu dung dịch dưới mức cho phép thì bổ sung dung dịch vào thiết bị. Tuần hoàn dung dịch xút với lưu lượng tối đa của bơm ít nhất 8 tiếng trước khi đưa nguyên liệu vào hệ thống;
- Trong khi tuần hoàn dung dịch trong thiết bị tiến hành kiểm tra hoạt động của bơm và các thiết bị lọc. Nếu các lưới lọc bị tắc nghẽn cần phải được làm sạch trước khi bắt đầu khởi động hệ thống. Sau 8 tiếng tuần hoàn dừng bơm và chuẩn bị khởi động hệ thống;

e. Nạp muối vào thiết bị sấy

Công việc nạp muối vào thiết bị sấy gồm các bước công việc chính sau:

- Phải đảm bảo trong thiết bị không còn hydrocacbon, các điều kiện môi trường đảm bảo yêu cầu an toàn cho thực hiện công việc;
- Mở cửa người để nạp cát, sỏi để tạo lớp đỡ cho đệm muối; cát đệm phải có kích thước theo yêu cầu thiết kế và được đổ đầy tới mức yêu cầu (khoảng 30cm từ mặt tiếp giáp đáy và thân trụ);
- Lắp đặt ống phân phối Kerosene với các lỗ phân phối hướng xuống phía dưới;
- Tiếp tục đổ thêm lớp cát dày khoảng 30cm nữa rồi gạt phẳng mặt;
- Đóng cửa người phía dưới, tiến hành nạp muối vào thiết bị từ cửa người phía trên cùng;
- Đổ muối vào thiết bị với mức cao tối đa là khoảng 6,6m kể từ đáy thiết bị. Kích thước hạt muối phải đủ tiêu chuẩn (thông thường hạt muối có đường kính trung bình 3-6mm);
- Trong quá trình hoạt động bình thường không được để mức đệm muối giảm quá nhiều (thông thường khoảng hụt đệm muối tối đa cho phép trong khoảng 3,6m từ cửa người phía trên cùng);
- Lắp lại cửa người phía trên đỉnh thiết bị. Tiến hành hút chân không thiết bị nếu cần thiết theo quy trình khởi động của Nhà máy;

f. Nạp đất sét vào thiết bị lọc

Để hệ thống có thể khởi động được, cần phải tiến hành nạp đất sét vào thiết bị lọc vì thông thường đất sét không cung cấp kèm theo thiết bị. Các bước công việc chính nạp đất sét bao gồm:

- Phải đảm bảo trong thiết bị không còn hydrocacbon, các điều kiện môi trường đảm bảo yêu cầu an toàn cho thực hiện công việc;
- Đóng cửa người dưới và mở cửa người phía trên để nạp đất sét. Đất sét phải đáp ứng được tiêu chuẩn về thành phần và kích thước hạt;

- Tiến hành nạp đất sét vào thiết bị. Mức đất sét trong thiết bị phù hợp với thiết kế của nhà bản quyền. Thông thường chiều cao của đệm đất sét phải đạt tới mức dưới bích lắp cửa người phía trên là 1,2m;
- Lắp đặt bộ phận phân phối sao cho dòng chảy hướng lên phía trên;
- Lắp cửa người phía trên lại như cũ. Tiến hành hút chân không hệ thống nếu cần thiết theo yêu cầu khởi động nhà máy;

g. Khởi động hệ thống

Khởi động hệ thống được bắt đầu từ thời điểm nguyên liệu (Kerosene và dung dịch kiềm đã được đưa vào chứa trong thiết bị. Các bước chính khởi động hệ thống bao gồm:

- Kiểm tra mức dung dịch kiềm (6,6% khối lượng) trong thiết bị tách Naphthenic, thiết bị ô-xy hoá Mercaptans và mức nước trong thiết bị rửa có phù hợp không. Tiến hành hiệu chỉnh mức chất lỏng trong các thiết bị này tới giá trị phù hợp. Kiểm tra các thiết bị lọc, tiến hành vệ sinh nếu cần thiết;
- Tiến hành đưa xúc tác vào dung dịch kiềm theo các bước:
 - + Lắc đều các bình chứa xúc tác để đảm bảo xúc tác hoà tan đều không bị lắng đọng trong các thiết bị tàng trữ,
 - + Đổ hỗn hợp xúc tác vào ống nạp xúc tác. Ống nạp xúc tác phải được chứa đầy nước tránh sự thâm nhập của không khí vào bên trong hệ thống;
 - + Chạy bơm tuần hoàn thiết bị ô-xy hoá,
- Duy trì tốc độ tuần hoàn dung dịch kiềm trong thiết bị ô-xy hoá ở giá trị thích hợp;
- Mở van cung cấp nước, dung dịch kiềm 25⁰Bé vào hệ thống pha trộn trước khi bổ sung vào các thiết bị, tiến hành pha loãng dung dịch kiềm tới giá trị thích hợp cho quá trình xử lý trong các thiết bị;
- Bật bơm tuần hoàn thiết bị rửa bằng nước và duy trì ở lưu lượng tuần hoàn thích hợp. Tiến hành bổ sung nước cho hệ thống;
- Khởi động bơm tuần hoàn dung dịch kiềm trong thiết bị tách a-xít Naphthenic và duy trì tốc độ tuần hoàn ở giá trị thích hợp. Mở các van thích hợp để dung dịch kiềm tuần hoàn từ thiết bị ô-xy hoá sang. Mở van để thu gom dung dịch kiềm sau khi xử lý Naphthenic đi xử lý tiếp;
- Đuổi khí hệ thống bằng khí trơ. Không sử dụng CO₂, thông thường khí ni-tơ được sử dụng;

- Từ từ đưa Kerosene vào hệ thống đồng thời mở các van xả khí tại các vị trí cao nhất của thiết bị và hệ thống;
- Điều chỉnh hệ thống van để áp suất ra hệ thống trong khoảng thích hợp (thường trong khoảng 80 psig);
- Khởi động máy nén để cung cấp khí công nghệ cho hệ thống. Tiến hành cấp khí vào thiết bị trộn khí. Duy trì tốc độ cấp khí ở giá trị thích hợp;
- Hệ thống xử lý Kerosene bắt đầu đi vào hoạt động bình thường.

4.3.4. Xử lý RFCC Naphtha

4.3.4.1. Đặt vấn đề

Trong cân bằng vật chất Nhà máy lọc dầu, phân đoạn Naphtha từ phân xưởng cracking xúc tác cận (RFCC Naphtha) thường chiếm tới 50% tổng lượng các cấu tử pha xăng thương phẩm của nhà máy, vì vậy chất lượng của phân đoạn Naphtha này ảnh hưởng lớn đến chất lượng xăng thương phẩm. Phân đoạn RFCC Naphtha thu được từ quá trình cracking vì vậy chứa nhiều tạp chất hình thành trong quá trình bẻ gãy mạch cacbon. Các tạp chất chứa trong Naphtha là hợp chất lưu huỳnh (hydro sulfur-H₂S, Mercaptans), Phenol (ROH) làm ảnh hưởng chất lượng xăng thương phẩm nếu như phân đoạn này không được xử lý để tách các tạp chất này.

Để xử lý các tạp chất chứa trong phân đoạn này người ta có thể sử dụng sử dụng công nghệ xử lý bằng hydro hoặc phương pháp ngọt hoá (có dùng kiềm (NaOH) hoặc không dùng kiềm). Tùy theo yêu cầu về chất lượng xăng, tính chất nguyên liệu mà người ta áp dụng công nghệ xử lý nào.

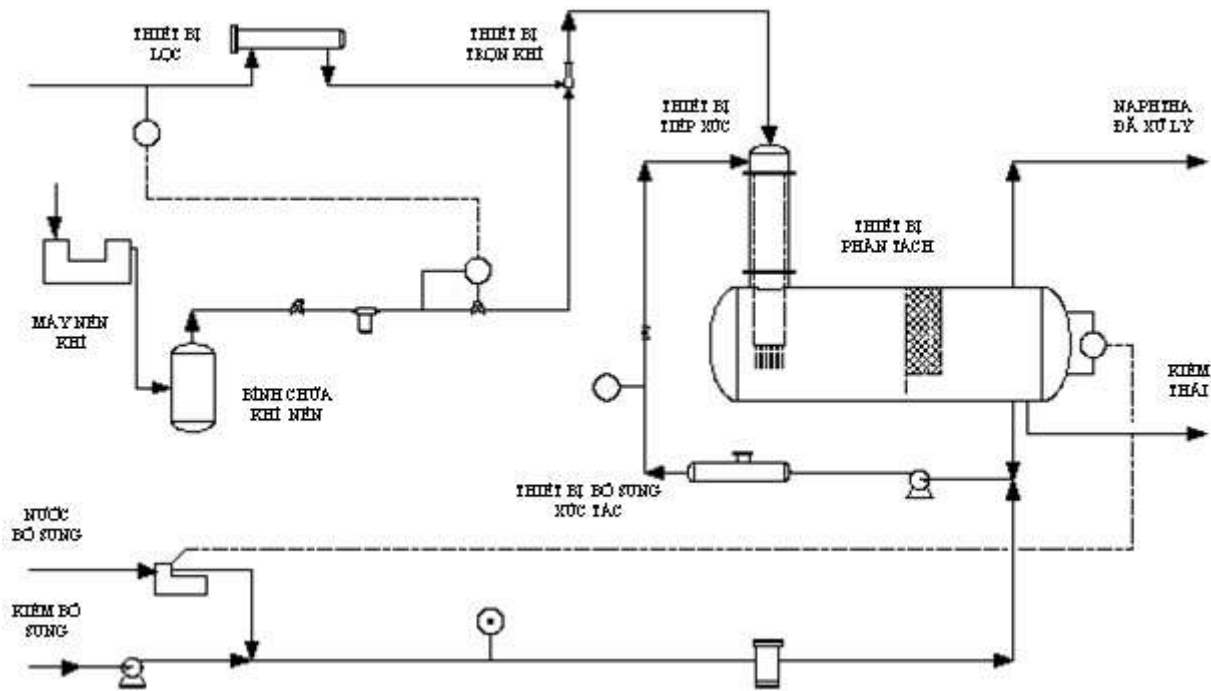
4.3.4.2. Xử lý Naphtha bằng kiềm

a. Quá trình công nghệ

Sơ đồ công nghệ.

Công nghệ xử lý Naphtha bằng phương pháp ngọt hoá thực chất chỉ làm thay đổi dạng của hợp chất lưu huỳnh mà ít làm thay đổi tổng lượng lưu huỳnh trong hydrocacbon. Phương pháp này cũng chỉ loại được tạp chất lưu huỳnh và Phenol mà không xử lý được các tạp chất khác. Tuy nhiên, do đặc điểm của Naphtha cracking chứa tạp chất lưu huỳnh là chính và công nghệ tương đối đơn giản, đầu tư thấp nên công nghệ này vẫn được áp dụng rộng rãi.

Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý phân đoạn FCC Naphtha được mô tả trong hình vẽ H-4.12. Theo sơ đồ này, Naphtha chưa xử lý được đưa qua thiết bị lọc để loại bỏ các hạt rắn kéo theo có kích thước lớn hơn 300 µm. Trước khi đi vào thiết bị tiếp xúc, dòng hydrocacbon được trộn thêm không khí nhờ bộ trộn khí lỏng lắp đặt trên đường ống.



Hình H-4-12- Sơ đồ công nghệ xử lý naphtha bằng kiềm

Sau khi trộn với không khí, Naphtha được đưa vào thiết bị tiếp xúc. Tại đây, hỗn hợp Naphtha, không khí cùng dung dịch kiềm được hoà trộn vào nhau và cùng chảy xuống phía dưới thiết bị. Trong quá trình chuyển động xuống phía dưới, các tạp chất H_2S , Mercaptans sẽ được tách ra khỏi pha hydrocarbon chuyển vào pha dung dịch kiềm. Tại đây, quá trình ô-xy hoá diễn ra để tạo ra $Na_2S_2O_3$ và DSO (RSSR). Pha hydrocarbon sau khi ra khỏi thiết bị tiếp xúc tách ra khỏi pha dung dịch kiềm đi vào lớp phân pha phía trên của thiết bị phân tách. Pha dung dịch kiềm tiếp tục chảy theo bó sợi dây đi xuống phía dưới thiết bị phân tách. Trong thiết bị phân tách pha, pha hydrocarbon được tách ra ở phía trên, pha dung dịch kiềm tách ra ở phía dưới của thiết bị. Để tách các hạt kiềm còn kéo theo pha hydrocarbon, trong thiết bị phân tách pha, người ta lắp đặt một lớp đệm carbon để loại bỏ tạp chất này. Dung dịch kiềm ở phía dưới thiết bị phân tách được bơm tuần hoàn một phần trở lại thiết bị tiếp xúc. Dung dịch kiềm thường xuyên được bổ sung bằng dung dịch kiềm mới để bù đắp lượng kiềm đã tham gia phản ứng. Một phần dung dịch kiềm sau xử lý được đưa tới thiết bị trung hoà kiềm trong nhà máy.

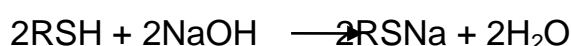
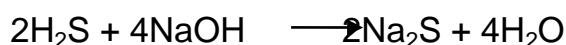
Việc rút dung dịch kiềm ra khỏi thiết bị phân tách pha theo từng mẻ mà không thực hiện liên tục. Mức chất lỏng trong thiết bị phân tách phải ở mức tối thiểu cho phép. Dung dịch kiềm được thay thế khi hàm lượng $NaOH$ trong dung dịch thấp hơn 4% khối lượng. Khi bổ sung dung dịch kiềm mới đồng thời cũng bổ sung xúc tác vào dung dịch tới tỷ lệ thích hợp cho phản ứng ô-xy hoá. Nước

và dung dịch kiềm được cấp vào thiết bị qua hệ thống bơm chuyên dụng. Để chống hiện tượng đóng cặn khi quá trình bảo quản trong bể chứa, người ta đưa vào pha hydrocacbon một lượng chất chống ô-xy hoá.

Cơ chế quá trình công nghệ và các yếu tố ảnh hưởng

Cơ chế quá trình

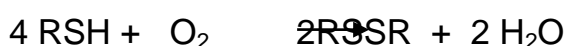
Mục đích chính của quá trình xử lý Naphtha bằng kiềm là chuyển hợp chất Mercaptans về dạng disulfides không gây mùi cho sản phẩm. Ngoài ra, quá trình xử lý còn loại bỏ một số tạp chất khác như hydro sulfur (H_2S) và Phenol. Trong quá trình tiếp xúc giữa pha hydrocacbon và dung dịch kiềm trong thiết bị tiếp xúc, các tạp chất H_2S và Mercaptans (RHS) được tách từ pha hydrocacbon sang pha dung dịch kiềm để tạo thành các hợp chất sodium mercaptide (NaSR) và Natri sulfide (Na_2S). Tiếp đó ô-xy chứa trong pha hydrocacbon khuếch tán vào pha kiềm để ôxy hoá tiếp các hợp chất vừa tạo ra thành các dạng hợp chất bền vững hơn. Phản ứng ô-xy hoá NaSR và Na_2S xảy ra với sự tham gia của xúc tác. Natri sulfide Na_2S bị ô-xy hoá tạo thành Natri thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) còn NaSR thì ô-xy hoá thành dạng disulfide oil (DSO) không hoà tan trong dung dịch nước. Do khả năng hoà tan trong dung dịch nước khác nhau $Na_2S_2O_3$ ở lại pha dung dịch kiềm còn DSO sẽ khuếch tán trở lại pha hydrocacbon. Chính vì nguyên nhân này mà xử lý Naphtha bằng kiềm chỉ làm thay đổi dạng hợp chất của lưu huỳnh mà ít làm thay đổi tổng lượng lưu huỳnh chứa trong hydrocacbon. Các phản ứng hoá học diễn ra trong quá trình tách H_2S và Mercaptans (RHS) từ pha hydrocacbon diễn ra như sau:



Quá trình ô-xy hoá tiếp theo diễn ra theo phản ứng sau:



Từ các phản ứng trên cho thấy quá trình xử lý H_2S và Mercaptans có thể tóm tắt bằng các phản ứng thu gọn sau:



Phản ứng tách H_2S và ôxy hoá hợp chất này diễn ra với tốc độ cao hơn so với phản ứng tách và ôxy hoá Mercaptans. Các Mercaptans có khối lượng phân tử nhẹ thì tốc độ phản ứng diễn ra nhanh hơn so với các phân tử nặng. Quá trình ô-xy hoá sẽ hoàn nguyên lại một phần lượng kiềm đã tiêu thụ giai đoạn trước đó (quá trình ô-xy hoá Na_2S chỉ hoàn nguyên 50% số số NaOH đã

tiêu thụ, quá trình ô-xy hoá RSH hoàn nguyên 100% lượng NaOH đã tiêu thụ). Điểm lưu ý là quá trình ôxy hoá tạo ra một lượng nước làm loãng pha dung dịch kiềm, vì vậy sau một thời gian cần phải thay thế dung dịch kiềm bằng dung dịch mới để đảm bảo nồng độ thích hợp cho phản ứng xảy ra đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm.

Do trong không khí có chứa lượng CO₂, vì vậy một lượng NaOH sẽ bị tiêu hao theo phản ứng:



Tuy nhiên, tốc độ không khí nạp vào nguyên liệu không nhiều, vì vậy, lượng NaOH tiêu hao cho quá trình này không quá lớn và Na₂CO₃ tạo thành cũng không ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm và quá trình tách tạp chất. Nếu trong pha hydrocacbon có chứa Phenol thì hợp chất này sẽ bị xử lý theo phản ứng:



Phản ứng khử phenol sẽ diễn ra cho tới điểm cân bằng. Phản ứng tách Phenol không làm ảnh hưởng đến quá trình tách và ô-xy hóa Mercaptans cũng như H₂S do tính axit của các hợp chất này cao hơn nhiều so với Phenol.

Các yếu tố ảnh hưởng

Nồng độ của NaOH

Dung dịch kiềm sử dụng cho quá trình ô-xy hóa được dùng theo mẻ. Nồng độ dung dịch kiềm ban đầu thích hợp là khoảng 20⁰ Bé, do không có dung dịch kiềm bổ sung liên tục nên dung dịch kiềm sẽ bị loãng dần do lượng nước tạo ra trong quá trình ô-xy hóa và do bị tiêu hao một phần vào phản ứng tách H₂S và một số phản ứng phụ khác. Nếu nồng độ NaOH trong dung dịch kiềm xuống quá thấp thì hiệu quả tách Mercaptans không cao, hàm lượng Mercaptans trong sản phẩm sẽ dần tăng lên. Nồng độ NaOH trong dung dịch tối thiểu đạt 4% khối lượng. Khi nồng độ kiềm thấp cần phải tiến hành thay thế bằng dung dịch mới. Một phần dung dịch kiềm được loại bỏ và đưa tới thiết bị trung hòa kiềm trong nhà máy. Dung dịch kiềm mới sẽ được bổ sung bằng dung dịch có nồng độ cao hơn để nâng cao nồng độ NaOH trong thiết bị.

Quá trình thay thế dung dịch kiềm không làm gián đoạn hoạt động chung của toàn bộ hệ thống. Dung dịch kiềm trước tiên được lấy ra tới mức thấp nhất cho phép trong khi quá trình xử lý vẫn tiếp tục được thực hiện. Lượng dung dịch kiềm lấy ra lập tức được bổ sung bằng dung dịch kiềm mới tới mức chất lỏng hoạt động bình thường của thiết bị. Thời gian cho một chu kỳ thay dung dịch tùy

thuộc vào hàm lượng H_2S và CO_2 có trong nguyên liệu Naphtha. Lượng tạp chất này càng nhiều thì thời gian phục vụ của một mẻ kiềm càng ngắn.

Lưu lượng dòng Hydrocacbon và tốc độ tuần hoàn dung dịch kiềm

Về nguyên tắc, tốc độ tuần hoàn dung dịch kiềm càng cao thì tốc độ tách Mercaptans càng cao. Tuy nhiên, tốc độ dòng kiềm càng cao thì càng làm tăng lượng dung dịch kiềm kéo theo pha hydrocacbon gây khó khăn cho việc phân tách sau này. Vấn đề quan trọng là cần phải xác định vận tốc tuần hoàn dung dịch kiềm tối ưu tương ứng với công suất xử lý Naphtha. Giá trị tối ưu thường được xác định trong khi vận hành thử nghiệm thiết bị. Để tăng tính linh động của thiết bị xử lý, công suất của các máy bơm cần được thiết kế lắp đặt với công suất dư so với yêu cầu hoạt động bình thường.

Xúc tác

Xúc tác giữ vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy tốc độ ô-xy hóa Mercaptans thành dạng disulfides (DSO), nồng độ xúc tác trong dung dịch kiềm thích hợp thường vào khoảng 200-300ppm khối lượng. Trong quá trình hoạt động, xúc tác sẽ bị dần mất hoạt tính hoặc mất mát như bị kéo theo sản phẩm, vì vậy, cần phải tiến hành bổ sung xúc tác liên tục cho dung dịch kiềm. Xúc tác được bổ sung hàng ngày, khối lượng tùy thuộc vào nguyên liệu, giá trị tối ưu được xác định khi vận hành.

Tốc độ nạp không khí

Lượng không khí nạp vào Naphtha, về nguyên tắc, không ảnh hưởng nhiều đến quá trình ngọt hóa. Tuy nhiên, không nên để lượng khí quá dư trong Naphtha so yêu cầu cho quá trình ô-xy hóa. Lượng không khí dư quá nhiều dưới áp suất của hệ thống có thể hình thành các túi khí trong thiết bị tiếp xúc ảnh hưởng xấu đến hoạt động của thiết bị này. Ngoài ra, lượng khí dư quá nhiều dẫn đến tiêu hao NaOH trong dung dịch kiềm (do phản ứng CO_2 với NaOH) và mất mát sản phẩm tại bể tàng trữ. Tốc độ nạp không khí vào Naphtha dựa vào lưu lượng dòng Naphtha cần xử lý, hàm lượng tạp chất H_2S , Mercaptans,... chứa trong nguyên liệu.

Nạp nước bổ sung

Trong quá trình hoạt động, nồng độ dung dịch kiềm bị chi phối bởi hai yếu tố: khả năng pha loãng dung dịch do quá trình ô-xy hóa Mercaptans và khả năng cô đặc do pha hydrocacbon hấp thụ nước trong dung dịch. Như đã biết, quá trình ô-xy hóa Mercaptans giải phóng nước làm loãng dung dịch kiềm, trong khi đó dung dịch lại bị cô đặc lại do hydrocacbon khô có khuynh hướng hấp thụ nước. Nếu tốc độ quá trình hấp thụ nước vượt quá tốc độ pha loãng thì

dẫn đến hiện tượng dung dịch mất dần nước và hậu quả là nồng độ dung dịch kiềm sẽ tăng dần. Khi nồng độ NaOH và các muối hòa tan khác trong dung dịch tăng lên sẽ làm tăng độ nhớt của dung dịch làm ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình và tăng lượng tạp chất kéo theo pha hydrocacbon. Để khắc phục hiện tượng này, nước sạch luôn được bổ sung để điều chỉnh hàm lượng NaOH trong dung dịch phù hợp cho quá trình hoạt động.

Nhiệt độ và áp suất

Áp suất tối thiểu cho hệ thống là khoảng 8Kg/cm^2 . Áp suất tối thiểu được quy định nhằm đảm bảo lượng không khí hòa tan trong Naphtha đủ để thực hiện quá trình ô-xy hóa diễn ra thuận lợi. Tổn thất áp suất trong thiết bị không được vượt quá $0,7\text{Kg/cm}^2$, nếu vượt quá giá trị này sẽ ảnh hưởng nghiêm trọng đến hiệu quả của quá trình do ảnh hưởng đến việc phân phối dòng không đồng đều.

Nhiệt độ tiến hành quá trình càng cao càng thuận lợi cho quá trình ô-xy hóa (ngọt hóa), tuy nhiên, nhiệt độ cao lại làm giảm quá trình tách Mercaptans từ pha hydrocacbon sang pha dung dịch kiềm. Nhiệt độ và nồng độ dung dịch kiềm là những thông số công nghệ qua trọng cần phải được giám sát và điều chỉnh trong quá trình hoạt động. Nhiệt độ dung dịch không được thấp hơn 15°C và nồng độ dung dịch không vượt quá 10° Bé để tránh kết tinh hạt rắn trong dung dịch.

b. Cấu tạo thiết bị

Hệ thống xử lý Naphtha cracking (RFCC Naphtha) bằng kiềm bao gồm các thiết bị chính sau:

- Thiết bị tiếp xúc;
- Thiết bị phân tách pha;
- Các thiết bị phụ: ống nạp xúc tác, thiết bị trộn khí, máy nén khí, các máy bơm,...

Thiết bị tiếp xúc

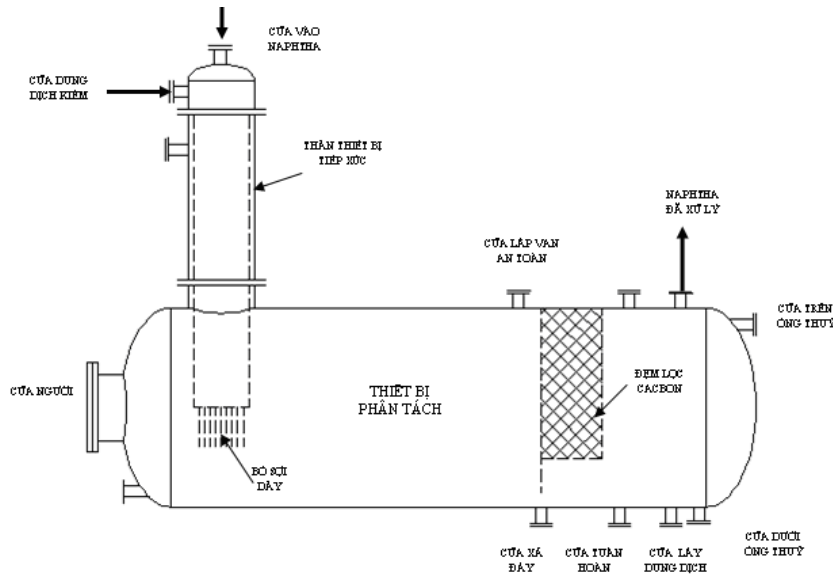
Thiết bị tiếp xúc sử dụng trong công nghệ xử lý Naphtha bằng kiềm là thiết bị tiếp xúc kiểu sợi như trong các quá trình xử lý LPG và Kerosene bằng kiềm. Thiết bị tiếp xúc cũng được gắn chồng lên thiết bị phân tách pha để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình công nghệ và tiết kiệm diện tích lắp đặt. Nguyên lý hoạt động của dạng thiết bị này đã được trình bày ở các mục trên của giáo trình này (công nghệ xử lý LPG bằng kiềm) vì vậy không đề cập thêm. Cấu tạo của thiết bị tiếp xúc được mô tả trong hình vẽ H-4.13.

Thiết bị tiếp xúc về bản chất là một dạng thiết bị phản ứng đặc biệt có nhiệm vụ tách Mercaptans và H_2S ra khỏi Naphtha và thực hiện ô-xy hoá các chất độc hại này về dạng không độc hại và có liên kết bền vững hơn.

Thiết bị phân tách pha

Thiết bị phân tách pha là dạng thiết bị hoạt động theo nguyên lý phân tách hỗn hợp các chất lỏng không hoà tan vào nhau có khối lượng riêng khác nhau. Các chất lỏng này được phân thành các lớp riêng biệt, trình tự của các lớp phụ thuộc vào khối lượng riêng và các lớp này được tách ra ngoài theo các đường khác nhau. Trong thiết bị phân tách pha, pha hydrocacbon có khối lượng riêng nhỏ hơn được tách ra ở lớp trên của thiết bị, còn pha dung dịch kiềm có khối lượng riêng lớn hơn được tách ra ở phía đáy thiết bị. Thiết bị phân tách pha sử dụng trong xử lý Naphtha bằng kiềm là dạng thiết bị nằm ngang. Thiết bị có kích thước thích hợp với thời gian lưu đủ lớn cho quá trình phân tách pha diễn ra một cách triệt để. Tuy nhiên, dù thời gian lưu thiết bị đủ lớn thì vẫn có một lượng kiềm nhất định kéo theo pha hydrocacbon. Mặt khác, nếu thiết bị có thời gian quá lớn dẫn đến kích thước thiết bị lớn và do đó đầu tư tốn kém hơn nhưng hiệu quả tách các tạp chất chưa hẳn đã đáp ứng được yêu cầu về chất lượng sản phẩm. Chính vì vậy, để giảm thiểu kích thước của thiết bị và tăng cường hiệu quả tách các tạp chất kéo theo pha hydrocacbon, một lớp đệm cacbon được lắp đặt bên trong thiết bị phân tách pha để tách nốt các hạt dung dịch kiềm kếp theo.

Để điều khiển mức chất lỏng trong thiết bị, thiết bị phân tách bố trí các đường ống lắp đặt ống thủy quan sát mức chất lỏng và nối với các cảm biến điều khiển mức. Do thiết bị có chứa một lượng hydrocacbon tương đối lớn, vì vậy, phía đỉnh của thiết bị có đường ống để lắp van an toàn để xả hydrocacbon vào hệ thống cột đuốc trong trường hợp cần thiết. Phía dưới đáy thiết bị hàng loạt các cửa xả đáy, cửa tuần hoàn dung dịch kiềm và cửa lấy dung dịch kiềm không đạt tiêu chuẩn về nồng độ $NaOH$ đi xử lý (chuyển tới thiết bị trung hoà). Cấu tạo chi tiết của thiết bị phân tách pha được mô tả trong hình vẽ H-4.13.



Hình H-4.13- Cấu tạo thiết bị tiếp xúc và phân tách pha

4.3.4.3. Xử lý Naphtha không sử dụng kiềm

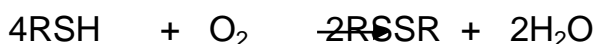
Như đã thảo luận, quá trình xử lý các sản phẩm hydrocacbon bằng kiềm nói chung có những ưu điểm nhất định là công nghệ đơn giản, tuy nhiên, công nghệ xử lý này cũng gặp phải những vấn đề khó khăn trong việc giải quyết lượng kiềm thải tương đối lớn sau quá trình xử lý. Lượng kiềm thải lớn không chỉ ảnh hưởng đến chi phí vận hành, hiệu quả kinh tế mà còn ít nhiều ảnh hưởng đến môi trường. Chính vì vậy mà một số Nhà công nghệ đã phát triển công nghệ xử lý Naphtha cracking (RFCC/FCC Naphtha) không sử dụng kiềm. Trong số các Nhà công nghệ này, Nhà bản quyền công nghệ UOP được xem là có công nghệ tiên phong. Công nghệ xử lý Naphtha không dùng kiềm là dạng công nghệ Merox do UOP phát triển để kiểm soát hàm lượng Mercaptans trong Naphtha và trong xăng. Công nghệ Merox không sử dụng NaOH nhờ sử dụng loại xúc tác đặc biệt có hoạt tính cao và hệ thống thiết bị hoạt hoá xúc tác. Nhờ vậy mà quá trình ô-xy hoá Mercaptans chỉ cần thực hiện trong môi trường kiềm rất yếu (ammonia). Công nghệ xử lý Naphtha không sử dụng NaOH này có thể áp dụng để xử lý Naphtha nhẹ, Naphtha nặng và khí.

a. Quá trình công nghệ

Nguyên lý quá trình

Phương pháp xử lý Naphtha không sử dụng kiềm (Caustic-free Technology) dựa trên quá trình ô-xy hoá Mercaptans (thiols) có sự tham gia của xúc tác trong môi trường ammonia. Naphtha được đưa vào thiết phản ứng ô-xy hóa Mercaptan với sự có mặt của xúc tác trong môi trường ammonia. Trong

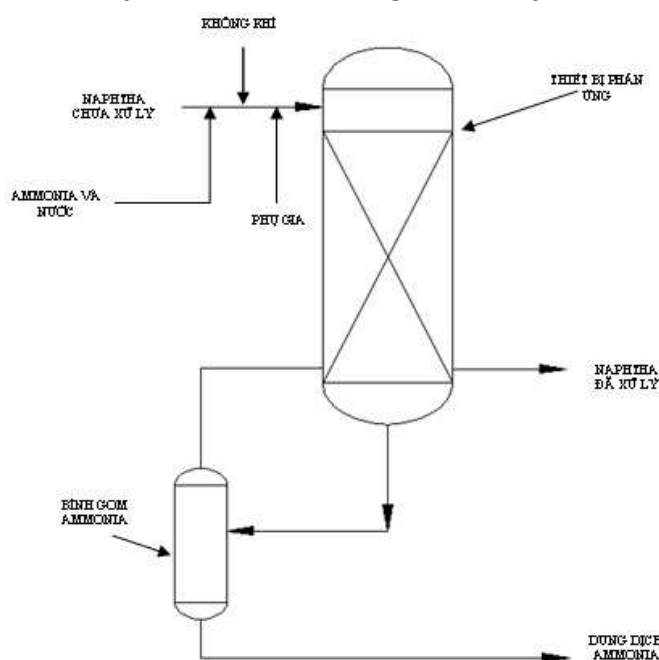
thiết bị này, quá trình ôxy hoá Mercaptans xảy ra và tạo ra hợp chất lưu huỳnh dạng không hoạt tính, bền vững hơn (disulfides) theo phản ứng:



Hợp chất disulfides tạo thành sau phản ứng vẫn tồn tại trong Naphtha, vì vậy cũng như phương pháp xử lý bằng kiềm, phương pháp xử lý này cũng không làm thay đổi tổng hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm mà chỉ làm giảm hàm lượng lưu huỳnh hoạt tính cao (Mercaptans) trong hydrocacbon.

Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý Naphtha không sử dụng kiềm được mô tả trong hình H-4.14. Theo sơ đồ công nghệ này, Naphtha chưa xử lý được trộn cùng với dung dịch nước ammonia, không khí và phụ gia trước khi đưa vào thiết bị phản ứng. Hỗn hợp nguyên liệu và dung dịch ammonia khi đi qua lớp đệm xúc tác sẽ xảy ra quá trình ô-xy hoá Mercaptans theo phản ứng như trình bày ở phần trên để tạo ra disulfides. Hỗn hợp hydrocacbon và nước ammonia đi ra khỏi lớp đệm xúc tác và thu về phía dưới của thiết bị phản ứng. Naphtha đã được xử lý tách ra riêng biệt nhờ một lớp đệm cacbon, còn dung dịch nước ammonia được thu gom về bình chứa ở phía dưới đáy thiết bị phản ứng rồi được bơm tới thiết bị xử lý nước chua trong nhà máy.



Hình H-4.14 Sơ đồ công nghệ xử lý naphtha không sử dụng kiềm (NaOH)

b Cấu tạo thiết bị

Thiết bị xử lý Naphtha không sử dụng kiềm có cấu tạo rất đơn giản, chỉ bao gồm một tháp phản ứng và một bình thu gom dung dịch ammonia.

Thiết bị phản ứng

Thiết bị phản ứng là trái tim trong sơ đồ công nghệ xử lý Naphtha không sử dụng kiềm. Thiết bị phản ứng sử dụng trong công nghệ này là thiết bị phản ứng kiểu đứng có lớp đệm xúc tác cố định. Xúc tác sử dụng trong công nghệ này là Merox N₀ 21 do UOP phát triển. Đây là loại xúc tác có hoạt tính cao vì vậy quá trình ô-xy hoá Mercaptans chỉ cần thực hiện trong môi trường kiềm yếu (ammonia). Phía dưới của thiết bị phản ứng người ta lắp một lớp đệm cacbon để phân tách riêng biệt pha hydrocacbon và dung dịch ammonia.

Bình thu gom dung dịch ammonia

Vì lượng dung dịch ammonia tương đối ít nên cần phải có thiết bị thu gom trước khi chuyển tới thiết bị xử lý nước chua. Thiết bị thu là bình hình trụ có kích thước phù hợp để thu gom lượng chất lỏng đủ để vận chuyển bằng bơm.

c. Một số ưu điểm phương pháp không sử dụng kiềm

Công nghệ xử lý Naphtha không sử dụng kiềm có một số ưu điểm:

- Môi trường thực hiện quá trình xử lý không có tính ăn mòn cao, nhiệt độ và áp suất thấp, vì vậy, thiết bị được chế tạo từ thép cacbon thường cho phép giảm được chi phí đầu tư ban đầu;
- Không gặp phải vấn đề xử lý lượng kiềm dư tương đối lớn sản sinh trong quá trình xử lý, do vậy, cho phép giảm được chi phí vận hành, nâng cao hiệu quả kinh tế và ít nhiều góp phần bảo vệ môi trường;
- Chi phí vận hành thấp do giá của xúc tác, hoá phẩm, năng lượng sử dụng thấp;
- Do quá trình ô-xy hoá thực hiện trong môi trường kiềm yếu (ammonia) nên chỉ một lượng nhỏ phenol bị ô-xy hoá, vì vậy, không làm giảm trị số Octan của Naphtha (Phenol có trị số Octan cao);
- Thiết bị vận hành tương đối đơn giản.

4.3.4.4. Chất lượng sản phẩm

Tùy theo tính chất nguyên liệu ban đầu, chất lượng xăng thương phẩm và tính chất của các cấu tử pha xăng khác mà chất lượng của Naphtha sau xử lý có những yêu cầu khác nhau. Tuy nhiên, trong thực tế, Naphtha sau khi xử lý tối thiểu phải đáp ứng được các yêu cầu sau:

- Hàm lượng Mercaptans (RHS) tính theo lưu huỳnh: 5ppm khối lượng;
- Hàm lượng NaOH tính theo Na⁺: 1ppm khối lượng;
- Chỉ tiêu ăn mòn tấm đồng: 1

4.3.4.5. Vận hành thiết bị

Vận hành thiết bị xử lý Naphtha được trình bày dưới đây áp dụng cho công nghệ xử lý bằng kiềm. Công tác khởi động hệ thống thiết bị là công việc khó khăn, phức tạp nhất trong vận hành đòi hỏi người vận hành phải có kỹ năng vận hành tốt. Vì vậy, phần này của giáo trình sẽ chỉ tập trung chủ yếu vào các bước để khởi động thiết bị.

a. Chuẩn bị khởi động

Trước khi tiến hành chạy thử thiết bị cần tiến hành công tác kiểm tra, hiệu chỉnh lần cuối để việc khởi động hệ thống không gặp phải sự cố. Công tác chuẩn bị bao gồm các công việc chính:

- Kiểm tra để đảm bảo rằng tất cả các van xả đáy, van nối vào thiết bị đã được đóng kín;
- Tiến hành đuổi không khí ra khỏi hệ thống. Khí trơ sẽ được sử dụng để đuổi không khí, không sử dụng khí CO₂;
- Kiểm tra để đảm bảo rằng các van chặn đường ống dẫn hydrocacbon vào thiết bị đã được đóng kín;
- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các đường nối tất van điều khiển đã được đóng kín, các controller được chuyển về chế độ chỉnh tay và đặt ở chế độ van đóng;
- Cách ly hoàn toàn các bơm kiềm;
- Các lưới lọc phải được tháo ra vệ sinh sạch sẽ;

b. Nạp Naphtha và dung dịch NaOH vào hệ thống

- Mở từ từ van cấp Naphtha qua thiết bị lọc điền đầy hệ thống xử lý. Naphtha được đưa vào đầy thiết bị phân tách pha và cho chảy ra ở phía đỉnh thiết bị. Điều chỉnh hệ thống duy trì áp suất dòng Naphtha ra khỏi thiết bị. Áp suất hệ thống duy trì trong khoảng 2Kg/cm² trong suốt quá trình điền đầy hệ thống bằng Naphtha.
- Xả khí trong hệ thống qua các van xả ở các điểm cao nhất của thiết bị phân tách pha và thiết bị tiếp xúc.
- Đóng van cấp Naphtha vào hệ thống khi Naphtha điền đầy hệ thống.
- Mở van cấp dung dịch kiềm vào cửa hút của bơm tuần hoàn kiềm;
- Cấp kiềm vào thiết bị phân tách pha tới mức thích hợp;
- Mở các van để nối thông đường ống tuần hoàn dung dịch kiềm từ bình phân tách tới thiết bị tiếp xúc;
- Ngừng cấp dung dịch kiềm vào hệ thống, bắt đầu khởi động bơm để tuần hoàn dung dịch kiềm từ thiết bị phân tách pha tới thiết bị tiếp xúc. Tiến hành tuần hoàn dung dịch kiềm liên tục trong khoảng thời gian 24

giờ. Giữa khoảng thời gian này, tạm ngừng tuần hoàn để kiểm tra hoạt động của các bơm;

- Bổ sung hoặc tháo bớt dung dịch kiềm trong hệ thống để điều chỉnh mức chất lỏng trong thiết bị.
- Cứ sau mỗi 8 giờ tạm ngừng tuần hoàn dung dịch kiềm để kiểm tra các lưới lọc cửa hút của bơm để loại bỏ cặn bẩn;
- Sau 24 giờ tuần hoàn, ngừng bơm tuần hoàn, làm vệ sinh các thiết bị lọc và chuẩn bị khởi động thiết bị;

c. Khởi động hệ thống

Khởi động thiết bị được bắt đầu từ khi nguyên liệu (Naphtha) và dung dịch kiềm đã được đưa vào chứa trong hệ thống ở mức độ phù hợp. Các bước cơ bản khởi động thiết bị xử lý Naphtha bằng kiềm bao gồm:

- Hiệu chỉnh lại mức dung dịch kiềm trong thiết bị tới mức thích hợp nếu mức chất lỏng cao hoặc thấp hơn so yêu cầu vận hành;
- Mở van cấp nguyên liệu Naphtha vào hệ thống, tốc độ nạp nguyên liệu vào hệ thống phải chậm để tránh hiện tượng sốc thủy lực cho thiết bị tiếp xúc;
- Khởi động bơm để chuyển Naphtha đã xử lý về kho chứa;
- Bắt đầu đưa không khí trộn vào Naphtha trước khi đưa vào thiết bị tiếp xúc, điều chỉnh tốc độ khí trộn thích hợp nhờ van điều khiển;

Từ thời điểm này, hệ thống xử lý Naphtha bắt đầu bước vào giai đoạn vận hành bình thường.

4.3.5. Câu hỏi và bài tập

1. Hãy cho biết mục đích quá trình làm sạch sản phẩm, các tạp chất chính tồn tại trong các sản phẩm dầu mỏ;
2. Hãy cho biết các công nghệ cơ bản để làm sạch sản phẩm trong công nghiệp chế biến dầu khí, ưu nhược điểm của từng giải pháp công nghệ này;
3. Trình bày đặc điểm công nghệ xử lý bằng hydro, các quá trình loại tạp chất chính;
4. Trình bày đặc điểm công nghệ xử lý có sử dụng kiềm, các quá trình khử tạp chất chính;
5. Trình bày đặc điểm công nghệ xử lý không sử dụng kiềm, các quá trình khử tạp chất chính;
6. Các tạp chất chính cần loại bỏ chứa trong khí hóa lỏng (LPG), cơ chế loại bỏ các tạp chất này. Trình bày sơ đồ công nghệ xử lý LPG.

7. Trình bày các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình loại tạp chất LPG bằng kiềm.
8. Hãy liệt kê các thiết bị chính của công nghệ xử lý LPG bằng kiềm;
9. Hãy cho biết nhược điểm của phương pháp tăng bề mặt tiếp xúc pha truyền thống trong quá trình xử lý. Trình bày tóm tắt nguyên lý hoạt động của thiết bị tiếp xúc dựa trên nguyên tắc phân tán mới;
10. Các tạp chất chính cần loại bỏ chứa trong phân đoạn Kerosene, cơ chế loại bỏ các tạp chất này bằng kiềm. Trình bày sơ đồ công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm;
11. Trình bày các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình loại tạp chất trong Kerosene bằng kiềm;
12. Hãy liệt kê các thiết bị chính trong sơ đồ công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm;
13. Các tạp chất chính cần loại bỏ chứa trong phân đoạn Naphtha cracking, cơ chế loại bỏ các tạp chất này bằng kiềm. Trình bày sơ đồ công nghệ xử lý Naphtha bằng kiềm;
14. Trình bày các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình loại tạp chất trong Naphtha cracking bằng kiềm;
15. Hãy liệt kê các thiết bị chính trong sơ đồ công nghệ xử lý Naphtha cracking bằng kiềm;
16. Mục đích của quá trình rửa Kerosene bằng nước sau khi ra khỏi thiết bị ô-xy hoá trong công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm;
17. Mục đích của quá trình sấy Kerosene bằng muối, nguyên lý hoạt động của quá trình này;
18. Mục đích của quá trình lọc Kerosene bằng đất sét. Nguyên lý hoạt động của quá trình;
19. Hãy cho biết mục đích của các lớp đệm các bon lấp đặt trong thiết bị phân tách pha của thiết bị xử lý Naphtha, LPG bằng kiềm;
20. Hãy cho biết tại sao có thể thực hiện được quá trình ô –xy hoá Mercaptans chứa trong pha hydrocacbon trong thiết bị phản ứng quá trình công nghệ xử lý Naphtha không sử dụng kiềm (NaOH).

BÀI 5. THIẾT BỊ CHƯNG CÁT

Mã bài: HD I5

Giới thiệu.

Dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ là hỗn hợp đồng nhất của nhiều cấu tử. Mỗi một cấu tử hay một khoảng các cấu tử có một ứng dụng khác nhau. Việc phân chia các cấu tử này thành các phân đoạn riêng biệt cho các mục đích sử dụng là một công việc quan trọng trong công nghệ chế biến dầu khí. Để phân chia các cấu tử (hay một khoảng các cấu tử) ra thành các sản phẩm riêng biệt về nguyên tắc có nhiều giải pháp công nghệ như: chưng luyện, hấp thụ, trích ly,... Tuy nhiên, phương pháp chưng luyện vẫn là phương pháp phân chia hỗn hợp đồng nhất kinh tế và hiệu quả nhất được áp dụng trong lĩnh vực chế biến dầu khí.

Quá trình chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí rất phức tạp và có nhiều đặc thù riêng. Nguyên lý của quá trình chưng cất đã được đề cập trong phần chuyển khối của giáo trình " Quá trình và thiết bị", tuy nhiên ở các tài liệu này mới chỉ giới thiệu nguyên lý chung áp dụng cho các quá trình chưng cất đơn giản, đặc biệt, chưa đề cập đến cấu tạo các thiết bị chưng cất sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí. Trong khuôn khổ của bài học này sẽ giới thiệu nguyên tắc chưng luyện và cấu tạo của thiết bị chưng cất sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí. Với mục đích giúp học sinh tiếp cận gần hơn với thực tế, một số quá trình chưng cất quan trọng cũng sẽ được đề cập tới.

Mục tiêu thực hiện.

Học xong bài này học viên có năng lực:

- Mô tả được cấu tạo chung tháp chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí
- Mô tả được sơ đồ công nghệ, cấu tạo tháp chưng luyện áp suất thường,
- Mô tả được sơ đồ công nghệ, cấu tạo tháp chưng luyện áp suất chân không.
- Mô tả được sơ đồ, cấu tạo tháp chưng cất trong một số phân xưởng Cracking và một số phân xưởng khác như Reforming, NHT, CCR.
- Mô tả được các phương thức điều khiển các thông số công nghệ trong tháp chưng luyện.
- Nhận biết được các dạng đĩa, tháp chưng luyện trong thực tế.
- Vận hành được thiết bị chưng luyện trong phòng thí nghiệm .

Nội dung chính:

- Nguyên lý hoạt động, cấu tạo chung của tháp chưng luyện trong công nghiệp chế biến dầu khí;
- Các dạng tháp chưng luyện dạng đĩa và dạng đệm;
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động tháp chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển;
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động tháp chưng cất chân không;
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động tháp chưng cất chính trong phân xưởng cracking;
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động tháp chưng cất trong một số công nghệ quan trọng: Reforming, Xử lý Naphtha bằng hydro.
- Nguyên lý điều khiển hoạt động của tháp chưng luyện.

5.1. VAI TRÒ THIẾT BỊ CHƯNG CẤT VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

5.1.1. Vai trò thiết bị chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí

Thiết bị chưng cất giữ một vai trò quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí. Hầu hết các quá trình phân tách hỗn hợp lỏng đồng nhất ra thành các phân đoạn trong các quá trình công nghệ đều sử dụng phương pháp chưng cất. Khởi đầu cho mọi quá trình chế biến dầu thô là quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển. Dầu thô khi qua thiết bị chưng cất ở áp suất khí quyển, các phân đoạn dầu mỏ mới được tách ra thành các sản phẩm (Kerosene, phân đoạn Diesel-LGO) hoặc sản phẩm trung gian làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo như cặn chưng cất, phân đoạn Naphtha, LPG,...

Với các quá trình chế biến quan trọng khác (cracking xúc tác, reforming, isome hoá và các quá trình xử lý bằng hydro), sau khi thực hiện quá trình chế biến hoá học, hỗn hợp hydrocacbon đều phải được đưa tới thiết bị chưng cất để phân chia thành các phân đoạn khác nhau.

5.1.2. Đối tượng nghiên cứu

Nguyên lý chung của quá trình chưng cất đã được đề cập ít nhiều trong giáo trình "Quá trình và thiết bị công nghệ hoá", tuy nhiên, trong các chương trình này chưa đề cập đến cụ thể quá trình chưng cất các sản phẩm dầu mỏ. Dầu mỏ là hỗn hợp của hàng ngàn cấu tử, vì vậy, quá trình chưng cất dầu mỏ và các phân đoạn dầu mỏ rất phức tạp và có những đặc thù riêng biệt cần phải được nghiên cứu, tìm hiểu phát triển thêm ngoài các kiến thức chung về chưng luyện. Mặt khác, để học viên có đủ kiến thức về lý thuyết và thực hành thì cần phải được học tập từng quá trình cụ thể về cả nguyên lý hoạt động và cấu tạo thiết bị nhằm hỗ trợ cho việc hình thành kỹ năng vận hành sau khi kết thúc

chương trình đào tạo. Từ những phân tích trên và mục tiêu đào tạo, trong phạm vi của bài học này sẽ tập trung vào nguyên lý và cấu tạo thiết bị đặc trưng trong công nghiệp chế biến dầu khí.

5.2. NGUYÊN LÝ QUÁ TRÌNH CHưng CẮT DẦU MỎ

5.2.1. Tính chất dầu thô

Để có cơ sở cho tính toán, thiết kế công nghệ và lựa chọn thiết bị chưng cất trước hết cần phải hiểu được những tính chất cơ bản của nguyên liệu và các thông số cơ bản của nguyên liệu là cơ sở cho việc tính toán lựa chọn thiết bị. Các tính chất hoá lý là các tính chất quan trọng phục vụ cho tính toán thiết bị chưng cất, tính chất hoá học của dầu giúp cho tính toán các quá trình chế biến hoá học tiếp theo.

5.2.1.1. Tính chất hoá lý

a. Thành phần

Dầu thô không phải là đơn chất mà là hỗn hợp của hàng ngàn các hợp chất khác nhau. Các hợp chất này chủ yếu là sự kết hợp giữa hydro và nguyên tử cacbon để hình thành các cấu tử gọi là hydrocacbon từ dạng đơn giản như khí mê tan (CH_4) đến các dạng phức tạp như $\text{C}_{85}\text{H}_{60}$. Tính chất quan trọng của dầu thô là từng cấu tử chứa trong nó có nhiệt độ sôi khác nhau trong cùng điều kiện áp suất và nhờ hiện tượng vật lý này mà chúng được phân tách ra riêng biệt bằng phương pháp chưng cất.

b. Đường cong chưng cất

Đường cong chưng cất là một trong những số liệu quan trọng của dầu thô, qua đường cong chưng cất phản ánh tính chất hoá lý quan trọng của mỗi loại dầu mỏ. Đường cong chưng cất biểu thị mối quan hệ giữa nhiệt độ và phần trăm thể tích (hoặc khối lượng) dầu thô đã bay hơi (tích lũy). Đường cong chưng cất là cơ sở quan trọng cho thiết kế tháp chưng cất để phân chia các cấu tử ra các phần riêng biệt. Đường cong chưng cất được thực hiện trong phòng thí nghiệm bằng cách tiến hành gia nhiệt cho một lượng dầu thô chứa trong cốc chịu nhiệt (hoặc thiết bị chưng cất chuyên dùng) ở các nhiệt độ khác nhau. Ứng với mỗi nhiệt độ tiến hành đo tổng lượng chất lỏng đã bay hơi. Từ số liệu thu được tiến hành vẽ đường cong quan hệ giữa nhiệt độ và thể tích chất lỏng đã bay hơi tích lũy ở nhiệt độ tương ứng. Sơ đồ minh họa quá trình thí nghiệm và xây dựng đường cong chưng cất được mô tả trong hình vẽ H-5.1 và H-5.2.

c. Phân đoạn

Như đã biết, dầu mỏ gồm rất nhiều các hợp chất hoá học có tính chất lý hoá khác nhau. Một nhóm các hợp chất phục vụ cho một mục đích sử dụng nào

đó được gọi là một phân đoạn (hay còn gọi là khoảng cắt). Các phân đoạn hay khoảng cắt là tên gọi chung của tất cả các cấu tử có nhiệt độ sôi nằm giữa khoảng hai giá trị nhiệt độ nào đó. Các giá trị nhiệt độ này được gọi là điểm cắt. Các phân đoạn điển hình chứa trong dầu thô và nhiệt độ khoảng cắt như trong bảng 5-1 dưới đây.

Bảng 5.1. Các phân đoạn điển hình của dầu thô

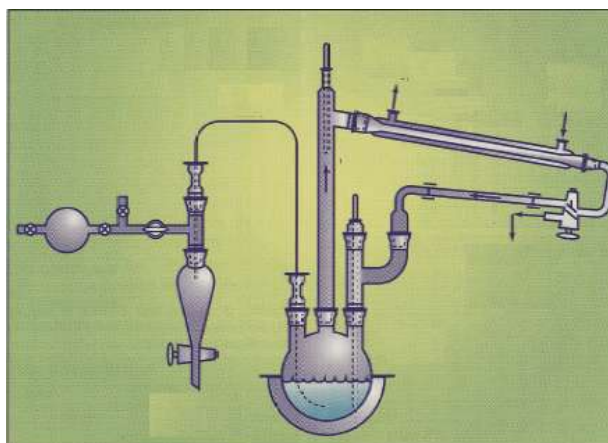
| TT | Phân đoạn | Khoảng nhiệt độ (°C) |
|----|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Bu tan và các cấu tử nhẹ hơn (C ₄ ⁻) | < 35 |
| 2 | Naphtha nhẹ | C ₅ ⁺ - 80 |
| 3 | Naphtha nặng | 80÷170 |
| 4 | Kerosene | 170÷230 |
| 5 | Diesel (Gas Oil) | 230÷370 |
| 6 | Cặn chung cắt | > 370 |

Tùy theo từng loại dầu mà thành phần của các phân đoạn khác nhau. Dầu thô nhẹ có các phân đoạn Naphtha nhẹ, Naphtha nặng và Kerosene nhiều hơn còn dầu thô nặng thì có các phân đoạn Diesel và cặn nhiều hơn. Các cấu tử có khối lượng càng nặng thì càng có nhiệt độ sôi càng cao. Trước đây, các Nhà máy lọc dầu thường chế biến dầu nhẹ vì đem lại lợi nhuận cao hơn đầu tư ít vì bản thân dầu thô đã chứa nhiều cấu tử có giá trị kinh tế cao. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, nguồn dầu thô giảm sút và giá dầu ngày càng tăng cao thì chế biến dầu nặng lại có nhiều ưu thế do giá dầu nặng thấp hơn tương đối nhiều so với dầu nhẹ. Điều này đặt ra thách thức lớn cho các Nhà máy lọc dầu xây dựng trước đây trong cuộc cạnh tranh.

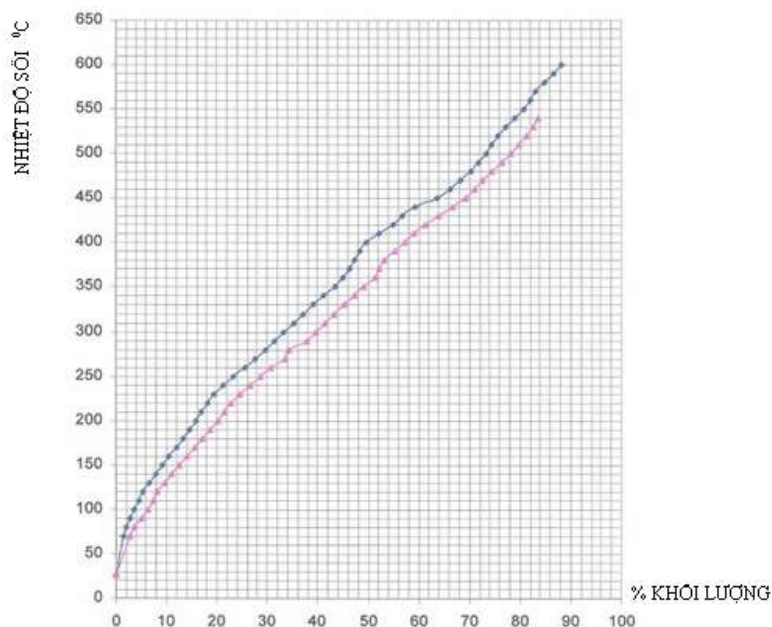
d. Hàm lượng lưu huỳnh

Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu thô rất khác nhau giữa các loại dầu. Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu thô là một trong tính chất quan trọng quyết định giá trị dầu thô. Do lưu huỳnh là tạp chất có hại nên hàm lượng lưu huỳnh ảnh hưởng nhiều đến chất lượng dầu thô. Hàm lượng lưu huỳnh trong dầu thô lớn làm giảm giá trị của dầu do phải đầu tư cho quá trình chế biến nhiều hơn (chủ yếu là các phân xưởng xử lý) và vấn đề bảo vệ môi trường gặp phải nhiều khó khăn khi đảm bảo hàm lượng các hợp chất lưu huỳnh độc hại trong khí thải. Lưu huỳnh chứa trong dầu thô không phải ở dạng đơn chất mà ở dạng các hợp chất (như H₂S, Mercaptans, COS,...). Phương pháp xử lý các tạp chất này đã được trình bày ở bài 4 của giáo trình này. Căn cứ vào hàm lượng lưu huỳnh trong dầu thô mà người ta chia dầu thô thành loại dầu ngọt (Sweet Crude), dầu

chua (Sour Crude) và dầu trung gian giữa ngọt và chua. Dầu ngọt là các dầu có hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 0,5% khối lượng, còn dầu chua là dầu chứa hàm lượng lưu huỳnh không nhỏ hơn 2,5% khối lượng. Dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh nằm trong khoảng trên là dầu trung gian (giữa ngọt và chua). Trong các nhà máy chế biến dầu khí, khi tổng lượng lưu huỳnh thải ra môi trường vượt mức cho phép (đặc biệt là khi chế biến dầu chua) thì khí chua (chứa hợp chất lưu huỳnh như H_2S , SO_2) sẽ được đưa tới phân xưởng thu hồi lưu huỳnh để làm sạch khí thải và thu hồi lưu huỳnh nguyên chất như là một sản phẩm phụ.



Hình H-5.1 – Sơ đồ thí nghiệm xây dựng đường cong chưng cất



Hình H-5.2. Đường cong chưng cất điểm sôi thực

5.2.1.2. Thành phần hoá học và phân loại dầu mỏ

Như đã trình bày, dầu mỏ là hỗn hợp phức tạp cấu thành từ hàng ngàn các cấu tử khác nhau, mỗi một loại dầu có thành phần hóa học và tính chất hóa lý khác nhau. Tuy nhiên, về bản chất, các loại dầu đều có đặc điểm chung là

thành phần hydrocacbon chiếm chủ yếu (khoảng 60-90% tổng khối lượng), phần còn lại là các hợp chất chứa lưu huỳnh, ni-tơ, ô-xy, các chất nhựa, asphalten và các phức cơ kim.

a. Thành phần Hydrocacbon

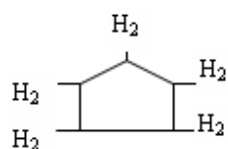
Hydrocacbons là phần chính của dầu mỏ. Các hydrocacbons này lại bao gồm nhiều nhóm khác nhau như: Parafins, Naphthens, Aromatics (trong dầu mỏ không chứa Olefins, Olefins hình thành trong quá trình chế biến)

Nhóm Parafins

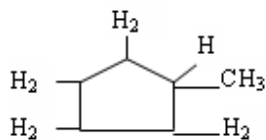
Parafins là loại hydrocacbon phổ biến nhất trong dầu mỏ. Thành phần parafins được nhận dạng theo quy luật: trong phân tử hydrocacbon, các nguyên tử cacbon nối với nhau bằng liên kết đơn, các liên kết khác được bão hòa bằng nguyên tử hydro. Công thức chung cho các cấu tử thành phần nhóm parafins là C_nH_{2n+2} . Parafin đơn giản nhất là Metan (CH_4), tiếp theo là hàng loạt các hợp chất như ethan, propane, butane (iso-butane và mạch thẳng), pentane,... Khi nguyên tử cacbon trong phân tử hydrocacbon lớn hơn ba thì một số hydrocacbon có các liên kết khác nhau phân tử khác nhau. Các nguyên tử cacbon không chỉ liên kết với nhau ở dạng mạch thẳng mà còn liên kết thành các mạch nhánh đơn hoặc nhánh kép tạo ra các dạng đồng phân có tính chất nhiều khi khác xa hydrocacbon khác cùng loại. Ví dụ, số octan thực nghiệm (MON) của n-octane chỉ là 17 trong khi đó số octane của iso-octane là 100. Số lượng cacbon trong phân tử càng nhiều thì khả năng tạo ra các dạng đồng phân càng lớn. Ví dụ butane có hai đồng phân, pentane có ba đồng phân, octane có tới mười bảy cấu trúc đồng phân, khi số nguyên tử cacbon tăng lên 18 (cetane) thì số đồng phân lên tới 60533. Trong dầu thô có phân tử parafins chứa tới 70 nguyên tử cacbon với số đồng phân rất cao.

Nhóm Naphthenes (Cycloparafins)

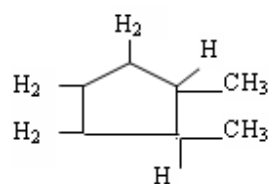
Các parafins mạch vòng trong đó tất cả các liên kết còn lại của nguyên tử cacbon đều được bão hòa bằng nguyên tử hydro gọi là naphthene. Có rất nhiều dạng naphthene tồn tại trong dầu mỏ, tuy nhiên, các naphthene có khối lượng phân tử thấp (như cyclopentane, cyclohexane) thông thường không được xem như là những cấu tử riêng biệt, trong thực tế nhóm cấu tử này được phân loại bằng khoảng nhiệt độ sôi. Một số dạng cấu trúc phân tử của Naphthenes điển hình được trình bày dưới đây:



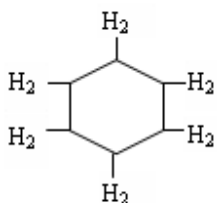
Cyclopentane



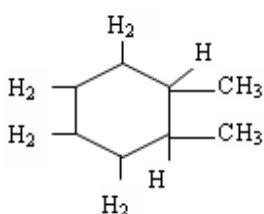
Methyl-cyclopentane



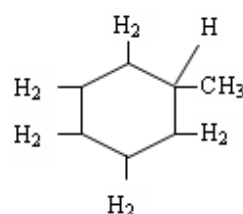
Dimethylcyclopentane



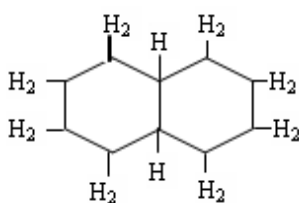
Cyclohexane



1,2 Dimethylcyclohexane



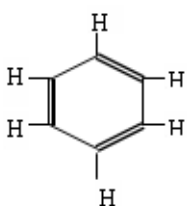
Methyl-cyclohexane



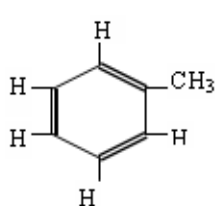
Decalin

Nhóm Aromatics

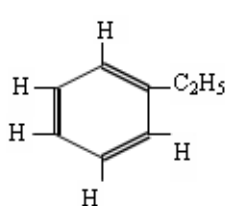
Nhóm các hợp chất aromatics có tính chất lý hoá khác rất xa các hợp chất parafins và naphthenes. Các hydrocarbon dạng này chứa một mạch vòng benzene không bão hoà nhưng rất ổn định. Tuy các liên kết của các nguyên tử cacbon không bão hoà hoàn toàn nhưng các hợp chất aromatic luôn có tính chất như là một hợp chất đã bão hoà các liên kết. Một số dạng điển hình của aromatic thường gặp trong dầu được trình bày ở dưới đây:



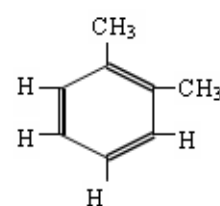
Benzene



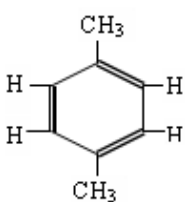
Toluene



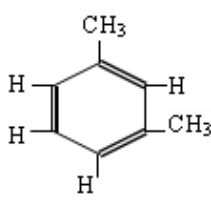
Ethylbenzene



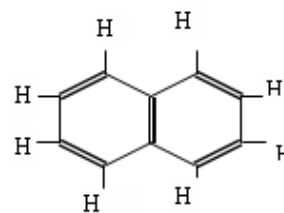
Ortho-xylene



Para-xylene



Meta-xylene



Naphthalene

Nhóm Olefins

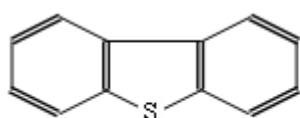
Như đã đề cập ở phần trên, về nguyên tắc, olefins không tồn tại trong dầu thô, tuy nhiên, trong quá trình chế biến (đặc biệt là quá trình cracking) tạo ra olefins. Các hợp chất olefins có cấu trúc tương tự như các hợp chất parafins. Tuy nhiên, trong phân tử của hợp chất olefins ít nhất có hai nguyên tử cacbon có liên kết đôi. Công thức hoá học chung của nhóm hợp chất này là C_nH_{2n} . Trong chế biến dầu khí, nhóm các chất olefins là nguyên liệu quan trọng cho hóa dầu.

b. Thành phần phi hydrocacbon

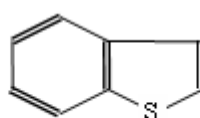
Ngoài các hợp chất hydrocacbon, trong dầu mỏ còn chứa các hợp chất khác (còn gọi là các thành phần phi hydrocacbon). Các thành phần phi hydrocacbon chủ yếu là các hợp chất của lưu huỳnh, ni-tơ, các chất chứa ô-xy, kim loại và các chất nhựa, asphalten.

Các hợp chất lưu huỳnh

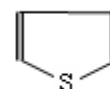
Ngoài hydrocacbon, trong tổng lượng các chất phi hydrocacbon thì hợp chất lưu huỳnh thường chứa một tỷ lệ lớn nhất (có khi tới trên 2% khối lượng). Các hợp chất lưu huỳnh chính chứa trong dầu mỏ và các sản phẩm là H_2S , Mercaptan (R-S-H), Sulfure (R-S-R), Disulfure (R-S-S-R) và Thiophen (lưu huỳnh trong mạch vòng). Một số dạng hợp chất Thiophen có cấu trúc phân tử như dưới đây:



Dibenzothiophen



Benzothiophen

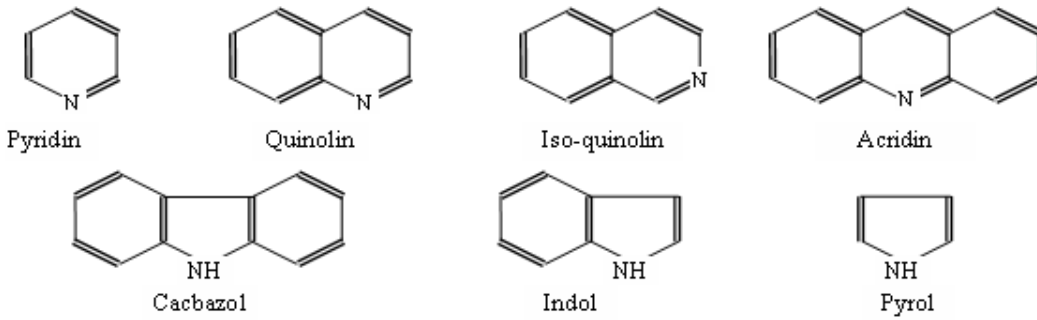


Thiophen

Lưu huỳnh có mặt trong dầu thô càng nhiều càng làm dầu xấu đi do gây khó khăn cho quá trình chế biến và bảo vệ môi trường.

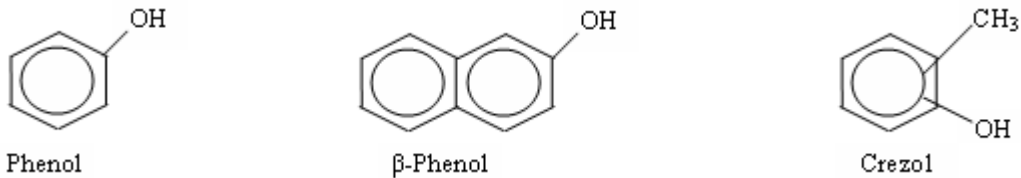
Các chất chứa ni-tơ

Các hợp chất chứa ni-tơ thường có rất ít trong dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ. Hàm lượng ni-tơ có trong dầu cao là điều không mong muốn đối với các nhà chế biến. Các hợp chất hữu cơ của ni-tơ gây ngộ độc xúc tác của các quá trình chế biến dầu khí rất mạnh và gây ra hiện tượng ăn mòn máy móc, thiết bị. Khi hàm lượng ni-tơ trong dầu cao hơn 0,25% khối lượng thì cần phải có yêu cầu xử lý đặc biệt trước khi chế biến. Các dạng hợp chất của ni-tơ thường gặp trong dầu là:



Các chất chứa ô-xy

Các hợp chất chứa ô-xy tồn tại trong dầu thô thường ở dưới dạng axit, phenol, xeton, ete, este... Trong số các hợp chất chứa ô-xy thì phenol và axit là đáng chú ý hơn cả do các hợp chất này ảnh hưởng đến một số quá trình công nghệ cũng như sức khỏe, an toàn môi trường. Các hợp chất này thường tồn tại trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình (Kerosene) và cao (Gas Oil). Dạng axit thường gặp và cần xử lý là axit naphthenic (R-COOH). Một số dạng phenol thường gặp trong dầu mỏ và các sản phẩm dầu là các loại dưới đây:



Các chất nhựa và asphantene

Nhựa và asphantene là hợp chất của các nguyên tố C, H, O, N, S có phân tử lượng rất lớn. Cả nhựa và asphantene đều có đặc điểm chung là không tan trong nước có tỷ trọng lớn hơn 1. Về cấu trúc phân tử, nhựa và asphantene đều có cấu trúc hệ vòng ngưng tụ cao. Các hợp chất này nằm tập trung ở các phân đoạn nặng như cặn chưng cất khí quyển, cặn chưng cất chân không. Tuy nhiên, giữa cặn và nhựa vẫn có những đặc điểm riêng. Nhựa thường có phân tử lượng thấp hơn so với asphantene. Nhựa chứa trong dầu mỏ dễ bị ôxy hoá để chuyển thành dạng asphantene, chính vì vậy mà asphantene có phân tử lượng cao hơn. Cả nhựa và asphantene có trong dầu thô nhiều đều không tốt do hiệu suất thu hồi sản phẩm nhẹ (có giá trị cao) thấp, quá trình chế biến phải đầu tư nhiều hơn. Sự có mặt của các hợp chất này còn gây ngộ độc xúc tác ảnh hưởng đến hiệu suất, chất lượng sản phẩm của quá trình chế biến. Mặc dầu vậy, nếu trong dầu có hàm lượng nhựa và asphantene cao lại là nguyên liệu tốt để sản xuất nhựa đường.

Các dạng hợp chất khác

Ngoài các hợp chất phi hydrocacbon nêu trên, trong dầu còn chứa một lượng nước nhất định. Nước chứa trong dầu thô vốn dĩ tồn tại ngay trong dầu thô từ trong quá trình hình thành dầu và bị nhiễm bẩn trong quá trình khai thác. Nước trong dầu thô thường tồn tại ở dưới dạng nhũ tương, và hoà tan các muối hữu cơ và vô cơ làm nhiễm bẩn dầu. Vì vậy, trước khi chế biến, dầu thô phải được tách muối và nước (vấn đề này sẽ được đề cập trong phần chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển).

c. Phân loại dầu thô

Có nhiều phương pháp để phân loại dầu thô như căn cứ vào thành phần hoá học, căn cứ vào tính chất vật lý.

Phân loại theo thành phần hoá học

Việc phân loại dầu mỏ theo thành phần hoá học cũng tùy thuộc vào các cơ quan nghiên cứu dầu thô đưa ra các tiêu chuẩn phân loại khác nhau (Viện dầu Hoa kỳ-API, Viện dầu mỏ Pháp- IFP, Viện dầu mỏ Nga,...). Tuy nhiên, điểm chung của phương pháp phân loại này là căn cứ vào thành phần hoá học của dầu thô là parafins, naphthenic, aromactic để chia ra các loại dầu khác nhau.

Phân loại theo bản chất vật lý

Phương pháp phân chia dầu thô theo bản chất vật lý là dựa trên tỷ trọng riêng của dầu thô, để chia dầu thành các dầu: nặng, dầu trung bình và dầu nhẹ. Thông thường dầu nhẹ có tỷ trọng <0,830, dầu trung bình có tỷ trọng trong khoảng 0,830 tới 0,884, dầu có tỷ trọng > 0,884 được coi là dầu nặng. Trong thực tế tính toán công nghệ cũng như giao dịch người ta thường sử dụng đơn vị đo độ ^oAPI (theo tiêu chuẩn của viện dầu mỏ Hoa kỳ) thay cho tỷ trọng. Quan hệ giữa tỷ trọng riêng và độ ^oAPI được biểu thị qua biểu thức dưới đây:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5$$

Trong đó d là tỷ trọng riêng của dầu ở điều kiện tiêu chuẩn.

5.2.2. Nguyên lý

5.2.2.1. Đặt vấn đề

Dầu thô không phải là đơn chất, hay hỗn hợp của một vài hợp chất hoá học mà là hỗn hợp của hàng ngàn hỗn hợp hoá học, vì vậy, việc phân chia các hợp chất hoá học này hay một khoảng các hợp chất này (một phân đoạn) bằng phương pháp chưng cất là rất phức tạp. Nguyên lý của quá trình chưng cất cũng đã được đề cập ở giáo trình khác. Tuy nhiên, trong các giáo trình này mới chỉ đề cập đến nguyên lý chưng cất hai cấu tử là chính. Chính vì vậy, cần thiết phải đề cập nguyên lý chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu do dầu thô và

phân đoạn có những đặc điểm riêng như gồm rất nhiều cấu tử, dễ cháy nổ. Do những đặc điểm riêng này mà cấu tạo của các tháp chưng cất cũng có nhiều điểm khác biệt so với các tháp chưng cất sử dụng trong các ngành công nghiệp khác.

5.2.2.2. Các khái niệm

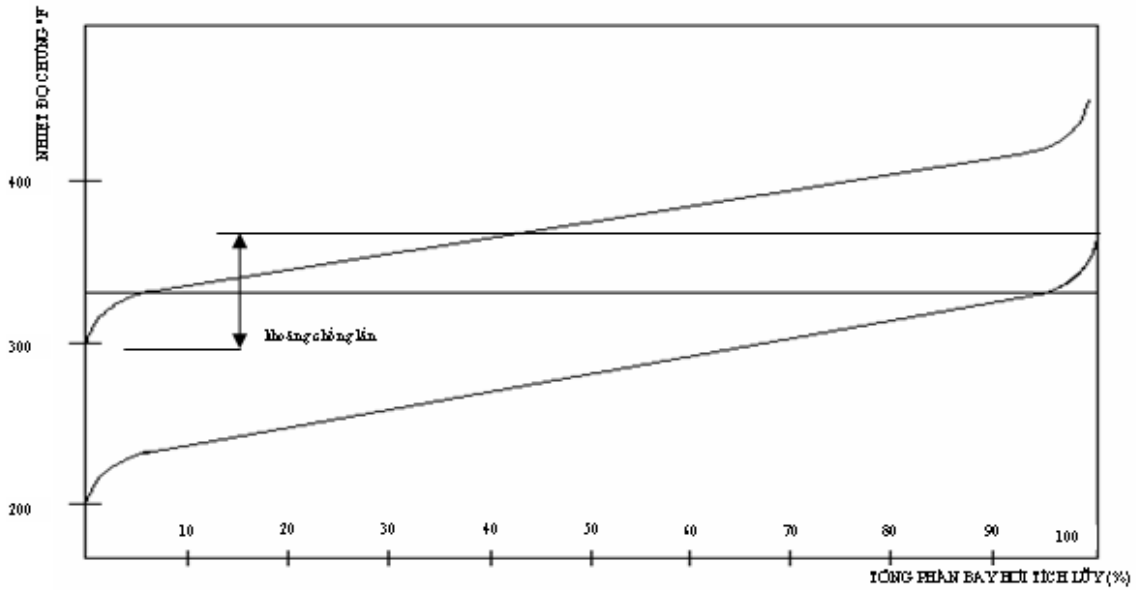
Để hiểu được nguyên lý quá trình chưng cất dầu mỏ và các sản phẩm dầu cần phải hiểu một số khái niệm được định nghĩa riêng trong công nghệ lọc hoá dầu. Đây cũng là các thông số công nghệ cơ bản cần được xác định trong quá trình thiết kế các thiết bị chưng cất.

a. Điểm cắt

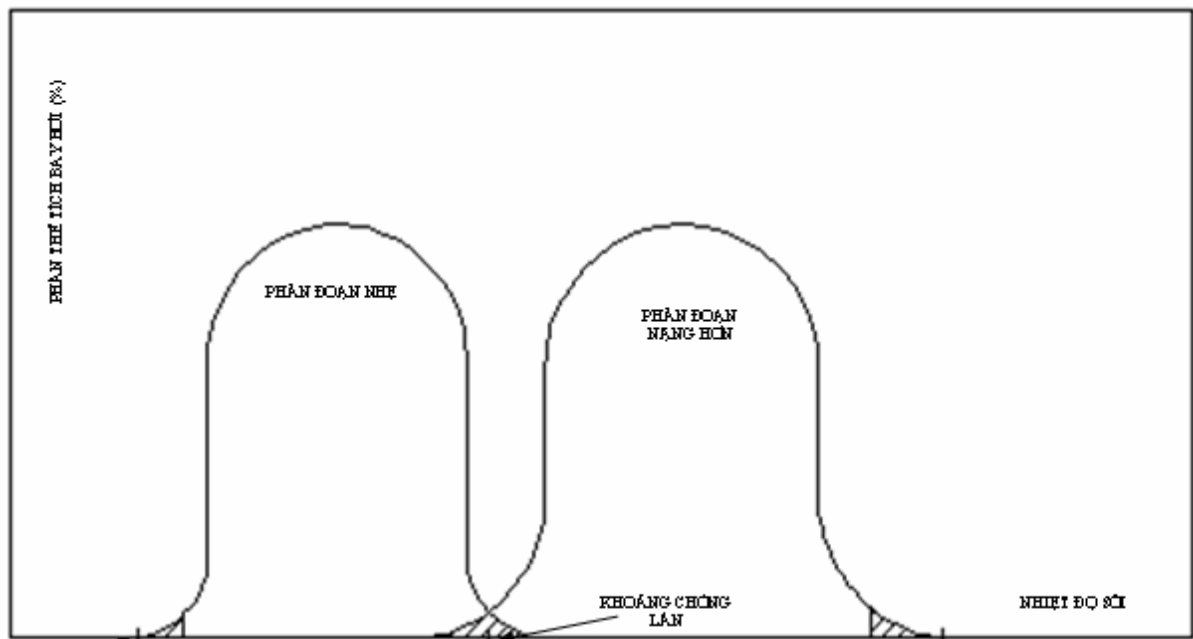
Đối với các nhà công nghệ và thiết kế thiết bị chưng cất thì điểm cắt là một trong những thông số công nghệ quan trọng. Các nhiệt độ mà tại đó các sản phẩm chưng cất được phân chia ra thành các phân đoạn khác nhau gọi là các điểm cắt. Với mỗi phân đoạn (hay còn gọi là khoảng cắt), giá trị nhiệt độ mà tại đó sản phẩm (phân đoạn) bắt đầu sôi gọi là *điểm sôi đầu (Initial Boiling Point-IBP)*. Nhiệt độ mà tại đó toàn bộ (100%) sản phẩm bay hơi gọi là *điểm sôi cuối (End Point-EP)*.

Vì vậy, mỗi một sản phẩm (phân đoạn hay khoảng cắt) có hai điểm cắt là điểm sôi đầu và điểm sôi cuối. Như vậy, với hai phân đoạn kế tiếp nhau tại điểm cắt của hai phân đoạn này, điểm sôi cuối của phân đoạn nhẹ hơn cũng chính là điểm sôi đầu của phân đoạn nặng hơn. Ví dụ với hai phân đoạn Naphtha và Kerosene, điểm sôi cuối của phân đoạn Naphtha cũng là điểm sôi đầu của phân đoạn Kerosene. Tuy nhiên, trong thực tế, hiệu quả quá trình phân tách không phải lúc nào cũng đạt đúng theo lý thuyết, vì vậy mà điểm sôi cuối của phân đoạn nhẹ hơn và điểm sôi đầu của phân đoạn nặng kế tiếp có thể không trùng nhau. Ví dụ như hình H-5.3

Khoảng chồng lấn giữa hai phân đoạn phản ánh hiệu quả của quá trình chưng cất. Đây là một thông số quan trọng mà các nhà thiết kế và chế tạo phải bảo đảm (guarantee) cho người sử dụng. Để minh họa rõ hơn về khoảng chồng lấn nhiệt độ sôi đầu và nhiệt độ sôi cuối giữa các phân đoạn chưng cất người ta xây dựng đường công biểu thị mối quan hệ giữa nhiệt độ sôi và phần thể tích phân đoạn bay hơi tại nhiệt đó (không phải tổng thể tích phần bay hơi tích lũy). Các đường công này với khoảng chồng lấn được minh họa ở hình H-5.4. Từ đồ thị minh họa này ta thấy rõ được khoảng chồng lấn nhiệt độ điểm sôi đầu và sôi cuối giữa các phân đoạn. Khoảng chồng lấn này cần được kiểm soát chặt chẽ trong thiết kế thiết bị chưng cất để đảm bảo chất lượng của các phân đoạn.



Hình H-5.3 Khoảng chống lán đường cong chưng cất hai phân đoạn kế tiếp nhau



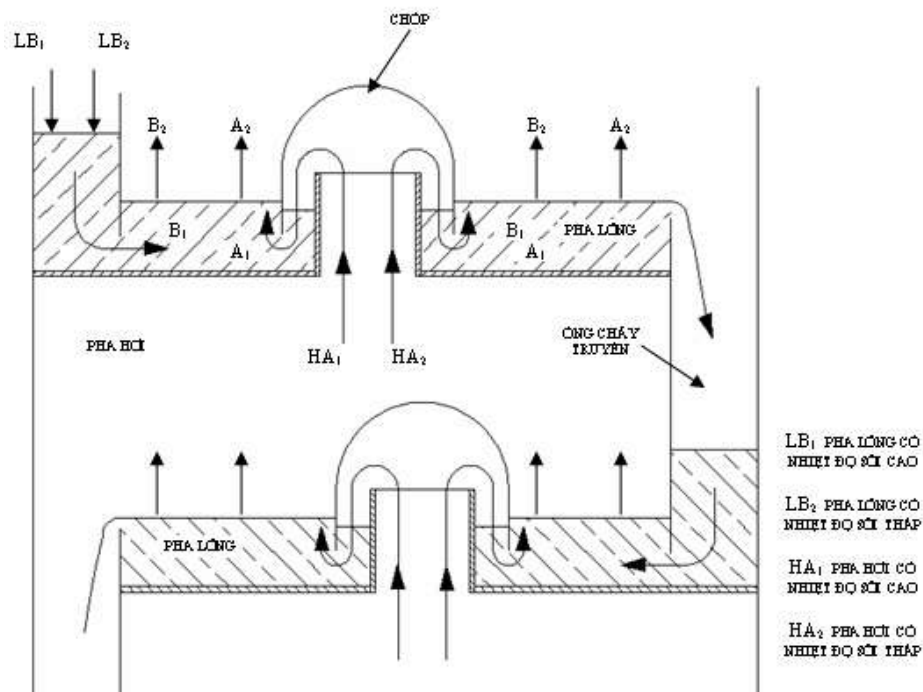
Hình H-5.4 Khoảng chống lán điểm sôi đầu và điểm sôi cuối hai phân đoạn kế tiếp nhau

b. Xác định điểm cắt

Xác định điểm cắt của các phân đoạn là việc làm hết sức quan trọng của nhà thiết kế. Điểm cắt có ảnh hưởng lớn tới hiệu suất thu hồi và chất lượng của các phân đoạn. Tùy theo tính chất của dầu, mục đích của nhà máy (các sản phẩm cần sản xuất, các loại sản phẩm cần ưu tiên, chất lượng sản phẩm yêu cầu) mà xác định điểm cắt các phân đoạn chưng cất cho phù hợp. Ví dụ, việc chọn điểm cắt giữa hai phân đoạn Naphtha nặng và Naphtha nhẹ, nếu chọn

nhiệt độ điểm cắt là 70°C cho phép thu hồi được nhiều phân đoạn Naphtha nặng hơn, do vậy cho phép tăng được số Octan của xăng toàn nhà máy (do Naphtha nặng là nguyên liệu cho quá trình reforming). Tuy nhiên, việc chọn nhiệt độ cắt thấp thì trong Naphtha nặng chứa nhiều tiền tố để tạo thành Benzene trong quá trình reforming. Nếu như Nhà máy có sản xuất BTX (Benzen, Toluene, Xylene) thì lựa chọn này là phù hợp, song nếu như mục đích của nhà máy chỉ sản xuất nhiên liệu là chính mà lại không được đầu tư phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (Isome hóa) thì hàm lượng benzene trong xăng thành phẩm thường cao. Trong trường hợp này, để giảm hàm lượng benzene trong xăng người ta thường tăng nhiệt độ điểm cắt giữa hai phân đoạn Naphtha nặng và Naphtha nhẹ lên không thấp hơn 80°C .

Ngoài những ảnh hưởng sâu xa tới các quá trình chế biến và chất lượng sản phẩm cuối cùng như ví dụ trên, việc thay đổi nhiệt độ điểm cắt ảnh hưởng trực tiếp ngay đến chất lượng của từng phân đoạn như tỷ trọng, nhiệt độ điểm đông đặc,... Chính vì vậy, xác định nhiệt độ điểm cắt là việc làm hết sức quan trọng trong quá trình thiết kế nhà máy lọc hóa dầu đi từ nguồn dầu thô. Việc xác định nhiệt độ điểm cắt phải được đánh giá một cách tổng thể về kinh tế kỹ thuật và môi trường.



Hình H-5.5 Nguyên lý phân tách các cấu tử có nhiệt độ sôi khác nhau

5.2.2.3. Nguyên lý quá trình chưng cất dầu

a. Nguyên lý

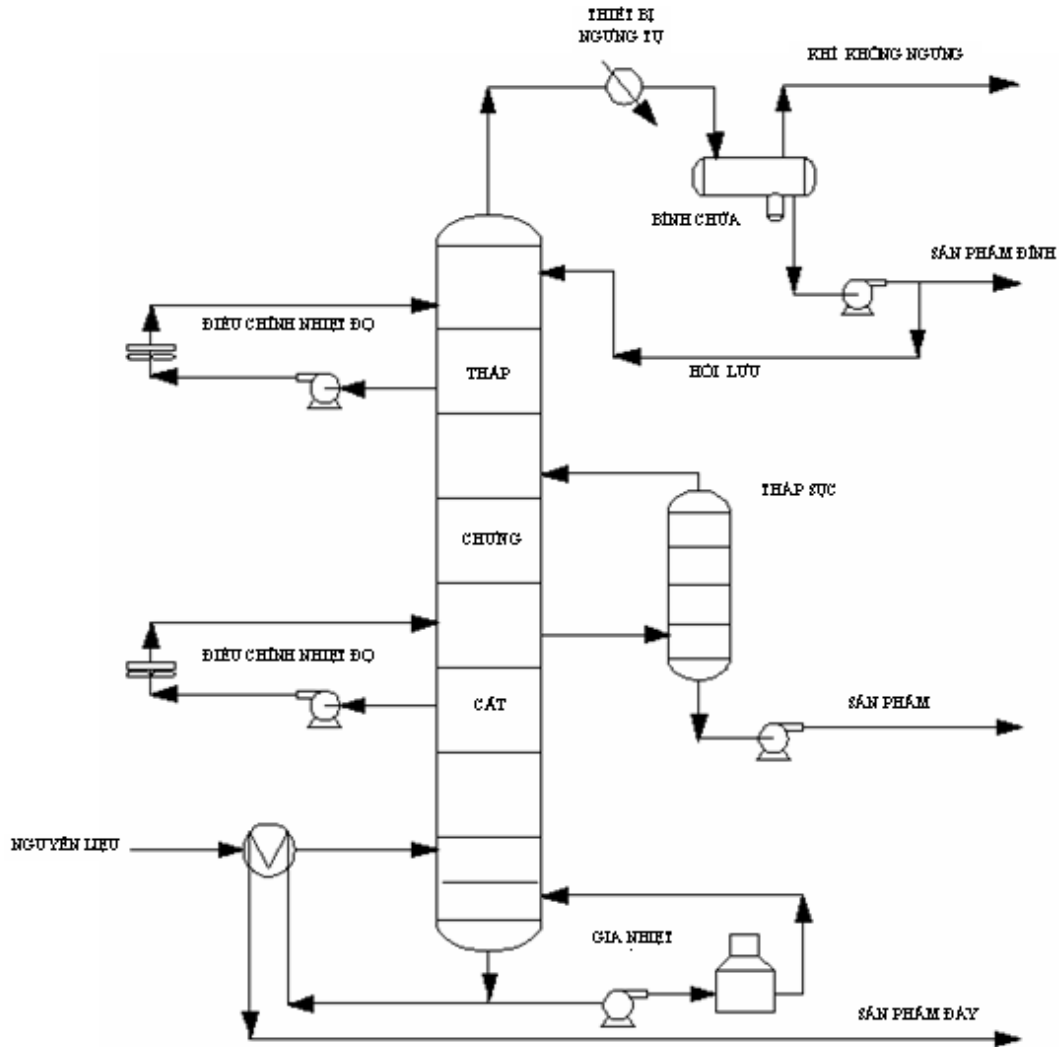
Nguyên lý chung

Phân tách các cấu tử trong dầu thô cũng dựa trên nguyên tắc sự khác nhau về nhiệt độ sôi của các cấu tử này trong cùng điều kiện. Tuy nhiên, có một điều may mắn là đa số các sản phẩm dầu khí cũng không phải là đơn chất mà là tập hợp của nhiều cấu tử có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng nhất định (một phân đoạn), vì vậy, không phải phân tách hàng ngàn các cấu tử thành các sản phẩm riêng biệt (một điều không khả thi trong thực tế) mà chỉ cần tách dầu thô thành một số phân đoạn nhất định. Quá trình chưng cất tách các phân đoạn được thực hiện trong các tháp chưng cất. Quá trình phân tách được thực hiện ở các đĩa (tháp đĩa) hay ở bề mặt tiếp xúc (tháp đệm). Các cấu tử nặng có nhiệt chuyển pha (bay hơi hay ngưng tụ) cao hơn so với các cấu tử nhẹ có xu hướng dễ bị ngưng tụ hơn, khi ngưng tụ, các cấu tử này giải phóng ra một lượng nhiệt làm các cấu tử nhẹ hơn bay hơi. Quá trình cứ tiếp diễn như vậy làm cho các cấu tử nhẹ hơn sẽ tăng dần ở phía phần trên của tháp. Hình H-5.5 minh họa quá trình phân tách các cấu tử có nhiệt độ sôi khác nhau qua hiện tượng trao đổi nhiệt giữa các cấu tử trong tháp chưng cất.

Tuy nhiên, khác với quá trình chưng cất hỗn hợp hai cấu tử, quá trình chưng cất dầu mỏ và các sản phẩm trung gian bao gồm nhiều cấu tử và phân đoạn nên sản phẩm quá trình chưng cất sẽ được lấy ra không chỉ ở đỉnh và đáy tháp mà còn được lấy ra ở một số vị trí thích hợp. Vấn đề này sẽ được đề cập sâu hơn về nguyên lý và cấu tạo tháp chưng cất.

Sơ đồ nguyên lý chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, quá trình chưng cất đều là quá trình liên tục. Thiết bị chưng cất là các tháp chưng cất (cột chưng cất). Sơ đồ nguyên lý hoạt động chung của các tháp chưng cất sử dụng trong công nghiệp chế biến đã được đơn giản hoá như minh họa trong hình H-5.6. Theo sơ đồ chưng cất này, sản phẩm thu được không chỉ là sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy như các quá trình chưng cất thông thường mà còn được lấy ra ở giữa thân tháp. Các sản phẩm lấy ra ở thân tháp ở các đĩa có cấu tạo đặc biệt. Để thu hồi được chất lượng sản phẩm phù hợp, hỗn hợp sau khi lấy ra ở thân được đưa vào một tháp sục phụ để tách phần hydrocacbon có khoảng nhiệt độ sôi nằm ngoài giới hạn sản phẩm định tách. Tùy theo tính chất nguyên liệu, ứng dụng cụ thể mà người ta thiết kế các đĩa thu hồi các sản phẩm ở giữa tháp.



Hình H-5.6 Nguyên lý chưng cất trong chế độ dầu khí

Quá trình hoạt động của tháp có thể tóm tắt như sau: Nguyên liệu trước khi đưa vào tháp được nâng tới nhiệt độ thích hợp nhờ hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt và lò đốt. Tại đĩa tiếp liệu các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp sẽ bay hơi và ngưng tụ ở các đĩa phía trên tháp. Phần các cấu tử nặng hơn, có nhiệt độ sôi cao hơn sẽ chảy xuống phần chưng của tháp (stripping section). Để phân tách các cấu tử nhẹ còn chứa trong phần nặng, ở đáy tháp thường lắp đặt một thiết bị gia nhiệt trực tiếp hay gián tiếp tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể.

Để điều khiển nhiệt độ của tháp, dọc theo thân tháp người ta bố trí các bơm tuần hoàn để lấy pha lỏng từ trong tháp ra để làm nguội khi cần thiết, nhằm mục đích tách các phân đoạn nằm trong các khoảng nhiệt độ sôi phù hợp với điểm cắt thiết kế. Sản phẩm đỉnh sau khi ngưng tụ được hồi lưu một phần trở lại tháp nhằm điều chỉnh hoạt động của tháp phù hợp. Các sản phẩm lấy ra từ một tháp này có thể tiếp tục được đưa sang tháp khác phân tách tiếp thành các phân đoạn nhỏ hơn hoặc tách triệt để các tạp chất.

b. Một số nguyên tắc cơ bản trong chưng cất dầu mỏ

Việc thiết kế, vận hành thiết bị chưng cất sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí mặc dù không còn là bản quyền nữa, tuy nhiên, vẫn còn là những công việc khó khăn. Một số nguyên tắc cơ bản cần được lưu ý trong thiết kế và vận hành thiết bị chưng cất được tóm tắt như sau:

- Áp suất ảnh hưởng tới nhiệt độ sôi của các cấu tử, áp suất càng cao nhiệt độ sôi của các cấu tử càng cao.
- Trong cùng điều kiện công nghệ như nhau, nếu áp suất thấp tăng lên thì các sản phẩm của quá trình chưng cất sẽ nhẹ hơn.
- Nếu nhiệt độ nguyên liệu vào quá thấp thì lượng cấu tử bay hơi ở đĩa tiếp liệu sẽ thấp và phần không bay hơi sẽ chảy xuống phân chưng của tháp.
- Nếu nhiệt độ đáy tháp quá thấp, sản phẩm đáy sẽ nhẹ và nhiều hơn.
- Nếu nhiệt độ đỉnh tháp quá cao thì sản phẩm đỉnh sẽ càng nặng hơn và do vậy lượng sản phẩm càng nhiều.
- Nhiệt độ để dầu nặng bay hơi cao hơn so với dầu nhẹ.
- Hơi do hệ thống gia nhiệt đáy đóng vai trò quan trọng trong việc sục các cấu tử nhẹ chứa trong pha lỏng ở các đĩa bay hơi. Giảm nhiệt độ gia nhiệt đáy sẽ làm giảm lượng hơi trong tháp và giảm nhiệt độ của tháp.
- Tăng nhiệt lượng thiết bị gia nhiệt đáy sẽ làm tăng lưu lượng hơi trong tháp và tăng nhiệt độ ở các đĩa chưng cất. Kết quả là các cấu tử trên các đĩa sẽ nặng hơn.
- Tăng lượng hồi lưu sẽ làm tăng lượng chất lỏng trong các đĩa. Kết quả là nhiệt độ đỉnh tháp sẽ giảm đi, sản phẩm đỉnh sẽ nhẹ hơn. Tuy nhiên, ảnh hưởng của dòng hồi lưu chậm hơn.

Trong các thiết kế tháp chưng cất sử dụng trong chế biến dầu khí hiện nay, để điều khiển nhiệt độ của các đĩa và do đó điều khiển được chất lượng sản phẩm chưng cất người ta lắp đặt thêm các hệ thống bơm tuần hoàn. Các bơm này lấy chất lỏng từ trong tháp ra ngoài để điều chỉnh nhiệt độ rồi đưa quay trở lại tháp. Trong một số thiết kế mới, phương pháp truyền thống dùng dòng hồi lưu để điều chỉnh nhiệt độ đỉnh tháp không còn được sử dụng trong vận hành bình thường mà thay vào đó là sử dụng phương pháp bơm tuần hoàn (đường hồi lưu chỉ được sử dụng trong giai đoạn khởi động thiết bị).

5.3. CẤU TẠO VÀ NGUYÊN LÝ HOẠT ĐỘNG THIẾT BỊ CHƯNG CẤT

Thiết bị chưng cất sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí là các tháp chưng cất. Trong công nghiệp chế biến, hầu như không sử dụng các quá trình

chưng cất đơn giản hay chưng gián đoạn (các quá trình chưng cất này được giới thiệu ở giáo trình "Quá trình và thiết bị công nghệ hoá"). Trong khuôn khổ của bài học này chỉ giới thiệu cấu tạo và nguyên lý hoạt động của tháp chưng cất (cột chưng cất) sử dụng trong chế biến dầu khí.

5.3.1. Phân loại

Phân chia dạng thiết bị chưng cất căn cứ chủ yếu vào cấu tạo chi tiết bên trong của tháp chưng cất. Về cơ bản, việc phân chia tháp dựa trên cách thức, cấu tạo của bộ phận tạo bề mặt chuyển khối. Tháp chưng cất được chia thành các loại sau:

- Tháp chưng cất kiểu đĩa;
- Tháp chưng cất kiểu đệm.

Tùy theo cấu tạo cụ thể mà các dạng này lại chia thành nhiều dạng khác nhau như tháp đĩa chóp, tháp đĩa lưới, tháp đệm có cấu trúc đồng nhất, tháp đệm có cấu trúc không đồng nhất. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động cụ thể của các loại tháp này sẽ được đề cập ở các phần dưới đây của bài học này.

5.3.2. Cấu tạo tháp chưng cất

5.3.2.1. Tháp đĩa

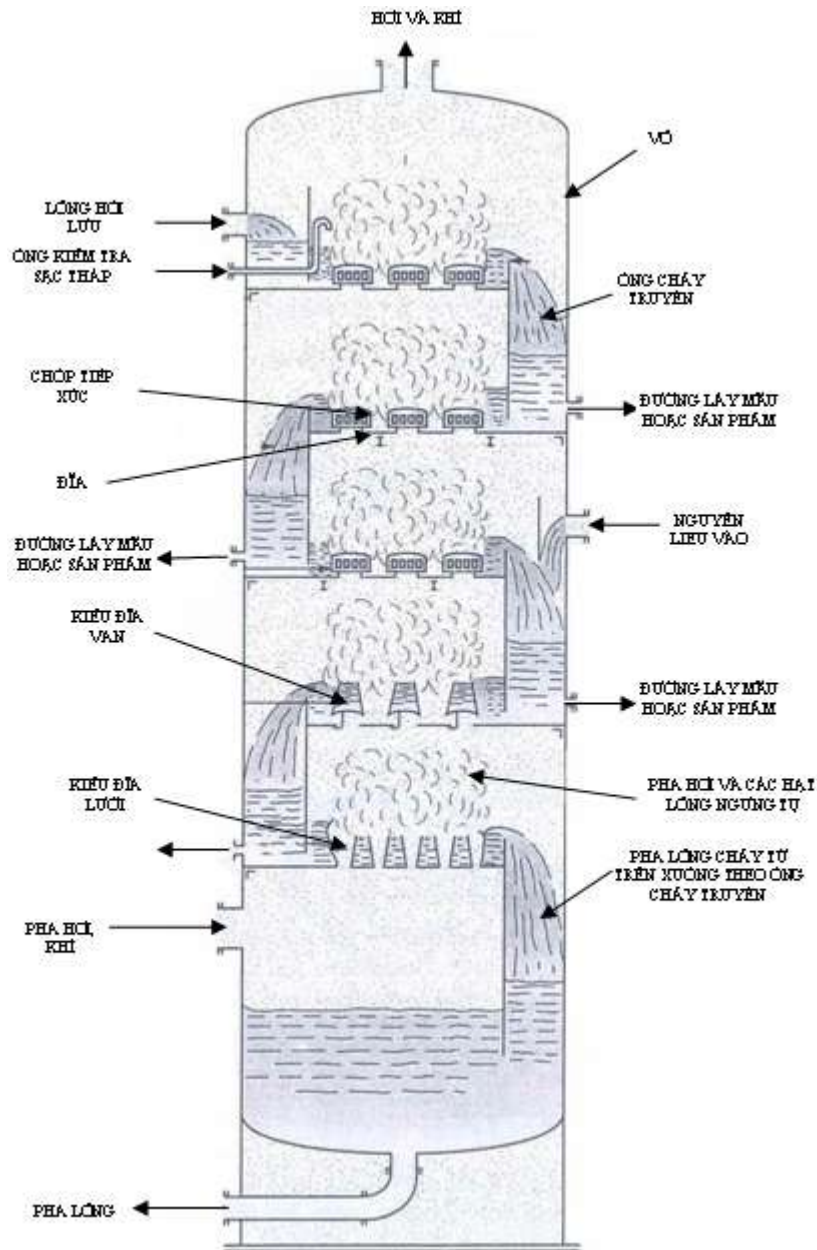
a. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động chung

Cấu tạo chung

Tháp chưng cất dạng đĩa là một cột hình trụ thẳng đứng bên trong lắp các đĩa trao đổi chất và trao đổi nhiệt. Mỗi đĩa là một bậc chuyển khối thực tế. Có nhiều dạng tháp đĩa nhưng tất cả có đặc điểm chung là quá trình chuyển khối được thực hiện trên các đĩa lắp trong tháp. Cấu tạo chung của tháp chưng cất kiểu đĩa với các dạng đĩa khác nhau được minh họa trong hình H-5.7. Tháp chưng cất đứng về mặt công nghệ được chia làm hai phần: đoạn chưng và đoạn luyện. Đoạn chưng tính từ đĩa tiếp liệu tới đáy tháp. Đoạn luyện từ đĩa tiếp liệu tới đĩa trên cùng. Đứng về mặt cơ khí, tháp chưng cất bao gồm các bộ phận chính: Vỏ tháp, đĩa chưng cất, các ống chảy truyền.

Nguyên lý hoạt động

Nguyên tắc hoạt động chung của tháp đĩa là tạo ra trên bề mặt đĩa một lớp chất lỏng để cho pha hơi đi từ phía dưới lên. Khi pha hơi và pha lỏng tiếp xúc nhau trên đĩa các quá trình trao đổi nhiệt và trao đổi chất diễn ra. Các cấu tử dễ bay hơi hơn sẽ tách ra khỏi pha lỏng chuyển vào pha hơi trên bề mặt của đĩa, còn các cấu tử có nhiệt độ sôi cao hơn sẽ ngưng tụ lại hoặc giữ nguyên ở trạng thái lỏng và chảy xuống đĩa phía dưới (theo ống chảy truyền hay qua các lỗ trên đĩa tùy thuộc vào kết cấu).



Hình H-5.7- Cấu tạo chung tháp chưng cất dạng đĩa (mặt cắt ngang)

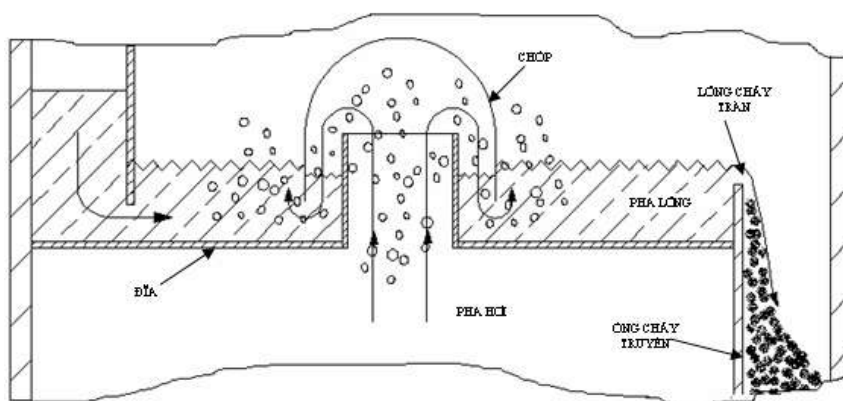
Trên các đĩa, người ta đục các lỗ và mỗi lỗ này được lắp một chi tiết gọi là chóp. Mục đích của chi tiết này là tạo ra các bong bóng hơi đi xuyên qua lớp chất lỏng ở phía trên của đĩa. Việc tạo các bọt bong bóng đi qua lớp chất lỏng là một giai đoạn quan trọng trong quá trình trao đổi nhiệt và chuyển khối giữa các pha và giữa các cấu tử. Trong quá trình chuyển động, pha khí trong bong bóng có nhiệt độ cao sẽ truyền nhiệt cho pha lỏng qua bề mặt phân chia pha (mặt của các bong bóng). Kết quả là nhiệt độ của bong bóng sẽ giảm đi một chút và do đó một số hydrocarbon ở pha hơi trong bong bóng sẽ ngưng tụ chuyển từ trạng thái hơi sang trạng thái lỏng. Trong khi một số hydrocarbon trong pha hơi ngưng tụ thì một số hydrocarbon nhẹ chứa trong pha lỏng lại

chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi. Hơi hydrocacbon sau khi đi qua lớp chất lỏng trên mặt đĩa, một phần hydrocacbon nặng sẽ bị rơi lại trong chất lỏng và phần còn lại di chuyển lên đĩa phía trên. Quá trình cứ như vậy tiếp diễn và pha hơi có thành phần hydrocacbon ngày càng nhẹ đi cho tới đĩa cuối cùng trên đỉnh tháp chỉ còn lại các hydrocacbon rất nhẹ. Phần hydrocacbon này sẽ được ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ phía ngoài tháp và được hồi lưu một phần trở lại tháp. Do quá trình ngưng tụ của hơi trên mặt đĩa tích tụ dần lại người ta phải thiết kế một đường ống dẫn chất lỏng xuống đĩa ở phía dưới. Ống này được gọi là ống chảy truyền.

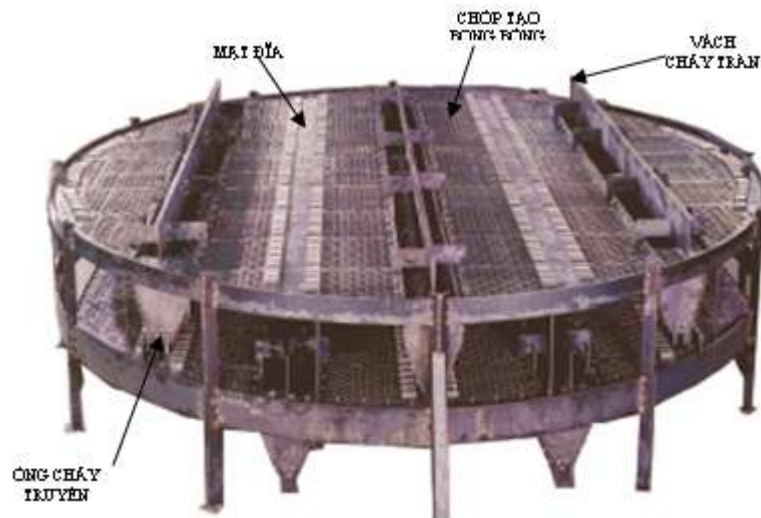
Trong quá trình luân chuyển giữa pha lỏng và pha hơi, một số cấu tử bay hơi từ một đĩa ở phía dưới lên trên rồi lại ngưng tụ thành pha lỏng rồi chảy ngược lại qua ống chảy truyền qua một số đĩa. Vòng tuần hoàn này có thể lặp lại một vài lần và nhờ đó các phân đoạn hydrocacbon được tách ra. Để tách các phân đoạn ra ở giữa thân tháp người ta thiết kế một số đĩa đặc biệt để đưa các phân đoạn này ra ngoài tháp. Tổng lượng lỏng rút ra ở thân tháp, đáy và đỉnh tháp phải cân bằng với lượng nguyên liệu đưa vào để đảm bảo tháp làm việc ổn định. Nguyên lý quá trình phân tách các cấu tử trong tháp được minh họa trong hình H-5.8.

b. Cấu tạo một số bộ phận

Trong cùng điều kiện như nhau, hiệu quả làm việc của tháp chưng cất phụ thuộc chủ yếu vào kết cấu và nguyên tắc hoạt động của các chi tiết bên trong: chóp tạo bong bóng, kết cấu đĩa, ống chảy truyền,... Cấu tạo các bộ phận bên trong của tháp được minh họa bằng hình ảnh trong hình H-5.9.



Hình H-5.8- Nguyên lý quá trình chuyển khối trong tháp



Hình H-5.9- Cấu tạo các chi tiết bên trong tháp

Cấu tạo của chi tiết một số bộ phận này sẽ được trình bày dưới đây.

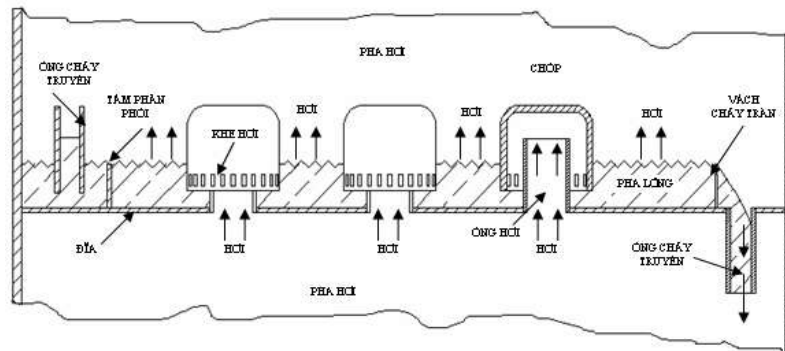
Các dạng đĩa và cấu tạo

Trong tháp dạng đĩa, theo cấu tạo của bộ phận tạo bong bóng mà tháp chưng cất dạng đĩa lại được phân chia ra thành nhiều dạng tháp khác nhau như: tháp đĩa lỗ, tháp đĩa chóp, tháp đĩa van,... Các dạng tháp truyền thống được sử dụng trước đây là đĩa chóp. Trong những năm gần đây do yêu cầu về hiệu quả quá trình chưng cất và giảm giá thành chế tạo, nhiều dạng đĩa mới đã được nghiên cứu và phát triển đưa vào sử dụng như các dạng đĩa van, đĩa Ballast, Flexible,...

Đĩa chóp dần được thay thế bằng các loại đĩa có cấu tạo đơn giản, nhẹ hơn và tương ứng là rẻ tiền hơn như các dạng đĩa van, đĩa lỗ,... Tuy nhiên, mỗi loại đĩa đều có những ưu, nhược điểm nhất định. Không có loại đĩa nào hoàn toàn tốt hoặc hoàn toàn xấu. Mặt khác mỗi một dạng đĩa có ứng dụng đối với một loại nguyên liệu nhất định. Ví dụ đĩa chóp mặc dù có cấu tạo phức tạp giá thành cao, hiệu quả quá trình chuyển khối không phải cao nhất nhưng có thể dùng được hầu hết trong các ứng dụng. Loại đĩa van cấu tạo đơn giản hiệu quả cao, tuy nhiên, do có bộ phận chuyển động, vì vậy đôi lúc xảy ra hiện tượng kẹt làm ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động của tháp. Tháp đĩa lỗ có cấu tạo đơn giản (với kích thước lỗ trong khoảng từ 3mm-15mm), tuy nhiên, loại tháp này vẫn xảy ra hiện tượng pha lỏng chảy trực tiếp qua các lỗ trên đĩa làm tắc nghẽn dòng hơi hoặc làm giảm lưu lượng hơi từ dưới đi lên và do vậy làm giảm hiệu quả hoạt động của tháp. Trong thực tế, việc lựa chọn loại đĩa nào cho tháp chưng cất phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất của nguyên liệu chế biến, hiệu quả phân tách và yêu cầu về tổn thất áp suất trong tháp.

Đĩa chóp

Đĩa chóp là loại đĩa truyền thống sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chế biến dầu khí cũng như trong các ngành công nghiệp khác. Đĩa chóp có ưu điểm là khoảng ứng dụng rộng rãi từ chưng cất dầu thô tới các phân đoạn khác. Đĩa chóp có khả năng hoạt động ổn định với các thay đổi của lưu lượng dòng lỏng/hơi trong tháp. Tuy nhiên, dạng đĩa này cấu tạo phức tạp nhiều chi tiết nặng nề do đó kéo theo giá thành cao. Cấu tạo điển hình và nguyên lý hoạt động của đĩa chóp được minh họa trong hình vẽ H-5.10. Với cấu tạo này, nếu tăng diện tích bề mặt tiếp xúc pha lỏng-hơi thì cũng phải tăng tiết diện của ống chảy truyền một cách tương ứng để đảm bảo cân bằng lượng lỏng, hơi vào ra, bay hơi-ngưng tụ. Trong những năm gần đây, các nhà bản quyền về các dạng đĩa chưng cất đã có nhiều cải tiến về kết cấu của đĩa chóp tuy nhiên dạng đĩa này vẫn đắt cho với các dạng đĩa khác. Chính vì vậy mà trong công nghiệp chế biến dầu khí, các quá trình yêu cầu có hiệu suất quá trình cao với chi phí đầu tư hợp lý thì các dạng đĩa khác ngày càng được sử dụng nhiều để thay thế đĩa chóp.



Hình H-5.10- Cấu tạo tháp đĩa chóp

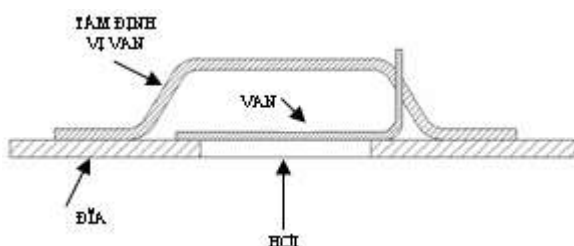
Đĩa chóp là dạng đĩa tương đối thông dụng và cũng đã được giới thiệu ở giáo trình khác, vì vậy, trong khuôn khổ của giáo trình này không đi sâu thêm chi tiết cấu tạo của chóp.

Đĩa van

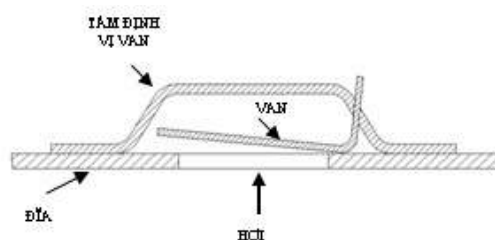
Đĩa van là dạng đĩa chưng cất tương tự như loại đĩa chóp, tuy nhiên, tại các vị trí lắp chóp được thay thế bằng chi tiết có thể đóng mở lỗ hơi ở các mức độ khác nhau. Có rất nhiều loại van đĩa, tuy nhiên, nguyên lý hoạt động chung của loại van đĩa là các van sẽ đóng mở ở một vị trí tùy thuộc vào lưu lượng của dòng hơi từ dưới lên. Nhờ nguyên tắc hoạt động này mà tháp hoạt động tương đối ổn định hạn chế hiện tượng lỏng kéo theo dòng hơi do tốc độ quá lớn hoặc hiện tượng sặc tháp. Nguyên lý hoạt động và cấu tạo chung điển hình của một van đĩa được minh họa trong hình H-5.11 và cấu tạo của một vài dạng đĩa van

điểm hình khác được mô tả trong hình H-5.12. Một số đặc điểm chính của đĩa van:

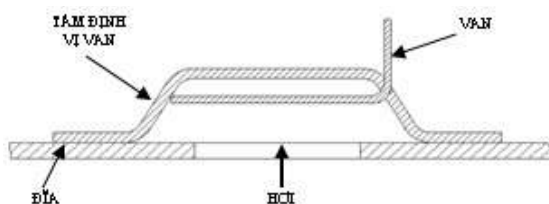
- Có khả năng hoạt động ở khoảng rộng chế độ hoạt động của tháp. Loại đĩa này đặc biệt được đánh giá cao nhờ khả năng duy trì được hiệu quả làm việc ngay cả khi hoạt động ở dưới công suất thiết kế (trong chế biến dầu khí việc đảm bảo hoạt động ở mức dưới công suất là yêu cầu bắt buộc để đảm bảo hoạt động linh động của nhà máy, đặc biệt là trong giai đoạn khởi động và khi gặp sự cố).
- Lớp chất lỏng phía trên đĩa ổn định, vậy hạn chế hiện tượng kéo theo lỏng lên đĩa phía trên làm ảnh hưởng đến hiệu quả quá trình phân tách.
- Năng lượng dòng hơi đi qua van được sử dụng một cách có hiệu quả để cải thiện quá trình tiếp xúc lỏng-hơi.
- Trở lực cục bộ do các van gây ra cho dòng chảy pha lỏng trên đĩa không quá lớn (thậm chí không còn đáng kể khi pha hơi chỉ ở mức 20% thiết kế), vì vậy, mà độ chênh bề mặt chất lỏng giữa các phần của đĩa được giảm thiểu. Nhờ đặc điểm này mà hiệu quả làm việc của các vùng trong đĩa đồng đều.
- Dù chế biến bất cứ nguyên liệu nào thì toàn bộ đĩa được sử dụng do vậy chỉ một phần nhỏ vùng chết có thể xuất hiện.
- Kiểu đĩa này có kết cấu vững chắc, nhẹ và không đắt.
- Thiết kế và vận hành loại đĩa này đơn giản, vì vậy, sai sót xảy ra không lớn hoặc những ảnh hưởng từ các sai sót này không quá nghiêm trọng.



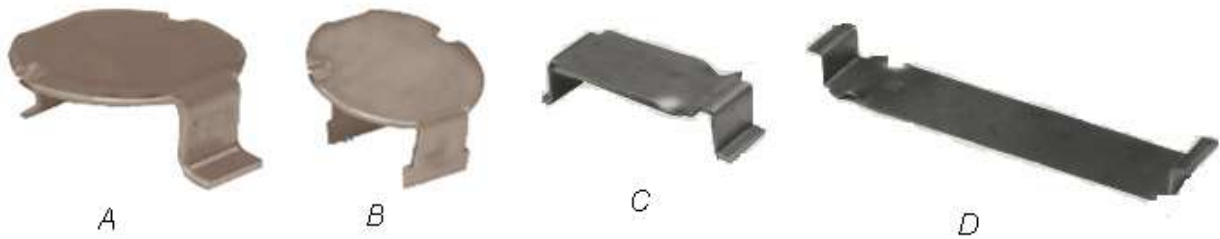
Hình H-5.11A- Van ở trạng thái đóng



Hình H-5.11B- Van ở trạng thái mở một phần



Hình H-5.11C- Van ở trạng thái mở hoàn toàn



Hình H-5.12- Hình dạng một số dạng đĩa van



Hình H-5.13- Hình ảnh kết cấu tổng thể của đĩa van lắp đặt trong tháp chưng cất

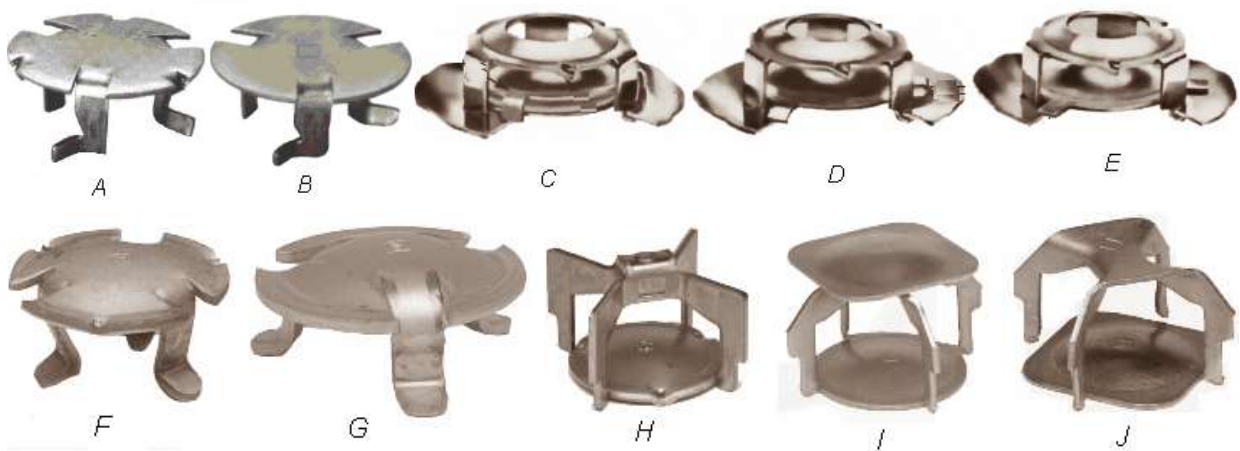
Dạng đĩa đặc biệt (Ballast và Flexi)

Kết cấu của một số dạng đĩa này như mô tả trong hình H-5.14. Về nguyên tắc, các dạng đĩa này là dạng cải tiến van đĩa. Độ mở của van dạng này được điều chỉnh tự động phù hợp với tốc độ dòng khí và hơi trong tháp. Độ nghiêng của lớp chất lỏng chảy trên đĩa cũng thấp hơn so với van đĩa, vì vậy mà có thể cho phép tăng lưu lượng dòng khí và hơi trong tháp tới 20-30%. Với kết cấu đặc biệt, đĩa chưng luyện dạng này cho phép tháp hoạt động rất ổn định, thậm chí ở lưu lượng dòng khí/hơi thấp. Một số đặc điểm chính của dạng đĩa này là:

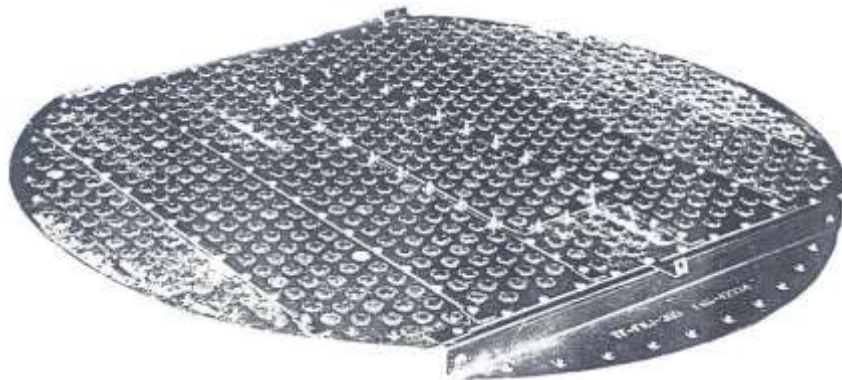
- Tổn thất áp suất là rất nhỏ, do vậy, tổng tổn thất áp suất trong tháp nhỏ phù hợp với quá trình chưng cất chân không.
- Có thể hoạt động thích hợp với công suất cao hơn nhiều so với đĩa van;
- Có khả năng phân tách các cấu tử tốt nhờ tạo điều kiện chuyển khối tốt và sự hoạt động ổn định.
- Hiệu quả hoạt động cao ở công suất thấp đảm bảo giảm thiểu tối đa lượng sản phẩm không đạt chất lượng trong giai đoạn khởi động tháp.
- Độ linh động cao cho phép hoạt động trong khoảng rộng công suất chế biến với tiêu thụ năng lượng ở mức tối thiểu.
- Hoạt động với hiệu suất cao ngay ở cả điều kiện 5-10% dưới giới hạn thấp bắt đầu xảy ra hiện tượng sặc, nhờ vậy mà có thể tăng công suất

hiệu dụng của tháp, cho phép tận dụng một cách hiệu quả tháp chưng cất và các thiết bị phụ.

- Hiệu suất hoạt động cao ở điều kiện công suất trung bình cho phép cải thiện được chất lượng sản phẩm, giảm được tỷ lệ hồi lưu và do đó cho phép giảm được năng lượng, phụ trợ tiêu thụ hoặc giảm được số lượng đĩa trong tháp.
- Thiết kế cơ khí của các phần tai, chân móc (bộ phận định hướng cho bộ phận chuyển động của van) gần như loại bỏ hoàn toàn hiện tượng kẹt của bộ phận chuyển động. Thời gian ngừng tháp giảm đáng kể do khả năng thu hồi chất lỏng nhanh.



Hình H-5.13 Cấu tạo một số dạng đĩa ballast và flexi



Hình H-5.14. Hình ảnh kết cấu tổng thể đĩa ballast lắp đặt trong tháp chưng cất

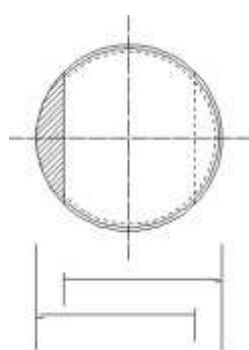
Ống chảy truyền và các sơ đồ kết cấu đĩa chưng

Ngoài kiểu kết cấu bộ phận tạo bề mặt tiếp xúc pha (các chóp, van tạo bong bóng), sơ đồ bố trí một đĩa chưng có ảnh hưởng nhiều tới hiệu quả hoạt động của tháp. Sơ đồ bố trí của tháp chủ yếu phụ thuộc vào cách thức bố trí các dòng chảy trên bề mặt của các đĩa. Cách thức bố trí các dòng chảy trên đĩa có liên quan đến số lượng các ống chảy truyền. Trong tháp chưng cất, ống chảy truyền có nhiệm vụ đưa chất lỏng ở đĩa phía trên xuống đĩa phía dưới và

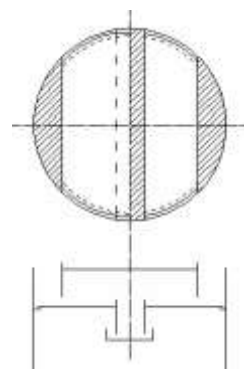
không cho phép pha hơi đi qua ống này. Việc bố trí các ống chảy truyền có ý nghĩa quan trọng đối với hoạt động của tháp mặc dù không phải là một bộ phận tạo ra tiếp xúc pha. Việc bố trí số ống chảy truyền, kết cấu ống chảy truyền ảnh hưởng tới số dòng chảy trên đĩa chưng, diện tích bề mặt hiệu dụng của đĩa do đó ảnh hưởng gián tiếp tới hiệu suất và kích thước của tháp chưng cất.

Sơ đồ bố trí đĩa chưng cất và ống chảy truyền

Trong thực tế, tùy thuộc vào tính chất nguyên liệu chế biến, công suất chế biến mà kích thước của tháp sẽ được thiết kế khác nhau để đáp ứng yêu cầu. Với các tháp chưng cất có kích thước nhỏ thì có thể chỉ có một dòng chảy của chất lỏng trên mặt đĩa. Tuy nhiên, với các tháp chưng cất có kích thước lớn thì việc bố trí dòng chảy trên mặt đĩa là vấn đề quan trọng và có ảnh hưởng nhiều tới hoạt động của tháp và hiệu quả chưng cất. Đường kính tháp chưng càng lớn thì hiệu suất làm việc giữa các vùng trên đĩa càng khác nhau nếu như việc phân bố dòng chảy không tốt. Việc phân bố dòng chảy trên đĩa không tốt dẫn đến sự khác nhau về mức chất lỏng (độ nghiêng chất lỏng trên đĩa càng lớn nếu kích thước đĩa càng lớn) và sự đồng nhất của thành phần chất lỏng trên đĩa. Để giải quyết vấn đề này, các nhà thiết kế đưa ra nhiều kiểu phân bố dòng chảy trên mặt đĩa khác nhau tùy theo điều kiện cụ thể (kích thước tháp, nguyên liệu chế biến,...) nhằm hạn chế tối đa sự khác biệt giữa các vùng trên mặt đĩa. Việc bố trí các chi tiết trên mặt đĩa thích hợp cho phép nâng cao hiệu quả phân tách. Hiệu suất sử dụng diện tích cao cho phép giảm được kích thước thiết bị và số lượng đĩa trong tháp chưng cất và đảm bảo được sự hoạt động linh hoạt của tháp. Một số cách bố trí đĩa chưng cất được mô tả trong hình vẽ H-5.15 và minh họa bằng hình ảnh trong hình H-5.16, H-5.17.



A-kiểu dòng chảy đơn trên đĩa



B-kiểu hai dòng chảy trên đĩa



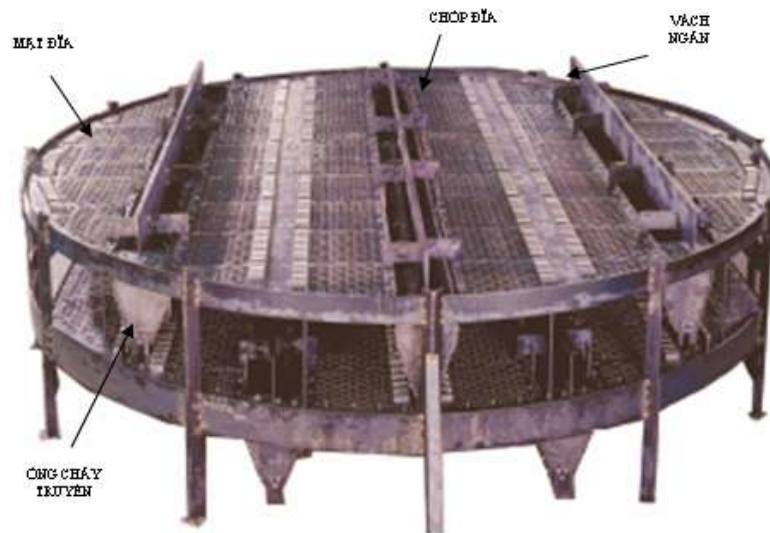
C-kiểu ba dòng chảy trên đĩa

Dkiểu bốn dòng chảy trên đĩa

Hình H-5.15. Một số kiểu bố trí đĩa và các ống chảy truyền



Hình H-5.16. Hình minh họa sơ đồ bố trí đĩa chưng kiểu dòng chảy đơn



Hình h -5.17. Hình minh họa sơ đồ bố trí đĩa chưng kiểu nhiều dòng chảy

Từ các hình vẽ cho thấy: có rất nhiều cách bố trí dòng chảy chất lỏng trên mặt đĩa, từ một dòng chảy đơn cho tới 3, 4, 5, 6 dòng chảy của chất lỏng trên mặt đĩa. Tương ứng với mỗi kiểu dòng chảy của chất lỏng trên mặt đĩa có một sơ đồ bố trí đĩa và các ống chảy truyền khác nhau. Trong thiết kế truyền thống trước đây, phần mặt đĩa phía dưới ống chảy truyền thường là phần đĩa chết

không lắp đặt chóp hoặc van dẫn đến giảm hiệu suất sử dụng diện tích đĩa. Để tăng diện tích sử dụng hữu ích của đĩa và của toàn tháp, một số thiết kế hiện nay trong công nghiệp chế biến dầu khí, phần diện tích dưới các ống chảy truyền cũng được sử dụng với một kết cấu đặc biệt như minh họa trong hình H-5.18.



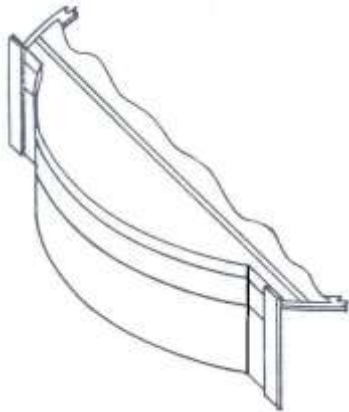
Hình H-5.18. Sơ đồ bố trí đĩa chưng phân dưới ống chảy truyền

Cấu tạo và hình dạng một số loại ống chảy truyền

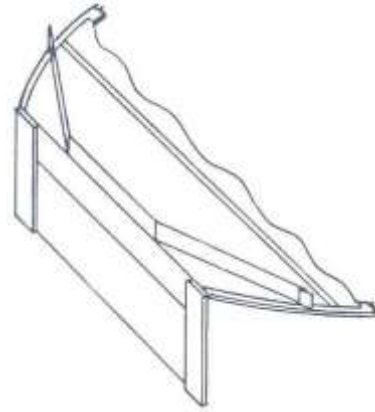
Ống chảy truyền với chức năng vận chuyển chất lỏng từ đĩa phía trên xuống đĩa phía dưới, tuy nhiên, nếu các ống chảy truyền không được thiết kế thích hợp về kích thước, hình dạng sẽ ảnh hưởng đến hoạt động bình thường của tháp chưng và hiệu quả sử dụng diện tích bề mặt đĩa chưng. Nếu kích thước của ống chảy truyền không thích hợp sẽ dẫn đến hiện tượng chất lỏng không chảy kịp gây hiện tượng sặc tháp hoặc lượng chất lỏng trong ống không đủ làm ống chảy truyền trở thành đường đi tắt của hơi. Tất cả các hiện tượng này đều dẫn tới sự hoạt động không bình thường của tháp chưng cất. Tùy theo quan điểm thiết kế, nguyên liệu chế biến, vị trí lắp đặt, công suất của tháp chưng,... mà ống chảy truyền có hình dạng và cấu tạo khác nhau. Hình dạng và cấu tạo của một số dạng ống chảy truyền được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chế biến dầu khí được mô tả khái quát trong các hình vẽ H-5.19.

Từng dạng ống chảy truyền có ứng dụng ở vị trí và loại đĩa nhất định. Các dạng ống chảy truyền mô tả trong các hình H-5.19A, B, C, E, F G, H thích hợp cho vị trí ống chảy truyền ở cạnh thân tháp và thường tháp có công suất chế biến lớn. Dạng ống chảy truyền này có dạng hình máng (nhiều khi còn gọi tên khác là máng chảy truyền). Các ống chảy truyền có tiết diện hình ống tròn (hình H-5.19D) thường dùng cho tháp chưng cất có công suất không lớn lắm và chỉ có một dòng chảy đơn trên mặt đĩa. Dạng ống chảy truyền có tiết diện tròn, hình

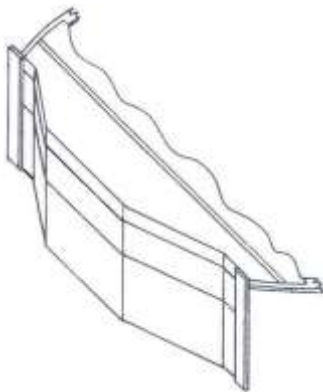
ống có thể dùng cho tháp có công suất lớn bằng cách sử dụng nhiều ống, tuy nhiên, giải pháp này phức tạp và hiệu quả sử dụng diện tích đĩa chưng cất thấp. Một số dạng ống chảy truyền chỉ áp dụng ở một số đĩa ở vị trí đặc biệt. Ví dụ, hình dạng và kết cấu ống chảy truyền mô tả trong các hình H-5.19K, L chỉ dùng cho các đĩa chưng cuối cùng gần đáy tháp, ống chảy truyền có kết cấu như mô tả trong hình H-5.19I chỉ áp dụng cho các đĩa mà ở vị trí đó, một phân đoạn được rút ra ở giữa tháp để lấy sản phẩm hoặc để điều chỉnh hoạt động của tháp. Các ống chảy truyền dạng máng hộp (hình H-5.19 J) thường sử dụng ở các vị trí giữa đĩa chưng cất. Hình dạng của một số dạng ống chảy truyền và sơ đồ bố trí một đĩa chưng với các ống chảy truyền được minh họa trong hình H-5.20.



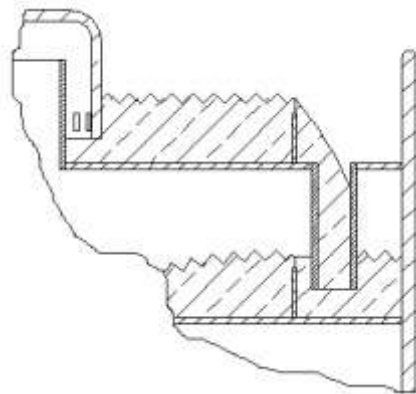
A-ống chảy truyền Hình cong đều



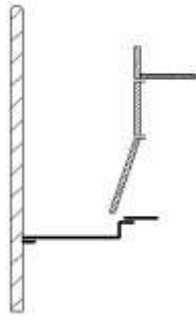
B-ống chảy truyền với kết cấu tẩm chảy tràn riêng biệt



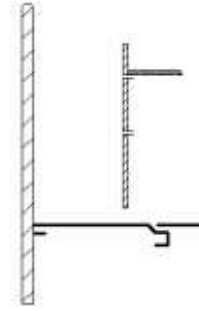
C-ống chảy truyền hình cong không đều



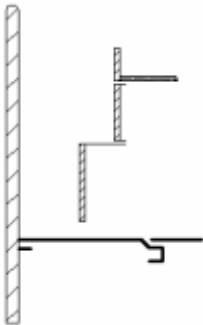
D-ống chảy truyền hình ống tròn



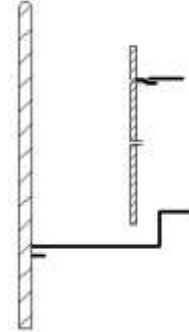
E-ống chảy truyền tấm chắn nghiêng



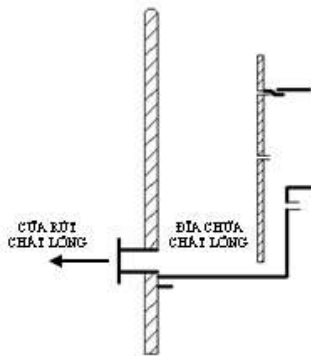
F-ống chảy truyền tấm chắn thẳng



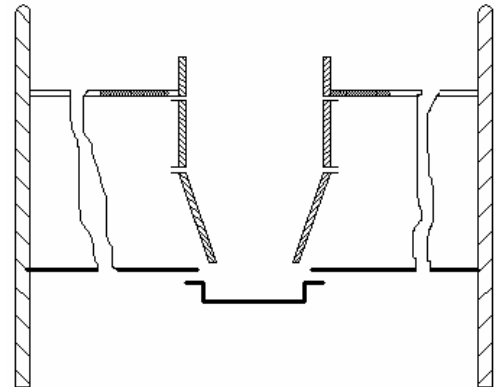
G-ống chảy truyền tấm chắn bậc thang



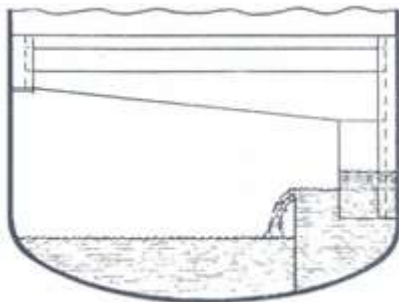
H-ống chảy truyền có đĩa bít kín



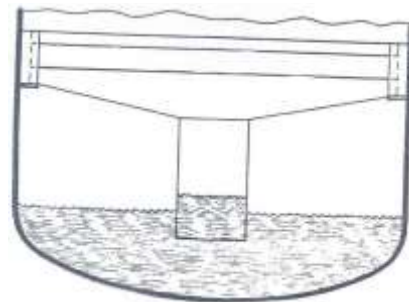
I-ống chảy truyền có đĩa thu gom chất lỏng lấy ra ngoài



J-ống chảy truyền dạng máng hộp

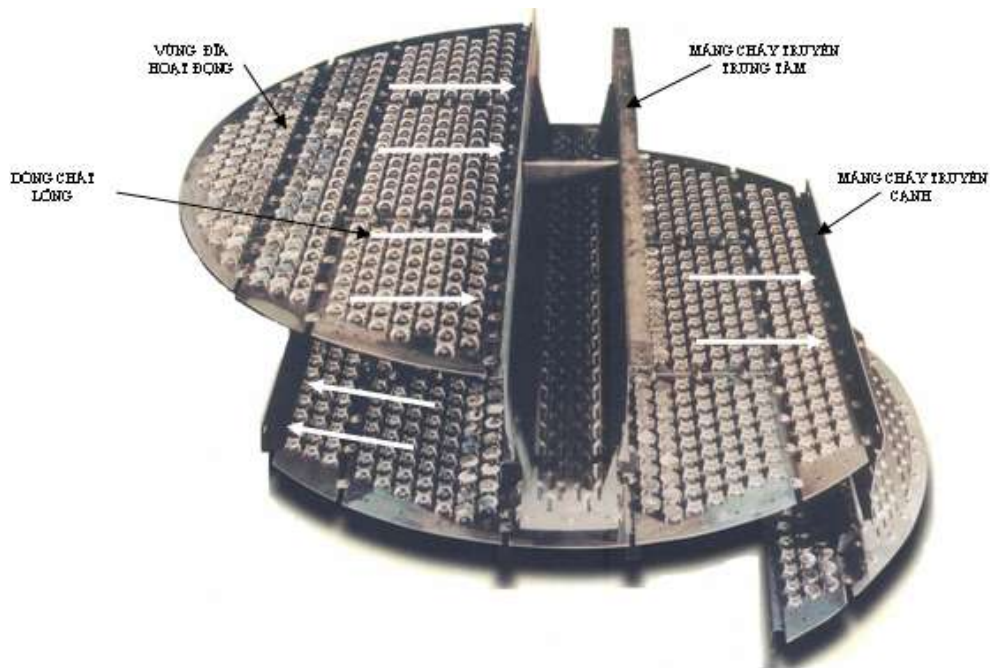


K-ống chảy truyền cạnh từ bộ phận thu gom chất lỏng



L-ống chảy truyền trung tâm từ bộ phận thu gom chất lỏng

Hình H-5.19. Hình dạng và cấu tạo một số ống chảy truyền trong thực tế



Hình H-5.20. Hình ảnh một số dạng ống chảy truyền và sơ đồ bố trí đĩa

Việc thiết kế đĩa chưng cất có nhiều phương pháp, tuy nhiên, việc phân chia dòng chảy trên đĩa và số ống chảy truyền thường dựa trên nguyên tắc tổng diện tích ống chảy truyền theo yêu cầu được phân chia ra nhiều ống khác nhau (đĩa có đường kính lớn được chia ra nhiều dòng chảy), dựa trên lưu lượng chất lỏng chảy và diện tích hoạt động của vùng chất lỏng chảy qua. Diện tích vùng hoạt động trên mỗi dòng chảy thường được phân bố sao cho cân bằng nhau, do vậy chiều dài của vách chảy tràn cũng phải được điều chỉnh tương ứng để tốc độ dòng chảy qua cửa chảy tràn ở mọi ống chảy truyền là như nhau. Việc khống chế tốc độ chất lỏng ở các cửa chảy tràn giống nhau nhằm đảm bảo mức chất lỏng ở các vùng trong đĩa tương đối đồng nhất nhờ đó hiệu quả hoạt động của các vùng trên đĩa chưng là tương đối giống nhau.

Vỏ tháp

Vỏ tháp là một trụ tròn được chế tạo từ thép cacbon phía trong được tráng hợp kim chống ăn mòn (tùy thuộc vào nguyên liệu chế biến). Vỏ có chức năng chính là tạo kết cấu cơ khí để lắp đặt đĩa chưng cất và các phụ kiện bên trong. Ngoài ra, vỏ tháp còn có chức năng tạo không gian riêng biệt với môi trường bên ngoài, điều này đặc biệt quan trọng đối với quá trình chưng cất dầu thô và các sản phẩm do khả năng cháy nổ cao. Khác với tháp sử dụng trong các ngành công nghiệp khác, vỏ tháp chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí thường được hàn kín, hạn chế tối đa các mối nối bằng bích nhằm tránh hiện tượng rò rỉ. Dọc theo thân tháp, người ta bố trí các cửa người phục vụ cho công tác lắp đặt, bảo dưỡng thiết bị.

Các thiết bị phụ

Tháp chưng cất ngoài cột chưng cất ra, để hoạt động được cần một số các thiết bị hỗ trợ như thiết bị gia nhiệt nguyên liệu trước khi đưa vào tháp chưng cất, thiết bị gia nhiệt đáy và thiết bị ngưng tụ sản phẩm đỉnh.

5.3.2.2. Tháp đệm

a. Giới thiệu

Ngoài dạng tháp đĩa, trong chế biến dầu khí người ta còn sử dụng dạng tháp đệm. Tháp đệm có một số ưu điểm nổi bật so với tháp đĩa trong một số ứng dụng. Nhờ tổn thất áp suất thấp, hiệu suất chuyển khối cao hơn so tháp đĩa truyền thống mà dạng tháp này được sử dụng chủ yếu trong chưng cất chân không và áp suất thấp. Những nghiên cứu gần đây đã khắc phục được một số nhược điểm của các loại đệm truyền thống về hiện tượng thấm ướt không đều lớp đệm, khuynh hướng phân bố dòng chất lỏng không đều trong tháp, do vậy mà các tháp đệm ngày càng được sử dụng nhiều hơn trong công nghiệp chế biến dầu khí.

b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động chung

Nguyên lý hoạt động

Tháp đệm hoạt động dựa trên nguyên lý bay hơi và ngưng tụ liên tục của các cấu tử dạng lỏng thấm ướt trên bề mặt vật rắn. Trong quá trình bay hơi và ngưng tụ liên tục này, các cấu tử có nhiệt độ bay hơi thấp hơn sẽ đi lên phía trên đỉnh tháp chưng cất còn các cấu tử có nhiệt độ bay hơi cao hơn sẽ tách ra dần ở phần dưới tháp. Để tăng cường bề mặt chuyển khối, đệm được chế tạo theo những kết cấu đặc biệt. Có hai dạng đệm là dạng đệm có kết cấu theo quy luật (structured packing) và dạng đệm sắp xếp hỗn độn không theo quy luật (random packing). Cấu tạo của đệm là nhân tố quyết định hiệu quả hoạt động của tháp. Cấu tạo của các loại đệm sẽ được giới thiệu ở một mục riêng của bài học này.

Cấu tạo chung

Tháp đệm điển hình có cấu tạo như mô tả trong hình H-5.21. Về hình thức bên ngoài và kết cấu cơ khí, các đường vào ra tháp đệm cũng có cấu tạo như tháp chưng cất dạng đĩa, chỉ khác nhau về kết cấu các chi tiết bên trong tháp. Về mặt công nghệ, tháp chưng cất dạng đệm cũng chia thành đoạn chưng và đoạn luyện. Đoạn chưng từ đáy tháp tới vị trí tiếp nguyên liệu, đoạn luyện từ vị trí tiếp liệu tới mặt trên cùng của đệm. Một tháp đệm điển hình bao gồm các bộ phận chính sau:

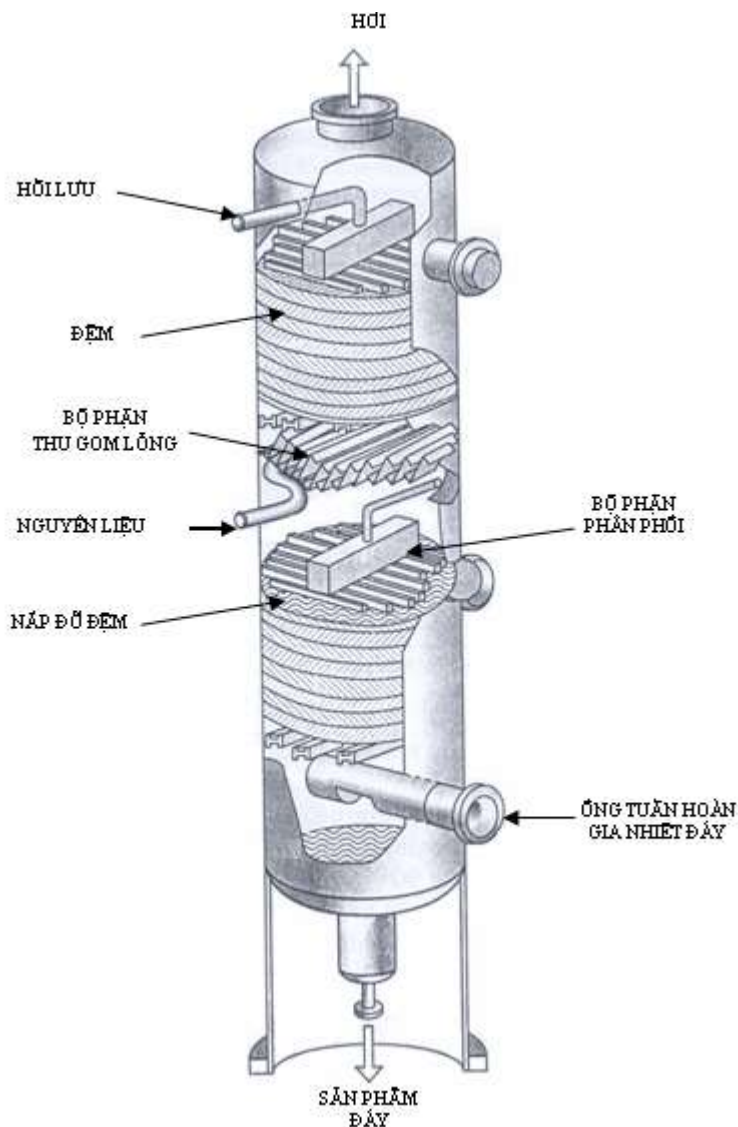
- Vỏ tháp;

- Các lớp đệm;
- Bộ phận phân phối chất lỏng;
- Bộ phận thu gom chất lỏng;
- Các chi tiết đỡ đệm;
- Các thiết bị phụ: Thiết bị ngưng tụ, gia nhiệt đáy.

Cấu tạo chi tiết của các chi tiết quan trọng của tháp đệm sẽ được trình bày trong các mục dưới đây.

c. Cấu tạo một số bộ phận của tháp đệm

Lớp đệm



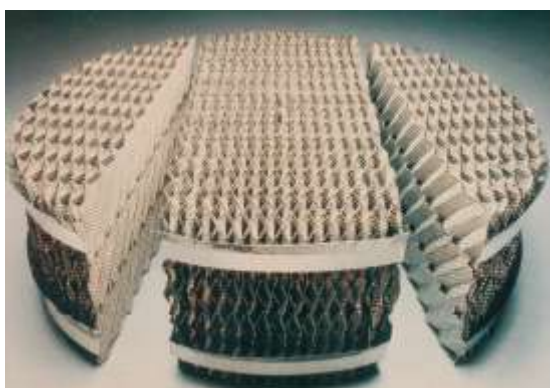
Hình H-5.21. Cấu tạo chung tháp chưng cất dạng đệm

Các loại đệm trước đây thường gặp phải một số trở ngại trong ứng dụng là hiện tượng thấm ướt chất lỏng và phân bố dòng chảy không đều trong tháp dẫn đến hiệu suất chuyển khối thấp. Tuy nhiên, trong những năm gần đây các dạng đệm được các nhà bản quyền (Koch-Glitsch, Sulzer, Norton) nghiên cứu phát

triển nhằm đáp ứng được các yêu cầu của thực tế về các tiêu chí: nâng cao hiệu suất quá trình chuyển khối, hạ giá thành chế tạo, chịu được môi trường làm việc khắc nghiệt, dễ bảo dưỡng, kết cấu nhẹ,... Nhờ khuynh hướng phát triển này mà các loại đệm mới được đưa ra sử dụng không chỉ được cải thiện về kết cấu để nâng cao hiệu suất quá trình chuyển khối mà còn được thay thế bằng các loại vật liệu mới phù hợp với các ứng dụng cụ thể và đặc biệt là cho phép giảm được giá thành đệm. Hiện nay, trong thực tế người ta sử dụng hai loại đệm chính: loại đệm có kết cấu, và loại đệm xếp hỗn độn. Cấu tạo của từng dạng này sẽ được trình bày ở các phần dưới đây.

Đệm có kết cấu

Đệm có kết cấu được sử dụng rộng rãi trong chế biến dầu khí đặc biệt là quá trình chưng cất chân không và ở áp suất thấp. Loại đệm này thường được chế tạo thành từng khối, các tấm mỏng (sau đó cuộn thành lớp) hoặc được chế tạo chuyên biệt theo đường kính của tháp.



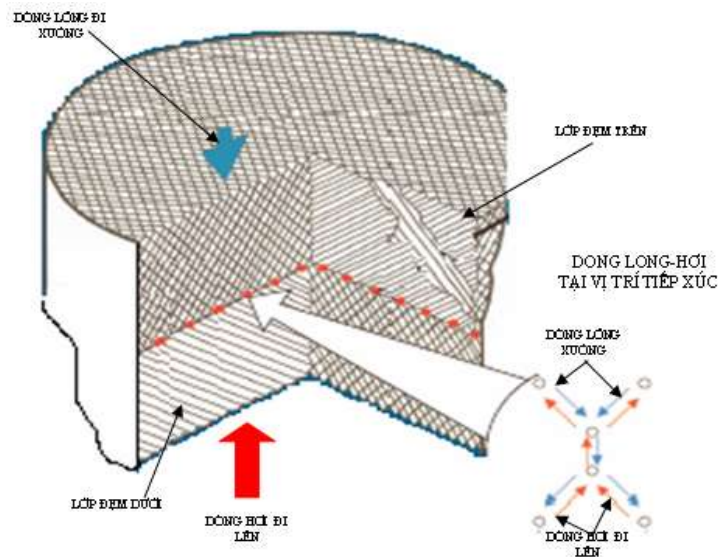
Hình H-5.22A. Đệm kim loại lá sản xuất theo đường kính tháp



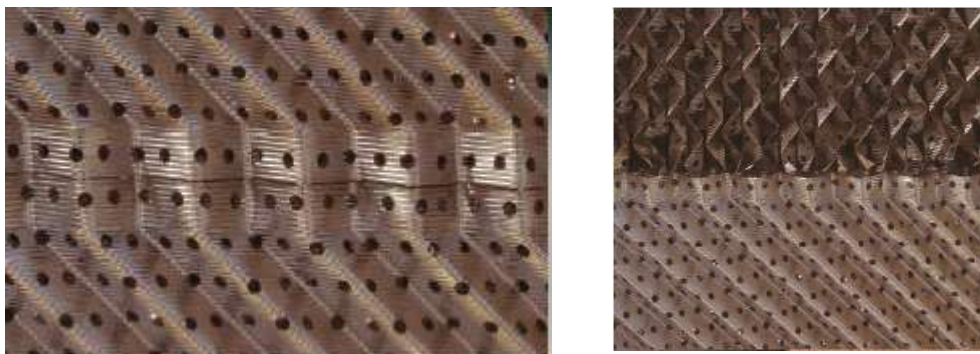
Hình H-5.22B. Dạng đệm tấm lưới

Đệm dạng có kết cấu điển hình thường có cấu trúc hình học gồm nhiều tấm rất mỏng (thường là tấm kim loại) được dập nhẵn, sắp xếp theo trật tự song song nhau với kích thước và hình dáng phù hợp với kích thước và hình dạng của tháp chưng cất. Để đơn giản cho quá trình chế tạo và đặc biệt là để chất lỏng và hơi trong đệm được đồng đều, bề dày của từng lớp đệm này được hạn chế ở mức thích hợp. Khi các lớp đệm này được xếp vào trong tháp, các lớp kế tiếp nhau có chiều nghiêng với nhau 90° . Mục đích của việc thay đổi chiều nghiêng của các lớp đệm là nhằm mục đích phân bố lại hướng chuyển động của các dòng chất lỏng và hơi trong tháp cho đồng đều cũng như tăng cường tiếp xúc các pha lỏng / hơi. Trong từng lớp đệm cũng phân thành hai hướng dòng chuyển động khác nhau. Nguyên lý hoạt động chung của dạng đệm này được minh họa trong hình H-5.23. Loại đệm này được cải thiện nhiều

ở vị trí tiếp xúc giữa hai lớp để tránh hiện tượng tồn trữ chất lỏng ở bề mặt tiếp xúc và giảm được tổn thất áp suất cục bộ của pha hơi tại điểm tiếp xúc nhờ đó tăng được công suất của tháp (xem hình H-5.24).



Hình H-5.23. Cấu tạo chung và nguyên lý hoạt động của lớp đệm



Hình H-5.24. Cấu tạo một dạng đệm và kết cấu vị trí tiếp xúc giữa các lớp đệm

Các lớp đệm xếp trong tháp chiếm tới 60-70% thể tích của tháp, phần không gian còn lại là dành cho bố trí các chi tiết khác như hệ thống thu gom và tái phân phối chất lỏng, hệ thống phân phối lỏng, bộ phận phân tách pha (lỏng kéo theo hơi),... Hiệu suất của tháp đệm, số bậc lý thuyết hay số bậc chuyển khối thực tế tương đương của lớp đệm phải xác định trên thực nghiệm không xác định được bằng lý thuyết. Hiệu suất của loại tháp đệm không chỉ phụ thuộc vào kiểu dạng kích thước của đệm mà còn phụ thuộc vào tính chất của nguyên liệu chế biến, đường kính tháp và áp suất làm việc. Chính vì vậy, việc thiết kế tháp đệm một cách chính xác cần phải có các số liệu thực nghiệm cho mỗi loại đệm cụ thể.

Đệm rời (xếp hỗn độn)

Ngoài dạng đệm có kết cấu, tháp đệm còn có một dạng kết cấu đệm khác là dạng đệm rời. Lớp đệm trong tháp được hình thành nhờ xếp ngẫu nhiên các

phần tử đệm rời không theo một quy luật nhất định. Để phân loại tháp, đôi khi người ta căn cứ vào dạng đệm mà chia tháp đệm thành hai loại: tháp đệm có kết cấu và tháp đệm với lớp đệm rời. Đệm rời có thể được chế tạo từ nhiều vật liệu khác nhau như gốm sứ, kim loại và chất dẻo. Các đệm truyền thống thường được chế tạo từ gốm sứ, các loại đệm thế hệ mới thường được chế tạo từ kim loại và chất dẻo. Các loại đệm truyền thống thường dày trong khi đó các đệm thế hệ mới thường mỏng hơn, bề mặt riêng (diện tích mặt đệm trên một đơn vị thể tích tháp) lớn nhờ đó giảm được kích thước tháp tăng hiệu suất quá trình chưng cất và giảm được khối lượng tháp một cách đáng kể. Các đệm mới phát triển thường được chế tạo bằng kim loại và chất dẻo. Tuy nhiên, không có loại vật liệu chế tạo nào hoàn toàn chiếm ưu thế trong tất cả các ứng dụng. Các đệm truyền thống chế tạo từ gốm rất nhạy cảm đối với môi trường có kiềm và axit HF. Trong khi đó đệm kim loại thì khả năng thấm ướt bề mặt đệm với một số chất lỏng kém và khả năng bị ăn mòn cao. Đệm chế tạo bằng chất dẻo nhẹ hơn dễ lắp đặt, tổn thất áp suất trên một bậc chuyển khối lý thuyết thấp, giá thành thấp, không lo ngại về hiện tượng ăn mòn đệm. Tuy nhiên, đệm chất dẻo lại gặp vấn đề thấm ướt như đệm kim loại và đặc biệt khả năng chịu nhiệt độ cao. Một số ví dụ về hình dạng và cấu tạo đệm rời được trình bày trong hình H-5.25.



Hình H-5.25A. Một số dạng đệm truyền thống làm từ gốm



Hình H-5.25B. Một số dạng mới làm bằng kim loại



Hình H-5.25C. Một số dạng đệm bằng chất dẻo

Các loại đệm rời này được sản xuất với nhiều kích thước khác nhau. Ứng với mỗi loại đệm, nhà sản xuất sẽ cung cấp các đặc tính kỹ thuật phục vụ cho lựa chọn và thiết kế tháp.

Bộ phận phân phối chất lỏng

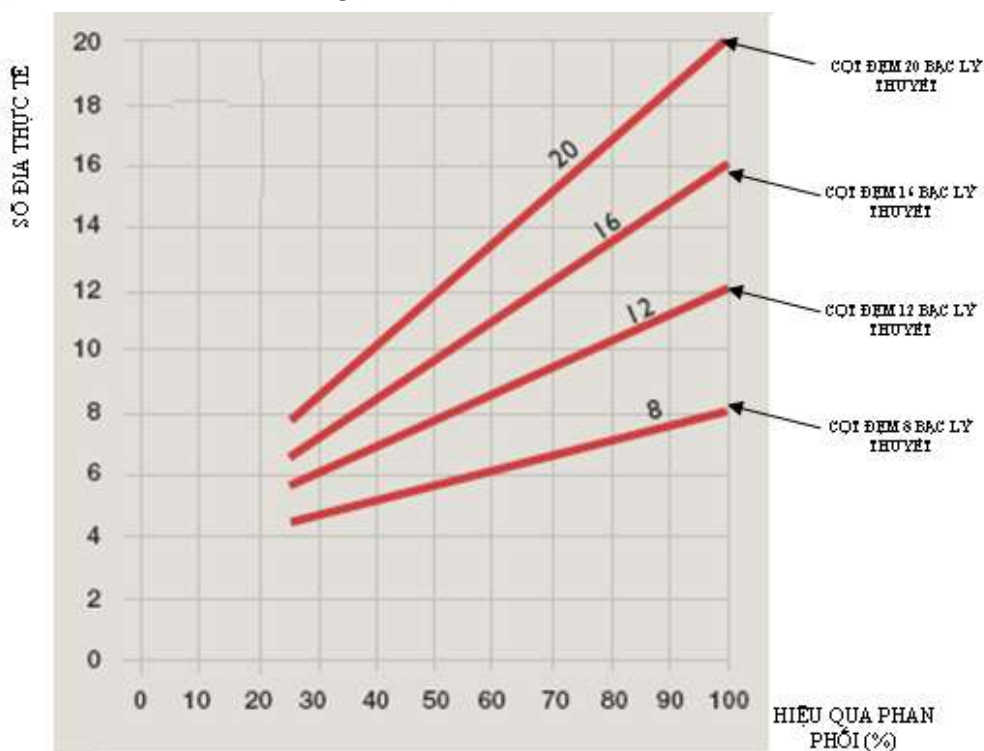
Như đã đề cập, một trong những nhược điểm của tháp đệm truyền thống là hiện tượng phân bố pha lỏng không đều giữa các phần trong tháp dẫn đến hiệu quả hoạt động của tháp thấp. Các nghiên cứu chỉ ra rằng: chất lỏng và hơi phân bố không đều trong tháp đệm (thậm chí có vùng bị khô) làm ảnh hưởng lớn đến hiệu quả làm việc của tháp. Số lượng đĩa tương đương thực tế (bậc chuyển khối tương đương) của tháp đệm sẽ giảm tỷ lệ thuận với hiệu quả phân phối lỏng trong tháp (xem hình H-5.26) Hiện tượng phân bố chất lỏng không đều trong tháp phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: kết cấu của đệm, kích thước của tháp, hiệu quả làm việc của bộ phân phối,... Kết cấu của đệm ngày càng được cải thiện để khắc phục hiện tượng này. Tuy nhiên, bộ phận phân phối lỏng ảnh hưởng không ít tới hiệu quả phân phối chất lỏng và do đó ảnh hưởng tới hiệu quả hoạt động của tháp.

Để cải thiện hiệu quả hoạt động của tháp, bộ phận phân phối chất lỏng trong tháp chưng cất dạng đệm ngày càng được quan tâm nghiên cứu và hoàn thiện. Trong tháp đệm, mỗi một tầng đệm (gồm nhiều lớp đệm) đều có một hệ

thống phân phối lỏng ở phía trên. Tùy thuộc vào đặc điểm thiết kế và khoảng cách cần thiết để pha hơi tách khỏi lớp đệm mà hệ thống này được lắp đặt trong khoảng từ 0- 200mm so với mặt trên của lớp đệm. Một hệ thống phân phối lỏng tốt phải đạt được các yêu cầu sau:

- Chất lỏng phân phối đồng nhất;
- Hoạt động được trong khoảng công suất thấp thích hợp;
- Làm tổn thất áp suất pha hơi nhỏ;
- Có khả năng chống lại hiện tượng tắc nghẽn và đóng cặn;
- Thời gian lưu chất lỏng thấp;
- Phối hợp được tính năng tái phân phối chất lỏng cho các đệm tiếp theo.

Mỗi yếu tố này có những ảnh hưởng riêng biệt tới hoạt động của tháp, các chỉ tiêu này là đích cần hướng tới của các nhà sản xuất tháp đệm để cải tiến hệ thống phân phối lỏng của mình. Một hệ thống phân phối lý tưởng sẽ phân phối lỏng đều trên mỗi đơn vị diện tích bề mặt đệm. Về mặt lý thuyết, để đạt được điều này cần phải có vô tận số dòng phân phối.



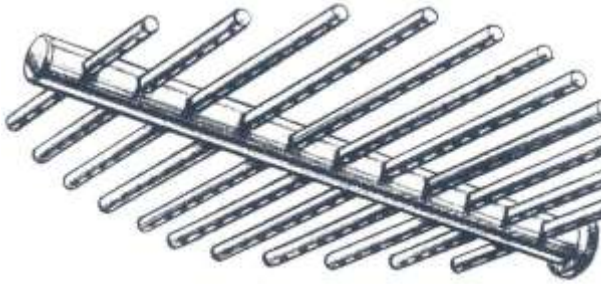
Hình H-5.26. Ảnh hưởng của phân phối chất lỏng đến hoạt động tháp đệm

Điều này hoàn toàn bất khả thi trong thực tế với trình độ công nghệ hiện tại. Hệ thống phân phối trong thực tế của các nhà sản xuất chỉ đạt tới một giới hạn mang tính khả thi hơn dựa trên các tiêu chí:

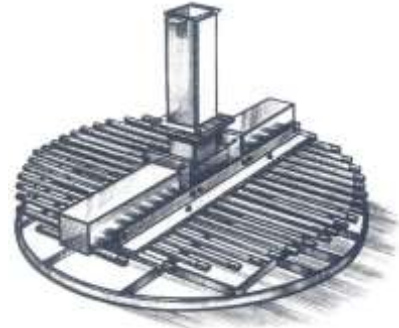
- Các đầu phân phối chất lỏng được phân bố theo một sơ đồ đồng nhất;
- Các đầu phân phối phải đảm bảo hoạt động liên tục;

- Các đầu phân phối phải được đặt tại một vị trí thích so với vỏ tháp;
- Hạn chế tối đa sự khác biệt lưu lượng giữa các đầu phân phối.

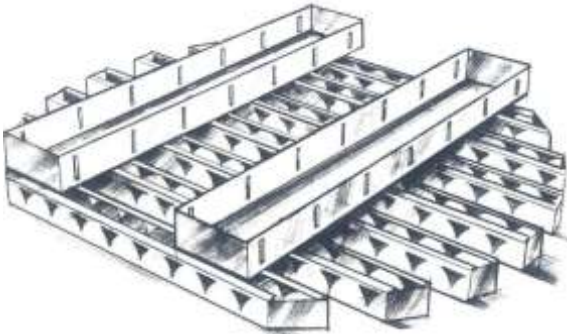
Dựa trên tiêu chí này, các hệ thống phân phối được phát triển. Một số dạng hệ thống phân phối đang sử dụng trong thực tế được mô tả trong hình H-5.27.



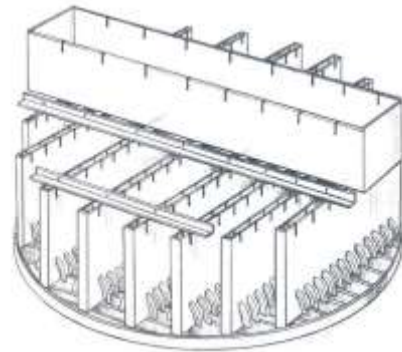
H-5.27A. Hệ thống phân phối dạng ống Hình xương cá



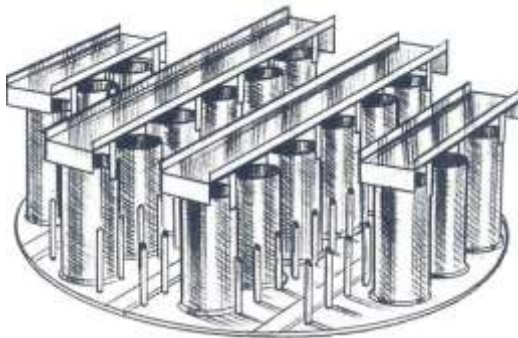
H-5.27B. Hệ thống phân phối kết hợp hộp và ống xương cá



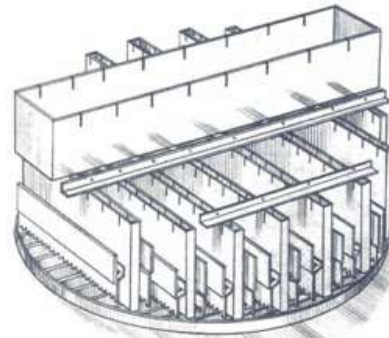
H-5.27C. Hệ thống phân phối dạng máng



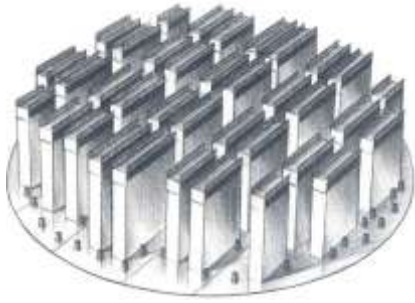
H-5.27D. Hệ thống phân phối dạng máng có đầu ống phân phối



H-5.27E. Hệ thống phân phối dạng ống chảy tràn



H-5.27F. Hệ thống phân phối dạng máng Hình răng cưa



H-5.27G. Hệ thống phân phối hộp



H-5.27H. Hệ thống phân phối dạng ống

Hình H-5.27. Cấu tạo một số dạng ống phân phối lỏng trong tháp chưng cất dạng đệm

Bộ phận thu gom chất lỏng

Như đã trình bày ở trên, một trong những nhược điểm của tháp đệm là hiện phân bố dòng lỏng và hơi không đồng đều giữa các vùng trong tháp, đặc biệt là ở những vị trí cách xa đỉnh đệm. Mặc dù các loại đệm thế hệ mới đã cải thiện được rất nhiều nhược điểm này, tuy nhiên, với các tháp có chiều cao lớn và đường kính rộng thì vẫn phải phân phối lại dòng lỏng hơi trong tháp. Mặt khác, do kết cấu và nguyên lý hoạt động (ví dụ đoạn tiếp liệu) cũng yêu cầu cần phải thu gom chất lỏng và tái phân phối lại. Trong một số trường hợp, người ta thiết kế tích hợp hệ thống thu gom và phân phối chất thành một hệ thống duy nhất. Thông thường, các hệ thống thu gom lỏng được thiết kế để có thể lắp đặt bằng cách đưa các chi tiết qua cửa người, hạn chế lắp bằng mặt bích giữa thân tháp. Hệ thống thu gom chất lỏng phải đạt hiệu quả cao, kết cấu đơn giản nhưng không được làm ảnh hưởng nhiều đến tổn thất áp suất pha hơi. Một số dạng hệ thống thu gom chất lỏng trong tháp đệm được trình bày trong hình vẽ H-5.28.

Hệ thống thu gom chất lỏng dạng đĩa (mô tả trong hình H-5.28A) thường được sử dụng để thu gom và rút một phần hay toàn bộ chất lỏng ra phía ngoài tháp. Tuy nhiên, dạng thu gom này thích hợp nhất cho việc thu và cấp lỏng cho một hệ thống tái phân phối lỏng hay một đĩa ở phía dưới. Dạng thu gom lỏng này có thiết kế rất linh động tùy thuộc vào yêu cầu ứng dụng cụ thể. Một số đặc điểm kỹ thuật đáng chú ý của hệ thống thu gom dạng đĩa là có thể áp dụng cho mọi kích thước tháp chưng cất, thể tích chất lỏng thu gom lớn có thể lắp đặt một đường ống chảy truyền.

Hệ thống thu gom chất lỏng dạng hình máng (mô tả trong hình H-5.28B) thường được sử dụng để thu một phần hay toàn bộ chất lỏng ra ngoài. Loại thu gom này được sử dụng thích hợp ở trong môi trường làm việc mà vấn đề giãn

nở nhiệt là vấn đề gây khó khăn cho việc sử dụng các dạng thu gom chất lỏng khác. Hệ thống này thường được áp dụng cho các tháp có đường kính lớn hơn 1000mm với một số đặc tính kỹ thuật chủ yếu: diện tích thoáng (cho hơi đi) chiếm khoảng 25-40%. Với loại thiết bị thu gom dạng này cần hạn chế tối đa việc lắp đặt bằng phương pháp hàn tại hiện trường.

Hệ thống thu gom mô tả trong hình H-5.28C được sử dụng để thu gom chất lỏng và rút ra ngoài hoặc để tái phân phối lại lớp đệm tiếp theo. Loại này thường được lựa chọn cho hệ thống thu gom chất lỏng giữa các lớp đệm do tổn thất pha hơi qua hệ thống thu gom này thấp. Ngoài ra dạng thu gom chất lỏng này cũng được sử dụng tại vị trí tiếp nguyên liệu do nguyên liệu đưa vào tháp có thể hòa lẫn với pha lỏng thu gom ở vành khuyên của hệ thống thu gom mà không cần một đường ống dẫn nguyên liệu riêng. Do có khoảng ứng dụng rộng rãi nên hệ thống thu gom chất lỏng dạng này nhiều và tương ứng có nhiều kiểu kết cấu chi tiết khác nhau tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể. Các kết cấu mô tả trong bài học này chỉ là một kiểu điển hình.



Hình H-5.28A. Hệ thống thu chất lỏng dạng đĩa



Hình H-5.28B. Hệ thống thu chất lỏng dạng máng



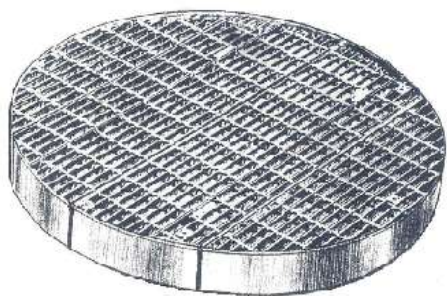
Hình H-5.28C. Hệ thống thu chất lỏng dạng chevron
Kết cấu đỡ đệm

Để các lớp đệm đặt đúng vị trí trong tháp cần có một kết cấu đỡ lớp đệm. Có hai yếu tố cực kỳ quan trọng cần phải được xem xét trong thiết kế bộ phận đỡ đệm:

- Bộ phận đỡ đệm phải có khả năng giữ đỡ được lớp đệm dưới điều kiện hoạt động của tháp không bị ảnh hưởng bởi hình dáng, kích thước của đệm, nhiệt độ thiết kế, chiều dày lớp đệm, lượng chất lỏng lưu giữ, vật liệu chế tạo, độ ăn mòn cho phép, các tải trọng phụ khác trên lớp đệm và tình trạng không ổn định của tháp.
- Phải có tỷ lệ diện tích tự do lớn cho phép không hạn chế các dòng chuyển động ngược chiều của lỏng từ trên xuống, hơi từ dưới đi lên nhằm giảm thiểu tổn thất áp suất cục bộ.

Một số dạng kết cấu bộ phận đỡ được mô tả trong hình H-5.29. Các dạng đỡ đệm mô tả trong hình H-5.29A, B được thiết kế để dùng cho loại đệm có kết cấu còn dạng đỡ đệm mô tả trong hình H-5.29C, D được thiết kế để dùng cho loại đệm rời. Đĩa đỡ đệm (như mô tả trong hình H-5.29A được sử dụng trong các tháp có lớp đệm mỏng và vấn đề sử dụng không gian hiệu quả là một yếu tố cần được xem xét. Dạng đĩa đỡ này thường được sử dụng cho các lớp đệm mỏng trong tháp chưng cất dầu ở áp suất khí quyển và tháp chưng cất ở áp suất chân không.

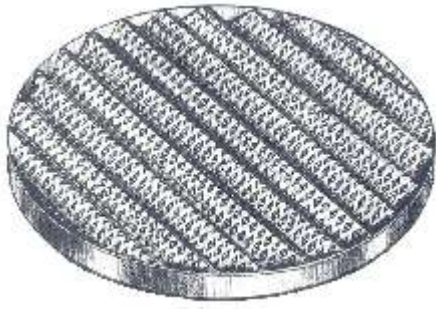
Kết cấu đỡ đệm kiểu ô vuông (hình H-5.29B) có tổng diện tích mặt thoáng rất lớn và đồng nhất cho phép chất lỏng và hơi đi qua không giới hạn (trong phạm vi công suất của tháp), vì vậy, không làm ảnh hưởng tới công suất của đệm. Loại kết cấu đỡ đệm này áp dụng cho mọi dải đường kính tháp và mọi dạng đệm (có kết cấu). Với tháp có đường kính nhỏ có mặt bích thân tháp, đĩa đỡ đệm có thể chế tạo một kết cấu duy nhất, nhìn chung kết cấu đỡ đệm kiểu này được chế tạo gồm nhiều phần và lắp đặt thực hiện bằng cách đưa từng phần qua cửa người của thân tháp.



Hình H-5.29A. Bộ phận đỡ dạng đĩa dùng cho đệm có kết cấu



Hình H-5.29B. Bộ phận đỡ dạng ô vuông dùng cho loại đệm có kết cấu



Hình H-5.29C. Bộ phận đỡ kiểu đĩa dùng cho loại đệm rời tải trọng nhẹ



Hình H-5.29D. Bộ phận đỡ với diện tích mặt tự do cao cho loại đệm rời

Kiểu đĩa đỡ đệm rời tải trọng nhẹ (hình H-5.29C) được thiết kế và sử dụng cho các loại tháp đệm có đường kính nhỏ và lớp đệm có khối lượng không lớn lắm. Loại đĩa đỡ này được chế tạo từ thép cán.

Nắp giữ đệm

Trong quá trình hoạt động, đặc biệt là trong giai đoạn khởi động tháp, thường gặp những biến động bất thường về áp suất dẫn đến hiện tượng xô lệch lớp đệm khỏi vị trí ban đầu ảnh hưởng đến kết cấu lớp đệm. Để khắc phục tình trạng này, phía trên lớp đệm người ta thường lắp thêm một tấm chắn (nắp giữ đệm) để cố định lớp đệm ở giới hạn và vị trí thích hợp. Tùy theo loại đệm mà các tấm ngăn này có yêu cầu và kết cấu khác nhau.

- Đối với đệm có kết cấu: Nắp giữ đệm được sử dụng khi lớp đệm có khả năng bị xô dịch vị trí khi gặp những biến động bất thường về chế độ hoạt động của tháp. Tuy nhiên, với các tháp hoạt động với tổn thất áp suất thấp, tỷ lệ sặc tháp thấp và không dễ xảy ra hiện tượng sung áp trong tháp thì không cần thiết phải lắp đặt nắp giữ đệm. Đối với tháp đệm có kết cấu thì yêu cầu về nắp giữ đệm không quá khắt khe, vì vậy, trong một số trường hợp, bộ phận phân phối và đỡ đệm ở phía trên kiêm luôn vai trò của nắp giữ cho lớp đệm tiếp theo. Cấu tạo và hình dạng của một số dạng nắp đệm cho lớp đệm có kết cấu được minh họa trong hình H-5.30A, B. Loại có kết cấu như hình H-5.30A được thiết kế cho các tháp có đường kính lớn không xảy ra nhiều các hiện tượng sặc tháp hoặc không mất ổn về chế độ công nghệ. Thông thường, kiểu đỡ đệm này được thiết kế tích hợp với bộ phân phối, phần đỡ đệm ở phía dưới, còn phần phân phối lỏng được gắn ở phía trên nhờ đó tiết kiệm được không gian và vật liệu chế tạo. Nắp giữ đệm có kết cấu hình xương cá (hình H-5.30B) phù hợp với tất cả kích thước của tháp, hạn chế tối đa ảnh hưởng tới các dòng lỏng hơi trong tháp. Dạng nắp giữ

này được thiết kế đi kèm với các loại đệm có kết cấu dạng tấm mỏng hoặc lưới kim loại. Cũng có thể lắp đặt tích hợp dạng nắp giữ đệm này với hệ thống phân phối.



Hình H-5.30A. Nắp giữ đệm kết hợp với bộ phận phân phối



Hình H-5.30B. Nắp giữ đệm hình xương cá



Hình H-5.30C. Nắp giữ đệm kiểu lưới với lớp đệm có công suất cao



Hình H-5.30D. Nắp giữ đệm kiểu lưới

- Đối với đệm rời: Nắp giữ đệm luôn được yêu cầu sử dụng đối với loại đệm rời trong điều kiện dễ xảy ra hiện tượng tạo lớp tầng sôi phía trên cùng của lớp đệm do tốc độ dòng hơi trong tháp tạo ra. Đối với dạng đệm rời khi xảy ra hiện tượng bất thường hoặc tháp bị sặc thì tổn thất áp suất sẽ tăng lên nhanh chóng không thể kiểm soát được, khi đó hiện tượng tạo lớp tầng sôi trên đỉnh lớp đệm thường xảy ra. Tuy nhiên, điều kiện để tạo lớp tầng sôi trên phía đỉnh đệm là rất khó tính toán và dự đoán vì vậy giải pháp dự phòng tốt nhất là lắp đặt một bộ phận hạn chế hiện tượng này. Trong thực tế người ta có hai giải pháp: lắp đặt nắp ngăn hoặc một kết cấu chống sung động. Giải pháp đơn giản nhất hay được sử dụng là lắp đặt nắp ngăn đệm ở phía đỉnh lớp đệm.

Cấu tạo và hình dạng của một số dạng nắp đệm cho lớp đệm rời được minh họa trong hình H-5.30C, D. Các nắp giữ đệm này, tùy theo ứng dụng cụ thể mà có thể được gắn cứng vào thân tháp hoặc để di chuyển tự do trên bề mặt đệm.

5.3.2.3. So sánh các loại tháp chưng cất và phương hướng lựa chọn

Trong quá trình thiết kế, một vấn đề luôn được đặt ra là lựa chọn kiểu tháp nào cho tháp chưng cất. Không có một loại tháp nào có ưu điểm hoàn toàn trong mọi ứng dụng. Mỗi loại có những ưu nhược điểm riêng, tùy từng ứng

dụng cụ thể mà xem xét lựa chọn. Để có cơ sở cho việc lựa chọn dạng tháp, dưới đây trình bày một cách khái quát ưu nhược điểm của hai loại tháp đệm và tháp đĩa theo quan điểm của Max S.Peters, Klaus D. Timmerhaus và Ronald E. West:

- Hiệu quả của một bậc chuyển khối đối với các tháp đệm phải dựa trên thử nghiệm thực tế với mỗi kiểu đệm cụ thể. Hiệu suất này không chỉ phụ thuộc vào hình dạng kích thước của đệm mà còn phụ thuộc vào một loạt các yếu tố khác như tốc độ dòng chất lỏng, tính chất của nguyên liệu, đường kính tháp, áp suất làm việc và mức độ phân tán của chất lỏng trên bề mặt đệm.
- Do việc phân tán chất lỏng đồng đều trong tháp đệm khó khăn, việc thiết kế sử dụng tháp đĩa được coi là tin cậy hơn và sử dụng hệ số an toàn thấp hơn khi mà tỷ lệ tốc độ chuyển khối pha lỏng vào pha hơi là thấp.
- Tháp đĩa có thể được thiết kế hoạt động trong một khoảng rộng tốc độ dòng lỏng trong tháp mà không xảy ra hiện tượng sặc tháp.
- Tháp đĩa được ưu tiên lựa chọn trong trường hợp cần phải làm nguội giữa chừng để lấy nhiệt của pha lỏng. Chất lỏng có thể được đưa ra để trao đổi nhiệt ở bên ngoài tháp.
- Nếu chất lỏng cần chưng cất có chứa các hạt rắn phân tán thì sử dụng tháp chưng cất dạng đĩa sẽ được ưu tiên lựa chọn do tháp đĩa dễ dàng làm vệ sinh hơn.
- Tổng khối lượng khô của tháp chưng dạng đĩa thấp hơn so tháp chưng dạng đệm được thiết kế ở cùng công suất chế biến. Tuy nhiên, tổng trọng lượng tháp ướt (kể cả chất lỏng chứa trong tháp) của hai dạng tháp là tương tự nhau.
- Khi sự thay đổi nhiệt độ biến đổi trong một biên độ rộng trong quá trình hoạt động, tháp đĩa thường được lựa chọn do sự giãn nở nhiệt dễ làm hỏng lớp đệm.
- Các dữ liệu, thông tin phục vụ cho thiết kế tháp đĩa thường có sẵn và có độ tin cậy cao hơn so với tháp đệm.
- Tháp đệm thường được lựa chọn nếu chất lỏng đem chế biến có khuynh hướng dễ tạo bọt.
- Tháp dạng đệm rời nhìn chung không được thiết kế với đường kính lớn hơn 1,5 m và đường kính của tháp đĩa thương mại nhìn chung hiếm khi nhỏ hơn 0,67 m.

- Tháp đệm thường có giá thành rẻ và dễ chế tạo hơn so với tháp đĩa khi nguyên liệu chế biến có tính ăn mòn cao.
- Lượng chất lỏng chứa trong tháp đệm thường ít hơn rất nhiều so với tháp đĩa.
- Với cùng công suất chế biến tháp đệm có thể có tổn thất áp suất thấp hơn so tháp đĩa. Mặt khác, với kết cấu của tháp đệm khả năng mất ổn định của vỏ tháp trong điều kiện chân không thấp, tháp đệm lý tưởng cho quá trình chưng cất chân không.

Trên đây chỉ là những đánh giá chung, để lựa chọn dạng tháp nào cho một ứng dụng cụ thể cần phải xem xét nhiều khía cạnh kinh tế, kỹ thuật và vấn đề mang tính chất tiên quyết để lựa chọn phù hợp. Dưới đây sẽ giới thiệu cụ thể một số quá trình chưng cất trong công nghệ lọc hóa dầu.

5.4. CÁC QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT ĐIỂN HÌNH

5.4.1. Chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển

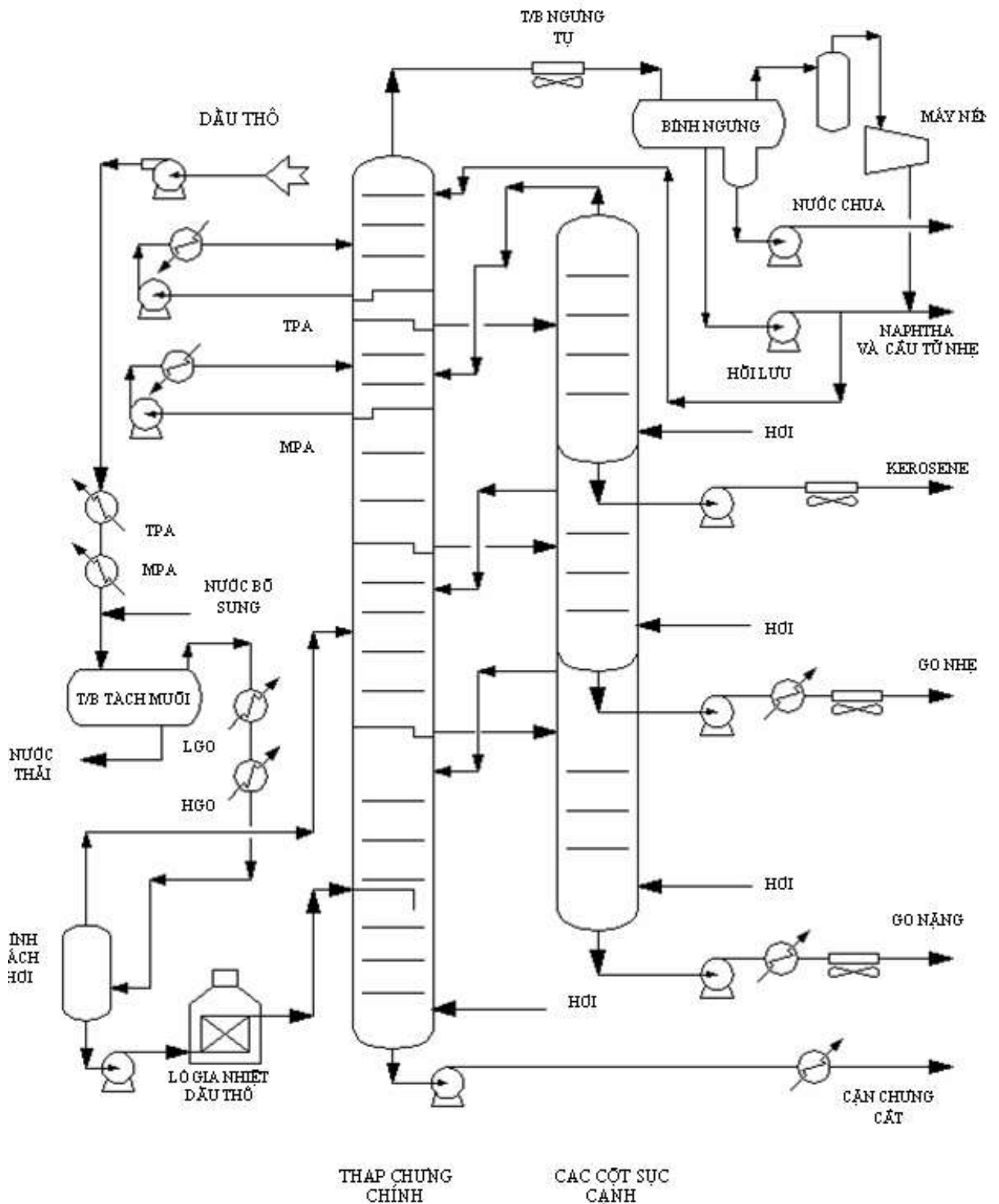
5.4.1.1. Giới thiệu chung

Nếu như quá trình cracking được ví như là trái tim của nhà máy lọc dầu thì phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (Crude Distillation Unit – CDU) được xem như cửa vào chính của ngôi nhà. Sơ đồ chế biến của nhà máy gần như được tích hợp ngay trong thiết kế tháp chưng cất dầu thô bởi lẽ các phân đoạn tách ra từ tháp chưng cất sẽ là sản phẩm trực tiếp hay là nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo. Hiệu quả của quá trình chế biến tiếp theo ảnh hưởng nhiều bởi thiết kế và hoạt động của tháp chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển.

5.4.1.2. Mục đích của phân xưởng

Mục đích của phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển là phân tách dầu thô thành các phân đoạn theo các ứng dụng tương ứng. Thông thường các phân đoạn được tách ra từ phân xưởng này là: Khí hoá lỏng (LPG), phân đoạn naphtha (một số phân xưởng chưng cất dầu thô được thiết kế để tách phân đoạn này thành hai phân đoạn riêng naphtha nặng và naphtha nhẹ), phân đoạn kerosene, phân đoạn diesel nhẹ (LGO), phân đoạn diesel nặng (HGO) và cặn chưng cất (residue). Một số phân đoạn tách ra từ phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển có thể được coi là sản phẩm cuối cùng hoặc là cấu tử pha trộn (sau khi được xử lý tạp chất thích hợp) mà không cần phải chế biến tiếp như phân đoạn Kerosene (sản phẩm thương mại là dầu hoả và nhiên liệu phản lực), phân đoạn diesel (là sản phẩm thương mại diesel hoặc là cấu tử pha trộn diesel), phân đoạn diesel nặng có thể được sử dụng làm cấu tử pha diesel,

dầu đốt lò hoặc đưa đi chế biến tiếp. Một số phân đoạn cần phải được đưa đi chế biến tiếp để nâng cao hiệu quả kinh tế của nhà máy, trong đó, đặc biệt là cặn chưng cất là nguyên liệu cho quá trình cracking. Các phân đoạn naphtha nặng được đưa đi reforming, phân đoạn naphtha nhẹ được đưa đi đồng phân hoá để thu cấu tử pha xăng có chất lượng cao.



5.4.1.3. Sơ đồ công nghệ

a. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ của phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển nhìn chung không có sự khác biệt nhiều, mặc dù nguyên liệu dầu thô rất khác nhau. Các phân xưởng chưng cất dầu thô thường chỉ có khác biệt một chút ở phần tách các phân đoạn nhẹ (từ naphtha trở lên). Một số sơ đồ công nghệ điển hình của phân xưởng này được trình bày trong các hình H-5.30 và H-5.31. Mỗi một sơ đồ có một ưu điểm nhất định. Tuy nhiên, sơ đồ công nghệ mô tả trong hình vẽ H-5.30 thường được sử dụng để thiết kế các nhà máy mới hiện nay. Sơ đồ này phù hợp chế biến nhiều loại dầu từ nặng đến nhẹ, song với sơ đồ một tháp tháp chưng cất chính này, tháp chưng cất sẽ phải làm việc ở chế độ nặng hơn. Sơ đồ công nghệ phân xưởng chưng cất như mô tả trong hình H-5.31 thường sử dụng cho các nhà máy thiết kế trước đây để chế biến dầu thô có thành phần nhẹ cao (đặc biệt là LPG và naphtha nhẹ) và chứa nhiều khí hydrosulfide (H_2S) có tính ăn mòn cao.

b. Mô tả quá trình

Theo các sơ đồ công nghệ đã nêu, dầu thô sau khi được tách nước ở bể chứa được bơm tới thiết bị trao đổi nhiệt tận dụng dòng sản phẩm nóng có nhiệt độ cao hoặc các dòng dầu rút ra từ tháp chưng cất chính (để điều khiển nhiệt độ tháp). Dầu thô đạt được nhiệt độ nhất định sẽ được bổ sung thêm nước sạch rồi đưa vào thiết bị trộn tĩnh trước khi đưa vào thiết bị tách muối. Mục đích của việc bổ sung thêm nước và khuấy trộn là để hoà tan muối chứa trong dầu vào nước sau đó tách nước chứa muối ra ở thiết bị tách muối. Dầu thô sau khi được bổ sung nước sẽ được đưa vào thiết bị tách muối. Tại thiết bị tách muối, hỗn hợp dầu thô và nước ở dạng nhũ tương được phá vỡ. Dầu thô và nước được tách làm hai pha riêng biệt. Dầu thô đã khử muối được tách ra và đưa đi chế biến tiếp. Nước chứa muối một phần tuần hoàn lại thiết bị tách muối, phần còn lại được đưa tới hệ thống xử lý nước thải của nhà máy. Dầu thô sau khi được tách muối sẽ được gia nhiệt tiếp nhờ các thiết bị trao đổi nhiệt tận dụng các dòng sản phẩm đi ra từ tháp chưng cất chính (như Kerosene, LGO, HGO và cặn chưng cất). Nếu sơ đồ công nghệ của phân xưởng có sử dụng tháp tách sơ bộ thì dầu thô được đưa vào tháp chưng cất sơ bộ trước. Tại tháp chưng cất sơ bộ, các thành phần hydrocarbon nhẹ như methane, ethane, propane, butane và hydrosulphure (H_2S) được tách ra ở đỉnh tháp. Một phần phân đoạn naphtha nhẹ cũng kéo theo ở sản phẩm đỉnh tháp chưng cất sơ bộ. Dầu thô sau khi được tách sơ bộ các thành phần nhẹ được đưa tới lò gia nhiệt

để nâng nhiệt độ thích hợp phù hợp cho quá trình chưng cất (nếu sơ đồ không sử dụng tháp chưng cất sơ bộ thì dầu thô sau khi tách muối và đưa qua hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt sẽ được đưa tới lò gia nhiệt này). Sau khi đi qua lò gia nhiệt, nhiệt độ của dầu thô sẽ tăng lên ở mức thích hợp cho quá trình chưng rồi được đưa vào đĩa tiếp liệu của tháp chưng cất. Trong tháp chưng cất chính, các phân đoạn chính như naphtha nặng, kerosene, GO nhẹ, GO nặng được tách ra ở thân tháp, được làm sạch thêm ở các cột sục bên cạnh tháp chưng cất chính rồi đưa tới các bể chứa trung gian. Phân đoạn nhẹ (naphtha nhẹ) được tách ra ở đỉnh tháp còn phân đoạn nặng được tách ra ở đáy tháp. Các dòng sản phẩm từ tháp chưng cất chính có nhiệt độ cao được đem đi trao đổi nhiệt với dầu thô trước khi làm nguội tiếp nhờ các thiết bị trao đổi nhiệt bằng không khí hoặc nước làm mát. Để điều khiển nhiệt độ làm việc của tháp nhằm nâng cao hiệu quả quá trình phân tách đáp ứng tiêu chuẩn sản phẩm của từng phân đoạn, phía dưới đáy tháp chưng có bộ phận gia nhiệt bằng hơi thấp áp quá nhiệt và dọc thân tháp bố trí các điểm rút chất lỏng ra bên ngoài để điều chỉnh nhiệt độ chất lỏng sau đó đưa quay lại tháp chưng. Một số phân đoạn chưa được tách ra khỏi nhau (LPG và naphtha nhẹ) sẽ được đưa tới tháp ổn định (Stabilizer), tại đây các hydrocacbon nhẹ (C1, C2) đưa tới hệ thống khí nhiên liệu nhà máy, LPG được tách ra đưa tới hệ thống thu gom và xử lý khí, naphtha nhẹ được tách ra ở đáy tháp để đưa đi xử lý tiếp. Nếu toàn bộ phân đoạn naphtha (cả naphtha nặng và naphtha nhẹ) và các hydrocacbon nhẹ được tách ra cùng nhau như sơ đồ công nghệ hình H-5.30 thì hỗn hợp này sẽ được đưa tới các tháp phụ để phân tách riêng biệt thành LPG, naphtha nhẹ và naphtha nặng. Trước hết hỗn hợp được đưa tới tháp ổn định (Stabilizer) để tách LPG ra khỏi naphtha. Phân đoạn naphtha tách ra ở đáy tháp ổn định được đưa tới tháp tách naphtha (Naphtha Splitter), tại tháp tách này naphtha nhẹ được tách ra ở đỉnh tháp còn naphtha nặng được tách ra ở đáy tháp. Tuy nhiên, nếu như trong nhà máy lọc dầu có cả hai phân xưởng reforming và isome hoá thì có thể tháp tách naphtha sẽ được di chuyển sang phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro (NHT) để cho phù hợp với quá trình công nghệ. Naphtha sau khi được xử lý mới được tách ra thành hai phân đoạn naphtha nặng và naphtha nhẹ nhằm tránh đầu tư hai phân xưởng xử lý naphtha riêng biệt. Naphtha nặng sau xử lý là nguyên liệu cho quá trình reforming còn naphtha nhẹ sau khi xử lý được sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình isome hoá.

5.4.1.4. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động một số thiết bị chính trong phân xưởng

a. Thiết bị tách muối

Trong dầu thô thường chứa một lượng tạp chất dưới dạng muối và kim loại. Các tạp chất này cần phải tách ra khỏi dầu thô bởi vì chúng sẽ bị đóng cặn trên bề mặt trao đổi nhiệt của các lò đốt và thiết bị trao đổi nhiệt làm giảm hiệu suất truyền nhiệt của các thiết bị này. Ngoài ra, các tạp chất này còn gây ngộ độc xúc tác, hiện tượng ăn mòn thiết bị các quá trình chế biến tiếp theo. Trong quá trình khử muối, một lượng nước sạch được đưa vào dầu thô để hoà tan muối trong dầu vào pha nước và sau đó tách riêng hai pha dầu và nước ra khỏi nhau. Muối trong dầu thô được tách ra cùng nước. Có nhiều phương pháp tách muối ra khỏi dầu thô, tuy nhiên, trong thực tế sử dụng hai phương pháp chính là phương pháp hoá học và phương pháp tĩnh điện.

Nguyên lý quá trình khử muối

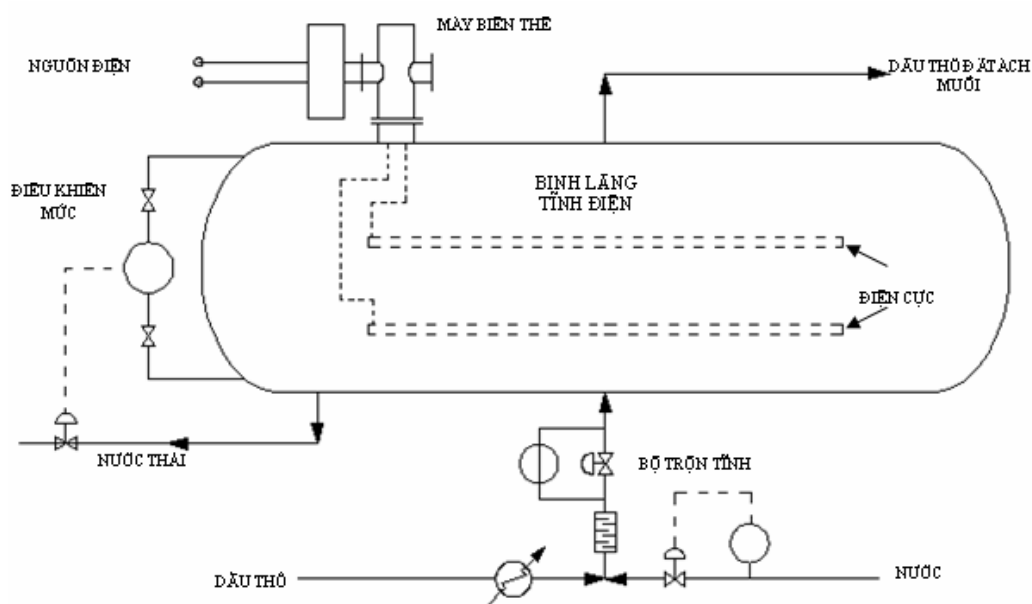
Nguyên lý hoạt động chung của quá trình tách muối là bổ sung nước vào dầu thô tạo nhũ tương để hoà tan tối đa muối trong dầu thô sau đó phá nhũ tương giữa dầu và nước để tách riêng biệt hai pha dầu và nước nhờ đó mà muối trong dầu thô được tách ra. Các phương pháp tách muối chỉ khác nhau về phương pháp phá nhũ tương. Phương pháp hoá học sử dụng hoá chất để phá nhũ tương, còn phương pháp tĩnh điện dùng điện trường để phá nhũ tương. Do phương pháp tĩnh điện được sử dụng rộng rãi trong thực tế nên dưới đây sẽ chỉ trình bày chi tiết về nguyên lý và cấu tạo thiết bị khử muối bằng phương pháp lắng tĩnh điện.

Cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị khử muối

Sơ đồ công nghệ chi tiết của thiết bị khử muối được trình bày trong hình H-5.32. Theo sơ đồ này, dầu thô được bổ sung thêm một lượng nước rồi đi qua một thiết bị trộn tĩnh tạo hỗn hợp nhũ tương nhằm tăng mức độ phân tán của nước vào dầu thô để nâng cao hiệu quả hoà tan muối từ dầu thô vào nước. Dầu thô sau khi qua thiết bị trộn tĩnh được đưa vào thiết bị lắng tĩnh điện. Thiết bị lắng tĩnh điện dựa trên nguyên lý tích điện của các hạt nước nhỏ trong điện trường cao, các hạt nước tích điện sau đó sẽ hút nhau do lực tĩnh điện để nhập thành các hạt nước lớn hơn và lắng xuống phía dưới. Nhờ quá trình này mà dung dịch nhũ tương dầu thô và nước bị phá vỡ. Dầu và nước chứa muối hoà tan được tách thành hai pha riêng biệt và đưa ra khỏi thiết bị.

Để tạo điện trường, trong thiết bị lắng tĩnh điện lắp hai bản cực được nối với cực nguồn cao áp. Điện áp giữa hai điện cực tối thiểu khoảng 16000 vôn để có thể tích điện cho các hạt nước trong nhũ tương. Lượng nước tối ưu đưa vào dầu thô trong khoảng từ 3-8% thể tích dầu thô, tùy thuộc vào tính chất của dầu

thô. Nhiệt độ của dầu thô trước khi đưa vào thiết bị trộn tĩnh thường trong khoảng $130\div 150^{\circ}\text{C}$. Khi nước sạch bổ sung vào dầu thô, muối chứa trong dầu sẽ chuyển sang các hạt nước phân tán trong dầu do khả năng hoà tan muối của nước tốt hơn. Các hạt nước này khi đi qua điện trường cao áp sẽ bị tích điện. Các hạt nước bị tích điện sẽ nhập dần lại với nhau thành các hạt có kích thước to dần và lắng xuống phía dưới do nước có khối lượng riêng lớn hơn dầu thô. Để ngăn chặn quá trình bay hơi của các phân đoạn nhẹ trong dầu thô dẫn đến khả năng phát cháy trong điều kiện nhiệt độ và môi trường cao áp, áp suất trong thiết bị lắng tĩnh điện được duy trì ở mức từ $9\text{-}12\text{Kg/cm}^2$. Dầu thô được khử muối bằng phương pháp này cho phép tách được tới từ $90\text{-}95\%$ lượng muối, nếu hàm lượng muối trong dầu cao hoặc để đảm bảo an toàn vận hành, người ta lắp hai bậc tách muối. Dầu thô được tách muối hai bậc cho phép giảm được $95\text{-}99\%$ lượng muối ban đầu. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị lắng tĩnh điện được mô tả trong hình H-5.33.



Hình H-5.32. Sơ đồ công nghệ thiết bị khử muối

Theo sơ đồ cấu tạo thiết bị lắng tĩnh điện bao gồm các bộ phận chính sau: Bình lắng, điện cực cao áp, máy biến thế và các hệ thống ống nối vào ra thiết bị.

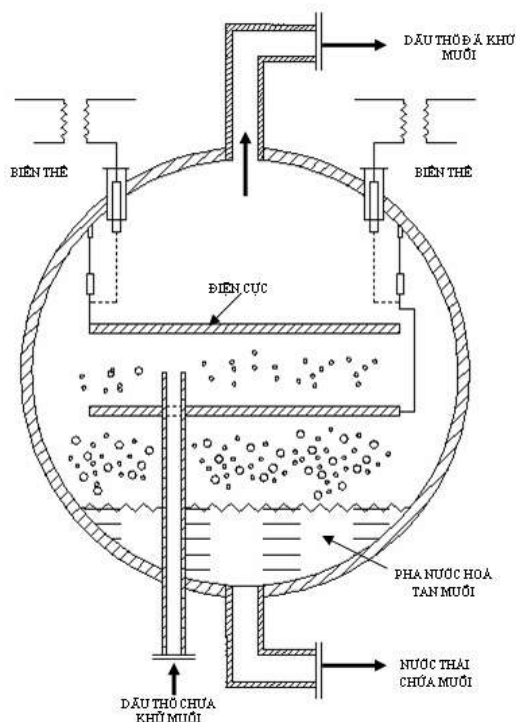
b. Tháp chưng cất chính

Tháp chưng cất chính là thiết bị quan trọng nhất của phân xưởng chưng cất dầu thô. Tháp có nhiệm vụ phân chia dầu thô thành các phân đoạn khác nhau theo mục đích sử dụng. Sơ đồ hoạt động chung của tháp chưng cất chính như trình bày trong hình H-5.34 dưới đây. Nguyên lý hoạt động chung của tháp chưng cất chính cũng giống như nguyên lý đã trình bày trong mục 2 phần III

của bài học này. Tháp chưng cất chính có thể là kiểu tháp đĩa hoặc tháp kiểu đệm, tuy nhiên số tháp dùng kiểu đĩa chiếm tỷ lệ lớn hơn.

Quá trình hoạt động

Dầu thô sau khi được gia nhiệt (thường từ 310-370⁰C tùy theo sơ đồ công nghệ và tính chất dầu thô) được đưa vào đĩa tiếp liệu tháp chưng cất chính. Tại đây, các cấu tử có nhiệt độ sôi thấp sẽ bay hơi lên các đĩa phía trên của tháp, phần lỏng sẽ theo ống chảy truyền đi xuống phía dưới. Nhiệt độ vào tháp rất quan trọng đối hoạt động của tháp. Nếu nhiệt độ không đủ cao thì chất lượng các phân đoạn không đảm bảo, ngược lại nếu nhiệt độ dầu quá cao sẽ dẫn đến hiện tượng cracking nhiệt làm tăng công suất tháp đột ngột ngoài tính toán làm ảnh hưởng đến hiệu quả hoạt động và chất lượng sản phẩm. Các cấu tử hydrocacbon nhẹ sẽ được phân bố càng nhiều ở phía trên của tháp, các cấu tử có nhiệt độ sôi cao sẽ dần tập trung ở các đĩa phía dưới tháp.

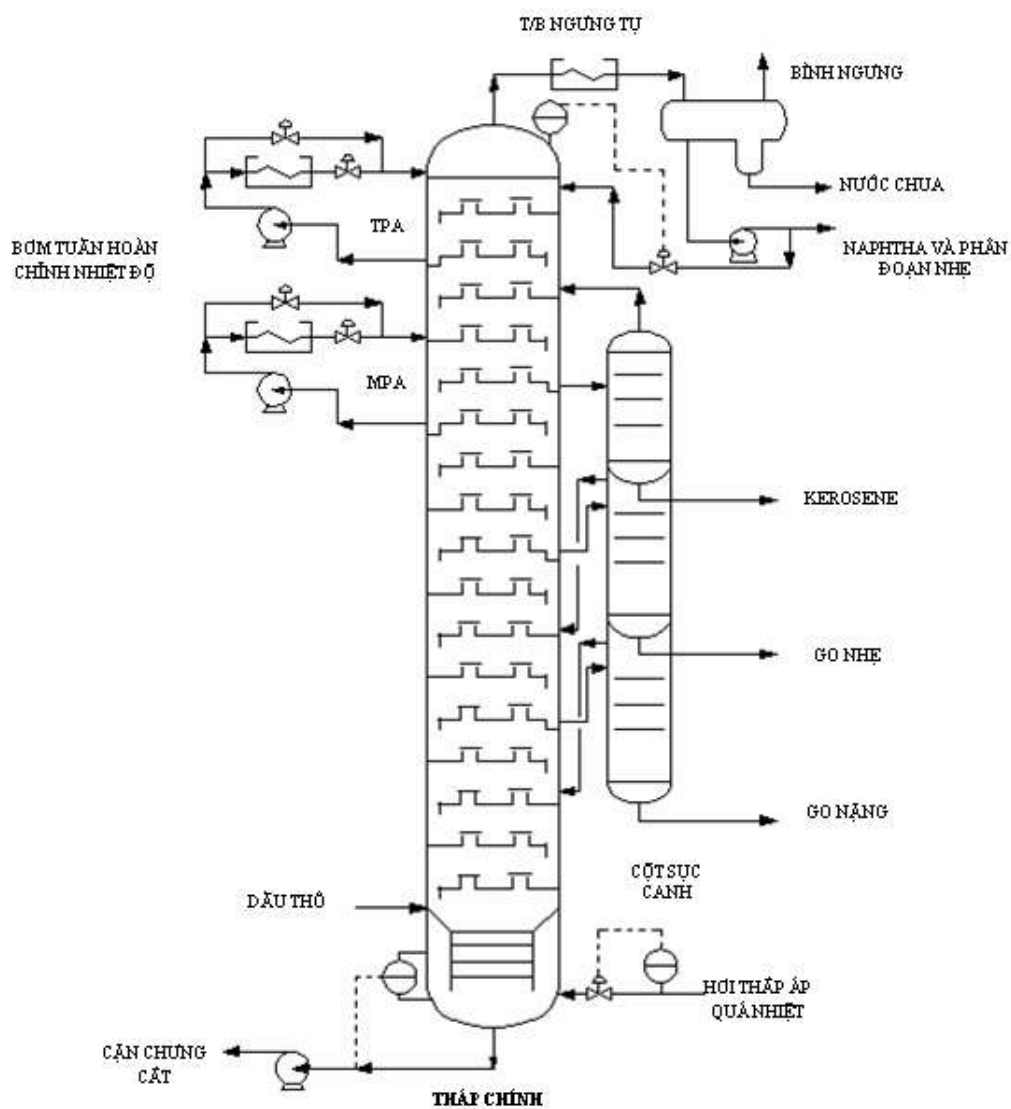


Hình H-5.33. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của bình khử muối kiểu lắng tĩnh điện

Các phân đoạn Kerpsene, Go nhẹ, GO nặng được rút ra ở thân tháp và đưa vào các cột sục để tăng cao chất lượng phân đoạn theo tiêu chuẩn chất lượng. Phân đoạn naphtha và các hydrocacbon nhẹ hơn được tách ra ở đỉnh tháp, ngưng tụ rồi đưa tới các tháp ống định và tháp tách naphtha để phân chia tiếp thành các phân đoạn LPG, naphtha nhẹ, naphtha nặng. Tuy nhiên, trong một số sơ đồ thì phân đoạn naphtha nặng cũng được tách ra ở thân tháp. Cặn

chưng cất được tách ra ở phía đáy tháp sau khi làm nguội sẽ được đưa tới bể chứa hoặc đưa trực tiếp tới phân xưởng cracking. Để cung cấp nhiệt cho quá trình chưng luyện và để quá trình chưng cất xảy ra thuận lợi phía đáy tháp cất chính được gia nhiệt bằng hơi quá nhiệt thấp áp. Việc sục hơi ở đáy tháp còn nhằm mục đích tách triệt để các cấu tử nhẹ còn chứa trong phần lỏng ở đáy tháp để nâng cao hiệu suất thu hồi các cấu tử nhẹ. Ngoài ra, hơi dùng gia nhiệt trực tiếp dầu thô làm giảm áp suất riêng phần của dầu thô trong pha hơi do vậy quá trình chưng cất có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn.

Để điều khiển quá trình hoạt động của tháp chưng cất và nâng cao hiệu suất phân tách, một phần chất lỏng phía trên đỉnh tháp được cho hồi lưu lại tháp, ngoài ra dọc theo thân tháp người ta thiết kế một số vị trí để rút chất lỏng ra để điều chỉnh nhiệt độ của tháp tại các vị trí cục bộ.



Hình H-5.34. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động cột chưng cất chính
Cấu tạo

Tháp chưng cất chính trong phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển có thể sử dụng cả dạng tháp đĩa và dạng tháp đệm. Tuy nhiên, dạng tháp đĩa được dùng phổ biến hơn. Một tháp chưng cất chính thường bao gồm khoảng 40-55 đĩa chưng cất (tùy thuộc vào sơ đồ công nghệ và tính chất dầu thô) và cũng được chia thành hai phần: đoạn chưng và đoạn luyện. Đoạn chưng thường có khoảng 5-7 đĩa, đoạn luyện có khoảng 35-50 đĩa. Các kết cấu bên trong tháp (các đĩa, chóp, ống chảy truyền,..) thường được chế tạo bằng thép hợp kim hoặc thép không gỉ tùy theo tính chất ăn mòn của dầu thô. Vỏ tháp thường được chế tạo từ thép cacbon để giảm giá thành, tuy nhiên, để bảo vệ lớp vỏ thép cacbon, phía trong tháp được phủ hoặc tráng một lớp hợp kim. Càng ở phía đáy tháp thì khả năng ăn mòn càng lớn do nhiệt độ cao, do vậy, lớp phủ hợp kim này phải đủ dày và có khả năng chịu ăn mòn tốt hơn. Phía đáy tháp có hệ thống sục hơi trực tiếp, để tăng hiệu quả quá trình sục nhưng nhiệt độ hơi không quá cao ảnh hưởng tới chế độ hoạt động của tháp. Thông thường hơi sử dụng là hơi thấp áp quá nhiệt. Cấu tạo chi tiết của các chi tiết bên trong tháp (các loại đĩa, các loại đệm, ống chảy truyền,...) đã được trình bày trong mục 2 phần III của bài học này. Vỏ tháp chưng cất chính được chế tạo và lắp ghép bằng phương pháp hàn, việc sử dụng bích nối thân rất hạn chế (ngoại trừ trường hợp sử dụng tháp đệm). Việc lắp đặt các chi tiết bên trong tháp phải được tính toán ngay từ giai đoạn thiết kế để đảm bảo việc vận chuyển, lắp ghép các chi tiết này thực hiện qua cửa người. Trong tháp bố trí các đĩa có cấu tạo đặc biệt với các phần chứa chất lỏng lớn để có thể rút chất lỏng ra khỏi ngoài tháp.

5.4.2. Chưng chân không

5.4.2.1. Giới thiệu chung

Dầu thô sau khi được phân tách ở áp suất khí quyển thu được các phân đoạn nhẹ và cặn chưng cất. Đối với một số loại dầu nhẹ và sạch thì cặn này có thể đưa thẳng tới phân xưởng cracking xúc tác cặn. Tuy nhiên, với đa số các loại dầu thì cặn này không thể đưa thẳng tới phân xưởng cracking được mà cần phải tách bớt các phân đoạn không phù hợp cho quá trình cracking. Để tách tiếp các phân đoạn này cần phải được thực hiện ở nhiệt độ tương cao. Khi thực hiện chưng cất ở nhiệt độ cao sẽ xảy ra hiện tượng cracking nhiệt tạo ra các sản phẩm không mong muốn. Điều này không chỉ làm ảnh hưởng tới hoạt động của thiết bị mà còn ảnh hưởng tới hiệu suất thu hồi sản phẩm chung của nhà máy. Để khắc phục vấn đề này, người ta tiến hành chưng cất cặn dầu thô ở áp suất thấp (áp suất chân không), khi đó nhiệt độ sôi của các cấu tử sẽ giảm

xuống nhờ đó các phân đoạn tách ra dễ dàng ở nhiệt độ thấp không xảy ra quá trình cracking. Quá trình chưng cất chân không thường tiến hành ở điều kiện áp suất trong khoảng từ 25÷40mmHg (ở vùng tiếp liệu).

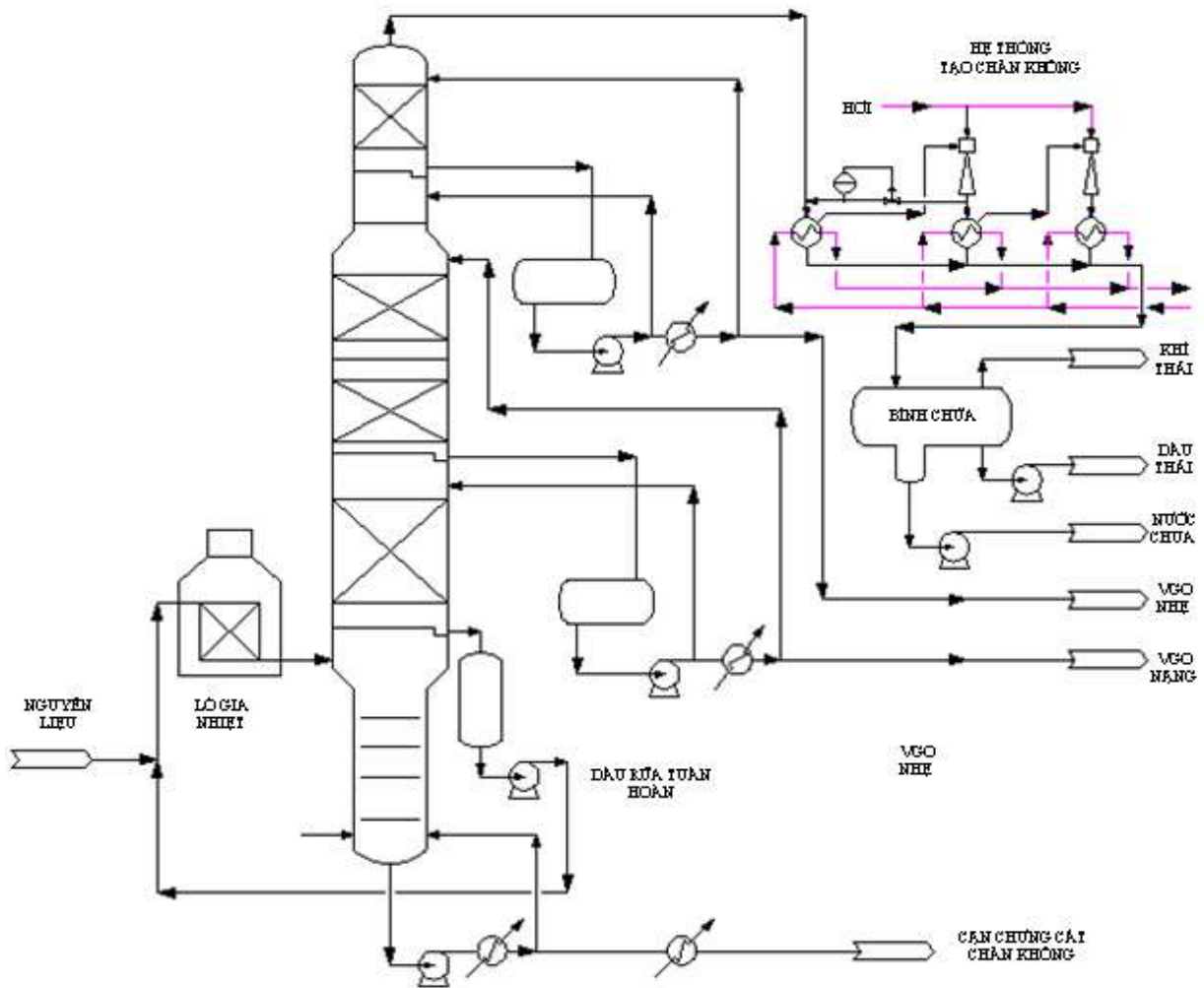
5.4.2.2. Mục đích của phân xưởng

Mục đích của phân xưởng chưng cất chân không là tách tiếp cận chưng cất ở áp suất khí quyển thành một số phân đoạn phù hợp cho các quá trình công nghệ chế biến tiếp theo như quá trình sản xuất nhựa đường, quá trình cracking,... nhưng không làm ảnh hưởng tới hiệu suất thu hồi sản phẩm. Do quá trình chưng cất diễn ra ở áp suất chân không nên nhiệt độ quá trình chưng cất thấp hơn nhờ đó hạn chế tối đa quá trình cracking nhiệt của dầu. Một số phân đoạn chưng cất chính được tách ra từ phân xưởng chưng cất này là phân đoạn diesel, phân đoạn chưng cất chân không (VGO) làm nguyên liệu cho quá trình cracking và phân đoạn cận chưng cất chân không dùng để sản xuất nhựa đường hoặc cho pha trộn dầu đốt lò.

5.4.2.3. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ quá trình chưng cất chân không được mô tả trong hình H-5.35. Theo sơ đồ công nghệ này, cận chưng cất dầu thô sau khi đi qua một loạt các thiết bị trao đổi nhiệt được đưa tới lò gia nhiệt để nâng nhiệt độ của nguyên liệu tới giá trị thích hợp. Nhiệt độ của nguyên liệu đưa vào tháp chưng phụ thuộc vào tính chất của cận dầu như khoảng nhiệt độ sôi, khả năng tạo coke,... Nhiệt độ nguyên liệu sau gia nhiệt thông thường trong khoảng từ 380÷455⁰C.

Trong tháp chưng cất, các phân đoạn nhẹ và khí không ngưng được tách ra ở đỉnh tháp. Khí không ngưng sẽ được đưa tới hệ thống khí nhiên liệu của nhà máy, các cấu tử nhẹ kéo theo sau ngưng tụ sẽ được tách ra và đưa về hệ thống dầu thải (slop oil) của nhà máy để chế biến lại. Các phân đoạn chưng cất nhẹ (LVGO) và phân đoạn dầu chưng cất chân không nặng (HVGO) được tách ra ở giữa tháp. Các phân đoạn này sẽ được đưa đi chế biến tiếp để thu hồi sản phẩm có giá trị cao hơn. Cận chưng cất chân không được tách ra ở đáy tháp. Phân đoạn cận chưng cất chân không là nguyên liệu cho sản xuất nhựa đường (nếu tính chất cận đáp ứng được yêu cầu) hoặc là cấu tử pha dầu đốt lò. Để nâng cao hiệu quả quá trình phân tách, một phần dầu rửa (washing oil) đưa tuần hoàn từ tháp về lò gia nhiệt.



Hình H-5.35. Sơ đồ công nghệ quá trình chưng cất chân không

5.4.2.4. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của các thiết bị chính

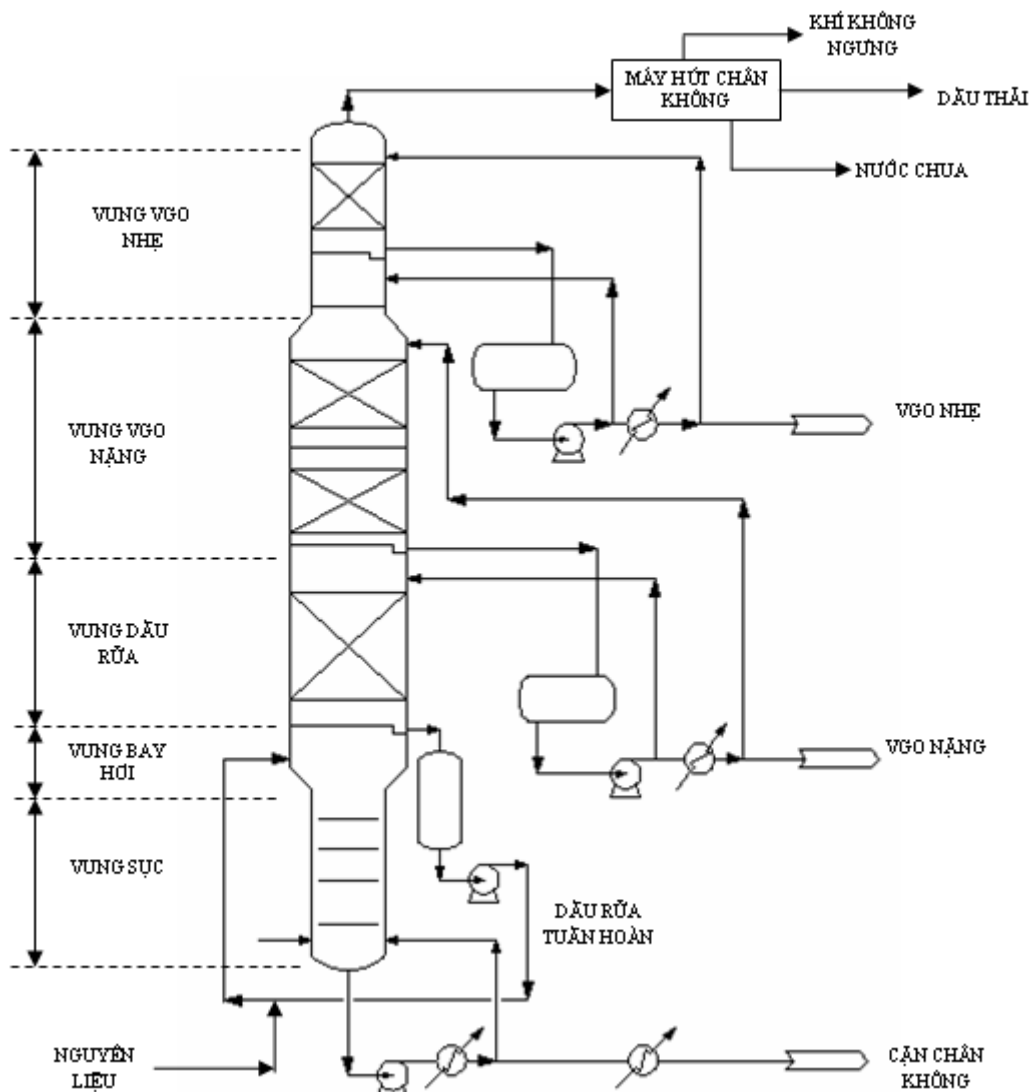
Quá trình chưng cất chân không đơn giản bao gồm các cụm thiết bị chính là tháp chưng cất, lò gia nhiệt và hệ thống tạo chân không.

a. Tháp chưng cất

Tháp chưng cất chân không thường sử dụng là tháp dạng đệm để giảm tối đa tổn thất áp suất. Tháp chưng cất theo chế độ công nghệ được chia thành năm vùng khác nhau là vùng phân đoạn chưng cất chân không nhẹ (LVGO), vùng đoạn chưng cất chân không nặng (HVGO), vùng dầu rửa (wash oil section), vùng bay hơi (flashing Zone) và vùng sục (stripping section). Sơ đồ cấu tạo đã đơn giản hóa của tháp chưng cất chân không được mô tả trong hình H-5.36.

Kích thước, cấu tạo các vùng của tháp là khác nhau để đảm bảo hoạt động tháp bình thường đồng thời tiết kiệm chi phí chế tạo. Vùng sục của tháp và vùng tách phân đoạn VGO nhẹ thường có đường kính nhỏ hơn do lưu lượng hơi thấp hơn các vùng khác trong tháp. Độ chân không của tháp ảnh hưởng

hiều đến chế độ hoạt động và kích thước của tháp và do đó ảnh hưởng đến chi phí đầu tư thiết bị.



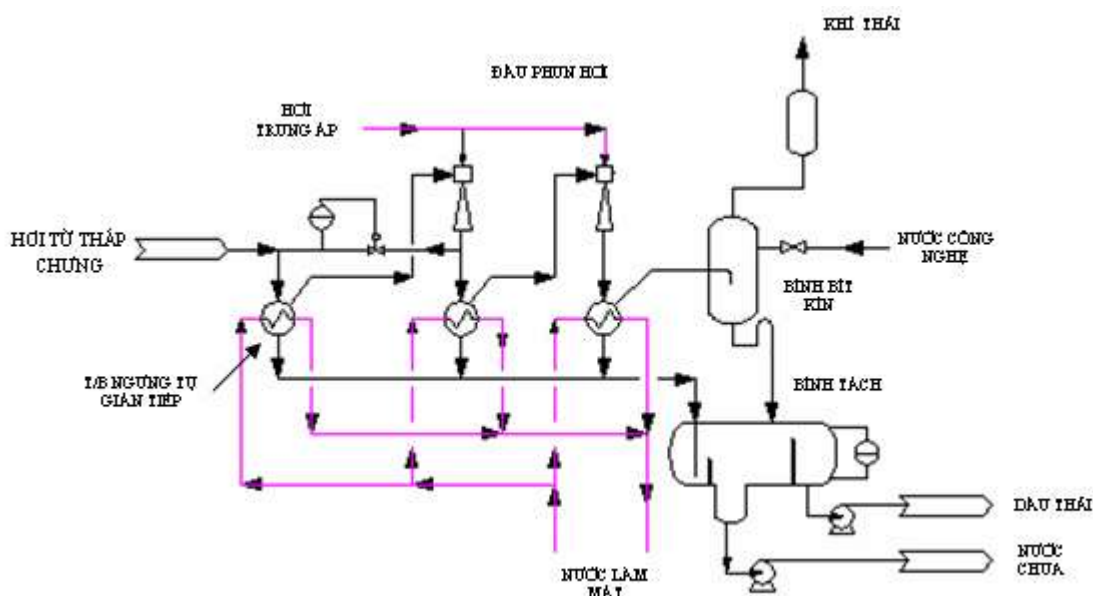
Hình H-5.36. Sơ đồ nguyên lý hoạt động và cấu tạo tháp chưng cất chân không

Áp suất tại vùng bay hơi sẽ quyết định lượng hydrocacbon sẽ bay hơi ngay vị trí tiếp liệu. Áp suất càng thấp thì lượng hydrocacbon bay hơi càng lớn (ở cùng điều kiện nhiệt độ nguyên liệu vào tháp là như nhau), chính vì vậy mà việc chế tạo lắp đặt lớp đệm, các đường ống nối từ máy hút chân không tới vùng bay hơi phải đảm bảo giảm tối đa tổn thất áp suất. Việc giảm tổn thất áp suất cho phép tiết kiệm được chi phí vận hành một cách đáng kể. Áp suất hoạt động của tháp thấp do vậy lượng hydrocacbon bay hơi trên một đơn vị thể tích nguyên liệu lớn dẫn đến làm tăng đáng kể đường kính tháp chưng, chính vì vậy đường kính tháp chưng cất chân không thường lớn hơn so tháp chưng cất dầu thô ở áp suất thường. Cấu tạo các chi tiết bên trong tháp (đệm, bộ phân phối, bộ thu gom chất lỏng) đã được trình bày trong mục 2.2 phần III của bài học này

(Tháp đệm). Tuy nhiên, dạng tháp sử dụng trong chưng cất chân không thường sử dụng loại đệm có kết cấu. Chế độ chân không trong tháp được tạo ra và duy trì bởi máy hút chân không.

b. Hệ thống tạo chân không

Để tạo chân không cho tháp chưng cất, người ta có thể sử dụng máy hút chân kiểu vòi phun hơi (Ejector) với hệ thống ngưng tụ Baromet hoặc bơm chân không và thiết bị ngưng tụ gián tiếp. Hệ thống tạo chân không bằng vòi phun với thiết bị ngưng tụ Baromet có giá thành thấp hơn và được sử dụng rộng rãi trong những năm trước đây. Tuy nhiên, phương pháp này làm nhiễm bẩn nguồn nước thải lớn, vì vậy, hiện nay, hệ thống bơm chân không kết hợp với thiết bị ngưng tụ gián tiếp được thay thế mặc dù chi phí đầu tư cao hơn. Công suất và số bậc chân không phụ thuộc vào độ chân không yêu cầu và tính chất của hơi. Thông thường, với áp suất ở vùng bay hơi của tháp yêu cầu là 25mmHg thì với hệ thống hút chân không kiểu vòi phun hơi thì cần phải có ba bậc hút chân không. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của hệ thống tạo chân không được mô tả trong hình H-5.37.



Hình H-5.37. Sơ đồ Hệ thống hút chân không với thiết bị ngưng tụ gián tiếp

c. Lò gia nhiệt

Lò gia nhiệt nguyên liệu có cấu tạo tương tự như đối với các lò gia nhiệt sử dụng trong các ứng dụng khác, vì vậy, trong khuôn khổ bài học học này không đề cập cấu tạo chi tiết của lò. Trong phần này chỉ giới thiệu các chế độ hoạt động của lò liên quan đến hoạt động của tháp chưng cất Lò gia nhiệt nguyên

liệu của tháp chưng cất chân không có ba chế độ hoạt động gắn chặt với chế độ vận hành và thiết kế tháp. Các chế độ này bao gồm:

- Chế độ hoạt động "khô": Đây là chế độ hoạt động với nhiệt độ nguyên liệu được gia nhiệt ở nhiệt độ cao nhất. Trong chế độ hoạt động này, hơi nước không được đưa vào nguyên liệu trước khi vào lò gia nhiệt cũng như ở đáy tháp chưng cất.
- Chế độ hoạt động "ướt": Đây là chế độ hoạt động mà nguyên liệu được gia nhiệt ở nhiệt độ thấp nhất. Trong chế độ hoạt động này, hơi nước đồng thời được đưa vào nguyên liệu ở đầu vào lò gia nhiệt và sục ở đáy tháp chưng.
- Chế độ hoạt động trung gian (chế độ "ẩm"): Đây là chế độ hoạt động mà nguyên liệu được gia nhiệt ở nhiệt độ trung gian giữa hai chế độ hoạt động trên. Trong chế độ hoạt động này, hơi nước chỉ được đưa vào nguyên liệu ở đầu vào lò gia nhiệt mà không được sục ở đáy tháp chưng.

Việc thiết kế lò gia nhiệt và tháp chưng cất vận hành ở các chế độ cần phải được xác định rõ ràng ngay từ đầu dựa trên đặc điểm của nguyên liệu và yêu cầu vận hành để đảm bảo thiết kế đồng bộ giữa các thiết bị trong phân xưởng.

5.4.3. Các quá trình chưng cất khác

5.4.3.1. Giới thiệu chung

Ngoài hai quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và ở áp suất chân không có vai trò quan trọng trong quá trình chế biến dầu thô và là những quá trình chưng cất điển hình nhất thì trong công nghiệp chế biến dầu khí còn sử dụng tháp chưng cất để phân tách các phân đoạn ở nhiều giai đoạn chế biến tiếp theo như: quá trình cracking, quá trình xử lý bằng hydro, quá trình reforming,... Đặc điểm chung của các tháp chưng cất này là phân tách hỗn hợp sau phản ứng thành các phân đoạn khác nhau có ứng dụng riêng. Mỗi một tháp chưng cất này có đặc điểm cấu tạo và chế độ hoạt động riêng tùy vào ứng dụng cụ thể. Dưới đây sẽ giới thiệu một cách khái quát về các tháp chưng cất này.

5.4.3.2. Tháp cất trong quá trình cracking

Các tháp chưng cất là một bộ phận quan trọng cấu thành phân xưởng cracking bên cạnh bộ phận phản ứng và tái sinh xúc tác. Sơ đồ công nghệ chung của quá trình cracking xúc tác với thiết bị chưng cất đã được đề cập trong mục II của bài 1 "Thiết bị phản ứng" của giáo trình này. Trong phần này chỉ đề cập sâu hơn về sơ đồ nguyên lý hoạt động của tháp chưng cất chính, và

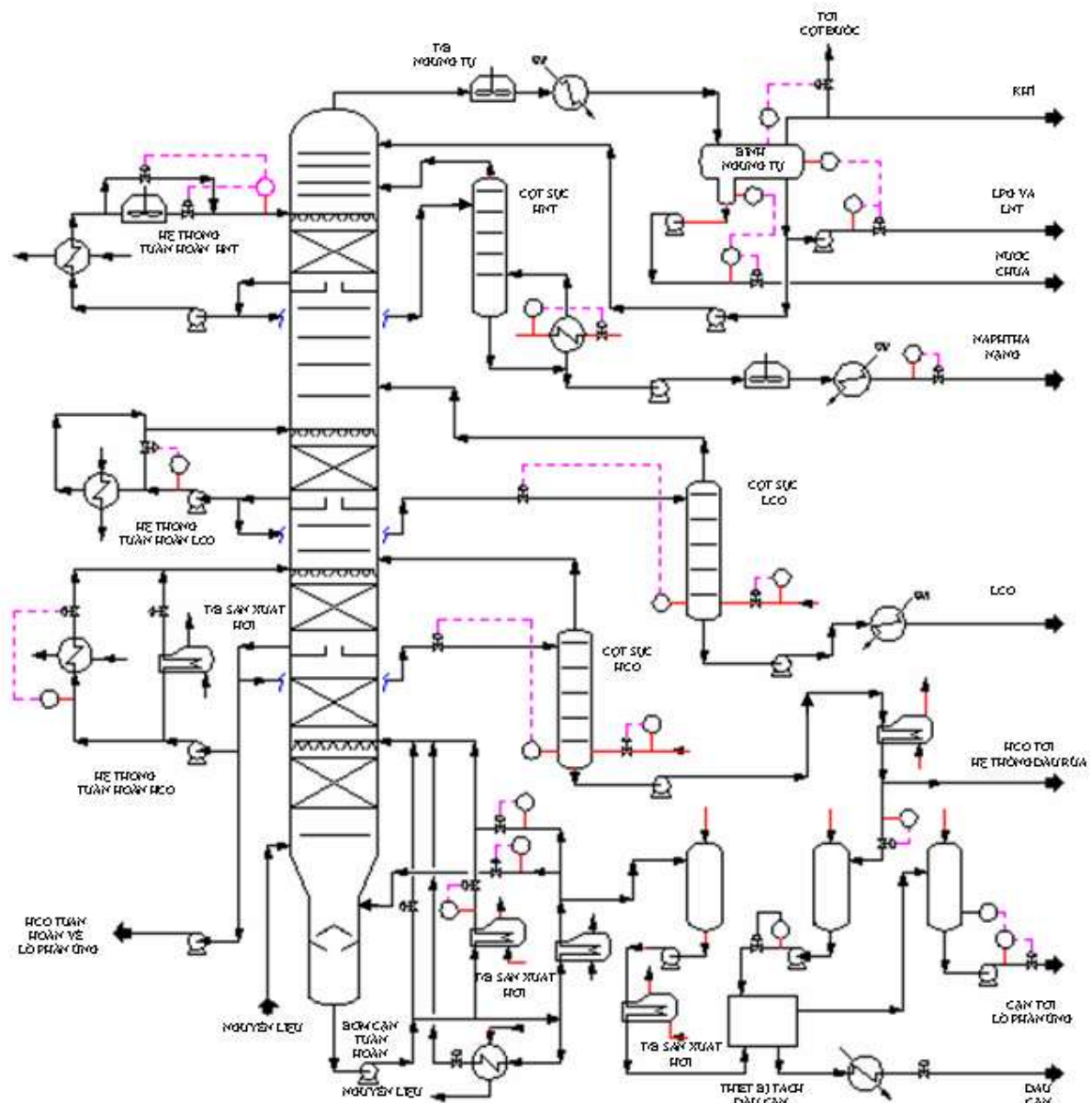
cấu tạo một số bộ phận mà không đề cập đến tổng quan quá trình công nghệ cracking nữa.

a. Sơ đồ công nghệ của tháp chưng cất chính

Sơ đồ công nghệ của phân xưởng cracking tương đối phức tạp với nhiều tháp chưng luyện lớn nhỏ và với mục đích khác nhau. Trong khuôn khổ của bài học này chỉ giới thiệu tháp chưng cất chính (main fractionator). Tháp chưng cất chính trong phân xưởng cracking có số đường dòng công nghệ tương đối phức tạp so với tháp cất dầu thô ở áp suất khí quyển do mối liên hệ phức tạp giữa tháp chưng cất với lò phản ứng và bộ phận thu gom và xử lý khí trong phân xưởng. Sơ đồ công nghệ đã đơn giản hoá của tháp chưng cất trong phân xưởng cracking được mô tả trong hình H-5.38. Theo sơ đồ công nghệ này, hỗn hợp phản ứng sau khi đi qua hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt được đưa vào tháp chưng cất. Tại đây, hỗn hợp sau phản ứng cracking được phân chia thành các phân đoạn chính. Naphtha nhẹ và các cấu tử hydrocacbon nhẹ được tách ra và ngưng tụ một phần ở đỉnh tháp. Phần lỏng được đưa sang phân xưởng thu hồi khí để xử lý tiếp. Phần khí chưa ngưng tụ được đưa về cửa hút máy nén ướt (Wet Gas Compressor). Phân đoạn naphtha nặng được tách ra ở thân tháp rồi đưa qua tháp sục để làm sạch sau đó được đưa tới bể chứa trước khi đem đi xử lý. Thông thường, phân đoạn naphtha chiếm một tỷ lệ tương đối lớn trong tổng số sản phẩm thu hồi được sau quá trình cracking. Phân đoạn dầu nhẹ tuần hoàn (Light Cycle Oil-LCO) cũng được tách ra ở thân tháp chưng cất chính rồi đưa ra tháp sục ở cạnh tháp. Tháp sục có nhiệm vụ hiệu chỉnh lại khoảng cắt thích hợp cho phân đoạn naphtha trước khi đưa tới bể chứa (hoặc đưa trực tiếp tới phân xưởng chế biến phía sau). Phân đoạn dầu nặng tuần hoàn (Heavy Cycle Oil-HCO) được tách ra ở thân tháp chính nhằm để điều khiển nhiệt độ của tháp và một phần được sử dụng làm dầu rửa mà không được xem như là một sản phẩm cuối cùng. Một phần dầu nặng tuần hoàn sẽ được đưa trở lại lò phản ứng để tăng hiệu quả quá trình cracking. Dầu cặn (Decant oil) được tách ra từ đáy tháp chưng cất sau khi đưa qua một loạt các thiết bị trao đổi nhiệt (thiết bị tận dụng nhiệt để gia nhiệt cho nguyên liệu hoặc sản xuất hơi). Một phần dầu cặn được đưa quay trở lại lò phản ứng để tăng hiệu suất thu hồi sản phẩm nhẹ.

Để điều khiển nhiệt độ của tháp, một phần các phân đoạn tách ra được đưa tới các thiết bị trao đổi nhiệt nhằm điều chỉnh nhiệt độ chất lỏng sau đó đưa quay trở lại tháp chưng cất. Với mục đích tiết kiệm năng lượng, nguồn nhiệt này thường được sử dụng để gia nhiệt nguyên liệu hoặc sản xuất hơi nước. Ngoài

ra, dạng thiết bị làm mát bằng không khí cũng được ưu tiên sử dụng trong trường hợp điều chỉnh nhiệt độ thấp để tiết kiệm nước làm mát, giảm giá thành thiết bị và chi phí vận hành.



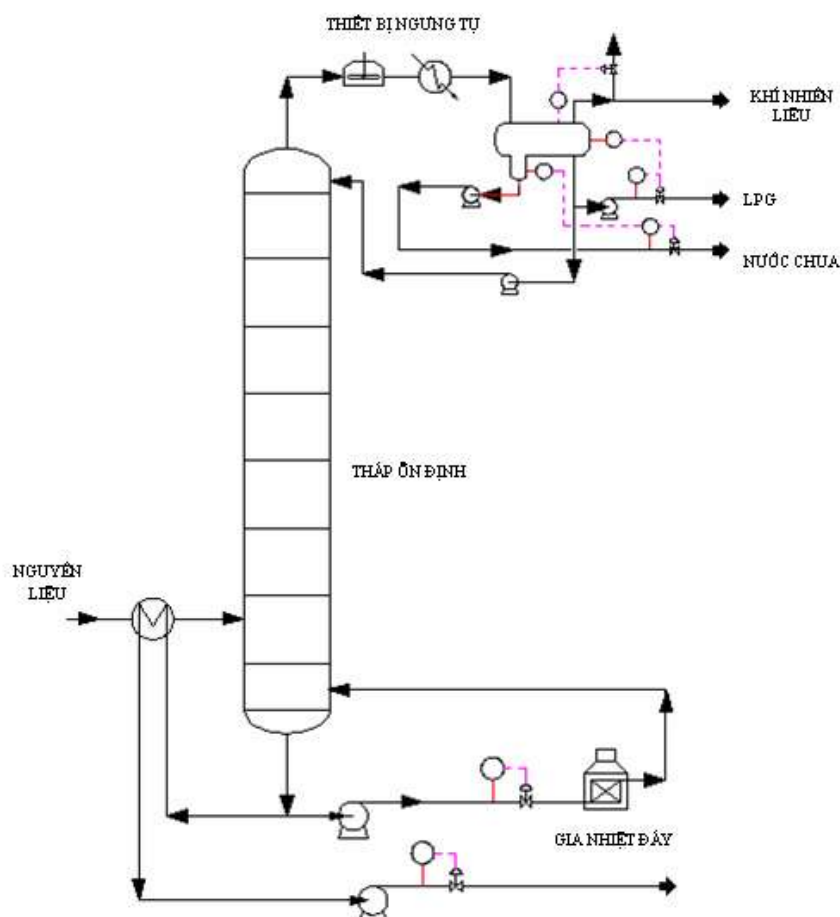
Hình H-5.38. Sơ đồ tháp chưng cất chính trong phân xưởng cracking (RFCC)
b. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động tháp chưng cất chính

Tháp chưng cất chính của phân xưởng cracking có cấu tạo tương đối phức tạp. Tháp sử dụng phối hợp cả dạng đĩa và dạng đệm. Phần tháp đệm thường dùng cho các vị trí cần rút các phân đoạn ra khỏi tháp và tái phân phối lại lỏng trong tháp. Nhiệt độ của các dòng chất lỏng lấy ra từ tháp có nhiệt độ tương đối cao, vì vậy trong phân xưởng bố trí nhiều thiết bị trao đổi nhiệt và thiết bị sản xuất hơi nước từ trung áp đến thấp áp nhằm tiết kiệm năng lượng.

Cấu tạo các chi tiết bên trong tháp đã được trình bày ở mục 2, phần III của bài học này.

5.4.3.3. Tháp chưng cất trong phân xưởng khác

Các tháp chưng cất trong một số phân xưởng công nghệ khác như reforming, xử lý naphtha bằng hydro, isome hoá nhìn chung tương đối giống nhau về cả mục đích và cấu tạo. Các tháp chưng cất này có mục đích duy nhất là tách các sản phẩm nhẹ được hình thành trong quá trình phản ứng ra khỏi sản phẩm chính của quá trình phản ứng. Chính vì vậy, các tháp chưng cất này chỉ có hai dòng sản phẩm: Sản phẩm đỉnh là khí hoá lỏng và một phần khí nhiên liệu, sản phẩm đáy là sản phẩm chính của quá trình phản ứng (naphtha, isomerate, reformate). Tương ứng với mục đích trên, các các tháp chưng cất này có cấu tạo đơn giản hơn, thường không có các cột sục bên cạnh hay các bơm tuần hoàn cạnh tháp để điều chỉnh nhiệt độ tháp. Sơ đồ công nghệ chung của dạng tháp này được mô tả trong hình H-5.39.



Hình H-5.39. Sơ đồ công nghệ các tháp ổn định (stabilizer) trong các phân xưởng xử lý naphtha, reforming, isomer

Các tháp này có thể là tháp đệm (loại kết cấu) hoặc tháp đĩa, cấu tạo bên trong các dạng tháp này như đã được trình bày ở các phần trên của bài học.

5.4.4. Vận hành

5.4.4.1. Giới thiệu chung

Việc vận hành tháp chưng cất trong các phân xưởng mà tháp chưng cất chỉ là một trong những bộ phận của phân xưởng (cracking, reforming, isomer...) thì vấn đề vận hành tháp chưng này được gắn liền với vận hành chung toàn bộ phân xưởng. Vận hành các phân xưởng này trong đó có tháp chưng cất đã được đề cập trong các bài học khác của giáo trình này, vì vậy không đề cập đến việc vận hành các tháp dạng này. Trong phần này của bài học sẽ chỉ giới thiệu các bước vận hành cơ bản phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển. Mặt khác, đây cũng là quá trình chưng cất quan trọng và điển hình nhất trong công nghiệp chế biến dầu khí.

Vận hành thiết bị là một trong những kỹ năng cơ bản và quan trọng nhất đối với học viên sau khi hoàn thành chương trình đào tạo nghề vận hành thiết bị chế biến dầu khí. Tuy nhiên, do đặc thù của ngành công nghiệp chế biến dầu khí ở Việt nam còn chưa phát triển, mối quan hệ giữa đào tạo trong nhà trường và các cơ sở sản xuất còn chưa được chặt chẽ thì kỹ năng vận hành không thể hoàn thiện ngay trong giai đoạn đào tạo ở trường mà cần phải được rèn luyện trong thực tế. Để học viên có kiến thức về vận hành thiết bị trong thực tế cũng như trong phòng thí nghiệm, trong phần này của giáo trình giới thiệu các bước cơ bản để khởi động phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển.

Quá trình khởi động phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển về cơ bản gồm các bước sau:

- Chuẩn bị khởi động;
- Đuổi khí toàn bộ hệ thống.
- Nạp dầu vào hệ thống;
- Gia nhiệt dầu;
- Điều chỉnh chế độ vận hành thu sản phẩm.

Đây là những bước công việc cơ bản, các bước này có thể tiến hành độc lập với nhau hoặc phải tiến hành đồng thời. Dưới đây trình bày chi tiết nội dung của các bước khởi động thiết bị chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển trong thực tế và là mẫu tham khảo cho vận hành hệ thống thí nghiệm lớn.

5.4.4.2. Các bước khởi động cơ bản

a. Chuẩn bị khởi động

Để khởi động thiết bị cần phải tiến hành các công việc kiểm tra sau:

- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các tấm bít kín đã được tháo, các van an toàn đã được lắp đặt đúng và được kiểm định;
- Kiểm tra đảm bảo tất cả các thiết bị năng lượng, phụ trợ đã sẵn sàng phục vụ cho khởi động;
- Các thiết bị quay đã được chạy thử và bôi trơn đúng quy định;
- Các thiết bị đo lường điều khiển sẵn sàng hoạt động;
- Các bơm phải được thử bằng chất lỏng thích hợp trước khi khởi động phân xưởng;
- Các tấm ngăn đã được tháo bỏ hoặc lắp đúng vị trí ở điều kiện hoạt động bình thường.

b. Đuổi khí toàn bộ hệ thống

- Mở van khí ni-tơ để đuổi khí trong hệ thống;
- Ngắt nguồn cấp điện cho thiết bị khử muối trước khi điền nước vào bình lắng tĩnh điện;
- Điền đầy thiết bị khử muối bằng nước và đóng van cách ly thiết bị khử muối, mở đường đi tắt qua thiết bị (bypass) cho đến khi bắt đầu tuần hoàn dầu trong hệ thống;
- Thổi hơi vào hệ thống (bao gồm cả đường ống, thiết bị trao đổi nhiệt, lò gia nhiệt đến tháp chưng cất) cho đến khi không khí đuổi hết ra khỏi hệ thống;
- Đóng tất cả các van xả nước ngưng, van xả hơi dư, mở van cấp ni-tơ và nhanh chóng đóng van cấp hơi, ni-tơ sẽ thay thế hơi trong hệ thống;
- Duy trì áp suất trong hệ thống ở chế độ áp suất dư đồng thời tiến hành tháo nước ngưng định kỳ;
- Tháo nước trong thiết bị khử muối xuống mức 50% và thay thế phần nước được rút ra này bằng khí ni-tơ;

c. Nạp dầu vào hệ thống

- Mở van đưa dầu rửa (flushing oil) vào hệ thống với vận tốc tối thiểu để thay thế nước bên trong. Tiếp tục nạp dầu vào hệ thống (bỏ qua thiết bị khử muối và bơm dầu thô) tới thiết bị gia nhiệt và tháp chưng cất chính cho tới khi mức chất lỏng trong tháp chưng cất chính ở mức hoạt động bình thường.
- Bơm dầu từ đáy tháp chưng cất tới tận đường hồi của bơm tuần hoàn ở đỉnh tháp (TPA), để dầu chảy xuống dọc theo thân tháp, thiết lập mức chất lỏng tại các đĩa lấy chất lỏng ra ở thân tháp và mức chất lỏng trong các cột sục cạnh tháp chính.

- Tuần hoàn dầu rửa từ đáy tháp chưng cất chính về bể chứa dầu thô.
- Duy trì hệ thống với dầu rửa trong vòng 3-4 giờ đồng thời tiến hành tháo nước lắng đọng tại các vị trí thấp nhất.

d. Gia nhiệt hệ thống

- Mở van để đưa hơi thấp áp đi qua bộ gia nhiệt hơi quá nhiệt của lò gia nhiệt dầu thô và xả ra ngoài không khí;
- Tiến hành tuần hoàn dầu rửa từ đáy tháp tới đầu vào lò gia nhiệt và quay trở lại tháp chưng cất chính. Bật một số đầu đốt trong lò gia nhiệt để nâng nhiệt độ dầu tuần hoàn từ từ lên khoảng 100⁰C.
- Tiến hành tuần hoàn dầu rửa từ đáy tháp chưng cất chính tới tận điểm đầu của phân xưởng (vị trí tiếp nhận dầu từ bể chứa vào phân xưởng). Tiếp tục bỏ qua thiết bị khử muối và nâng nhiệt độ của dầu tuần hoàn lên khoảng 100⁰C.
- Đưa dầu thô vào hệ thống bắt đầu từ các thiết bị trao đổi nhiệt (tận dụng nhiệt), vẫn bỏ qua thiết bị khử muối và bơm dầu thô. Đẩy dầu rửa về bể chứa.
- Tiến hành tuần hoàn dầu thô ở vòng tuần hoàn ngắn từ đáy tháp tới lò gia nhiệt đồng thời nâng từ từ nhiệt độ dầu thô tuần hoàn lên tới nhiệt độ thích hợp;
- Khởi động các bơm rút sản phẩm ở các đĩa giữa tháp chưng cất.
- Tiến hành tuần hoàn dầu thô ở vòng tuần hoàn dài như tiến hành với dầu rửa, duy trì dầu ở nhiệt độ khoảng 100⁰C.
- Chuyển lại chế độ tuần hoàn ngắn đồng thời điều chỉnh để tăng nhiệt độ dầu tuần hoàn lên khoảng 270⁰C.
- Khởi động bơm tuần hoàn cạnh tháp và bơm cấp dầu thô để cấp dầu thô vào với lưu lượng tối thiểu.
- Chạy thử thiết bị khử muối và bơm dầu thô, giảm tốc độ tuần hoàn và dừng hẳn chế độ tuần hoàn.
- Bắt đầu đưa hơi sục vào đáy tháp chưng cất và tăng dần nhiệt độ dầu ra khỏi thiết bị gia nhiệt.
- Sục hơi vào các cột sục cạnh tháp và thiết lập mức chất lỏng trong các cột sục này ở mức thích hợp.
- Thiết lập chế độ hoạt động của bộ phận ngưng tụ và thu hồi sản phẩm đỉnh.

e. Điều chỉnh chế độ hoạt động tháp thu sản phẩm

- Khi tất cả các thiết bị trong phân xưởng ở chế độ hoạt động bình thường tiến hành thu các sản phẩm chưa đạt tiêu chuẩn về các vị trí thích hợp:
 - + Khí thải đưa tới cột đuốc;
 - + Các sản phẩm lỏng đưa quay trở lại bể chứa dầu thô.
 - + Các khí nhiên liệu đưa tới cột đuốc sau đó đưa vào hệ thống khí nhiên liệu trong nhà máy.
- Khi các sản phẩm Kerosen, LGO, HGO đạt tiêu chuẩn chất lượng yêu cầu thì đưa các sản phẩm này về bể chứa trung gian cho quá trình chế biến tiếp theo hoặc tới hệ thống pha trộn sản phẩm cuối cùng.
- Cặn chưng cất được đưa tới bể chứa trung gian hoặc đưa thẳng tới các phân xưởng chế biến phía sau nếu các phân xưởng này đã khởi động xong đang chờ nguyên liệu trực tiếp từ phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển.

5.5. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy trình bày các phân đoạn chưng cất chính của dầu thô và nhiệt độ điểm cắt các phân đoạn này;
2. Trình bày khái niệm điểm cắt, nhiệt độ điểm sôi đầu và nhiệt độ điểm sôi cuối trong chưng cất dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ.
3. Trình bày một số nguyên tắc cơ bản cần lưu ý trong thiết kế tháp chưng cất dầu thô.
4. Phân loại tháp chưng cất, ưu nhược điểm của từng loại tháp.
5. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động chung của tháp đĩa. Các loại tháp đĩa.
6. Trình bày cấu tạo và nguyên lý hoạt động chung của tháp đệm. Các dạng đệm cơ bản .
7. Trình bày vai trò của tháp chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển.
8. Tại sao phải tiến hành chưng cất cặn ở áp suất chân không, vai trò của tháp chưng cất chân không trong chế biến dầu khí?
9. Tại sao phải tiến hành tách muối và khử kim loại khỏi dầu thô? Trình bày các phương pháp chính để khử muối, nguyên lý hoạt động của các phương pháp này.
10. Tại sao tháp chưng cất chân không lại thường sử dụng loại tháp đệm?

BÀI 6. THIẾT BỊ HẤP PHỤ, HẤP THỤ

Mã bài: HD I6

Giới thiệu

Để phân chia hệ lỏng không đồng nhất, trong quá trình chế biến dầu khí, phương pháp chưng luyện được sử dụng phổ biến. Tuy nhiên, trong quá trình chế biến, nhiều hỗn hợp cần phải được phân tách bằng công nghệ khác như trích ly, hấp phụ, hấp thụ. Quá trình hấp phụ và hấp thụ trong chế biến dầu khí được sử dụng chủ yếu để làm sạch sản phẩm và đặc biệt là dùng để xử lý các chất độc hại trong khí thải, nước thải và hydrocacbonnhẹ (LPG)

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có năng lực:

- Mô tả được cấu tạo và vai trò các thiết bị hấp thụ, hấp phụ trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Mô tả được các loại tác nhân hấp phụ, hấp thụ.
- Mô tả được cấu tạo nguyên lý hoạt động của tháp hấp thụ H₂S bằng Amine và quá trình tái sinh Amine.
- Mô tả được các thiết bị hấp thụ, hấp phụ khác áp dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.

Nội dung chính

- Vai trò quá trình hấp thụ, hấp phụ trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Các tác nhân hấp phụ, hấp thụ sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí.
- Tháp hấp thụ H₂S làm sạch LPG bằng Amine và quá trình tái sinh Amine.
- Các thiết bị hấp phụ, hấp thụ khác.

6.1. Ý NGHĨA QUÁ TRÌNH HẤP THỤ VÀ HẤP PHỤ TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

Như đã biết, dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ trong quá trình chế biến là hỗn hợp của nhiều cấu tử khác nhau. Để phân chia các hỗn hợp đồng nhất này thành các phân đoạn riêng biệt theo mục đích sử dụng cũng như để tách các tạp chất có hại ra khỏi sản phẩm người ta phải sử dụng nhiều quá trình công nghệ phân tách khác nhau. Quá trình chưng luyện được sử dụng rộng rãi để phân chia dầu thô ra các dạng sản phẩm dầu khí khác nhau, tuy nhiên, phương pháp này không thích hợp để phân tách các dạng hợp chất độc hại ra khỏi các sản phẩm do giới hạn về mặt công nghệ hoặc nếu sử dụng phương pháp

chưng luyện sẽ phải đầu tư lớn hơn. Trong chế biến dầu khí, có một lượng các tạp chất lẫn trong các sản phẩm, dòng khí thải, nước thải (như H_2S , SO_x , NO_x , phenol...) cần phải được tách ra để đảm bảo chất lượng sản phẩm và tiêu chuẩn môi trường. Để tách các tạp chất này, công nghệ hấp thụ, hấp phụ được áp dụng rộng rãi trong các nhà máy. Một số ứng dụng cụ thể như loại bỏ H_2S ra khỏi khí nhiên liệu trong nhà máy, tách sơ bộ H_2S chứa trong LPG trước khi đem đi xử lý tinh bằng các phương pháp khác, xử lý SO_x chứa trong khí thải của phân xưởng RFCC, phenol chứa trong nước chua từ các phân xưởng công nghệ,... Với các vai trò như vậy, công nghệ hấp thụ, hấp phụ đóng vai trò quan trọng đối với công nghiệp chế biến dầu khí không chỉ trong việc đảm bảo chất lượng sản phẩm mà còn trong cả lĩnh vực đảm bảo tiêu chuẩn môi trường.

6.2. HẤP THỤ TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

6.2.1. Giới thiệu

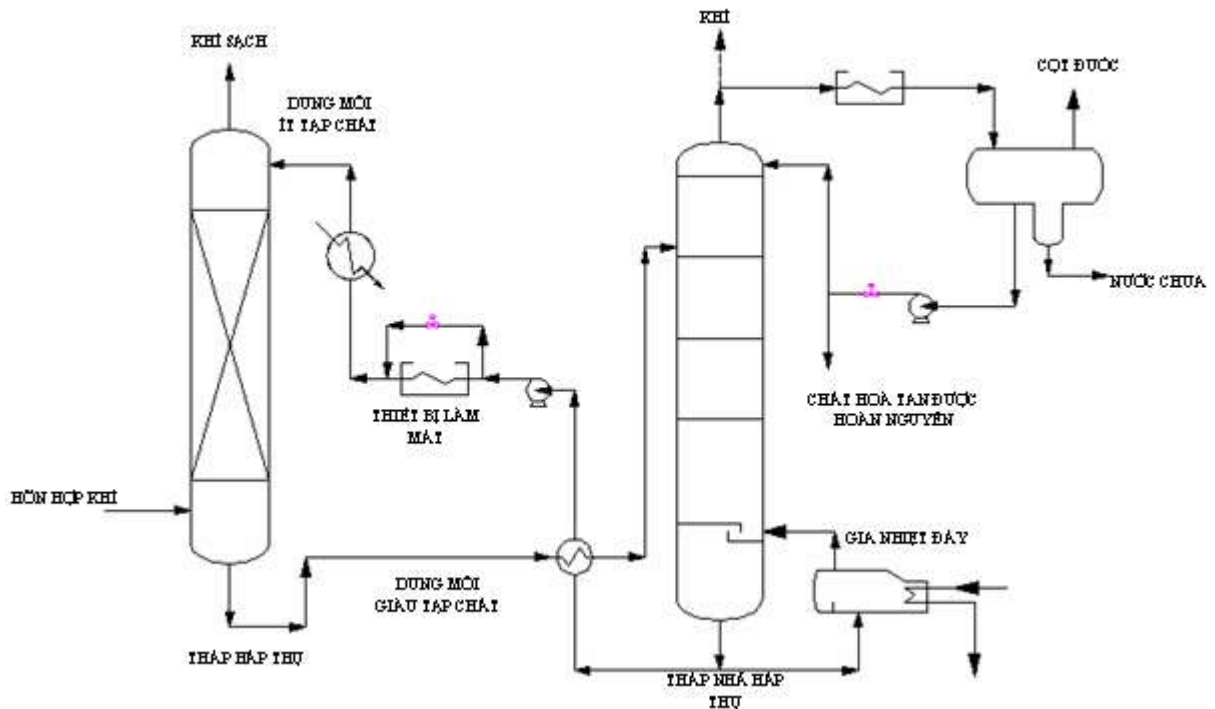
Bên cạnh phương pháp chưng cất, phương pháp hấp thụ cũng được sử dụng tương đối rộng rãi trong công nghiệp chế biến dầu khí để phân chia hỗn hợp khí hoặc khí lỏng. Trong thực tế, hấp thụ luôn đi kèm với nhả hấp thụ nhằm tuần hoàn và tái sử dụng dung môi để giảm chi phí vận hành. Lý thuyết chung của quá trình hấp thụ đã được đề cập ở giáo trình khác của chương trình (Giáo trình "Quá trình và Thiết bị công nghệ hoá học"), vì vậy, trong bài học này sẽ không đi sâu vào lý thuyết của quá trình hấp thụ mà chỉ nhắc lại một số nguyên lý chung của quá trình và một số đặc điểm riêng quá trình hấp thụ trong chế biến dầu khí.

6.2.2. Nguyên lý quá trình

6.2.2.1. Định nghĩa

Quá trình hấp thụ và nhả hấp thụ tương tự như quá trình chưng luyện. Quá trình chưng luyện là quá trình chuyển khối giữa pha lỏng và pha hơi trong mỗi bậc chuyển khối trong tháp chưng luyện. Trong quá trình hấp thụ, quá trình chuyển khối xảy ra giữa pha lỏng và pha khí trong mỗi bậc chuyển khối của tháp hấp thụ.

Quá trình hấp thụ là quá trình một chất hoà tan hay một cấu tử chuyển từ pha khí vào pha lỏng. Quá trình nhả hấp thụ là quá trình ngược lại, đó là quá trình chuyển cấu tử từ pha lỏng sang pha khí. Các thiết bị hấp thụ thường đi kèm với các thiết bị nhả hấp thụ để tái sinh dung môi và tách chất bị hấp thụ.



Hình H-6.1 Sơ đồ nguyên lý chung quá trình hấp thụ và nhả hấp thụ khí trong chế biến dầu khí

6.2.2.2. Mô tả quá trình.

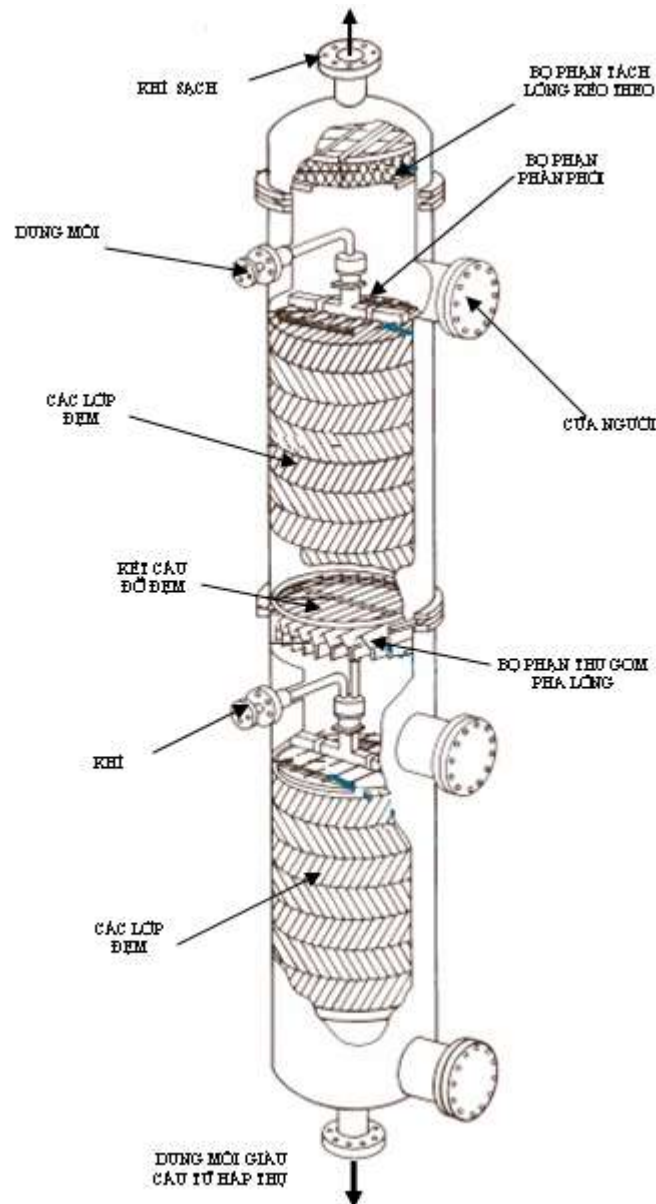
Sơ đồ nguyên lý quá trình hấp thụ và nhả hấp thụ áp dụng trong chế biến dầu khí được mô tả trong hình H-6.1. Theo sơ đồ nguyên lý này, hỗn hợp khí (chứa các chất cần phải tách ra) được đưa vào phía dưới tháp hấp thụ. Tháp hấp thụ có cấu tạo hoàn toàn như tháp chưng cất ngoại trừ không có bình ngưng tụ và thiết bị gia nhiệt đáy. Khí đưa vào tháp từ phía dưới, dung môi được đưa vào từ đỉnh tháp. Tại đây, quá trình tiếp xúc pha diễn ra, một số cấu tử trong pha khí sẽ được hấp thụ chọn lọc sang pha lỏng rồi đi và đi xuống đáy tháp. Pha lỏng sau đó được đưa sang thiết bị nhả hấp thụ. Khí được loại bỏ tạp chất đi ra ở đỉnh tháp hấp thụ. Phương pháp nhả hấp thụ thông thường được áp dụng là phương pháp tăng nhiệt độ của dung môi. Tùy theo tính chất của khí hấp thụ và chế độ hoạt động tháp nhả hấp thụ mà cấu tử hấp thụ sẽ thoát ra ở dạng khí ở đỉnh tháp hoặc tái sinh ở dạng lỏng ở đỉnh tháp. Dung môi hấp thụ tách ra ở đáy tháp nhả hấp thụ, được làm mát rồi cho quay trở lại tháp hấp thụ hoàn thành một chu trình khép kín.

6.2.3. Thiết bị và dung môi hấp thụ

6.2.3.1. Thiết bị

Thiết bị sử dụng cho quá trình hấp thụ và nhả hấp thụ rất giống với thiết bị sử dụng cho quá trình chưng luyện ngoại trừ thiết bị gia nhiệt đáy và thiết bị

ngưng tụ không cần thiết cho quá trình này. Quá trình hấp thụ, về nguyên tắc có thể tiến hành trong các dạng tháp đĩa, tháp đệm, tháp phun hay các dạng thiết bị tiếp xúc khác. Tuy nhiên, trong thực tế các dạng tháp đệm, tháp đĩa hay được dùng trong thực tế hơn cả. Cấu tạo các chi tiết bên trong của tháp hấp thụ cũng tương tự như một tháp chưng luyên. Cấu tạo một tháp hấp thụ được mô tả trong hình H-6.2.



Hình H-6-2 Sơ đồ cấu tạo tháp hấp thụ kiểu đệm

Hầu hết các thiết bị hấp thụ hoạt động ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển và ở nhiệt độ tương đương nhiệt độ môi trường. Chế độ hoạt động này cho phép giảm thiểu được số bậc chuyển khối và lưu lượng dòng của dung môi và do đó cho phép giảm được thể tích thiết bị khi xử lý cùng một lưu lượng dòng khí như nhau. Trái lại với quá trình hấp thụ, quá trình nhả hấp thụ hoạt

động ở áp suất thấp và nhiệt độ cao để giảm số bậc chuyển khối và khối lượng tác nhân nhả hấp thụ. Các chất sử dụng làm tác nhân để nhả hấp thụ thường sử dụng là không khí, hơi nước, khí trơ và khí hydrocacbon.

6.2.3.2. Dung môi hấp thụ

Dung môi hấp thụ đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp thụ và có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất quá trình, chất lượng sản phẩm và chi phí vận hành, đầu tư thiết bị. Vì vậy, việc lựa chọn dung môi hấp thụ là vấn đề quan trọng trong thực tế thiết kế, vận hành các thiết bị hấp thụ. Nhìn chung, dung môi sử dụng cho một quá trình hấp thụ phải đáp ứng được các yêu cầu cơ bản sau:

- Có khả năng hoà tan tốt chất bị hấp thụ, khả năng bay hơi thấp để giảm tối đa mất mát trong quá trình hoạt động và dễ dàng tái sinh với độ tinh khiết cao;
- Có độ nhớt thấp để giảm tổn thất áp suất và nâng cao tốc độ truyền nhiệt, chuyển khối trong tháp hấp thụ;
- Có khả năng hoà tan mang tính chất chọn lọc chất bị hấp thụ;
- Không độc hại, không dễ cháy nổ, không gây ăn mòn thiết bị;
- Giá thành phải rẻ hoặc ở mức chấp nhận được, dễ tái sinh và sử dụng được nhiều lần.

6.2.4. Ứng dụng trong chế biến dầu khí

Phương pháp hấp thụ được sử dụng trong chế biến dầu khí chủ yếu là để loại bỏ sơ bộ tạp chất khí có hại trong sản phẩm nhẹ (LPG) tới giới hạn thích hợp cho quá trình xử lý tinh tiếp theo (như xử lý bằng kiềm,...) và làm sạch các khí nhiên liệu hoặc tới giới hạn cho phép của tiêu chuẩn môi trường (đối với nguồn khí nhiên liệu). Các ứng dụng điển hình của phương pháp hấp thụ trong chế biến là quá trình hấp thụ H_2S chứa trong LPG bằng amine, xử lý khí chua bằng amin, xử lý SO_x trong khí thải bằng dung dịch $Mg(OH)_2$,... Chi tiết công nghệ, thiết bị của các quá trình này sẽ được trình bày trong các mục sau của bài học này.

6.3. QUÁ TRÌNH HẤP THỤ TRONG CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

6.3.1. Giới thiệu

So với quá trình chưng luyện và hấp thụ quá trình hấp phụ được sử dụng ít hơn và chủ yếu là các quá trình xử lý nước thải, khí thải (để tách các chất độc hại ra xử lý riêng) và xử lý nước.

6.3.2. Nguyên lý quá trình

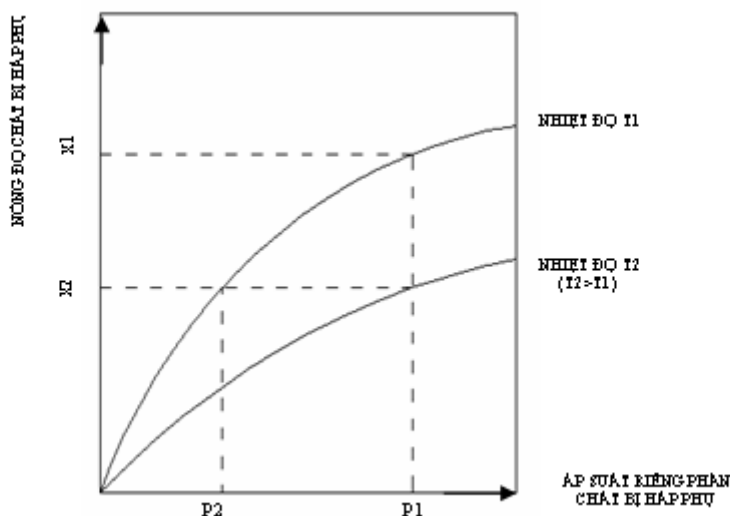
6.3.2.1. Định nghĩa và nguyên lý quá trình

Quá trình hấp phụ là quá trình trong đó phân tử, nguyên tử, hoặc ion khí hay lỏng khuếch tán tới bề mặt của chất rắn, bị hút vào bề mặt này và giữ ở đây bởi lực liên kết phân tử yếu. Chất lỏng, khí bị hút vào pha rắn gọi là chất bị hấp phụ. Vật liệu rắn được gọi là chất hấp phụ.

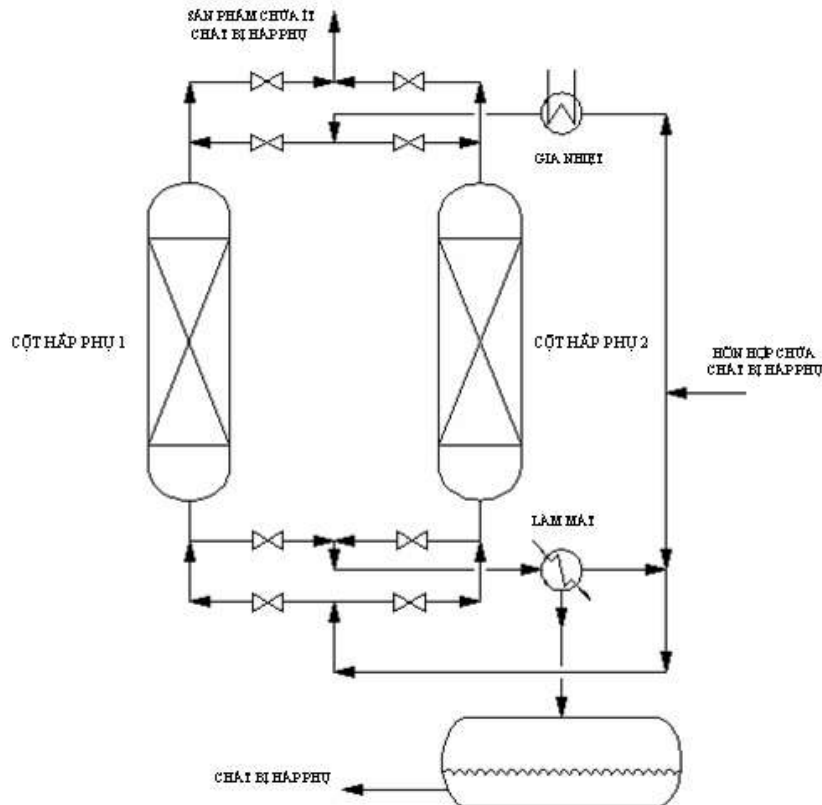
Ứng dụng của quá trình hấp phụ dựa trên hai khả năng hấp phụ và nhả hấp phụ. Trong đa số các trường hợp, lực liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ yếu hơn so với lực liên kết phân tử. Chính vì vậy cho phép quá trình tái sinh chất hấp phụ bằng cách tăng nhiệt độ của chất hấp phụ hoặc giảm nồng độ hoặc áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ. Đôi khi, người ta sử dụng đồng thời cả hai biện pháp để tái sinh chất hấp phụ và thu hồi chất bị hấp phụ. Chất hấp phụ nhờ được tái sinh nên có thể sử dụng nhiều lần. Quá trình tái sinh chất hấp phụ thực hiện khi chất hấp phụ bão hoà chất bị hấp phụ. Về cơ bản, có bốn sơ đồ nguyên lý cho chu trình hấp phụ và nhả hấp phụ. Trong thực tế, có thể sử dụng phối hợp các sơ đồ này với nhau tùy yêu cầu cụ thể. Các sơ đồ hấp phụ cơ bản bao gồm:

a. Sơ đồ hấp phụ sử dụng phương pháp thay đổi nhiệt độ luân phiên

Sơ đồ này hoạt động dựa trên nguyên lý sự phụ thuộc nồng độ cân bằng hàm lượng chất bị hấp phụ trong pha rắn (chất hấp phụ) vào nhiệt độ chất hấp phụ. Khi nhiệt độ chất hấp phụ thấp thì nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ cao và ngược lại khi nhiệt độ chất hấp phụ cao thì nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong chất hấp phụ thấp (xem hình H-6.3). Dựa vào quy luật này, nếu hạ nhiệt độ thì quá trình hấp phụ xảy ra chiều thuận còn ngược lại khi tăng nhiệt độ thì quá trình nhả hấp phụ xảy ra. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của quá trình hấp phụ được mô tả trong hình H-6.4.



Hình H-6-3-Nguyên lý chu trình hấp phụ thay đổi nhiệt độ luân phiên



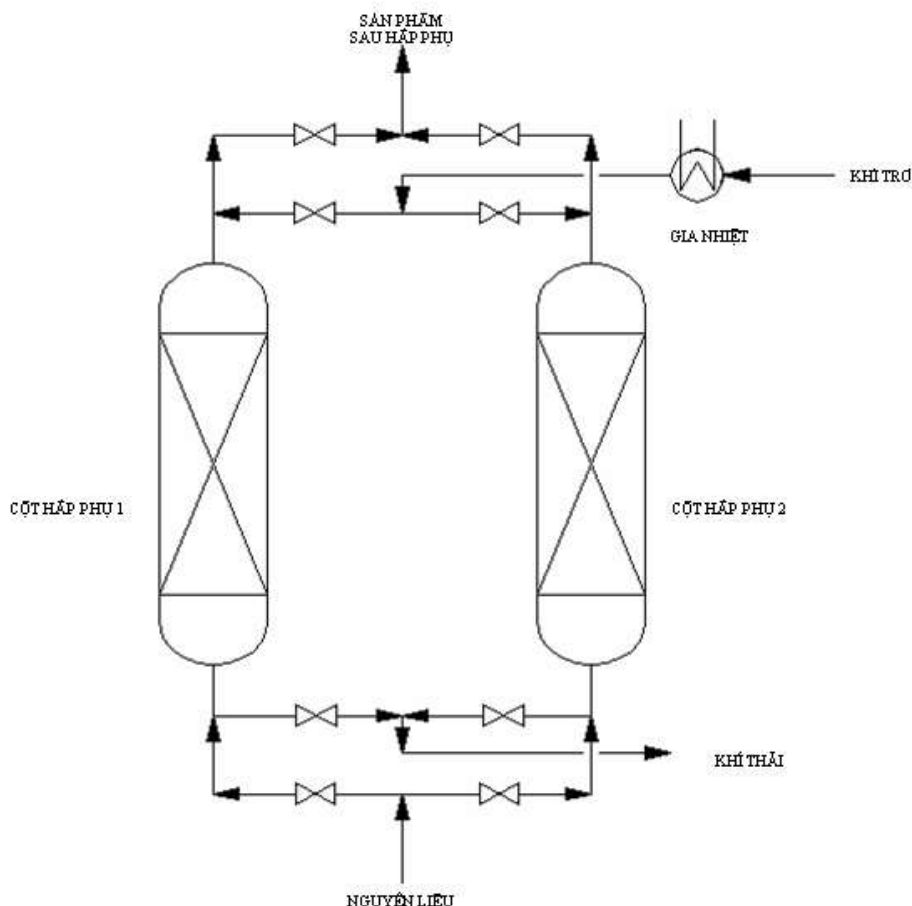
Hình H-6-4-Sơ đồ nguyên lý chu trình hấp phụ thay đổi nhiệt độ lớp đệm luân phiên

Theo sơ đồ nguyên lý này, hệ thống phải có tối thiểu hai cột hấp phụ, một cột đang hoạt động và cột kia tái sinh. Để tái sinh lớp đệm hấp phụ, người ta sử dụng chính hỗn hợp nguyên liệu trong đó có chứa chất bị hấp phụ sau khi được nâng nhiệt độ tới giá trị thích hợp. Sơ đồ nguyên lý này thường áp dụng cho hỗn hợp khí chứa nồng độ chất cần hấp phụ rất nhỏ. Giả sử cột hấp phụ 1 đang làm việc trong khi cột hấp phụ 2 đang trong giai đoạn tái sinh, quá trình được mô tả như sau: Hỗn hợp có chứa cần hấp phụ được đưa tới cột hấp phụ số 1 ở nhiệt độ T_1 . Ở đây, tương ứng với nồng độ của chất bị hấp phụ trong hỗn hợp sẽ có một nồng độ cân bằng đạt được trong chất hấp phụ là X_1 (tương ứng áp suất riêng phần P_1). Khi nồng độ chất bị hấp phụ bão hoà thì cần phải tiến hành tái sinh lớp đệm vật liệu hấp phụ. Để tái sinh lớp đệm, nguyên liệu được nâng lên nhiệt độ T_2 , tương ứng với nhiệt độ này, nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ sẽ là X_2 ($X_1 > X_2$), chất bị hấp phụ sẽ bị nhả ra về giá trị cân bằng. Chất bị hấp phụ sẽ được thu hồi qua thiết bị làm lạnh, phần còn lại của hỗn hợp đưa tới dòng nguyên liệu tới cột hấp phụ đang trong giai đoạn vận hành.

b. Sơ đồ hấp phụ sử dụng khí trơ để nhả hấp phụ

Sơ đồ hấp phụ này cũng tương tự như sơ đồ hấp phụ thay đổi nhiệt độ luân phiên, ngoại trừ việc sử dụng khí trơ để tăng nhiệt độ của lớp đệm phục vụ

cho quá trình nhả hấp phụ mà không sử dụng dòng nguyên liệu như là tác nhân nhả hấp phụ. Chất bị hấp phụ thường không được thu hồi nếu sử dụng sơ đồ này.



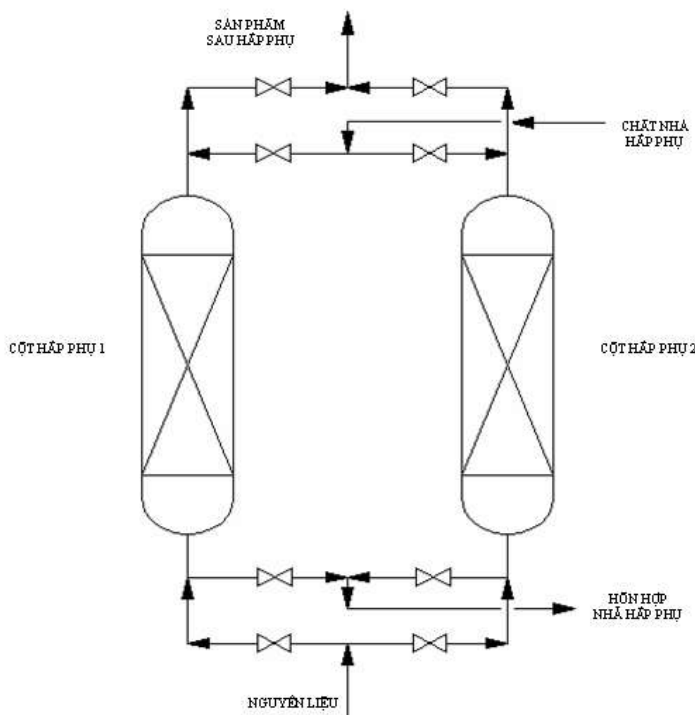
Hình H-6-5-Sơ đồ nguyên lý chu trình hấp phụ sử dụng khí trơ nhả hấp phụ

Sơ đồ công nghệ của quá trình hấp phụ sử dụng khí trơ để nhả hấp phụ được mô tả trong hình H-6.5. Để hệ thống này hoạt động được liên tục yêu cầu cần phải có tối thiểu hai cột hấp phụ (một cột hoạt động, trong khi cột khác tái sinh). Nguyên liệu có chứa chất bị hấp phụ được đưa vào cột hấp phụ 1, các chất bị hấp phụ có trong nguyên liệu sẽ bị giữ lại trong chất hấp phụ cho tới khi bão hoà (đạt nồng độ cân bằng). Khi đó cần phải tiến hành tái sinh lớp đệm hấp phụ. Để tái sinh lớp đệm hấp phụ, người ta sử dụng khí trơ có nhiệt độ cao thổi ngược chiều vào lớp đệm. Ở nhiệt độ cao, các chất bị hấp phụ sẽ tách ra khỏi chất hấp phụ và cùng dòng khí trơ đi ra khỏi thiết bị. Khi quá trình nhả hấp phụ kết thúc, cột hấp phụ sẽ được đưa vào hoạt động trở lại bình thường đồng thời tiến hành tái sinh cột hấp phụ khác. Khí trơ sử dụng để tái sinh phải có tính chất không bị hấp phụ bởi lớp đệm hấp phụ và không được chứa thành phần chất bị hấp phụ. Nếu lượng khí trơ cung cấp đủ lớn và thời gian tái sinh đủ dài thì chất bị hấp phụ có thể được tách hoàn toàn ra khỏi chất hấp phụ. Phương pháp này

có ưu điểm là thời gian tái sinh lớp đệm hấp phụ ngắn (chỉ khoảng vài phút). Tuy nhiên, sơ đồ hấp phụ này có nhược điểm là công suất không cao do nhiệt độ lớp đệm thường cao.

c. Sơ đồ hấp phụ sử dụng chất nhả hấp phụ thay thế

Khác với sơ đồ hấp phụ sử dụng khí trơ, sơ đồ hấp phụ này sử dụng chất lỏng hoặc khí có khả năng bị hấp phụ bởi chất hấp phụ tương đương với chất bị hấp phụ để nhả hấp phụ. Quá trình nhả hấp phụ xảy ra nhờ vào đồng thời hai yếu tố: yếu tố thứ nhất do áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ trong pha khí giảm (khi sử dụng chất nhả hấp phụ là pha khí) hay nồng độ (trong pha lỏng khi sử dụng chất nhả hấp phụ là pha lỏng) thấp, yếu tố thứ hai là sự cạnh tranh hấp phụ giữa chất bị hấp phụ và chất nhả hấp phụ. Các chất nhả hấp phụ sẽ dần thế chỗ của chất bị hấp phụ trong quá trình tái sinh lớp đệm hấp phụ (chính vì vậy mà gọi là sơ đồ sử dụng chất nhả hấp phụ thay thế). Phương pháp này có nhược điểm là tiềm tàng khả năng làm nhiễm bẩn sản phẩm sau khi hấp phụ do chất nhả hấp phụ nằm trong chất hấp phụ (trong giai đoạn tái sinh) sẽ bị thay thế bởi chất bị hấp phụ trong quá trình hấp phụ. Chất nhả hấp phụ sau khi bị thay thế bởi chất bị hấp phụ sẽ hoà vào cùng dòng sản phẩm sau hấp phụ là nguyên nhân làm nhiễm bẩn. Như vậy sơ đồ này chỉ thích hợp khi, chất nhiễm bẩn không làm ảnh hưởng nhiều đến chất lượng sản phẩm hoặc lượng chất nhiễm bẩn là rất thấp.



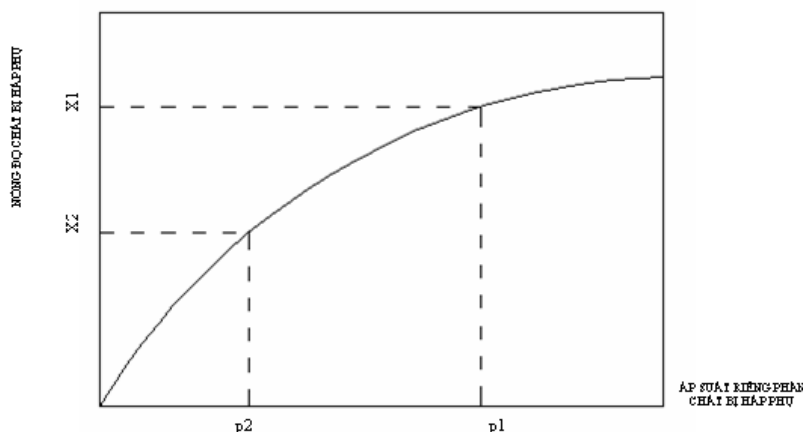
Hình H-6-6-Sơ đồ nguyên lý chu trình hấp phụ sử dụng chất nhả hấp thay thế

Trong quá trình nhả hấp phụ đồng thời xảy ra quá trình nhả hấp (chất bị hấp thụ) và quá trình hấp phụ (chất nhả hấp), vì vậy, tổng lượng nhiệt tiêu thụ và lượng nhiệt sinh ra gần như cân bằng nhau (một quá trình tỏa nhiệt, một quá trình thu nhiệt). Điều này dẫn đến quá trình nhả hấp phụ gần như là quá trình đẳng nhiệt, nhiệt độ của lớp đệm hấp phụ không tăng cao sau khi nhả hấp phụ sẽ làm tăng công suất hấp phụ so với các sơ đồ hấp phụ khác. Sơ đồ công nghệ của quá trình hấp phụ thay thế được mô tả trong hình H-6.6. Theo sơ đồ này, chất nhả hấp thụ không cần phải được gia nhiệt trước khi đưa vào lớp đệm hấp phụ.

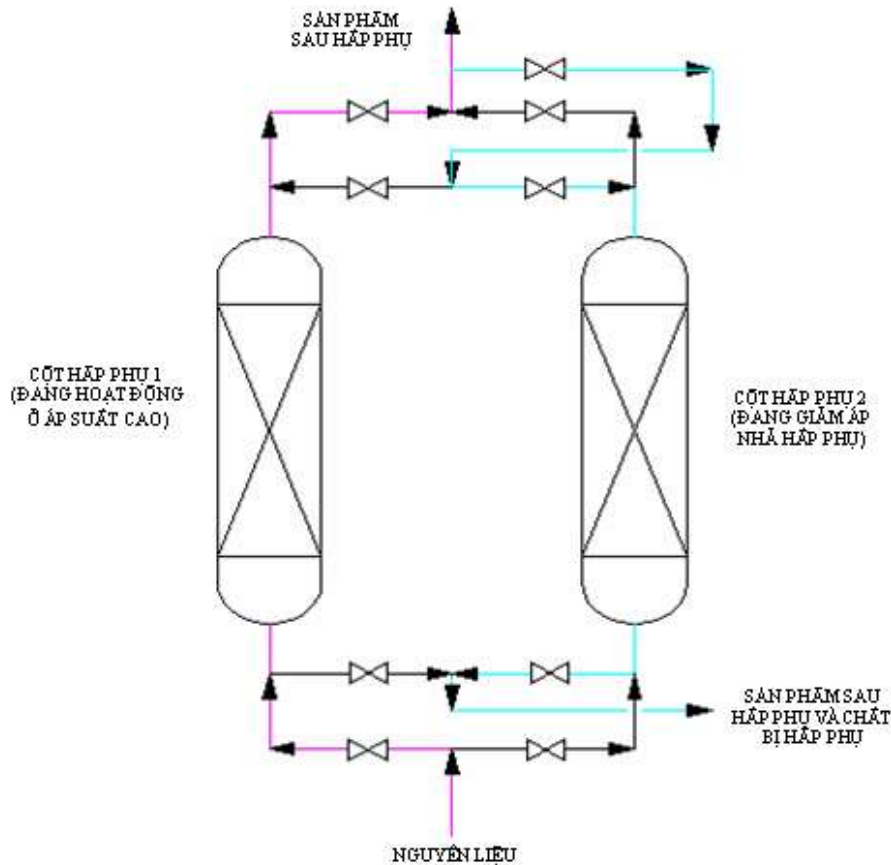
d. Sơ đồ hấp phụ thay đổi áp suất luân phiên (Pressured Swing Adsorption)

Một sơ đồ hấp phụ khác cũng được sử dụng phổ biến trong thực tế là sơ đồ hấp phụ thay đổi áp suất luân phiên. Sơ đồ này hoạt động dựa trên nguyên lý sự phụ thuộc nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ vào áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ trong pha khí và mối quan hệ giữa áp suất riêng phần và áp suất chung của hỗn hợp. Khi áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ cao thì nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong pha rắn càng cao và ngược lại (xem hình H-6.7). Để thúc đẩy quá trình hấp phụ người ta tăng áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ trong pha khí, để nhả hấp phụ người ta giảm áp suất riêng phần của chất hấp phụ trong pha khí.

Trong thực tế, người ta thường sử dụng chính dòng khí sau khi hấp phụ để làm tác nhân nhả hấp phụ bằng cách giảm áp suất của dòng khí này xuống. Khi áp suất tổng của hỗn hợp khí giảm thì áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ chứa trong dòng khí cũng giảm do vậy quá trình nhả hấp sẽ xảy ra khi cho dòng khí thấp áp này đi qua lớp đệm hấp phụ. Sơ đồ nguyên lý chu trình hấp phụ thay đổi áp suất luân phiên được mô tả trong hình H-6.8.



Hình H-6.7 – Quan hệ giữa nồng độ chất bị hấp phụ và áp suất riêng phần



Hình H-6-8-Sơ đồ nguyên lý chu trình hấp phụ thay đổi áp suất luân phiên

Theo sơ đồ công nghệ này, hỗn hợp khí có chứa chất bị hấp phụ được đưa vào cột hấp phụ 1 ở áp suất cao (p_1), tại đây quá trình hấp phụ xảy ra cho tới khi nồng độ chất bị hấp phụ đạt giá trị nồng độ cân bằng tương ứng với áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ trong pha rắn (X_1). Khi nồng độ đạt tới giá trị nồng độ bão hoà toàn bộ lớp đệm thì bắt đầu phải tiến hành quá trình tái sinh lớp đệm (nhả hấp phụ). Hỗn hợp khí sau khi hấp phụ được sử dụng làm tác nhân nhả hấp phụ. Một lượng thích hợp dòng khí này được đưa trở lại cột hấp phụ ở áp suất thấp (tương ứng áp suất riêng phần p_2). Tương ứng với áp suất riêng phần trong pha khí thấp hơn (p_2), nồng độ cân bằng chất bị hấp phụ tương ứng là X_2 ($X_2 < X_1$) và do vậy quá trình nhả hấp phụ xảy ra cho tới khi nồng độ chất bị hấp phụ trong pha rắn đạt tới giá trị cân bằng mới (X_2) thì dừng quá trình tái sinh để chuyển sang quá trình hấp phụ. Dòng khí nhả hấp phụ được đưa vào thiết bị theo chiều ngược với chiều dòng khí trong giai đoạn hấp phụ.

6.3.2.2. Lựa chọn sơ đồ

Để hỗ trợ cho việc lựa chọn một sơ đồ hấp phụ thích hợp, Keller đã xây dựng một bảng ma trận đơn giản để hướng dẫn lựa chọn nhanh một sơ đồ hấp

phụ mà không cần phải tính toán sơ bộ trước khi đưa ra lựa chọn. Bảng ma trận này được tóm tắt trong bảng 6-1.

Bảng 6-1 Bảng ma trận lựa chọn sơ đồ hấp phụ thích hợp.

| Điều kiện công nghệ | Chất bị hấp phụ dạng khí | | | | Chất bị hấp phụ dạng lỏng |
|--------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | Thay đổi nhiệt độ luân phiên | Dùng khí trợ tái sinh | Phương pháp thay thế | Thay đổi áp suất luân phiên | Thay đổi nhiệt độ luân phiên |
| Nguyên liệu: khí hoặc hơi | + | + | + | + | - |
| Nguyên liệu: lỏng, hơi < 200°C | 0 | + | + | + | + |
| Nguyên liệu: lỏng, hơi > 200°C | - | - | - | - | + |
| Nồng độ chất bị hấp phụ trong nguyên liệu <3% | + | + | 0 | 0 | + |
| Nồng độ chất bị hấp phụ trong nguyên liệu <3-10% | + | + | + | + | - |
| Nồng độ chất bị hấp phụ trong nguyên liệu >10% | - | + | + | + | - |
| Yêu cầu sản phẩm có độ tinh khiết cao | + | + | + | p | + |
| Khó phân tách chất bị hấp phụ và khí trợ | p | 0 | - | NA | p |

Ghi chú

(+)- Áp dụng phù hợp

(-)-Không áp dụng được

p -Có thể áp dụng được

0-Rất hiếm khi áp dụng hoặc chưa chắc chắn

NA-Không đúng điều kiện áp dụng

6.3.3. Thiết bị

Thiết bị hấp phụ tương đối đơn giản bao gồm các cột hấp phụ và hệ thống van cách ly để điều khiển dòng chảy qua thiết bị khi chuyển từ chế độ hoạt động bình thường sang chế độ tái sinh. Các cột hấp phụ là các bình trụ tròn, bên trong lắp các lớp đệm chứa chất hấp phụ. Chiều cao của lớp đệm được tính toán để đảm bảo hiệu quả hấp phụ và phù hợp với chu kỳ tái sinh. Cấu tạo của thiết bị hấp phụ nhìn chung tương đối đơn giản. Tùy theo ứng dụng cụ thể

mà có thể có cấu tạo riêng biệt, các vấn đề khác biệt sẽ được trình bày riêng trong các ứng dụng cụ thể.

6.3.4. Ứng dụng trong chế biến dầu khí

Ứng dụng của quá trình hấp phụ trong chế biến dầu khí không nhiều như so với phương pháp chưng cất, tuy nhiên phương pháp này cũng được áp dụng được áp dụng trong nhiều quá trình công nghệ. Những ứng dụng chính của quá trình hấp phụ trong chế biến dầu khí là sản xuất nguồn khí trơ (sản xuất khí nitơ), làm sạch khí hay nguồn nước thải khỏi một số chất độc hại. Một trong những ứng dụng điển hình nhất của quá trình hấp phụ là sử dụng cột hấp phụ than hoạt tính để tách phenol ra khỏi nguồn nước thải từ các phân xưởng công nghệ trước khi dòng nước thải này đưa vào hệ thống nước thải chung để xử lý nhằm nâng cao hiệu quả quá trình xử lý và giảm chi phí đầu tư cho hệ thống xử lý (nếu hoà trộn nguồn nước chứa chất thải khác nhau lại trước khi có xử lý riêng sơ bộ cho từng dòng sẽ làm loãng nồng độ các chất cần tách dẫn đến khó tách các tạp chất này và thiết bị xử lý sẽ lớn hơn rất nhiều). Chi tiết về các ứng dụng này sẽ được trình bày ở phần IV của bài học này.

6.4. CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỂN HÌNH TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

6.4.1. Quá trình xử lý khí trong phân xưởng thu hồi khí

Trong nhà máy chế biến dầu khí (điển hình là nhà máy lọc hoá dầu), một lượng lớn hydrocacbon nhẹ được tạo ra (khí nhiên liệu và khí hoá lỏng). Nguồn khí này cần phải được thu gom, phân loại theo mục đích sử dụng để nâng cao hiệu suất thu hồi sản phẩm và hiệu quả kinh tế. Nguồn khí hydrocacbon này tạo ra ở nhiều quá trình công nghệ khác nhau và có tính chất rất khác nhau. Vì vậy, người ta thường phải xây dựng một cụm thiết bị để thu gom, phân loại các nguồn khí này. Trong nhà máy lọc dầu, cụm thiết bị thu gom khí thường được tích hợp trong phân xưởng cracking do nguồn khí chủ yếu sinh ra từ phân xưởng này. Về cơ bản, nguồn khí hydrocacbon sinh ra được thu gom và phân loại thành hai loại: khí hoá lỏng (LPG) và khí nhiên liệu. Tuy nhiên, có một vấn đề là nguồn khí này thường chứa lượng tạp chất độc hại cần phải được xử lý. Phương pháp và thiết bị xử lý nguồn khí này sẽ được trình bày trong các mục dưới đây.

6.4.1.1. Xử lý khí nhiên liệu

a. Đặt vấn đề

Trong quá trình chế biến, đặc biệt là quá trình cracking, một lượng tương đối lớn khí hydrocacbon nhẹ (C_2) được tạo ra. Nguồn khí này được sử dụng

làm khí nhiên liệu tiêu thụ nội tại trong nhà máy (cho các lò đốt, lò gia nhiệt,...). Tuy nhiên, đồng thời với việc sản sinh ra nguồn khí nhiên liệu, một lượng khí gây ô nhiễm cho môi trường (như H_2S , SO_x , NO_x ,...) cũng được tạo ra (hàm lượng tùy thuộc vào bản chất nguyên liệu chế biến). Nếu hàm lượng các khí độc hại này quá nhiều trong khí nhiên liệu sẽ dẫn đến nồng độ các chất độc hại trong khí thải không đáp ứng yêu cầu đồng thời gây ăn mòn thiết bị. Đối với nguồn khí nhiên liệu, người ta thường chọn giải pháp xử lý loại tạp chất trước khi đem đốt để giảm thiểu hiện tượng ăn mòn đường ống, máy móc thiết bị. Ngoài nguồn khí tạo ra trong quá trình chế biến, trong ngành dầu khí còn có nguồn khí tự nhiên, khí đồng hành, nếu các nguồn khí này chứa nhiều tạp chất cũng cần phải được xử lý trước khi sử dụng. Các nguồn khí tự nhiên thường sạch ít khi phải xử lý (ngoại trừ các trường hợp sử dụng làm nguyên liệu), vì vậy, trong khuôn khổ bài học này chỉ giới thiệu phương pháp xử lý khí nhiên liệu sản sinh ra trong các nhà máy lọc hoá dầu. Phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay để xử lý khí nhiên liệu trong các nhà máy này là phương pháp hấp thụ.

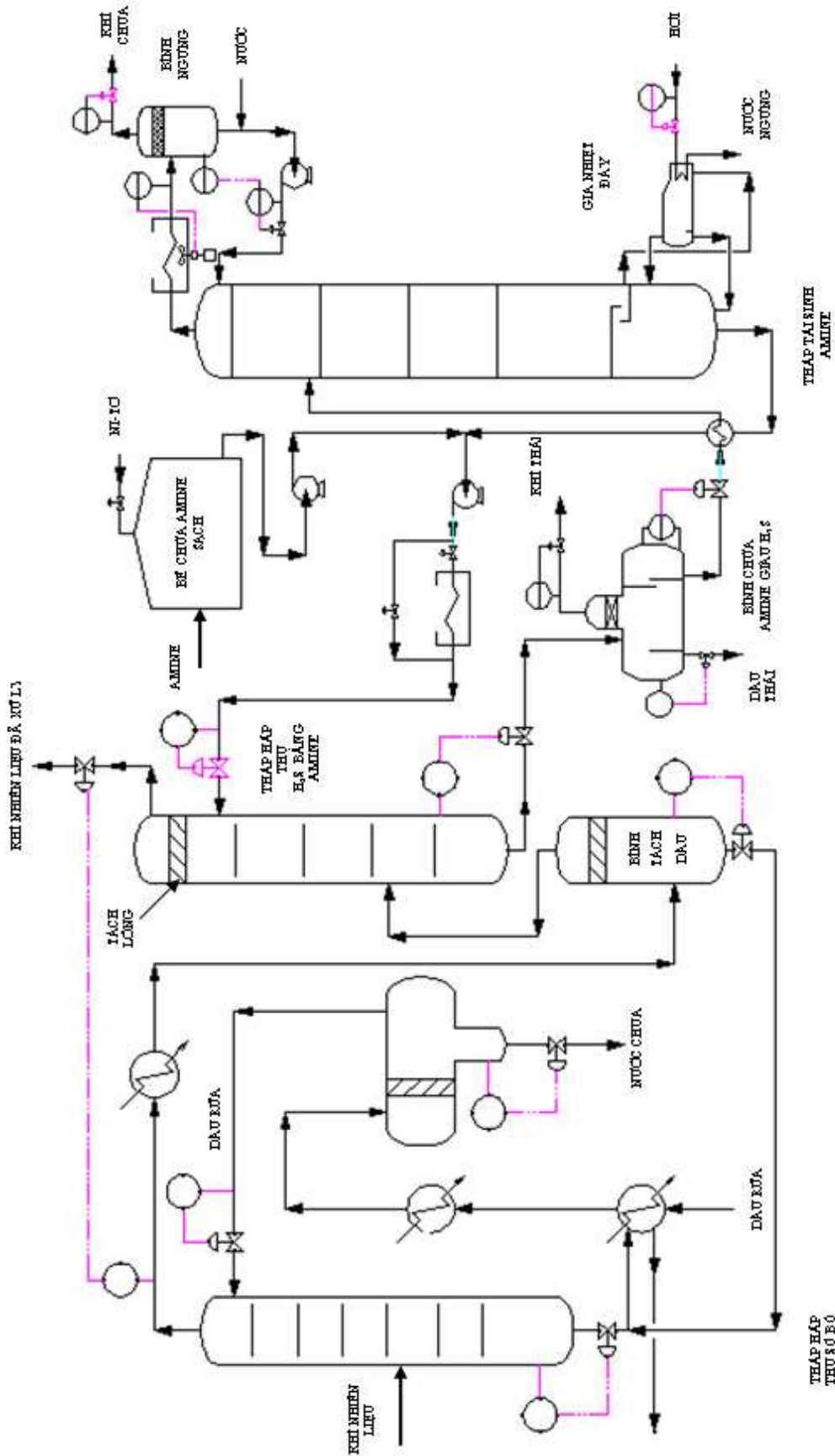
b. Sơ đồ công nghệ và nguyên lý quá trình xử lý khí nhiên liệu

Nguyên lý quá trình

Trong khí nhiên liệu, khí độc hại cần phải xử lý chủ yếu là khí H_2S . Để tách bớt khí này ra khỏi hỗn hợp khí, người ta sử dụng phương pháp hấp thụ. Dung dịch amine được sử dụng làm dung môi để hấp thụ chọn lọc H_2S . Dung dịch amine sau đó được tái sinh để sử dụng tiếp. Khí H_2S được thu hồi lại để xử lý riêng hoặc đưa tới phân xưởng thu hồi và sản xuất lưu huỳnh nếu lượng khí H_2S đủ để xây dựng một phân xưởng thu hồi lưu huỳnh.

Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ của quá trình xử lý khí nhiên liệu được mô tả trong hình H-6.9. Theo sơ đồ này, khí nhiên liệu được đưa vào một tháp hấp thụ sơ bộ. Dung môi sử dụng hấp thụ trong tháp này là dầu rửa (thường là dầu LCO của quá trình cracking). Tại tháp này, một phần H_2S được hấp thụ vào dầu rửa, tuy nhiên, mục đích chính của tháp này là thu hồi hydrocacbon (từ C_3^+) còn chứa trong khí. Khí sau khi được làm sạch sơ bộ bằng dầu rửa trong tháp hấp thụ sơ bộ, hỗn hợp khí được làm nguội rồi đưa tới bình tách dầu. Bình tách dầu có chức năng tách các hạt dầu rửa còn kéo theo dòng khí và ổn định áp suất dòng khí trước khi vào tháp hấp thụ amine. Khí sau khi ra khỏi thiết bị tách dầu được đưa tới tháp hấp thụ bằng amine.



Hình H-6.9-sơ đồ công nghệ quá trình xử lý khí nhiên liệu bằng phương pháp hấp thụ Amine

Trong tháp hấp thụ amine, dung dịch amine nghèo H₂S được đưa vào từ đỉnh tháp chảy xuống, còn khí nhiên liệu được đưa vào từ phía dưới. Quá trình

tiếp xúc pha giữa dung dịch amine và khí nhiên liệu xảy ra trong tháp. Dung dịch amine sẽ hấp thụ chọn lọc khí H_2S và đi xuống đáy tháp còn khí nhiên liệu được tách ra ở đỉnh tháp rồi thu gom về hệ thống khí nhiên liệu chung của nhà máy. Dung dịch amine giàu H_2S được đưa tới bộ phận tái sinh Amine. Trong bộ phận tái sinh amine, dung dịch amine giàu H_2S được đưa vào một bình chứa để tách hydrocacbon lỏng và khí còn kéo theo. Dung dịch amine sau đó được đưa qua hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt trước khi vào tháp tái sinh amine. Tại tháp tái sinh, dung dịch amine giàu H_2S được đưa vào tháp ở phía trên và chảy dần xuống đáy tháp. Phía dưới đáy tháp có thiết bị gia nhiệt đáy để cấp nhiệt cho tháp. Do nhiệt độ dung dịch cao khí H_2S được tách dần ra khỏi dung dịch. Ở đáy tháp thu được dung dịch amine còn chứa hàm lượng rất thấp khí đã hấp thụ và đưa tuần hoàn trở lại tháp hấp thụ tái sử dụng. Lượng dung dịch amine thất thoát trong quá trình hoạt động sẽ được bổ sung bằng dung dịch mới từ bể chứa riêng biệt. Khí H_2S tách ra ở đỉnh tháp sẽ được đưa tới thiết bị xử lý hoặc phân xưởng thu hồi lưu huỳnh.

c. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị

Quá trình xử lý khí nhiên liệu gồm hai khối thiết bị chính là khối các thiết bị hấp thụ và khối thiết bị tái sinh amine.

Thiết bị hấp thụ

Khối hấp thụ bao gồm các thiết bị chính sau:

- Tháp hấp thụ sơ bộ bằng dầu;
- Tháp hấp thụ bằng amine;
- Bình chứa và lọc dầu hấp thụ;
- Bình tách dầu;
- Các thiết bị trao đổi nhiệt.

Tháp hấp thụ sơ bộ bằng dầu như đã đề cập có nhiệm vụ tách bớt một phần khí H_2S và hydrocacbon lỏng kéo theo. Dung môi sử dụng cho quá trình hấp thụ sơ bộ là dầu trích ra từ tháp chưng cất chính của phân xưởng cracking. Dầu sau khi hấp thụ sẽ được đưa trở lại tháp chưng cất để chế biến lại. Thiết bị hấp thụ sơ bộ bằng dầu thường sử dụng là dạng tháp đĩa có khoảng 20÷25 bậc trao đổi chất tùy thuộc vào thiết kế. Cấu tạo bên trong của tháp giống như cấu tạo của tháp chưng cất đã trình bày ở bài 5 của giáo trình này.

Bình chứa và lọc dầu hấp thụ: Dầu hấp thụ trước khi đưa vào tháp hấp thụ được đưa qua một bình chứa để lọc các tạp chất kéo theo và tách nước ra khỏi dầu. Việc làm sạch dầu là cần thiết để nâng cao hiệu suất quá trình hấp thụ và

tránh hiện tượng đóng cặn bên trong tháp. Ngoài chức năng làm sạch dầu, bình tách dầu còn có ý nghĩa bình ổn dòng chảy dầu hấp thụ trước khi vào tháp.

Tháp hấp thụ amine: Đây là thiết bị chính của cụm thiết bị này, phần lớn lượng khí H_2S sẽ bị tách ra khỏi hỗn hợp khí nhiên liệu nhờ khả năng hấp thụ chọn lọc của dung dịch amine. Thiết bị hấp thụ amine là thiết bị tháp hấp thụ kiểu tháp (thường là dạng đĩa). Cấu tạo bên trong của tháp cũng giống như cấu tạo của tháp chưng cất. Điểm khác về cấu tạo bên trong của tháp là bộ phận thu hồi lỏng cuốn theo được lắp ở phần đỉnh tháp và không có thiết bị gia nhiệt đáy. Tháp tái sinh amine thường có khoảng 20÷25 bậc chuyển khối tùy theo thiết kế và loại đĩa sử dụng. Cấu tạo của các chi tiết bên trong tháp đã được mô tả chi tiết trong bài 5 của giáo trình này (Thiết bị chưng cất). Vì vậy, trong bài học này chỉ giới thiệu một số chi tiết khác với tháp chưng cất như bộ phận thu hồi hạt lỏng kéo theo,...

Bộ phận thu hồi hạt lỏng kéo theo về cơ bản được chia thành bốn loại:

- Kiểu lưới đan (các loại vật liệu khác nhau);
- Kiểu đệm sợi;
- Kiểu tấm chắn;
- Kiểu cơ cấu ly tâm (Cyclone).

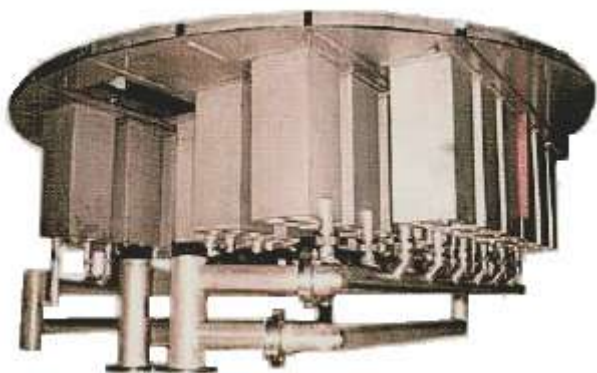
Cấu tạo của các dạng tách lỏng này được minh họa ở hình H-6.10. Tuy nhiên, tùy thuộc vào ứng dụng cụ thể mà chúng có kết cấu, hình dáng và vật liệu chế tạo khác nhau. Ngoài bộ phận thu hồi chất lỏng khác với thiết bị chưng cất (ở đỉnh tháp hấp thụ), một số bộ phận khác như bộ phận phân phối khí (trong tháp hấp thụ khí) cũng được thiết kế thay đổi so với tháp chưng cất cho phù hợp với quá trình chuyển khối trong pha khí. Một trong yêu cầu của bộ phận phân phối khí là đảm bảo khí đi vào tháp ổn định và phân phối đồng đều trên tiết diện tháp. Một số dạng kết cấu bộ phận phân phối khí được mô tả trong hình H-6.11.



Đệm thu hồi lỏng bằng lưới kim loại



Thiết bị thu hồi dạng tấm



Thiết bị thu hồi lỏng kiểu cyclone
Hình H-6.10- Cấu tạo một số dạng thiết bị thu hồi lỏng trong tháp hấp thụ khí



Đệm thu hồi chất lỏng kiểu đệm sợi



Bộ phân phối kiểu cánh

Hình H-6.11 Cấu tạo một số dạng phân phối khí vào tháp hấp thụ khí



Bộ phân phối kiểu xoáy lốc

Thiết bị tái sinh amine

Thiết bị tái sinh amine có nhiệm vụ hoàn nguyên amine để tái sử dụng nhằm giảm chi phí vận hành và thu hồi khí chua (H_2S) để đưa đi xử lý tiếp. Thiết bị tái sinh amine bao gồm các bộ phận chính sau:

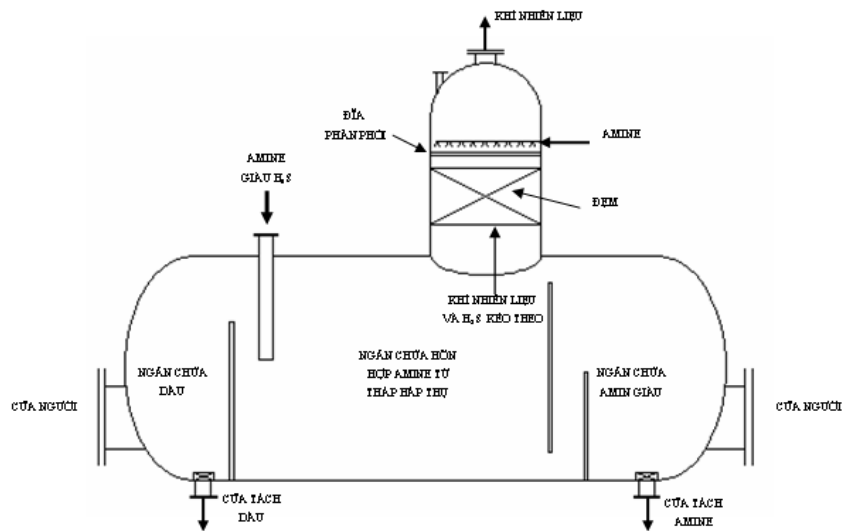
- Tháp tái sinh amine;
- Bình chứa amine giàu H_2S ;
- Bể chứa amine sạch.

Tháp tái sinh Amine

Tháp tái sinh amine là thiết bị quan trọng nhất trong hệ thống thiết bị tái sinh amine. Tháp có cấu tạo bên trong tương tự như tháp chưng cất. Thông thường, tháp tái sinh là tháp dạng đĩa, phía dưới đáy tháp có thiết bị gia nhiệt đáy để nâng cao nhiệt độ dung dịch amine giàu H_2S để tách khí H_2S ra khỏi dung dịch. Thiết bị gia nhiệt đáy là thiết bị gia nhiệt kiểu gián tiếp bằng hơi để nâng cao hiệu quả quá trình phân tách và tránh hiện tượng hòa tan của khí vào hơi nước ngưng tụ.

Bình chứa Amine giàu khí H_2S

Bình chứa amine có nhiệm vụ chứa dung dịch amine giàu khí H₂S và tách hết khí nhiên liệu, hydrocacbon lỏng kéo theo trong dung dịch, đồng thời để bình ổn dòng chảy vào tháp tái sinh. Chính vì vậy, bình chứa này có cấu tạo đặc biệt vừa là thiết bị triết để tách hydrocacbon lỏng vừa có chức năng thu hồi khí nhiên liệu nhưng không để khí H₂S kéo theo. Cấu tạo của bình chứa amine giàu khí H₂S được mô tả trong hình H-6.12. Bình chứa amine giàu H₂S là bình trụ nằm ngang có các vách ngăn để thu hồi riêng dung dịch amine và hydrocacbon lỏng. Phía trên có lắp một cột hấp thụ lại H₂S lẫn trong dòng khí nhiên liệu. Để hấp thụ H₂S người ta dùng một lớp đệm lưới kim phía trên có lắp một đĩa phân phối lỏng. Dung dịch hấp thụ là amine (được tách từ dòng amine đưa quay lại tháp hấp thụ). Khí nhiên liệu tách ra từ bình chứa này được đưa về hệ thống thu gom khí nhiên liệu của nhà máy.



Hình H-6.12 – Cấu tạo và nguyên lý hoạt động bình chứa amine giàu H₂S

Bể chứa amine sạch

Trong quá trình hoạt động, dung dịch amine bị mất mát và cần phải được bổ sung. Người ta chuẩn bị dung dịch amine có nồng độ phù hợp với chế độ hấp thụ H₂S và chứa trong bể chứa. Bể chứa dung dịch amine được cách ly với không khí bằng một lớp Ni-tơ để tránh sự thâm nhập của ô-xy vào dung dịch amine và sau đó theo vào hệ thống. Bể chứa amine sạch có cấu tạo bình thường như một bể chứa hydrocacbon lỏng dạng mái hình côn.

6.4.1.2. Xử lý khí hóa lỏng (LPG)

a. Đặt vấn đề

Trong quá trình chế biến, một số quá trình như quá trình chưng cất dầu ở áp suất khí quyển, các quá trình xử lý bằng hydro và đặc biệt là quá trình cracking một lượng tương đối lớn khí hóa lỏng (C₃, C₄) được tạo ra. Đa số các

nguồn LPG đều chứa một lượng khí gây ô nhiễm là H_2S , đặc biệt khi nguồn dầu thô chứa nhiều lưu huỳnh. Về nguyên tắc, để LPG đạt tiêu chuẩn chất lượng thì người ta phải sử dụng một số công nghệ xử lý tinh để tách phần lớn hàm lượng lưu huỳnh ra khỏi LPG. Tuy nhiên, các phương pháp này chủ yếu là để tách các dạng tạp chất lưu huỳnh ở dạng khác bền vững hơn. Mặt khác, nếu không tách sớm nguồn chứa H_2S sẽ gây ăn mòn đường ống, thiết bị cho công đoạn xử lý tiếp theo và do đó chi phí đầu tư cho thiết bị xử lý tinh sẽ cao hơn nhiều. Chính vì vậy mà người ta phải tiến hành tiến hành tách bớt lượng tạp chất chứa trong LPG bằng phương pháp truyền thống là hấp thụ bằng amine. Một lý do khác người ta cần tách H_2S bằng phương pháp hấp thụ amine là phương pháp này thích hợp để thu hồi nguồn khí chua cùng với nguồn khí chua từ hệ thống sục nước chua để làm nguyên liệu cho phân xưởng thu hồi và sản xuất lưu huỳnh.

b. Sơ đồ công nghệ và nguyên lý quá trình xử lý LPG bằng hấp thụ

Nguyên lý quá trình

Các tạp chất trong khí hoá lỏng (LPG) chủ yếu là các tạp chất lưu huỳnh có hại cho môi trường như H_2S , COS, mercaptan,... Để xử lý các tạp chất này người ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp ngọt hoá, phương pháp xử lý bằng hydro, tuy nhiên, để xử lý H_2S bằng phương pháp hoá học thì phương pháp khả thi nhất hiện nay vẫn là dùng kiềm. Như vậy, nếu lượng H_2S lớn thì phải sử dụng một lượng kiềm lớn gây ô nhiễm môi trường và chi phí lớn cho thiết bị trung hoà và xử lý nước thải. Để khắc phục tình trạng này, người ta phải sử dụng phương pháp khác để tách bớt H_2S trước khi đem đi xử lý tinh bằng phương pháp ngọt hoá. Phương pháp phổ biến nhất là phương pháp hấp thụ bằng amine. Phương pháp hấp thụ bằng amine dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc của dung dịch amine đối với khí H_2S chứa trong LPG. Nhằm nâng cao năng suất hiệu quả kinh tế amine sau khi sử dụng sẽ được tái sinh để sử dụng lại còn H_2S được thu hồi để sản xuất lưu huỳnh.

Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý H_2S trong LPG bằng phương pháp hấp thụ được mô tả trong hình H-6.13. Sơ đồ công nghệ này tương tự sơ đồ xử lý khí nhiên liệu. Tuy nhiên, sơ đồ này không sử dụng tháp hấp thụ sơ bộ bằng dầu. Một điểm khác biệt nữa là dung dịch hấp thụ và LPG đều ở dưới dạng lỏng. LPG chứa H_2S được đưa tới tháp hấp thụ từ phía dưới, amine được đưa vào từ phía đỉnh tháp. Do sự khác nhau về khối lượng riêng, LPG dịch chuyển dần lên đỉnh tháp còn dung dịch amine chảy xuống dưới đáy tháp hấp thụ. Trong quá trình tiếp xúc, H_2S tự do hoặc hoà tan trong LPG sẽ bị hấp thụ vào

amine chảy xuống đáy tháp. LPG đã được xử lý H₂S tách ra khỏi đỉnh tháp hấp thụ và chuyển về bể chứa để tách phần amine kéo theo. LPG sau khi xử lý sẽ được đưa tới phân xưởng xử lý tiếp theo. Dung dịch amine giàu H₂S được đưa tới bể chứa amine. Quá trình tái sinh amine tương tự như đối với công nghệ xử lý khí nhiên liệu đã được trình bày ở mục 1.1 ở trên.

Trong đa số các nhà máy thì hệ thống tái sinh amine thường được tích hợp thành một hệ thống duy nhất để tiết kiệm chi phí đầu tư, vận hành. Cụm thiết bị tái sinh này thường được đặt gần nguồn tiêu thụ amine lớn nhất. Phương án này phải có một cách bố trí mặt bằng tối ưu để hạn chế tối đa đường ống dẫn amine tới các hộ tiêu thụ.

c. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị

Quá trình xử lý gồm hai khối thiết bị chính là khối các thiết bị hấp thụ và khối thiết bị tái sinh amine.

Thiết bị hấp thụ

Khối các thiết bị hấp thụ bao gồm các hạng mục thiết bị chính sau:

- Tháp hấp thụ bằng Amine;
- Bình chứa LPG sau hấp thụ;

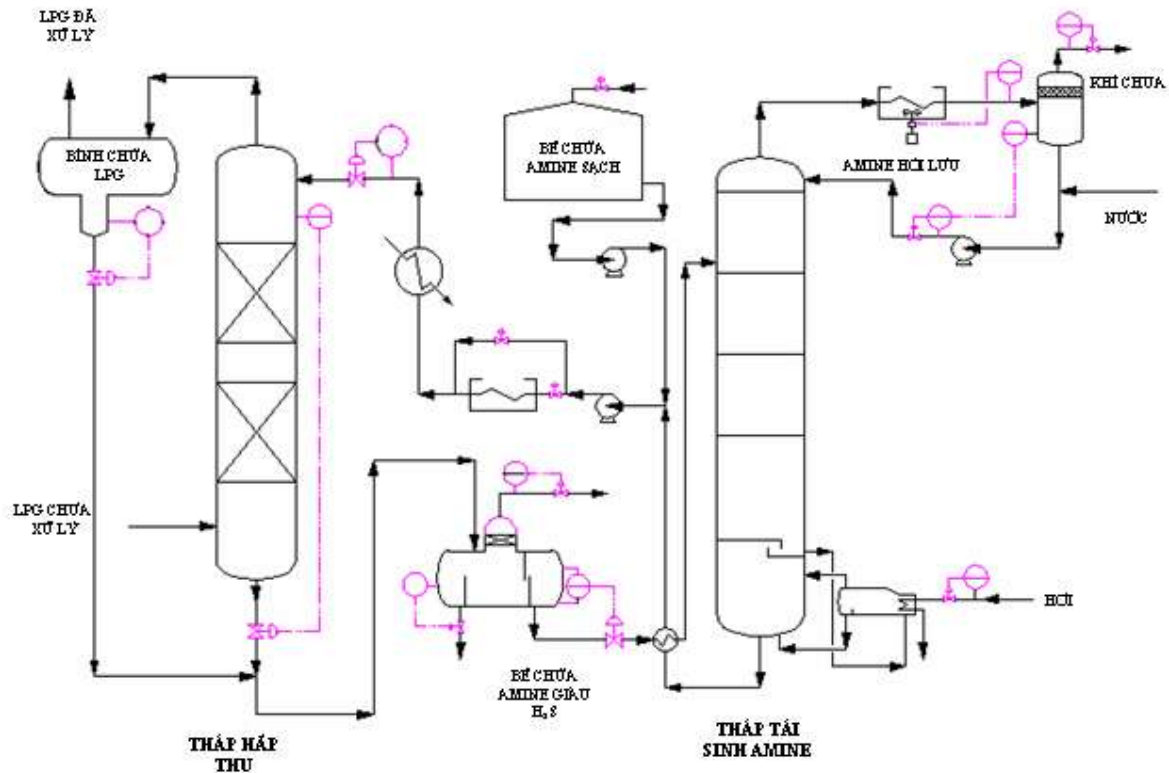
Tháp hấp thụ: Tháp hấp thụ dùng để xử lý LPG là tháp dạng đệm có kết cấu. Mục đích của tháp là tăng cường tiếp xúc pha giữa dung dịch Amine và LPG để tăng hiệu suất quá trình hấp thụ khí H₂S từ dòng LPG sang dung dịch Amine.

Thiết bị tái sinh Amine

Thiết bị tái sinh Amine trong sơ đồ xử lý LPG bao gồm các hạng mục thiết bị chính sau:

- Tháp tái sinh Amine;
- Bình chứa Amine giàu H₂S;
- Bể chứa Amine sạch.

Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của các thiết bị này hoàn toàn tương tự như thiết bị trong sơ đồ xử lý khí nhiên liệu đã được trình bày trong mục 1.2 ở trên trong bài học này. Tuy nhiên, như đã đề cập, các hệ thống tái sinh amine trong nhà máy có thể sẽ được tích hợp lại một hệ thống duy nhất để đảm bảo tính hoạt động đồng bộ của nhà máy và giảm chi phí đầu tư thiết bị và chi phí vận hành. Thiết bị tái sinh amine phải được thiết kế để đảm bảo dung dịch amine sau khi tái sinh thì lượng H₂S chứa trong dung dịch amine không được phép vượt quá 0,02 mole/ mole amine.



Hình H-6.13-Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý H₂S trong LPG bằng phương pháp hấp thụ Amine

6.4.1.3. Dung môi hấp thụ

Dung môi hấp thụ có vai trò quan trọng đối với hiệu suất quá trình hấp thụ, chi phí đầu tư và chi phí vận hành thiết bị. Nhìn chung, dung môi hấp thụ phải đáp ứng được một số tiêu chí quan trọng như có khả năng hấp thụ chọn lọc, dễ tái sinh, không gây ăn mòn máy móc, thiết bị và giá thành ở mức chấp nhận được. Dựa trên các tiêu chí này, dung môi sử dụng để hấp thụ chọn lọc H₂S trong khí nhiên liệu và LPG thường là một dạng amine. Dạng amine thích hợp hay được sử dụng trong chế biến dầu khí để hấp thụ H₂S là Diethanolamine (DEA). Các nghiên cứu về lý thuyết và quá trình thực nghiệm cho thấy dung dịch Diethanolamine (DEA) 20% khối lượng thích hợp cho quá trình hấp thụ lỏng-lỏng (giữa LPG và dung dịch amine).

6.4.2. Xử lý SO_x trong khí thải (DeSO_x)

6.4.2.1. Giới thiệu

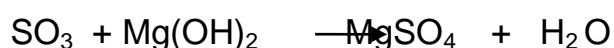
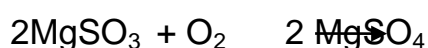
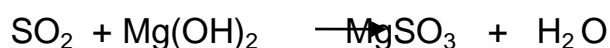
Trong công nghiệp chế biến dầu khí, một trong vấn đề quan trọng cần được quan tâm là kiểm soát nguồn khí thải từ các lò đốt để đảm bảo tiêu chuẩn môi trường về chỉ tiêu các chất độc hại. Các chất độc hại trong nguồn khí thải đối với công nghiệp chế biến dầu khí chủ yếu là SO_x, NO_x, các dạng bụi,... Trong đó việc xử lý các khí SO_x được xem là một trong những nhiệm vụ quan

trọng trong việc xử lý khí thải (do trong dầu thô thường chứa nhiều lưu huỳnh vì vậy lượng SO_x sản sinh nhiều). Nguồn khí thải chứa nhiều khí SO_x chủ yếu từ phân xưởng cracking xúc tác cận (RFCC) và phân xưởng thu hồi lưu huỳnh. Phương pháp đơn giản và hiệu quả để xử lý nguồn khí này là sử dụng phương pháp hấp thụ bằng dung dịch Mg(OH)₂.

6.4.2.2. Nguyên lý và sơ đồ công nghệ

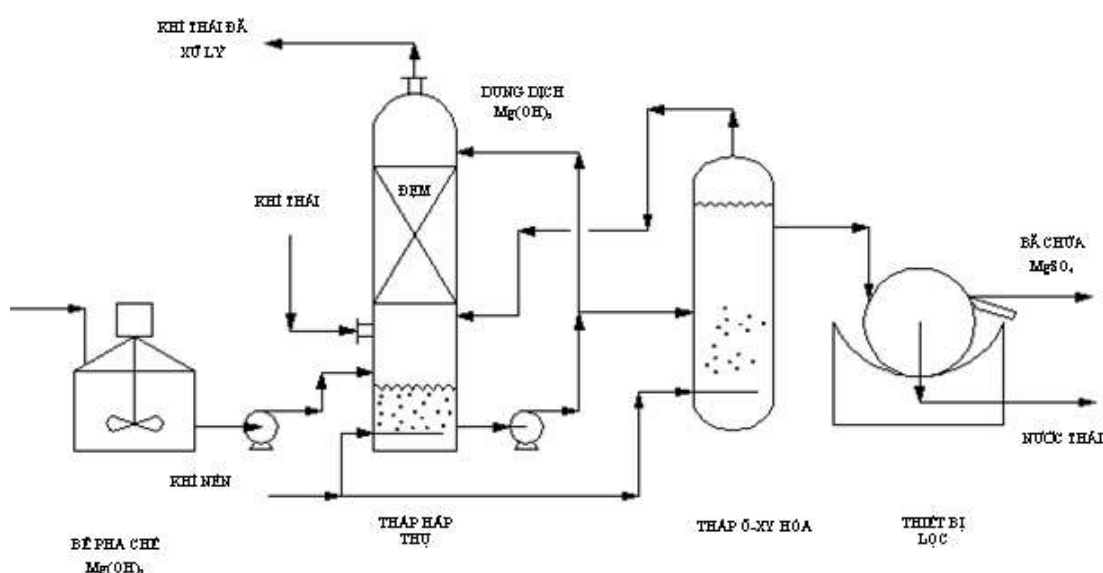
a. Nguyên lý quá trình loại SO_x

Khác với quá trình xử lý khí nhiên liệu và LPG, khí H₂S được hấp thụ vào dung môi sau đó được nhả hấp thụ để xử lý tiếp, trong quá trình xử lý SO_x, các khí độc hại sau khi hấp thụ sẽ phản ứng với dung dịch để tạo các hợp chất bền vững và không độc hại đối với môi trường. Dung dịch sử dụng làm chất hấp thụ đồng thời là chất tham gia phản ứng là dung dịch Mg(OH)₂. Trước hết, khí SO_x trong khí thải được hấp thụ vào dung dịch Mg(OH)₂ sau đó được ô-xy hóa thành các hợp chất bền vững và không độc hại với môi trường theo các phản ứng sau:



Hỗn hợp phản ứng (chứa Mg SO₄) được đưa tới thiết bị lọc để tách MgSO₄ khỏi dòng nước thải.

b. Sơ đồ công nghệ



Hình H-6.14- Sơ đồ công nghệ xử lý SO_x (DESO_x) bằng hấp thụ

Sơ đồ công nghệ xử lý SO_x được mô tả trong hình H-6.14. Theo sơ đồ này, hỗn hợp khí thải được đưa vào tháp hấp thụ. Trong tháp hấp thụ, dung

dịch $Mg(OH)_2$ được phân phối chảy từ trên xuống dưới lớp đệm, khí thải đưa từ phía dưới lên. Trong tháp hấp thụ, khí SO_x sẽ hấp thụ vào pha lỏng trong quá trình tiếp xúc pha và chảy xuống đáy tháp.

Ở đáy tháp, không khí nén được sục vào để ô-xy hóa dạng hợp chất lưu huỳnh không bền vững ($MgSO_3$) thành dạng bền vững hơn ($MgSO_4$) theo các phản ứng mô tả ở mục 2.2.1 ở trên. Để nâng cao hiệu suất quá trình, dung dịch đáy sẽ được bơm tuần hoàn trở lại lớp đệm. Một phần dung dịch đáy chuyển sang tháp ô-xy hóa để ô-xy hóa tiếp các hợp chất lưu huỳnh không bền vững. Trong thiết bị ôxy hóa, không khí nén được đưa vào đáy của tháp, phần khí thoát ra ở đỉnh tháp được đưa tuần hoàn trở lại phía dưới lớp đệm, còn hỗn hợp dung dịch sau ô-xy hóa được đưa sang thiết bị lọc để tách phần bã chứa $MgSO_4$ cho mục đích sử dụng khác. Nước thải được thu gom về hệ thống xử lý nước thải của nhà máy.

Khí thải sau khi qua hệ thống xử lý này sẽ đạt tiêu chuẩn về môi trường về hàm lượng các chất SO_x .

6.4.2.3. Thiết bị

Quá trình xử lý SO_x bao gồm các hạng mục thiết bị chính sau:

- Bể pha trộn và chứa dung dịch $Mg(OH)_2$;
- Tháp hấp thụ;
- Tháp ô-xy hoá;
- Thiết bị lọc.

Bể pha trộn dung dịch $Mg(OH)_2$

Bể pha trộn dung dịch $Mg(OH)_2$ thường là bể chứa mái hình côn, bên trong có bố trí hệ thống cánh khuấy để pha trộn dung dịch có nồng độ theo yêu cầu.

Tháp hấp thụ

Tháp hấp thụ là dạng tháp đệm kết cấu, phía đáy tháp có khoang chứa dung dịch chảy từ đệm xuống và dung dịch $Mg(OH)_2$ mới được bổ sung liên tục từ bể chứa. Để quá trình ô-xy hoá xảy ra thuận lợi, ngay từ đáy tháp hấp thụ này người ta đã bố trí hệ thống sục không khí vào dung dịch.

Tháp ô-xy hoá

Đây là tháp rỗng, phía dưới có hệ thống phân phối khí. Tháp ô-xy hoá có nhiệm vụ chuyển hoá các hợp chất lưu huỳnh ở dạng kém bền vững ($MgSO_3$) sang dạng bền vững hơn ($Mg SO_4$).

Thiết bị lọc

Thiết bị lọc có nhiệm vụ tách và thu hồi pha rắn kết tủa trong hỗn hợp dung dịch sau ô-xy hoá (MgSO_4). Thông thường dạng thiết bị lọc chân không sẽ được sử dụng cho mục đích này.

6.4.3. Sản xuất Ni-tơ

6.4.3.1. Giới thiệu

Khí ni-tơ có vai trò quan trọng trong việc đảm bảo vận hành an toàn, chất lượng sản phẩm của nhà máy. Có nhiều phương pháp để sản xuất ni-tơ như phương pháp truyền thống (nén không khí hoá lỏng chưng cất để phân tách), phương pháp hấp phụ để phân tách các thành phần khí hoặc phối hợp giữa hấp phụ với công nghệ siêu lạnh để phân chia các thành phần khí trong không khí. Trong cả hai phương pháp sản xuất ni-tơ phi truyền thống đều phải sử dụng phương pháp hấp phụ phân tử chọn lọc. Tuy nhiên, phương pháp hấp phụ kết hợp với kỹ thuật siêu lạnh để sản xuất ni-tơ trong các nhà máy chế biến dầu khí được áp dụng rộng rãi hơn cả vì có nhiều ưu điểm. Vấn đề sản xuất ni-tơ đã được trình bày ở bài 3 của giáo trình này, vì vậy trong khuôn khổ phần này chỉ trình bày khía cạnh ứng dụng của quá trình hấp phụ trong sản xuất ni-tơ.

6.4.3.2. Nguyên lý và sơ đồ công nghệ

a. Nguyên lý quá trình

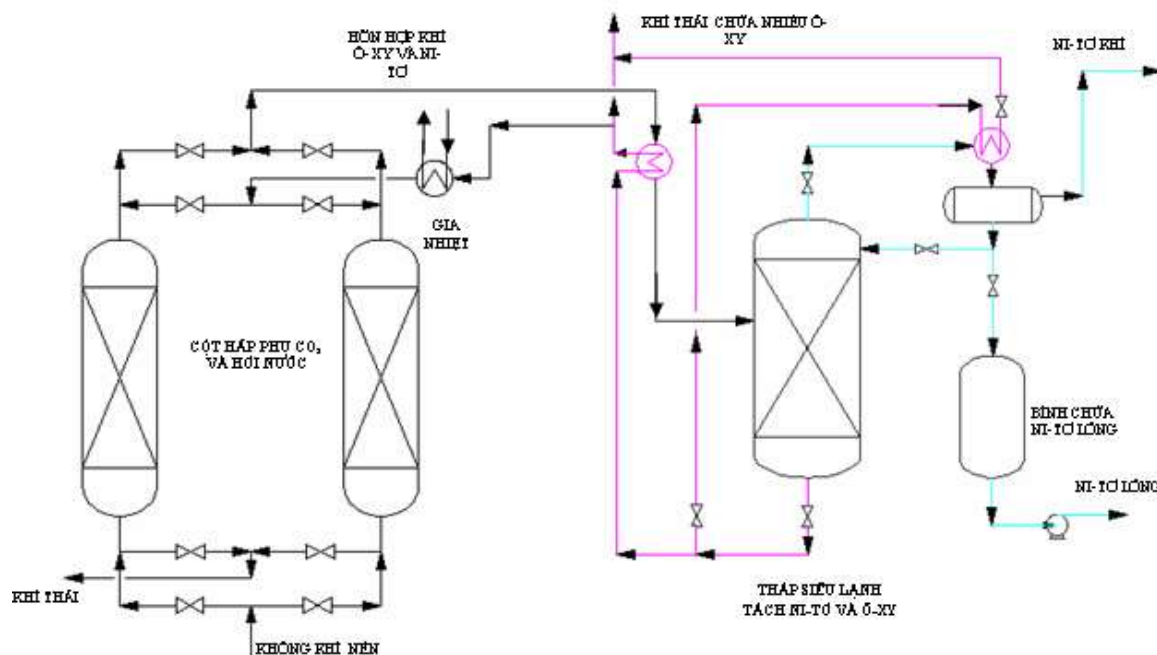
Sơ đồ nguyên lý chung quá trình sản xuất ni-tơ bằng phương pháp hấp phụ phối hợp với kỹ thuật siêu lạnh được trình bày trong hình H-3.19 của giáo trình này. Theo sơ đồ này, không khí sau khi được nén tới áp suất thích hợp và làm mát được đưa tới thiết bị hấp phụ kiểu tái sinh bằng khí trơ (hay còn gọi là màng lọc phân tử). Tại thiết bị này khí CO_2 và hơi ẩm được giữ lại bởi lớp đệm hấp phụ chọn lọc. Hỗn hợp khí chứa ni-tơ và ô-xy sau đó được làm lạnh rồi đưa tới tháp siêu lạnh để tách ô-xy ra khỏi ni-tơ.

b. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ quá trình sản xuất ni-tơ có sử dụng công nghệ hấp phụ được mô tả trong hình H-6.15. Theo sơ đồ công nghệ này, không khí được nén tới áp suất thích hợp (khoảng $7\text{-}14\text{Kg/cm}^2$) được làm mát, tách các hạt rắn lơ lửng rồi sau đó được đưa tới cột hấp phụ. Sơ đồ hấp phụ được áp dụng cho quá trình này là sơ đồ hấp phụ sử dụng khí trơ để tái sinh (sơ đồ hấp phụ cơ bản thứ hai). Lớp đệm hấp phụ được thiết kế để chỉ hấp phụ chọn lọc khí CO_2 và hơi ẩm chứa trong không khí nén. Hỗn hợp khí sau khi ra khỏi cột hấp phụ chứa chủ yếu là ni-tơ và ô-xy. Để tạo thuận lợi cho quá trình phân tách và tiết

kiệm năng lượng, trước khi đưa vào tháp siêu lạnh, hỗn hợp khí được đưa qua các thiết bị trao đổi nhiệt tận dụng dòng đi ra từ tháp siêu lạnh có nhiệt độ thấp.

Để hệ thống hoạt động liên tục, thông thường có ít nhất hai cột hấp thụ hoạt động luân phiên nhau (một cột hoạt động và một cột đang tái sinh). Khi lớp đệm hấp phụ bão hoà thì tiến hành tái sinh lớp đệm. Khí giàu ô-xy (một sản phẩm của tháp phân tách siêu lạnh) sẽ được trích một phần để tái sinh lớp đệm. Tuy nhiên, khí này có nhiệt rất thấp, vì vậy, người ta gia nhiệt bằng hơi trước khi đưa vào cột hấp phụ tái sinh.



Hình H-6.15 – Sơ đồ công nghệ sản xuất ni-tơ trong chế biến dầu khí sử dụng cột hấp phụ phân tử

6.4.3.3. Thiết bị

Thiết bị hấp phụ phân tử trong hệ thống sản xuất ni-tơ cũng rất đơn giản, gồm hai cột hấp phụ bố trí theo sơ đồ hấp phụ sử dụng khí trợ để tái sinh. Ngoài hai cột hấp phụ, hệ thống còn có thiết bị gia nhiệt, hệ thống van và điều khiển để đảm bảo chuyển dòng khí khi các cột hấp phụ thay đổi chế độ hoạt động từ hấp phụ sang xả hấp phụ hoặc ngược lại.

6.4.4. Xử lý Phenol

6.4.4.1. Giới thiệu

Trong quá trình hoạt động, một lượng phenol (ROH) lẫn trong nước chua được đưa tới hệ thống thu gom và xử lý nước thải của nhà máy. Phenol là một hoá chất độc hại với môi trường và sức khỏe con người, vì vậy, được quy định rất ngặt nghèo trong các tiêu chuẩn về nước thải. Để đáp ứng được tiêu chuẩn môi trường về chất độc hại trong nước thải, trong tất cả các nhà máy lọc hoá dầu

phải có hệ thống xử lý phenol. Hiện nay, trên thế giới có ba phương pháp chính để xử lý phenol trong nước thải là: phương pháp hoá học, phương pháp sinh học và phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính. Tùy theo nguồn nước thải và quy định về môi trường và các yếu tố kinh tế mà người ta lựa chọn phương pháp xử lý phù hợp. Ngoại trừ phương pháp hoá học, các phương pháp xử lý khác đều cần đến quá trình hấp phụ để đảm bảo chất lượng dòng nước thải đáp ứng yêu cầu.

6.4.4.2. Nguyên lý và sơ đồ công nghệ

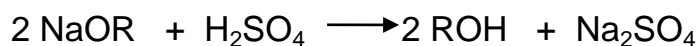
a. Nguyên lý quá trình

Để tăng hiệu quả quá trình xử lý phenol trong nguồn nước thải, các dòng nước có chứa nhiều phenol được phân loại để xử lý riêng trước khi hòa trộn chung với dòng nước thải khác. Trong các nhà máy lọc hóa dầu, phenol chủ yếu chứa trong dòng nước chua. Để tách phenol người ta dùng than hoạt tính để hấp phụ phenol hòa tan trong nước sau đó tiến hành tái sinh than hoạt tính bằng kiềm nóng. Khi tách sang pha lỏng chứa kiềm phenol sẽ phản ứng theo phản ứng sau:



b. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ xử lý phenol tùy thuộc vào hàm lượng phenol chứa trong nguồn nước thải và quy định về hàm lượng phenol cho phép trong tiêu chuẩn môi trường tại nơi xây dựng công trình. Với tiêu chuẩn môi trường không quá khắt khe về hàm lượng phenol, người ta thường sử dụng phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính để tách phenol ra khỏi nguồn nước thải sau đó dùng kiềm để tái sinh lớp đệm than hoạt tính. Dung dịch kiềm chứa phenolate (NaRO) được đưa tới thiết bị trung hoà để xử lý tiếp. Tại thiết bị trung hoà kiềm, phenolate sẽ chuyển hoá lại thành phenol và được thu hồi để tái chế biến, quá trình hoàn nguyên phenol xảy ra theo phản ứng sau:

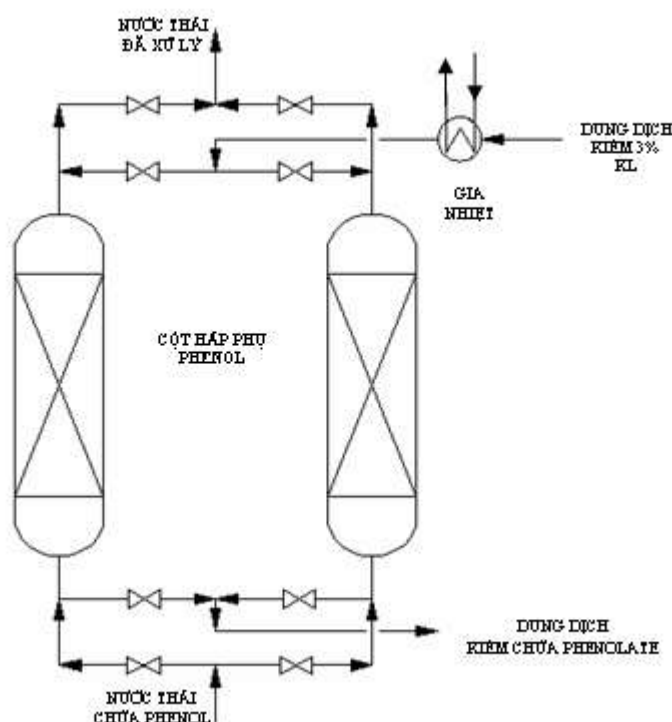


Đối với các quốc gia có tiêu chuẩn môi trường về nước thải quy định ngặt nghèo hàm lượng phenol thì thường sử dụng phương pháp sinh học. Trong trường hợp này lớp than hoạt tính hấp phụ cũng được sử dụng để tách các chất độc hại khác và hấp phụ hết vết phenol còn sót lại chưa xử lý hết trong thiết bị phản ứng sinh học. Sơ đồ công nghệ của thiết bị xử lý phenol dùng cột hấp thụ than hoạt tính được mô tả trong hình H-6.16. Theo sơ đồ công nghệ này, nước thải chứa nhiều phenol trước khi đưa vào hệ thống xử lý nước thải chung toàn nhà máy phải được đưa qua cột hấp phụ bằng than hoạt tính. Tại

đây, phenol hoà tan trong nước được hấp phụ vào lớp than hoạt tính. Khi lớp than bão hoà phenol, người ta tiến hành tái sinh lớp đệm hấp phụ bằng dung dịch kiềm nóng 3% khối lượng. Dưới tác dụng của nhiệt độ và chênh lệch nồng độ phenol trong pha lỏng và pha rắn, phenol sẽ tách khỏi lớp đệm than hoạt tính để đi vào pha lỏng. Khi tiếp xúc với dung dịch kiềm, phenol sẽ chuyển thành phenolate, do vậy, nồng độ phenol trong pha lỏng luôn thấp do vậy động lực quá trình nhả hấp đạt hiệu quả cao. Hỗn hợp kiềm chứa phenolate sau khi ra khỏi cột hấp phụ được đưa tới thiết bị trung hoà kiềm bằng H_2SO_4 . Tại thiết bị trung hoà phenolate sẽ chuyển hoá lại về phenol nguyên dạng ban đầu và được thu gom để chế biến lại.

c.Thiết bị

Thiết bị hấp phụ phenol trong nước thải bằng than hoạt tính nhìn chung đơn giản và tương tự như các thiết bị hấp phụ dạng tái sinh bằng phương pháp thay đổi nhiệt kết hợp thay đổi áp suất riêng phần (nồng độ trong pha lỏng). Để thiết bị làm việc liên tục đáp ứng yêu cầu, thông thường phải bố trí 2 đến 3 cột hấp phụ tùy thuộc vào công suất và chu kỳ tái sinh lớp đệm.



Hình H-6.16 Sơ đồ công nghệ xử lý phenol trong nước thải bằng hấp phụ than hoạt tính

6.5. VẬN HÀNH

6.5.1. Giới thiệu chung

Như đã trình bày ở trên, giữa quá trình hấp thụ và hấp phụ, quá trình hấp thụ được ứng dụng rộng rãi hơn và có nhiều dạng thiết bị phức tạp cần phải chú ý đến kỹ năng vận hành các thiết bị này. Trong số các thiết bị hấp thụ, thiết bị hấp thụ bằng amine được sử dụng trong hầu hết các nhà máy chế biến dầu khí để xử lý nguồn khí nhiên liệu. Các thiết bị hấp thụ thường phân bố rải rác trong nhà máy còn bộ phận tái sinh amine thường được tập trung về một hệ thống duy nhất. Việc vận hành các thiết bị hấp thụ thường được gắn liền với từng phân xưởng (ví dụ bộ hấp thụ khí nhiên liệu và LPG thường nằm trong phân xưởng RFCC). Như vậy, trong thực tế, việc vận hành hệ thống tái sinh amine thường được coi như một hệ thống độc lập đòi hỏi kỹ năng vận hành riêng. Xuất phát từ các phân tích trên, trong mục này sẽ chỉ tập trung vào vấn đề vận hành hệ thống tái sinh amine mà không đề cập đến hệ thống các tháp hấp thụ (đã được đề cập trong các phân xưởng khác).

Cũng tương tự như khởi động các phân xưởng khác, quá trình khởi động phân xưởng tái sinh amine về cơ bản gồm các bước sau:

- Chuẩn bị khởi động;
- Đuổi khí toàn bộ hệ thống.
- Tuần hoàn amine;
- Chạy thử tháp tái sinh;
- Tuần hoàn amine tới tháp hấp thụ H_2S ;
- Điều chỉnh chế độ vận hành đưa hệ thống về chế độ vận hành bình thường.

Đây là những bước công việc cơ bản, các bước này có thể tiến hành độc lập với nhau hoặc phải tiến hành đồng thời. Dưới đây, trình bày chi tiết nội dung của các bước khởi động thiết bị tái sinh amine trong thực tế và là mẫu tham khảo cho vận hành hệ thống thí nghiệm lớn.

6.5.2. Các bước cơ bản khởi động

6.5.2.1. Chuẩn bị khởi động

- Đảm bảo tất cả chi tiết bên trong như tấm chắn, vách ngăn, bộ phận chống xoáy, bộ phận bít kín dụng cụ đo,... đã được lắp đặt, bít kín đúng quy định và được kiểm tra;
- Tất cả thiết bị và đường ống đã được vệ sinh, làm sạch và tất cả mặt bích, cửa người đã được lắp bu lông và lắp tấm đệm đúng loại. Các tấm cách ly đã được tháo bỏ hoặc lắp đúng vị trí;
- Tháp tái sinh amine và hệ thống tuần hoàn đã được khử dầu mỡ;

- Tất cả các thiết bị lọc, đồng hồ đo áp suất đã được lắp đặt ở những nơi yêu cầu với chiều lắp đặt phù hợp;
- Tất cả các van điều khiển đã xác định là đúng chiều và để ở chế độ điều khiển tay;
- Chiều của tất cả các van khác và van một chiều cần kiểm tra và xác nhận lắp đặt đúng;
- Tất cả các hệ thống đo lường điều khiển, ngừng khẩn cấp và hệ thống phòng chống cháy đã được căn chỉnh và thử chức năng hoạt động;
- Tất cả các thiết bị quay đã được chạy thử, được bôi trơn đúng cách, căn chỉnh và đảm bảo chiều quay đúng;
- Các van an toàn đã được cấp chứng nhận và lắp đặt đúng yêu cầu;
- Tất cả các đường xả đáy, xả khí không cần thiết cho gia đoạn khởi động cần được đóng kín;
- Tất cả hệ thống năng lượng, phụ trợ của nhà máy và của hệ thống đã được chạy thử và sẵn sàng phục vụ. Hệ thống cột đốt khí chua đã được vận hành thử;
- Hệ thống báo động đã được kiểm tra và sẵn sàng hoạt động;
- Hệ thống các thiết bị an toàn, phòng chống cháy, các đầu dò khí đã được kiểm tra sẵn sàng hoạt động;
- Dỡ bỏ hoặc chuyển đổi vị trí các tấm chắn về vị trí hoạt động bình thường tại vị trí vào ra phân xưởng và đường ống dẫn đến cột đốt khí chua;

6.5.2.2. Đuổi khí toàn bộ hệ thống

- Mở van cách ly để đưa khí Ni-tơ vào đường ống dẫn ni-tơ vào phân xưởng cho tới khi không còn không khí trong đường ống. Để đuổi không khí, cần tăng giảm áp suất ni-tơ nhiều lần.
- Mở van để đưa khí ni-tơ vào từng phần của thiết bị để đuổi không khí (tăng giảm áp suất nhiều lần) cho tới khi hàm lượng khí ô-xy thấp hơn 1% thể tích trong dòng khí ra khỏi thiết bị.
- Nâng áp suất của toàn bộ hệ thống tới 1Kg/cm^2 , đồng thời kiểm tra hiện tượng rò rỉ tất cả các van và mặt bích.

6.5.2.3. Tuần hoàn amine

- Chuẩn bị pha dung dịch amine 20% khối lượng (diethanolamine-DEA) trong bể pha trộn amine sạch;
- Chuyển dung dịch amine từ bể hoà trộn về bể chứa amine sạch;

- Nâng áp suất bình chứa amine giàu H₂S tới áp suất làm việc bằng khí ni-tơ;
- Chuyển dung dịch amine từ bể chứa amine sạch bổ sung về bình chứa amine giàu H₂S;
- Chuyển dung dịch amine từ bình chứa amine giàu H₂S tới tháp tái sinh;
- Khởi động bơm tuần hoàn dung dịch amine từ đáy tháp tái sinh về bình chứa Amine giàu H₂S;

6.5.2.4. Chạy thử tháp tái sinh

Sau khi thực hiện xong các bước tuần hoàn dung dịch amine ở trên tiến hành chạy thử tháp tái sinh theo các bước sau:

- Chạy thử thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp tái sinh và thiết bị trao đổi nhiệt làm mát dung dịch amine nghèo H₂S. Đưa hơi nước vào vận hành thử thiết bị gia nhiệt đáy;
- Khi nhiệt độ trong tháp tái sinh tăng lên, hơi sẽ từ đáy tháp đi lên và ngưng tụ rồi chứa vào bình ngưng. Khi lượng chất lỏng ngưng đạt mức nhất định, bắt đầu đặt mức cho bình ngưng và chuẩn bị cho hồi lưu lỏng quay lại tháp;
- Tăng lưu lượng hơi vào thiết bị gia nhiệt đáy, khởi động bơm hồi lưu lỏng, thiết lập chỉ số hồi lưu;

6.5.2.5. Tuần hoàn amine tới tháp hấp thụ H₂S

- Khởi động tuần hoàn dung dịch amine từ từ cho từng tháp hấp thụ, duy trì mối liên hệ chặt chẽ với các tháp hấp thụ sử dụng nguồn amine từ phân xưởng;
- Khi bắt đầu có nguồn amine giàu H₂S tiến hành điều chỉnh áp suất của bình chứa amine giàu H₂S và tháp tái sinh khi cần thiết;
- Bắt đầu đưa chất ức chế ăn mòn vào hệ thống;
- Đưa các thiết bị lọc amine vào hoạt động;

6.5.2.6. Điều chỉnh chế độ vận hành đưa hệ thống về chế độ vận hành bình thường

- Kiểm tra để đảm bảo tất cả các mức chất lỏng ở vị trí thích hợp và nằm trong giới hạn kiểm soát;
- Kiểm tra tốc độ dòng amine và chỉ số hồi lưu của tháp tái sinh;
- Kiểm tra để đảm bảo tất cả nhiệt độ và áp suất ở mức thích hợp;
- Tiến hành lấy mẫu kiểm tra nồng độ H₂S trong dung dịch amine giàu H₂S và amine nghèo H₂S. Điều chỉnh lưu lượng các dòng và hơi sục đạt chế độ hoạt động tối ưu. Lặp lại các bước này nếu cần thiết;

- Kiểm soát nồng độ của dung dịch amine bằng cách thường xuyên bổ sung nước khử khoáng vào dung dịch tại cửa hút của bơm hồi lưu tháp tái sinh;
- Ổn định chế độ hoạt động hệ thống và đưa về chế độ vận hành bình thường;

6.6. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Có sự khác biệt chính nào giữa thiết bị chưng cất và thiết bị hấp thụ?
2. Hãy trình bày các yêu cầu cơ bản đối với dung môi hấp thụ
3. Định nghĩa quá trình hấp phụ, trình bày các sơ đồ hấp phụ và nhả hấp phụ cơ bản.
4. Ứng dụng của quá trình hấp thụ trong xử lý khí nhiên liệu và khí hoá lỏng là gì? Tại sao LPG đã được xử lý bằng phương pháp hấp thụ vẫn phải được xử lý tinh bằng phương pháp khác?
5. Trình bày các dạng của thiết bị thu hồi lỏng kéo theo trong tháp hấp thụ.
6. Hãy nêu vai trò của dung môi hấp thụ trong xử lý khí nhiên liệu và LPG, tiêu chí lựa chọn dung môi. Loại dung môi thường sử dụng để hấp thụ H_2S trong chế biến dầu khí là gì?
7. Hãy cho biết nguồn khí thải SO_x , lý do cần phải xử lý tạp chất này.
8. Hãy cho biết nguyên lý hấp thụ SO_x có khác gì so với các quá trình hấp thụ chuẩn khác?
9. Hãy cho biết trong sơ đồ công nghệ sản xuất ni-tơ bằng phương pháp hấp thụ phân tử kết hợp kỹ thuật siêu lạnh thì cột hấp phụ có chức năng gì. Phương pháp nhả hấp phụ cho các cột hấp phụ này là gì?
10. Mục đích của việc sử dụng cột hấp phụ bằng than hoạt tính trong xử lý nước thải nhiễm phenol. Tại sao phải tách phenol ra khỏi nước thải? Ngoài phương pháp dùng cột hấp phụ than hoạt tính hiện nay còn dùng phương pháp nào khác để xử lý phenol trong nước thải?

CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG, NÂNG CAO VÀ GIẢI QUYẾT VẤN ĐỀ

BÀI 1

1. Tại sao phải làm nguội xúc tác trong lò tái sinh, mô tả thiết bị làm nguội xúc tác;
2. Giải thích tại sao cấu tạo của cyclone tách xúc tác trong bình phản ứng có ống thu xúc tác kéo dài tới tận vùng chứa xúc tác;
3. Hãy cho biết các giải pháp để giảm hàm lượng Benzen trong xăng thương phẩm nếu trong sản phẩm quá trình reforming (reformate) chứa nhiều Benzene?
4. Hãy cho biết lý do cần phải sấy khô nguyên liệu và hydro trước khi đưa vào lò phản ứng trong công nghệ Isome hoá.

BÀI 2

1. Hãy cho biết trong trường hợp một dạng thiết bị trao đổi nhiệt sẵn có không đáp ứng được yêu cầu bề mặt truyền nhiệt trong khi các yêu cầu khác hoàn toàn đáp ứng cho ứng dụng cụ thể thì có thể được lựa chọn không?
2. Trình bày lý do thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in có thể làm việc được ở điều kiện áp suất cao và khoảng nhiệt độ rất rộng.

BÀI 3

1. Hãy cho biết lý do cần phải sấy khô khí nén phục vụ cho nhu cầu công nghệ và điều khiển trong các nhà máy lọc hoá dầu.
2. Hãy cho biết lý do cần phải lắp đặt bình dự trữ khí nén.

BÀI 4

1. Nếu trong phân đoạn Kerosene chứa một lượng a-xít naphthenic tương đối lớn thì có thể áp dụng công nghệ xử lý không dùng kiềm được không? Lý do?
2. Trình bày mục đích của lớp đệm cacbon trong thiết bị phân tách pha quá trình xử lý Kerosene bằng kiềm.

BÀI 5

1. Vỏ tháp chưng cất trong chế biến dầu khí có điểm gì khác biệt so các ứng dụng khác.
2. Điều khiển nhiệt độ tháp chưng cất trong chế biến dầu khí có dùng dòng hồi lưu là chủ yếu hay còn sử dụng các biện pháp khác.

BÀI 6

1. Hãy cho biết giới hạn của phương pháp hấp thụ bằng Amine để xử lý tạp chất độc hại trong chế biến dầu khí.

2. Hãy cho biết ưu điểm của phương pháp dùng chất nhả hấp phụ thay thế. Tại sao phương pháp này có tiềm năng gây ô nhiễm sản phẩm sau hấp phụ?

TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

I. PHẦN NÂNG CAO VÀ MỞ RỘNG.

BÀI 1

1. Nhiệt độ của quá trình tái sinh xúc tác nói chung cũng như nhiệt độ của xúc tác sau khi tái sinh (trước khi đưa vào lò phản ứng) có ảnh hưởng lớn đến chất lượng của xúc tác tái sinh, lượng xúc tác tuần hoàn, hiệu suất thu hồi sản phẩm. Việc điều khiển được nhiệt độ xúc tác sau tái sinh cho phép điều khiển được tỷ lệ nguyên liệu/xúc tác (tỷ lệ này tùy thuộc vào nhiệt độ lò phản ứng yêu cầu, loại nguyên liệu, nhiệt độ nguyên liệu và loại xúc tác sử dụng). Ngoài ra, nhiệt độ của xúc tác trong quá trình tái sinh ảnh hưởng tới chất lượng của xúc tác (về cả độ bền cơ học và hoạt tính). Chính vì vậy mà người ta phải tiến hành điều khiển nhiệt độ của xúc tác trong quá trình tái sinh bằng hệ thống làm mát và tuần hoàn xúc tác.

Thiết bị làm mát và tuần hoàn xúc tác là một dạng thiết bị trao đổi nhiệt có cấu tạo đặc biệt (trình bày minh họa như hình H-1.30A của giáo trình này). Thiết bị này bao gồm một vỏ hình trụ bên trong có lắp chùm ống cho phép nước làm mát chảy qua, nước đưa vào một ngăn trước khi phân phối vào các ống trao đổi nhiệt. Nước sau khi trao đổi với xúc tác nóng sẽ chuyển thành hơi và thu gom vào ngăn ở đầu thiết bị rồi chuyển ra ngoài (trình bày minh họa như hình H-1.30B của giáo trình này). Để hiệu quả làm mát xúc tác được tốt hơn, một hệ thống sục xúc tác bằng không khí được lắp đặt để tăng cường khuấy trộn pha xúc tác. Xúc tác sau khi làm mát đi ra phía đáy của thiết bị, thu gom vào ống vận chuyển xúc tác tuần hoàn lại buồng đốt tái sinh. Nhờ sự chuyển động tuần hoàn này của xúc tác mà nhiệt độ của buồng tái sinh xúc tác được điều chỉnh một cách linh hoạt và qua đó điều khiển được nhiệt độ của xúc tác trước khi chuyển sang thiết bị phản ứng. Sơ đồ cấu tạo tổng quát và kết cấu thiết bị tái sinh được trình bày trong hình vẽ H-1.30A.

2. Như đã trình bày trong bài học, hỗn hợp phản ứng và xúc tác sau khi ra khỏi ống phản ứng cần phải được nhanh chóng tách ra khỏi nhau và hạn chế tối đa hiện tượng tái tiếp xúc để tránh các phản ứng phụ không mong muốn xảy ra làm giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm và chất lượng sản phẩm cracking. Chính vì vậy mà xúc tác thu hồi trong hệ thống cyclone được đưa thẳng tới vùn chứa xúc tác ở đáy thiết bị phản ứng nhằm tránh tiếp xúc với pha hydrocacbon.

3. Xăng thương phẩm là kết quả của quá trình pha trộn giữa nhiều cấu tử pha xăng trong đó thành phần reformate đóng vai trò tương đối quan trọng quyết

định chất lượng của sản phẩm. Thành phần reformate có trị số octane cao, tuy nhiên thành phần này cũng thường chứa lượng chất độc hại benzen cao (nếu phân xưởng không lắp đặt hệ thống tách benzene). Khi hàm lượng benzen chứa trong reformate cao sẽ làm hàm lượng benzene chứa trong xăng thương phẩm cao. Để giảm hàm lượng benzene trong xăng, hiện nay, người ta có nhiều giải pháp khác nhau, nhưng về cơ bản chia làm hai giải pháp chính:

- Xử lý thu hồi benzen trong xăng thương phẩm;
- Xử lý ngay từ nguồn sinh benzen.

Nhiều nhà máy lọc dầu trên thế giới áp dụng giải pháp thu hồi benzen trực tiếp từ xăng thương phẩm. Tuy nhiên, giải pháp này có nhược điểm là khối lượng xử lý rất lớn. Phương pháp xử lý ngay từ nguồn sinh benzen (chủ yếu là xử lý nguồn benzen trong reformate) lại được chia ra một vài giải pháp:

- Lắp đặt cột tách benzen trong phân xưởng reforming để thu hồi benzen. Benzen thu hồi được sẽ làm nguyên liệu cho hoá dầu hoặc chuyển sang phân xưởng isome hoá để chuyển hoá thành dạng khác không độc hại.
- Thực tế, không phải nhà máy nào cũng được lắp đặt cột tách benzen hoặc phân xưởng isome hoá, vì vậy, một giải pháp khác đơn giản khác là loại trừ các tiền tố tạo benzen ngay trong nguyên liệu quá trình reforming bằng các giải pháp: Nâng cao nhiệt độ khoảng cắt giữa hai phân đoạn naphtha nhẹ và naphtha nặng, lắp đặt cột tách các tiền tố tạo benzen (dehexanizer).

4. Đa số các loại xúc tác đang sử dụng hiện nay cho công nghệ isome hoá đều cần bổ sung một lượng nhỏ clo để duy trì hoạt tính của xúc tác. Clo bổ sung thường được trộn vào cùng nguyên liệu dưới dạng hợp chất hữu cơ. Trong môi trường phản ứng giàu hydro, clo sẽ chuyển hoá thành HCl. Nếu trong môi trường có tồn tại của nước, HCl sẽ hoà tan, đây là một trong hợp chất có tính ăn mòn cao. Chính vì vậy, nguyên liệu và hydro sử dụng cho quá trình phản ứng cần phải được sấy để bỏ nước nhằm hạn chế hiện tượng ăn mòn thiết bị và phá huỷ xúc tác.

BÀI 2

1. Các nhà sản xuất thiết bị trao đổi nhiệt thường chế tạo thiết bị có mặt trao đổi nhiệt theo chuẩn hoá. Việc thiết kế chế tạo thiết bị nằm ngoài khoảng này thường gây khó khăn cho chế tạo và giá thành thiết bị sẽ đắt hơn. Tuy nhiên, khi bề mặt truyền nhiệt yêu cầu của thiết bị vượt quá thông dụng của thiết bị đó không có nghĩa là không được sử dụng loại thiết bị này. Trong thực

tế, tổng diện tích bề mặt trao đổi nhiệt có thể được phân chia cho một vài thiết bị lắp song song hay nối tiếp nhau (tùy vào yêu cầu công nghệ, bảo dưỡng,...). Nhờ vậy mà khi một thiết bị trao đổi nhiệt không đáp ứng được bề mặt truyền nhiệt yêu cầu người ta có thể vẫn sử dụng được dạng thiết bị này bằng cách lắp nhiều thiết bị song song hay nối tiếp như đã đề cập. Mặt khác, việc phân chia ra nhiều thiết bị cho phép vận hành linh động hơn (cho phép bảo dưỡng một vài thiết bị trong khi thiết bị khác vẫn hoạt động).

2. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in có kết cấu hàn và tính chất của lõi trao đổi nhiệt rất đồng nhất vì vậy có khả năng chịu được áp suất rất cao.

BÀI 3

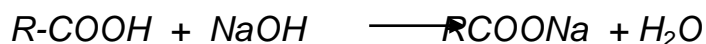
1. Khí nén trong nhà máy lọc hoá dầu phục cho hai mục đích chính là sử dụng làm khí điều khiển các van hoạt động bằng khí nén và khí nén công nghệ. Khí nén điều khiển yêu cầu về độ ẩm rất ngặt nghèo. Nếu độ ẩm trong khí cao, hơi nước sẽ ngưng đọng lại trên đường ống và các thiết bị điều khiển khi nhiệt độ môi trường hạ thấp. Nước đọng trên đường ống và các dụng cụ điều khiển làm ăn mòn thiết bị và ảnh hưởng tới chế độ hoạt động của thiết bị. Chính vì vậy, người ta phải tiến hành sấy khô khí nén. Tùy theo điều kiện khí hậu nơi xây dựng nhà máy mà yêu cầu về làm khô khí nén được thiết kế ở các mức độ khác nhau. Về nguyên tắc, khí công nghệ không cần thiết phải làm khô nhưng do lượng khí nén điều khiển chiếm tỷ trọng chủ yếu nên toàn bộ khí nén vẫn được sấy khô để đơn giản cho thiết kế vận hành.

2. Bình dự trữ khí nén có vai trò tương đối quan trọng đối với hệ thống sản xuất khí nén cũng như đối với an toàn vận hành nhà máy đặc biệt là trong trường hợp ngừng khẩn cấp nhà máy. Trong hoạt động bình thường, bình trữ khí nén có chức năng bình ổn áp suất hệ thống. Trong trường hợp có sự cố bất khả kháng, toàn bộ thiết bị kể cả các máy nén khí phải ngừng hoạt động nếu không có bình chứa khí nén dự trữ sẽ không duy trì được hoạt động của một số van ngừng khẩn cấp sẽ dẫn đến hậu quả khó lường về an toàn. Trong nhà máy lọc hoá dầu, để đảm bảo an toàn, khi ngừng khẩn cấp phải có quy trình dừng thiết bị an toàn mà vai trò của các van điều khiển khí nén rất quan trọng. Các van này cần phải được cấp khí nén đúng yêu cầu trong khoảng thời gian thích hợp.

BÀI 4

1. Mục đích của quá trình tách a-xít Naphthanic để sản phẩm Kerosene sau khi xử lý đáp ứng được tiêu chuẩn về chỉ tiêu ăn mòn tám đồng. Mặt khác, nếu không tách a-xít này ra khỏi sản phẩm sẽ gây khó khăn cho quá trình xử lý khác

có sử dụng kiềm do a-xít này phản ứng với kiềm tạo thành một dạng nhũ tương cản trở quá trình công nghệ. Quá trình tách a-xít Naphthenic xảy ra theo phản ứng hóa học sau:



Trong trường hợp nguyên liệu có chứa ít hàm lượng Naphthenic thì có thể bỏ qua công đoạn xử lý này. Tuy nhiên, khi nguyên liệu có chứa ít hàm lượng a-xít Naphthenic nếu không tách a-xít Naphthenic trước bằng kiềm thì trong giai đoạn xử lý tiếp theo a-xít này sẽ phản ứng với kiềm tạo ra các muối natri. Dạng muối này tạo ra hỗn hợp nhũ tương rất bền với dung dịch kiềm ngăn cản quá trình truyền nhiệt, chuyển khối làm ảnh hưởng hiệu suất quá trình và chất lượng sản phẩm. Việc hình thành lớp nhũ tương này có liên quan mật thiết đến nồng độ kiềm trong dung dịch. Nồng độ dung dịch kiềm càng cao thì càng dễ dàng hình thành lớp nhũ tương này. Vì vậy, nồng độ kiềm trong dung dịch cần phải được hạn chế ở mức thích hợp (hàm lượng kiềm trong dung dịch không nên vượt quá 5 °Be). Một nguyên tắc chung cho việc xác định nồng độ dung dịch kiềm cho xử lý Naphthenic là nồng độ Naphthenic trong Kerosene càng cao thì nồng độ dung dịch kiềm càng thấp để hạn chế tối đa quá trình hình thành nhũ tương trong thiết bị.

2. Thiết bị phân tách pha trong cụm thiết bị ô-xy hóa Mercaptans của quá trình xử lý Kerosene bằng kiềm (công nghệ Merichem) được lắp thêm một lớp đệm cacbon (bên trong chứa xúc tác) để nhằm mục đích ôxy hóa hết các Mercaptans có khối lượng phân tử lớn hơn còn chứa trong Kerosene (các hợp chất này có tốc độ tham gia phản ứng ô-xy hóa chậm hơn nên không bị tách ra và ôxy hóa hết trong thiết bị tiếp xúc). Ngoài ra, lớp đệm này còn có chức năng tách các hạt dung dịch kiềm kéo theo pha hydrocacbon. Nhờ lớp đệm này mà chất lượng sản phẩm sau khi xử lý được tốt hơn.

BÀI 5

1. Công nghiệp chế biến dầu khí so với các công nghiệp khác có nhiều điểm khác biệt như nguyên liệu, sản phẩm các quá trình đều có nguy cơ gây cháy nổ cao. Vì vậy, thiết bị cần hạn chế tối đa hiện tượng rò rỉ. Chính vì đặc điểm này mà các tháp chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí đều có phần vỏ được chế tạo theo nguyên tắc hạn chế tối đa các mối nối thân bằng bích, mặc dù nguyên tắc này có thể gây khó khăn nhất định cho lắp đặt kết cấu bên trong cũng như sửa chữa bảo dưỡng.

2. Trong công nghiệp chế biến hiện nay, việc điều khiển nhiệt độ của tháp không chỉ dựa vào dòng hồi lưu sản phẩm đỉnh mà còn điều khiển bằng

phương thức lấy chất lỏng trong tháp ra để điều chỉnh nhiệt độ. Ngoài ra, việc điều khiển hoạt động của thiết bị gia đáy cũng là một giải pháp quan trọng.

BÀI 6

1. Trong công nghiệp chế biến dầu khí, phương pháp hấp thụ amine thường được sử dụng để xử lý khí nhiên liệu, khí hydrocacbon hoá lỏng và các nguồn khí hydrocacbon khác chứa H_2S . Mục đích của quá trình hấp thụ là tách H_2S chứa trong các hydrocacbon này để đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm hoặc yêu cầu chất lượng nguyên liệu cho quá trình chế biến tiếp theo. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp xử lý này là chỉ tách được lưu huỳnh ở dạng khí H_2S là chủ yếu mà không có khả năng tách được các dạng tạp chất khác như mercaptans, thiophen, COS,... Phương pháp hấp thụ này cũng không xử lý được các dạng tạp chất khác dạng khác với lưu huỳnh như tạp chất ni-tơ, tạp chất chứa ô-xy.

2. Trong sơ đồ công nghệ sử dụng chất nhả hấp phụ thay thế, quá trình nhả hấp phụ đồng thời xảy ra hai quá trình: quá trình nhả hấp (chất bị hấp phụ) và quá trình hấp phụ (chất nhả hấp). Vì vậy, tổng lượng nhiệt tiêu thụ và lượng nhiệt sinh ra gần như cân bằng nhau do vậy biến thiên nhiệt độ hầu như không đáng kể. Điều này dẫn đến quá trình nhả hấp phụ gần như là quá trình đẳng nhiệt, nhiệt độ của lớp đệm hấp phụ không tăng sau khi nhả hấp phụ. Do vậy, sẽ làm tăng công suất hấp phụ so với các sơ đồ hấp phụ khác.

Tuy nhiên, chất nhả hấp phụ sau khi bị thay thế bởi chất bị hấp phụ sẽ hoà cùng vào dòng sản phẩm sau hấp phụ là nguyên nhân làm nhiễm bẩn sản phẩm sau hấp phụ. Vì vậy, sơ đồ này chỉ thích hợp khi chất nhiễm bẩn không làm ảnh hưởng nhiều đến chất lượng sản phẩm hoặc lượng chất nhiễm bẩn là rất thấp.

II. PHẦN CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP TRONG BÀI

BÀI 1

Phần 1 Thiết bị phản ứng Cracking xúc tác cặn tầng sôi

1. Có nhiều kiểu phân chia kiểu thiết bị cracking nhưng chủ yếu dựa trên sự bố trí tương đối giữa lò phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác. Theo định nghĩa phân chia này, có hai dạng thiết bị phản ứng cơ bản:

- Kiểu lò phản ứng và thiết bị tái sinh tách biệt bố trí song song nhau (side-by-side): Theo mô hình này lò phản ứng và thiết bị tái sinh được bố trí riêng biệt đặt ở vị trí lân cận nhau (trình bày như hình H 1-13A, H-1-13B và H 1-13E của giáo trình).

- Kiểu lò phản ứng xếp chồng (stack hoặc Orthoflow): Theo mô hình này lò phản ứng được bố trí trên đỉnh của thiết bị tái sinh xúc tác (Xem hình H-1-13C và H-1-13D).

Các Nhà cung cấp bản quyền công nghệ cho công nghệ cracking xúc tác cặn lớn hiện nay trên thế giới là các Công ty: Axens (tập đoàn IFP Pháp), UOP (Hoa kỳ), Kellogg Brown&Root (Hoa kỳ), ExxonMobil (Hoa kỳ), Stone & Webster (Hoa kỳ)...

Kiểu thiết bị phản ứng cracking bố trí song song (side-by-side) điển hình là các Nhà bản quyền Axens (Pháp) và UOP (Hoa kỳ). Kiểu thiết bị phản ứng dạng xếp chồng (stack hoặc Orthoflow) là các Nhà bản quyền Kellogg Brown & Root (Hoa kỳ), UOP (Hoa kỳ); ExxonMobil (Hoa kỳ), Stone & Webster (Hoa kỳ).

2. Trong quá trình phản ứng cracking sinh ra các bon (dạng cốc) bám đọng trên bề mặt các hạt xúc tác che khuất các tâm hoạt động của xúc tác và nhanh chóng làm giảm hoạt tính của xúc tác. Để duy trì hoạt tính của xúc tác ở mức độ chấp nhận được thì cần phải tiến hành đốt cốc bám trên bề mặt của hạt xúc tác bằng không khí. Trong quá trình phản ứng và luân chuyển, một phần xúc tác bị hao hụt sẽ được bổ sung bằng lượng xúc tác mới.

3. Cấu tạo chung của một thiết bị phản ứng cracking xúc tác tầng sôi được mô tả chi tiết trong các hình vẽ H-1.19, H-1-21 của giáo trình này. Nguyên lý hoạt động của thiết bị phản ứng tầng sôi là tạo ra dòng khí nguyên liệu với tốc độ đủ lớn để tạo lớp giả lỏng giữa xúc tác và nguyên liệu tạo điều kiện cho phản ứng diễn ra nhanh chóng hạn chế tối đa quá trình tạo coke trên mặt xúc tác.

4. Điều kiện nhiệt độ, áp suất, thời gian lưu trong ống phản ứng được tính toán thích hợp cho phản ứng cracking tạo ra các hydrocacbon mong muốn. Khi đi ra khỏi ống phản ứng, nếu để sản phẩm phản ứng và xúc tác tái tiếp xúc với nhau, quá trình cracking thứ cấp sẽ xảy ra tạo ra các dạng sản phẩm không mong muốn. Vì vậy, trong thiết kế và vận hành người ta phải tách xúc tác ra khỏi sản phẩm phản ứng nhanh chóng và tránh tái tiếp xúc hai pha này. Cấu tạo của bộ phận tách xúc tác trình bày như các hình H-1.21, H-1.27 của giáo trình này.

5. Vùng sục xúc tác có nhiệm vụ tách hết các hơi hydrocacbon còn bám trên bề mặt hạt xúc tác và một phần hydrocacbon hấp phụ bên trong hạt xúc tác. Mục đích của việc tách hydrocacbon ra khỏi hạt xúc tác là nhằm mục đích tăng hiệu suất thu hồi sản phẩm và giảm được nhiệt độ quá trình tái sinh xúc tác. Để tách hydrocacbon ra khỏi xúc tác người ta sử dụng hơi nước. Để nâng cao hiệu quả quá trình, người ta bố trí để dòng hơi và dòng xúc tác đi ngược chiều và chéo nhau.

Vùng sục hơi để tách hydrocacbon ra khỏi xúc tác là phần hình trụ tiếp nối với bình phản ứng, ở phía dưới có bố trí một hoặc hai vòng phân phối hơi từ phía dưới đi lên. Phía trên các vòng phân phối hơi là bộ phận định hướng chuyển động cho xúc tác đi từ trên xuống. Mục đích của bộ phận này là tạo ra dòng xúc tác và dòng hơi đi cắt chéo nhau nhiều lần tăng cường tiếp xúc để tách hydrocacbon bám dính trên hạt xúc tác được tốt hơn. Cấu tạo một số dạng sục xúc tác như trình bày trong hình H-1.28 của giáo trình này.

6. Quá trình tạo lớp tầng sôi được hình thành dần dần trong ống phản ứng, vì vậy, mật độ hỗn hợp phản ứng trong ống phản ứng giảm dần theo chiều cao của ống phản ứng.

7. Để tạo được lớp tầng sôi trong thiết bị phản ứng, thuận lợi cho phản ứng xảy ra, hạt xúc tác của quá trình cracking xúc tác tầng sôi có kích thước rất nhỏ (trung bình 60 μ). Mỗi hạt xúc tác cracking thông thường gồm các thành phần: xúc tác (Zeolit), chất mang và phụ gia. Xúc tác cracking cần phải đạt được các yêu cầu cơ bản sau:

- Hoạt tính xúc tác cao;
- Độ chọn lọc cao;
- Tăng hiệu suất thu hồi xăng;
- Thu được xăng cracking có trị số Octan cao;
- Sản phẩm khí và coke tạo ra thấp;
- Có độ bền cơ, bền nhiệt cao;
- Ít nhạy cảm với các chất gây ngộ độc xúc tác;
- Dễ tái sinh và hiệu suất tái sinh cao.

8. Các chất gây ngộ độc cho xúc tác cracking là các kim loại nặng: Vanadium (V); Nickel (Ni); sắt (Fe) và đồng (Cu). Các kim loại này làm giảm hoạt tính của xúc tác, chất lượng và hiệu suất thu hồi sản phẩm chính và phá hủy chất mang xúc tác trong quá trình tái sinh.

9. Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình cracking có thể tóm tắt như sau:

- Với Paraffines: dạng nguyên liệu này trong điều kiện có mặt của xúc tác sẽ nhanh chóng bị bẻ gãy để tạo thành các sản phẩm hydrocacbon có mạch các bon từ C_3^+ là chủ yếu, còn lượng sản phẩm hydrocacbon có mạch các bon C_3^- tạo ra rất ít. Ngược lại, khi Paraffines mạch dài bị bẻ gãy thì sản phẩm tạo ra chủ yếu là các mạch Iso-paraffines trong khi đó lượng hydrocacbon có mạch các bon C_{10}^+ tạo ra lại rất ít. Phản ứng bẻ gãy Paraffines được mô tả đơn giản như dưới đây:



Paraffines → Olefine + Paraffines

- Với Naphthens: dạng nguyên liệu này trong điều kiện có mặt của xúc tác nhanh chóng bị bẻ gãy để tạo thành C_3/C_4 , phản ứng xảy ra tại mạch vòng của Naphthens hoặc tại mạch nhánh (chỉ với mạch nhánh từ C_4 trở lên). Phản ứng bẻ gãy Naphthens được mô tả đơn giản như dưới đây:

Alkyl-naphthens → Olefine + Olefine

- Với Olefine: dạng nguyên liệu này về nguyên tắc chứa ít trong nguyên liệu cho quá trình cracking (chỉ có trong điều kiện nguyên liệu pha trộn từ một phần dầu thải có nguồn gốc từ sản phẩm cracking), Olefine chủ yếu tạo ra trong quá trình cracking và sau đó lại tiếp tục tham gia phản ứng thứ cấp. Phản ứng bẻ gãy Olefine được mô tả đơn giản như dưới đây:

Olefine → Olefine + Olefine

- Với Aromatic: Chuỗi hydrocarbon thơm được bẻ gãy một cách chọn lọc để tạo thành các hydrocarbon thơm riêng biệt và olefine.

Alkylaromatic → Aromatic + Olefine

10. Quá trình đốt coke được thực hiện nhờ không khí nén hoà trộn cùng nhiên liệu đưa vào buồng đốt. Để hiệu quả quá trình đốt coke cao, xúc tác sau tái sinh khô phục lại được hoạt tính ở mức độ chấp nhận được thì việc phân phối không khí đốt và xúc tác giữ một vai trò quan trọng. Hệ thống phân phối khí tốt sẽ tránh được hiện tượng vùng chết trong thiết bị dẫn đến hiệu quả đốt coke không cao. Việc phân phối khí không tốt làm tăng nhiệt độ cục bộ do vậy ảnh hưởng đến chất lượng xúc tác.

Một số dạng cấu tạo cơ bản hệ thống phân phối khí là dạng hình xương cá, hình nấm,... các dạng phân phối khí cơ bản cần trình bày theo như hình H-1.29A và H-1.29B của giáo trình này.

11. Việc sử dụng thiết bị tái sinh xúc tác một bậc hay hai bậc phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Tuy nhiên có một số tiêu chí cơ bản quyết định số bậc tái sinh như sau:

- Thiết bị tái sinh xúc tác một bậc được sử dụng khi thiết bị phản ứng cracking chế biến nguyên liệu có hàm lượng cặn cacbon và hàm lượng kim loại nặng (Ni, V, Cu,...) không cao (hình dạng thiết bị tái sinh một bậc cần trình bày như trong các hình H-1.14, H-1.21 của giáo trình này);
- Thiết bị tái sinh xúc tác hai bậc được sử dụng khi thiết bị phản ứng cracking chế biến nguyên liệu có hàm lượng cặn cacbon và hàm lượng

kim loại nặng (Ni, V, Cu,..) cao (hình dạng thiết bị tái sinh hai bậc cần trình bày như trong các hình H-1.13A, H-1.13E, H-1.15. của giáo trình này).

12. Khởi động phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi bao gồm các bước cơ bản sau đây

- Kiểm tra thiết bị trước khi khởi động;
- Đuổi khí và thử kín hệ thống thiết bị;
- Khởi động máy nén không khí (Blower) và thử kín hệ thống tái sinh xúc tác;
- Sưởi nóng hệ thống.
- Chạy tuần hoàn nguyên liệu trong tháp chưng luyện;
- Nạp xúc tác vào hệ thống;
- Chạy tuần hoàn xúc tác;
- Nạp nguyên liệu vào lò phản ứng;
- Điều chỉnh các thông số công nghệ theo thiết kế;
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm đưa phân xưởng vào vận hành ổn định

Tuy nhiên cần lưu ý rằng các bước này có thể tiến hành đồng thời mà không phải thực hiện theo trật tự nêu trên.

Phần 2 Thiết bị Reforming với bộ phận tái sinh xúc tác liên tục

1. Thiết bị reforming xúc tác với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục thuộc dạng thiết bị phản ứng kiểu có lớp xúc tác chuyển động theo cách chia thiết bị phản ứng cơ bản nêu trong mục 2, phần I, bài 1 của giáo trình này.

2. Quá trình reforming có ý nghĩa quan trọng trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí. Trước hết, quá trình này sản xuất ra được cấu tử pha xăng (reformate) có trị số Octane cao, từ đó mới có thể pha được xăng cao cấp. Các cấu tử pha xăng chính như RFCC Naphtha, Naphtha nhẹ, Isomerate đều có trị số Octane trong khoảng thường không quá RON 92, vì vậy nếu, không có cấu tử pha xăng có trị số cao để pha trộn thêm thì không thể sản xuất được xăng cao cấp có trị số Octane RON 95, RON 98. Ngoài ra, quá trình này là một trong những quá trình cung cấp nguyên liệu cơ bản cho công nghiệp hoá dầu. Từ sản phẩm của quá trình reforming người ta tách ra các chất Benzen Toluene, P-Xylene (BTX) là nguyên liệu cho các công nghệ hoá dầu quan trọng như sản xuất sợi, chất tẩy rửa,...

3. *Nguyên liệu:* Nguyên liệu của quá trình reforming là Naphtha nặng. Tuy nhiên, trước khi đưa vào thiết bị phản ứng nguyên liệu cần phải được làm sạch trong phân xưởng xử lý bằng hydro (NHT)

Xúc tác: Tất cả các xúc tác cho công nghệ reforming được sử dụng thông dụng hiện nay trên thế giới đều chứa Platinium kim loại (Pt) trên nền chất mang là ô xít nhôm (Al_2O_3) hoặc hỗn hợp ô xít nhôm và ô xít silic ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Những loại xúc tác thế hệ mới hầu hết được bổ sung thêm thành phần rhenium (Re) cùng để tạo cho xúc tác khả năng bền vững, ổn định hơn và có thể hoạt động được ở điều kiện áp suất thấp hơn. Xúc tác Pt/ Al_2O_3 là loại xúc tác hai chức năng (lưỡng chức), trong đó Pt mang chức năng ôxy hóa khử xúc tiến các phản ứng hydro và dehydro hóa, Al_2O_3 có tính a-xít, đóng vai trò thúc đẩy các phản ứng isome hóa, hydrocracking.

Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc vào diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và hàm lượng của Pt, Clo trong xúc tác. Hoạt tính của xúc tác còn bị ảnh hưởng bởi các tạp chất có hại chứa trong nguyên liệu như: các hợp chất lưu huỳnh, hợp chất chứa ni-tơ, nước và một số kim loại (chì, asen). Chính vì vậy, nguyên liệu của quá trình reforming cần phải có độ sạch cao, trước khi đưa tới lò phản ứng nguyên liệu thường phải được xử lý bằng hydro.

Sản phẩm reforming: Sản phẩm thu được từ quá trình reforming bao gồm xăng có trị số octan cao (reormate), hydrocacbon thơm (Benzen; p-xylene; Toluen) khí hydro và một lượng nhỏ LPG. Tùy theo mục đích cụ thể của phân xưởng (chỉ sản xuất nhiên liệu hay sản xuất kết hợp nhiên liệu và nguyên liệu cho hóa dầu) mà tỷ lệ xăng có trị số octan cao hay các sản phẩm hydrocacbon thơm được xem là sản phẩm chính.

4. Nguyên nhân làm giảm hoạt tính của xúc tác quá trình reforming là trong quá trình phản ứng, do coke bám lên các tâm hoạt động, hiện tượng kết tụ kim loại trên xúc tác và mất hàm lượng clo trong xúc tác. Vì vậy, để khôi phục hoạt tính của xúc tác người ta phải tiến hành các biện pháp như đốt coke, phân tán kim loại và điều chỉnh hàm lượng clo.

5. Thiết bị quá trình reforming được chia làm hai loại, loại có lớp đệm cố định và loại có lớp xúc tác chuyển động (tái sinh xúc tác liên tục). Hiện nay, phần lớn các nhà máy lọc, hoá dầu trên thế giới sử dụng công nghệ reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục. Quá trình reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục có những ưu điểm nổi bật sau:

- Cho phép hoạt động ở điều kiện khắc nghiệt hơn để tạo ra xăng có trị số octan cao;
- Xúc tác tái sinh liên tục cho phép lò phản ứng hoạt động ở áp suất thấp và tốc độ khí tuần hoàn thấp, do vậy cho hiệu suất thu hồi sản phẩm reormate và khí hydro tối đa với chi phí phụ trợ ở mức thấp.

- Các lò phản ứng được xếp chồng lên nhau do vậy yêu cầu diện tích mặt bằng lắp đặt ít. Chi phí đường ống công nghệ thấp;
- Giữa lò phản ứng và thiết bị tái sinh dễ dàng cô lập với nhau cho phép ngừng thiết bị tái sinh để bảo dưỡng một cách độc lập mà không làm gián đoạn hoạt động của lò phản ứng.
- Sản phẩm khí hydro thu được liên tục và có thành phần ổn định;
- Khả năng hoạt động mềm dẻo hơn, cho phép tối ưu hoạt động phân xởng và xử lý sự cố dễ hơn mà không cần ngừng phân xởng.

6. Các thiết bị chính trong quá trình reforming xúc tác liên tục bao gồm:

- Thiết bị phản ứng;
- Thiết bị tái sinh xúc tác;
- Thiết bị phân tách và ổn định sản phẩm (bao gồm tách khí khô và tháp chưng luyện)

Thiết bị phản ứng có chức năng biến đổi cấu trúc phân tử của các phân tử hydrocacbon thành các dạng có trị số octane cao và giải phóng ra hydro. Thiết bị tái sinh xúc tác có nhiệm vụ khôi phục hoạt tính của xúc tác bằng biện pháp đốt coke bám trên bề mặt xúc tác, phân tán lại kim loại trên hạt xúc tác và bổ sung clo cho xúc tác.

7. Sơ đồ công nghệ bộ phận thiết bị phản ứng cần được trình bày như mô tả trong hình H-1.33 của giáo trình này. Kèm theo sơ đồ này, cần phải mô tả đường dòng công nghệ.

8. Sơ đồ công nghệ bộ phận tái sinh xúc tác cần được trình bày như hình H-1.34 của giáo trình này. Kèm theo sơ đồ này, cần phải mô tả đường dòng công nghệ.

9. Sơ đồ công nghệ bộ phận tách khí khô cần được trình bày như hình H-1.36 của giáo trình này..Kèm theo sơ đồ này, cần phải mô tả đường dòng công nghệ.

10. Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động của lò phản ứng cần phải trình bày như hình H-138, H-1.39 của giáo trình này. Lò phản ứng reforming là bình hình trụ, ở giữa là ống trung tâm thu hồi dòng sản phẩm sau phản ứng. Sắt vỏ ngoài của lò phản ứng là khe vận chuyển, phân phối nguyên liệu đi vào vùng phản ứng. Ở giữa ống trung tâm và khe phân phối nguyên liệu là lớp đệm xúc tác chuyển động liên tục đồng thời là vùng diễn ra phản ứng khi nguyên liệu tiếp xúc với xúc tác. Trong lò phản ứng xúc tác di chuyển từ trên xuống phía dưới lò phản ứng nhờ trọng lực, còn nguyên liệu chuyển động vuông góc (hoặc chéo)

với dòng xúc tác. Hỗn hợp nguyên liệu và sản phẩm phản ứng được thu về ống trung tâm rồi đưa ra ngoài gia nhiệt bổ sung rồi đưa vào lò phản ứng kế tiếp.

11. Nguyên lý hoạt động và cấu tạo tháp tái sinh xúc tác cần được trình bày như hình H-1.42 của giáo trình này. Tháp tái sinh là thiết bị trong đó quá trình tái sinh xúc tác diễn ra: đốt coke, phân tán kim loại trên xúc tác, điều chỉnh hàm lượng clo và sấy khô xúc tác. Tương ứng với các quá trình này tháp tái sinh xúc tác được phân ra các vùng:

- Vùng đốt coke;
- Vùng oxy-clo hóa, phân tán kim loại trên xúc tác và điều chỉnh hàm lượng clo.
- Vùng sấy.

12. Nguyên lý cấu tạo và hoạt động của bình chứa và khử xúc tác cần trình bày minh họa theo hình H-1. 45 của giáo trình này. Xúc tác sau khi đã được đốt coke và clo hoá thì Pt trên xúc tác đã được phân tán một phần nhưng vẫn giữ liên kết với clo. Để trả Platinium kim loại trên xúc tác về trạng thái tự do thì cần phải tiến hành khử liên kết giữa kim loại và clo. Để khử liên kết này trong thực tế người ta sử dụng khí hydro. Khí Hydro tham gia phản ứng tạo ra HCl và H₂O trả platinium về dạng kim loại tự do trên nền hạt xúc tác.

Về kết cấu cơ khí, vùng khử kim loại được thực hiện ở phần trên của bình chứa và khử xúc tác sau sấy (Lock Hopper). Vùng này có hình dạng trụ tròn, vỏ kép chia vùng khử thành hai khoang: khoang chứa và phân phối khí (khí giàu Hydro), khoang chứa xúc tác. Phía bên ngoài có lắp đặt một thiết bị gia nhiệt khí trước khi đi vào vùng khử. Trong vùng khử, xúc tác chảy từ phía trên xuống nhờ tác dụng của lực trọng trường và chênh lệch áp suất, khí được đi từ phía dưới lên, sau khi ra khỏi vùng khử khí được tách ra khỏi thiết bị và chuyển tới thiết bị thu hồi. Xúc tác đi qua vùng khử đã được khôi phục hoạt tính và được chuyển từng mẻ quay trở lại thiết bị phản ứng.

13. Nguyên nhân cần phải cách ly môi trường của tháp tái sinh với các vùng khác là môi trường của tháp tái sinh chứa khí ô-xy trong khi đó các vùng còn lại của bộ phận tái sinh lại chứa hydro hoặc hydrocacbon. Nếu để các môi trường này tiếp xúc với nhau sẽ tạo ra một nguy lớn cho việc hình thành hỗn hợp gây cháy nổ mà hậu quả khó lường hết được. Để thực hiện được mục tiêu cô lập vùng tháp tái sinh xúc tác, người ta sử dụng khí trơ (ni-tơ) cao áp và hệ thống van điều khiển để tạo ra một vùng đệm ngăn chặn khả năng thâm nhập lẫn vào nhau của các môi trường trong bộ phận tái sinh. Trong bộ phận tái sinh có hai khu vực cần phải được cách ly:

- Vùng giữa tháp tái sinh và bình tách bụi xúc tác;
- Vùng giữa tháp tái sinh và vùng khử của bình chứa và khử xúc tác (Lock Hopper).

Sơ đồ nguyên lý cấu tạo, nguyên lý hoạt động và điều khiển hệ thống cách ly cần được minh họa như hình H-1.41 của giáo trình này.

Phần 3 Các thiết bị phản ứng khác

1. Thiết bị phản ứng có vai trò quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí. Các nguyên liệu thô (dầu thô, khí thiên nhiên,...) chưa qua chế biến không đem lại hiệu quả kinh tế cao. Nếu các nguyên liệu thô này chỉ được chế biến bằng phương pháp vật lý thông thường (chưng luyện, trích ly, hấp thụ,...) thì sản phẩm thu được có nhiều hạn chế về cả mặt chất lượng và số lượng. Chính vì vậy, vấn đề gia tăng giá trị của nguồn nguyên liệu dầu khí bằng các công nghệ chế biến khác là nhu cầu khách quan. Các sản phẩm dầu khí thu được từ quá trình chuyển hoá hoá học có chất lượng và có giá trị kinh tế cao hơn so với nguyên liệu thô ban đầu. Với nhu cầu về chất lượng sản phẩm ngày càng cao, chỉ có thông qua phương pháp chế biến hoá học mới đáp ứng được yêu cầu này. Thiết bị phản ứng là phương tiện để thực hiện các chuyển hoá hoá học trong chế biến dầu khí để thực hiện mục tiêu trên.

Thiết bị phản ứng là trái tim trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí để thực hiện nhiệm vụ biến các sản phẩm có giá trị kinh tế thấp thành các sản phẩm có giá trị kinh tế cao hơn, đáp ứng được yêu cầu đa dạng hoá sản phẩm của thị trường và yêu cầu ngày càng khắt khe về bảo vệ môi trường. Ngoài ra, các thiết bị phản ứng còn đóng vai trò quan trọng là tạo ra các sản phẩm trung gian làm nguyên liệu cho sản xuất các sản phẩm có giá trị kinh tế cao hơn nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế.

2. Trong công nghiệp chế biến dầu khí sử dụng nhiều dạng thiết bị phản ứng khác nhau. Có nhiều phương pháp phân chia thiết bị phản ứng như căn cứ vào quá trình phản ứng có sử dụng hay không sử dụng xúc tác, kiểu chuyển động của xúc tác trong lò phản ứng, có sử dụng thiết bị khuấy trộn hay không sử dụng,... Với các thiết bị phản ứng có sử dụng xúc tác, người ta căn cứ vào đặc điểm chuyển động của xúc tác trong lò phản ứng để phân ra một số dạng chính sau:

- - Thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi (minh họa như hình H-1.2)
- - Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác chuyển động liên tục (minh họa như hình H-1.3, H-1.4).
- - Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định (minh họa như hình H-1.1).

- - Những kiểu thiết bị phản ứng có cấu tạo đặc biệt (minh họa như hình H-1.5, H-1.6)

3. Các dạng thiết bị phản ứng cơ bản sử dụng trong công nghiệp chế biến dầu khí là dạng thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, dạng thiết bị có lớp xúc tác chuyển động, thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định và một số dạng đặc biệt sử dụng trong công nghiệp hoá dầu.

Một số ứng dụng điển hình các dạng thiết bị phản ứng cơ bản có thể kể tên: thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi được áp dụng trong công nghệ cracking xúc tác cặn; thiết bị phản ứng với lớp xúc tác chuyển động được ứng dụng trong công nghệ reforming; thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định được áp dụng rộng rãi trong các công nghệ xử lý bằng hydro (như xử lý GO, xử lý naphtha, xử lý LCO,..) và quá trình isome hoá. Một số thiết bị phản ứng đặc biệt được ứng dụng trong công nghiệp hoá dầu, ngọt hoá các sản phẩm,...

4. Thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định có kích thước, kết cấu cơ khí khác nhau tùy theo ứng dụng cụ thể. Tuy nhiên, tất cả đều có đặc điểm cấu tạo chung (trình bày hình vẽ minh họa như hình H-1.47 của giáo trình này). Các lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định thường có dạng hình trụ, mặt trong được phủ một lớp hợp kim đặc biệt có khả năng chịu nhiệt và chống lại được môi trường phản ứng khắc nghiệt. Lớp phủ này cho phép ngăn cách vỏ của lò phản ứng tiếp xúc trực tiếp với môi trường phản ứng để tăng tuổi thọ của thiết bị và giảm chiều dày của thiết bị. Các phần kim loại tiếp xúc với môi trường nhiệt độ cao có mặt của hydro sẽ được chế tạo bằng các hợp kim chịu được nhiệt và hiện tượng gây giòn kim loại của hydro. Đầu vào của lò phản ứng có bộ phận phân phối nguyên liệu trước khi qua lớp đệm xúc tác nhằm tận dụng tối đa thể tích hữu ích của xúc tác, tránh tạo ra các "vùng chết" trong thiết bị. Hệ thống phân phối nguyên liệu đóng vai trò quan trọng trong việc tăng thời gian lưu trong thiết bị phản ứng và giảm được tổn thất áp suất của dòng phản ứng khi đi qua lớp đệm.

Các quá trình công nghệ có ứng dụng thiết bị phản ứng với lớp đệm xúc tác cố định điển hình là: Các quá trình xử lý bằng hydro (Quá trình xử lý Naphtha, xử lý phân đoạn Gas Oil, xử lý dầu diesel cracking, xử lý xăng cracking,...), các quá trình công nghệ isome hóa, hydrocracking, reforming tái sinh xúc tác bán liên tục... Đa số các quá trình sử dụng thiết bị phản ứng lớp xúc tác cố định trong công nghiệp lọc hóa dầu có sơ đồ công nghệ tương tự (trình bày hình vẽ minh họa như hình H-1.46 của giáo trình này).

5. Sơ đồ công nghệ của quá trình xử lý Naphtha bằng hydro trình bày như hình H-1.48 của giáo trình này. Theo sơ đồ này, Naphtha từ phân xưởng chưng cất ở áp suất thường (CDU) được chuyển sang phân xưởng xử lý bằng hydro để làm sạch các tạp chất có hại cho xúc tác. Đối với Nhà máy lọc dầu có lắp đặt đồng thời cả hai phân xưởng reforming và đồng phân hoá Naphtha nhẹ thì phân đoạn Naphtha sau khi xử lý được tách ra làm hai phân đoạn Naphtha nặng và Naphtha nhẹ. Naphtha nhẹ được chuyển tới phân xưởng đồng phân hoá Naphtha nhẹ (Isomer) còn Naphtha nặng được chuyển tới phân xưởng reforming (CCR). Nguyên liệu Naphtha từ phân xưởng chưng cất áp suất thường vì vậy quá trình xử lý hydro chủ yếu là loại các tạp chất lưu huỳnh, hợp chất ni-tơ và hợp chất ô-xy chứa trong Naphtha mà không có chức năng làm no hóa nguyên liệu.

Nguyên liệu từ bể chứa hoặc từ phân xưởng CDU được đưa vào bể chứa nguyên liệu của phân xưởng xử lý Naphtha. Nguyên liệu sau đó được trộn với dòng khí hydro rồi được gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp trước khi đưa vào lò phản ứng. Hỗn hợp sản phẩm sau lò phản ứng được làm mát rồi đưa vào bình phân tách. Tại đây, phần hydrocacbon lỏng được lấy ra ở đáy bình rồi đưa sang tháp sục, khí khô (chứa hydro) được máy nén tuần hoàn trở lại lò phản ứng cùng nguyên liệu mới. Sản phẩm Naphtha đưa vào tháp sục để tách ra hydrocacbon nhẹ (LPG). Phân đoạn Naphtha được lấy ra ở đáy tháp rồi đưa tiếp sang tháp chưng cất khác để tách thành phân đoạn Naphtha nhẹ và nặng.

6. Quá trình xử lý Naphtha bằng hydro bao gồm các phần thiết bị chính sau:

- Bộ phận Thiết bị phản ứng (với kiểu có lớp đệm xúc tác cố định).
- Bộ phận phân tách và ổn định sản phẩm.
- Các thiết bị phụ.

Bộ phận thiết bị phản ứng bao gồm: bình chứa nguyên liệu, lò phản ứng, gia nhiệt. Bộ phận tách sản phẩm bao gồm các thiết bị chính: Bình tách, tháp sục để tách các hydrocacbon nhẹ (C_4^-) ra khỏi Naphtha. Các thiết bị phụ bao gồm: Máy nén tuần hoàn, các thiết bị trao đổi nhiệt, bơm.

7. Nguyên liệu của quá trình xử lý naphtha là phân đoạn naphtha từ tháp chưng cất ở áp suất khí quyển. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, nếu như nhà máy chỉ lắp đặt phân xưởng reforming mà không lắp đặt phân xưởng isome hoá thì phân xưởng này có thể chỉ xử lý phân đoạn naphtha nặng. Sản phẩm của quá trình xử lý naphtha là cung cấp nguyên liệu có độ sạch đáp ứng được yêu cầu cho quá trình reforming và quá trình isome hoá.

Các phản ứng chính diễn ra trong quá trình xử lý Naphtha bằng hydro, được tóm tắt như sau:

- Phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh:
Khử mercaptan: $\text{RSH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
Khử sulfides: $\text{R}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Phản ứng khử các hợp chất Ni-tơ:
Khử Pyridine: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{NH}_3$
- Khử hợp chất ô-xy:
Khử peoxides: $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OOH} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{16} + \text{H}_2\text{O}$

8. Sơ đồ công nghệ của quá trình isome hoá trình bày như hình H-1.49 của giáo trình này. Quá trình isome hóa là quá trình công nghệ nhằm chuyển các hydrocacbon dạng paraffins mạch thẳng thành các paraffins mạch nhánh có trị số octan cao hơn. Ngoài ra, quá trình isome hóa còn chuyển hóa các hợp chất có hại với môi trường, sức khỏe con người như aromatics, benzen thành các dạng hydrocacbon khác không độc hại. Đặc biệt với các Nhà máy lọc dầu không đầu tư phân xưởng xử lý benzen trong xăng nếu không đầu tư phân xưởng isome hóa thì khó có thể giảm hàm lượng benzen trong xăng (thương phẩm) xuống dưới 1% thể tích trong điều kiện chỉ pha trộn xăng bằng các cấu tử nội tại trong nhà máy.

Nguyên liệu sau từ phân xưởng xử lý được sấy khô rồi đưa tới phân xưởng isome hoá. Tại đây, nguyên liệu được trộn với dòng khí hydro tuần hoàn và một phần bổ sung từ phân xưởng reforming. Hỗn hợp nguyên liệu được gia nhiệt bằng các thiết bị trao đổi nhiệt tận dụng nhiệt độ cao của sản phẩm phản ứng và sau đó được gia nhiệt tiếp bằng lò gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp cho phản ứng (nhiệt độ phản ứng thích hợp trong khoảng $95 - 205^\circ\text{C}$). Quá trình isome hoá sử dụng hai lò phản ứng nối tiếp nhau không tuần hoàn hỗn hợp phản ứng và khí hydro (Lead – Lag Reactor). Hỗn hợp ra khỏi lò phản ứng được qua một dãy các thiết bị trao đổi nhiệt để tận dụng nhiệt độ cao của hỗn hợp phản ứng gia nhiệt cho nguyên liệu. Sản phẩm phản ứng sau đó đưa sang tháp ổn định (Stabilizer) để tách các khí hydrocacbon nhẹ ($\text{C}_1\text{-C}_4$), hydro và HCl ra khỏi sản phẩm ở đỉnh tháp và đưa đi xử lý tiếp bằng dung dịch kiềm. Dòng sản phẩm ổn định tách ra ở đáy tháp rồi được đưa tới tháp tách n-hexan (De-Isohexanizer). Tại tháp De-Isohexanizer thành phần n-hexan có trị số octan thấp (26 RONC) được tách ra ở giữa tháp cho quay lại lò phản ứng để chế biến tiếp, các thành phần còn lại được tách ra ở đáy và đỉnh tháp rồi hoà trộn với nhau thành sản phẩm cuối cùng của quá trình isome hoá.

9. Các thiết bị chính trong công nghệ Isome hoá. bao gồm:

- Bộ phận thiết bị phản ứng;
- Bộ phận ổn định sản phẩm và thu gom, xử lý khí;
- Bộ phận phân tách các cấu tử;
- Các thiết bị phụ.

Bộ phận thiết bị phản ứng gồm các thiết bị chính sau: Hai lò phản ứng kiểu đệm xúc tác cố định đặt nối tiếp nhau, các thiết bị trao đổi nhiệt. Bộ phận ổn định sản phẩm thu gom xử lý khí bao gồm một tháp ổn định (Stabilizer) để tách các cấu tử nhẹ (C_4^-) ra khỏi sản phẩm và tháp xử lý khí nhẹ bằng kiềm. Bộ phận thiết bị phụ khác như máy sấy nguyên liệu, máy sấy hydro,...

10. *Nguyên liệu:* Nguyên liệu của quá trình isome hoá là phân đoạn Naphtha nhẹ ($C_5-82^\circ C$) thành phần chủ yếu là hydrocacbon C_5/C_6 và một lượng nhỏ butan, n- C_7 . Tính chất đặc trưng, thành phần hóa học của nguyên liệu và sản phẩm tương ứng thu được của quá trình isome hoá được tóm tắt trong bảng dưới đây.

| Các cấu tử | Hàm lượng trong nguyên liệu (% khối lượng) | Hàm lượng trong sản phẩm (% khối lượng) |
|-------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Iso-pentane | 22 | 41 |
| Normal pentane | 33 | 12 |
| 2,2-Dimethybutane | 1 | 15 |
| 2,3-Dimethybutane | 2 | 5 |
| 2-Methypentane | 12 | 15 |
| 3-Methypentane | 10 | 7 |
| Normal hexane | 20 | 5 |
| Tổng | 100 | 100 |

Xúc tác: Xúc tác sử dụng cho công nghệ isome hoá hiện nay có nhiều loại, tuy nhiên, loại xúc tác sử dụng phổ biến hiện nay là xúc tác Platinium (Pt) với chất mang khác nhau (chất mang có thể là một số loại ô-xyt kim loại, zeolit). Xúc tác cho quá trình isome hoá có thể tái sinh được tuổi thọ xúc tác khoảng 3-4 năm. Đa số các loại xúc tác đang sử dụng hiện nay cần bổ sung một lượng nhỏ clo để duy trì hoạt tính của xúc tác.

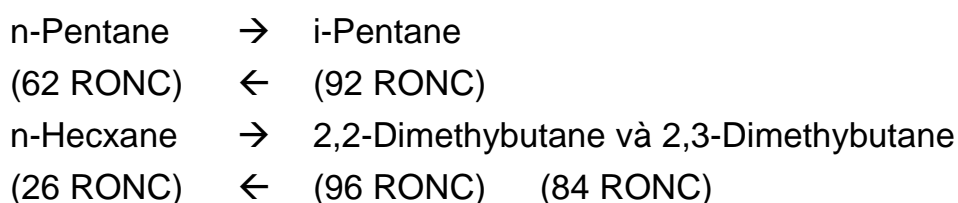
Sản phẩm và ứng dụng: Tính chất sản phẩm của quá trình isome hoá phụ thuộc vào nhiều yếu tố: tính chất nguyên liệu ban đầu, loại xúc tác và thời gian sử dụng, vận tốc thể tích (LHSV), nhiệt độ và áp suất phản ứng. Phân đoạn pentane trong sản phẩm isomerate có khoảng 75-80% khối lượng iso-pentane,

phân đoạn hexane có khoảng 86-90% khối lượng iso-hexane. Với sơ đồ công nghệ không tách và quay vòng n-paraffins (n-pentane và n-hexane) thì trị số octane đạt khoảng 82-84 RON, nếu cả n-pentane và n-hexane được tách và cho quay vòng lại lò phản ứng thì trị số octane của sản phẩm có thể đạt tới 87-93 RON. Sản phẩm isomerase không còn chứa benzen, olefins và aromatics vì vậy là cấu tử pha xăng lý tưởng. Với thành phần Isomerase có được, Nhà máy lọc dầu có thể tự pha được xăng chất lượng cao mà không cần phải nhập cấu tử từ bên ngoài. Tính chất cơ bản sản phẩm quá trình isome được đưa ra ở bảng dưới đây:

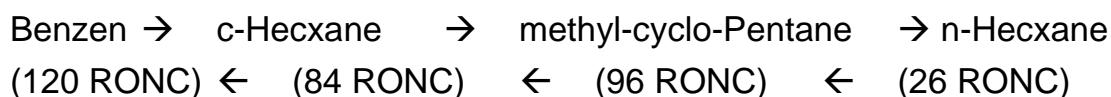
| TT | Tính chất | Đơn vị đo | Giá trị |
|----|----------------------------------------------------|--------------------|-----------|
| 1 | C ₅ ⁺ | RON | 82÷93 |
| 2 | Tỷ trọng | - | 0,65÷0,66 |
| 3 | Aromatics | % TT lỏng | 0 |
| 4 | Benzen | % TT lỏng | 0 |
| 5 | Olefins | % TT lỏng | 0 |
| 6 | Sulfur (max) | ppm | 1 |
| 7 | Áp suất hơi bão hoà (C ₅ ⁺) | Kg/cm ² | 0,75÷0,83 |

11. Quá trình isome hoá xảy ra các phản ứng chuyển hoá các paraffins mạch thẳng thành các paraffins mạch nhánh, chuyển hoá các hợp chất Benzen, Aromatics thành các dạng hydrocacbon khác. Các phản ứng chính của quá trình isome hoá có thể được tóm tắt như sau:

Phản ứng isome hoá:



Phản ứng khử Benzen và Aromatics:



Các phản ứng trên đều là các phản ứng toả nhiệt, sản phẩm phụ thuộc vào điều kiện cân bằng nhiệt động. Ở điều kiện nhiệt độ thấp thích hợp cho tạo ra các sản phẩm mong muốn.

Điều kiện công nghệ thích hợp cho quá trình isome hoá (với các xúc tác thông dụng hiện nay) như sau: Nhiệt độ phản ứng trong khoảng 95÷205⁰C, áp suất 17÷34Kg/cm², tỷ lệ phần mol hydro/hydrocacbon 0,05:1, vận tốc thể tích (LHSV) trong khoảng 1-2 h⁻¹.

12. Tháp De-isohexanizer trong sơ đồ công nghệ quá trình isome hoá Naphtha nhẹ có nhiệm vụ tách thành phần n-hexan có trị số octan thấp (26 RONC) rồi đưa quay lại lò phản ứng để chế biến tiếp. Mục đích quá trình này là để nâng cao trị số octan của isomere nhờ đó nâng cao được trị số octan của xăng thương phẩm.

13. Sơ đồ công nghệ của quá trình xử lý phân đoạn trung bình cần được minh họa như hình H-1.50 của giáo trình này. Về nguyên lý, quá trình xử lý phân đoạn chưng cất trung bình tương tự như quá trình xử lý Naphtha bằng hydro. Tuy nhiên, do quá trình xử lý phân đoạn trung bình có nhiều thành phần là sản phẩm của quá trình cracking chứa nhiều olefins, vì vậy, ngoài chức năng loại các tạp chất có hại, quá trình xử lý phân đoạn trung bình bằng hydro còn phải bão hòa olefins để tăng ổn định ô-xy hoá.

Mô tả quá trình: Nguyên liệu từ bể chứa hoặc đưa trực tiếp từ các phân xưởng CDU, VDU và FCC tới bình chứa nguyên liệu của phân xưởng xử lý phân đoạn trung bình bằng hydro (sau đây gọi tắt là GO-HDT). Bình chứa nguyên liệu có chức năng ổn định dòng chảy tách một số tạp chất kéo theo. Nguyên liệu từ bình chứa sau đó được bơm tới bộ phận thiết bị phản ứng. Tại bộ phận này, nguyên liệu được trộn với dòng khí hydro rồi đưa qua các thiết bị trao đổi nhiệt để nâng nhiệt độ của nguyên liệu tới giá trị thích hợp trước khi đưa vào lò phản ứng.

Hỗn hợp sản phẩm sau khi đi ra khỏi lò phản ứng được trao đổi với dòng nguyên liệu có nhiệt độ thấp để làm nguội sản phẩm và tăng nhiệt độ của nguyên liệu. Dòng sản phẩm phản ứng sau đó được đưa tới thiết bị phân tách cao áp nóng. Tại thiết bị tách cao áp, hydrocacbon lỏng được tách ra ở đáy bình rồi đưa tới tháp chưng cất, khí hydrocacbon, hydro và một số tạp chất được tách ra ở đỉnh sau đó được làm mát, ngưng tụ một phần rồi đưa tới bình tách nguội. Tại bình tách nguội hydrocacbon ngưng tụ được đưa tới tháp chưng cất, khí không ngưng được máy nén tuần hoàn trở lại lò phản ứng cùng nguyên liệu.

14. Quá trình xử lý GO/LCO bằng hydro được chia thành hai bộ phận chính:

- Bộ phận thiết bị phản ứng;
- Bộ phận ổn định và phân tách sản phẩm

Bộ phận phản ứng bao gồm: Bình chứa nguyên liệu, lò gia nhiệt nguyên liệu, lò phản ứng, bình phân tách cao áp và thấp áp, máy nén khí tuần hoàn và các thiết bị trao đổi nhiệt.

Bộ phận ổn định và phân tách sản phẩm bao gồm: tháp chưng cất để tách hydrocacbon nhẹ ra ở đỉnh và GO ra ở đáy tháp. GO ở đáy tháp còn chứa nước, vì vậy cần được đem đi sấy chân không để tách nước (Phần thiết bị sấy không trình bày trong sơ đồ).

15. *Nguyên liệu:* Nguyên liệu của quá trình xử lý GO/LCO là phân đoạn chưng cất trung bình từ các phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển (bao gồm phân đoạn nặng và nhẹ), phân xưởng chưng cất ở áp suất chân không và phân đoạn dầu nhẹ tuần hoàn (Light Cycle Oil) của quá trình cracking xúc tác cận.

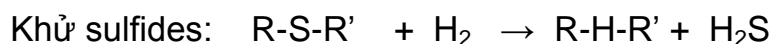
Xúc tác: Xúc tác cho quá trình xử lý bằng hydro rất đa dạng tùy theo dạng nguyên liệu và mục đích quá trình. Nhìn chung, xúc tác cho quá trình xử lý bằng hydro là các kim loại Cobalt (Co), Molybdenum (Mo), Nikel (Ni) Vônphram (W), trên nền chất mang ô-xit nhôm và các loại ô xít kim loại. Xúc tác được sử dụng phổ biến nhất hiện nay cho quá trình xử lý GO là xúc tác Ni-Mo/Al₂O₃ và Co-Mo/Al₂O₃ do các xúc tác này chứng tỏ được độ chọn lọc cao, dễ tái sinh và khả năng chịu các chất gây ngộ độc xúc tác cao.

Nếu mục đích loại bỏ hợp chất Ni-tơ và no hoá các olefins là chính thì xúc tác gồm các thành phần Ni-Mo-Co/Al₂O₃ hoặc Ni-Mo/Al₂O₃ có hiệu quả cao hơn, ngược lại khi mục đích loại bỏ lưu huỳnh là chính thì sử dụng xúc tác Co-Mo/Al₂O₃ thích hợp hơn và giảm lượng hydro tiêu thụ. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng tất cả các loại xúc tác này đều có khả năng loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh và Ni-tơ. Tùy theo tính chất nguyên liệu ban đầu và mục đích quá trình mà loại xúc tác cụ thể được sử dụng. Ngoài thành phần của xúc tác, cấu trúc của xúc tác cũng ảnh hưởng lớn tới hoạt tính của xúc tác. Xúc tác cho quá trình xử lý GO/LO được sử dụng phổ biến hiện nay có tuổi thọ trung bình khoảng 5-6 năm và sau 2- 3 năm vận hành cần phải được tái sinh. Việc tái sinh xúc tác có thể tiến hành tại chỗ hoặc chuyển tới thiết bị tái sinh xúc tác chuyên dụng.

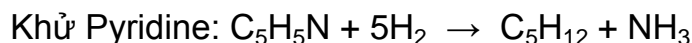
Tính chất sản phẩm và ứng dụng. Sản phẩm của quá trình xử lý GO/LCO là phân đoạn chưng cất trung bình có chất lượng tốt để pha trộn Diesel thương phẩm cao cấp. Phân đoạn này sau khi được xử lý bằng hydro loại bỏ được các tạp chất có hại cho sức khỏe và môi trường (hợp chất lưu huỳnh, ni-tơ và các hợp chất chứa ô-xy), các Olefins và Aromatics được bão hoà. Do vậy, sản phẩm Diesel được pha trộn bằng phân đoạn này ngoài việc đáp ứng được các chỉ tiêu quan trọng khác còn đảm bảo được độ ổn định màu, độ ổn định ô-xy hoá cao trong quá trình tàng trữ, vận chuyển. Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm sau xử lý có thể đạt dưới 10ppm khối lượng, hàm lượng ni-tơ có thể đạt dưới 150ppm khối lượng.

16. Các phản ứng chính diễn ra trong quá trình xử lý GO bằng hydro được tóm tắt như sau:

- Phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh:



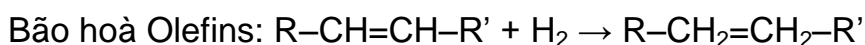
- Phản ứng khử các hợp chất Ni-tơ:



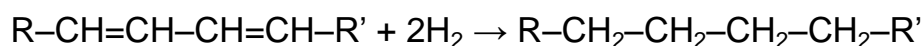
- Khử hợp chất ô-xy:



- Phản ứng bão hoà các Olefins (no hoá):

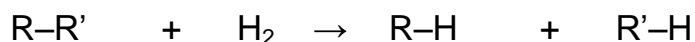


Bão hoà Diolefins:



- Khử các hợp chất Halogen: $RCI + H_2 \rightarrow RH + HCl$

Ngoài các phản ứng chính trên quá trình xử lý phân đoạn GO bằng hydro còn xảy ra phản ứng cracking các hydrocacbon nặng theo phản ứng:



Điều kiện công nghệ thích hợp cho quá trình xử lý GO bằng hydro là: nhiệt độ trong khoảng 330÷370⁰C; áp suất tiến hành trong khoảng 60÷75Kg/cm², tốc độ thể tích dòng (LHSV) trong khoảng 2÷4 h⁻¹.

17. Phân đoạn chưng cất trung bình thường chứa nhiều tạp chất (lưu huỳnh, ni-tơ), ngoài ra một số phân đoạn của quá trình cracking cũng được đưa tới xử lý tại phân xưởng này. Phân đoạn từ phân xưởng cracking ngoài việc chứa nhiều tạp chất còn chứa nhiều olefins làm giảm độ ổn định màu và ổn định ôxy hoá. Chính vì vậy, để phân đoạn này có đủ chất lượng để pha trộn sản phẩm diesel cao cấp cần phải tiến hành xử lý để loại bỏ các tạp chất này. Phương pháp xử lý thích hợp nhất để loại bỏ được tất cả các dạng tạp chất này là xử lý bằng hydro. Phương pháp ngọt hoá chỉ được sử dụng để tách các tạp chất lưu huỳnh không có khả năng loại bỏ các dạng tạp chất khác như ni-tơ, olefins, chính vì vậy mà phương pháp này không thích hợp để xử lý phân đoạn chưng cất trung bình.

18. Ngoài dạng thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, lớp xúc tác cố định, lớp xúc tác chuyển động được sử dụng phổ biến, trong ngành công nghiệp chế biến còn sử dụng các dạng thiết bị phản ứng đặc biệt khác như thiết bị phản ứng tiếp xúc

kiểu màng, thiết bị phản ứng kiểu ống, thiết bị phản ứng nằm ngang có thiết bị khuấy,...

Thiết bị phản ứng kiểu ống: Một số thiết bị phản ứng kiểu ống với bộ khuấy trộn thủy lực (dùng bơm khuấy tuần hoàn) để nâng cao khả năng trộn hỗn hợp phản ứng và khả năng trao đổi nhiệt. Dạng thiết bị này thường dùng cho các phản ứng dị pha, phản ứng tỏa nhiệt lớn. Một số công nghệ hoá dầu áp dụng kiểu thiết bị phản ứng này như quá trình tổng hợp polypropylene,... Thiết bị phản ứng kiểu ống có ưu điểm về mặt trao đổi nhiệt nhưng chiếm nhiều không gian hơn so với lò phản ứng thể tích.

Thiết bị phản ứng kiểu nằm ngang có thiết bị khuấy: Thiết bị này thích hợp cho quá trình phản ứng dị pha có sự tham gia của pha rắn. Các hạt rắn dễ bị lắng đọng, vì vậy cần phải có sự khuấy trộn liên tục để đảm bảo sự tiếp xúc tốt giữa các pha tham gia phản ứng. Thiết bị phản ứng kiểu này thích hợp cho quá trình phản ứng có độ nhớt cao, hoạt động liên tục.

Thiết bị phản ứng kiểu màng: Thiết bị phản ứng tiếp xúc kiểu màng điển hình là dạng thiết bị phản ứng tiếp xúc màng bó sợi sử dụng trong công nghệ xử lý lưu huỳnh (ngọt hóa) sử dụng công nghệ của Nhà bản quyền Merichem (Hoa Kỳ).

BÀI 2

1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm được minh họa như trong hình H-2.2A và H-2.2B. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm hoạt động theo nguyên tắc trao đổi nhiệt gián tiếp giữa hai lưu thể chuyển động bên trong và bên ngoài ống trao đổi nhiệt. Để tăng cường hiệu quả trao đổi nhiệt, người ta tạo ra chiều chuyển động của lưu thể trong và ngoài ống theo phương vuông góc hoặc chéo dòng. Để phân phối lưu thể trong và ngoài ống người ta tạo ra hai khoang để phân phối lưu chất trong và ngoài ống khác nhau. Lưu chất chảy ngoài ống được chứa trong vỏ trụ (Shell) còn lưu chất chảy trong lòng ống được chứa khoang đầu và trong lòng ống. Toàn bộ bó ống được đặt trong vỏ hình trụ.

2. Có nhiều phương pháp phân chia thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm, tuy nhiên trong thực tế, các tiêu chuẩn áp dụng cho sản xuất thiết bị này (như TEMA, API...) thường căn cứ theo cấu tạo và kiểu dòng chảy của khoang vỏ (Shell), khoang đầu (Head) để phân chia thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm thành các dạng khác nhau.

3. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm mặc dù có mật độ trao đổi nhiệt không cao nhưng vẫn được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp nói chung cũng như trong công nghiệp chế biến dầu khí nói riêng là nhờ một số yếu tố:

- Thiết bị này có kết cấu rất đa dạng làm việc được ở hầu hết các môi trường làm việc, đặc biệt là các môi trường có nhiệt độ áp suất cao mà nhiều dạng thiết bị trao đổi nhiệt khác không đáp ứng được.
- Hệ thống tiêu chuẩn áp dụng cho thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm tương đối hoàn thiện, thông dụng và được chấp nhận bởi nhiều nhà thiết kế, chế tạo vì vậy rất thuận lợi cho quá trình thiết kế, chế tạo.
- Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm có kết cấu đơn giản chế tạo hàng loạt, giá thành không cao;
- Vận hành, bảo dưỡng đơn giản.

4. Vách ngăn dòng trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm có mục đích thay đổi chế độ chảy của lưu thể phía ngoài ống phù hợp với chế độ hoạt động và tính chất của lưu thể. Vách ngăn còn có tác dụng thay đổi chiều chuyển động của lưu thể ngoài ống nâng cao hiệu quả quá trình trao đổi nhiệt. Về mặt cơ khí, vách ngăn có chức năng hình thành cơ cấu để định vị ống trao đổi nhiệt ở vị trí thích hợp khi lắp đặt cũng như khi vận hành và giữ cho bó ống không bị rung do sự chuyển động xoáy của lưu chất. Một số dạng vách ngăn thông dụng (trình bày như hình vẽ H-2.8 A, B, C của giáo trình). Các vách ngăn đơn được sử dụng trong những trường hợp yêu cầu về tổn thất áp suất không quá quan trọng, tốc độ lưu thể thấp. Vách ngăn kép được sử dụng khi yêu cầu về tổn thất áp suất trong thiết bị thấp.

5. Cấu tạo của một số dạng thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm theo phân loại của tiêu chuẩn TEMA cần trình bày như các hình H-2.10 trong giáo trình này. Tóm tắt ứng dụng của các loại này như sau:

- Loại có hai khoang cho dòng chảy trong ống với một đầu ống di chuyển tự do (floating head) cấu tạo mô tả như hình H-2.10A: sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch lớn
- Loại có chùm ống cố định với hai dòng chảy (cho lưu thể ngoài ống), cấu tạo mô tả như hình H-2.10B: được sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch không lớn, tốc độ lưu thể phía ngoài ống cần được kiểm soát ở mức thấp .
- Loại có chùm ống cố định với vành bù giãn nở nhiệt có cấu tạo mô tả như hình H-2.10C: Loại này được lắp đặt theo phương thẳng đứng, sử dụng cho trường hợp hai lưu thể có nhiệt độ chênh lệch lớn, thường dùng cho quá trình ngưng tụ .
- Loại có hai khoang cho dòng chảy trong ống với một đầu ống di chuyển tự do (floating head) có cấu tạo mô tả như hình H-2.10D: Loại này được

sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch lớn. Tuy nhiên, loại này được bít kín bằng hộp đệm do vậy không sử dụng được trong điều kiện lưu thể chảy trong ống có áp suất cao.

- Loại có ống trao đổi nhiệt hình chữ U với hai khoang lưu thể chảy ngoài ống có cấu tạo mô tả như hình H-2.10E: Loại này được sử dụng cho trường hợp nhiệt độ giữa hai lưu thể chênh lệch lớn, tốc độ lưu thể chảy ngoài ống cần được tăng tốc độ.
- Loại “ấm đun” (Kettle) có cấu tạo mô tả như hình H-2.10F: Loại này thường được sử dụng để gia nhiệt hoặc trao đổi nhiệt có quá trình ngưng tụ.

6. Nguyên nhân gây ứng suất nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm:

Các lưu thể chuyển động trong thiết bị trao đổi nhiệt thường có nhiệt độ khác nhau tương đối lớn, vì vậy mà nhiệt độ của các bộ phận, chi tiết của thiết bị trao đổi nhiệt tiếp xúc với các lưu thể này cũng khác xa nhau nhiều, đặc biệt là giữa các ống trao đổi nhiệt và vỏ thiết bị. Nhiệt độ của các bộ phận, chi tiết trong thiết bị khác nhau, do đó, độ giãn nở nhiệt của các phần này cũng khác nhau, dẫn đến sự di chuyển tương đối so với vị trí ban đầu và sinh ra các ứng suất dư cục bộ. Đây chính là nguyên nhân gây ra ứng suất nhiệt trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm. Để khắc phục hiện tượng này người ta đưa ra các giải pháp sau:

Tạo vành bù giãn nở nhiệt trên vỏ bình

Giải pháp thường áp dụng để khắc phục vấn đề giãn nở nhiệt không đồng đều là tạo ra một vành bù giãn nở nhiệt trên vỏ của thiết bị trao đổi nhiệt (cấu tạo trình bày như hình H-2.10C). Tuy nhiên, kết cấu này chỉ thích hợp với các thiết bị trao đổi nhiệt có kích thước nhỏ và vỏ bình hoạt động trong điều kiện áp suất thấp.

Ống trao đổi nhiệt hình chữ U

Một giải pháp khác để khắc phục hiện tượng giãn nở nhiệt không đều giữa chùm ống và vỏ thiết bị trao đổi nhiệt là sử dụng ống trao đổi nhiệt hình chữ U (cấu tạo mô tả như hình H-2.10E). Kết cấu này cho phép chùm ống và thân thiết bị giãn nở một cách độc lập nhau nhờ đó không gây ra ứng suất dư do sự co kéo giữa các phần này. Tuy nhiên, kết cấu này có một số hạn chế như không cho phép thay thế một cách riêng rẽ các ống trao đổi nhiệt, không vệ sinh được đoạn cong của ống khi bảo dưỡng, điều này không thể chấp nhận trong một số ứng dụng.

Đầu ống tự do

Để giải quyết vấn đề giãn nở nhiệt không đồng đều, kết cấu chùm ống một đầu được ngòam chặt cùng vỏ thiết bị còn đầu kia của chùm ống được thả tự do. Kết cấu đơn giản nhất của thiết bị kiểu này là mặt sàng ống đầu tự do và mặt bích đầu ống phải đủ nhỏ để chuyển động tự do trong lòng vỏ thiết bị. Kết cấu kiểu này cho phép dễ dàng làm sạch lòng ống và thay thế các ống một cách độc lập mà không cần phải đưa chùm ống ra khỏi vỏ thiết bị. Tuy nhiên, kết cấu này có nhược điểm là số ống trong thiết bị bị giảm đi so với thiết bị khác có cùng đường kính vỏ. Một số dạng thiết bị có đầu di chuyển tự do với khoang đầu ống hoàn toàn nằm ở bên ngoài vỏ ống được đưa vào sử dụng. Để bít kín, giữa đầu thả nổi của chùm ống và vỏ có một hộp đệm. Dạng kết cấu này có ưu điểm chỉ có một kết cấu khoang đầu. Tuy nhiên, nó có nhược điểm là dễ bị rò rỉ lưu chất ra môi trường bên ngoài nếu thiết bị hoạt động ở điều kiện áp suất cao.

7. Hiện tượng rung động chùm ống của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm là do lực tác động không đều nhau theo thời gian vào ống. Có nhiều lực tác động vào ống tuy nhiên, thông thường là do động năng dòng lưu thể chuyển động vuông góc với chùm ống gây ra. Lực tác động này chỉ trở lên nguy hiểm khi tần số lực tác dụng trùng với tần số cộng hưởng của thiết bị.

8. Hậu quả của hiện tượng rung động ống là rất nghiêm trọng. Sự rung động của ống dẫn đến hiện tượng lõ các vách ngăn sẽ dần dần sẽ cắt đứt ống tại vị trí tiếp xúc. Các ống va đập lẫn nhau dẫn đến nóng dần khỏi sàng ống, ứng suất bên mỗi vượt quá giới hạn cho phép, bó ống sẽ dần bị lỏng lẻo và đẩy nhanh quá trình ăn mòn.

Hiện nay những cơ sở khoa học để xác định chính xác cấu hình của thiết bị để tránh hiện tượng rung còn chưa được hoàn thiện. Vì vậy, trong thực tế chỉ có hai giải pháp hiệu quả để giải quyết vấn đề này là tăng cường độ cứng cho chùm ứng tới mức tối đa có thể (giảm khoảng cách giữa các vách ngăn) và giữ tốc độ dòng chảy ở mức độ thấp.

9. Nguyên tắc bố trí dòng chảy trong thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm: Về nguyên tắc, hai lưu thể tham gia quá trình trao đổi nhiệt trong thiết bị ống chùm có thể bố trí chảy phía trong hay phía ngoài ống đều có thể chấp nhận được. Tuy nhiên, việc lựa chọn dòng chảy của các lưu thể ảnh hưởng nhiều đến yếu tố kinh tế, vì vậy, người ta dựa vào một số thông số làm cơ sở để bố trí dòng chảy của lưu thể trong thiết bị:

Áp suất cao

Nếu một trong hai lưu thể có áp suất cao thì lưu thể này được bố trí chảy trong lòng ống trao đổi nhiệt. Nhờ cách bố trí này, chỉ có ống và phần bít kín

liên quan đến dòng chảy trong ống được thiết kế để chịu được áp suất cao còn vỏ thiết bị được thiết kế ở điều kiện ít khắc nghiệt hơn.

Ăn mòn

Tính ăn mòn của lưu thể quyết định sự lựa chọn vật liệu chế tạo thiết bị nhiều hơn là vấn đề thiết kế. Các hợp kim chống ăn mòn thường đắt hơn so với các kim loại thường, vì vậy, lưu thể có tính ăn mòn được bố trí chảy phía trong ống để vỏ thiết bị không phải chế tạo bằng vật liệu chống ăn mòn nhờ đó giảm được chi phí chế tạo thiết bị.

Đóng cặn

Trong quá trình hoạt động, các chất cặn bẩn trong lưu thể sẽ đóng cặn lại trên thành thiết bị lưu thể đi qua. Một số giải pháp được đưa ra trong thực tế để giảm thiểu khả năng đóng cặn của lưu thể:

- Không để vùng chết trong thiết bị, tăng tốc độ dòng chảy;
- Bố trí dòng lưu thể dễ đóng cặn chảy phía trong ống, phía vỏ có các cửa để rửa và thu cặn nếu lưu thể có khả năng đóng cặn cao chảy phía ngoài ống.

Lưu thể có hệ số truyền nhiệt thấp

Nếu một lưu thể vốn có hệ số truyền nhiệt thấp (các chất khí áp suất thấp hoặc chất lỏng có độ nhớt cao) thì lưu thể này thường được bố trí chảy phía ngoài ống để trong một số trường hợp có thể sử dụng ống có cánh tăng cường bề mặt nhờ đó giảm được kích thước thiết bị, giá thành chế tạo.

10. Nguyên tắc hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản là tạo ra các dòng chảy của các lưu thể ngược chiều nhau trong trên bề mặt của các tấm trao đổi nhiệt để tăng cường quá trình truyền nhiệt. Các tấm trao đổi nhiệt khi ép chặt vào nhau hình thành các khe hẹp để cho các lưu thể đi xen kẽ nhau. Trong một thiết bị trao đổi nhiệt có thể bố trí một dòng chảy đơn (hướng chảy của một lưu thể trong thiết bị khi đi qua các tấm chỉ theo một hướng (trình bày hình H-2.16 A) hoặc dòng chảy kép (dòng chảy của lưu thể trong thiết bị có thể phân thành nhiều hướng-trình bày minh họa như hình H-2.16 B). Theo mỗi hướng chảy của một lưu thể lại bao gồm nhiều dòng song song nhau. Sơ đồ nguyên lý hoạt động chung của thiết bị trao đổi nhiệt và dòng chảy của các lưu thể trong thiết bị trao đổi nhiệt dạng khung bản cần được trình bày theo các hình vẽ H-2.14, H-2.15 và H-2.16 của giáo trình này.

Dòng chảy của các lưu thể trên bề mặt tấm trao đổi nhiệt có thể được phân bố đồng đều (trình bày theo hình H-2.15A) hoặc cũng có thể được phân

bố không đều nhau (trình bày theo hình H-2.15B) tùy thuộc vào khả năng đóng cặn của các lưu thể.

11. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản bao gồm các bộ phận chính:

- Phần khung;
- Phần bề mặt trao đổi nhiệt.

Cấu tạo chung của thiết bị cần được trình bày như hình vẽ H-2.12 A của giáo trình này. Cấu tạo cụ thể của các bộ phận tóm tắt như sau:

Phần khung

Phần khung thiết bị có nhiệm vụ nâng đỡ toàn bộ các tấm trao đổi nhiệt, lượng chất lỏng chứa trong thiết bị và tạo ra kết cấu để định vị và ép chặt các tấm trao đổi nhiệt vào nhau thành một khối các tấm trao đổi nhiệt vững chắc không cho các lưu thể rò rỉ ra bên ngoài. Khung thiết bị bao gồm các chi tiết chính sau: đầu cố định, đầu di động, khung đỡ, các thanh đỡ và định vị tấm trao đổi nhiệt phía dưới và phía trên, các thanh bu lông để xiết chặt các tấm trao đổi nhiệt áp sát vào nhau.

Phần bề mặt trao đổi nhiệt

Bề mặt trao đổi nhiệt bao gồm nhiều tấm kim loại mỏng được dập gân xếp liền nhau. Chiều của các gân dập trên các tấm trao đổi nhiệt không có hướng đồng nhất để tránh tạo ra các vùng chết và hạn chế tối đa hiện tượng đóng cặn. Các tấm kim loại dập gân này cấu thành một tấm trao đổi nhiệt, các tấm trao đổi nhiệt được ghép lại với nhau tạo thành không gian rỗng giữa hai tấm. Lưu thể đi trong các khe hẹp này và quá trình truyền nhiệt xảy ra qua bề mặt các tấm trao đổi nhiệt này. Để các lưu thể không trộn lẫn vào nhau và rò rỉ ra môi trường giữa hai tấm trao đổi nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu khung bản có một vòng đệm bít kín. Cấu tạo của tấm trao đổi nhiệt được cần được mô tả theo các hình H-2.13A, B, C, D của giáo trình này.

12. Thiết bị trao đổi nhiệt khung bản được ứng dụng chủ yếu trong các quá trình:

- Quá trình trao đổi nhiệt pha lỏng- lỏng
- Quá trình ngưng tụ;
- Quá trình bay hơi.

Trong công nghiệp chế biến dầu khí thiết bị này được sử dụng làm mát sản phẩm Kerosene, Isoparaffin,...

Giới hạn điều kiện hoạt động

Giới hạn điều kiện hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt khung bản có sự khác biệt đôi chút giữa các nhà chế tạo. Tuy nhiên thông thường nhiệt độ vận

hành thiết bị trong khoảng -35°C - $+ 200^{\circ}\text{C}$. Áp suất hoạt động có thể đạt tới $14\text{Kg}/\text{cm}^2$. Diện tích trao đổi nhiệt của một tấm dao động trong khoảng $0,02\text{ m}^2$ đến $4,45\text{ m}^2$. Lưu lượng của lưu thể có thể đạt tới $3500\text{m}^3/\text{giờ}$ đối với thiết bị tiêu chuẩn và có thể đạt tới $5000\text{m}^3/\text{giờ}$ cho thiết bị có hai cửa dẫn lưu thể vào.

13. Nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín là tạo ra các dòng chảy vuông góc với nhau của hai lưu thể tham gia quá trình trao đổi nhiệt trong các khe hẹp liền kề. Quá trình trao đổi nhiệt được thực hiện qua bức tường kim loại mỏng. Các khe hẹp dẫn các lưu thể được bố trí xen kẽ nhau được hình thành nhờ các tấm trao đổi nhiệt mỏng ép chặt và liên kết lại với nhau bằng phương pháp hàn đặc biệt để tạo độ chính xác cao.

Để nâng cao hiệu quả quá trình trao đổi nhiệt và giảm thiểu lượng cặn đóng trên thành thiết bị, dòng chảy của các lưu thể trong lõi trao đổi nhiệt được phân ra nhiều ngăn và dòng chảy trong từng ngăn này đảo chiều liên tục nhờ các vách ngăn dòng lắp giữa các cạnh bên và lõi trao đổi nhiệt. Mỗi một ngăn bao gồm nhiều khe hẹp song song nhau. Nguyên lý hoạt động và dòng chảy trong thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín cần được minh họa như trong các hình vẽ H-2.19 và H-2.22. của giáo trình này.

14. Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín bao gồm các phần chính sau đây:

- Phần khối lõi trao đổi nhiệt;
- Phần khung;
- Các phụ kiện.

Sơ đồ cấu tạo chung của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu tấm bản hàn kín cần được minh họa như hình vẽ H-2-19 của giáo trình này.

Phần khối lõi trao đổi nhiệt được xem là trái tim của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín, phần này bao gồm các chi tiết:

- Khối tấm trao đổi nhiệt (bao gồm các tấm trao đổi nhiệt được xấp xếp theo một trình tự, ép chặt lại và hàn trên thiết bị hàn đặc biệt có độ chính xác cao);
- Tấm phủ trên và phía dưới khối tấm trao đổi nhiệt;
- Thanh lót ngoài trụ đỡ (Column Liner)

Phần khung của thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín gồm các bộ phận chính sau:

- Nắp đậy phía trên;
- Nắp đậy dưới;
- Trụ đỡ;
- Các nắp cạnh bên;

- Các phụ kiện.

Cấu tạo chi tiết của phần khung thiết bị cần được được minh họa như trong các hình vẽ H-2.21 A, H-2.21 B và H-2.19 của giáo trình này.

15. Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín có khoảng ứng dụng rộng rãi đặc biệt là quá trình gia nhiệt và làm mát như:

- Quá trình trao đổi nhiệt pha lỏng-lỏng
- Quá trình ngưng tụ có kèm theo hoặc không kèm theo quá trình làm mát;
- Quá trình bay hơi;
- Gia nhiệt đáy tháp (reboiler).

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín được chế tạo để hoạt động được trong cả điều kiện hoàn toàn chân không, trong môi trường các tác nhân lạnh.

Phạm vi hoạt động: Thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín có thể hoạt động trong môi trường nhiệt độ lên tới 400°C và áp suất tới $35\text{Kg}/\text{cm}^2$. Thông thường, thiết bị trao đổi nhiệt dạng này được chế tạo với bề mặt trao đổi nhiệt từ $1,5\text{m}^2$ đến 300m^2 .

16. Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfares cũng bao gồm các bộ phận chính sau đây:

- Lõi trao đổi nhiệt;
- Khung thiết bị;
- Các phụ kiện.

Thiết bị này chỉ có phần lõi trao đổi nhiệt có kết cấu khác biệt so với thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản hàn kín. Lõi trao đổi nhiệt gồm các tấm kim loại mỏng được dập định hình và ép lại với nhau rồi hàn lại bằng phương hàn đặc biệt có độ chính xác cao phù hợp với các bản mỏng (hàn laser). Các bản kim loại định hình sau khi hàn lại với nhau sẽ hình thành các ống nhỏ dẫn lưu thể chạy xem kẽ nhau trong lõi trao đổi nhiệt. Hai lưu thể tham gia trao đổi nhiệt từ ống phân phối sẽ đi vào các ống nhỏ theo hướng ngược chiều nhau. Lõi của thiết bị trao đổi nhiệt có bề mặt cắt ngang như mô tả trong hình H-2.24 (cần trình bày hình minh họa).

17. Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfares được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: trong lĩnh vực khai thác dầu khí (ngoài khơi), trong công nghiệp lọc hóa dầu, trong nhà máy điện, công nghiệp lạnh, thực phẩm,...

Thiết bị trao đổi nhiệt tấm hàn Alfares được thiết kế để hoạt động trong khoảng nhiệt độ từ -50°C đến $+350^{\circ}\text{C}$ ở điều kiện áp suất tới $40\text{Kg}/\text{cm}^2$. Thiết bị

được thiết kế để có thể vận chuyển lưu thể trao đổi nhiệt với công suất dòng lên tới $800\text{m}^3/\text{giờ}$.

18. Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn Bavex hoạt động trên nguyên lý trao đổi nhiệt giữa hai lưu thể chuyển động chéo dòng nhau, một lưu thể chảy trong lòng "ống" và một lưu thể chuyển động trong một "bản mỏng" (trình bày minh họa như hình H-2.27C trong giáo trình này) nhờ vậy thiết bị trao đổi nhiệt này tận dụng được những ưu điểm của cả thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản và thiết bị kiểu ống chùm. Dòng chảy trong " bản mỏng" là dòng chảy đơn không phân ngăn, dòng chảy trong "ống" được chia thành nhiều ngăn nhờ tấm phân dòng. Nhờ tấm phân dòng trong thiết bị, dòng chảy trong "ống" di chuyển ríc rắc theo chiều ngược với chiều chuyển động của dòng trong "bản mỏng" (trình bày như hình H-2.26 trong giáo trình này). Nhờ có kết cấu đặc biệt và dòng chuyển động các lưu thể cắt chéo nhau nhiều lần hiệu quả trao đổi nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn Bavex đạt được rất cao.

19. Cũng như các thiết bị trao đổi nhiệt kiểu hàn khác, thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm và ống gồm các phần chính:

- Phần lõi trao đổi nhiệt;
- Phần vỏ thiết bị.

Sơ đồ cấu tạo và nguyên lý hoạt động thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn phối hợp kiểu tấm và ống trình bày như hình H-2.26 của giáo trình này.

20. Thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu tấm bản và ống được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp nói chung cũng như trong công nghiệp chế biến nói riêng. Các lĩnh vực chủ yếu được sử dụng là:

- Tận dụng nguồn nhiệt thải;
- Thiết bị siêu lạnh (trong sản xuất ni-tơ lỏng, bảo quản khí hóa lỏng);
- Các lưu thể trao đổi nhiệt có tính ăn mòn cao;
- Thiết bị làm mát nước tuần hoàn bằng nước biển (rất quan trọng đối với các Nhà máy lọc hóa dầu đặt cạnh biển).

Phạm vi và chế độ hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kiểu này rất rộng. Tùy thuộc vào kim loại chế tạo tấm trao đổi nhiệt mà thiết bị trao đổi nhiệt dạng hàn kết hợp kiểu bản và ống có thể hoạt động ở điều kiện nhiệt độ từ $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ tới $+900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Áp suất hoạt động dòng chảy phía khe hẹp có thể đạt tới $60\text{Kg}/\text{cm}^2$ tùy thuộc vào tính chất vật liệu, bề dày và kiểu định hình của tấm trao đổi nhiệt.

21. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc hoạt động theo nguyên lý trao đổi nhiệt ngược dòng. Hai lưu thể tham gia trao đổi nhiệt được bố trí chuyển động ngược chiều nhau trong các kênh hình xoáy tròn ốc trong đó một lưu thể chuyển động

từ phía tâm thiết bị ra phía ngoài còn lưu thể khác chuyển động từ phía ngoài vào tâm thiết bị rồi đi ra khỏi thiết bị ở nắp hay đáy thiết bị tùy thuộc vào kết cấu cụ thể. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc có khả năng tự làm sạch. Với kết cấu kênh dẫn lưu thể nhẵn cong đều làm cho xu thế đóng cặn trên thành tấm trao đổi nhiệt rất thấp. Bất kỳ vị trí nào trên kênh dẫn nếu xuất hiện hiện tượng đóng cặn cục bộ sẽ dẫn đến tiết diện của kênh giảm đi và do đó tốc độ của lưu thể qua tiết diện này tăng lên. Khi tốc độ dòng chảy tăng lên sẽ tự cào sạch lớp cặn đóng trên thành kênh dẫn. Khả năng tự làm sạch cho phép giảm được chi phí vận hành thiết bị đặc biệt khi thiết bị được lắp đặt theo phương nằm ngang. Nguyên lý hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt cần trình bày minh họa như hình H-2.29 của giáo trình này.

22. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc bao gồm các phần chính sau:

- Phần lõi trao đổi nhiệt;
- Thân thiết bị.

Lõi trao đổi nhiệt của thiết bị dạng xoáy lốc được quấn từ hai tấm kim loại mỏng phẳng, các kim loại này phải có khả năng gia công nguội và có thể hàn được như thép các bon, thép không rỉ, titanium và thép hợp kim trong trường hợp thiết bị làm việc trong môi trường có tính ăn mòn cao (cấu tạo cần trình bày như hình H-2.30 trong giáo trình này).

Thân thiết bị trao đổi nhiệt gồm có: Vỏ chứa lõi trao đổi nhiệt, nắp đậy và chân đỡ thiết bị.

23. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu xoáy lốc được ứng dụng cho tất cả các quá trình trao đổi nhiệt lỏng-lỏng, lỏng-hơi hoặc lỏng-khí. Thiết bị này thích hợp cho các lưu thể có khuynh hướng dễ bị đóng cặn hoặc có lẫn các hạt rắn bên trong lưu thể. Trong công nghiệp chế biến dầu khí, thiết bị trao đổi nhiệt thường được sử dụng để tận dụng nhiệt của các dòng khí thải, trong các phân xưởng xử lý nước thải để kiểm soát nhiệt độ nước thải.

Thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc thông thường có thể hoạt động tới 400°C , loại thiết bị không sử dụng vòng đệm có thể hoạt động ở nhiệt độ tới 850°C . Các thiết bị trao đổi nhiệt xoáy lốc cơ bản được thiết kế hoạt động ở điều kiện áp suất tới 15Kg/cm^2 , trong một số trường hợp đặc biệt thiết bị có thể được thiết kế để hoạt động dưới áp suất tới 30Kg/cm^2 .

24. Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm hoạt động theo nguyên lý trao đổi nhiệt giữa hai lưu thể chuyển động ngược chiều nhau, một lưu thể chuyển động phía trong bản mỏng và một lưu thể chuyển động phía bên ngoài vỏ thiết bị. Dòng lưu thể chuyển động phía trong bản mỏng giống như

trong thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản, còn dòng lưu thể chuyển động phía vỏ có chiều chuyển động và phân dòng như trong thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm. Để hình thành không gian cho lưu thể chuyển động phía bản mỏng, hai tấm kim loại hình tròn được dập gân nổi sau đó hàn mép lại với nhau hình thành kênh kín chứa lưu thể. Lưu thể thứ hai chuyển động phía vỏ sẽ đi vào phần không gian giữa các cặp đĩa hàn kín. Quá trình truyền nhiệt xảy ra tại bề mặt của các đĩa trao đổi nhiệt. Dòng lưu thể chảy phía vỏ thiết bị cũng được phân dòng như thiết bị trao đổi nhiệt kiểu ống chùm để tăng hiệu quả quá trình truyền nhiệt. Để minh họa cần trình bày hình vẽ như hình H-2.35 trong giáo trình này.

25. Thiết bị trao đổi nhiệt phối hợp tấm bản và ống chùm bao gồm hai phần chính:

- Phần lõi trao đổi nhiệt (tấm bản);
- Phần vỏ.

Cấu tạo phần vỏ: Phần vỏ thiết bị trao đổi nhiệt này bao gồm hai bộ phận chính: Phần thân hình trụ dài có nắp kín hai đầu và các vách ngăn dòng. Vỏ thiết bị có chức năng chính: Chứa và định hướng dòng lưu thể chuyển động phía vỏ; chứa lõi trao đổi nhiệt. Vỏ thiết bị có thể là kết cấu hàn hoặc gắn mặt bích nhằm thuận lợi cho việc vệ sinh thiết bị phần vỏ.

Phần lõi trao đổi nhiệt: Lõi trao đổi nhiệt được cấu tạo từ nhiều cặp đĩa trao đổi nhiệt hình tròn hàn kín với nhau từng đôi một. Mỗi cặp đĩa hàn kín này sẽ tạo ra một khoang cho lưu thể chảy trong bản mỏng. Khi các cặp đĩa này được ghép sát lại gần nhau sẽ hình thành khe hẹp cho lưu thể phía vỏ đi qua. Khi các lưu thể chuyển động qua các khe hẹp phía trong bản mỏng và phía ngoài bản mỏng (phía vỏ) quá trình trao đổi nhiệt sẽ diễn ra. Một ống phân phối lưu thể chảy phía trong bản mỏng và một ống thu gom lưu thể này sau khi trao đổi nhiệt được hàn cứng cùng với các cặp đĩa trao đổi nhiệt để hình thành kết cấu lõi trao đổi nhiệt vững chắc. Để tăng cường quá trình trao đổi nhiệt, người ta lắp thêm các vách ngăn dòng chảy của lưu thể chảy phía vỏ. Cần trình bày thêm sơ đồ cấu tạo của thiết bị như hình H-2.35 của giáo trình này.

26. Thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm được sử dụng cho các lưu thể có tính ăn mòn cao như axit mà các thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản truyền thống khác có sử dụng vòng đệm bít kín không dùng được. Thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm được sử dụng cho các quá trình công nghệ sau:

- Gia nhiệt;

- Làm mát (bao gồm cả trong công nghệ siêu lạnh);
- Tận dụng nhiệt thải;
- Quá trình bay hơi và ngưng tụ.

Khoảng hoạt động của thiết bị trao đổi nhiệt kết hợp tấm bản và ống chùm rất rộng và trong điều kiện công nghệ tương đối khắc nghiệt. Thiết bị này có thể hoạt động trong điều kiện nhiệt độ đến 900°C và ở áp suất tới $100\text{Kg}/\text{cm}^2$.

27. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in hoạt động trên nguyên lý trao đổi nhiệt gián tiếp giữa hai lưu thể chuyển động trong các ống dẫn nhỏ. Thiết bị này được cấu tạo từ các bản hợp kim phẳng với đường đi của các dòng lưu thể được khắc bằng máy quang hóa trên các tấm kim loại này. Quá trình chế tạo này tương tự như công nghệ chế tạo bo mạch điện tử. Từ các tấm kim loại được khắc này sẽ hình thành nên các đường đi của các lưu thể trao đổi nhiệt.

28. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in thể hiện được những ưu điểm khi sử dụng ở điều kiện nhiệt độ, áp suất và môi trường ăn mòn cao nơi mà không cho phép sử dụng các thiết bị trao đổi nhiệt tấm bản truyền thống khác. Nhờ thiết kế và kết cấu đặc biệt mà thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in được ứng dụng rất đa dạng: có thể dùng cho nhiều dạng lưu thể khác nhau từ pha lỏng đến pha khí hoặc hỗn hợp hai pha, cấu hình bố trí dòng chảy từ một ngăn cho đến nhiều ngăn, chiều dòng chảy các lưu thể từ kiểu ngược chiều cho đến cùng chiều, chéo dòng hoặc phối hợp các kiểu dòng chảy này với nhau. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp. Trong ngành công nghiệp chế biến dầu khí, thiết bị này được sử dụng làm thiết bị trao đổi nhiệt kiểu nguyên liệu/dòng sản phẩm nóng (để tận dụng nhiệt), các quá tổng hợp nhiên liệu, quá trình khử nước, các quá trình thu hồi hơi nhiên liệu và làm mát các máy nén chế trong công nghệ chế biến khí.

Thiết bị có thể làm việc ở điều kiện áp suất tiêu chuẩn là $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ và hoàn toàn có thể hoạt động trong khoảng áp suất từ $300\div 500\text{Kg}/\text{cm}^2$. Thiết bị này cũng có thể hoạt động trong dải nhiệt độ rất rộng, từ chế độ nhiệt siêu lạnh (-200°C) cho đến $+900^{\circ}\text{C}$.

29. Các nguyên tắc cơ bản tiết kiệm năng lượng tiêu thụ trong nhà máy lọc hóa dầu bao gồm:

Cải thiện chế độ hoạt động của máy móc thiết bị

Chế độ hoạt động của máy móc, thiết bị ảnh hưởng đến năng lượng tiêu thụ của toàn bộ nhà máy. Để giảm năng lượng tiêu thụ, một số nguyên tắc chính được xem xét, áp dụng:

- Giảm tỷ lệ dòng hồi lưu trong các tháp chưng cất;

- Giảm lượng hơi sục;
- Giảm áp suất vận hành thiết bị;
- Giảm tỷ lệ H₂/hydrocacbon;
- Điều chỉnh chế độ hoạt động của các tua bin, máy nén;
- Điều chỉnh tỷ lệ hỗn hợp khí đốt phù hợp;

Cải thiện thiết bị và xúc tác

Kết cấu của thiết bị, xúc tác có ảnh hưởng tương đối nhiều tới năng lượng tiêu thụ, vì vậy, để tiết kiệm năng lượng thì cần phải cải thiện thiết bị và xúc tác sử dụng. Các biện pháp chính là:

- Thay đổi xúc tác để hiệu suất quá trình cao hơn, tiêu hao năng lượng phụ trợ thấp hơn;
- Thay các hệ thống bơm, hệ thống chân không;
- Thay đổi cách bố trí hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt để tận dụng nhiệt một cách hiệu quả hơn;
- Cải thiện lớp cách nhiệt, bảo ôn để giảm nhiệt mất mát.

30. Tận nhiệt từ các dòng công nghệ có nhiệt độ cao mang lại các lợi ích cơ bản: Giảm được năng lượng tiêu thụ cho quá trình gia nhiệt (cho nguyên liệu, dòng công nghệ khác) và năng lượng cho làm mát dòng công nghệ có nhiệt độ cao này. Việc giảm tiêu hao năng lượng không chỉ giảm được chi phí vận hành mà còn có ý nghĩa bảo vệ môi trường to lớn do giảm được lượng khí thải vào môi trường.

31. Đặc điểm của dòng khí có nhiệt độ cao và chứa cấu tử có nhiệt trị cao là ngoài nhiệt năng còn chứa nguồn năng lượng có thể cung cấp nếu đốt cháy hỗn hợp này. Cấu tử chứa trong hỗn hợp này thường là các chất độc hại đối với con người và môi trường (CO, hydrocacbon,...) Chính vì vậy, tận dụng được nguồn năng lượng này không chỉ có ý nghĩa về mặt kinh tế mà còn góp phần bảo vệ môi trường. Để tận dụng nguồn năng lượng này, người ta thường dùng các tua bin tận dụng nhiệt kết hợp với việc đốt hỗn hợp để thu nguồn nhiệt từ các cấu tử trong dòng thải. Nhờ quá trình này mà các chất độc hại được xử lý, nhiệt độ dòng thải giảm xuống.

32. Việc tận dụng nhiệt độ của dòng khí thải lò đốt có nhiệt độ cao có ý nghĩa tương tự như tận dụng dòng công nghệ có nhiệt độ cao là giảm chi phí vận hành và góp phần bảo vệ môi trường. Ngoài ra, việc tận dụng nguồn nhiệt này tránh việc thải một nguồn nhiệt cao vào môi trường gây ra các ảnh hưởng tiêu cực.

33. Có nhiều tiêu chí để lựa chọn dạng thiết bị trao đổi nhiệt, tuy nhiên về cơ bản các tiêu chí chính được xem xét bao gồm:

- Yêu cầu về nhiệt và thủy lực;
- Tính tương thích của vật liệu chế tạo;
- Độ tin cậy vận hành;
- Vấn đề bảo dưỡng;
- Đáp ứng những quy định về an toàn, sức khỏe và môi trường;
- Giá thành thiết bị.

Bất kỳ một thiết bị trao đổi nhiệt nào được lựa chọn phải có khả năng truyền được lượng nhiệt với công suất xác định với khoảng nhiệt độ vào/ra của các lưu thể tham gia trao đổi nhiệt dao động trong một giới hạn cho phép, đồng thời tổn thất áp suất trong thiết bị trong giới hạn cho phép được xác định bởi điều kiện công nghệ hay yếu tố kinh tế. Thiết bị được lựa chọn phải có khả năng chịu được ứng suất sinh ra do chênh lệch áp suất và nhiệt độ giữa các lưu thể và giữa các vùng khác nhau. Vật liệu lựa chọn chế tạo thiết bị phải chịu được tính ăn mòn. Thiết bị trao đổi nhiệt được lựa chọn phải đáp ứng được đầy đủ yêu cầu của các tiêu chuẩn an toàn.

Các tiêu chí cơ bản để lựa chọn sơ bộ kiểu, dạng thiết bị trao đổi nhiệt mà người thiết kế cần phải xem xét bao gồm: giới hạn nhiệt độ, áp suất hoạt động của các dạng thiết bị trao đổi nhiệt, tốc độ chảy của các lưu thể, giới hạn lưu thể sử dụng và dải bề mặt trao đổi nhiệt của các thiết bị này thường sẵn có trên thị trường của các nhà chế tạo và cung cấp thiết bị. Tuy nhiên, cũng cần lưu ý rằng bề mặt trao đổi nhiệt không phải là điều kiện tiên quyết cho việc lựa chọn vì có thể bố trí các thiết bị hoạt động song song nhau để đáp ứng yêu cầu về bề mặt trao đổi nhiệt. Tóm tắt các tiêu chí chính để lựa chọn sơ bộ dạng thiết bị trao đổi nhiệt trình bày như bảng 2.1 của giáo trình này.

BÀI 3

1. Hệ thống khí nén có vai trò quan trọng trong hoạt động của của nhà máy chế biến dầu khí. Khí nén cung cấp cho hệ thống điều khiển tự động nhà máy (chủ yếu là các van điều khiển bằng khí nén), động lực cho một số dụng cụ sửa chữa. Các cụm khí nén cục bộ còn cung cấp dòng công nghệ quan trọng cho một số quá trình (đốt coke,...).

2. Sơ đồ công nghệ trình bày như hình vẽ H-3.1. Theo sơ đồ này, không khí được các máy nén nén tới áp suất thích hợp (thông thường từ 7-11Kg/cm²), được làm mát rồi đưa tới bình chứa khí ướt. Một phần hơi nước trong không khí được ngưng tụ và tách ra. Lượng hơi nước trong không khí nén yêu cầu rất

thấp, vì vậy, cần phải tiếp tục tách hơi ẩm ra khỏi khí nén cho tới khi đạt yêu cầu về độ ẩm cho phép. Không khí được đưa tới bình sấy khô, tại đây hơi nước tiếp tục được tách ra khỏi không khí nén tới giới hạn yêu cầu. Các hạt rắn lẫn trong không khí cũng được tách ra ở đây trong thiết bị sấy. Không khí sau khi ra khỏi thiết bị sấy khô được đưa tới bình chứa khí nén. Bình chứa khí nén có chức năng bình ổn áp suất cung cấp cho các hộ tiêu thụ và là nguồn dự trữ khí nén trong trường hợp các máy nén gặp sự cố hoặc hệ thống phải ngừng hoạt động hoàn toàn do mất điện.

3. Hệ thống khí nén trong nhà máy chế biến dầu khí thường sử dụng hai loại máy nén là: máy nén ly tâm và máy nén kiểu trục vít. Thông thường máy nén kiểu trục vít được sử dụng cho hệ thống khí nén nếu công suất yêu cầu nằm trong dải công suất các máy nén trục vít thông dụng của các nhà sản xuất. So với các máy nén khác như máy nén pít-tông và máy nén ly tâm máy nén trục vít có nhiều ưu điểm:

So với máy nén kiểu pít-tông:

- Không có bộ phận chịu tác dụng của ứng suất mỏi do phải hoạt động liên tục (xéc măng pít-tông, van), do vậy ít phải bảo dưỡng.
- Không có bộ phận giao động lệch tâm, vì vậy máy ít rung động hơn nhờ đó chi phí cho nền móng cũng ít hơn.
- Khả năng phục vụ cao đạt tới 99%.

So với máy nén kiểu ly tâm:

- Khí nén có thể chứa bụi (cho phép tới 300 mg/m³) hoặc giọt lỏng (điều mà máy nén khác dường như không cho phép);
- Vận tốc đầu ra thấp vì vậy cho phép đưa chất lỏng vào dòng với mục đích làm mát hoặc rửa sạch;
- Lưu lượng thể tích cửa hút máy dường như không đổi khi tỷ số nén thay đổi do vậy không gây ra hiện tượng sung;
- Có đáp ứng rất tốt giữa mức tải và năng suất tiêu thụ: 50% lưu lượng tương ứng 50% vận tốc và tiêu thụ năng lượng bằng 50%;
- Hoạt động ở dưới vận tốc độ cộng hưởng thứ nhất của trục quay, vì vậy, không gây ra hiện tượng rung động nguy hiểm khi máy vượt qua vận tốc cộng hưởng này.

Tuy nhiên, máy nén trục vít có nhược điểm là giá thành chế tạo thường cao hơn so các loại máy nén ly tâm, pít-tông và dải công suất của máy nén trục vít thường thấp hơn so máy nén ly tâm.

4. Hệ thống khí nén thông dụng trong nhà máy lọc hóa dầu bao gồm các bộ phận chính sau:

- Các máy nén khí;
- Bình chứa nén ướt;
- Bình sấy;
- Bình chứa khí nén khô;
- Hệ thống phân phối.

Máy nén khí

Để việc cung cấp khí nén được liên tục với độ tin cậy cao, trong thực tế, số máy nén thường được bố trí là ba (3) với công suất mỗi máy đáp ứng 100% công suất khí nén theo thiết kế, các máy nén hoạt động theo nguyên tắc: 1 máy hoạt động, một máy dự phòng và một máy đang trong giai đoạn bảo dưỡng.

Bình chứa khí nén ướt

Bình chứa khí ướt có chức năng chứa khí nén đã được làm mát từ máy nén khí đưa tới. Thông thường, hai bình chứa khí nén ướt mỗi bình có sức chứa bằng 100% công suất của hệ thống. Hai bình chứa này hoạt động theo nguyên tắc một bình hoạt động một bình ở trạng thái nghỉ. Thiết kế theo nguyên tắc này đảm bảo thường xuyên bảo dưỡng/sửa chữa được bình chứa cũng như đảm bảo công tác thanh tra định kỳ bắt buộc mà không ảnh hưởng đến hoạt động liên tục của hệ thống.

Bình sấy

Quá trình sấy khí nén để tách hơi nước hoạt động theo nguyên lý sấy lạnh. Không khí nén sẽ được làm lạnh tới nhiệt độ nhất định (tùy thuộc vào yêu cầu tách ẩm ra khỏi khí nén). Mục đích tách hơi nước ra khỏi khí nén là tránh hiện tượng ngưng tụ hơi nước trên đường ống gây ăn mòn đường ống. Vì vậy, một trong những chỉ tiêu quan trọng của khí nén điều khiển là nhiệt độ điểm sương (Dew point), nhiệt độ này tùy thuộc vào điều kiện khí hậu nơi đặt nhà máy. Với các vùng ôn đới nhiệt độ điểm sương của khí nén yêu cầu tới -40°C , với vùng xích đạo và nhiệt đới, nhiệt độ điểm sương có thể được quy định cao hơn (trong khoảng -15°C - $+5^{\circ}\text{C}$). Về nguyên tắc, nhiệt độ điểm sương của khí nén càng thấp thì càng tốt, tuy nhiên, chi phí đầu tư cho thiết bị sấy và chi phí vận hành càng cao. Để tách nước được hiệu quả, trước mỗi bình sấy người ta lắp đặt một bộ lọc tách dầu kéo theo nhằm tránh hiện tượng tạo nhũ tương trong bộ phận bẫy nước.

Sau mỗi bình sấy, một thiết bị lọc hạt rắn được lắp đặt để tách các hạt rắn và các cặn bẩn dạng rắn kéo theo khác. Các hạt rắn có kích thước lớn hơn 3

µm sẽ bị loại ra khỏi khí nén. Tổng lượng các chất rắn trong khí nén sau khi ra khỏi bình sấy không được phép vượt quá 0.1 g/m^3 . Thông thường trong một hệ thống sản xuất khí nén trong nhà máy lọc hóa dầu có hai bình sấy mỗi bình được thiết kế 100% công suất.

Bình chứa khí nén khô

Bình chứa khí khô có nhiệm vụ bình ổn áp suất cung cấp cho các hộ tiêu thụ và dự trữ khí nén điều khiển trong trường hợp khẩn cấp. Tùy theo quan điểm về đảm bảo an toàn hoạt động mà thể tích bình chứa khí nén được xác định với công suất chứa đảm bảo duy trì hoạt động các thiết bị trong vòng 10 tới 20 phút. Thông thường trong hệ thống khí nén có hai bình chứa, mỗi bình chứa có dung tích đảm bảo 100% công suất ở điều kiện hoạt động bình thường.

Hệ thống phân phối

Khí nén từ bình chứa khí nén khô sẽ được phân phối tới các hộ tiêu thụ qua mạng lưới đường ống trong hàng rào Nhà máy. Khí nén có hai mục đích sử dụng: cho dụng thiết bị điều khiển và khí nén công nghệ. Trong hai mục đích sử dụng này, khí nén điều khiển sẽ được ưu tiên hơn so với khí nén công nghệ. Trong trường hợp tổng nhu cầu các loại khí nén trong nhà máy tại một thời điểm nào đó vượt quá khả năng đáp ứng của hệ thống khí nén thì hệ thống điều khiển sẽ tự động đóng van cấp khí cho mạng lưới khí công nghệ. Hệ thống đường ống phân phối khí nén trong toàn nhà máy được thiết kế sao cho tổn thất áp suất tới vị trí xa nhất của hệ thống không vượt quá 10% áp suất đầu đầy của máy nén.

5. Các yêu cầu cơ bản của khí nén điều khiển bao gồm:

- Nhiệt độ điểm sương;
- Lượng các hạt rắn;
- Áp suất cấp;
- Nhiệt độ khí nén.

6. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của van như trong hình H-3.7. Nguyên lý hoạt động của van điều khiển khí nén rất đơn giản: Khí nén đưa vào một bên của màng áp suất tạo ra áp lực, tùy theo cân bằng giữa áp lực của khí nén và lực căng của lò xo trong van mà trục van sẽ chuyển động tịnh tiến theo hướng đóng hay mở van thực hiện quá trình điều khiển. Mỗi một áp suất khí nén cấp vào van sẽ tương ứng với một vị trí của cuống van và nhờ đó điều tiết được dòng chảy theo ý muốn.

7. Trong nhà máy chế biến dầu khí, ngoài nhu cầu khí nén cho hệ thống điều khiển, nhiều quá trình công nghệ khác cần khí nén với công suất lớn và không

yêu cầu chất lượng khí nén cao, vì vậy cần phải tách một số hệ thống khí nén có yêu cầu riêng thành hệ thống cục bộ. Việc tách riêng các hệ thống khí nén cho phép giảm được vốn đầu tư và chi phí vận hành.

8. Sơ đồ công nghệ hệ thống cấp khí nén cục bộ trong phân xưởng cracking xúc tác cận tầng sôi cần trình bày như trong hình H-3.9 của giáo trình. Khí nén được nén tới áp suất thích hợp rồi đưa qua thiết bị gia nhiệt trước khi đưa vào buồng đốt tái sinh xúc tác. Các máy nén thường sử dụng là máy nén hướng trục với yêu cầu áp suất không cao lắm. Máy nén khí được dẫn động bằng tua bin hơi.

9. Cấu tạo máy nén khí hướng trục được mô tả trong hình H-3.11 và H-3.12A. Máy nén hướng trục gồm các bộ phận chính:

- Phần Rô-to;
- Phần Stato;
- Vỏ máy và các chi tiết phụ.

Máy nén kiểu hướng trục là máy nén nhiều cấp. Để cải thiện chế độ hoạt động của máy nén, giai đoạn nén cuối người ta lắp thêm một vành nén ly tâm để tăng áp suất đầu nén. Giai đoạn nén hướng trục khí nén tăng áp nhờ hệ thống cánh nén tĩnh lắp trên Stato và cánh nén động lắp trên Rô-to. Độ nghiêng của cánh nén tĩnh có thể điều chỉnh được nhờ tang trống lắp cánh nén tĩnh của Stato.

10. Máy nén hướng trục bình thường không có vành nén ly tâm nên áp suất đầu cửa nén thấp hay xảy ra hiện tượng nghẽn cửa nén ảnh hưởng đến hoạt động chung của hệ thống. Để khắc phục hiện tượng này, giai đoạn nén cuối người ta lắp thêm một vành nén ly tâm để tăng áp suất đầu ra của khí nén.

11. Khí ni-tơ có vai trò quan trọng trong việc đảm bảo vận hành an toàn nhà máy chế biến dầu khí. Ni-tơ được sử dụng với tư cách là một khí trơ để cách ly các môi trường mà khi tiếp xúc với nhau sẽ gây ra nguy cơ cháy nổ. Ni-tơ còn có tác dụng bảo vệ các chất dễ bị ô-xy hoá bằng cách tạo ra một môi trường ngăn cách (trong các bể chứa nhiên liệu và các sản phẩm trung gian dễ bị ô-xy hoá). Ngoài ra ni-tơ còn được sử dụng để đuổi không khí ra khỏi thiết bị trong giai đoạn chuẩn bị chạy thử và trong quá trình bảo dưỡng máy móc, thiết bị.

12. Hiện nay có ba phương pháp chính để sản xuất khí ni-tơ đi từ không khí:

- Phương pháp hoá lỏng không khí rồi chưng luyện truyền thống;
- Phương pháp hấp phụ phân tử (Pressure Swing Adsorption-PSA)
- Phương pháp màng lọc phân tử (hấp phụ phân tử) kết hợp kỹ thuật siêu lạnh (molecular sieve adsorption and Cryogenic air separation).

Phương pháp nén khí hoá lỏng rồi chưng luyện có ưu điểm là công suất hệ thống lớn, cho phép sản xuất được ni-tơ có chất lượng cao. Nhược điểm của phương pháp này là đầu tư thiết bị lớn, áp suất hệ thống cao vì vậy việc đảm bảo an toàn thiết bị yêu cầu rất cao.

Phương pháp hấp phụ phân tử (Pressure Swing Adsorption-PSA): Hệ thống đơn giản, hoạt động ở áp suất thấp, tuy nhiên, hệ thống này chỉ sản xuất được ni-tơ ở trạng thái khí, vì vậy không phù hợp nhu cầu đa dạng trong các nhà máy chế biến dầu khí (đặc biệt là nhà máy lọc dầu).

Phương pháp màng lọc phân tử kết hợp kỹ thuật siêu lạnh (molecular sieve adsorption and Cryogenic air separation): Phương pháp này có ưu điểm là cho phép sản xuất được cả ni-tơ ở cả dạng khí và dạng lỏng phù hợp nhu cầu sử dụng trong nhà máy chế biến dầu khí. Tuy nhiên, công nghệ sản xuất tương đối phức tạp.

13. Sơ đồ công nghệ quá trình sản xuất ni-tơ bằng phương pháp màng lọc phân tử và kỹ thuật siêu lạnh cần được trình bày như trong hình H-3.19 của giáo trình này. Quá trình sản xuất ni-tơ bằng phương pháp này được mô tả như sau: Không khí được nén tới áp suất thích hợp sau đó được làm mát nhờ hệ thống làm mát của máy nén. Không khí nén sau khi làm mát tiếp tục được làm lạnh xuống khoảng 20°C rồi đưa tới tháp hấp phụ phân tử. Tại đây, khí cacbonic và hơi ẩm được tách ra nhờ các lớp đệm hấp phụ phân tử chọn lọc. Các tháp hấp phụ này làm việc theo nguyên tắc gián đoạn, một hoạt động và một ở trạng thái tái sinh. Sau đó, không khí sạch tiếp tục được đưa đến tới thiết bị trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm lạnh đi ra từ tháp siêu lạnh. Khí nén sau khi ra khỏi các thiết bị trao đổi nhiệt này ở trạng thái gần ngưng tụ. Không khí có nhiệt độ thấp được đưa vào tháp siêu lạnh. Ở đây, ni-tơ và ô-xy được phân tách ra riêng biệt do có nhiệt độ ngưng tụ khác nhau. Khí ô-xy lỏng được tách ra ở đáy tháp, khí ni-tơ ngưng tụ một phần ở đỉnh tháp và cho hồi lưu lại tháp siêu lạnh. Phần khí ni-tơ không ngưng tụ được đưa tới hệ thống phân phối, một phần khí ni-tơ ngưng tụ được đưa tới bể chứa ni-tơ lỏng.

14. Hệ thống cung cấp ni-tơ bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bộ phận sản xuất khí ni-tơ tinh khiết;
- Bộ phận tàng trữ;
- Bộ phận phân phối.

Bộ phận sản xuất Ni-tơ bao gồm các thiết bị chính: Máy nén khí với hệ thống làm mát, tháp hấp phụ phân tử, thiết bị trao đổi nhiệt và tháp siêu lạnh.

Bộ phận này có chức năng sản xuất ra Ni-tơ ở hai dạng lỏng và khí đảm bảo đúng chất lượng yêu cầu (thành phần, áp suất,...)

Bộ phận tàng trữ và bay hơi: Bộ phận này bao gồm bình chứa và thiết bị bay hơi. Bộ phận này có nhiệm vụ tàng trữ nguồn Ni-tơ lỏng dự phòng và cung cấp Ni-tơ cho hệ thống phân phối trong trường hợp nhu cầu sử dụng ni-tơ tăng lên đột ngột so với lượng Ni-tơ dạng khí của hệ thống cung cấp.

Hệ thống phân phối: Hệ thống này có chức năng đưa khí Ni-tơ tới các hộ tiêu thụ trong nhà máy đúng áp suất yêu cầu. Đảm bảo an toàn cung cấp cho các hộ tiêu thụ đặc biệt.

15. Các hộ tiêu thụ Ni-tơ chính trong nhà máy chế biến dầu khí: Khí Ni-tơ được tiêu thụ chủ yếu cho các mục đích cách ly môi trường như trong phân xưởng tái sinh xúc tác, các khu bể chứa sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng dễ bị Ô-xy hoá. Trong giai đoạn chạy thử nhà máy một lượng lớn Ni-tơ được sử dụng với mục đích đuổi khí ra khỏi thiết bị.

Chất lượng Ni-tơ phải đáp ứng được các yêu cầu dưới đây:

| Thành phần | Đơn vị đo | Số lượng |
|-----------------------------|-------------|--------------|
| Nitrogen | (% vol min) | 99.7 |
| Carbon Monoxide (CO) | ppm vol max | 20 |
| Ô-xy | - | 10 |
| Carbonic (CO ₂) | - | 20 |
| Chlorine | - | 1 |
| Hydrocarbons | - | 5 |
| Nước | - | 5 |
| Hydrogen | - | 20 |
| Khí trơ khác | ppm | phần còn lại |

BÀI 4

1. Mục đích quá trình làm sạch các sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng trong công nghiệp chế biến dầu khí là để loại các chất gây độc hại đối với sức khỏe con người và môi trường ra khỏi các sản phẩm dầu khí. Ngoài ra, quá trình làm sạch còn là bước chuẩn bị nguyên liệu cho một số quá trình công nghệ mà sự có mặt của một số tạp chất sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất, chất lượng sản phẩm quá trình và tuổi thọ của xúc tác, thiết bị. Với một số quá trình, sự có mặt của một số tạp chất (hợp chất chứa lưu huỳnh, Ni-tơ, kim loại

nặng,...) sẽ làm ngộ độc xúc tác, vì vậy nguyên liệu trước khi đưa vào các lò phản ứng phải được xử lý để loại bỏ tạp chất này.

Các tạp chất chính tồn tại trong các sản phẩm dầu mỏ cần phải được loại bỏ là các hợp chất chứa lưu huỳnh, hợp chất chứa Ni-tơ, các kim loại nặng, các chất độc hại như Benzen, Phenol,...

2. Có nhiều giải pháp làm sạch sản phẩm dầu mỏ, tuy nhiên các công nghệ chính sử dụng hiện nay để làm sạch sản phẩm dầu mỏ là;

- Phương pháp xử lý bằng hydro;
- Phương pháp ngọt hoá. Phương pháp ngọt hoá bao gồm công nghệ xử lý dùng kiềm và không dùng kiềm;

Phương pháp xử lý bằng hydro là phương pháp xử lý triệt để nhất cho phép loại bỏ được hầu hết các tạp chất chứa trong hydrocacbon. Sản phẩm xử lý theo phương pháp này cho phép giảm được tổng lượng lưu huỳnh và các hợp chất olefins. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là đầu tư thiết bị tương đối cao, vận hành phức tạp, quá trình hoạt động liên quan đến nhiều phân xưởng hệ thống trong nhà máy.

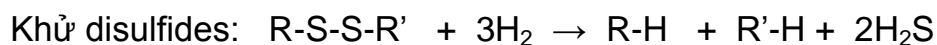
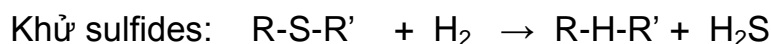
Phương pháp xử lý bằng kiềm có ưu điểm nổi bật là thiết bị đơn giản, đầu tư thấp. Tuy nhiên, công nghệ xử lý này chỉ loại được tạp chất là hợp chất của lưu huỳnh và các tạp chất dưới dạng a-xít mà không loại được các tạp chất khác. Công nghệ xử lý này cũng không làm thay đổi nhiều tổng lượng lưu huỳnh trong sản phẩm (trừ trường hợp xử lý LPG) mà chỉ thay đổi kiểu liên kết của hợp chất lưu huỳnh trong sản phẩm. Một yếu điểm của phương pháp này là lượng chất thải ra môi trường tương đối lớn.

Phương pháp ngọt hoá không sử dụng kiềm có ưu điểm là thiết bị đơn giản, dễ vận hành, đầu tư thấp, lượng chất thải vào môi trường không lớn. Tuy nhiên, cũng như phương pháp ngọt hoá có sử dụng kiềm, phương pháp này cũng chỉ xử lý được các tạp chất chứa lưu huỳnh mà không xử lý được các dạng tạp chất khác.

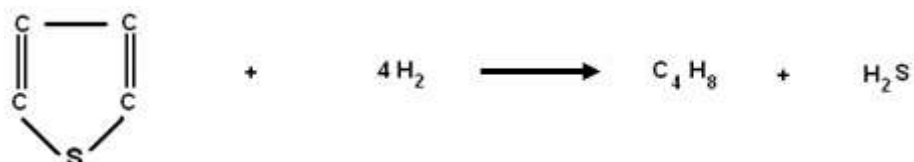
3. Quá trình xử lý bằng hydro cho phép thu được sản phẩm có chất lượng tốt hơn: sản phẩm sau xử lý sạch hơn, các tạp chất bị xử lý triệt để hơn. Phương pháp này còn cho phép cải thiện được hiệu suất thu hồi sản phẩm. Sản phẩm được xử lý bằng phương pháp này hoàn toàn loại bỏ tạp chất ra khỏi dòng sản phẩm mà không giống phương pháp khác chỉ chuyển hoá dạng tồn tại của tạp chất. Quá trình xử lý hydro còn giúp sản phẩm có độ ổn định ô-xy hoá cao hơn nhờ loại bỏ được các tạp chất chứa ô-xy và no hoá các liên kết đôi. Tuy nhiên, phương pháp xử lý bằng hydro cũng gây ra một số ảnh hưởng không tốt tới

chất lượng sản phẩm, ví dụ như làm giảm trị số Otane của Naphtha cracking. Quá trình xử lý bằng hydro diễn ra các quá trình làm sạch chính sau:

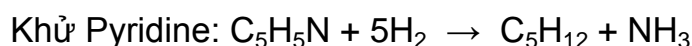
Quá trình khử lưu huỳnh



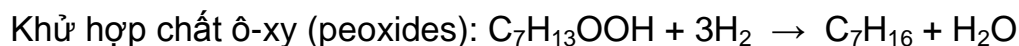
Khử Thiophene:



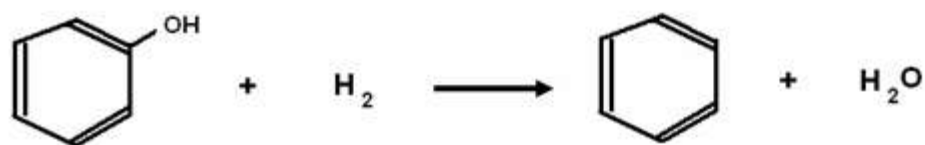
Quá trình khử Ni-tơ



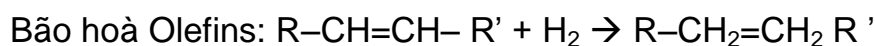
Quá trình khử hợp chất ô-xy



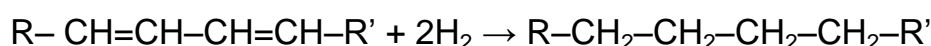
Khử Phenol:



Quá trình no hóa



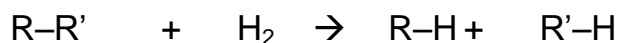
Bão hoà Diolefins:



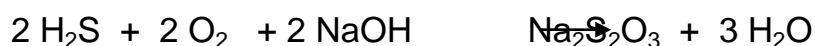
Quá trình khử các hợp chất Halogen:



Quá trình cracking hydrocarbon nặng theo phản ứng



4. Công nghệ xử lý có sử dụng kiềm (NaOH) dựa trên khả năng "trích ly" hợp chất lưu huỳnh (mercaptans, H_2S) từ pha hydrocarbon của dung dịch kiềm và sau đó ô-xy hoá để thu hợp chất disulfides. Công nghệ ngọt hoá bằng dung dịch kiềm là công nghệ truyền thống được sử dụng tương đối rộng rãi. Công nghệ ngọt hóa sử dụng kiềm chỉ loại bỏ được các tạp chất lưu huỳnh mà không loại bỏ được các tạp chất khác. Sau khi xử lý, tổng lượng lưu huỳnh ít thay đổi. Quá trình khử tạp chất chính bao gồm ô-xy hóa H_2S và Mercaptans theo các phản ứng:





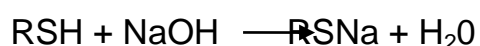
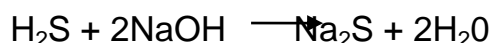
5. Phương pháp ngọt hoá không sử dụng kiềm (Caustic-free Technology) dựa trên quá trình ô-xy hoá mercaptans (thiols) có sự tham gia của xúc tác trong môi trường ammonia. Công nghệ xử lý này cũng như công nghệ xử lý có sử dụng kiềm chỉ loại bỏ được tạp chất lưu huỳnh, không loại bỏ được các tạp chất khác. Sản phẩm sau khi xử lý không thay đổi tổng lượng lưu huỳnh. Phương pháp xử lý này có một số ưu điểm:

- Môi trường làm việc không có tính ăn mòn, nhiệt độ làm việc gần nhiệt độ môi trường, áp suất làm việc thấp, vì vậy vật liệu chế tạo thiết bị có thể sử dụng thép cacbon cho phép giảm chi phí đầu tư;
- Vận hành thiết bị dễ dàng, chi phí vận hành thấp;
- Hiệu quả xử lý cao;
- Giảm được lượng kiềm thải vào môi trường và vấn đề xử lý lượng kiềm thải.

Quá trình xử lý tạp chất là ô-xy hóa Mercaptans theo phản ứng:



6. Tạp chất chính chứa trong khí hóa lỏng là các hợp chất của lưu huỳnh (H₂S, Mercaptans, và Carbonyl Sulfide). Để xử lý các tạp chất này bằng phương pháp ngọt hóa phải sử dụng kiềm. Quá trình loại các tạp chất này diễn ra theo các phản ứng sau:



Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý LPG cần trình bày như trong hình H-4.4 của giáo trình này.

7. Các yếu tố chính ảnh hưởng tới hiệu quả quá trình loại các tạp chất trong LPG bằng kiềm bao gồm:

- Nồng độ dung dịch kiềm;
- Tốc độ tuần hoàn dung dịch kiềm;
- Nhiệt độ thực hiện quá trình;
- Áp suất thực hiện quá trình

8. Thiết bị chính của quá trình xử lý LPG bằng kiềm tương đối đơn giản, bao gồm:

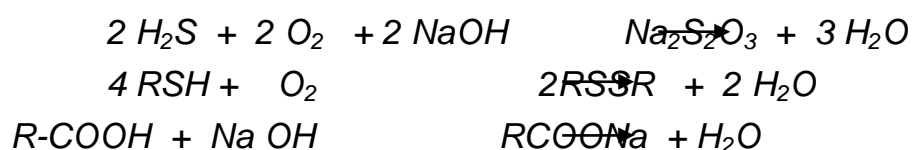
- Thiết bị tiếp xúc bậc một;
- Thiết bị phân chia bậc một;
- Thiết bị tiếp xúc bậc hai;

- Thiết bị phân chia bậc hai và thiết bị lọc;

9. Phương pháp tăng bề mặt tiếp xúc pha truyền thống là tăng cường sự phân tán của pha này vào pha kia với kích thước hạt phân tán càng nhỏ càng tốt. Chính vì vậy mà phương pháp này có nhiều nhược điểm nếu áp dụng trong quá trình xử lý hydrocacbon bằng kiềm. Cụ thể là: Tăng tạp chất trong sản phẩm do hiện tượng kéo theo, tăng kích thước thiết bị phân tách pha hoặc phải đầu tư thêm thiết bị lọc (đệm Coaleser) do đó làm tăng đầu tư.

Thiết bị tiếp xúc dựa trên nguyên tắc mới về tăng bề mặt tiếp xúc pha là dựa trên khả năng thấm ướt của chất lỏng trên bề mặt vật rắn nhờ đó tăng được đáng kể bề mặt tiếp xúc pha tính trên một đơn vị thể tích chất lỏng. Thiết bị tiếp xúc kiểu mới còn dựa trên hiện tượng ma sát giữa hai chất lỏng có tốc độ chuyển động khác nhau sẽ làm thay đổi bề mặt phân pha và kéo các lớp chất lỏng cùng chuyển động nhưng không trộn lẫn vào nhau.

10. Tạp chất chính chứa trong phân đoạn Kerosene là các hợp chất của lưu huỳnh (H_2S , Mercaptans) và a-xít Naphthenic. Quá trình loại các tạp chất này diễn ra theo các phản ứng sau:



Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý Kerosene cần trình bày như trong hình H-4.7 của giáo trình này.

11. Các yếu tố chính ảnh hưởng tới hiệu quả quá trình loại các tạp chất trong Kerosene bằng kiềm bao gồm:

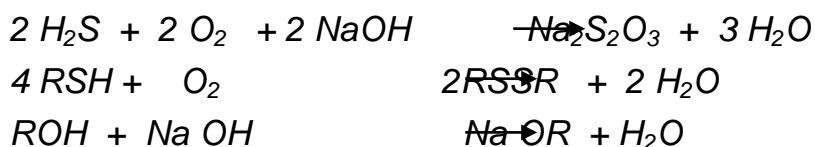
- Nồng độ dung dịch xút;
- Tốc độ tuần hoàn dung dịch kiềm;
- Nhiệt độ thực hiện quá trình;
- Áp suất thực hiện quá trình.

12. Thiết bị chính của quá trình xử lý Kerosene bằng kiềm tương đối đơn giản, bao gồm:

- Cụm thiết bị xử lý a-xít Naphthenic (bao gồm thiết bị tiếp xúc và thiết bị phân tách pha);
- Cụm thiết bị ô-xy hoá Mercaptans (bao gồm thiết bị tiếp xúc và thiết bị phân tách pha);
- Cụm thiết bị rửa bằng nước (bao gồm thiết bị tiếp xúc và thiết bị phân tách pha);
- Thiết bị sấy bằng muối;

- Thiết bị lọc bằng đất sét.

13. Tạp chất chính chứa trong phân đoạn Naphtha là các hợp chất của lưu huỳnh (H₂S, Mercaptans) và a-xít Naphthenic. Quá trình loại các tạp chất này diễn ra theo các phản ứng sau:



Sơ đồ công nghệ quá trình xử lý Naphtha cracking cần trình bày như trong hình H-4.12 của giáo trình này.

14. Các yếu tố chính ảnh hưởng tới hiệu quả quá trình loại các tạp chất trong Naphtha bằng kiềm bao gồm:

- Nồng độ dung dịch kiềm;
- Tốc độ tuần hoàn dung dịch kiềm;
- Tổ độ nạp không khí vào pha hydrocacbon;
- Nhiệt độ thực hiện quá trình;
- Áp suất thực hiện quá trình.

15. Thiết bị chính của quá trình xử lý Naphtha bằng kiềm tương đối đơn giản, bao gồm:

- Thiết bị tiếp xúc;
- Thiết bị phân tách pha

Thiết bị tiếp xúc được sử dụng trong quá trình xử lý Naphtha bằng kiềm là thiết bị tiếp xúc kiểu bó sợi-màng do Merichem (Hoa kỳ) phát triển. Thiết bị phân tách pha là thiết bị trích ly kiểu nằm ngang phía bên trong có lắp một lớp đệm để lọc dung dịch kiềm kéo theo pha hydrocacbon.

16. Mục đích của quá trình rửa Kerosene bằng nước sau khi ra khỏi thiết bị ô-xy hoá trong công nghệ xử lý Kerosene bằng kiềm là để hoà tan các hạt kiềm, Naphthenic còn bám theo pha hydrocacbon. Việc loại bỏ các tạp chất này ngoài việc đảm bảo chất lượng sản phẩm còn nâng cao tuổi thọ của các thiết bị công nghệ phía sau.

17. Mục đích của quá trình sấy Kerosene bằng muối là để tách hàm lượng nước tự do trong pha hydrocacbon nhờ khả năng hút ẩm mạnh của muối. Trong quá trình xử lý, một lượng nước cuốn theo sản phẩm cần phải được loại bỏ để đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm về hàm lượng nước tự do (đặc biệt khi Kerosene được sử dụng là nhiên liệu phản lực).

Nguyên lý hoạt động: Như đã trình bày, nguyên lý hoạt động của quá trình này là dựa trên ái lực hút ẩm của muối cao hơn so pha hydrocacbon, do vậy khi

dòng hydrocacbon đi qua đệm muối thì hơi ẩm chứa trong pha hydrocacbon sẽ bám vào các hạt muối. Hơi ẩm trên mặt hạt muối sẽ hình thành nước và hoà tan các muối thành dung dịch chảy xuống đáy thiết bị sấy và được tháo ra định kỳ.

18. Mục đích của quá trình lọc Kerosene bằng đất sét là để loại bỏ các tạp chất cơ học, các chất tạo bọt, hơi ẩm, các chất hoạt động bề mặt và các hợp chất hữu cơ với kim loại nặng làm ảnh hưởng tới các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm. Thiết bị lọc bằng đất sét là cửa gác cuối cùng để đảm bảo chất lượng sản phẩm và hiệu chỉnh, bù đắp những sai sót của các quá trình xử lý phía trước.

Nguyên lý quá trình: Thiết bị lọc bằng đất sét hoạt động theo nguyên lý vừa là quá trình lọc bề sâu và là dạng thiết bị hấp phụ.

19. Mục đích của các lớp đệm cacbon lắp đặt trong thiết bị phân tách pha của thiết bị xử lý Naphtha, LPG bằng kiềm là để loại bỏ các hạt dung dịch kiềm kéo theo pha hydrocacbon trong quá trình tiếp xúc. Dung dịch kiềm được chảy xuống pha dung dịch kiềm ở phía đáy thiết bị phân tách pha. Như đã biết, mặc dù thiết bị tiếp xúc hoạt động theo nguyên tắc tạo bề mặt tiếp xúc pha đặc biệt, do đó hạn chế tối đa sự phân tán của hai pha vào nhau. Tuy nhiên, trong thực tế khi tốc độ dòng chảy của các pha lớn thì vẫn xảy ra hiện tượng cuốn theo. Để giảm kích thước của thiết bị phân tách pha và đảm bảo yêu cầu về chất lượng sản phẩm, người ta lắp đặt một lớp đệm cacbon bên trong thiết bị phân tách pha để thực hiện nhiệm vụ này.

20. Như đã biết trong công nghệ xử lý Naphtha không sử dụng kiềm (NaOH), quá trình ô-xi hoá Mercaptans chứa trong pha hydrocacbon được thực hiện trong môi trường kiềm yếu (ammonia) mà không cần môi trường kiềm mạnh (NaOH). Sở dĩ quá trình ô-xi hoá có thể thực hiện được trong môi trường kiềm yếu (không tham gia trực tiếp phản ứng) là vì thiết bị phản ứng của công nghệ này sử dụng loại xúc tác có hoạt tính rất cao (Công nghệ UOP sử dụng xúc tác Merox N₀ 21) nhờ vậy quá trình ô-xi hoá Mercaptans diễn ra mà không cần có mặt của NaOH.

BÀI 5

1. Các phân đoạn chưng cất chính của dầu thô và nhiệt độ điểm cắt các phân đoạn này được trình bày trong bảng dưới đây. Tuy nhiên, cần lưu ý nhiệt độ điểm cắt này chỉ là mang tính chất tham khảo, trong thực tế khoảng cắt này có thể thay đổi trong giới hạn nhất định tùy thuộc loại dầu.

| TT | Phân đoạn | Khoảng nhiệt độ (°C) |
|----|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Bu tan và các cấu tử nhẹ hơn (C ₄ ⁻) | < 35 |
| 2 | Naphtha nhẹ | C ₅ ⁺ - 80 |
| 3 | Naphtha nặng | 80÷170 |
| 4 | Kerosene | 170÷230 |
| 5 | Diesel (Gas Oil) | 230÷370 |
| 6 | Cặn chưng cất | > 370 |

2. Khái niệm điểm cắt, nhiệt độ điểm sôi đầu, nhiệt độ điểm sôi cuối trong chưng cất dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ được định nghĩa như sau: Các nhiệt độ mà tại đó các sản phẩm chưng cất được phân chia ra thành các phân đoạn khác nhau gọi là các điểm cắt. Với mỗi phân đoạn (hay còn gọi là khoảng cắt), giá trị nhiệt độ mà tại đó sản phẩm (phân đoạn) bắt đầu sôi gọi là *điểm sôi đầu (Initial Boiling Point-IBP)*. Nhiệt độ mà tại đó toàn bộ (100%) sản phẩm bay hơi gọi là *điểm sôi cuối (End Point-EP)*.

3. Một số nguyên tắc cơ bản cần được lưu ý trong thiết kế và vận hành thiết bị chưng cất dầu thô bao gồm:

- Áp suất ảnh hưởng tới nhiệt độ sôi của các cấu tử, áp suất càng cao nhiệt độ sôi của các cấu tử càng cao.
- Trong cùng điều kiện công nghệ như nhau nếu áp suất thấp tăng lên thì các sản phẩm của quá trình chưng cất sẽ nhẹ hơn.
- Nếu nhiệt độ nguyên liệu vào quá thấp thì lượng cấu tử bay hơi ở đĩa tiếp liệu sẽ thấp và phần không bay hơi sẽ chảy xuống phân chưng của tháp.
- Nếu nhiệt độ đáy tháp quá thấp, sản phẩm đáy sẽ nhẹ và nhiều hơn.
- Nếu nhiệt độ đỉnh tháp quá cao thì sản phẩm đỉnh sẽ càng nặng hơn và do vậy lượng sản phẩm càng nhiều.
- Nhiệt độ để dầu nặng bay hơi cao hơn so với dầu nhẹ.
- Hơi do hệ thống gia nhiệt đáy đóng vai trò quan trọng trong việc sục các cấu tử nhẹ chứa trong pha lỏng ở các đĩa chưng cất. Giảm nhiệt độ gia nhiệt đáy sẽ làm giảm lượng hơi trong tháp và giảm nhiệt độ của tháp.
- Tăng công suất thiết bị gia nhiệt đáy sẽ làm tăng lưu lượng hơi trong tháp và tăng nhiệt độ ở các đĩa chưng cất. Kết quả là các cấu tử trên các đĩa sẽ nặng hơn.

- Tăng lượng hồi lưu sẽ làm tăng lượng chất lỏng trong các đĩa. Kết quả là nhiệt độ đỉnh tháp sẽ giảm đi, sản phẩm đỉnh sẽ nhẹ hơn. Tuy nhiên, ảnh hưởng của dòng hồi lưu chậm hơn.

4. Tháp chưng cất nói chung và tháp chưng cất trong công nghiệp chế biến dầu khí nói chung được chia thành hai loại chính là tháp đĩa và tháp đệm. Mỗi loại tháp này có những ưu, nhược điểm nhất định. Ưu nhược điểm của các loại tháp được tóm tắt như sau:

- Các thông số của đệm phải dựa trên thử nghiệm thực tế với mỗi kiểu đệm cụ thể. Hiệu suất chưng cất không chỉ phụ thuộc vào hình dạng kích thước của đệm mà còn phụ thuộc vào một loạt các yếu tố khác như tốc độ dòng chất lỏng, tính chất của nguyên liệu, đường kính tháp, áp suất làm việc và mức độ phân tán của chất lỏng trên bề mặt đệm.
- Thiết kế sử dụng tháp đĩa được coi là tin cậy hơn và sử dụng hệ số an toàn thấp hơn khi mà tỷ lệ tốc độ chuyển khối pha lỏng vào pha hơi là thấp.
- Tháp đĩa có thể dễ dàng được thiết kế hoạt động trong một khoảng rộng tốc độ dòng lỏng trong tháp mà không xảy ra hiện tượng sặc tháp.
- Tổng khối lượng khô của tháp chưng dạng đĩa thấp hơn so tháp chưng dạng đệm được thiết kế ở cùng công suất chế biến. Tuy nhiên, tổng trọng lượng tháp ướt (kể cả chất lỏng chứa trong tháp) của hai dạng tháp là tương tự nhau.
- Khi sự thay đổi nhiệt độ biến đổi trong một biên độ rộng trong quá trình hoạt động, tháp đĩa thường được lựa chọn do sự giãn nở nhiệt dễ làm hỏng lớp đệm.
- Các dữ liệu, thông tin phục vụ cho thiết kế tháp đĩa thường có sẵn và có độ tin cậy cao hơn so với tháp đệm.
- Tháp đệm thường có giá thành rẻ và dễ chế tạo hơn so với tháp đĩa khi nguyên liệu chế biến có tính ăn mòn cao.
- Với cùng công suất chế biến, tháp đệm có thể có tổn thất áp suất thấp hơn so tháp đĩa. Mặt khác, với kết cấu của tháp đệm, khả năng mất ổn định của vỏ tháp trong điều kiện chân không thấp, tháp đệm lý tưởng cho quá trình chưng cất chân không.

5. Tháp chưng cất dạng đĩa là một cột hình trụ thẳng đứng bên trong lắp các đĩa trao đổi chất. Mỗi đĩa là một bậc chuyển khối thực tế. Có nhiều dạng tháp đĩa nhưng tất cả có đặc điểm chung là quá trình chuyển khối được thực hiện trên các đĩa. Cấu tạo chung của tháp chưng cất kiểu đĩa với các dạng đĩa khác

nhau được minh họa theo hình H-5.7 của giáo trình. Tháp chưng cất đứng về mặt công nghệ được chia làm hai phần: đoạn chưng và đoạn luyện. Đoạn chưng tính từ đĩa tiếp liệu tới đáy tháp. Đoạn luyện từ đĩa tiếp liệu tới đĩa trên cùng. Đứng về mặt cơ khí, tháp chưng cất bao gồm các bộ phận chính: Vỏ tháp, đĩa chưng cất, các ống chảy truyền.

Tháp đĩa cũng được chia thành nhiều loại căn cứ vào cấu tạo, nguyên lý hoạt động của chóp tạo bọt trên mặt đĩa. Có một số dạng tháp đĩa chính là tháp đĩa lỗ, tháp chóp, tháp đĩa van và các loại tháp đĩa đặc biệt (Ballast, Flexi,...).

6. Tháp đệm hoạt động dựa trên nguyên lý bay hơi và ngưng tụ liên tục của các cấu tử dạng lỏng thấm ướt trên bề mặt vật rắn. Trong quá trình bay hơi và ngưng tụ liên tục này, các cấu tử có nhiệt độ bay hơi thấp hơn sẽ đi lên phía trên đỉnh tháp chưng cất còn các cấu tử có nhiệt độ bay hơi cao hơn sẽ tách ra dần ở phần dưới đáy tháp. Để tăng cường bề mặt chuyển khối, đệm được chế tạo theo những kết cấu đặc biệt. Có hai dạng đệm là dạng đệm có kết cấu theo quy luật (structured packing) và dạng đệm sắp xếp hỗn độn không theo quy luật (random packing).

Tháp đệm điển hình có cấu tạo như mô tả trong hình H-5.21. Về hình thức bên ngoài và về kết cấu cơ khí, các đường vào ra tháp đệm cũng có cấu tạo như tháp chưng cất dạng đĩa chỉ khác nhau về kết cấu các chi tiết bên trong tháp. Về mặt công nghệ, tháp chưng cất dạng đệm cũng chia thành đoạn chưng và đoạn luyện. Đoạn chưng từ đáy tháp tới vị trí tiếp nguyên liệu, đoạn luyện từ vị trí tiếp liệu tới mặt trên cùng của đệm. Một tháp đệm điển hình bao gồm các bộ phận chính sau:

- Vỏ tháp;
- Các lớp đệm;
- Bộ phận phân phối chất lỏng;
- Bộ phận thu gom chất lỏng;
- Các chi tiết đỡ đệm;
- Các thiết bị phụ: Thiết bị ngưng tụ, gia nhiệt đáy.

Có hai dạng đệm cơ bản: Đệm có kết cấu và đệm rời. Cấu tạo của các loại đệm này cần trình bày minh họa như hình H-5.22, H-5.24, H-5.25 của giáo trình.

7. Vai trò của phân xưởng chưng cất dầu thô: Phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển có nhiệm vụ phân tách dầu thô thành các phân đoạn theo các ứng dụng tương ứng. Tháp chưng cất dầu thô có nhiệm vụ phân tách sơ bộ

dầu thô thành các phân đoạn cung cấp nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo. Các phân đoạn chính được tách ra từ phân xưởng này là: Khí hoá lỏng (LPG), phân đoạn naphtha, phân đoạn kerosene, phân đoạn diesel nhẹ (LGO), phân đoạn diesel nặng (HGO) và cặn chưng cất (residue). Một số phân đoạn tách ra từ phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển như LPG, Kerosene, LGO có thể được coi là sản phẩm cuối cùng hoặc là cấu tử pha trộn (sau khi được xử lý tạp chất thích hợp). Một số phân đoạn cần phải được đưa đi chế biến tiếp để nâng cao hiệu quả kinh tế của nhà máy. Trong số đó, đặc biệt là cặn chưng cất là nguyên liệu cho các quá trình cracking, reforming, và isome hoá.

8. Như đã biết, phân đoạn cặn chưng cất ở áp suất khí quyển có nhiệt độ sôi tương đối cao, nếu tiến hành chưng cất phân đoạn này ở áp suất thường để tách tiếp cặn ra các phân đoạn thì xảy ra quá trình cracking nhiệt làm ảnh hưởng đến hoạt động của tháp và giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm chưng của toàn bộ nhà máy.

Tháp chưng cất chân không có nhiệm vụ phân tách phân đoạn cặn thành phân đoạn dầu chưng cất chân không cho quá trình cracking (VGO) và cặn chân không cho quá trình sản xuất nhựa đường,...

9. Lý do cần phải khử muối trong dầu thô: Trong dầu thô chứa một lượng tạp chất dưới dạng muối và kim loại. Các tạp chất này cần phải tách ra khỏi dầu thô bởi vì chúng sẽ bị đóng cặn trên bề mặt trao đổi nhiệt của các lò đốt và thiết bị trao đổi nhiệt làm giảm hiệu suất truyền nhiệt. Ngoài ra, các tạp chất này còn gây ngộ độc xúc tác, ăn mòn thiết bị các quá trình chế biến tiếp theo. Có nhiều phương pháp khử muối, tuy nhiên, trong thực tế sử dụng hai phương pháp chính là phương pháp hoá học và phương pháp tĩnh điện. Nguyên lý chung để khử muối là bổ sung nước vào dầu thô khuấy trộn để tạo nhũ tương sau đó phá vỡ nhũ tương để tách nước hoà tan muối ra khỏi dầu thô. Các phương pháp tách muối khác nhau chỉ ở cách thức phá nhũ tương. Phương pháp hoá học sử dụng hoá chất để phá nhũ tương, phương pháp tĩnh điện dùng điện trường để phá nhũ tương.

10. Để đạt được độ chân không trong tháp như yêu cầu thì cần phải có hệ thống hút chân không. Chế độ chân không của tháp tại vị trí tiếp liệu ảnh hưởng lớn tới chế độ công nghệ và chi phí vận hành. Nếu tổn thất áp suất từ hệ thống chân không tới vị trí tiếp liệu càng lớn thì càng tăng chi phí vận hành tháp. Tháp đệm có tổn thất áp suất thấp hơn so với tháp đĩa, vì vậy được sử dụng rộng rãi trong quá trình chưng cất chân không.

BÀI 6

1. Sự khác biệt cơ bản giữa thiết bị chưng cất và thiết bị hấp thụ là thiết bị hấp thụ không cần phải có thiết bị ngưng tụ và thiết bị gia nhiệt đáy như thiết bị chưng cất. Ngoài ra, thiết bị hấp thụ thường luôn đi kèm với thiết bị tái sinh dung môi hấp thụ để tái sử dụng.

2. Dung môi sử dụng cho một quá trình hấp thụ phải đáp ứng được các yêu cầu cơ bản sau:

- Có khả năng hoà tan tốt chất bị hấp thụ, khả năng bay hơi thấp để giảm tối đa mất mát cho quá trình hoạt động và dễ dàng tái sinh với độ tinh khiết cao.
- Có độ nhớt thấp để giảm tổn thất áp suất và nâng cao tốc độ truyền nhiệt, chuyển khối trong tháp hấp thụ;
- Có khả năng hoà tan mang tính chất chọn lọc chất bị hấp thụ;
- Không độc hại, không dễ cháy nổ, không gây ăn mòn thiết bị;
- Giá thành phải rẻ hoặc ở mức chấp nhận được, dễ tái sinh và sử dụng được nhiều lần.

3. *Định nghĩa:* Quá trình hấp phụ là quá trình trong đó phân tử, nguyên tử, hoặc ion khí hay lỏng khuếch tán tới bề mặt của chất rắn, bị hút vào bề mặt này và giữ ở đây bởi lực liên kết phân tử yếu. Chất lỏng, khí bị hút vào pha rắn gọi là chất bị hấp phụ. Vật liệu rắn được gọi là chất hấp phụ.

Các sơ đồ hấp phụ nhả hấp phụ cơ bản: Có bốn sơ đồ hấp phụ và nhả hấp phụ cơ bản là:

- Sơ đồ hấp phụ và nhả hấp phụ sử dụng phương pháp thay đổi nhiệt độ luân phiên: Nguyên lý cơ bản của sơ đồ này là dựa vào mối quan hệ giữa khả năng hấp phụ của chất hấp phụ và nhiệt độ. Khi hạ nhiệt độ lớp đệm quá trình hấp phụ xảy ra theo chiều thuận và ngược lại khi tăng nhiệt độ quá trình nhả hấp phụ xảy ra. Nhờ đặc điểm này, người ta thay đổi luân phiên nhiệt độ cột hấp phụ để chuyển chế độ hoạt động giữa hấp phụ và nhả hấp phụ;
- Sơ đồ hấp phụ sử dụng khí trơ để nhả hấp phụ: Nguyên lý hoạt động của sơ đồ này dựa trên mối quan hệ giữa nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong pha rắn với áp suất riêng phần của nó trong pha khí và nhiệt độ quá trình. Nếu nhiệt độ càng thấp, áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ trong pha khí càng cao thì nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong pha rắn càng cao và ngược lại. Dựa vào tính chất này người ta dùng khí trơ (thường có nhiệt độ cao) để nhả hấp phụ.

- Sơ đồ hấp phụ sử dụng chất nhả hấp phụ thay thế: Sơ đồ này hoạt động dựa trên nguyên lý nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ là biến số của áp suất riêng phần trong pha khí và tính cạnh tranh giữa các chất bị hấp phụ có ái lực tương đương nhau. Nhờ tính chất này người ta sử dụng các chất lỏng hoặc khí có ái lực hấp phụ tương đương chất bị hấp phụ để làm chất nhả hấp phụ. Quá trình nhả hấp phụ xảy ra do hai yếu tố chi phối là áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ trong pha khí hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha lỏng và ái lực hấp phụ của chất nhả hấp phụ. Chất nhả hấp phụ sẽ thay thế vị trí của chất bị hấp phụ trong pha rắn trong quá trình tái sinh.
- Sơ đồ hấp phụ và nhả hấp phụ thay đổi áp suất luân phiên: Sơ đồ hấp phụ và nhả hấp phụ này hoạt động dựa trên nguyên tắc nồng độ cân bằng chất bị hấp phụ trong pha rắn phụ thuộc vào áp suất riêng phần của nó trong pha khí và áp suất riêng phần sẽ bị giảm tương ứng khi áp suất tổng của hỗn hợp giảm. Dựa vào tính chất này khi lớp đệm hấp phụ bão hoà người ta tiến hành nhả hấp phụ bằng cách đưa dòng khí vào ở áp suất nhỏ hơn nhiều so với áp suất khi thực hiện quá trình hấp phụ.
- Các sơ đồ công nghệ tương ứng cần được trình bày minh họa theo các hình H-6.4; H-6.5; H-6.6; H-6.8 của giáo trình này.

4. Trong công nghiệp chế biến dầu khí, người ta sử dụng phương pháp hấp thụ amine để xử lý khí nhiên liệu chua và khí hydrocacbon hoá lỏng. Mục đích của quá trình hấp thụ này là hấp thụ H_2S trong các hợp chất này để thu khí nhiên liệu và LPG đủ tiêu chuẩn sử dụng hoặc làm nguyên liệu cho quá trình chế biến tiếp theo. Tuy nhiên, phương pháp xử lý này chỉ tách được lưu huỳnh ở dạng H_2S là chủ yếu, vì vậy, nếu trong nguyên liệu (đặc biệt là LPG) chứa các tạp chất khác như mercaptan, COS,... thì vẫn phải dùng phương pháp khác (hydro hoặc ngọt hoá) để xử lý các tạp chất này.

5. Bộ phận thu hồi hạt lỏng kéo theo trong tháp về cơ bản được chia thành bốn loại:

- Kiểu lưới đan (các loại vật liệu khác nhau);
- Kiểu đệm sợi;
- Kiểu tấm chắn;
- Kiểu cơ cấu ly tâm (Cyclone).

Cấu tạo của các dạng tách lỏng này cần được minh họa như hình H-6.10 của giáo trình này.

6. Dung môi hấp thụ có vai trò quan trọng đối với hiệu suất quá trình hấp thụ, chi phí đầu tư và chi phí vận hành thiết bị xử lý khí nhiên liệu và LPG. Dung môi hấp thụ phải đáp ứng được một số tiêu chí quan trọng sau: có khả năng hấp thụ chọn lọc, dễ tái sinh, không gây ăn mòn máy móc, thiết bị và giá thành ở mức chấp nhận được. Dựa trên các tiêu chí này, dung môi sử dụng để hấp thụ chọn lọc H_2S trong khí nhiên liệu và LPG thường là một dạng Amine. Dạng Amine thích hợp hay được sử dụng trong chế biến dầu khí để hấp thụ H_2S là Diethanolamine (viết tắt là DEA). Các nghiên cứu về lý thuyết và quá trình thực nghiệm cho thấy dung dịch Diethanolamine (DEA) 20% khối lượng thích hợp cho quá trình hấp thụ lỏng-lỏng (giữa LPG và dung dịch Amine).
7. Các lò đốt và hệ thống tái sinh xúc tác (đặc biệt là phân xưởng RFCC) sản sinh ra nguồn khí thải chứa nhiều thành phần SO_x nhất. Nguyên nhân là trong nhiên liệu và hydrocacbon bám trên xúc tác chứa các tạp chất lưu huỳnh, khi đốt cháy tạo ra các dạng khí này. Khí SO_x là một trong khí độc hại đối sức khỏe con người và môi trường (gây mưa axit,...). Vì vậy, các tiêu chuẩn môi trường về khí thải thường quy định ngặt nghèo về hàm lượng chất ô nhiễm này trong nguồn thải và được kiểm soát chặt chẽ.
8. Quá trình hấp thụ SO_x khác so với các quá trình hấp thụ chuẩn khác ở điểm cơ bản là dung môi hấp thụ đồng thời là chất tham gia phản ứng, vì vậy quá trình này không có thiết bị tái sinh dung môi, dung môi hấp thụ được bổ sung mới liên tục.
9. Trong sơ đồ công nghệ sản xuất Ni-tơ bằng phương pháp hấp phụ phân tử kết hợp với kỹ thuật siêu lạnh thì cột hấp phụ có chức năng loại bỏ khí CO_2 và hơi nước chứa trong khí nén. Để tái sinh cột hấp phụ, người ta sử dụng khí O_2 tách ra từ đáy tháp, khí ô-xy được gia nhiệt và thổi ngược lại lớp đệm hấp phụ. Khí ô-xy được sử dụng như là khí trợ để nhả hấp phụ. Sơ đồ hấp phụ sản xuất ni-tơ tương ứng với sơ đồ hấp phụ sử dụng khí trợ nhả hấp phụ trình bày trong giáo trình này.
10. Mục đích của việc sử dụng cột hấp phụ bằng than hoạt tính trong xử lý nước thải nhiễm phenol là để thu lượng phenol hoà tan trong nước thải sau đó tiến hành nhả hấp phụ để thu hồi phenol. Phenol là chất độc hại đối với môi trường và sức khỏe con người, vì vậy, cần phải được tách ra khỏi nguồn nước trước khi xả ra môi trường. Ngoài phương pháp sử dụng cột hấp phụ than hoạt tính, để xử lý phenol trong nước thải, hiện nay, người ta cũng sử dụng phổ biến phương pháp xử lý sinh học và phương pháp hoá học (phương pháp ô-xy hoá) nếu yêu cầu hàm lượng phenol trong nước thải khắt khe hơn.

CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

1. Monoethanolamine (MEA)
2. Diethanolamine (DEA)
3. LCO: Phân đoạn dầu trung bình nhẹ cracking (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Light Cycle Oil)
4. HCO:Phân đoạn dầu trung bình nặng cracking (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Heavy Cycle Oil)
5. LGO: Phân đoạn dầu trung bình nhẹ quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Light Gasoil).
6. HGO: Phân đoạn dầu trung bình nặng quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Heavy Gasoil).
7. P&ID's: Sơ đồ công nghệ đường ống và thiết bị điều khiển (được viết tắt từ các từ Piping & Instrument Diagrams).
8. DCS: Hệ thống điều khiển phân tán (được viết tắt từ các từ Distributed Control System).
9. ESD: Hệ thống dừng khẩn cấp (được viết tắt từ các từ Emergency Shutdown).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. James H. Gary, Glenn E. Handwerk - Petroleum Refining Technology and Economy, Markcel Dekker, Inc. New York, 2001.
- [2]. Max S. Peters, Klaus D. Timmerhaus, Ronald E West, Uninersity of Colorado
- [3]. Plant Design and Economics for Chemical Engineers, Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2003.
- [4]. Handbook of Petroleum Refining Processes, Robert A. Meyers, Ph.D, Mc Graw-Hill Book Companies, Inc, 1986.
- [5]. J.M. Douglas - Conceptual Design of Chemical Processes, Mc Graw-Hill Book Companies, Inc, 1988.
- [6]. G.F.Hewitt - Heat Exchanger Design Handbook, Begell House, New York, 1998.
- [7]. G.F.Hewitt, G.L. Shires, and T.R.Bott - Process Heat Tranfer, CRC Press, Boca Raton, sec. 4.3,1994.
- [8]. J.L Humphrey and G.E. Keller, II - Separation Process Technology,Mc Graw-Hill Book, New York,1997.
- [9]. J.D. Seader and E.J. Henley - Separation Process Principles, J. Wiley, New York, 1998.
- [10]. PGS.TS Đinh Thị Ngọc - Hóa học dầu mỏ & khí, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà nội 2001.

PHẦN II

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

CHƯƠNG I

QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

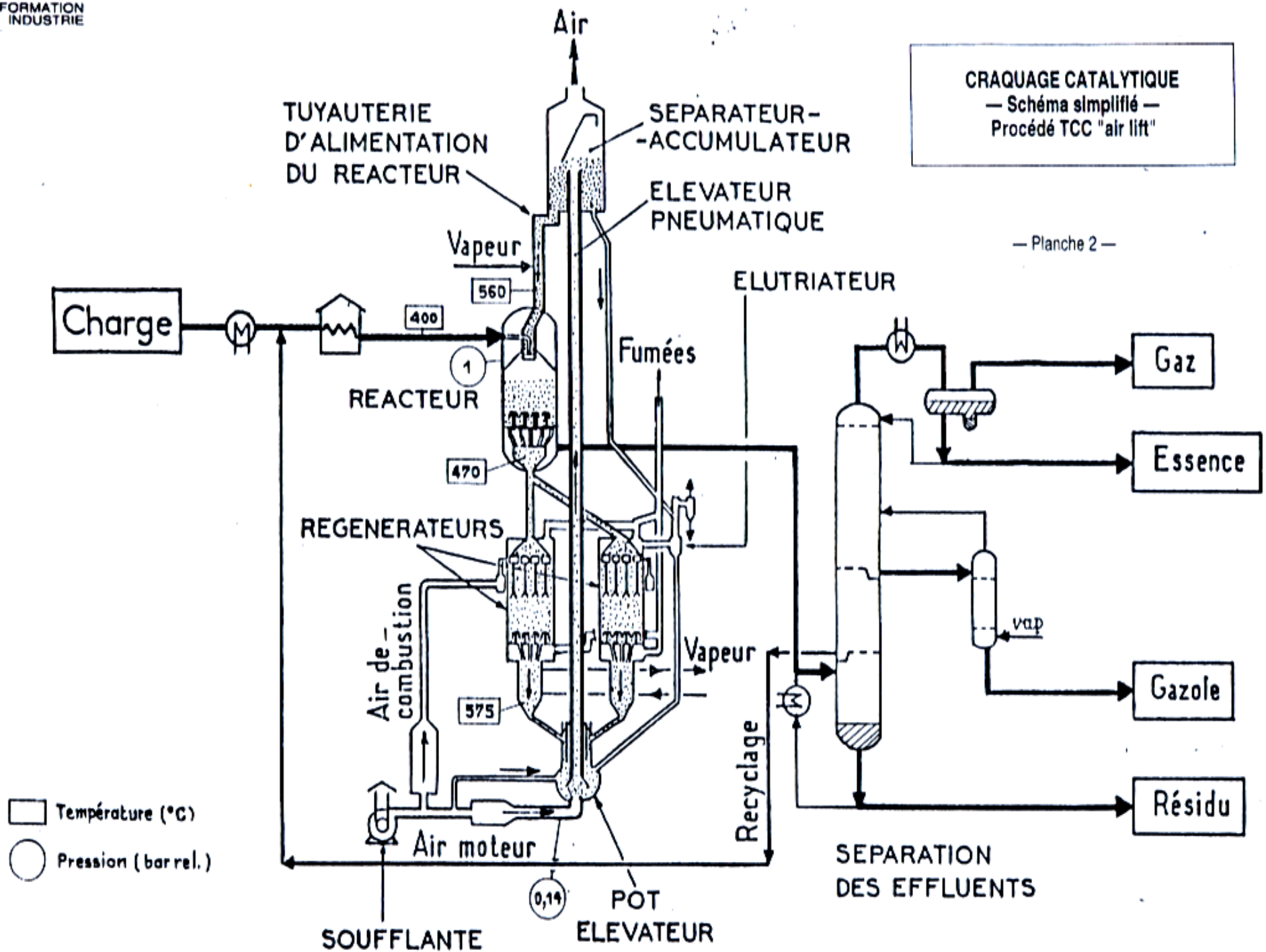
- I. MỤC ĐÍCH*
- II. QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN*
- III. NGUYÊN LIỆU*
- IV. SẢN PHẨM*
- V. XÃNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC*
- VI. HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH*
- VII. ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH*
- VIII. CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA*
- IX. CHẤT XÚC TÁC*
- X. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*
- XI. CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG*

I- MỤC ĐÍCH

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

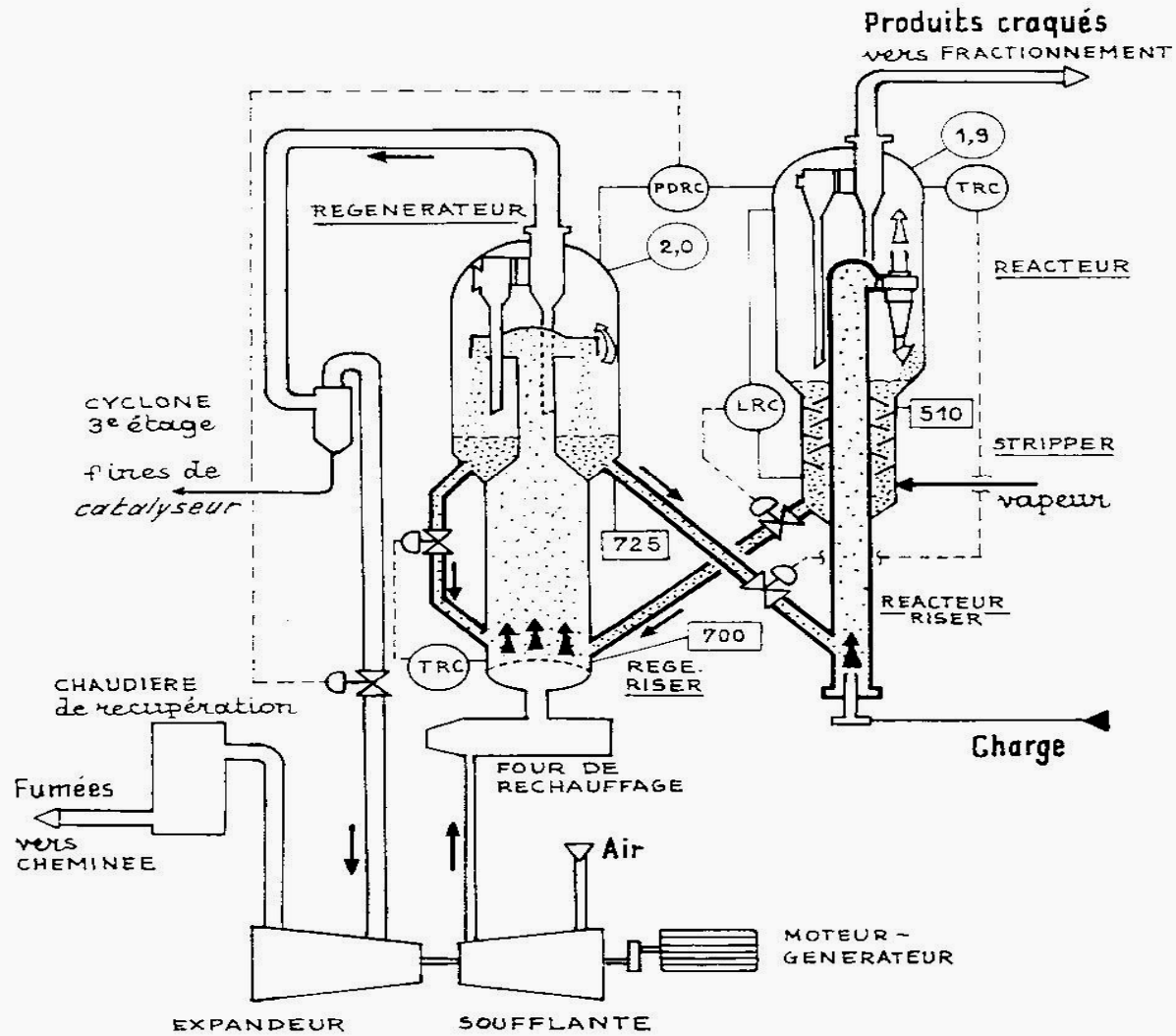
II- QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN

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



FCC UOP "QUICK COMBUSTOR"
 — Schéma simplifié —

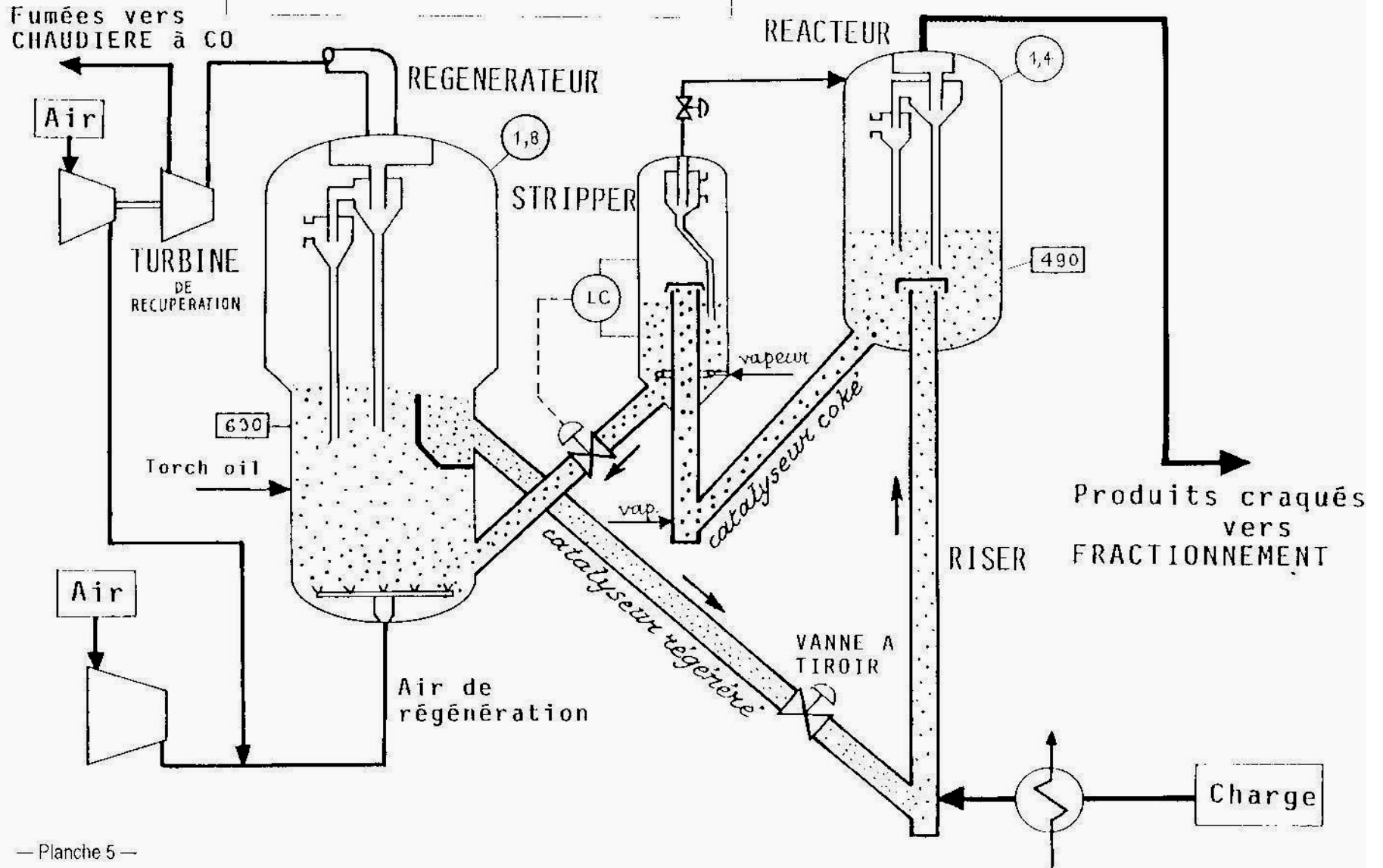
— Planche 8 —



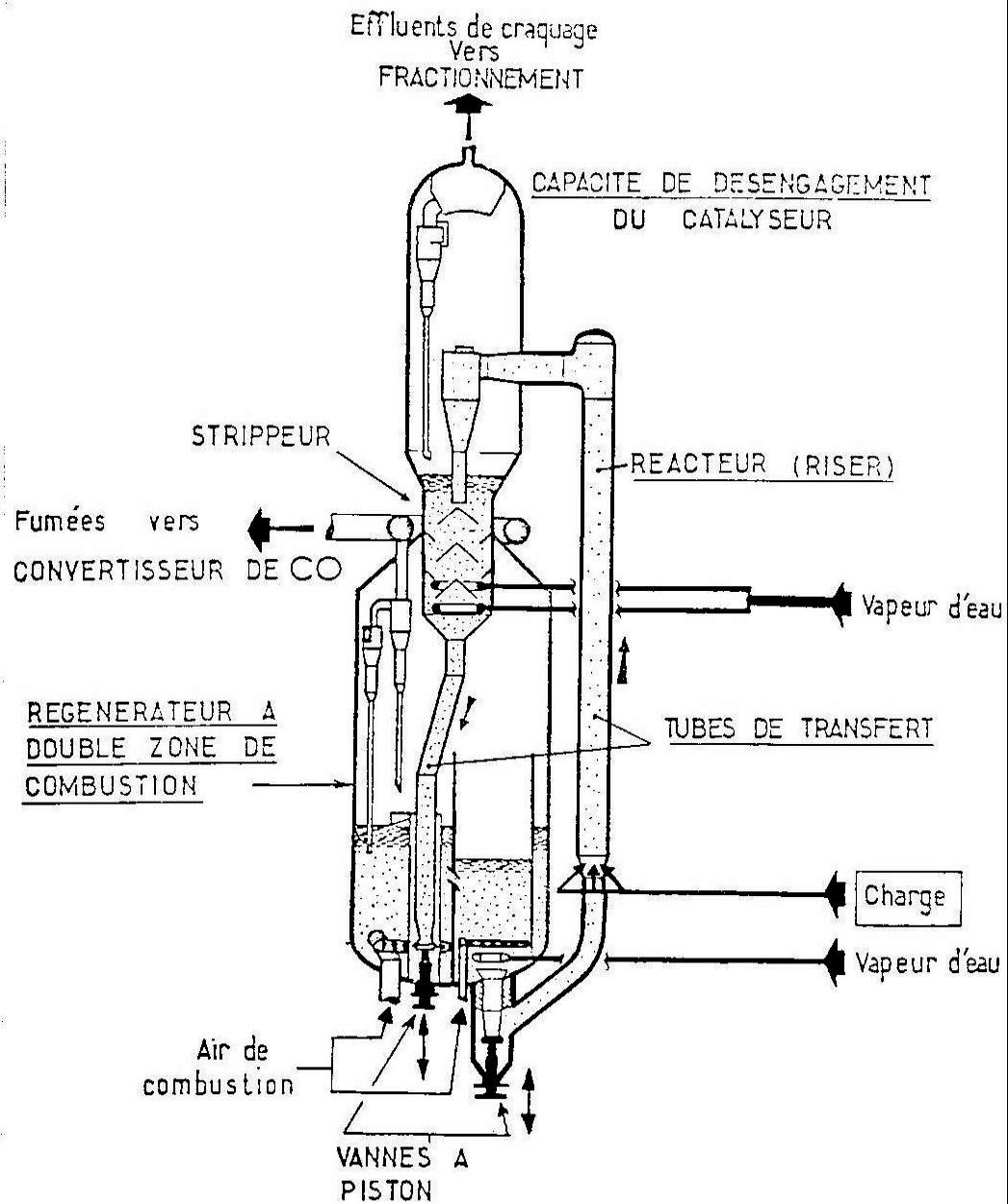
○ Pression bar e.F.F.

□ Température °C

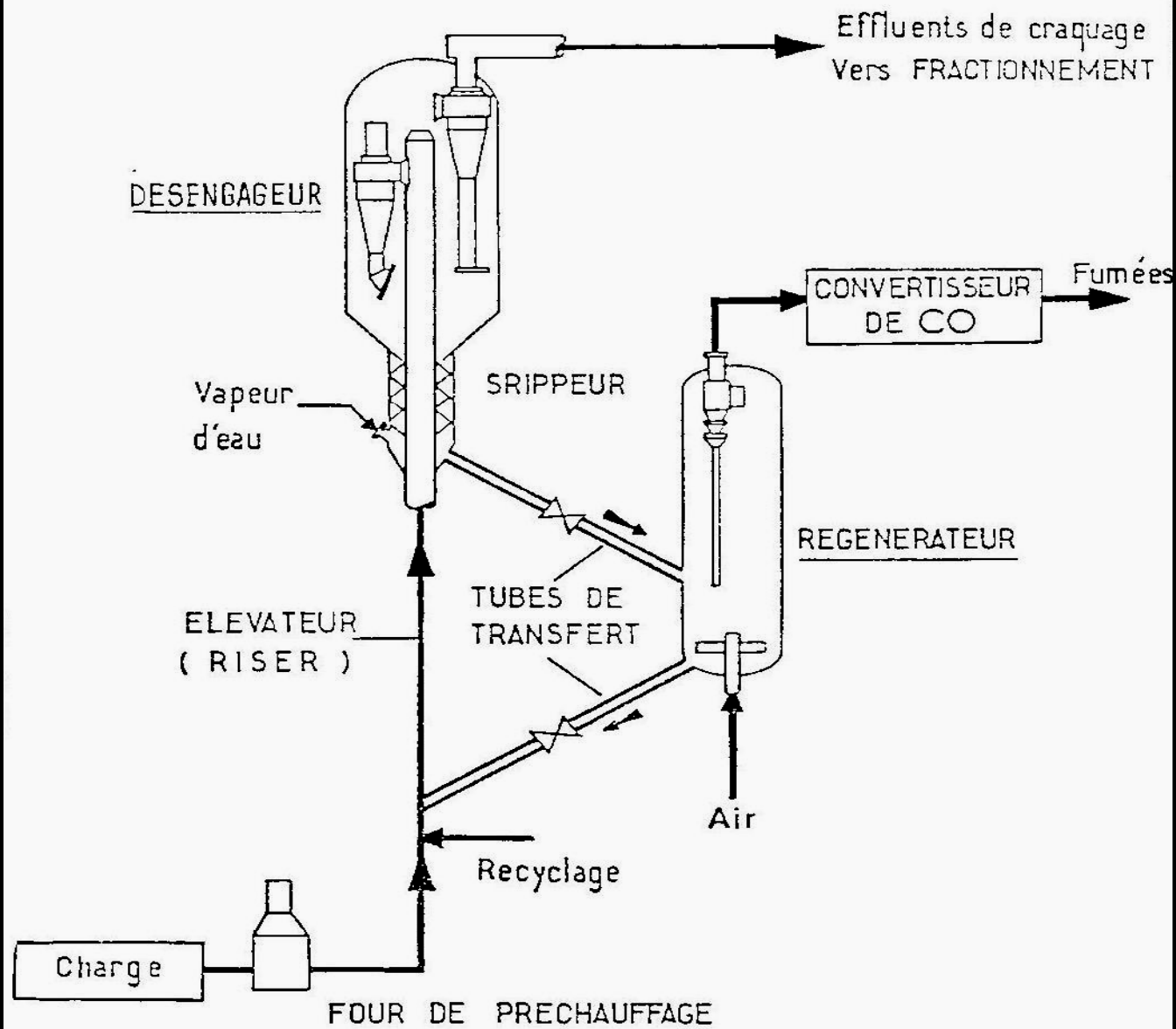
UNITÉ DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC
— Procédé Shell type Berre —



FCC "TOUT RISER"
Type Kellog
— Schéma simplifié —

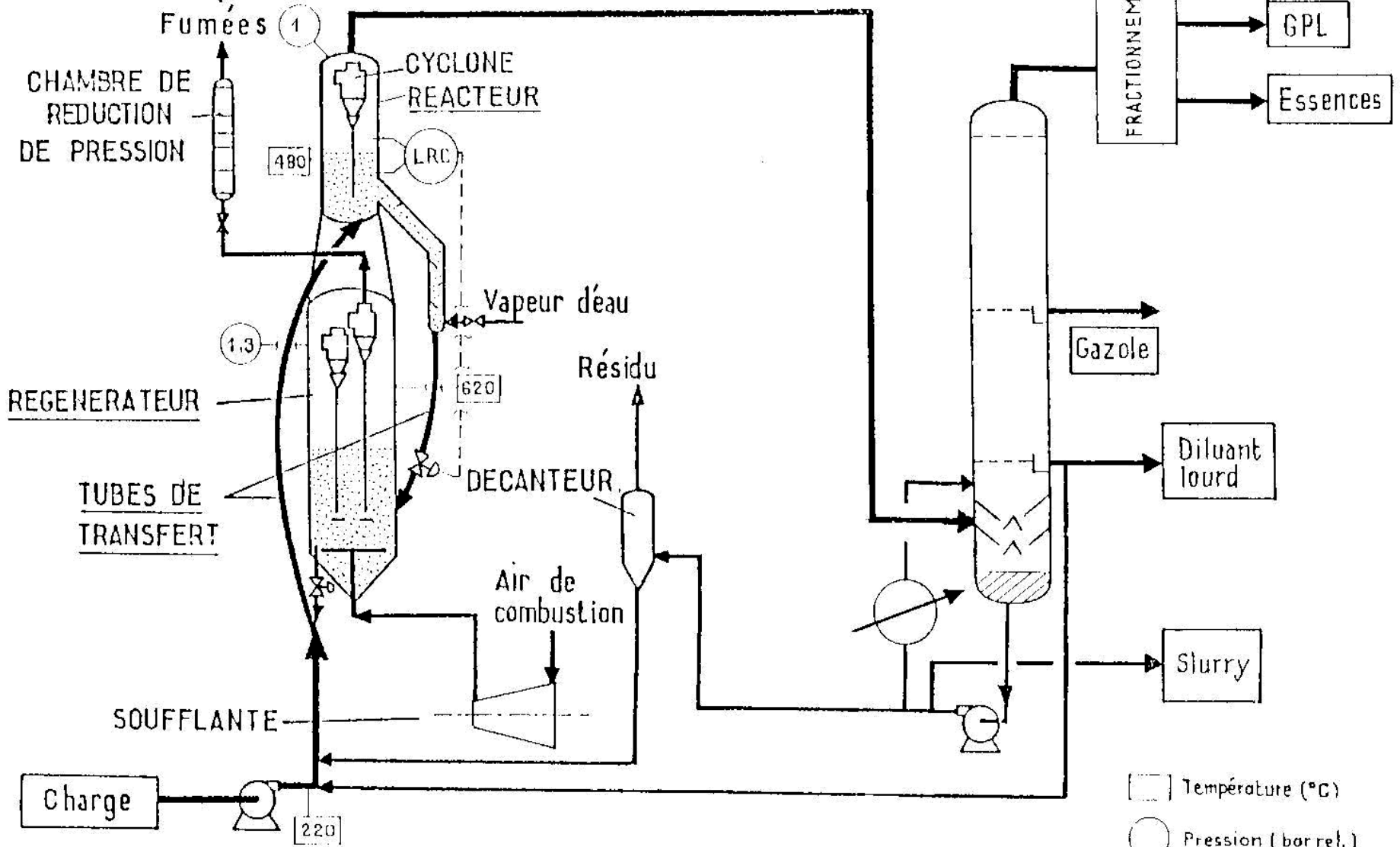


F C C UOP
"Straight riser quick quench"

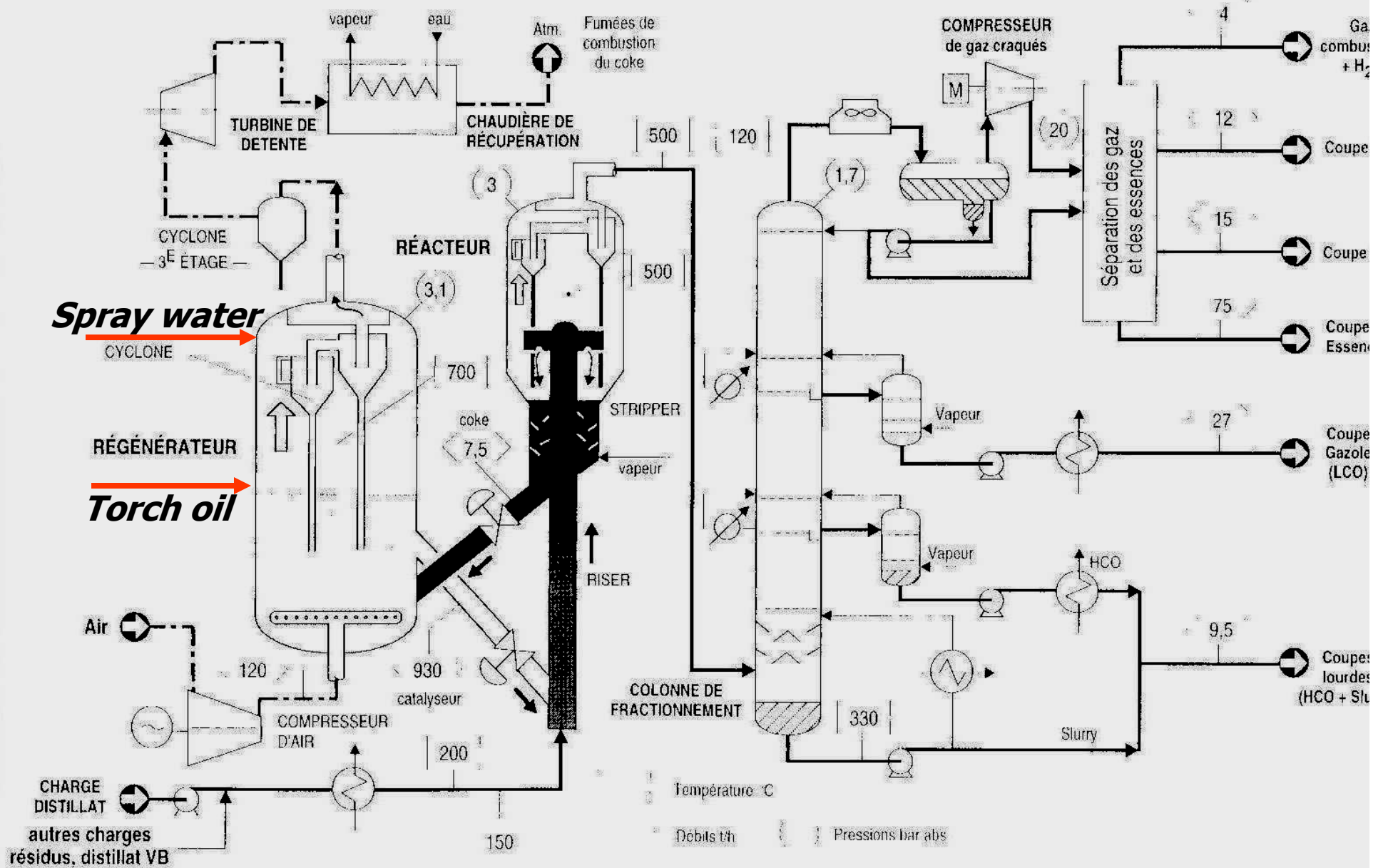


Vers CONVERTISSEUR DE CO

FCC UOP
— Schéma simplifié —
(Stacked unit)



CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC
— Schéma simplifié —



III- NGUYÊN LIỆU

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

IV- SẢN PHẨM

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

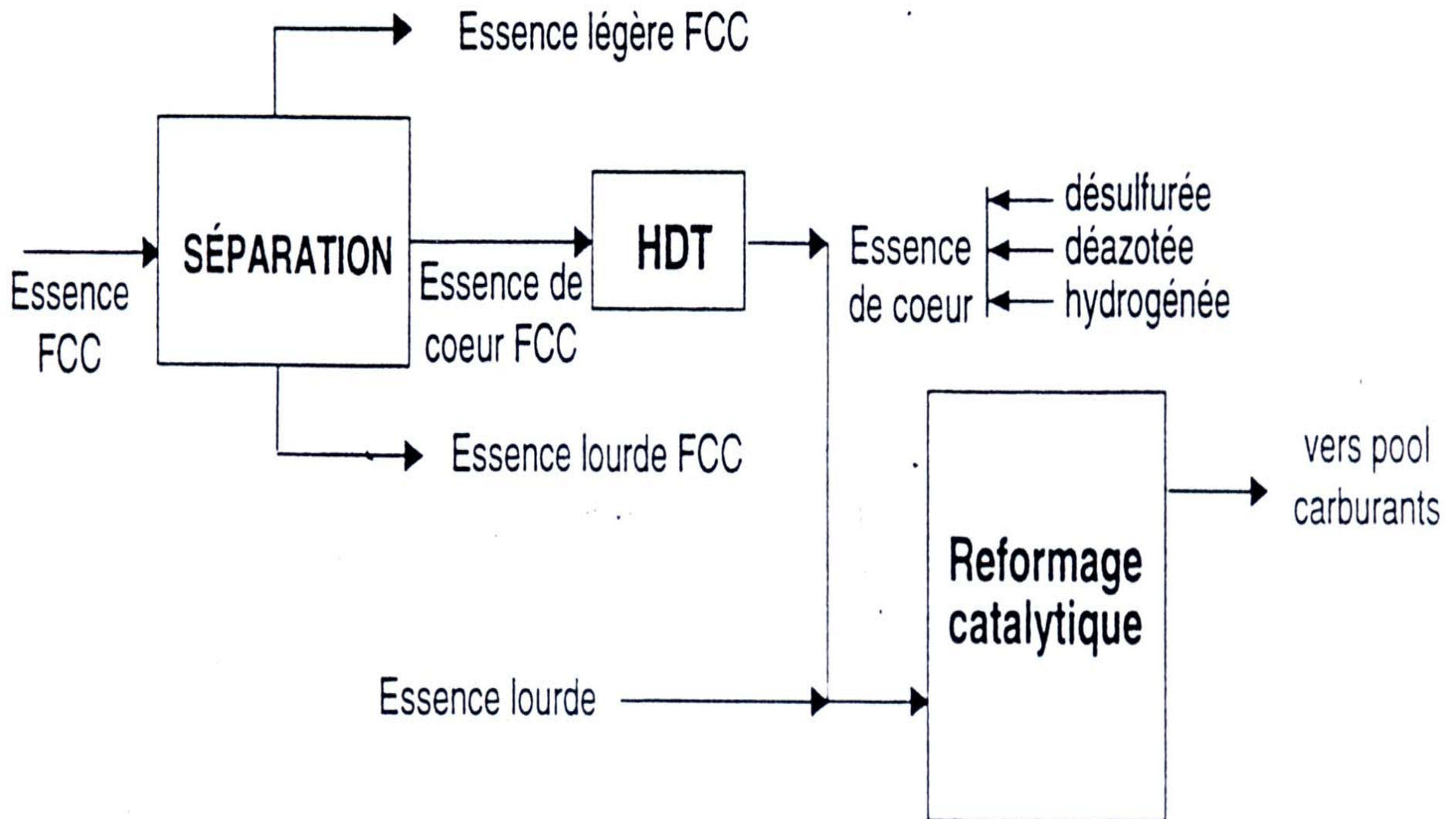
V- XĂNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC

V.1- Thành phần - chỉ số octane

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

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

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



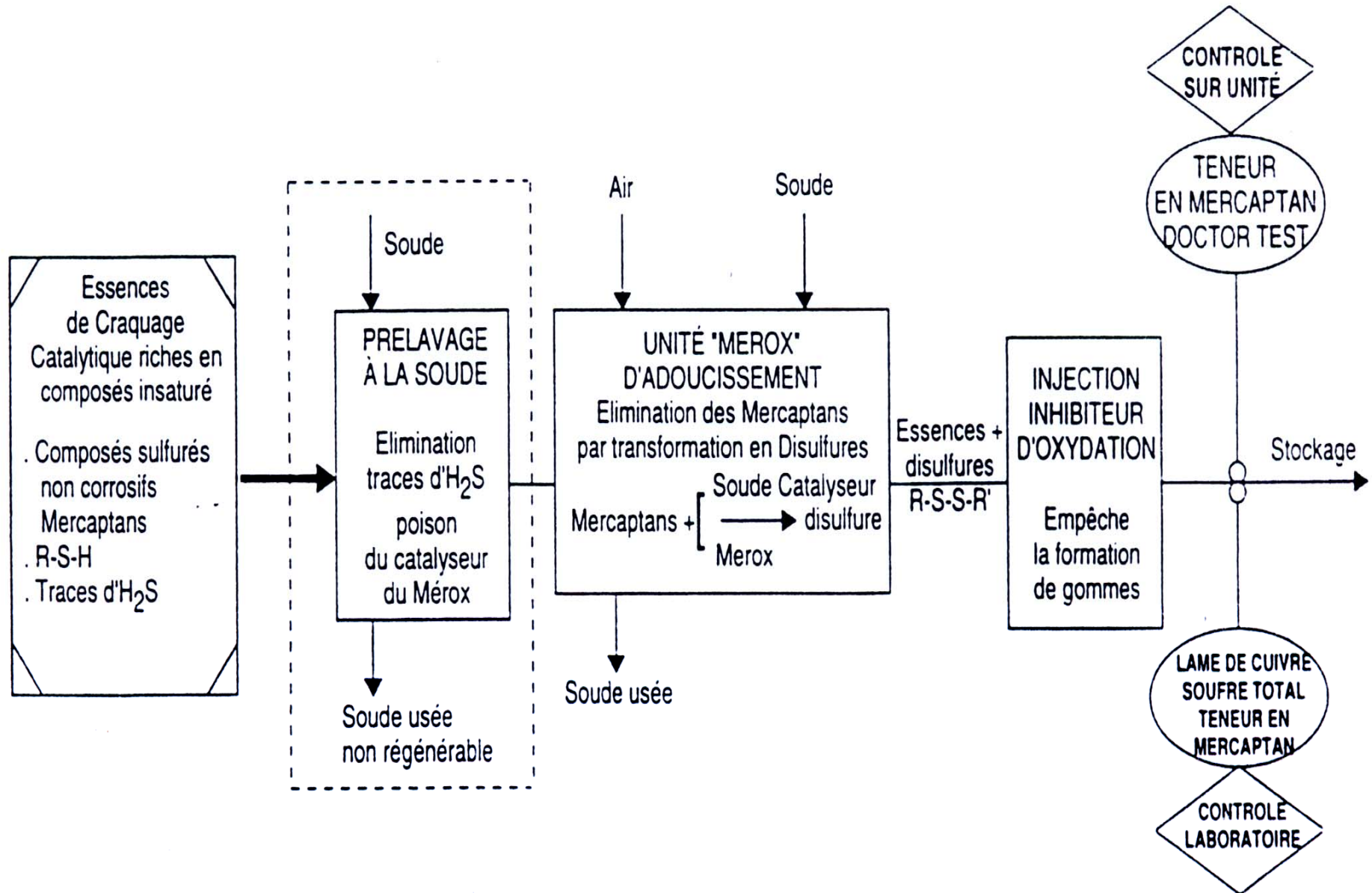
V.3- Tính ổn định của xăng FCC

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

V.4- Các tạp chất trong mạng FCC

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

V.5- Sơ đồ xử lý xăng FCC



VI- HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH

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

VII- ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Nhìn chung, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking xúc tác là phản ứng thu nhiệt và tăng số phân tử. Do đó, các phản ứng xảy ra thuận lợi ở điều kiện T cao và P thấp.
- Những điều kiện công nghệ của quá trình :
 - $T = 470 \div 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - $P = 1,5 \div 2,5 \text{ bar}$ tương đối ;
 - không có mặt của H_2 trong môi trường phản ứng (H_2 làm \searrow nhanh hoạt tính của CXT)

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

1. Các phản ứng nhiệt

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

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

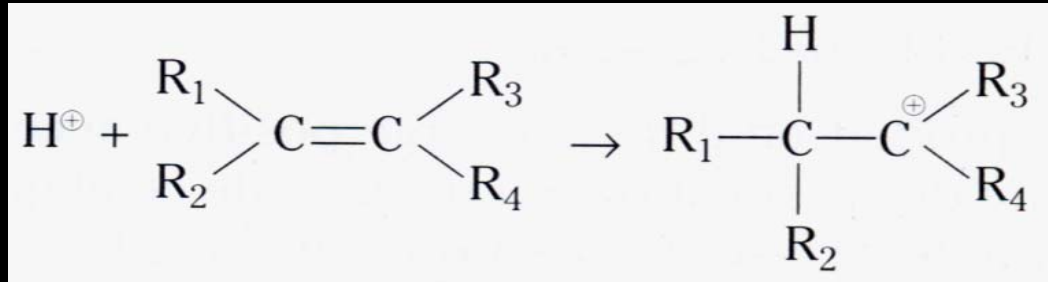
2- Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

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

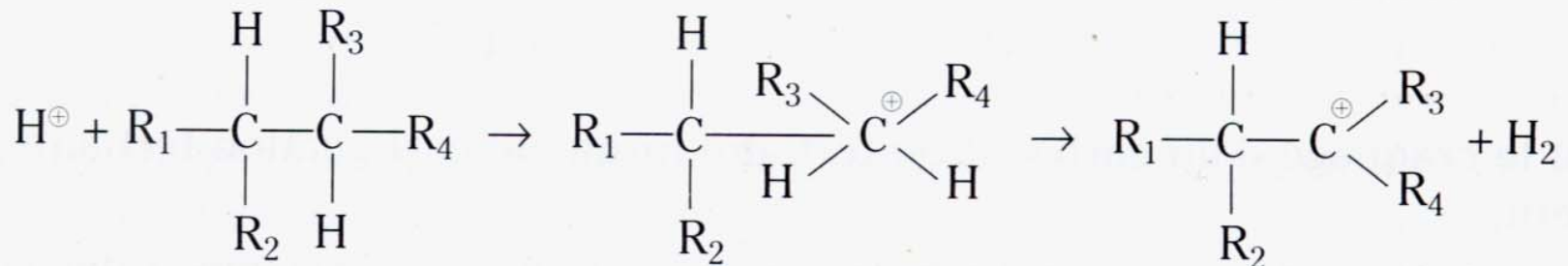
Sự tạo thành ion carboni

Có 3 giả thuyết được đưa ra :

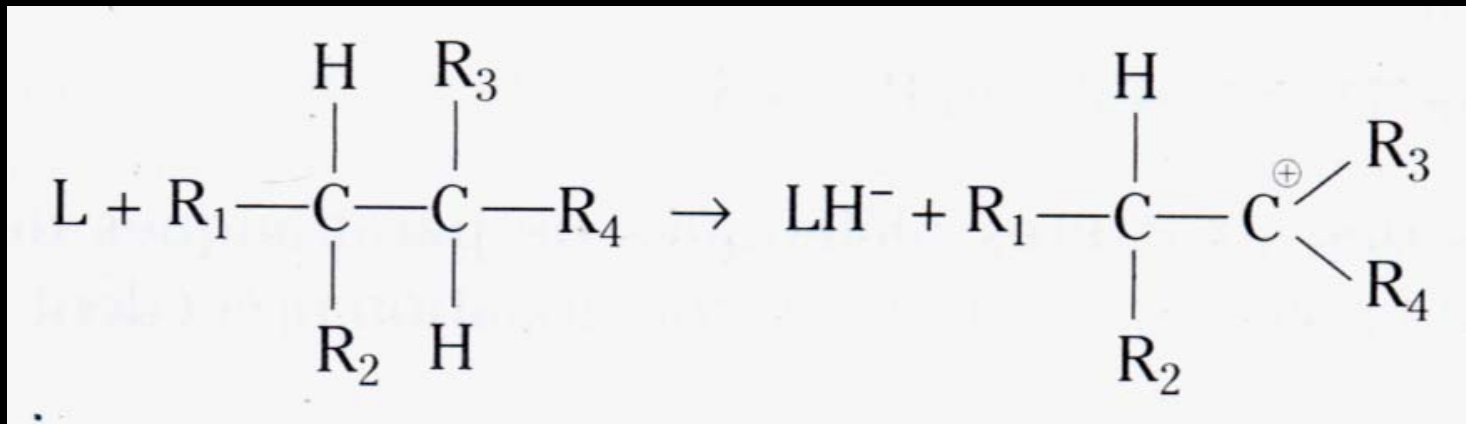
- Proton hóa một oléfine có mặt trong chất phản ứng hay được tạo thành trước đó bởi quá trình cracking nhiệt :



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



- *Tâm acide Lewis sẽ lấy một ion H⁺ của paraffine :*



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

IX- CHẤT XÚC TÁC

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

Chất xúc tác Zéolithe

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

Sự lão hóa của chất xúc tác

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

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

Gồm 3 biện pháp chính :

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

Tái sinh chất xúc tác

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



X- SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ

Phân xưởng FCC bao gồm 4 khu vực :

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

1- Khu vực phản ứng

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

XI- CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG

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

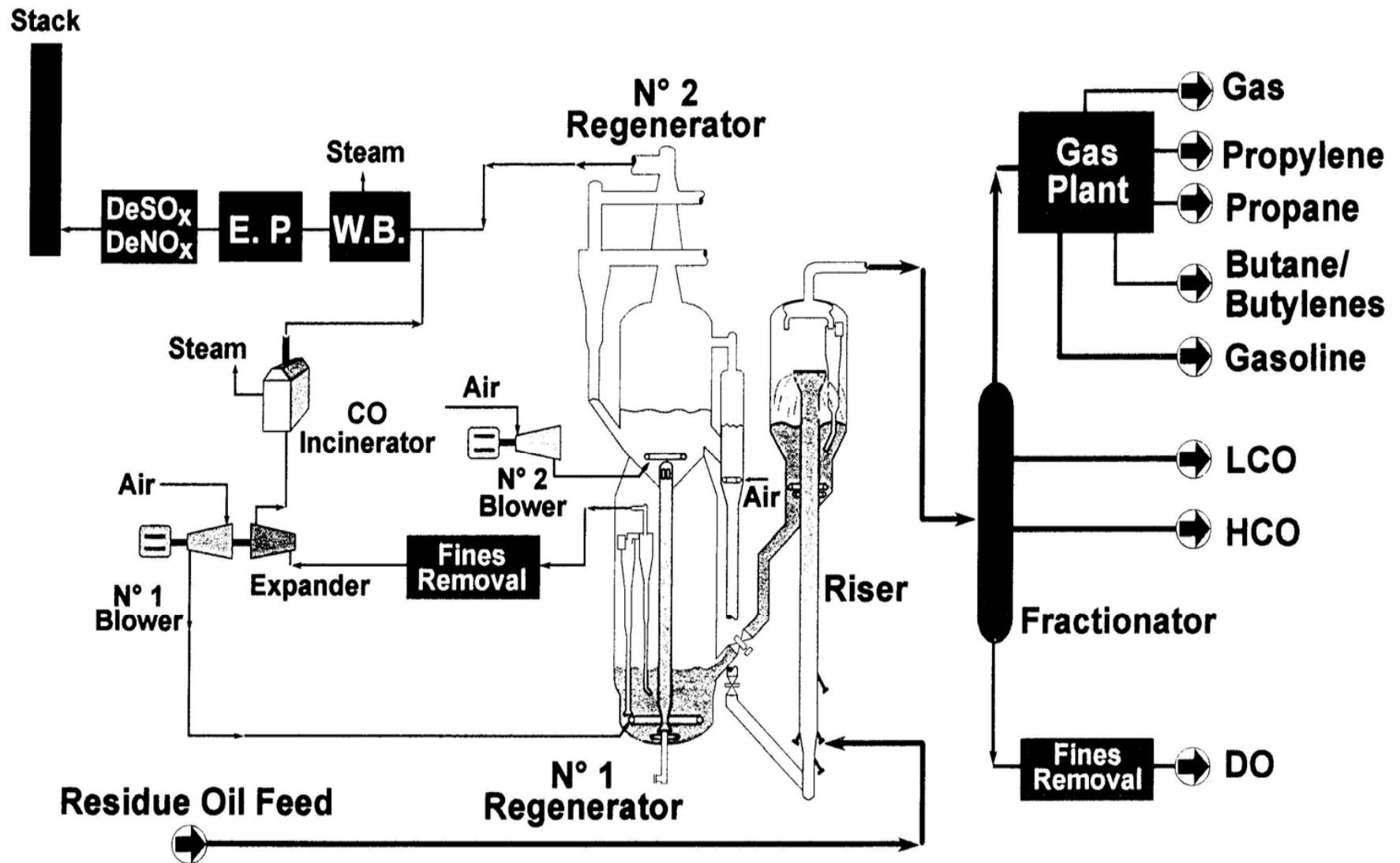
Công nghệ R2R

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

- *Sử dụng 2 tầng tái sinh*
- *Sử dụng hệ thống MTC*
- *Xử lý khử CO, NO_x, SO_x cho khí thải*
- *Sử dụng thiết bị tách nhanh xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm RTD*
- *Thiết bị phun sương nguyên liệu*



R2R and Peripheral Equipment



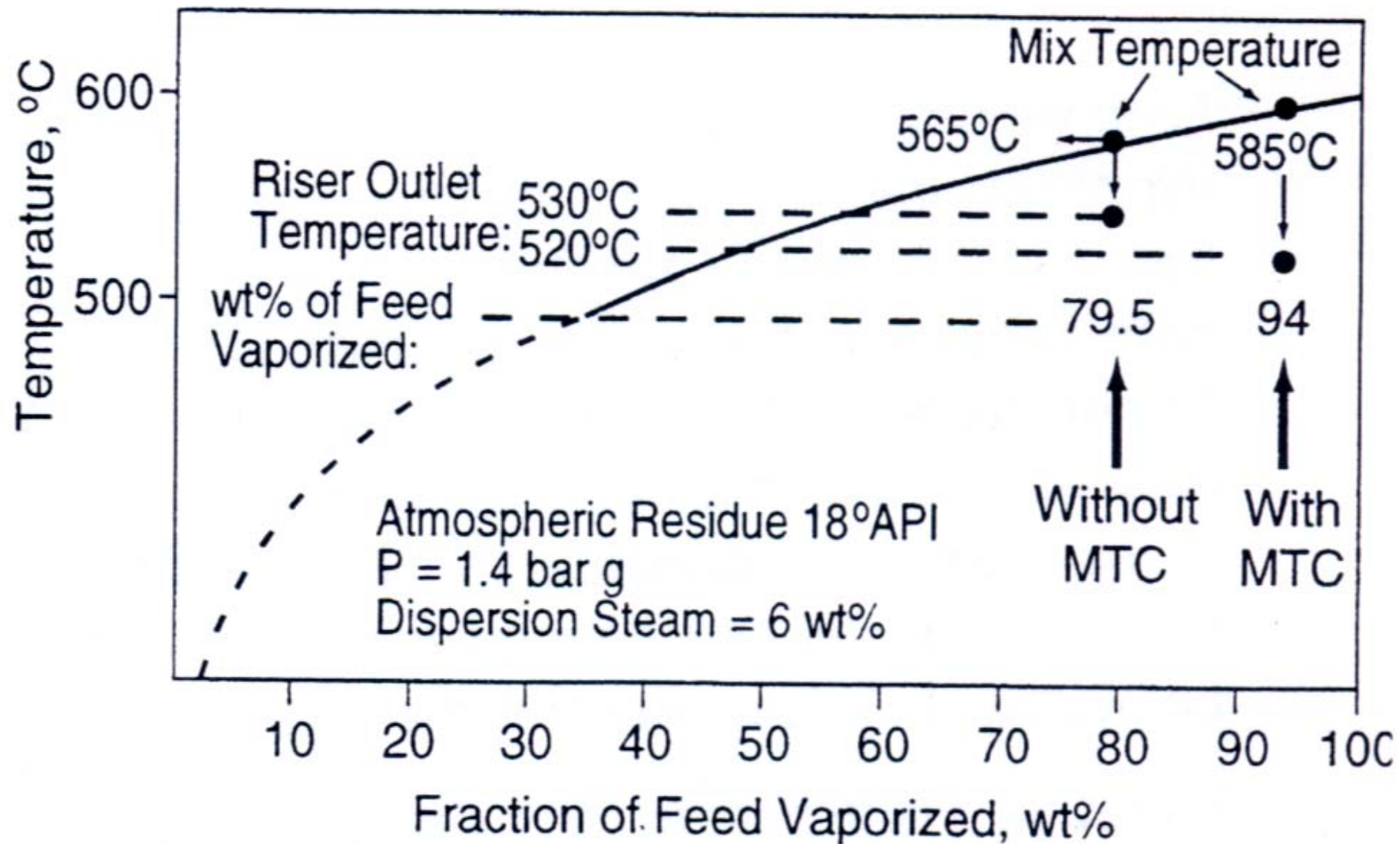


Figure 6
Profitability of MTC to Feed Vaporization

Hệ thống MTC

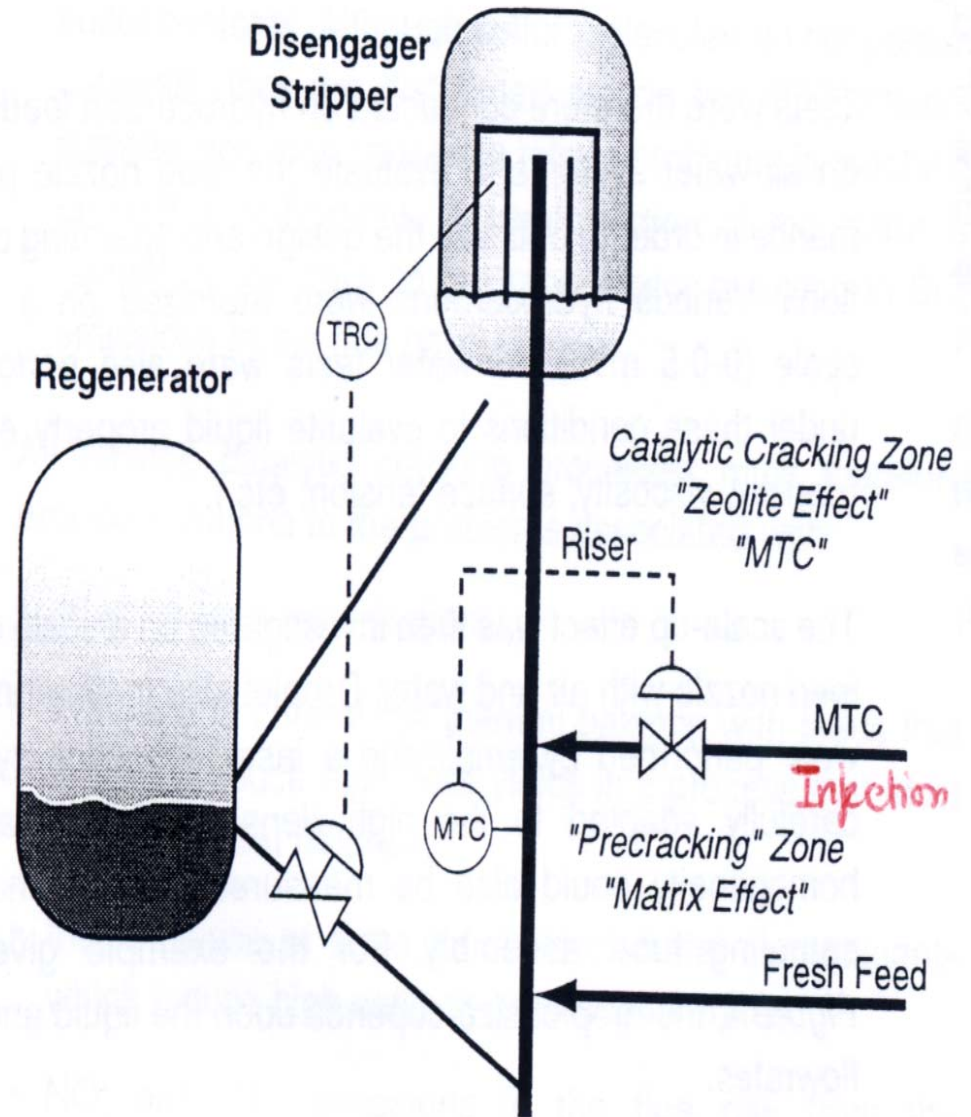


Figure 5
MTC Technology

Thiết bị phun sương nguyên liệu

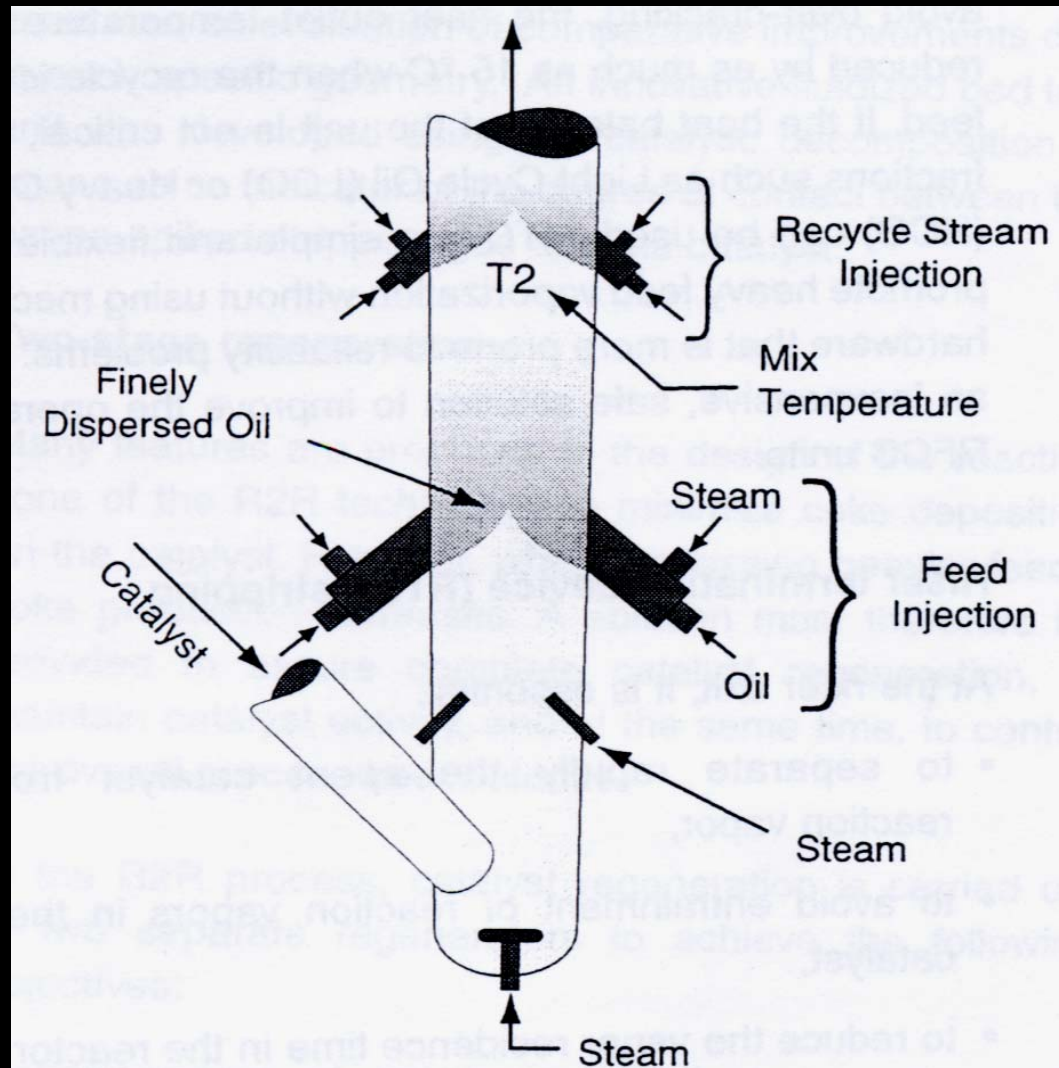


Figure 3
R2R Feed Injection Zone

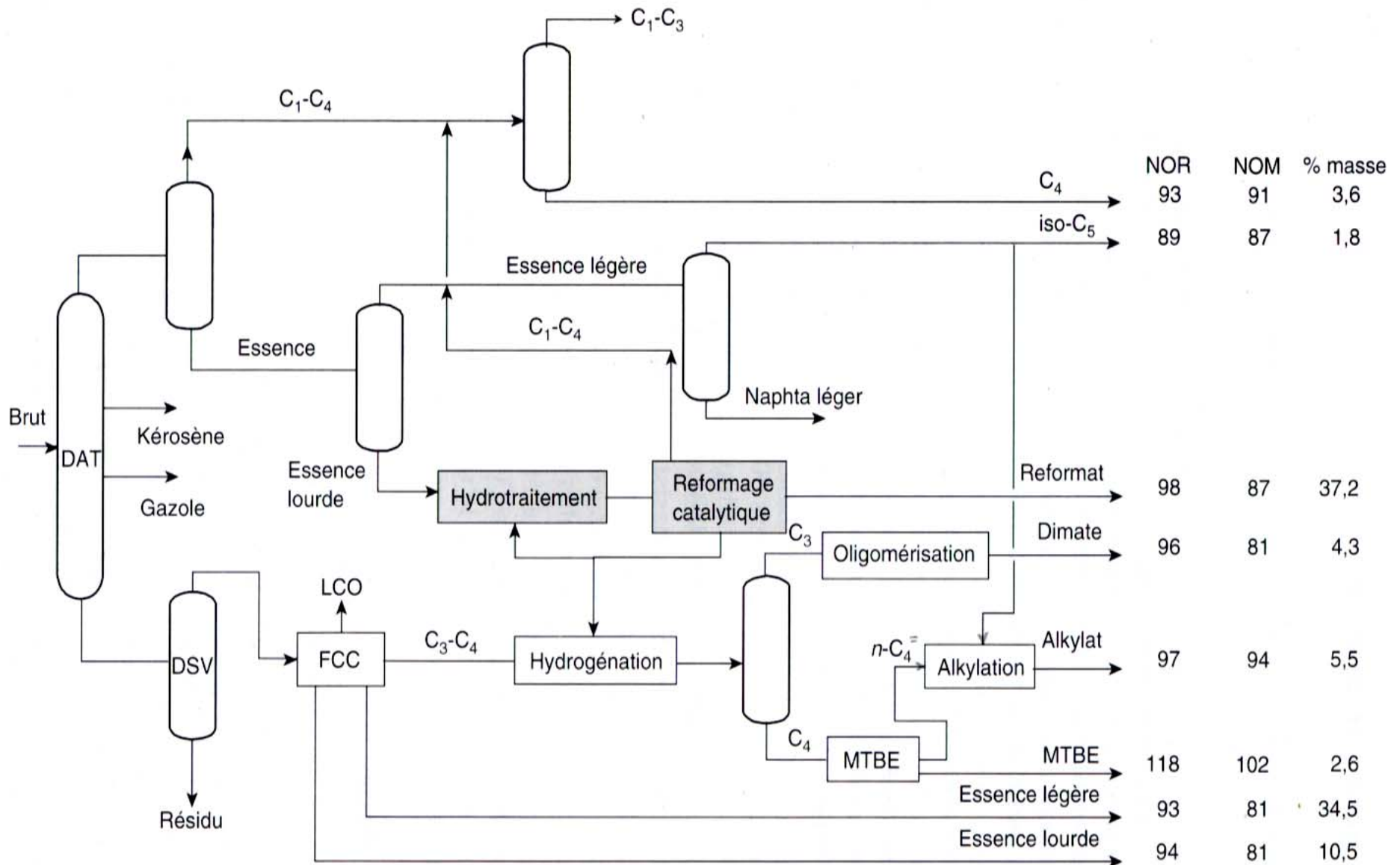
Chương II: QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

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

I- MỤC ĐÍCH

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

Vị trí của phân xưởng RC trong nhà máy lọc dầu



III- NGUYÊN LIỆU

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

IV- SẢN PHẨM

- ***Khí giàu 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*

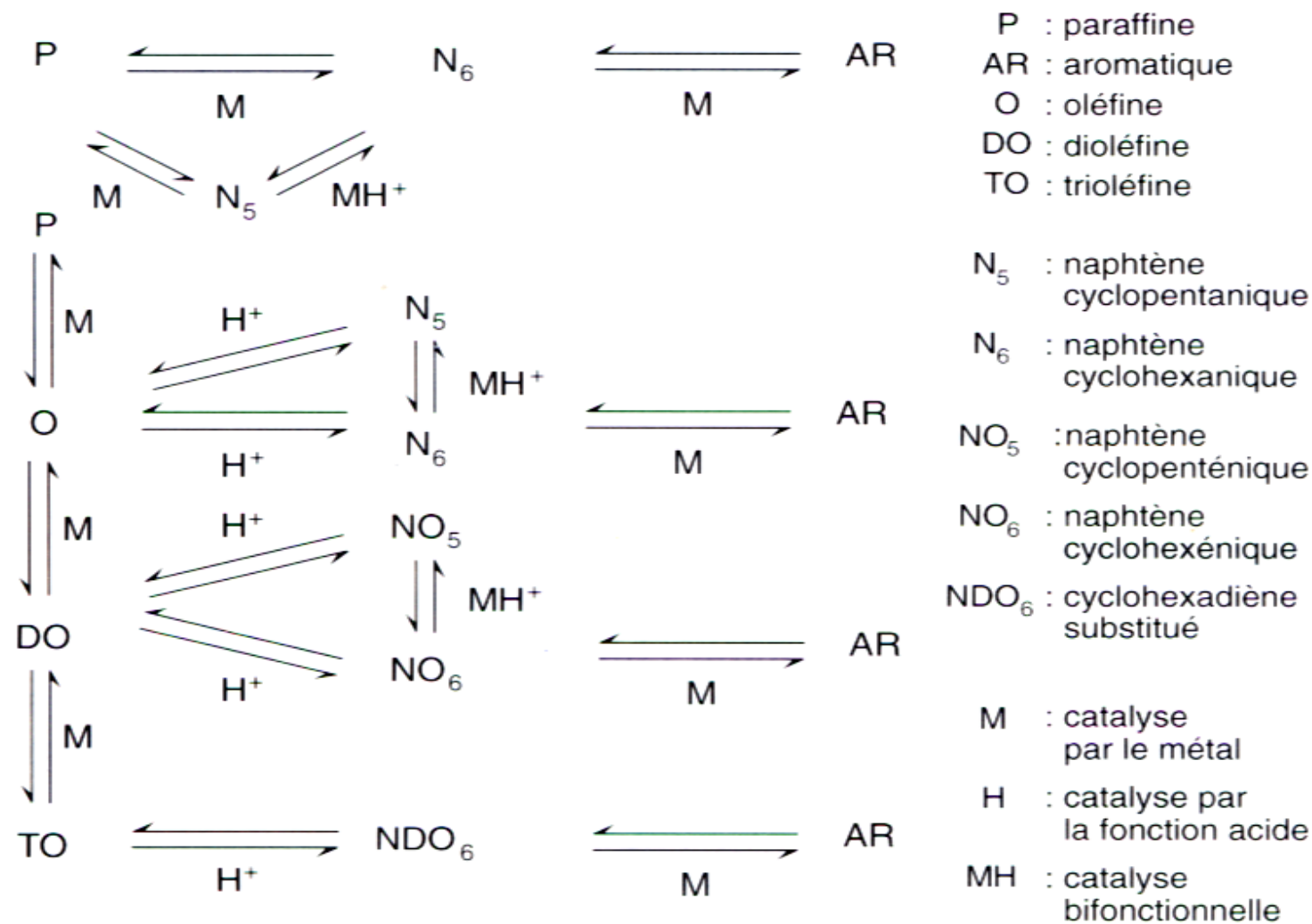
Bảng 2 : Nhiệt của các phản ứng chủ yếu của quá trình reforming xúc tác

| <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> |

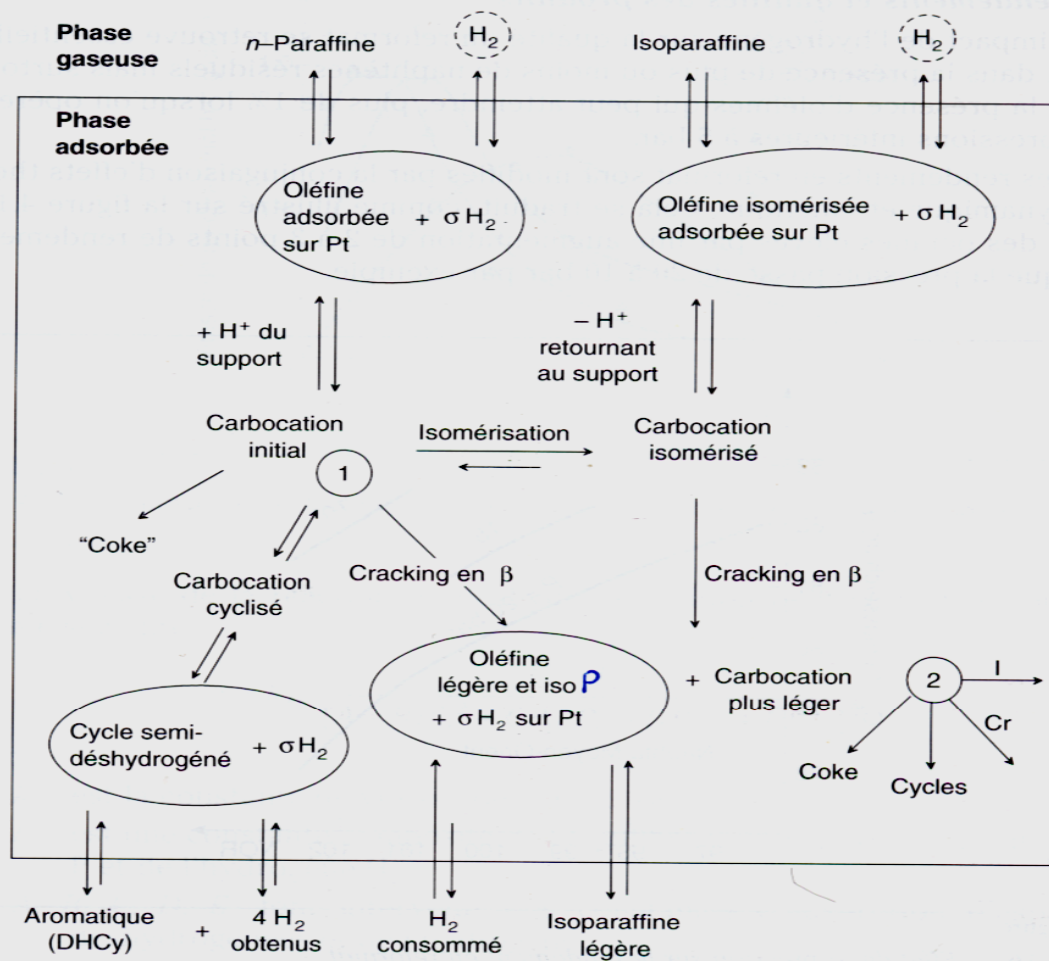
VII- CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

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

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

VIII- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH

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

IX- CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH

- $T = 490 \div 525 \text{ }^\circ\text{C}$;
- $P = 12 \div 25 \text{ bar}$ nếu là tầng XT cố định ;
 $= 3 \div 10 \text{ bar}$ nếu là tầng XT di động.
- Tỷ lệ $H_2/HC = 5 \div 7$ nếu là tầng XT cố định
 $= 1,5 \div 4$ nếu là tầng XT di động
- Vận tốc truyền nguyên liệu : $PPH (t \text{ nguyên liệu} / t \text{ xúc tác} / h) = 1 \div 3 \text{ h}^{-1}$

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 :

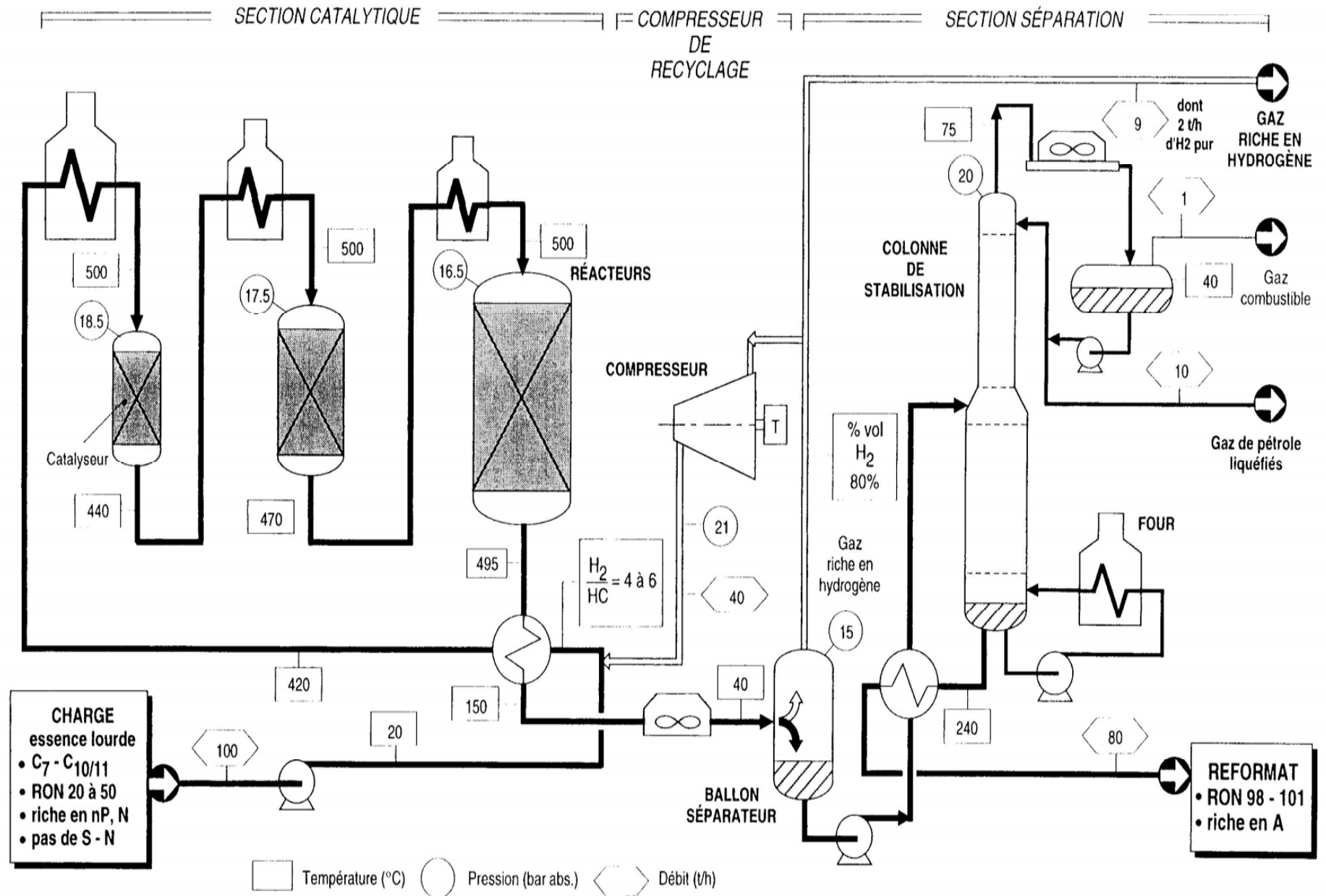
- *Công nghệ tái sinh bán liên tục với tầng xúc tác cố định (semi-régénératif) :*
 - *làm việc bán liên tục ;*
 - *chất xúc tác được tái sinh với chu kỳ từ 6 ÷ 15 tháng khi hàm lượng cốc bám trên bề mặt chất xúc tác lớn (15 ÷ 20%);*
- *Công nghệ tái sinh liên tục với tầng xúc tác di động (régénératif) :*
 - *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 :

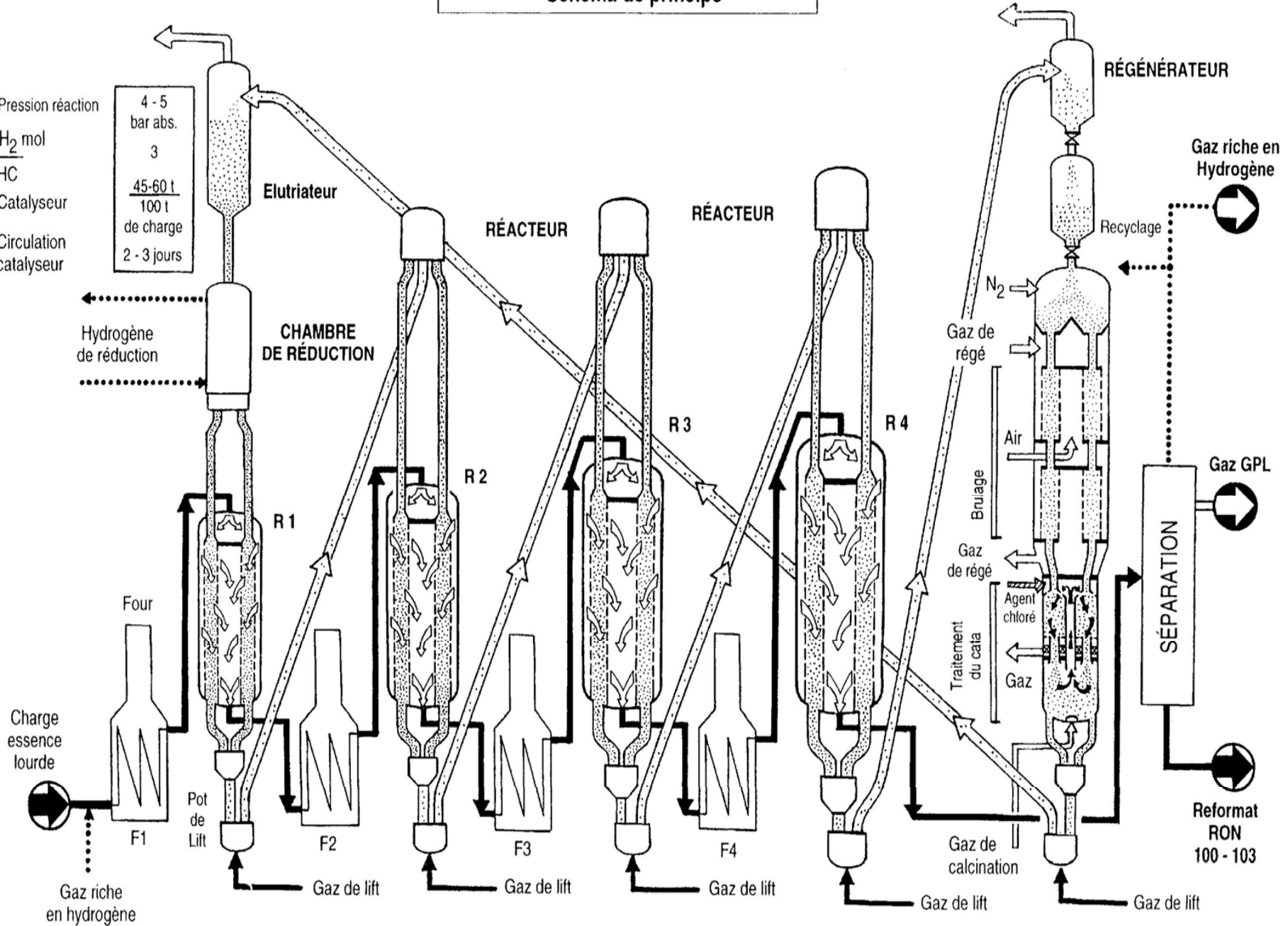
- *Khu vực xử lý nguyên liệu*
- *Khu vực phản ứng*
- *Khu vực ổn định sản phẩm*

REFORMAGE CATALYTIQUE
Unité semirégénérative
— Schéma simplifié —



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

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



Hydrogène de réduction

4 - 5 bar abs.
3
 $\frac{45-60 t}{100 t}$ de charge
2 - 3 jours

Charge essence lourde
F1
Pot de Lift
Gaz riche en hydrogène

CHAMBRE DE RÉDUCTION

Elutriateur

RÉACTEUR

RÉACTEUR

RÉGÉNÉRATEUR

Gaz riche en Hydrogène

Recyclage

N_2

Gaz de régé

Air

Bruitage

Gaz de régé

Traitement du cata

Agent chloré

Gaz

Gaz de calcination

Gaz de lift

Gaz GPL

SÉPARATION

Reformat RON 100 - 103

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 :**

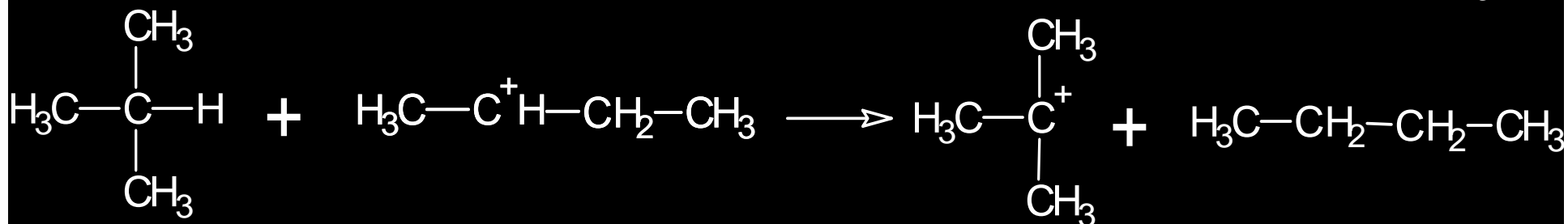
Oléfine, butène-1 hoặc butène-2, được proton hoá bởi acide (HF , H_2SO_4) để tạo thành 1 ion carbonium bậc 2



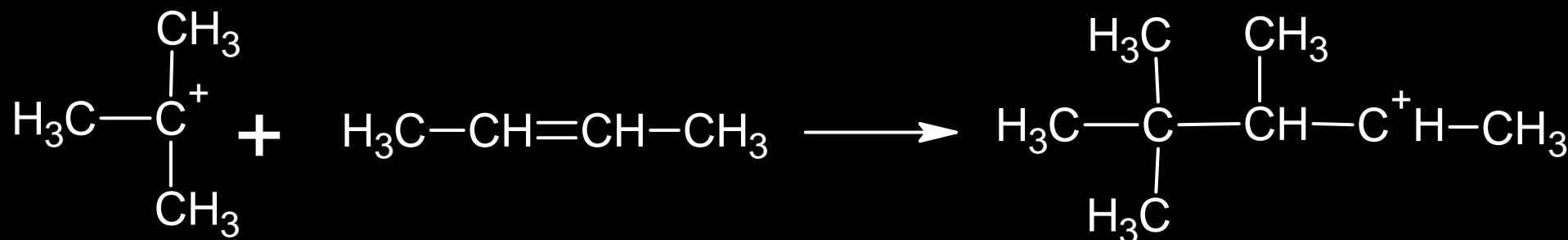
Các ion carbonium bậc 2 được tạo thành sẽ cân bằng với hỗn hợp butène-1 và butène-2 (butène-2 chiếm đa số):



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

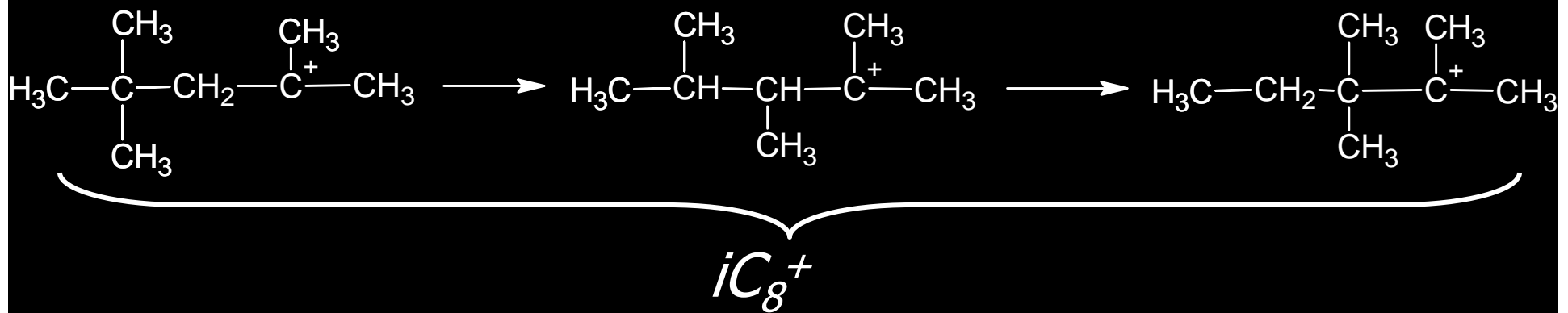


- ***Giai đoạn phát triển mạch :***
- *Bao gồm 3 phản ứng liên tiếp nhau : phản ứng alkyle hóa, isomer hóa và trao đổi H*
- ***Phản ứng alkyle hóa :***
- *Khi nồng độ của carbocation tertibutyle iC_4^+ đủ lớn, butène-2 sẽ tiến hành phản ứng alkyle hóa với chúng để tạo thành các $2,2,3TMP^+$:*



■ **Phản ứng isomer hóa :**

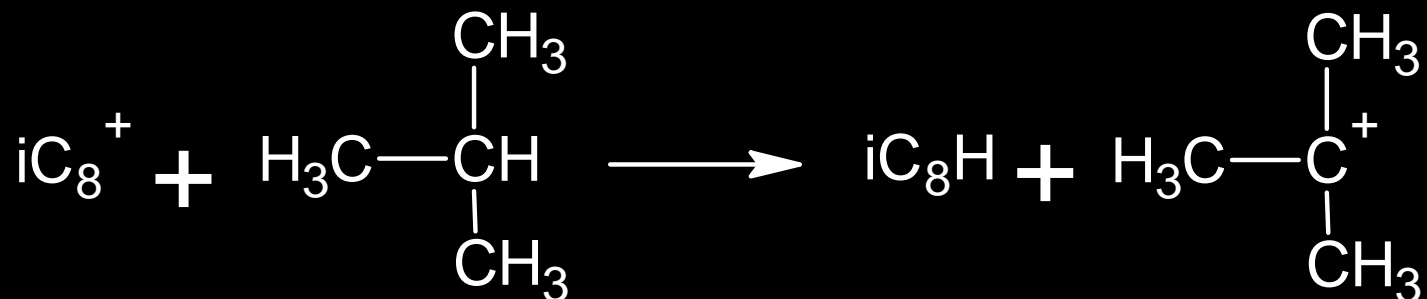
Trên đây là một ion carbonium bậc 2, nó có xu hướng tự chuyển hóa sang dạng các ion carbonium bậc 3 bền vững hơn bằng cách di chuyển nhóm $-CH_3$ dọc theo chiều dài của mạch C



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^+ :



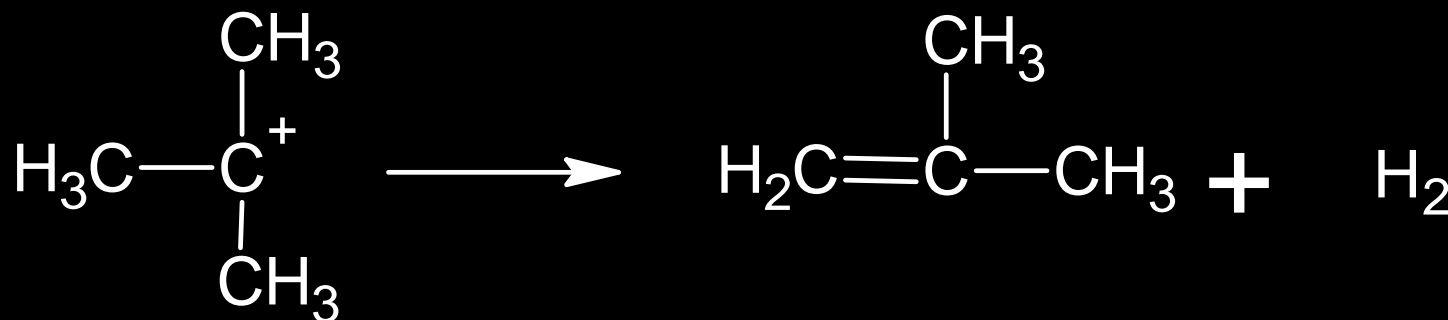
$iC_8H = 2,2,4TMP$ (2,2,4-triméthylpentane)

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

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

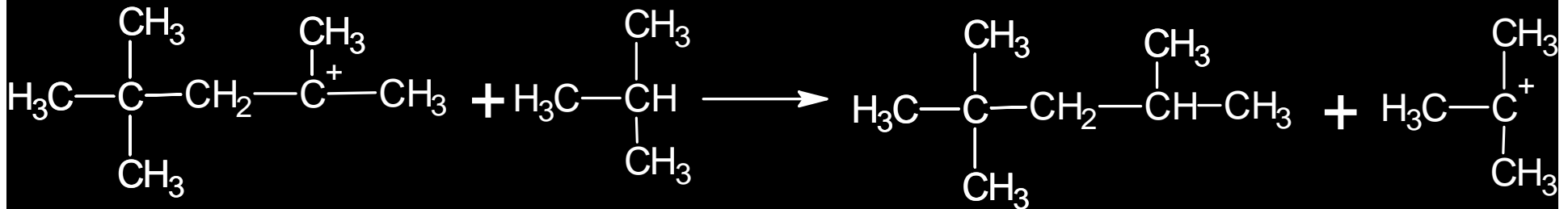
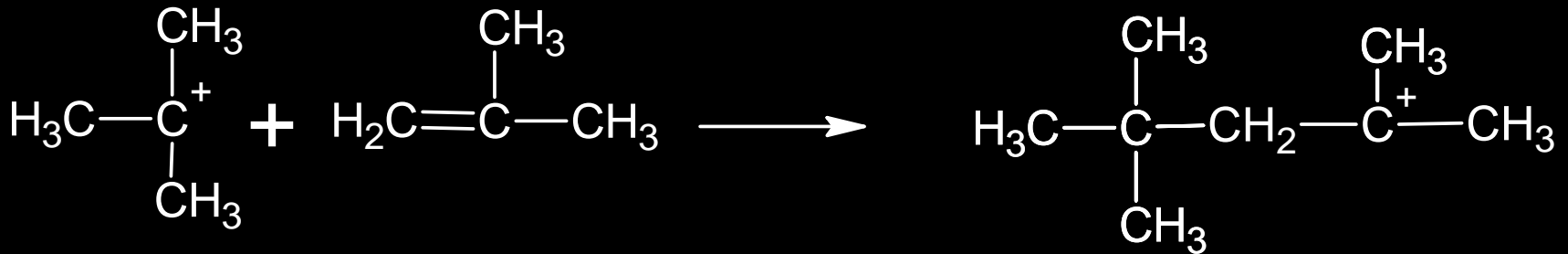
■ ***Giai đoạn đứt mạch :***

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 alkyle hóa các iso-butane, tiếp tục tạo thành sản phẩm, do đó, làm tăng vọt lượng tiêu thụ iso-butane lên rất nhiều :



- Trên đây là cơ chế của quá trình alkyle hóa $i\text{-C}_4$ bằng $n\text{C}_4^-$. Nếu xét quá trình alkyle hóa bởi 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 :*



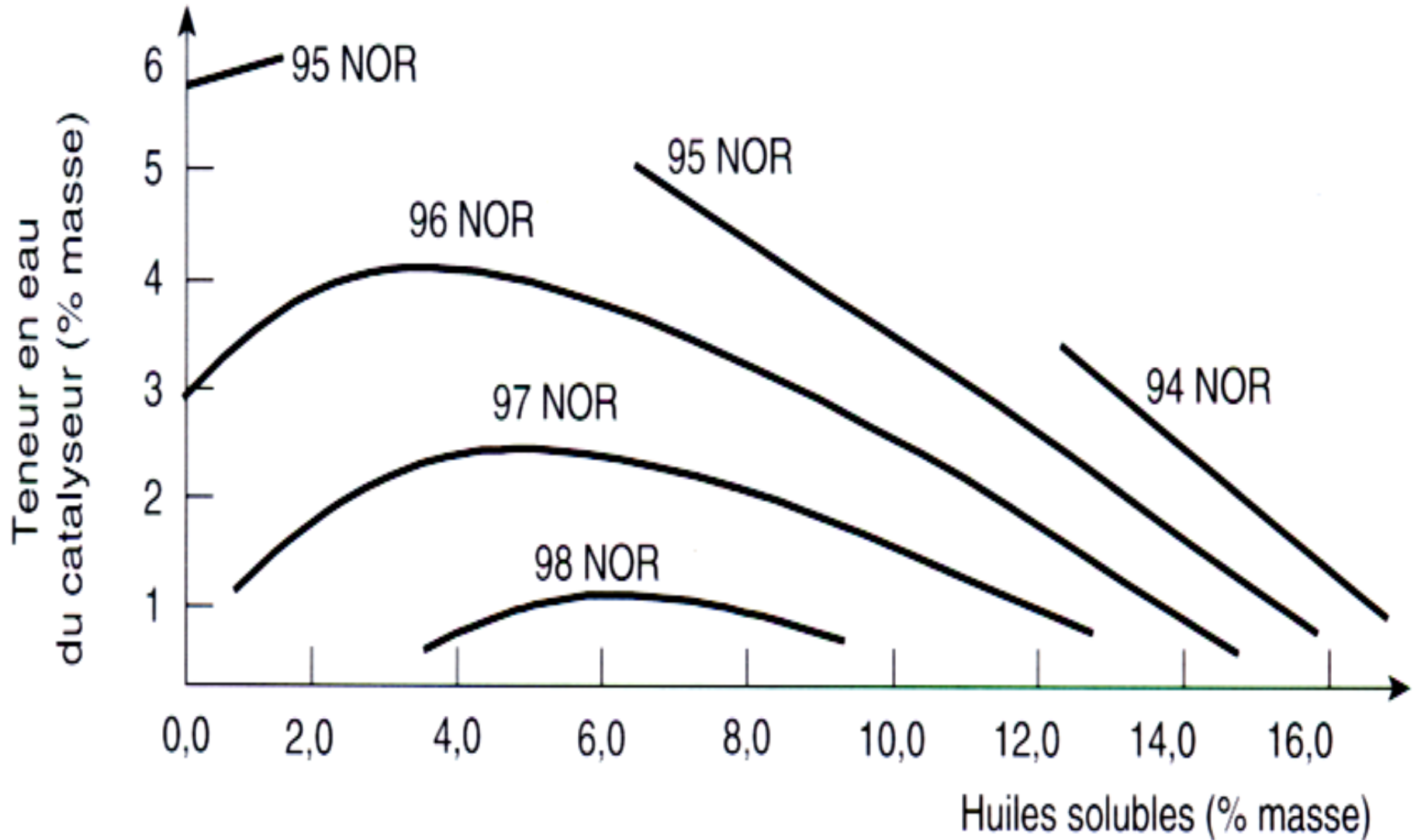
VII- Điều kiện tiến hành quá trình

- *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.*

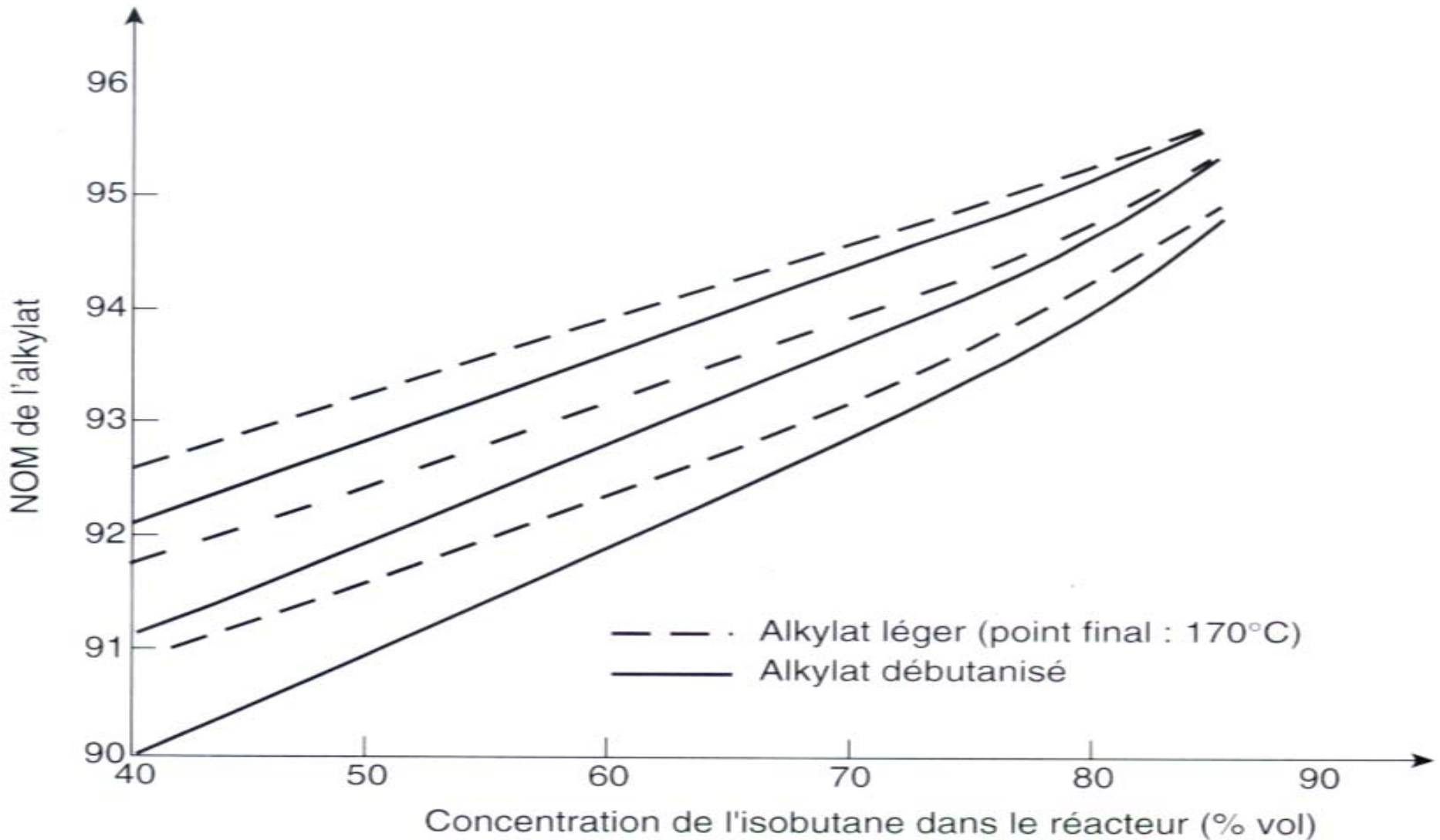
Ảnh hưởng của hàm lượng nước và dầu hòa tan trong H_2SO_4 đến chất lượng của alkylat



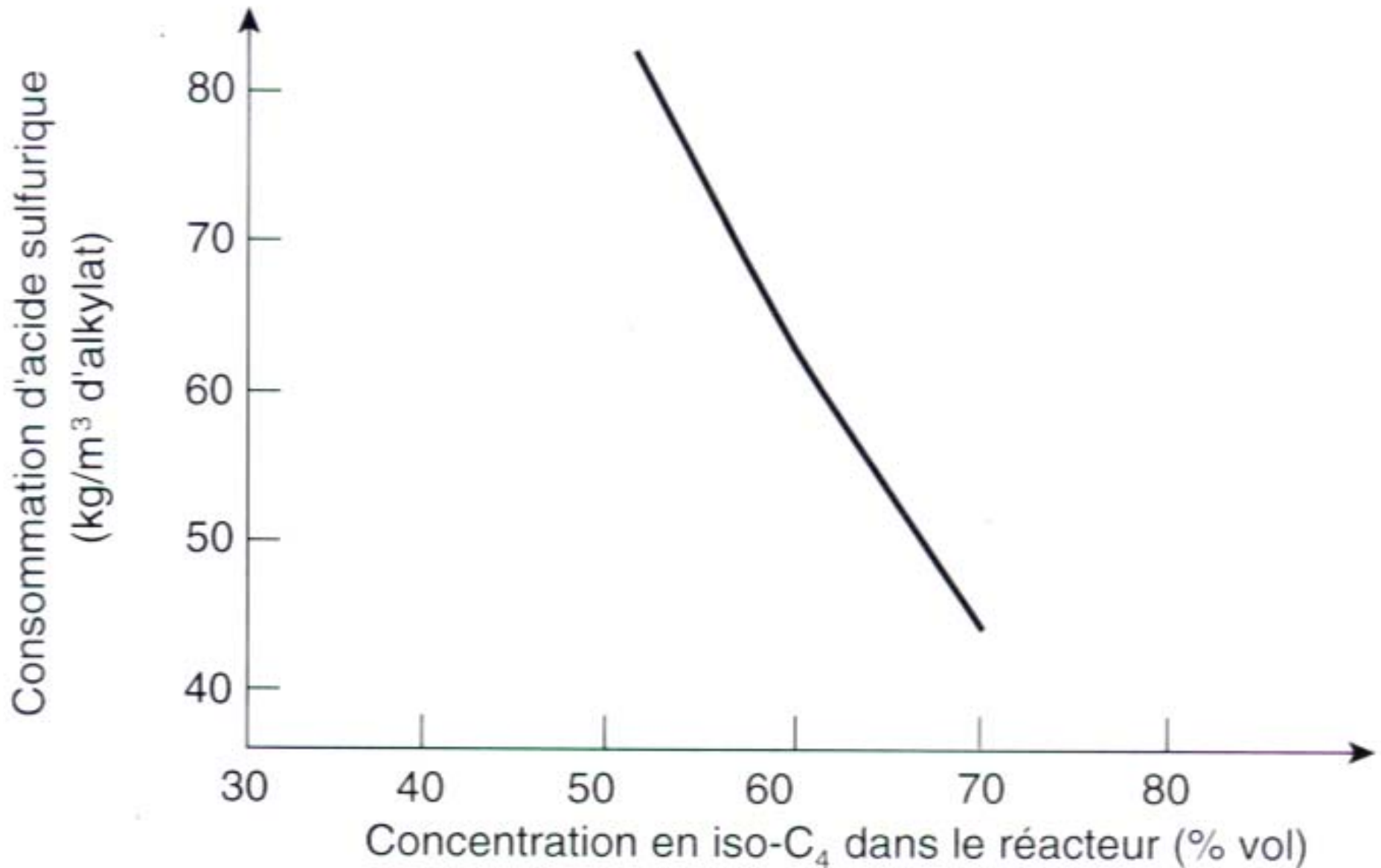
Tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine

- *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.**

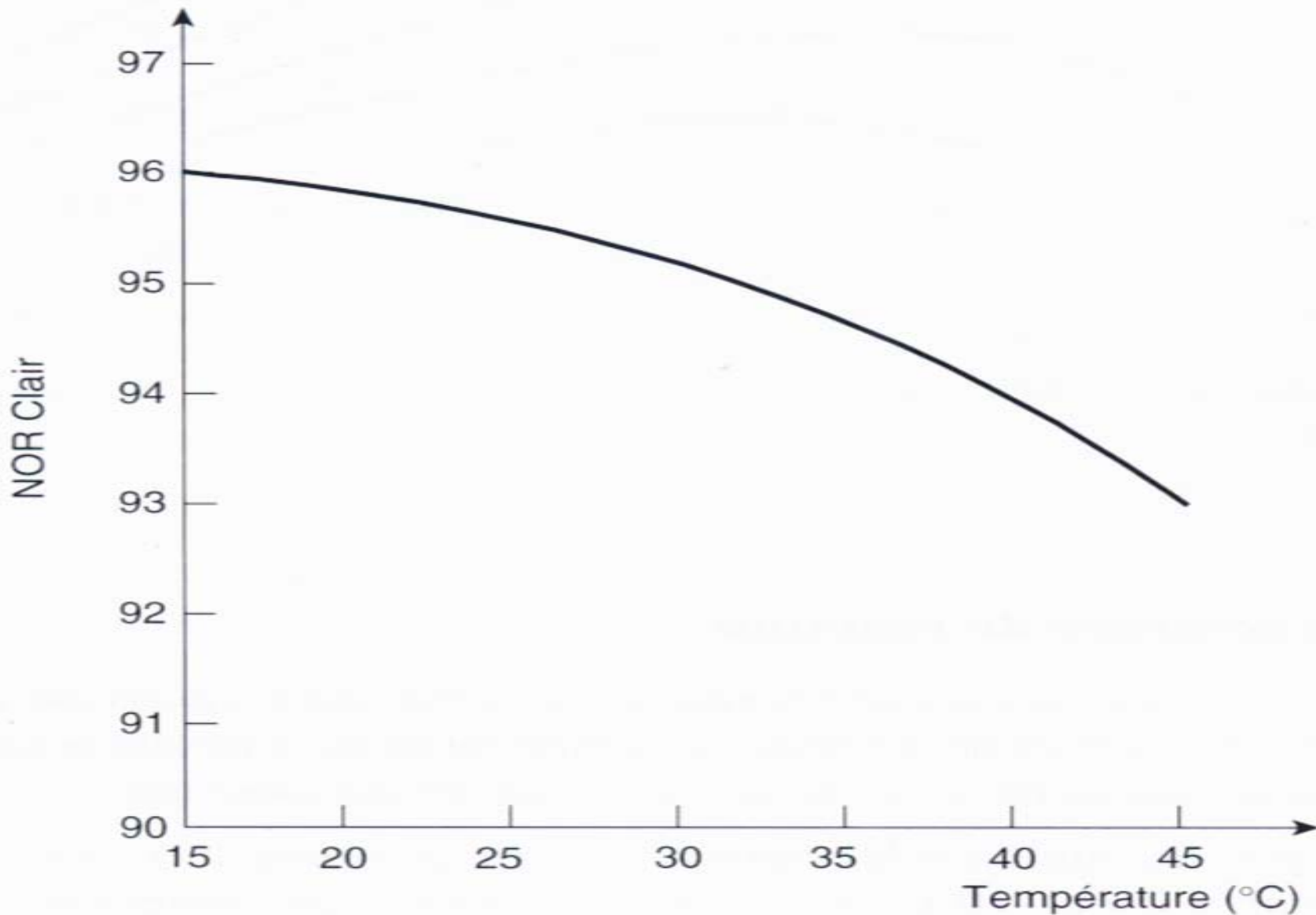
Để tránh các phản ứng phụ xảy ra, đòi hỏi thời gian lưu trong TBPW càng ngắn càng tốt. Tuy nhiên, trong trường hợp alkyl hóa với CXT H_2SO_4 thì thời gian lưu tương đối dài $\approx 20 \div 30$ phút. Nguyên nhân là do môi khí kết thúc phản ứng, cần phải có thời gian để pha acide đạt được trạng thái bão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

Với chất xúc tác HF

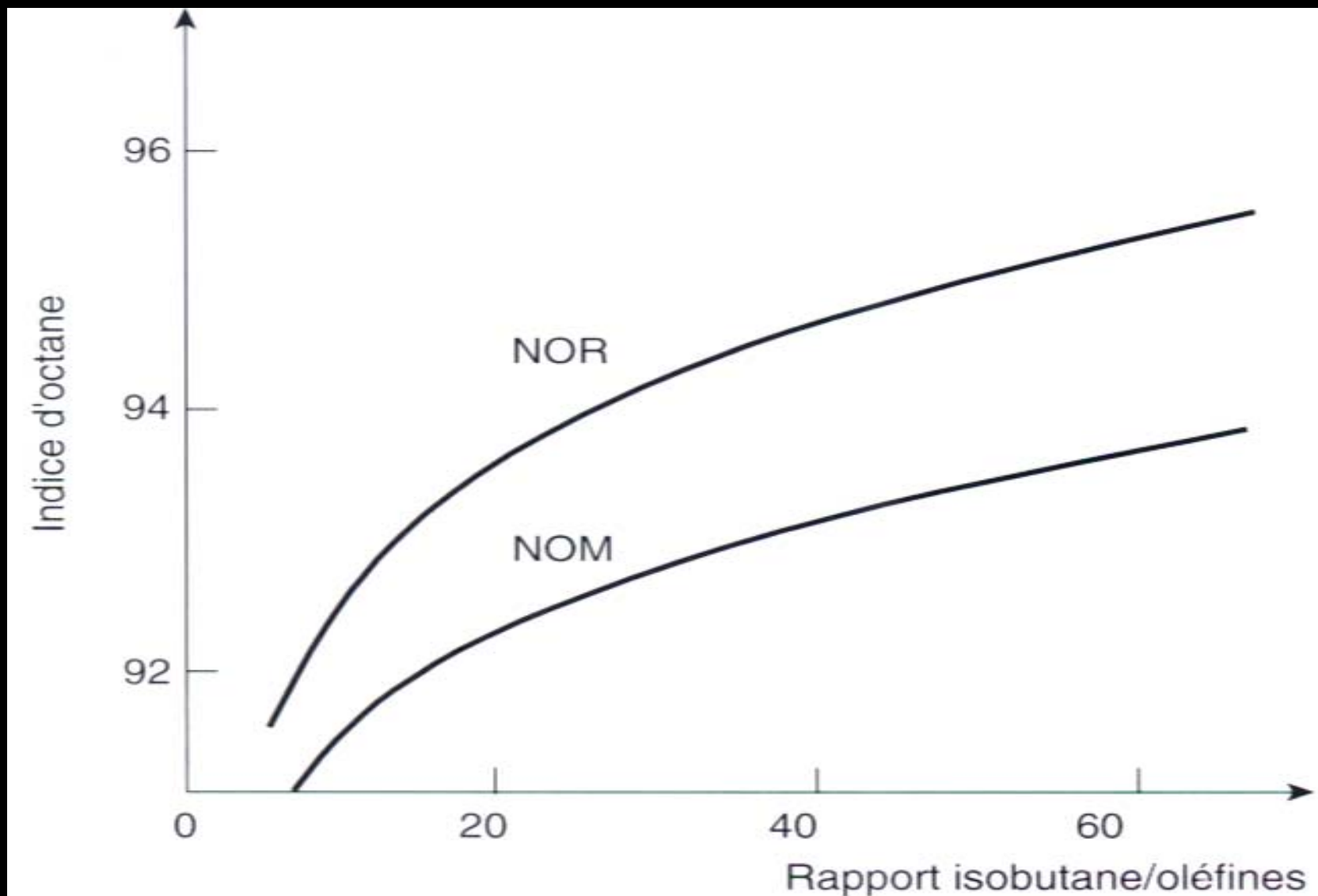
Có 4 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :

- *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*

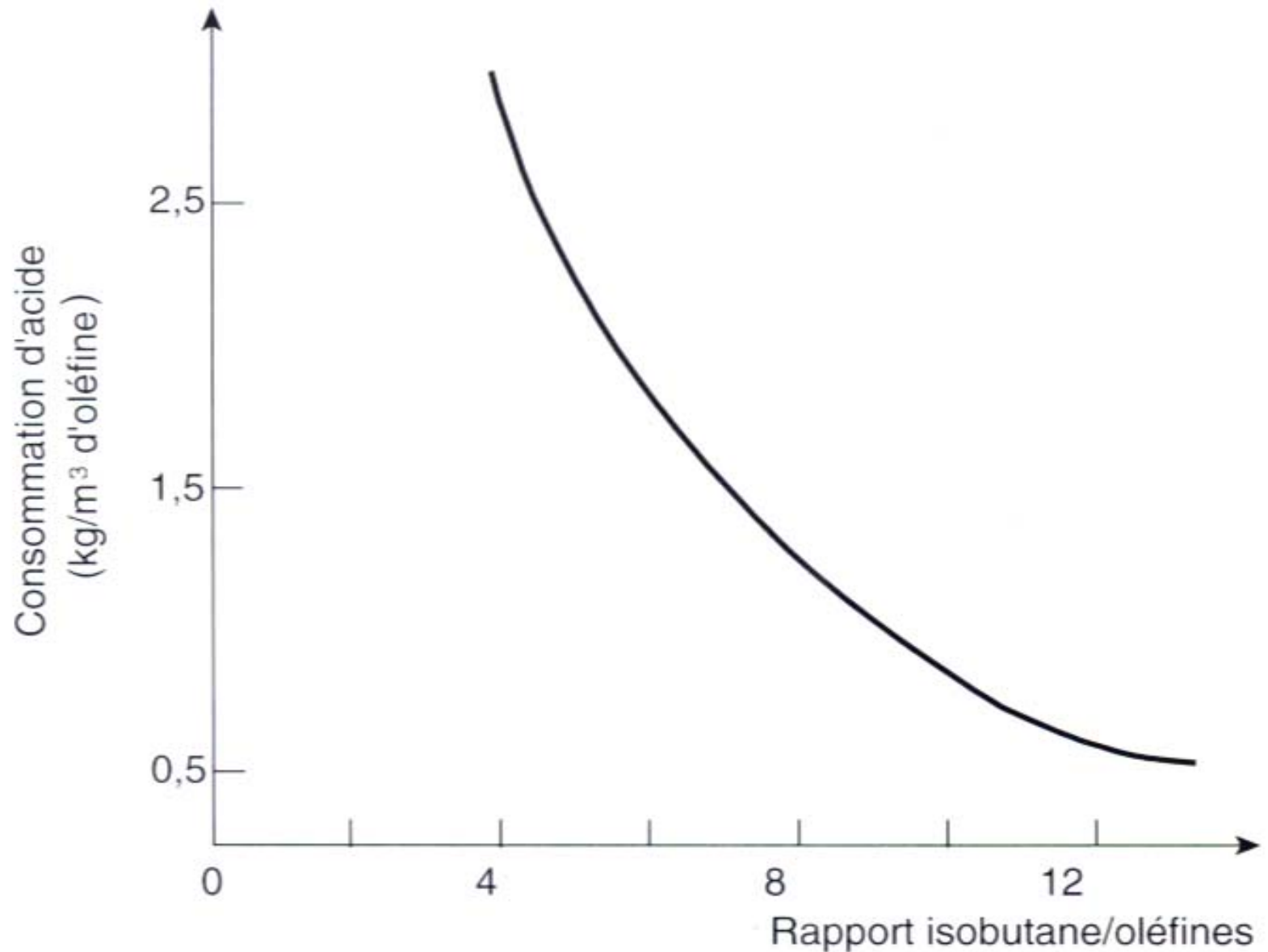
Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến RON của alkylat với nguyên liệu là phân đoạn C4 của FCC



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

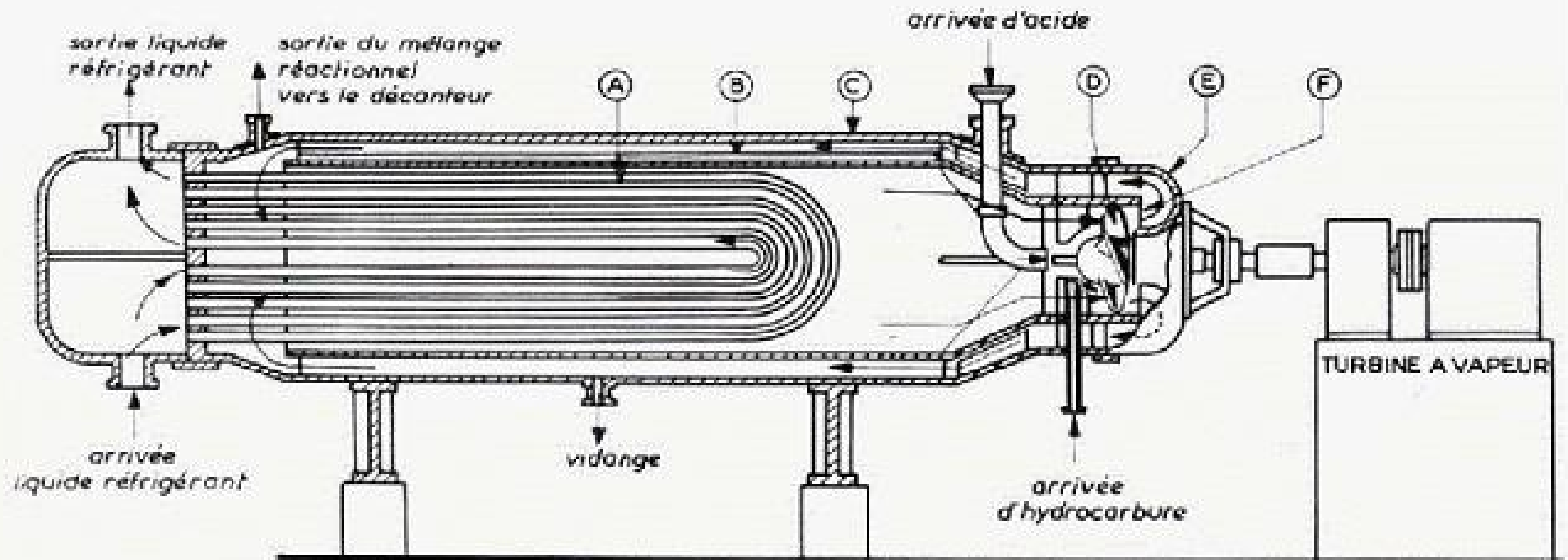
B : khu vực ngoại biên dọc theo thành
thiết bị

C : Vỏ TBPW

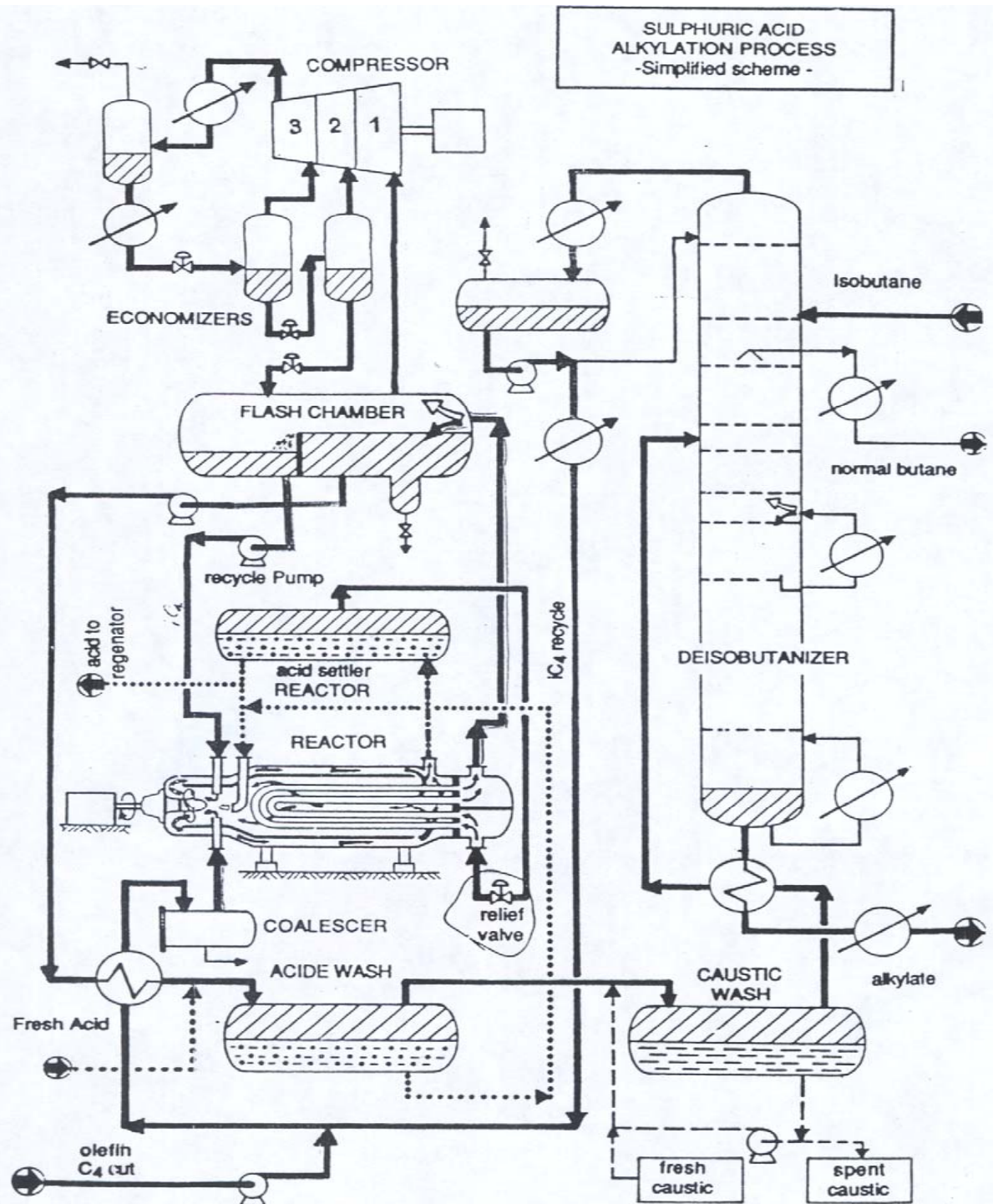
D : Turbine

E : Dầu thủy lực

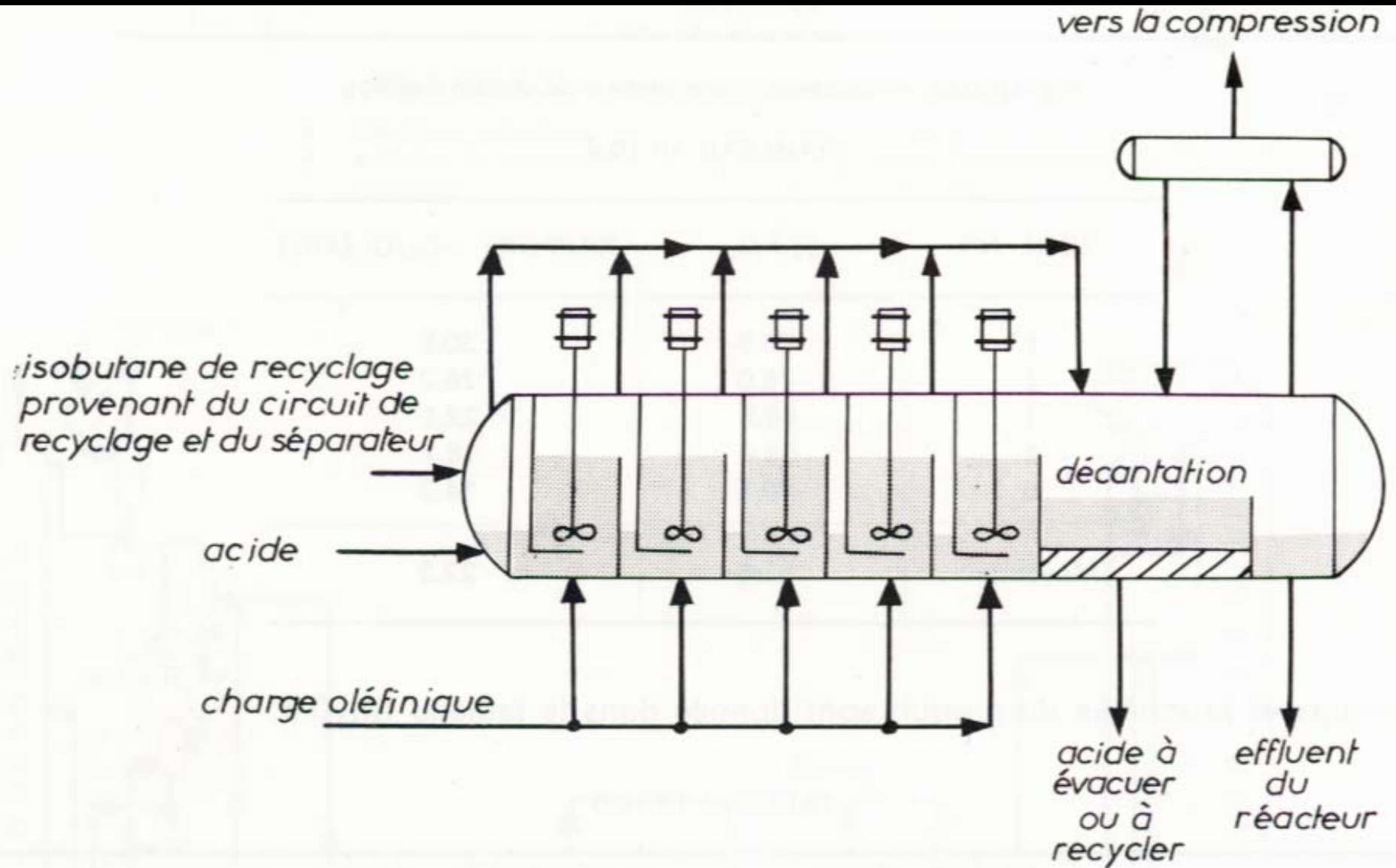
F : bộ phận phân tán



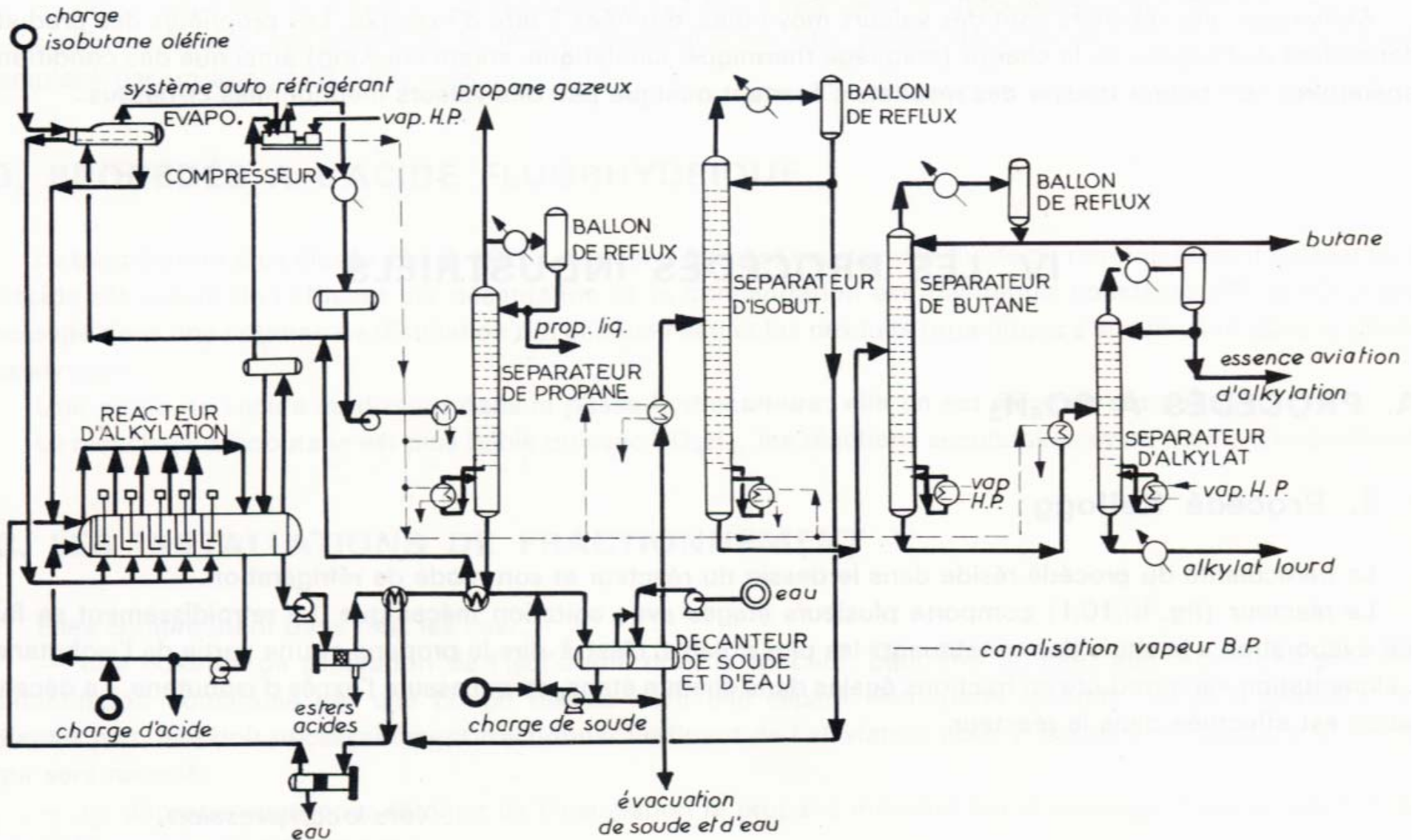
Sơ đồ quá trình alkyl hóa theo công nghệ Stratco sử dụng chất xúc tác H_2SO_4



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



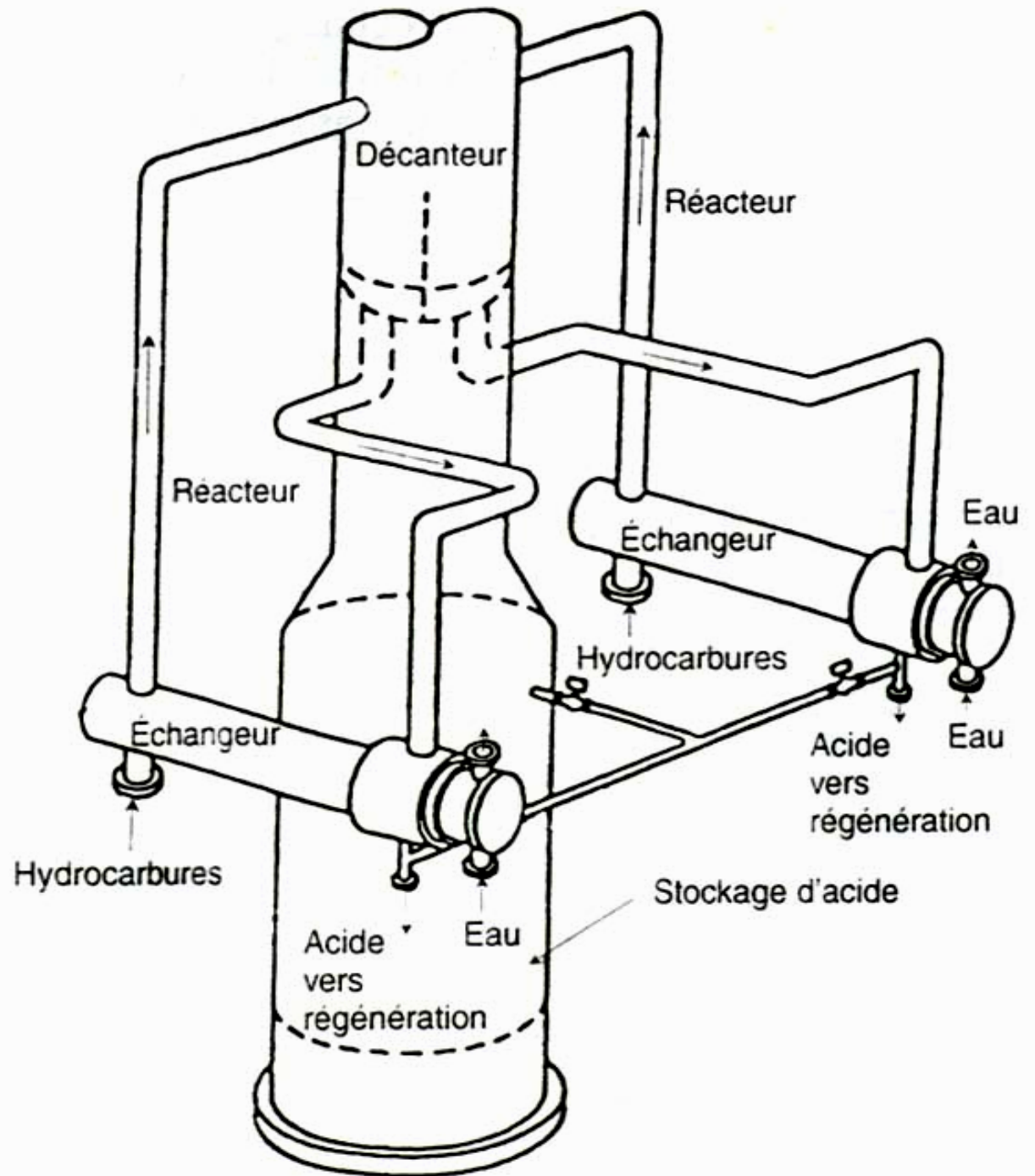
Quá trình tái sinh H_2SO_4

- 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

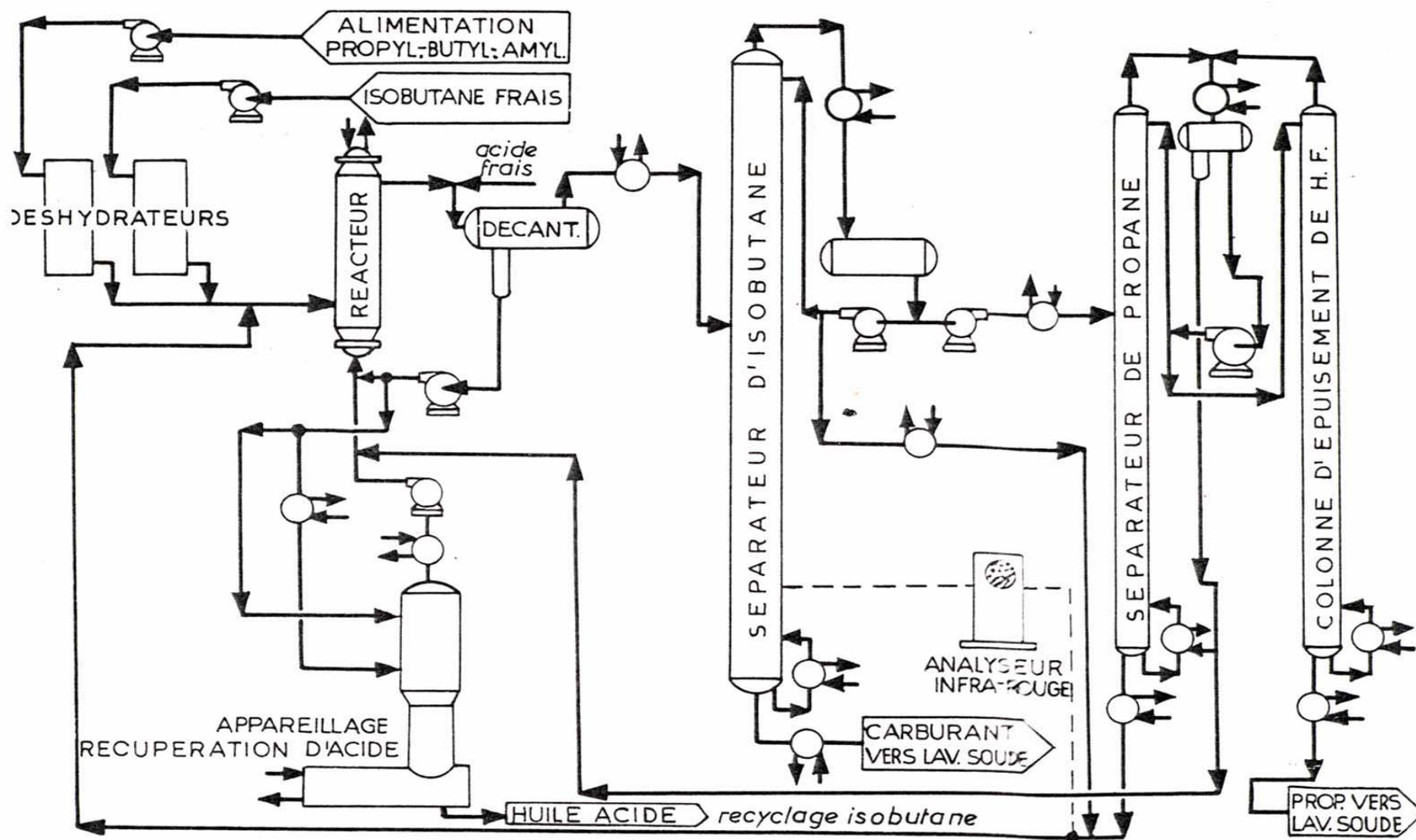
Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là HF

- *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*

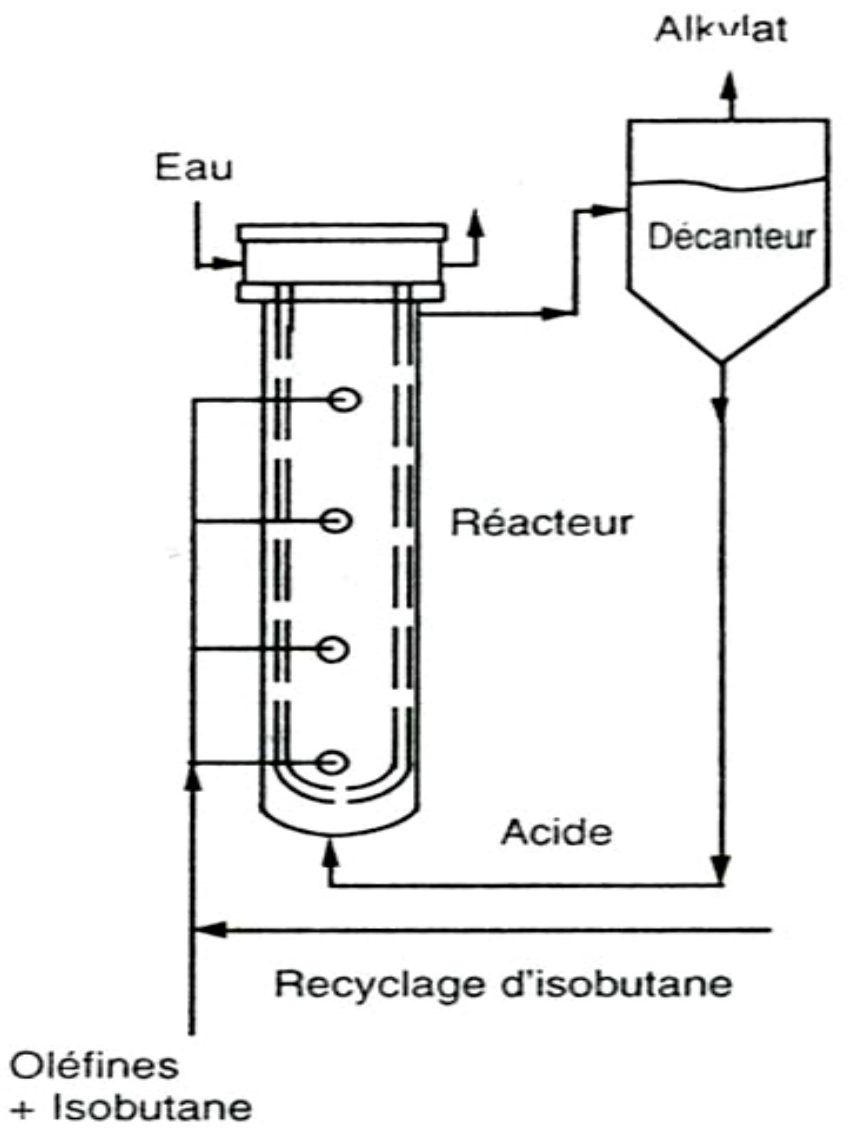
*Sơ đồ nguyên
tắc thiết bị
phản ứng dạng
ống theo công
nghệ Phillips*



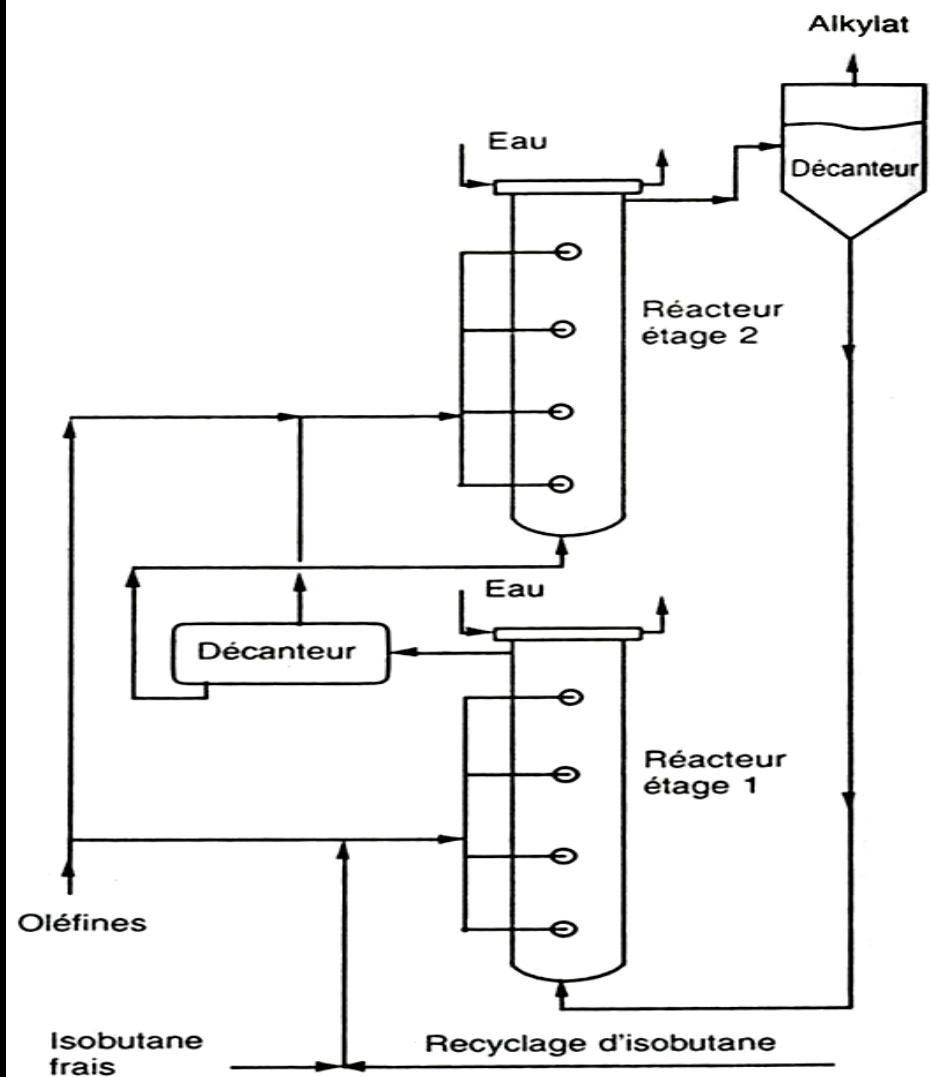
Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Phillips sử dụng chất xúc tác HF



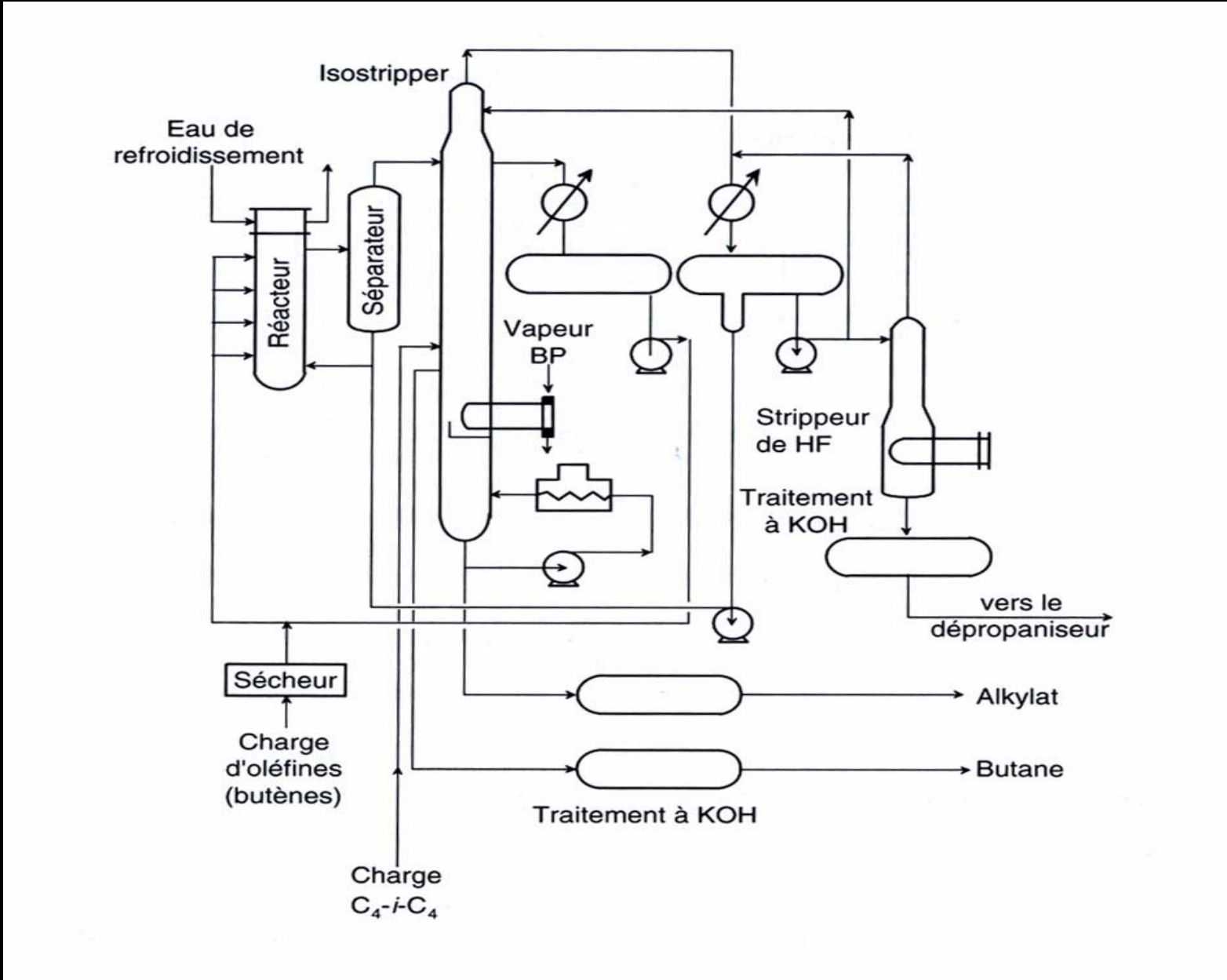
Sơ đồ nguyên lý TBPW thẳng đứng theo công nghệ UOP



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 ($T_s \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$)*

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCK KHOA TP.HCM
KHOA KỸ THUẬT HÓA HỌC
NGÀNH KỸ THUẬT HÓA DẦU



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH
REFORMING XÚC TÁC

CBGD: Nguyễn Hữu lương

Thực hiện: Nguyễn Hồng Thoan

MSHV: 10400162

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

NỘI DUNG

- I. Mở đầu.
- II. Lịch sử phát triển của quá trình Refroming xúc tác.
- III. Xúc tác của quá trình refroming xúc tác.
- IV. Những yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác.
- V. Các biện pháp và quy trình tái sinh xúc tác.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

MỞ ĐẦU

Sự phát triển nhanh chóng của nền công nghiệp xe hơi trong những năm 30 → nhu cầu về xăng tăng cao → Sự cần thiết phải cho ra đời quá trình reforming xúc tác để thay thế cho quá trình reforming nhiệt.

Quá trình reforming xúc tác dùng xúc tác đa chức năng để chuyển hóa nguyên liệu xăng có chỉ số octane thấp → xăng có chỉ số octan cao



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

1940 ở Mỹ dùng xúc tác molipden $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ theo mục đích nghiên cứu nhằm thu được xăng có RON = 80.

- Ưu điểm: rẻ tiền, bền với lưu huỳnh.
 - Nhược điểm:
 - Hoạt tính không cao
 - Thực hiện ở nhiệt độ 340°C , áp suất thấp $14 \div 20$ at
 - Nhưng sự giảm áp suất lại thúc đẩy quá trình tạo cốc
- ➔ Chính vì thế quá trình này không được phát triển.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Trong thế chiến thứ hai, người ta đã xây dựng ở nhiều nước các hệ thống reforming xúc tác nhằm mục đích thu hồi toluene để sản xuất thuốc nổ.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Đến năm 1949, hãng UOP của Mỹ đã đưa vào sử dụng hệ thống reforming xúc tác (quá trình Platforming)

- Chất xúc tác là Pt trên chất mang là Al_2O_3 được clo hoá với hoạt tính xúc tác cao.
- Quá trình được tiến hành ở áp suất 70 bar, xúc tác được tái sinh trong thời gian vài tháng.
- Hàm lượng Pt trong xúc tác từ 0,2 ÷ 0,6% m, do độ acid của Al_2O_3 giảm dần nên cần phải tiến hành clo hoá để tăng độ acid.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

- ❖ Từ 1950 - 1960 có rất nhiều quá trình reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt, chất xúc tác sử dụng là Pt/silice alumine, được gọi là xúc tác một chức kim loại, đã giảm áp suất vận hành của thiết bị xuống còn 30 bar.
- ❖ Xúc tác hai chức kim loại (bimétallique) đã được cải tiến sau năm 1960 có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm, đồng thời giảm áp suất vận hành của thiết bị còn 10 bar.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Đầu những năm 1970, một cải tiến nổi bật của quá trình reforming xúc tác đó là sự ra đời của quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP.

- Xúc tác bị cốc hoá được tháo ra liên tục khỏi thiết bị phản ứng (reactor) và được đưa quay trở lại
- Nhờ khả năng tái sinh liên tục xúc tác bị cốc hoá, quá trình CCR cho phép dùng áp suất thấp và thao tác liên tục.
- Cũng nhờ giảm áp mà hiệu suất thu hydrocarbon thơm và H_2 tăng lên đáng kể.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Năm 1988, UOP tiếp tục giới thiệu quá trình Platforming tái sinh xúc tác liên tục thế hệ thứ hai mà đặc điểm chính là thiết bị Lock Hopper không dùng van, hoạt động ở áp suất cao.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp, có thể làm việc ở áp suất 3,5at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR. Các hãng đi đầu trong quá trình này là UOP và IFP, đến năm 1996 UOP đã có 139 nhà máy và IFP có 48 nhà máy CCR.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Năm 1997, UOP đã cho ra đời quá trình "New Reforming". Xúc tác sử dụng cho công nghệ mới của UOP là zeolit, xúc tác này có đặc điểm:

- Tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hoá. Tính chọn lọc hình học của zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocarbon thơm một vòng.
- So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình "New Reforming" tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn do đó việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ CCR hay sử dụng lò dự trữ.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Nhà máy "New Reforming" đầu tiên của Chiyoda (Nhật Bản) với năng suất đến 47.000 thùng/ngày.

Hãng Chiyoda và Mitsubishi phát triển quá trình Z-former mà xúc tác là zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý rất cao, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất cao với thời gian làm việc suốt cả năm.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 1

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

| <i>Tên quá trình</i> | <i>Hãng thiết kế</i> | <i>Loại Reactor</i> | <i>Loại xúc tác</i> | <i>Tái sinh</i> |
|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|
| PlatFormer | UOP | Xúc tác cố định | R11-R12 Pt=0,375-0,75 | Tái sinh gián đoạn |
| PowerFormer | Exxon | Xúc tác cố định | KX, RO, BO (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| IFP Reformer | IFP | Xúc tác cố định | RG 400 Pt (0,2-0,6) | Tái sinh gián đoạn |
| Maona Former | Engelhard | Xúc tác cố định | RD.150 (Pt=0,6) E.500 | Tái sinh gián đoạn |
| Reni Former | CRC | Xúc tác cố định | F (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| CCR Platformer | UOP | Xúc tác chuyển động | R 16, 20 Pt, Re | Tái sinh liên tục |
| Aromizer | IFP | Xúc tác chuyển động | Pt, Re | Tái sinh liên tục |

Bảng 1:

Các hãng đi đầu trong quá trình reforming xúc tác.

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

1. Sự tham gia của xúc tác trong quá trình reforming.

1.1. Chức năng của xúc tác sử dụng trong quá trình REFORMING.

Xúc tác được sử dụng trong quá trình reforming xúc tác là loại xúc tác đa chức năng, gồm chức năng oxy hoá - khử và chức năng acid:

- ◆ Chức oxy hoá - khử (chức kim loại): tăng cường các phản ứng hydro hoá, dehydro hoá.
- ◆ Chức acid: tăng cường các phản ứng alkyl hoá, isomer hoá, cracking ...



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

1. Các yêu cầu đối với xúc tác reforming xúc tác:

Để có một quá trình reforming xúc tác tốt thì xúc tác đó

- ✓ Có hoạt tính cao đối với các phản ứng tạo hydrocarbon thơm,
- ✓ Có đủ hoạt tính đối với các phản ứng đồng phân hoá paraffin
- ✓ Có hoạt tính thấp đối với phản ứng hydrocracking.

Ngoài ra còn thể hiện qua các chỉ tiêu sau:

- Xúc tác phải có độ chọn lọc cao.
- Xúc tác phải có độ bền nhiệt và khả năng tái sinh tốt.
- Xúc tác phải bền với các chất gây ngộ độc.
- Xúc tác phải có độ ổn định cao.
- Xúc tác có giá thành hạ, dễ chế tạo.
- Thông thường người ta đánh giá xúc tác qua các chỉ tiêu: hàm lượng Pt, bề mặt riêng của chất mang, độ bền...



1.2. Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra.

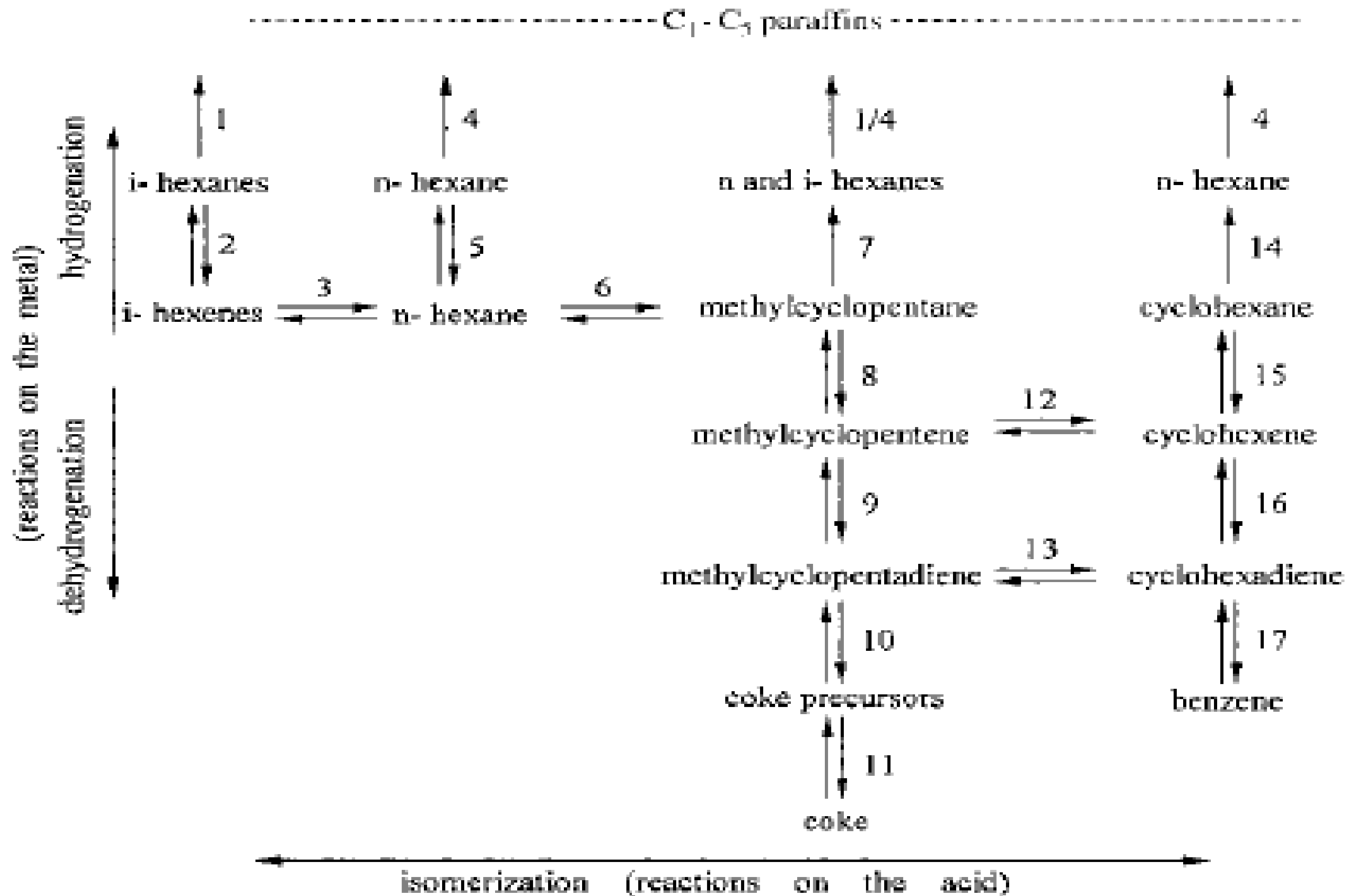
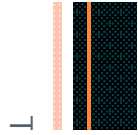
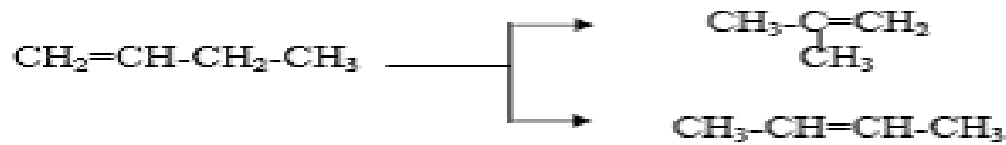


Figure 16 A relatively complete reaction network including coke formation on both metallic and acidic functions. (From Ref.^[71].)

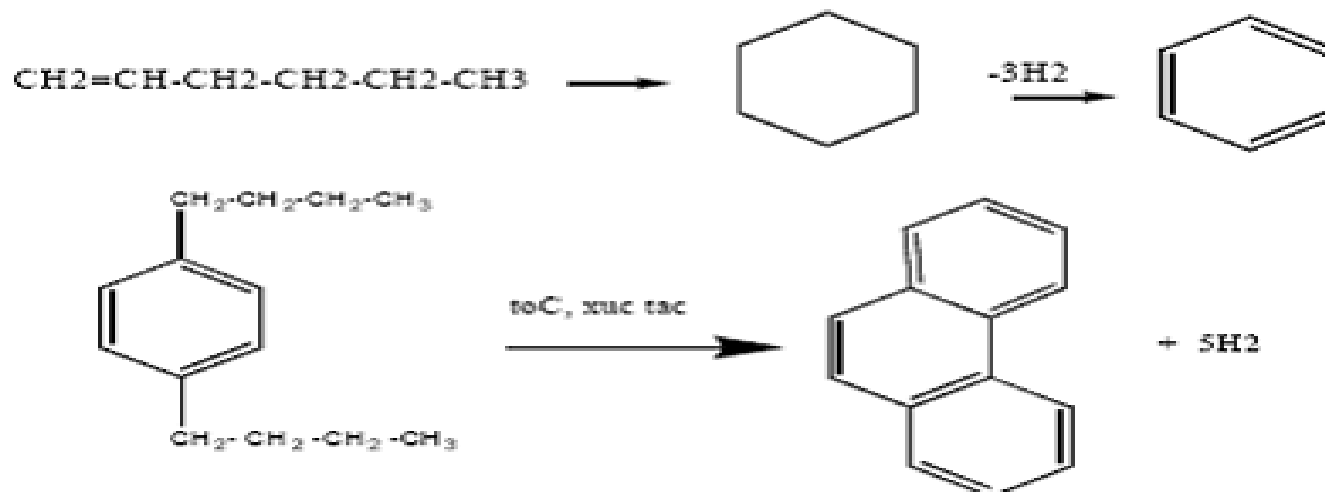
XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC



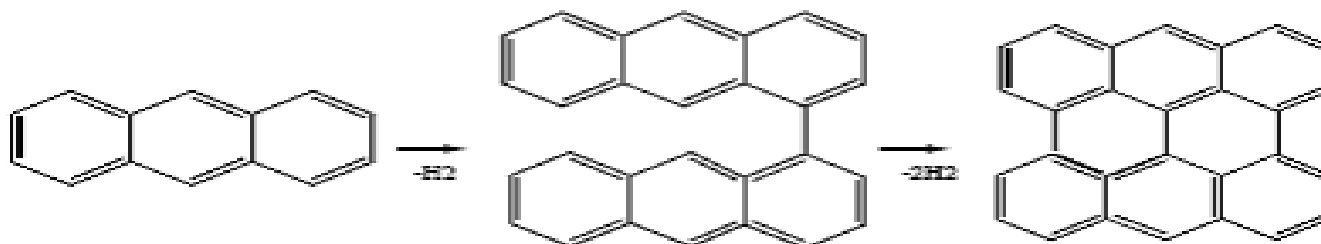
Phản ứng kết hợp Hydro tạo parafin:



Phản ứng khép vòng sau đó có thể bị khử H_2 thành các aromatic:



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



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

CÁC PHẢN ỨNG CHÍNH TRONG QUÁ TRÌNH REFORMING

* Dehydro hóa naphten thành hydrocacbon thơm

* Phản ứng dehydrohoa vòng n-parafin

* Izome hóa n-parafin

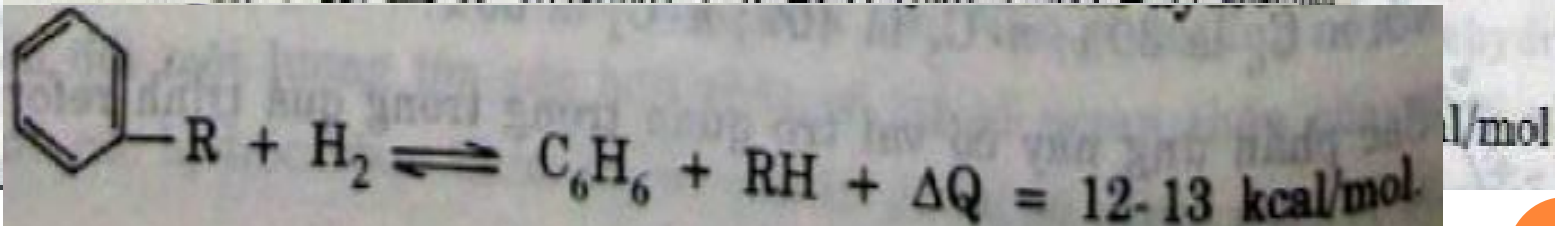
* Phản ứng dehydroizome hóa các alkyl xyclopental

* Phản ứng hydrocracking parafin và naphtan

- Đối với parafin, thường xảy ra các phản ứng hydrocracking

* Ngoài ra cũng có phản ứng hydrodealkyl hóa các

hydrocacbon thơm



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

3. Vai trò xúc tác hai chức năng:

Thành phần chính của xúc tác sử dụng trong quá trình REFORMING xúc tác.

- ✓ Tâm hoạt động kim loại: 0,2-0,6 % Pt.
- ✓ Chất mang và tâm hoạt động acid: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được chlor hóa liên tục với HCl, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_3Cl , ...
- ✓ Các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge (còn gọi là các chất xúc tiến)



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

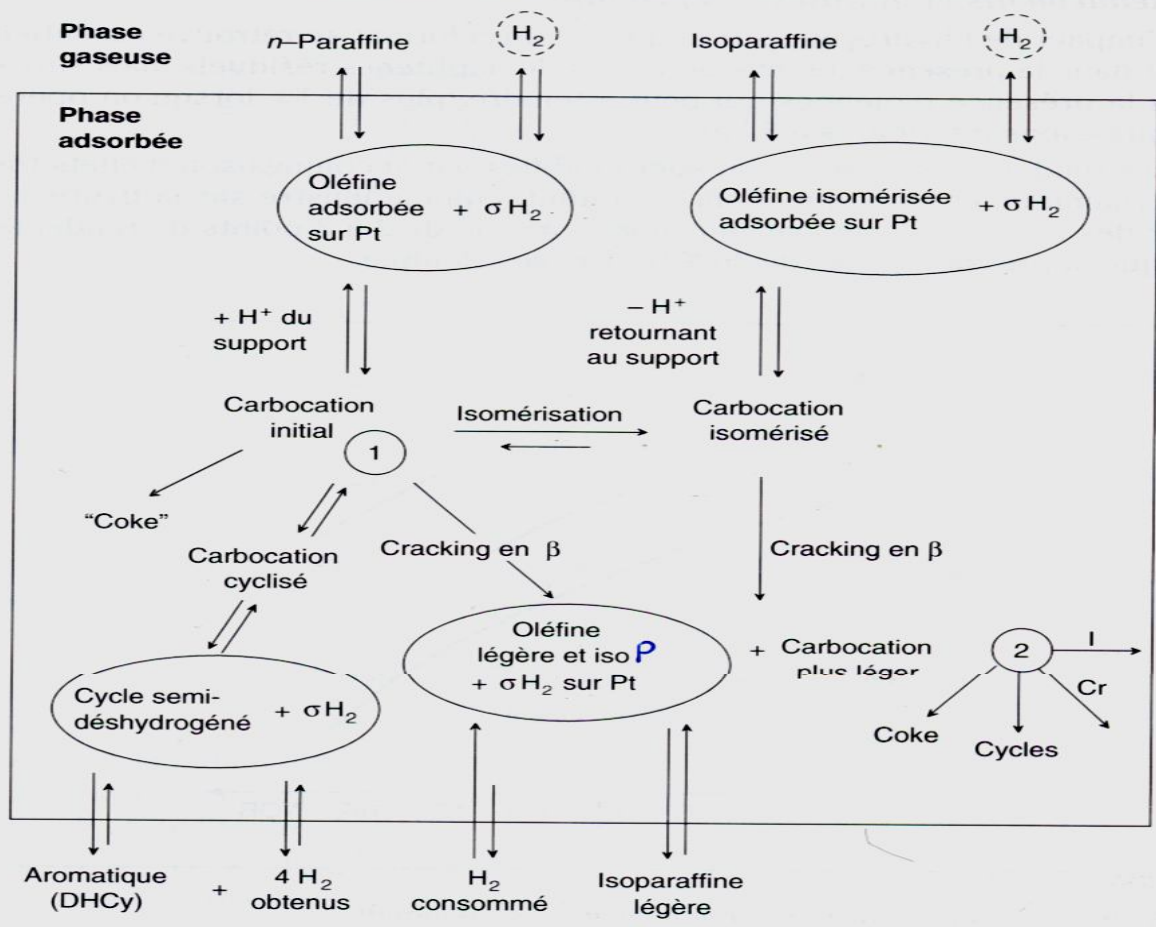
Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

3. Vai trò xúc tác hai chức năng:

- Kim loại Pt được đưa vào xúc tác là dùng dung dịch $H_2(PtCl_6)$. Platin có chức năng:
 - Oxy hoá-khử xúc tiến cho phản ứng oxy hóa, dehydro hóa để tạo hydrocarbon vòng no và vòng thơm.
 - Thúc đẩy quá trình no hoá các hợp chất trung gian, làm giảm tốc độ tạo thành cốc bám trên xúc tác.
 - Hàm lượng Pt vào khoảng $0,2 \div 0,6\%m$.
 - Yêu cầu Pt phải phân tán đều trên bề mặt các acid rắn.





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

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



Figure

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

3. Vai trò xúc tác hai chức năng:

- Al_2O_3 là chất mang có tính acid, có chức năng acid-base,
 - Thúc đẩy phản ứng isomer hóa, hydrocracking.
 - Có thể sử dụng $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bề mặt riêng dao động trong khoảng $150 \div 250 \text{ m}^2/\text{g}$.
 - Để tăng độ acid cho xúc tác, người ta tiến hành clo hóa thông qua sử dụng các hợp chất halogen như $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_3Cl , ...



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

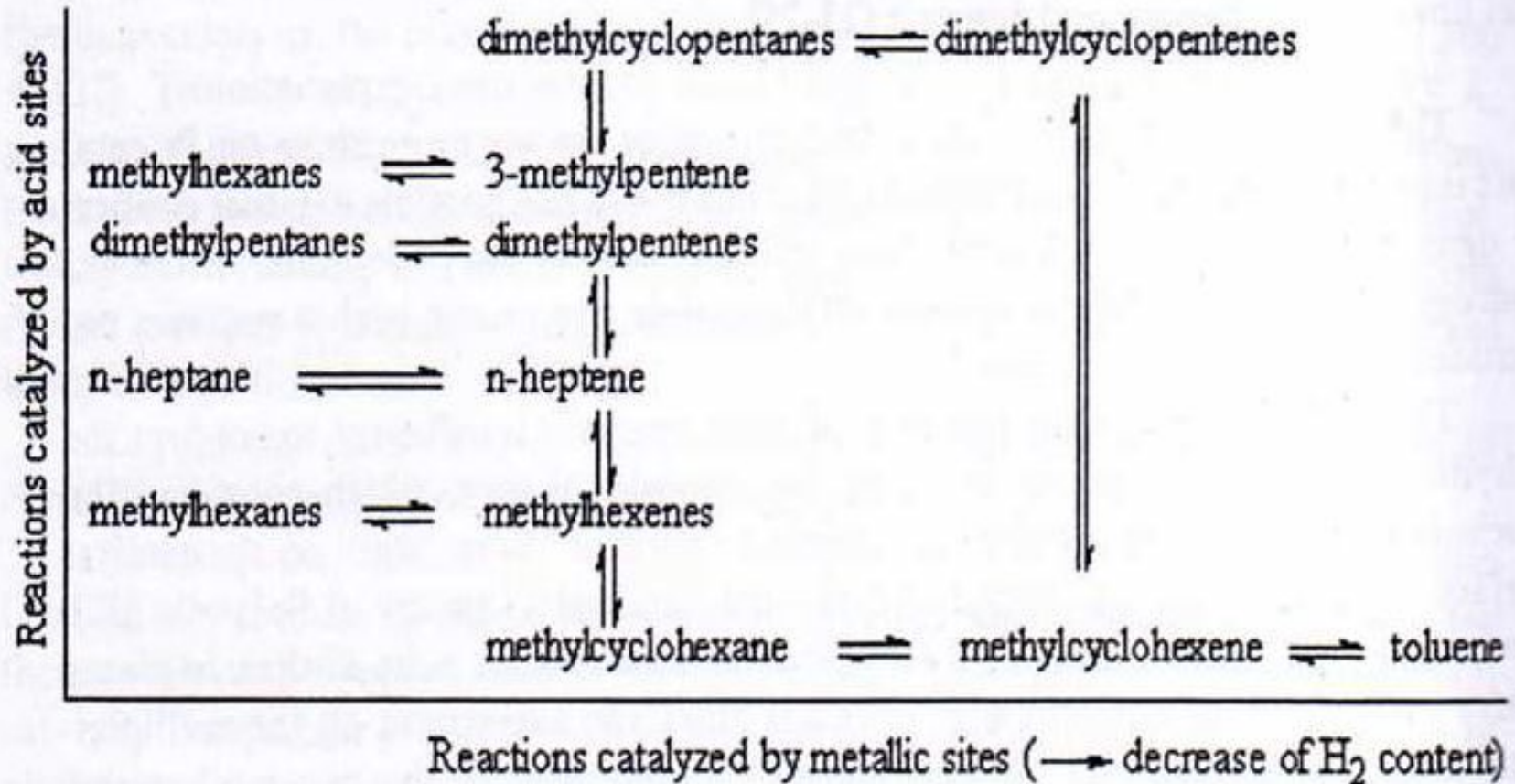


Figure 13.12B Reactions of heptanes on bifunctional catalysts (hydrocracking reactions are not included).

Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra trên XT tâm acid

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

3. Vai trò xúc tác hai chức năng:

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



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

3. Vai trò xúc tác hai chức năng:

- Người ta thấy việc đưa các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge đã làm tăng tốc độ phản ứng dehydro hóa và dehydro vòng hóa (nhất là ở vùng áp suất thấp) của hệ xúc tác lưỡng kim so với xúc tác chỉ chứa Pt.
- Ở vùng áp suất thấp, các kim loại phụ gia cũng đóng vai trò quan trọng trong việc giảm tốc độ cracking và hydro phân tử (hydrogenolysis) từ đó làm giảm khả năng tạo cốc và tăng hiệu suất sản phẩm chính.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Vai trò của 2 kim loại phụ gia được đưa vào xúc tác reforming công nghiệp hiện nay là Re (Rhenium) và Sn (Thiếc).

- Người ta nhận thấy Re có các chức năng sau: có tác dụng bảo vệ kim loại chính Pt, làm tăng độ bền và tuổi thọ xúc tác, từ đó làm tăng chu kỳ hoạt động của xúc tác.
- Còn Sn thì lại có các vai trò như liên kết với Pt làm thay đổi cơ chế phản ứng theo hướng có lợi. Cho hiệu suất và độ lựa chọn theo reformat cao ở điều kiện áp suất thấp (< 5 atm). Tuy nhiên loại xúc tác này kém bền hơn so với xúc tác chứa Re.
- Với các đặc điểm trên, người ta thường sử dụng Re trong công nghệ bán tái sinh và Sn trong công nghệ tái sinh liên tục (CCR).

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chất xúc tác monométallique:

Chỉ có Pt là tâm kim loại. Hàm lượng Pt trong xúc tác chiếm 0,2 ÷ 0,6%_m. Có 2 loại chất mang: Pt/alumosilicat, Pt/ γ -Al₂O₃.

➤ Thành phần của xúc tác Pt/ γ -Al₂O₃:

- Kiềm, kiềm thổ, sắt < 500 ppm.
- Cl = 1%_m.
- S < 10 ÷ 15 ppm.
- Đường kính lỗ xốp: 8 ÷ 10 nm.
- Bề mặt riêng: 150 ÷ 250 m²/g.
- Đường kính hạt: 1,2 ÷ 2,2 mm.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 2:

XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chất xúc tác bimétallique:

- Ngoài Pt, xúc tác còn được thêm các nguyên tố Ir, Sn, Re, Ge.
- $S < 1$ ppm.
- Ir = 0,02 ÷ 0,6% m. Ir làm tăng hoạt tính xúc tác ở cùng điều kiện vận hành.
- Re = 0,2 ÷ 0,6% m. Re làm giảm áp suất vận hành của quá trình với cùng chu kỳ làm việc của xúc tác.
- Sn = 0,25 ÷ 0,5% m. Sn làm tăng hiệu suất thu sản phẩm.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.

3.1. Thay đổi tính chất của xúc tác khi làm việc:

Sự thay đổi xúc tác trong quá trình reforming xúc tác thường là các tính chất vật lý cùng với sự tiếp xúc với các độc tố ở nhiệt độ cao. Sự thay đổi được phân ra hai loại sau:

- Thay đổi tính chất tạm thời: do sự tạo cốc hay do ngộ độc thuận nghịch bởi các hợp chất của O, N, S.
 - Thay đổi tính chất vĩnh viễn: là những thay đổi không có khả năng tái sinh được nữa.
- Những thay đổi trên sẽ làm lão hóa và giảm tuổi thọ của xúc tác.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.

3.2. Sự gây ngộ độc bởi các độc tố:

- ❖ Các hợp chất hữu cơ chứa S, N, O và các kim loại nặng là những chất độc đối với xúc tác reforming.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.

3.2.1. Gây ngộ độc bởi các hợp chất lưu huỳnh:

- Các hợp chất lưu huỳnh trong nguyên liệu làm giảm hoạt tính của xúc tác Pt, ảnh hưởng xấu đến chức năng dehydro và dehydro vòng hóa.



- Từ đó, chức năng quan trọng nhất của xúc tác là dehydro, dehydro đóng vòng hóa đã bị đầu độc. H₂S có tính axit nên còn gây ăn mòn thiết bị.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.

Ngoài ra còn làm biến đổi Al_2O_3 tạo thành kết tủa sunfat nhôm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Mercaphtan > sunfit > thiophen > H_2S > S nguyên tố.

Khi hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tăng thì hiệu suất và chất lượng xăng sẽ giảm khi đó cần phải nâng tỷ lệ H_2/RH .

- ❖ Yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tùy thuộc vào loại xúc tác sử dụng:
 - Đối với xúc tác monométallique: hàm lượng lưu huỳnh phải nhỏ hơn $10 \div 15$ ppm.
 - Đối với xúc tác bimétallique: hàm lượng lưu huỳnh phải nhỏ hơn 1 ppm.

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.

3.2.2. Gây ngộ độc bởi các hợp chất nitơ:

- Trong điều kiện reforming:



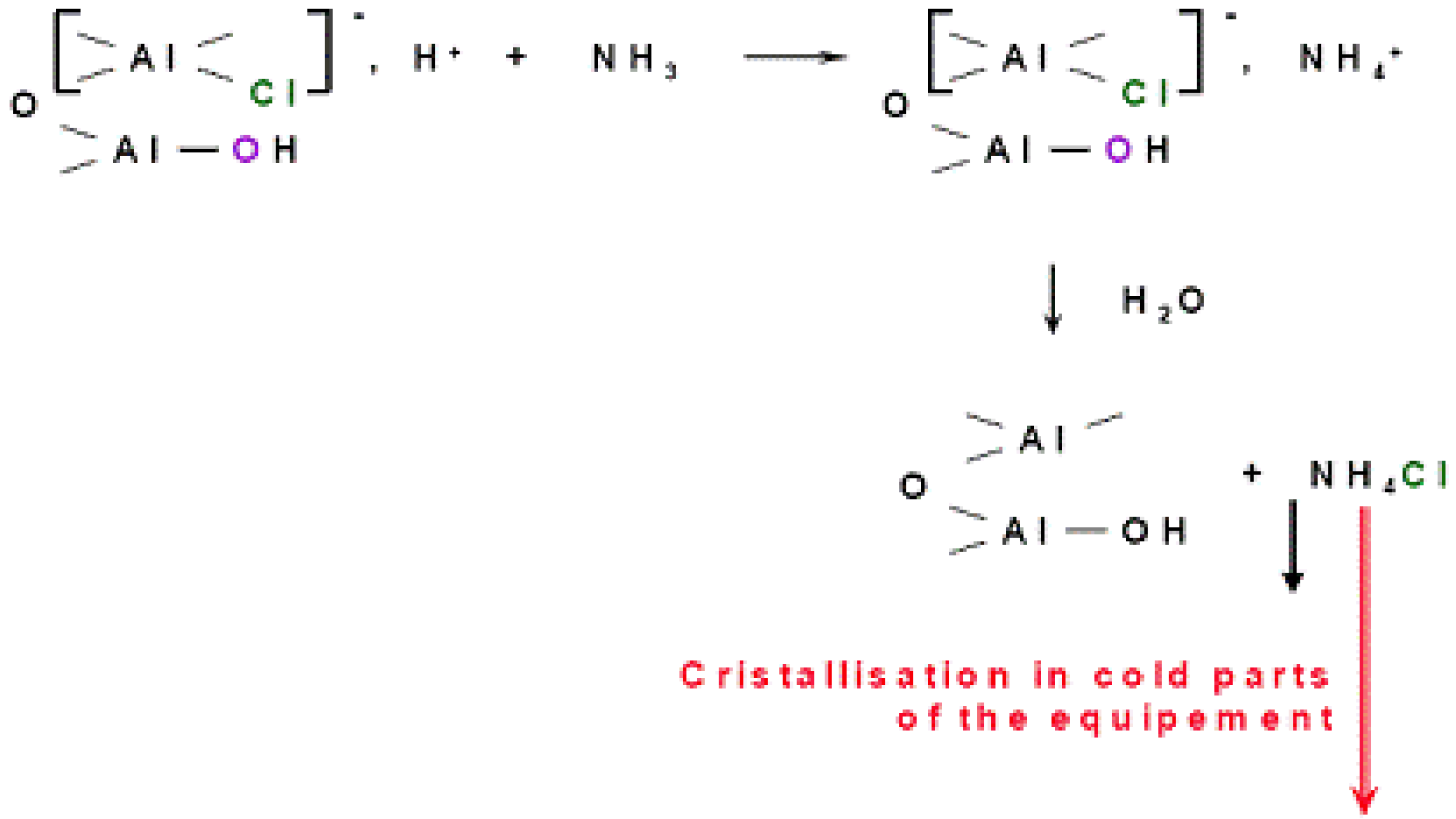
- ✓ Làm giảm chức năng axit của chất xúc tác
- ✓ NH_4Cl lại dễ bay hơi trong vùng phản ứng làm tăng nhiệt độ thiết bị.
- ✓ NH_4Cl dễ kết tinh ở những phần lạnh hơn của hệ thống, gây hư hỏng thiết bị:
- ❖ Hàm lượng nitơ cho phép trong nguyên liệu phải bằng hoặc nhỏ hơn 1 ppm.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 3:

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.

3.2.3) Ảnh hưởng của nước:

- ✓ Sự có mặt của nước trong nguyên liệu sẽ làm giảm tính acid của xúc tác và gây ăn mòn thiết bị ở điều kiện vận hành.
- ✓ Hàm lượng nước trong nguyên liệu <4 ppm.

3.2.4) Ảnh hưởng của các hợp chất kim loại nặng:

- ✓ Các kim loại nặng ở đây là Cu, As, Hg, Pb, Si...sẽ là những chất gây ngộ độc xúc tác vĩnh viễn, không có khả năng tái sinh được.
- ✓ Hàm lượng các kim loại này trong nguyên liệu <1 ppb.

3.2.5) Ảnh hưởng của hàm lượng olefin và cốc:

- ✓ Olefin dễ bị oxy hoá tạo nhựa và thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc, che phủ các tâm acid làm giảm hoạt tính xúc tác.
- ✓ Hàm lượng <2 ppm.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.1. Các biện pháp tái sinh xúc tác:

- Trong quá trình làm việc xúc tác có thể bị mất một phần hoạt tính xúc tác do ảnh hưởng của sự lắng đọng cốc trên bề mặt xúc tác, do ảnh hưởng của các chất đầu độc...
- Tùy thuộc vào cấu tạo chất xúc tác, sẽ mất đi một phần hoặc toàn bộ các chức năng xúc tác. Cần thiết phải có quá trình tái sinh để xúc tác trở về trạng thái hoạt động ban đầu.

4.1.1. Các phương pháp tái sinh xúc tác

Quá trình tái sinh xúc tác có thể được tiến hành bằng một số phương pháp sau:

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.1.1. Phương pháp oxy hóa (phương pháp đốt).

4.1.2. Phương pháp khử.

4.1.3. Phương pháp clo hóa.



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

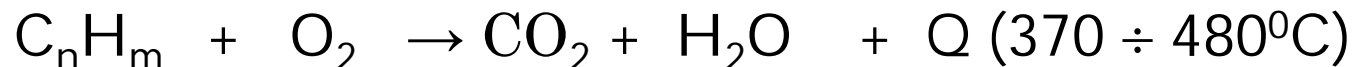
Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.2. Quá trình tái sinh xúc tác theo công nghệ của IFP

➤ Khi hàm lượng cốc đạt 10 ÷ 15% m xúc tác thì ta tiến hành quá trình tái sinh xúc tác. Quá trình tái sinh diễn ra trong thiết bị gồm 5 giai đoạn:

- ◆ Đuổi hydrocarbon ra khỏi xúc tác bằng khí trơ.
- ◆ Thổi không khí nóng vào để đốt cốc. Chú ý không chế nồng độ O₂ khoảng 0,5 ÷ 2%.



- ◆ Chúng ta cần phải giảm đến mức tối thiểu hiệu ứng nhiệt này nhằm tránh:
 - ✓ Làm giảm bề mặt Al₂O₃.
 - ✓ Sự thay đổi pha chất mang Al₂O₃.
 - ✓ Sự thiêu kết các tinh thể Pt.

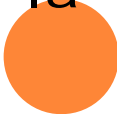


XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.2. Quá trình tái sinh xúc tác theo công nghệ của IFP

- Tiến hành clo hoá xúc tác nhằm tăng hoạt tính xúc tác và tăng khả năng tách các kim loại như Fe, Pb, Bi trong xúc tác. Hàm lượng clo phải khống chế khoảng 1%_m. Nhiệt độ của quá trình khoảng 510⁰C, nồng độ O₂ khoảng 5%_V.
 - Sấy chất xúc tác. Nhiệt độ sấy khoảng 510⁰C với nồng độ O₂ khoảng 8%_V, thời gian sấy là 4h.
 - Đuổi hết O₂ ra khỏi xúc tác bằng luồng khí trơ N₂. Sau đó tiến hành hydro hoá để chuyển từ môi trường oxy hoá sang môi trường khử. Nhiệt độ của quá trình là 480⁰C, lượng H₂ chiếm 50%.
- 

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.3. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

Đặc điểm :

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



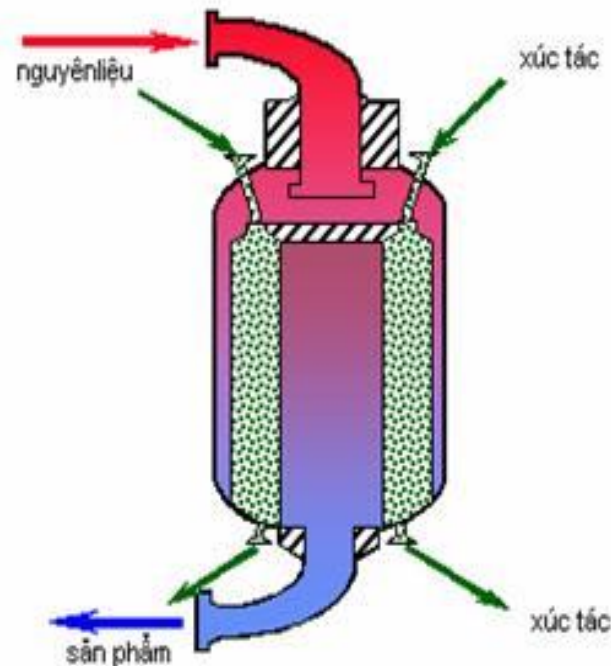
XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.3. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

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

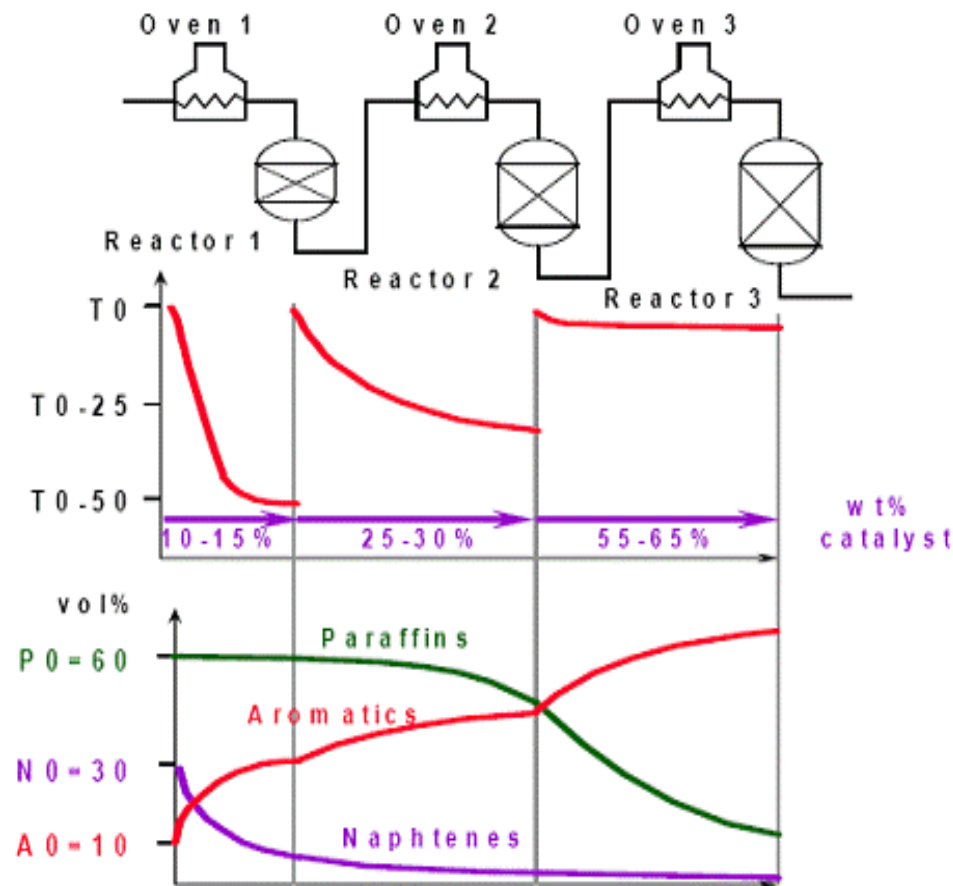


XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.3. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.3. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

- Kích thước lò phản ứng thay đổi trong khoảng: Đường kính 1,5 – 3,5m, Chiều cao 4 – 12m, Thể tích lớp xúc tác 6 – 80 m³.
- Chi tiết hơn chúng ta thấy cụm hệ thống thiết bị phản ứng bao gồm 3 - 4 lò phản ứng có kích thước, điều kiện vận hành, lượng xúc tác nạp vào không giống nhau.
- Hệ thống cấu tạo từ nhiều lò phản ứng giúp cho dòng hỗn hợp nguyên liệu và khí giàu hidro (khí tuần hoàn) đạt được nhiệt độ phản ứng và bù trừ nhiệt năng từ các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình reforming.
- ✓ Nhiệt độ giảm nhanh trong lò thứ nhất do lượng xúc tác tiêu thụ cho giai đoạn này chiếm 10-15% trọng lượng.
- ✓ Ở lò phản ứng thứ 2 nhiệt độ giảm ít hơn, lượng xúc tác tiêu thụ chiếm 20-30%.
- ✓ Ở lò phản ứng 3, nhiệt độ gần như ổn định do có sự bù trừ nhiệt giữa các phản ứng thu nhiệt nhẹ với các phản ứng tỏa nhiệt

XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Chương 4.

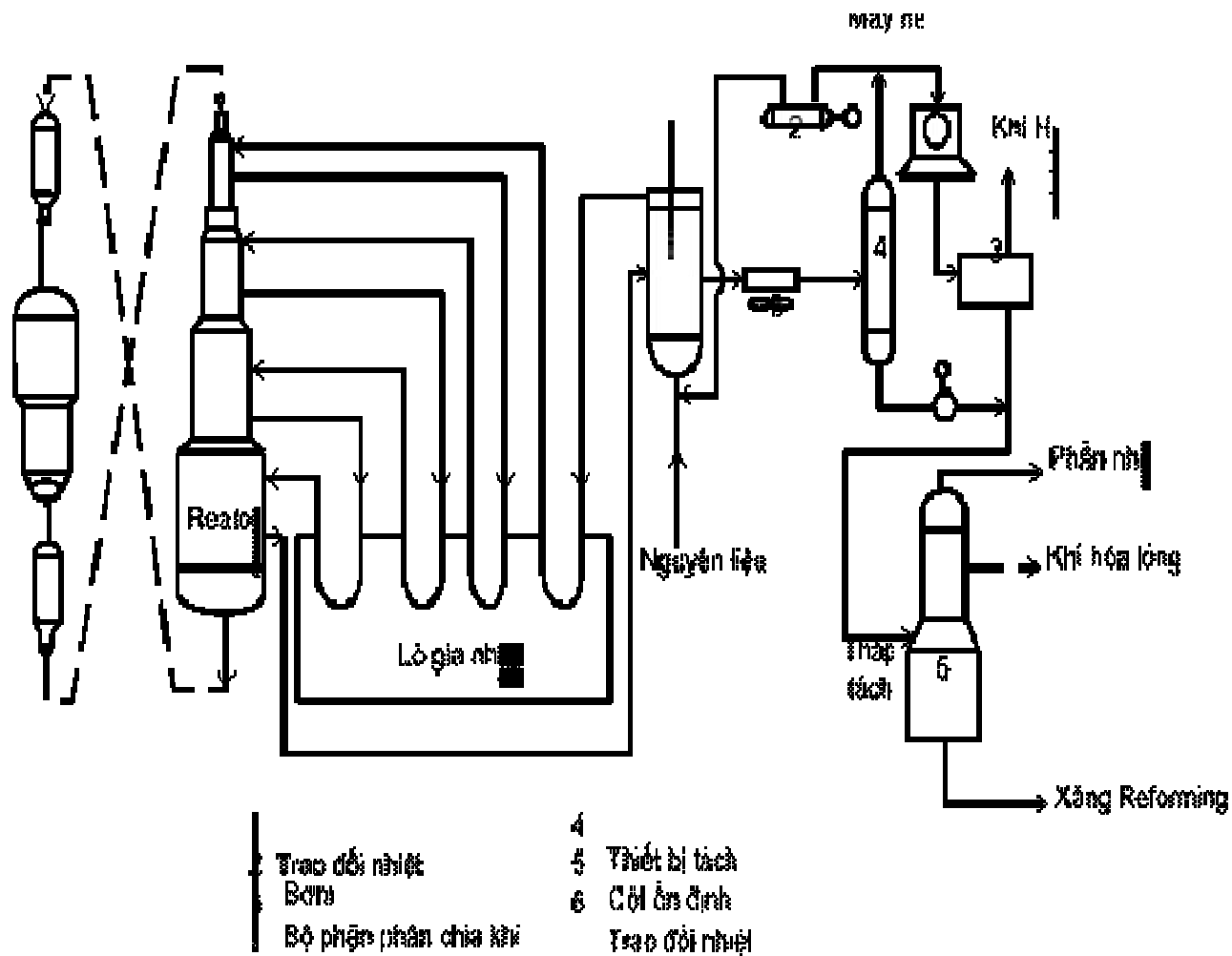
CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.

4.4. Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP:

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

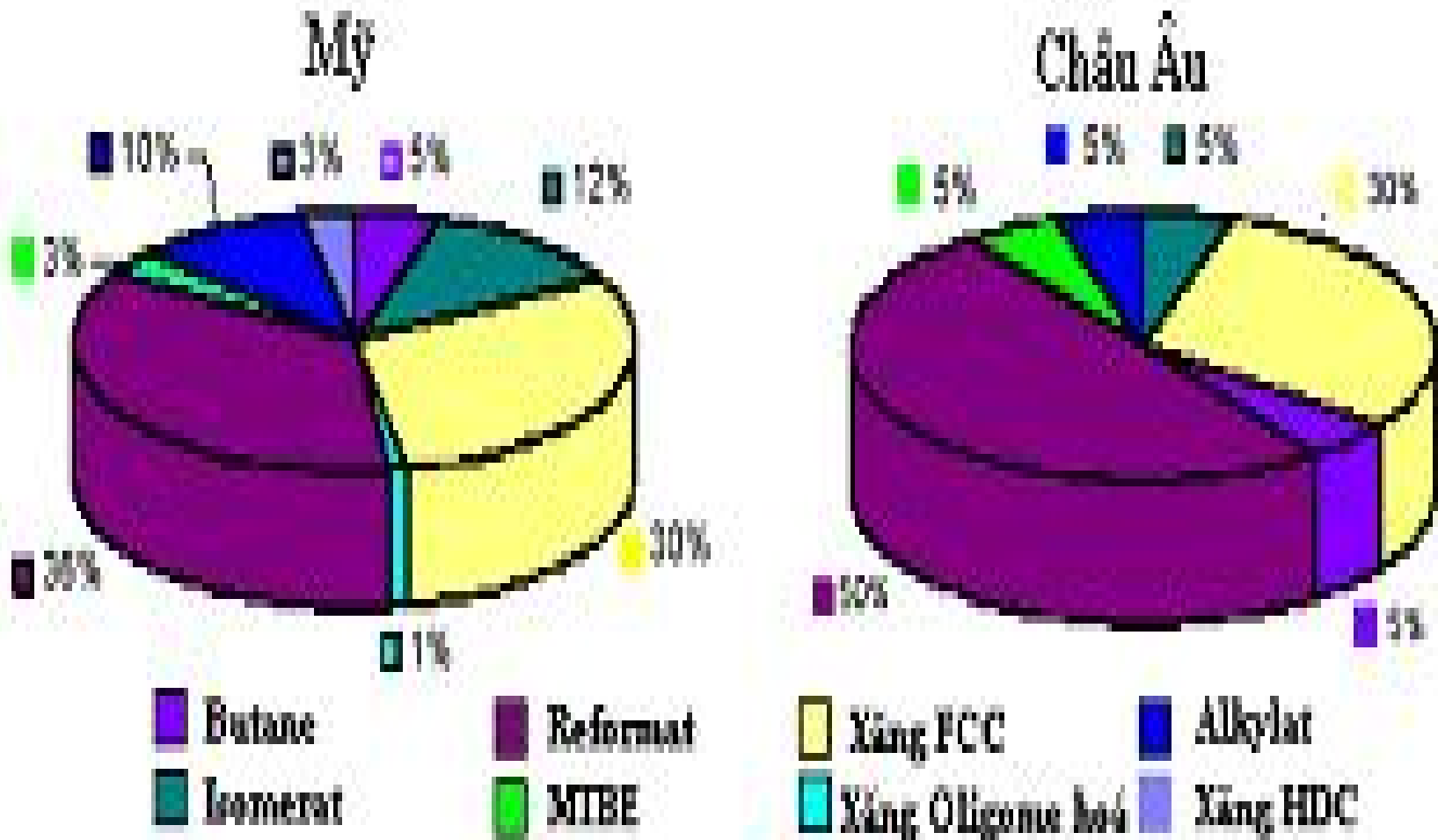
XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

4.3. Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP:



XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

KẾT LUẬN



Bảng 2: Phân bố thành phần xăng thương mại Mỹ và Châu Âu

Thank you for your attention





Luận văn

Quá trình Reforming xúc tác

Nguyên nhân gây ngộ độc xúc tác:

Thay đổi tính chất của xúc tác khi làm việc:

Sự thay đổi xúc tác trong quá trình reforming xúc tác thường là các tính chất vật lý cùng với sự tiếp xúc với các độc tố ở nhiệt độ cao. Sự thay đổi được phân ra hai loại sau:

- Thay đổi tính chất tạm thời: do sự tạo cốc hay do ngộ độc thuận nghịch bởi các hợp chất của O, N, S.
- Thay đổi tính chất vĩnh viễn: là những thay đổi không có khả năng tái sinh được nữa.

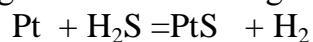
Những thay đổi trên sẽ làm lão hóa và giảm tuổi thọ của xúc tác.

Sự gây ngộ độc bởi các độc tố:

- ❖ Các hợp chất hữu cơ chứa S, N, O và các kim loại nặng là những chất độc đối với xúc tác reforming.

Gây ngộ độc bởi các hợp chất lưu huỳnh:

- Các hợp chất lưu huỳnh trong nguyên liệu làm giảm hoạt tính của xúc tác Pt, ảnh hưởng xấu đến chức năng dehydro và dehydro vòng hóa.



- Từ đó, chức năng quan trọng nhất của xúc tác là dehydro, dehydro đóng vòng hóa đã bị đầu độc. H₂S có tính axit nên còn gây ăn mòn thiết bị.

Ngoài ra còn làm biến đổi Al₂O₃ tạo thành kết tủa sunfat nhôm Al₂(SO₄)₃.

Mercaphtan > sunfit > thiophen > H₂S > S nguyên tố.

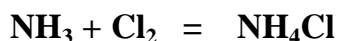
Khi hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tăng thì hiệu suất và chất lượng xăng sẽ giảm khi đó cần phải nâng tỷ lệ H₂/RH.

- ❖ Yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tùy thuộc vào loại xúc tác sử dụng:
 - Đối với xúc tác monométrallique: hàm lượng lưu huỳnh phải nhỏ hơn 10 ÷ 15 ppm.
 - Đối với xúc tác bimétrallique: hàm lượng lưu huỳnh phải nhỏ hơn 1 ppm.

Gây ngộ độc bởi các hợp chất nitơ:

- Trong điều kiện reforming:

Các hợp chất nitơ hữu cơ



- ✓ Làm giảm chức năng axit của chất xúc tác
- ✓ NH₄Cl lại dễ bay hơi trong vùng phản ứng làm tăng nhiệt độ thiết bị.
- ✓ NH₄Cl dễ kết tinh ở những phần lạnh hơn của hệ thống, gây hư hỏng thiết bị:
 - ❖ Hàm lượng nitơ cho phép trong nguyên liệu phải bằng hoặc nhỏ hơn 1 ppm.

Ảnh hưởng của nước:

- ✓ Sự có mặt của nước trong nguyên liệu sẽ làm giảm tính acid của xúc tác và gây ăn mòn thiết bị ở điều kiện vận hành.
- ✓ Hàm lượng nước trong nguyên liệu <4 ppm.

Ảnh hưởng của các hợp chất kim loại nặng:

- ✓ Các kim loại nặng ở đây là Cu, As, Hg, Pb, Si...sẽ là những chất gây ngộ độc xúc tác vĩnh viễn, không có khả năng tái sinh được.
- ✓ Hàm lượng các kim loại này trong nguyên liệu <1 ppb.

Ảnh hưởng của hàm lượng olefin và cốc:

- ✓ Olefin dễ bị oxy hoá tạo nhựa và thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc, che phủ các tâm acid làm giảm hoạt tính xúc tác.
- ✓ Hàm lượng <2 ppm.

Phương pháp tái sinh xúc tác:

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

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

Quá trình đốt cốc được biểu diễn bằng phương trình sau : $C_nH_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Q$

Đây là quá trình tỏa nhiệt, nhưng để khỏi ảnh hưởng đến chất lượng xúc tác cần giảm thiểu lượng nhiệt tỏa ra ($\Delta T \rightarrow 0^\circ C$). Điều này cần thiết vì nhiệt độ cao làm giảm diện tích bề mặt và có thể làm thay đổi pha của oxyt nhôm Al_2O_3 , nhiệt độ cao cũng làm xảy ra quá trình thiêu kết làm giảm độ phân tán của Pt.

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

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

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

- Phương pháp clo hóa: Trong quá trình làm việc độ axit của xúc tác giảm, một phần do cốc lắng đọng che phủ bề mặt oxyt nhôm, một phần do lượng

clo trong xúc tác giảm do ảnh hưởng của H₂O trong nguyên liệu và trong khí tuần hoàn. Clo cũng có thể mất do cuốn theo sản phẩm phản ứng. Do đó cần phải bổ sung axit cho hệ xúc tác bằng cách bơm thêm một lượng nhỏ Cl hữu cơ. Lượng Cl trên xúc tác được giữ ở mức 1% khối lượng.

Qui trình tái sinh xúc tác

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

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

Đốt cốc: Đốt bằng dòng không khí pha loãng với N₂ (có kiểm soát hàm lượng oxy trong khí) và nâng dần nhiệt độ đốt theo chương trình:

- Nhiệt độ : từ 370°C đến 480°C
- Oxy : từ 0,5 đến 2,0 % thể tích

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

- Nhiệt độ: 510°C
- Oxy: 5% thể tích

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

- Nhiệt độ: 510°C
- Lượng oxy : 8% thể tích
- Thời gian: 4 giờ

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

- Nhiệt độ: 480°C
- Hàm lượng H₂ tối thiểu 50% thể tích
- Thời gian: 4 giờ

Một số công nghệ tái sinh xúc tác trong Reforming xúc tác:

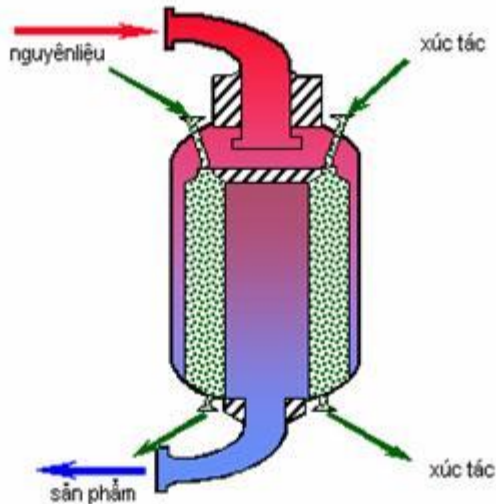
Công nghệ CCR:

Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

Đặc điểm :

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

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

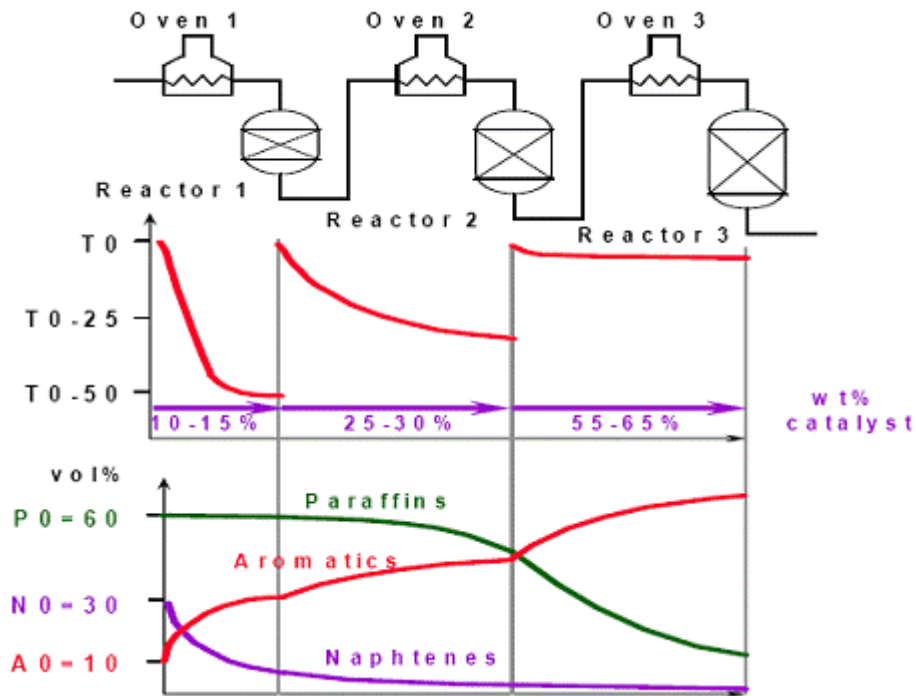


Cấu tạo theo mặt cắt dọc lò phản ứng reforming xúc tác

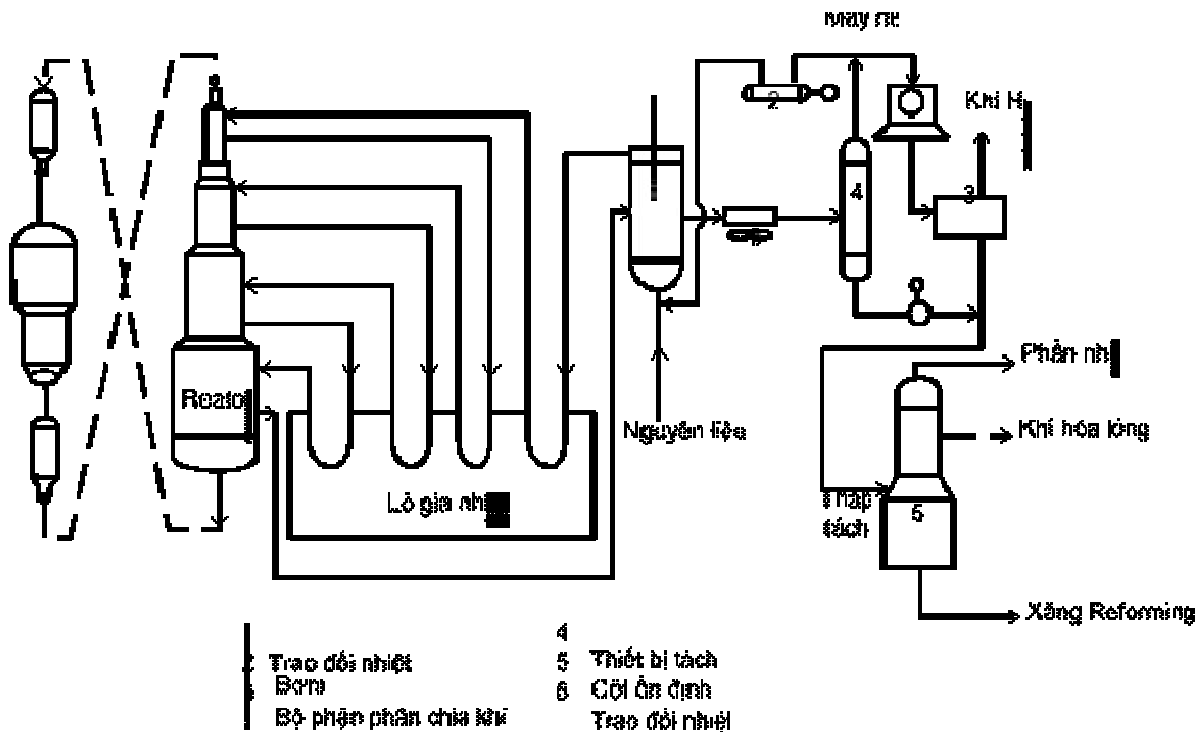
Kích thước lò phản ứng thay đổi trong khoảng: Đường kính 1,5 – 3,5m, Chiều cao 4 – 12m, Thể tích lớp xúc tác 6 – 80 m³.

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

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



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



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

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

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

Công nghệ tái sinh bán liên tục:

Công nghệ bán tái sinh

Một số đặc điểm cơ bản là:

- Xúc tác cố định.
- Hệ thống dòng nguyên liệu được chuyển động từ thiết bị phản ứng này sang thiết bị phản ứng khác.

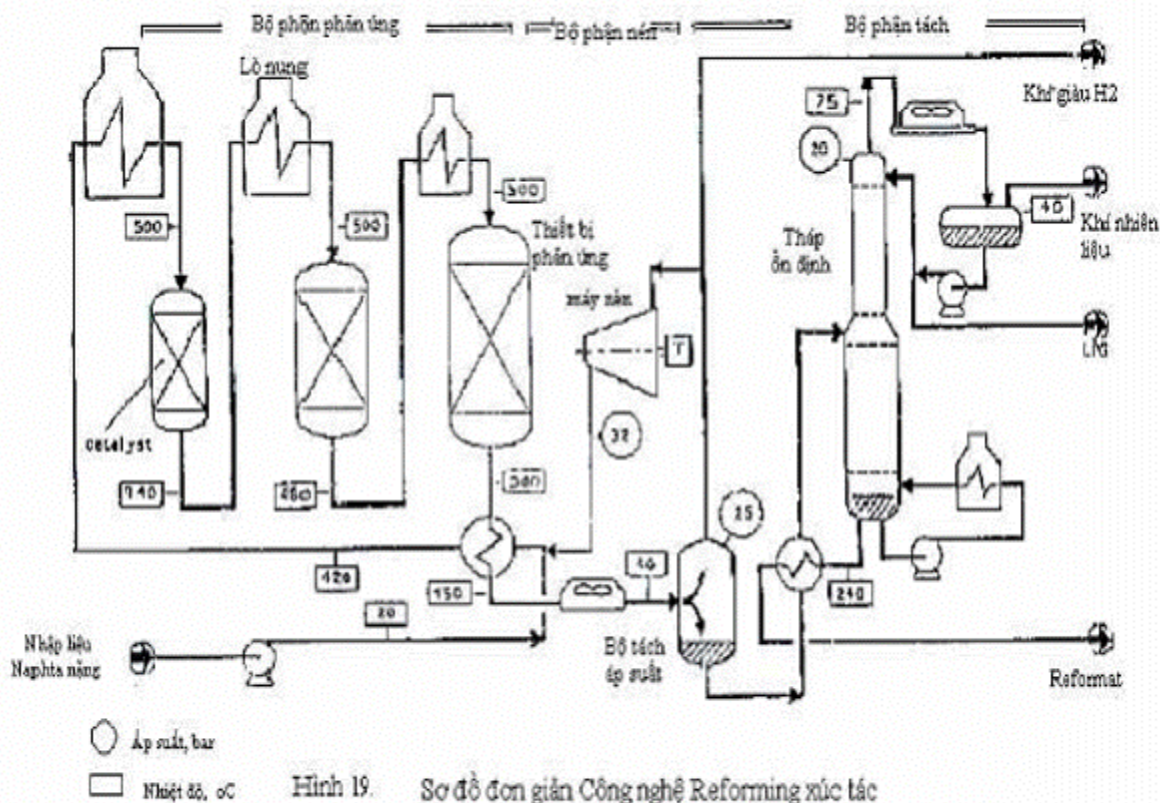
– Ngưng hoạt động toàn bộ hệ thống để tái sinh chất xúc tác tại chỗ, ngay trong thiết bị phản ứng, khi lượng cốc trên lớp xúc tác chiếm 15-20% trọng lượng.

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

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

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

Nguyên liệu (phân đoạn naphta nặng) đã được làm sạch từ quá trình hydro hóa, được trộn với khí hydro từ máy nén, sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được dẫn lần lượt vào các lò phản ứng (có thể từ 3-4 lò) có chứa lớp xúc tác cố định. Các sản phẩm được tạo thành sau khi ra khỏi hệ thống phản ứng, qua thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị đốt nóng và thiết bị làm lạnh. Qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm lỏng giữ lại, khí không ngưng được sẽ đưa vào thiết bị tách khí. Phần lớn khí được nén lại nhờ máy nén khí và tuần hoàn trở lại lò phản ứng. Phần khí còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí. Hydro được tách ra từ đây có thể được sử dụng cho các quá trình làm sạch dùng hydro. Phần lỏng tách ra được đưa vào tháp ổn định, thực chất là một tháp chưng cất với mục đích tách phần nhẹ (LPG) nhằm tăng độ ổn định của xăng và giảm áp suất hơi bão hòa. LPG tách ra được đưa vào thiết bị ngưng tụ.



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

Quá trình Cracking xúc tác

Nguyên nhân gây đầu độc xúc tác:

Có hai loại mô hình được thừa nhận phổ biến nhất là:

- Mô hình suy giảm hoạt tính chất xúc tác do sự hình thành cốc.
- Mô hình suy giảm hoạt tính chất xúc tác theo thời gian phản ứng trong dòng.

Nguyên nhân suy giảm hoạt tính xúc tác

Sự suy giảm hoạt tính xúc tác có thể chia thành hai loại: nguyên nhân hóa học và nguyên nhân vật lý.

Nguyên nhân vật lý: do sự tụ hợp các tâm axit xúc tác, sự bịt tắc các mao quản, tổn thất bề mặt riêng...

Nguyên nhân hóa học:

- Ngộ độc thuận nghịch: do sự hấp phụ cạnh tranh của các tạp chất trong nguyên liệu. Vì sự hấp phụ có tính chất thuận nghịch nên sự suy giảm hoạt tính do nguyên nhân này cũng có tính thuận nghịch. Nghĩa là có thể khôi phục tính chất xúc tác bằng cách khử hấp phụ chất ngộ độc như thổi khí nito, xử lý nhiệt...
- Ngộ độc không thuận nghịch: bởi các tạp chất trong nguyên liệu. Ngộ độc bởi các kim loại trong cracking xúc tác là một ví dụ điển hình về ngộ độc không thuận nghịch. Sự suy giảm hoạt tính của chất xúc tác do ngộ độc bất thuận nghịch không thể phục hồi bằng xử lý vật lý hoặc hóa học.
- Tự ngộ độc: là sự suy giảm hoạt tính xúc tác do các phản ứng mong muốn xảy ra. Đây là nguyên nhân chính của sự suy giảm hoạt tính của chất xúc tác cracking và do đó cũng là lý do phát triển các dạng thiết kế khác nhau về reactor và thiết bị hoàn nguyên chất xúc tác cracking.

Hiện tượng ngộ độc chất xúc tác cracking xảy ra do sự che phủ một lớp vật liệu cacbon hóa trên bề mặt và bên trong các mao quản chất xúc tác. Người ta phân biệt sự tạo thành cốc theo các cơ chế khác nhau:

1. Cốc do cặn: được tạo ra do dehydro hóa các phân cặn không bay hơi của nguyên liệu.
2. Cốc do tạp chất kim loại: loại này được tạo ra do các tạp chất kim loại trong nguyên liệu bám vào bề mặt chất xúc tác, rồi trở thành các tâm tạo cốc.
3. Cốc xúc tác: được hình thành do các quá trình xúc tác tạo ra một số sản phẩm vì một lý do nào đó(kích thước hình học, khả năng khuếch tán...) phải nằm lại trên bề mặt xúc tác.
4. Cốc do nguyên liệu: một số nguyên liệu không kịp cracking đọng lại trong các mao quản chất xúc tác.

Nguyên tắc – quy trình tái sinh xúc tác:

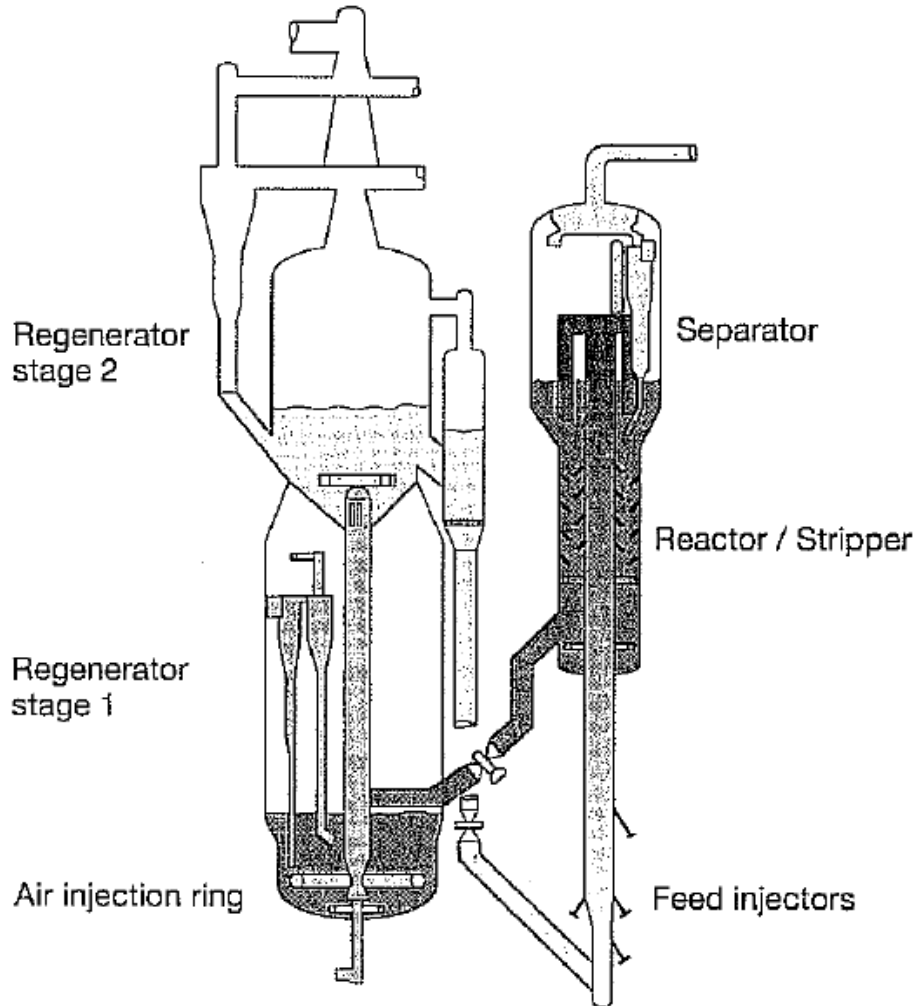
Sau khi đi ra khỏi thiết bị, chất xúc tác bị stripping bởi hơi nước được phun vào ở phần dưới lò phản ứng chất xúc tác tự chuyển dần theo đường ống vào lò tái sinh thứ nhất, vì sau khi tham gia phản ứng trong ống nâng Riser nó đã bị ngộ độc, từ màu trắng đục đã trở thành màu đen. Hơi nước có tác dụng loại hydrocacbon còn lẫn trong lớp bột xúc tác. Vì lý do đó vùng chất xúc tác ở phần dưới lò phản ứng có tên là vùng stripping. Sự di chuyển của chất xúc tác trong những đường ống nối đáy lò phản ứng với đáy lò tái sinh xảy ra được nhờ ba tác động: ống nối nằm nghiêng khá dốc, bột chất xúc tác rất mịn và dòng hơi nước được phun vào liên tục tại những vị trí cần thiết của đường ống. Kết quả là dòng bột chất xúc tác bay trong đường ống. Tốc độ di chuyển của chất xúc tác được điều chỉnh nhờ van đặt trên đường ống sao cho lớp chất xúc tác trong vùng stripping có độ dày ổn định.

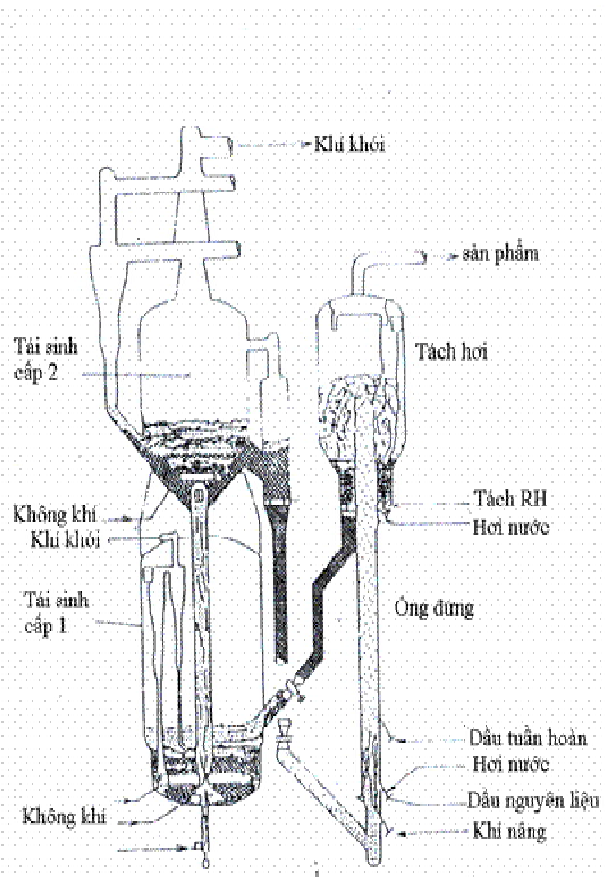
Máy nén thổi dòng không khí nóng vào khoảng 220 °C vào hai lò tái sinh xúc tác thông qua thiết bị phân phối khí ở phần dưới lò tái sinh. Trước hết chất xúc tác mang nhiều cốc được đốt ở lò tái sinh thứ nhất trong chế độ thiếu không khí, cốc cháy chưa hết nhưng hydrocacbon kéo theo đã cháy hết, nước tạo thành và nước stripping không tàn phá quá mạnh chất xúc tác vì nhiệt độ ở đó chỉ lên đến khoảng 600 ÷ 700 °C. Sau đó chất xúc tác sẽ được không khí nóng thổi lên lò tái sinh thứ hai. Ở đây tất cả cốc còn lại cháy hết trong dòng không khí dư ở nhiệt độ cao hơn, khoảng

800 °C nhưng chất xúc tác không bị hỏng nhiều vì không còn hơi nước. Bột chất xúc tác cũng bay trong lò tái sinh nên cần có hệ thống cyclon trong lò để tránh chất xúc tác bay ra theo khí lò. Chất xúc tác đã được tái sinh lại theo đường ống quay về đáy ống nâng để bắt đầu lại quá trình.

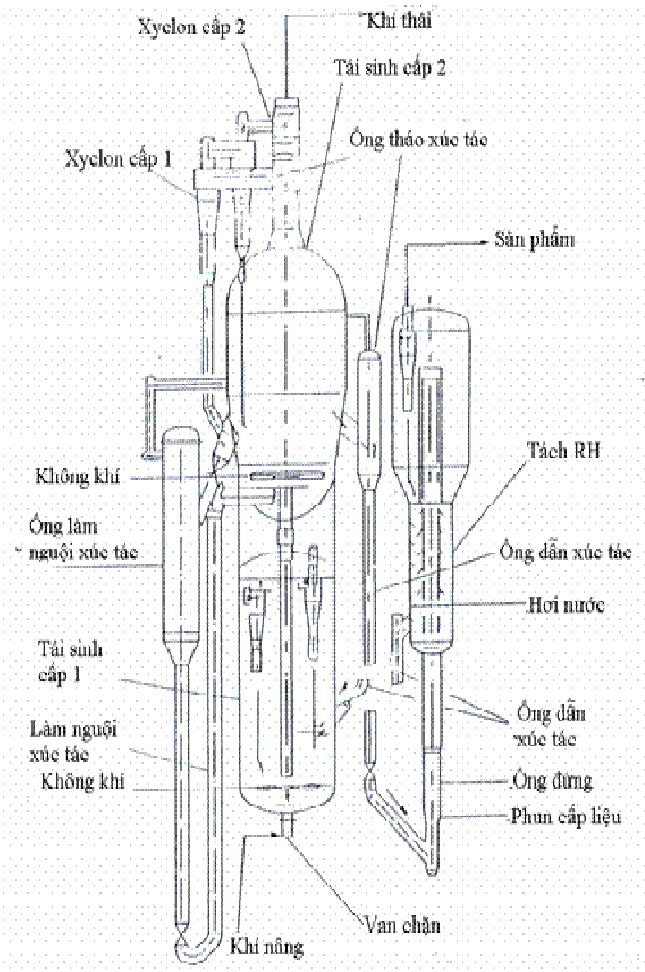
Một số sơ đồ công nghệ:

Sơ đồ tái sinh hai cấp:

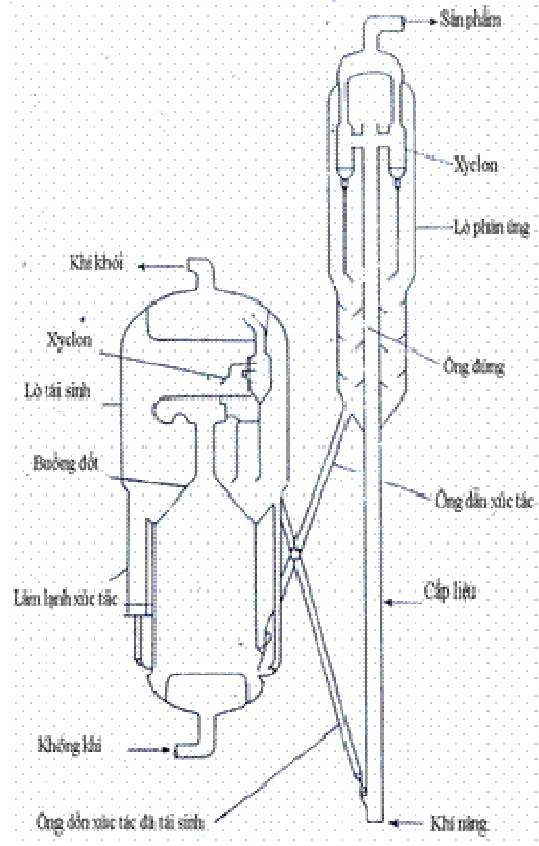




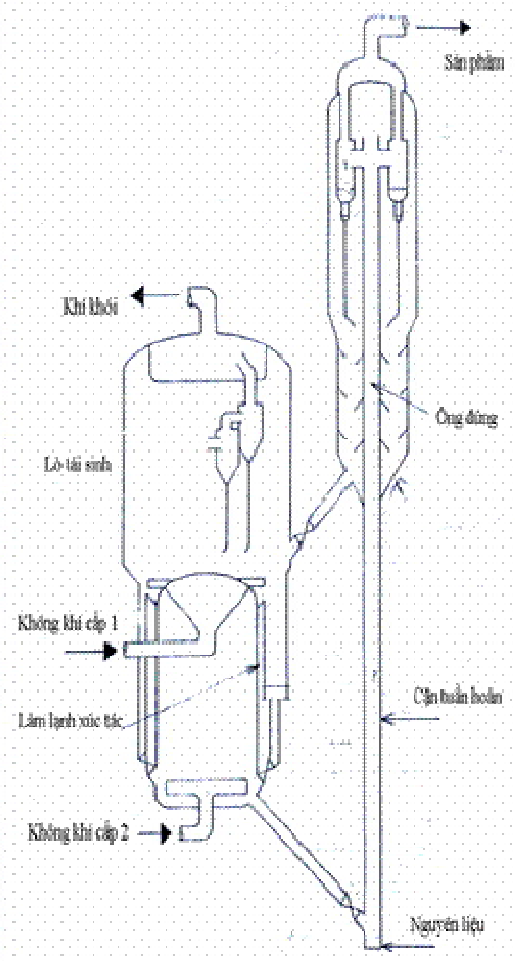
Công nghệ R2R của IPP



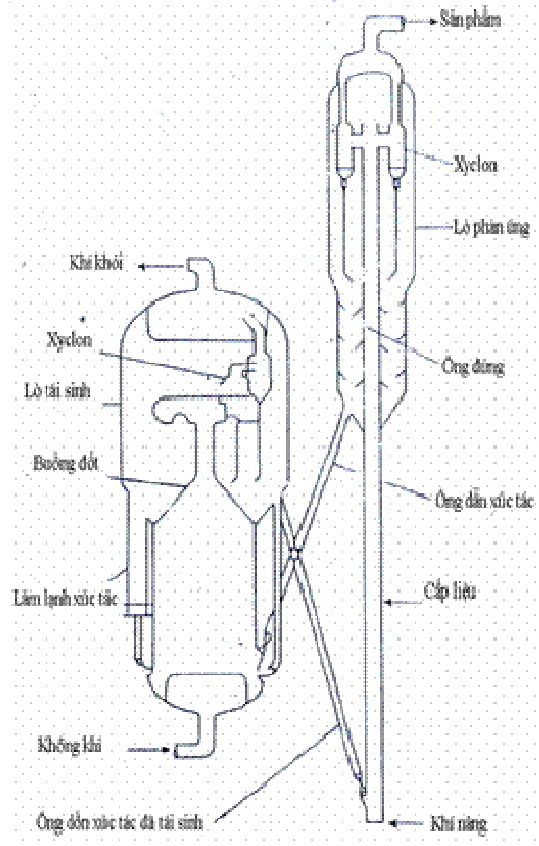
Công nghệ RFCC của Exxon



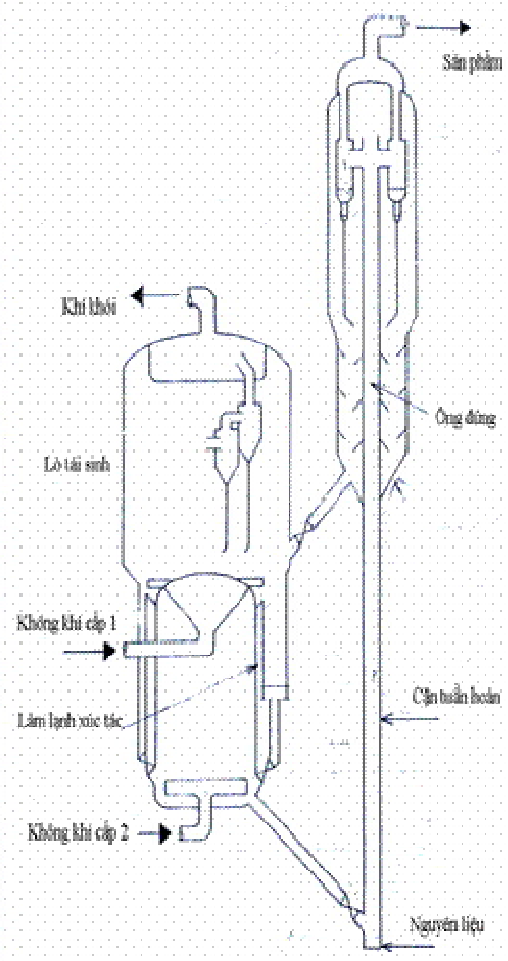
Công nghệ RCC tái sinh 1 cấp của UOP



Sơ đồ RCC tái sinh 2 cấp của UOP



Công nghệ RCC tái sinh 1 cấp của UOP



Sơ đồ RCC tái sinh 2 cấp của UOP

Công nghệ reforming và xúc tác sử dụng

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

1. Công nghệ bán tái sinh

Một số đặc điểm cơ bản là:

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

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

Công nghệ bán tái sinh tương đối lâu đời (công nghệ truyền thống), các cải tiến chủ yếu chỉ tập trung vào xúc tác. Từ những năm 1949-1950 chất xúc tác trên cơ sở Pt (xúc tác đơn kim loại) đã được đưa vào sử dụng cho xúc tác tầng cố định. Loại xúc tác này tuy cho hoạt tính xúc tác cao, nhưng có nhược điểm là rất dễ bị

cốc hóa nên phải vận hành trong điều kiện áp suất hidro khá cao (xấp xỉ 40 atm). Khoảng những năm 60, một số kim loại phụ gia được đưa thêm vào hệ xúc tác Pt (xúc tác lưỡng kim), khắc phục tình trạng giảm nhanh hoạt tính xúc tác. Chất xúc tác trở nên bền hơn với quá trình cốc hóa, giúp quá trình công nghệ được vận hành ở áp suất thấp hơn (khoảng từ 15 đến 30 atm).

Sơ đồ đơn giản của công nghệ bán tái sinh được trình bày trên hình.

Mô tả hoạt động của sơ đồ:

Nguyên liệu (phân đoạn naphta nặng) đã được làm sạch từ quá trình hydro hóa, được trộn với khí hydro từ máy nén, sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được dẫn lần lượt vào các lò phản ứng (có thể từ 3-4 lò) có chứa lớp xúc tác cố định . Các sản phẩm được tạo thành sau khi ra khỏi hệ thống phản ứng , qua thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị đốt nóng và thiết bị làm lạnh. Qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm lỏng giữ lại, khí không ngưng được sẽ đưa vào thiết bị tách khí . Phần lớn khí được nén lại nhờ máy nén khí và tuần hoàn trở lại lò phản ứng. Phần khí còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí. Hydro được tách ra từ đây có thể được sử dụng cho các quá trình làm sạch dùng hydro. Phần lỏng tách ra được đưa vào tháp ổn định, thực chất là một tháp chưng cất với mục đích tách phần nhẹ (LPG) nhằm tăng độ ổn định của xăng và giảm áp suất hơi bão hòa. LPG tách ra được đưa vào thiết bị ngưng tụ.

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

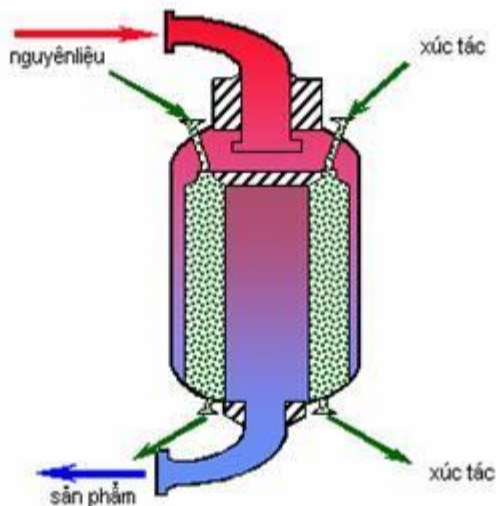
Công nghệ bán tái sinh hiện nay vẫn còn rất thịnh hành ở Pháp và một số nước khác. Ví dụ, Viện dầu mỏ Pháp (IFP) đã lắp đặt được 600 phân xưởng bán tái sinh trên thế giới so với 120 phân xưởng CCR.

2. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

Đặc điểm :

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

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



Cấu tạo theo mặt cắt dọc lò phản ứng reforming xúc tác Kích thước lò phản ứng thay đổi trong khoảng: Đường kính 1,5 – 3,5m, Chiều cao 4 – 12m, Thể tích lớp xúc tác 6 – 80 m³.

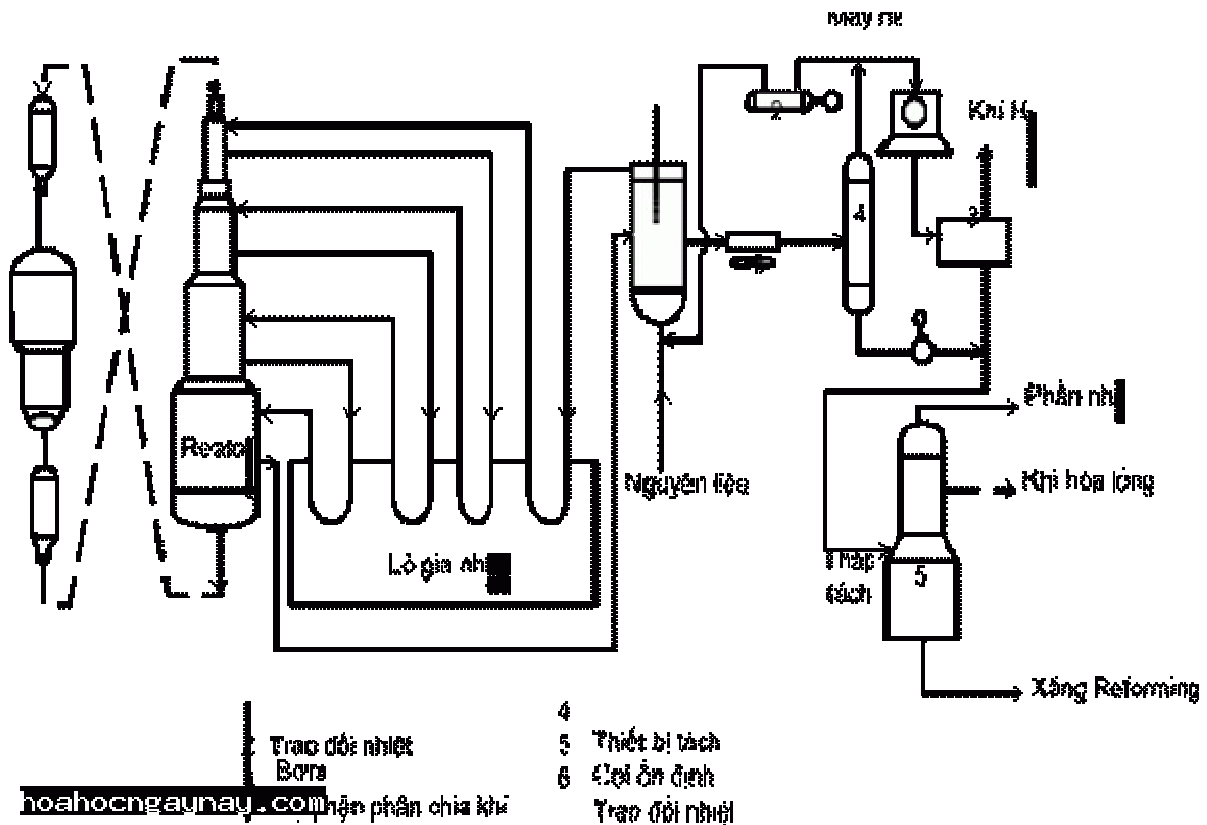
Chi tiết hơn chúng ta thấy cụm hệ thống thiết bị phản ứng bao gồm 3 - 4 lò phản ứng có kích thước, điều kiện vận hành, lượng xúc tác nạp vào không giống nhau, từ đó phân bố thành phần sản phẩm ra từ mỗi lò cũng không giống nhau.

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

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

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

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



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

3. Xúc tác sử dụng cho quá trình Reforming

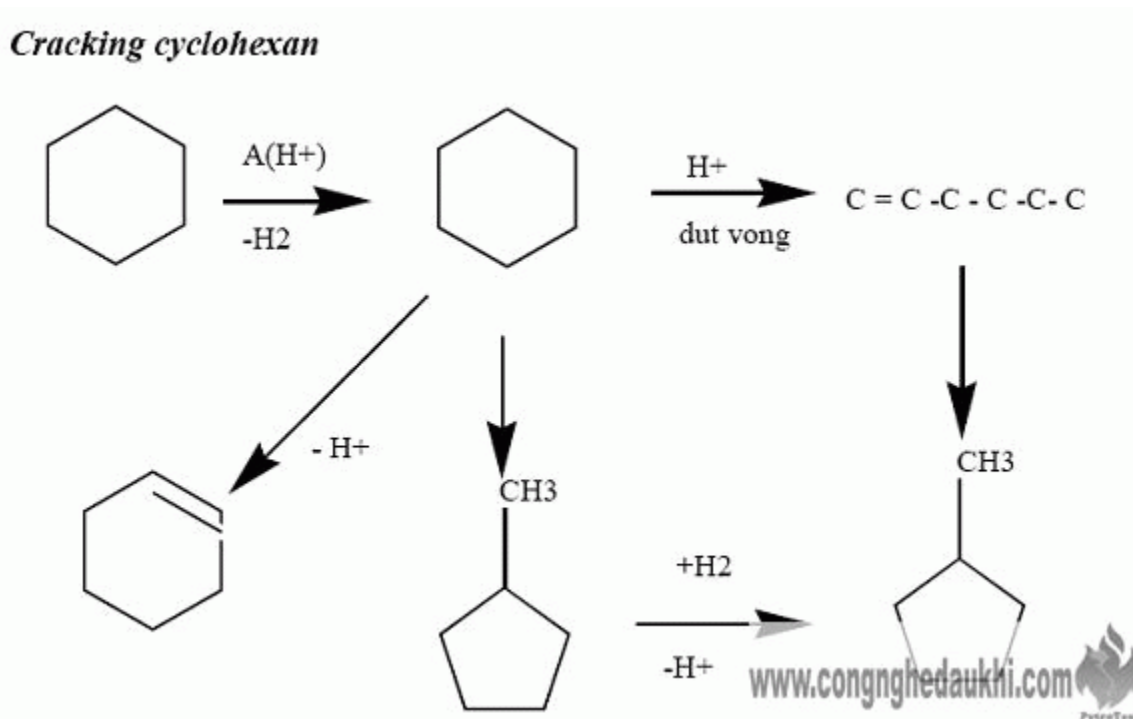
Xúc tác reforming là xúc tác lưỡng chức năng do trong thành phần của nó chứa hai pha có thể thực hiện hai chức năng chính sau:

- Chức năng hydro-dehydro hóa được thực hiện bởi các kim loại ở dạng phân tán.

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

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

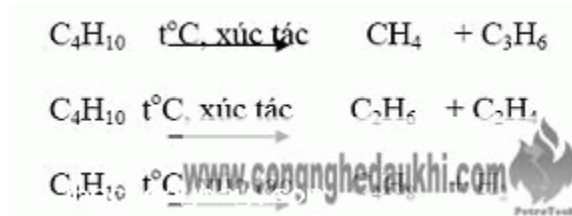
Sơ đồ dưới đây mô tả tổng quát các phản ứng chính xảy ra trong quá trình reforming với sự tham gia của hai loại tâm xúc tác:



Nghiên cứu các phản ứng dehydro hóa và dehydro đóng vòng hóa các hydrocacbon riêng rẽ như cyclohexan, n-heptan ... người ta thấy việc đưa các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge (còn gọi là các chất xúc tiến) đã làm tăng tốc độ

phản ứng dehydro hóa và dehydro vòng hóa (nhất là ở vùng áp suất thấp) của hệ xúc tác lưỡng kim so với xúc tác chỉ chứa Pt.

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



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

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

Đồ án tốt nghiệp

Thiết kế phân xưởng Reforming xúc tác với
năng suất dây chuyền 1.000.000 tấn/năm .

NHIỆM VỤ THIẾT KẾ TỐT NGHIỆP

Họ và tên : NGUYỄN NGỌC A

Khoá học : Khoá K44 - Công nghệ Hóa học

Ngành học : Công nghệ Hóa dầu - Hữu cơ

Lớp : Hóa Dầu1 _ K44

1. Đầu đề thiết kế :

Thiết kế phân xưởng Reforming xúc tác với năng suất dây chuyền 1.000.000 tấn/năm .

2. Các số liệu ban đầu :

Lấy theo tài liệu hướng dẫn và số liệu thực tế công nghiệp .

3. Nội dung các phần thuyết minh và tính toán .

- Phần lý thuyết : nêu tổng quan về quá trình Reforming xúc tác trong công nghiệp chế biến dầu .

- Phần tính toán : tính cân bằng vật chất, tính cân bằng nhiệt lượng của phân xưởng và kích thước mỗi lò phản ứng .

4. Các bản vẽ (ghi số các loại bản vẽ về kích thước) .

- Bản vẽ sơ đồ công nghệ sản xuất .

5. Cán bộ hướng dẫn : PGS.TS ĐINH THỊ NGO

MỤC LỤC

| | Trang |
|-----------------------------------------------------------------|-------|
| PHẦN MỞ ĐẦU | 4 |
| PHẦN TỔNG QUAN | 7 |
| I. CƠ SỞ HOÁ HỌC CỦA QUÁ TRÌNH | 7 |
| 1.1 Các phản ứng xảy ra trong quá trình | 7 |
| 1.2 Cơ chế phản ứng Reforming xúc tác | 13 |
| 1.3 Nhiệt động học phản ứng và điều kiện phản ứng | 15 |
| II. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM | 19 |
| 2.1 Nguyên liệu | 19 |
| 2.2 Hydro hóa làm sạch nguyên liệu | 21 |
| 2.3 Sản phẩm của quá trình Reforming xúc tác | 23 |
| III. XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC | 27 |
| 3.1 Giới thiệu xúc tác | 28 |
| 3.2 Tính chất của chất xúc tác | 30 |
| IV. NHỮNG YẾU TỐ GÂY NGỘ ĐỘC XÚC TÁC | 31 |
| V. TÁI SINH XÚC TÁC | 33 |
| 5.1 Sự thay đổi các chất xúc tác trong quá trình làm việc | 33 |
| 5.2 Các phương pháp tái sinh chất xúc tác | 33 |
| 5.3 Tuổi thọ xúc tác và giới thiệu một số chất xúc tác | 34 |
| VI. CÔNG NGHỆ REFORMING XÚC TÁC | 36 |
| 6.1 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình | 36 |

| | |
|--------------------------------------------|--------------|
| 6.2 Giới thiệu một số sơ đồ công nghệ..... | 40 |
| 6.3 Các thiết bị chính của quá trình | 53 |
| PHẦN TÍNH TOÁN..... | 59 |
| PHẦN KẾT LUẬN..... | |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | |

PHẦN MỞ ĐẦU

Đất nước ta đang bước vào giai đoạn công nghiệp hóa - hiện đại hóa. Để đạt được những mục tiêu mà sự nghiệp công nghiệp hóa - hiện đại hóa đã đề ra thì cần phải đáp ứng một nhu cầu rất lớn về nguyên liệu, nhiên liệu cho phát triển công nghiệp và kinh tế .

Để đáp ứng yêu cầu nâng cao chất lượng nguyên liệu, người ta hoặc pha thêm vào xăng các phụ gia hoặc tăng cường pha trộn các hợp phần hydrocacbon làm tăng chỉ số octan. Hiện tại một phụ gia truyền thống là tert-butyl methyl ether, tuy làm tăng chỉ số octan cao nhưng lại gây tác hại đối với sức khỏe con người, đang được loại bỏ trong hợp phần pha xăng. Các phụ gia thay thế hữu hiệu khác như MTBE, TAME, ... cũng đã có nhiều ý kiến nghi ngờ về khả năng chậm phân hủy của chúng trong môi trường. Người ta có xu hướng lựa chọn hợp phần thứ hai, tăng cường pha trộn với các hợp phần thu được từ các quá trình chế biến sâu như reforming, cracking, đồng phân hóa ... Các hợp phần này cho chỉ số octan cao hơn các phân đoạn xăng chưng cất trực tiếp và ít gây ô nhiễm môi trường.

Công nghệ reforming hiện nay và trong tương lai vẫn là một trong những hướng chủ yếu của ngành công nghệ lọc hóa dầu thế giới. Sản phẩm của nó, ngoài xăng có chỉ số octan cao (RON > 95) (chiếm thị phần từ 30- 40% trong xăng thương phẩm thế giới), còn có một lượng hydro đáng kể, có thể xử dụng lại cho quá trình reforming hoặc cung cấp cho các quá trình chế biến khác. Reforming còn là nguồn cung cấp chủ yếu BTX-nguyên liệu quan trọng cho hóa dầu. Các công nghệ reforming mới, ví dụ công nghệ CCR (công nghệ tái sinh liên tục) mới nhất đã làm tăng chỉ số octan lên đáng kể (có thể đạt RON > 100) và hạ áp suất vận hành xuống còn 3 – 3,5 atm. ở Việt Nam trong thời gian không lâu nữa nhà máy lọc dầu số một sẽ đi vào hoạt động. Một trong hai phân xưởng chính của nhà máy là phân xưởng reforming, với việc xử dụng nguồn nguyên liệu là naphtha từ dầu thô VN.

Việc đi sâu nghiên cứu nguyên liệu reforming từ dầu thô Việt Nam, lựa chọn xúc tác và điều kiện công nghệ reforming thích hợp, là những nghiên cứu mới mẻ và cần thiết phục vụ cho công nghiệp chế biến dầu khí còn non trẻ của Việt Nam.

Dầu khí ở Việt Nam đều được khai thác từ năm 1986 (26-6-1986) tại mỏ Bạch Hổ và từ đó sản lượng khai thác không ngừng tăng lên. Bên cạnh đó đã phát hiện thêm các mỏ mới như: Rồng, Đại Hùng, Ruby..... Cho đến nay chúng ta đã khai thác được tổng cộng hơn 60 triệu tấn dầu thô tại mỏ Bạch Hổ và các mỏ khác. Nguồn dầu thô xuất khẩu đã đem lại cho đất nước ta một nguồn ngoại tệ khá lớn. Tuy nhiên hàng năm chúng ta cũng chi một nguồn ngoại tệ không nhỏ, để nhập khẩu các sản phẩm từ dầu mỏ nhằm phục vụ cho nhu cầu phát triển đất nước. Nguyên nhân là do chúng ta chưa có khả năng lọc hóa dầu.

Ngày nay phần Hydrocacbon thơm (Aromatic) thu được trên cơ sở dầu mỏ đã chiếm tới hơn 90%, trong đó reforming đóng một vai trò quan trọng, đó chính là nguồn sản xuất ra BTX với hiệu suất khá cao.

PHẦN TỔNG QUAN

I. MỤC ĐÍCH, VAI TRÒ CỦA REFORMING XÚC TÁC TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN DẦU

Reforming xúc tác là một trong những quá trình quan trọng nhất của các nhà máy chế biến dầu mỏ hiện đại. Quá trình reforming xúc tác nhằm sản xuất xăng có chất lượng cao, sản xuất các loại hydrocacbon thơm như benzen, toluen, xylen làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ hoá dầu. Một sản phẩm nữa rất quan trọng của quá trình này là khí hydro kỹ thuật, được sử dụng cho các mục đích làm sạch sản phẩm, xử lý hydro các phân đoạn hay sử dụng cho quá trình hydrocracking. Quá trình reforming được đánh giá là nguồn thu hydro dồi dào (hàm lượng từ 85÷93%) và rẻ tiền, rẻ hơn từ 10 đến 15 lần so với hydro thu được bằng các cách điều chế khác [2,9].

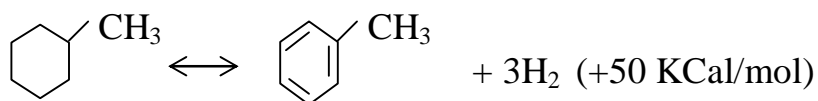
Reforming chiếm một vị trí ngày càng quan trọng trong các nhà máy chế biến dầu mỏ hiện đại. ở Tây âu hơn 50% xăng thu được là reforming (xăng thu được từ reforming). Mục tiêu chính của quá trình là nhằm chế biến loại xăng có trị số octan cao (đạt tới 98 - 100) và các loại hydrocacbon thơm (Aromatic) làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hóa dầu.. Nguyên liệu của quá trình này là phân đoạn gasoil và năng xuất chất lượng thấp cracking, các phản ứng xảy ra trong quá trình là isome hóa, hydro hoá, dehydro hoá vòng cho sản phẩm chính là các hợp chất thơm trị số octan cao.

II. CƠ SỞ HÓA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH:

Reforming xúc tác là một quá trình chuyển hóa học phức tạp sử dụng nguyên liệu xăng là xăng chưng cất trực tiếp và gần đây nhờ sự phát triển của các quá trình làm sạch bằng hydro mà ta có thể sử dụng xăng của các quá trình lọc dầu khác (như xăng của quá trình cốc hóa, xăng cracking nhiệt...). Quá trình này được tiến hành trên xúc tác hai chức năng thường chứa platin (trong hỗn hợp với các kim loại quý khác và 1 halogen) được mang trên chất mang ôxit nhôm tinh khiết. Trong quá trình các parafin mạch thẳng và các xycloparafin dịch chuyển hóa thành các hợp chất thơm và các isoparafin làm tăng trị số octan của xăng. Mục đích của quá trình là sản xuất xăng có trị số octan cao (RON trong khoảng từ 95 - 102) mà không phải pha thêm chì. Đồng thời, do sản phẩm chủ yếu của quá trình là hydrocacbon thơm nên quá trình còn được ứng dụng để sản xuất BTX (khi nguyên liệu và phân đoạn naphta nhẹ có nhiệt độ sôi từ 310 - 340°F) là những nguyên liệu quý cho tổng hợp hóa dầu. Ngoài ra, quá trình còn là nguồn thu hydro nhiều nhất và rẻ nhất.

1. Các phản ứng xảy ra trong quá trình reforming xúc tác : bao gồm các phản ứng dehydro hóa, dehydro hóa đóng vòng, hydrohoa, isome hóa và các phản ứng phụ khác.

1.1. Phản ứng dehydro hóa: Phản ứng dehydro hóa là loại phản ứng chính để tạo ra hydrocacbon thơm. Phản ứng này xảy ra đối với naphten thường là xyclopentan và xyclohexan (xyclopentan thường nhiều hơn xyclohexan), xyclohexan bị dehydro hóa trực tiếp tạo ra hợp chất thơm.

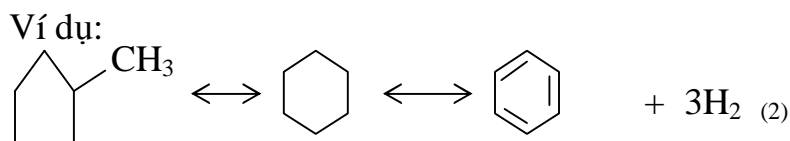


Đây là phản ứng thu nhiệt mạnh. Khi càng tăng nhiệt độ và giảm áp suất thì hiệu suất hydrocacbon thơm sẽ tăng lên. Theo nghiên cứu cho thấy, việc tăng tỷ số H₂/RH nguyên liệu có ảnh hưởng không nhiều đến cân bằng của phản ứng dehydro hóa naphten và sự ảnh hưởng này có thể bù lại bằng việc tăng nhiệt độ của quá trình. Khi hàm lượng hydrocacbon naphten trong nguyên liệu cao, quá

trình reforming sẽ làm tăng rõ ràng hàm lượng của hydrocacbon. Do đó cho phép ta lựa chọn và xử lý nguyên liệu để có thể đạt mục đích mong muốn: hoặc tăng hydrocacbon thơm có trị số octan cao cho xăng, hoặc để nhận hydrocacbon thơm riêng biệt (B, T, X). Sự tăng trị số octan của xăng cũng còn phụ thuộc vào hàm lượng n-parafin chưa bị biến đổi chứa trong sản phẩm vì chúng có trị số octan khá thấp. Vì vậy, ngoài phản ứng dehydrohoá naphten, cũng cần phải tiến hành các phản ứng khác sao cho đảm bảo được hiệu quả của quá trình reforming. Sau phản ứng RON tăng trị số octan của xyclohexan là 75 còn trị số octan của hydrocacbon thơm >100.

Phản ứng dehydro hóa naphten, trong đó đặc trưng nhất là phản ứng dehydro hóa xyclohexan và dẫn xuất của nó, có tốc độ khá lớn khi ta dùng xúc tác có chứa pt. Năng lượng hoạt hóa nhỏ khoảng 20 Kcal/mol.

Phản ứng đồng phân hóa naphten vòng 5 cạnh thành vòng 6 cạnh lại là phản ứng có hiệu ứng nhiệt thấp (5Kcal/mol), nên khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía tạo vòng naphten 5 cạnh.

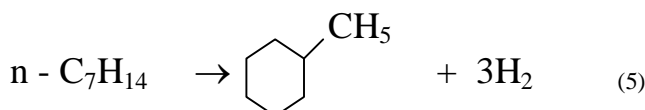
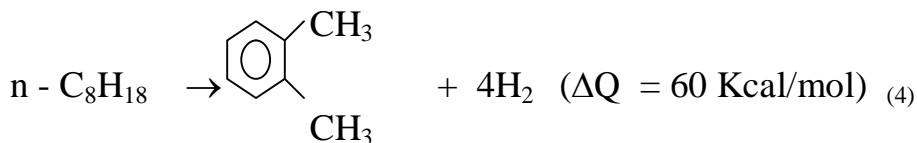


Ở đây phản ứng chính của reforming ở 500°C, nồng độ cân bằng của methyl xyclopentan là 95%, còn của xyclohexan chỉ là 5%. Nhưng tốc độ phản ứng dehydro hóa xảy ra nhanh mà cân bằng của phản ứng đồng phân hóa có điều kiện chuyển hóa thành xyclohexan và trong phản ứng, nồng độ của naphten chưa bị chuyển hóa chỉ còn 5%. Như vậy, nhờ phản ứng dehydro hóa naphten có tốc độ cao mà trong quá trình reforming ta sẽ nhận được nhiều hydrocacbon thơm và hydro.

Phản ứng dehydro hóa parafin tạo olefin

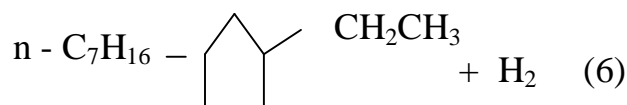


Phản ứng dehydro hóa n parafin và n - olefin thành vòng thơm



Phản ứng xảy ra với các parafin để tạo thành cycloparafin và olefin tạo thành vòng naphten sau khi bị vòng hóa các naphten, olefin sản phẩm tiếp tục tham gia phản ứng dehydrovòng no parafin, olefin để tạo hydro hóa thơm, đây là một trong những phản ứng quan trọng nhất của reforming xúc tác, những phương trình này cho phép biến đổi một lượng lớn các hợp chất có trị số octan thấp của nguyên liệu thành các hydrocacbon thơm là các cấu tử có trị số octan cao. Như RON của n - C₇ = 0 sau phản ứng RON của toluen ≈ 120.

Phản ứng tạo vòng 5 cạnh cũng xảy ra nhưng sau đó sản phẩm tiếp tục biến đổi thành vòng thơm



Nhưng phản ứng này xảy ra chậm, được xúc tác bởi các thành phần kim loại và thành phần có tính axit xúc tác, phản ứng thu nhiệt này thường xảy ra từ thiết bị giữa cho đến thiết bị cuối cùng của hệ thống reforming xúc tác.

1.2. Phản ứng isomehoá:

Phản ứng isomehoá n - parafin → iso - parafin ở đây là phản ứng chính của parafin trong đó có từ 15 ÷ 75% parafin mạch thẳng có trị số octan nguyên cứu > 50- parafin mạch thẳng có thể bị isomehoá tạo thành mạch nhánh.



Phản ứng đạt cân bằng trong vùng làm việc của reacto ở điều kiện 500°C với xúc tác pt/Al₂O₃.

Với n - C₆ là 30%; n - C₅ là 40%; n - C₄ là 60%

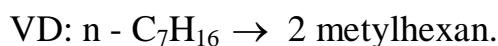
Các phản ứng này có vai trò quan trọng trong quá trình reforming xúc tác.

Với các N - parafin nhẹ, sự isomehoá làm cải thiện trị số octan.

VD: NO của n - C₅ là 62, trong khi đó NO của iso - c₅ là trên 80.

Với các N - parafin cao hơn C₅, phản ứng isomehoá dễ xảy ra, nhưng nó chỉ làm tăng không nhiều NO vì còn có mặt các n - parafin chưa biến đổi trong sản phẩm phản ứng.

VD: n - C₇ có NO = 0; còn trimetylbutan có NO = 110 và hỗn hợp c₇ ở điều kiện cân bằng của phản ứng isomehoá chỉ có NO = 55. Do đó mà phản ứng isome hóa tốt nhất nên tiến hành với n - parafin nhẹ C₅ hoặc C₆).



Olefin cũng có thể bị isomehóa nhưng thường là hydro isomehóa do sự có mặt của hydro trong môi trường phản ứng.

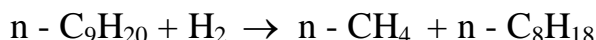
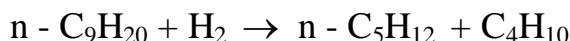
1.3. Phản ứng hydro hóa:

Phản ứng này xảy ra với olefin trong nguyên liệu để tạo thành parafin. Phản ứng thực hiện dễ dàng trong điều kiện của quá trình reforming. Thành phần olefin cũng có thể chuyển hóa trực tiếp thành aromatic, nhưng không đáng kể.

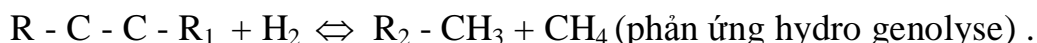
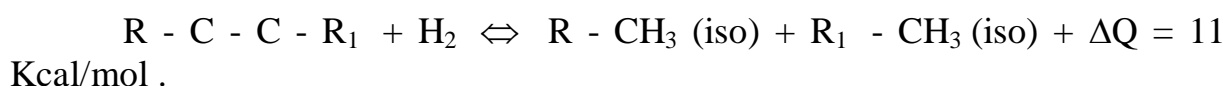
Đây cũng là một phản ứng quan trọng vì nó chuyển hóa các hydrocacbon chưa no thành hydrocacbon no làm giảm sự tạo cốc gây nên sự khử hoặc hoạt tính các xúc tác.

1.4. Phản ứng hydrocracking và naphten:

Phản ứng hydrocracking: Đây là phản ứng cracking với sự có mặt của hydro phản ứng để gây mạnh tạo thành một parafin khác và 1- olefin.

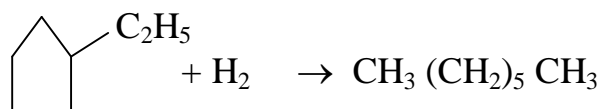


Đối với parafin, thường xảy ra các phản ứng hydrocracking và hydrogenolyse.



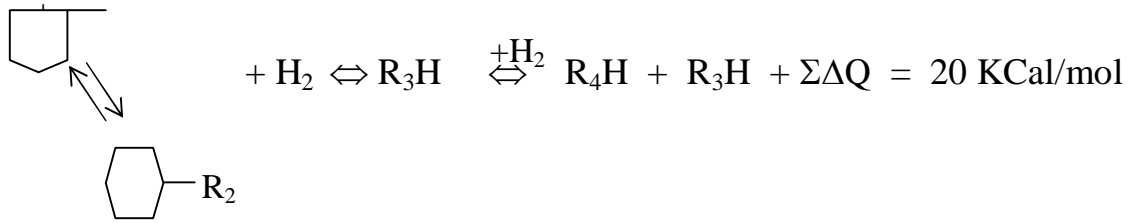
Như vậy trong quá trình nhiệt độ tăng cao thì có thể xảy ra cracking sâu tạo khí và sản phẩm nhẹ không mong muốn và giảm thể tích sản phẩm lỏng và đồng thời cũng làm giảm hiệu suất hydro (vì tiêu tốn trong phản ứng). Do vậy hiệu suất sẽ giảm, phản ứng này xảy ra khá chậm và chủ yếu được xúc tác bởi chức năng axit của xúc tác.

Naphten cũng có khả năng tham gia phản ứng hydrocracking. Giai đoạn đầu tiên của phản ứng này là đứt vòng với sự có mặt của hydro, tạo thành parafin

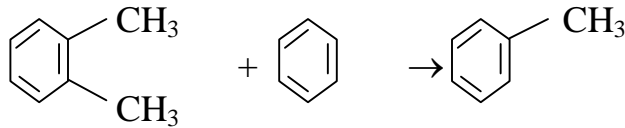


Ngoài những phản ứng chính trên còn những phản ứng phụ như các phản ứng của hydrocacbon vòng chưa no, các hợp chất dị vòng

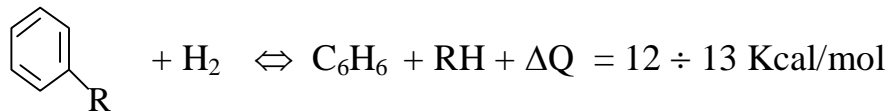
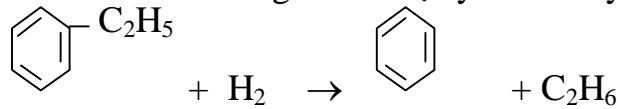
R₁



Phản ứng của hydrocarbon thơm được thay thế có thể xảy ra như sau:



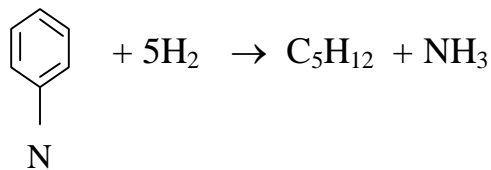
Hydrocarbon thơm cũng có thể bị hydrodealkyl hóa



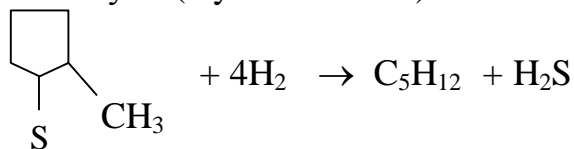
Sản phẩm của quá trình là các hợp chất iso parafin chiếm phần chủ yếu và vì phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế ioncacboni nên sản phẩm khí thường chứa nhiều C_3 , C_4 và C_5 , rất ít C_1 và C_2 . Nhưng nếu tăng nhiệt độ cao hơn nữa thì sẽ tăng hàm lượng C_1 và C_2 , vì lúc này tốc độ phản ứng hydrogenolyse sẽ cạnh tranh với tốc độ phản ứng cracking xúc tác. Khi đó metan sẽ được tạo ra với số lượng đáng kể. Tác dụng của phản ứng này trong quá trình reforming là đã góp phần làm tăng NO cho sản phẩm vì đã tạo ra nhiều iso parafin, làm giảm thể tích sản phẩm lỏng và giảm hiệu suất hydro.

1.5. Nhóm các phản ứng tách các nguyên tố dị thể:

Tách nitơ (Hydrodenitơ):



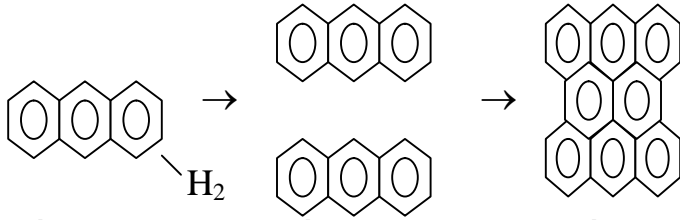
Tách lưu huỳnh (Hydrodesulfua):



Đây là những phản ứng làm giảm hàm lượng lưu huỳnh, nitơ trong xăng, do đó nó là phản ứng phụ có lợi.

1.6. Phản ứng tạo cốc:

Sự tạo cốc trong quá trình reforming là không mong muốn nhưng do sự tương tác của olefin, diolefin và các hợp chất thơm đa vòng ngưng tụ trên tâm hoạt tính xúc tác .



Cốc sẽ khó tạo ra nếu ta tháo thác ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao và tỷ lệ H_2/RH cao, sự tạo cốc phụ thuộc vào nhiều yếu tố.

Để hạn chế sự tạo cốc thì các nhà sản xuất xúc tác phải chú ý điều khiển các chức hoạt tính của xúc tác để góp phần điều khiển được quá trình tạo cốc của quá trình reforming. Thường chọn áp suất hydro vừa đủ sao cho cốc chỉ tạo ra khoảng $3 \div 4\%$ so với trọng lượng xúc tác trong khoảng thời gian 6 tháng đến 1 năm. Nhưng nếu tăng áp suất hydro sẽ làm cản trở quá trình tạo thành hydrocarbon thơm do cản trở phản ứng dehydro hóa.

2. Cơ chế phản ứng reforming xúc tác

2.1. Cơ chế phản ứng reforming hydrocarbon parafin:

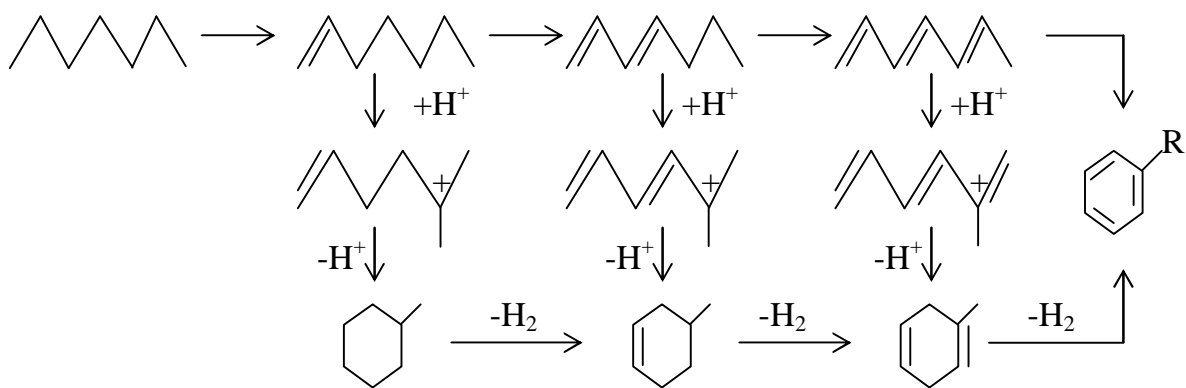
Nhiều nhà nghiên cứu cho rằng phản ứng reforming hydrocarbon parafin xảy ra theo 3 giai đoạn:

- Loại hydro
- Đóng vòng
- Loại hydro từ hydrocarbon vòng thành hydrocarbon thơm.

Giai đoạn đầu và giai đoạn cuối xảy ra trên tâm xúc tác kim loại còn giai đoạn giữa xảy ra trên tâm xúc tác axit. Các giai đoạn đó có thể xảy ra xen kẽ nhau có nghĩa là trong khi giai đoạn này chưa kết thúc thì giai đoạn khác đã bắt đầu. Nhờ có sự tồn tại của những tâm xúc tác mất ở bên cạnh nhưng tâm xúc tác kim loại mà các giai đoạn đó có thể xảy ra nối tiếp, trực tiếp hoặc gần như đồng thời xảy ra. Hay nói một cách khác là các giai đoạn đó xảy ra ngay khi sản phẩm của giai đoạn trước chưa kịp có cấu trúc hoàn chỉnh đang ở trạng thái định hình có khả năng phản ứng cao.

Một phân tử n - hepten ($n - C_7H_{16}$) chuyển hóa thành toluen theo những cách sau:

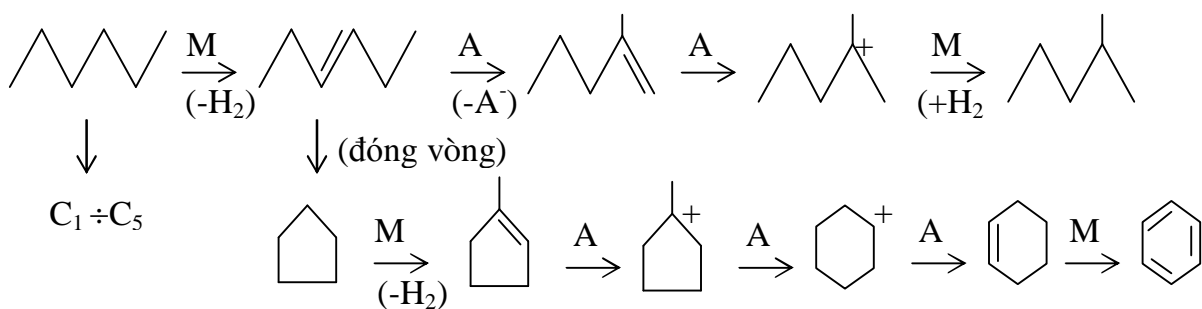




Hình (1.1) Sơ đồ tổng quát reforming $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$

Cơ chế đóng vòng của cacboncation 3 cho thấy khi reforming $n\text{-C}_6$ thì không phải vòng 6 được tạo ra đầu tiên mà chính là các hợp chất vòng 5 đã sinh ra metylcyclopentan, metylcyclopenten.

Cuối cùng chính metylcyclopentadien đã mất hydro và đồng phân hóa thành benzen. Có thể minh họa rõ hơn với quá trình chuyển hóa $n\text{-hexan}$ thành benzen.



Hình (1.2) sơ đồ quá trình chuyển hóa $n\text{-hexan}$ thành benzen

Trong đó: M: là tâm kim loại

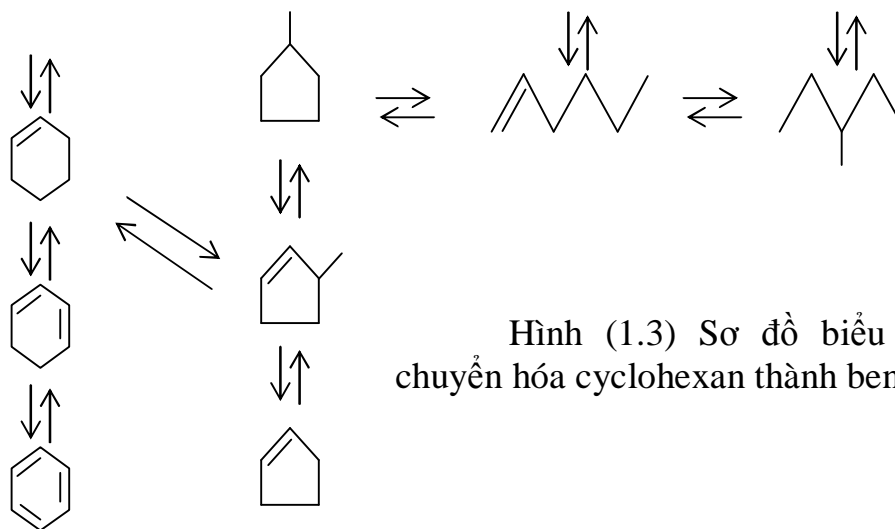
A: là tâm axit

Tốc độ giai đoạn đóng vòng nhỏ hơn nhiều so với tốc độ giai đoạn hydro. Bởi vậy khi reforming naphten dễ hơn nhiều so với parafin. Người ta tính được rằng hằng số tốc độ phản ứng khi reforming các naphten thì lớn hơn cả trăm triệu lần so với ở các parafin rất nhiều là quan hệ đó biến đổi phụ thuộc vào chất xúc tác.

2.2 Cơ chế reforming hydrocarbon naphten:

Xét quá trình chuyển hóa cyclohexan thành benzen:





Hình (1.3) Sơ đồ biểu diễn sự chuyển hóa cyclohexan thành benzen

Trong đó: + Chiều thẳng đứng: phản ứng trên tâm kim loại

+ Chiều nằm ngang: phản ứng trên tâm axit.

* Phản ứng trên tâm axit:

Trong các điều kiện reforming thì trên chất mang có thể xảy ra các phản ứng đồng phân hóa, phá vỡ hoặc đóng vòng, mở vòng hoặc thu nhỏ vòng hydrocarbon (Hình 1.3). Tất cả các phản ứng trên đều xảy ra theo cơ chế ioncacboni. Giai đoạn quan trọng nhất là giai đoạn tạo ioncacboni trên tâm axit. Tốc độ tạo thành ioncacboni và sự chuyển hóa tiếp theo của nó theo những hướng khác nhau được quyết định trước hết bởi cấu trúc hydrocarbon tham gia phản ứng và bản chất tâm axit trên bề mặt chất mang.

+ Các phản ứng trên tâm kim loại:

Theo thuyết đa vị Baladin thì hai phản ứng dehydro hóa cyclohexan và dehydro hoá benzen đều xảy ra theo cơ chế hấp thụ liên tục trên bề mặt một số kim loại như: Pt, Ni, Co, Pd, Rh... Phân tử cyclohexan bị hấp phụ tại tâm hoạt động gồm có 6 điểm. Phản ứng dehydro hóa sẽ xảy ra khi cả 6 nguyên tử hydro bị tách loại khỏi nguyên tử cyclohexan một cách đồng thời. Sau này cùng với sự phát triển của lý thuyết phức π và những phương pháp nghiên cứu hiện đại đồng thời cũng phổ biến một quan niệm khác về cơ chế dehydrohoá cyclohexan. Theo cơ chế này phân tử cyclohexan lần lượt bị tách loại 6 nguyên tử hydro và liên tiếp tạo phức π trung gian.

3. Nhiệt động học của phản ứng và điều kiện phản ứng:

Xét thông số nhiệt động học của một số phản ứng quan trọng trong quá trình reforming xúc tác qua các phản ứng của hydrocarbon C_6 .

Bảng 1 : các thông số nhiệt động học các phản ứng hydrocacbon C₆

| Phản ứng | K _p [500°C] | ΔH [Kcal/mol] |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|---------------|
| Cyclohexan → C ₆ H ₆ + 3H ₂ | 6.10 ⁵ | 52,8 |
| Metyl cyclo pentan → Cyclohexan | 0,086 | - 3,8 |
| n - hexan → C ₆ H ₆ + 4H ₂ | 0,78.10 ⁵ | 63,8 |
| n - hexan → Hexen - 1 + H ₂ | 1,1 | - 1,4 |
| n - hexan → 2 - metyl pentan | 0,037 | 31,0 |

(Hằng số cân bằng K được xác định theo áp suất riêng phần atm của tác nhân phản ứng và sản phẩm sau phản ứng).

Các số liệu nhiệt động học cho thấy tại cân bằng cyclo hexan chuyển hóa thành aromatic ở áp suất của hydro và chỉ một lượng nhỏ olefin tồn tại với parafin.

Những phản ứng chính của reforming là thu nhiệt (phản ứng 1 và 4). Phản ứng isomehoá là trung hòa nhiệt trong khi phản ứng hydro cracking tỏa nhiệt [6,8] các số liệu cũng cho thấy hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc chính vào nồng độ xyclonapatran trong nguyên liệu vì nó hấp thụ nhiệt mạnh nhất vì nhiệt của phản ứng được lấy từ hỗn hợp nguyên liệu và khi nén nhiệt độ của hỗn hợp này giảm. Tức là phải cấp nhiệt độ hỗn hợp phản ứng [1].

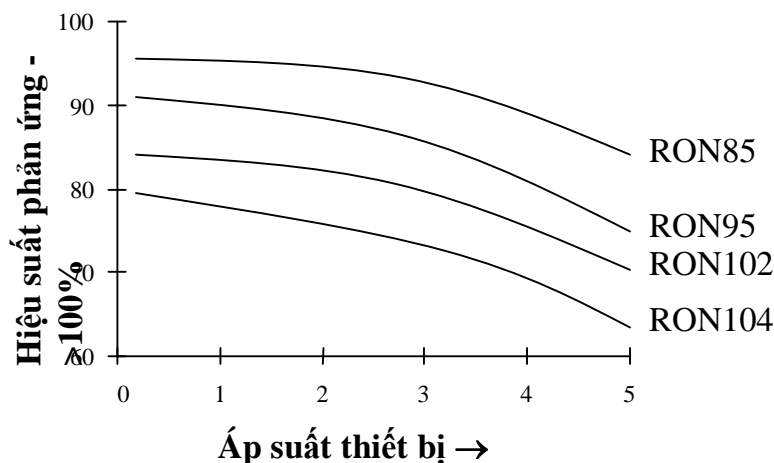
Phản ứng dehydro tạo vòng của parafin và phản ứng dehydro hóa của naphtan là những phản ứng chính làm tăng trị số octan. Cân bằng nhiệt động của những phản ứng này dịch chuyển về phía sản phẩm phản ứng khi áp suất riêng phần của hydro thấp và nhiệt độ phản ứng cao (500°C).

Tuy nhiên điều kiện này thích hợp để tạo thành cốc và sự tạo cốc chỉ có thể ngăn chặn bằng cách phản ứng trong môi trường hydro: áp suất hydro càng cao, sự lắng đọng cốc trên bề mặt xúc tác càng ít. Việc tăng áp suất hydro cũng không làm chậm phản ứng hydro hóa tạo ra aromatic.

Do vậy, quá trình reforming xúc tác được thực hiện dưới áp suất cao và hydro sản phẩm được hoàn lại vùng phản ứng. Người ta đã nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất, nhiệt độ, lượng hydro tuần hoàn đến cân bằng. Kết quả cho thấy khi áp suất và lượng hydro tuần hoàn tăng, cân bằng càng không ổn định, do vậy hiệu suất riêng phần của xăng lại một trị số octan cho trước.

Phản ứng hydrocracking thích hợp ở nhiệt độ và áp suất riêng phần của hydro cao phản ứng này thường không mong muốn trong quá trình reforming vì chúng

tiêu thụ hydro và tạo ra hydrocacbon khí, làm giảm hiệu suất pha lỏng. (Hình 2) minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng vào áp suất phản ứng tại những trị số octan khác nhau.



Hình 1: Hiệu suất phản ứng và áp suất tại những trị số octan khác nhau.

Tại áp suất cao cho trước, trị số octan có thể được tăng khi tăng nhiệt độ mặc dù điều này gây ra sự mất mát hiệu suất do phản ứng hydrocracking tăng lên. Như vậy quá trình thường được thực hiện ở áp suất thấp để đạt được hiệu suất pha lỏng tăng lên. Tuy nhiên, áp suất riêng phần của hydro phải đủ cao để tránh sự tạo thành những hợp chất không no có khả năng bị polime hóa tạo thành cốc.

Trong thực tế, quá trình có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ $455 \div 510^\circ\text{C}$ và áp suất $6,5 \div 50 \text{ atm}$. Điều kiện chỉ chuyển hóa một phần aromatic còn nếu thực hiện ở nhiệt độ cao hơn và áp suất khoảng 10 atm thì có thể chuyển hóa gần như hoàn toàn naphthen thành aromatic tại cân bằng với những quá trình làm việc ở áp suất cao từ $34 \div 50 \text{ atm}$ thì vận tốc phản ứng hydrocracking cao, mức độ chuyển hóa thành hợp chất thơm giảm (bảng 2), vận tốc phản ứng khử hoạt tính xúc tác và hiệu suất hydro thấp. Ngược lại, ở áp suất thấp ($8,5 \div 20,5 \text{ atm}$) độ chuyển hoá các hợp chất thơm cao, hiệu suất hydro cao, phản ứng hydrocracking giảm, nhưng lại nhanh chóng khử hoạt tính xúc tác do sự tạo thành cốc.

Bảng 2: Đặc trưng vận tốc và hiệu ứng nhiệt của những phản ứng reforming quan trọng:

| Loại phản ứng | Vận tốc tương đối | ảnh hưởng của sự tăng áp suất tổng cộng | Hiệu ứng nhiệt |
|---------------|-------------------|-----------------------------------------|--------------------|
| Hydrocracking | Thấp nhất | Vận tốc tăng | Tỏa nhiệt vừa phải |

| | | | |
|------------------------|-----------|-----------------------------------------------|---------------|
| Dehydro hóa tạo vòng | Thấp | Không ảnh hưởng tới sự giảm nhỏ trong vận tốc | Thu nhiệt |
| isome hóa của paraffin | Nhanh | Giảm vận tốc | Tỏa nhiệt ít |
| isome hóa naphthen | Nhanh | Giảm vận tốc | Tỏa nhiệt ít |
| Dehydro hóa paraffin | Khá nhanh | Giảm độ chuyển hóa | Thu nhiệt |
| Dehydro hóa naphthen | Rất nhanh | Giảm độ chuyển hóa | Rất thu nhiệt |

Nhiệt độ phản ứng được chọn để làm cân bằng giữa sự tăng hoạt tính xúc tác và sự tăng vận tốc phản ứng khử hoạt tính khi nhiệt độ tăng.

Khoảng nhiệt độ từ $460 \div 525^{\circ}\text{C}$ và thường là giữa 482 và 500°C . Nhưng quá trình hoạt động ở áp suất thấp và nhiệt độ khá cao tạo ra sản phẩm có trị số octan cao nhất. Khi xúc tác bị mất hoạt tính trong quá trình hoạt động nhiệt độ thường được giảm từ từ để duy trì trị số octan không đổi.

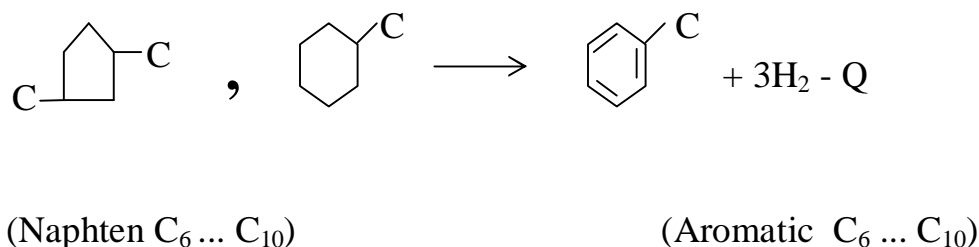
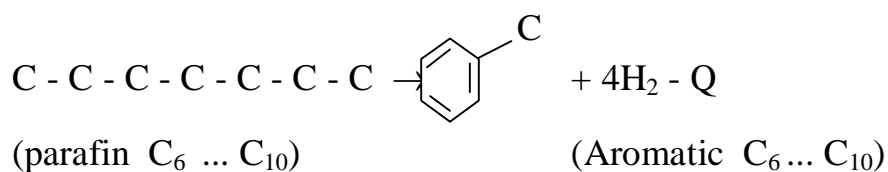
Khoảng vận thể tích là từ $0,9$ đến 5 phần thể tích nguyên liệu lỏng trên thể tích xúc tác trong một giờ, thường dùng nhất là từ $1 \div 2$. Nên lựa chọn vận tốc sao cho những phản ứng hydro cracking xảy ra trong giới hạn cho phép và những phản ứng dehydro hóa tạo vòng xảy ra đạt yêu cầu mong muốn. Phản ứng thom hóa và isomehoá không bị ảnh hưởng bởi vận tốc không gian nên những phản ứng này đạt cân bằng ngay cả khi vận tốc không gian cao.

Tỷ lệ mol giữa hydro và hydrocacbon nguyên liệu thay đổi từ 3 đến 10 , nhưng phổ biến nhất là từ 5 đến 8 . Tỷ lệ này thì ảnh hưởng bất lợi đến phản ứng thom hóa, tăng phản ứng hydro cracking và làm giảm vận tốc phản ứng như hoạt tính xúc tác. Giá trị lựa chọn thường ở giới hạn thấp để phản ứng hydro cracking xảy ra đạt yêu cầu và sự khử hoạt tính xúc tác là thấp. Tỷ lệ yêu cầu lượng hydro tuần hoàn màu, tương ứng chi phí hoạt động cao. Những naphthan có nhánh thường là thành phần chính của nguyên liệu. Nguyên liệu có hàm lượng hydrocacbon không no cao phải được hydro hóa trước khi phản ứng để giảm tiêu thụ hydro trong phản ứng và sự khử hoạt tính xúc tác. Nồng độ của tạp chất trong nguyên liệu đóng vai trò chất ngộ độc xúc tác phải được điều khiển nghiêm ngặt. Sunfua làm ngộ độc chức năng kim loại của xúc tác nên phải duy trì nồng độ nhỏ hơn 1 ppm đối với nguyên liệu cho xúc tác mới. Nguyên liệu có hàm lượng sunfua cao phải được hydro sunfua hóa trước phản ứng. Các hợp chất nitơ hữu cơ bị chuyển thành amoniac làm ngộ độc chức năng axit của xúc tác. Nồng độ của nó phải nhỏ hơn 2 ppm. Nitơ thường được loại ra khỏi nguyên liệu xử lý

hydro xúc tác, đồng thời với hydro desulfua hóa. Nước và các hợp chất chứa Clo cũng là thành phần không mong muốn trong nguyên liệu vì nó thay đổi độ axit của chất mang và làm đảo lộn cân bằng của những phản ứng đang xảy ra vì những hợp chất này dễ loại bỏ, hàm lượng của chúng cần phải điều khiển cẩn thận để duy trì độ axit của xúc tác. Những kim loại như ASipb, Cu phải giữ nồng độ rất thấp vì chúng tạo hợp kim với chì làm khử hoạt tính của xúc tác. Hàm lượng asen trong nguyên liệu phải thấp hơn 30 phần tử.

III. XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

Để có phản ứng reforming



Người ta phải thực hiện phản ứng loại hydro của naphten, phản ứng loại hydro đóng vòng của parafin. Như vậy chất xúc tác phải có hai chức năng để thực hiện phản ứng loại hydro và đóng vòng cacbon. Đó là chất xúc tác lưỡng chức.

+ Chức năng hydro - dehydro hóa được thực hiện trên các tâm kim loại.

+ Chức năng axit thúc đẩy phản ứng isome vòng hóa được thực hiện trên các tâm axit.

1. Vai trò và yêu cầu của xúc tác đa chức năng

Để thực hiện các phản ứng cần thiết cho quá trình reforming thì xúc tác cần phải có những yêu cầu sau:

- Xúc tác cần có hoạt tính cao đối với phản ứng tạo hydrocarbon thơm, có đủ hoạt tính đối với các loại phản ứng đồng phân hoá parafin và có hoạt tính thấp đối với các loại phản ứng đồng phân hoá parafin và có hoạt tính thấp đối với các phản ứng hydrocracking.

- Xúc tác phải có độ chọn lọc cao.

- Xúc tác phải có độ bền nhiệt và khả năng tái sinh tốt.
- Xúc tác phải bền với các chất gây ngộ độc như các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, nước muối của các kim loại nặng và các tạp chất khác.
- Xúc tác phải có độ ổn định cao (khả năng bảo toàn hoạt tính ban đầu trong thời gian làm việc).
- Xúc tác phải có giá thành rẻ.
- Đối với xúc tác cho quá trình reforming chuyển động thì còn có thêm yêu cầu chịu mài mòn và va đập tốt.

Mọi xúc tác cho reforming tốt cần phải tăng tốc các phản ứng cơ bản và cần phải hạn chế các phản ứng phụ nhất là phản ứng tạo cốc. Vì thế mà tương quan giữa phản ứng tạo cốc với tổng các phản ứng cơ bản có ý nghĩa rất quan trọng. Tỷ số phản ứng tạo cốc phải là cực tiểu để tăng tốc các phản ứng cơ bản, ta có thể tăng nhiệt độ hoặc giảm tốc độ nạp liệu. Những hoạt tính của xúc tác làm tăng tốc các phản ứng cơ bản là rất quan trọng, vì rằng khi tăng nhiệt độ hay thay đổi điều kiện công nghệ chỉ hạn chế một phần rất nhỏ các phản ứng phụ. Những phản ứng tạo hydrocarbon thơm (dehydro hoá, dehydro vòng hoá) và các phản ứng isome hoá, hay hydrocracking là các phản ứng chính tạo ra các cấu tử có trị số octan cao và có áp suất hơi bão hoà nhỏ, thích hợp cho quá trình pha trộn tạo xăng chất lượng cao với bất kỳ công thức pha trộn nào. Hơn nữa khi giảm tốc độ tạo cốc sẽ làm cho xúc tác làm việc trong thời gian dài và ổn định hơn.

Để có xúc tác reforming tốt, khi chế tạo chúng ta phải điều chỉnh tương quan giữa 2 chất của xúc tác sao cho đạt độ chọn lọc mong muốn. Độ chọn lọc của xúc tác được đánh giá thông qua công thức R sau [9]:

$$R = \frac{\text{Dehydro vòng hoá}}{\text{Hydrocracking+hydro izome hoá+dehydro vòng}}$$

Giá trị của R càng lớn, độ chọn lọc của xúc tác càng cao. Bởi thế phải tạo nên sự cân bằng giữa hai chức năng khi chế tạo xúc tác reforming.

2. Thành phần và bản chất của xúc tác

Như vậy, để thực hiện các phản ứng của quá trình reforming thì xúc tác phải có nhiều chức năng. Cụ thể phải có:

- Chức năng cho phản ứng hydro hoá và dehydro hoá. Được thực hiện bởi sự có mặt của kim loại. Kim loại phải hoạt động và bền ở điều kiện nhiệt độ cao ($\cong 500^{\circ}\text{C}$). Hàm lượng phải được điều chỉnh hợp lý để hạn chế quá trình phân huỷ tạo methan.

- Chức năng axit, được thực hiện nhờ các axit rắn có hoặc không cần bổ sung các hợp chất halogen. Chức năng axit nhằm thúc đẩy các phản ứng đồng phân hoá và các phản ứng đóng vòng. Chức năng này

cũng được phải điều chỉnh cho phù hợp để tránh các phản ứng bẻ gãy mạch.

Có hai dạng xúc tác đáp ứng được các yêu cầu trên:

- Xúc tác chứa các oxit hoặc sunfid của các kim loại Cr, Mo, Ni, W..

- Xúc tác chứa các kim loại trơ, thông thường là platin hoặc platin kết hợp với các kim loại khác.

Các oxit và hợp chất sunfid ban đầu được áp dụng vì chúng không bị ảnh hưởng bởi các hợp chất lưu huỳnh trong nguyên liệu. Tuy nhiên với độ chọn lọc khá thấp, chúng dần được thay thế bởi các kim loại khác như platin.

Với những yêu cầu trên, có thể thấy thành phần của xúc tác điển hình cho quá trình reforming nhìn chung gồm hai thành phần chính:

*** Kim loại Pt:**

Cho đến nay, Pt vẫn được đánh giá là cấu tử rất tốt làm xúc tác quá trình reforming. Nó có hoạt tính rất tốt cho phản ứng dehydro, hydro hoá. Trong quá trình reforming, Pt làm tăng tốc độ phản ứng khử hydro các hydrocacbon naphten, khử hydro vòng hoá các hydrocacbon parafin để tạo thành hydrocacbon thơm. Ngoài ra nó còn thúc đẩy quá trình no hoá các hợp chất trung gian là olefin, diolefin, làm giảm vận tốc tạo thành cốc bám trên xúc tác mà đó là nguyên nhân chính làm giảm hoạt tính của xúc tác. Hàm lượng Pt trên xúc tác chiếm vào khoảng 0,3 ÷ 0,7% kl.

Độ hoạt tính của xúc tác được đánh giá thông qua hiệu suất và chất lượng reformat thu được đã ổn định trong quá trình. Độ hoạt tính phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng kim loại Pt và đặc biệt là độ phân tán của nó trên chất mang axit.

Ví dụ nguyên liệu chứa nhiều parafin, dùng xúc tác chứa 0,35% Pt sẽ nhận được NO theo RON=102 nếu pha thêm 0,8 ml nước chì. Còn dùng xúc tác chứa 0,6% Pt sẽ nhận được xăng có trị số NO theo RON=102 mà không cần pha thêm nước chì.

Về độ phân tán, khi nghiên cứu bằng phương pháp chụp phổ TEM, người ta thấy nếu các hạt phân tán có kích thước nhỏ hơn 10 \AA thì đó là các tâm hoạt tính mạnh, còn khi hạt phân tán có kích thước lớn hơn 70 \AA thì tâm hoạt tính giảm nhiều, xúc tác không còn hoạt tính đối với các hạt cơ bản của reforming.

Tuy nhiên khi phân tán, hạt Pt không đều, các phần tử Pt tụ tập dễ bị thiêu kết làm tâm hoạt tính giảm.

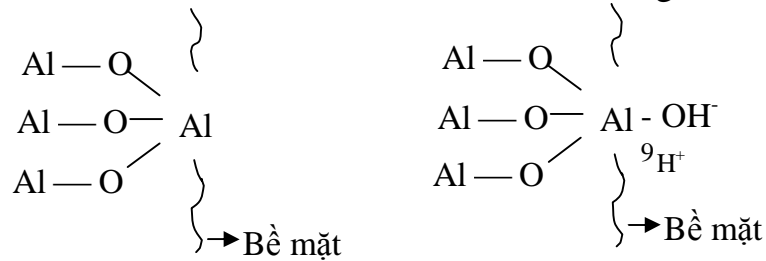
Để điều chỉnh tương quan giữa 2 chức của xúc tác thì Pt chỉ nên chiếm 1% bề mặt chất mang.

*** Chất mang có tính axit:**

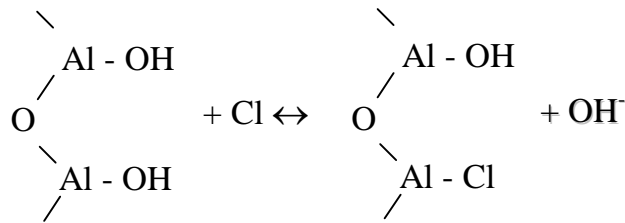
Chất mang ở đây đóng vai trò là axit rắn. Nhìn chung chất mang được sử dụng thường là: Al_2O_3 , SiO_2 , aluminosilicat và có thể là zeolit như: X, Y, ZSM-5, ZSM-11. Tuy nhiên độ axit của chất mang có ảnh hưởng lớn đến phản ứng hydrocracking, độ axit càng lớn thì phản ứng xảy ra càng mạnh. Do đó thông

thường chất mang được sử dụng là oxit nhôm. Nếu dùng các aluminosilicat hay zeolit thì phải phối trộn và phải chú ý đảm bảo độ axit cần thiết cho quá trình.

Bản thân Al_2O_3 là một axit Lewis vì nguyên tử nhôm còn có một ô lượng tử tự do, còn Al_2O_3 chứa nước là một axit Brosted vì nó mang H^+ :



Khi chất mang là oxit nhôm hoặc hỗn hợp $Al_2O_3 - SiO_2$, độ axit của nó được quyết định bởi quá trình xử lý đặc biệt để tách nước bề mặt nhằm tạo ra bề mặt riêng lớn ($400 \text{ m}^2/\text{g}$) và tạo ra các tâm axit. Nếu sử dụng chất mang $\varphi - Al_2O_3$ hay $\delta - Al_2O_3$ với diện tích bề mặt khoảng $250 \text{ m}^2/\text{g}$ thì được bổ sung thêm các hợp chất halogen như flo, clo, hay hỗn hợp của chúng. Độ axit tăng khi tăng hàm lượng của halogen, thực tế cho thấy chỉ nên không chế hàm lượng của halogen khoảng 1% so với xúc tác để tránh phân huỷ mạnh. Halogen được đưa vào xúc tác khi chế tạo hoặc khi tái sinh xúc tác. Khi có Clo thì quá trình xảy ra như sau:

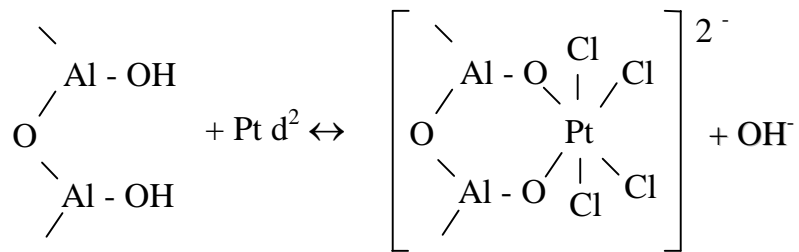


Chức năng axit được thể hiện bởi chất mang. Độ axit của nó có vai trò đặc biệt quan trọng khi chế biến nguyên liệu parafin có trọng lượng phân tử lớn: các tâm axit kích động phản ứng hydrocracking của các parafin, phản ứng đồng phân hoá hydrocarbon naphten 5 cạnh thành 6 cạnh, tiếp theo đó là các naphten 6 cạnh bị khử hydro 5 tạo thành hydro carbon thơm.

Yêu cầu đặt ra với chất mang cũng rất cao. Đối với chất mang Al_2O_3 cần phải tinh khiết: hàm lượng Fe và Na không quá 0,02% khối lượng.

Việc tăng độ axit thường là bằng cách thêm vào các halogen hữu cơ như $C_2H_4Cl_2$, CH_3Cl . Ngoài việc tăng độ axit, nó còn có tác dụng làm ổn định độ phân tán của Pt nhờ nó tạo phức hợp Pt và Al_2O_3 . Một trong những ưu điểm của hợp chất clo là nó ít thúc đẩy các phản ứng cracking trong điều kiện phản ứng. Hàm lượng clo được tăng thêm vào khoảng $0,5 \div 1\%$ khối lượng.

Để đưa platin lên bề mặt chất mang trong công nghiệp người ta dùng phương pháp ngâm, tẩm. Tẩm Al_2O_3 bằng dung dịch H_2PtCl_6 đã axit hóa, nung và khử trong dòng khí hydro. Sự phân tán platin lên chất mang có thể xảy ra theo cách sau:



Bảng I.6. Một số loại xúc tác cho quá trình reforming trong công nghiệp

| Các chỉ số | Xúc tác Aπ- 64 Liên Xô cũ | 8815 FDR | RY- 302 France | RD- 150 Mỹ- Đức | R- 16 Mỹ |
|------------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------|--------------------------|---------------|
| Pt (% KL) | 0,6 ÷ 0,65 | 0,35 | 0,58 ÷ 0,62 | 0,37 | 0,55 |
| Đường kính hạt (mμ) | 1,8 | - | 2,2 | 1,5 | 1,5 ÷ 3,0 |
| Bề mặt riêng | 180 | - | 240 ÷ 280 | - | 160 ÷ 200 |
| Chỉ số độ bền kg/mm | ≥0,97 | - | 1,2 | 40 ÷120 | - |
| Đường kính lỗ (A ⁰) | - | - | 40 ÷ 120 | - | 80 ÷ 100 |
| Thể tích lỗ | - | - | - | - | 0,75 ÷0,88 |
| Chất kích động | Clo | Flo | Clo | Clo | Clo |

Tất cả các xúc tác trên chứa Re (0,5% KL), chất mang là Al₂O₃.

3. Tính chất của chất xúc tác:

3.1. Hoạt tính:

Giai đoạn đầu và cuối của phản ứng dehydro - đóng vòng parafin là sự khử hydro phản ứng xảy ra trên tấm kim loại. Do đó xúc tác phải có hoạt tính đủ mạnh để phản ứng dễ dàng xảy ra. Điều này có thể được cải thiện bằng cách thêm kim loại thứ hai vào hệ xúc tác.

3.2 Độ chọn lọc:

Trong quá trình reforming xúc tác độ chọn lọc của chất xúc tác được đo bằng tỷ lệ của hàm lượng hydrocacbon (có ít nhất hơn 5 nguyên tử cacbon) trên hàm lượng hydrocacbon được chuyển hóa (hiệu suất). Có hai phản ứng dẫn tới việc giảm hiệu suất là:

- + Phản ứng hydro phân sinh ra khí C_1 , C_2 .
- + Phản ứng hydrocracking tạo ra propan và butan.

Để tăng tính chọn lọc của chất xúc tác thì người ta thêm vào một số kim loại khác (kim loại thứ hai), đặc biệt là ở áp suất thấp.

3.3. Độ bền:

Trong quá trình phản ứng thì độ bền của chất xúc tác bị thay đổi (giảm dần). Đó là chính ảnh hưởng của nhiệt độ. Trong những điều kiện của reforming xúc tác, sự mất hoạt tính là do :

- + Giảm bề mặt chất xúc tác do sự thiêu kết và tạo cốc.
- + Sự giảm hoạt tính axit.

3.4. Tính nhạy cảm đối với tạp chất:

Chất xúc tác trong quá trình reforming xúc tác rất nhạy cảm đối với một số tạp chất, quá trình đó có thể là thuận nghịch hoặc bất thuận nghịch. Trong số các tạp chất mà trong quá trình thuận nghịch là H_2O và Oxy (O_2). Sự tạo thành nước trong quá trình reforming xúc tác dẫn tới sự rửa giải Clo và giảm hoạt tính của axit của chất mang....

4. Những yếu tố gây ngộ độc xúc tác:

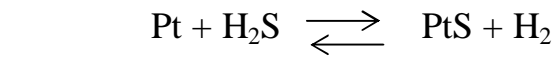
4.1. Ảnh hưởng của hợp chất chứa lưu huỳnh:

Các hợp chất chứa lưu huỳnh (S) rất dễ gây ngộ độc nguyên tử platin (pt) gây ảnh hưởng không tốt tới chức năng dehydro hóa vì nó làm cho kim loại hoạt tính pt bị sulfid hóa. Tùy theo các hợp chất S mà nó gây ảnh hưởng khác nhau. Ví dụ:

+ Hợp chất mercaptan và sulfid làm giảm hoạt tính mạnh.

+ Hợp chất thiofen, S nguyên tố, H₂S gây ảnh hưởng ít hơn.

Nếu trong nguyên liệu có chứa H₂S thì nó sẽ gây ức chế hoạt tính của kim loại platin theo phản ứng sau:



Ngoài ra H₂S còn gây ăn mòn thiết bị. Nguyên liệu chứa S sẽ tạo ra một số anhydrid, các anhydrid sẽ tác dụng với Al₂O₃ tạo ra Al₂(SO₄)₃ làm cho quá trình tái sinh xúc tác sẽ gặp khó khăn hơn rất nhiều, hơn nữa chất xúc tác sau khi tái sinh cũng không thể đạt được kết quả như mong muốn. Đối với nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác thì hàm lượng S cho phép là <1ppm. Để làm sạch H₂S thì người ta thường sử dụng dung dịch.

4.2. ảnh hưởng của hợp chất chứa Nitơ (N):

Cũng như S các hợp chất chứa N cũng là những hợp chất có hại cho quá trình reforming xúc tác. Các hợp chất chứa N có ảnh hưởng tới hoạt tính xúc tác nhất là khi nó ở dạng NH₃. Để làm sạch NH₃ khỏi nguyên liệu xuống mức cho phép thì người ta dùng nước.

Hàm lượng Nitơ cho phép trong nguyên liệu là <1ppm.

4.3 ảnh hưởng của nước:

Hơi nước có trong nguyên liệu không những làm giảm hoạt tính xúc tác do nó bị hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác mà hơi nước còn gây ăn mòn thiết bị. Ngoài ra nó còn gây ảnh hưởng không tốt tới chất lượng sản phẩm. Để tránh các ảnh hưởng xấu của hơi nước người ta có thể loại hơi nước bằng dung dịch glycol, hoặc là sấy khô trên rây phân tử hoặc phun khí Clorua vào nguyên liệu chứa nước.

Hàm lượng của hơi nước trong nguyên liệu cho phép là < 4ppm.

4.4. ảnh hưởng của một số kim loại:

Một số kim loại đặc biệt là As, Pb và Cu gây ngộ độc xúc tác rất mạnh. Những kim loại này có thể có sẵn trong nguyên liệu hoặc là do xâm nhập vào trong nguyên liệu khi vận chuyển, chế biến. Các hợp chất chì tích đọng dần trên xúc tác và làm thay đổi nhanh hoạt tính xúc tác. Nếu lượng của Pb $\geq 0,5\%$ thì chất xúc tác pt/Al₂O₃ sẽ không tách được hoàn toàn chì khi tái sinh do đó hoạt tính của chất xúc tác sẽ không đảm bảo được để quá trình xảy ra với hiệu suất cao. Để làm sạch các kim loại chì và arsen người ta dùng phương pháp hydrohóa.

Hàm lượng của các kim loại cho phép trong nguyên liệu lần lượt là: As < 0,001ppm; Pb < 0,02 ppm; Cu < 0,05 ppm.

4.5. Lớp than cốc:

Lớp than cốc bao phủ trên bề mặt chất xúc tác là nguyên nhân chính dẫn đến sự giảm hoạt tính xúc tác mặc dù sự tạo cốc ở đây là không đáng kể so với quá trình cracking.

Cơ chế của quá trình mất hoạt tính xúc tác có thể được hiểu như sau: Đây là quá trình grafid hóa làm che phủ các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác. Những phản ứng gây ra hiện tượng đó là: phản ứng trùng hợp các hydrocarbon, ngưng kết đa vòng các hydrocarbon thơm, trong đó phản ứng trùng hợp là chủ yếu.



Các phản ứng trên có thể xảy ra đồng thời tại hai tâm hoạt động của chất xúc tác ngay từ khi xuất hiện các olefin, các hydrocarbon thơm ở tâm hấp phụ hóa học trên bề mặt chất xúc tác.

Cốc sẽ ít được tạo ra trong điều kiện thích hợp về nhiệt độ, áp suất, tỷ lệ hydro/nguyên liệu. Phản ứng tạo cốc là một phản ứng phức tạp. Qua nghiên cứu và thực tế cho thấy sự tạo cốc phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- + Nhiệt độ
- + áp suất của vùng phản ứng.
- + Tỷ lệ giữa hydro và nguyên liệu.
- + Nồng độ Clo.
- + Độ phân tán của các tiểu phân kim loại platin trên chất mang.

5. tái sinh chất xúc tác :

5.1. Sự thay đổi của chất xúc tác trong quá trình làm việc.

Trong quá trình làm việc thì chất xúc tác bị thay đổi tính chất và do đó hoạt tính cũng như độ chọn lọc bị giảm đi. Những sự thay đổi này là do sự tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác do ảnh hưởng của nhiệt độ cao, do các tạp chất có trong nguyên liệu và khí tuần hoàn. Sự thay đổi tính chất của chất xúc tác có thể chia làm hai dạng sau :

- + Những thay đổi có thể khôi phục được (tạm thời).
- + Những thay đổi vĩnh viễn .

5.2. Các phương pháp tái sinh chất xúc tác :

5.2.1. Tái sinh bằng phương pháp oxyhóa:

Đây là phương pháp tái sinh chất xúc tác bằng cách đốt cháy cốc bám trên bề mặt chất xúc tác bằng oxy không khí ở nhiệt độ $300 \div 500^{\circ}\text{C}$. Dùng dòng khí nóng chứa từ $2 \div 15\%$ oxy (O_2) để đốt cốc và giữ ở khoảng nhiệt độ trên để không làm tổn hại tới tâm kim loại platin. Chất xúc tác sau khi đã tái sinh chứa ít hơn $0,2\%$ cốc.

Quá trình đốt cháy cốc được biểu diễn theo phương trình sau :



Ta thấy rằng quá trình này tỏa nhiệt. Sự tỏa nhiệt này có ảnh hưởng rất lớn tới độ bền của chất xúc tác :

- Khi nhiệt độ quá cao thì Al_2O_3 sẽ bị thay đổi cấu trúc.
- Nhiệt độ cao dẫn tới sự giảm độ phân tán của platin do các phân tử này bị đốt cháy.

Chính vì vậy người ta tìm cách giảm nhiệt độ xuống mức cho phép để tránh gây ảnh hưởng tới chất xúc tác.

5.2.2. Tái sinh bằng phương pháp khử:

Người ta nhận thấy rằng nếu tái sinh bằng phương pháp oxyhoá thì các hợp chất của lưu huỳnh (S) sẽ không bị loại bỏ hoàn toàn. Hợp chất của lưu huỳnh sau khi đã tái sinh bằng phương pháp oxy hóa thường ở dạng Sulfat. Với phương pháp khử người ta dùng dòng khí chứa 10% hydro ở áp suất khoảng 2 atm . Chất xúc tác sau khi tái sinh thì lượng cốc giảm xuống còn khoảng $0,03 \div 0,05\%$ trọng lượng.

5.2.3. Tái sinh bằng phương pháp Clo :

Chất xúc tác sau một thời gian sử dụng thì hàm lượng Clo bị giảm xuống và do đó làm giảm tính axit dẫn đến làm giảm hoạt tính.

Để khắc phục hiện tượng này người ta thêm vào vùng phản ứng các hợp chất hữu cơ chứa Clo cùng với nguyên liệu. Ngoài ra người ta còn tiến hành Clo hóa trong khi tái sinh chất xúc tác. Với phương pháp này thì nhiệt độ vào khoảng 500°C, nồng độ Clo trong không khí vào khoảng 0,4 ÷ 0,5% thể tích. Ngoài tác dụng làm tăng độ axit của chất xúc tác, việc Clo hóa còn có tác dụng giảm hàm lượng một số kim loại như : Bi, Pb, Fe... Đặc biệt các nguyên tử Clo có tác dụng phân tán lại các phân tử platin một cách tốt hơn.

5.3. Giới thiệu một số chất xúc tác:

Dưới đây là một số chất xúc tác dùng trong reforming xúc tác do một số hãng nổi tiếng trên thế giới chế tạo:

| Loại xúc tác | Hãng chế tạo | Kim loại hoạt động |
|------------------|--------------------|---------------------|
| D | Chervon | Re |
| R 16 - R 20 | UOP | Re |
| R 22 - R D150 | UOP | Ge |
| R 130 thế hệ mới | UOP | Không công bố |
| E 151 | Engelgard | Re |
| L | Ashachi Chernical | Pb |
| KX 130 | ESSO Research | Ir và kim loại khác |
| E 160 | Engelgard | Không công bố |
| RG 451 | Procatalyse | Không công bố |
| RG 482 | IFP và Procatalyse | Không công bố |
| CR 201 | Total và CRD | Platin - thiếc |
| AR | IfP | Không công bố |

IV. Nguyên liệu và sản phẩm

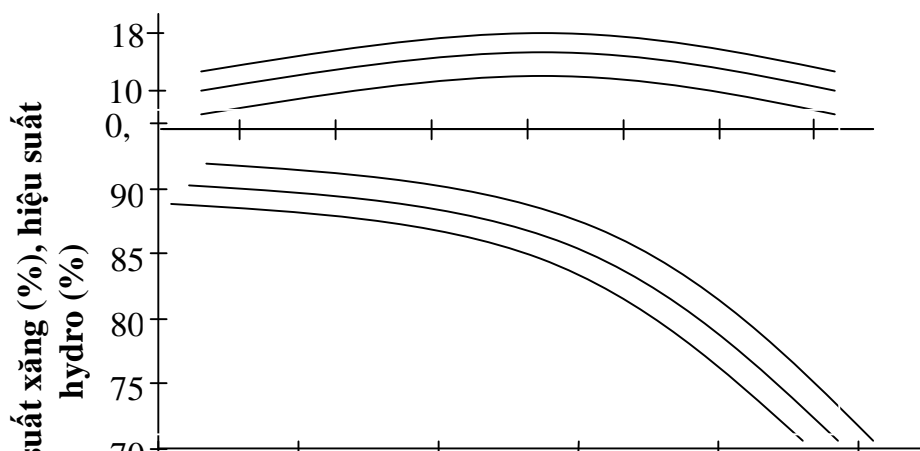
1. Nguyên liệu:

Phân đoạn xăng chất lượng thấp có giới hạn sôi từ $60 \div 180^{\circ}\text{C}$ làm nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác. Phân đoạn xăng có điểm sôi đầu nhỏ hơn 60°C là không thích hợp vì nó không chứa cycloankin và an toàn có khả năng chuyển hóa thành aren, mà chỉ chứa các hydrocacbon có số cacbon nhỏ hơn 6, chỉ có khả năng chuyển hóa thành các hydrocacbon khí.

Nhưng điểm sôi cuối cao hơn 180°C thì gây ra nhiều cốc lắng đọng trên xúc tác làm giảm thời gian sống của xúc tác trong điều kiện phản ứng. Như vậy, naphtan là thành phần mong muốn còn aromatic và olefin là thành phần không mong muốn trong nguyên liệu. Nguyên liệu càng giàu parafin càng khó reforming nhưng cũng có thể đạt hiệu suất cao nếu tiến hành ở điều kiện thích hợp cho phản ứng hydrocracking, nghĩa là áp suất cao hơn và điều kiện khắc nghiệt hơn. Nguyên liệu là xăng của quá trình cracking không tốt bằng xăng chưng cất trực tiếp vì hàm lượng olefin cao. Tuy nhiên gần đây, do sự phát triển của quá trình làm sạch của sản phẩm dầu mỏ bằng hydro, các hợp chất chứa S, N, O trong nguyên liệu vì vậy các hệ thống reforming xúc tác hiện tại còn có thể sử dụng các phân đoạn xăng của quá trình thứ cấp như xăng của quá trình cốc hóa, xăng của cracking nhiệt... làm nguyên liệu.

Trong thực tế tùy thuộc vào mục đích của quá trình mà lựa chọn các phân đoạn xăng nguyên liệu thích hợp. Nếu nhằm mục đích thu xăng có trị số octan cao, thường sử dụng xăng có phân đoạn hạn chế $85 \div 180^{\circ}\text{C}$ và $105 \div 180^{\circ}\text{C}$ với sự lựa chọn này sẽ thu được xăng có trị số octan cao, đồng thời giảm được khí và cốc không mong muốn, phân đoạn có nhiệt độ sôi đầu là 105°C có thể sản xuất xăng có trị số octan đến $90 \div 100$ đồng thời làm tăng hiệu suất xăng và hydro.

Nếu nhằm mục đích thu các hợp chất thơm cần lựa chọn phân đoạn xăng hẹp thích hợp để sản xuất, benzen sử dụng phân đoạn xăng có giới hạn sôi 62 đến 85°C . Để sản xuất toluen sử dụng phân đoạn xăng có giới hạn sôi $105 \div 140^{\circ}\text{C}$. Phân đoạn có nhiệt độ sôi từ $62 \div 140^{\circ}\text{C}$ được sử dụng để sản xuất hỗn hợp benzen, toluen, xylen trong khi phân đoạn có khoảng nhiệt độ sôi 62 đến 180°C để sản xuất đồng thời cả aren và xăng có trị số octan cao. Do vậy để đạt được những sản phẩm mong muốn, một số quá trình tiến hành tách phân đoạn sơ bộ để tách phần nhẹ và phần nặng.



Hình 2. Quan hệ giữa trị số octan của xăng reforming từ dầu thô.

ROMOSKINO và hiệu suất hydro và hiệu suất xăng. 1- Phân đoạn 60 - 180°C; 2- Phân đoạn 85 - 185°C; 3- Phân đoạn 105 - 180°C .

Thành phần hydro cacbon của nguyên liệu ảnh hưởng đến hiệu suất xăng, hàm lượng hợp chất thơm của xăng như hiệu ứng nhiệt và hiệu suất hydro của phản ứng hiệu suất xăng tăng khi nguyên liệu chứa nhiều xycloankan và aren. Đặc trưng của nguyên liệu và xăng reforming được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Tính chất và thành phần của nguyên liệu và sản phẩm trong quá trình Reforming xúc tác của phân đoạn 85 ÷ 180°C và 105 ÷ 180°C cho xăng có trị số octan là 90 (I - xăng prlan, II - Balyk, III - Romihkino, N - Kotuttepe).

| Các tính chất | Phân đoạn 85 ÷ 180°C | | | Phân đoạn 105 ÷ 180°C | | |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| | I | II | III | I | II | III |
| Nguyên liệu | | | | | | |
| Trọng lượng riêng d_4^{20} thành phần hydrocacbon % | 0,738 | 0,736 | 0,742 | 0,750 | 0,750 | 0,772 |
| Aren | 6,5 | 7,4 | 10,0 | 7,4 | 12,2 | 11,0 |
| Xycloankan | 26,0 | 27,4 | 27,0 | 23,1 | 26,0 | 48,0 |
| Trị số octan | 37,0 | - | 39,5 | 25,5 | 39,0 | 55,0 |
| Ankan | 67,5 | 65,2 | 63,0 | 69,5 | 61,8 | 41,0 |
| Xăng reforming trong lượng riêng d_4^{20} | 0,785 | 0,789 | 0,796 | 0,798 | 0,795 | 0,804 |
| Thành phần hydrocacbon | 1,2 | 0,4 | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0,5 |

| | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| % chưa no | | | | | | |
| Aren | 64,5 | 64,7 | 65,5 | 65,4 | 67,5 | 68,5 |
| No | 34,5 | 34,4 | 33,7 | 33,7 | 31,8 | 31,0 |
| Hiệu xuất % | | | | | | |
| Xăng ổn định | 75,0 | 76,5 | 77,7 | 76,0 | 81,0 | 88,3 |
| Hydro | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,6 | 2,2 |

2. Hydro hóa làm sạch nguyên liệu:

Cơ sở lý thuyết của quá trình hydro hóa làm sạch:

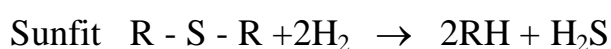
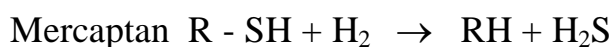
Tất cả quá trình reforming xúc tác thường áp dụng một trong hai loại sơ đồ công nghệ, đó là tái sinh xúc tác gián đoạn và tái sinh xúc tác liên tục. Nhưng dù áp dụng sơ đồ nào, nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình reforming xúc tác cũng cần phải được qua công đoạn làm sạch hay xử lý bằng hydro (nhất là quá trình sử dụng xúc tác đa kim loại).

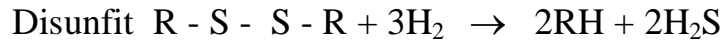
Nguyên liệu naphta, xăng (có thể dùng cả kerosen, gasoil khi xử lý các nhiên liệu này) được trộn với hydro để tiến hành phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao. Các phản ứng hóa học sẽ xảy ra cùng với quá trình hydrodesulfua hóa là no hóa olefin và thơm, demetal hóa và hydrocracking. Khi mục đích của quá trình này là xử lý nguyên liệu cho reforming xúc tác, thì hydrodesulfua hóa và demetal hóa là nhiệm vụ chính của công đoạn này. Những hydrocarbon chứa lưu huỳnh và các tạp chất khác chứa trong nguyên liệu sẽ được phản ứng với hydro trên xúc tác Co hoặc xúc tác Ni/Mo trên chất mang để các tạp chất này được tách ra một cách chọn lọc và nhờ đó các đặc tính của nguyên liệu được cải thiện.

Các tạp chất khác như hợp chất chứa Nitơ, Oxy và kim loại, khi phản ứng với hydro sẽ tạo ra các hợp chất amoniac, nước và hydrogenat kim loại. Các hợp chất olefin được no hóa, nhờ vậy cải thiện được độ ổn định của sản phẩm.

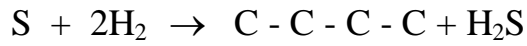
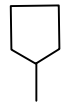
Các phản ứng chính có thể xảy ra gồm:

2.1. Tách lưu huỳnh:

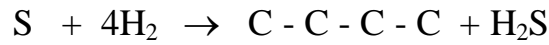
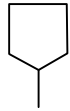




Sunfit vòng

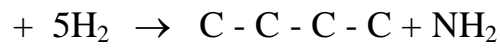
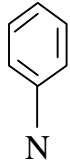


Thiophen

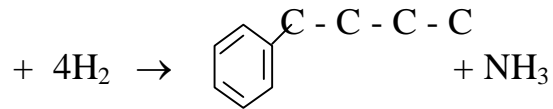
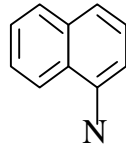


2.2. Tách Nitơ:

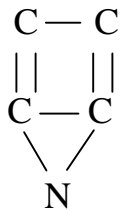
Pyridin



Quinolin

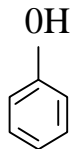


Pyrol

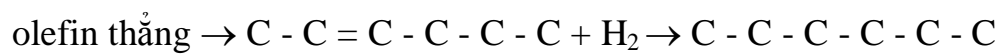
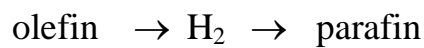


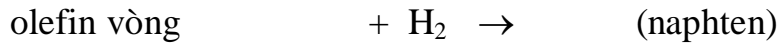
2.3. Tách oxy

Phenol



2.4. Phản ứng với olefin:





2.5. Tách kim loại:

Các kim loại ở trong hợp chất cơ kim được tách ra trước hết bởi sự phân huỷ các kim loại, bị giữ lại trong xúc tác hoặc do hấp thụ hoặc phản ứng hóa học với xúc tác.

2.6. Tách halogen:

Các halogen hữu cơ được phân huỷ hoàn toàn trên xúc tác tạo thành các muối vô cơ, chúng được tách ra khi ta phun nước để hạn chế tối đa sự ăn mòn thiết bị.

2.7. Sự tái hợp của sunfua hydro với olefin tạo ra mercaptan:

Hàm lượng của các tạp chất cần tách sẽ được khống chế bằng điều kiện công nghệ của quá trình.

V. Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác:

Sản phẩm chính thu được trong quá trình reforming xúc tác bao gồm xăng có trị số octan cao, các hydro cacbon thơm (BTX). Quá trình reforming cũng là một nguồn đáng kể để sản xuất ra sản phẩm phụ thuộc là hydro kỹ thuật đặc biệt là trong quá trình sử dụng nguyên liệu giàu naphten để sản xuất hydrocacbon thơm.

1. Xăng có trị số octan cao:

Xăng reforming xúc tác là loại xăng quan trọng nhất vì nó có hàm lượng các hợp chất thơm và trị số octan rất cao và ổn định, hàm lượng sunfua và nhựa thấp. Nó có thể sử dụng ngay mà không cần xử lý thêm. Xăng reforming cũng là thành phần chính để sản xuất xăng không chì. Đặc tính xăng reforming phụ thuộc chủ yếu vào nguyên liệu đầu và đặc tính của quá trình (chế độ làm việc, xúc tác). Khi đạt được trị số octan rất cao thì hàm lượng các hợp chất thơm và tỷ trọng tăng nhưng hiệu suất và tính dễ bay hơi giảm. Xăng reforming có thành phần chủ yếu là các hydrocacbon thơm và parafin, lượng hydrocacbon không no chỉ chiếm 2%, lượng naphten không quá 10%. Vì vậy có độ ổn định cao. Các hydrocacbon thơm trong xăng tập trung ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi hơi cao do đó sự phân bố trị số octan là không đều. Khoảng nhiệt độ sôi của vùng sản phẩm làm rộng hơn của nguyên liệu. Nhưng thành phần có nhiệt độ sôi thấp được tạo ra sự phản ứng hydrocracking, những thành phần có nhiệt độ sôi cao hơn thì từ hydro hóa (1 hợp chất tạo thành nó). Một ít hợp chất thơm và olefin có thể bị ngưng tụ tạo ra những hợp chất có nhiệt độ sôi rất cao. Vì áp suất cao thích hợp cho phản ứng

hydrocracking và áp suất thấp thích hợp cho phản ứng dehydro hóa, sản phẩm của quá trình áp suất cao có nhiệt độ sôi thấp, vì phản ứng hydrocracking làm thấp khoảng nhiệt độ sôi, còn phản ứng dehydro hóa làm tăng lên lượng hợp chất thơm tập trung ở phần nhiệt độ sôi cao. Do vậy phần có nhiệt độ cao hơn trị số octan cao hơn. Tính chất và thành phần của sản phẩm của một số loại xăng reforming được trình bày ở bảng 3. Butan tạo ra trong quá trình thường chứa từ 40 ÷ 50% isobutan, pentan chứa khoảng 55 ÷ 65% và iso tùy thuộc vào nguyên liệu ban đầu và điều kiện tiến hành quá trình mà ta có thể thu được xăng có trị số octan lên tới 100 ÷ 105 (RON) .

Bảng 4 cho thấy xăng cũng có trị số octan thì xăng thu được từ nguyên liệu có hàm lượng parafin thấp sẽ có thành phần phân đoạn nặng hơn so với xăng nhận từ nguyên liệu có hàm lượng parafin cao. Như vậy ưu điểm của xăng reforming xúc tác là trị số octan cao, lượng olefin thấp nên độ ổn định oxy hóa cao rất cao (1700 ÷ 1800 phút). Thuận lợi cho quá trình bảo quản, tồn chứa và vận chuyển. Tuy vậy, nhược điểm lớn nhất của xăng reforming xúc tác là ít phần nhẹ trong quá trình không xảy ra sự cắt mạch cacbon để tạo hydrocacbon nhẹ nên tỷ trọng xăng cao, áp suất hơi bão hòa thấp, sự phân bố thành phần phân đoạn không đều nên động cơ sẽ khó khởi động nếu nhiệt độ thấp và làm việc ở chế độ không ổn định.

Trong quá trình bảo quản, chuyển vận và sử dụng xăng ô tô đều dễ bị oxy hóa bởi oxy trong không khí và tạo thành các sản phẩm chứa oxy rất đa dạng, mức độ oxy hóa phụ thuộc rất nhiều vào chất lượng của xăng, cụ thể là thành phần hóa học của xăng. Các hợp chất olefin có 2 nối đôi xứng và các loại cacbua hydro dạng mono hoặc diolefin nối với phần thơm là kém ổn định nhất.

Bảng 4: Đặc trưng của xăng nhờ butan của quá trình reforming xúc tác từ các nguyên liệu khác nhau:

| Chỉ tiêu của xăng ổn định | Hàm lượng parafin trong nguyên liệu % khối lượng | | | |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 40 | < 65 | | < 40 |
| Trọng lượng riêng ở 20°C g/cm ³ (d ₄ ²⁰) | 0,785 | 0,798 | 0,796 | 0,772 |
| Thành phần phân đoạn, °C | | | | |
| Nhiệt độ sôi đầu | 49 | 42 | 58 | 58 |
| 10% | 82 | 76 | 97 | 110 |
| 50% | 135 | 137 | 141 | 141 |
| 90% | 172 | 170 | 171 | 168 |
| Nhiệt độ cuối | 202 | 214 | 199 | 205 |
| Thành phần hóa học, % trọng lượng | | | | |
| Hydrocacbon không no olefin | 2,2 | 0,9 | 1,0 | 0,5 |
| Hydrocacbon thơm | 59 | 65 | 62 | 68,5 |
| parafin + naphten | 38,8 | 33,7 | 37 | 31 |
| Trị số octan MON | 80 | 85 | 80 | 85 |
| Trị số octan RON | 89 | 95 | 89 | 95 |

2. Các hydrocacbon thơm:

Các hydrocacbon thơm thu được bao gồm benzen, toluon, xylen (BTX) chủ yếu nhận được từ quá trình reforming xúc tác. Khi kết hợp với các quá trình khác như phân chia, tái phân bố, hydrodealxyl, isome hoá... cho phép nhận B, T, X rất thích hợp cho các quá trình tổng hợp hóa dầu và hóa học Bảng 5.

Bảng 5: Đặc trưng phân bố trị số octan của xăng reforming xúc tác khí RON = 83

| Nhiệt độ sôi °C | Hiệu suất %v | parafin %v | olefin %v | naphten %v | RH thơm %v | RON |
|-----------------|--------------|------------|-----------|------------|------------|-------|
| Đến 60 | 5,03 | 99,1 | - | 0,6 | 0,1 | 89,6 |
| | 4,87 | 95,6 | - | 3,6 | 0,8 | 78,9 |
| 60 - 86 | 9,72 | 67,2 | 10 | 21,9 | 9,7 | 73,2 |
| 86 - 102 | 9,96 | 63,6 | 1,4 | 23,9 | 11,1 | 64,0 |
| 102 - 111 | 9,87 | 34,5 | 1,2 | 12,6 | 51,7 | 88,3 |
| 111 - 130 | 9,88 | 55,9 | 1,6 | 11,3 | 31,2 | 66,0 |
| 130 - 139 | 9,78 | 43,3 | 1,4 | 8,3 | 47,0 | 82,0 |
| 139 - 141 | 9,84 | 30,4 | 1,0 | 5,6 | 63,0 | 92,5 |
| 141 - 161 | 9,91 | 39,7 | 1,8 | 6,9 | 51,6 | 80,0 |
| 161 - 170 | 9,91 | 25,2 | 1,8 | 3,0 | 70,0 | 94,7 |
| 170 - 183 | 4,95 | 15,5 | 1,5 | 2,3 | 80,7 | 99,1 |
| 183 | 5,77 | 1,0 | 4,0 | 5,0 | 90,0 | 104,5 |
| Mất mát | 0,57 | | | | | |

Như đã nêu ở phần trên, nguyên liệu tốt nhất cho quá trình là naphten và sau đó là parafin. Những sản phẩm thơm có nhiệt độ cao hơn như 1, 2, 4 và 1, 3, 5, 0 trimetyl benzen, 1, 2, 4, 5 và 1, 2, 3, 5 - teinmetyl benzen cũng được sản xuất nhờ reforming, nhưng không thể thu được sản phẩm tinh khiết. Khoảng 90% hiệu suất thơm (từ naphten) có thể thu được dễ dàng trong quá trình ở áp suất thấp (200 - 400 psi) vì nguyên liệu cho quá trình ít có xu hướng tạo thành cốc hơn các nguyên liệu khác, vận tốc thể tích thấp và nhiệt độ vừa phải, sản phẩm thường là hỗn hợp toluen - xylen, benzen - toluen hoặc hỗn hợp cả 3 thành phần đó. Các hợp chất thơm có thể được thu hồi và tinh chế bằng các quá trình hấp thụ

(chất hấp thu silicagen). Chúng cất trích ly (phenol), chúng cất đẳng phí, hoặc tích lũy bằng dung môi dietylen glycol (xioxyt + lưu huỳnh).

- Benzen : trong quá trình reforming, benzen thường được tạo ra dưới dạng hỗn hợp với các hydrocacbon thơm khác và được tách ra bằng cách trích ly dung môi hoặc chưng cất đẳng phí vì nó tạo hỗn hợp đẳng phí với các hydro cacbon thơm khác. Hai quá trình chủ yếu là hydro reforming ở $480 \div 550^{\circ}\text{C}$, với xúc tác trioxymolipden kết hợp với chưng cất trích ly bằng phenol và quá trình platforming udex với nguyên liệu là phân đoạn có nhiệt độ sôi là $150 \div 400^{\circ}\text{F}$, xúc tác platin, nhiệt độ phản ứng $800 \div 950^{\circ}\text{F}$: độ chuyển hóa benzen trong quá trình udc udc là 80%, quá trình kèm theo trích ly bằng dung môi là các glycol (ví dụ: 75% dietylenglycol và 25% dipropylenglycol) và một ít nước. Benzen thu được có độ tinh khiết cao thường được sử dụng để trộn với xăng vì nó có đặc tính chống kích nổ cao, có xu hướng làm giảm sự khó nổ máy. Ngoài ra benzen còn là nguồn nguyên liệu để sản xuất rất nhiều hợp chất hóa học và là dung môi cho nhiều sản phẩm công nghiệp.

- Toluen: Thường thu được đồng thời với benzen trong quá trình hydro reforming và platforming. Tuy nhiên sự dehydro hóa của naphten dễ dàng hơn benzen, lượng toluen thu được nhờ reforming rất lớn được ứng dụng chủ yếu là phần của xăng, của dung môi cho nhiều quá trình.

- Xylen: Thu được sau quá trình là hỗn hợp các đồng phân của xulen. Hiệu suất xylen hỗn hợp sau khi tách benzen và toluen nhờ trích ly trong dung môi chọn lọc cao ($> 99\%$) hai quá trình reforming của toloragon và allentoc - richfichtora có hiệu quả rất cao mà không cần dùng kim loại quý và hydro. Cả hai quá trình dễ dàng cho hỗn hợp xylen - benzen với hiệu suất pha lỏng từ $95 \div 97\%$ thể tích. Xylen được sử dụng để pha trộn với xăng (có thể dùng ngay dạng hỗn hợp BTX hoặc dung môi).

3. Khí hydro kỹ thuật:

Là khí chứa hydro với hàm lượng hydro lớn hơn 80% và là một sản phẩm quan trọng của quá trình reforming xúc tác. Khí hydro này một phần được tuần hoàn trở lại quá trình reforming, còn phần lớn được dẫn sang bộ phận làm sạch, xử lý nguyên liệu và các phân đoạn của sản phẩm cất. Đây là nguồn hydro rẻ tiền nhất trong tất cả các quá trình sản xuất hydro.

VI. CÔNG NGHỆ REFORMING

1. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH

Có bốn thông số công nghệ quan trọng trong quá trình reforming xúc tác đó là nhiệt độ, tốc độ nạp liệu riêng LHSV, áp suất và tỉ lệ mol H_2/RH của nguyên liệu.

1.1. ảnh hưởng của nhiệt độ:

Phản ứng reforming là phản ứng thu nhiệt, do đó xét về phương diện nhiệt động học thì nhiệt độ cao thì có lợi cho quá trình. Vì nhiệt độ cao thì thuận lợi cho phản ứng dehydro hóa, dehydro - vòng hóa xảy ra, hiệu suất xăng đã ổn định và hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn giảm xuống, còn hàm lượng hydrocacbon thơm, chỉ số octan của xăng tăng. Tuy nhiên không phải nhiệt độ càng cao thì càng tốt. Lý do là vì nhiệt độ càng cao cũng gia tăng tốc độ các phản ứng phụ như: tạo cốc, cracking dẫn tới sự giảm hiệu suất của sản phẩm reformat và còn gây ngộ độc xúc tác. Hơn nữa, ở nhiệt độ quá cao thì chất xúc tác còn chóng bị già hóa, bị thay đổi cấu trúc bề mặt làm cho khả năng xúc tác giảm.

Bên cạnh đó việc nâng cao nhiệt độ quá cao sẽ không có lợi về mặt kinh tế vì phải tốn kém kinh tế phải cung cấp năng lượng. Ngoài ra còn phải có những thiết bị phản ứng với cấu trúc đặc biệt để có thể chịu được nhiệt độ đó. Chính vì thế người ta phải khống chế nhiệt độ ở khoảng thích hợp (khoảng $500^{\circ}C$), khi đó vừa có thể tận dụng tối đa được những thuận lợi của yếu tố nhiệt độ và giảm thiểu tối đa những bất lợi của yếu tố này.

Bảng 6: ảnh hưởng của nhiệt độ tới một số chỉ tiêu của sản phẩm

| Chỉ tiêu | Nhiệt độ ($^{\circ}C$) | | | |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------|------|------|------|
| | 435 | 450 | 465 | 480 |
| Hiệu suất xăng đã khử propan (%) | 98 | 96,8 | 95 | 91,6 |
| Hàm lượng phân đoạn có T ^o s đến $100^{\circ}C$ (% TT) | 34 | 36 | 41 | 46 |
| Hàm lượng hydrocacbon thơm trong xăng (% TT) | 19 | 27 | 35 | 45 |
| áp suất hơi bão hòa của xăng (mmHg) | 310 | 350 | 430 | 590 |
| Trị octan theo phương pháp nghiên cứu | 67,5 | 74 | 80,5 | 89 |

| | | | | |
|----------------------|--|--|--|--|
| (không pha nước chì) | | | | |
|----------------------|--|--|--|--|

1.2. ảnh hưởng của áp suất

Các phản ứng chính của quá trình reforming xúc tác đều kèm theo sự tăng thể tích, ví dụ khi khử hydro và các hydrocacbon naphthen thì cứ 1 mol naphthen sẽ tạo ra 3 mol hydro, như vậy thể tích tăng lên 4 lần và khử hydro vòng hóa các hydrocacbon parafin thì cứ 1 mol parafin sẽ tạo ra 4 mol hydro, tức là thể tích của sản phẩm sẽ lớn lên gấp 5 lần thể tích ban đầu.

Theo quan điểm nhiệt động học thì áp suất cao sẽ cản trở quá trình của các phản ứng tăng thể tích có nghĩa là cản trở quá trình tạo hydrocacbon thơm. Nhưng nếu áp suất thấp thì phản ứng cracking xảy ra mạnh, dẫn đến tạo cốc nhiều vì vậy người ta phải duy trì áp suất cao trong hệ thống. áp suất trong hệ thống được quyết định chủ yếu bởi hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác. Ví dụ trước sử dụng xúc tác Mo/Al₂O₃ thì áp suất trong hệ thống chọn 15 ÷ 20 at. Nhưng hiện nay thường dùng xúc tác Pt/Al₂O₃ thì duy trì áp suất 20 ÷ 40 at trong hệ thống mà hoạt tính tạo hydrocacbon thơm vẫn đảm bảo.

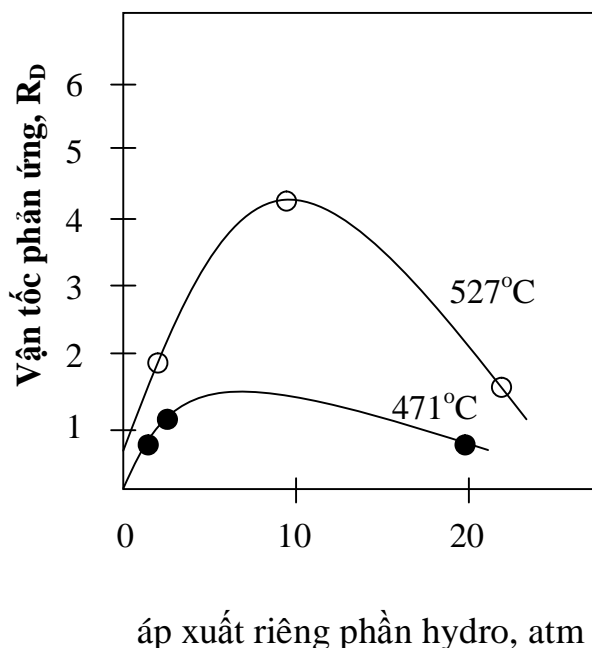
áp suất của quá trình là nhân tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất và sự quay vòng xúc tác, áp suất từ 400 ÷ 500 psi thích hợp để thời gian quay vòng xúc tác dài, do vậy sự giảm áp suất, cân bằng phản ứng dehydro hóa chuyển về phía làm giảm hiệu suất sản phẩm thơm và hydro. Sự giảm áp suất làm giảm khả năng hydrocracking. Việc tăng phản ứng dehydro hóa và phản ứng hydrocracking làm tăng hiệu suất C₅ và sản phẩm reforming. Nhưng sự giảm áp suất thấp sự khử hoạt tính xảy ra nhanh đến mức thời gian sống của xúc tác chỉ vài ngày, trong khi ở áp suất cao thời gian sống của xúc tác có thể đến 1 năm. Các thiết bị bán tái sinh không thuận lợi cho hoạt động ở áp suất thấp cho đến khi sự đưa vào xúc tác hai hay nhiều kim loại làm giảm mức độ tạo cốc. Nhờ vậy có thể sử dụng áp suất 200 ÷ 250 psig mà vẫn duy trì được thời gian quay vòng xúc tác khử khi hoạt động ở áp suất cao. Với thiết bị tuần hoàn và thiết bị lớp xúc tác chuyển động thì áp suất có thể giảm đến 85 psig. Trong những hệ thống nhiều thiết bị hoặc thậm chí trong cùng một thiết bị độ giảm áp suất có thể thay đổi theo sự thay đổi tỷ lệ cấp liệu và tỷ lệ khó tuần hoàn.

áp suất riêng phần của hydro cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình, ảnh hưởng này được minh họa bằng sự phụ thuộc vận tốc phản ứng dehydro hóa đóng vòng của n - heptan được xúc tác bởi Pt/Al₂O₃ vào áp suất riêng phần hydro (hình 5).

Khi không có hydro thì không xảy ra phản ứng vì bề mặt kim loại bị che phủ bởi cốc khi tăng áp suất hydro, bề mặt kim loại được làm sạch một phần và cả phản ứng dehydro hoá đóng vòng đều xảy ra. Nếu áp suất riêng phần của hydro

vượt quá 10 atm thì có thể loại bỏ cốc hầu như hoàn toàn. Nhưng nếu tăng hơn nữa thì hạn chế vận tốc phản ứng dehydro hóa, áp suất riêng phần cũng ảnh hưởng đến phản ứng isomehoá và dehydroisome hóa.

7



Hình 5: ảnh hưởng của áp suất riêng phần hydro đến vận tốc tương đối của phản ứng hydro hóa đóng vòng của n-heptan trên xúc tác Pt/Al₂O₃. VD: là vận tốc phản ứng ở 471°C, áp suất riêng phần hydro là 5,8 atm.

1.3. Tốc độ nạp liệu:

Tốc độ nạp liệu ảnh hưởng đến quá trình như sau: Khi tăng lưu lượng của nguyên liệu hay giảm lưu lượng xúc tác trong thiết bị phản ứng sẽ làm tăng tốc độ nạp liệu đồng nghĩa với thời gian lưu giảm, điều này sẽ dẫn đến giảm hiệu suất hydro và các hydrocarbon, đặc biệt là hydrocarbon thơm. Điều này có thể giải thích như sau: Khi tăng tốc độ thể tích thì các phản ứng khử hydro của các hydrocarbon parafin nặng, đồng phân hóa các hydrocarbon C₄, C₅ chiếm ưu thế, song các phản ứng đòi hỏi thời gian lớn như dehydro vòng hoá, khử ankyll xảy ra yếu hơn. Tuy nhiên tốc độ nạp liệu riêng sẽ làm tăng hiệu suất thu hydrocarbon thơm song lại gia tăng quá trình tạo cốc. Do đó tính toán tốc độ nạp liệu riêng sao cho hợp lý là một vấn đề cần quan tâm. Trong quá trình reforming xúc tác thì tốc độ nạp liệu riêng thường được duy trì trong khoảng 1,5 giờ⁻¹ (h⁻¹).

1.4. Tỷ lệ hydro/hydrocacbon nguyên liệu:

Quá trình reforming xúc tác xảy ra với sự có mặt của một lượng "dư" hydro. Hydro không những là sản phẩm của phản ứng mà còn được thêm rất nhiều vào hệ phản ứng. Việc thêm hydro vào hệ nhằm hạn chế phản ứng tạo cốc. Người ta chọn tỷ số hydro/nguyên liệu dựa vào thành phần phân đoạn của nguyên liệu, độ khắt khe của quá trình, chất xúc tác hay nói đúng hơn là phụ thuộc vào thời gian làm việc của xúc tác.

2. Chọn các thiết bị chính của quá trình:

Nhìn chung cơ sở chính để lựa chọn thiết bị cho quá trình phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính nguyên liệu. Với quá trình reforming xúc tác thì người ta có thể lựa chọn các thiết bị theo mấy nguyên tắc cơ bản sau :

+ Nếu nguyên liệu có hàm lượng naphten nhỏ khi đó ta chọn áp suất của thiết bị, bội số khí tuần hoàn chứa hydro, nhiệt độ khá cao. Tốc độ nạp liệu thấp .

+ Nếu nguyên liệu có hàm lượng naphten cao thì những thông số trên có thể chọn nhỏ hơn, tốc độ nạp liệu lớn hơn .

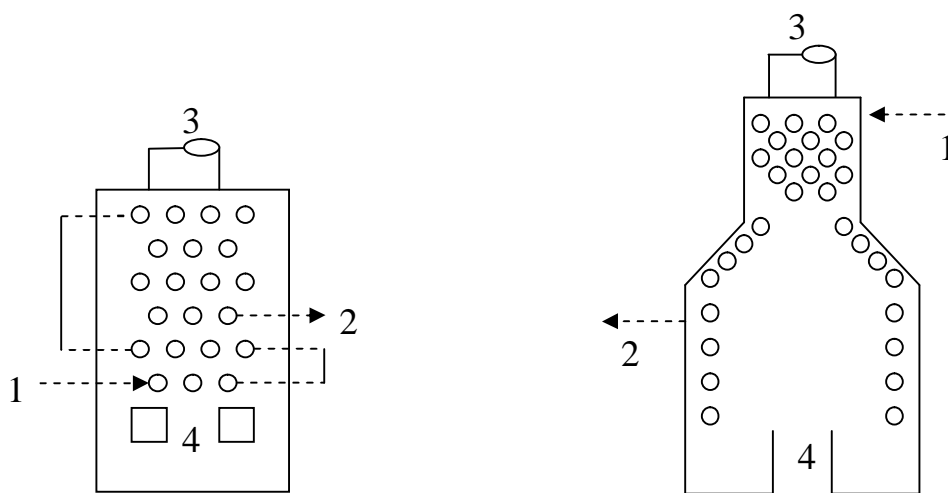
Bên cạnh tính chất của nguyên liệu thì việc lựa chọn các thiết bị còn phụ thuộc vào yêu cầu về sản phẩm và chế độ công nghệ của quá trình. Trong dây chuyền reforming xúc tác thì quan trọng nhất là thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác. Ngoài ra còn có các thiết bị khác như : Thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị làm lạnh, thiết bị ngưng tụ, máy nén, tháp ổn định... Dưới đây là một số thiết bị chủ yếu song cũng chỉ trình bày ở dạng mô tả và đi đến chọn lựa là chính mà không đi sâu vào cấu tạo và tính toán chi tiết.

2.1. Thiết bị phản ứng (lò phản ứng)

Lò phản ứng phổ biến trong dây chuyền reforming với xúc tác cố định thường dùng hai loại : Loại lò phản ứng dọc trục và lò phản ứng xuyên tâm, lò phản ứng dọc trục là loại hình trụ, trong đó khối khí chuyển động qua lớp xúc tác dọc theo hướng trục của lò phản ứng (có thể từ trên xuống hay từ dưới lên). Lò phản ứng xuyên tâm có hướng chuyển động của hơi khí qua xúc tác theo bán kính theo tiết diện cắt ngang lò phản ứng.

Cấu trúc lò phản ứng thường là hình trụ được chế tạo bằng thép đặc biệt để chịu được ăn mòn hydro ở nhiệt độ cao, có chiều dày lớn để chịu áp suất. Loại thiết bị xuyên tâm cũng có cấu trúc hình trụ, vỏ cũng có lớp lót bằng bê tông phun. Nhưng để tạo chuyển động hướng tâm của dòng hơi khí người ta bố trí phía trong thiết bị một cốc hai vỏ hình trụ bằng thép có đục lỗ ở thành, giữa hai

Trong công nghiệp dầu mỏ thì gần như tất cả nhiệt lượng đều được cung cấp bởi các lò gia nhiệt. Tác dụng chủ yếu của lò gia nhiệt là nâng nhiệt độ của nguyên liệu đến nhiệt độ cần thiết. Đó thường là những lò có vỏ chịu nhiệt, cách nhiệt tốt và bền vững. Trong đó người ta đốt trực tiếp nhiên liệu như cặn chân không, phân đoạn khí nhẹ. Ngày nay người ta còn dùng khói lò và dòng điện để gia nhiệt. Trong đa số trường hợp người ta tiến hành đốt nhiên liệu bằng đèn đốt đặt ở phần dưới hay cạnh lò. Trong quá trình reforming xúc tác lò ống có cấu tạo đặc biệt thường được chia thành nhiều buồng tùy theo số bậc của hệ thống thiết bị phản ứng xúc xạ kiểu đứng, có vỏ chịu nhiệt cao. Theo chiều cao của tường bức xạ, bố trí các đèn đốt nhiên liệu, đối diện là các ống dẫn khói của buồng đối lưu, xung quanh thành lò ở phía trong cũng như phía trên có đặt một hệ thống ống dẫn chịu nhiệt để dẫn chất cần đun nóng. Đó là những ống dày đặt song song và nối với nhau ở hai đầu bằng hộp nối vòng. Nhiên liệu khí và không khí được trộn trước trong mỏ đốt hay trộn ngay trong lò tùy theo tính chất cháy của khí đốt. Việc trộn trước làm cho sự cháy xảy ra nhanh hơn và triệt để hơn. Những khí có tốc độ tuyên lan ngọn lửa quá lớn như khí chứa nhiều hydro không được phép trộn trước. Nếu nhiên liệu ở dạng lỏng thì cần được giọt hóa cơ học dưới dạng sương, thường là bằng dòng hơi nước. Trong lò cấp nhiệt kiểu này thì quá trình tuyên nhiệt chủ yếu là nhờ bức xạ và có một phần nhờ dẫn nhiệt. Hệ số tác dụng hữu ích thường vào khoảng $0,6 \div 0,8$ phụ thuộc vào cấu trúc lò và chế độ cháy của nhiên liệu.



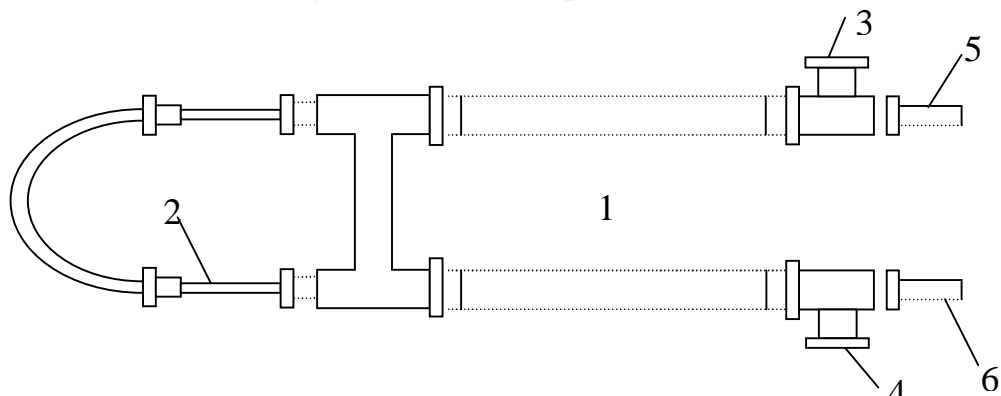
Hình 6.

1. Vào, 2. Ra
3. ống khói
4. Đèn đốt

1. Vào, 2. Ra
3. ống khói
4. Đèn đốt

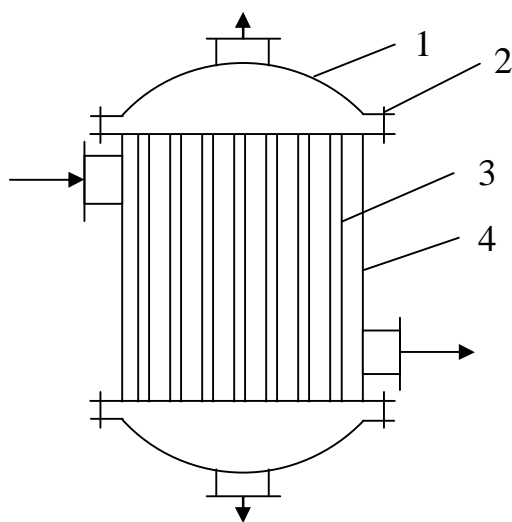
2.3. Thiết bị trao đổi nhiệt

Theo nghĩa hẹp thì thiết bị trao đổi nhiệt là thiết bị mà trong đó có hai dòng chất lưu (khí, lỏng) có nhiệt độ khác nhau trao đổi nhiệt với nhau bằng sự tiếp xúc gián tiếp thông qua bề mặt trao đổi nhiệt. Có hai kiểu cấu tạo cơ bản là kiểu ống lồng ống và kiểu ống chùm. Các ống thường có dạng chữ U nối tiếp hay song song. Chúng được đỡ trên hai tấm kim loại theo một thứ tự sắp xếp nhất định. Khi làm việc thì một dòng chất lưu di chuyển ở trong ống, còn dòng kia di chuyển ở ngoài ống (trong kiểu ống lồng ống) hay ở trong bình (kiểu ống chùm). Hai dòng đó có thể di chuyển cùng chiều hay ngược chiều, nhìn chung sự trao đổi nhiệt theo kiểu ngược chiều hiệu quả hơn.



- | | | |
|--------------|--------------|--------|
| 1. Ống ngoài | 2. Ống trong | 3. Vào |
| 4. Ra | 5. Vào | 6. Ra |

Hình 7. Mô hình thiết bị trao đổi nhiệt loại ống lồng ống



- | | |
|-----------------------|--------------|
| 1. Nắp | 2. Bích ghép |
| 3. Ống trao đổi nhiệt | 4. Vỏ bình |

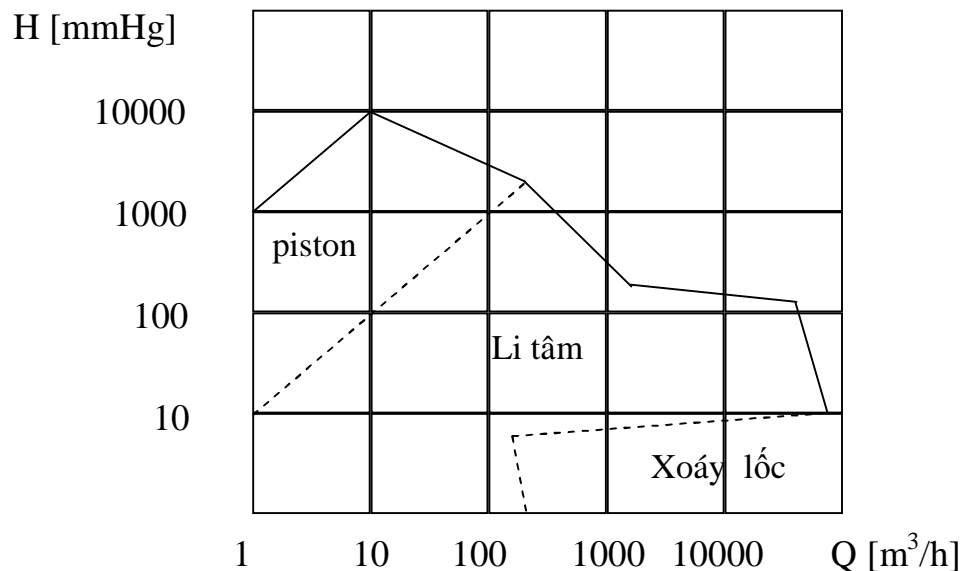
Hình 8. Mô hình thiết bị trao đổi nhiệt loại ống chùm

Trao đổi nhiệt là một biện pháp rất hiệu quả để tiết kiệm nhiệt vì chi phí nhiệt chiếm từ 1/2 đến 2/3 chi phí lọc dầu .

2.4. Máy bơm

Bơm là máy thủy lực dùng để vận chuyển và tuyến năng lượng cho chất lỏng. Trong công nghiệp chế biến dầu thì bơm được sử dụng rất rộng rãi. Sử dụng loại bơm nào là do yêu cầu kỹ thuật (năng suất, hiệu suất, công suất) và yêu cầu kinh tế (rẻ tiền, làm việc an toàn)... Ngoài ra chế độ vận hành của dây chuyền (các thông số) cũng là căn cứ để chọn bơm. Lý do là sự vận hành cũng như năng suất của bơm phụ thuộc rất nhiều vào các yếu tố như: áp suất, nhiệt độ... Đối với quá trình reforming xúc tác thì chất lỏng cần vận chuyển có độ nhớt nhỏ, sạch. Lưu lượng và áp suất yêu cầu không lớn lắm, kết hợp với một số yếu tố khác ta chọn bơm ty tâm.

Tất nhiên người ta cũng có thể sử dụng cả những loại bơm khác như bơm piston, bơm xoáy lốc... Dưới đây là biểu đồ cho biết vùng áp dụng các loại bơm.



Hình (18): Vùng áp dụng các loại bơm khác nhau.

Bơm ly tâm có nhiều ưu điểm so với các loại bơm khác như :

- + Cung cấp đều .
- + Chạy nhanh (có thể nối trực tiếp với động cơ) .
- + Thiết bị đơn giản, có thể bơm các chất lỏng không sạch .

Nhìn chung bơm ly tâm được dùng trong phạm vi áp suất từ trung bình trở xuống và năng suất trung bình trở lên .

3.Các công nghệ reforming điển hình trên thế giới

Có thể thấy một hệ thống các công nghệ reforming trên thế giới hiện nay rất đa dạng và phong phú. Có thể thống kê các hãng nổi tiếng, đi đầu trong lĩnh vực này thông qua bảng...

Phương pháp tái sinh xúc tác của quá trình reforming xúc tác thường được chia làm 3 loại: Thiết bị bán tái sinh (xúc tác cố định), thiết bị tái sinh tuần hoàn (có lắp đặt 1 thiết bị phản ứng phụ) và thiết bị lớp xúc tác chuyển động.

ở đây vấn đề cơ bản trong thiết kế thiết bị xúc tác là sự cân bằng nhiệt. Những phản ứng tạo ra những sản phẩm thơm thu nhiệt rất mạnh. Mặc dù những phản ứng này được bù lại bởi phản ứng tỏa nhiệt hydrocracking, vẫn cần phải cung cấp một lượng lớn nhiệt vào vùng phản ứng. Trong thiết bị lớp xúc tác cố định, nhiệt được cung cấp bởi việc sử dụng một số thiết bị nối tiếp và gia nhiệt bổ xung lại ở giữa những phản ứng. Vì những hợp chất có khả năng phản ứng cao lại phản ứng đầu tiên nên độ giảm nhiệt độ lớn xảy ra ở thiết bị đầu tiên. Mỗi thiết bị tiếp theo có độ giảm nhiệt độ thấp hơn thiết bị trước nhằm đảm bảo hiệu suất nhưng không lãng phí xúc tác và công suất thiết bị.

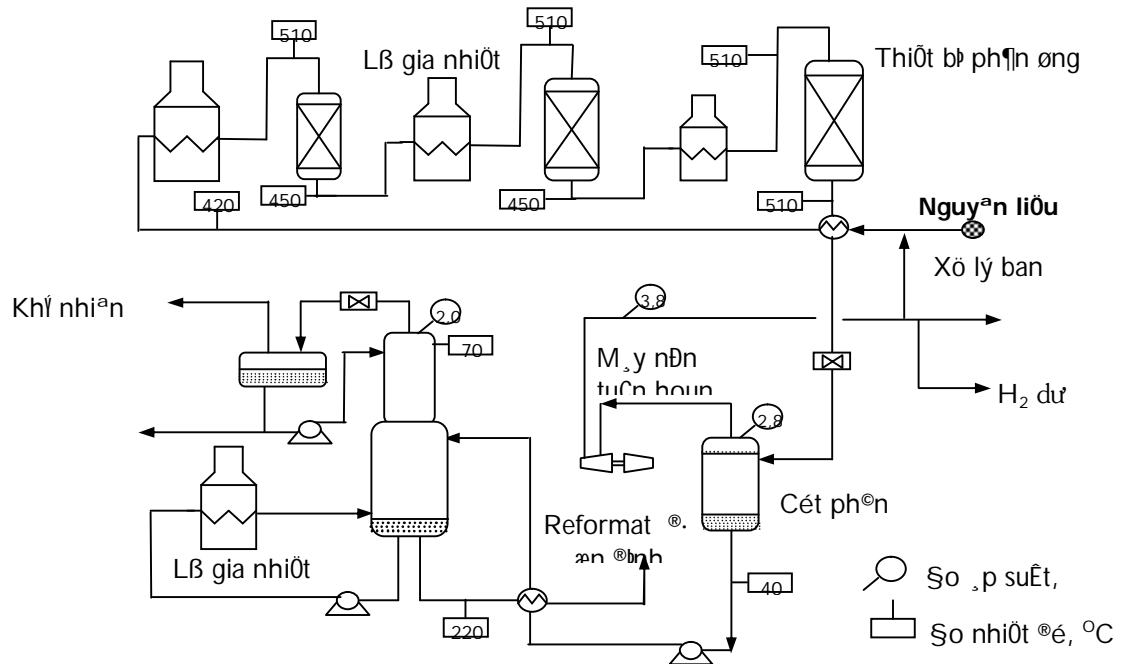
Bảng II.3. Các hãng đi đầu trong quá trình cải tiến reforming xúc tác

| Tên quá trình | Hãng thiết kế | Loại thiết bị phản ứng | Loại xúc tác | Loại lò tái sinh |
|---------------|---------------|------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------|
| Platforming | UOP | Xúc tác cố định | R ₁₁ - R ₁₂ Pt = 0,375 ÷ 0,75 | Tái sinh gián đoạn |
| Powerforming | EXXON | Xúc tác cố định | KX, RO, BO (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| IFP reforming | IFP | Xúc tác cố định | RG 400 Pt (0,2 - 0,6) | Tái sinh gián đoạn |
| Magnaforming | Engelhard | Xúc tác cố định | RD.150 (pt = 0,6); E500 | Tái sinh gián đoạn |

| | | | | |
|------------------|-----|-------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Rehniforming | CRC | Xúc tác cố định | FC (pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| CCR plat-forming | UOP | Xúc tác chuyển động, thiết bị phản ứng chồng lên nhau | R16 : 20 pt, Re | Tái sinh liên tục |
| Aromizing | IFP | Xúc tác chuyển động, thiết bị phản ứng chồng lên nhau | Pt, Re | Tái sinh liên tục |

Trong quá trình reforming xúc tác chuyển động, nhiệt được cung cấp bởi dòng khí tuần hoàn. Trong hydroforming pha lỏng, dòng khí tuần hoàn được đưa vào đáy của thiết bị và đi qua lớp xúc tác tầng sôi. Do sự trộn nhanh chóng của xúc tác, nhiệt độ của lớp xúc tác có thể coi là không đổi. Trong xúc tác chuyển động không có sự trộn của xúc tác, do đó dòng khí tuần hoàn nóng được đưa vào tại một số điểm trong lớp xúc tác. Xúc tác được đốt nóng khi nó đi qua mỗi điểm. Giữa các điểm nhiệt độ của xúc tác giảm do tác dụng của những phản ứng thu nhiệt.

Một hệ thống reforming khá phổ biến hiện nay là **hệ thống bán tái sinh**: nguyên liệu được sử lý trước khi đi qua bộ phận trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm, nguyên liệu kết hợp với dòng khí tuần hoàn đi vào thiết bị cấp nhiệt để tăng nhiệt độ lên khoảng $900 \div 980^{\circ}\text{F}$. Sau đó nguyên liệu đi vào thiết bị phản ứng. Các lò nung ở giữa các thiết bị để bù lại sự mất mát nhiệt do các phản ứng thu nhiệt. Sản phẩm sau khi trao đổi nhiệt với nguyên liệu được đi vào một máy sấy chân không. Tại đây, sản phẩm lỏng được lấy ra ở đáy còn phần ở đỉnh được phân chia thành sản phẩm hydro và khí tuần hoàn. Sản phẩm lỏng được đưa đi ổn định để loại bỏ phần nhẹ. Thiết bị này ngừng làm việc theo chu kỳ để tái sinh xúc tác. Thời gian giữa hai lần tái sinh ít nhất là 6 tháng. áp suất trong thiết bị thường là từ $500 \div 550$ psi (áp suất cao). Với thiết bị này, trị số octan lớn nhất của sản phẩm chỉ đạt khoảng $\text{RON} = 100$.



Hình II.7. Sơ đồ công nghệ reforming bán tái sinh xúc tác

Hệ thống tuần hoàn: hệ thống này khác hệ thống bán tái sinh ở chỗ nó có thêm một số thiết bị phản ứng dự trữ và một hệ thống đường ống nữa để xúc tác trong một thiết bị có thể tái sinh trong khi các thiết bị kia vẫn làm việc. Thiết bị này có thể thay thế cho bất kỳ thiết bị nào trong hệ thống. Ưu điểm của quá trình này là áp suất thiết bị thấp nên có thể đạt được hiệu suất sản phẩm và trị số octan cao (RON trên 100). Cốc ở thiết bị cuối cùng thường nhiều hơn ở các thiết bị trước vì nhiệt độ trung bình cao hơn do vậy nó thường được thay thế thường xuyên hơn. Do hệ thống này làm việc ở áp suất thấp hơn (200 ÷ 400 psi) và điều kiện khắc nghiệt hơn thiết bị phân tái sinh nên việc tái sinh từng thiết bị được tiến hành thường xuyên và do đó hiệu suất sản phẩm cao hơn trong hệ thống bán tái sinh.

Hệ thống lớp xúc tác chuyển động: trong hệ thống này, thiết bị thường được đặt chồng lên nhau từ thiết bị cuối cùng (thiết bị A) được đặt bên cạnh đường đi của nguyên liệu cũng giống trường hợp khác. Nguyên liệu cũng được nung nóng bằng trao đổi nhiệt. Thiết bị phản ứng là loại thiết bị chảy xuyên tâm, xúc tác chuyển động chậm tại thiết bị đầu tiên ở đỉnh đến thiết bị ở đáy. Xúc tác đã bị cốc lắng đọng được đưa tới bộ phận tái sinh. Xúc tác cũng được đi vào thiết bị A.

Một loại khác ít phổ biến hơn là các thiết bị phản ứng đặc riêng như bán tái sinh. Xúc tác đã bị lắng cốc được tách ra ở thiết bị cuối cùng và đưa đi tái sinh. Xúc tác mới và xúc tác đã tái sinh được đưa vào đỉnh của thiết bị đầu tiên để duy trì lượng xúc tác không đổi.

Vì hệ thống này hạn chế sự tạo cốc trên xúc tác nên nó có thể làm việc ở áp suất thấp 100 psi hoặc điều kiện khắc nghiệt hơn.

Sự mất mát hiệu suất sản phẩm có thể hạn chế tối đa nếu chọn được tỷ lệ tuần hoàn xúc tác thích hợp.

Hệ thống xúc tác tầng sôi: Hệ thống này gồm những thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh đặt nối tiếp nhau. Hệ thống làm việc ở áp suất 200 ÷ 300 psi nhiệt độ 900F. Để duy trì nhiệt độ này khí tuần hoàn phải được đun nóng đến nhiệt độ 1200F (nhiệt độ nguyên liệu nhỏ hơn 1100F để giảm cracking nhiệt). Những đường ống xoắn làm nguội được lắp trong thiết bị tái sinh để làm giảm sự quá nhiệt do đốt cháy và giãn nhiệt độ ở 1100F xúc tác có thể được tuần hoàn với tỷ lệ 1 pound/pound nguyên liệu.

Nếu tỷ lệ tuần hoàn cao hơn, nhiệt đốt cháy sẽ có thể truyền sang thiết bị phản ứng và đường ống làm sạch có thể loại bỏ. Tuy nhiên, nếu tăng tỷ lệ tuần hoàn yêu cầu nén khó trong thiết bị tái sinh sẽ tăng vì modipden trong xúc tác tuần hoàn sẽ bị khử trong thiết bị phản ứng và bị oxy hóa lại trong thiết bị tái sinh.

Một phương pháp được sử dụng để truyền tất cả nhiệt tái sinh mà không làm tăng lượng không khí. Theo phương pháp này, một vật liệu trơ chưa tinh chế được tuần hoàn giữa thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh với tỷ lệ phụ thuộc vào tỷ lệ tuần hoàn xúc tác.

Các hệ thống kết hợp: trị số octan của một quá trình reforming có thể được nâng cao bằng cách sử dụng những phương pháp chiết, hấp thụ hoặc cracking nhiệt phụ trợ. Sự kết hợp giữa quá trình platforming và chiết gọi là reforming, trong khi sự kết hợp giữa hấp thụ hoặc reforming nhiệt với họ Uareforming gọi là iso - plus.

Có rất nhiều quá trình reforming khác nhau do các công ty khác nhau đưa ra. Điều kiện hoạt động của một số quá trình được đưa ra trong bảng.

Bảng II.4. Điều kiện hoạt động của một số quá trình reforming

| Xúc tác | Hydroformi ng | Platformin g | Xúc tác pt | |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | Tái sinh gián đoạn | Tái sinh tuần hoàn |
| Thành phần xúc tác trên chất mang Al ₂ O ₃ | 10% MnO ₃ | Pt + halogen | 0,5% Pt | Pt |

| Phản ứng | | | | |
|----------------------------------|-----------|-----------|----------------|-----------------|
| T, °F | 890 ÷ 940 | 850 ÷ 960 | 875 ÷ 950 | 850 ÷ 950 |
| P, psi | 100 ÷ 300 | 200 ÷ 700 | 200 ÷ 600 | 200 ÷ 400 |
| WHSP, pound/pound | 0,3 ÷ 1 | 1 ÷ 4 | 1 ÷ 5 | 1 ÷ 5 |
| Tái sinh | | | | |
| Loại | Riêng | Không | Gián đoạn | Tuần hoàn |
| T, °F | 1100 | | 1050 | |
| P, Psi | 200 | | 250 ÷ 300 | |
| Thời gian giữa 2 lần tái sinh | Liên tục | Vài năm | 2 ÷ 5 tháng | 7,5 bbT (1b) |

1. Dây chuyền reforming với lớp xúc tác cố định

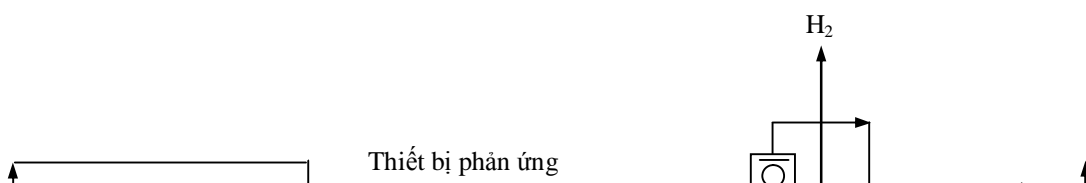
Trong công nghệ chế biến dầu, quá trình reforming với lớp xúc tác cố định vẫn còn phổ biến. ở đây điều kiện tiến hành quá trình được chọn để đảm bảo thời gian giữa các lần tái sinh lớn (thường trên 6 tháng đến một năm). Quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả reactor đối với hệ thống không có các thiết bị dự trữ.

- Hệ thống trong đó quá trình Reforming xúc tác thực hiện phần tái sinh xúc tác được tiến hành định kì ngay trong thiết bị phản ứng. Loại hệ thống này có thể chia thành hai nhóm:

- Nhóm 1: Các hệ thống trong quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả các thiết bị phản ứng. Hệ thống này được tiến hành ở chế độ cứng vừa phải. Chu kì làm việc của xúc tác kéo dài trong nhiều tháng (có thể 4 đến 8 tháng). Thuộc nhóm này có thể kể đến công nghệ của các nước Liên Xô (cũ) và Mỹ như quá trình Katforming và quá trình Gudri-forming.

- Nhóm 2: Các hệ thống trong đó quá trình tái sinh xúc tác được thực hiện trong một thiết bị phản ứng dự trữ. Nó cho phép không cần dừng toàn bộ hệ thống reforming để tái sinh xúc tác, tuy nhiên hệ thống lại phức tạp hơn về mặt công nghệ. Hệ thống loại này tiến hành ở chế độ cứng và chu kì làm việc của xúc tác ngắn.

Tiêu biểu cho nhóm này là công nghệ Ultraforming và Platforming



Hình II.8. Công nghệ reforming với lớp xúc tác cố định UOP Platforming[22]

Nguyên tắc hoạt động:

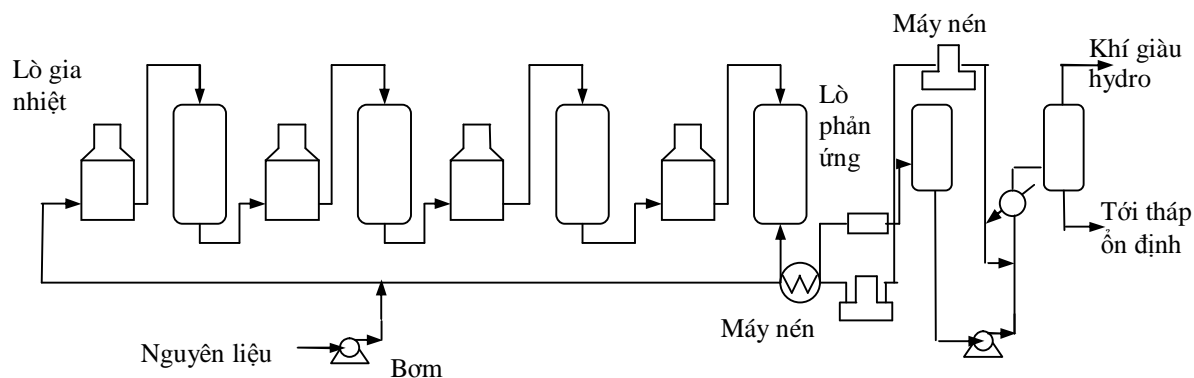
Nguyên liệu là phân đoạn naphta đã được sấy khô và làm sạch từ bộ phận hydro hoá làm sạch được trộn với khí hydro từ máy nén sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt và được nạp nối tiếp vào lò đốt nóng và các reactor theo thứ tự từ 1 đến 3 (ngày nay thường dùng đến lò thứ 4). Sản phẩm ra khỏi lò sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được nạp tiếp vào thiết bị đốt nóng và thiết bị làm sạch. Sau đó qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm sẽ giữ ở nhiệt độ 38⁰C. Khí không ngưng sẽ được tách ra ở thiết bị tách khí. Phần lớn khí này được máy nén và tiếp tục tuần hoàn lại.

Phần còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí và sử dụng H₂ sau tách cho các quá trình khác, ví dụ cho hydro hoá làm sạch.

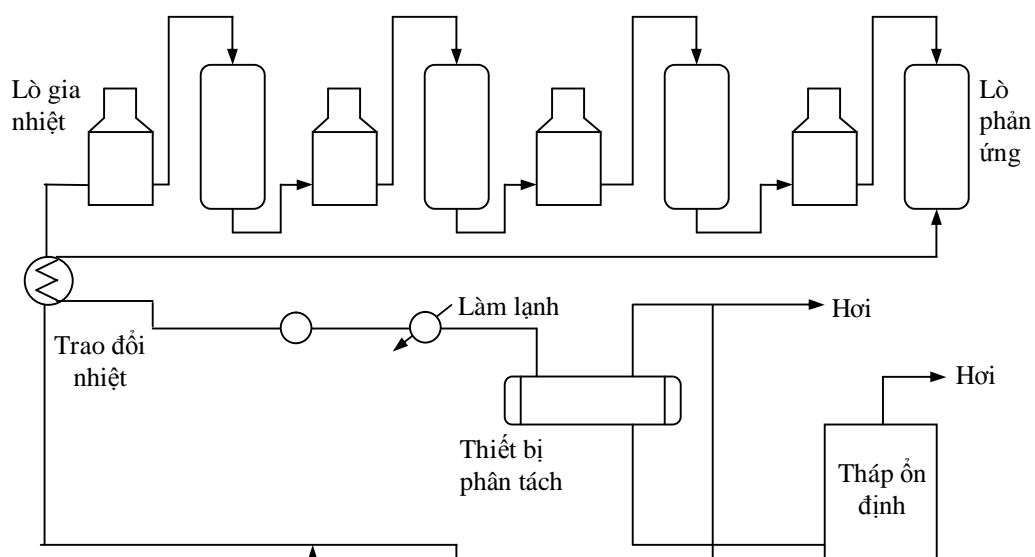
Sản phẩm đáy của thiết bị tách được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt với sản phẩm nóng của đáy cột. Sản phẩm đỉnh của cột được dẫn sang thiết bị ngưng tụ. Hơi sẽ được tách khỏi dây chuyền. Sản phẩm lỏng được hồi lưu bằng bơm. Xăng reforming ổn định ở đây được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi qua thiết bị làm sạch, sau đó đi vào bể chứa.

Bảng II.5. Các dây chuyền xúc tác cố định thường dùng trong công nghiệp.

| Tên quá trình | Hãng thiết kế | Loại xúc tác |
|---------------|---------------|------------------------|
| Platforming | UOP | R11-R12:Pt =0.375÷0.75 |
| Powerforming | Exxon | RX, Ro, Bo(Pt,Re) |
| IFP Reforming | IFP | RG 400Pt (0.2÷0.6) |
| Magnaform-ing | Engelhard | RD.150(Pt=0.6)E500 |
| Reniforming | CRC | F(Pt, Re) |



Hình II.9. Sơ đồ công nghệ xúc tác cố định Dualforming



Hình II.10. Sơ đồ công nghệ xúc tác cố định Magnaforming

• Tái sinh xúc tác :

Đối với hệ thống công nghệ tái sinh đồng thời tất cả là phản ứng thì các bước tiến hành như sau :

Đầu tiên ngừng bơm nguyên liệu, cho thiết bị phản ứng hydrocracking ngừng hoạt động song vẫn tiếp tục bơm khí để đuổi hết các hydrocarbon đồng thời giảm dần nhiên liệu đốt lò sau đó ngừng hẳn. Nhiệt độ hạ xuống 200°C thì ngừng bơm khí hydro, thải hết khí hydro bằng cách hút chân không. Thổi và thải khí trơ sau đó bơm khí trơ đến áp suất khoảng 10 atm, đun nóng thiết bị phản ứng từ từ, khi nhiệt độ vào khoảng 250°C thì bơm không khí vào sao cho lượng oxy vào khoảng 0,5% thể tích và tăng từ từ cho đến 2% thể tích thì kết thúc. Khi cốc đã cháy hết, nhiệt độ vào khoảng 400°C , giữ nhiệt độ trong lò không quá 500°C sau đó làm lạnh, thổi khí trơ qua và cuối cùng thổi khí chứa hydro qua. Bắt đầu khởi động lại hệ thống để làm việc. Khi sơ đồ công nghệ có sử dụng lò dự trữ thì việc tái sinh không làm gián đoạn thời gian làm việc và chỉ đơn giản là chuyển đường dẫn nguyên liệu sang lò phản ứng làm việc thế, quá trình tái sinh đối với lò phản ứng đã làm việc tương tự như đã trình bày ở trên.

2. Dây chuyền reforming với lớp xúc tác chuyển động

Vào những năm 1970, một cải tiến nổi bật về quá trình reforming xúc tác ra đời đó là quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và IFP gọi là quá trình CCR. Đến năm 1996, hãng UOP đã xây dựng được 139 nhà máy CCR, còn IFP có 48 nhà máy CCR.

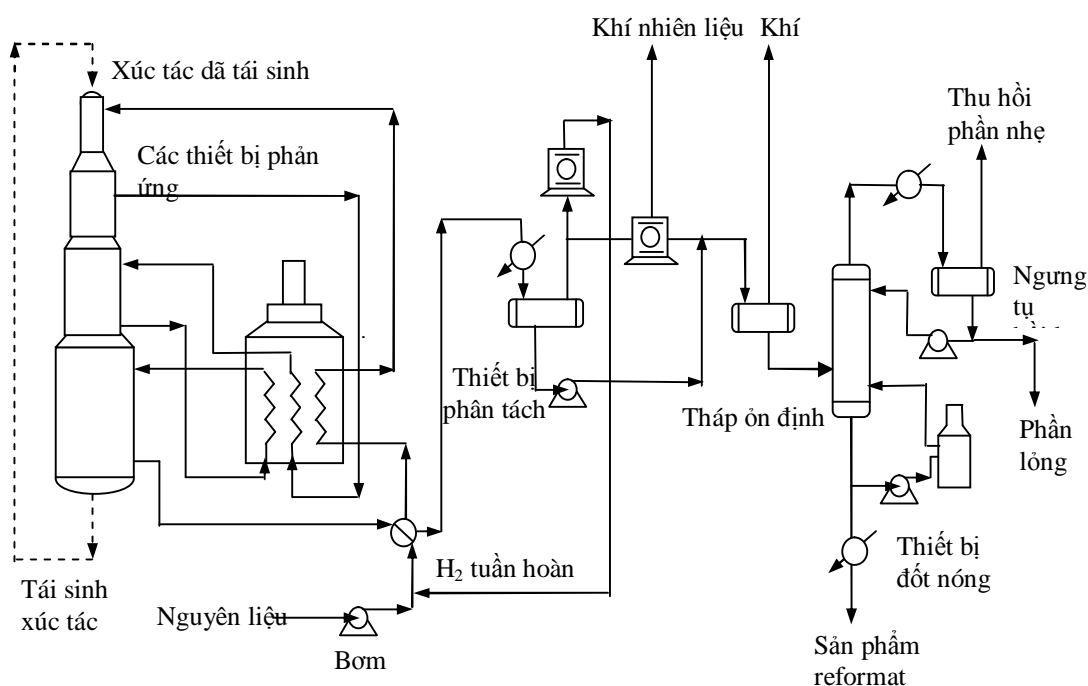
Những số liệu sau đây của hãng UOP sẽ minh họa cho tính ưu việt của công nghệ CCR tái sinh xúc tác liên tục.

Đặc biệt của dây chuyền này là các lò phản ứng chồng lên nhau thành một khối. Xúc tác chuyển động tự chảy từ reator trên cùng xuống reator cuối cùng, sau đó xúc tác đã làm việc được chuyển sang thiết bị tái sinh để khôi phục lại hoạt tính rồi nạp trở lại reator thứ nhất rồi tạo thành chu kỳ lớn.

Trong các hệ thống này quá trình tái sinh xúc tác được thực hiện trong một thiết bị tái sinh riêng. Đây là hệ thống reforming xúc tác hiện đại nhất xuất hiện ở Mỹ năm 1971. Trong các hệ thống này, các thiết bị phản ứng được bố

chồng lên nhau làm thành một cơ cấu chung nhất. Xúc tác đi từ thiết bị thứ nhất xuống thiết bị phản ứng thứ 2 rồi từ thiết bị thứ 2 xuống thiết bị thứ 3, 4 và cuối cùng xúc tác được đưa sang thiết bị tái sinh. Sau khi xúc tác đã tái sinh nó lại được đưa trở về thiết bị phản ứng thứ nhất. Như vậy quá trình Reforming xúc tác được thực hiện liên tục. Nhờ lấy ra liên tục một phần xúc tác để tái sinh lên có thể duy trì mức độ hoạt tính trung bình của chất xúc tác cao hơn và ổn định hơn so với hệ thống với lớp xúc tác cố định. Do vậy mà áp suất và bội số tuần hoàn khí chứa hydro có thể giảm xuống tương ứng $3,5 \div 12$ at và $400 \div 500\text{m}^3/\text{m}^3$.

Việc giảm được áp suất có ảnh hưởng tốt đến quá trình, tăng được hiệu suất, tăng nồng độ hydro trong khí chứa hydro.



Hình II.11. Sơ đồ công nghệ reforming xúc tác chuyển động tái sinh liên tục CCR Platforming của hãng UOP [22]

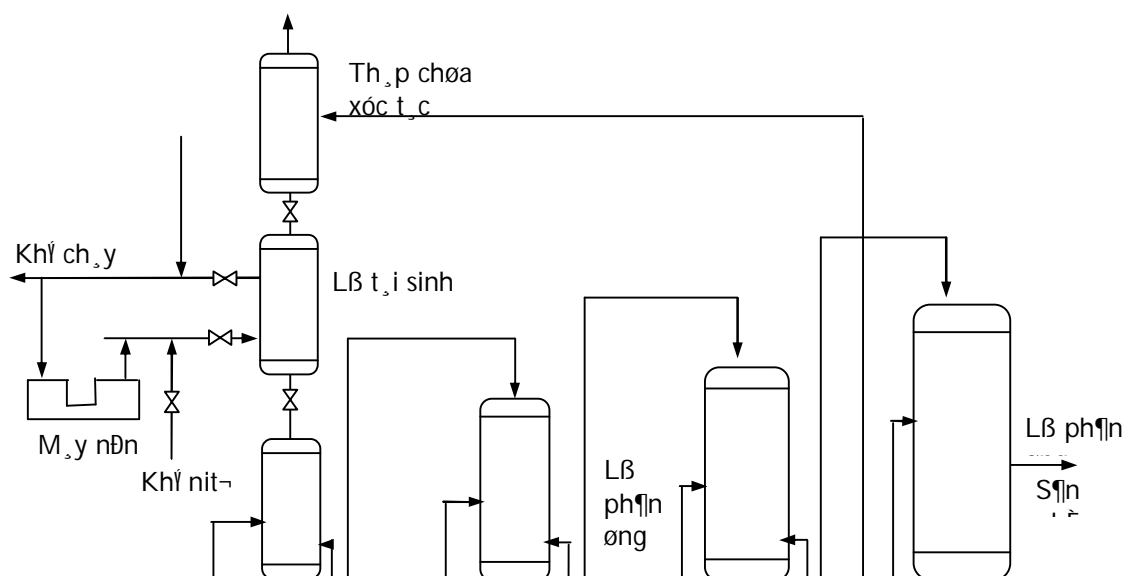
• Nguyên lý hoạt động :

Nguyên liệu trộn với khí hydro tuần hoàn được đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng ($520\text{--}530^{\circ}\text{C}$) trong các thiết bị trao đổi nhiệt và bộ phận thứ nhất của lò ống rồi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ nhất ở trên cùng. Sau khi tiếp xúc với xúc tác, nguyên liệu bị biến đổi tùy thuộc vào các điều kiện công nghệ của quá trình. Khối thiết bị phản ứng gồm bốn thiết bị chồng lên nhau theo trục thẳng đứng, kích thước tăng dần từ trên xuống dưới và đều là kiểu xuyên tâm. Trong mỗi reator có thiết bị riêng về ống dẫn xúc tác, bộ phận phân phối, bộ phận cách ly và các thiết bị khác sao cho phù hợp với quá trình chuyển động của xúc tác và các phản ứng hoá học xảy ra.

Lượng xúc tác chứa trong reator rất khác nhau, reator thứ nhất chỉ chứa 10÷20% lượng xúc tác và reator cuối chứa khoảng 50% khối lượng xúc tác. Xúc tác đã làm việc được chuyển sang lò tái sinh xúc tác, hỗn hợp khí phản ứng đi ra khỏi reator thứ nhất được qua lò đốt nâng lại đến nhiệt độ phản ứng rồi được nạp ngay vào reator thứ hai, cứ như vậy cho đến reator thứ 4. Sau reator thứ 4, hơi khí sản phẩm được ngưng tụ và làm lạnh tiếp trước khi chuyển sang bộ phận phân tách sản phẩm. ở thiết bị tách, sản phẩm được chia thành hydrocarbon lỏng ngưng tụ và hơi khí giàu hydro. Phần lớn khí này được quay lại reator nhờ máy nén khí tuần hoàn, phần khí còn lại được trộn với bộ phận tái tiếp xúc rồi đi ra cột ổn định sản phẩm.

Công nghệ của IFP được xây dựng ở Pháp vào năm 1973 [14,18]. ở sơ đồ dây chuyền có bốn thiết bị phản ứng, sắp xếp theo một dãy. ở trong thiết bị phản ứng có hệ thống nhiều lưới để tuần hoàn đều xúc tác. Số van nằm trong phần tiếp xúc đều với xúc tác phải ít nhất. Trên ống dẫn chứa xúc tác phải bố trí van tự động.

Sơ đồ này làm việc với điều kiện áp suất 1,4at (thậm chí 1,0519 at). Xúc tác chứa 0,35 và 0,5 % khối lượng Pt. Và ở sơ đồ này nhận được xăng có trị số octan 100÷105. Khi dùng xúc tác RG-451 và dùng nguyên liệu phân đoạn 70-154⁰C, tỷ trọng 736 kg/m³ thì thu được sản phẩm có thành phần hydrocarbon như sau: parafin 51%, naphten 43% và thơm 6% theo thể tích. Tỷ lệ mol H₂/RH là 6/1. Tốc độ nạp nguyên liệu là 2,5/h.



Hình II.14. Công nghệ reforming xúc tác của IFP

Bảng II.6. ảnh hưởng áp suất làm việc lên các chỉ tiêu của quá trình

| | áp suất, MPa | | | |
|----------------------------------------------------------|--------------|------|-----|-------|
| | 3,2 | 2,5 | 1,8 | 1÷1,1 |
| Hiệu suất, % khối lượng: | | | | |
| -Xăng đã khử butan (C ₅ +>C ₅) | 81,2,2 | 83,4 | 84 | 86 |
| -Hydro | 6 | | | |
| | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 3 |
| Thời gian của chu kỳ đầu: | | | | |
| Tên (tháng) | 14 | 12 | 9,5 | 5 |
| Hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn, % thể tích | | | | |
| | 80 | 83 | 86 | 87 |

3. Các công nghệ Newreforming

Nguyên liệu tốt của quá trình reforming truyền thống là phân đoạn naphta nặng từ dầu thô. Trải qua quá trình phát triển, các nhà công nghệ đã thiết lập một quá trình reforming hoàn toàn mới, nhằm biến đổi chọn lọc phân khí hoá lỏng thành các cấu tử cao octan pha trộn vào xăng cho chất lượng cao hơn. Quá trình này đã giải quyết được phân naphta nhẹ thừa do trị số octan của nó quá thấp, không thể sử dụng để pha trộn vào xăng. Từ năm 1997, quá trình reforming ra đời đã tạo điều kiện cho một loạt nhà máy newreforming trên thế giới.

IV.1. Cơ sở của quá trình newreforming

Các phản ứng chính xảy ra trong quá trình Newreforming:

- Dehydro hoá parafin tạo olefin
- Oligome hoá olefin để tạo thành dime và trime
- Vòng hoá dime và trime
- Dehydro hoá hợp chất vòng tạo hydrocacbon thơm
- Ngoài các phản ứng như trên còn có các phản ứng phụ như hydrocracking tạo metan, etan và ngưng tụ tạo cốc trên xúc tác.

Xúc tác cho quá trình Newreforming là zeolit. Zeolit có tính chọn lọc cho quá trình vòng hoá. Chính tính chất này làm hạn chế kích thước phân tử của các sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chính là các hydrocacbon thơm một vòng. Tuy có ưu điểm là tận dụng được nguồn nguyên liệu nhưng cũng phải thấy rằng quá trình Newreforming xúc tác chọn cốc bám trên bề mặt xúc tác nhiều hơn. Do vậy, việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ tái sinh xúc tác liên tục CCR hay dùng lò dự trữ.

IV.2. Các quá trình Newreforming

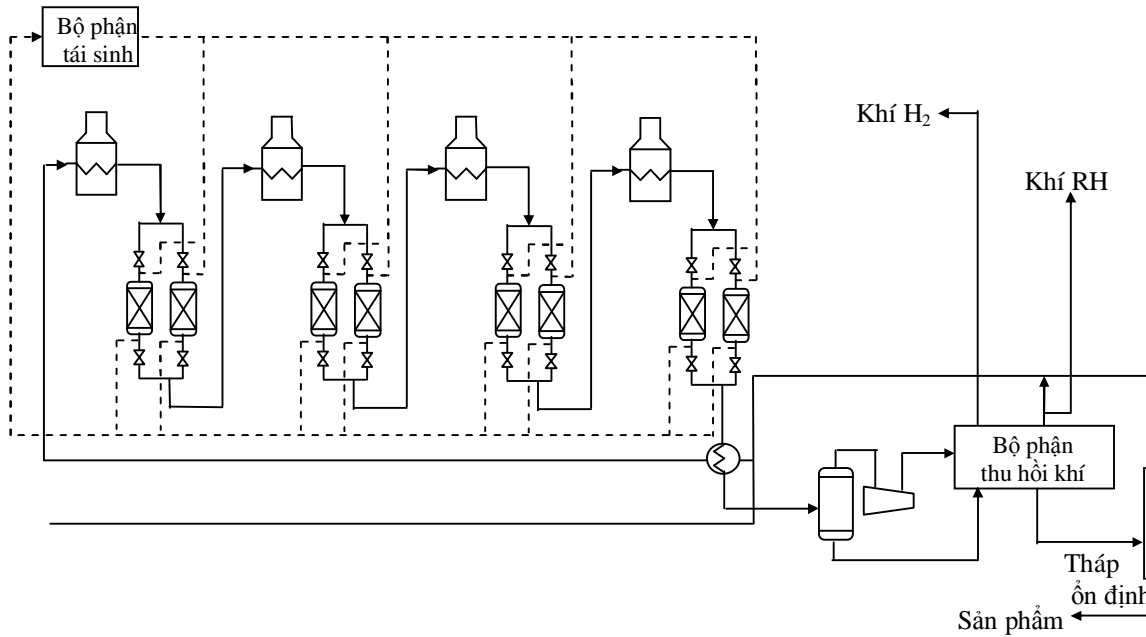
Quá trình Newreforming được phát triển đầu tiên do hãng UOP. Sau đó công nghệ này dần được cải thiện và áp dụng trên nhiều nước như Mỹ, Nhật Bản, Ả-rập...

Bảng II.7. Các quá trình Newreforming trên thế giới

| Quá trình | Hãng thiết kế | Nguyên liệu |
|------------------|----------------------|---------------------------------|
| Cyclar | BP/UOP | LPG |
| Z-Former | Mitsubisi / Chiyoda | LPG, Naphta nhẹ |
| Aromax | CRC | Naphta nhẹ |
| Aroforming | IFP | Naphta nhẹ |
| Mz forming | Mobil | Naphta nhẹ, naphta nhiều olefin |

Trong các quá trình trên phải kể đến quá trình Z-former, xúc tác zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý tuyệt vời, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất rất cao.

Sơ đồ quá trình Z-Forming như sau.



Hình II.15. Sơ đồ quá trình Z-Former

Dây chuyền gồm bộ phận lò phản ứng và bộ phận tách sản phẩm khí-lỏng. Có bốn lò phản ứng nối tiếp nhau. Mỗi lò phản ứng lại có bộ phận lọc dự trữ để đốt cốc trên xúc tác khi tái sinh.

PHẦN TÍNH TOÁN

1. Nhiệm vụ tính toán:

Sơ đồ công nghệ chọn gồm 3 lò phản ứng nối tiếp nhau. Tái sinh xúc tác cố định. Để tính toán được đầy đủ các lò phản ứng là một vấn đề không đơn giản. Vì thời gian có hạn nên ta chỉ tính toán cho thiết bị phản ứng (lò phản ứng) và

cũng chỉ tính toán những vấn đề cơ bản như cân bằng vật chất, cân bằng nhiệt lượng, kích thước cơ bản của phản ứng .

1.1 Cơ sở của quá trình tính toán .

Những tính toán lò phản ứng dựa trên các số liệu ban đầu đã cho như công suất, đặc tính của nguyên liệu. Ngoài ra còn có một số thông số chọn theo tài liệu .

* Trình tự tính toán :

1.1.1. Chọn thông số ban đầu .

- áp suất đầu vào của mỗi lò phản ứng .
- Nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn của đầu vào ở mỗi lò phản ứng .
- Tốc độ nạp liệu .
- Tỷ số hydro / hydrocacbon (mol) .

1.1.2. Tính toán cho các lò phản ứng :

- Tính toán cân bằng vật chất .
 - + Xác định tốc độ chuyển hóa hydrocacbon naphten thành parafin.
 - + Xác định hằng số cân bằng của phản ứng trên .
 - + Tính toán độ thay đổi hàm lượng hydrocacbon và parafin do phản ứng này .
 - + Xác định hằng số tốc độ của phản ứng loại hydro của hydrocacbon naphten thành hydrocacbon thơm .
 - + Xác định hằng số cân bằng hóa học của phản ứng loại hydrocacbon .
 - + Tính toán độ giảm lượng hydrocacbon naphten do phản ứng loại hydro .
 - + Tính toán cân bằng vật chất cho toàn lò phản ứng .
- * Xác định thành phần khí tuần hoàn của hỗn hợp ở cửa ra của lò phản ứng .
 - Thiết lập cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng, từ đó tính toán nhiệt độ của hỗn hợp khí ở cửa ra của lò phản ứng. Độ giảm nhiệt độ trong lò phản ứng .
 - Chọn và tính kích thước của lò .

1.2. Những số liệu cần thiết cho trước và cần xác định .

- Năng suất : 1.000.000 tấn/năm .
- Nhiệt độ : 753K ÷ 803k .
- Tốc độ thể tích : 1,5h⁻¹ .
- áp suất at : 40 ÷ 45 at
- Thời gian làm việc xúc tác 1 năm
- Lượng cốc bám trên xúc tác (% trọng lượng) : 3 ÷ 5%
- Nguyên liệu có những đặc tính sau :

Bảng 8: đặc tính của nguyên liệu (dầu Bạch Hổ):

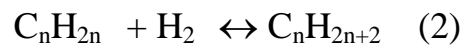
| Tỷ trọng (g/cm ³) | Thành phần phân đoạn, [K] | | | %, khối lượng | | |
|-------------------------------|---------------------------|-------|---------|---------------|----|-------|
| | Ts đầu | Ts 50 | Ts cuối | P | N | A |
| 0,733 | | | | | | |
| | 358 | 395 | 438 | 62,61 | 26 | 11,39 |

* Quá trình reforming xúc tác xảy ra các phản ứng sau :

- Phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành RH thơm



- Phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành parafin



- Phản ứng hydro cracking hydrocarbon parafin .



(3)

Sự giảm hàm lượng hydrocarbon do chuyển hóa hoá học ở các phản ứng trên được mô tả bằng các phương trình vi phân sau :

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = K_1 \cdot P_N \cdot P_{H_2} \cdot \frac{K_1}{K_{p_1}} \cdot P_P \quad (4)$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = K_2 \cdot P_N \cdot \frac{K_2}{K_{p_2}} \cdot P_A \cdot P_{H_2}^3 \quad (5)$$

$$-\frac{dN_N}{dV_R} = K_4 \cdot \frac{P_P}{P}$$

(6)

Trong đó: P_N là áp suất của naphten .

P : là áp suất của hệ .

N_n, N_p lần lượt là phần mol của hydrocacbon naphten và parafin trong nguyên liệu .

V_r là đại lượng nghịch đảo của tốc độ nạp liệu theo mol [kg xúc tác/h.nguyên liệu] .

K_1 là hằng số tốc độ phản ứng (1) được xác định bằng đồ thị hình (3.1) [kg xúc tác/h.pa.nguyên liệu] .

K_2 là hằng số tốc độ phản ứng (2) được xác định bằng đồ thị hình (3.2) [kg xúc tác/h.nguyên liệu] .

K_3 là hằng số tốc độ của phản ứng (3) được xác định bằng đồ thị hình (3.3) [kg xúc tác/h.nguyên liệu] .

K_{P1}, K_{P2} lần lượt là hằng số cân bằng hóa học của phản ứng (1), (2) được tính theo phương trình sau :

$$K_{P1} = 9,8 \cdot 1^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - 25600/T} \quad (7)$$

$$K_{P2} = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{(4450/T) - 7,12} \quad (8)$$

Thành phần tuần hoàn khí ở bảng sau .

Bảng 9 : thành phần khí tuần hoàn

| Cấu tử | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ |
|--------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| % | 86 | 4 | 5 | 3 | 1 | 1 |

Để tính thành phần của hỗn hợp ta dùng công thức sau :

$$M_c \cdot Y_i = M_i \cdot Y_i'$$

Trong đó : M_e là khối lượng phân tử trong bình của nguyên liệu .

M_i là khối lượng phân tử trong bình của các hydrocacbon trong nguyên liệu .

$$Me = \frac{1}{\frac{Y_p}{M_p} + \frac{Y_n}{M_n} + \frac{Y_A}{M_A}}$$

Y_i và M_i lần lượt là phần khối lượng và phần mol của cấu tử i trong nguyên liệu.

Theo [] ta có $Mc = 113$

* Một cách tổng quát ta có thể tính khối lượng của các hydrocarbon trong nguyên liệu như sau :

Bảng 10 : Khối lượng tổng quát của các hydrocarbon

| Hydrocarbon | Công thức hóa học | Công thức khối lượng |
|-------------|-------------------|----------------------|
| Aromatic | C_nH_{2n-6} | $M_A = 14n-6$ |
| Naphaten | C_nH_{2n} | $M_N = 14n$ |
| Parafin | C_nH_{2n+2} | $M_p = 14n+2$ |

Ngoài ra còn tính theo công thức :

$$Mc = \frac{1}{\frac{Y_p}{M_p} + \frac{Y_n}{M_n} + \frac{Y_A}{M_A}}$$

Trong đó :

Y_P, Y_N, Y_A lần lượt là phần khối lượng của các hydrocarbon trong nguyên liệu.

M_A, M_N, M_P là khối lượng phân tử của các hydrocarbon.

Aromatic, naphthen và parafin trong nguyên liệu :

$$Mc = \frac{1}{\frac{Y_p}{14n+2} + \frac{Y_n}{14n} + \frac{Y_A}{14n-6}}$$

Biến đổi ta được phương trình sau :

$$n^3 - \frac{1}{14}(Mc+4)n^2 - \frac{1}{98}[(6+Y_A-2Y_N-3Y_P).Mc]n + \frac{3}{686}Y_N.Mc = 0$$

Với $Y_A=0,1139$; $Y_N=0,26$; $Y_P=0,6261$.

Giải phương trình trên ta có $n=8,038$.

Vậy khối lượng phân tử trung bình của các hydrocarbon như sau :

$$M_p = 14n + 2 = 14.8,038 + 2 = 106,53$$

$$M_N = 14n = 14.8,17 = 112,53$$

$$M_A = 14n - 6 = 14.8,17 - 6 = 114,53$$

Từ đó ta có các số liệu về nguyên liệu như sau :

Bảng 11: Thành phần của nguyên liệu

| Cấu tử | Khối lượng phân tử | Hàm lượng trong nguyên liệu | |
|----------------|--------------------|-----------------------------|----------------|
| | | Yi phân khối lượng | Yi' = Yi.Mc/Mi |
| $C_n H_{2n+2}$ | 114,53 | 0,6261 | 0,618 |
| $C_n H_{2n}$ | 112,53 | 0,26 | 0,261 |
| $C_n H_{2n-6}$ | 106,53 | 0,1139 | 0,121 |
| Σ | - | 1,000 | 1,000 |

* Tính năng suất của thiết bị ta dùng công thức sau :

$$G_c = L/24, \text{ [kg/h] .}$$

Với L là năng suất năm, $L = 1.000.000$ tấn/năm .

Trong đó n là số ngày hoạt động trong năm, ở đây $n = 340$ ngày (có 25 ngày nghỉ để sửa chữa và bảo dưỡng) .

Vậy ta có

$$G_c = 1.10^6.1000/24.340 = 122549,0196 \text{ (Kg/h)}$$

+ Năng suất thiết bị tính ra (Kmol/h)

$$\text{nhân dân} = G_c/M_e = 122549,0196/11 = 1084,5 \text{ (Kmol/h)}$$

Vậy ta có bảng sau :

Bảng 12 lượng hydrocarbon trong nguyên liệu :

| Cấu tử | Yi' | Nd = nd.Yi' |
|----------------|-------|-------------|
| $C_n H_{2n+2}$ | 0,618 | 670,22 |

| | | |
|----------------|-------|--------|
| $C_n H_{2n}$ | 0,261 | 283,05 |
| $C_n H_{2n-6}$ | 0,121 | 131,22 |
| Σ | 1,000 | 1084,5 |

* Tính lượng khí tuần hoàn cần thiết

Với tỷ lệ H_2/RH nguyên liệu

Lưu lượng thể tích của nguyên liệu trong một giờ được tính theo công thức sau:

$$G_r = (G_c/P_c).n_i$$

Trong đó: G_c là năng suất của thiết bị, (kg/h)

P_c là tỷ trọng của nguyên liệu $P_c=733(kg/m^3)$

n_i là tỷ lệ H_2/RH , (m^3/m^3) = 1500 .

Vậy lưu lượng thể tích của nguyên liệu trong một giờ là :

$$G_r = (122549,0196/733).1500 = 250782,4412 \text{ (kg)}$$

Năng suất khí tuần hoàn được tính :

$$N'_r = G_r / 22,4 = 250782,4412 / 22,4 = 11195,6447 \text{ (Kmol/h) .}$$

Vậy thành phần khí tuần hoàn được cho ở bảng sau :

Bảng 13 : Thành phần của khí tuần hoàn .

| Cấu tử | Khối lượng phân tử M_i | Thành phần mol Y'_i | $M_i \cdot Y'_i$ | $M_{ri} = n'_r \cdot Y'_i$ |
|--------------|--------------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|
| H_2 | 2 | 0,86 | 1,72 | 9628,99 |
| $C H_4$ | 16 | 0,04 | 0,64 | 447,83 |
| $C_2 H_6$ | 30 | 0,05 | 1,50 | 559,782 |
| $C_3 H_8$ | 44 | 0,03 | 1,32 | 335,87 |
| $C_4 H_{10}$ | 58 | 0,01 | 0,58 | 111,96 |
| $C_5 H_{12}$ | 72 | 0,01 | 0,72 | 111,96 |

| | | | | |
|----------|---|------|------|----------|
| Σ | - | 1,00 | 6,50 | 11195,64 |
|----------|---|------|------|----------|

* Lượng hydrocacbon tuần hoàn là :

$$11195,64 - 9628,99 = 1566,65(\text{kmol/h})$$

* Lượng chất xúc tác cho quá trình là .

Thể tích xúc tác

$$V_{xt} = G_c / \rho_c V_0$$

Trong đó :

V_0 là tốc độ thể tích = $1,5\text{h}^{-1}$

$$V_{xt} = \frac{122549,0196}{1,5.733} = 111,46(\text{m}^3)$$

Vậy lượng xúc tác được tính là :

$$M_{xt} = V_{xt} \cdot \rho_{xt} , (\text{kg})$$

Trong đó:

ρ_{xt} là khối lượng riêng của chất xúc tác, (Kg/m^3) .

$$\rho_{xt} = 500 \div 650 , (\text{kg}/\text{m}^3)$$

Chọn $\rho_{xt} = 600 (\text{kg}/\text{m}^3)$

$$\text{Vậy : } M_{xt} = 111,46 \cdot 600 = 66876 (\text{kg})$$

* Tính toán sự phân bố áp suất của các cấu tử trong hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn .

Công thức tính :

$$P_i = P \cdot Y'_i$$

Trong đó : P: là áp suất chung trong lò phản ứng, P_a

Y'_i : Phần mol cấu tử trong hỗn hợp .

* Thành phần áp suất được cho ở bảng sau :

Chọn áp suất $P = 40 \text{ at} = 3922722,37(\text{Pa})$

Bảng 14 : Phân bố áp suất theo từng cấu tử

| Cấu tử | N_i (Kmol/h) | $Y_i = n_i/\Sigma n_i$ | $P_i=3,43.10^6 \cdot Y_i$ (Pa) |
|----------------|----------------|------------------------|--------------------------------|
| A | 131,22 | 0,0107 | 41973,13 |
| N | 283,05 | 0,0230 | 90222,61 |
| P | 670,22 | 0,0546 | 214180,64 |
| H ₂ | 9628,99 | 0,7840 | 3075414,34 |
| P* | 1566,65 | 0,1277 | 5009316,5 |
| Σ | 12280,13 | 1,0000 | 3922722,37 |

Trong bảng trên P* là lượng hydrocacbon khí tuần hoàn; A,N,P lần lượt là ký hiệu của hydrocacbon aromatic, naphten, parafin trong nguyên liệu .

Bảng 15 : Phân bố chất xúc tác 1,5 : 2 :6,5

| Lò phản ứng | Lượng chất xúc tác | |
|-------------|----------------------------|---------------|
| | V_{xt} (m ³) | M_{xt} (kg) |
| 1 | 16,179 | 10031,4 |
| 2 | 22,292 | 13375,2 |
| 3 | 72,449 | 43469,4 |
| Σ | 111,46 | 66876 |

1.3. Tính toán lò thứ nhất :**1.3.1. Tính toán cân bằng vật chất**

Hằng số tốc độ phản ứng chuyển hóa hydrocacbon naphten thành RH thơm

$$T_{r1} = 803^{\circ}\text{K} \rightarrow 1000/T_{r1} = 1,245(^{\circ}\text{K}^{-1})$$

Theo đồ thị ta tra được $K_1 = 3,145.10^{-7}$ (Kmol/ph.kg xúc tác.pa³)

$$K_{P1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - \frac{25600}{803}} = 14,96 \cdot 10^{20}$$

với

Độ giảm tương đối do hàm lượng naphten thơm hóa là :

$$-dN_{II} / V_{RI} d = 3,145.10^{-7} .90222,61 - \frac{3,145.10^{-7}}{14,96.10^{20}} .41973,13.(3075414,34)^3 = 0,0281$$

Suy ra

$$-N_{II} = 0,0281 .V_{RI} \quad \text{mà} \quad V_{RI} = \frac{M_i}{n_{C1}}$$

Trong đó : M_i là lượng xúc tác 10031,4kg

N_{C1} lượng nguyên liệu vào lò thứ nhất 1084,5 Kmol/h

$$V_{r1} = \frac{10031,4}{1084,5} = 9,25 \quad (\text{Kg xúc tác/Kmol})$$

Với $V_{r1} = 8,085$ vậy ta có $N_{11} = 0,0281.9,25 = 0,26$

Lượng naphten sau khi phản ứng là :

$$N_{N11} = (N_{N11} - N_{11}).n_{c1} = (0,261 - 0,26).1084,5 = 1,0845 \text{ (Kmol/h) .}$$

- Vậy lượng naphten tăng tham gia phản ứng (1) là :

$$0,26.1084,5 = 281,97 \text{ (kmol/h)}$$

Vậy lượng naphten tăng do phản ứng (1) và (2) là :

Hằng số tốc độ của phản ứng chuyển hóa hydrocarbon thành parafin thơm ở nhiệt độ 803°K .

$$T_{r2} = 803^\circ K \rightarrow \frac{1000}{T_{r2}} = 1,245$$

$$K_2 = 2,4.10^{-15} \text{ [Kmol/pa}^2 \cdot \text{h Kg xúc tác]}$$

Tính K_{P2} :

$$K_{P2} = 98,1^{-1} .10^{-3} .e^{\frac{4450}{803} - 7,12} = 0,002110^{-3} \text{ [pa}^2 \text{]}$$

Ta nhận thấy $K_{p2} \ll 1$ chứng tỏ ưu thế phản ứng nghịch chuyển hóa từ hydrocarbon parafin thành naphten .

- Sự tăng hàm lượng naphten do phản ứng (2) là :

$$-\frac{d_{N_{12}}}{dV_R} = 2,4 \cdot 10^{-15} \cdot 90222,61 \cdot 3075414,34 - \frac{2,4 \cdot 10^{-15}}{0,0021 \cdot 10^{-3}} \cdot 214180,64$$

$$= 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ Kmol/h.Kg xúc tác}$$

Suy ra : $N_{12} = 0,42 \cdot 10^{-3} \cdot 9,25 = 3,885 \cdot 10^3 \text{ (Kmol/h)}$

+ Vậy lượng naphten sau phản ứng (1) và (2) là :

$$n_{N_{+12}} = (Y'_{N_{+1}} + N_{N_{+2}} - N_{11}) \cdot N_{cl} = (0,261 - 0,26 + 3,885 \cdot 10^{-3}) \cdot 1084,5$$

$$= 5,298 \text{ Kmol/h .}$$

⇒ lượng naphten chuyển hóa thành aromatic là :

$$n_A = n_{N_{+12}} - n_{n_{11}} = 5,298 - 1,0845 = 4,2135 \text{ Kmol/h .}$$

Vậy ta có cân bằng vật chất các phản ứng hóa học sau :

Bảng 16 : Cân bằng các phản ứng hóa học cho phản ứng hoá học thứ nhất :

| Lượng các chất tham gia phản ứng (Kmol/h) | Lượng các sản phẩm |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 281,97C _n H _{2n} | 281,97 C _n H _{2n-6} + 281,97.3 H ₂ |
| 4,2135C _n H _{2n+2} | 4,2135C _n H _{2n} + 4,2135 H ₂ |

* Tổng hợp ta có lượng vật chất ở dòng vào và dòng ra của lò thứ nhất.

Bảng17 : Thành phần khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng thứ nhất:

| Cấu tử | Lượng vào | Lượng ra |
|--------|-----------|----------|
|--------|-----------|----------|

| | | |
|----------|--------|----------------------------|
| A | 131,22 | 131,22+281,97=413,19 |
| N | 283,05 | 283,05+4,2135-281,97=5,298 |
| P | 670,22 | 670,22-4,2135=666,0065 |
| Σ | 1084,5 | 1084,5 |

Khí tuần hoàn

| | | |
|--------------------------------|----------|-----------|
| H ₂ | 9628,99 | 10479,114 |
| CH ₄ | 447,83 | 447,83 |
| C ₂ H ₆ | 559,782 | 559,782 |
| C ₃ H ₈ | 335,87 | 335,87 |
| C ₄ H ₁₀ | 111,96 | 111,96 |
| C ₅ H ₁₂ | 111,96 | 111,96 |
| Σ | 11195,64 | 120457,64 |
| Tất cả | | |

Khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng

| Cấu tử | Mi | Ni | Y'i = n'i/ni | MiY'i |
|--------------------------------|----|-----------|--------------|-------|
| H ₂ | 2 | 10479114 | 0,870 | 1,74 |
| CH ₄ | 16 | 447,83 | 0,037 | 0,592 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 559,782 | 0,047 | 1,41 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 335,87 | 0,028 | 1,232 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 111,96 | 0,009 | 0,522 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 111,96 | 0,009 | 0,648 |
| Σ | - | 12045,764 | 1,000 | 6,144 |

Lượng khí tuần hoàn là : 12045,764.6,114=7400917

Lượng hydrocacbon là : 195362,45-74009,17=121353,28

Vậy ta có phương trình tính n :

$$413,19.(14n-6) + 5,298.14n + 666,0065.(14n-2) = 121353,28$$

Suy ra $n=8,068$

Vậy $M_A=14.8,068- 6 =106,952$

$M_N=14.8,068 =112,952$

$M_P=14.8,068+2 =114,952$

* Tổng hợp các số liệu cân bằng vật chất của lò thứ nhất,

Bảng 18 : Cân bằng vật chất của lò phản ứng thứ nhất .

| Cấu tử | Ni (Kmol/h) | Y _i | M _i | G = M _i N _i |
|-----------------------|-------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| Dòng vào | | | | |
| A | 131,22 | 0,0107 | 106,53 | 13978,87 |
| N | 283,05 | 0,0230 | 112,53 | 31851,62 |
| P | 670,22 | 0,0546 | 114,53 | 76760,30 |
| H ₂ | 9628,99 | 0,7840 | 6,5 | 72771,66 |
| P* | 1566,65 | 0,1277 | | |
| Σ | 12280,13 | 1,0000 | | 195362,45 |
| Lượng ra (Thành phần) | | | | |
| A | 413,19 | 0,0315 | 106,952 | 44191,5 |
| N | 5,298 | 0,0004 | 112,952 | 598,42 |
| P | 666,0065 | 0,0507 | 114,952 | 96538,97 |
| H ₂ | 10479,114 | 0,7981 | 6,144 | 54033,56 |
| P* | 1566,65 | 0,1193 | | |
| Σ | 13130,2585 | 1,0000 | | 195362,45 |

Cân bằng nhiệt lượng lò(1)

Ta có phương trình cân bằng nhiệt

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q_1 : là nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào .

Q_2 : là nhiệt độ tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q_3 : là nhiệt độ hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra .

Q_4 : là nhiệt mất mát.

Ta cần xác định entanpi của dòng hơi nguyên liệu vào lò phản ứng (1)

Số liệu entanpi của H_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , tra ở sổ tay hóa lý

Số liệu entanpi của A,N,P được tra dựa theo trọng lượng phân tử trung bình ta có bảng dưới đây

Bảng 19 : tỷ trọng của các cấu tử trong nguyên liệu

| Cấu tử | ρ_{288}^{288} | |
|--------|-----------------------------|----------------------------|
| | Lõi vào(803 ⁰ K) | Lõi ra(753 ⁰ K) |
| P | 0,746 | 0,747 |
| N | 0,742 | 0,743 |
| A | 0,731 | 0,732 |

Bảng 20 : entanpi của các chất

| Cấu tử | Mi | Ni | Y'i = Ni/ Σ | M'iY'i | Yi = MiY'/ΣMiY'i | Entanpy | |
|--------------------------------|--------|-----------|----------------|--------|---------------------|---------------|----------------|
| | | | | | | qt (KJ/kg) | qtYi (KJ/h) |
| H ₂ | 2 | 9628,99 | 0,7840 | 1,568 | 0,0983 | 7700 | 756,91 |
| CH ₄ | 16 | 447,83 | 0,0370 | 0,592 | 0,0371 | 1618 | 66,03 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 559,782 | 0,0470 | 1,410 | 0,0884 | 1434 | 126,77 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 335,87 | 0,0280 | 1,2320 | 0,0772 | 1405 | 108,47 |
| C ₄ H ₁₀ | 57 | 111,96 | 0,0090 | 0,522 | 0,0327 | 1400 | 45,78 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 111,96 | 0,0090 | 0,648 | 0,0406 | 1392 | 56,52 |
| A | 108,38 | 131,22 | 0,0107 | 1,140 | 0,0715 | 1715 | 122,48 |
| N | 114,38 | 283,05 | 0,0230 | 2,588 | 0,1622 | 1704 | 276,39 |
| P | 116,38 | 670,22 | 0,0546 | 6,253 | 0,392 | 170,3 | 667,58 |
| Σ | - | 12380,882 | 1,000 | 15,953 | 1,000 | - | 2220,93 |

+ Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta dùng công thức sau :

$$q_p = - 335.b$$

Với b: hiệu suất tạo hydro tính theo khối lượng nguyên liệu ban đầu (% khối lượng).

$$\text{Ta có: } G_{H_2} = (10479,114 - 9628,99) . 2 = 1700,248 \quad (\text{Kg/h}) .$$

$$\Rightarrow b = \frac{1700,248}{1225490196} . 100\% = 1,39\%$$

$$\text{Vậy } q_p = - 335.1,39 = 465,65 \quad (\text{KJ/kg})$$

Nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào lò (1)

$$Q_1 = 195362,45.2220,93 = 433886326,1(\text{Kj/h})$$

Ta có nhiệt mất mát do tỏa ra môi trường:

$$Q_4 = 0,01.Q_1 = 0,01.4338863261 = 4338863,261(\text{KJ/h})$$

Nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming

$$Q_2 = G_c . q_p = 122549,0196.165,65 = 57064950,98(\text{KJ/h})$$

Do vậy nhiệt do sản phẩm và khí mang ra là

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 433886326,1 - 57064950,98 - 43388,261 = 372482511,9 \text{ (KJ/kg)}$$

$$\text{Mà } Q_3 = 195362,45 \cdot q_{Tr}$$

$$\text{Suy ra } q_{Tr} = 1906,62 \text{ (KJ/kg)}$$

Ta có bảng sau :

Bảng 21 : Cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng thứ nhất .

| Dòng | Nhiệt độ (°K) | Lượng (Kg/h) | Entanpy (KJ/kg) | Nhiệt lượng (KJ/h) |
|----------------|---------------|--------------|-----------------|--------------------|
| Dòng vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 195362,45 | 2220,93 | 433886326,1 |
| Σ | | 195362,45 | | 433886326,1 |
| Dòng ra | | | | |
| Q ₂ | 753 | 122549,0196 | 165,65 | 57064950,98 |
| Q ₃ | 753 | 195362,45 | 1906,62 | 372482511,9 |
| Q ₄ | 753 | | | 4338863,261 |
| Σ | | | | 433886326,1 |

c. Tính kích thước ở lò thứ nhất :

chiều cao lớp xúc tác trong lò phản ứng (1)

$$H_{xt} = V_{xt} / F$$

Trong đó V_{xt} là thể tích lớp xúc tác trong lò , (m³)

F là tiết diện vòng giữa các ống lọc (m²). Giá trị F được tính theo công thức

$$F = \frac{\pi}{4} \cdot [(Dt_1 - 2\delta - 2 \cdot 0,02)^2 - D_1^2] \text{ (m}^2\text{)}$$

Trong đó Dt_1 là đường kính lò phản ứng (1) chọn $Dt_1 = 2,2\text{m}$

δ bề dày thân lò chọn $\delta=0,04\text{m}$

D_1 đường kính ống trung tâm chọn $D_1=0,5\text{m}$

$$\text{Vậy } F = \frac{3,14}{4} \cdot [(2,2 - 2 \cdot 0,04 - 2 \cdot 0,02)^2 - 0,05^2] = 3,2 \text{ (m}^2\text{)}$$

$$\text{Chiều cao của lớp xúc tác } H_{xt} = \frac{16,719}{3,2} = 5,23 \text{ (m)}$$

Chiều cao của lò phản ứng $H_1 = 5,23 + 2 \cdot 1,5 + 1 = 9,23 \text{ m}$

Qui chuẩn là 9,2 m

1.4. Tính toán cho lò phản ứng thứ hai :

Việc tính toán cho lò phản ứng thứ hai và thứ ba hoàn toàn tương tự với lò phản ứng thứ nhất. Do đó ở đây ta chỉ đưa ra kết quả cuối cùng khi đã tính toán.

a. Tính cân bằng vật chất

Nhiệt độ vào lò thứ hai 803°K

ở đây áp suất giảm đi $(0,15 \div 0,35) \cdot 10^6, \text{ Pa}$

Ta chọn độ giảm áp suất $0,3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

Khi đó áp suất chung của hỗn hợp khí hơi nguyên liệu vào là

$$P_2 = 40 - 0,3 = 39,7 \text{ (kg/cm}^2\text{)} = 3893301952 \text{ (Pa)}$$

Bảng 22 thành phần áp suất nguyên liệu và khí tuần hoàn vào lò

| | | |
|--------|------------------------|-------------------------------------------|
| Cấu tử | $Y_i = n_i / \sum n_i$ | $P_i = 3893301952 \cdot Y_i \text{ (Pa)}$ |
|--------|------------------------|-------------------------------------------|

| | | |
|----------------|--------|-------------|
| A | 0,0315 | 1226390,115 |
| N | 0,0004 | 1557,32 |
| P | 0,0507 | 197390,409 |
| H ₂ | 0,7981 | 3107244,288 |
| P* | 0,1193 | 464470,9229 |
| Σ | 1,0000 | 3893301,952 |

Bảng 23 : Cân bằng các phản ứng hóa học cho phản ứng hoá học

| Lượng các chất tham gia phản ứng (Kmol/h) | Lượng các sản phẩm |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| $3,769.C_nH_{2n}$ | $3,769.C_nH_{2n-6} + 3,769.3.H_2$ |
| $6,9412 C_nH_{2n+2}$ | $6,9412 .C_nH_{2n} + 6,9412 .H_2$ |

Bảng 24 : Cân bằng vật chất cho lò phản ứng thứ hai :

| Cấu tử | Ni (Kmol/h) | Y _i | Mi (Kmol) | Gi = MiNi (Kg/h) |
|----------|-------------|----------------|-----------|------------------|
| Dòng vào | | | | |

| | | | | |
|----------------|------------|---------|----------|------------|
| A | 413,19 | 0,0315 | 106,952 | 44191,5 |
| N | 5,298 | 0,0004 | 112,952 | 598,42 |
| P | 666,0065 | 0,0507 | 114,952 | 96538,97 |
| H ₂ | 10479,114 | 0,7981 | 6,114 | 74009,17 |
| P* | 1566,65 | 0,1193 | | |
| Σ | 13130,2585 | 1,000 | | 195362,45 |
| Dòng ra | | | | |
| A | 416,986 | 0,0317 | 106,5082 | 44412,43 |
| N | 8,568 | 0,00065 | 112,5082 | 963,97 |
| P | 659,0653 | 0,05012 | 114,5082 | 75468,38 |
| H ₂ | 10497,4432 | 0,7984 | 6,177 | 74517,67 |
| P* | 1566,65 | 0,11913 | | |
| Σ | 13148,5932 | 1,0000 | | 1953662,45 |

Lượng khí tuần hoàn là : $12064,0932 \cdot 6,1768 = 74517,49$ (Kg/h)

Lượng hydrocacbon là : $195362,45 - 74517,49 = 120844,96$ (Kg/h)

Vậy ta có phương trình tính n :

$$416,986 \cdot (14n - 6) + 8,568 \cdot 14n + 659,0653 \cdot (14n - 2) = 120844,96$$

Suy ra $n = 8,0363$

Vậy

$$M_A = 14 \cdot 8,0363 - 6 = 106,5082$$

$$M_N = 14 \cdot 8,0363 = 112,5082$$

$$M_P = 14 \cdot 8,0363 + 2 = 114,5082$$

b. Tính cân bằng nhiệt lượng :

Tính cân bằng nhiệt lượng như trên ta có :

Ta có phương trình cân bằng nhiệt

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q_1 : là nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào .

Q_2 : là nhiệt độ tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q_3 : là nhiệt độ hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra .

Q_4 : là nhiệt mất mát.

Bảng 25; entanpi của các chất

| Cấu tử | M_i | Ni (Kmol/h) ¹ | $Y_i =$ Ni/ Σ ni | $M_i Y_i$ | $Y_i =$ $M_i Y_i / \Sigma M_i Y_i$ | Entanpy | |
|--------------------------------|--------|-----------------------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------|------------------|---------------------|
| | | | | | | q_t (KJ/kg) | $q_t Y_i$ (KJ/h) |
| H ₂ | 2 | 479,114 | 0,7981 | 1,5962 | 0,107 | 7700 | 823,9 |
| CH ₄ | 16 | 447,83 | 0,034 | 0,5456 | 0,037 | 1618 | 59,866 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 559,782 | 0,0426 | 1,278 | 0,086 | 1434 | 123,324 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 335,87 | 0,0256 | 1,1264 | 0,076 | 1405 | 106,78 |
| C ₄ H ₁₀ | 57 | 111,96 | 0,0085 | 0,493 | 0,033 | 1400 | 462 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 111,96 | 0,0085 | 0,612 | 0,041 | 1392 | 57,072 |
| A | 108,38 | 413,19 | 0,0315 | 3,369 | 0,226 | 1715 | 387,138 |
| N | 114,38 | 5,298 | 0,0004 | 0,045 | 0,003 | 1704 | 5,112 |
| P | 116,38 | 666,0065 | 0,0507 | 5,828 | 0,391 | 1703 | 665,873 |
| Σ | - | 13130,2585 | 1,0000 | 14,8932 | 1,0000 | - | 2691,065 |

+ Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta dùng công thức sau :

$$q_p = - 335.b$$

Với b: hiệu suất tạo hydro tính theo khối lượng nguyên liệu ban đầu (% khối lượng).

Ta có: $G_{H_2} = (10497,4432 - 10479,114) \cdot 2 = 36,6584 \text{ (Kg/h)}$.

Suy ra $b=0,03\%$

Vậy $q_p = - 335 \cdot 0,03 = - 10,05 \text{ (KJ/kg)}$

Nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào lò (1)

$Q_1 = 195362,45 \cdot 2691,065 = 525733051,5 \text{ (Kj/h)}$

Ta có nhiệt mất mát do tỏa ra môi trường:

$Q_4 = 0,01 \cdot Q_1 = 0,01 \cdot 525733051,5 = 5257330,515 \text{ (kj/h)}$

Nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming

$Q_2 = G_c \cdot q_p = 121353,28 \cdot 10,05 = 1219600,464 \text{ (Kj/h)}$

Do vậy nhiệt do sản phẩm và khí mang ra là

$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 525733051,5 - 1219600,464 - 5257330,515$
 $= 519256120,5 \text{ (KJ/kg)}$

Mà $Q_3 = 195362,45 \cdot q_{Tr}$

Suy ra $q_{Tr} = 1906,62 \text{ (KJ/kg)}$

Ta có bảng sau :

Bảng 26 : Cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng thứ hai.

| Dòng | Nhiệt độ (°K) | Lượng (Kg/h) | Entanpy (KJ/kg) | Nhiệt lượng (KJ/h) |
|----------------|------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|
| Dòng vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 195362,45 | 2220,93 | 525733051,5 |

| | | | | |
|----------|-----|-----------|---------|-------------|
| Σ | | 195362,45 | | 525733051,5 |
| Dòng ra | | | | |
| Q_2 | 753 | 121353,28 | 10,05 | 1219600,464 |
| Q_3 | 753 | 195362,45 | 1906,62 | 519256120,5 |
| Q_4 | 753 | | | 525733051,5 |
| Σ | | | | 525733051,5 |

c. Tính kích thước ở lò thứ hai :

chiều cao lớp xúc tác trong lò phản ứng (1)

$$H_{xt} = V_{xt}/F$$

Trong đó V_{xt} là thể tích lớp xúc tác trong lò , (m^3)

F là tiết diện vòng giữa các ống lọc (m^2). Giá trị F được tính theo công thức

$$F = \frac{\pi}{4} \cdot [(Dt_1 - 2\delta - 2.0,02)^2 - D_1^2] \quad (m^2)$$

Trong đó Dt_1 là đường kính lò phản ứng (1) chọn $Dt_1=2,4m$

δ bề dày thân lò chọn $\delta=0,04m$

D_1 đường kính ống trung tâm chọn $D_1=0,5m$

$$\text{Vậy } F = \frac{3,14}{4} \cdot [(2,4 - 2.0,04 - 2.0,02)^2 - 0,05^2] = 3,88 \quad (m^2)$$

$$\text{Chiều cao của lớp xúc tác } H_{xt} = \frac{22,292}{3,2} = 5,745 \quad (m)$$

Chiều cao của lò phản ứng $H_1 = 5,745 + 2.1,5 + 1 = 9,745 \quad m$

Qui chuẩn là 10 m

I.5 Tính toán cho lò phản ứng thứ ba :

a. Tính cân bằng vật chất

Nhiệt độ vào lò thứ hai $803^\circ K$

ở đây áp suất giảm đi $(0,15 \div 0,35) \cdot 10^6$ (Pa)

Ta chọn độ giảm áp suất $0,3 \cdot 10^6$ (Pa)

Khi đó áp suất chung của hỗn hợp khí hơi nguyên liệu vào là

$$P_2 = 39,7 - 0,3 = 39,4 \text{ (kg/cm}^2\text{)} = 3,8639 \cdot 10^6 \text{ (Pa)}$$

Bảng 27: thành phần áp suất nguyên liệu và khí tuần hoàn vào lò

| Cấu tử | $Y_i = n_i / \sum n_i$ | $P_i = 3,8639 \cdot 10^6 \cdot Y_i$ (Pa) |
|----------------|------------------------|------------------------------------------|
| A | 0,0317 | $0122 \cdot 10^6$ |
| N | 0,00065 | $251 \cdot 10^3$ |
| P | 0,0501 | $0194 \cdot 10^6$ |
| H ₂ | 0,7984 | $3085 \cdot 10^6$ |
| P* | 0,11915 | $046 \cdot 10^6$ |
| Σ | 1,000 | $3864 \cdot 10^6$ |

Bảng 28 : Cân bằng các phản ứng hóa học cho phản ứng hoá học

| Lượng các chất tham gia phản ứng (Kmol/h) | Lượng các sản phẩm |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $1,5806 \cdot C_nH_{2n}$ | $1,5806 \cdot C_nH_{2n-6} + 1,5806 \cdot 3 H_2$ |
| $8,998 \cdot C_nH_{2n+2}$ | $8,998 \cdot C_nH_{2n} + 8,998 \cdot H_2$ |
| $196,29 C_nH_{2n} + 196,29 \cdot (n-3)/3 H_2$ | $196,29 \cdot n/15 \cdot (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ |

Lượng H₂ tiêu tốn ở lò 3 là : với n = 8,0363

Suy ra nH₂ = 196,29.(8,0363-3)/3 = 329,53(Kmol/h)

Lượng hydrocacbon sinh ra là 196,29.8,0363/3 = 105,163(Kmol/h)

Bảng 29: Cân bằng vật chất cho lò phản ứng thứ hai :

| Cấu tử | Ni (Kmol/h) | Y _i | Mi (Kmol) | Gi = MiNi (Kg/h) |
|----------------|-------------|----------------|-----------|------------------|
| Dòng vào | | | | |
| A | 416,986 | 0,0317 | 106,5082 | 44412,43 |
| N | 8,568 | 0,00065 | 112,5082 | 963,97 |
| P | 659,0653 | 0,05012 | 114,5082 | 75468,38 |
| H ₂ | 10497,4432 | 0,7984 | 6177 | 74517,67 |
| P* | 1566,65 | 0,11913 | | |
| Σ | 13148,5932 | 1,0000 | | 195362,45 |
| Dòng ra | | | | |
| A | 418,5666 | 0,0318 | 105,86 | 44309,46 |
| N | 15,9854 | 0,0012 | 111,86 | 1788,127 |
| P | 453,7773 | 0,0345 | 113,86 | 51667,083 |
| H ₂ | 10181,653 | 0,7735 | 795 | 97597,78 |
| P* | 2093,217 | 0,159 | | |
| Σ | 13163,1993 | 1,000 | | 195362,45 |

Lượng khí tuần hoàn là : 12274,87.7,948=97560,67 (Kg/h)

Lượng hydrocacbon là : 195362,45-97560,67 = 97801,78(Kg/h)

Vậy ta có phương trình tính n :

$$418,5666.(14n-6) + 15,9854.14n + 453,7773.(14n-2) = 97801,78$$

Suy ra n=7,99

Vậy

$$M_A = 14.7,99 - 6 = 105,86$$

$$M_N = 14.7,99 \quad = 111,86$$

$$M_P = 14.7,99 + 2 = 113,86$$

b. Tính cân bằng nhiệt lượng :

Tính cân bằng nhiệt lượng như trên ta có :

Ta có phương trình cân bằng nhiệt

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q_1 : là nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào .

Q_2 : là nhiệt độ tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q_3 : là nhiệt độ hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra .

Q_4 : là nhiệt mất mát.

Bảng 30 : entanpi của các chất

| Cấu tử | Mi | Ni (Kmol/h) | Y'i = Ni/ Σ ni | M'iY'i | Yi = MiY'/ΣMiY'i | Entanpy | |
|-------------------------------|----|----------------|-------------------|--------|---------------------|---------------|----------------|
| | | | | | | qt (KJ/kg) | qtYi (KJ/h) |
| H ₂ | 2 | 10497,4432 | 0,7984 | 1,5968 | 0,1095 | 7700 | 843,15 |
| CH ₄ | 16 | 447,83 | 0,034 | 0,544 | 0,0383 | 1618 | 61,9694 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 559,782 | 0,043 | 1,29 | 0,0894 | 1434 | 124,3278 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 335,87 | 0,026 | 1,144 | 0,0794 | 1405 | 111,557 |

| | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|------------|---------|--------|--------|------|-----------|
| C ₄ H ₁₀ | 57 | 111,96 | 0,0081 | 0,3564 | 0,0244 | 1400 | 34,16 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 111,96 | 0,0081 | 0,4698 | 0,0332 | 1392 | 46,2144 |
| A | 108,38 | 413,19 | 0,0317 | 3,376 | 0,2324 | 1715 | 396,242 |
| N | 114,38 | 5,298 | 0,00065 | 0,0731 | 0,005 | 1704 | 8,485 |
| P | 116,38 | 666,0065 | 0,0501 | 5,7369 | 0,3932 | 1703 | 666,474 |
| Σ | - | 13148,5932 | 1,0000 | 14,587 | 1,0000 | - | 2292,5796 |

+ Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta dùng công thức sau :

$$q_p = - 335.b$$

Với b: hiệu suất tạo hydro tính theo khối lượng nguyên liệu ban đầu (% khối lượng).

$$\begin{aligned} \text{Ta có: } G_{H_2} &= (10497,4432 + 3.1.5806 + 8,998 - 10181,053) . 2 \\ &= 686,5396 \text{ (Kg/h) .} \end{aligned}$$

Suy ra b=0,56%

$$\text{Vậy } q_p = - 335.0,56 = - 187,67 \text{ (KJ/kg)}$$

Nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào lò (1)

$$Q_1 = 195362,45.2292,5796 = 447883967,5 \text{ (Kj/h)}$$

Ta có nhiệt mất mát do tỏa ra môi trường:

$$Q_4 = 0,01.Q_1 = 0,01. 447883967,5 = 4478839,675 \text{ (kj/h)}$$

Nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming

$$Q_2 = G_c.q_p = 122549,0196.187,67 = 22998774,51 \text{ (Kj/h)}$$

Do vậy nhiệt do sản phẩm và khí mang ra là

$$\begin{aligned} Q_3 &= Q_1 - Q_2 - Q_4 = 447883967,5 - 122998774,51 - 4478839,675 \\ &= 420406353,3 \text{ (KJ/kg)} \end{aligned}$$

$$\text{Mà } Q_3 = 195362,45.q_{Tr}$$

Suy ra $q_{Tr}=2151,93(\text{KJ/kg})$

Ta có bảng sau :

Bảng 31 : Cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng thứ ba.

| Dòng | Nhiệt độ (°K) | Lượng (Kg/h) | Entanpy (KJ/kg) | Nhiệt lượng (KJ/h) |
|----------------|------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|
| Dòng vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 195362,45 | 2292,5796 | 447883967,5 |
| Σ | | 195362,45 | | 447883967,5 |
| Dòng ra | | | | |
| Q ₂ | 753 | 122549,0196 | 187,67 | 22998774,51 |
| Q ₃ | 753 | 195362,45 | 2151,93 | 420406353,3 |
| Q ₄ | 753 | | | 4478839,675 |
| Σ | | | | 447883967,5 |

c. Tính kích thước ở lò thứ ba :

chiều cao lớp xúc tác trong lò phản ứng (1)

$$H_{xt} = V_{xt}/F$$

Trong đó V_{xt} là thể tích lớp xúc tác trong lò , (m³)

F là tiết diện vòng giữa các ống lọc (m²). Giá trị F được tính theo công thức

$$F = \frac{\pi}{4} \cdot [(Dt_1 - 2\delta - 2.0,02)^2 - D_1^2] \quad (\text{m}^2)$$

Trong đó Dt_1 là đường kính lò phản ứng (1) chọn $Dt_1=3,2$ m

δ bề dày thân lò chọn $\delta=0,04$ m

D_1 đường kính ống trung tâm chọn $D_1=0,5$ m

$$\text{Vậy } F = \frac{3,14}{4} \cdot [(3,2 - 2.0,04 - 2.0,02)^2 - 0,05^2] = 7,25 \quad (\text{m}^2)$$

Chiều cao của lớp xúc tác $H_{xt} = \frac{72,449}{7,25} = 10$ (m)

Chiều cao của lò phản ứng $H_1 = 10 + 2.1,5 + 1 = 14$ m

Qui chuẩn là 14 m

1.6 Tính hiệu suất của sản phẩm reformat:

Hiệu suất reformat :

Lượng reformat racrylonitrile khỏi lò là 3:

$44309,46 + 1788,127 + 51667,083 = 97764,67$ (kg/h)

Hiệu suất reformat:

$97764,67 / 122549,0196 \approx 80\%$

+ Tính hiệu suất khí H_2 tạo thành:

Lượng khí H_2 tạo thành khi ra khỏi khối lò phản ứng là:

$80944,14 - 9628,99.2 = 61686,16$ kg/h

Vậy hiệu suất khí H_2 : $61686,16 / 122549,0196 \approx 5\%$

+ Hiệu suất LPG và khí nhẹ là: $100 - 80 - 5 = 15\%$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Công nghệ chế biến dầu mỏ - Tác giả : TS. Lê Văn Hiếu, Trường Đại học Bách Khoa - Hà Nội năm 2000 .
2. Nguyễn Thị Dung, Giáo trình hóa học Dầu mỏ, Tp.HCM, 1999 .
3. Công nghệ chế biến dầu mỏ và khí Trường Đại học Bách Khoa - Hà Nội xuất bản năm 1983 .
4. Phan Tử Bằng, Hóa học Dầu mỏ Khí tự nhiên, Hà Nội, 1999 .
5. Bộ môn QTTB & CNHH - Đại học Bách Khoa .

6. Tính toán công nghệ các quá trình chế biến dầu mỏ. Đại học Bách Khoa xuất bản năm 1972 .
 7. Giáo trình xúc tác trong công nghệ hóa dầu, Đinh Thị Ngọc năm 1999 .
 8. Hướng dẫn Thiết kế quá trình chế biến hoá học dầu mỏ - Trường Đại học Bách Khoa - Hà Nội, Khoa Đại học Tại chức xuất bản năm 1975 .
 9. IFP, Hydrocarbon Processing, November - 1998 .
 10. Hoàng Đăng Lãnh, nghiên cứu xúc tác Reforming phát triển Pt/Al₂O₃ được biến tính bằng Sn, Pb, Sb, Bi - Luận án TS .
 11. Trần Mạnh Trí, Dầu khí và Dầu khí ở Việt Nam, Hà Nội, 1996 .
 12. Hydrocarbon processing September 2001, Vol.80. No.90 .
 13. Petroleum processing principles and Applications
 14. Micaraw-Hill book company, INC, New York Toronto London 1959 .
-



TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA ĐÀ NẴNG
KHOA HOÁ KỸ THUẬT
NGÀNH CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC-DẦU VÀ KHÍ



ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

Đề tài:

**THIẾT KẾ PHÂN XỬ LÝ REFORMING XÚC TÁC
NĂNG SUẤT 820000 TẤN/NĂM
VÀ MÔ PHÒNG PHÂN XỬ LÝ PHÂN TÁCH
SẢN PHẨM BẰNG PHẦN MỀM PROII**

SVTH : LÊ TRUNG CƯỜNG

GVHD : TS. NGUYỄN ĐÌNH LÂM

LỚP : 02H5

ĐÀ NẴNG 2007

Thiết kế Phân xưởng Reforming Xúc tác



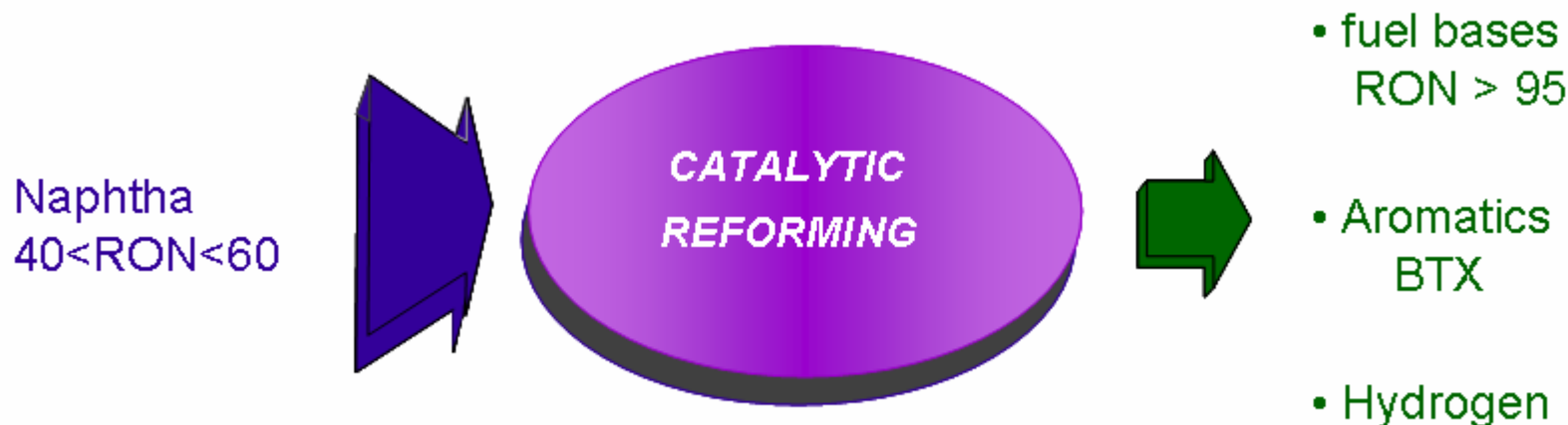
NỘI DUNG ĐỀ TÀI



- ★ **TỔNG QUAN VÀ BIỆN LUẬN ĐỀ TÀI**
- ★ **TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT**
- ★ **TÍNH CÂN BẰNG NHIỆT**
- ★ **TÍNH TOÁN THIẾT BỊ PHẢN ỨNG**
- ★ **TÍNH TOÁN LÒ ĐỐT**
- ★ **MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH TÁCH SẢN PHẨM**



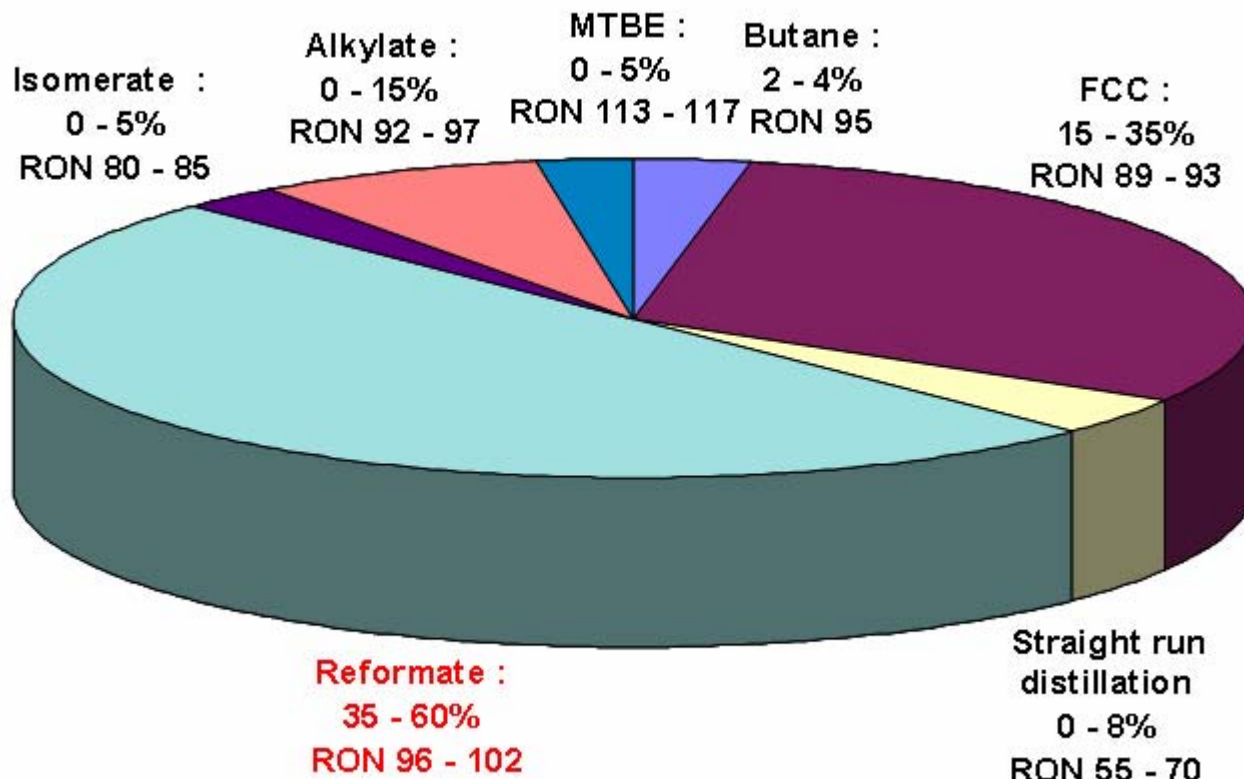
NGUYÊN LIỆU - SẢN PHẨM



[Christine TRAVERS, *École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP*]

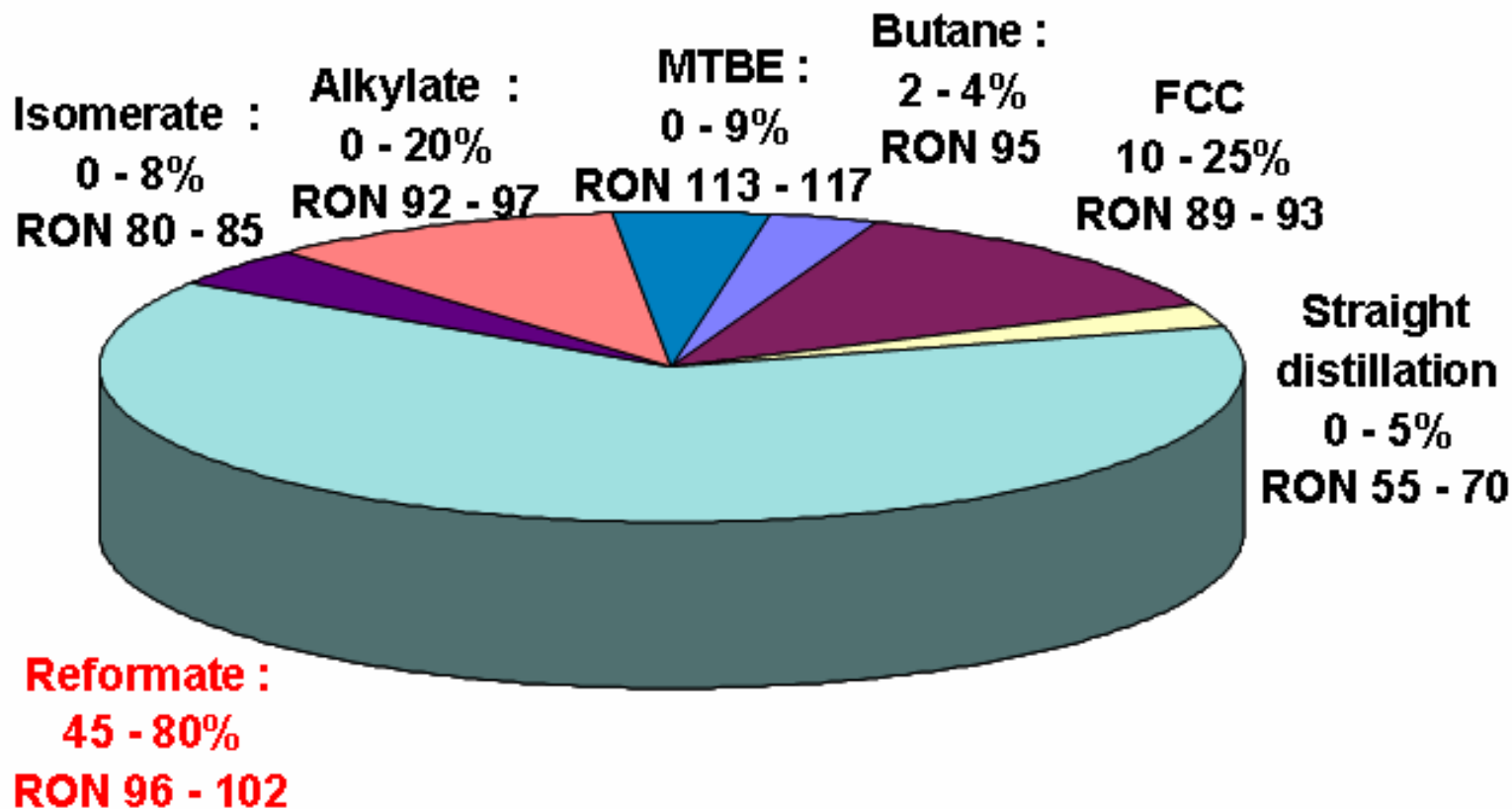


REFORMATE TRONG XĂNG THƯỜNG PHẨM



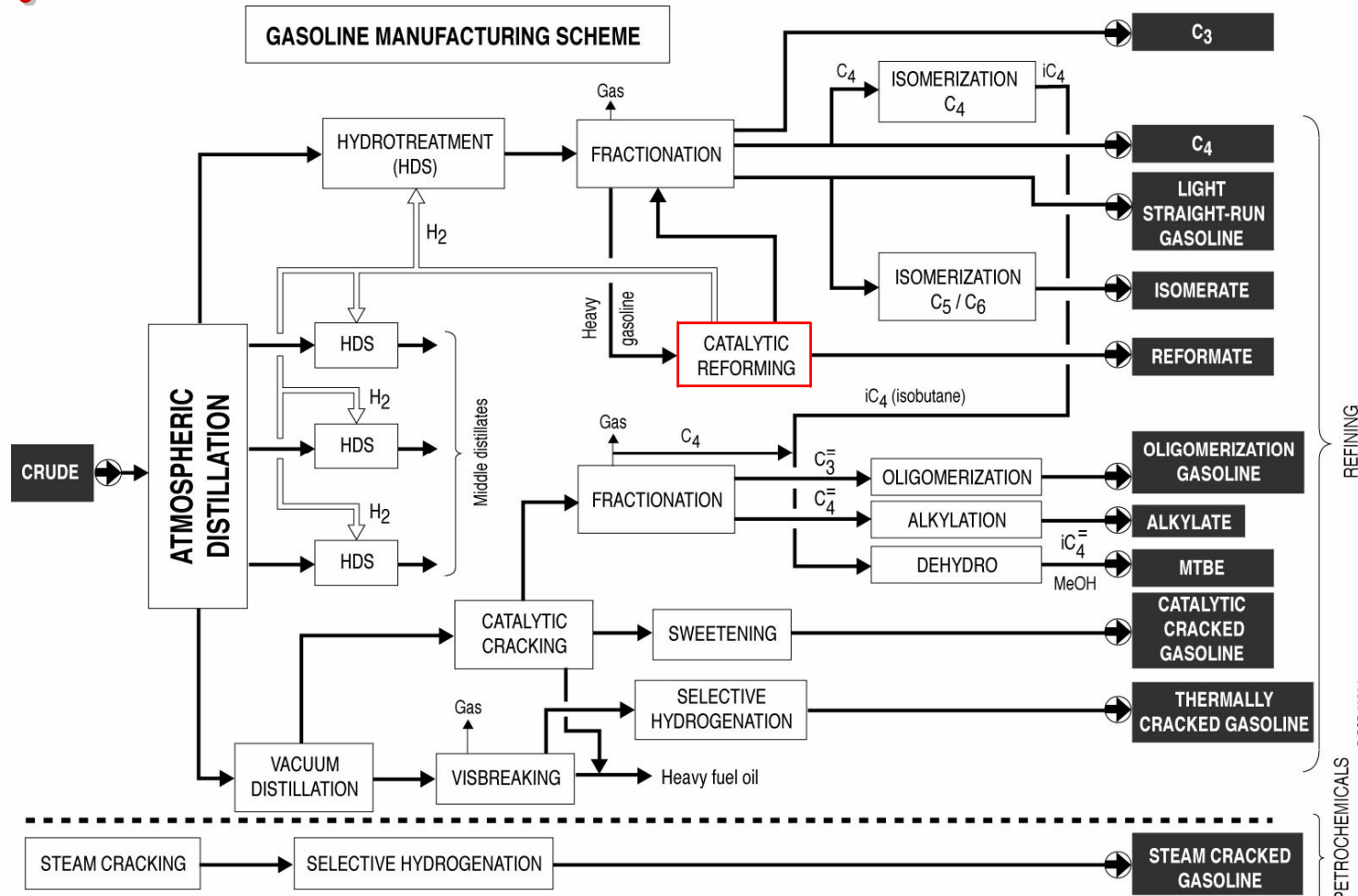
[Christine TRAVERS, École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP]

REFORMATE TRONG XĂNG THƯỜNG PHẨM



[Christine TRAVERS, École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP]

VỊ TRÍ PHÂN XỬ CÔNG REFORMING



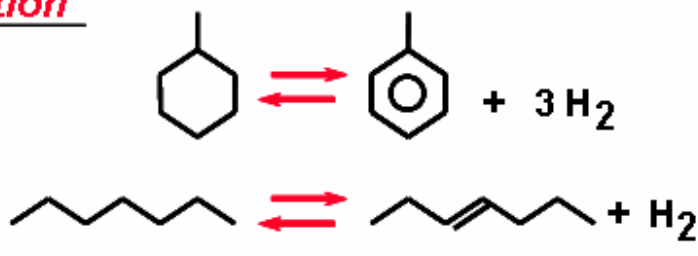
[Christine TRAVERS, École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP]

Thiết kế Phân xưởng Reforming Xúc tác

REFINING
D PCO 2352 A
PETROCHEMICALS

CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH

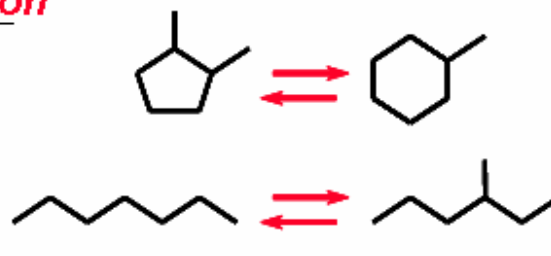
Dehydrogenation



Dehydrocyclisation



Isomerisation



Balanced reactions !

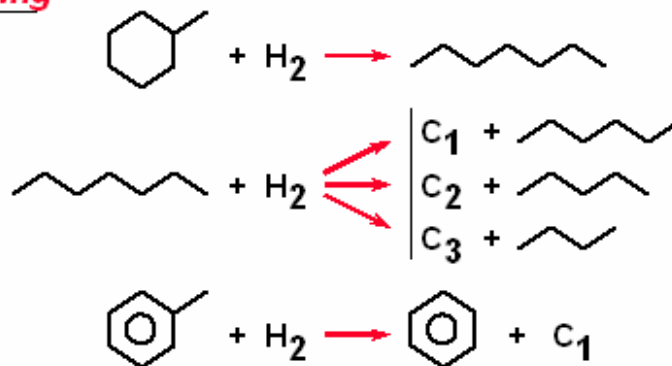
[Christine TRAVERS, École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP]

Thiết kế Phân xưởng Reforming Xúc tác



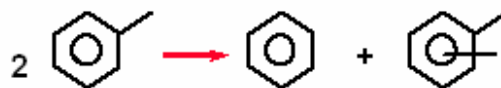
CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH

Cracking

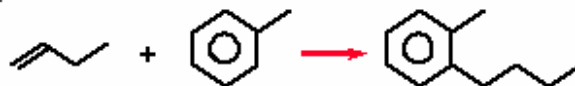


Hydrocracking : metal + acidic function \rightarrow C₃, C₄
 Hydrogenolysis : metal \rightarrow C₁, C₂

Dismutation



Alkylation



Coking

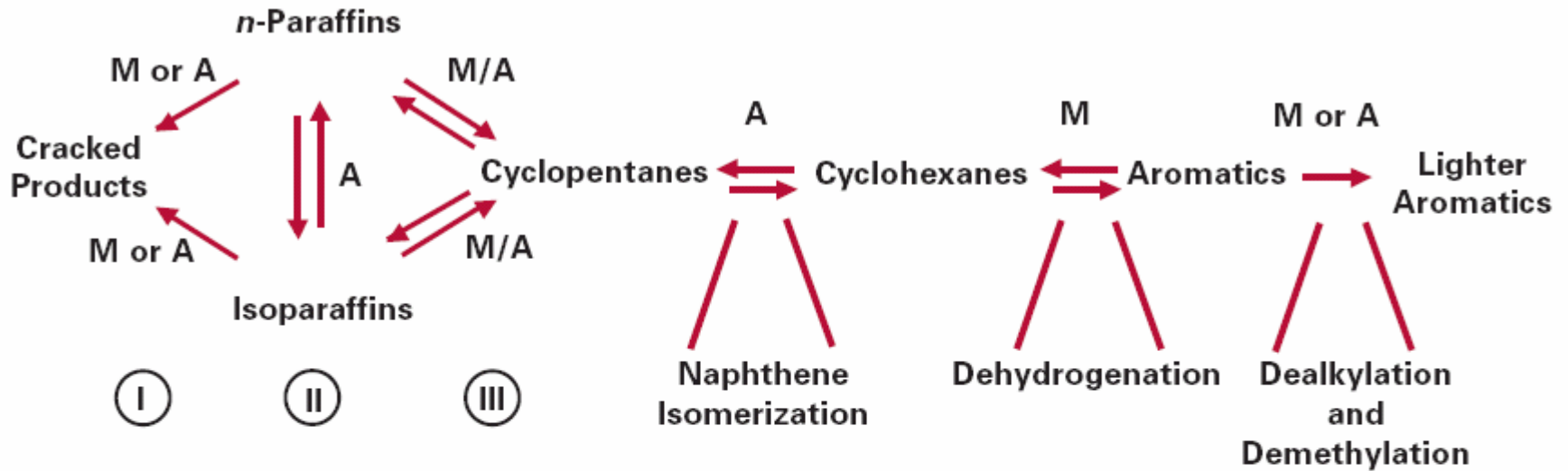
Complete exothermic reactions !

[Christine TRAVERS, École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP]

Thiết kế Phân xưởng Reforming Xúc tác



CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH



Legend

- Ⓘ = Hydrocracking and Demethylation (M)
- Ⓜ = Paraffin Isomerization
- Ⓢ = Dehydrocyclization

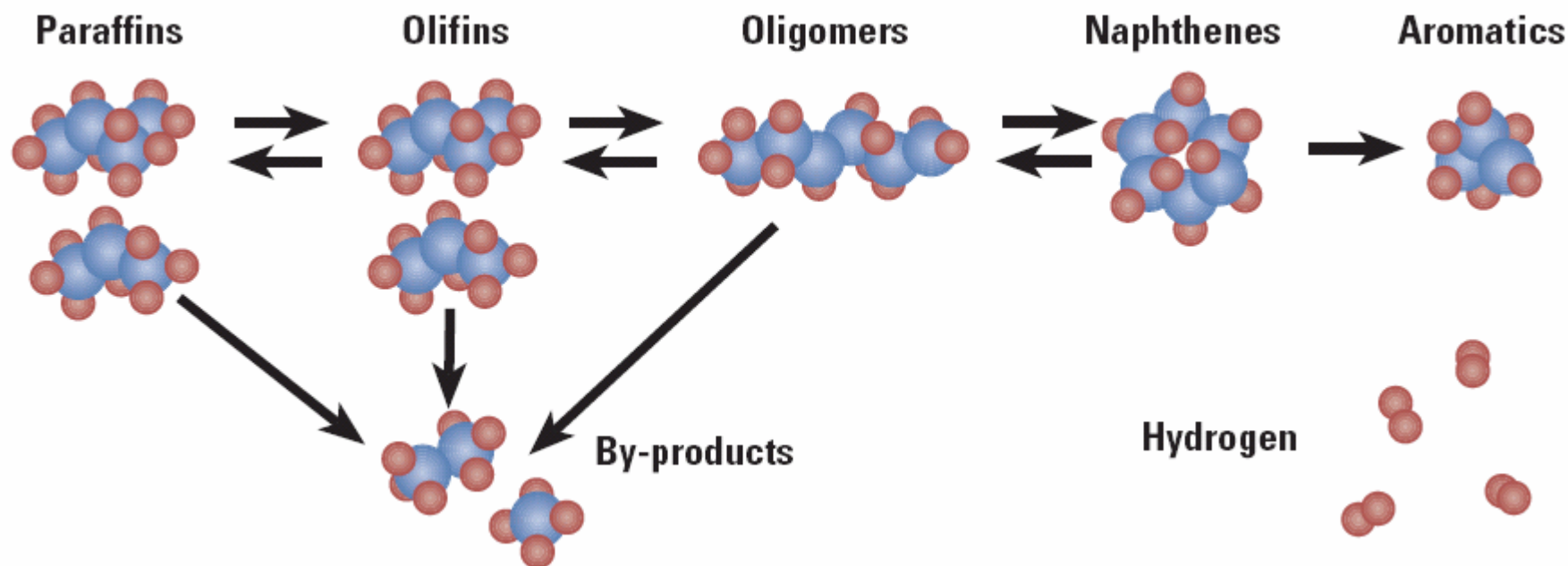
Predominant Active Sites

- A = Acid
- M = Metal

[www.uop.com]



CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH



[www.uop.com]

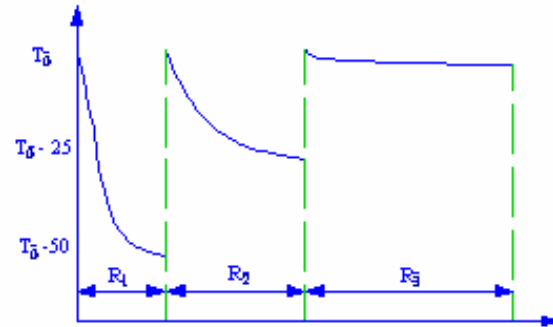
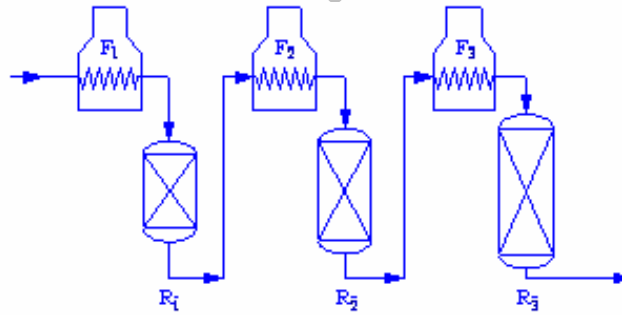


ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH

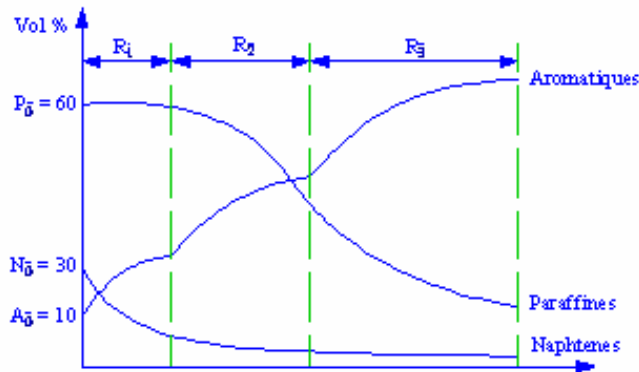
- ★ Các phản ứng thu nhiệt mạnh.
- ★ Người ta chia xúc tác thành 3 ÷ 4 tầng.
- ★ Có các lò đốt xen kẽ.
- ★ Các phản ứng không xảy ra cùng một lúc.
- ★ Các phản ứng không xảy ra với tốc độ như nhau.



ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH



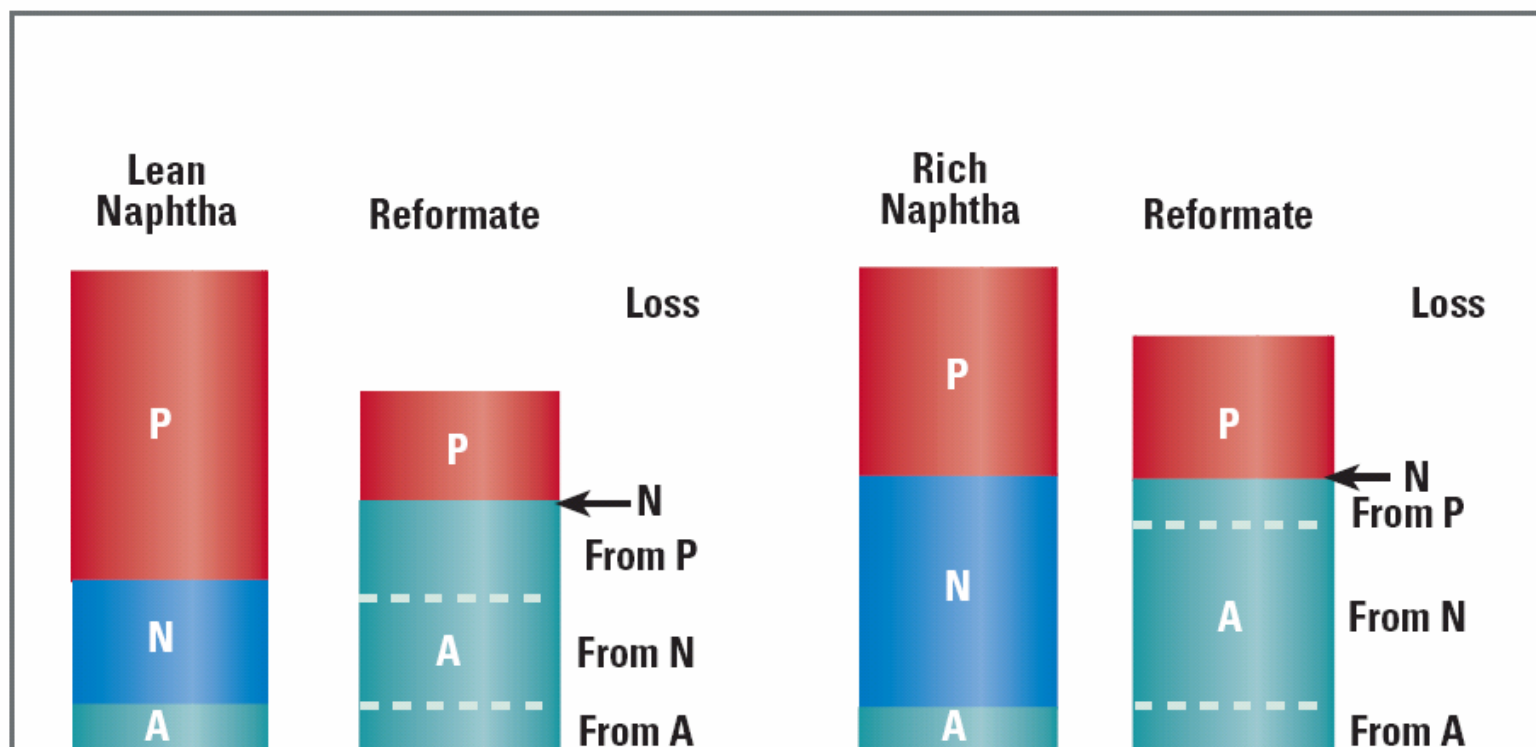
[Pierre LEPRINCE (1998), *Le Raffinage du Pétrole-Procédés de Transformation*, Éditions Technip, Paris]



ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH

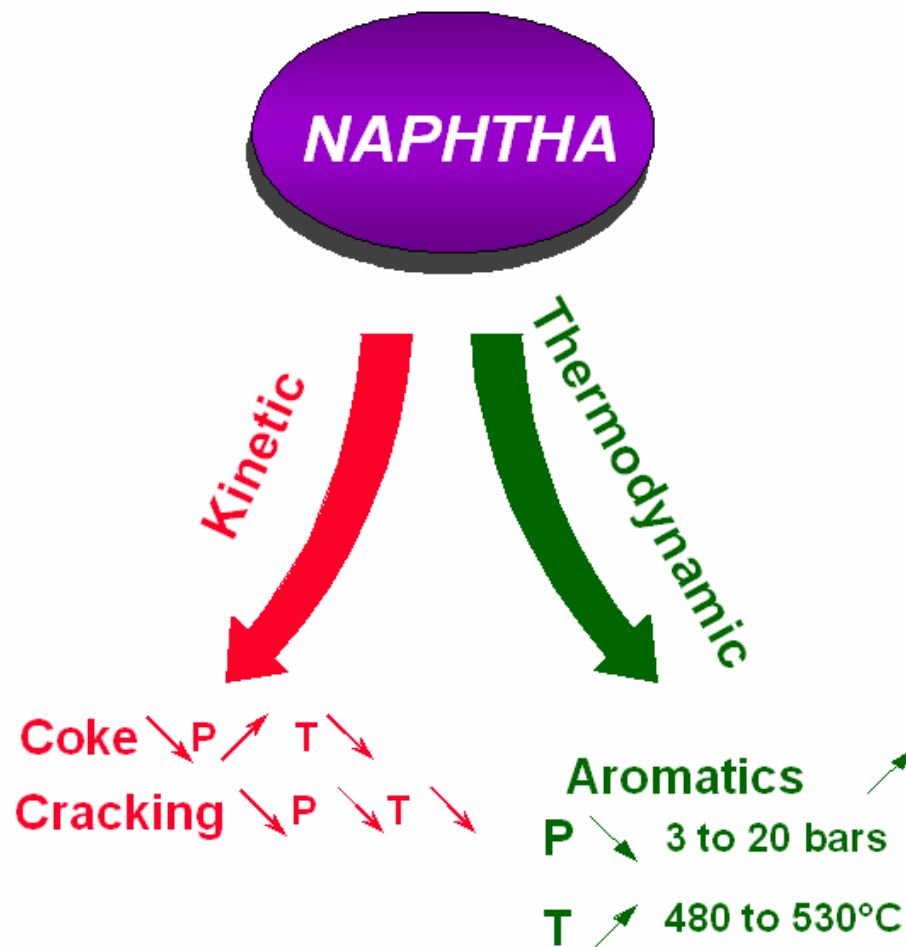
$$K_w = 12,6 - \frac{N + 2.A}{100}$$

Platforming Process Reactions



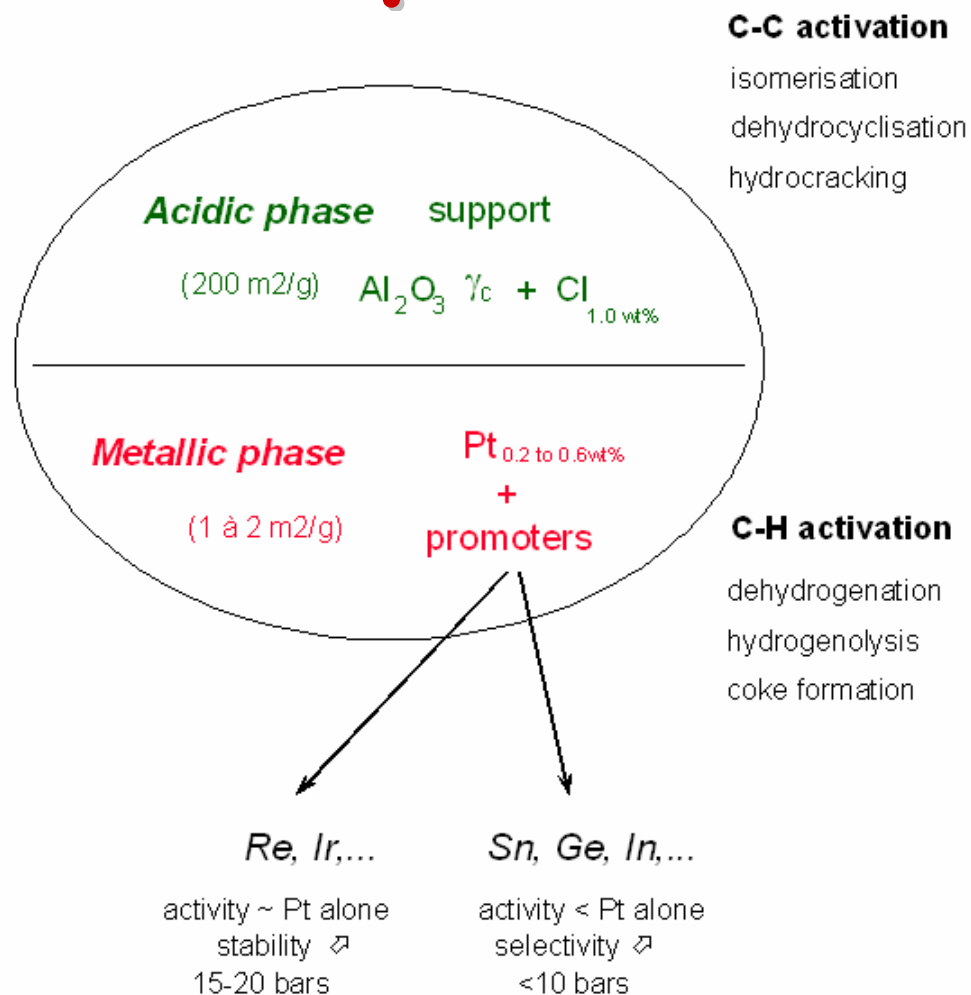
[www.uop.com]

ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH



[Christine TRAVERS, *École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP*]

GIỚI THIỆU XÚC TÁC



[Christine TRAVERS, *École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP*]

TÁI SINH XÚC TÁC

- ★ Đuổi hydrocarbon khỏi xúc tác bằng khí trơ.
- ★ Thổi không khí nóng vào để đốt cốc.
- ★ Tiến hành clo hoá xúc tác.
- ★ Sấy xúc tác.
- ★ Đuổi O_2 bằng N_2 , tiến hành hydro hoá.



ĐIỀU KIỆN VẬN HÀNH

★ **Nhiệt độ:**

$$T = 490 \div 525 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

★ **Áp suất:**

$$P = 12 \div 25 \text{ bar (đối với tầng xúc tác SR).}$$

$$P = 3 \div 10 \text{ bar (đối với tầng xúc tác CCR).}$$

★ **Tỷ lệ H_2/RH :**

$$\text{H}_2/\text{RH} = 5 \div 7 \text{ (đối với tầng xúc tác SR).}$$

$$\text{H}_2/\text{RH} = 1,5 \div 4 \text{ (đối với tầng xúc tác CCR).}$$

★ **Tốc độ truyền nguyên liệu:**

$$\text{LHSV} = 1,5 \div 2,5 \text{ h}^{-1}.$$

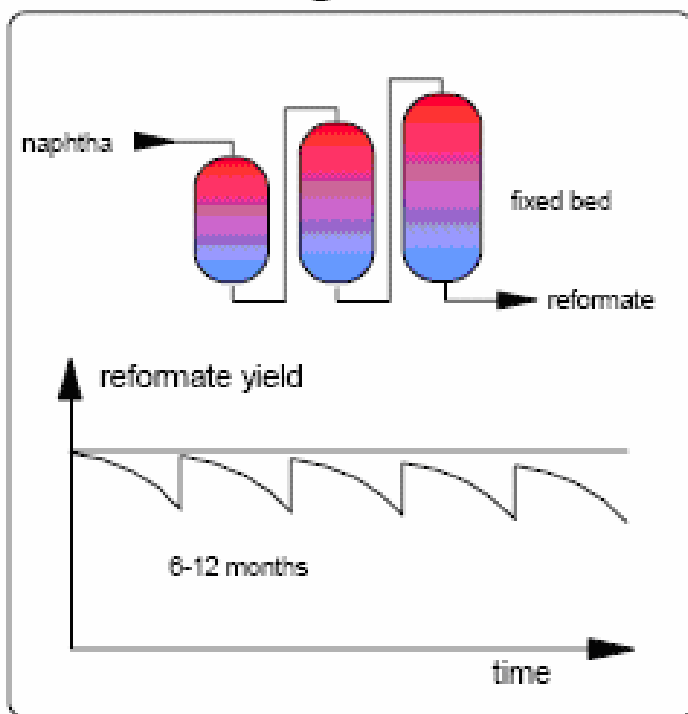


SO SÁNH CÔNG NGHỆ SR VÀ CCR

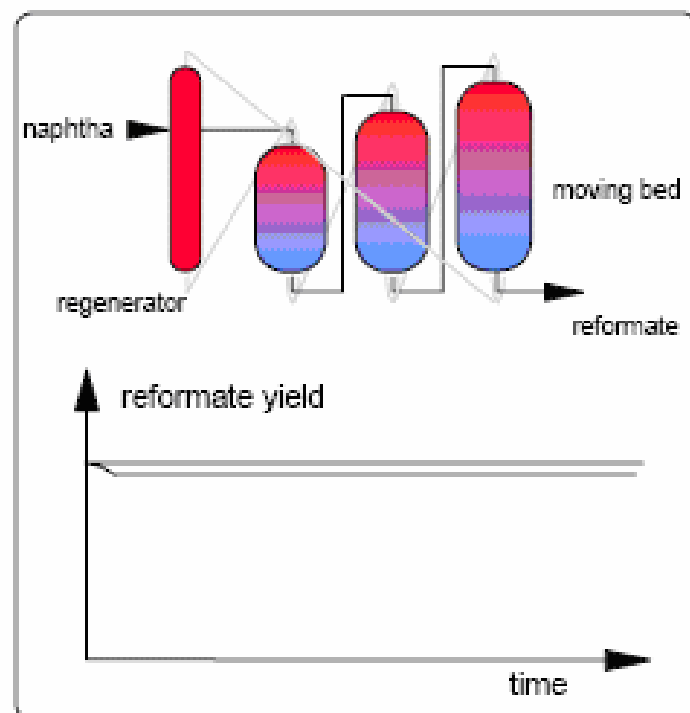
| | SR | CCR |
|----------------------------|---------------------|--------------------|
| P (bar) | 12 ÷ 15 | 3 ÷ 10 |
| H₂/RH | 5 ÷ 7 | 1,5 ÷ 4 |
| Xúc tác | Pt-Re | Pt-Sn |
| Thời gian tái sinh | 6 ÷ 12 tháng | 2 ÷ 10 ngày |
| C₅₊ (%m) | 75 ÷ 84 | 85 ÷ 92 |
| RON | 98 ÷ 101 | 100 ÷ 103 |
| H₂ (%m) | 1,5 ÷ 2 | 2 ÷ 3,6 |

SO SÁNH CÔNG NGHỆ SR VÀ CCR

semiregenerative



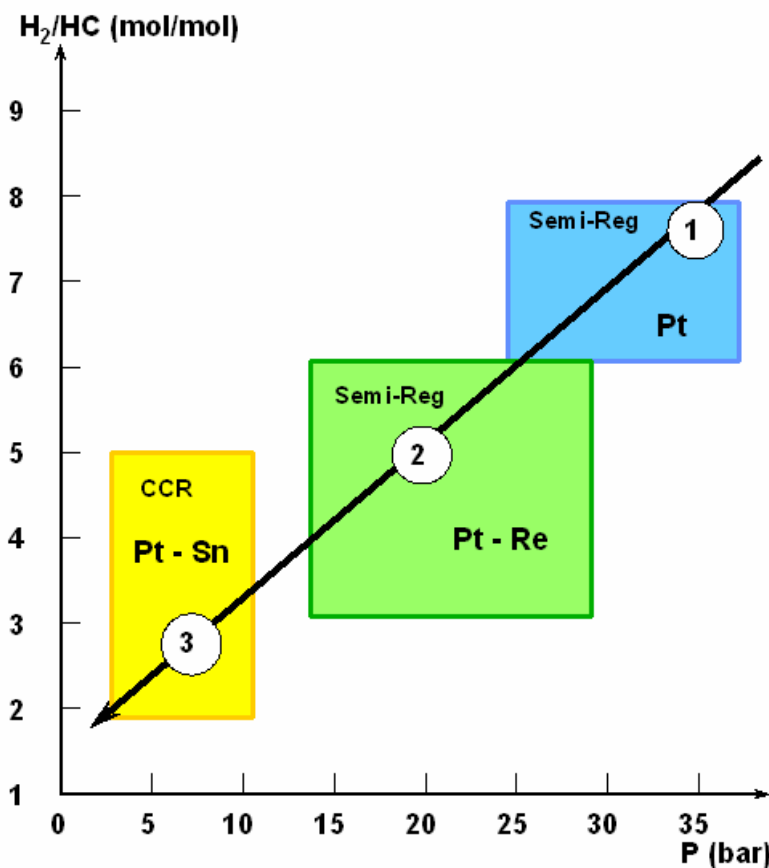
Continuous regenerative



[Christine TRAVERS, *École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP*]



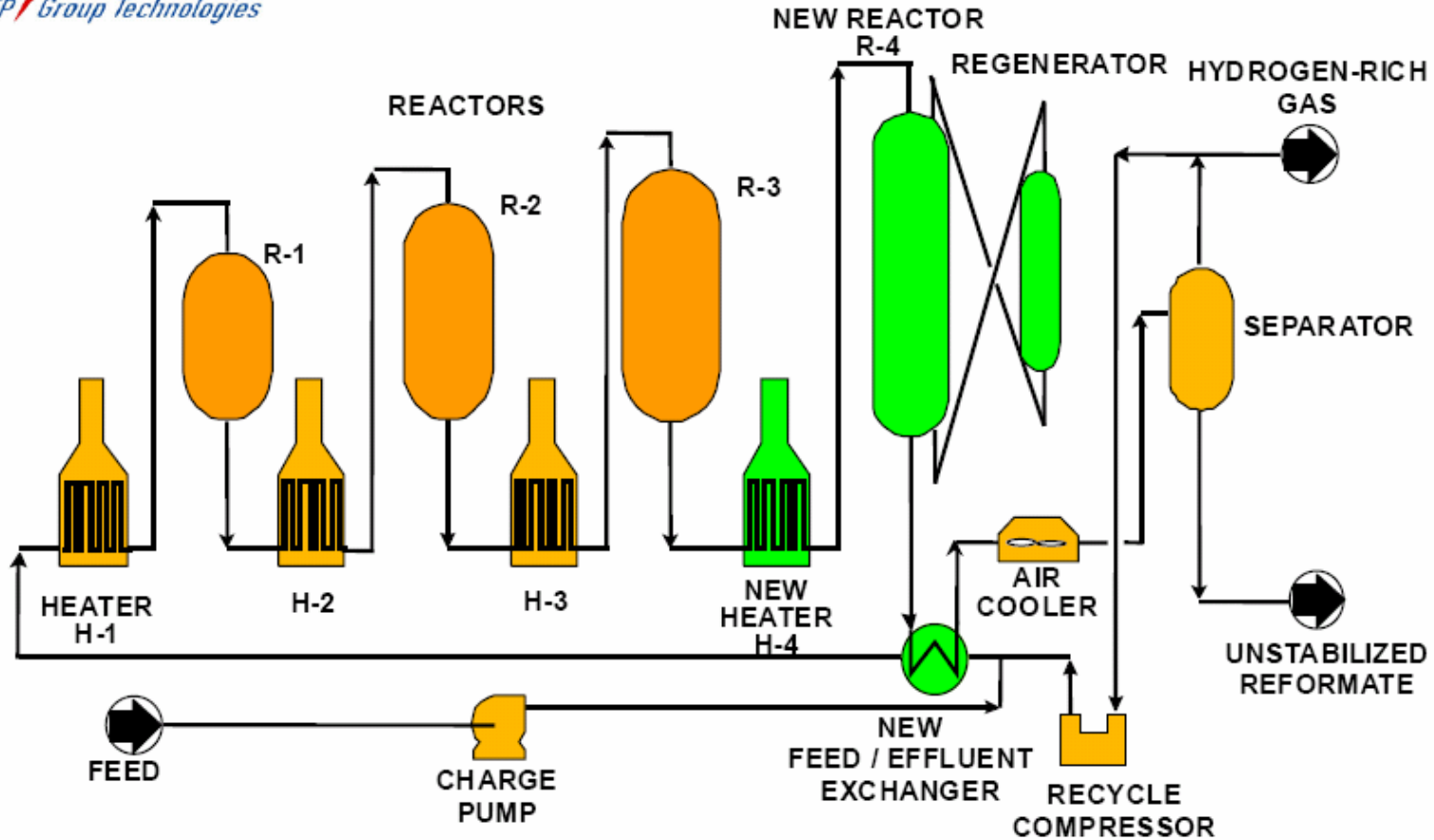
SO SÁNH CÔNG NGHỆ SR VÀ CCR



[Christine TRAVERS, *École de Catalyse Cinétique et Raffinage-Catalytic Reforming, IFP*]



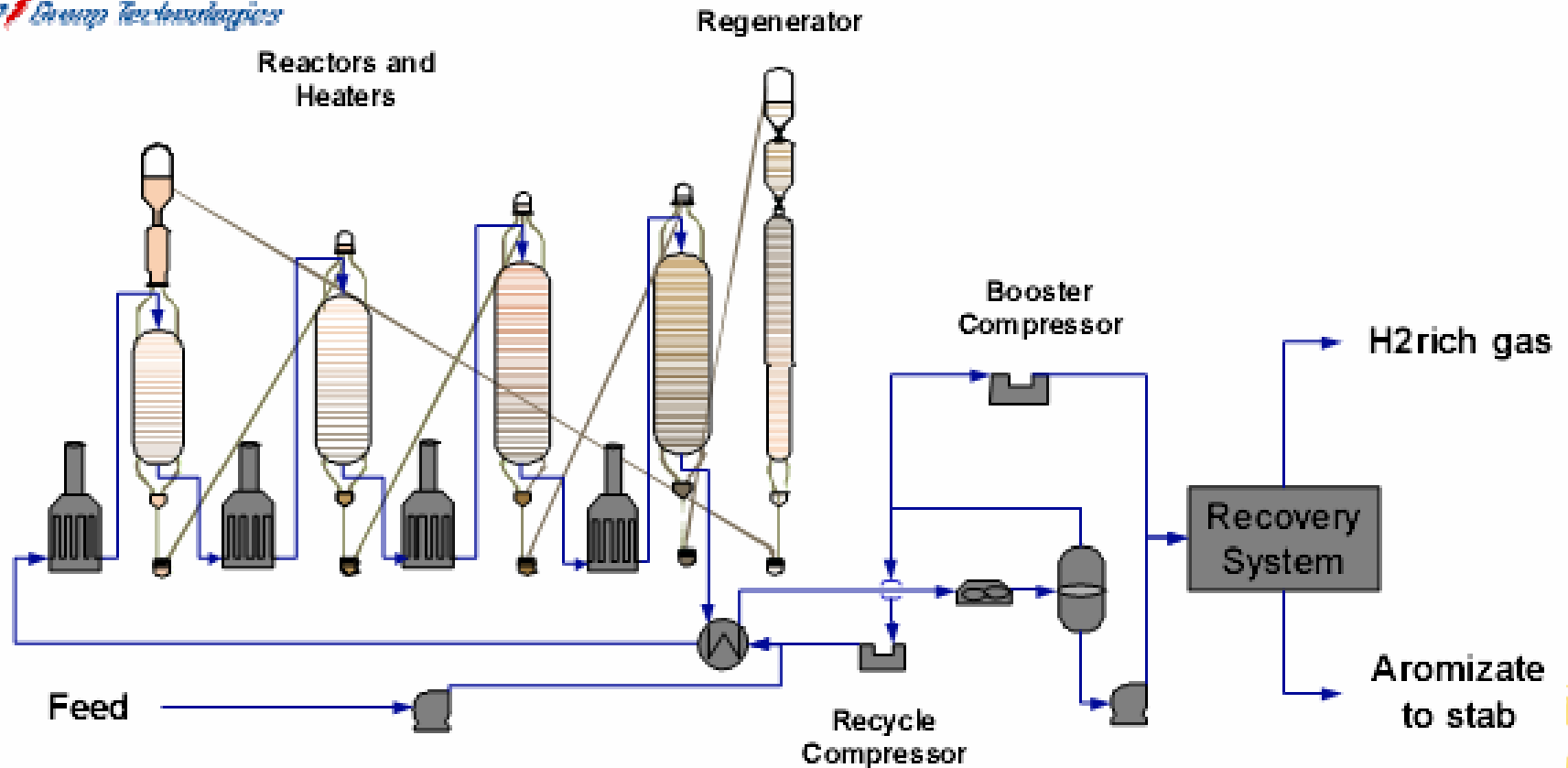
Dualforming Process



[www.axens.net]



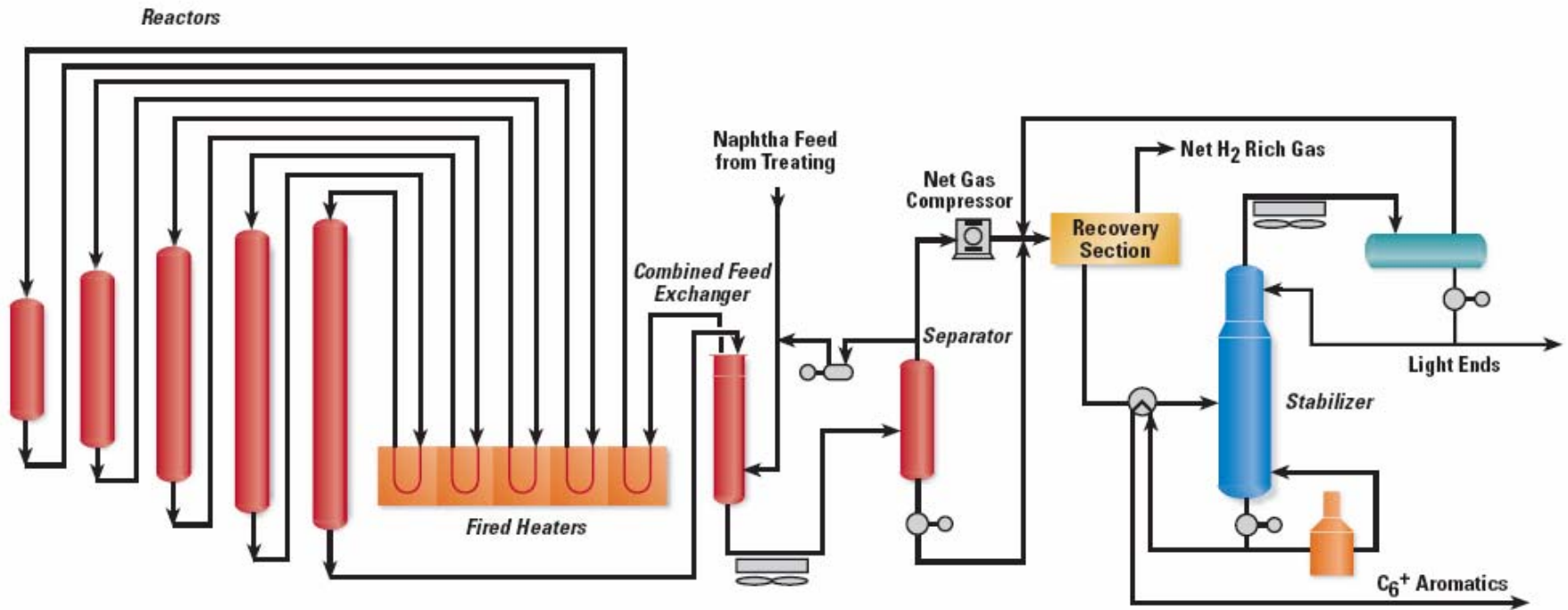
Aromizing Process



[www.axens.net]



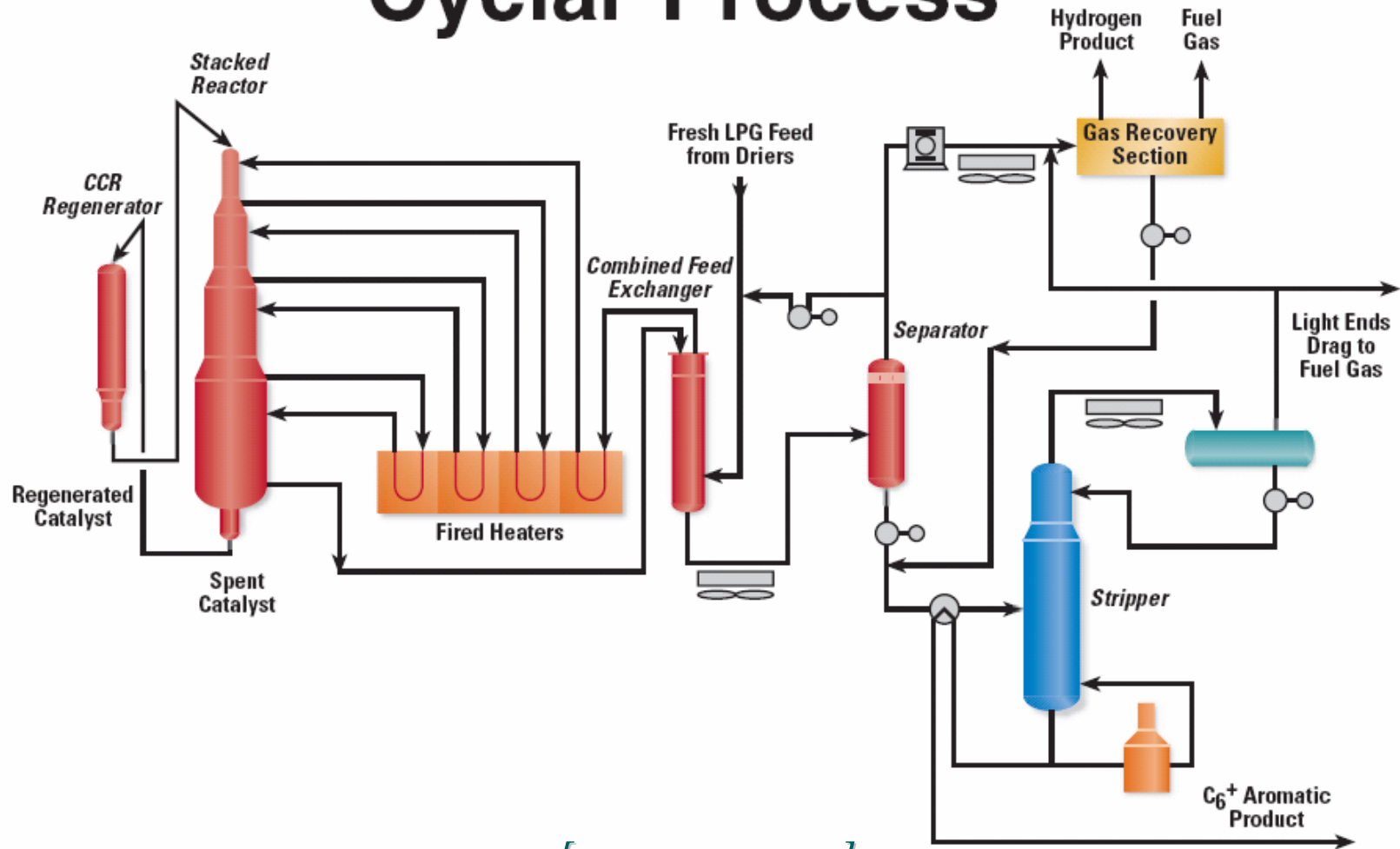
RZ Platforming Process



[www.uop.com]



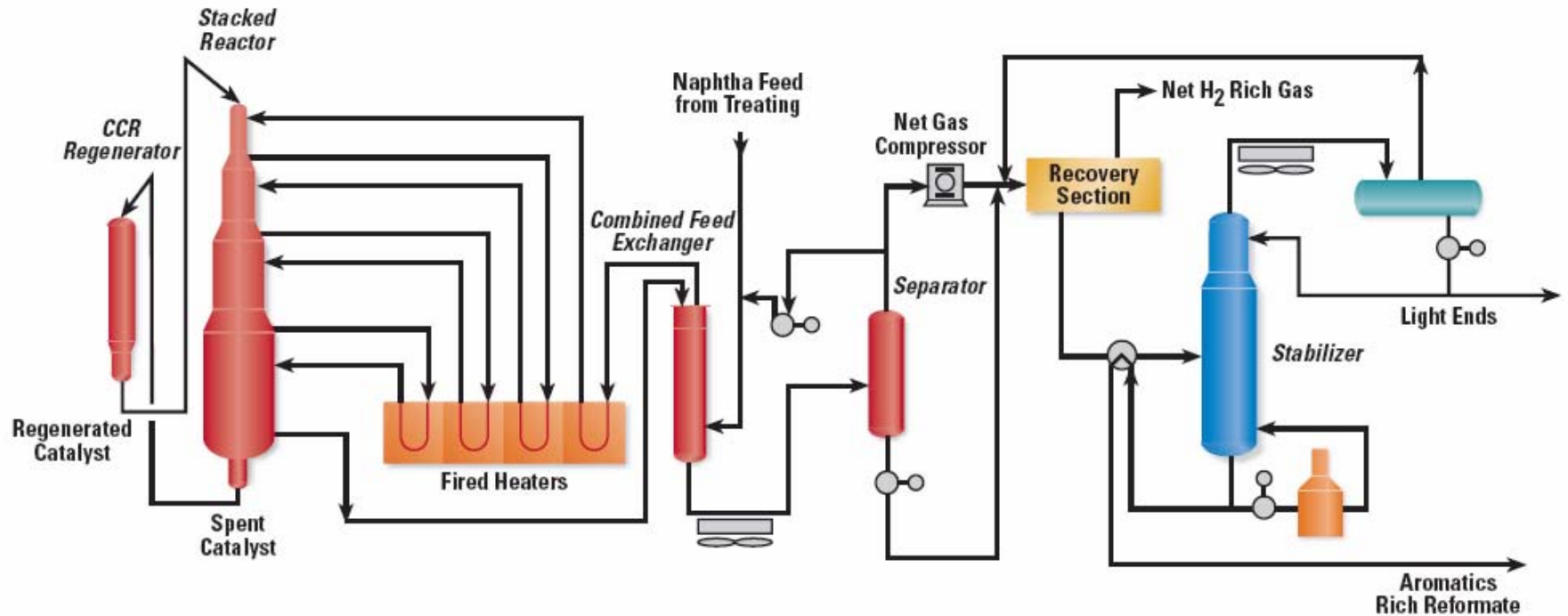
Cyclar Process



[www.uop.com]



CCR Platforming Process



[www.uop.com]



SỔ LIỆU BAN ĐẦU

| | | <i>Nguyên liệu</i> | <i>Hồi lưu</i> |
|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------|
| <i>Nhiệt độ</i> | $^{\circ}\text{C}$ | 118 | 118 |
| <i>Áp suất</i> | kg/cm^2 | 10,1 | 6,6 |
| <i>Lưu lượng mol</i> | kmol/h | 925,7 | 3149,8 |
| <i>Lưu lượng khối lượng</i> | kg/h | 103949 | 29942 |
| <i>Khối lượng phân tử</i> | kg/kmol | 111,801 | 9,5 |
| <i>Enthalpy</i> | kW | 6597 | 5947 |
| <i>Áp suất hơi</i> | kg/cm^2 | 1,4 | 6,6 |
| <i>Khối lượng riêng</i> | kg/m^3 | 653,3 | 2,201 |
| <i>Nhiệt dung riêng</i> | $\text{kJ}/\text{kg}^{\circ}\text{C}$ | 2,524 | 4,282 |
| <i>Độ nhớt</i> | cP | 0,24 | 0,012 |
| K_w | | 12,05 | |

CÂN BẰNG VẬT CHẤT

Nguyên liệu: 103949 kg/h

$K_w = 12,05$

Hồi lưu: 29942 kg/h

| <i>Sản Phẩm</i> | <i>%m</i> | <i>kg/h</i> | <i>m³/h</i> | <i>S</i> | <i>RON</i> |
|------------------|-----------|-------------|------------------------|----------|------------|
| H_2 | 3,45 | 3573,200 | | | |
| C_1 | 0,86 | 887,680 | | | |
| C_2 | 1,68 | 1734,600 | 4,872 | 0,356 | |
| C_3 | 2,33 | 2406,360 | 4,746 | 0,507 | |
| C_4 | 1,14 | 1177,400 | 2,054 | 0,573 | |
| <i>Reformate</i> | 88,78 | 91886,600 | 112,098 | 0,8197 | 100 |
| <i>Tổng</i> | 100,00 | 103494,000 | | | |

THÔNG SỐ VẬN HÀNH TBPU

- ★ $T = 510^{\circ}\text{C}$
- ★ $P = 4,9 \text{ kg/cm}^2$
- ★ $LHSV = 1,7 \text{ h}^{-1}$
- ★ $\text{H}_2/\text{RH} = 3,5 \text{ mol/mol}$
- ★ Xúc tác: R-34 có đặc tính:

| <i>D, mm</i> | <i>S, kg/m³</i> | <i>Pt, %m</i> | <i>Chloride, %m</i> | <i>Promoter</i> |
|--------------|----------------------------|---------------|---------------------|-----------------|
| 1,6 | 560 | 0,29 | 1,1 ÷ 1,2 | Sn |



CÂN BẰNG NHIỆT LƯỢNG TBPU

$$Q_{\text{vào}} - Q_{\text{PU}} - Q_{\text{tổn thất}} = Q_{\text{ra}}$$

| | Vào (kJ/h) | | | Nhiệt PU' (kJ/h) | Tổn thất (kJ/h) | Ra (kJ/h) | |
|---------|---------------|----------|----------|---------------------|--------------------|-----------|-----------|
| | Nguyên liệu | Hồi lưu | Xúc tác | | | Xúc tác | Hỗn hợp |
| TBPU' 1 | 257237684 | 65344382 | 8288283 | 24838560 | 6617407 | 7602810 | 291811572 |
| TBPU' 2 | 314644300,803 | | 13813804 | 14903136 | 6569162 | 13125423 | 293860384 |
| TBPU' 3 | 307560020,7 | | 33153130 | 2483856 | 6814263 | 32876311 | 298538721 |



PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

★ Đường kính ống chứa chất xúc tác:

$$D_L = (3V_{xt}/2\pi)^{1/3} \quad \text{với } V_{xt}: \text{ thể tích xúc tác}$$

★ Đường kính ống trung tâm:

$$D_0 = D_L/3$$

★ Đường kính trong thiết bị phản ứng:

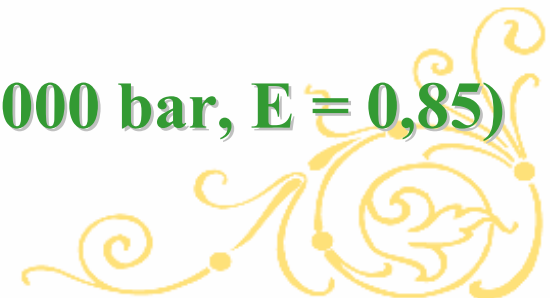
$$D_T = D_L + 2.\Delta\delta \quad \text{chọn } \Delta\delta = 0,15 \text{ m}$$

★ Chiều cao lớp xúc tác:

$$H = 3.D_L$$

★ Bề dày thiết bị phản ứng:

$$e = P.R/(S.E - 0,6.P) + 3 \quad (S = 1000 \text{ bar}, E = 0,85)$$

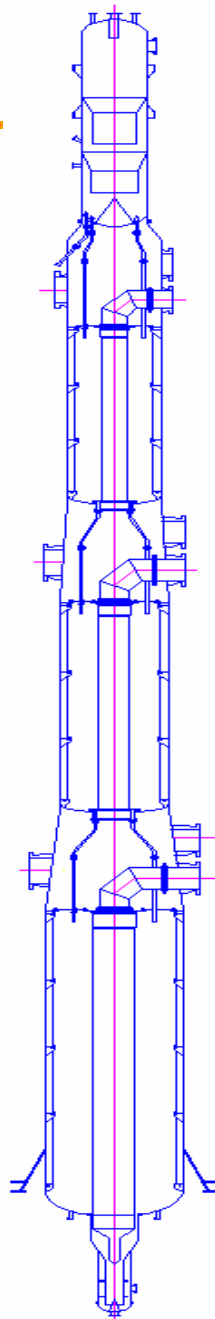


KẾT QUẢ TÍNH TOÁN TBPU

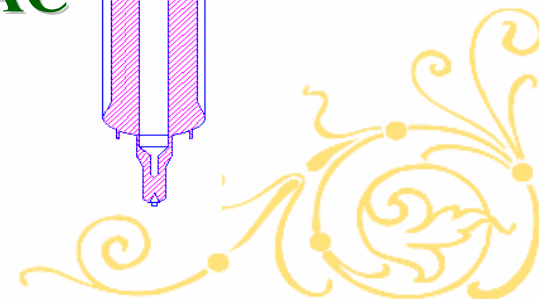
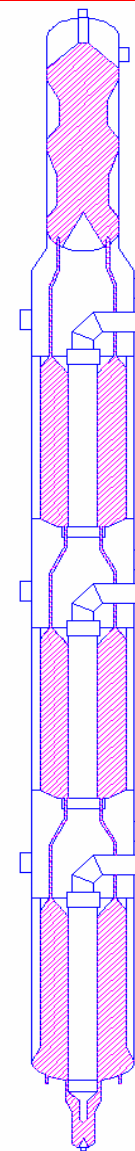
| | <i>TBPƯ 1</i> | <i>TPBƯ 2</i> | <i>TBPƯ 3</i> |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <i>D_L, m</i> | 1,585 | 1,880 | 2,517 |
| <i>D_0, m</i> | 0,528 | 0,627 | 0,839 |
| <i>D_T, m</i> | 1,885 | 2,180 | 2,817 |
| <i>H, m</i> | 4,756 | 5,639 | 7,550 |
| <i>e, mm</i> | 11,785 | 11,785 | 11,785 |
| <i>$\Delta P, Pa$</i> | 4771,852 | 3180,947 | 1689,055 |



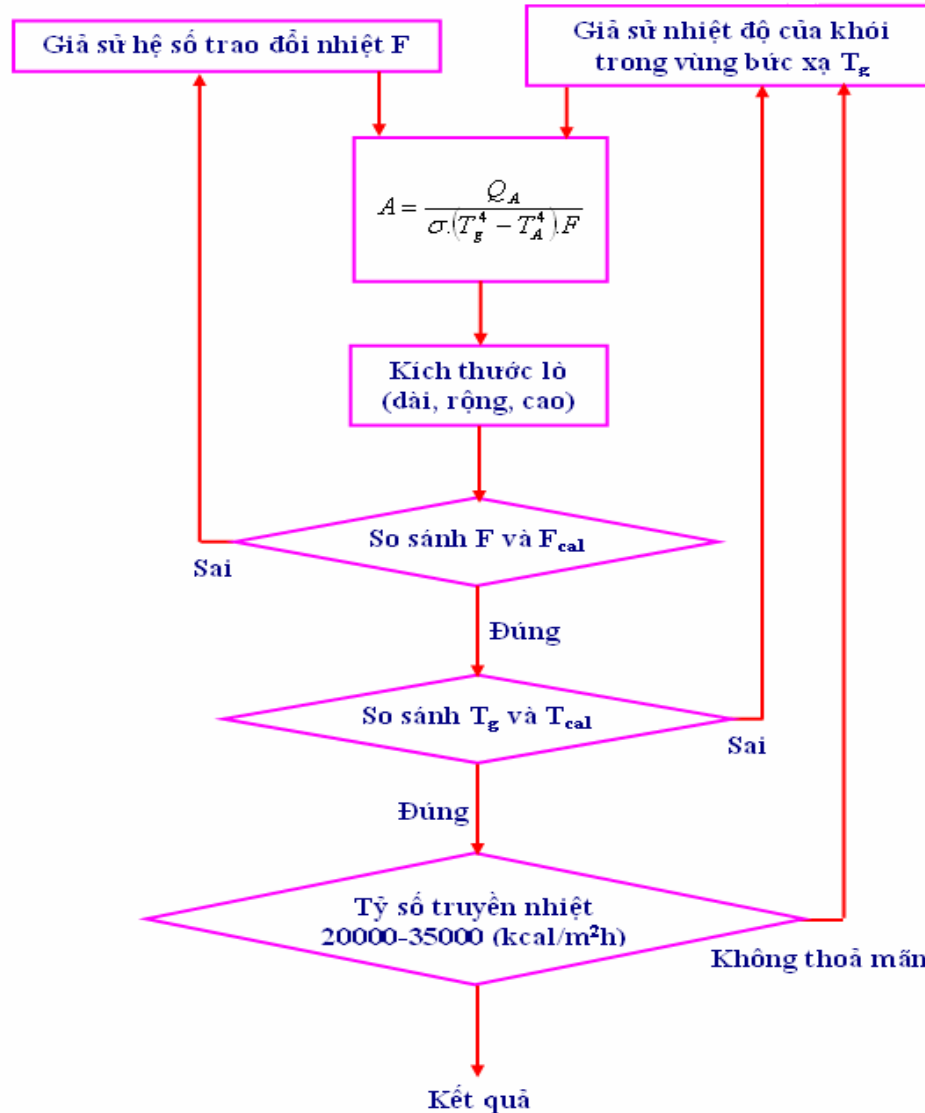
CẤU TẠO THIẾT BỊ PHẢN ỨNG



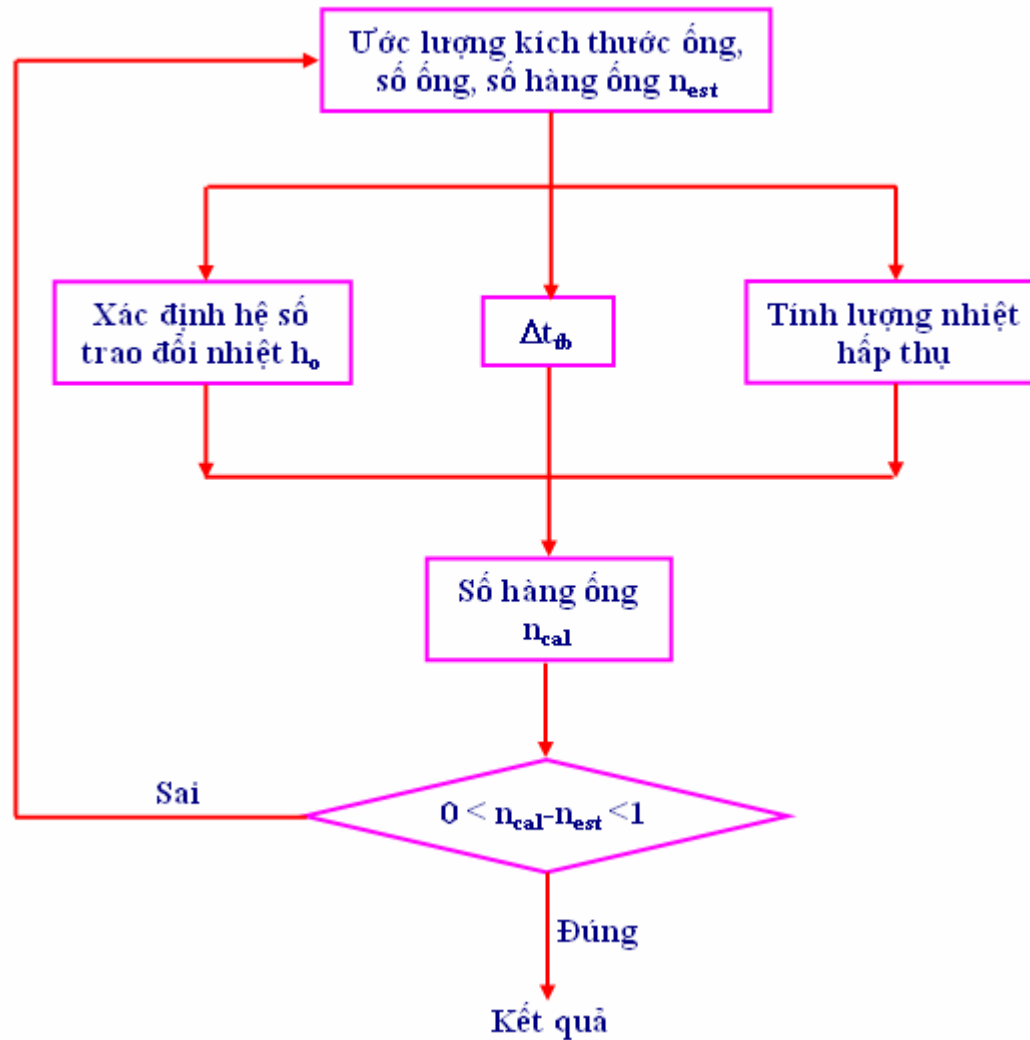
SƠ ĐỒ NGUYÊN LÝ PHÂN PHỐI XÚC TÁC



THUẬT TOÁN TÍNH TOÁN VÙNG BỨC XẠ



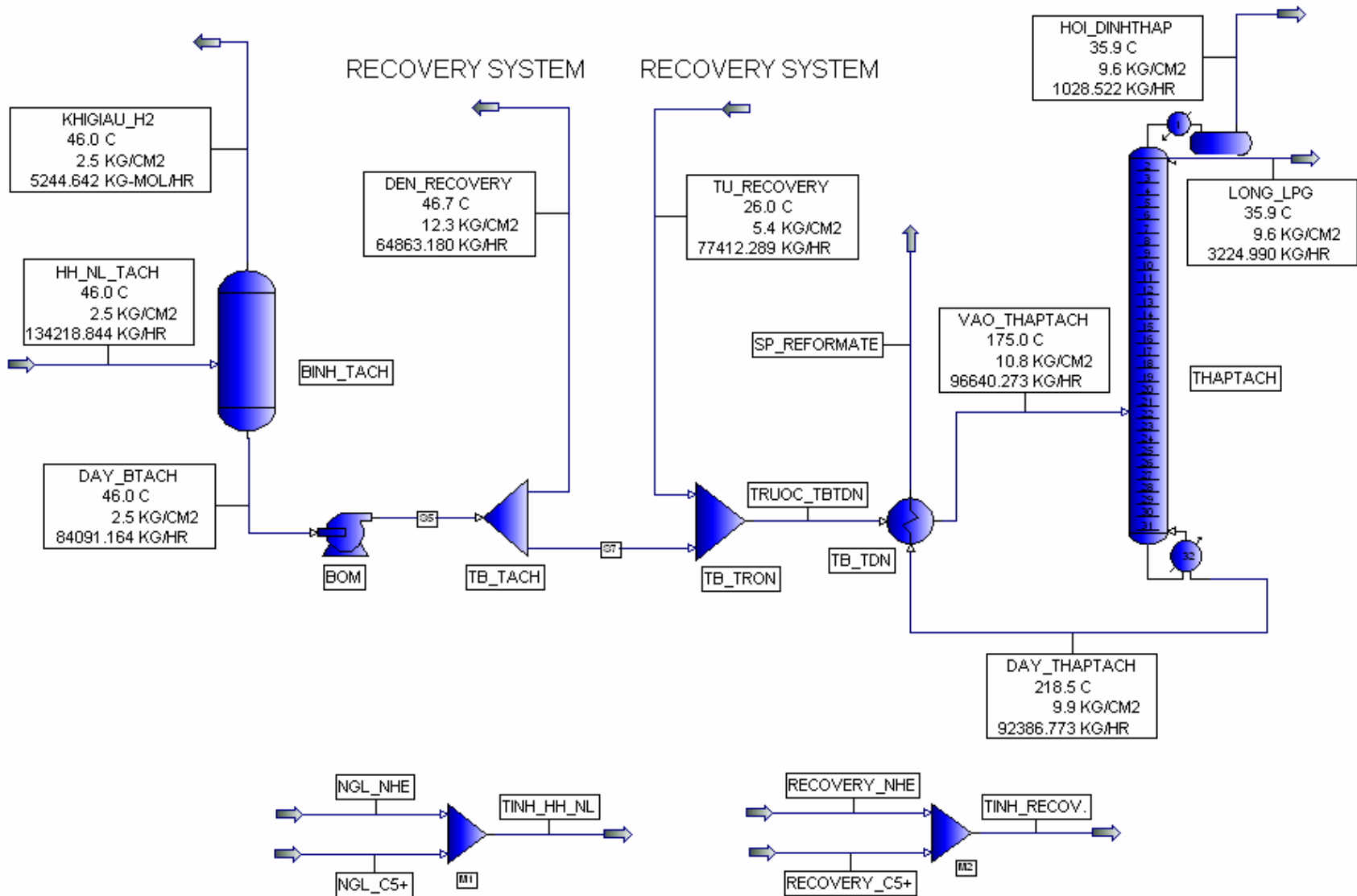
THUẬT TOÁN TÍNH TOÁN VÙNG ĐỔI LƯU



KẾT QUẢ TÍNH TOÁN LÒ ĐỐT

| | | <i>Vùng Bức Xạ</i> | <i>Vùng Đối Lưu</i> |
|-----------------|----------------|--------------------|---------------------|
| <i>Lò Đốt 1</i> | <i>Rộng, m</i> | 4,584 | 2,04 |
| | <i>Cao, m</i> | 7,771 | 6,954 |
| | <i>Dài, m</i> | 14,36 | 14,36 |
| <i>Lò Đốt 2</i> | <i>Rộng, m</i> | 4,584 | 2,04 |
| | <i>Cao, m</i> | 6,763 | 6,036 |
| | <i>Dài, m</i> | 10,36 | 10,36 |
| <i>Lò Đốt 3</i> | <i>Rộng, m</i> | 4,08 | 2,04 |
| | <i>Cao, m</i> | 5,823 | 5,118 |
| | <i>Dài, m</i> | 7,36 | 7,36 |

MÔ PHỎNG QUÁ TRÌNH PHÂN TÁCH SẢN PHẨM BẰNG PROII



KẾT CẤU CƠ KHÍ CỦA THÁP PHÂN TÁCH

| <i>Đĩa</i> | | | | | |
|-------------|-------------------|----------------|----------------|---------------|-----------------|
| <i>Vùng</i> | <i>Đường kính</i> | <i>Số Pass</i> | <i>K/C Đĩa</i> | <i>Bề Dày</i> | <i>Vật Liệu</i> |
| 1 ÷ 20 | 914 | 1 | 609,6 | 1,88 | CS |
| 21 ÷ 30 | 1829 | 1 | 609,6 | 1,88 | CS |

| <i>Valve</i> | | | | |
|--------------|---------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| <i>Vùng</i> | <i>Số valve/Đĩa</i> | <i>Bề Dày</i> | <i>Loại valve</i> | <i>Đường kính</i> |
| 1 ÷ 20 | 74 | 1,55 | V1 | 47,625 |
| 21 ÷ 30 | 210 | 1,55 | V1 | 47,625 |

| <i>Vách Chảy Chuyên</i> | | | |
|-------------------------|-------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>Vùng</i> | <i>Chiều Rộng</i> | <i>Chiều Cao Trên Đĩa</i> | <i>K/C Đến Đĩa Phía Dưới</i> |
| 1 ÷ 20 | 100 | 50,8 | 38,1 |
| 21 ÷ 30 | 440 | 50,8 | 38,1 |

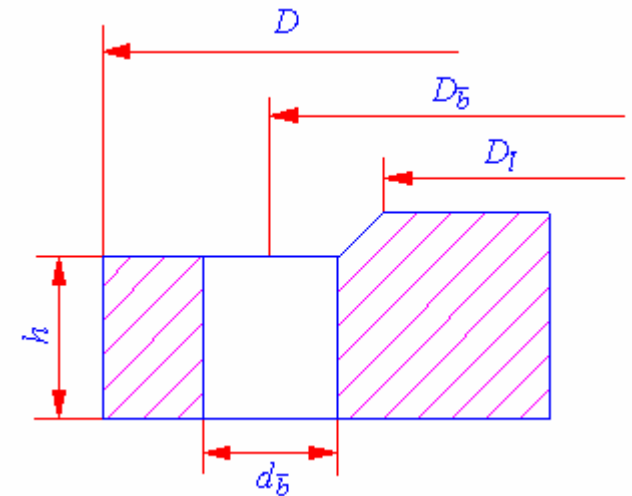
KẾT CẤU CƠ KHÍ CỦA THÁP PHÂN TÁCH

★ Chiều cao và bề dày của tháp phân tách:

$$H = N.(\Delta H + \delta) + 4800 = 23144,4 \text{ mm}$$

$$e = P.R/(S.E - 0,6.P) + 3$$

| Vùng | $e, \text{ mm}$ |
|---------|-----------------|
| 1 ÷ 20 | 8,93 |
| 21 ÷ 30 | 14,867 |



★ Bích nối thân tháp:

| Vùng | $D_\phi, \text{ mm}$ | Bích | | | | Bulông | |
|---------|----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| | | $D, \text{ mm}$ | $D_b, \text{ mm}$ | $D_t, \text{ mm}$ | $h, \text{ mm}$ | $d_B, \text{ mm}$ | $z, \text{ cái}$ |
| 1 ÷ 20 | 914 | 1060 | 1000 | 960 | 35 | M27 | 28 |
| 21 ÷ 30 | 1829 | 2010 | 1940 | 1890 | 50 | M36 | 44 |

KẾT LUẬN



Sau bốn tháng thực hiện đề tài *Thiết kế Phân xưởng Reforming Xúc tác với năng suất 820000 tấn/năm và mô phỏng phân xưởng phân tách sản phẩm bằng phần mềm ProII*, được sự giúp đỡ tận tình của các giảng viên bộ môn đặc biệt là Tiến Sĩ Nguyễn Đình Lâm, đến nay tôi đã cơ bản hoàn thành đồ án này.

Đồ án có sử dụng các số liệu từ Nhà máy Lọc Dầu Dung Quất và tham khảo các số liệu khác từ quá trình reforming.

Hướng mở rộng của đồ án:

Tính toán chi tiết kỹ thuật của vùng phản ứng.

Tính toán kỹ thuật của vùng phân tách và vùng tái sinh.

Tính kinh tế và mặt bằng cho phân xưởng.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn sự hướng dẫn tận tình của Tiến Sĩ Nguyễn Đình Lâm cùng các quý thầy cô bộ môn và các bạn đã giúp đỡ tôi hoàn thành đồ án này.





XIN CHÂN THÀNH CẢM ƠN



SVTH: LÊ TRUNG CƯỜNG

GVHD: TS. NGUYỄN ĐÌNH LÂM



TRƯỜNG ĐẠI QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

NGÀNH KỸ THUẬT HÓA DẦU



TIÊU LUẬN

**XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING
XÚC TÁC**

HV: Nguyễn Hồng Thoan

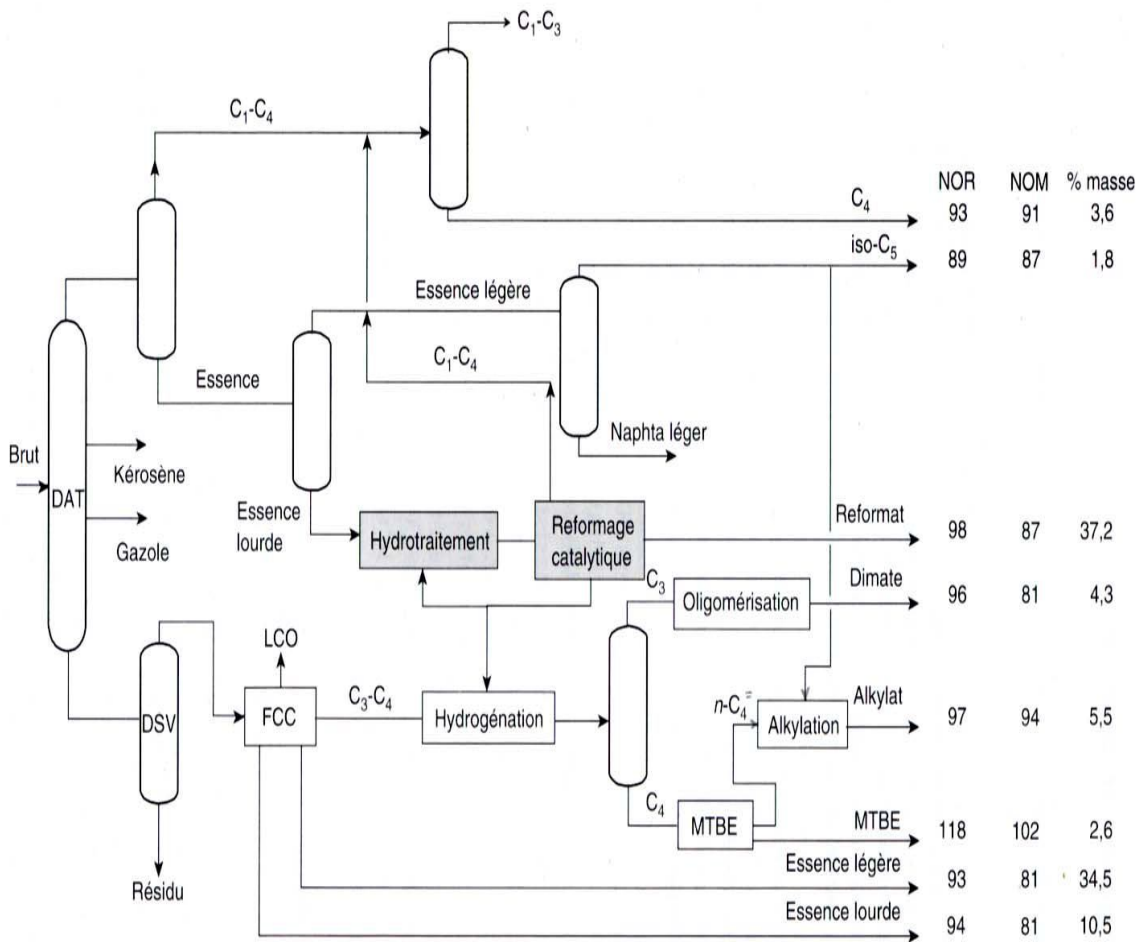
MSHV:10400162

CBGD: TS. Nguyễn Hữu Lăng

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển nhanh chóng của nền công nghiệp xe hơi trong những năm 30 của thế kỉ 20, nhu cầu về xăng tăng cao cả về chất lượng lẫn số lượng. Sự cần thiết phải cho ra đời quá trình reforming xúc tác để thay thế cho quá trình reforming nhiệt.

Quá trình reforming xúc tác thường dùng nguyên liệu là phân đoạn xăng có chỉ số octane thấp, không đủ tiêu chuẩn của nhiên liệu xăng với tỷ số nén được thiết kế ngày càng cao mà cụ thể là phân đoạn xăng của quá trình chưng cất khí quyển hay phân đoạn xăng của các quá trình chế biến thứ cấp khác. Quá trình reforming dùng xúc tác đa chức năng: chức hydro-dehydro hóa do kim loại đảm nhiệm (chủ yếu là Pt), được mang trên chất mang acid (thông thường dùng là gama oxyt nhôm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, để tăng tốc các phản ứng theo cơ chế ion cacboni như isomer hoá, vòng hóa, hydrocracking).



Hình 1: Vị trí của phân xưởng REFORMING trong nhà máy lọc dầu

Chương 1**LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC**

Quá trình reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định đầu tiên được áp dụng trong công nghiệp vào năm 1940 ở Mỹ và khi đó dùng xúc tác molipden $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ theo mục đích nghiên cứu nhằm thu được xăng có RON bằng 80. Loại xúc tác này rẻ tiền, bền với lưu huỳnh, nhưng hoạt tính không cao nên quá trình reforming phải được thực hiện ở chế độ cứng (vận tốc thể tích thấp vào khoảng $0,5\text{h}^{-1}$, nhiệt độ vận hành cao vào khoảng 340°C), ở điều kiện này các phản ứng hydrocracking xảy ra mạnh mẽ. Để tăng độ chọn lọc của quá trình phải duy trì áp suất thấp $14 \div 20$ at. Nhưng sự giảm áp suất lại thúc đẩy quá trình tạo cốc, do vậy không kéo dài được thời gian làm việc của chất xúc tác. Chính vì thế quá trình này không được phát triển.

Trong thế chiến thứ hai, người ta đã xây dựng ở nhiều nước các hệ thống reforming xúc tác nhằm mục đích thu hồi toluene để sản xuất thuốc nổ. Trong những năm đầu của chiến tranh, nhu cầu về xăng máy bay, ô tô và toluene giảm đáng kể, sự phát triển reforming xúc tác có phần chững lại, sau đó do sự phát triển của công nghiệp xe hơi với tỷ số nén của động cơ ngày càng cao nên yêu cầu một loại xăng có chất lượng cao đã trở nên cấp thiết.

Đến năm 1949, hãng UOP của Mỹ đã đưa vào sử dụng hệ thống reforming xúc tác (quá trình Platforming) với chất xúc tác là Pt trên chất mang là Al_2O_3 được clo hoá với hoạt tính xúc tác cao. Quá trình được tiến hành ở áp suất 70 bar, xúc tác được tái sinh trong thời gian vài tháng. Hàm lượng Pt trong xúc tác từ $0,2 \div 0,6\%$ m, do độ acid của Al_2O_3 giảm dần nên cần phải tiến hành clo hoá để tăng độ acid. Quá trình này còn có tên gọi là Semi-Régénératif (SRRC). Có thể nói rằng sự phát triển của hãng UOP trong công nghiệp chế biến dầu mỏ nói chung và trong công nghệ reforming nói riêng có thể đưa ra gần như đầy đủ nhất về công nghệ này trên toàn thế giới và là dấu son khởi điểm cho những thiết bị cùng kiểu tiếp theo được ra đời.

Từ 1950 - 1960 có rất nhiều quá trình reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt, chất xúc tác sử dụng là Pt/silice alumine, được gọi là xúc tác một chức kim loại, đã giảm áp suất vận hành của thiết bị xuống còn 30 bar. Mục đích của việc thêm kim loại vào là để tăng hoạt tính cho xúc tác hoặc giảm giá thành xúc tác. Tất cả các quá trình

reforming xúc tác trên đây đều sử dụng thiết bị phản ứng với lớp xúc tác cố định nên nó phải định kỳ dừng làm việc để tái sinh xúc tác bị cốc hoá. Một số quá trình sử dụng reactor có đường van song song để dễ tái sinh xúc tác ở từng reactor riêng biệt mà không cần phải dừng làm việc toàn bộ hệ thống (quá trình Power Former). Xúc tác hai chức kim loại (bimétallique) đã được cải tiến sau năm 1960 có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm, đồng thời giảm áp suất vận hành của thiết bị còn 10 bar.

Đầu những năm 1970, một cải tiến nổi bật của quá trình reforming xúc tác đó là sự ra đời của quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP. Xúc tác bị cốc hoá được tháo ra liên tục khỏi thiết bị phản ứng (reactor) và được đưa quay trở lại thiết bị phản ứng sau khi đã được tái sinh trong thiết bị tái sinh riêng. Quá trình này được gọi là quá trình tái sinh liên tục xúc tác (CCR-Continuous Catalyst Regeneration, RRC-Régénératif). Nhờ khả năng tái sinh liên tục xúc tác bị cốc hoá, quá trình CCR cho phép dùng áp suất thấp và thao tác liên tục. Cũng nhờ giảm áp mà hiệu suất thu hydrocarbon thơm và H₂ tăng lên đáng kể.

Năm 1988, UOP tiếp tục giới thiệu quá trình Platforming tái sinh xúc tác liên tục thế hệ thứ hai mà đặc điểm chính là thiết bị Lock Hopper không dùng van, hoạt động ở áp suất cao. Thiết bị thế hệ mới này cho phép phục hồi gần như hoàn toàn hoạt tính xúc tác chỉ hao hụt khoảng 0,02%_m, tăng cường khả năng sản xuất xăng và khí hydro.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp, có thể làm việc ở áp suất 3,5at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR. Các hãng đi đầu trong quá trình này là UOP và IFP, đến năm 1996 UOP đã có 139 nhà máy và IFP có 48 nhà máy CCR.

Sau một thời gian dài phát triển, công nghiệp lọc hoá dầu đã thiết lập công nghệ mới có khả năng reforming chọn lọc khí hóa lỏng và naphtha nhẹ thành các cấu tử có chỉ số octane cao cho phép pha trộn tạo xăng có chất lượng cao và các sản phẩm hydrocarbon thơm. Khí hoá lỏng trở thành một vấn đề lớn của lọc dầu vì khí hoá lỏng đã vượt quá mức tiêu thụ và trở nên khó bán trên thị trường, naphtha nhẹ cũng thừa do số lượng trộn vào xăng có chỉ số octane cao ngày một giảm xuống do nó có trị số octane quá thấp. Năm 1997, UOP đã cho ra đời quá trình “New Reforming”. Xúc tác sử dụng cho công nghệ mới của UOP là zeolit, xúc tác này có tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hoá. Tính chọn lọc hình học của zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm

trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocarbon thơm một vòng. So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình “New Reforming” tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn do đó việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ CCR hay sử dụng lò dự trữ. Hãng BP và UOP tập trung phát triển quá trình Cyclar với nguyên liệu là LPG và ở Arap Xêut đã xây dựng nhà máy “New Reforming” đầu tiên của Chiyoda (Nhật Bản) với năng suất đến 47.000 thùng/ngày. Hãng Chiyoda và Mitsubishi phát triển quá trình Z-former mà xúc tác là zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý tuyệt vời, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất cao với thời gian làm việc suốt cả năm. Với công nghệ này trong phân xưởng có thêm thiết bị phản ứng đoạn nhiệt dự trữ để đốt cốc lắng trên xúc tác khi tái sinh, quá trình tái sinh đơn giản như quá trình tái sinh gián đoạn. Cũng dùng nguyên liệu là naphtha nhẹ, hãng CRC đã thiết kế quá trình Aromax ở Mỹ, Nhật, Arập Xêut. Tương tự hãng IFP cũng dùng nguyên liệu naphtha nhẹ thiết kế quá trình Aroforming. Hãng Mobil cũng đã đưa ra công nghệ cho quá trình Mz Forming mà nguyên liệu là naphtha nhẹ, naphtha nhiều olefin.

| Tên quá trình | Hãng thiết kế | Loại Reactor | Loại xúc tác | Tái sinh |
|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|
| PlatFormer | UOP | Xúc tác cố định | R11-R12 Pt=0,375-0,75 | Tái sinh gián đoạn |
| PowerFormer | Exxon | Xúc tác cố định | KX, RO, BO (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| IFP Reformer | IFP | Xúc tác cố định | RG 400 Pt (0,2-0,6) | Tái sinh gián đoạn |
| Maona Former | Engelhard | Xúc tác cố định | RD.150 (Pt=0,6) E.500 | Tái sinh gián đoạn |
| Reni Former | CRC | Xúc tác cố định | F (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| CCR Platformer | UOP | Xúc tác chuyển động | R 16, 20 Pt, Re | Tái sinh liên tục |
| Aromizer | IFP | Xúc tác chuyển động | Pt, Re | Tái sinh liên tục |

Bảng 1: Các hãng đi đầu trong quá trình reforming xúc tác.

Chương 2:**XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC****2.1. Các yêu cầu đối với xúc tác reforming xúc tác:**

Để có một quá trình reforming xúc tác tốt thì xúc tác đó cần phải có hoạt tính cao đối với các phản ứng tạo hydrocarbon thơm, có đủ hoạt tính đối với các phản ứng đồng phân hoá paraffin và có hoạt tính thấp đối với phản ứng hydrocracking. Ngoài ra còn thể hiện qua các chỉ tiêu sau:

- Xúc tác phải có độ chọn lọc cao.
- Xúc tác phải có độ bền nhiệt và khả năng tái sinh tốt.
- Xúc tác phải bền với các chất gây ngộ độc.
- Xúc tác phải có độ ổn định cao.
- Xúc tác có giá thành hạ, dễ chế tạo.

Thông thường người ta đánh giá xúc tác qua các chỉ tiêu: hàm lượng Pt, bề mặt riêng của chất mang, độ bền...

2.2. Sự tham gia của xúc tác trong quá trình reforming.**2.2.1. Chức năng của xúc tác sử dụng trong quá trình REFORMING.**

Xúc tác được sử dụng trong quá trình reforming xúc tác là loại xúc tác đa chức năng, gồm chức năng oxy hoá - khử và chức năng acid:

- ◆ Chức oxy hoá - khử (chức kim loại): tăng cường các phản ứng hydro hoá, dehydro hoá.
- ◆ Chức acid: tăng cường các phản ứng alkyl hoá, isomer hoá, cracking ...

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

- Mục đích:

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

2.2.2. Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra.

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

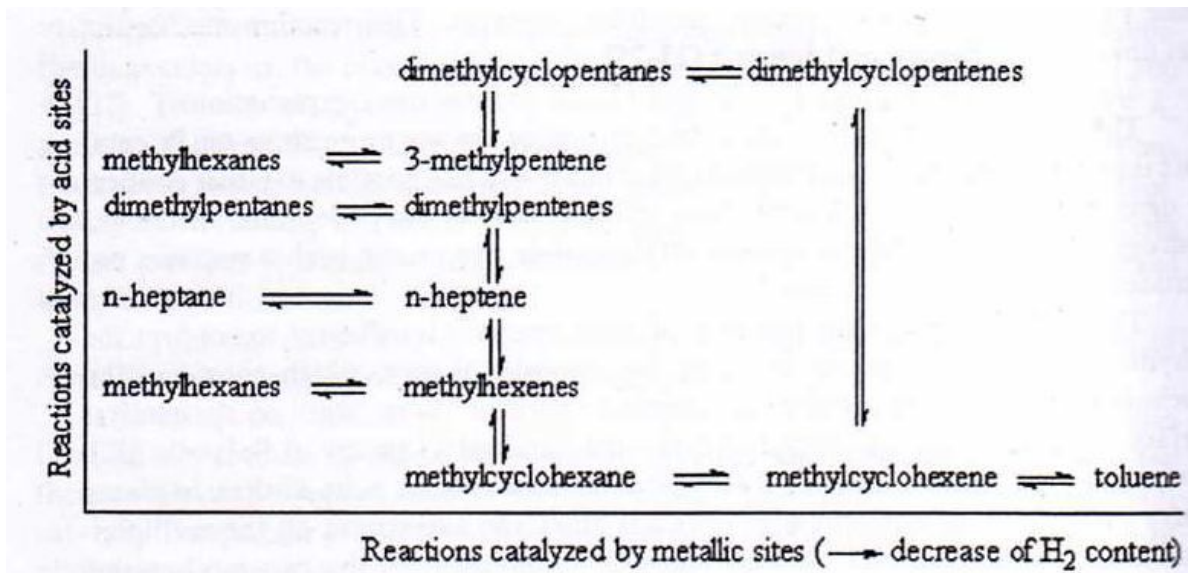
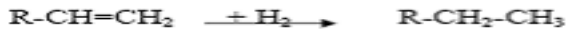


Figure 13.12B Reactions of heptanes on bifunctional catalysts (hydrocracking reactions are not included).

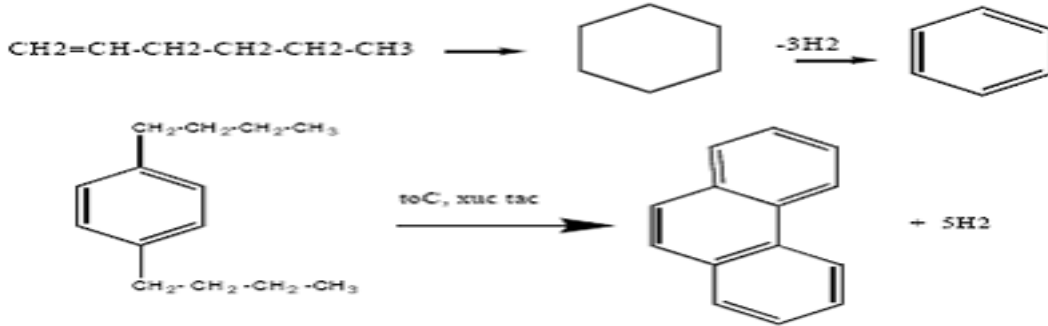
Hình 2-1: Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra.



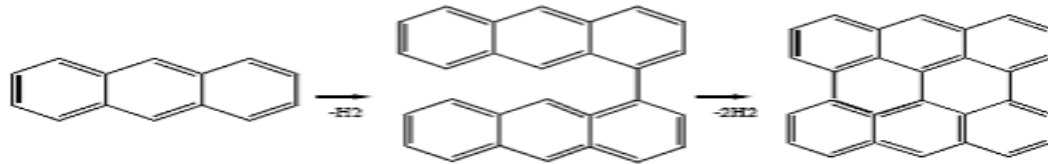
Phản ứng kết hợp Hydro tạo parafin:



Phản ứng khép vòng sau đó có thể bị khử H₂ thành các aromatic:

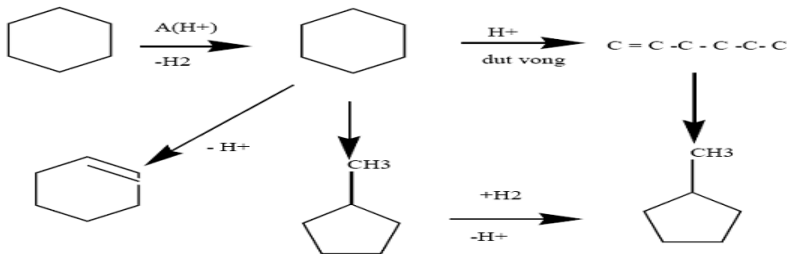


Ngoài ra còn xảy ra phản ứng ngưng tụ và tạo cốc:



Hình 2-2: Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra.

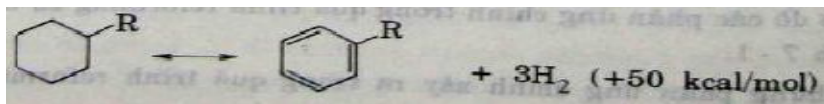
Cracking cyclohexan



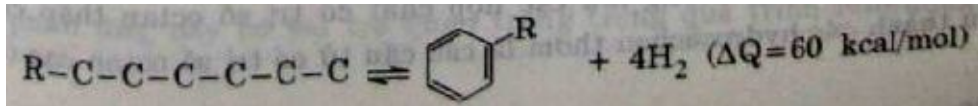
Hình 2-3: Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra.

2.3. Các phản ứng chính trong quá trình reforming

* Dehydro hóa naphten thành hydrocarbon thơm



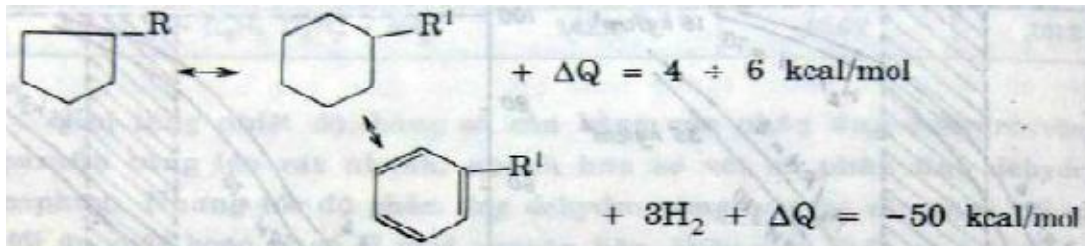
* Phản ứng dehydrohoa vòng n-parafin



* Izome hóa n-parafin

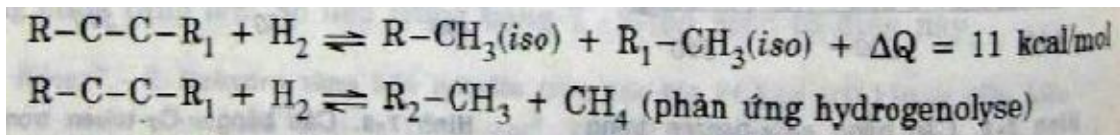


* Phản ứng dehydroizome hóa các alkyl xyclopental

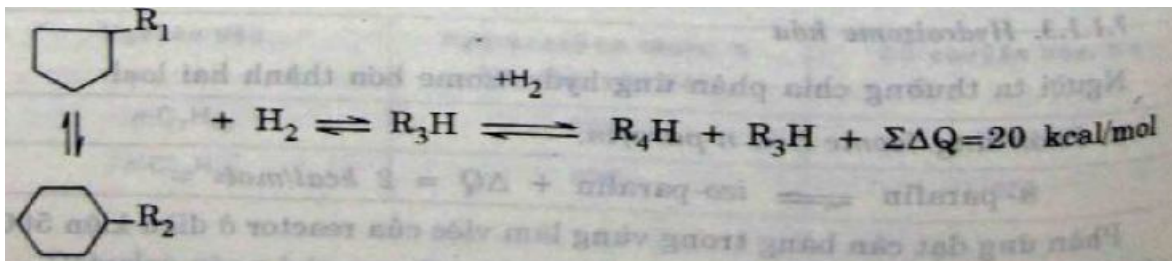


* Phản ứng hydrocracking parafin và naphtan

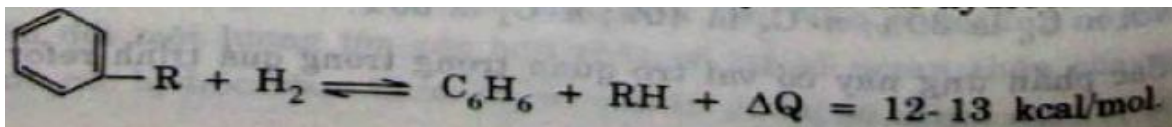
- Đối với parafin, thường xảy ra các phản ứng hydrocracking và hydrogenolyse



- Với naphten



* Ngoài ra cũng còn có phản ứng hydrodealkyl hóa các hydrocacbon thơm và tạo cốc



2.4. Vai trò xúc tác hai chức năng:

Thành phần chính của xúc tác sử dụng trong quá trình REFORMING xúc tác.

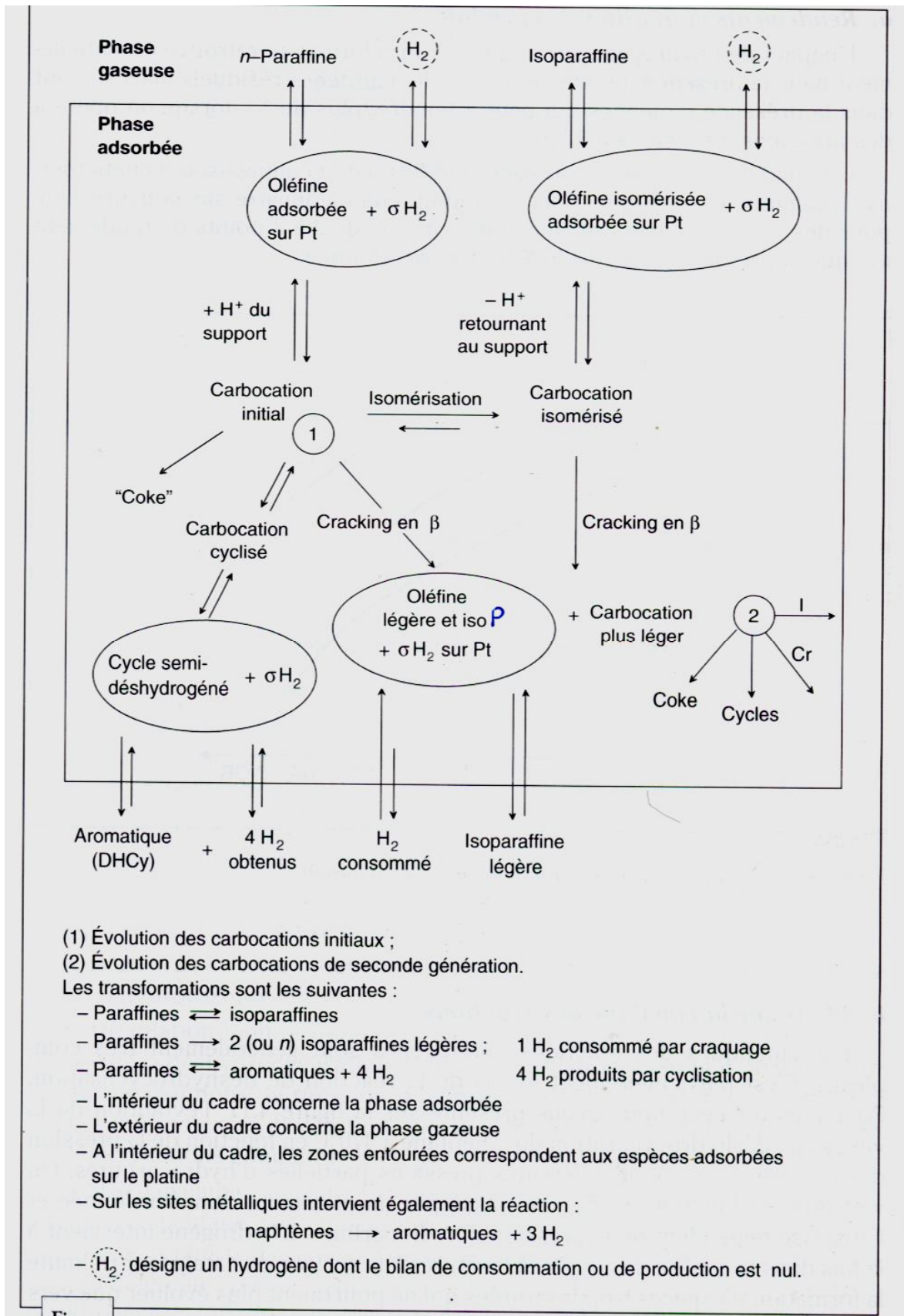
✓ Tâm hoạt động kim loại: 0,2-0,6 % Pt.

- ✓ Chất mang và tâm hoạt động acid: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được chlor hóa liên tục với HCl, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_3Cl , ...
- ✓ Các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge (còn gọi là các chất xúc tiến)

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

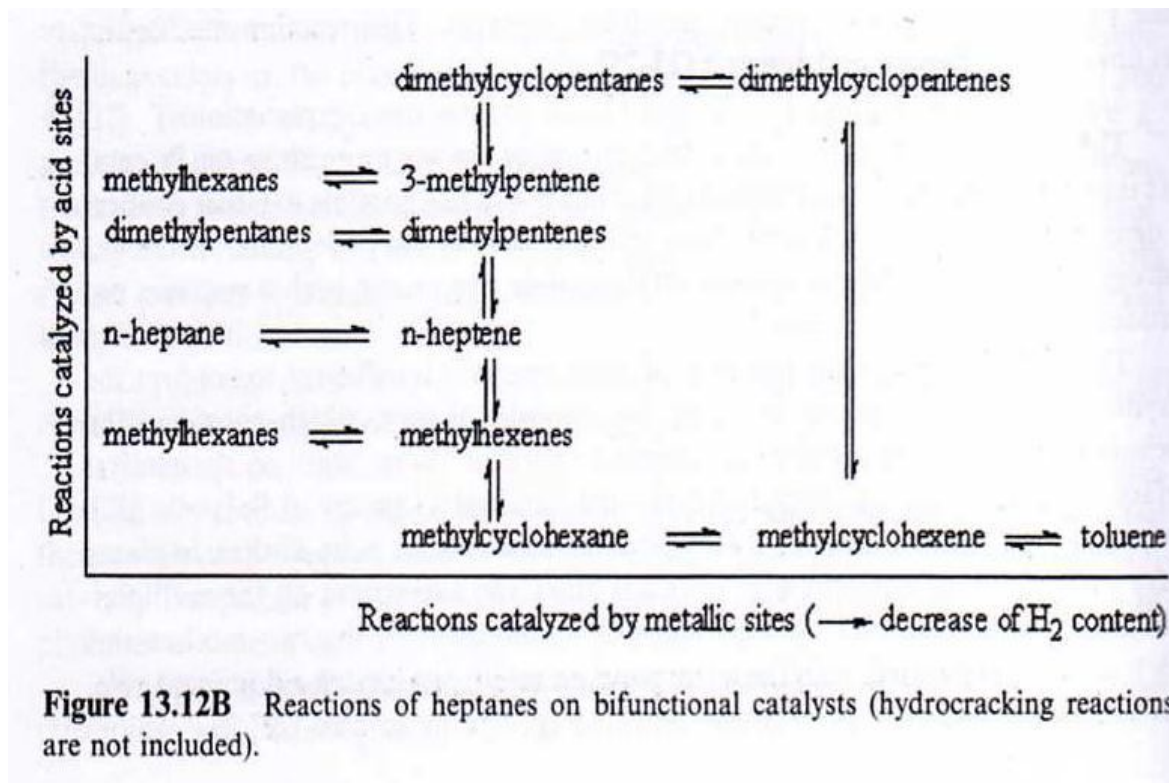
Bảng 2: Cơ chế của các phản ứng xảy ra trong quá trình reforming

Kim loại Pt được đưa vào xúc tác ở các dạng khác nhau, phổ biến là dùng dung dịch của acid platin clohydric $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$. Platin có chức năng oxy hoá-khử xúc tiến cho phản ứng oxy hóa, dehydro hóa để tạo hydrocarbon vòng no và vòng thơm. Ngoài ra, nó còn thúc đẩy quá trình no hoá các hợp chất trung gian, làm giảm tốc độ tạo thành cốc bám trên xúc tác. Hàm lượng Pt vào khoảng $0,2 \div 0,6\%$ m. Yêu cầu Pt phải phân tán đều trên bề mặt các acid rắn. Độ phân tán càng cao thì hoạt tính của xúc tác sẽ càng cao, hiệu suất thu xăng cao hơn và chất lượng thu được tốt hơn.



Hình 3: Các quá trình chuyển hóa của các paraffine xảy ra trên bề mặt xúc tác

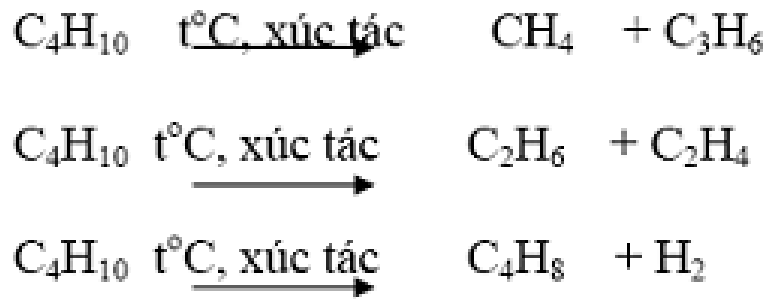
Al₂O₃ là chất mang có tính acid, có chức năng acid-base, thúc đẩy phản ứng isomer hóa, hydrocracking. Có thể sử dụng γ -Al₂O₃ bề mặt riêng dao động trong khoảng 150 ÷ 250 m²/g. Chất mang Al₂O₃ cần phải tinh khiết (hàm lượng Fe và Na không quá 0,02% m). Để tăng độ acid cho xúc tác, người ta phải sử dụng các hợp chất halogen như C₂H₄Cl₂, CH₃Cl....



Hình 4: Sơ đồ miêu tả tổng quát các phản ứng xảy ra trên xúc tác tâm acid

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

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



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

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

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

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

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

Chất xúc tác monométallique:

Chỉ có Pt là tâm kim loại. Hàm lượng Pt trong xúc tác chiếm $0,2 \div 0,6\%m$. Có 2 loại chất mang: Pt/alumosilicat, Pt/ γ - Al_2O_3 .

Thành phần của xúc tác Pt/ γ - Al_2O_3 :

Kiềm, kiềm thổ, sắt < 500 ppm.

Cl = 1%*m*.

S < 10 ÷ 15 ppm.

Đường kính lỗ xốp: 8 ÷ 10 nm.

Bề mặt riêng: 150 ÷ 250 m²/g.

Đường kính hạt: 1,2 ÷ 2,2 mm.

Chất xúc tác bimétallique:

Ngoài Pt, xúc tác còn được thêm các nguyên tố Ir, Sn, Re, Ge.

S < 1 ppm.

Ir = 0,02 ÷ 0,6%*m*. Ir làm tăng hoạt tính xúc tác ở cùng điều kiện vận hành.

Re = 0,2 ÷ 0,6%*m*. Re làm giảm áp suất vận hành của quá trình với cùng chu kỳ làm việc của xúc tác.

Sn = 0,25 ÷ 0,5%*m*. Sn làm tăng hiệu suất thu sản phẩm.

Chương 3:**NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT TÍNH CỦA XÚC TÁC.****3.1. Thay đổi tính chất của xúc tác khi làm việc:**

Sự thay đổi xúc tác trong quá trình reforming xúc tác thường là các tính chất vật lý cùng với sự tiếp xúc với các độc tố ở nhiệt độ cao. Sự thay đổi được phân ra hai loại sau:

♦ Thay đổi tính chất tạm thời: do sự tạo cốc hay do ngộ độc thuận nghịch bởi các hợp chất của O, N, S. Sự thay đổi này có thể khôi phục được bằng phương pháp tái sinh.

♦ Thay đổi tính chất vĩnh viễn: là những thay đổi không có khả năng tái sinh được nữa như sự thiêu kết ở nhiệt độ cao mà bề mặt riêng xúc tác và cấu trúc của Al_2O_3 , độ phân tán của Pt giảm đi.

Những thay đổi trên sẽ làm lão hóa và giảm tuổi thọ của xúc tác. Đến một thời gian nào đó cần phải thay thế một phần xúc tác này bằng một lượng xúc tác mới có hoạt tính cao hơn nhằm ổn định hoạt tính xúc tác.

3.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác.**3.2.1. Sự gây ngộ độc bởi các độc tố:**

Các hợp chất hữu cơ chứa S, N, O và các kim loại nặng là những chất độc đối với xúc tác reforming.

3.2.1.1 Gây ngộ độc bởi các hợp chất lưu huỳnh:

Các hợp chất lưu huỳnh trong nguyên liệu làm giảm hoạt tính của xúc tác Pt, ảnh hưởng xấu đến chức năng dehydro và dehydro vòng hóa. Trong điều kiện reforming các hợp chất chứa lưu huỳnh sẽ dễ dàng chuyển hóa thành H_2S , đầu độc chức năng kim loại do hình thành sulfua platin:



Từ đó, chức năng quan trọng nhất của xúc tác là dehydro, dehydro đóng vòng hóa đã bị đầu độc. Trong số các hợp chất chứa lưu huỳnh thì mercaptan (R-S-H) và H_2S có ảnh hưởng đầu độc lớn hơn cả, làm giảm hiệu suất và chất lượng reformat, làm tăng tỉ trọng

khí chứa hydro, tăng mức độ lắng đọng cốc. H₂S có tính axit nên còn gây ăn mòn thiết bị.

Ngoài ra còn làm biến đổi Al₂O₃ tạo thành kết tủa sunfat nhôm Al₂(SO₄)₃. Mức độ ngộ độc của mỗi hợp chất lưu huỳnh khác nhau sẽ khác nhau:

mercaptan > sunfit > thiophen > H₂S > S nguyên tố.

Khi hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tăng thì hiệu suất và chất lượng xăng sẽ giảm khi đó cần phải nâng tỷ lệ H₂/RH. Chính H₂S trong khí tuần hoàn sẽ làm tăng khả năng ăn mòn thiết bị, đường ống và nhất là ống xoắn trong lò đốt. Để khôi phục hoạt tính xúc tác, ta tiến hành hydro hoá nhẹ chất xúc tác trong quá trình tái sinh.

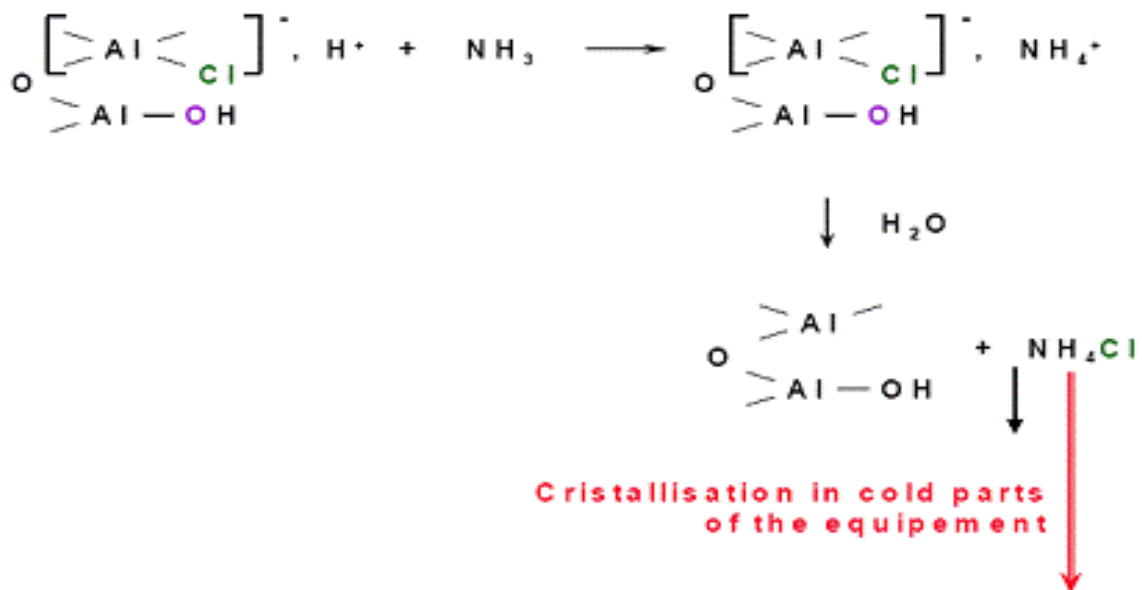
Yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tùy thuộc vào loại xúc tác sử dụng:

- Đối với xúc tác monométallique: hàm lượng lưu huỳnh phải nhỏ hơn 10 ÷ 15 ppm.
- Đối với xúc tác bimétallique: hàm lượng lưu huỳnh phải nhỏ hơn 1 ppm.

3.2.1.2 Gây ngộ độc bởi các hợp chất nitơ:

Các hợp chất nitơ hữu cơ dễ dàng chuyển hóa thành amoniac trong điều kiện reforming. Chất này sẽ tác dụng với Cl trong xúc tác tạo NH₄Cl, làm giảm chức năng axit của chất xúc tác, kéo theo sự giảm hoạt tính xúc tác, làm tăng sự hình thành hydro. NH₄Cl lại dễ bay hơi trong vùng phản ứng làm tăng nhiệt độ thiết bị. Mặt khác, NH₄Cl dễ kết tinh ở những phần lạnh hơn của hệ thống, gây hư hỏng thiết bị:

Hàm lượng nitơ cho phép trong nguyên liệu phải bằng hoặc nhỏ hơn 1 ppm.



Hình 5: Cơ chế làm giảm hoạt tính acid của xúc tác

3.2.1.3 Ảnh hưởng của nước:

Chính sự có mặt của nước trong nguyên liệu sẽ làm giảm tính acid của xúc tác và gây ăn mòn thiết bị ở điều kiện vận hành. Hàm lượng nước trong nguyên liệu được khống chế nhỏ hơn 4 ppm. Do đó cần phải sấy bằng rây phân tử hoặc phun khí clo vào nguyên liệu chứa nước. Có thể sử dụng 1,5 ppm hợp chất diclopropylene phun vào khi hàm lượng nước lên đến 50 ppm.

3.2.1.4 Ảnh hưởng của các hợp chất kim loại nặng:

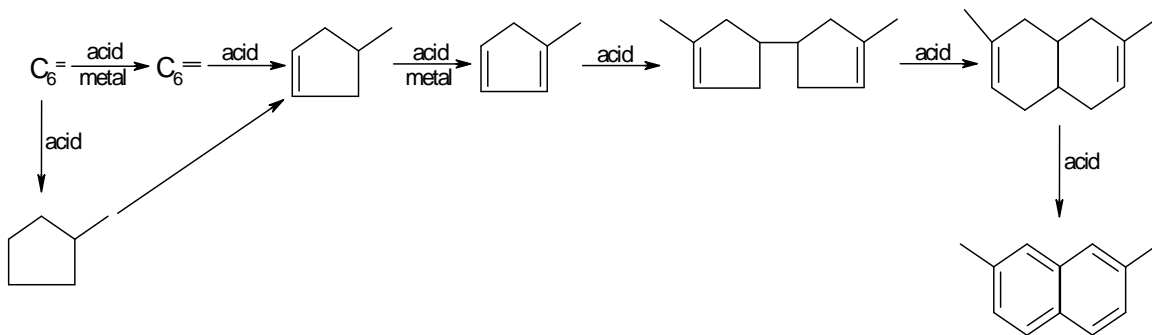
Các kim loại nặng ở đây là Cu, As, Hg, Pb, Si... sẽ là những chất gây ngộ độc xúc tác vĩnh viễn, làm giảm hoạt tính xúc tác không có khả năng tái sinh được.

Yêu cầu hàm lượng các kim loại này trong nguyên liệu phải nhỏ hơn 1 ppb.

3.2.1.5 Ảnh hưởng của hàm lượng olefin và cốc:

Các hợp chất hydrocarbon olefin trong thành phần nguyên liệu hoặc do trong quá trình phản ứng tạo ra sẽ không bền, dễ bị oxy hoá tạo nhựa và thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc, che phủ các tâm acid làm giảm hoạt tính xúc tác.

Như vậy sự cần thiết phải xử lý nguyên liệu bằng quá trình Pretreatment bằng H_2 sao cho hàm lượng các tạp chất phải thỏa mãn theo yêu cầu của nguyên liệu reforming xúc tác (nhỏ hơn 2 ppm).



Hình 6: Cơ chế tạo cốc trên xúc tác hai chức năng trong quá trình thom hóa:

Chương 4.**CÁC BIỆN PHÁP VÀ QUY TRÌNH TÁI SINH XÚC TÁC.****4.1. Các biện pháp tái sinh xúc tác:**

Trong quá trình làm việc xúc tác có thể bị mất một phần hoạt tính xúc tác do ảnh hưởng của sự lắng đọng cốc trên bề mặt xúc tác, do ảnh hưởng của các chất đầu độc... Một điều cần lưu ý là, chúng ta càng cố gắng lựa chọn điều kiện vận hành để cho hiệu suất xăng cao nhất hoặc chỉ số octan tốt nhất (ví dụ, tăng nhiệt độ hoặc giảm áp suất) thì sự lắng đọng cốc càng trở nên trầm trọng hơn. Với một lượng cốc quá lớn, sẽ che phủ và làm giảm đáng kể số lượng các tâm hoạt động.

Lúc đó, tùy thuộc vào cấu tạo chất xúc tác, sẽ mất đi một phần hoặc toàn bộ các chức năng xúc tác. Cần thiết phải có quá trình tái sinh để xúc tác trở về trạng thái hoạt động ban đầu.

4.1.1. Các phương pháp tái sinh xúc tác

Quá trình tái sinh xúc tác có thể được tiến hành bằng một số phương pháp sau:

4.1.1.1. Phương pháp oxy hóa (phương pháp đốt).

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

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

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



Đây là quá trình tỏa nhiệt, nhưng để khỏi ảnh hưởng đến chất lượng xúc tác cần giảm thiểu lượng nhiệt tỏa ra ($\Delta T \rightarrow 0^\circ C$). Điều này cần thiết vì nhiệt độ cao làm giảm diện tích bề mặt và có thể làm thay đổi pha của oxyt nhôm Al_2O_3 , nhiệt độ cao cũng làm xảy ra quá trình thiêu kết làm giảm độ phân tán của Pt.

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

4.1.1.2. Phương pháp khử.

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

là để khử Pt oxyt về dạng Pt đơn chất.

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

4.1.1.3. Phương pháp clo hóa.

Trong quá trình làm việc độ axit của xúc tác giảm, một phần do cốc lắng đọng che phủ bề mặt oxit nhôm, một phần do lượng clo trong xúc tác giảm do ảnh hưởng của H₂O trong nguyên liệu và trong khí tuần hoàn. Clo cũng có thể mất do cuốn theo sản phẩm phản ứng.

Do đó cần phải bổ sung axit cho hệ xúc tác bằng cách bơm thêm một lượng nhỏ Cl hữu cơ.

Lượng Cl trên xúc tác được giữ ở mức 1% khối lượng.

4.2. Quy trình công nghệ tái sinh xúc tác.

4.2.1. Quá trình tái sinh xúc tác theo công nghệ của IFP

Khi hàm lượng cốc đạt 10 ÷ 15% m xúc tác thì ta tiến hành quá trình tái sinh xúc tác. Quá trình tái sinh diễn ra trong thiết bị gồm 5 giai đoạn:

♦ Đuổi hydrocarbon ra khỏi xúc tác bằng khí trơ.

♦ Thổi không khí nóng vào để đốt cốc. Chú ý khống chế nồng độ O₂ khoảng 0,5 ÷ 2%.

Nhiệt độ của quá trình đốt cháy cốc là 370 ÷ 480⁰C. Phản ứng đốt cháy cốc là phản ứng tỏa nhiệt. Chúng ta cần phải giảm đến mức tối thiểu hiệu ứng nhiệt này nhằm tránh:

- Làm giảm bề mặt Al₂O₃.
- Sự thay đổi pha chất mang Al₂O₃.
- Sự thiêu kết các tinh thể Pt.

♦ Tiến hành clo hoá xúc tác nhằm tăng hoạt tính xúc tác (bù lại lượng clo bị giảm do tác dụng với H_2O trong nguyên liệu) và tăng khả năng tách các kim loại như Fe, Pb, Bi trong xúc tác. Hàm lượng clo phải khống chế khoảng 1% vì nếu quá cao sẽ xảy ra phản ứng cracking phân hủy làm giảm hiệu suất xăng và giảm tuổi thọ xúc tác. Nhiệt độ của quá trình khoảng $510^{\circ}C$, nồng độ O_2 khoảng 5%V.

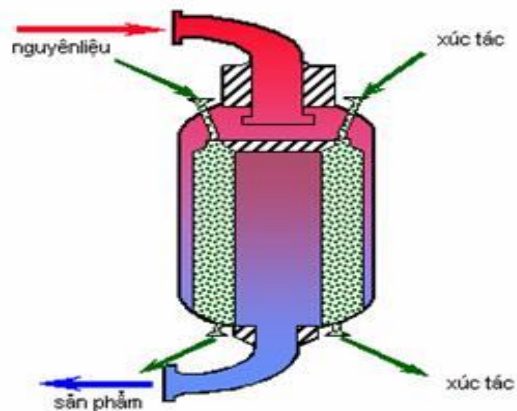
♦ Sấy chất xúc tác. Nhiệt độ sấy khoảng $510^{\circ}C$ với nồng độ O_2 khoảng 8%V, thời gian sấy là 4h.

♦ Đuổi hết O_2 ra khỏi xúc tác bằng luồng khí trơ N_2 . Sau đó tiến hành hydro hoá để chuyển từ môi trường oxy hoá sang môi trường khử. Nhiệt độ của quá trình là $480^{\circ}C$, lượng H_2 chiếm 50%.

4.2.2. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

Đặc điểm :

- Lớp xúc tác được chuyển động nhẹ nhàng, liên tục trong hệ thống thiết bị phản ứng với vận tốc vừa phải (trong khoảng 3- 10 ngày).
 - Toàn bộ hệ thống được vận hành liên tục.
 - Lớp xúc tác sau khi ra khỏi hệ thống phản ứng được đưa ra ngoài để tái sinh trong một hệ thống tái sinh riêng. Sau đó được quay trở lại hệ thống phản ứng.
- Cấu tạo một lò phản ứng dạng ống thẳng với lớp xúc tác chuyển động dùng trong công nghệ CCR được mô tả trên hình sau:

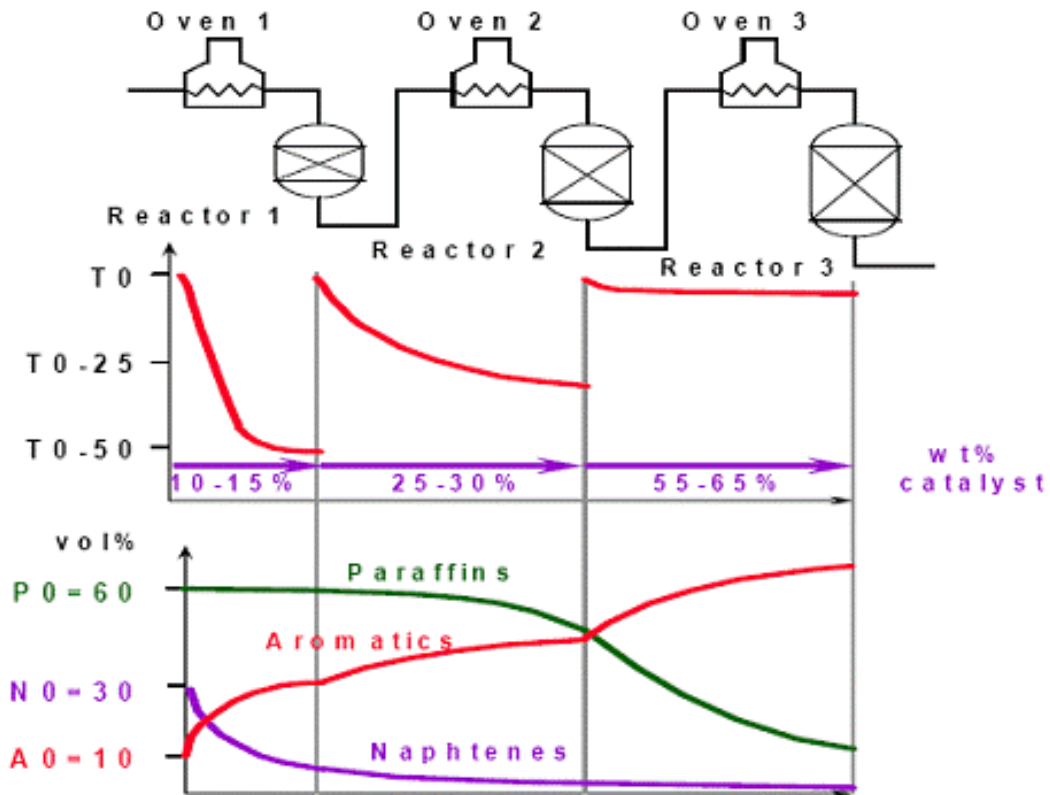


Hình 7-1: Cấu tạo theo mặt cắt dọc lò phản ứng reforming xúc tác

Kích thước lò phản ứng thay đổi trong khoảng: Đường kính 1,5 – 3,5m, Chiều cao 4 – 12m, Thể tích lớp xúc tác 6 – 80 m³.

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

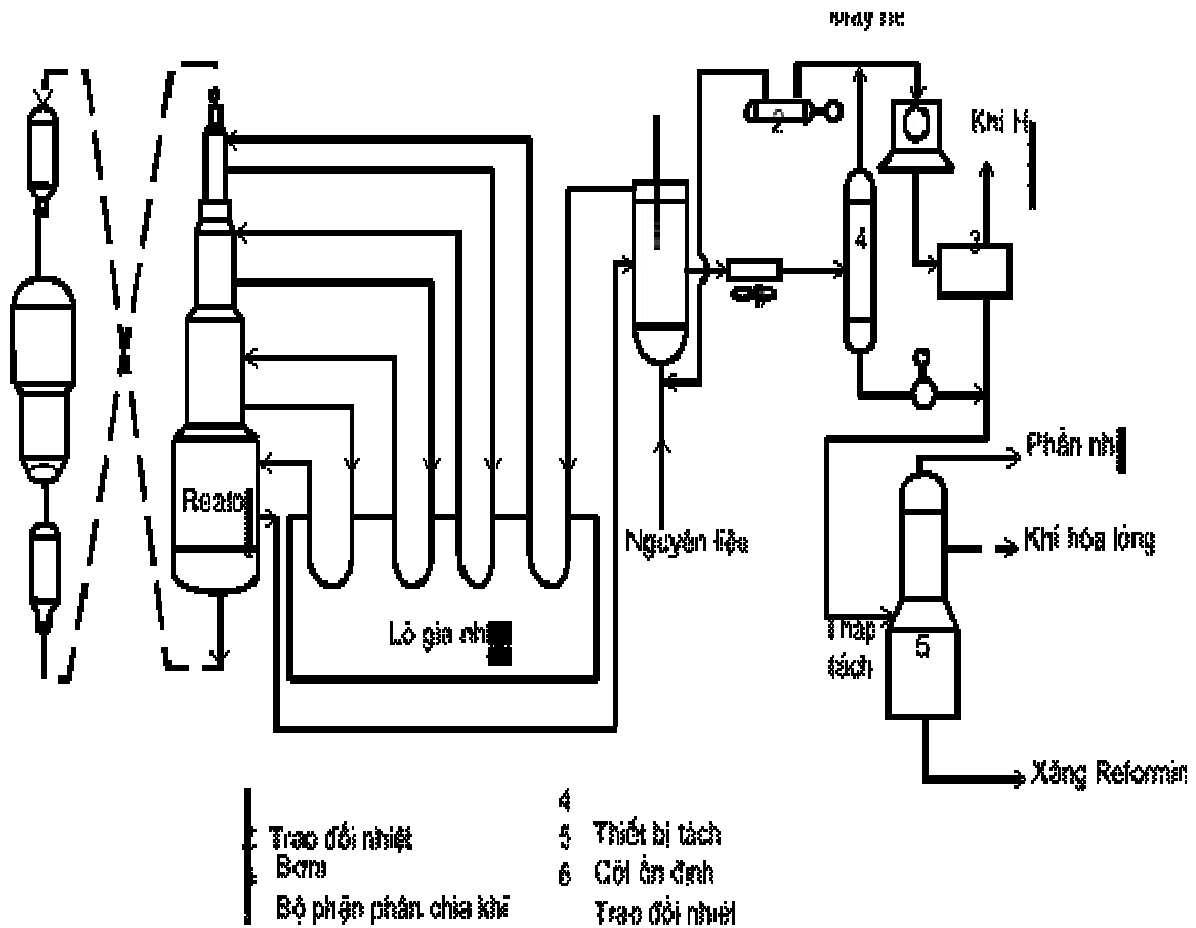
Hệ thống cấu tạo từ nhiều lò phản ứng giúp cho dòng hỗn hợp nguyên liệu và khí giàu hidro (khí tuần hoàn) đạt được nhiệt độ phản ứng và bù trừ nhiệt năng từ các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình reforming. Nhiệt độ giảm nhanh trong lò thứ nhất do sự xuất hiện của các phản ứng thu nhiệt quan trọng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



Hình 7-2: Cấu tạo lò phản ứng reforming xúc tác

4.2.3. Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP:

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



Hình 8: Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP

KẾT LUẬN

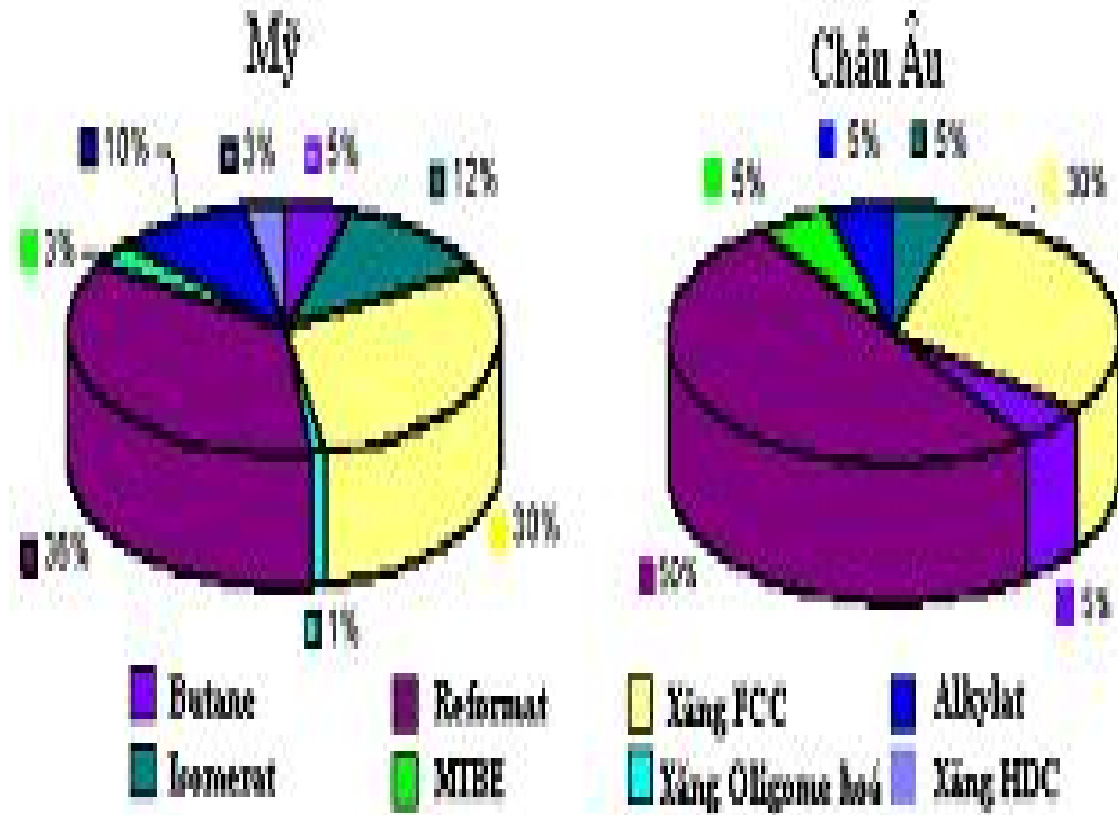
Đi đôi với sự phát triển của ngành công nghiệp xe hơi thì sự phải phát triển nhanh chóng của công nghệ reforming với các thế hệ xúc tác ngày càng hoàn thiện, đã cung cấp nguyên liệu xăng với chất lượng ngày càng cao. Đồng thời góp phần vào việc tận dụng triệt để nguồn dầu mỏ ngày một khan hiếm. Vì vậy, ngày nay xăng reforming đã và đang chiếm một thị phần rất lớn so với các loại xăng thông dụng khác.

Đi cùng với thời gian và sự phát triển của khoa học công nghệ, xúc tác sử dụng trong quá trình reforming xúc tác ngày một hoàn thiện hơn: Ban đầu sử dụng xúc tác $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (xúc tác này chủ yếu xúc tác cho quá trình hydrocracking, điều kiện vận hành cao, dễ tạo cốc, thời gian làm việc của xúc tác không lâu). Loại xúc tác $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nhanh chóng được thay bằng xúc tác monométallique với hai loại (Pt/alumosilicat, Pt/ γ - Al_2O_3) đặc thực hiện được hai chức năng với tâm hoạt động mạnh (gồm chức năng oxy hoá - khử và chức năng acid). Từ xúc tác monométallique tiếp tục phát triển thành hệ xúc tác bimétallique (đã được bổ sung thêm các nguyên tố Ir, Sn, Re, Ge) đã làm tăng hoạt tính của xúc tác, giảm áp suất vận hành của quá trình, làm tăng hiệu suất, đồng thời hạn chế quá trình tạo cốc.

Song song với sự phát triển và hoàn thiện của các thế hệ xúc tác thì sự phát triển của thiết bị phản ứng và công nghệ tái sinh xúc tác cũng phát triển. Từ tái sinh gián đoạn đã được hoàn thiện thành tái sinh liên tục.

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

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



Bảng 3: Phân bố thành phần xăng thương mại Mỹ

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

Đồ án tốt nghiệp

Thiết kế phân xưởng Reforming xúc tác

MỞ ĐẦU

Xăng nhận được từ chưng cất trực tiếp thường có trị số octan thấp, nên không đảm bảo chất lượng sử dụng làm nguyên liệu cho các động cơ. Người tathường pha thêm vào xăng các phụ gia để làm tăng trị số octan. Phụ gia thường dùng là tetraetyl chì. Tuy nhiên, do có tính độc hại mà hiện nay nhiều quốc gia ban hành luật cấm sử dụng phụ gia này. Có một giải pháp khác để đạt tới trị số octan cao hơn khi không sử dụng chì. Đó là pha trộn xăng có trị số octan cao (như xăng alkyl hoá, izome hoá ...) vào nguyên liệu có trị số octan thấp hay sử dụng các phụ gia không chứa chì, như các hợp chất chứa oxy: Etanol, MTBE, MTBA, TAME...v.v. Nhưng trong trường hợp này ta thấy hiệu suất không cao, vì trên thực tế lượng các cấu tử pha trộn hạn chế, và trị số octan tăng không cao lắm. Chính vì thế mà các nhà khoa học đã tiến hành nghiên cứu quá trình reforming xúc tác để cải thiện xăng chưng cất trực tiếp và xăng của quá trình thứ cấp.

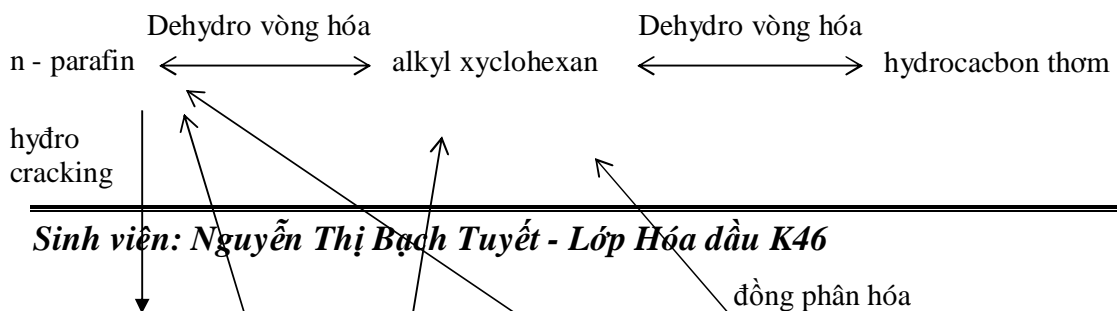
Reforming xúc tác là một trong số các quá trình quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu. Vai trò của quá trình này không ngừng được tăng lên do nhu cầu về xăng chất lượng cao và nguyên liệu cho quá trình tổng hợp hoá dầu ngày một nhiều. Quá trình này cho phép sản xuất các cấu tử có trị số octan cao cho xăng, các hợp chất hydrocacbon thơm (BTX) cho tổng hợp hoá dầu. Ngoài ra, quá trình còn cho phép nhận khí hydro kỹ thuật (hàm lượng hydro tới 85%) với giá rẻ nhất so với các quá trình điều chế hydro khác. Sản phẩm hydro nhận được từ quá trình reforming đủ cung cấp cho quá trình làm sạch nguyên liệu, xử lý hydro các phân đoạn sản phẩm trong khu liên hiệp lọc hoá dầu.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

I. CƠ SỞ HÓA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH [1].

Reforming xúc tác là quá trình biến đổi các thành phần hydrocarbon của nguyên liệu mà chủ yếu là naphthen và parafin thành hydrocarbon thơm có trị số octan cao.

Sơ đồ các phản ứng trong quá trình reforming có thể biểu diễn như sau:



Như vậy những phản ứng chính xảy ra trong quá trình reforming bao gồm các phản ứng sau:

Dehydro hóa các hydrocarbon naphten; hydro vòng hóa các hydrocarbon paraffin; đồng phân và hydrocracking.

Trong điều kiện tiến hành quá trình reforming còn xảy ra các phản ứng phụ, tuy không làm ảnh hưởng nhiều đến cân bằng các phản ứng chính, nhưng lại có ảnh hưởng nhiều đến độ hoạt động và độ bền của xúc tác. Đó là các phản ứng:

- Phản ứng phân hủy và khử các hợp chất chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh thành H_2S , NH_3 , H_2O .
- Phản ứng phân hủy các hợp chất chứa kim loại và halogen;
- Phản ứng ngưng tụ các hợp chất trung gian không bền như olefin, diolefin với hydrocarbon thơm, dẫn đến tạo thành các chất nhựa và bán cốc bám trên bề mặt xúc tác.

Vì thế để phát triển quá trình reforming xúc tác, người ta cần phải khắc phục được quá trình tạo cốc trên xúc tác, hay ít nhất phải hạn chế tới mức tối đa quá trình tạo cốc. Trong thực tế sản xuất, người ta đã áp dụng các biện pháp khác nhau như áp suất và nồng độ hydro cao hoặc tiến hành tái sinh liên tục xúc tác (quá trình CCR).

II. ĐẶC ĐIỂM CỦA CÁC PHẢN ỨNG CHÍNH TRONG QUÁ TRÌNH REFORMING [1, 2, 5].

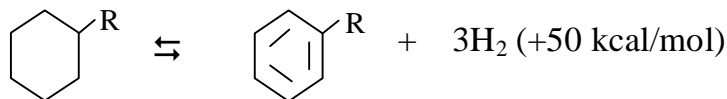
1. Dehydro hóa naphten thành hydrocarbon thơm.

Bao gồm các phản ứng sau:

- Phản ứng chuyển hóa alkyl xyclohexan thành hydrocacbon thơm
- Phản ứng chuyển hóa alkyl xyclohexan thành hydrocacbon thơm

Các phản ứng này là phản ứng thu nhiệt.

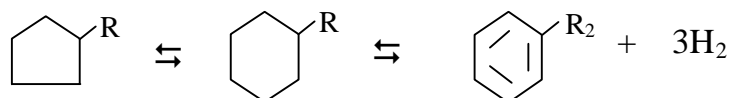
a) Phản ứng chuyển hóa alkyl xyclohexan thành hydrocacbon thơm



Đây là phản ứng thu nhiệt. Khi tăng nhiệt độ và giảm áp suất hiệu suất hydrocacbon thơm tăng lên. Theo các số liệu nghiên cứu và công bố cho thấy việc tăng trị số H_2/RH nguyên liệu ảnh hưởng không nhiều đến cân bằng của phản ứng hydro hóa naphten và sự ảnh hưởng này có thể bù lại bằng việc tăng nhiệt độ của quá trình. Khi hàm lượng của hydrocacbon naphten trong nguyên liệu cao, quá trình reforming sẽ làm tăng rõ ràng hàm lượng của hydrocacbon. Do đó cho phép ta lựa chọn và xử lý nguyên liệu để có thể đạt mục đích mong muốn, hoặc tăng hydrocacbon thơm có trị số octan cho xăng, hoặc để nhận hydrocacbon thơm riêng biệt (BTX). Sự tăng trị số octan của xăng cũng còn phụ thuộc vào hàm lượng n-parafin chưa bị biến đổi trong sản phẩm vì chúng có trị số octan thấp (ON của n - heptan bằng 0). Vì vậy, ngoài phản ứng hydro hóa naphten, cũng cần phải tiến hành quá trình reforming. Tốc độ của phản ứng chuyển alkyl xyclohexan thành hydrocacbon thơm khá lớn khi ta dùng xúc tác có chứa Pt. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng này khoảng 20 kcal/mol.

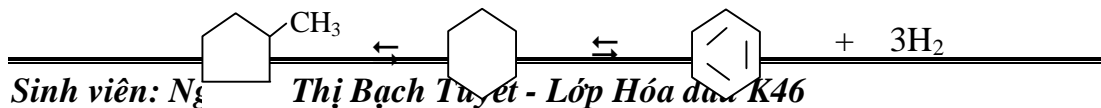
b) Phản ứng chuyển hóa alkyl xyclohexan thành hydrocacbon thơm

Trong quá trình reforming phản ứng này có các cân bằng sau:



Phản ứng đồng phân hóa naphten vòng 5 cạnh thành vòng 6 cạnh là phản ứng có hiệu ứng nhiệt thấp (5 kcal/mol), nên khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía tạo vòng naphten năm cạnh.

Ví dụ: như phản ứng đồng phân hóa của metyl xyclopentan.



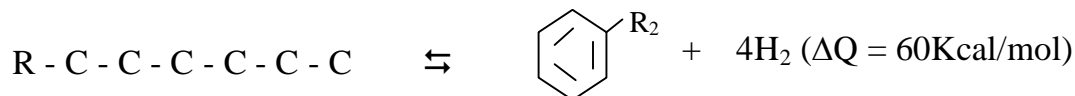
Các nghiên cứu cho thấy tại 500⁰C, nồng độ cân bằng của metyl xyclopentan 95%, còn của xyclohexan chỉ là 5%. Nhưng do tốc độ của phản ứng dehydro hóa xảy ra nhanh mà cân bằng của phản ứng đồng phân hóa có điều kiện chuyển hóa thành xyclohexan và trong phản ứng, nồng độ của naphten chưa bị chuyển hóa chỉ còn 5%. Như vậy, nhờ phản ứng dehydro hóa naphten có tốc độ cao mà trong quá trình reforming ta sẽ nhận được nhiều hydrocarbon thơm và hydro. Do phản ứng thu nhiệt mạnh, người ta tiến hành phản ứng nối tiếp trong nhiều reactor để nhận được đã chuyển hóa cao cần thiết.

2. Phản ứng dehydro hóa n - parafin.

Có hai loại phản ứng dehydro hóa n - parafin

- Dehydro hóa n - parafin tạo hydrocarbon thơm
- Dehydro hóa n - parafin tạo olefin

Phương trình tổng quát của phản ứng dehydro vòng hóa n-parafin như sau:

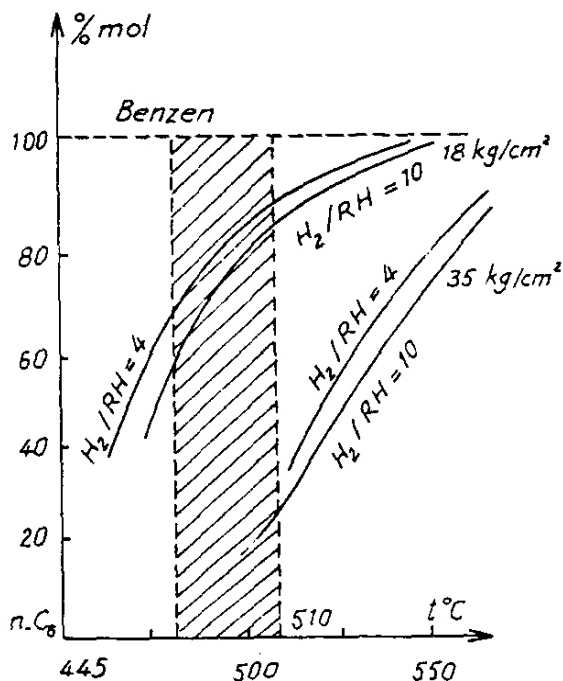


Phản ứng dehydro vòng hóa n - parafin xảy ra khó hơn so với phản ứng của naphten. Chỉ số nhiệt độ cao hơn mới có thể nhận được hiệu suất hydrocarbon thơm đáng kể. Khi tăng chiều dài mạch cacbon trong parafin, hằng số cân bằng tạo hydrocarbon thơm cũng tăng lên, điều đó thể hiện số liệu trong bảng sau:

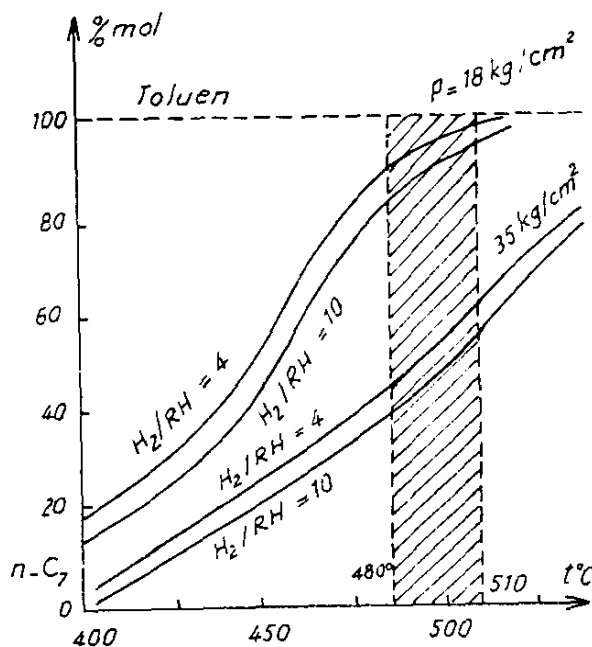
Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và chiều dài mạch cacbon tới hằng số cân bằng của phản ứng dehydro vòng hóa parafin.

| Phản ứng | 400 ⁰ K | 600 ⁰ K | 800 ⁰ K |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|
| n- C ₆ H ₁₄ → C ₆ H ₆ + 4H ₂ | 3,82.10 ⁻¹² | 0,67 | 3,68.10 ⁵ |
| n- C ₇ H ₁₆ → C ₇ H ₈ + 4H ₂ | 6,54.10 ⁻¹⁰ | 31,77 | 9,03.10 ⁶ |
| n- C ₈ H ₁₈ → C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅ + 4H ₂ | 7,18.10 ⁻¹⁰ | 39,54 | 1,17.10 ⁷ |
| n- C ₉ H ₂₀ → C ₆ H ₅ C ₃ H ₇ + 4H ₂ | 1,42.10 ⁻⁹ | 65,02 | 1,81.10 ⁷ |

Khi tăng nhiệt độ, hằng số cân bằng của phản ứng dehydro vòng hóa parafin tăng lên rất nhanh, nhanh hơn so với phản ứng dehydro hóa naphten. Nhưng tốc độ phản ứng dehydro vòng hóa lại rất nhạy với sự thay đổi áp suất hoặc tỷ số H_2/RH nguyên liệu. Điều này cho thấy hình 1 và hình 2.



Hình 1. Cân bằng n - C₆ - benzen trong phản ứng dehydro vòng hóa.



Hình 2. Cân bằng n - C₇ - Toluen trong phản ứng dehydro vòng hóa.

Năng lượng hoạt động của phản ứng thay đổi từ 25 đến 40 kcal/mol khi dùng xúc tác Cr_2O_3/Al_2O_3 , còn khi dùng xúc tác Pt/Al_2O_3 là từ 20 đến 30 kcal/mol. Tốc độ phản ứng tăng khi tăng số nguyên tử carbon trong phân tử parafin, điều đó dẫn tới hàm lượng hydrocarbon thơm trong sản phẩm phản ứng cũng tăng lên được thể hiện ở bảng sau:

Bảng 2. Dehydro vòng hóa parafin trên xúc tác Pt loại RD.150 ở điều kiện $t^o = 496^oC$, $p = 15kg/cm^2$. Tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu $V/H/V$ bằng 2,0 - 2,6 tỷ số $H_2/RH = 5$.

| Nguyên liệu | Hydrocarbon thơm, % KL./ nguyên liệu | Độ chuyển hóa, %V |
|-------------|-----------------------------------------|-------------------|
|-------------|-----------------------------------------|-------------------|

| | | |
|------------------------------------|------|------|
| n - C ₇ H ₁₆ | 39,8 | 57,0 |
| n- C ₁₂ H ₂₆ | 60,2 | 67,0 |

Dehydro vòng hóa parafin để tạo hydrocacbon thơm một trong những phản ứng quan trọng nhất của reforming xúc tác. Nhờ phản ứng này mà cho phép biến đổi một lượng lớn các hợp chất có trị số octan thấp của nguyên liệu thành hydrocacbon thơm là các cấu tử có trị số octan cao (ví dụ ON của n-C₇=0, còn ON của toluen = 120). Phản ứng này xảy ra ưu tiên tạo thành các dẫn xuất của benzen với số lượng cực đại nhóm metyl đính xung quanh, nếu như nguyên liệu cho phép. Chẳng hạn ở 465⁰C, nếu nguyên liệu là 3,3 - dimetyl hexan thì cho hiệu suất của O-xylene là lớn nhất. Ngược lại, nếu nguyên liệu là 2,2 - dimetyl hexan thì phản ứng xảy ra khó hơn, nguyên liệu là 2,2,4 - trimetyl pentan thì phản ứng vòng hóa còn xảy ra khó hơn nữa. Nhưng nếu tăng nhiệt độ lên trên nhờ phản ứng đồng phân hóa làm thay đổi cấu trúc mạch alkyl. Các phản ứng dehydro hóa n - parafin tạo thành olefin nói chung sẽ làm tăng khả năng tạo nhựa, cốc bám trên bề mặt xúc tác. Phản ứng này được hạn chế bằng cách cho có mặt H₂.

3. Nhóm phản ứng izome hóa.

Người ta thường chia phản ứng hydroizome hóa thành hai loại :

- Phản ứng izome hóa n - parafin
- Phản ứng dehydro izome hóa các alkyl xyclopentan

a) Phản ứng izome hóa n - parafin



Phản ứng đạt cân bằng trong vùng làm việc của reactor ở điều kiện 500⁰C với xúc tác Pt/Al₂O₃ như sau:

- Với n - C₆ là 30%, n - C₅ là 40%; n - C₄ là 60%

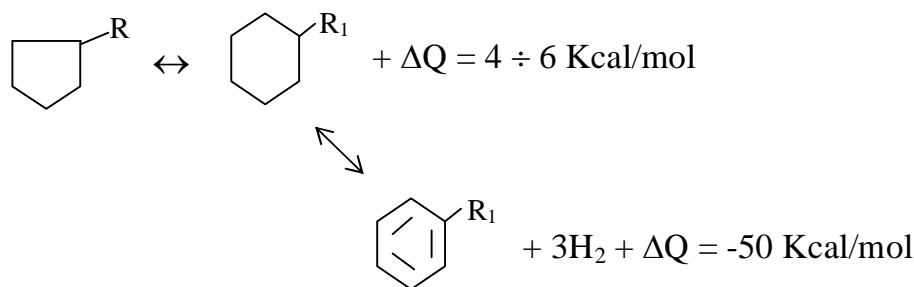
- Việc có mặt các n - parafin có trị số ON thấp được thay bằng các izo - parafin như vậy làm tăng được trị số octan của sản phẩm xăng. Tuy vậy việc cải thiện chỉ số ON trong quá trình reforming nhờ phản ứng izome hóa này chỉ có hiệu quả cao ở các n - parafin nhẹ C₅, C₆. Còn đối với các n - parafin cao

thì không làm tăng nhiều ON mặc dù phản ứng izome hóa dễ xảy ra, lý do là vì hiệu suất chuyển hóa không cao, các n - parafin cao chưa biến đổi vẫn còn lại nhiều trong sản phẩm.

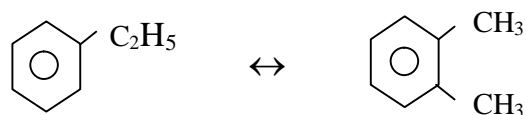
Ví dụ: n - C₇ có ON = 0, trimetyl butan có ON = 110 và hỗn hợp C₇ tại điều kiện cân bằng chỉ có ON = 55. Với các parafin nhẹ như C₅ thì khác. ON của n - C₅ là 62 và ON của izo - C₅ là 80 nên cải thiện tốt chỉ số ON hơn. Từ đó rút ra kết luận là phản ứng izome hóa tốt nhất là tiến hành với n - parafin nhẹ (C₅, C₆) lúc này hiệu quả của phản ứng izome hóa thể hiện rõ nhất.

b) Phản ứng dehydri hóa các alkyl xyclopentan và izome hóa alkyl thơm.

Phản ứng dehydro hóa izome các alkyl xyclopentan đã được đề cập ở trước.

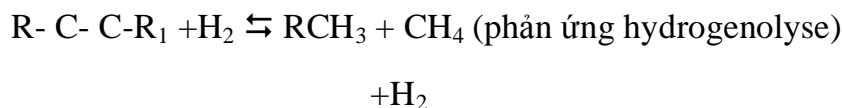
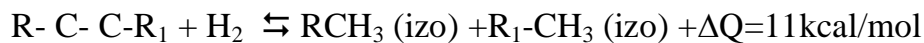


Phản ứng izome hóa alkyl thơm ví dụ với trường hợp etylbenzen như sau:

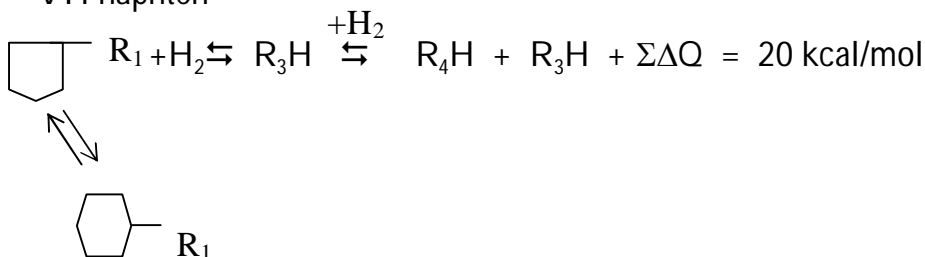


4. Phản ứng hydrocracking parafin và naphten.

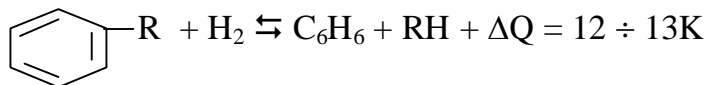
Đối với parafin, thường xảy ra phản ứng hydrocracking và hydrogenolyse:



Ví i naphten



Ngoài ra còn có phản ứng hydrodealkyl hoá các hydrocacbon thơm:



Sản phẩm các quá trình là các hợp chất iso-parafin chiếm phần chủ yếu và vì phản ứng xảy ra theo cơ chế ion cacboni nên sản phẩm khí thường chứa nhiều C_3 , C_2 . Nhưng nếu tăng nhiệt độ cao hơn thì sẽ tăng hàm lượng C_1 và C_4 , vì lúc này tốc độ phản ứng hydrogenolyse sẽ cạnh tranh với tốc độ phản ứng cracking xúc tác khi đó metan sẽ được tạo ra với số lượng đáng kể. Tác dụng của các phản ứng này trong các quá trình reforming là đã góp phần làm tăng ON cho sản phẩm, vì đã tạo ra nhiều iso-parafin. Nhưng cần lưu ý là các phản ứng này làm giảm thể tích sản phẩm lỏng và cũng đồng thời làm giảm hiệu suất hydro (vì tiêu tốn hydro cho phản ứng).

5. Phản ứng tạo cốc.

Trong các quá trình hóa dầu dùng xúc tác thì nguyên nhân quan trọng gây nên sự giảm hoạt tính của xúc tác là do tạo cốc trên bề mặt xúc tác.

Nguyên nhân chính của việc tạo cốc là do sự tương tác của olefin, diolefin và các hợp chất thơm đa vòng mà tạo thành cốc.

Nhìn chung tạo cốc là loại phản ứng phức tạp. Trong thực tiễn cho thấy sự tạo cốc phụ thuộc vào nhiều yếu tố sau:

- Nhiệt độ phản ứng.
- Áp suất của hydro.

Độ nặng của nguyên liệu và chính các hợp chất phi hydrocacbon olefin và các hợp chất đa vòng là các hợp chất góp phần thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc.

Trong các công nghệ để hạn chế quá trình tạo cốc thì yếu tố áp suất hydro được điều chỉnh vừa đủ sao cho lượng cốc tạo thành từ 3 - 4% so với trọng lượng xúc tác trong khoảng thời gian từ 6 tháng đến 1 năm. Việc tăng áp suất hydro sẽ cản trở tạo ra hydrocacbon thơm do cản trở phản ứng hydro hóa.

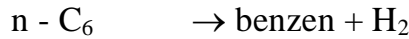
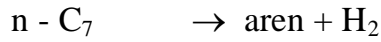
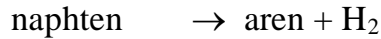
Bởi vậy, đối với các loại xúc tác thì việc tạo ra các chức hoạt tính, để điều khiển được quá trình tạo cốc cũng khá quan trọng.

III. CƠ CHẾ VÀ ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG [2].

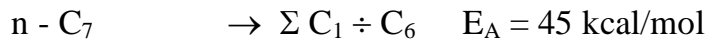
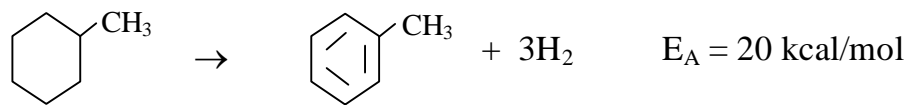
1. Cơ chế quá trình reforming.

Quá trình reforming xảy ra nhiều phản ứng. Nhưng ta chỉ xem xét một vài phản ứng quan trọng.

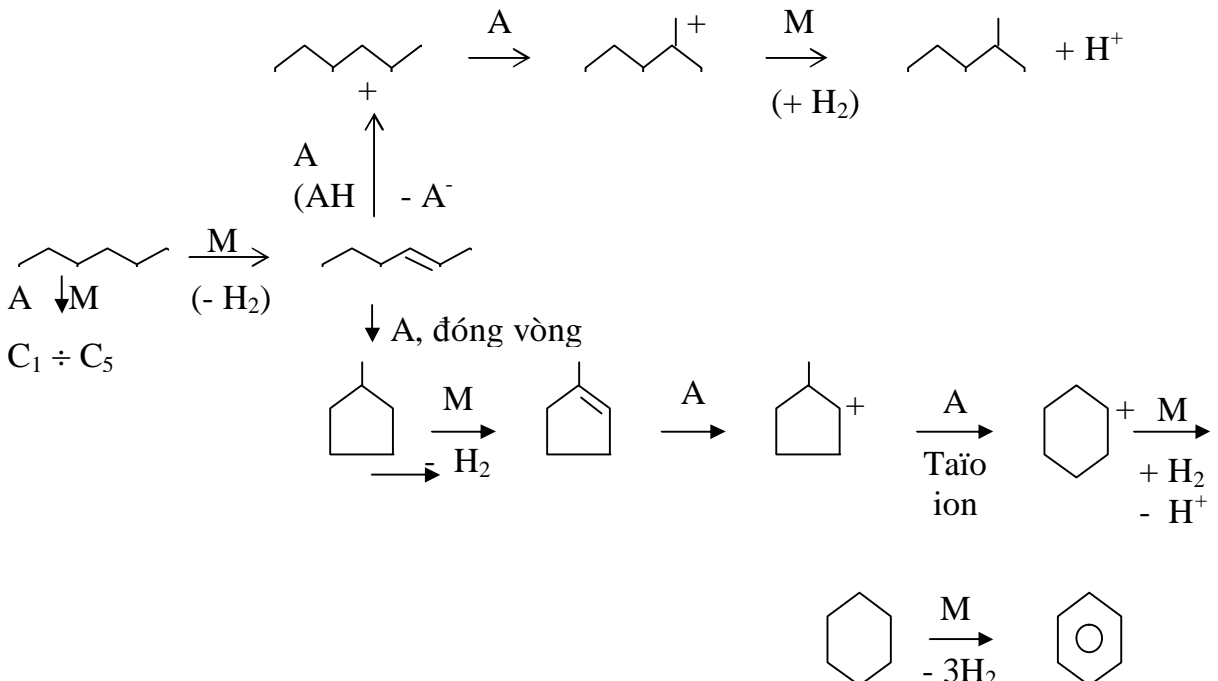
Các phản ứng chính trong quá trình reforming là:



Năng lượng hoạt hóa của các phản ứng có giá trị trong khoảng 20 đến 45 kcal/mol



Ta xét cơ chế reforming n - hexan

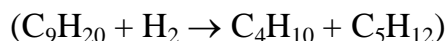


M: Trung tâm kim loại

A: Trung tâm axit

Theo sơ đồ này cho ta thấy, từ n - hexan, sau quá trình reforming đã thu được izo - hexan, xyclohexan, benzen, metyl xyclohexan tất cả các chất này đều là cấu tử cao octan, vậy có nghĩa là thu được xăng có trị số octan cao.

Ngoài các phản ứng chính ở trên, còn xảy ra một lượng đáng kể các phản ứng hydrocracking.



Các hydrocacbon có phân tử lượng lớn dễ bị hydrocracking hơn các hydrocacbon có phân tử lượng nhỏ. Các phản ứng này một mặt cũng có tác dụng tích cực làm tăng hiệu suất xăng và trị số octan của xăng (do tạo ra izo - parafin). Nhưng nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện cứng, các hydrocacbon có phân tử lượng nhỏ cũng bị hydrocracking, làm cho hiệu suất khí và cốc tăng lên do vậy mà có tác dụng tiêu cực.

Độ axit của xúc tác có ảnh hưởng lớn đến phản ứng hydrocracking xảy ra càng mạnh, từ đó giải thích tại sao người ta không dùng aluminosilicat làm chất mang mà dùng Al_2O_3 (Al_2O_3 có độ axit nhỏ hơn).

2. Nhiệt động học và điều kiện của phản ứng.

Xét thông số nhiệt động học của một số phản ứng quan trọng trong quá trình reforming xúc tác qua các phản ứng của hydrocacbon C_6 .

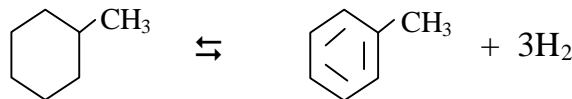
Bảng 3. Các thông số nhiệt động học của phản ứng hydrocacbon C_6 .

| Phản ứng | Kp, 500 ⁰ C | ΔH, kcal/mol |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|--------------|
| xyclohexan → C ₆ H ₆ + 3H ₂ | 6.10 ⁵ | 52,8 |
| Metyl xyclohexan → xyclohexan | 0,086 | -3,8 |
| n - hexan → C ₆ H ₆ + 4H ₂ | 0,78.10 ⁵ | 63,8 |
| n - hexan → hexan - 1 + H ₂ | 1,1 | -1,4 |
| n - hexan → 2 - metyl pentan | 0,037 | 31,0 |

(Hằng số cân bằng K được xác định theo áp suất riêng phần atm của phân phản ứng và sản phẩm sau phản ứng)

Các số liệu nhiệt động học cho thấy, tại cân bằng xyclohexan chuyển hóa thành aromatic ở áp suất của hydro và chỉ một lượng nhỏ olefin tồn tại với parafin.

Những phản ứng chính của reforming là thu nhiệt. Phản ứng izome hóa là trung hòa nhiệt trong khi phản ứng hydro cracking tỏa nhiệt. Các số liệu cũng cho thấy hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc chính vào nồng độ xyclohexan trong nguyên liệu vì nó hấp thu nhiệt mạnh nhất, nhiệt của phản ứng được lấy từ hỗn hợp nguyên liệu và khí nén nhiệt độ của hỗn hợp này giảm. Tức là phải cấp nhiệt độ hỗn hợp phản ứng.



Phản ứng dehydro tạo vòng của parafin và phản ứng hydro hóa của naphten là những phản ứng chính làm tăng trị số octan. Cân bằng nhiệt động của những phản ứng này dịch chuyển về phía sản phẩm phản ứng khi áp suất riêng phần của hydro thấp và nhiệt độ phản ứng cao (500⁰C).

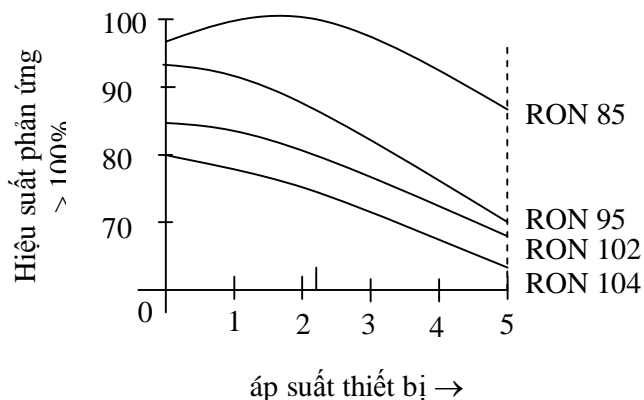
Tuy nhiên điều kiện này thích hợp để tạo thành cốc và sự tạo cốc chỉ có thể ngăn chặn bằng cách phản ứng trong môi trường hydro: áp suất hydro càng cao, sự lắng đọng cốc trên bề mặt xúc tác càng ít. Việc tăng áp suất hydro cũng không làm chậm phản ứng hydro hóa tạo aromatic.

Do vậy, quá trình reforming xúc tác được thực hiện dưới áp suất cao và hydro sản phẩm được hoàn lại vùng phản ứng.

Người ta đã nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất, nhiệt độ, lượng hydro tuần hoàn đến cân bằng. Kết quả cho thấy khi áp suất và lượng H₂ tuần hoàn tăng, cân bằng không ổn định, do vậy hiệu suất riêng phần của xăng lại một trị số octan cho trước.

Phản ứng hydrocracking thích hợp ở nhiệt độ và áp suất riêng phần của hydro cao phản ứng này thường không mong muốn trong quá trình reforming vì chúng tiêu thụ hydro và tạo ra hydrocacbon khí, làm giảm hiệu suất pha lỏng

minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng vào áp suất phản ứng tại những trị số octan khác nhau.



Hình 3. hiệu suất phản ứng và áp suất tại trị số octan khác nhau.

Tại áp suất cao cho trước, trị số octan có thể được tăng khi tăng nhiệt độ mặc dù điều này gây ra sự mất mát hiệu suất do phản ứng hydrocracking tăng lên. Như vậy quá trình thường thực hiện ở áp suất thấp để đạt được hiệu suất pha lỏng tăng lên. Tuy nhiên, áp suất riêng phần của hydro phải đủ cao để tránh sự tạo thành những hợp chất không no có khả năng bị polime hóa tạo thành cốc.

Trong thực tế, quá trình có thể tiến thành trong khoảng nhiệt độ $455 \div 500^{\circ}\text{C}$ và áp suất $6,5 \div 50 \text{ atm}$. Điều kiện chỉ chuyển hóa một phần aromatic còn nếu thực hiện ở nhiệt độ cao hơn và áp suất khoảng 10 atm và có thể chuyển hóa gần như hoàn toàn naphten thành aromatic tại cân bằng với những quá trình làm việc ở áp suất cao từ $34 \div 50 \text{ atm}$ thì vận tốc phản ứng hydrocracking cao, mức độ chuyển hóa thành hợp chất thơm giảm được thể hiện bằng sau.

Bảng 4. Đặc trưng vận tốc và hiệu ứng nhiệt của những phản ứng reforming quan trọng.

| Loại phản ứng | Vận tốc tương đối | ảnh hưởng sự tăng áp suất tổng cộng | Hiệu ứng nhiệt |
|-----------------------|-------------------|-------------------------------------------|--------------------|
| Hydrocracking | Thấp nhất | Vận tốc tăng | Tỏa nhiệt vừa phải |
| Dehydro hóa tạo vòng | Thấp | Không ảnh hưởng tới sự giảm trong vận tốc | Thu nhiệt |
| Izome hóa của parafin | Nhanh | Giảm vận tốc | Tỏa nhiệt ít |
| Izome hóa của parafin | Nhanh | Giảm vận tốc | Tỏa nhiệt ít |
| Dehydro hóa parafin | Khá nhanh | Giảm độ chuyển hóa | Thu nhiệt |
| Dehydro hóa parafin | Rất nhanh | Giảm độ chuyển hóa | Rất thu nhiệt |

V
 ận
 tốc
 ph
 ản
 ứng
 kh
 ử
 ho
 ạt
 tính

xúc tác và hiệu suất hydro thấp. Ngược lại, ở áp suất thấp (8,5 ÷ 20,5 atm) độ chuyển hóa các hợp chất thơm cao, hiệu suất hydro cao, phản ứng hydrocracking giảm, nhưng lại nhanh chóng khử hoạt tính xúc tác do sự tạo thành cốc.

Nhiệt độ phản ứng được chọn để làm cân bằng giữa sự tăng hoạt tính xúc tác và sự tăng vận tốc phản ứng. Khử hoạt tính khi nhiệt độ tăng.

Khoảng nhiệt độ từ 460 - 525⁰C và thường là giữa 482 ÷ 500⁰C. Nhưng quá trình hoạt động ở áp suất thấp và nhiệt độ khá cao tạo ra sản phẩm có trị số octan cao nhất. Khi xúc tác bị mất hoạt tính trong quá trình hoạt động nhiệt độ thường được giảm từ từ để duy trì trị số octan không đổi.

Khoảng vận tốc thể tích là từ 0,9 đến 5 phần thể tích nguyên liệu lỏng trên thể tích xúc tác trong một giờ, thường dùng nhất là từ 1 ÷ 2. Nên lựa chọn vận tốc sao cho những phản ứng hydrocracking xảy ra trong giới hạn cho phép và những phản ứng hydro hóa tạo vòng xảy ra đạt yêu cầu mong muốn phản ứng thơm hóa và izome hóa không bị ảnh hưởng bởi vận tốc không gian nên những phản ứng này đạt cân bằng ngay cả khi vận tốc không gian cao.

Tỷ lệ mol giữa H₂/RH trong nguyên liệu thay đổi từ 3 đến 10, nhưng phổ biến nhất là từ 5 đến 8. Tỷ lệ này ảnh hưởng và làm giảm vận tốc phản ứng thơm hóa, tăng phản ứng hydrocracking và làm giảm vận tốc, phản ứng như hoạt tính xúc tác. Giá trị lựa chọn thường ở giới hạn thấp để phản ứng hydrocracking xảy ra đạt yêu cầu và sự khử hoạt tính xúc tác là thấp. Tỷ lệ yêu cầu lượng hydro

tuần hoàn mau, tương ứng chi phí hoạt động cao. Những naphten có nhánh thường là thành phần chính của nguyên liệu. Nguyên liệu có hàm lượng hydrocacbon không no cao thì phải được hydro hóa trước khi phản ứng để giảm tiêu thụ hydro trong phản ứng và sự khử hoạt tính xúc tác. Nồng độ của tạp chất trong nguyên liệu đóng vai trò chất ngộ độc xúc tác nên phải duy trì từ nồng độ nhỏ hơn 1ppm đối với nguyên liệu cho xúc tác mới. Nguyên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao phải được hydrosulfua hóa trước phản ứng. Các hợp chất nitơ hữu cơ bị chuyển thành NH_3 làm ngộ độc chức năng axit xúc tác. Nồng độ của nó phải nhỏ hơn 2ppm. Nitơ thường loại ra khỏi nguyên liệu xảy ra hydro xúc tác, đồng thời với hydro desulfua hóa. Nước là hợp chất chứa clo cũng là thành phần không mong muốn trong nguyên liệu vì nó thay đổi, độ axit của chất mang và làm đảo lộn cân bằng của những phản ứng đang xảy ra vì những hợp chất này để loại bỏ hàm lượng của chúng cần phải điều khiển cẩn thận để duy trì độ axit xúc tác. Những kim loại như arsenic phải giữ nồng độ rất thấp vì chúng tạo hợp kim với chì làm khử hoạt tính xúc tác.

VI. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC [1, 5, 2].

1. Nguyên liệu.

1.1. Nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác.

Tùy theo yêu cầu sản phẩm mà nguyên liệu được lựa chọn khác nhau. Trong quá trình reforming, nguyên liệu thường dùng cho quá trình là phân đoạn xăng chất lượng thấp, có khoảng sôi từ $62 \div 180^\circ\text{C}$. Trong thực tế công nghiệp chế biến dầu, để nhận các cầu tử có trị số octan cao cho xăng, người ta thường dùng phân đoạn sôi 85 đến 180 hay $105 \div 180$. Còn để nhận được hydrocacbon riêng biệt, người ta dùng nguyên liệu là các phân đoạn hẹp hơn $62 \div 85^\circ\text{C}$ để nhận benzen; $62 \div 105^\circ\text{C}$ để nhận benzen và toluen và $105 \div 140$ để nhận xylen. Nguyên liệu chính của quá trình reforming xúc tác là nhận phân đoạn xăng chung cất trực tiếp từ dầu thô, ngoài ra người ta cũng có thể dùng phân đoạn xăng có trị số octan thấp của quá trình reforming nhiệt, của vicracking hay của quá trình cốc hóa.

Thành phần nguyên liệu ảnh hưởng đến rất nhiều đến hiệu suất chất lượng sản phẩm. Nếu thành phần cất có nhiệt độ sôi quá rộng có chứa nhiều phần nhẹ, mà chứa nhiều phần nhẹ sẽ làm cho hiệu suất chất lượng xăng giảm xuống.

Nguyên liệu thuận lợi nhất cho quá trình sản xuất các cấu tử có trị số octan cao (ON = 100) là phân đoạn sôi từ $105 \div 140^{\circ}\text{C}$ hay phân đoạn $105 \div 180^{\circ}\text{C}$. Nếu càng tăng trị số octan của xăng thì hiệu suất của xăng giảm xuống.

Ảnh hưởng quá trình reforming xúc tác không chỉ là phần rất mà quan trọng hơn đó là thành phần hóa học của phân đoạn nguyên liệu. Trong nguyên liệu có chứa các loại hợp chất khác nhau của parafin, của naphten, của hydrocacbon thơm và các hợp chất phi hydrocacbon khác như tạp chất của oxy, nitơ, S

Nếu hàm lượng của naphten trong nguyên liệu càng cao, nhất là cyclohexan và dẫn xuất của nó càng nhiều, thì phản ứng hydro hóa xảy ra càng triệt để và hàm lượng hydrocacbon thơm hydro hóa xảy ra càng triệt để và hàm lượng hydrocacbon thơm càng nhiều. Hay nói cách khác là quá trình reforming xúc tác càng dễ xảy ra và chỉ cần tiến hành quá trình ở điều kiện mềm, độ khe hở nhỏ mà vẫn cho hiệu suất và chất lượng xăng cao. Nếu nguyên liệu chứa nhiều hợp chất parafin thì các phản ứng parafin chỉ góp phần để tạo ra hydrocacbon thơm bằng phản ứng hydro vòng hóa (khi xúc tác chưa được cải tiến). Còn đại bộ phận parafin sẽ tham gia phản ứng izome hóa và hydrocracking. Phản ứng hydrocracking còn làm giảm hiệu suất hydro do tiêu hao hydro cho phản ứng này. Do vậy, thành phần hóa học của nguyên liệu trong điều kiện reforming xúc tác sẽ xác định cả hiệu suất hydro tạo ra trong quá trình. Nếu hàm lượng parafin trong nguyên liệu càng thấp thì hiệu suất H_2 sẽ càng cao.

Các hydrocacbon thơm có trong nguyên liệu thường nhỏ, đặc biệt là khi nguyên liệu phân đoạn xăng trực tiếp. Hydrocacbon thơm có ảnh hưởng đến tốc độ các phản ứng hydro hóa hay hydro vòng hóa theo hướng ngăn cản các phản ứng này. Vì vậy, nếu mục đích của quá trình là sản xuất hydrocacbon thơm riêng biệt thì nên tách trước hydrocacbon thơm khỏi nguyên liệu.

Để đánh giá chất lượng nguyên liệu reforming thông qua thành phần hóa học của nguyên liệu, hãng UOP đã đưa ra một chuẩn số tương quan K_{UOP} được xác định theo công thức sau:

$$K_{UOP} = 12,5 - (N + 2Ar) / 100$$

N: hàm lượng % của naphten

Ar: hàm lượng % của hydrocacbon thơm

Trong nguyên liệu reforming xúc tác, K_{UOP} và đặc biệt là tổng số $N + 2Ar$ thay đổi trong khoảng rộng (tổng $N + 2Ar$) có thể từ 30 đến 80 nếu $K_{UOP} = 0$ thì nguyên liệu chứa nhiều hydrocacbon thơm một vòng, còn nếu $K_{UOP} = 12$ là nguyên liệu chứa một hỗn hợp bằng nhau giữa hydrocacbon vòng và hydrocacbon parafin. Như vậy, nếu K_{UOP} thấp hay tổng số $N + 2Ar$ trong nguyên liệu càng cao thì nguyên liệu càng chứa nhiều naphten và nguyên liệu đó càng thuận lợi để nhận reforming có trị số octan cao. Ngoài ra, thành phần phân đoạn cũng có ảnh hưởng đến các chỉ tiêu của quá trình reforming xúc tác. Hiệu suất reformat và H_2 cũng như độ hoạt động của xúc tác sẽ tăng khi tăng hàm lượng hydrocacbon naphten và hydrocacbon trong nguyên liệu được thể hiện rõ trong bảng 5.

Các hợp chất phi hydrocacbon, đặc biệt là các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ trong nguyên liệu phải giảm tới mức cực tiểu và nhỏ hơn giới hạn cho phép. Vì các hợp chất này chỉ làm tăng tốc độ của phản ứng ngưng tụ tạo nhựa và cốc gây ngộ độc xúc tác, làm giảm nhanh hoạt tính xúc tác. Vì thế nguyên liệu trước khi đưa vào hoạt tính xúc tác đều phải đưa qua công đoạn xử lý bằng hydro hóa làm sạch để loại bỏ các hợp chất phi hydrocacbon, các hợp chất olefin, diolefin và cả kim loại do nhiễm bẩn vào nguyên liệu reforming trong quá trình chế biến. Các hợp chất phi hydrocacbon sẽ được loại bỏ ra ở dạng khí như NH_3 , H_2S và H_2O nhờ quá trình hydro hóa làm sạch. Tùy thuộc vào chế độ công nghệ và nhất xúc tác mà quá trình hydro hoá làm sạch sẽ đạt được các chỉ tiêu về chất lượng cho nguyên liệu reforming xúc tác như bảng 6.

Bảng 5. Ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến quá trình reforming xúc tác. Xúc tác KP 104, $p = 15 MPa$, $t^{\circ}C = 475$.

| Chỉ tiêu | Phân đoạn sôi, $^{\circ}C$ | | | | |
|------------------|----------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | |
| Nguyên liệu | đến 85 | 85 - 105 | 105 - 120 | 120 - 140 | 140 - 180 |
| Mật độ, kg/m^3 | 696 | 722 | 735 | 751 | 751 |

| Thành phần cất, °C | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|
| 10% | 54 | 94 | 112 | 126 | 148 |
| 50% | 68 | 95 | 113 | 128 | 150 |
| 90% | 75 | 97 | 116 | 131 | 159 |
| Thành phần RH, % | | | | | |
| RH thơm | 8 | 9 | 12 | 16 | 14 |
| RH naphten | 29 | 33 | 29 | 30 | 25 |
| RH parafin | 63 | 58 | 59 | 54 | 61 |
| MON sạch | 69 | 51 | - | 44 | 27 |
| Sản phẩm | | | | | |
| Hiệu suất xăng % | 86,4 | 86,5 | 87,5 | 89,8 | 88,4 |
| Hiệu suất H ₂ | 1,3 | 2,2 | 2,3 | 2,2 | 2,3 |
| RH thơm, % | 37 | 57 | 62 | 66 | 69 |
| Trị số octan MON | 76 | 79 | 83 | 84 | 86 |
| Trị số octan RON | 78 | 88 | 93 | 94 | 97 |

Bảng 6. Hàm lượng cho phép các hợp chất phi hydrocacbon có mặt trong nguyên liệu reforming xúc tác.

| | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|
| Hàm lượng lưu huỳnh | max | 0,5 | ppm |
| Hàm lượng nitơ | max | 0,5 | ppm |
| Hàm lượng oxy | max | 2 | ppm |
| Hàm lượng clo | max | 0,5 | ppm |
| Hàm lượng các kim loại | | | |
| Hàm lượng asenic | max | 1 | ppb |
| Hàm lượng chì | max | 20 | ppb |
| Hàm lượng Cu | max | 5 | ppb |

1.2. Xử lý nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình reforming.

* Cơ sở lý thuyết của quá trình hydro hóa làm sạch

Tất cả quá trình reforming xúc tác thường áp dụng một trong hai loại sơ đồ công nghệ, đó là tái sinh xúc tác gián đoạn và tái sinh liên tục. Nhưng dù áp dụng sơ đồ nào, nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình reforming xúc tác cũng cần

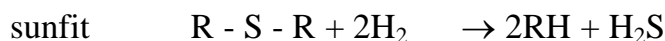
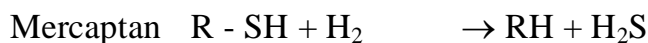
phải đưa qua công đoạn làm sạch có tên gọi là hydro làm sạch hay sử dụng các xúc tác đa kim loại.

Nguyên liệu naphten, xăng (có thể dùng cả kerosen, gasoil khi xử lý nguyên liệu này) được trộn với hydro để tiến hành phản ứng ở nhiệt độ áp suất cao. Các phản ứng hóa học sẽ xảy ra cùng với quá trình hydrodesulfua hóa, là no hóa olefin và thơm, demetal hóa và hydroracking. Khi mục đích của quá trình này là xử lý nguyên liệu cho reforming xúc tác, thì hydrodesulfua hóa và demetal hóa là nhiệm vụ chính của công đoạn này. Những hydrocacbon chứa lưu huỳnh và các tạp chất khác chứa trong nguyên liệu sẽ được phản ứng với hydro trên xúc tác C₀ hoặc xúc tác Ni/M₀ trên chất mang để các tạp chất này được tách ra một chất chọn lọc và nhờ đó các đặc tính nguyên liệu được cải thiện.

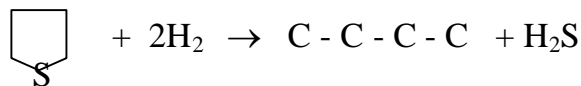
Các tạp chất khác như hợp chất chứa nitơ, oxy và kim loại khi phản ứng hydro sẽ tạo ra các hợp chất NH₃, H₂O, hydrogenat, kim loại. Các hợp chất olefin được no hóa, nhờ vậy mà cải thiện được độ ổn định sản phẩm.

* Các loại phản ứng chính xảy ra bao gồm:

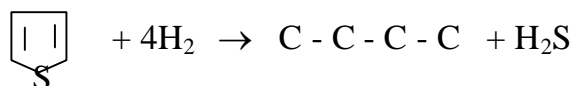
a. Tách lưu huỳnh.



sunfit vòng

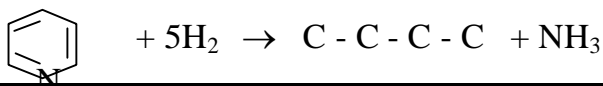


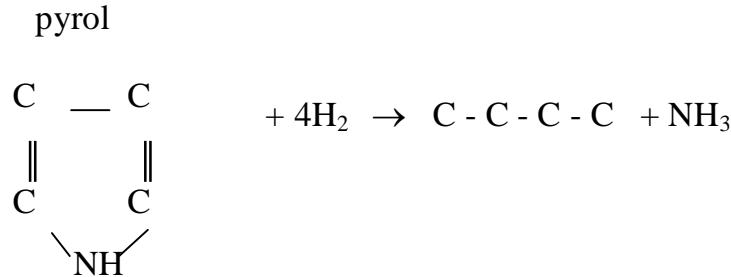
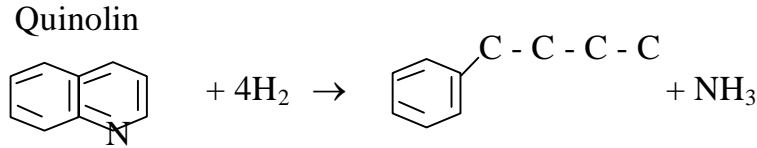
thiophen



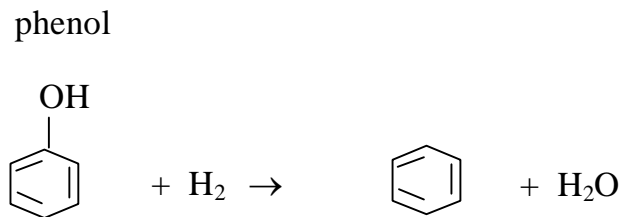
b) Tách nitơ.

pyridin





c) Tách oxy.

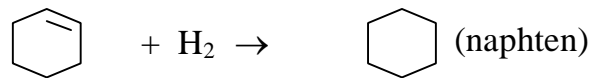


d) Phản ứng với olefin.

olefin \rightarrow H₂ \rightarrow parafin

olefin thẳng \rightarrow C - C = C - C - C - C + H₂ \rightarrow C - C - C - C - C - C

olefin vòng



c. Tách kim loại.

Các kim loại trong hợp chất có kim được tách ra trước hết bởi sự phân hủy kim loại, bị giữ lại trong xúc tác hoặc do hấp phụ hoặc phản ứng hóa học với xúc tác.

f. Tách halogen.

Các halogen hữu cơ được phân hủy hoàn toàn trên xúc tác tạo thành các muối vô cơ, chúng được tách ra khi ta phun nước để hạn chế tối đa sự ăn mòn thiết bị.

g. Sự tái hợp của sunfua hydro với olefin tạo ra mercaptan hàm lượng của các tạp chất cần tách sẽ được không chế bằng điều kiện công nghệ của quá trình.

13. Ảnh hưởng chế độ công nghệ trong quá trình hydro hóa làm sạch.

Điều kiện công nghệ của quá trình quyết định chất lượng của nguyên liệu sau xử lý.

a. Nhiệt độ phản ứng.

Nhiệt độ của nguyên liệu vào reactor (RIT) có vai trò quan trọng để thúc đẩy phản ứng hydro hóa làm sạch. Quá trình desunfua hóa tăng khi nhiệt độ giảm.

RIT cần phải thay đổi để phù hợp với yêu cầu sản phẩm, phù hợp với độ hoạt tính xúc tác và cần phải giữ tốc độ phản ứng mong muốn. Bình thường trong điều kiện thực tế chọn $RIT = 325^{\circ}C$

b. Áp suất.

Việc nâng cao áp suất có lợi cho phản ứng, khi ta nâng cao áp suất thì lượng cốc lắng đọng trên xúc tác càng ít, xúc tác làm việc càng lâu.

Lựa chọn xúc tác làm việc liên quan đến mức độ tiêu hao hydro tỉ lệ (H_2/RH). Vì cả hai thông số này sẽ xác định áp suất riêng phần của hydrocarbon trong reactor.

Áp suất cao thì tốt cho phản ứng nhưng do điều kiện tối ưu về kinh tế cho nên không thể cao quá. Thông thường người ta phải tìm tối ưu giữa các điều kiện thông số kỹ thuật và kinh tế.

c. Tốc độ không gian thể tích (LHSV).

Tốc độ không gian thể tích là lượng naphta nguyên liệu trên lượng xúc tác chứa trong reactor trong một đơn vị thời gian là 1 giờ. Như vậy đơn vị của LHSV là h^{-1} .

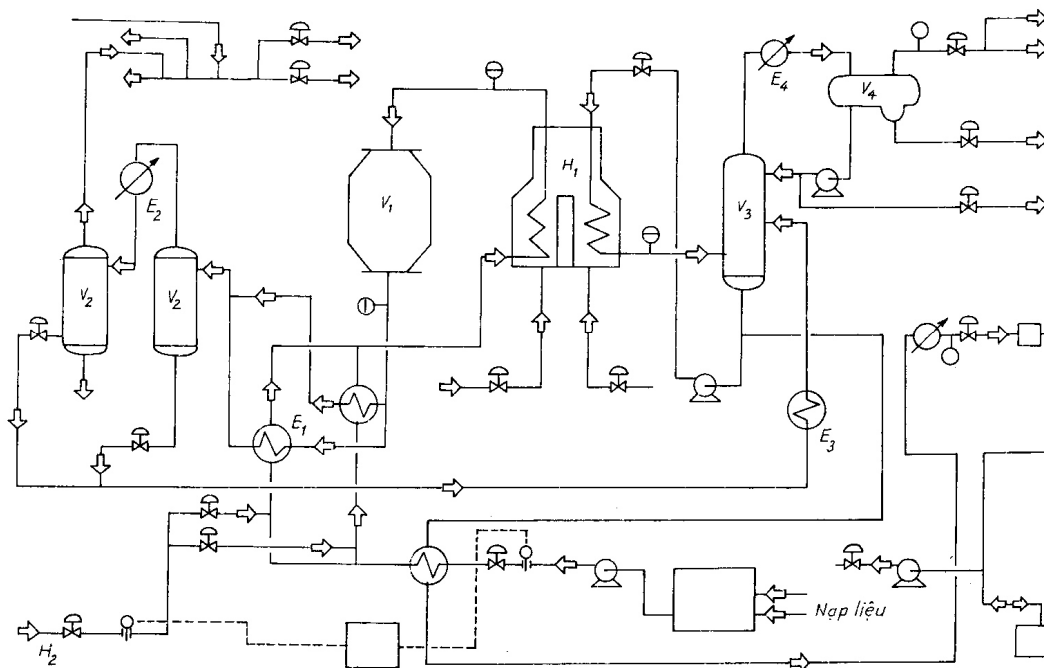
LHSV có ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm, LHSV càng cao chất lượng sản phẩm càng thấp hoặc là số lượng các phản ứng có thể xảy ra càng ít. Tăng nhiệt độ của reactor sẽ bù lại được ảnh hưởng này.

d. Tỉ lệ H_2/RH .

Tỉ lệ này là tốc độ của dòng khí hydro tuần hoàn trên tốc độ dòng của naphta nguyên liệu (m^3/m^3). Tỉ lệ này càng cao thì càng tốt nhưng theo tính toán

không nên cao quá, nếu cao quá thì tổn chi phí cho quá trình, nếu thấp quá thì lượng cốc bám trên bề mặt xúc tác nhiều, theo tính toán tỉ lệ này vào khoảng $77m^3/m^3$.

1.4. Sơ đồ hệ thống hydro hóa làm sạch



Hình 4. Sơ đồ hydro hóa làm sạch phần cất nhẹ (naphten, kerosen, hoặc diesel).

| | | |
|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| V ₁ Reactor | V ₄ Thiết bị thu đỉnh | E ₃ Thiết bị trao đổi nhiệt |
| V ₂ Thiết bị tách | E ₁ Thiết bị trao đổi nhiệt | E ₄ Thiết bị ngưng tụ |
| V ₃ Tháp phân đoạn | E ₂ Thiết bị ngưng tụ | H ₁ Thiết bị đốt nóng |

2. Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác.

Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác là:

- Xăng có trị số octan cao
- Hydrocacbon thơm (RH thơm)
- Khí hydro kỹ thuật

2.1. Xăng có trị số octan cao.

Chất lượng xăng phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ của quá trình. Tùy thuộc vào những điều kiện công nghệ và nguyên

liệu đầu mà có thể nhận được xăng có trị số octan khác nhau. Có thể điều chỉnh quá trình để nhận xăng có trị số octan cao có khi đạt tới 100 đến 105 theo phương pháp nghiên cứu với quá trình platforming chỉ rõ sự phụ thuộc của chất lượng xăng đã ổn định vào thành phần khác nhau của nguyên liệu.

Bảng 7. Chất lượng xăng của quá trình platforming.

| Chỉ tiêu của xăng ổn định | Hàng lượng của parafin trong nguyên liệu, % KL | | | |
|------------------------------|------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 40 | < 65 | | < 40 |
| d_4^{20} g/cm ³ | 0,785 | 0,798 | 0,796 | 0,772 |
| Thụnh phÇn cÊt, °C | | | | |
| Nhiôt ®é ban ®Çu | 49 | 42 | 58 | 58 |
| 10% | 82 | 76 | 97 | 110 |
| 50% | 135 | 137 | 141 | 141 |
| 90% | 172 | 170 | 171 | 168 |
| Nhiôt ®é cuèi | 202 | 214 | 199 | 205 |
| Thụnh phÇn hã hãc, % KL | | | | |
| Olefin | 2,2 | 0,9 | 1,0 | 0,5 |
| Hydrocacbon th-m | 59 | 65 | 62 | 68,5 |
| Parafin + naphten | 38,8 | 33,7 | 37 | 31 |
| Trở sè octan MON | 80 | 85 | 80 | 85 |
| RON | 89 | 95 | 89 | 95 |

Tổ b¶ng sè liõu tr¶n cho ta thÊy, thụnh phÇn hã hãc chñ yõu cña x¶ng reforming xúc t¶c lµ hydrocacbon thom là hydrocacbon parafin, còn hàm lượng olefin rất nhỏ (không vượt quá 3%), hàm lượng của naphten cũng thấp (thường nhỏ hơn 10%). Các hợp chất thom lại thường tập trung ở phân đoạn có nhiệt độ s¶i cao, do ®ã ph¶n bè trở sè octan theo thụnh phÇn cÊt kh¶ng ®õu. Trở sè octan ẻ phÇn cuèi ph¶n ®o¹n t¶ng rÊt nhanh so ví i ®Çu ph¶n ®o¹n.

Đặc trưng các phân đoạn xăng hẹp nhận được khi chưng cất phân đoạn xăng reforming xúc tác với trị số octan 83 theo phương pháp RON.

Bảng 8. đặc trưng phân bố trị số octan của xăng reforming xúc tác khi

RON =83.

| Nhiệt độ sôi, °C | Hiệu suất, %V | parafin %V | olefin, %V | Naphten %V | RH thơm %V | RON |
|------------------|---------------|------------|------------|------------|------------|-------|
| Đến 60 | 5,03 | 99,1 | - | 0,6 | 0,1 | 89,6 |
| | 4,76 | 95,6 | - | 3,6 | 0,8 | 78,9 |
| 60 - 86 | 9,72 | 67,2 | 1,0 | 21,9 | 9,7 | 73,2 |
| 86 - 102 | 9,96 | 63,6 | 1,4 | 23,9 | 11,1 | 64,0 |
| 102-111 | 9,88 | 34,5 | 1,2 | 12,6 | 51,7 | 88,3 |
| 111-130 | 9,88 | 55,9 | 1,6 | 11,3 | 31,2 | 66,0 |
| 130-139 | 9,78 | 43,3 | 1,4 | 8,3 | 47,0 | 82,0 |
| 139-141 | 9,84 | 30,4 | 1,0 | 5,6 | 63,0 | 92,5 |
| 141-161 | 9,91 | 39,7 | 1,8 | 6,9 | 51,6 | 80,0 |
| 161-170 | 9,91 | 25,2 | 1,8 | 3,0 | 70,0 | 94,7 |
| 170-183 | 4,95 | 15,5 | 1,5 | 2,3 | 80,7 | 99,1 |
| 183 | 5,77 | 1,0 | 4,0 | 5,0 | 90,0 | 104,5 |
| Mất mát | 0,57 | | | | | |

2.2. Các hydrocacbon thơm.

Các hydrocacbon thơm nhận được từ quá trình reforming xúc tác là benzen, toluen, xylen...được dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu:

- Từ benzen, điều chế được phenol, là nguyên liệu cho công nghiệp sản xuất sợi polyamit, capron.

- Từ m-xylen, điều chế được p-xylen, làm nguyên liệu sản xuất sợi nylon polyeste.

- Từ m-xylen, điều chế được o-xylen, là nguyên liệu để tổng hợp anhydric phtalic.

Để thu được các hydrocacbon thơm thì người ta phải dùng các phân đoạn hẹp. Muốn sử dụng trong quá trình tổng hợp hóa dầu thì cần độ tinh khiết cao, tuy nhiên việc tách chúng rất khó khi tách trực tiếp. Người ta chưng cất đẳng phí, dùng chất hấp thụ, sau đó rồi tách. Tức là sử dụng 1 trong 2 nguyên tắc sau:

- Thay đổi độ bay hơi tương đối của các hydrocarbon thơm và không thơm bằng cách thêm vào đó một cấu tử thứ 3.

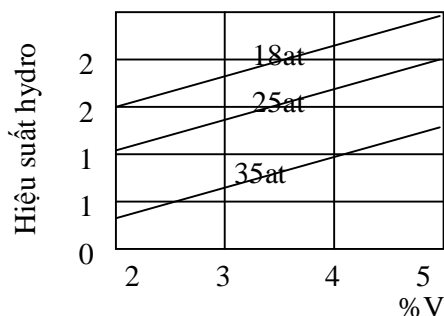
Sau đó sử dụng phương pháp phân chia đẳng phí chung luyện trích ly để tách.

- Lợi dụng các tính chất vật lý khác nhau của các cấu tử: độ hòa tan, mức độ hấp thụ, nhiệt độ đông đặc. Dùng các phương pháp trích ly, hấp thụ kết tinh để tách chúng.

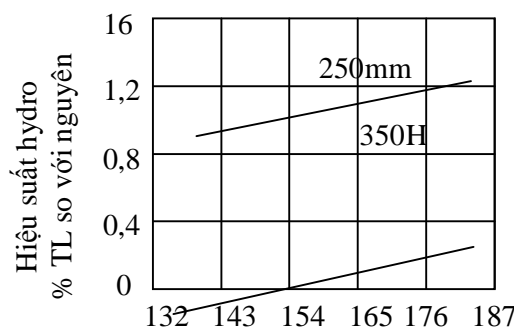
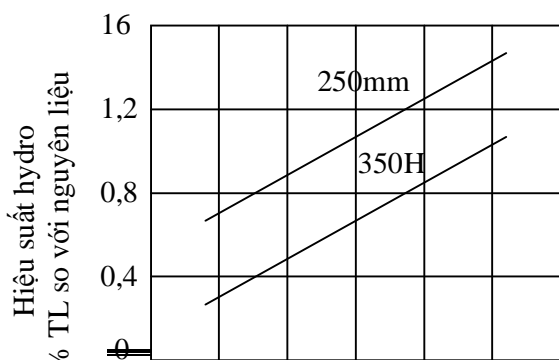
2.3. Sản phẩm khí hydro kỹ thuật.

Khí hydro kỹ thuật là khí chứa hydro với hàm lượng hydro lớn hơn 80% và một sản phẩm quan trọng của quá trình reforming xúc tác. Khí hydro thu được từ quá trình reforming xúc tác một phần được tuần hoàn trở lại quá trình reforming, còn phần lớn được dẫn sang bộ phận làm sạch, xử lý nguyên liệu và các phân đoạn sản phẩm cất. Đây là quá trình sản xuất khí hydro rẻ tiền nhất trên nhất trong tất cả các quá trình sản xuất hydro.

Sự ảnh hưởng của thành phần phân đoạn nguyên liệu đặc trưng bằng nhiệt độ sôi 10% thể tích nguyên liệu và áp suất lên hiệu suất khí chứa hydro được biểu diễn lên hình 5.



Hình 5. Sự phụ thuộc giữa hiệu suất hydro và áp suất trong quá trình, hàm lượng naphten trong nguyên liệu.



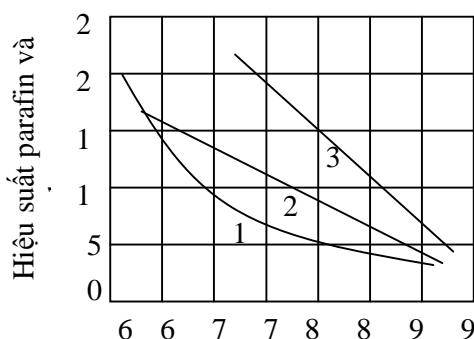
Khi tăng nồng độ hydrocacbon Naphtenic trong nguyên liệu và giảm áp suất trong quá trình reforming xúc tác thì dẫn đến việc tăng hiệu suất khí chứa hydro. Sau đây là bảng cân bằng sản phẩm của quá trình CCR.

Bảng 9.Sản phẩm của CCR.

| | |
|------------------------------|---------------------------------------------|
| Xăng đã ổn định: | |
| RON | > 100 |
| RVP (áp suất hơn bão hòa) | 0,38 kg/cm ² max ~ 38 kPa max |
| Hiệu suất | > 75 %V |
| Hiệu suất LPG (khí hóa lỏng) | 4,7 %V |
| H ₂ | 260 Nm ³ / thùng nguyên liệu |

2.4. Khí hóa lỏng.

Quá trình reforming xúc tác thu được ngoài khí hydro còn thu được khí hóa lỏng, khi ổn định thành phần của xăng, ta thu khí propan và butan



Hình 8. Hiệu suất xăng đã khử butan %V, sự phụ thuộc giữa hiệu suất xăng đã khử butan với hiệu suất propan và butan lỏng

1. Hiệu suất min butan lỏng.
2. Hiệu suất max butan lỏng.
3. Hiệu suất propan lỏng.

V. XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING [1, 2, 5].

1. Quá trình phát triển của quá trình reforming xúc tác.

Xúc tác sử dụng trong quá trình reforming là loại xúc tác đa chức năng gồm chức năng oxy hóa- khử và chức năng axit. Chức năng oxy hóa-khử có tác dụng

tăng tốc các phản ứng hydro hóa - khử hydro. Còn chức năng axit có tác dụng thúc đẩy các phản ứng xảy ra theo cơ chế ion cacboni như đồng phân hóa và hydrocracking...

Trước đây người ta sử dụng các chất xúc tác oxyt như: $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Loại xúc tác này rẻ tiền, bền với lưu huỳnh, song có nhược điểm là hoạt tính không cao, nên quá trình reforming phải thực hiện ở chế độ cứng: vận tốc thể tích thấp, nhiệt độ cao thì dẫn đến quá trình hydrocracking xảy ra mạnh. Để tăng độ chọn lọc thì phải di trì ở áp suất thấp khoảng $14 \div 20\text{at}$. Nhưng sự giảm áp suất thúc đẩy quá trình tạo cốc, do vậy không kéo dài được thời gian làm việc của xúc tác. Vì lý do trên nên hiện nay không sử dụng loại xúc tác này.

Sau này loại xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ra đời có nhiều ưu việt hơn và được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Hàm lượng Pt trong xúc tác từ 0,3 đến 0,8% trọng lượng, nhiệt độ phản ứng 500°C , áp suất từ $30 \div 35\text{at}$ ở đây Pt xúc tiến cho quá trình oxy hóa khử còn Al_2O_3 là chất rắn, Pt xúc tiến cho phản ứng hydro hóa - khử hydro. Cụ thể trong quá trình reforming: Làm tăng tốc độ phản ứng khử hydro của naphten, khử hydro đóng vòng parafin, nghĩa là thúc đẩy quá trình tạo hydrocacbon thơm. Ngoài ra nó còn thúc đẩy quá trình hydro hóa liên tục các sản phẩm trung gian (hydro hóa các chất không no tạo ra trong quá trình) nên hạn chế quá trình tạo cốc.

Xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng cho đến năm 1970 .Ngày nay, xúc tác reforming được cải tiến bằng cách biến tính xúc tác khi cho thêm kim loại nữa (bimetal) hoặc thay đổi chất mang .

Xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng cho đến năm 1970 .Ngày nay, xúc tác reforming được cải tiến bằng cách biến tính xúc tác khi cho thêm kim loại nữa (bimetal) hoặc thay đổi chất mang .

Ví dụ: Pt/SiO_2 ; $\text{Pt}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt} - \text{Re}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt} - \text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt} - \text{Ir}/$ axit rắn.

Mục đích của việc thêm kim loại vào là để làm tăng hoạt tính xúc tác hoặc giảm giá thành xúc tác. Ví dụ, khi cho thêm Sn (1/2 lượng), hoạt tính xúc tác không tăng, nhưng giá thành lại giảm đi; khi cho Re thì hoạt tính tăng vì Re có vai trò làm phân tán đều các nguyên tử Pt trên bề mặt axit rắn.

Xúc tác sử dụng cho reforming trong công nghiệp hiện nay là 0,3%Pt + 0,3% Re mang trên γ - Al_2O_3 , với diện tích bề mặt khoảng $250\text{m}^2/\text{g}$, được bổ sung các hợp chất halogen hữu cơ.

Hàm lượng halogen (Flo, Clo) không chế trong khoảng 0,5 đến 1% trọng lượng.

2. Vai trò của xúc tác trong quá trình cải tiến công nghệ reforming.

Nhìn chung việc tìm kiếm các loại xúc tác mới luôn đi với việc cải tiến công nghệ. Sự tiến bộ của xúc tác đem lại những thay đổi to lớn cho giải pháp công nghệ. Việc xuất hiện xúc tác đa kim loại đã tạo ra những thành tựu công nghệ mới. Với ưu điểm là tốc độ tro hóa xúc tác nhỏ, xúc tác đa kim loại cho phép giảm áp suất quá trình xuống thấp $1,4 \div 1,5\text{MPa}$ với dây chuyền cố định và với dây chuyền xúc tác chuyển động, còn thấp hơn nữa chỉ khoảng 3,5at (50 psi) các dây chuyền công nghệ mới cho phép làm tăng cả hiệu suất và chất lượng của xăng cũng như tăng hiệu suất của hydrocacbon thơm.

3. Những yêu cầu cơ bản đối với xúc tác chu quá trình reforming.

Để có một xúc tác reforming tốt thì xúc tác cần có độ hoạt tính cao đối với phản ứng tạo hydrocacbon thơm, có đủ hoạt tính đối với các phản ứng đồng phân hóa parafin và có hoạt tính thấp với phản ứng hydrocracking. Ngoài ra còn thể hiện những chỉ tiêu sau:

- Xúc tác phải có độ chọn lọc cao.
- Xúc tác phải có độ bền nhiệt và khả năng tái sinh tốt.
- Xúc tác phải bền với các chất gây ngộ độc, như các hợp chất của S, N, O; nước, muối của các kim loại nặng và các tạp chất khác.
- Xúc tác phải có độ ổn định cao (khả năng bảo toàn hoạt tính ban đầu trong suốt thời gian làm việc).
- Xúc tác có giá thành hạ, dễ chế tạo.

Như vậy, một xúc tác reforming tốt cần phải tăng tốc độ các phản ứng cơ bản và cần phải hạn chế các phản ứng phụ, nhất là phản ứng tạo cốc. Vì thế mà tương quan giữa phản ứng tạo cốc với tổng các phản ứng cơ bản có ý nghĩa rất

quan trọng. Tỷ số phản ứng tạo cốc trên tổng các phản ứng cơ bản phải là cực tiểu. Để tăng tốc độ phản ứng cơ bản, ta có thể tăng nhiệt độ hoặc giảm tốc độ nạp liệu. Nhưng hoạt tính xúc tác làm tăng tốc các phản ứng cơ bản là rất quan trọng, vì rằng khi tăng nhiệt độ hay thay đổi điều kiện công nghệ chỉ hạn chế được một phần rất nhỏ các phản ứng phụ. Những phản ứng tạo hydrocarbon thơm (dehydro hóa, dehydro vòng hóa) và các phản ứng izome hóa, hay hydrocracking là các phản ứng chính tạo ra các cấu tử có trị số octan cao và có áp suất hơi bão hòa nhỏ, thích hợp cho quá trình pha trộn xăng chất lượng cao với bất kỳ công thức pha trộn nào. Hơn nữa, khi giảm tốc độ tạo cốc sẽ làm cho xúc tác làm việc trong thời gian dài hơn và ổn định hơn.

Để có xúc tác reforming tốt, khi chế tạo, chúng ta phải điều chỉnh tương quan giữa hai chức của xúc tác sao cho đạt độ chọn lọc mong muốn. Độ chọn lọc của xúc tác được đánh giá thông qua biểu thức R sau:

$$R = \frac{\text{dehydro vòng hóa}}{\text{hydrocracking} + \text{hydroizome hóa} + \text{dehydro vòng hóa}}$$

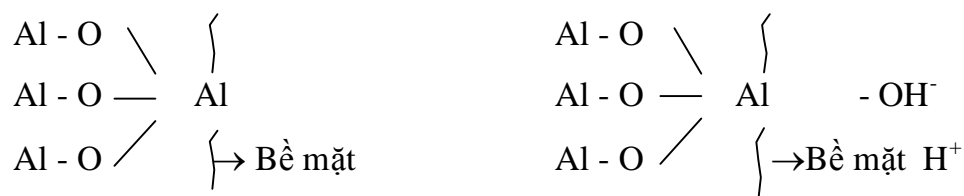
Giá trị của R càng lớn, độ chọn lọc xúc tác càng cao. Do vậy, việc tạo nên sự cân bằng giữa hai chức của xúc tác giữ vai trò chủ đạo khi chế tạo xúc tác reforming.

4. Thành phần xúc tác.

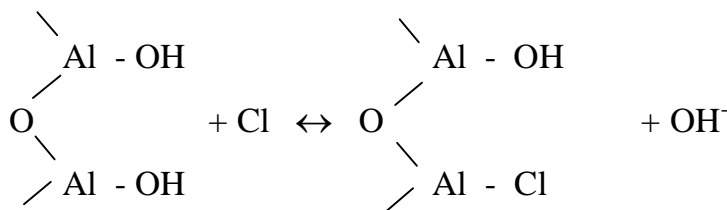
Nhìn chung, xúc tác reforming có hai thành phần chính:

4.1. Chất mang có tính axit.

Chất mang ở đây đóng vai trò là axit rắn. Nhìn chung chất mang được sử dụng thường là: Al_2O_3 , SiO_2 , aluminosilicat và có thể là Zeolit như: X, Y, ZSM - 5, ZSM - 11. Tuy nhiên độ axit của chất mang có ảnh hưởng lớn đến phản ứng hydrocracking, độ axit càng lớn thì phản ứng xảy ra càng mạnh. Do đó thông thường chất mang được sử dụng là oxit nhôm. Nếu dùng các aluminosilicat hay zeolit thì phải phối trộn và phải chú ý đảm bảo độ axit cần thiết cho quá trình. Bản thân Al_2O_3 là một axit Lewis vì nguyên tử nhôm còn có một ô lượng tử tự do, còn Al_2O_3 chứa nước là một axit Brosted vì nó mang H^+ .



Khi chất mang là oxit nhôm hoặc hỗn hợp Al₂O₃ - SiO₂, độ axit của nó được quyết định bởi quá trình xử lý đặc biệt để tách nước bề mặt nhằm tạo ra bề mặt riêng lớn (400m²/g) và tạo ra các tâm axit. Nếu sử dụng chất mang η - Al₂O₃ hay γ - Al₂O₃ với diện tích bề mặt khoảng 250m²/g thì được bổ sung thêm các hợp chất halogen như flo, clo, hỗn hợp của chúng. Độ axit tăng khi tăng hàm lượng của halogen, nhưng thực tế cho thấy chỉ nên không chế hàm lượng của halogen khoảng 1% so với xúc tác để tránh phân hủy mạnh. Halogen được đưa vào xúc tác khi chế tạo hoặc khi tái sinh xúc tác. Khi có clo thì quá trình xảy ra như sau:

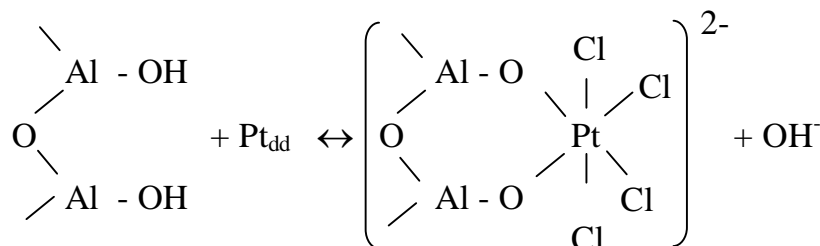


Chức năng axit được thể hiện bởi chất mang. Độ axit của nó có vai trò đặc biệt quan trọng khi chế biến nguyên liệu parafin có trọng lượng phân tử lớn: Các tâm axit kích động phản ứng hydrocracking của các parafin, phản ứng đồng phân hóa hydrocarbon naphten 5 cạnh thành 6 cạnh, tiếp theo đó là các naphten 6 cạnh bị khử hydro 5 cạnh thành hydrocarbon thơm.

Yêu cầu đặt ra của chất mang cũng rất cao. Đối với chất mang Al₂O₃ cần phải tinh khiết: hàm lượng Fe và Na không quá 0,02% khối lượng.

Việc tăng độ axit thường là bằng cách thêm vào các halogen hữu cơ như C₂H₄Cl₂, CH₃Cl. Ngoài việc tăng độ axit, nó còn có tác dụng làm ổn định độ phân tán của Pt nhờ nó tạo phức hợp Pt và Al₂O₃. Một trong những ưu điểm của hợp chất clo là nó ít thúc đẩy các phản ứng cracking trong điều kiện phản ứng. Hàm lượng clo được tăng thêm vào khoảng 0,5 ÷ 1% khối lượng.

Để đưa platin lên bề mặt chất mang trong công nghiệp người ta dùng phương pháp ngâm, tẩm. Tẩm Al₂O₃ bằng dung dịch H₂PtCl₆ đã axit hóa, nung và khử trong dòng khí hydro. Sự phân tán platin lên chất mang có thể xảy ra theo cách sau:



Bảng 10. Một số loại xúc tác cho quá trình reforming trong công nghiệp.

| Các chỉ số | Xúc tác | | | | |
|----------------------------------|-------------------------|------------------|--------------------|----------------------|---------------|
| | ΑΠ - 64 (liên xô cũ) | 8815 CHLB Đức | RY - 302 France | RD - 150 Mỹ - Đức | R - 16 Mỹ |
| Pt (% trọng lượng) | 0,6 ÷ 0,65 | 0,35 | 0,58÷0,62 | 0,37 | 0,55 |
| Đường kính hạt (μm) | 1,8 | - | 2,2 | 1,5 | 1,5 ÷ 3,0 |
| Bề mặt riêng (m ² /g) | 180 | - | 240÷280 | - | 160÷200 |
| Chỉ số độ bền (Kg/mm) | ≥ 0,97 | - | 1,2 | - | - |
| Đường kính lỗ (A ⁰) | - | - | 40÷120 | 40÷120 | 80÷100 |
| Thể tích lỗ (ml/g) | - | - | - | - | 0,75÷0,8 8 |
| Chất kích hoạt | Clo | flo | flo | flo | clo |

Tất cả các xúc tác trên đều chứa Re (0,5% trọng lượng) trên chất mang Al₂O₃.

4.2. Kim loại Pt.

Cho đến bây giờ, thế giới đều công nhận Pt là cấu tử rất tốt cho quá trình reforming. Nó có khả năng hoạt tính tốt cho phản ứng dehydro - hydro hóa .

Trong quá trình reforming, Pt làm tăng tốc độ của phản ứng khử hydro các hydrocarbon naphten, khử hydro vòng hóa các hydrocarbon parafin để tạo thành hydrocarbon thơm. Ngoài ra, nó còn thúc đẩy quá trình no hóa các hợp chất trung gian là olefin, diolefin, làm giảm vận tốc tạo thành cốc bám trên xúc tác đó là nguyên nhân chính làm giảm hoạt tính của xúc tác. Hàm lượng Pt trên xúc tác chiếm vào khoảng 0,3 ÷ 0,7% kim loại.

Độ hoạt tính xúc tác được đánh giá thông qua hiệu suất và chất lượng reforming thu được đã ổn định trong quá trình. Độ hoạt tính phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng kim loại Pt và đặc biệt là độ phân tán của nó trên chất mang axit.

Ví dụ nguyên liệu chứa nhiều parafin, dùng xúc tác chứa 0,35%Pt sẽ nhận được ON theo RON \approx 102 nếu pha thêm 0,8ml nước chì. Còn dùng xúc tác chứa 0,6% Pt sẽ nhận được xăng có trị số ON theo RON = 102 mà không cần pha thêm nước chì. Về độ phân tán, các đánh giá chung cơ học thấy nếu các hạt phân tán có kích thước nhỏ hơn $10A^0$ thì đó là các tâm hoạt tính mạnh, còn khi hạt phân tán có kích thước lớn hơn $70A^0$ thì xúc tác không có hoạt tính đối với các hạt cơ bản của reforming, khi pha lẫn tạp chất Pt không đều.

Để điều chỉnh tương quan giữa 2 chức của xúc tác thì Pt chỉ nên chiếm 1% bề mặt chất mang.

5. Sự thay đổi các tính chất của xúc tác trong quá trình làm việc.

5.1. Các chất làm ngộ độc xúc tác.

a) Sự gây ngộ độc bởi các hợp chất lưu huỳnh.

Các hợp chất lưu huỳnh dễ gây ngộ độc xúc tác Pt, làm ảnh hưởng xấu đến chức năng hydro hóa - dehydro hóa của xúc tác. Các hợp chất chứa lưu huỳnh khác nhau có mức độ ảnh hưởng khác nhau đối với kim loại Pt. Các hợp chất mercaptan và sunfit làm giảm hoạt tính xúc tác mạnh hơn các hợp chất loại tiophen và H_2S hay S nguyên tố. Để đảm bảo thời gian làm việc lâu dài cho xúc tác thì các hợp chất chứa lưu huỳnh cần được loại bỏ khỏi nguyên liệu trước khi đưa vào lò phản ứng.

Từ thực tế reforming cho thấy, nếu hàm lượng lưu huỳnh trong nguyên liệu tăng lên, thì hiệu suất và chất lượng xăng giảm xuống. Khi đó đòi hỏi phải tăng tỷ lệ H_2/RH . Nếu có mặt H_2S trong khí tuần hoàn sẽ làm tăng khả năng ăn mòn thiết bị, đặc biệt ở bộ phận ống xoắn của lò đốt nóng.

Khi xúc tác tiếp xúc với nguyên liệu chứa lưu huỳnh, không những chỉ kim loại trên xúc tác bị ngộ độc mà ngay cả Al_2O_3 cũng bị biến đổi. Nó tác dụng với hợp chất lưu huỳnh tạo thành sunfat nhôm $Al_2(SO_4)_3$. Do vậy làm cho quá trình tái sinh xúc tác bị phức tạp hơn và đòi hỏi mức độ tái sinh lâu hơn ngay cả sau

khi tái sinh đã chuyển $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ về Al_2O_3 , nhưng hoạt tính xúc tác vẫn bị giảm xuống đáng kể so với nguyên liệu không chứa lưu huỳnh.

b) Sự gây độc của các hợp chất nitơ.

Các hợp chất nitơ trong nguyên liệu cũng ảnh hưởng xấu đến hoạt tính xúc tác. Khi tiếp xúc với hợp chất chứa nitơ như NH_3 , mang tính bazơ làm trung hòa các tâm axit của xúc tác. Như vậy sẽ làm giảm tốc độ đồng phân hóa, vòng hóa và hydrocracking. Hàm lượng của nitơ cho phép trong nguyên liệu phải bằng hoặc nhỏ hơn 1ppm, nên đa số các quá trình reforming đều áp dụng quá trình hydro hóa làm sạch nguyên liệu.

c) Ảnh hưởng của nước.

Hàm lượng H_2O trong nguyên liệu không chỉ làm giảm nhanh chức axit xúc tác mà còn làm tăng quá trình ăn mòn thiết bị. Hàm lượng H_2O được khống chế trong giới hạn từ 10 đến 15 ppm.

Để giữ hoạt tính xúc tác người ta thêm vào một lượng nhỏ chất halogen (thường là dicloetan, tetraclorua cacbon hay clorua etylen). Để tránh ăn mòn thiết bị, cần tách nước bằng phương pháp làm khô khi dùng "sấy phân tử".

d) Ảnh hưởng của các kim loại nặng khác.

Các kim loại khác như asen, chì,... có mặt trong nguyên liệu là các chất gây ngộ độc mạnh chất xúc tác. Sự có mặt của chì trong nguyên liệu có thể do nhiều nguyên nhân khác nhau.

Các hợp chất chì tích đọng dần trên xúc tác làm thay đổi nhanh hoạt tính xúc tác. Hàm lượng cho phép của chì thường nhỏ hơn 0,02ppm và của asenic nhỏ hơn 0,001ppm. Người ta thấy rằng nếu có 0,5% Pb thì xúc tác sẽ không có khả năng tái sinh.

e) Ảnh hưởng của hàm lượng olefin và cốc.

Các hợp chất olefin thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc. Hàm lượng của chúng trong nguyên liệu cần phải nhỏ hơn 2%. Ảnh hưởng đến quá trình tạo cốc còn do trong nguyên liệu có nhiều các hợp chất đa vòng hay chính là olefin và diolefin được tạo ra trong quá trình reforming. Cốc tạo ra sẽ che phủ các tâm hoạt tính làm giảm độ hoạt tính xúc tác.

5.2. Các yếu tố thay đổi do tác nhân vật lý.

Ngoài sự ngộ độc do các chất hóa học trên thì xúc tác còn có thể thay đổi tính chất do các yếu tố vật lý như bởi sự thiêu kết ở nhiệt độ cao làm cho bề mặt riêng xúc tác và cấu trúc Al_2O_3 cũng như nhiệt độ phân tán Pt thay đổi.

VI. TÁI SINH XÚC TÁC [1, 5].

1. Quá trình thay đổi tính chất của xúc tác.

Trong quá trình làm việc, xúc tác bị thay đổi tính chất theo thời gian, bị giảm dần.

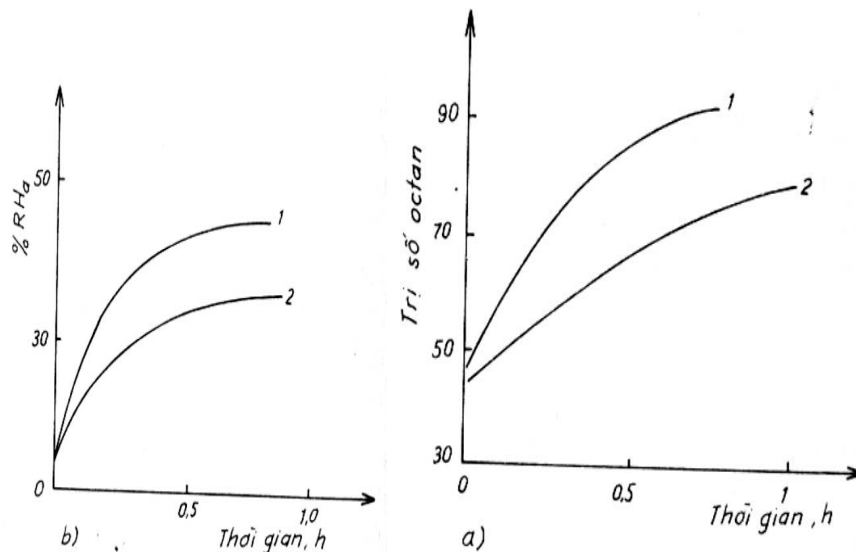
Ví dụ: hoạt tính xúc tác bị giảm dần, độ chọn lọc xúc tác bị giảm... Những sự thay đổi trên là do sự tạo cốc trên bề mặt hoạt tính của xúc tác cũng như do sự thay đổi các tính chất lý hoá của xúc tác dưới tác dụng của nhiệt độ cao và tạp chất có hại chứa trong nguyên liệu, trong khí chứa hydro tuần hoàn.

Có thể phân chia ra các dạng thay đổi sau:

- Thay đổi có tính chất tạm thời có thể tái sinh được.
- Thay đổi vĩnh viễn không thể tái sinh được, với dạng thay đổi này thì sau một thời gian sử dụng phải thay xúc tác mới, loại bỏ xúc tác cũ.

Đối với những trạng thái thay đổi tạm thời thì ta dùng tái sinh định kỳ để khôi phục hoạt tính cho xúc tác. Những thay đổi có thể tái sinh đó là những thay đổi do tạo cốc và do sự ngộ độc thuận nghịch bởi các hợp chất chứa nitơ, oxy, lưu huỳnh.

Những thay đổi vĩnh viễn là những thay đổi không thể khôi phục lại được. Ví dụ đối với xúc tác Pt/ Al_2O_3 có sự thay đổi vĩnh viễn do sự thay đổi bề mặt riêng của xúc tác, hay thay đổi trạng thái phân tán của platin trên chất mang oxy nhôm, do sự tạo cốc hay sự ngộ độc không thuận nghịch bởi các tạp chất kim loại. Do việc thay đổi tính chất vĩnh viễn cho nên sau nhiều lần tái sinh hoạt tính xúc tác sẽ kém đi rất nhiều.



Hình 9. Thời gian làm việc của xúc tác.

1. xúc tác mới; 2. xúc tác đã làm việc.

Sự giảm khả năng khử hydro giải thích bởi sự thay đổi trạng thái Pt trên xúc tác, mặc dù lượng Pt trong xúc tác đã làm việc không thay đổi. Nhiều tác giả cho rằng việc giảm khả năng khử hydro là do sự thiêu kết các tinh thể Pt từ 10 ÷ 50 tăng lên 200 Å⁰ và giảm số lượng tâm xúc tác. Ngoài ra, Pt còn có thể kết hợp với Fe và các hợp chất kim loại khác. Việc giảm khả năng đồng phân hoá của xúc tác là do giảm độ axit của xúc tác bởi sự giảm hàm lượng halogen và thỉnh thoảng tăng hàm lượng Na. Sự giảm hàm lượng các chất halogen trong xúc tác là do sự tác dụng của các halogen với nước trong nguyên liệu và chứa trong khí tuần hoàn. Các nghiên cứu cho thấy hàm lượng Pt xúc tác mới và xúc tác cũ gần giống nhau, nhưng độ phân tán khác nhau và nhất là hàm lượng thay đổi một cách đáng kể, ở xúc tác đã làm việc hàm lượng clo giảm đi rất nhiều.

Tóm lại sự giảm hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác trong quá trình làm việc là do sự thay đổi trạng thái phân tán Pt trên chất mang và thay đổi về mặt hoạt tính của chất mang.

2. Những phương pháp tái sinh trong công nghiệp

2.1 Tái sinh bằng phương pháp oxy hoá

Là phương pháp đốt cháy cốc bám trên bề mặt xúc tác bằng oxy của không khí ở nhiệt độ từ 300 đến 500⁰C. Đối với xúc tác mất hoạt tính, sau khi tái sinh sẽ đạt hoạt tính xấp xỉ ban đầu. Nhưng hoạt tính giảm dần sau nhiều lần tái sinh do những thay đổi tính chất vĩnh viễn của xúc tác, lúc đó ta phải thay xúc tác mới.

2.2 Tái sinh bằng phương pháp clo hoá

Trong quá trình làm việc hàm lượng clo trên chất mang giảm dần. Để khắc phục, người ta bổ sung thêm các chất hữu cơ có chứa clo sau khi tái sinh oxy hoá-khử, nghĩa là sau khi đốt cháy cốc.

Quá trình tái sinh bằng clo không những có tác dụng nâng cao hoạt tính axit mà còn có tác dụng tách hợp chất kim loại lắng đọng trên xúc tác. Hàm lượng Fe, Pb và bitmut giảm rõ rệt.

Lưu ý hàm lượng clo trong xúc tác không nên quá cao. Nếu clo chiếm nhiều quá thì tính chất axit mạnh, điều đó làm tăng hiệu suất khí làm việc không mong muốn đối với quá trình reforming. Qua thực nghiệm cho thấy chế độ tái sinh xúc tác bằng clo như sau:

- Tốc độ thể tích nạp không khí (h^{-1}) 1000
- Nhiệt độ ($^{\circ}C$) 500
- Thời gian tái sinh (h) 6
- Nồng độ clo trong không khí (% trọng lượng) $0,4 \div 0,5$
- Hàm lượng clo trong xúc tác tối ưu nhất trong khoảng 0,8 đến 0,9% trọng lượng.

2.3 Tái sinh bằng phương pháp khử:

Người ta thấy rằng nếu tái sinh bằng phương pháp oxy hoá thì các hợp chất lưu huỳnh không bị loại bỏ hoàn toàn. Hợp chất của lưu huỳnh sau khi đã tái sinh bằng phương pháp oxy hoá thường ở dạng sunfat. Với phương pháp khử người ta dùng dòng khí chứa 10% hydro ở áp suất khoảng 2atm. Chất xúc tác sau khi tái sinh thì lượng cốc giảm xuống còn khoảng $0,03 \div 0,05\%$ trọng lượng.

VII. CÁC BIỆN PHÁP LÀM TĂNG THỜI GIAN SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC

Thời gian làm việc của xúc tác lâu hay ít phụ thuộc vào nhiều nguyên nhân. Nếu quá trình làm việc được kiểm tra khống chế chặt chẽ điều kiện làm việc thì ta thu được sản phẩm mong muốn và thời gian làm việc xúc tác lâu nhất. Có thể tăng thời gian làm việc của xúc tác bằng cách giảm thời gian tạo cốc.

Tránh các hiện tượng làm tòi các tính chất của xúc tác và làm thay đổi cấu trúc của xúc tác. Như vậy để tăng thời gian sử dụng của xúc tác thì phải nghiên cứu sâu cơ chế phản ứng xảy ra trong quá trình để tránh các phản ứng có hại và

phải tìm cách tái sinh để đảm bảo tính chất hoá lý xúc tác không bị biến đổi, phải làm sạch sơ bộ nguyên liệu ban đầu để hạn chế sự ngộ độc xúc tác trong quá trình làm việc, phải sử dụng xúc tác có khả năng tái sinh tốt .

VIII. GIỚI THIỆU VỀ MỘT SỐ LOẠI CHẤT XÚC TÁC DÙNG TRONG REFORMING

Bảng 11. Các hãng chế tạo xúc tác reforming

| Loại xúc tác | Hãng chế tạo | Kim loại kích hoạt |
|--------------------------|-------------------|--------------------|
| D | Chevron | Re |
| R16 - R20 | UOP | e |
| R ₂₂ ; RD 150 | UOP | Ge |
| R130 thế hệ mới | UOP | Không công bố |
| E 501 | Engelgard | Re |
| L | Ashahi Chemical | Pb |
| KX 130 | Essi Research | Ir và Me khác |
| E 160 | Engelgard | Không công bố |
| RG 451 | FIN & Procatalyse | |

CHƯƠNG II . CÁC CÔNG NGHỆ REFORMING XÚC TÁC

I. LỊCH SỬ CÔNG NGHỆ REFORMING XÚC TÁC

Từ đầu thế kỷ 20, nền móng của nền công nghiệp reforming đã được hình thành sau đó đã phát triển mạnh mẽ vào nửa sau thế kỷ.

Bắt đầu vào những năm 1940, quá trình reforming được áp dụng trong phạm vi công nghiệp. Với những quá trình được thiết kế ở thời điểm ấy thì xúc tác là oxyt molipden mang trên oxyt nhôm, nhưng quá trình này không đáp ứng đủ những yêu cầu công nghiệp. Do những hiệu quả to lớn mà các phản ứng reforming đem lại đã thúc đẩy những nghiên cứu cải tiến xúc tác và quá trình công nghệ. Năm 1949, xúc tác Pt/Al₂O₃ được sử dụng trong công nghệ reforming, vào những năm 1970 thì xúc tác đa kim loại cùng với xúc tác chuyển động ra đời và đem lại những hiệu quả to lớn.

II. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ CÔNG NGHỆ TRONG QUÁ TRÌNH REFORMING.

1. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Quá trình reforming xúc tác tiến hành trong điều kiện nhiệt độ nằm trong giới hạn từ 470 đến 525⁰C. Khi điều kiện áp suất và tốc độ thể tích không đổi, nếu giảm nhiệt độ sẽ dẫn đến tăng hiệu suất xăng, giảm hiệu suất khí, giảm việc tạo cốc, đồng thời lại giảm hàm lượng hydrocacbon thơm.

Ngược lại, nếu tăng nhiệt độ, dẫn đến tăng sự tạo thành hydrocacbon thơm, giảm hiệu suất xăng, giảm nồng độ hydro trong khí tuần hoàn (vì khi nhiệt độ cao, thuận lợi cho các phản ứng hydro hoá và khử hydro vòng hoá) tạo hydrocacbon thơm. Song bên cạnh đó cũng tăng cường các phản ứng hydrocracking làm cho hiệu suất khí tăng lên, do vậy mức độ hoá cốc cũng tăng.

Như vậy, khi nhiệt độ tăng thì lượng hydrocacbon tạo thành cũng tăng làm cho trị số octan của xăng tăng. Nhưng nhiệt độ cũng chỉ tăng đến giới hạn cho phép, nếu tăng quá cao thì việc tạo cốc tăng, dẫn đến giảm hoạt tính và giảm thời gian làm việc của xúc tác. Sự phụ thuộc hiệu suất và chất lượng của sản phẩm reforming xúc tác vào nhiệt độ được thể hiện ở bảng 12.

Bảng 12: Sự phụ thuộc hiệu suất và chất lượng của sản phẩm reforming xúc tác vào nhiệt độ.

| Chỉ tiêu | Nhiệt độ, ⁰ C | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------|------|------|
| | 435 | 450 | 465 | 480 |
| Hiệu suất xăng đã khử propan | 98 | 96,8 | 95 | 91,6 |
| Hàm lượng phân đoạn có T _s ⁰ đến 100 ⁰ C, %V | 34 | 36 | 41 | 46 |
| áp suất bão hoà của xăng (mmHg) | 310 | 350 | 430 | 590 |
| Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu (không pha nước chì) | 67,5 | 74 | 80,5 | 89 |
| Hàm lượng hydrocacbon thơm trong xăng, %V | 19 | 27 | 35 | 45 |

2. Ảnh hưởng của áp suất

Các phản ứng chính của quá trình reforming xúc tác đều là các phản ứng tăng thể tích, điển hình nhất là phản ứng dehydro hoá naphten thành hydrocacbon thơm, cứ 1 mol naphten sẽ tạo ra 3 mol H₂ như vậy thể tích hydrocacbon tổng cộng tăng lên 4 lần. Còn ở phản ứng dehydro vòng hoá parafin

thì 1 mol nguyên liệu sẽ tạo ra 4 mol H₂ và như vậy thể tích hydrocarbon tổng cộng sẽ tăng lên 5 lần so với thể tích ban đầu.

Do đó, theo quan điểm nhiệt động học thì áp suất cao sẽ cản trở quá trình tăng thể tích, có nghĩa là cản trở sự tạo các hydrocarbon thơm của reforming xúc tác. Nhưng nếu áp suất thấp sẽ cho phép tăng trị số octan của xăng và tăng cả hiệu suất của xăng, giảm lượng khí và tăng nồng độ hydrocarbon trong khí, nhưng tốc độ tạo cốc lại tăng lên. Chính vì thế mà người ta phải không chế áp suất cao vừa phải để hàm lượng hydrocarbon thơm cao, đồng thời tránh tạo cốc nhiều.

Áp suất được quyết định bởi hoạt tính và độ chọn lọc của xúc tác. Áp suất trong hệ thống ảnh hưởng đến hiệu suất tạo hydrocarbon thơm và trị số octan của xăng, ngoài ra còn ảnh hưởng đến việc tạo hydro và thời gian làm việc của xúc tác.

Bảng 13: ảnh hưởng của áp suất tới các chỉ tiêu của xăng

| Chỉ tiêu | 35 at | 49 qt | 63 at |
|--------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. Hiệu suất sản phẩm tính theo nguyên liệu | | | |
| - Xăng khử propan | 92,6 | 92,9 | 93,2 |
| - Xăng với áp suất bão hoà, % V (520mmHg) | 95,5 | 95,7 | 96 |
| 2. Hydro m ³ /m ³ (% TL) | 1,4 | 1,0 | 0,6 |
| 3. Đặc tính của xăng với áp suất hơi bão hoà (520mmHg) | | | |
| 4. Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu RON | 85,1 | 84,1 | 84,8 |
| 5. Hàm lượng hydrocarbon thơm (%V) | 53,9 | 47,9 | 45,4 |

Cùng với quá trình cải tiến xúc tác, công nghệ cũng được cải tiến theo và người ta áp dụng áp suất của quá trình ngày một thấp. Những cải tiến đã cho phép tăng trị số octan của xăng, tăng cả hiệu suất xăng và lượng hydro. Do áp dụng các quá trình ở áp suất thấp, tốc độ tạo cốc tăng lên, dẫn đến các công nghệ có số lần tái sinh xúc tác tăng lên.

Trong điều kiện làm việc của quá trình không đổi, khi tăng áp suất thì vận tốc các phản ứng hydrocracking và khử alkyl sẽ tăng lên, trong trường hợp này cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo parafin.

Khi giảm áp suất trong hệ thống, dẫn đến giảm áp suất riêng phần của hydro, làm tăng mức độ thơm hoá các hydrocacbon parafin và naphten.

3. Tốc độ nạp liệu riêng thể tích:

Khi tăng lưu lượng nguyên liệu hoặc giảm lượng chất xúc tác trong các thiết bị phản ứng, sẽ làm giảm thời gian tiếp xúc của các chất tham gia phản ứng và chất trung gian với chất xúc tác, làm tăng hiệu suất xăng và tăng hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn, giảm hiệu suất hydrocacbon thơm, dẫn đến trị số octan giảm.

Vì khi tăng tốc độ thể tích (tăng lưu lượng) các phản ứng khử hydro của naphten, hydrocracking các parafin nặng, đồng phân hoá butan và pentan sẽ chiếm ưu thế xảy ra nhanh hơn. Còn các phản ứng đòi hỏi thời gian lớn như khử hydro vòng hoá parafin, khử alkyl và hydrocracking các hydrocacbon nhẹ sẽ xảy ra yếu hơn.

Chất lượng của xăng sẽ chuyển qua cực đại khi tăng tiếp tục tốc độ nạp liệu riêng (vì thời gian tiếp xúc nhỏ, hydrocacbon thơm tạo ra cũng ít do chỉ có phản ứng dehydro hoá các naphten xảy ra hoàn toàn ở điều kiện này). Như vậy, nhìn chung khi tăng tốc độ nạp liệu quá giá trị tối ưu sẽ làm tăng hiệu suất đồng thời lại giảm trị số octan của xăng và làm giảm áp suất hơi bão hoà của xăng.

Tốc độ nạp liệu thể tích thường duy trì trong khoảng 1,2 đến 2 h⁻¹. Nếu giảm tốc độ nạp liệu thể tích sẽ dẫn đến làm giảm độ chọn lọc của quá trình, giảm hiệu suất xăng và hydro, tăng hiệu suất hydrocacbon khí, giảm nồng độ hydro trong khí tuần hoàn, làm tăng lượng cốc bám trên xúc tác.

4. Tỷ lệ hydro trên nguyên liệu (H₂/RH)

Tỷ lệ mol hydro trong khí tuần hoàn trên mol nguyên liệu trong quá trình reforming xúc tác thay đổi trong giới hạn rộng tùy theo mục đích của quá trình. Áp suất hydro là yếu tố rất quan trọng để tránh sự tạo cốc. Tỷ lệ mol H₂/RH xác định nồng độ của hydrocacbon trong vùng phản ứng.

Tỷ lệ mol H₂ sử dụng ổn định do nạp khí chứa hydro cho tuần hoàn lại từ quá trình phản ứng.

Chọn tỷ số tuần hoàn khí chứa hydro được quyết định bởi các yếu tố: thành phần phân đoạn của nguyên liệu, độ khắt khe của quá trình và trị số octan của sản phẩm xăng. Tỷ lệ H₂/RH càng cao thì tốc độ tạo cốc trên xúc tác càng nhỏ và thời gian làm việc của xúc tác càng kéo dài. Song nếu tăng tỷ lệ mol H₂/RH sẽ dẫn tới tiêu tốn một lượng nhiệt đáng kể, đồng thời làm tăng trở lực thủy động và thể tích thiết bị ống dẫn.

Trong trường hợp nếu nguyên liệu chứa nhiều naphten bội số tuần hoàn khí chứa hydro sẽ chọn thấp vì nếu tăng bội số này sẽ có ảnh hưởng xấu, làm giảm mức độ chuyển hoá các hydrocacbon thành hydrocacbon thơm.

5. Hiệu ứng nhiệt của quá trình

Các phản ứng của reforming xúc tác là phản ứng khử hydro của các parafin và naphten thành hydrocacbon thơm. Các phản ứng này kèm theo sự thu nhiệt.

Ngoài ra, còn phản ứng hydrocracking, các phản ứng này tỏa nhiệt. Hiệu ứng của quá trình được xác định bởi độ sâu của các loại phản ứng trên.

Do các phản ứng khi hydro các naphten xảy ra nhanh hơn nhiều so với khử hydro vòng hoá nên hiệu ứng nhiệt chủ yếu phụ thuộc vào hàm lượng các naphten trong nguyên liệu. Nhưng đến giai đoạn cuối, các phản ứng thơm hoá hầu như cân bằng thì vai trò của phản ứng hydrocracking quyết định hiệu ứng nhiệt ở giai đoạn này. Người ta nhận thấy nhiệt độ giảm đi rõ rệt ở các thiết bị phản ứng cuối trong hệ thống reforming xúc tác.

III. DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

1. Các loại dây chuyền công nghệ reforming xúc tác thông dụng [1]

Trong những năm 1940 đến 1950 người ta sử dụng chất xúc tác cho quá trình chủ yếu là các oxyt (như MoO₃/ Al₂O₃ v.v...). Như ta đã phân tích ở phần xúc tác, các xúc tác oxyt trong điều kiện reforming bị mất hoạt tính rất nhanh do sự tạo cốc bám trên bề mặt xúc tác, nên chỉ sau vài chục giờ làm việc là hoạt tính đã giảm hẳn. Nên các loại xúc tác đó phải tái sinh thường xuyên. Các hệ thống đầu tiên tái sinh xúc tác bằng cách dừng định kỳ (chỉ sau 10 - 24 giờ đã phải tái sinh xúc tác) các xúc tác oxyt lại còn có điểm yếu là có độ hoạt tính và độ chọn lọc thấp. Sau đó người ta đã xây dựng hệ thống tái sinh xúc tác liên tục trong

thiết bị tái sinh riêng. Sự tiến hành tái sinh xúc tác trong thiết bị tái sinh và liên tục cho quay lại thiết bị phản ứng, cho phép kéo dài thời gian làm việc của xúc tác và tăng công suất làm việc của thiết bị. Hệ thống reforming xúc tác trên các oxyt gọi là hydroforming. Quá trình hydroforming thực hiện có thể với loại xúc tác lớp sôi.

Hệ thống reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định mà cho tái sinh liên tục có hai thiết bị phản ứng riêng và hai thiết bị tái sinh riêng. Và trong quá trình khi cho hydro tuần hoàn vào môi trường không khí và cho không khí vào môi trường hydro dễ xảy ra hiện tượng nổ và cháy rất nguy hiểm. Hiện nay sơ đồ này đã đi vào lịch sử. Nhưng chỗ cho sơ đồ hệ thống reforming xúc tác Pt/Al₂O₃ và pha thêm nguyên tố đất hiếm. Hệ thống reforming xúc tác Pt/Al₂O₃ đã được dùng phổ biến trong công nghệ chế biến dầu mỏ. Và được phân loại theo các kiểu sơ đồ riêng.

Nhìn chung bây giờ trên thế giới tồn tại hai loại dây chuyền công nghệ.

- Dây chuyền công nghệ reforming với lớp xúc tác cố định.
- Dây chuyền công nghệ reforming với lớp xúc tác chuyển động.

Đối với dây chuyền công nghệ reforming lớp xúc tác cố định tái sinh định kỳ. Bao gồm hai kiểu:

+ Tất cả các lò phản ứng tái sinh cùng một lúc

+ Có một lò phản ứng dự trữ để làm việc thay thế khi cần tái sinh xúc tác của một lò phản ứng nào đó để cơ hội quá trình không bị gián đoạn.

Đối với hệ thống reforming xúc tác với chế độ xúc tác chuyển động và tái sinh liên tục. Quá trình tái sinh thì lấy bớt xúc tác cũ, thêm xúc tác mới để bảo đảm chất lượng của quá trình.

Nhìn chung các dây chuyền xúc tác reforming đều sử dụng 3 đến 4 thiết bị phản ứng. Lý do ở đây là nếu ít hơn 3 lò phản ứng thì hiệu suất hóa chưa đạt dẫn đến chất lượng sản phẩm chưa đạt yêu cầu. Nhưng nếu dùng nhiều hơn 4 thiết bị phản ứng thì được về mặt chất lượng sản phẩm, còn vốn đầu tư sẽ lên cao quá, hiệu quả kinh tế sẽ không tối ưu. Bởi vậy thường trong công nghiệp các dây chuyền chỉ có 3 lò hoặc 4 lò phản ứng mà thôi.

Với các dây chuyền 3 đến 4 thì bị phản ứng, loại thông dụng là xuyên tâm.

Trong công nghệ reforming xúc tác phổ biến là hai loại thiết bị:

- Dọc trục
- Xuyên tâm

2. Chọn xúc tác thiết bị chính của quá trình [1]

Nhìn chung cơ sở chính để lựa chọn thiết bị cho quá trình phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính nguyên liệu. Với quá trình reforming xúc tác thì ta có thể lựa chọn các thiết bị theo mấy nguyên tắc cơ bản sau:

- Nếu nguyên liệu có hàm lượng naphten nhỏ khi đó ta chọn áp suất của thiết bị, bội số khí tuần hoàn chứa hydro và nhiệt độ khá cao, tốc độ nạp liệu thấp.

- Nếu nguyên liệu có hàm lượng naphten cao thì ta có thể chọn áp suất của thiết bị, bội số khí tuần hoàn hydro và nhiệt độ nhỏ hơn, tốc độ nạp liệu lớn hơn.

Bên cạnh tính chất nguyên liệu thì việc lựa chọn các thiết bị còn phụ thuộc vào yêu cầu về sản phẩm và chế độ công nghệ của quá trình. Trong dây chuyền reforming xúc tác thì quan trọng nhất là thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác. Ngoài ra, còn có thiết bị khác như: Thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị làm lạnh, thiết bị ngưng tụ, máy nén, tháp ổn định... Dưới đây là một số thiết bị chủ yếu, song cũng chỉ trình bày ở dạng mô tả và đi đến lựa chọn là chính mà không đi sâu vào cấu tạo và tính toán chi tiết.

2.1. Thiết bị phản ứng (lò phản ứng) [1]

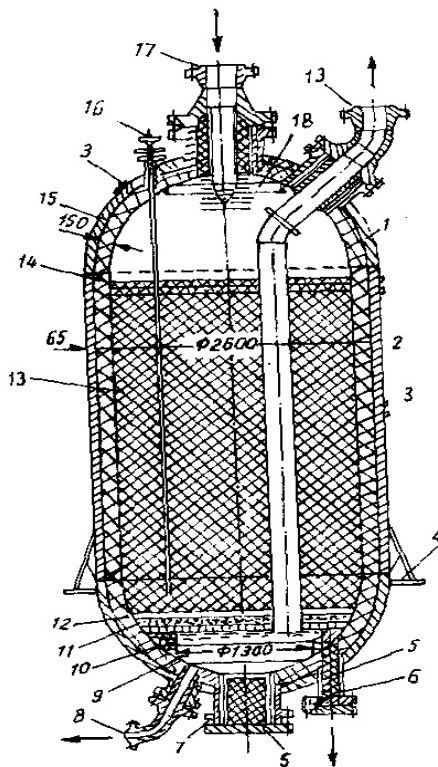
Lò phản ứng phổ biến trong dây chuyền reforming với xúc tác cố định thường dùng hai loại:

Loại lò phản ứng dọc trục và lò phản ứng xuyên tâm. Lò phản ứng dọc trục là loại hình trụ, trong đó khối khí chuyển động qua lớp xúc tác dọc theo hướng trục của lò phản ứng (có thể từ trên xuống hay từ dưới lên). Lò phản ứng xuyên tâm có hướng chuyển động của hơi khí qua xúc tác theo bán kính theo tiết diện cắt ngang lò phản ứng.

Cấu trúc lò phản ứng thường là hình trụ được chế tạo bằng thép đặc biệt có chịu được ăn mòn hydro ở nhiệt độ cao, có chiều dày lớn để chịu áp suất. Loại thiết bị phản ứng dọc trục (hình 10) là loại có vỏ làm bằng thép cacbon và tiếp

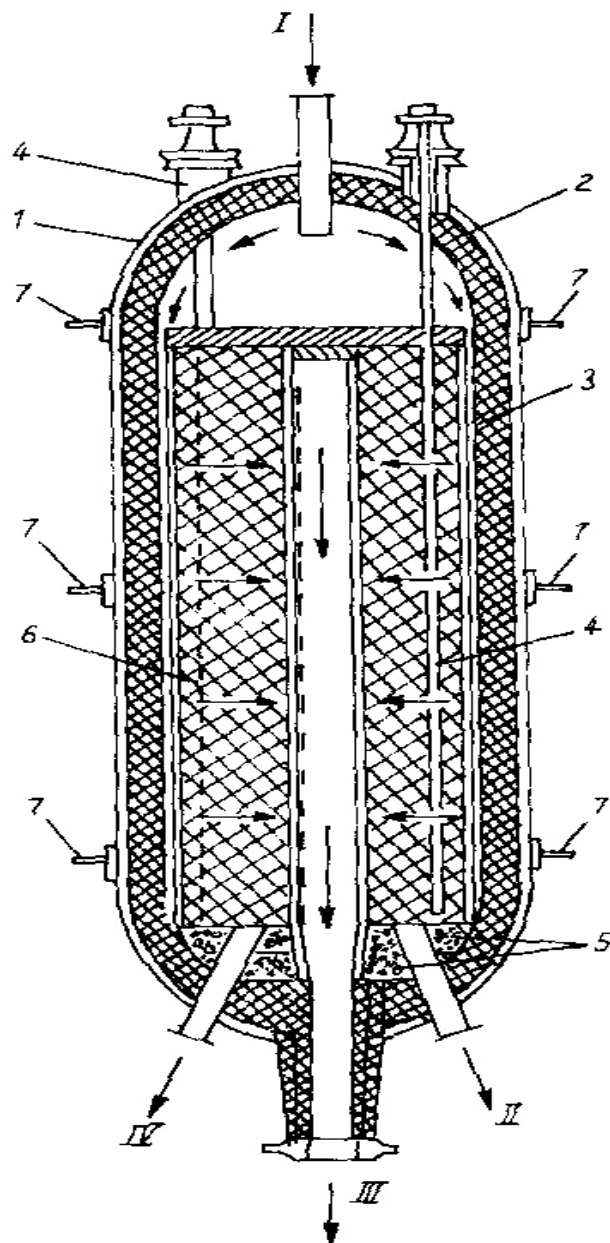
theo là lớp lót bằng bê tông phun, trong lò chứa đầy xúc tác, phía trên và phía dưới lớp xúc tác là lớp đệm sứ để xúc tác không bị mang đi theo dòng khí.

Loại thiết bị xuyên tâm (hình 11) cũng có cấu trúc hình trụ, vỏ cũng có lớp lót bằng bê tông phun. Nhưng để tạo chuyển động hướng tâm của dòng khí người ta bố trí phía trong thiết bị một cốc hai vỏ hình trụ bằng thép có đục lỗ ở thành, giữa hai lớp vỏ của cốc chứa xúc tác. Hỗn hợp hơi khí đi qua các lỗ này, qua lớp xúc tác theo hướng vuông góc với trục lò rồi vào ống trung tâm và đi ra ngoài.



Hình 10. Cấu tạo lò phản ứng loại dọc trục

1. Đỉnh lò; 2 vỏ lò; 3,11. Pin nhiệt điện; 4. Giá đỡ; 5. Lớp lót bằng samôit;
6. Cửa tháo xúc tác; 7. Mặt bích; 8. Cửa thoát khí; 9. Lưới chịu nhiệt;
- 10,12,14. Bi cầu sứ; 13. Xúc tác; 15. Lớp lót chịu nhiệt; 17,19. Cửa nạp liệu và lấy sản phẩm; 18. Bộ phận phân phối.



Hình 11. Cấu tạo lò phản ứng loại xuyên tâm.

- 1. Vỏ lò; 2. Lớp lót chịu nhiệt; 3. Cốc chép có đục lỗ; 4, 7. Pin nhiệt điện;
- 5. Bi sứ; 6. Xúc tác; I. Nguyên liệu; II. Cửa tháo xúc tác; III. Sản phẩm;
- IV. Cửa thoát khí khi tái sinh.

Nhiệt độ trong lò và vỏ lò phản ứng được kiểm tra thường xuyên để đảm bảo vận hành ổn định và an toàn. Ngày nay người ta thường chuẩn hóa thiết bị lò có đường kính từ 2,5 đến 3m và chiều cao từ 10 đến 15m tùy theo năng suất của dây chuyền.

Dây chuyền với xúc tác cố định thường là một dãy gồm 3 đến 4 thiết bị phản ứng. Kích thước thiết bị đầu tiên thường nhỏ hơn thiết bị cuối cùng, nhưng phản ứng thu nhiệt rất mạnh xảy ra ở thiết bị đầu tiên, có thể làm giảm nhiệt độ thích hợp này hoạt động không có hiệu quả. Do vậy nên sử dụng thiết bị có kích thước nhỏ. Nhưng phản ứng xảy ra ở thiết bị cuối cùng tương đối chậm. Do đó, kích thước thiết bị phải lớn, sự phân chia kích thước thiết bị được đưa ra trong bảng 14.

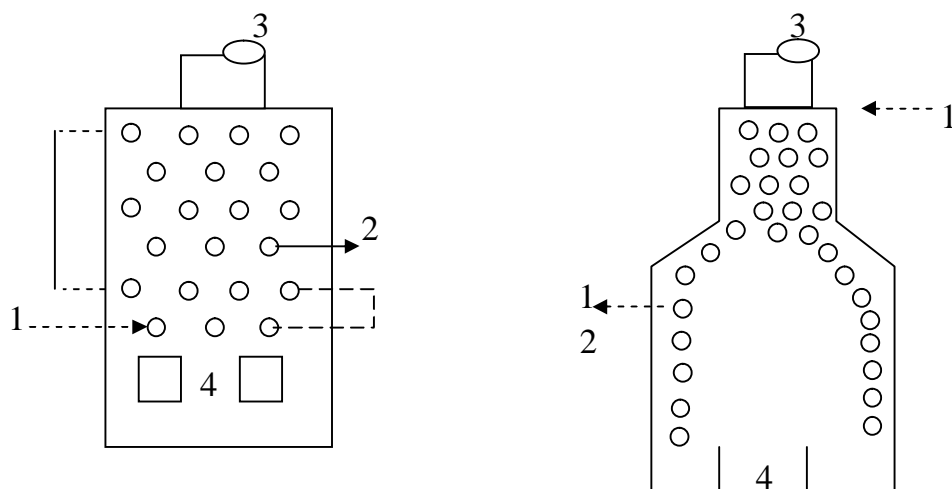
Bảng 14. Số lượng thiết bị và kích thước thiết bị.

| Hệ thống 3 thiết bị | | Hệ thống 4 thiết bị | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Số thiết bị | Kích thước thiết bị | Số thiết bị | Kích thước thiết bị |
| 1 | 20 | 1 | 12 |
| 2 | 30 | 2 | 20 |
| 3 | 50 | 3 | 28 |
| | | 4 | 40 |

2.2. Lò gia nhiệt.

Trong công nghiệp dầu mỏ thì gần như tất cả nhiệt lượng đều được cung cấp bởi lò gia nhiệt. Tác dụng chủ yếu của lò gia nhiệt là nâng cao nhiệt độ của nguyên liệu đến nhiệt độ cần thiết. Đó thường là những lò có vỏ chịu nhiệt, cách nhiệt tốt và bền vững. Trong đó người ta đốt trực tiếp nhiên liệu như cặn chân không, phân đoạn khí nhẹ. Ngày nay người ta còn dùng khói lò và dòng điện để gia nhiệt. Trong đa số trường hợp người ta đã tiến hành đốt nhiên liệu bằng đèn đốt đặt ở phần dưới hay cạnh lò. Trong quá trình reforming xúc tác lò ống có cấu tạo đặc biệt thường được chia thành nhiều buồng tùy theo số bậc của hệ thống thiết bị phản ứng bức xạ kiểu đứng, có vỏ chịu nhiệt cao. Theo chiều cao của tường bức xạ, bố trí các đèn đốt nhiên liệu, đối diện là các ống dẫn khói của buồng đối lưu, xung quanh thành lò ở phía trong cũng như phía trên có đặt một hệ thống ống dẫn chịu nhiệt để dẫn chất cần đun nóng. Đó là những ống dày đặt

song song và nối với nhau ở hai đầu bằng hộp nối vòng. Nhiên liệu khí và không khí được trộn trước trong mỏ đốt hay trộn ngay trong lò tùy theo tính chất cháy của khí đốt. Việc trộn trước làm cho sự cháy xảy ra nhanh hơn và triệt để hơn. Những khí đó có tốc độ lan truyền ngọn lửa quá lớn như khí chứa nhiều hydro không được phép trộn trước. Nếu nhiên liệu ở dạng lỏng thì cần được giọt hóa cơ học dưới dạng sương, thường là bằng dòng hơi nước. Trong lò cấp nhiệt kiểu này thì quá trình truyền nhiệt chủ yếu là nhờ bức xạ và một phần nhờ dẫn nhiệt. Hệ số tác dụng hữu ích thường vào khoảng $0,6 \div 0,8$ phụ thuộc vào cấu trúc lò và chế độ cháy của nhiên liệu.

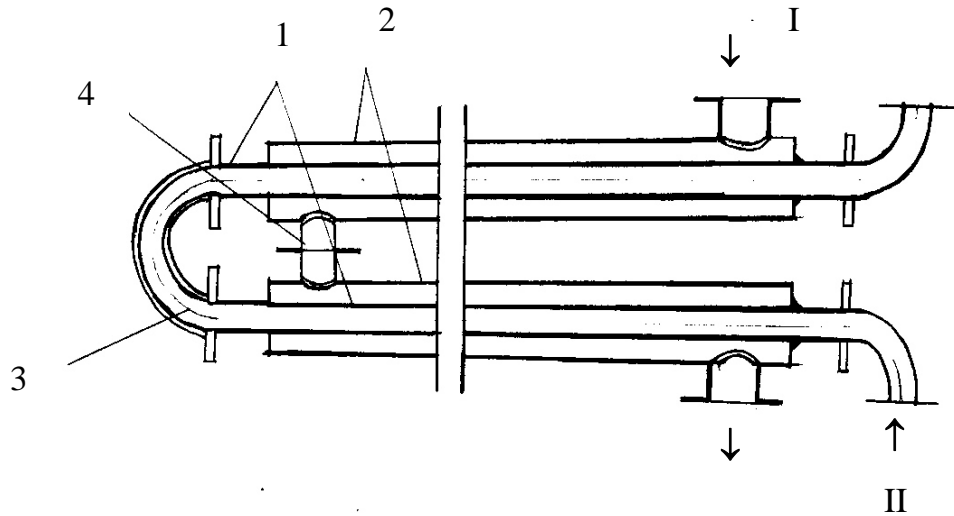


Hình 12. Lò gia nhiệt.

1. Vào; 2. Ra; 3. Ống khói; 4. Đèn đốt

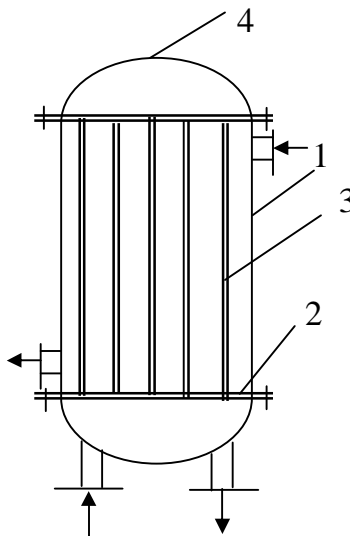
2.3. Thiết bị trao đổi nhiệt [4]

Theo nghĩa hẹp thì thiết bị trao đổi nhiệt là thiết bị mà trong đó có hai dòng chất lưu (khí, lỏng) có nhiệt độ khác nhau trao đổi nhiệt với nhau bằng sự tiếp xúc gián tiếp thông qua bề mặt trao đổi nhiệt. Có hai kiểu cấu tạo cơ bản là kiểu lồng ống và kiểu ống chùm. Các ống thường có dạng chữ U nối tiếp hay song song. Chúng được đỡ trên hai tấm kim loại theo một thứ tự sắp xếp nhất định. Khi làm việc thì một dòng chất lưu di chuyển ở trong ống, còn dòng kia di chuyển ở ngoài ống (trong kiểu lồng ống) hay ở trong bình (kiểu ống chùm). Hai dòng đó có thể di chuyển cùng chiều hay ngược chiều, nhìn chung sự trao đổi nhiệt theo kiểu ngược chiều hiệu quả hơn.



Hình 13. Thiết bị trao đổi nhiệt loại lồng ống.

1. Ống; 2. Ống ngoài; 3. Khuỷ nối; 4. Ống nối



Hình 14. Thiết bị trao đổi nhiệt loại ống chùm

1. Vỏ thiết bị truyền nhiệt; 2. Lưới đỡ ống; 3. Ống truyền nhiệt;
4. Nắp thiết bị;

Trao đổi nhiệt là một biện pháp rất hiệu quả để tiết kiệm nhiệt vì chi phí nhiệt chiếm từ 1/2 đến 2/3 chi phí lọc dầu.

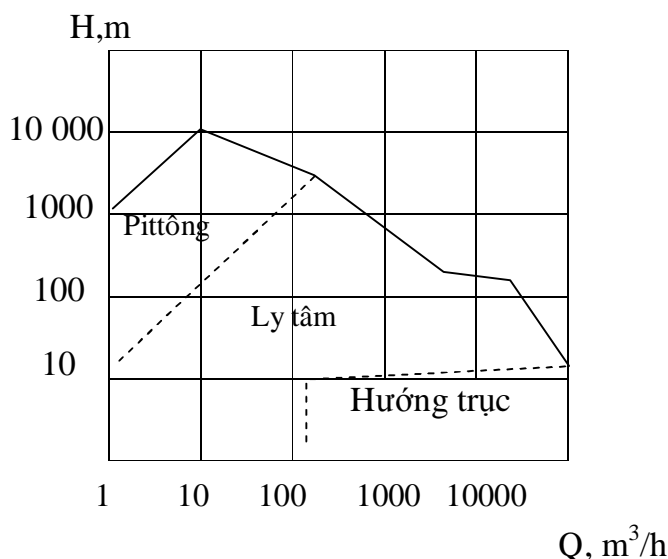
2.4. Máy bơm [3]

Bơm là máy thủy lực dùng để vận chuyển và truyền năng lượng cho chất lỏng. Trong công nghiệp chế biến dầu thì bơm được sử dụng rất rộng rãi. Chúng ta sử dụng loại bơm nào là do yêu cầu kỹ thuật như (năng suất, hiệu suất, công suất) và yêu cầu về kinh tế như (rẻ tiền, làm việc an toàn) ... v...v

Ngoài ra do chế độ vận hành của dây chuyền (các thông số) cũng là căn cứ để chọn bơm. Lý do là sự vận hành cũng như năng suất của bơm phụ thuộc vào các yếu tố như: áp suất, nhiệt độ ... Đối với quá trình reforming xúc tác thì chất lỏng cần vận chuyển có độ nhớt nhỏ, sạch. Lưu lượng và áp suất yêu cầu không lớn lắm, kết hợp một số yếu tố khác ta chọn bơm ly tâm.

Tất nhiên người ta cũng có thể sử dụng cả những loại bơm khác như bơm pittông, bơm xoáy lốc ..v.v...

Dưới đây là biểu đồ sử dụng các loại bơm khác nhau tùy thuộc vào yêu cầu năng suất và áp suất.



Hình 15. Vùng áp dụng các loại bơm khác nhau.

Tuy nhiên trong tất cả các loại bơm kể trên thì bơm ly tâm được dùng nhiều hơn cả, chúng có nhiều ưu điểm so với bơm pittông như:

- Cung cấp đều
- Quay nhanh (có thể nối trực tiếp với động cơ)
- Thiết bị đơn giản
- Có thể bơm các chất lỏng không sạch
- Không có supap nên ít bị tắc và hư hỏng

Nhìn chung bơm ly tâm sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp hóa chất và các ngành công nghiệp khác, nó được dùng trong phạm vi áp suất từ trung bình trở xuống và năng suất từ trung bình trở lên.

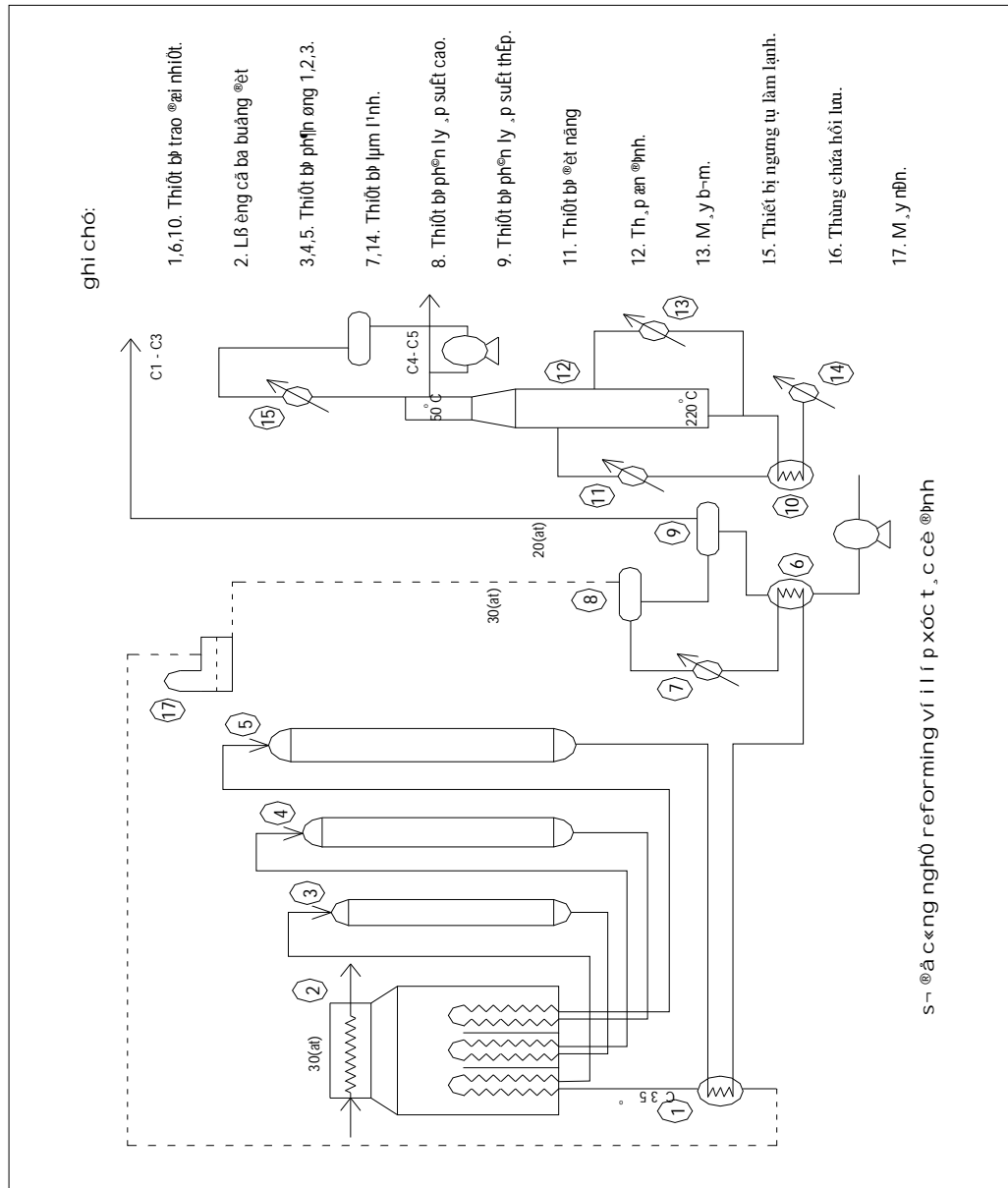
3. Dây chuyền reforming với xúc tác cố định [1,5]

Trong công nghệ chế biến dầu, quá trình reforming với lớp xúc tác cố định vẫn còn phổ biến, ở đây điều kiện tiên hành quá trình được chọn để đảm bảo thời gian giữa các lần tái sinh lớn (thường trên 6 tháng đến một năm). Quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả reactor đối với hệ thống không có các thiết bị dự trữ.

Hệ thống trong đó quá trình reforming xúc tác thực hiện phần tái sinh xúc tác được tiến hành định kỳ ngay trong thiết bị phản ứng. Loại hệ thống này có thể chia thành hai nhóm:

- Nhóm 1: Các hệ thống trong quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả các thiết bị phản ứng. Hệ thống này được tiến hành ở chế độ cứng vừa phải, chu kỳ làm việc của xúc tác kéo dài trong nhiều tháng (có thể 4 đến 8 tháng). Thuộc hệ này ở các nước Liên Xô và Mỹ đều có ví dụ như quá trình Katforming và quá trình Gudri - forming ở Mỹ.

- Nhóm 2: Các hệ thống trong đó quá trình tái sinh xúc tác được thực hiện trong một thiết bị phản ứng dự trữ. Cho nên nó cho phép không cần dừng toàn bộ hệ thống reforming để tái sinh chất xúc tác, nhưng chúng lại phức tạp hơn về mặt công nghệ. ở hệ thống loại này tiến hành ở chế độ cứng và chu kỳ làm việc của xúc tác ngắn. Thuộc hệ này là quá trình Untra forming và Paueforming.



Nguyên liệu là phân đoạn naphta đã được sấy khô và làm sạch từ bộ phận hydro hoá làm sạch được trộn với. Khí hydro từ máy nén sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt, được nạp nối tiếp vào lò đốt nóng và các reactor từ thứ 1 đến thứ 3 (ngày nay hay dùng 4 lò). Sản phẩm ra khỏi lò khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị đốt nóng và thiết bị làm lạnh. Sau đó qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm sẽ giữ ở nhiệt độ 38°C , khí không ngưng sẽ được tách ra ở thiết bị tuần hoàn lại lò reforming, phần còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí và sử dụng H_2 , ví dụ cho hydro hoá làm sạch. Sản phẩm đáy của thiết bị tách được đưa qua thiết bị đốt nóng bởi sản phẩm nóng của đáy cột, sản phẩm đỉnh của cột được dẫn sang thiết

bị ngưng tụ. Các hợp chất hơi được tách ra khỏi dây chuyền, sản phẩm lỏng được hồi lưu bằng bơm.

Xăng reforming ổn định ở đáy được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi qua thiết bị làm lạnh, sau đó vào bể chứa.

Bảng 15. Các dây chuyền xúc tác cố định thường dùng trong công nghiệp.

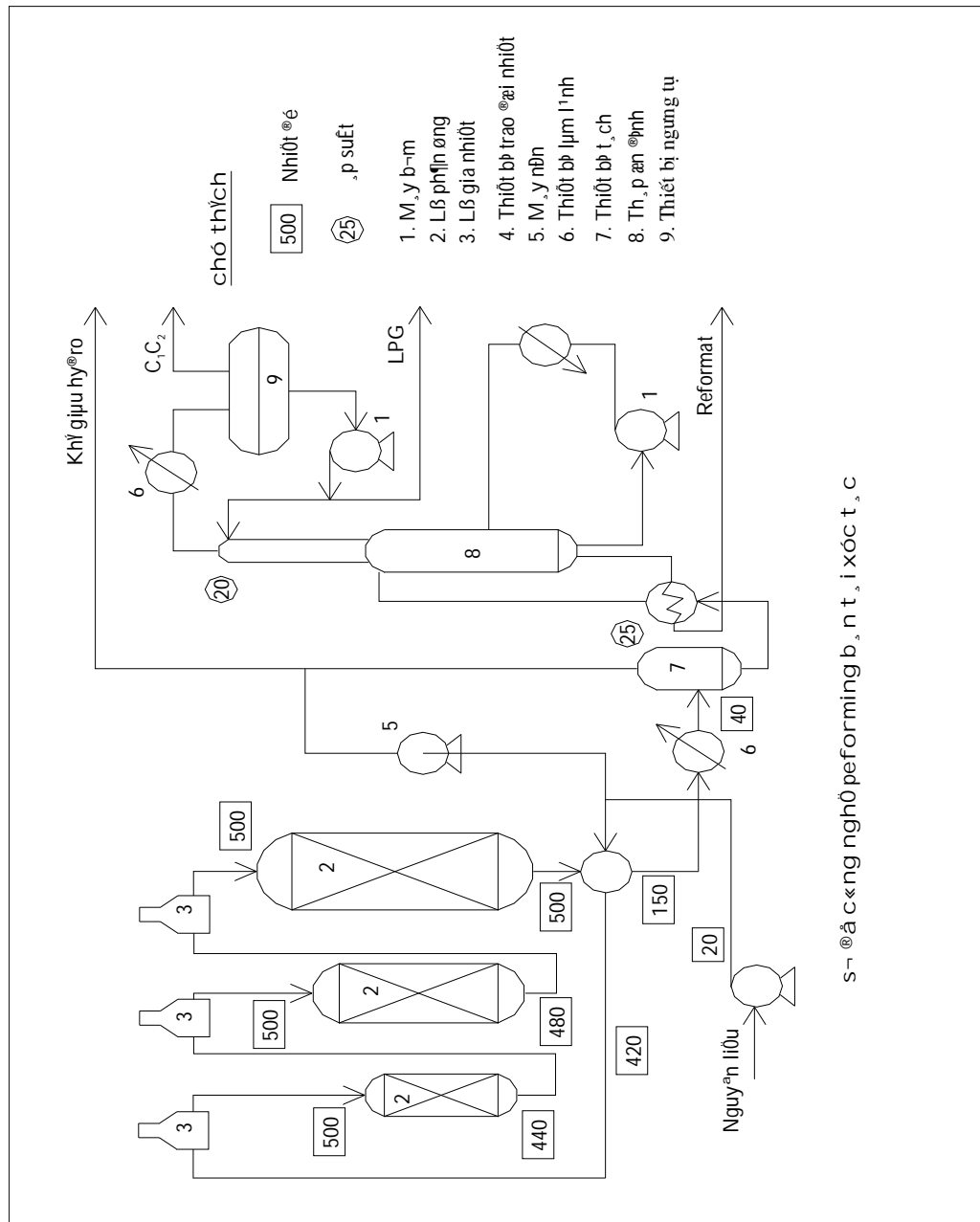
| Tên quá trình | Hãng thiết kế | Loại xúc tác |
|---------------|---------------|-------------------------------|
| PlatFormer | UOP | P.11 - R12 Pt=0,375 ÷ 0,75 |
| PowerFormer | Exxon | KX, RO, BO (Pt, Re) |
| IFP Reformer | IFP | RG 400 Pt (0,2 ÷ 0,6) |
| Maona Former | Engelhard | RD, 150 (Pt = 0,6) E.500 |
| Reni former | CRC | F (Pt, Re) |

* Tái sinh xúc tác

Đối với hệ thống công nghệ tái sinh đồng thời tất cả là phản ứng thì các bước tiến hành như sau:

Đầu tiên ngừng bơm nguyên liệu, cho thiết bị phản ứng hydrocracking ngừng hoạt động song vẫn tiếp tục bơm khí để đuổi hết các hydrocacbon đồng thời giảm dần nhiên liệu đốt lò sau đó ngừng hẳn, nhiệt độ hạ xuống 200⁰C thì ngừng bơm khí hydro, thải hết khí hydro bằng cách hút chân không. Thổi và thái khí trở, sau đó bơm khí trở đến khoảng 10 atm, đun nóng thiết bị phản ứng từ từ, khi nhiệt độ vào khoảng 250⁰C thì bơm không khí vào sao cho lượng oxy vào khoảng 0,5 % thể tích và tăng từ cho đến 2% thể tích thì kết thúc. Khi cốc đã cháy hết, nhiệt độ vào khoảng 400⁰C, giữ nhiệt độ trong lò không quá 500⁰C sau đó làm lạnh, thổi khí trở qua và cuối cùng thổi khí chứa hydro qua. Bắt đầu khởi động lại hệ thống để làm việc. Khi sơ đồ công nghệ có sử dụng lò dự trữ thì việc tái sinh không làm gián đoạn thời gian làm việc và chỉ đơn giản là chuyển đường

dẫn nguyên liệu sang lò phản ứng làm việc thế, quá trình tái sinh đối với lò phản ứng đã làm việc tương tự như trình bày ở trên.



4.
Dây
truyền
công
nghệ
refo
rmi
ng
xúc
tác
với
lớp
xúc
tác
chuyển
động
g [1,
5].

V

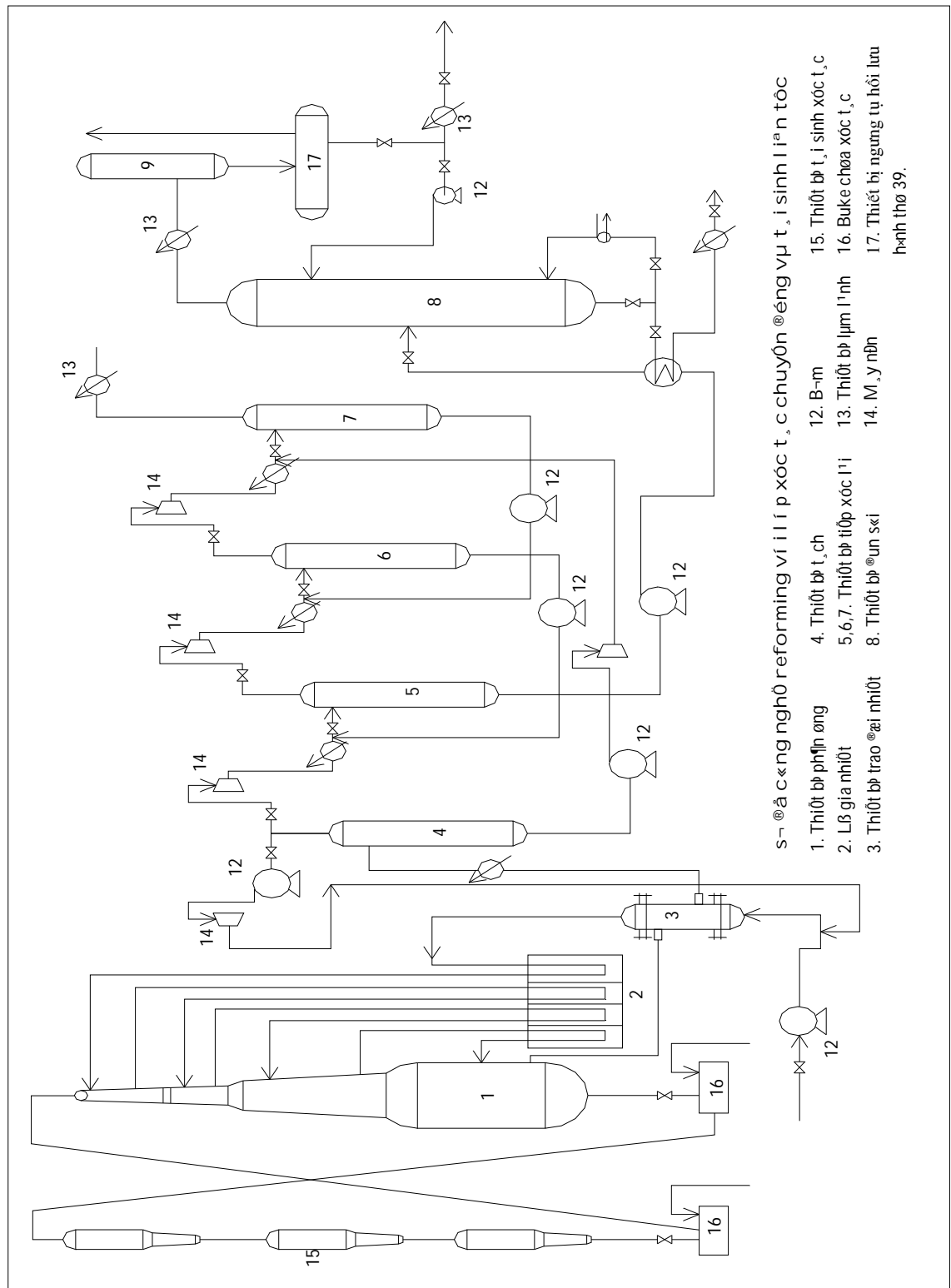
ào những năm 1970, một cải tiến nổi bật về quá trình reforming xúc tác ra đời đó là quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và IFP gọi là quá trình CCR. Đến năm 1996, hãng UOP đã xây dựng được 139 nhà máy CCR, còn IFP có 48 nhà máy CCR.

Sau đây để minh họa cho quá trình CCR ta chọn quá trình của hãng UOP. Đặc biệt dây chuyền này là các lò phản ứng chồng lên nhau thành một khối. Xúc tác chuyển động tự chảy từ reactor trên cùng xuống reactor cuối cùng. Sau đó

xúc tác đã làm việc chuyển sang thiết bị tái sinh để phục hồi lại hoạt tính rồi nạp lại reactor thứ nhất và tạo thành chu kỳ lớn.

Trong các hệ thống này quá trình, tái sinh xúc tác được thực hiện trong một thiết bị tái sinh riêng. Đây là hệ thống reforming xúc tác hiện đại nhất xuất hiện ở Mỹ năm 1971. Trong các hệ thống này, các thiết bị phản ứng được bố trí cái nọ trên cái kia làm thành một cơ cấu chung nhất. Xúc tác đi từ thiết bị thứ nhất, xuống thiết bị phản ứng thứ 2, rồi từ thiết bị 2 xuống thiết bị thứ 3, 4 rồi cuối cùng xúc tác được đưa sang thiết bị tái sinh. Sau khi xúc tác đã tái sinh nó lại đưa trở về thiết bị phản ứng thứ nhất. Như vậy quá trình reforming xúc tác được thực hiện liên tục. Nhờ lấy ra liên tục một phần xúc tác để tái sinh nên có thể duy trì mức độ hoạt tính trung bình của chất xúc tác cao hơn so với hệ thống với lớp xúc tác cố định. Do vậy mà áp suất và bội số tuần hoàn khí chứa hydro có thể giảm xuống tương ứng có thể 3,5 đến 12 at và 400 đến 500 m³/m³.

Việc giảm được áp suất có ảnh hưởng tốt đến quá trình, tăng được hiệu suất, tăng nồng độ hydro trong khí chứa hydro. Nói chung loại này đang được xây dựng phổ biến trên các nước.



Nguyên liệu trên với khí hydro tuần hoàn được đốt nóng đến nhiệt độ phản ứng ($520 \div 530^{\circ}C$) trong các thiết bị trao đổi nhiệt và bộ phận thứ nhất của lò ống rồi được nạp vào thiết bị phản ứng thứ nhất ở trên cùng. Sau khi tiếp xúc với xúc tác, nguyên liệu bị biến đổi tùy thuộc vào các điều kiện công nghệ của quá trình. Khối thiết bị phản ứng gồm bốn thiết bị chồng lên nhau theo trục thẳng

đứng, kích thước tăng dần từ trên xuống dưới và đều là kiểu xuyên tâm. Trong mỗi reator có thiết bị riêng về ống dẫn xúc tác, bộ phận phân phối, bộ phận cách ly và các thiết bị khác sao cho phù hợp với quá trình chuyển động của xúc tác và các phản ứng hoá học xảy ra.

Lượng xúc tác chứa trong reactor rất khác nhau, reactor thứ nhất chỉ chứa 10 ÷ 20% lượng xúc tác và reactor cuối cùng chứa khoảng 50% khối lượng xúc tác. Xúc tác đã làm việc được chuyển sang lò tái sinh xúc tác, hỗn hợp khí phản ứng đi ra khỏi reactor thứ nhất được qua lò đốt nâng lại đến nhiệt độ phản ứng rồi được nạp ngay vào reactor thứ hai, cứ như vậy cho đến reactor thứ 4. Sau reactor thứ 4, hơi khí sản phẩm được ngưng tụ và làm lạnh tiếp trước khi chuyển sang bộ phận phân tách sản phẩm. ở thiết bị tách, sản phẩm được chia thành hydrocacbon lỏng ngưng tụ là hơi giàu khí hydro. Phần lớn khí này được quay lại reactor nhờ máy nén khí tuần hoàn, phần khí còn lại được trộn với bộ phận tái tiếp xúc rồi đi ra cột ổn định sản phẩm.

*Bộ phận tái sinh xúc tác.

Xúc tác đã làm việc chảy từ reactor cuối cùng xuống bộ phận thu xúc tác ở bunke chứa, sau đó chảy xuống ống nâng. Người ta dùng khí chứa hydro tuần hoàn từ máy nén tuần hoàn đẩy xúc tác và vận chuyển nó lên đỉnh vào bộ phận tách bụi ở phía trên lò tái sinh. ở bộ phận này người ta bổ sung khí hydro tuần hoàn đã để tách các hạt bụi mịn của xúc tác và mang chúng ra ngoài với khí đi vào ống tập trung bụi, còn xúc tác rơi xuống đáy bộ phận tách bụi rồi chảy xuống lò tái sinh.

Tái sinh xúc tác gần 4 bước, 3 bước đầu là đốt cháy cốc, tro hoá và làm khô. Ba bước đầu xảy ra ở vùng tái sinh, và bước thứ 4 là khử xúc tác, xảy ra ở trung bộ phận khử riêng.

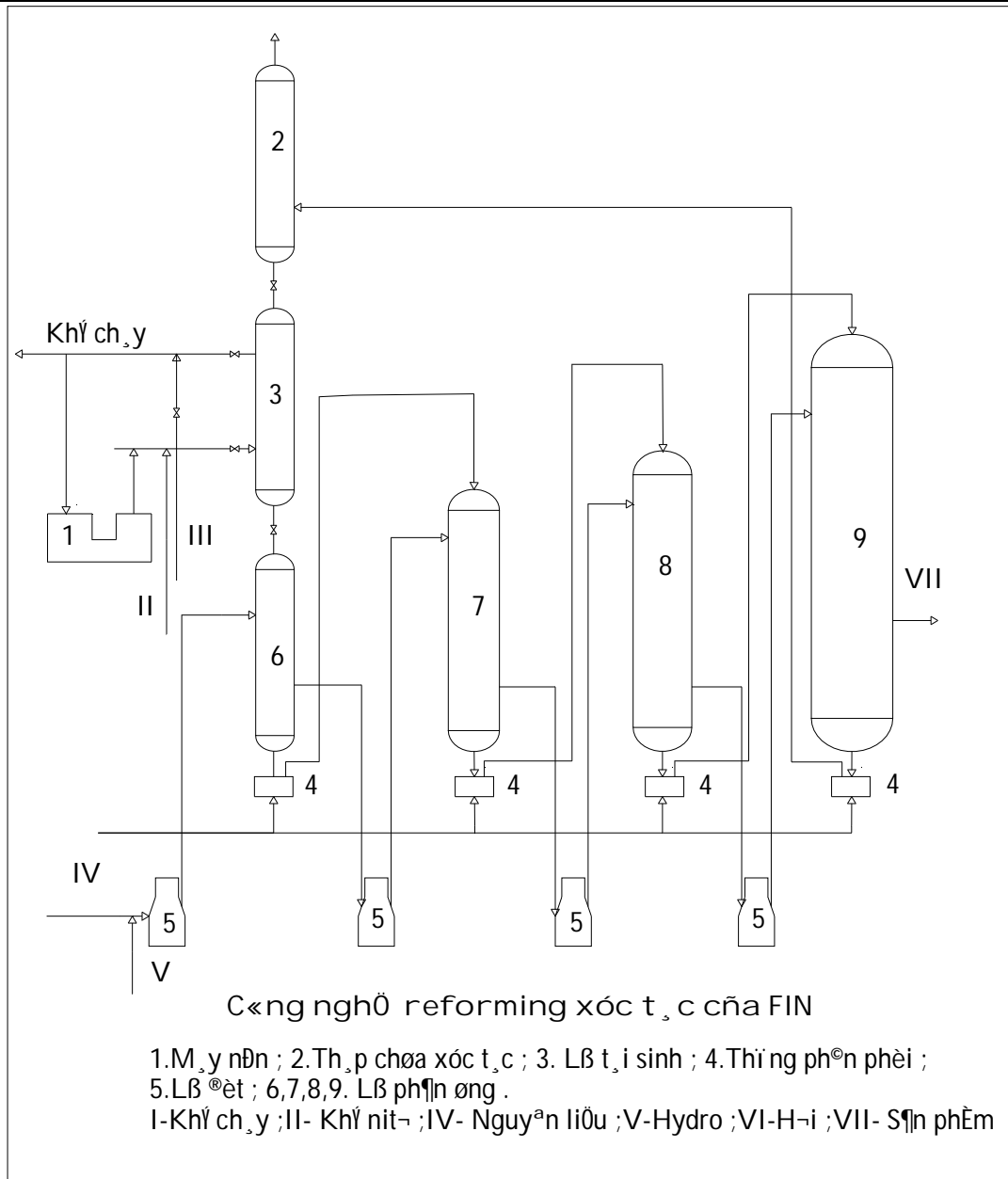
Đốt cháy cốc bám trên xúc tác được tiến hành trong vùng cháy nằm ở đỉnh lò tái sinh. Xúc tác đưa vào và chảy xuống giữa màng chắn hình trụ đứng thẳng, không khí nóng được thổi theo bán kính đi từ ngoài vào trong qua lớp xúc tác, sau đó làm lạnh và tuần hoàn qua các ống trong vùng cháy, xúc tác vẫn chuyển động xuống dần và bộ phận làm lạnh tái sinh sẽ lấy nhiệt khi đốt cốc. Việc đốt cốc tuân theo chế độ đặc biệt nghiêm ngặt để đảm bảo hết cốc và không ảnh

hường đến xúc tác. Sau khi đốt cháy cốc thì xúc tác được cho qua vùng clo hoá để clo hoá và sau đó là sấy.

Cuối cùng xúc tác được cho vào vùng khử tách biệt với 3 khu vực đốt clo hoá sấy trên, sau khi khử xúc tác được đưa theo đường dẫn xúc tác vào ống xuất xăng, độ biến đổi nguyên liệu thì kinh tế nhất vẫn là dây chuyền CCR.

Công nghệ Fin [19] được xây dựng ở Pháp vào năm 1973. ở sơ đồ hình khối phản ứng có bốn thiết bị phản ứng, sắp xếp theo một dãy. ở trong thiết bị phản ứng có hệ thống nhiều lưới để tuần hoàn đều xúc tác. Số van, nằm trong phần tiếp xúc với xúc tác phải ít nhất. Trên ống dẫn xúc tác phải bố trí van tự động.

Sơ đồ này làm việc với điều kiện áp suất tất cả là 1,4at, xúc tác chứa 0,35 ÷ 0,6 % khối lượng platin. Và ở sơ đồ này nhận được xăng có giá trị octan 100 ÷ 105. Khi dùng xúc tác RG - 451 và dùng nguyên liệu phân đoạn 70 ÷ 145⁰C, tỷ trọng 736 kg/m³, thành phần hydrocacbon: parafin 51%, naphten 43% và thom 6% thể tích, tỷ lệ mol hydro / nguyên liệu 6/1; tốc độ khối nạp nguyên liệu là 2,5 giờ.



Bảng 16. ảnh hưởng áp suất làm việc lên các chỉ tiêu của quá trình.

| | áp suất MPa | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------|-----|---------|
| | 3,2 | 2,5 | 1,8 | 1 ÷ 1,1 |
| Hiệu suất, % khối lượng xăng đã khử butan (C ₅ ⁺ > C ₂) hydro. | 81,6 | 83,4 | 84 | 86 |
| | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 3 |
| Thời gian của chu kỳ đầu:Tên (tháng) | 14 | 12 | 9,5 | 5 |
| Hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn, % thể tích. | 80 | 83 | 86 | 87 |

5. So sánh các quá trình công nghệ khác nhau của reforming xúc tác.

Khi thực hiện 2 công nghệ reforming xúc tác chuyển động (CCR) và reforming xúc tác cố định ta thấy điểm khác biệt trong chế độ làm việc là: áp suất của quá trình công nghệ reforming xúc tác chuyển động là thấp hơn nhiều so với quá trình reforming với lớp xúc tác cố định. Điều đó dẫn đến các ưu thế sau. Tại điều kiện áp suất thấp cho phép nhận được nhiều hydrocacbon thơm, nâng cao trị số octan và nâng cao hiệu suất xăng. Nhưng nó đòi hỏi rút ngắn thời kì tái sinh xúc tác.

Khi áp suất thấp, độ chọn lọc xúc tác tăng nhất là khi chế biến có hàm lượng hydrocacbon parafin lớn. Khi đó làm tăng vai trò của phản ứng dehydro vòng hoá parafin 50 ÷ 60% alken nhận được từ chuyển hoá parafin. Do đó trị số octan của sản phẩm rất cao.

Nhờ khả năng tái sinh liên tục xúc tác bị cốc hoá, quá trình CCR cho phép dùng áp suất thấp, thao tác liên tục hàng năm chưa phải thay thế xúc tác mới, hiệu suất aren và H₂ tăng lên đáng kể.

Nhờ tái sinh liên tục xúc tác bị cốc hoá, quá trình CCR cho phép dùng áp suất thấp, thao tác liên tục hàng năm chưa phải thay thế xúc tác mới, hiệu suất aren và H₂ tăng lên đáng kể.

Nhờ tái sinh liên tục mà không phải dừng quá trình để tái sinh xúc tác như dây chuyền cũ mà do vậy xúc tác mới liên tục được chuyển vào reactor dẫn đến xúc tác có độ hoạt tính cao hơn và ổn định hơn, làm việc ở điều kiện khắt khe hơn mà vẫn cho hiệu quả hơn.

Tuy vậy, công nghệ của reforming với lớp xúc tác cố định có kết cấu đơn giản, điều kiện vận hành không quá khắt khe, dễ điều chỉnh. Giá đầu tư vừa phải.

Nói chung cho đến nay trên thế giới, các hệ thống reforming xúc tác Pt/Al₂O₃ và đồng thời trong tất cả các thiết bị phản ứng sử dụng phổ biến nhất. ở hệ thống này mặc dù phải tái sinh định kì để tiến hành tái sinh xúc tác, nhưng có xúc tác có chu kì làm việc dài thì quá trình vẫn có thể xem là quá trình liên tục. Còn ở dây chuyền chuyển động thì lại có chiều cao lớn, giá đầu tư ban đầu cao và quá trình tái sinh xúc tác đòi hỏi rất cẩn thận nguyên liệu phải làm sạch bằng hydro hoá ở mức độ sâu.

Trong thười điểm hiện nay thì với mục đích tăng chỉ số octan, hiệu quả nhất vẫn là quá trình reforming.

6. Thuyết minh dây chuyền.

CHƯƠNG III. TÍNH TOÁN QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

I. CÁC SỐ LIỆU BAN ĐẦU

Năng suất 1.000.000 T/ năm

Nhiệt độ 743 ÷ 803 K

áp suất 40 ÷ 45 at

Thời gian làm việc của xúc tác 1 năm

Lượng cốc bám trên xúc tác là 3 ÷ 5%

Bảng 17. Thành phần hydrocarbon của nguyên liệu.

| Tỷ trọng | Thành phần phân đoạn (K) | | | | | Thành phần hydrocarbon (% khối lượng) | | |
|-----------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|---------------------------------------|----|----|
| | T_s^0 đầu | T_s^0 10% | T_s^0 50% | T_s^0 90% | T_s^0 cuối | P | N | A |
| d_{277}^{293} | | | | | | | | |
| 0,7288 | 329 | 348 | 385 | 328 | 453 | 50 | 38 | 12 |

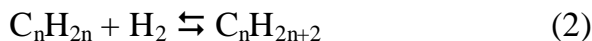
II. TÍNH TOÁN CÁC THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ

1. Các phản ứng xảy ra trong quá trình reforming xúc tác

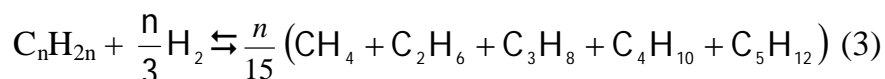
- Phản ứng chuyển hóa naphten thành aromat



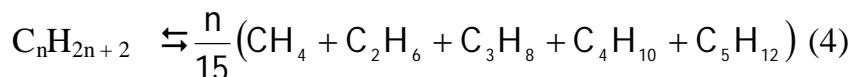
- Phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành parafin



- Phản ứng hydrocracking naphten thành parafin



- Phản ứng hydrocracking naphten thành parafin nhẹ.



Kết quả của quá trình biến đổi này sẽ giảm lượng hydrocarbon và có thể biểu diễn các phản ứng trên dưới dạng 4 phương trình vi phân sau đây:

$$- \frac{d_{Nn1}}{d_{VR1}} = K_1 \cdot P_n - \frac{K_1}{Kp_1} \cdot P_a \cdot P_{H_2}^3 \quad (5)$$

$$- \frac{d_{Nn2}}{d_{VR2}} = K_2 P_{H_2} P_n - \frac{K_2}{K_{p2}} \cdot P_p \quad (6)$$

$$- \frac{d_{Nn3}}{d_{VR3}} = K_3 \frac{P_n}{P} \quad (7)$$

$$- \frac{d_{Np}}{d_{VR4}} = K_4 \cdot \frac{P_p}{P} \quad (8)$$

Trong đó: N_n , N_p thành phần hydrocarbon naphten và parafin trong nguyên liệu bị biến đổi hóa học, kmol/ kmol

V_R đại lượng nghịch đảo của tốc độ thể tích nạp liệu, $\frac{kg \text{ xúc tác}}{kmol / h}$

K_1 hằng số tốc độ phản ứng 1, $\frac{kmol / h}{kmol / h \cdot Pa \cdot kg \text{ xúc tác}}$ được xác định theo đồ

thị 20

P áp suất chung của thiết bị, Pa

P_n , P_a , P_p , P_{H_2} áp suất riêng phần của hydrocarbon naphten, aromat, parafin, hydro [Pa]

K_{p1} Hằng số cân bằng phản ứng 1, Pa^3

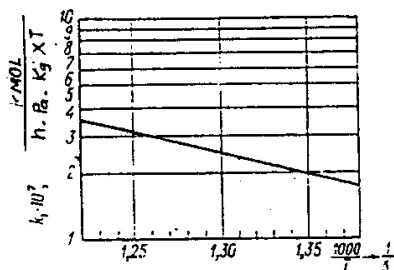
K_2 Hằng số tốc độ phản ứng 2, $\frac{kmol}{h \cdot Pa^2 \cdot kg \text{ xúc tác}}$

được xác định theo đồ thị hình 21

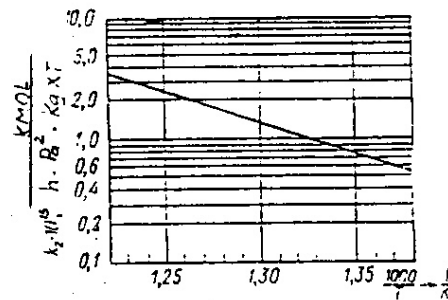
K_{p2} hằng số cân bằng hóa học phản ứng 2, Pa^{-1}

K_3 , K_4 hằng số tốc độ phản ứng 3 là 4 được xác định đồ thị 22

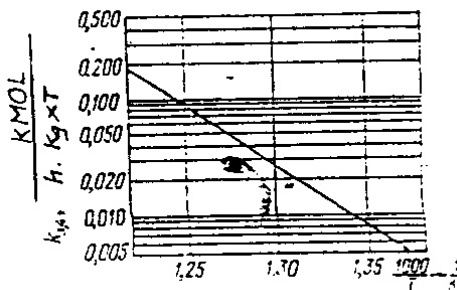
$\frac{kmol / h}{kmol / h \cdot Pa \cdot kg \text{ xúc tác}}$



Hình 20: Biểu đồ xác định hằng số k_1



Hình 21: Biểu đồ xác định hằng số k_2



Hình 22: Biểu đồ xác định hằng số k_3, k_4

$$K_{p1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{46,15 - 25600}{T}} \quad (9)$$

$$K_{p2} = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{4450}{T} - 7,12} \quad (10)$$

Trong đó: T nhiệt độ trong thiết bị phản ứng, K

Bảng 18: Thành phần khí tuần hoàn.

| Cấu tử | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ |
|----------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Hàm lượng % thể tích | 86 | 4 | 5 | 3 | 1 | 1 |

2. Số lượng và thành phần nguyên liệu

Trong phương trình (8) sự giảm hàm lượng hydrocarbon khi tiến hành quá trình là do biến đổi hóa học được biểu diễn thành phần nạp liệu lại biểu diễn theo thành phần khối lượng. Vì vậy để tính sự chuyển thành phần nạp liệu ta sử dụng công thức.

$$M_c \cdot y_i = M_i y_i'$$

trong đó: M_c khối lượng phân tử trung bình của nguyên liệu

M_i khối lượng phân tử trung bình của cấu tử (phân đoạn) thứ i của nguyên liệu/

y_i Hàm lượng cấu tử i trong nguyên liệu theo phần khối lượng.

y_i' Hàm lượng cấu tử i trong nguyên liệu theo phần mol.

Khối lượng phân tử trung bình của nguyên liệu được tính theo công thức.

$$M_c = 0,4 T_{50} - 45$$

trong đó : T_{50} là T^0 sôi 50%, K

$$M_c = 0,4 \cdot 385 - 45 = 109$$

Khối lượng phân tử trung bình của các hydrocacbon thơm, naphten, parafin của nguyên liệu cũng có thể tính được khi số nguyên liệu cacbon (n) trong các chất đó là như nhau. Công thức để tính khối lượng phân tử các hydrocacbon của nguyên liệu được trình bày ở bảng sau.

Bảng 19. Khối lượng của các hydrocacbon trong nguyên liệu

| Hydrocacbon | Công thức | Công thức để tính khối lượng phân tử theo số cacbon |
|-------------|---------------|-----------------------------------------------------|
| Parafin | C_nH_{2n-6} | $M_p = 14n + 2$ |
| Naphten | C_nH_{2n} | $M_n = 14n$ |
| Aromat | C_nH_{2n+2} | $M_a = 14n - 6$ |

Ngoài ra M_c được tính theo công thức sau.

$$M_c = \frac{1}{\frac{y_a}{M_a} + \frac{y_n}{M_n} + \frac{y_p}{M_n}}$$

Trong đó: y_a, y_n, y_p hàm lượng các hydrocacbon aromat, naphten, parafin trong nguyên liệu bảng 17, phần khối lượng M_n, M_a, M_p . Khối lượng phân tử trung bình các hydrocacbon (bảng 19) thay vào ta có.

$$M_c = \frac{1}{\frac{y_a}{14n-6} + \frac{y_n}{14n} + \frac{y_p}{14n+2}}$$

Sau khi biến đổi ta nhận được phương trình bậc 3

$$n^3 - \frac{1}{14}(M_c + 4)n^2 - \frac{1}{98}n[(y_a - 2y_n - 3y_p)M_c + 6] + \frac{3}{686}y_n M_c = 0$$

Thế các giá trị vào phương trình ta tìm được $n = 7,77$

Khối lượng phân tử của hydrocacbon sẽ là:

$$M_a = 14n - 6 = 14 \cdot 7,77 - 6 = 102,78$$

$$M_n = 14 = 14 \cdot 7,77 = 108,78$$

$$M_p = 14n \cdot 2 = 14 \cdot 7,77 + 2 = 110,78$$

Sau khi tính toán ta được thành phần nguyên liệu theo phần mol trình bày ở bảng 20.

Bảng 20. Thành phần của nguyên liệu.

| Cấu tử | Khối lượng ph ^o n tử (Mi) | Hàm lượng trong nguyên liệu | |
|----------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| | | y _i , phần khối lượng | y _i ' = y _i $\frac{M_c}{M_i}$, phần mol |
| C _n H _{2n-6} | 102,78 | 0,12 | 0,1273 |
| C _n H _{2n} | 108,78 | 0,38 | 0,3808 |
| C _n H _{2n+2} | 110,78 | 0,50 | 0,492 |
| Σ | 322,34 | 1 | 1,000 |

Lượng nguyên liệu tính theo kmol được xác định theo biểu thức.

$$n_{Ci} = \frac{G_C}{M_C}$$

trong đó: G_C lượng nguyên liệu, kg/h

$$G_C = \frac{10^6 \cdot 10^3}{24.345} = 120772,9469 \text{ kg / h}$$

$$\text{Do đó ta có: } n_{Ci} = \frac{120772,9469}{109} = 1108,0087 \text{ kmol / h}$$

Thế các giá trị đã có vào biểu thức n'_{Ci} = n_{Ci} y'_i ta tìm được lượng các hydrocarbon trong nguyên liệu.

Bảng 21. Lượng hydrocarbon trong nguyên liệu

| Cấu tử | y' _i | n' _{Ci} = n _{Ci} y' _i |
|----------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------|
| C _n H _{2n-6} | 0,1273 | 141,0495 |
| C _n H _{2n} | 0,3808 | 421,9297 |
| C _n H _{2n+2} | 0,492 | 545,1403 |
| Σ | 1 | 1108,1195 |

3. Số lượng của thành phần của nguyên liệu trong một giờ được tính theo

công thức sau:

Lưu lượng thể tích của nguyên liệu trong một giờ được tính theo công thức sau:

$$G_k = \frac{G_C}{P_C} \cdot n_k$$

Trong đó: n_k bội số tuần hoàn khí, m^3/m^3 ; P_C khối lượng riêng của nguyên liệu ở dạng lỏng ở điều kiện tiêu chuẩn, kg/m^3 .

$$P_C = d_{277}^{293} \cdot 1000 = 0,7288 \cdot 1000 = 728,7 kg / m^3$$

Do đó:

$$G_k = \frac{120772,9469}{728,7} \cdot 1500 = 248.606,3131 m^3 / h$$

Lượng khí tuần hoàn tính theo kmol là

$$n'_k = \frac{G_k}{22,4} = \frac{248606,3131}{22,4} = 11098,46912$$

Vậy thành phần khí tuần hoàn được cho ở bảng sau:

Bảng 22. Thành phần của khí tuần hoàn

| Cấu tử | Khối lượng phân tử | Hàm lượng y'_{Ki} (phần mol) | $M_i \cdot y'_{Ki}$ | $n_{ki} = n'_k \cdot y'_{ki}$ |
|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| H ₂ | 2 | 0,86 | 1,72 | 9544,6834 |
| CH ₄ | 16 | 0,04 | 0,64 | 443,9388 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 0,05 | 1,50 | 554,9235 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 0,03 | 1,32 | 332,9541 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 0,01 | 0,58 | 110,985 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 0,01 | 0,72 | 110,985 |
| Σ | | 1,00 | 6,51 | 11098,4698 |

Lượng hydrocarbon trong khí tuần hoàn.

$$11098,4698 - 9544,6834 = 1553,7864, kmol/h$$

4. Số lượng và thành phần nạp liệu.

Do áp suất không quá lớn và H₂ bị pha loãng đi rất nhiều nên áp suất riêng phần của cấu tử được xác định theo công thức.

$$P_i = P \cdot y_i'$$

Trong đó: P_i áp suất riêng phần của cấu tử i , Pa

P áp suất chung trong thiết bị, Pa

$$(P = 40 \text{ at} = 3922722,369 \text{ Pa})$$

y_i' Hàm lượng cấu tử i trong hỗn hợp khí, phần mol.

Bảng 23. Bảng phân bố áp suất theo từng cấu tử.

| Cấu tử | n_{vi} (kmol/h) | Hàm lượng (phần mol) $y_{vi}' = \frac{n_{vi}}{\sum n_{vi}}$ | Áp suất riêng phần, Pa $P_i = P \cdot y_{vi}'$ |
|-----------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 141,0495 | 0,0116 | 45503,5795 |
| C_nH_{2n} | 421,9297 | 0,0346 | 135726,194 |
| C_nH_{2n+2} | 545,1403 | 0,0447 | 175345,6899 |
| H_2 | 9544,6834 | 0,7819 | 3067176,62 |
| $C_nH^*_{2n+2}$ | 1553,7864 | 0,1273 | 499362,5576 |
| Σ | 12206,5893 | 1,000 | 3923114,641 |

5. Phân bố xúc tác trong thiết bị phản ứng.

$$\text{Thể tích xúc tác cần thiết tiến hành phản ứng: } V_{xt} = \frac{Gc}{PcV_o}$$

trong đó: V_{xt} : thể tích xúc tác m^3

V_o : tốc độ thể tích ($1,5h^{-1}$)

P_C : khối lượng riêng của chất lỏng

$$\text{Vậy } V_{xt} = \frac{120772,9469}{728,8 \cdot 1,5} = 110,4765 m^3$$

$$\text{Lượng xúc tác: } m_{xt} = V_{xt} \cdot \rho_{xt}$$

Khối lượng riêng của xúc tác trong thiết bị phản ứng thường là $550 \div 650$ kg/m^3 ta chọn $\rho_{xt} = 600 kg/m^3$

$$\text{Vậy } m_{xt} = 110,4765 \cdot 600 = 66285,9, \text{ kg}$$

Khi sử dụng 3 thiết bị phản ứng nối tiếp nhau với lượng xúc tác phân bố theo tỷ lệ 1:2:4

Bảng 24. Bảng phân bố xúc tác.

| Số thứ tự thiết bị phản ứng | Lượng chất xúc tác | |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| | V _{xt} (m ³) | M _{xt} (kg) |
| 1 | 15,7824 | 9469,4143 |
| 2 | 31,5647 | 18938,8286 |
| 3 | 63,1294 | 37877,65714 |
| Σ | 110,4765 | 66285,9 |

III. THIẾT BỊ THỨ NHẤT

1. Cân bằng vật chất cho thiết bị thứ nhất

Khi nhiệt độ nguyên liệu vào thiết bị thứ nhất T = 803K thì từ biểu đồ hình 20

$$\text{với } \frac{1000}{T} = \frac{1000}{803} = 1,235$$

Ta xác định hằng số tốc độ phản ứng thỏa mãn là

$$K_1 = 300,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kmol}}{\text{h.Pa.kg xúc tác}}$$

Đồng thời với T = 803K theo phương trình (9) ta xác định được hằng số cân bằng phản ứng thom hóa K_{p1}

$$K_{p1} = 9,81^3 10^{12} \cdot e^{\frac{46,15 \cdot 25660}{803}} = 14,96 \cdot 10^{20} \cdot \text{Pa}$$

Lượng hydrocarbon naphten giảm đi do phản ứng thom hóa xác định được khi thay các địa lượng đã tìm được vào phương trình (5).

$$\begin{aligned} -\frac{dN_{n1}}{dV_{R1}} &= 300,5 \cdot 10^{-9} \cdot 135726,194 - \frac{300,5 \cdot 10^{-9}}{14,96 \cdot 10^{20}} \cdot 45503,5795 \cdot (3067176,62)^3 \\ &= 0,04052 \frac{\text{kmol}}{\text{h.kg xúc tác}} \end{aligned}$$

Biến đổi tích phân ta nhận được: - N_{nH} = 0,04052 V_{R1}

Trong biểu thức trên dấu âm về trái biểu diễn sự giảm hàm lượng naphten do phản ứng thom hóa còn dấu dương ở về phải chứng tỏ có phản ứng thuận. Ngược lại nếu về phải có dấu âm thì sẽ có phản ứng nghịch.

Đại lượng V_{R1} ở thiết bị thứ nhất được xác định theo biểu thức.

$$V_{R1} = \frac{M_{xt1}}{n_{c1}} = \frac{9469,4143}{1108,0087} = 8,5463 \frac{kg \text{ xúc tác}}{kmol/h}$$

trong đó: $n_{ci} = n_c$ nguyên liệu cho vào thiết bị thứ nhất, kmol/h.

M_{xt1} là lượng xúc tác cho thiết bị thứ nhất, kg xúc tác

Do vậy lượng hydrocarbon naphten bị thom hóa sẽ là:

$$- N_{nH} = 0,04052 \times 8,5463 = 0,3463$$

Lượng hydrocarbon naphten còn lại sau phản ứng thom hóa sẽ được xác định theo biểu thức:

$$n_{nH} = (y'_{Cn1} - N_{nH}) n_{c1} = (0,3808 - 0,3463) \cdot 1108,0087 = 38,2263 \text{ kmol/h}$$

y'_{cni} là phần mol hydrocarbon naphten trong nguyên liệu (bảng 21)

Lượng hydrocarbon naphten bị chuyển hóa thành aromat được xác định theo biểu thức

$$n_{c1} = n_{cni} - n_{nH} = 421,9297 - 38,2263 = 383,7034 \text{ kmol/h}$$

trong đó n_{cni} là lượng hydrocarbon naphten trong nguyên liệu

Đối với phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành hydrocarbon parafin khi ở nhiệt độ $T = 803K$ thì biểu đồ 21.

Với $\frac{1000}{T} = 1,245$ ta xác định được hằng số tốc độ phản ứng là:

$$K_2 = 2,398 \cdot 10^{-15} \frac{kmol}{h \cdot Pa^2 \cdot kg \text{ xúc tác}}$$

Đồng thời cũng xác định được hằng số cân bằng hóa học

Phản ứng chuyển hóa naphten thành parafin tại nhiệt độ $T = 803K$ theo phương trình (10) là:

$$K_{p2} = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} e^{\frac{4450}{803} - 7,12} = 0,0021032 \cdot 10^{-3} Pa^{-1}$$

Với K_{p2} nhỏ hơn 1 thì chứng tỏ rằng có phản ứng nghịch chuyển hóa hydrocarbon parafin thành naphten.

Lượng hydrocarbon naphten tăng lên do có sự chuyển hóa parafin thành naphten được xác định theo phương trình (6) do phản ứng 2 sau khi đưa các giá trị vào phương trình (6) ta có:

$$- \frac{dN_{n2}}{dV_{R1}} = 2,398 \cdot 10^{-15} \cdot 3067176,62 \cdot 135726,194 - \frac{2,398 \cdot 10^{-15}}{0,0021032 \cdot 10^{-3}} \cdot 175345,6899$$

$$= 7,984.10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{h.kg xúc tác}}$$

$$- N_{n2} = 7,984.10^{-4} \cdot 8,5463 = 0,0068$$

Như vậy lượng hydrocarbon naphten sau khi tiến hành phản ứng thứ nhất và thứ hai là:

$$\begin{aligned} n_{n2} &= (y'_{cn1} - N_{nH} + N_{n2}) n_{c1} \\ &= (0,3808 - 0,4363 + 0,0068) 1108,0087 = 45,7608 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \end{aligned}$$

Lượng hydrocarbon naphten chuyển hóa thành naphten là:

$$45,7608 - 38,2263 = 7,5345 \text{ kmol/h}$$

Lượng hydrocarbon naphten giảm đi là do phản ứng cracking. Ta sử dụng phương trình (7) thay giá trị vào phương trình ta được:

$$- \frac{dN_{n3}}{dV_{R1}} = 0,1 \cdot \frac{135726,194}{3922722,369} = 0,00346, \frac{\text{kmol}}{\text{h.kg xúc tác}}$$

Sau khi tích phân ta được: $-N_{n3} = 0,00346 V_{R1}$

$$- N_{n3} = 0,00346 \cdot 8,5463 = 0,02957$$

Lượng hydrocarbon naphten còn lại sau 3 phản ứng đầu sẽ là:

$$n_{n3} = (y'_{cn1} - N_{nH} + N_{n2} - N_{n3}) n_{c1}$$

$$n_{n3} = (0,3808 - 0,3463 + 0,0068 - 0,02957) 1108,0087 = 12,99694 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Lượng hydrocarbon naphten bị hydro cracking sẽ là:

$$n_{n2} - n_{n3} = 45,7608 - 12,99694 = 32,7638 \text{ kmol/h}$$

Lượng hydrocarbon naphten giảm đi do phản ứng hydrocracking được xác định theo phương trình (8)

$$- \frac{dN_{p1}}{dV_{R1}} = 0,1 \cdot \frac{173545,6899}{39.22722,369} = 0,004424 \frac{\text{kmol}}{\text{h.kg xúc tác}}$$

Sau khi tích phân ta được:

$$-N_{n4} = 0,004424 \cdot 8,5463 = 0,0378$$

ở đây hằng số tốc độ phản ứng hydrocracking các hydrocarbon naphten và

$$\text{parafin là } K_3 = K_4 = 0,1 \frac{\text{kmol}}{\text{h.kg xúc tác}}$$

Do đó lượng hydrocarbon naphten còn lại sau phản ứng hydrocracking là:

$$n_{p4} = n_{c1}(y'_{cp1} - N_{n4}) = (0,492 - 0,0378) 1108,0087 = 503,2576 \text{ (kmol/h)}$$

trong đó y'_{cp1} là phần mol hydrocacbon naphten trong nguyên liệu bảng 21.

Lượng hydrocacbon parafin bị hydrocracking biến thành khí sẽ là:

$$n_{ph} = n_{p1} - n_{p4} = 545,1403 - 503,2576 = 41,8827 \text{ kmol/h}$$

Trong đó n_{p1} là lượng hydrocacbon naphten ở trong bảng nguyên liệu (21).

Trên cơ sở lượng nguyên liệu đã phản ứng (1) ÷ (4) ta lập bảng cân bằng vật chất của phản ứng dưới đây.

Bảng 25. Cân bằng các phản ứng hóa học.

| Lượng cấu tử tham gia phản ứng, kmol/h | Lượng sản phẩm phản ứng, kmol/h |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 383,7034 C_nH_{2n} | 383,7034 C_nH_{2n-6} + 383,7034.3 H_2 |
| 13. C_nH_{2n} + 13 . $\frac{n}{3} H_2$ | 13. $\frac{n}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ |
| 7,5345 C_nH_{2n+2} | 7,5345 C_nH_{2n} + 7,5345 H_2 |
| 41,8827 C_nH_{2n+2} 41,8827 $\left(\frac{n-3}{3}\right) H_2$ | 41,8827 . $\frac{n}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ |

Theo bảng trên thì lượng hydrocacbon trong khí tuçn hợpn giu l^an lự do kôt quả phản ứng hydrocracking. Do vậy lượng khí hydrocacbon đợc tạo ra trong thiôt b^h n = 7,77 lự:

$$= (13 + 41,8827) \frac{7,77}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$$

$$= 28,43 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$$

Trên cơ sở các số liệu ở bảng 19, 21, 22, 25 ta lập bảng 26, cho biết thành phần các chất đi vào và đi ra khỏi thiôt bị phản ứng.

Bảng 26. Thành phần các chất đi vào và đi ra khỏi thiôt bị phản ứng.

| Cấu tử | Vµo (kmol/h) | Ra (kmol/h) |
|---------------|--------------|---------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 141,0495 | 141,0495 + 383,7034 = 524,7529 |
| C_nH_{2n} | 421,9297 | 421,9297 - 383,7034 + 7,5345 - 13 = 32,7608 |
| C_nH_{2n+2} | 545,1403 | 545,1403 - 7,5345 - 41,8827 = 495,7232 |
| Σ | 1108,1195 | 1053,2369 |
| Khí tuçn hợpn | | |

| | | |
|--------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H ₂ | 9544,6834 | $9544,6834 + 383,7043 \cdot 3 + 7,5345 - 13 \cdot \frac{7,77}{3}$ $- 41,8827 \cdot \frac{(n-3)}{3} = 10603,06461$ |
| CH ₄ | 443,9388 | $443,9388 + 28,43 = 472,3688$ |
| C ₂ H ₆ | 554,9235 | $554,9235 + 28,43 = 583,3535$ |
| C ₃ H ₈ | 332,9541 | $332,9541 + 28,43 = 361,3841$ |
| C ₄ H ₁₀ | 110,985 | $110,985 + 28,43 = 139,415$ |
| C ₅ H ₁₂ | 110,985 | $110,985 + 28,43 = 139,415$ |
| Σ | 11098,4698 | 12299,00101 |
| Toàn bộ | 12206,5893 | 13352,23791 |

Bảng 27. Khối lượng phân tử trung bình của khí chứa hydro đi ra khỏi thiết bị thứ nhất.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử M _i | Lượng n _i Kmol/h | Hàm lượng $y'_{RLI} = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$ (phần mol) | M _i y'_{RLI} |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------|
| H ₂ | 2 | 10603,06461 | 0,862 | 1,724 |
| CH ₄ | 16 | 472,3688 | 0,03841 | 0,61456 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 583,3535 | 0,0474 | 1,422 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 361,3841 | 0,0294 | 1,2936 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 139,415 | 0,0113 | 0,6554 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 139,415 | 0,0113 | 0,8136 |
| Σ | - | 12299,00101 | 1 | 6,52316 |

Bảng 28. Cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ nhất.

| Cấu tử | Lượng n _i (kmol/h) | Hàm | Khối lượng phân tử trung | Lượng G _i = n _i M _i (kg/h) |
|--------|-------------------------------|-----|--------------------------|-------------------------------------------------------------|
|--------|-------------------------------|-----|--------------------------|-------------------------------------------------------------|

| | | lượng $y_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$ (phần mol) | bình (M_i) | |
|-----------------|-------------|----------------------------------------------------|----------------|--------------------|
| vào | | | | |
| C_nH_{2n-6} | 141,0495 | 0,0116 | 102,78 | 14497,0676 |
| C_nH_{2n} | 421,9297 | 0,0346 | 108,78 | 45897,5128 |
| C_nH_{2n+2} | 545,1403 | 0,0447 | 110,78 | 60390,6424 |
| H_2 | 9544,6834 | 0,7819 | 6,51 | 72251,2103 |
| $C_nH_{2n+2}^*$ | 1553,7864 | 0,1273 | | |
| Σ | 12206,5893 | 1,00 | - | 193036,2612 |
| Ra | | | | |
| C_nH_{2n-6} | 524,7529 | 0,0393 | 103,1538 | 54130,2557 |
| C_nH_{2n} | 32,7608 | 0,0025 | 109,1538 | 3575,965811 |
| C_nH_{2n+2} | 495,7232 | 0,0371 | 111,1538 | 55101,51743 |
| H_2 | 10603,06461 | 0,7941 | 6,52316 | 80228,35143 |
| $C_nH_{2n+2}^*$ | 1695,9364 | 0,127 | | |
| Σ | 13352,23791 | 1,000 | - | 193036,0904 |

Trong bảng khối lượng phân tử trung bình của các hydrocarbon C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n} ,

C_nH_{2n+2} ra khỏi thiết bị phản ứng được xác định như sau:

Lượng khí giàu tuần hoàn ra khỏi thiết bị là:

$$12299,00101 \cdot 6,52316 = 80228,35143 \text{ kg/h}$$

Lượng hydrocarbon ra khỏi thiết bị là:

$$193036,2612 - 80228,35143 = 112807,90977 \text{ kg/h}$$

Phương trình cân bằng vật chất của hydrocarbon ra khỏi thiết bị là:

$$112807,9098 = 524,7529 C_nH_{2n-6} + 32,7608 C_nH_{2n} + 495,7232 C_nH_{2n+2}$$

Theo bảng số liệu (19) thì phương trình này có dạng:

$$112807,9098 = 524,7529 (14n-6) + 32,7608 (14n) + 495,7232 (14n + 2)$$

Giải ra ta tìm được $n = 7,7967$ so với giá trị $n = 7,77$ để tính lượng tạo ra thì sai số không lớn do vậy ta chấp nhận được khối lượng phân tử trung bình của các hydrocarbon ra khỏi thiết bị sẽ là:

$$M_a = 14n - 6 = 14 \cdot 7,7967 - 6 = 103,1538$$

$$M_n = 14n = 14 \cdot 7,7967 = 109,1538$$

$$M_p = 14n + 2 = 111,1538$$

1. Cân bằng nhiệt lượng thiết bị thứ nhất.

Trong các thiết bị phản ứng xảy ra sự giảm nhiệt độ là do các phản ứng thu nhiệt khi tiến hành quá trình reforming mức giảm nhiệt độ trong các thiết bị thứ nhất có thể là 38÷80K; thiết bị thứ hai là 8÷40K và thiết bị thứ ba là 0÷17K phương trình cân bằng nhiệt lượng có dạng tổng quát là :

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Vế trái phương trình biểu diễn nhiệt lượng vào của nguyên liệu, và khí tuần hoàn, kw; vế phải phương trình biểu diễn nhiệt tiêu hao, kw

Trong đó: Q₂ là cho các phản ứng reforming, Q₃ là cho các sản phẩm phản ứng và khí tuần hoàn; Q₄ tổn thất nhiệt ra môi trường xung quanh.

*Tính entanpi của dòng khí đi vào thiết bị.

Do áp suất không quá lớn và dòng khí chủ yếu chứa hydro nên không cần điều chỉnh giá trị entanpi theo áp suất. Để xác định entanpi ở nhiệt độ T_{v1}=803K đối với các hydrocarbon trước hết ta tính tỷ trọng của chúng ở 288K theo khối lượng phân tử, tra bảng tìm được giá trị entanpi.

Bảng 29. Tỷ trọng tương đối của hydrocarbon.

| Hydrocarbon | Tỷ trọng d_{277}^{293} | |
|-------------|--------------------------|-------------|
| | Vào thiết bị | Ra thiết bị |
| Aromat | 0,718 | 0,722 |
| Naphten | 0,731 | 0,723 |
| Parafin | 0,733 | 0,737 |

Bảng 30. Các giá trị entanpi của các chất

| Cấu tử | Khối lượng phân tử M _I | Lượng n _i kmol/h | Hàm lượng phân mol y _i | M _I · y _i | Hàm lượng phần khối lượng $y_i = \frac{M_I \cdot y_i}{M_{hh}}$ | Entanpi kj/h | |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------|
| | | | | | | $d_{T_i}^k$ | $q_{T_i}^k \cdot y_i$ |
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|------------|--------|--------|--------|------|-----------|
| H ₂ | 2 | 9544,6834 | 0,7819 | 1,5638 | 0,1015 | 7700 | 781,55 |
| CH ₄ | 16 | 443,9388 | 0,0364 | 0,5824 | 0,0378 | 1618 | 61,1604 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 554,9235 | 0,0455 | 1,365 | 0,0886 | 1434 | 127,0524 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 332,9541 | 0,0273 | 0,819 | 0,0531 | 1405 | 74,0655 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 110,985 | 0,0091 | 0,5278 | 0,0343 | 1400 | 48,02 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 110,985 | 0,0091 | 0,6552 | 0,0425 | 1392 | 59,16 |
| C _n H _{2n-6} | 102,78 | 141,0495 | 0,0116 | 1,1922 | 0,0774 | 1713 | 132,5862 |
| C _n H _{2n} | 108,78 | 421,9297 | 0,0346 | 3,7638 | 0,2442 | 1704 | 416,1168 |
| C _n H _{2n+2} | 110,78 | 545,1403 | 0,0446 | 4,9408 | 0,3206 | 1703 | 545,9818 |
| Tổng | — | 12206,5893 | 1 | 15,41 | 1 | — | 2245,6931 |

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng không thể tính theo định luật hestn vì không biết được chi tiết thành phân hóa học của nguyên liệu và sản phẩm. Vì vậy người ta sử dụng công thức :

$$q_p = -335b$$

trong đó là hiệu ứng nhiệt tính theo nguyên liệu đầu, % khối lượng. Từ bảng 27 biểu diễn cân bằng vật chất của thiết bị ta thấy rằng do reforming mà lượng hydro nhận được là:

$$G_{H_2} = 10603,06461 - 9544,6834 = 1058,38121 \text{ kmol} / h$$

$$G_{H_2} = 1058,38121 \cdot 2 = 2116,76242 \text{ kg} / h$$

$$\text{Khi đó } b = \frac{2116,76242 \cdot 100}{120772,9469} = 1,7527\% \text{ khối lượng}$$

Do vậy

$$q_p = -335 \cdot 1,7527 = -587,1545 \text{ kJ/kg}$$

Giá trị này nằm trong giới hạn hiệu ứng nhiệt của phản ứng platforming là 356 ÷ 838 kJ/kg nguyên liệu đầu nên ta chấp nhận được

Nhiệt mất mát do môi trường xung quanh được lấy bằng 1% nhiệt lượng do dòng mang vào .

$$Q_4 = 0,01 \cdot Q_1$$

$$Q_1 = 2245,6931 \cdot 193036,2612 = 433500199,8 \text{ kJ/h}$$

$$Q_4 = 0,01 \cdot 433500199,8 = 4335001,998 \text{ kJ/h}$$

$$Q_2 = G_C q_p = 587,1545 \cdot 120772,9469 = 70912379,25 \text{ kJ/h}$$

Ta có : $Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4$

$$433500199,8 - 4335001,998 - 70912379,25 = 358252818,6 \text{ kJ/h}$$

Do vậy entanpi của dòng ra là:

$$q_{Ti}^k = \frac{358252818,6}{193036,2612} = 1855,8835 \text{ kJ/kg}$$

Bảng 31. Nhiệt của các dòng vào và ra khỏi thiết bị.

| Dòng | Nhiệt độ ,K | Lưu lượng kg/h | Entanpi, kJ/h | Lượng nhiệt, kJ/h |
|----------------|-------------|-------------------|---------------|----------------------|
| Vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 193036,2612 | 2245,6961 | 433500199,8 |
| Tổng số | | 193036,2612 | | 433500199,8 |
| Ra | | | | |
| Q ₂ | 724 | | 587,1545 | 70912379,25 |
| Q ₃ | | 193036,2612 | 1855,8835 | 358252818,6 |
| Q ₄ | | | | 4335001,998 |
| Tổng số | | 193036,2612 | | 433500199,8 |

Bảng 32. Thành phần của khí đi ra khỏi thiết bị được tính dựa trên cơ sở số liệu của bảng 26.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử (M _i) | Lượng n _i kmol/h | Hàm lượng phân mol $y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ | M _I . y _i | Hàm lượng phần khối lượng $y_i = \frac{M_I \cdot y_i}{M_{hh}}$ |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| H ₂ | 2 | 10603,06461 | 0,7941 | 1,5882 | 0,1098 |
| CH ₄ | 16 | 472,3688 | 0,0354 | 0,5664 | 0,0392 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 583,3535 | 0,0437 | 1,311 | 0,0907 |

| | | | | | |
|----------------------------------|----------|-------------|--------|---------|--------|
| C ₃ H ₈ | 44 | 361,3841 | 0,0271 | 1,1924 | 0,0825 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 139,415 | 0,0104 | 0,6032 | 0,0417 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 139,415 | 0,0104 | 0,7488 | 0,0518 |
| C _n H _{2n-6} | 103,1538 | 524,7529 | 0,0393 | 4,0539 | 0,2803 |
| C _n H _{2n} | 109,1538 | 32,7608 | 0,0025 | 0,2729 | 0,0188 |
| C _n H _{2n+2} | 111,1538 | 495,7232 | 0,0371 | 4,1238 | 0,2825 |
| Tổng | | 13352,23791 | 1 | 14,4606 | 1 |

Bảng 33. Entanpi ở hai nhiệt độ.

| Cấu tử | Hàm lượng phần khối lượng y _i | Entanpi (kJ/kg) | | | |
|----------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|----------------------|------------|----------------------|
| | | 713K | | 743K | |
| | | q_{Ti}^K | $q_{Ti}^K \cdot y_i$ | q_{Ti}^K | $q_{Ti}^K \cdot y_i$ |
| H ₂ | 0,1098 | 6374 | 699,8652 | 6818 | 748,6164 |
| CH ₄ | 0,0392 | 1274 | 49,9408 | 1383 | 54,2136 |
| C ₂ H ₆ | 0,0907 | 1120 | 101,584 | 1223 | 110,9261 |
| C ₃ H ₈ | 0,0825 | 1098 | 90,585 | 1196 | 98,67 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,0417 | 1095 | 45,6615 | 1193 | 49,7481 |
| C ₅ H ₁₂ | 0,0518 | 1090 | 56,462 | 1186 | 61,4348 |
| C _n H _{2n-6} | 0,2803 | 1408 | 394,6624 | 1504 | 421,5712 |
| C _n H _{2n} | 0,0188 | 1402 | 26,3576 | 1500 | 28,2 |
| C _n H _{2n+2} | 0,2852 | 1399 | 398,9948 | 1497 | 426,9444 |
| Tổng | 1 | | 1864,1133 | | 2000,324 |

1. kích thước chủ yếu của thiết bị thứ nhất.

Đường kính của thiết bị được tính toán sao cho độ giảm áp suất trong lớp xúc tác $\Delta \Pi_{x1}$ không vượt quá giới hạn cho phép. Sức cản thủy lực của các loại thiết bị.

Bảng 34. Sức cản thủy lực của các loại thiết bị.

| Hệ thống thiết bị | Sức cản lực của thiết bị (10 ⁶ Pa) |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Reforming xúc tác – thiết bị dọc trục | 0,435 |
| Hệ thống liên hợp – bộ phân reforming | 0,52 |
| Reforming xúc tác – thiết bị xuyên tâm | 0,158 |

Khi sử dụng thiết bị phản ứng dẫn nguyên liệu theo hướng xuyên tâm hình (11) thì:

$$\Delta \Pi_{x1} = 0,5 \frac{0,158}{n_p} = 0,5 \frac{0,158 \cdot 10^6}{3} = 0,0263 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Ở đây giá trị 0,5 là phân số cản thủy lực trong sức cản thủy lực tổng cộng của thiết bị.

Mặt khác để tính $\Delta \Pi_{x1}$ ta sử dụng công thức.

$$\frac{\Delta \Pi_{x1}}{H_1} = \frac{255(1-\lambda)^{1,35}}{\lambda^{0,29}} \frac{\omega^2 \rho_{hh}}{d_{td}} \left(\frac{v_{hh}}{d_{td} \cdot \omega} \right)^{0,35}$$

Trong đó: $\frac{\Delta \Pi_{x1}}{H_1}$ là tổn thất áp suất trên một mét chiều cao lớp xúc tác

Pa/m

λ là độ xốp của lớp xúc tác

ω là tốc độ chọn lọc m/s

ρ_{hh} là khối lượng riêng của hỗn hợp khí kg/m³

v_{hh} là độ nhớt động học, m²/s

*Độ xốp lớp xúc tác được tính theo công thức :

$$\lambda = \frac{v_h}{v_1}$$

trong đó : v_h thể tích của hạt xúc tác dạng hình trụ, m³

v_1 thể tích khối lập phương bao xung quanh hạt xúc tác, m³

Trong reforming xúc tác hình trụ có đường kính 2÷3 mm và chiều cao 4÷5mm. Nếu sử dụng đường kính hình trụ H=0,005m thì

$$V_h = \frac{\pi d^2}{4} H = \frac{3,14 \cdot (0,003)^2}{4} \cdot 0,005 = 35,325 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

Cạnh khối lập phương bao quanh hạt xúc tác được lấy bằng đường kính tương đương của hạt hình trụ.

$$d_{Td} = \sqrt[3]{\frac{6V_h}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 35,325 \cdot 10^{-9}}{3,14}} = 4,0716 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Do vậy độ xốp của lớp xúc tác là:

$$\lambda = \frac{35,325 \cdot 10^{-9}}{V_1} = \frac{35,325 \cdot 10^{-9}}{d_{Td}^3} = \frac{35,325 \cdot 10^{-9}}{(4,0716 \cdot 10^{-3})^3} = 0,5233$$

* Tốc độ lọc xuyên tâm của hỗn hợp khí qua mặt cắt hẹp nhất tại lưới của ống. $\omega = \frac{V_C}{F_C}$

trong đó: V_C thể tích khí qua tiết diện tự do của thiết bị, m³/s.

F_C diện tích của lưới ở ống, m²

Để tính V_C ta sử dụng công thức sau:

$$V_C = \frac{22,4 \cdot G \cdot T_{Tb1} \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot Z}{3600 M_{Tb} \cdot 273 \cdot \pi_{Tb1}}$$

trong đó: G lượng hỗn hợp khí trong thiết bị, kg/h

T_{Tb1} nhiệt độ trung bình trong thiết bị, K

$Z = 1$ là hệ số nén khí có lượng H₂ rất lớn

M_{Tb} khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp khí bằng 14,4606

(bảng 26).

π_{Tb1} áp suất trung bình của thiết bị, Pa

Nhiệt độ trung bình trong thiết bị là:

$$T_{Tb1} = \frac{T_{v1} + T_{v2}}{2} = \frac{803 + 724}{2} = 763,5 \text{ K}$$

Áp suất trung bình trong thiết bị lấy bằng:

$$\pi_{Tb1} = \frac{\pi_1 + \pi_2 - \Delta\pi_{x1}}{2} = \frac{3922722,369 + 3922722,369 - 0,0263 \cdot 10^6}{2} = 3909572,369 \text{ Pa}$$

Do vậy: $V_C = \frac{22,4 \cdot 193036,2612 \cdot 763,5 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot 1}{3600 \cdot 14,4606 \cdot 273 \cdot 3909572,369} = 5,9418 \text{ m}^3/\text{s}$

Bề mặt của lưới ống được xác định theo công thức:

$$F_C = \pi \cdot D_C \cdot H_C$$

trong đó: D_C đường kính lưới ở ống, m

H_C chiều cao lưới, m

Nếu lấy đường kính thiết bị $D_{PL} = 2,4\text{m}$, đường kính lưới 0,5m thì chiều cao lưới tính theo công thức:

$$H_C = H_{XT} - 0,4$$

trong đó: H_{XT} chiều cao lớp xúc tác ở trang thiết bị, m chiều cao lớp xúc tác trong thùng đục lỗ được xác định theo công thức:

$$H_{XT} = \frac{V_{XT1}}{F_3}$$

trong đó: $V_{XT1} = 15,7824 \text{ m}^3$

F - là tiết diện của vòng giữa thùng, m^2

$$F = 3,14 \frac{[(D_{PL} - 2\delta - 2.0,02)^2 - D_C^2]}{4}$$

$$= \frac{3,14[(2,4 - 2.0,04 - 2.0,02)^2 - (0,5)^2]}{4} = 3,8845 \text{ m}^2$$

Khi đó: $H_{XT} = \frac{15,7824}{3,8845} = 4,0629, \text{ m}$

$$H_C = 4,0629 - 0,4 = 3,6629, \text{ m}$$

Do vậy: $F_C = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 3,6629 = 5,7508 \text{ m}^2$

Tốc độ lọc $\omega = \frac{5,9418}{5,7508} = 1,0332 \text{ m/s}$

* Khối lượng riêng của hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị

$$\rho_{hh} = \sum P_i \cdot y'_i$$

trong đó : ρ_i khối lượng riêng các cấu tử trong hỗn hợp khí, kg/m^3

y'_i hàm lượng cấu tử i trong hỗn hợp khí, phần mol (xem bảng 28).

Khối lượng riêng của các cấu tử trong hỗn hợp khí tại nhiệt độ trung bình

$T_{Tb,1} = 763,5 \text{ K}$ xác định theo công thức:

$$\rho_i = \frac{M_i \cdot \pi_{Tbi} \cdot 273}{22,4 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot T_{Tb1}}$$

trong đó: M_i khối lượng phân tử trung bình của cấu tử (bảng 28).

Bảng 35. Kết quả tính khối lượng riêng các cấu tử.

| Cấu tử | Hàm lượng phần mol | Khối lượng riêng ρ_i (kg/m^3) | ρ_i, y'_i (kg/m^3) |
|---------------|--------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 0,0393 | 57,70 | 2,2676 |
| C_nH_{2n} | 0,0025 | 60,90 | 0,1523 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0371 | 62,00 | 2,3002 |
| H_2 | 0,9211 | 3,73 | 3,4357 |

| | | | |
|---------------|---|---|--------|
| C_nH_{2n+2} | | | |
| Tổng | 1 | - | 8,1558 |

* Độ nhớt động học của hỗn hợp khí tính theo công thức Manna:

$$V_{hh} = \frac{1}{y'_1 / V_1 + y'_2 / V_2 + \dots + y'_n / V_n}$$

trong đó: $y'_1, y'_2 \dots y'_n$ là hàm lượng của cấu tử ở trong hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị, phân mol.

$V_1, V_2 \dots V_n$ là độ nhớt động học của các cấu tử ở nhiệt độ trung bình trong thiết bị phản ứng, m^2/s .

Độ nhớt động học của $H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}$ tại nhiệt độ trung bình $T_{Tb1} = 763,5 K$.

Bảng 36. Độ nhớt động học của khí tuần hoàn tại nhiệt độ trung bình $T_{Tb1} = 763,5K$.

| Cấu tử | Phần mol, y'_1 | Độ nhớt động học tại $736,5K (10^{-6}m^2/s)$ | $\frac{y'_i}{V_i 10^6}$ |
|---------------|------------------|----------------------------------------------|-------------------------|
| H_2 | 0,7941 | 522,90 | 0,00152 |
| CH_4 | 0,0351 | 88,83 | 0,0004 |
| C_2H_6 | 0,0437 | 45,32 | 0,00096 |
| C_3H_8 | 0,0271 | 27,53 | 0,00098 |
| C_4H_{10} | 0,0104 | 19,73 | 0,00053 |
| C_5H_{12} | 0,0104 | 15,22 | 0,00068 |
| C_nH_{2n-6} | 0,0393 | 0,277 | 0,1419 |
| C_nH_{2n} | 0,0025 | 0,263 | 0,00951 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0371 | 0,258 | 0,1438 |
| Tổng | 1 | | 0,30028 |

Độ nhớt động học của hỗn hợp khí theo phương trình Manna sẽ là:

$$V_{hh} = \frac{1}{0,30028 \cdot 10^6} = 3,33023 \cdot 10^{-6} m^2 / s$$

Thế giá trị đã biết là phương trình tổn thất áp suất ta có:

$$\frac{\Delta\Pi_{x,1}}{H_1} = \frac{255(1-0,5233)^{1,35}}{(0,5233)^{0,29}} \cdot \frac{(1,0332)^2 \cdot 8,1558}{4,0716 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{3,33023 \cdot 10^{-6}}{4,0716 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0332} \right)^{0,35}$$

$$= 19874,0937 \text{ Pa/m}$$

Chiều dày lớp xúc tác ở trong thùng

$$H_1 = \frac{D_{PL} - 2\delta - 2.0,02 - D_C}{2}$$

trong đó $\delta = 0,04$ m bề dày thân thiết bị

$$H_1 = \frac{2,4 - 2.0,04 - 2.0,02 - 0,5}{2} = 0,89m$$

Tổn thất áp suất ở lớp xúc tác là:

$$\Delta\Pi_{x1} = 19874,0937 \cdot 0,89 = 19687,9434 \text{ Pa}$$

Đại lượng tìm được $\Delta\Pi_{x,1} = 19687,9434$ Pa nhỏ hơn giới hạn tổn thất áp suất $\Delta\Pi_{x1} = 26300$ Pa, nếu giá trị tìm được của $\Delta\Pi_{x,1}$ lại lớn hơn giá trị giới hạn tổn thất cho phép phải giảm chiều dày của lớp xúc tác chiều cao tổng cộng của thiết bị phản ứng là:

$$H_{nl} = H_{xt} + 0,2 + 2D_{PL} + 0,225 + 0,425$$

$$= 4,0629 + 0,2 + 2 \cdot 2,4 + 0,225 + 0,425 = 9,7m$$

IV. Tính thiết bị phản ứng thứ hai.

1. Cân bằng vật chất của thiết bị.

Cân bằng vật chất của thiết bị thứ hai được tính theo các phương trình (5) ÷ (8). Nhiệt độ ban đầu của quá trình phải chọn phù hợp với nguyên liệu thực tế không còn naphten. Áp suất trong thiết bị thứ hai thường bé hơn thiết bị thứ nhất một lượng $(0,15 \div 0,3) 10^6$ Pa.

Ta lấy áp suất trong thiết bị thứ hai là:

$$\pi_2 = \pi_1 - 0,3 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 3922722,369 - 0,3 \cdot 10^6 = 3622722,369 \text{ Pa}$$

Bảng 37. Thành phần hỗn hợp reforming trong thiết bị thứ hai.

| Cấu tử | lượng n_{c2i} (kmol/h) | hàm lượng $y'_{c2i} = \frac{n_{c2i}}{\sum n_{c2i}}$ (phần mol) |
|---------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 524,7529 | 0,4982 |

| | | |
|---------------|-----------|--------|
| C_nH_{2n} | 32,7608 | 0,0311 |
| C_nH_{2n+2} | 495,7232 | 0,4707 |
| Tổng | 1053,2369 | 1 |

Bảng 38. Áp suất riêng phần các cấu tử có trong hỗn hợp của thiết bị bị phản ứng thứ hai.

| Cấu tử | Hàm lượng y'_i (phần mol) | áp suất riêng phần (Pa) $P_2 = \pi_2 \cdot y'_i = 3622722,369 y'_i$ |
|-----------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 0,0393 | 142372,9891 |
| C_nH_{2n} | 0,0025 | 9056,805923 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0371 | 134402,9999 |
| H_2 | 0,7941 | 2876803,833 |
| $C_nH^*_{2n+2}$ | 0,127 | 460085,7409 |
| Tổng | 1 | 3622722,369 |

Hằng số tốc độ của phản ứng thom hóa khí ở nhiệt độ $T_{r2} = 793K$ được xác định theo hình 20

$$K_1 = 290,510^{-9} = \frac{kmol}{h.Pa.kg \text{ xúc tác}}$$

Hằng số cân bằng hóa học phản ứng thom hóa tại $T_{v2} = 793 K$ được xác định theo phương trình (9)

$$K_{p1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} e^{46,15 - \frac{25600}{793}} = 9,9448 \cdot 10^{20}, Pa$$

Lượng hydrocarbon naphten giảm đi do phản ứng thom hóa.

$$\begin{aligned} - \frac{dN_{n21}}{d_{VR2}} &= 290,10^{-9} \cdot 9056,8059 - \frac{290 \cdot 10^{-9} \cdot 142372,9891 (2876803,833)^3}{9,9448 \cdot 10^{20}} \\ &= 0,00164 \frac{kmol}{h.kg \text{ xúc tác}} \end{aligned}$$

$$- N_{n21} = 0,00164 V_{R2}$$

mà ta có: $V_{R2} = \frac{M_{XR2}}{n_{c2}} = \frac{18938,8286}{1108,0087} = 17,0927 \frac{kg \text{ xúc tác}}{kmol / h}$

như vậy phần naphten bị thom hóa.

$$- N_{n21} = 0,00164 \cdot 17,0927 = 0,02803$$

Đại lượng N_{n21} khác 0,2% so với đại lượng y'_{c2i} hàm lượng naphten nạp vào thiết bị phản ứng. Nếu ta thay đổi lượng xúc tác sao cho nhận được giá trị $N_{n2i} = y'_{c2i}$ thì về mặt lý thuyết phản ứng thứ (2) và (3) thực tế không xảy ra. Khi đó ta tìm được giá trị mới V'_{R2} :

$$V'_{R2} = \frac{y'_{c2i}}{N_{n2i}} = \frac{0,0311}{0,00164} = 18,9634 \frac{\text{kg xúc tác}}{\text{kmol/h}}$$

Lượng xúc tác trong thiết bị phản ứng

$$G'_{x2} = V'_{R2} \cdot n_{c2} = 18,9634 \cdot 1053,2369 = 19972,9526, \text{ kg}$$

Như vậy lượng xúc tác cần tăng thêm ở thiết bị thứ hai là:

$$19972,9526 - 18938,8286 = 1034,124 \text{ kg}$$

Lượng hydrocarbon naphten sau phản ứng thơm hóa sẽ là:

$$n_{n21} = (y'_{cn2} - N_{c2i}) n_{c2} = (0,0311 - 0,0311) \cdot 1053,2369 = 0 \text{ kmol/h}$$

Hằng số tốc độ phản ứng hydrocracking parafin tại nhiệt độ $T_{r2}=793\text{K}$ theo

hình 22 ta tìm được: $k_4 = 0,0714 = \frac{\text{kmol}}{\text{kg.h.xúc tác}}$

Sau khi đưa các giá trị vào phương trình (8) ta tìm lượng hydrocarbon parafin giảm do phản ứng hydrocracking là.

$$- \frac{dN_{p2}}{dV_{R4}} = 0,0714 \cdot \frac{134402,9999}{3622722,369} = 0,00265 \frac{\text{kmol}}{\text{kg.h.xúc tác}}$$

$$- N_{p2} = 0,00265 \cdot V'_{R2} = 0,00265 \cdot 18,9634 = 0,0503$$

Lượng hydrocarbon parafin còn lại sau phản ứng hydrocracking là:

$$\begin{aligned} n_{p24} &= (y'_{cp2} - N_{p2}) \cdot 1053,2369 = (0,4707 - 0,0503) \cdot 1053,2369 \\ &= 442,7808 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \end{aligned}$$

Lượng hydrocarbon parafin đã biến hành khí là:

$$n_{pk2} = n_{p2} - n_{p24} = 495,7232 - 442,7808 = 52,9424 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Bảng 39. Cân bằng vật chất của các phản ứng ở thiết bị thứ hai.

| Lượng cầu thủ tham gia vào phản ứng, kmol/h | Lượng sản phẩm phản ứng, kmol/h |
|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| 32,7608 C_nH_{2n} | 32,7608 $C_nH_{2n-6}+$ 3.32,7608 H_2 |

| | |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $52,9424C_nH_{2n+2}$ $52,9424\left(\frac{n-3}{3}\right)H_2$ | $52,9424 \cdot \frac{n}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|

Lượng khí hydrocarbon tạo ra ở trong thiết bị với $n = 7,77$ sẽ là:

$$52,9424 \frac{7,77}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$$

$$= 27,4242 (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$$

Bảng 40. Thành phần các chất đi vào và đi ra khỏi thiết bị phản ứng.

| Cấu tử | Vào (kmol/h) | Ra (kmol/h) |
|---------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 524,7529 | $524,7529 + 32,7608 = 557,5137$ |
| C_nH_{2n} | 32,7608 | |
| C_nH_{2n+2} | 495,7232 | $495,7232 - 52,9424 = 442,7808$ |
| Tổng | 1053,2369 | 1000,2945 |
| Khí tuần hoàn | | |
| H_2 | 10603,06461 | $10603,06461 + 3.32,7608 - 52,9424 \left(\frac{n-3}{3}\right)$ $= 10617,16859$ |
| CH_4 | 472,3688 | $472,3688 + 27,4242 = 499,793$ |
| C_2H_6 | 583,3535 | $583,3535 + 27,4242 = 610,7777$ |
| C_3H_8 | 361,3841 | $361,3841 + 27,4242 = 388,8083$ |
| C_4H_{10} | 139,415 | $139,415 + 27,4242 = 166,8392$ |
| C_5H_{12} | 139,415 | $139,415 + 27,4242 = 166,8392$ |
| Tổng | 12299,00101 | 12450,22599 |
| Toàn bộ | 13352,23791 | 13450,52049 |

Bảng 41. Khối lượng phân tử trung bình của khí chứa hydro đi ra khỏi thiết bị thứ hai.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử (Mi) | lượng n_i (kmol/h) | hàm lượng $y'_{R12} = \frac{n_i}{\sum n_i}$ (phần mol) | $M_i \cdot y'_{RL2}$ |
|--------|-------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------|----------------------|
| H_2 | 2 | 10617,16859 | 0,8528 | 1,7056 |

| | | | | |
|--------------------------------|----|-------------|--------|--------|
| CH ₄ | 16 | 499,793 | 0,0401 | 0,6416 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 610,7777 | 0,0491 | 1,473 |
| C ₃ H ₈ | 40 | 388,8083 | 0,0312 | 1,3728 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,8392 | 0,0134 | 0,7772 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,8392 | 0,0134 | 0,9648 |
| Tổng | | 12450,22599 | 1 | 6,935 |

Do vậy lượng khí tuần hoàn đi ra khỏi thiết bị thứ hai là:

$$12450,22599 \cdot 6,935 = 86342,31724 \text{ kg/h}$$

Bảng 42. Cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ hai.

| Cấu tử | lượng ni (kmol/h) | hàm lượng phần mol $y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ | khối lượng phân tử trung bình M_i | Lượng $G_i = n_i \cdot M_i$ |
|------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| Vào | | | | |
| C _n H _{2n-6} | 524,7529 | 0,0393 | 103,1538 | 54130,2557 |
| C _n H _{2n} | 32,7608 | 0,0025 | 109,1538 | 3575,965811 |
| C _n H _{2n+2} | 495,7232 | 0,0371 | 111,1538 | 55101,51743 |
| H ₂ | 10603,06461 | 0,7941 | 6,52316 | 80228,35143 |
| C _n H _{2n+2} * | 1695,9364 | 0,127 | | |
| Tổng | 13352,23791 | 1 | | 193036,0904 |
| Ra | | | | |
| C _n H _{2n-6} | 557,5137 | 0,0414 | 103,1211 | 57491,42601 |
| C _n H _{2n+2} | 442,7808 | 0,0329 | 111,1211 | 49202,28955 |
| H ₂ | 10617,16859 | 0,7894 | 6,935 | 86342,31724 |
| C _n H _{2n+2} * | 1833,0574 | 0,1363 | | |
| Tổng | 13450,52049 | 1 | - | 193036,0328 |

Lượng hydrocarbon đi ra khỏi thiết bị

$$193036,0904 - 86342,31724 = 106693,7732 \text{ (kg/h)}$$

Phương trình cân bằng vật chất của hydrocarbon ra khỏi thiết bị là.

$$106693,7732 = 557,5137 C_nH_{2n-6} + 442,7808 C_nH_{2n+6}$$

$$106693,7732 = 557,5137 (14n - 6) + 442,7808 (14n + 2)$$

Giải ra ta tìm $n = 7,79437$

Khối lượng phân tử trung bình của các hydrocacbon

$$M_a = 14n - 6 = 14 \cdot 7,79437 - 6 = 103,1211$$

$$M_p = 14n + 2 = 14 \cdot 7,79437 + 2 = 111,1211$$

2. Cân bằng, nhiệt lượng của thiết bị phản ứng thứ hai.

Phương trình cân bằng nhiệt lượng trong thiết bị có dạng tổng quát.

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Vế trái của phương trình sẽ biểu diễn nhiệt lượng vào của nguyên liệu và khí tuần hoàn, kw; vế phải của phương trình biểu diễn nhiệt lượng tiêu hao, kw. Trong đó Q_2 là do phản ứng reforming; Q_3 cho sản phẩm phản ứng và khí tuần hoàn; Q_4 tổn thất nhiệt lượng ra môi trường xung quanh.

* Tính entanpi của dòng khí đi vào thiết bị

Do áp suất không quá lớn và dòng khí chủ yếu chứa hydro nên không cần điều chỉnh giá trị entanpi theo áp suất. Để xác định entanpi ở nhiệt độ $T_{v2} = 793K$ đối với các hydrocacbon trước hết ta tính tỷ trọng đối với chúng ở 288K theo khối lượng phân tử tra bảng sẽ tìm được giá trị entanpi.

Bảng 43. Tỷ trọng tương đối của hydrocacbon đã tìm được.

| hydrocacbon | Tỷ trọng d_{277}^{293} | |
|-------------|--------------------------|-------------|
| | Vào thiết bị | Ra thiết bị |
| Aromat | 0,718 | 0,722 |
| Naphten | 0,731 | 0,723 |
| Parafin | 0,733 | 0,737 |

Bảng 44. Các giá trị entanpi của các chất.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử M_i | lượng n_i kmol/h | Hàm lượng phẩm mol $y_i' = \frac{n_i}{\sum n_i}$ | $M_i y_i'$ | Hàm lượng phẩm số lượng $y_i = \frac{M_i y_i'}{M_{hh}}$ | entanpi kg/lg | |
|----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------|---------------|-----------------------|
| | | | | | | q_{π}^K | $q_{\pi}^K \cdot y_i$ |
| H ₂ | 2 | 10603,06461 | 0,7941 | 1,5882 | 0,1098 | 7700 | 845,46 |

| | | | | | | | |
|----------------------------------|----------|-------------|--------|---------|---------|------|-----------|
| CH ₄ | 16 | 472,3688 | 0,0354 | 0,5664 | 0,0392 | 1618 | 63,4256 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 583,3535 | 0,0437 | 1,311 | 0,0907 | 1434 | 130,0638 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 361,3841 | 0,027 | 1,188 | 0,0822 | 1405 | 115,491 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 139,415 | 0,0104 | 0,6032 | 0,0417 | 1400 | 58,38 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 139,415 | 0,0104 | 0,7488 | 0,0518 | 1392 | 72,1056 |
| C _n H _{2n-6} | 103,1538 | 524,7529 | 0,0393 | 4,0539 | 0,02804 | 1713 | 480,3252 |
| C _n H _{2n} | 109,1538 | 32,7608 | 0,0025 | 0,2729 | 0,0189 | 1704 | 32,2056 |
| C _n H _{2n+2} | 111,1538 | 495,7232 | 0,0371 | 4,1238 | 0,2853 | 1703 | 485,8659 |
| Tổng | | 13352,23791 | 1 | 14,4562 | 1 | - | 2283,3227 |

Ta có: $q_p = -335b$

ở đây b là hiệu suất hydro tính theo nguyên liệu đầu % khối lượng.

Từ bảng 40 biểu diễn cân bằng vật chất của thiết bị ta thấy, do reforming mà lượng hydro nhận được sẽ là:

$$G_{H_2} = 10617,16859 - 10603,06461 = 14,10398 \text{ mol/h}$$

$$G_{H_2} = 14,10398 \cdot 2 = 28,20796 \text{ kg/h}$$

$$\text{Khi đó: } b = \frac{28,20796}{120772,9469} \cdot 100 = 0,023\% \text{ khối lượng}$$

$$\text{Do vậy } q_p = -335 \cdot 0,023 = -7,705 \text{ kJ/Kg}$$

Nhiệt mất mát do môi trường xung quanh được lấy bằng 1% nhiệt lượng do dòng mang vào.

$$Q_4 = 0,01 \cdot Q_1$$

$$Q_1 = 2283,3227 \cdot 193036,0904 = 440763687,1 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_4 = 4407636,871 \text{ kJ/g}$$

$$Q_2 = 120772,9469 \cdot 7,705 = 930555,5559 \text{ kJ/kg}$$

$$\text{Vậy } Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4$$

$$= 446763687,1 - 930555,5559 - 4407636,871 = 435425494,7 \text{ kJ/h}$$

Do vậy entanpi của dòng ra sẽ là:

$$q_{Ti}^k = \frac{435425494,7}{193036,0904} = 2255,6688 \text{ kJ/kg}$$

Bảng 45. Nhiệt của các dòng vào và ra khỏi thiết bị.

| Dòng | Nhiệt độ K | lượng kg/h | entanpi kJ/kg | nhiệt lượng kJ/h |
|------|------------|------------|---------------|------------------|
|------|------------|------------|---------------|------------------|

| Vào | | | | |
|----------------|---------|-------------|-----------|--------------------|
| Q ₁ | T = 793 | 193036,0904 | 2083,3227 | 440763689,1 |
| Tổng | | 193036,0904 | | 440763689,1 |
| Ra | | | | |
| Q ₂ | | | 7,705 | 930555,5559 |
| Q ₃ | 790 | 193036,0904 | 2255,6688 | 435425494,7 |
| Q ₄ | | | | 4407636,871 |
| Tổng | | 193036,0904 | | 440763687,1 |

Bảng 46. Thành phần của khí đi ra khỏi thiết bị.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử (M _i) | Lượng n _i kmol/h | Hàm lượng phân mol $y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ | M _I · y _i | Hàm lượng phần khối lượng $y_i = \frac{M_i \cdot y_i}{M_{hh}}$ |
|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| H ₂ | 2 | 10617,16859 | 0,7894 | 1,5788 | 0,11 |
| CH ₄ | 16 | 499,793 | 0,0371 | 0,5936 | 0,0414 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 610,7777 | 0,0454 | 1,362 | 0,095 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 388,8083 | 0,0289 | 1,2716 | 0,0886 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,8392 | 0,0124 | 0,7192 | 0,0501 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,8392 | 0,0124 | 0,8928 | 0,0622 |
| C _n H _{2n-6} | 103,1211 | 557,5137 | 0,0414 | 4,2692 | 0,2976 |
| C _n H _{2n+2} | 111,1211 | 442,7808 | 0,0329 | 3,6559 | 0,2549 |
| Tổng | | 13450,52049 | 1 | 14,3431 | 1 |

3. Kích thước chủ yếu của thiết bị thứ hai.

Đường kính của thiết bị được tính toán sao cho độ giảm áp suất trong lớp xúc tác ΔΠ_{x2} không vượt quá giới hạn cho phép. Sức cản thủy lực của các loại thiết bị.

Bảng 47. Sức cản thủy lực của các loại thiết bị.

| Hệ thống thiết bị | Sức cản lực của thiết bị (10 ⁶ Pa) |
|-------------------|-----------------------------------------------|
|-------------------|-----------------------------------------------|

| | |
|----------------------------------------|-------|
| Reforming xúc tác – thiết bị dọc trục | 0,435 |
| Hệ thống liên hợp – bộ phân reforming | 0,52 |
| Reforming xúc tác – thiết bị xuyên tâm | 0,158 |

Khi sử dụng thiết bị phản ứng dẫn nguyên liệu theo hướng xuyên tâm hình

$$(11) \text{ thì: } \Delta\Pi_{x_2} = 0,5 \frac{0,158}{n_p} = 0,5 \frac{0,158 \cdot 10^6}{3} = 0,0263 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Ở đây giá trị 0,5 là phân số cản thủy lực trong sức cản thủy lực tổng cộng của thiết bị.

Mặt khác để tính $\Delta\Pi_{x_2}$ ta sử dụng công thức.

$$\frac{\Delta\Pi_{x_2}}{H_2} = \frac{255(1-\lambda)^{1,35}}{\lambda^{0,29}} \frac{\omega^2 \rho_{hh}}{d_{td}} \left(\frac{v_{hh}}{d_{td} \cdot \omega} \right)^{0,35}$$

trong đó: $\frac{\Delta\Pi_{x_2}}{H_2}$ là tổn thất áp suất trên một mét chiều cao lớp xúc tác, Pa/m

λ là độ xốp của lớp xúc tác

ω là tốc độ chọn lọc m/s

ρ_{hh} là khối lượng riêng của hỗn hợp khí kg/m³

v_{hh} là độ nhớt động học, m²/s

*Độ xốp lớp xúc tác được tính theo công thức :

$$\lambda = \frac{V_h}{V_1}$$

trong đó : V_h thể tích của hạt xúc tác dạng hình trụ, m³

V_1 thể tích khối lập phương bao xung quanh hạt xúc tác, m³

Trong reforming xúc tác hình trụ có đường kính 2÷3 mm và chiều cao 4÷5mm. Nếu sử dụng đường kính hình trụ H=0,005m thì

$$V_h = \frac{\pi d^2}{4} H = \frac{3,14 \cdot (0,003)^2}{4} \cdot 0,005 = 35,325 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

Cạnh khối lập phương bao quanh hạt xúc tác được lấy bằng đường kính tương đương của hạt hình trụ.

$$d_{Td} = \sqrt[3]{\frac{6V_h}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 35,325 \cdot 10^{-9}}{3,14}} = 4,0716 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Do vậy độ xốp của lớp xúc tác là:

$$\lambda = \frac{35,325 \cdot 10^{-9}}{V_1} = \frac{35,325 \cdot 10^{-9}}{d_{Td}^3} = \frac{35,325 \cdot 10^{-9}}{(4,0716 \cdot 10^{-3})^3} = 0,5233$$

* Tốc độ lọc xuyên tâm của hỗn hợp khí qua mặt cắt hẹp nhất tại lưới của ống. $\omega = \frac{V_C}{F_C}$

trong đó: V_C thể tích khí qua tiết diện tự do của thiết bị, m³/s.

F_C diện tích của lưới ở ống, m²

Để tính V_C ta sử dụng công thức sau:

$$V_C = \frac{22,4 \cdot G \cdot T_{Tb1} \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot Z}{3600 M_{Tb} \cdot 273 \cdot \pi_{Tb2}}$$

trong đó: G lượng hỗn hợp khí trong thiết bị, kg/h

T_{Tb2} nhiệt độ trung bình trong thiết bị, K

$Z = 1$ là hệ số nén khí có lượng H₂ rất lớn

M_{Tb} khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp khí trong lò phản ứng.

π_{Tb2} áp suất trung bình của thiết bị, Pa

Nhiệt độ trung bình trong thiết bị là:

$$T_{Tb2} = \frac{T_{V2} + T_{V2}}{2} = \frac{793 + 790}{2} = 791,5 \text{ K}$$

Áp suất trung bình trong thiết bị lấy bằng:

$$\pi_{Tb2} = \frac{\pi_2 + \pi_2 - \Delta\pi_{x2}}{2} = \frac{3622722,369 + 3622722,369 - 0,0263 \cdot 10^6}{2} = 3609572,369 \text{ Pa}$$

Do vậy: $V_C = \frac{22,4 \cdot 19303,0904 \cdot 791,5 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot 1}{3600 \cdot 14,3431 \cdot 273 \cdot 3609572,369} = 6,7263 \text{ m}^3/\text{s}$

Bề mặt của lưới ống được xác định theo công thức:

$$F_C = \pi \cdot D_C \cdot H_C$$

trong đó: D_C đường kính lưới ở ống, m

H_C chiều cao lưới, m

Nếu lấy đường kính thiết bị $D_{PL} = 3,0\text{m}$, đường kính lưới $0,5\text{m}$ thì chiều cao lưới tính theo công thức:

$$H_C = H_{XT} - 0,4$$

trong đó: H_{XT} chiều cao lớp xúc tác ở trang thiết bị, m
 chiều cao lớp xúc tác trong thùng đục lỗ được xác định theo công thức.

$$H_{XT} = \frac{V_{XT2}}{F}$$

trong đó: $V_{XT1} = 31,5647 \text{ m}^3$

F - là tiết diện của vòng giữa thùng, m^2

$$F = 3,14 \frac{[(D_{PL} - 2\delta - 2.0,02)^2 - D_C^2]}{4}$$

$$= \frac{3,14[(3,0 - 2.0,04 - 2.0,02)^2 - (0,5)^2]}{4} = 6,3149 \text{ m}^2$$

Khi đó: $H_{XT} = \frac{31,5647}{6,3149} = 4,9984 \text{ m}$

$H_C = 4,9984 - 0,4 = 4,5984 \text{ m}$

Do vậy: $F_C = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 4,5984 = 7,2195 \text{ m}^2$

Tốc độ lọc $\omega = \frac{6,7263}{7,2195} = 0,9319 \text{ m/s}$

* Khối lượng riêng của hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị

$$\rho_{hh} = \sum P_i \cdot y'_i$$

ρ_i khối lượng riêng các cấu tử trong hỗn hợp khí, kg/m^3

y'_i hàm lượng cấu tử i trong hỗn hợp khí

Khối lượng riêng của các cấu tử trong hỗn hợp khí tại nhiệt độ trung bình

$T_{Tb2} = 791,5 \text{ K}$ xác định theo công thức:

$$\rho_i = \frac{M_i \cdot \pi_{Tbi} \cdot 273}{22,4 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot T_{Tb2}}$$

trong đó: M_i khối lượng phân tử trung bình của cấu tử.

Bảng 48. Kết quả tính khối lượng riêng các cấu tử.

| Cấu tử | Hàm lượng phần mol | Khối lượng riêng ρ_i (kg/m^3) | ρ_i, y'_i (kg/m^3) |
|-----------------|--------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 0,0414 | 57,70 | 2,3888 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0329 | 62,00 | 2,0398 |
| H_2 | 0,9257 | 3,73 | 3,4529 |
| $C_nH^*_{2n+2}$ | | | |

| | | | |
|------|---|---|--------|
| Tổng | 1 | - | 7,8815 |
|------|---|---|--------|

* Độ nhớt động học của hỗn hợp khí tính theo công thức Manna:

$$V_{hh} = \frac{1}{y'_1 / V_1 + y'_2 / V_2 + \dots + y'_n / V_n}$$

trong đó: $y'_1, y'_2 \dots y'_n$ là hàm lượng của cấu tử ở trong hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị, phần mol.

$V_1, V_2 \dots V_n$ là độ nhớt động học của các cấu tử ở nhiệt độ trung bình trong thiết bị phản ứng, m^2/s .

Độ nhớt động học của $H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}$ tại nhiệt độ trung bình $T_{Tb2} = 791,5 K$.

Bảng 49. Độ nhớt động học của khí tuần hoàn.

| Cấu tử | Phần mol, y'_1 | Độ nhớt động học tại 736,5K ($10^{-6} m^2/s$) | $\frac{y'_i}{V_i 10^6}$ |
|---------------|---------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| H_2 | 0,7894 | 522,90 | 0,00151 |
| CH_4 | 0,0371 | 88,83 | 0,00042 |
| C_2H_6 | 0,0454 | 45,32 | 0,001 |
| C_3H_8 | 0,0289 | 27,53 | 0,00105 |
| C_4H_{10} | 0,0124 | 19,73 | 0,00063 |
| C_5H_{12} | 0,0124 | 15,22 | 0,00081 |
| C_nH_{2n-6} | 0,0414 | 0,277 | 0,1495 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0329 | 0,258 | 0,1275 |
| Tổng | 1 | | 0,28242 |

Độ nhớt động học của hỗn hợp khí theo phương trình Manna sẽ là:

$$V_{hh} = \frac{1}{0,28242 \cdot 10^6} = 3,5408 \cdot 10^{-6} m^2 / s$$

Thế giá trị đã biết là phương trình tổn thất áp suất ta có:

$$\frac{\Delta\Pi_{x,2}}{H_2} = \frac{255(1-0,5233)^{1,35}}{(0,5233)^{0,29}} \cdot \frac{(0,9319)^2 \cdot 8,1558}{4,0716 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{3,5408 \cdot 10^{-6}}{4,0716 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9319} \right)^{0,35}$$

$$= 16550,2387 \text{ Pa/m}$$

Chiều dày lớp xúc tác ở trong thùng

$$H_2 = \frac{D_{PL} - 2\delta - 2,0,02 - D_C}{2}$$

Trong đó $\delta = 0,04$ m bề dày thân thiết bị

$$H_2 = \frac{3,0 - 2,0,04 - 2,0,02 - 0,5}{2} = 1,19 \text{ m}$$

Tổn thất áp suất ở lớp xúc tác là:

$$\Delta\Pi_{x,2} = 16550,2387 \cdot 1,19 = 19694,7841 \text{ Pa}$$

Đại lượng tìm được $\Delta\Pi_{x,2} = 19694,7891 \text{ Pa}$ nhỏ hơn giới hạn tổn thất áp suất $\Delta\Pi_{x,2} = 26300 \text{ Pa}$, nếu giá trị tìm được của $\Delta\Pi_{x,1}$ lại lớn hơn giá trị giới hạn tổn thất cho phép phải giảm chiều dày của lớp xúc tác chiều cao tổng cộng của thiết bị phản ứng là:

$$H_{n2} = H_{xt} + 0,2 + 2D_{PL} + 0,225 + 0,425$$

$$= 4,9984 + 0,2 + 2 \cdot 3,0 + 0,225 + 0,425 = 11,9 \text{ m}$$

V. TÍNH THIẾT BỊ PHẢN ỨNG THỨ BA.

1. Cân bằng vật chất của thiết bị.

Trong thiết bị phản ứng ba xảy ra phản ứng hydrocracking các hydrocarbon parafin. Lấy nhiệt độ đầu vào của thiết bị thứ ba bằng đầu ra của thiết bị thứ hai $T_{r3} = T_{r2} = 790 \text{ K}$ và áp suất trong thiết bị thứ ba lấy bằng $3622722,369 - 300000 = 3322722,369 \text{ Pa}$

Bảng 50. thành phần hỗn hợp khí bị reforming trong thiết bị thứ ba.

| Cấu tử | Lượng n_{c3i} (kmol/h) | Hàm lượng $y'_{c3i} = \frac{n_{c3i}}{\sum n_{c3i}}$ Phần mol |
|---------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 557,5137 | 0,5573 |
| C_nH_{2n+2} | 442,7808 | 0,4427 |
| Tổng | 1000,2945 | 1 |

Bảng 51. áp suất riêng phần các cấu tử có trong hỗn hợp của thiết bị phản ứng thứ ba.

| Cấu tử | Hàm lượng y'_i (phần mol) | Áp suất riêng phần (Pa) $P_2 = \pi_3 \cdot y'_i$ |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 0,0414 | 137560,7061 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0339 | 109319,5659 |
| H_2 | 0,7894 | 2622957,035 |
| $C_nH_{2n+2}^*$ | 0,1363 | 452887,0589 |
| Tổng | 1 | 3322722,367 |

Hằng số tốc độ của phản ứng hydrocracking tại $T_{r3}=790K$ được xác định theo hình 22 $k_4 = 0,0178 \frac{kmol}{h.kg.xúc\ tác}$

Lượng hydrocarbon parafin giảm do phản ứng hydrocracking được tính theo phương trình (8)

$$-\frac{dN_p}{dV_{R4}} = k_4 \cdot \frac{P_p}{P} = 0,06178 \cdot \frac{109317,7061}{3322722,367} = 0,00203 \frac{kmol}{h.kg.xúc\ tác}$$

Sau khi tích phân ta được: $-N_p = 0,0488 V_{R4}$

$$\text{Mà ta lại có: } V_{R4} = \frac{M'_{x3}}{n_{c3i}} = \frac{17904,7045}{1000,2945} = 17,8994 \frac{kg\ xúc\ tác}{kmol/h}$$

trong đó $M'_{x3} = M_{x3} - 19972,9526 = 37877,65714 - 19972,9526kg$

Phần hydrocarbon parafin bị hydrocracking là:

$$-N_p = 0,00203 \cdot 17,8984 = 0,0363$$

Lượng hydrocarbon còn lại sau hydrocracking là:

$$n_{P34} = (y'_{c3i} - N_p) n_{c3i} = (0,4427 - 0,0363) \cdot 1000,2945 = 406,5197 kmol/h$$

Lượng hydrocarbon parafin biến thành khí là:

$$n_{pc3} = n_{p3} - n_{p34} = 443,7808 - 406,5197 = 37,2611 kmol/h$$

Bảng 52. cân bằng vật chất của các phản ứng ở thiết bị thứ ba.

| Lượng cấu tử tham gia phản ứng, kmol/h | Lượng sản phẩm phản ứng, kmol/h |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $37,2611 C_nH_{2n+2} + 37,2611 \left(\frac{n-3}{3}\right) H_2$ | $37,2611 \cdot \frac{n}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ |

Lượng hydrocarbon khí được tạo ra trong thiết bị phản ứng khi $n=7,79437$

$$= 37,2611 \frac{7,79437}{15} (CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$$

$$= 19,3618(CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$$

Bảng 53. Thành phần các chất đi vào và đi ra khỏi thiết bị phản ứng.

| Cấu tử | Vào (kmol/h) | Ra (kmol/h) |
|----------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------|
| C _n H _{2n-6} | 557,5137 | 557,5137 |
| C _n H _{2n+2} | 442,7808 | 442,7808 - 19,3618 = 423,419 |
| Tổng | 1000,2945 | 980,9327 |
| Khí tuần hoàn | | |
| H ₂ | 10617,16859 | 10617,16859 - 37,2611 $\frac{7,79437-3}{3}$ = 10557,6208 |
| CH ₄ | 499,793 | 499,793 + 19,3618 = 519,1548 |
| C ₂ H ₆ | 610,7777 | 610,7777 + 19,3618 = 630,1395 |
| C ₃ H ₈ | 388,8038 | 388,8038 + 19,3618 = 408,1701 |
| C ₄ H ₁₀ | 166,8392 | 166,8392 + 19,3618 = 186,201 |
| C ₅ H ₁₂ | 166,8392 | 166,8392 + 19,3618 = 186,201 |
| Tổng | 12450,22599 | 12478,4872 |
| Toàn bộ | 13450,52049 | 13468,4199 |

Bảng 54. Khối lượng phân tử trung bình của khí chứa hydro đi ra khỏi thiết bị thứ ba.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử (Mi) | lượng n _i (kmol/h) | hàm lượng $y_{R12} = \frac{n_i}{\sum n_i}$ (phần mol) | M _i · y' _{RL2} |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|
| H ₂ | 2 | 10557,6208 | 0,8455 | 1,691 |
| CH ₄ | 16 | 519,1548 | 0,0416 | 0,6656 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 630,1395 | 0,0504 | 1,512 |
| C ₃ H ₈ | 40 | 408,1701 | 0,0327 | 1,4388 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 186,201 | 0,0149 | 0,8642 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 186,201 | 0,0149 | 1,0728 |

| | | | | |
|------|--|------------|---|--------|
| Tổng | | 12487,4872 | 1 | 7,2444 |
|------|--|------------|---|--------|

Do vậy lượng khí tuần hoàn đi ra khỏi thiết bị thứ ba là:

$$12487,4872 \cdot 7,2444 = 90464,35227 \text{ kg/h}$$

Bảng 55. Cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ hai.

| Cấu tử | Lượng n_i (kmol/h) | Hàm lượng phần mol $y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ | Khối lượng phân tử trung bình M_i | Lượng $G_i = n_i \cdot M_i$ |
|-----------------|----------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Vào | | | | |
| C_nH_{2n-6} | 557,5137 | 0,0414 | 103,1211 | 57491,42601 |
| C_nH_{2n+2} | 442,7808 | 0,0329 | 111,1211 | 49202,28955 |
| H_2 | 10617,16859 | 0,7894 | 6,935 | 86342,31724 |
| $C_nH^*_{2n+2}$ | 1833,0574 | 0,1363 | | |
| Tổng | 13450,52049 | 1 | | 193036,0328 |
| Ra | | | | |
| C_nH_{2n-6} | 557,5137 | 0,0414 | 101,1123 | 56371,4925 |
| C_nH_{2n+2} | 423,419 | 0,0314 | 109,1123 | 46200,2209 |
| H_2 | 10557,6208 | 0,7839 | 7,2444 | 90464,35227 |
| $C_nH^*_{2n+2}$ | 1929,8664 | 0,1433 | | |
| Tổng | 13468,4199 | 1 | | 193036,0657 |

Lượng hydrocarbon đi ra khỏi thiết bị

$$193036,0328 - 90464,35227 = 102571,6805 \text{ (kg/h)}$$

Phương trình cân bằng vật chất của hydrocarbon ra khỏi thiết bị là.

$$102571,6805 = 557,5137 C_nH_{2n+6} + 423,419 C_nH_{2n+2}$$

$$102571,6805 = 557,5137 (14n - 6) + 423,419 (14n + 2)$$

Giải ra ta tìm $n = 7,65088$

Khối lượng phân tử trung bình của các hydrocarbon

$$M_a = 14n - 6 = 14 \cdot 7,65088 - 6 = 101,1123$$

$$M_p = 14n + 2 = 14 \cdot 7,65088 + 2 = 109,1123$$

2. Cân bằng nhiệt lượng của thiết bị thứ ba.

Phương trình cân bằng nhiệt lượng đối với thiết bị thứ ba .

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q_1 nhiệt lượng của hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào.

Q_2 nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q_3 nhiệt lượng của hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra.

Q_4 nhiệt lượng mất mát.

Nhiệt độ dòng vào thiết bị thứ ba bằng nhiệt độ đi ra của dòng thứ hai

Do đó : $Q_1 = G_1 \cdot q_{Tr2}^k = 193036,0328 \cdot 2255,6688 = 435425356,5 \text{ kJ/h}$

Ta có : $Q_2 = G_C \cdot C_p \cdot \Delta T_3$

trong đó: G_C lượng nguyên liệu kg/h.

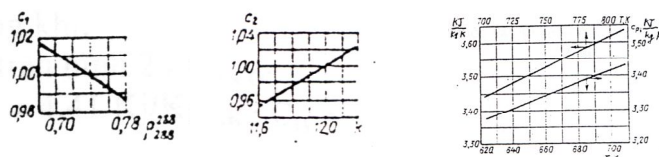
C_p nhiệt dung của khí đi vào thiết bị , kJ/kg. K

ΔT_3 độ giảm nhiệt độ của dòng thiết bị. K

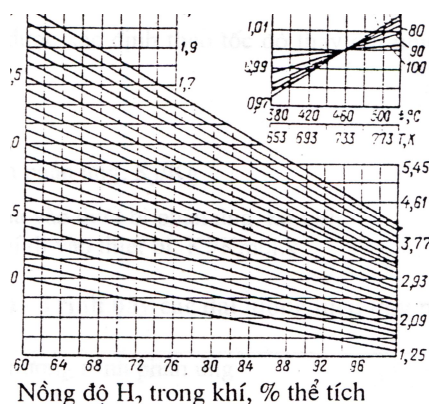
Lượng nguyên liệu được xác định là :

$$G_C = 57491,42601 + 49202,28955 = 106693,7156 \text{ kg/h}$$

Nhiệt dung riêng đi vào thiết bị.



Hình 25. Quan hệ giữa nhiệt dung của nguyên liệu reforming và nhiệt độ



Hình 26. Quan hệ nhiệt dung trung bình khí chứa H₂ và nhiệt dung nguyên liệu

$$C_p = C_{PC} + C_{PK}$$

Trong đó C_{PC} nhiệt dung của nguyên liệu kJ/kg.K

$$C_{PC} = C'_{PC} + C_1 C_2$$

Trong đó : C'_{PC} nhiệt dung riêng phụ thuộc vào nhiệt độ được xác định trên hình 26.

C₁ , C₂ hiệu chỉnh về nhiệt dung phụ thuộc vào tỷ trọng và hệ số đã trung K của nguyên liệu. Từ trên hình 24 đã tìm thấy tỷ trọng của nguyên liệu $\rho_{277}^{293} = 0,74$ và khối lượng phân tử trung bình M = 112,9 khi K = 11,8. Do vậy

nhiệt độ T_{v3} = 790 K thì trên hình 25 ta xác định được $C'_{PC} = \frac{kJ}{kg.K}$; C₁ = 1;

C₂ = 0,976 như vậy C_{PC} = 3,61 + 1. 0,976 = 4,586 kJ/kg .K

Nhiệt dung của khí tuần hoàn C_{PK} phụ thuộc vào bội số tuần hoàn của nó (n_k) và khối lượng riêng của nguyên liệu ở 298K (hình 26)

Khối lượng riêng của nguyên liệu tại 298K

$$\rho = 1000.d_{277}^{293} = 1000.0,74 = 740kg / m^3$$

Nhiệt dung của khí tuần hoàn C_{PK} = C'_{PK} + C_{1K}

C'_{PK} nhiệt dung của nhiệt tuần hoàn phụ thuộc vào tỷ số $\frac{n_k}{\rho}$ và nồng độ H₂

trong khí .

Từ trên hình (26) C'_{PK} = 4,41 kJ/kg. K ; C_{1K} = 1,02

Do vậy C_{PK} = 4,41 + 1,02 = 5,43 kJ/kg.K

Nhiệt dung của khí đi vào thiết bị sẽ là :

$$C_p = 4,586 + 5,43 = 10,016 kJ/kg. K$$

Đại lượng ΔT₃ được xác định theo tốc độ thay đổi nhiệt độ theo tốc độ thay đổi

nhiệt độ trong thiết theo công thức $\frac{dT}{dVr3} = \frac{dNp}{dVr3} \cdot \frac{q_p}{N_t \cdot C_p}$

q_p hiệu ứng nhiệt của phản ứng , kJ/kg

N_t tổng lượng khí đưa vào thiết bị phản ứng , kmol/h

C_p nhiệt dung của khí đi vào thiết bị , kJ/kmol.h

Bảng 56. Các đại lượng hiệu ứng nhiệt.

| Phương trình phản ứng | Hiệu ứng nhiệt của phản ứng kJ/mol H ₂ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $C_nH_{2n} \rightleftharpoons C_nH_{2n-6} + 3 H_2$ | ±32180 |
| $C_nH_2 + \frac{n}{3} H_2 \rightleftharpoons \frac{n}{15}(CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ | -23530 |
| $C_nH_{2n} + H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+2}$ | ±20020 |
| $C_nH_{2n+2} + \left(\frac{n-3}{3}\right) H_2 \rightleftharpoons \frac{n}{15}(CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ | -25610 |

*Dấu âm đối với phản ứng thuận .

Khối lượng phân tử trung bình M của dòng khí đi vào vào thiết bị
 $M = 0,0414 \cdot 103,1211 + 0,0329 \cdot 111,1211 + (0,7849 + 0,1663) \cdot 6,935$
 $= 14,3136$

Do đó $C_p = 14,3136 \cdot 10,016 = 143,3650$ kJ/mol .K

$$\frac{dT}{dVr_3} = 0,00203 \frac{37,2611 \left(\frac{7,79473-3}{3} \right) (-25610)}{13468,4199 \cdot 143,3650} = 0,0016 \frac{kmol/h \cdot NL}{kg \cdot xúc\ tác}$$

$$\Delta T_3 = 0,0016 \cdot Vr_3 = 0,0016 \cdot 17,8994 = 0,0286 \text{ , k}$$

Lượng nhiệt tỏa ra khi hydrocracking các hydrocarbon parafin

$$Q_2 = 106693,7156 \cdot 10,016 \cdot 0,0286 = 30563,2257 \text{ kJ/h}$$

$$\text{Ta có : } Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 435425356,5 - 30563,2257 - 435425,565$$

$$= 431040539,7 \text{ kJ/h}$$

Entanpi của sản phẩm ứng ở nhiệt độ bằng:

$$q_{Tr_3}^k = \frac{Q_3}{G} = \frac{431040539,7}{193036,0328} = 2232,9538, \text{ kJ / kg}$$

Bảng 57. Nhiệt của các dòng vào và ra khỏi thiết bị.

| Dòng | Nhiệt độ K | Lượng kg/h | Entanpi kJ/kg | Nhiệt lượng kJ/h |
|------|------------|------------|---------------|------------------|
| | | | | |

| Vào | | | | |
|----------------|---------|-------------|-----------|--------------------|
| Q ₁ | T = 790 | 193036,0328 | 2255,6688 | 435425356,5 |
| Tổng | | 193036,0328 | | 435425356,5 |
| Ra | | | | |
| Q ₂ | | | | 30563,2257 |
| Q ₃ | 783 | 193036,0657 | 2232,9538 | 431040539,7 |
| Q ₄ | | | | 4354253,565 |
| Tổng | | 193036,0657 | | 435425356,5 |

Bảng 58. Thành phần của khí đi ra khỏi thiết bị.

| Cấu tử | Khối lượng phân tử (M _i) | Lượng n _i kmol/h | Hàm lượng phân mol $y_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ | M _i · y _i | Hàm lượng phần khối lượng $y_i = \frac{M_i \cdot y_i}{M_{hh}}$ |
|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| H ₂ | 2 | 10557,6208 | 0,7839 | 1,5687 | 0,1094 |
| CH ₄ | 16 | 519,1508 | 0,0385 | 0,616 | 0,043 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 630,1395 | 0,0468 | 1,404 | 0,098 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 408,1701 | 0,0303 | 1,3332 | 0,0931 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 186,201 | 0,0138 | 0,8004 | 0,0559 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 186,201 | 0,0138 | 0,9936 | 0,0694 |
| C _n H _{2n-6} | 101,1123 | 557,5137 | 0,0414 | 4,1860 | 0,2922 |
| C _n H _{2n+2} | 109,1123 | 423,419 | 0,0314 | 3,4261 | 0,2391 |
| Tổng | - | 13468,4199 | 1 | 14,3271 | 1 |

3. Kích thước chủ yếu của thiết bị thứ ba.

Đường kính của thiết bị được tính toán sao cho độ giảm áp suất trong lớp xúc tác ΔΠ_{x3} không vượt quá giới hạn cho phép. Sức cản thủy lực của các loại thiết bị.

Bảng 59. Sức cản thủy lực của các loại thiết bị.

| Hệ thống thiết bị | Sức cản lực của thiết bị (10^6 Pa) |
|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Reforming xúc tác – thiết bị dọc trục | 0,435 |
| Hệ thống liên hợp – bộ phân reforming | 0,52 |
| Reforming xúc tác – thiết bị xuyên tâm | 0,158 |

Khi sử dụng thiết bị phản ứng dẫn nguyên liệu theo hướng xuyên tâm hình (11) thì:

$$\Delta \Pi_{x3} = 0,5 \frac{0,158}{n_p} = 0,5 \frac{0,158 \cdot 10^6}{3} = 0,0263 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

Ở đây giá trị 0,5 là phần sức cản thủy lực trong sức cản thủy lực tổng cộng của thiết bị.

Mặt khác để tính $\Delta \Pi_{x3}$ ta sử dụng công thức.

$$\frac{\Delta \Pi_{x3}}{H_3} = \frac{255(1-\lambda)^{1,35}}{\lambda^{0,29}} \frac{\omega^2 \rho_{hh}}{d_{td}} \left(\frac{v_{hh}}{d_{td} \cdot \omega} \right)^{0,35}$$

trong đó: $\frac{\Delta \Pi_{x3}}{H_3}$ là tổn thất áp suất trên một mét chiều cao lớp xúc tác Pa/m

λ là độ xốp của lớp xúc tác

ω là tốc độ chọn lọc m/s

ρ_{hh} là khối lượng riêng của hỗn hợp khí kg/m^3

v_{hh} là độ nhớt động học, m^2/s

*Độ xốp lớp xúc tác được tính theo công thức :

$$\lambda = \frac{v_h}{v_1}$$

trong đó : v_h thể tích của hạt xúc tác dạng hình trụ, m^3

v_1 thể tích khối lập phương bao xung quanh hạt xúc tác, m^3

Trong reforming xúc tác hình trụ có đường kính 2÷3 mm và chiều cao 4÷5mm. Nếu sử dụng đường kính hình trụ $H=0,005\text{m}$ thì

$$V_h = \frac{\pi d^2}{4} H = \frac{3,14 \cdot (0,003)^2}{4} \cdot 0,005 = 35,325 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

Cạnh khối lập phương bao quanh hạt xúc tác được lấy bằng đường kính tương đương của hạt hình trụ.

$$d_{Td} = \sqrt[3]{\frac{6V_h}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6.35,325.10^{-9}}{3,14}} = 4,0716 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Do vậy độ xốp của lớp xúc tác là:

$$\lambda = \frac{35,325.10^{-9}}{V_1} = \frac{35,325.10^{-9}}{d_{Td}^3} = \frac{35,325.10^{-9}}{(4,0716.10^{-3})^3} = 0,5233$$

* Tốc độ lọc xuyên tâm của hỗn hợp khí qua mặt cắt hẹp nhất tại lưới của ống. $\omega = \frac{V_C}{F_C}$

trong đó: V_C thể tích khí qua tiết diện tự do của thiết bị, m^3/s .

F_C diện tích của lưới ở ống, m^2

Để tính V_C ta sử dụng công thức sau:

$$V_C = \frac{22,4.G.T_{Tb3}.0,1.10^6.Z}{3600M_{tb}.273.\pi_{Tb3}}$$

Trong đó: G lượng hỗn hợp khí trong thiết bị, kg/h

T_{Tb3} nhiệt độ trung bình trong thiết bị, K

$Z = 1$ là hệ số nén khí có lượng H_2 rất lớn

M_{Tb} khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp khí trong lò phản ứng.

π_{Tb3} áp suất trung bình của thiết bị, Pa

Nhiệt độ trung bình trong thiết bị là:

$$T_{Tb3} = \frac{T_{V3} + T_{V3}}{2} = \frac{790 + 783}{2} = 786,5 \text{ K}$$

Áp suất trung bình trong thiết bị lấy bằng:

$$\pi_{Tb1} = \frac{\pi_3 + \pi_3 - \Delta\pi_{x3}}{2} = \frac{3322722,369 + 3322722,369 - 0,0263.10^6}{2} = 3309572,369 \text{ Pa}$$

Do vậy: $V_C = \frac{22.4.19303.0904.786,5.0,1.10^6.1}{3600.14,3271.273.3309572,369} = 7,2978 \text{ m}^3/s$

Bề mặt của lưới ống được xác định theo công thức:

$$F_C = \pi \cdot D_C \cdot H_C$$

Trong đó: D_C đường kính lưới ở ống, m

H_C chiều cao lưới, m

Nếu lấy đường kính thiết bị $D_{PL} = 3,8\text{m}$, đường kính lưới $0,5\text{m}$ thì chiều cao lưới tính theo công thức:

$$H_C = H_{XT} - 0,4$$

trong đó: H_{XT} chiều cao lớp xúc tác ở trang thiết bị, m chiều cao lớp xúc tác trong thùng đục lỗ được xác định theo công thức.

$$H_{XT} = \frac{V_{XT3}}{F}$$

trong đó: $V_{XT3} = 63,1294 \text{ m}^3$

F - là tiết diện của vòng giữa thùng, m^2

$$F = 3,14 \left[\frac{(D_{PL} - 2\delta - 2.0,02)^2 - D_C^2}{4} \right]$$

$$= \frac{3,14[(3,8 - 2.0,04 - 2.0,02)^2 - (0,5)^2]}{4} = 10,4345 \text{ m}^2$$

Khi đó: $H_{XT} = \frac{63,1294}{10,4345} = 6,05 \text{ m}$

$$H_C = 6,05 - 0,4 = 5,65 \text{ m}$$

$$\text{Do vậy: } F_C = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 5,65 = 8,8705 \text{ m}^2$$

$$\text{Tốc độ lọc } \omega = \frac{7,2978}{8,8705} = 0,8227 \text{ m/s}$$

* Khối lượng riêng của hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị : $\rho_{hh} = \sum \rho_i \cdot y'_i$

ρ_i khối lượng riêng các cấu tử trong hỗn hợp khí, kg/m^3

y'_i hàm lượng cấu tử i trong hỗn hợp khí

Khối lượng riêng của các cấu tử trong hỗn hợp khí tại nhiệt độ

trung bình $T_{Tb3} = 791,5 \text{ K}$ xác định theo công thức: $\rho_i = \frac{M_i \cdot \pi_{Tbi} \cdot 273}{22,4 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot T_{Tb3}}$

trong đó: M_i khối lượng phân tử trung bình của cấu tử.

Bảng 60. Kết quả tính khối lượng riêng các cấu tử.

| Cấu tử | Hàm lượng phần mol | Khối lượng riêng ρ_i (kg/m^3) | ρ_i, y'_i (kg/m^3) |
|---------------|-----------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 0,0414 | 57,70 | 2,3888 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0314 | 62,00 | 1,9468 |
| H_2 | 0,9272 | 3,73 | 3,4585 |

| | | | |
|---------------|---|---|--------|
| C_nH_{2n+2} | | | |
| Tổng | 1 | - | 7,7941 |

* Độ nhớt động học của hỗn hợp khí tính theo công thức Manna:

$$V_{hh} = \frac{1}{y'_1 / V_1 + y'_2 / V_2 + \dots + y'_n / V_n}$$

trong đó: y'_1, y'_2, \dots, y'_n là hàm lượng của cấu tử ở trong hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị, phần mol.

V_1, V_2, \dots, V_n là độ nhớt động học của các cấu tử ở nhiệt độ trung bình trong thiết bị phản ứng, m^2/s .

Độ nhớt động học của $H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}$ tại nhiệt độ trung bình $T_{Tb3} = 786,5 K$.

Bảng 61. Độ nhớt động học của khí tuần hoàn.

| Cấu tử | Phần mol, y'_1 | Độ nhớt động học tại $736,5K (10^{-6}m^2/s)$ | $\frac{y'_i}{V_i 10^6}$ |
|---------------|------------------|----------------------------------------------|-------------------------|
| H_2 | 0,7839 | 522,90 | 0,0015 |
| CH_4 | 0,0385 | 88,83 | 0,0004 |
| C_2H_6 | 0,0468 | 45,32 | 0,00103 |
| C_3H_8 | 0,0303 | 27,53 | 0,0011 |
| C_4H_{10} | 0,0138 | 19,73 | 0,0007 |
| C_5H_{12} | 0,0138 | 15,22 | 0,0009 |
| C_nH_{2n-6} | 0,0414 | 0,277 | 0,1495 |
| C_nH_{2n+2} | 0,0314 | 0,258 | 0,1217 |
| Tổng | 1 | | 0,27683 |

Độ nhớt động học của hỗn hợp khí theo phương trình Manna sẽ là:

$$V_{hh} = \frac{1}{0,27683 \cdot 10^6} = 3,6123 \cdot 10^{-6} m^2 / s$$

Thế giá trị đã biết là phương trình tổn thất áp suất ta có:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \Pi_{x,3}}{H_3} &= \frac{255(1 - 0,5233)^{1,35}}{(0,5233)^{0,29}} \cdot \frac{(0,8227)^2 \cdot 7,7941}{4,0716 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{3,6123 \cdot 10^{-6}}{4,0716 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8227} \right)^{0,35} \\ &= 13437,6258 Pa/m \end{aligned}$$

Chiều dày lớp xúc tác ở trong thùng

$$H_3 = \frac{D_{PL} - 2\delta - 2.0,02 - D_C}{2}$$

Trong đó $\delta = 0,04$ m bề dày thân thiết bị

$$H_2 = \frac{3,8 - 2.0,04 - 2.0,02 - 0,5}{2} = 1,59 \text{ m}$$

Tổn thất áp suất ở lớp xúc tác là:

$$\Delta\Pi_{x,3} = 13437,6258 \cdot 1,59 = 21365,8251 \text{ Pa}$$

Đại lượng tìm được $\Delta\Pi_{x,3} = 21365,8251$ Pa nhỏ hơn giới hạn tổn thất áp suất $\Delta\Pi_{x,2} = 26300$ Pa, nếu giá trị tìm được của $\Delta\Pi_{x,3}$ lại lớn hơn giá trị giới hạn tổn thất cho phép phải giảm chiều dày của lớp xúc tác chiều cao tổng cộng của thiết bị phản ứng là:

$$\begin{aligned} H_{n3} &= H_{xt} + 0,2 + 2D_{PL} + 0,225 + 0,425 \\ &= 6,05 + 0,2 + 2 \cdot 3,8 + 0,225 + 0,425 = 14,5 \text{ m} \end{aligned}$$

Bảng 62. Bảng tổng kết kích thước.

| Lò | Đường kính ,m | Chiều cao, m |
|----|---------------|--------------|
| 1 | 2,4 | 9,7 |
| 2 | 3,0 | 11,9 |
| 3 | 3,8 | 14,5 |

CHƯƠNG IV. AN TOÀN LAO ĐỘNG VÀ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

I. TỔNG QUÁT.

Trong quá trình sản xuất các nhà máy hóa chất nói chung và nhà máy lọc dầu nói riêng thì vấn đề an toàn lao động bảo vệ môi trường là hết sức quan trọng nhằm cải thiện điều kiện làm việc của công nhân, đảm bảo sức khỏe, an toàn cho công nhân trong nhà máy. Để đảm bảo an toàn lao động ta cần phải nắm vững được các nguyên nhân gây ra tai nạn. Nhưng đối với nhà máy chế biến xăng dầu thì cần quan tâm nhất là an toàn về cháy nổ. Ngoài ra, còn có những nguyên nhân gây ra tai nạn khác. Có thể chia những nguyên nhân tai nạn thành 3 nhóm.

1. Nguyên nhân do kỹ thuật.

Nguyên nhân này phụ thuộc vào tình trạng thiết bị, đường ống, nơi làm việc của phân xưởng:

- Sự hư hỏng các máy móc chính và các dụng cụ phụ tùng.
- Sự rò rỉ các đường ống.
- Các kết cấu thiết bị, dụng cụ, phụ tùng không hoàn chỉnh.
- Không đảm bảo các khoảng cách an toàn giữa các máy móc, thiết bị.
- Thiếu rào chắn, ngăn che.
- Hệ thống điện chưa tốt.

2. Nguyên nhân do tổ chức.

Nguyên nhân này phụ thuộc vào việc tổ chức hoặc giao nhận công việc không đúng quy định bao gồm:

- Vi phạm quy tắc quy trình kỹ thuật .
- Tổ chức lao động, chỗ làm việc không đúng yêu cầu.
- Giám sát kỹ thuật không đúng ngành nghề chuyên môn.
- Vi phạm chế độ làm việc.
- Người lao động chưa nắm vững được điều lệ, quy tắc an toàn trong lao động.

3. Nguyên nhân do vệ sinh.

- Môi trường không khí ô nhiễm.
- Điều kiện khí hậu trong quá trình sản xuất không thích nghi.
- Tiếng ồn và rung động trong sản xuất không được đảm bảo.
- Phòng chống nhiễm độc trong sản xuất chưa đạt yêu cầu.
- Công tác chiếu sáng và thông gió chưa được tốt.
- Phương tiện bảo vệ cá nhân chưa cao.

II. NHỮNG YÊU CẦU VỀ PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ.

Như chúng ta đã biết nguyên liệu và sản phẩm của quá trình reforming đều bị dễ cháy nổ, vì vậy, phòng chống cháy, nổ là vấn đề cấp bách của mỗi người làm việc trong phân xưởng.

1. Phòng chống cháy.

Phòng cháy là khâu quan trọng nhất trong công tác phòng cháy chữa cháy vì khi đám cháy đã xảy ra thì biện pháp chống cháy có hiệu quả như thế nào thì

thiệt hại to lớn và kéo dài. Trên cơ sở phân tích được các nguyên nhân và điều kiện gây cháy có thể chủ động đề ra các biện pháp phòng ngừa thích hợp. Bao gồm các biện pháp sau :

- Không để xảy ra cháy hoặc ngăn chặn kịp thời không cho đám cháy phát triển .
- Thay thế các khâu sản xuất nguy hiểm bằng những khâu ít nguy hiểm hơn hoặc tiến hành cơ khí hoá tự động hoá .
- Thiết bị phải đảm bảo kín. Tại chỗ nối, tháo nút, nạp vào của thiết bị cần phải kín để hạn chế thoát hơi .
- Cách ly hoặc đặt các thiết bị hay công đoạn dễ cháy nổ ra một khu vực xa các thiết bị, công đoạn khác .Đặt chúng ở những nơi thoáng gió hoặc đặt hẳn ra ngoài trời .
- Loại trừ khả năng phát sinh ra môi lửa tại những chỗ sản xuất có liên quan đến chỗ dễ cháy, nổ .Tránh mọi khả năng tạo ra nồng độ nổ nguy hiểm của chất cháy trong các thiết bị, ống dẫn khí hay trong hệ thống thông gió .
- Giảm tới mức thấp nhất lượng chất cháy, nổ trong khu vực sản xuất .
- Thiết kế lắp đặt các hệ thống thiết bị chống cháy lan truyền .
- Xử lý bằng sơn chống cháy, vật liệu không bị cháy .
- Trang bị hệ thống báo cháy, chữa cháy tự động .

2. Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy .

Để ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy trong môi trường cháy phải tuân theo những quy tắc về :

- Nồng độ cho phép của những chất gây cháy ở dạng khí lơ lửng trong không khí. Nói cách khác là phải tiến hành ngoài giới hạn cháy nổ của hỗn hợp hydrocacbon với không khí và oxy. Sau đây là giới hạn cháy nổ của một số hydrocacbon với không khí và oxy:

Bảng 63. Giới hạn cháy nổ của một số hydrocacbon với không khí và oxy .

| Hydrocacbon | Với không khí | | Với oxy | |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Giới hạn dưới [% TT] | Giới hạn trên [% TT] | Giới hạn dưới [% TT] | Giới hạn trên [% TT] |
| CH ₄ | 5,3 | 14 | 5,1 | 61 |

| | | | | |
|----------------|-----|------|-----|----|
| C_2H_6 | 3 | 12,5 | 3 | 66 |
| C_3H_8 | 2,2 | 9,5 | 2,3 | 55 |
| n- C_4H_{10} | 1,9 | 8,5 | 1,8 | 49 |
| n- C_5H_{12} | 1,5 | 7,8 | 1,8 | 49 |
| C_6H_6 | 1,4 | 7,1 | 2,6 | 30 |

- Nồng độ cần thiết của các chất giảm độ nhạy trong chất cháy ở dạng khí hoặc hơi lỏng .
- Tính dễ cháy của các chất, vật liệu, thiết bị và kết cấu .

3. Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn cháy .

- Tuân theo những quy định về sử dụng, vận hành và bảo vệ máy móc, thiết bị cũng như vật liệu và các sản phẩm khác có thể là nguồn cháy trong môi trường cháy .
- Sử dụng thiết bị điện phù hợp với loại gian phòng, sử dụng điện và các thiết bị điện bên ngoài phù hợp với nhóm và hạng của các hỗn hợp nguy hiểm cháy nổ .
- Áp dụng quy trình công nghệ và sử dụng thiết bị bảo đảm không phát sinh tia lửa điện.
- Có biện pháp chống sét cho nhà xưởng, thiết bị .
- Quy trình nhiệt độ đun nóng cho phép lớn nhất của bề mặt thiết bị, sản phẩm vật liệu tiếp xúc môi trường cháy.
- Sử dụng những thiết bị không phát sinh ra tia lửa điện khi làm việc với chức năng chất dễ cháy nổ.
- Loại trừ những điều kiện có thể dẫn đến tự cháy do nhiệt độ, do chất xúc tác hoá học và do vi sinh vật với các vật liệu và kết cấu của cơ sở sản xuất .

III. NHỮNG BIỆN PHÁP CHỐNG CHÁY NỔ.

Những biện pháp an toàn cháy nổ cần thực hiện những biện pháp sau đây :

- Trước khi giao việc phải tổ chức cho công nhân và những người liên quan học tập về công tác an toàn cháy nổ. đối với những môi trường làm

việc liên tục đặt biệt nguy hiểm về cháy nổ thì cán bộ công nhân cần được cấp giấy chứng nhận và định kỳ kiểm tra lại .

- Mỗi phân xưởng, xí nghiệp cần phải xây dựng các tiêu chuẩn quy phạm, nội quy an toàn và chữa cháy thích hợp .
- Mỗi phân xưởng, xí nghiệp thực hiện các quy định về phòng cháy, chữa cháy và bảo quản các phương tiện phòng, chữa cháy .
- Trong thiết bị phương tiện và chữa cháy, sắp xếp cho cán bộ công nhân có thời gian tập dượt .
- Xây dựng các phương án chữa cháy với các nguồn gây cháy.
- Với các nguồn gây cháy phải được thực hiện bằng các biện pháp sau đây :

+ Cơ khí hóa, tự động hóa các quá trình công nghệ có liên quan đến sử dụng vận chuyển những chất dễ cháy

+Đặt biệt các thiết bị sản xuất, bao bì kín cho những chất dễ cháy nổ

+Sử dụng những ngăn, khoan , buồng cách ly cho những quá trình dễ cháy nổ

IV. NHỮNG CHẤT ĐỘC HẠI CÓ TRONG QUÁ TRÌNH REFORMING VÀ CÁCH PHÒNG CHỐNG .

Trong quá trình reforming xúc tác có các chất độc hại đối với con người và đối với môi trường như xăng, các sản phẩm lỏng, các sản phẩm khí, và các xúc tác của các quá trình cũng là chất có hại .

- Xăng là một chất có độ bay hơi cao, vì vậy các bồn bể chứa không nên sử dụng hết thể tích chứa . Bồn bể chứa và các đường ống phải tuyệt đối kín để tránh xảy ra việc phát tán xăng ra ngoài môi trường, gây nên hiện tượng không khí bị nhiễm xăng, và có thể gây nên hiện tượng mất an toàn. Vì vậy khu vực sản xuất phải tuyệt đối an toàn, công nhân làm việc phải được trang bị đầy đủ các trang thiết bị bảo hộ lao động.
- Các sản phẩm lỏng của quá trình là LPG, và các sản phẩm khí như C₁,C₂ là những chất dễ bay hơi dễ bắt lửa gây nên các hiện tượng cháy nổ an toàn. Vì vậy các sản phẩm này phải được tồn chứa trong các bồn chứa kín, tránh

hiện tượng rò rỉ. Các bồn chứa của các sản phẩm nên đặt ở những nơi thoáng mát, nhiều cây cối để hạn chế sự bốc hơi của sản phẩm. Ngoài ra, xung quanh các bồn chứa này ta phải bố trí các thiết bị để phát hiện các sự cố rò rỉ và các biện pháp xử lý kịp thời.

- Xúc tác của các quá trình reforming cũng là chất có hại cho con người và môi trường do đó phải hạn chế tối đa sự rơi vãi của xúc tác trong quá trình sản xuất cũng như trong quá trình tái sinh xúc tác ra môi trường, làm ảnh hưởng đến sức khỏe của công nhân lao động. Khi xúc tác mất hết hoạt tính, không còn sử dụng được nữa phải xử lý cẩn thận trước khi thải ra môi trường.
- Các bồn chứa sản phẩm và nguyên liệu phải được sơn màu trắng để hạn chế tối đa sự hấp thụ nhiệt gây nên hiện tượng bay hơi của sản phẩm và nguyên liệu hoặc có thể thiết kế các bể chứa ngầm để hạn chế sự bay hơi.
- Trong quá trình sản xuất và nhập nguyên liệu thì phải thật chú ý tới các đường ống dẫn để tránh rò rỉ ra môi trường.
- Ngoài ra trong quá trình reforming còn có một số chất độc hại khác như SO_2 , Cl_2 ta có thể trung hòa chúng bằng NaOH trước khi thải ra môi trường.

V. YÊU CẦU ĐỐI VỚI BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG.

Bầu không khí bao bọc hành tinh của chúng ta là môi trường mà thiếu nó không thể tồn tại được. Chính vì thế trong quá trình sản xuất của các nhà máy, chúng ta luôn để ý đến vấn đề khí thải ra môi trường, và tìm cách xử lý cho phù hợp.

Như đối với phân xưởng sản xuất reforming xúc tác thì ta dùng phương pháp đốt cháy có xúc tác để tạo thành CO_2 và H_2O .

VI. BẢO VỆ NGUỒN NƯỚC

Những nguyên nhân ô nhiễm nguồn nước là nhà máy hoá dầu, đường, sữa, xi măng ... Như vậy nguồn nước rất bị ô nhiễm do tác động của con người, cho nên nhiệm vụ của chúng ta phải bảo vệ nguồn nước sạch.

Đặc tính và thành phần của nước thải ở các nhà máy công nghiệp rất khác nhau, do đó các phương pháp làm sạch nước thải, nồng độ của chất bẩn và khả năng hoà tan của nó .

Trong thực tế, người ta sử dụng 5 phương pháp làm sạch nước thải công nghiệp: phương pháp cơ khí, phương pháp hoá lý, phương pháp hoá học, phương pháp sinh học và phương pháp nhiệt. Nhưng đối với phân xưởng sản xuất reforming xúc tác, người ta dùng phương pháp làm sạch nhờ nhiệt độ .

Nguyên lý của phương pháp là đun nóng nước thải, cặn bã sẽ rơi xuống lưới, còn nước (hơi) được làm sạch sẽ theo đường ống ở phía trên để thoát ra ngoài .

VII. CHỐNG HAO HỤT DO BAY HƠI TRONG HỆ THỐNG BỒN BỂ CHỨA.

Hao hụt trong xăng dầu nguyên nhân là do bay hơi, quá trình bay hơi này nó phụ thuộc vào bản chất của xăng.

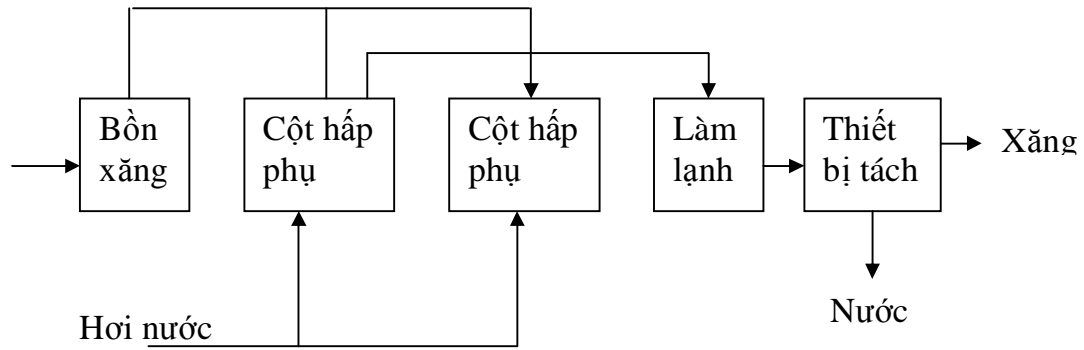
Phụ thuộc nhiệt độ, áp suất, bề mặt bay hơi. Chính vì thế về mặt công nghệ là phải tối ưu hóa, về mặt kỹ thuật là phải giảm nhiệt độ.

❖ Về mặt nhiệt độ.

- Xây bể dưới đất.
- Sơn màu trắng để tránh bức xạ nhiệt.
- Dùng mái che.
- Tưới nước để làm mát liên tục.
- Làm vật liệu bằng chất dẻo, vật liệu composite chịu được môi trường nhiệt, không bị ăn mòn điện hóa.
- Làm bể trong hang động.

❖ Về mặt áp suất.

- Dùng van thở để tăng áp suất bề mặt.
- Dùng các bình thông nhau, nối các hệ thống bể với nhau.
- Dùng mái phao không cho nguyên liệu bay hơi nhưng nhược điểm là chi phí ban đầu cao phương pháp này rất hiệu quả.
- Phương pháp thu hồi bằng cách hấp phụ dùng than hoạt tính làm chất hấp phụ.



Nguyên tắc của quá trình .

Cột hấp phụ (1) bão hòa thì chuyển sang cột (2) khu vực bão hòa đưa hơi nước vào để nhả hấp phụ , hơi xăng đi qua cho vào hệ thống làm lạnh .

Nguyên tắc này hiệu quả cao nhưng đầu tư về thiết kế lớn, giảm hao hụt, giảm ô nhiễm môi trường .

CHƯƠNG V. THIẾT KẾ XÂY DỰNG

I. CHỌN CÁC ĐỊA ĐIỂM XÂY DỰNG.

1. Các cơ sở để xác định địa điểm xây dựng.

Phân xưởng reforming xúc tác là một phần của nhà máy lọc dầu, do vậy việc lựa chọn địa điểm xây dựng nhà máy là khá quan trọng, bước đầu của việc thiết kế. Đó là một công việc khó khăn và phức tạp, chính vì thế mà

những nhà thiết kế phải tìm hiểu và kết hợp những số liệu, thông số kỹ thuật của nhiều ngành, nhiều lĩnh vực khác nhau như : địa chất, thủy văn, kinh tế, công nghệ, xây dựng. Quá trình xây dựng một nhà máy có liên quan đến chiến lược phát triển kinh tế của vùng, của quốc gia. Chính vì vậy mà việc lựa chọn địa điểm xây dựng cần được xem xét kỹ lưỡng.

Chọn địa điểm để xây dựng là rất quan trọng.

Để chọn một địa điểm nào đó, trước hết người ta phải tiến hành quá trình thu nhập và xử lý các số liệu về tất cả các mặt như : tài nguyên khoáng vật, đất đai, dân số, nguồn nguyên liệu, nhiên liệu liên quan khu vực đó. Bên cạnh đó địa điểm chọn phải thoả mãn yêu cầu sau:

a. Về qui hoạch.

Địa điểm xây dựng được lựa chọn phải phù hợp với qui hoạch lãnh thổ, qui hoạch vùng, qui hoạch cụm kinh tế công nghiệp đã được cấp có thẩm quyền phê duyệt. Tạo điều kiện phát huy tối đa công suất của nhà máy với nhà máy với nhà máy lân cận.

b. Về điều kiện tổ chức sản xuất.

Địa điểm lựa chọn xây dựng phải thoả mãn điều kiện sau:

Phải gần với nguồn cung cấp nguyên liệu và gần nơi tiêu thụ sản phẩm nhà máy. Gần các nguồn cung cấp năng lượng, nhiên liệu như : điện, nước ... như vậy sẽ giảm tối đa các chi phí cho vận chuyển, hạ giá thành sản phẩm góp phần thúc đẩy sự phát triển của nhà máy.

c. Về điều kiện hạ tầng kỹ thuật.

Địa điểm xây dựng, phải đảm bảo được sự hoạt động liên tục của nhà máy do vậy cần chú ý các yếu tố sau:

- Phù hợp và tận dụng tối đa hệ thống giao thông quốc gia bao gồm đường bộ, đường sắt, đường sông, đường biển kể cả đường hàng không.
- Phù hợp và tận dụng tối đa hệ thống mạng lưới cung cấp điện, thông tin liên lạc và các mạng lưới kỹ thuật khác.

d. Về điều kiện xây lắp và vận hành nhà máy.

Địa điểm xây dựng được chọn cần lưu ý các điều kiện sau :

- Khả năng cung cấp vật liệu, vật tư xây dựng phải thuận lợi.

- Khả năng cung ứng công nhân trong quá trình xây dựng nhà máy cũng như vận hành nhà máy sau này.

c. Về điều kiện chính trị xã hội.

Địa điểm lựa chọn phải thuộc vùng có điều kiện chính trị, xã hội ổn định.

2. Đặc điểm của địa điểm xây dựng.

Địa điểm xây dựng nhà máy trong phạm vi cuốn đồ án này là khu vực Dung Quất (Quảng Ngãi).

Đặc điểm khu vực Quảng Ngãi.

a. Về kinh tế và dân cư.

- Quảng Ngãi là khu vực miền trung nước ta. Nền kinh tế nhìn chung chưa phát triển, các ngành dịch vụ, thương mại chưa mạnh.
- Trình độ dân trí chưa đồng đều.

b. Đặc điểm về khí hậu.

Một năm thường có hai mùa là mùa mưa và mùa khô. Khí hậu nói chung không ôn hoà. Quanh năm nắng nóng, nhiệt độ khá cao thường vào khoảng trên 30°C.

c. Đặc điểm địa hình.

Quảng Ngãi có địa hình không bằng phẳng, phía tây là dãy trường sơn, phía đông giáp biển. Tuy nhiên khu vực Quảng Ngãi phải phù hợp với yêu cầu độ dốc $i < 1\%$ và không nằm trên các mỏ, có độ chịu nén tốt.

Qua các đặc điểm trên thì người ta nhận thấy đặc điểm được chọn có những ưu và nhược điểm sau.

❖ Ưu điểm.

- Quảng Ngãi nói chung và Dung Quất nói riêng nằm trong vùng trọng điểm phát triển kinh tế của chính phủ với dự án phát triển khu công nghiệp tập trung và công nghệ cao.

- Phía bắc giáp Đà Nẵng là một thành phố công nghiệp và có tốc độ phát triển nhanh chóng, như vậy sẽ có những thuận lợi nhất định trong xây dựng cũng như vận hành.

- Có sân bay Chu Lai, cảng Dung Quất cùng với hệ thống đường bộ xuyên quốc gia đi qua, nên thuận lợi về giao thông.

❖ Nhược điểm.

- Xa nguồn nguyên liệu. Nguyên liệu cho phân xưởng reforming xúc tác chủ yếu là xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô. Tuy nhiên nguồn dầu thô lại khá xa.
- Cơ sở hạ tầng chưa phát triển do đó sẽ gặp nhiều khó khăn khi xây dựng cũng như vận hành nhà máy sau này.
- Khí hậu khắc nghiệt, thường bão lụt.

❖ Kết luận.

Mặc dù có nhiều điểm chưa phù hợp khi chọn Dung Quất để xây dựng nhà máy lọc dầu. Tuy nhiên xét về một cách tổng thể cũng có những thuận lợi

như : nằm trong qui hoạch phát triển khu vực công nghiệp, có cảng, có sân bay. Ngoài ra, còn gần đường sang Lào và Campuchia nên thuận lợi cho việc xuất khẩu sau này.

II. CÁC NGUYÊN TẮC THIẾT KẾ XÂY DỰNG.

Việc xây dựng cần phải tuân theo những nguyên tắc sau:

- Cần bố trí các hạng mục trong dây chuyền một cách thích hợp để đảm bảo các hạng mục đó hoạt động thuận tiện và hợp lý nhất.
- Các hạng cần thiết kế gọn gàng, hợp lý và tiết kiệm diện tích đất.
- Triệt để việc bố trí mặt bằng để tạo điều kiện thuận lợi cho việc tháo dỡ cặn và sản phẩm cũng như tiết kiệm năng lượng.
- Khi thiết kế mặt bằng phải đảm bảo được yêu cầu phát triển mở rộng trong tương lai.
- Các công trình phụ trợ cần phải đặt gần các công trình chính để giảm chi phí vận chuyển.
- Các công trình gây nhiễm bẩn, độc hại nên bố trí riêng biệt xa các công trình chính, cuối hướng gió chủ đạo và nơi ít người qua lại.
- Trạm biến thế điện đặt nơi sử dụng điện nhiều nhất và nơi gần đường nội bộ.
- Đường giao thông nội bộ cần phải bố trí hợp lý thuận tiện đến từ công trình và chiều rộng đủ lớn để xe ô tô có thể vào được.
- Đảm bảo mỹ quan của toàn nhà máy.

III. BỐ TRÍ MẶT BẰNG.

1. Đặc điểm dây chuyền sản xuất.

- Quá trình reforming là một quá trình liên tục.
- Trong quá trình vận hành có thải ra khí độc và nước ô nhiễm.
- Toàn bộ dây chuyền đều lộ thiên.
- Reforming xúc tác hoạt động trong khu vực liên hợp chế biến dầu mỏ như cracking, alkyl hoá...

2. Mặt bằng phân xưởng.

Các hạng mục công trình trong phân xưởng reforming xúc tác được trình bày ở bảng sau:

Bảng 64. Các hạng mục trong phân xưởng reforming xúc tác.

| STT | Tên công trình | Số lượng | Kích thước | | Diện tích(m ²) |
|-----|-------------------------|----------|------------|---------|----------------------------|
| | | | Dài(m) | Rộng(m) | |
| 1 | Khu nhà hành chính | 1 | 36 | 20 | 720 |
| 2 | Nhà xe | 1 | 25 | 12 | 300 |
| 3 | Sân thể thao | 1 | 25 | 16 | 400 |
| 4 | Nhà ăn | 1 | 30 | 12 | 360 |
| 5 | Phòng y tế | 1 | 16 | 10 | 160 |
| 6 | Phòng thay đồ | 1 | 16 | 10 | 160 |
| 7 | Phòng thí nghiệm | 1 | 16 | 10 | 160 |
| 8 | Trạm điện | 1 | 16 | 10 | 160 |
| 9 | Trạm nước | 1 | 16 | 10 | 160 |
| 10 | Phòng điều hành | 1 | 12 | 10 | 120 |
| 11 | Bơm và máy nén | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 12 | Máy nén | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 13 | Lò gia nhiệt | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 14 | Thiết bị trao đổi nhiệt | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 15 | Lò tái sinh | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 16 | Lò phản ứng | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 17 | Tháp tách | 1 | 10 | 10 | 100 |
| 18 | Tháp ổn định | 1 | 10 | 10 | 100 |

| | | | | | |
|----|------------------------|---|----|----|-------------|
| 19 | Xưởng cơ khí | 1 | 12 | 8 | 96 |
| 20 | Phòng bảo vệ | 4 | 5 | 3 | 60 |
| 21 | Bể chứa nguyên liệu | 6 | 20 | 20 | 2400 |
| 22 | Bể chứa reformat | 3 | 14 | 14 | 588 |
| 23 | Bể chứa LPG | 1 | 14 | 14 | 196 |
| 24 | Bể chứa khí nhẹ | 1 | 14 | 14 | 196 |
| 25 | Bể chứa H ₂ | 2 | 14 | 14 | 392 |
| 26 | Phòng cứu hoả | 1 | 16 | 10 | 160 |
| 27 | Trạm xử lý nước thải | 1 | 16 | 10 | 160 |
| | Tổng | | | | 7748 |

Tổng diện tích phân xưởng:

$$F = 30992 \text{ m}^2$$

Chiều dài phân xưởng

Chỉ tiêu kỹ thuật

$$\text{Hệ số xây dựng } K_{sd} = \frac{A + B}{F} \times 100\%$$

$$\text{Mà } S_{sd} = A + B = 7748 \text{ m}^2$$

A diện tích của nhà và công trình (m²)

B diện tích kho bãi lộ thiên (m²)

$$\text{Vậy } K_{sd} = \frac{7748}{30992} \times 100\% = 25\%$$

Hệ số sử dụng

$$K_{xd} = \frac{A + B + C}{F} \times 100\%$$

C diện tích đường bộ, hệ thống thoát nước: C = 12396,8 m²

$$\text{khi đó } K_{xd} = \frac{7748 + 12396,8}{30992} \times 100\% = 65\%$$

$$S_{sd} = 20144,8 \text{ m}^2$$

Dưới đây là sơ đồ bố trí mặt bằng phân xưởng reforming xúc tác.

CHƯƠNG VI. TÍNH TOÁN KINH TẾ

i. MỤC ĐÍCH VÀ Ý NGHĨA HẠCH TOÁN KINH TẾ.

Trong nền kinh tế thị trường ngày nay cũng như theo quy luật phát triển của xã hội thì sự cạnh tranh giữa các doanh nghiệp tham gia sản xuất hàng hoá sẽ ngày càng trở nên gay gắt và quyết liệt. Điều đó đòi hỏi tất cả các doanh nghiệp trước khi hoạt động phải đánh giá được khả năng trụ vững và tiếp tục phát triển của mình, có nghĩa là đưa ra được các chỉ tiêu kinh tế phù hợp với hoạt động hiện tại của doanh nghiệp và đồng thời đảm bảo được phát triển trong tương lai.

Đối với một phân xưởng sản xuất việc tính toán các chỉ tiêu kinh tế có ý nghĩa quan trọng trong tính toán đầu tư xây dựng, trong quá trình hoạt động cũng như khả năng mở rộng quy mô sản xuất này. Tuy nhiên để đánh giá một cách sát thực các chỉ tiêu kinh tế thì phải có được những thông số tối ưu từ một đơn vị sản xuất tương đương với nó. Điều đó là rất khó, vì rằng tại Việt Nam chưa có phân xưởng reforming xúc tác nào hoạt động. Chính vì vậy trong khuôn khổ đề án này chỉ nhằm đưa ra phương hướng hạch toán kinh tế cho phân xưởng reforming xúc tác.

II. CÁC THÔNG SỐ BAN ĐẦU CHO HẠCH TOÁN KINH TẾ.

1. Số ngày làm việc của dây chuyền trong một năm.

Trong một năm sẽ có 20 ngày nghỉ để sửa chữa, bảo dưỡng vì vậy số ngày thực tế hoạt động của dây chuyền sản xuất là 345 ngày.

2. Năng suất của dây chuyền.

Phân xưởng reforming xúc tác hoạt động theo công suất thiết kế là 1000.000 T/ năm.

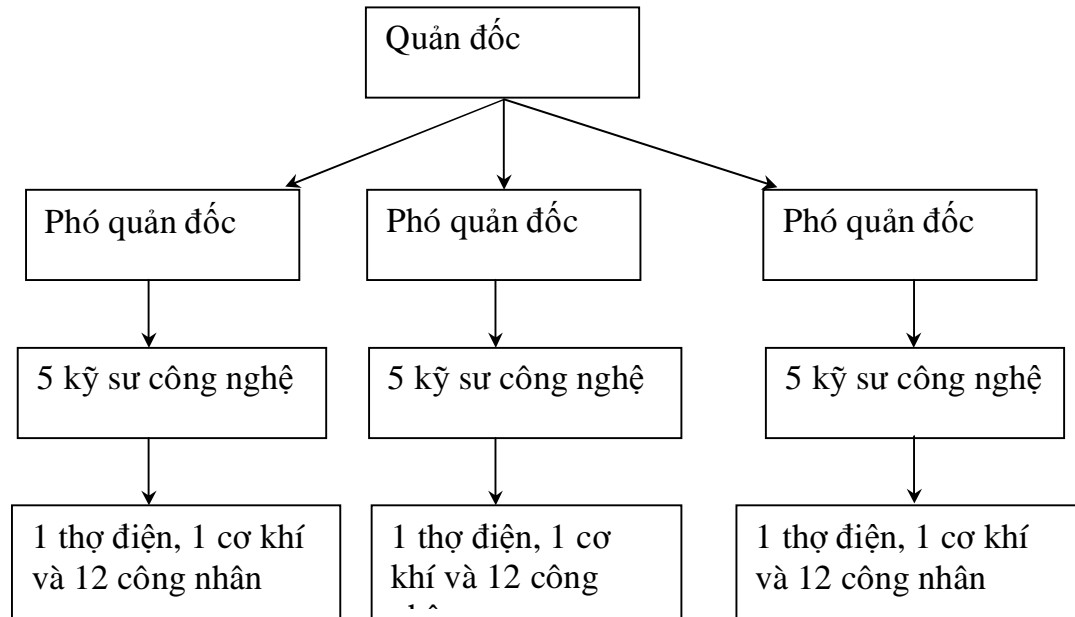
3. Nhân lực và bố trí lực lượng sản xuất.

❖ Phân xưởng sản xuất bao gồm.

- 1 quản đốc.
- 3 phó quản đốc.
- 15 kỹ sư công nghệ.
- 3 thợ điện.

- 3 thợ cơ khí.
- 36 công nhân.

❖ Bố trí nhân lực theo sơ đồ sau:



Tổng nhân lực trong phân xưởng sản xuất là 60 người.

III. XÁC ĐỊNH VỐN ĐẦU TƯ CHO PHÂN XƯỞNG.

1. Vốn đầu tư cố định.

Vốn đầu tư cố định bao gồm.

Vốn đầu tư thiết bị + vốn đầu tư phân xưởng + thuê đất.

a. Vốn đầu tư nhà xưởng.

Theo định mức 4000đ/ tấn nguyên liệu ta có vốn đầu tư nhà xưởng là:

$$4000 \times 1000.000 = 4000.000.000 \text{ đồng}$$

b. Vốn đầu tư thiết bị .

Theo định mức 50.000đ/ tấn nguyên liệu thì vốn tư thiết bị là:

$$50.000 \times 10^6 = 5.10^{10} \text{ đồng}$$

c. Thué đất.

Phân xưởng hoạt động trên khu đất rộng 2 ha với giá thuê là 420.000 đ/ha.năm và thời gian hoạt động của phân xưởng là 40 năm thì tiền phải trả thuê đất là :

$$420.000 \times 2 \times 40 = 336.10^6$$

Vậy vốn đầu tư cố định bằng

$$4.10^9 + 5.10^{10} + 336.10^6 = 5,4336.10^{10} \text{ đồng}$$

2. Vốn đầu tư lưu động.

Nếu số vòng quay bằng 6 và với doanh thu là $1,04.10^{13}$ đồng thì vốn lưu động là.

$$\text{Doanh thu/ số vòng quay} = 1,04.10^{13} / 6 = 1,733333333 .10^{12}$$

3. Vốn đầu tư ban đầu.

Vốn đầu tư ban đầu = vốn đầu tư cố định + vốn đầu tư lưu động

$$5,4336.10^{10} + 1,733333333.10^{12} = 1,787669333.10^{12} \text{ đồng}$$

IV. HẠCH TOÁN CHI PHÍ CHO MỘT ĐƠN VỊ SẢN PHẨM.**1. Tính toán nguyên liệu trực tiếp.****a. Xăng.**

Thành tiền cho cả năm là 944.10^{12} đồng

b. Điện

Với định mức tiêu hao 9,5 kw /tấn và đơn giá 1200đ/ kw thì ta có:

- Thành tiền cho một đơn vị sản phẩm.

$$1200 \times 9,5 = 11400 \text{ đồng/ tấn}$$

- Thành tiền cho cả năm.

$$11400 \times 10^6 = 114.10^8 \text{ đồng}$$

2. Tính cho phí công nhân

- Trả lương bình quân 2.10^6 đồng /người .tháng

- Tổng quỹ lương cho một năm : $2.10^6 \times 60 \times 12 = 144.10^7$

- Trả lương cho một đơn vị sản phẩm: $\frac{144 \cdot 10^7}{10^6} = 1440 \text{ đồng/tấn}$

- Trích 19% theo lương để cho trả bảo hiểm xã hội, y tế, công đoàn.

- Trong một năm : $144.10^7 \times 0,19 = 2736.10^5 \text{ đồng.}$

- Cho một đơn vị sản phẩm: $\frac{2736 \cdot 10^5}{10^6} = 273,6 \text{ đồng/ tấn}$

- Trả phụ cấp độc hại 10% theo lương

- Trong một năm: $144.10^7 \times 0,1 = 144.10^6$

- Cho một đơn vị sản phẩm : $\frac{144 \cdot 10^6}{10^6} = 144 \text{ đồng/ tấn}$

- Trả bồi dưỡng ca 3 là 10% theo lương
- Trong một năm: $144 \cdot 10^7 \times 0,1 = 144 \cdot 10^6$ đồng
- Cho một đơn vị sản phẩm : $\frac{144 \cdot 10^6}{10^6} = 144$ đồng/ tấn

3. Tính chi phí chung cho phân xưởng.

❖ Khấu hao tài sản cố định bao gồm:

Khấu hao vốn thiết bị 12% và khấu hao vốn đầu tư nhà xưởng 5%

- Khấu hao vốn đầu tư thiết bị : $5 \cdot 10^{10} \times 0,12 = 6 \cdot 10^9$ đồng
- Khấu hao vốn đầu tư nhà xưởng : $4 \cdot 10^9 \times 0,05 = 2 \cdot 10^8$ đồng
- Khấu hao tài sản cố định : $6 \cdot 10^9 + 2 \cdot 10^8 = 62 \cdot 10^8$ đồng
- Khấu hao tài sản cố định cho một đơn vị sản phẩm là: $\frac{62 \cdot 10^8}{10^6} = 6200$ đồng

❖ Tổng chi phí khác bao gồm: vật tư dùng chung, chi phí bằng tiền ...chiếm 25% tài sản khấu hao cố định : $62 \cdot 10^8 \times 0,25 = 155 \cdot 10^7$

- Đối với một đơn vị sản phẩm là: $\frac{155 \cdot 10^7}{10^6} = 1550$ đồng/ tấn

❖ Chi phí chung cho phân xưởng = khấu hao tài sản cố định + chi phí khác
 $62 \cdot 10^8 + 155 \cdot 10^7 = 755 \cdot 10^7$ đồng.

4. Chi phí chung cho sản xuất.

Chi phí sản xuất = chi phí trực tiếp + chi phí công nhân + chi phí chung phân xưởng được thể hiện bằng sau:

Bảng 65. Chi phí chung cho sản xuất.

| Khoản mục | Tính cho một đơn vị sản phẩm(đồng) | Tính cho cả năm |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| Chi phí nguyên liệu trực tiếp | | |
| Xăng | 9440000 | $944 \cdot 10^{10}$ |
| Điện | 11400 | $144 \cdot 10^8$ |
| Chi phí cho công nhân | | |
| Lương | 1440 | $144 \cdot 10^7$ |
| Trích 19% | 273,6 | $2736 \cdot 10^5$ |
| 10% độc hại | 144 | $144 \cdot 10^6$ |

| | | |
|--------------------------|-----------|---------------------------|
| 10% ca 3 | 144 | $144 \cdot 10^6$ |
| Chi phí chung phân xưởng | | |
| Khấu hao tài sản cố định | 6200 | $62 \cdot 10^8$ |
| Chi phí khác | 1550 | $155 \cdot 10^7$ |
| Chi phí sản xuất chung | 9461151,6 | $9,4611516 \cdot 10^{12}$ |

5. Chi phí cho doanh nghiệp.

Chi phí cho quản lý doanh nghiệp chiếm 2% cho chi phí sản xuất chung.

- Đối với cả năm : $9,4611516 \cdot 10^{12} \times 0,02 = 1,89223032 \cdot 10^{11}$ đồng
- Đối với một đơn vị sản phẩm: $\frac{1,89223032 \cdot 10^{11}}{10^6} = 189223,032$ đồng/ tấn

6. Chi phí tiêu thụ.

Chi phí tiêu thụ chiếm 2% cho sản xuất chung .

- Đối với cả năm: $9461151600000 \times 0,02 = 1,89223032 \cdot 10^{11}$ đồng
- Đối với một đơn vị sản phẩm: $\frac{1,89223032 \cdot 10^{11}}{10^6} = 189223,032$ đồng/tấn

7. Giá thành toàn bộ.

Giá thành toàn bộ = chi phí sản xuất chung + chi phí tiêu thụ + chi phí quản lý doanh nghiệp

Bảng 66. Bảng giá thành toàn bộ.

| Khoản mục | Tính cho một đơn vị sản phẩm(đồng) | Tính cho cả năm(đồng) |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Chi phí sản xuất chung | 9461151,6 | 9461151600000 |
| Chi phí doanh nghiệp | 189223,032 | $1,89223032 \cdot 10^{11}$ |
| Chi phí tiêu thụ | 189223,032 | $1,89223032 \cdot 10^{11}$ |
| Giá thành toàn bộ | 9839597,664 | $9,839597664 \cdot 10^{12}$ |

III. XÁC ĐỊNH GIÁ BÁN VÀ LỢI NHUẬN.

1. Xác định giá bán.

Đơn giá sản phẩm trên thị trường là 650 USD /tấn tương ứng
10400000 đồng /tấn

2. Lợi nhuận.

a. Doanh thu

$$\text{doanh thu} = \text{đơn giá} \times \text{sản lượng} = 1,04 \cdot 10^7 \times 10^6 = 1,04 \cdot 10^{13} \text{đồng}$$

b. Thuế VAT (10%)

Thuế VAT đầu ra = 10% doanh thu + 10% điện

$$= 1,04 \cdot 10^{12} + 0,1 \times 1,14 \cdot 10^{10} = 1,04114 \cdot 10^{12} \text{đồng}$$

Thuế đầu vào : $0,1 \times 9440 \cdot 10^9 = 944 \cdot 10^9$ đồng

Thuế VAT = thuế VAT đầu ra – thuế VAT đầu vào = $9,714 \cdot 10^{10}$ đồng

c. Thuế vốn.

Thuế vốn = thuế xuất x vốn đầu tư ban đầu

$$= 0,036 \times 1,787669333 \cdot 10^{12} = 6,435609599 \cdot 10^{10} \text{đồng}$$

d. Lợi nhuận.

Lợi nhuận = doanh thu – giá toàn bộ – thuế VAT – thuế vốn

$$1,04 \cdot 10^{13} - 9,839597664 \cdot 10^{12} - 9,714 \cdot 10^{10} - 6,435609599 \cdot 10^{10} = 3,9890624 \cdot 10^{11} \text{đồng}$$

Bảng 67. Lập phương án cho một tấn sản phẩm và tổng sản lượng.

| Khoản mục | Đơn vị | Định mức tiêu hao cho một đơn vị sản phẩm | Đơn giá | Chi phí cho một đơn vị sản phẩm | Chi phí cho toàn bộ sản lượng |
|---------------------------------|--------|-------------------------------------------|---------|---------------------------------|-------------------------------|
| Chi phí nguyên liệu trực tiếp | | | | | |
| Xăng | đồng | 1 | 940000 | 9440000 | $9440 \cdot 10^9$ |
| Điện | kw | 9,5 | 1200 | 11400 | $114 \cdot 10^8$ |
| Chi phí cho công nhân trực tiếp | | | | | |
| Lương | đồng | | | 1446 | $144 \cdot 10^7$ |
| Trích 19% | | | | 243,6 | $2736 \cdot 10^5$ |
| 10% độc hại | | | | 144 | $144 \cdot 10^6$ |
| 10% ca 3 | | | | 144 | $144 \cdot 10^6$ |
| Chi phí chung cho phân xưởng | | | | | |
| Khấu hao tài sản cố định | | | | 6200 | $6200 \cdot 10^6$ |
| Chi phí khác | | | | 1550 | $1550 \cdot 10^6$ |
| Chi phí quản lý doanh nghiệp | | | | 189223,032 | $1,89223032 \cdot 10^{11}$ |

| | | | | | |
|-------------------|--|--|--|--------------------|-----------------------|
| Chi phí tiêu thụ | | | | 189223,032 | $1,89223032.10^{11}$ |
| Giá thành toàn bộ | | | | 9839597,664 | $9,839597664.10^{12}$ |
| Giá thành dự kiến | | | | $1,04.10^7$ | $1,04.10^{13}$ |
| Thuế VAT | | | | $9,714.10^4$ | $9,714.10^{10}$ |
| Thuế vốn | | | | $6,435609599.10^4$ | $6,435609599.10^{10}$ |
| Lợi nhuận | | | | $3,9890624.10^5$ | $3,9890624.10^{11}$ |

VI. XÁC ĐỊNH THỜI GIAN THU HỒI VỐN.

Thời gian thu hồi vốn = vốn đầu tư ban đầu/ (lợi nhuận hàng năm + khấu hao hàng năm)

$$= \frac{1,787669333 \cdot 10^{12}}{3,9890624 \cdot 10^{11} + 7750000000} = 4,39 \approx 4,4 \approx 4 \text{ năm } 4 \text{ tháng}$$

VII. KẾT LUẬN

Với giá trị sản phẩm 650 USD/tấn thì sau 4 năm 4 tháng đã có thể thu hồi được vốn. Điều đó chứng tỏ rằng hoàn toàn có khả năng để đưa phân xưởng reforming xúc tác vào hoạt động.



QUÁ TRÌNH
REFORMING XÚC TÁC
(RC)

Chương I: QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC (RC)

- Giới thiệu Công nghệ Reforming xúc tác trong lọc dầu :

Công nghệ Reforming xúc tác thường dùng nguyên liệu là phân đoạn (của quá trình chưng cất khí quyển hay của các quá trình chế biến thứ cấp khác) có chỉ số octane thấp, không đáp ứng tiêu chuẩn xăng thương phẩm dùng cho các động cơ có tỷ số nén được thiết kế ngày càng cao. Công nghệ Reforming dùng xúc tác đa chức năng: chức hydro-dehydro hóa do kim loại đảm nhiệm (chủ yếu là Pt), được mang trên chất mang acid (thông thường dùng là gamma oxyt nhôm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, để tăng tốc các phản ứng theo cơ chế ion cacboni như isomer hoá, vòng hóa, hydrocracking).

Với sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp xe hơi trong những năm 30, nhu cầu về xăng tăng cao cả về chất lượng lẫn số lượng nên công nghệ reforming xúc tác đã ra đời thay thế cho công nghệ reforming nhiệt.

Công nghệ reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định đầu tiên được áp dụng trong công nghiệp năm 1940 ở Mỹ và khi đó dùng xúc tác molipden $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nhằm thu được xăng có RON bằng 80. Loại xúc tác này rẻ tiền, bền với lưu huỳnh, nhưng hoạt tính không cao nên quá trình reforming phải thực hiện ở chế độ cứng (vận tốc thể tích thấp vào khoảng 0,5h-1, nhiệt độ vận hành cao vào khoảng 3400C). Ở điều kiện này, các phản ứng hydrocracking xảy ra mạnh. Để tăng độ chọn lọc của quá trình phải duy trì áp suất thấp. Nhưng sự giảm áp suất lại thúc đẩy quá trình tạo cốc, do vậy tuổi thọ của xúc tác không dài. Vì thế quá trình này không được tiếp tục phát triển.

Trong thế chiến thứ hai, nhiều nước có hệ thống reforming xúc tác để thu hồi toluene sản xuất thuốc nổ. Trong những năm đầu của chiến tranh, nhu cầu về xăng máy bay, ô tô và toluene giảm đáng kể, sự phát triển reforming xúc tác có phần chững lại, sau đó do sự phát triển của công nghiệp xe hơi với tỷ số nén của động cơ ngày càng cao, nhu cầu về một loại xăng có chất lượng cao trở nên cấp thiết.

Năm 1949, hãng UOP (Mỹ) đưa vào sử dụng công nghệ reforming xúc tác (quá trình Platforming) với chất xúc tác là Pt trên chất mang là Al_2O_3 được clo hoá với hoạt tính xúc tác cao. Quá trình được tiến hành ở áp suất 70 bar, xúc tác được tái sinh trong thời gian vài tháng. Hàm lượng Pt trong xúc tác từ 0,2 - 0,6% m. Do độ acid của Al_2O_3 giảm dần nên cần phải tiến hành clo hoá để tăng độ acid. Quá trình này còn có tên gọi là Semi-Régénératif (SRRC). Có thể nói rằng công nghệ reforming UOP là dấu son khởi điểm cho những thiết bị reorming cùng kiểu ra đời tiếp theo.

Từ 1950 - 1960 có rất nhiều quá trình reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt, chất xúc tác sử dụng là Pt/silice alumine, được gọi là xúc tác một chức kim loại, đã giảm áp suất vận hành của thiết bị xuống còn 30 bar. Mục đích của việc thêm kim loại vào là để tăng hoạt tính cho xúc tác hoặc giảm giá thành xúc tác. Tất cả các quá trình reforming xúc tác trên đây đều sử dụng thiết bị phản ứng với lớp xúc tác cố định nên

nó phải định kỳ dừng làm việc để tái sinh xúc tác bị cốc hoá. Một số quá trình sử dụng reactor có đường van song song để dễ tái sinh xúc tác ở từng reactor riêng biệt mà không cần phải dừng làm việc toàn bộ hệ thống (quá trình Power Former). Xúc tác hai chức kim loại (bimétallique) đã được cải tiến sau năm 1960 có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm, đồng thời giảm áp suất vận hành của thiết bị còn 10 bar.

Đầu những năm 1970, một cải tiến nổi bật của quá trình reforming xúc tác đó là sự ra đời của quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP. Xúc tác bị cốc hoá được tháo ra liên tục khỏi thiết bị phản ứng (reactor) và được đưa quay trở lại thiết bị phản ứng sau khi đã được tái sinh trong thiết bị tái sinh riêng. Quá trình này được gọi là quá trình tái sinh liên tục xúc tác (CCR-Continuous Catalyst Regeneration, RRC-Régénératif). Nhờ khả năng tái sinh liên tục, xúc tác ít bị cốc hoá, và nhờ giảm áp mà hiệu suất thu hydrocarbon thơm và H₂ tăng lên đáng kể.

Năm 1988, UOP tiếp tục giới thiệu quá trình Platforming tái sinh xúc tác liên tục thế hệ thứ hai mà đặc điểm chính là thiết bị Lock Hopper không dùng van, hoạt động ở áp suất cao. Thiết bị thế hệ mới này cho phép phục hồi gần như hoàn toàn hoạt tính xúc tác chỉ hao hụt khoảng 0,02%/m, tăng cường khả năng sản xuất xăng và khí hydro.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp, có thể làm việc ở áp suất 3,5at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR. Các hãng đi đầu trong quá trình này là UOP và IFP, đến năm 1996 UOP đã có 139 nhà máy và IFP có 48 nhà máy CCR.

Sau một thời gian dài phát triển, công nghiệp lọc hoá dầu đã thiết lập công nghệ mới có khả năng reforming chọn lọc khí hóa lỏng và naphtha nhẹ thành các cấu tử có chỉ số octane cao cho phép pha trộn tạo xăng có chất lượng cao và các sản phẩm hydrocarbon thơm. Khí hóa lỏng trở thành một vấn đề lớn của lọc dầu vì khí hóa lỏng đã vượt quá mức tiêu thụ và trở nên khó bán trên thị trường, naphtha nhẹ cũng thừa do số lượng trộn vào xăng có chỉ số octane cao ngày một giảm xuống do có trị số octane quá thấp.

Năm 1997, UOP cho ra đời "New Reforming". Xúc tác sử dụng cho công nghệ mới của UOP là zeolit, xúc tác này có tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hoá. Tính chọn lọc hình học của zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocarbon thơm một vòng. So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình "New Reforming" tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn do đó việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ CCR hay sử dụng lò dự trữ. Hãng BP và UOP tập trung phát triển quá trình Cyclar với nguyên liệu là LPG và ở Arap Xêut đã xây dựng nhà máy "New Reforming" đầu tiên của Chiyoda (Nhật Bản) với năng suất đến 47.000 thùng/ngày. Hãng Chiyoda và Mitsubishi phát triển quá trình Z-former mà xúc tác là zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý tuyệt vời, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất cao với thời gian làm việc suốt cả năm. Với công nghệ này trong phân xưởng có thêm thiết bị phản ứng đoạn nhiệt dự trữ để đốt cốc lắng trên xúc tác khi tái sinh, quá trình tái sinh

đơn giản như quá trình tái sinh gián đoạn. Cũng dùng nguyên liệu là naphtha nhẹ, hãng CRC đã thiết kế quá trình Aromax ở Mỹ, Nhật, Arập Xêút. Tương tự hãng IFP cũng dùng nguyên liệu naphtha nhẹ thiết kế quá trình Aroforming. Hãng Mobil cũng đã đưa ra công nghệ cho quá trình Mz Forming mà nguyên liệu là naphtha nhẹ, naphtha nhiều olefin.

Bảng: Các hãng đi đầu trong quá trình reforming xúc tác.

| Tên quá trình | Hãng thiết kế | Loại Reactor | Loại xúc tác R11-R12 | Tái sinh |
|----------------|---------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|
| PlatFormer | UOP | Xúc tác cố định | Pt=0,375-0,75 | Tái sinh gián đoạn |
| PowerFormer | Exxon | Xúc tác cố định | KX, RO, BO (Pt, Re) RG 400 | Tái sinh gián đoạn |
| IFP Reformer | IFP | Xúc tác cố định | Pt (0,2-0,6) RD.150 (Pt=0,6) | Tái sinh gián đoạn |
| Maona Former | Engelhard | Xúc tác cố định | E.500 | Tái sinh gián đoạn |
| Reni Former | CRC | Xúc tác cố định | F (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| CCR Platformer | UOP | Xúc tác chuyển động | R 16, 20 Pt, Re | Tái sinh liên tục |
| Aromizer | IFP | Xúc tác chuyển động | Pt, Re | Tái sinh liên tục |

Từ đó các nhà lọc dầu nghiên cứu và phát triển một loạt các quá trình chế biến dầu nhằm sản xuất ra xăng có chất lượng cao hơn. Về cơ bản xăng thương phẩm ngày nay được pha trộn từ các sản phẩm của các quá trình sau : xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô, xăng từ cracking nhiệt và cracking xúc tác, xăng reforming xúc tác, xăng từ đồng phân hóa, alkyl hóa, có thể có thêm các hợp phần từ hydocracking, từ polymer hoá .

I.QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

1. Giới thiệu

Ngày nay việc sử dụng các động cơ có hệ số nén cao đòi hỏi chất lượng nhiên liệu, đặc biệt là chỉ số octan cao. Để đáp ứng yêu cầu đó, người ta pha trộn vào xăng các phụ gia hoặc tăng cường các hợp phần hydrocacbon cho chỉ số octan cao.

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

Người ta có xu hướng lựa chọn phương án thứ hai, tăng cường các hợp phần pha chế từ các quá trình chế biến sâu như cracking, reforming, đồng phân hóa... Các hợp phần này cho chỉ số octan cao hơn nhiều so với xăng từ chưng cất trực tiếp, mà lại ít gây ô nhiễm môi trường.

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

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

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

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

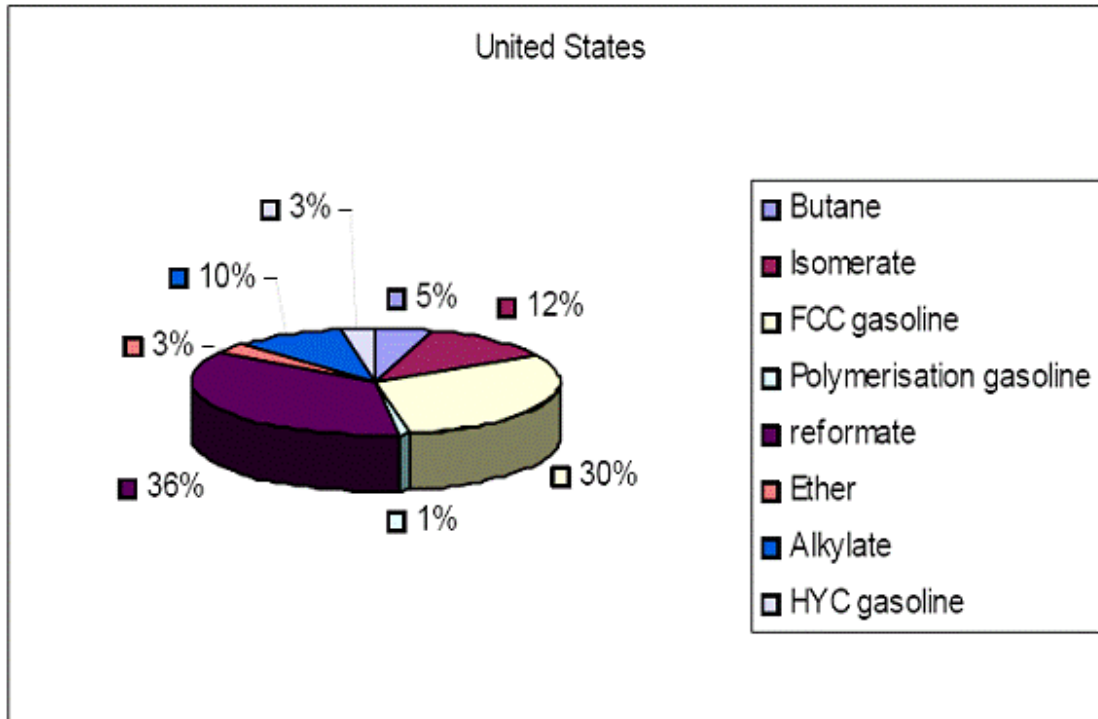
Reforming xúc tác là quá trình lọc dầu nhằm chuyển hóa phân đoạn naphta nặng được chưng cất trực tiếp từ dầu thô hoặc từ một số quá trình chế biến thứ cấp khác như FCC, hidrocracking, visbreaking, có chỉ số octan thấp (RON =30-50) thành hợp phần cơ sở của xăng thương phẩm có chỉ số octan cao (RON =95-104).

Về mặt bản chất hóa học đây là quá trình chuyển hóa các n-parafin và naphten có mặt trong phân đoạn thành các hydrocarbon thơm. Chính các hydrocarbon thơm với chỉ số octan rất cao đã làm cho xăng reforming có chỉ số octan cao đứng hàng đầu trong số các xăng thành phần

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

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

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



Phân bố thành phần xăng thương mại Mỹ

Một số tính chất của reformat :

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

Do vị trí quan trọng của xăng reforming trong thành phần xăng thương phẩm, đặc biệt là xăng chất lượng cao mà hiện nay trong mỗi nhà máy lọc dầu trên thế giới thường có tối thiểu là một phân xưởng reforming xúc tác. Công suất chế biến nằm trong khoảng 40 tấn/giờ đến 150 tấn/giờ. Tổng công suất của các phân xưởng reforming xúc tác trong tất cả các nhà máy lọc dầu ở Pháp lên tới 18 triệu tấn trong một năm.

Ngoài ra, reforming còn cung cấp nguyên liệu BTX cho hoá dầu và cung cấp H₂ cho quá trình xử lý và chuyển hoá bằng H₂ trong nhà máy lọc dầu.

II. Nguyên liệu của quá trình RC:

Mục đích của quá trình RC là chuyển hóa các hydrocarbon paraffin và naphthene có trong phân đoạn xăng thành aromatic có trị số octane cao cho xăng, các hợp chất hydrocarbon thơm (B, T, X) cho tổng hợp hóa dầu và hóa học, ngoài ra còn cho phép nhận được khí hydro kỹ thuật (hàm lượng H₂ đến 85%)

Nguyên liệu và sản phẩm

2.1 Nguyên liệu của quá trình

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

Thành phần: Hỗn hợp hydrocarbon từ C₇ đến C₁₁ (trong trường hợp nhà máy không có phân xưởng isomerisation có thể sử dụng phân đoạn C₅ đến C₁₁)

Tính chất:

- Khoảng chưng cất: 60-180°C
- Tỷ trọng: 0.7-0.8 g/cm³
- Trọng lượng phân tử trung bình: 100-110
- RON: 40-60

Thành phần nhóm:

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

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

- S < 1ppm
- N (hữu cơ) ≤ 1 ppm
- H₂O (và các hợp chất chứa oxy) ≤ 4 ppm
- Kim loại (As, Cu, Pb...) ≤ 15 ppb
- Olefin và các diolefin = 0
- Halogen (F) ≤ 1 ppm
- Metals (Pb, As, Sb, Cu...) < 1ppb

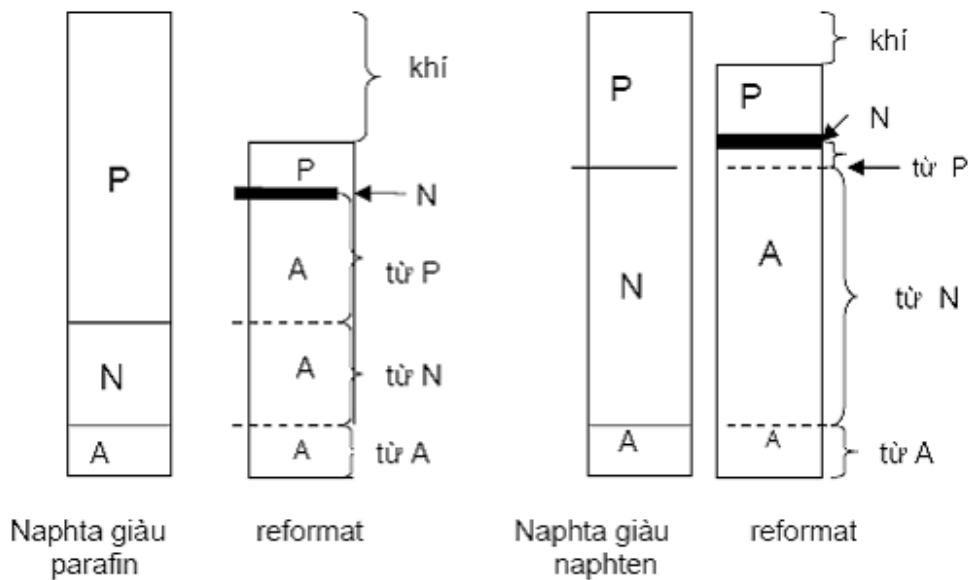
Về nguyên tắc người ta có thể sử dụng phân đoạn naphta từ 60–180°C để tiến hành quá trình reforming. Nhưng ngày nay người ta thường sử dụng các phân đoạn có giới hạn sôi đầu ≥ 80°C để làm nguyên liệu. Giới hạn sôi đầu được thiết lập như vậy nhằm loại bớt các hợp phần C₆ dễ chuyển hóa thành benzen là một hợp chất độc hại, cần tiến tới loại bỏ theo tiêu chuẩn mới về môi trường.

Giới hạn sôi cuối của nguyên liệu thường được chọn trong khoảng 165- 180°C. Giới hạn sôi cuối của nguyên liệu không nên cao quá 180°C vì xăng reforming chứa nhiều hydrocarbon thơm, có nhiệt độ sôi lớn hơn nguyên liệu khoảng 20°C. Mà giới hạn sôi cuối của xăng thành phẩm (chứa từ 40-50% reformat) theo tiêu chuẩn thế giới chỉ cho

phép đến 200–205°C. Ngoài ra nếu điểm sôi cuối của nguyên liệu quá cao sẽ dẫn tới quá trình cốc hóa các hydrocacbon nặng, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Ảnh hưởng chiều dài mạch cacbon (liên quan đến điểm sôi cuối của nguyên liệu) đến chuyển hóa naphten ít thấy rõ vì phản ứng xảy ra nhanh. Đối với parafin, chiều dài mạch càng tăng (trọng lượng phân tử càng cao) thì quá trình dehydro vòng hoá càng thuận lợi. Tuy nhiên mạch cacbon cũng càng dễ gãy hơn do cracking. Phản ứng dehydro hóa naphten thành hợp chất thơm xảy ra dễ dàng, với vận tốc lớn hơn nhiều so với phản ứng dehydro vòng hóa parafin thành hợp chất thơm. Như vậy, nguyên liệu càng giàu parafin càng khó chuyển hóa thành reformat so với nguyên liệu giàu naphten. Có thể mô tả định tính sự

chuyển hóa trên hai phân đoạn như hình sau:



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

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

Hãng UOP (Mỹ) có đưa ra hệ số KUOP có liên quan đến chỉ số $N+2A$ theo công thức sau: $KUOP = 12,6 - (N+2A)/100$. Với mục đích sản xuất BTX cho hóa dầu thì việc lựa chọn nguồn nguyên liệu và giới hạn điểm cắt phân đoạn đóng vai trò quan trọng. Để thu tổng BTX người ta thường chọn phân đoạn 60- 145°C. Nếu chỉ để thu benzen chọn

phân đoạn 65-85°C. Thu toluen chọn phân đoạn 85-120°C. Thu xylen chọn phân đoạn 120-145°C. Thành phần và tính chất của một số nguyên liệu reforming

| | Naphta trung bình từ hydrocracking | Naphta Trung Đông | Naphta giàu parafin (Ả rập) | Naphta giàu naphten (Nigeria) |
|------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| ASDTM D86, °C | | | | |
| IBP | 98 | 81 | 92 | 88 |
| 10% | 115 | 105 | 106 | 107 |
| 30% | 127 | 113 | 115 | 115 |
| 50% | 140 | 119 | 123 | 123 |
| 70% | 157 | 129 | 132 | 132 |
| 90% | 180 | 143 | 147 | 145 |
| FBP | 201 | 166 | 155 | 161 |
| Thành phần, % V | | | | |
| Parafin | 33 | 45 | 66,8 | 29,3 |
| Naphten | 55 | 45 | 21,8 | 61,9 |
| Aromatic | 12 | 10 | 11,4 | 8,8 |
| N+2A | 79 | 65 | 44,6 | 79,6 |
| RON | 62 | 55 | 50 | 66 |
| d ⁴ ₁₅ | 0,775 | 0,754 | 0,716 | 0,779 |

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

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

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

- Trong trường hợp nguyên liệu là các phân đoạn xăng cracking cần thêm giai đoạn xử lý làm no hóa olefin nhằm loại trừ khả năng tạo nhựa.
- Tiếp theo cho nguyên liệu qua cột tách loại H₂S và nước.
- Trong nhiều trường hợp, cần tách phân đoạn xăng nhẹ (đưa vào phân xưởng isomer C₅/C₆) ra khỏi phân đoạn xăng nặng (dùng cho reforming xúc tác).

2.2.Sản phẩm của quá trình RC:

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

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

- Reformat (xăng C₅+) : 80 - 92%
- C₄ : 3 - 11%
- C₃ : 2 - 9%
- Khí nhiên liệu C₁-C₂: 2 - 4%
- Hidro : 1,5 - 3,5 %

Trong đó các sản phẩm quan trọng hơn cả là reformat (xăng C₅+), các hydrocacbon thơm - mà chủ yếu là benzen, toluen, xylen (BTX) và khí hydro kỹ thuật.

a. Sản phẩm xăng reforming xúc tác :

Một số tính chất của xăng (reformat) :

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

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

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

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

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

| | d ⁴ ₁₅ | ASTM D86 | | | | | Thành phần , %V | | | | RON |
|------------------------------|------------------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----------------|----|----|------|-----|
| | | IBP | 10 | 50 | 90 | FBP | P | N | A | N+2A | |
| Nguyên liệu | 0,754 | 81 | 105 | 119 | 143 | 166 | 45 | 45 | 10 | 65 | 55 |
| Sản phẩm C ₅ + | 0,701 | 60 | 93 | 118 | 152 | 185 | 40 | 5 | 55 | 115 | 95 |

Thành phần parafin trong nguyên liệu khá ảnh hưởng đến chất lượng xăng C₅+

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

b. Khí hydro kỹ thuật

Đây là sản phẩm khá quan trọng của quá trình reforming xúc tác. Hàm lượng hydro trong khí chiếm 70 – 90%. Thành phần nguyên liệu, chất xúc tác và điều kiện công nghệ cũng ảnh hưởng đến hàm lượng hydro trong khí. Khí này một phần được sử dụng lại cho quá trình reforming, còn phần lớn được sử dụng cho các quá trình làm sạch bằng hydro (HDS, HDN, HDM...) hoặc các quá trình chuyển hóa có hydro (hydrocracking, hydroisomer hóa). Đây là nguồn thu hydro khá rẻ, hiệu suất cao (thu được khoảng 90 – 120 Nm³/m³ nguyên liệu) và có thể làm sạch tùy mục đích sử dụng. Việc cải tiến công nghệ, xúc tác cho quá trình reforming nhằm làm tăng hiệu suất xăng thì cũng kéo theo sự gia tăng hàm lượng H₂ trong sản phẩm và thúc đẩy thêm sự phát triển các quá trình sử dụng hydro.

c. Khí hoá lỏng LPG

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

d. Sản phẩm hydrocacbon thơm

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

III. Các yếu tố ảnh hưởng:

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

- **Nhiệt độ thiết bị phản ứng**
- **Áp suất thiết bị phản ứng**
- **Tốc độ nạp liệu**
- **Tỉ lệ mol H₂/ nguyên liệu**
- **Chất lượng nguyên liệu**

3.1 Ảnh hưởng nhiệt độ

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

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

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

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

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

3.2 Tốc độ nạp liệu

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

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

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

– Để tăng tốc độ thể tích: tăng lưu lượng liệu nạp sau đó tăng nhiệt độ lò phản ứng.

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

Tốc độ được lựa chọn phụ thuộc vào các điều kiện công nghệ cụ thể: áp suất vận hành, tỉ lệ mol H_2 /nguyên liệu, thành phần nguyên liệu đưa vào và chất lượng reformat mong muốn. Ví dụ công nghệ CCR mới thường chọn $V = 1,5 - 2,5 \text{ h}^{-1}$.

3.3 Áp suất vận hành :

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

Áp suất vận hành đối với một phân xưởng công nghệ cụ thể là giá trị cố định mà người ta lựa chọn trước nhằm thoả mãn chất lượng sản phẩm nhất định. Ngày nay nhờ cải tiến công nghệ (sử dụng công nghệ tái sinh liên tục) và cải tiến xúc tác (tìm được các hệ xúc tác có thể làm việc ở áp suất thấp, cho hiệu suất xăng và RON cao) mà người ta có thể vận hành quá trình ở áp suất thấp nhất mà vẫn đáp ứng yêu cầu về chất lượng sản phẩm, vốn đầu tư và hiệu quả kinh tế.

Công nghệ CCR tiên tiến nhất (platforming, octanizing) sử dụng xúc tác Pt-Sn/ Al_2O_3 cho phép vận hành ở áp suất từ 3-5 atm (trước đây cần vài chục atm).

3.4 Tỉ lệ H_2 / nguyên liệu:

Xác định bằng tỉ lệ giữa lưu lượng (mol/h) hydro tuần hoàn và lưu lượng nguyên liệu nạp (mol/h). Thêm một lượng lớn khí tuần hoàn chứa H₂ (80-90% tỉ) nhằm làm giảm sự lắng đọng của cốc trên bề mặt xúc tác (do tăng quá trình hydro hóa các hợp chất không no trung gian là tiền chất tạo cốc). Tỉ lệ H₂/NL thay đổi trong khoảng rộng (1-10). Giới hạn dưới phụ thuộc lượng H₂ yêu cầu nhỏ nhất nhằm duy trì áp suất riêng phần của H₂ trong hệ thống. Giới hạn trên xác định bởi công suất máy nén, kích thước lò phản ứng và tính kinh tế quá trình. Thay đổi tỉ lệ này ít làm thay đổi chất lượng sản phẩm. Mặt khác với các công nghệ CCR hiện nay áp suất thực hiện chỉ >3 atm, giảm tỉ lệ H₂/NL trong trường hợp này tương đương với việc làm giảm áp suất riêng phần của H₂ nên có tác động thuận lợi đến hiệu suất sản phẩm.

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

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

IV. Xúc tác sử dụng cho quá trình Reforming:

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

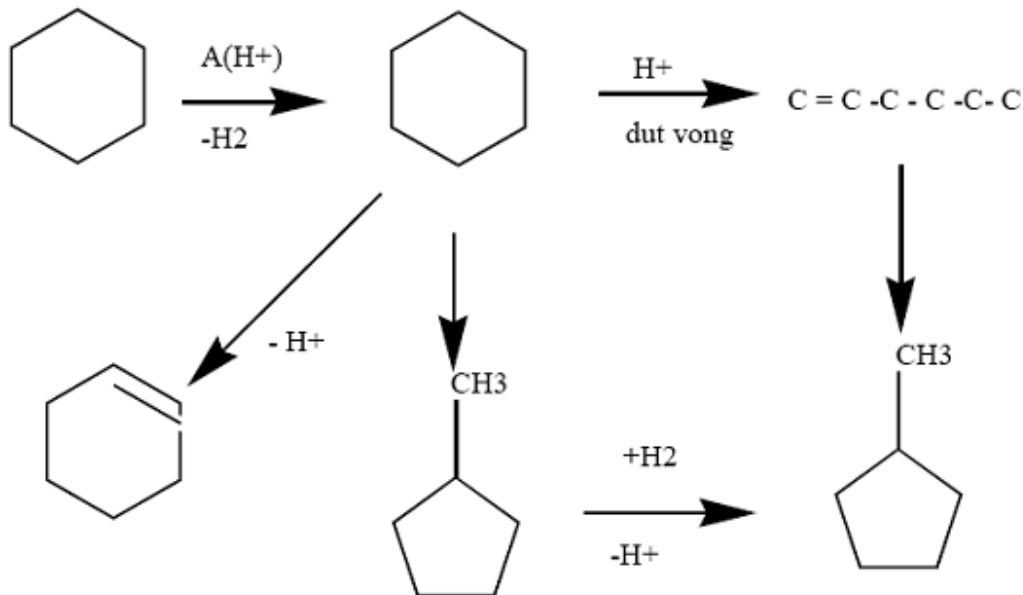
- Chức năng hydro-dehydro hóa được thực hiện bởi các kim loại ở dạng phân tán.
- Chức năng axit nhằm sắp xếp lại các mạch cacbon (đồng phân hóa, đóng vòng ..) được thực hiện bởi oxyt nhôm có bề mặt riêng lớn và được clo hóa để điều chỉnh lực axit thích hợp.

Chức năng kim loại đóng vai trò chính, giúp hình thành các hợp chất hydrocacbon không no và dehydro hoá các naphthen. Cần thiết lập được sự cân bằng giữa hai chức năng để có thể có hoạt tính xúc tác cao và độ lựa chọn tốt. Nếu xúc tác

quá axit sẽ dễ xảy ra cracking làm giảm nhanh hoạt tính xúc tác. Trong công nghiệp người ta luôn kiểm tra hàm lượng Cl- đưa vào để đảm bảo cân bằng trên luôn ổn định.

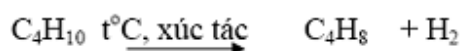
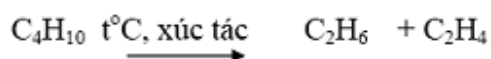
Sơ đồ dưới đây mô tả tổng quát các phản ứng chính xảy ra trong quá trình reforming với sự tham gia của hai loại tâm xúc tác:

Cracking cyclohexan



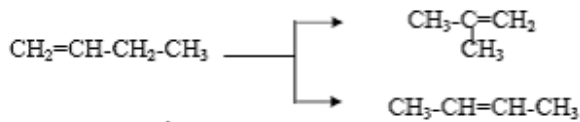
Nghiên cứu các phản ứng dehydro hóa và dehydro đóng vòng hóa các hydrocarbon riêng rẽ như cyclohexan, n-heptan ... người ta thấy việc đưa các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge (còn gọi là các chất xúc tiến) đã làm tăng tốc độ phản ứng dehydro hóa và dehydro vòng hóa (nhất là ở vùng áp suất thấp) của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

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

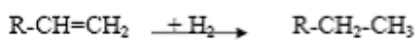


4.1.Ảnh hưởng của kim loại thứ 2 đến quá trình dehydro hóa Cyclohexan

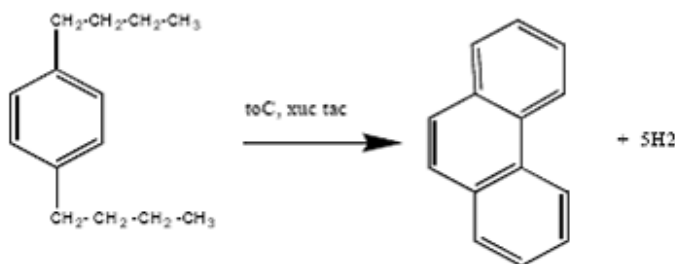
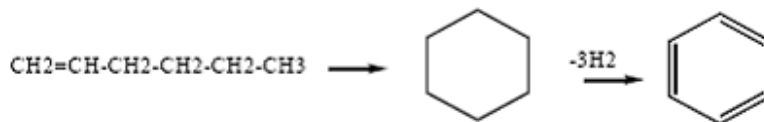
Trong số các hệ xúc tác lưỡng kim, chúng ta thấy hai hệ xúc tác Pt-Sn và Pt-Re tỏ ra ưu việt hơn cả, chúng cho phép làm việc ở áp suất thấp (<10 atm) mà vẫn bảo đảm hoạt tính dehydro hóa và dehydro đóng vòng hóa cao. Riêng hệ xúc tác Pt-Sn hơi đặc biệt, chỉ thể hiện hoạt tính cao ở vùng áp suất thấp.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



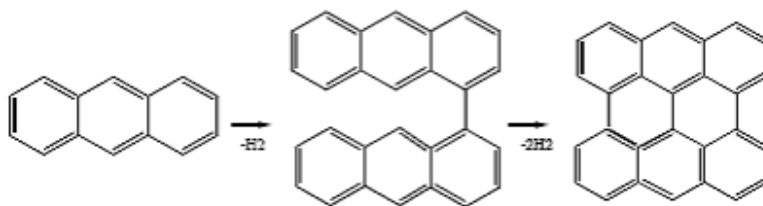
Phản ứng kết hợp Hydro tạo parafin:



Phản ứng khép vòng sau đó có thể bị khử H₂ thành các aromatic:



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



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

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

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

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

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

UOP (Mỹ) Bán tái sinh: R-56, R-62, R-72

Tái sinh liên tục (CCR): R-132, R-134

IFP (Pháp) Bán tái sinh: RG-102, RG-104, RG- 482

CCR: CR- 201

Criterion (Mỹ) Bán tái sinh: PR- 8, PR- 28

CCR: PS- 20, PS- 40

Exxon KX-120, KX-130, KX-190, KX-200

Amoco PHF-5, PRHP-30, PRHP-35, PRHP-50, PRHP-58

Engelhard (Mỹ) RD- 150, E- 501, E- 601

IMP (Mexico) RNA- 1, RNA- 2, RNA- 4, RNA- 4M Liên xô (cũ) АП- 56, АП- 64,
KP-108, KP-110

V. Sự mất hoạt tính xúc tác :

5.1 Ảnh hưởng đầu độc xúc tác

Các chất xúc tác reforming rất nhạy với các tạp chất có trong nguyên liệu và khí tuần hoàn (H₂, N₂). Ảnh hưởng đầu độc có thể là thuận nghịch và không thuận nghịch. Ảnh hưởng thuận nghịch là sau khi chất độc thôi tác dụng, bằng biện pháp xử lý đặc biệt (quá trình tái sinh xúc tác), bề mặt và tính chất xúc tác được phục hồi trở lại. Ảnh hưởng không thuận nghịch là bề mặt và tính chất xúc tác không thể khôi phục lại được.

5.2. Các chất đầu độc thuận nghịch:

Nước và các hợp chất chứa oxy: Tác dụng với clo có trong xúc tác làm giảm tính axit của xúc tác, từ đó dẫn tới làm giảm hoạt tính xúc tác. Các hợp chất chứa oxy thì lại dễ dàng tạo thành nước trong điều kiện reforming. Cân bằng H₂O/Cl cần được quan tâm để giữ độ axit ổn định cho xúc tác. Việc đưa thêm Cl vào hệ trong quá trình vận hành là cần thiết. Ngoài ra nước còn gây ăn mòn thiết bị. Có thể sơ bộ loại bỏ nước bằng cách cho qua các cột hấp phụ chứa rây phân tử (zeolit 5A). Lượng nước cho phép trong nguyên liệu tối đa là 4 ppm.

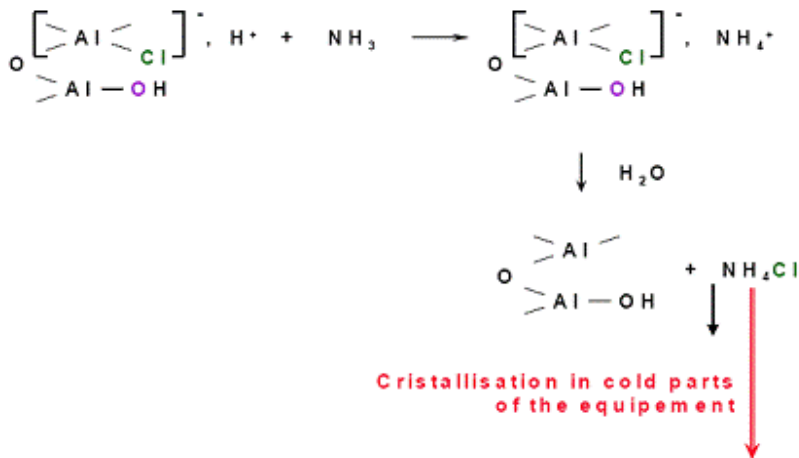
Hợp chất chứa lưu huỳnh: Trong điều kiện reforming sẽ dễ dàng chuyển hóa thành H₂S, đầu độc chức năng kim loại do hình thành sulfua platin:



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

Trong số các hợp chất chứa lưu huỳnh thì mecaptan (R-S-H) và H₂S có ảnh hưởng đầu độc lớn hơn cả, làm giảm hiệu suất và chất lượng reformat, làm tăng tỉ trọng khí chứa hydro, tăng mức độ lắng đọng cốc. H₂S có tính axit nên còn gây ăn mòn thiết bị (Hàm lượng cho phép < 0,5 ppm).

Các hợp chất chứa nitơ: Các hợp chất nitơ hữu cơ dễ dàng chuyển hóa thành amoniac trong điều kiện reforming. Chất này sẽ tác dụng với Cl trong xúc tác tạo NH₄Cl, làm giảm chức năng axit của chất xúc tác, kéo theo sự giảm hoạt tính xúc tác, làm tăng sự hình thành hydro. NH₄Cl lại dễ bay hơi trong vùng phản ứng làm tăng nhiệt độ thiết bị. Mặt khác, NH₄Cl dễ kết tinh ở những phần lạnh hơn của hệ thống, gây hư hỏng thiết bị:



Các chất đầu độc không thuận nghịch:

a. Các kim loại kiềm và kiềm thổ làm trung hòa tính axit của chất mang (Al_2O_3), tạo thành hợp chất aluminat khá bền.

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

Để bảo vệ hữu hiệu các chất xúc tác reforming biện pháp bắt buộc và hiệu quả trong công nghệ là phải có phân xưởng xử lý sơ bộ nguyên liệu bằng hydro (hydrotreating) nhằm loại bỏ các chất độc thuận nghịch và không thuận nghịch trên, nhất là trong trường hợp có sử dụng nguyên liệu từ các nguồn chế biến thứ cấp khác (hydrocracking, FCC, visbreaking...) có hàm lượng đáng kể các chất đầu độc trên so với nguyên liệu naphta từ nguồn dầu thô.

VI. Các phương pháp hoạt hóa (tái sinh) xúc tác:

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

Lúc đó, tùy thuộc vào cấu tạo chất xúc tác, sẽ mất đi một phần hoặc toàn bộ các chức năng xúc tác. Cần thiết phải có quá trình tái sinh để xúc tác trở về trạng thái hoạt động ban đầu.

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

- Phương pháp oxy hóa (phương pháp đốt): Cốc lắng đọng trên bề mặt chất xúc tác được loại bỏ bằng cách đốt cháy trong dòng không khí pha loãng với Nitơ ở nhiệt

độ 350 – 500°C. cần chú ý để tránh hiện tượng quá nhiệt cục bộ làm giảm bề mặt, giảm độ bền cơ học của chất mang hoặc làm tăng quá trình thiêu kết làm giảm độ phân tán kim loại.

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

Quá trình đốt cốc được biểu diễn bằng phương trình sau : $C_nH_m + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Q$

Đây là quá trình tỏa nhiệt, nhưng để khỏi ảnh hưởng đến chất lượng xúc tác cần giảm thiểu lượng nhiệt tỏa ra ($\Delta T \rightarrow 0^\circ C$). Điều này cần thiết vì nhiệt độ cao làm giảm diện tích bề mặt và có thể làm thay đổi pha của oxyt nhôm Al_2O_3 , nhiệt độ cao cũng làm xảy ra quá trình thiêu kết làm giảm độ phân tán của Pt.

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

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

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

- Phương pháp clo hóa: Trong quá trình làm việc độ axit của xúc tác giảm, một phần do cốc lắng đọng che phủ bề mặt oxyt nhôm, một phần do lượng clo trong xúc tác giảm do ảnh hưởng của H_2O trong nguyên liệu và trong khí tuần hoàn. Clo cũng có thể mất do cuốn theo sản phẩm phản ứng.

Do đó cần phải bổ sung axit cho hệ xúc tác bằng cách bơm thêm một lượng nhỏ Cl hữu cơ. Lượng Cl trên xúc tác được giữ ở mức 1% khối lượng.

Qui trình tái sinh xúc tác

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

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

Đốt cốc: Đốt bằng dòng không khí pha loãng với N_2 (có kiểm soát hàm lượng oxy trong khí) và nâng dần nhiệt độ đốt theo chương trình:

- Nhiệt độ : từ $370^\circ C$ đến $480^\circ C$

- Oxy : từ 0,5 đến 2,0 % thể tích

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

- Nhiệt độ: $510^\circ C$

- Oxy: 5% thể tích

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

- Nhiệt độ: $510^\circ C$

- Lượng oxy : 8% thể tích

- Thời gian: 4 giờ

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

- Nhiệt độ: 480°C

- Hàm lượng H₂ tối thiểu 50% thể tích

- Thời gian: 4 giờ

VII.Cơ chế phản ứng quá trình RC:

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

Nhiệt phản ứng của một số quá trình

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

Dehydro hóa naphten và dehydro vòng hóa parafin là các phản ứng thu nhiệt mạnh (endothermic), dehydro hóa parafin thu nhiệt vừa phải, còn đồng phân hóa parafin tỏa nhiệt nhẹ (exothermic). Ba phản ứng đầu xảy ra thuận nghịch, có sự gia tăng số phân tử trong sản phẩm phản ứng (do hình thành H₂), nên thuận lợi ở nhiệt độ cao, áp suất thấp.

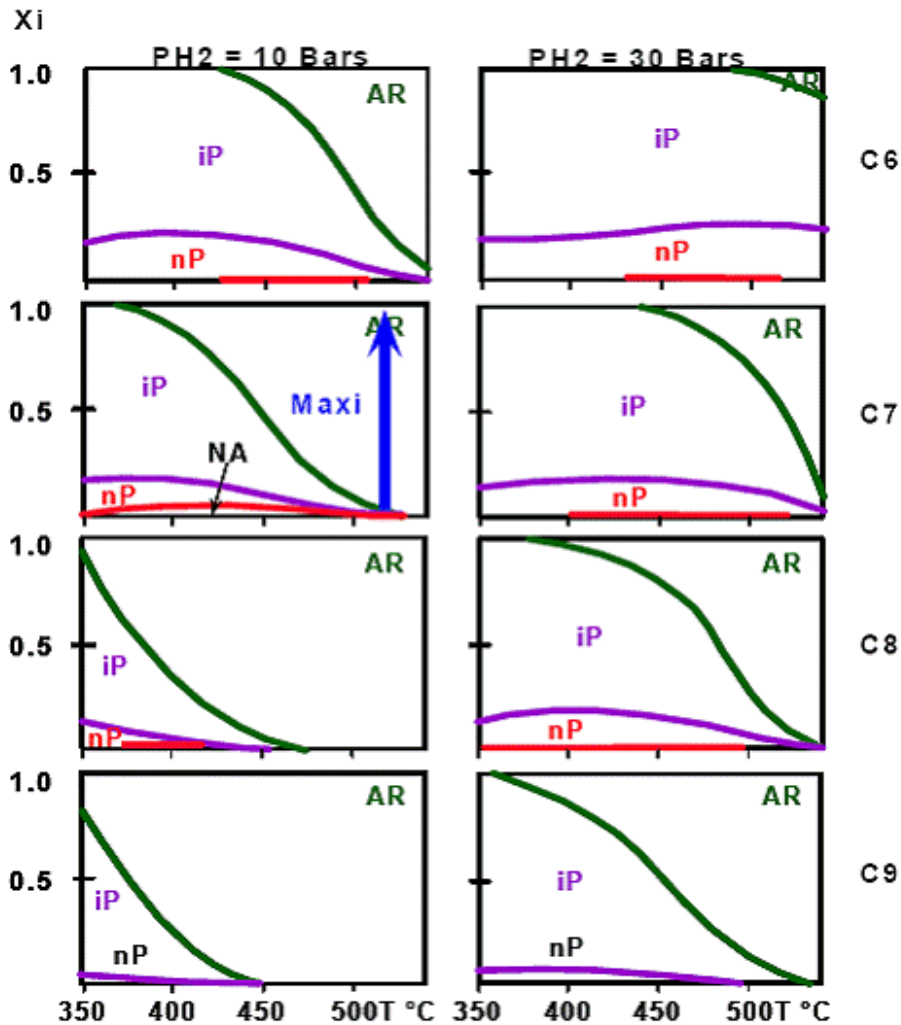
Phụ thuộc nhiệt độ cân bằng đạt độ chuyển hóa 90% vào áp suất

| Phản ứng | Nhiệt độ cân bằng để chuyển hóa 90%, oC | | | |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|--------|--------|--------|
| | 1 atm | 10 atm | 15 atm | 50 atm |
| 1. Dehydro hóa : | 294 | 355 | 443 | 487 |
| Cyclohexan → Benzene + 3H ₂ | 315 | 391 | 492 | 540 |
| MethylCyclohexan → Toluene + 3H ₂ | | | | |

| | | | | |
|------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| 2. Dehydro vòng hóa : | 354 | 487 | 562 | 623 |
| n-Hexan → Benzene + 4H ₂ | 305 | 428 | 496 | 550 |
| n-Heptan → Toluene + 4H ₂ | | | | |
| 3. Dehydro đồng phân hoá : | 315 | 391 | 492 | 540 |
| MethylCyclopentane → Benzene + 3H ₂ | | | | |

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

Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến cân bằng nhiệt động giữa parafin và aromatic từ C6 đến C9 được biểu diễn trên hình sau:



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

Từ hình chúng ta thấy, nếu tăng áp suất H₂ lên quá cao (30atm) sẽ làm giảm hàm lượng các hydrocacbon thơm tạo thành, đặc biệt đối với các hydrocacbon có số C thấp hơn. Chúng ta cũng thấy, đối với hydrocacbon no có trọng lượng phân tử càng cao thì hiệu ứng thuận lợi của nhiệt độ và áp suất càng rõ rệt. Nghĩa là trong cùng một điều kiện, các hydrocacbon mạch dài hơn (có số nguyên tử cacbon cao hơn) sẽ dễ chuyển hóa thành sản phẩm thơm hơn.

Nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ và áp suất đến tốc độ các phản ứng không mong muốn là cốc hóa và cracking, người ta nhận thấy: Tốc độ hình thành cốc giảm khi tăng áp suất H₂ và giảm nhiệt độ phản ứng, tốc độ cracking giảm khi giảm áp suất H₂ và giảm nhiệt độ phản ứng.

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

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

RON nguyên liệu = 40-60 → RON sản phẩm = 95-105

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

VIII.Các phản ứng hóa học:

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

Trong quá trình cracking xúc tác, phản ứng tạo cốc cần tìm giải pháp hạn chế vì chúng làm giảm hoạt tính của chất xúc tác. Phản ứng tạo khí (C₁, C₂) cũng cần giới hạn, vì mục tiêu chính của cracking xúc tác là sản xuất xăng ô tô có chỉ số octan cao. Các phản ứng trên dẫn tới làm giảm hiệu suất sản phẩm reformat và hidrogen, làm tăng điểm sôi cuối của reformat (do tạo các hydrocacbon thơm đa vòng, các olefin mạch dài và bản thân cốc) và làm giảm hoạt tính xúc tác. Phản ứng hydrocracking tỏa nhiệt ($\Delta H = -10 \text{ kcal/mol}$) và điều kiện reforming thuận lợi cho hydrocracking, mặc dù quá trình xảy ra chậm. Ở nhiệt độ cao phản ứng xảy ra áp

đảo so với đồng phân hóa và dehydro hoá parafin. Sản phẩm cracking chủ yếu là các hydrocacbon nhẹ C1–C5, mạch thẳng và mạch nhánh. Về phương diện nào đó quá trình này thuận lợi để có thể tạo thành các sản phẩm isoparafin có chỉ số octan cao hơn so với các sản phẩm của quá trình đồng phân hóa trong điều kiện reforming. Ví dụ, n-octan có chỉ số octan cực thấp (<0), trong điều kiện reforming chỉ cho ra hỗn hợp cân bằng đồng phân C8 với chỉ số octan = 35, trong lúc đó hydrocracking C8 thành isopentan và propan, cho chỉ số octan xấp xỉ 90 đối với hợp phần C5 .

IX. Một số công nghệ Reforming tiêu biểu:

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

A, Công nghệ bán tái sinh:

Một số đặc điểm cơ bản là:

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

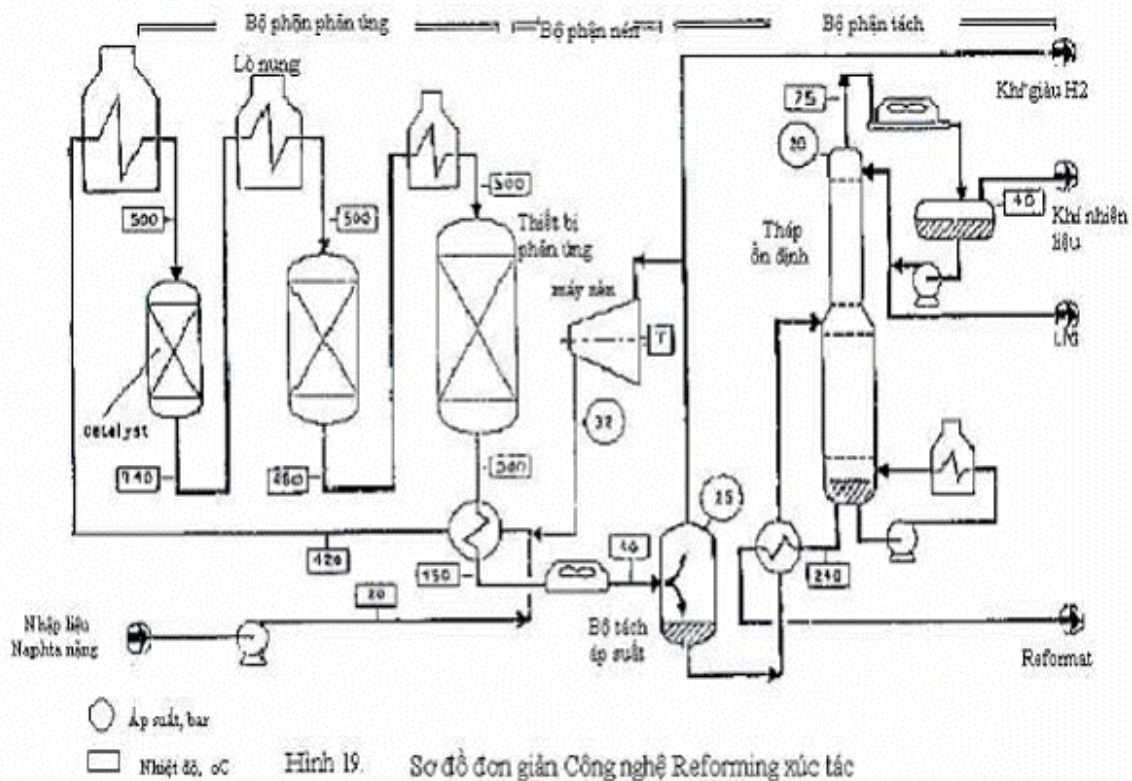
Thường thì chu kỳ làm việc của xúc tác trong khoảng 6 tháng đến 1 năm. Thời gian tái sinh xúc tác mất khoảng 2 tuần lễ. Trong một số công nghệ bán tái sinh người ta sử dụng các thiết bị phản ứng (reactor) có các van đóng mở độc lập, hoặc lắp thêm một thiết bị phản ứng dự trữ, cho phép tái sinh xúc tác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

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

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

Nguyên liệu (phân đoạn naphta nặng) đã được làm sạch từ quá trình hydro hóa, được trộn với khí hydro từ máy nén, sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được dẫn lần lượt vào các lò phản ứng (có thể từ 3-4 lò) có chứa lớp xúc tác cố định . Các sản phẩm được tạo thành sau khi ra khỏi hệ thống phản ứng , qua thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị đốt nóng và thiết bị làm lạnh. Qua thiết bị ngưng tụ, sản phẩm lỏng giữ lại, khí không

ngưng được sẽ đưa vào thiết bị tách khí. Phần lớn khí được nén lại nhờ máy nén khí và tuần hoàn trở lại lò phản ứng. Phần khí còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí. Hydro được tách ra từ đây có thể được sử dụng cho các quá trình làm sạch dùng hydro. Phần lỏng tách ra được đưa vào tháp ổn định, thực chất là một tháp chưng cất với mục đích tách phần nhẹ (LPG) nhằm tăng độ ổn định của xăng và giảm áp suất hơi bão hòa. LPG tách ra được đưa vào thiết bị ngưng tụ.



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

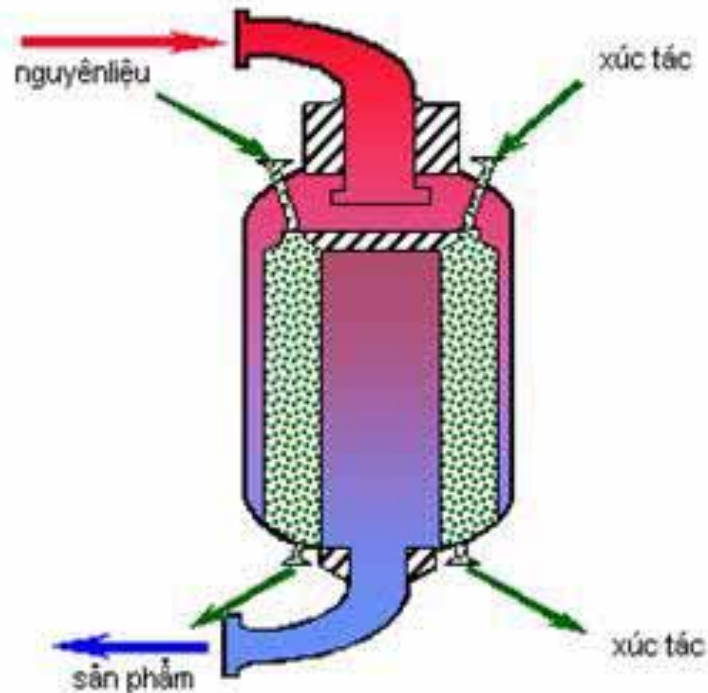
Công nghệ bán tái sinh hiện nay vẫn còn rất thịnh hành ở Pháp và một số nước khác. Ví dụ, Viện dầu mỏ Pháp (IFP) đã lắp đặt được 600 phân xưởng bán tái sinh trên thế giới so với 120 phân xưởng CCR.

B. Công nghệ tái sinh liên tục (CCR):

Đặc điểm :

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

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

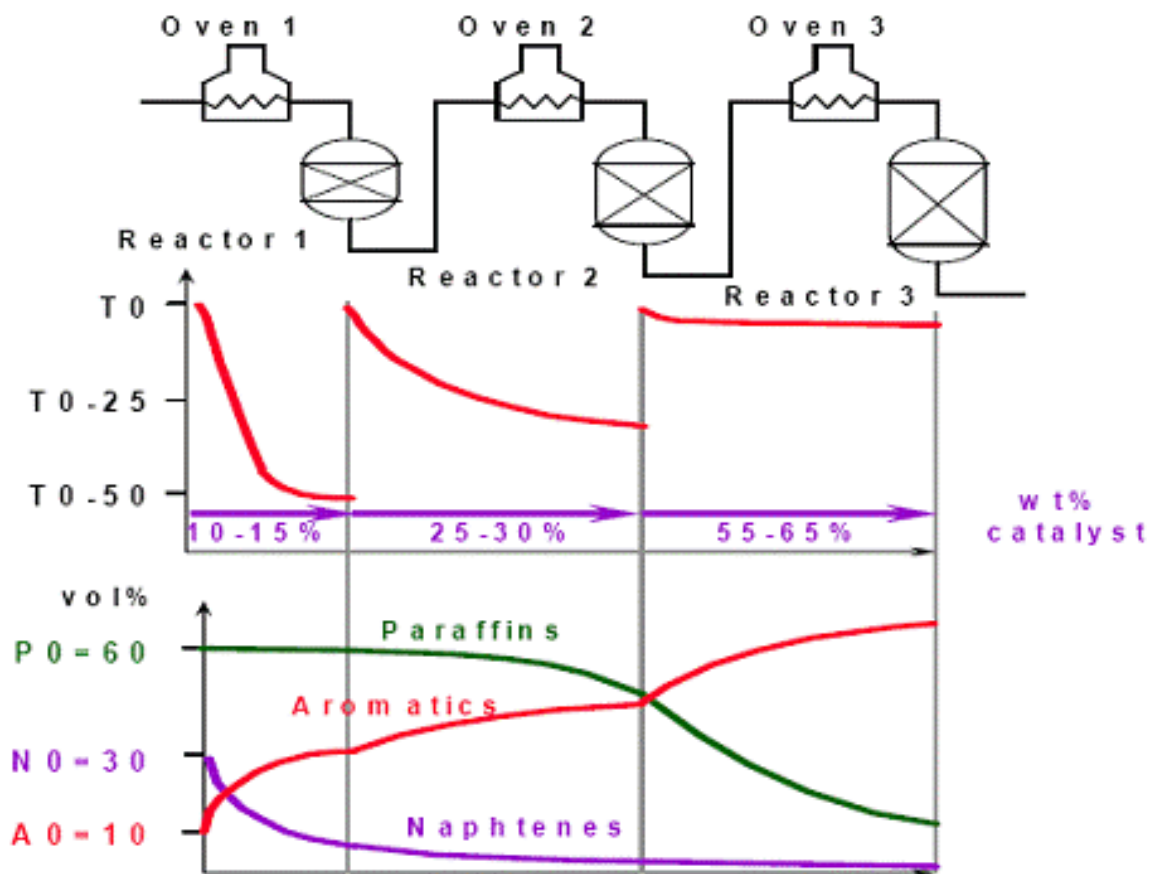


Cấu tạo theo mặt cắt dọc lò phản ứng reforming xúc tác

Kích thước lò phản ứng thay đổi trong khoảng: Đường kính 1,5 – 3,5m, Chiều cao 4 – 12m, Thể tích lớp xúc tác 6 – 80 m³.

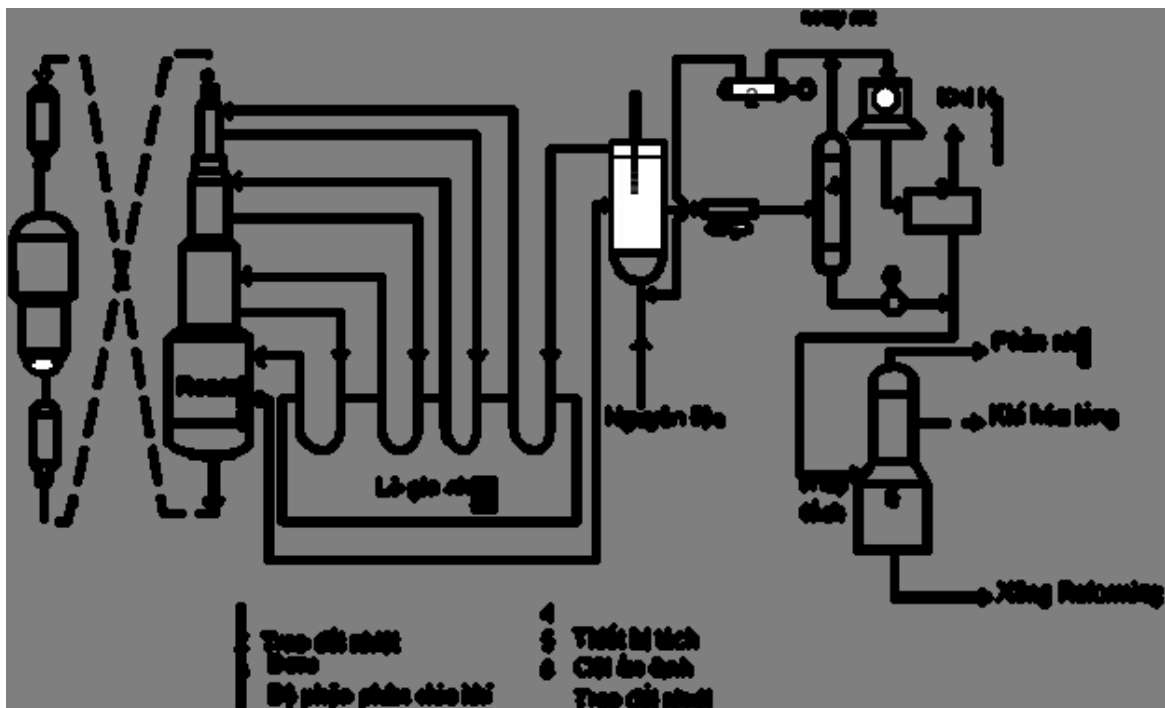
Chi tiết hơn chúng ta thấy cụm hệ thống thiết bị phản ứng bao gồm 3 - 4 lò phản ứng có kích thước, điều kiện vận hành, lượng xúc tác nạp vào không giống nhau, từ đó phân bố thành phần sản phẩm ra từ mỗi lò cũng không giống nhau.

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



a. Sơ đồ công nghệ PLATFORMING của UOP:

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



b. Sơ đồ công nghệ OCTANIZING của IFP (Pháp):

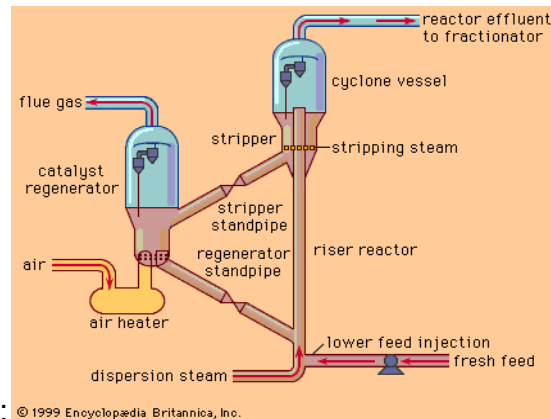
Hệ thống thiết bị phản ứng được sắp xếp theo hàng ngang. Tuy khắc phục được nhược điểm về chiều cao nhưng lại tốn diện tích xây dựng và đường ống dẫn lớn dẫn đến tăng giá thành xây dựng và chi phí vận hành cao.

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

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

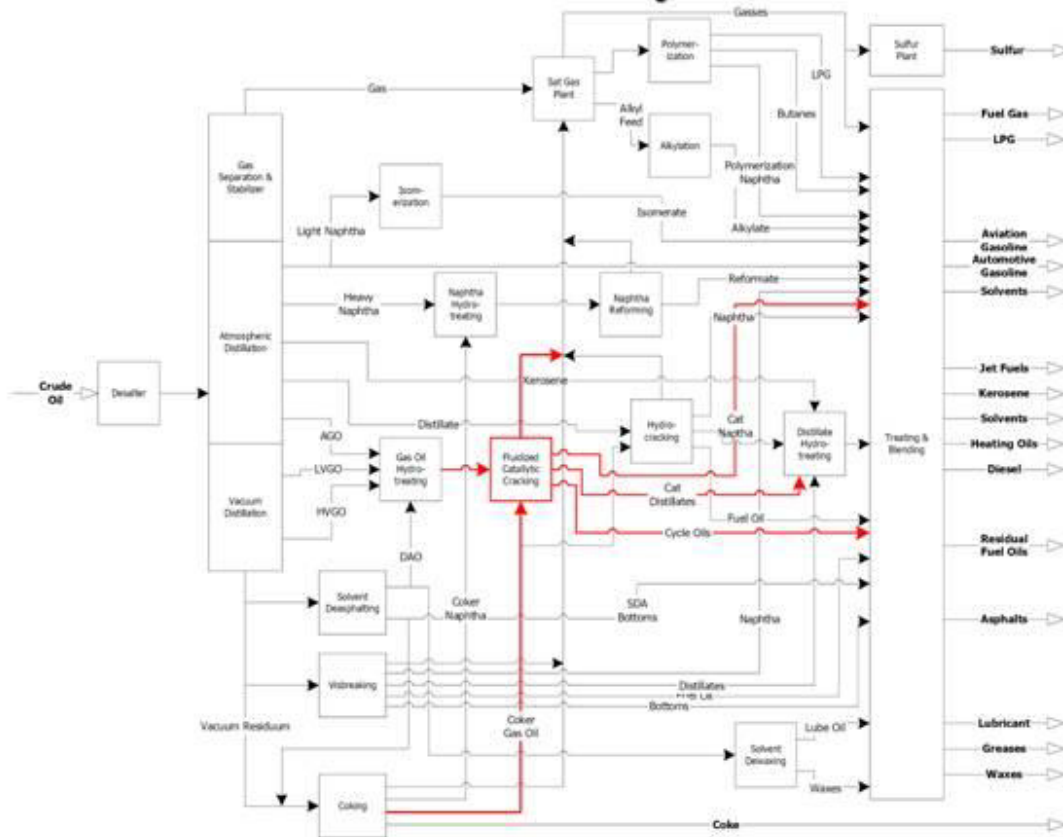
Chương II: Quá trình Cracking xúc tác

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



1. Giới thiệu chung: © 1999 Encyclopædia Britannica, Inc.

Petroleum Refinery Schematic



2. Cơ sở lý thuyết của quá trình

2.1 Xúc tác cho quá trình Cracking

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

Thành phần xúc tác cracking tầng sôi trong công nghiệp

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

2.2 Điều chế xúc tác FCC:

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

Hợp phần zeolit Y:

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

Về thành phần hóa học của zeolit được biểu diễn bằng công thức: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$

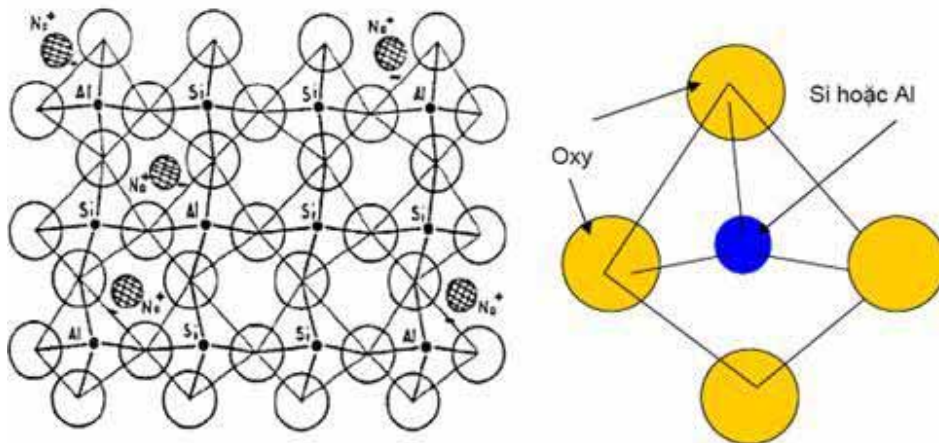
Ở đây: $x > 2$ và n là hóa trị của cation kim loại M

Zeolit được tạo thành từ các đơn vị cấu trúc

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

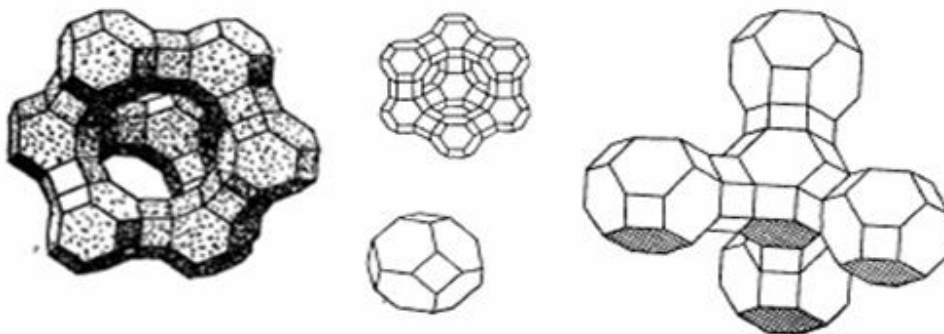
Zeolit Y có thể ở dạng khoáng tự nhiên, nhưng hiện nay chủ yếu được tổng hợp từ oxyt silic và oxyt nhôm, đôi khi từ quá trình tinh thể hóa đất sét nung (Qui trình Engelhard).

Dạng Na-Zeolit được điều chế bằng phương pháp kết tinh gel alumosilicat natri. Silicat Natri (Thu được khi xử lý oxyt silic với dung dịch xút nóng) cho tác dụng với aluminat natri (thu được khi hòa tan oxyt nhôm ngậm nước trong dung dịch hydroxyt natri) sẽ tạo thành hydrogel vô định hình. Gel này sau đó sẽ được tinh thể hóa trong điều kiện kiểm soát nghiêm ngặt để tạo Zeolit (Alumosilicat tinh thể) với các ion aluminat và silicat được sắp xếp theo cấu trúc đã định.



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

Zeolit dạng Faujazit có khung tinh thể 3 chiều tạo thành từ các tứ diện SiO_4 hoặc AlO_4 . Liên kết $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ tạo thành các lỗ xốp bề mặt có đường kính cố định từ các hốc, kênh có kích thước 4-8Å. Các cation dễ dàng được trao đổi và được đưa ra khỏi Zeolit. Cấu tạo Faujazit được mô tả như hình:



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

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

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

Vai trò của đất hiếm chủ yếu làm tăng độ bền nhiệt cho tinh thể (với zeolit dạng decation NH_4Y , ở nhiệt độ $> 500^\circ\text{C}$ tinh thể có thể bị phá hủy nhưng với dạng REY, ở nhiệt độ $> 900^\circ\text{C}$ vẫn bảo toàn được tính chất tinh thể).

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

còn tăng olefin, không làm tăng hàm lượng cốc. Hiện tại, 40% các cụm FCC ở Tây Âu đưa ZSM-5 như một phụ gia tăng chỉ số octan.

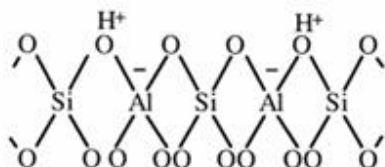
Hợp phần pha nền (Matrix):

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

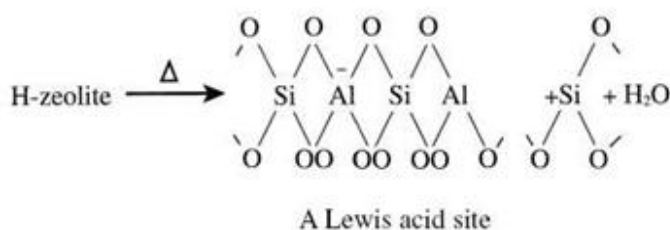
Các nhà sản xuất xúc tác chia pha nền thành 2 phần: Phần hoạt động là các alumosilicat vô định hình, oxyt nhôm; phần không hoạt động là các chất trơ như oxyt silic, cao lanh. Pha hoạt động có tính axit thấp hơn do đó có hoạt tính xúc tác và độ chọn lựa thấp hơn so với các Zeolit. Oxyt nhôm có hoạt tính xúc tác thấp hơn Al-Si vô định hình, nhưng người ta thường đưa vào trong trường hợp cracking các phân đoạn nặng. Việc đưa pha nền vào hệ đã điều chỉnh tính axit của xúc tác và tổng thể, so với các zeolit hoặc Al-Si vô định hình riêng lẻ. Đặc tính của xúc tác FCC phụ thuộc chủ yếu vào 2 thành phần Zeolit và pha nền hoạt động. Tỷ lệ các hợp phần này được xem xét thận trọng trong quá trình sản xuất nhằm đảm bảo các nhu cầu riêng biệt của nhà máy lọc dầu về hiệu suất và chất lượng sản phẩm.

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

Xúc tác cho quá trình Cracking là xúc tác axit. Các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác là các tâm axit Bronsted và Lewis. Các trung tâm này hình thành do trong mạng tinh thể của xúc tác này, bốn nguyên tử Oxi liên kết với Nhôm nên không cân bằng và hình thành một điện tích âm. Các ion như Na⁺, Mg²⁺ hay proton sẽ trung hòa điện tích này và hình thành tâm axit Bronsted



Khi tiến hành xử lý nhiệt ở khoảng nhiệt độ 400 – 500°C thì xuất hiện các tâm axit Lewis theo sơ đồ sau:

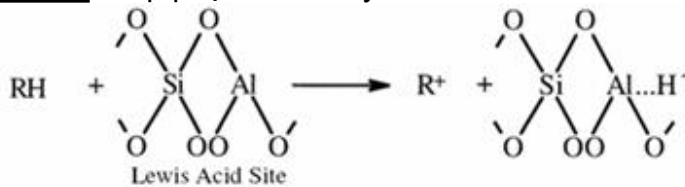


2.4 Các giai đoạn phản ứng cracking khi có mặt chất xúc tác

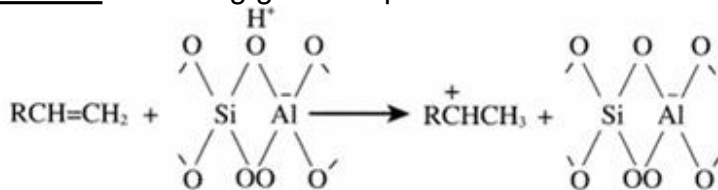
Sự khác nhau cơ bản giữa cracking nhiệt và cracking xúc tác là phản ứng cracking khi có mặt chất xúc tác xảy ra theo những cơ chế nhất định và dễ khống chế. Do đó sản phẩm của cracking xúc tác sẽ có tính chọn lọc cao hơn so với cracking nhiệt.

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

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



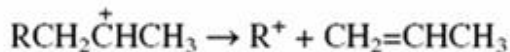
Bước 2. Phản ứng giữa các proton từ Bronsted với các olefin:



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



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



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

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

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

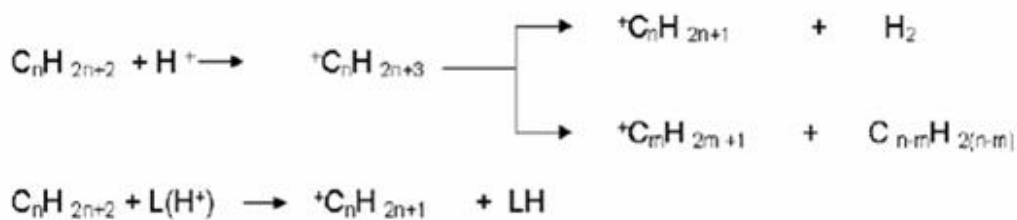
Tâm axit xúc tác có 2 loại: Loại Bronsted (H^+) và Lewis (L).

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

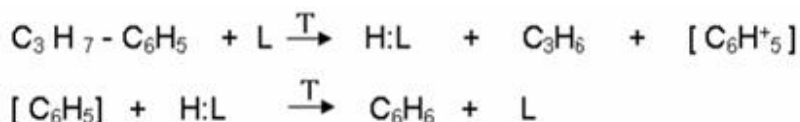
Phản ứng cracking xúc tác sản ra theo các giai đoạn sau:

- Giai đoạn 1: tạo ion cacboni:

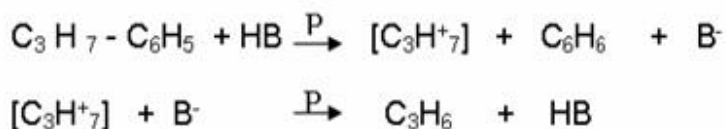
Ví dụ: trong trường hợp đối với các hydrocacbon mạch thẳng (Alcan):



Trường hợp phân hủy iso-propyl-benzen: Trên tâm axit kiểu xúc tác Lewis:



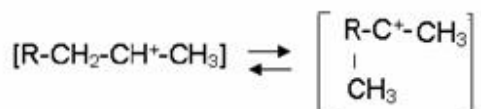
Trên tâm axit kiểu xúc tác Bronsted:



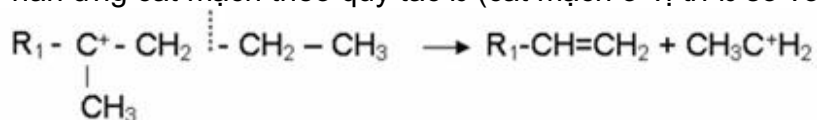
- Giai đoạn 2: Các phản ứng của ion cacboni tạo các sản phẩm:

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

Phản ứng đồng phân hóa:



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



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

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

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

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

- Giai đoạn 3: giai đoạn dừng phản ứng

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

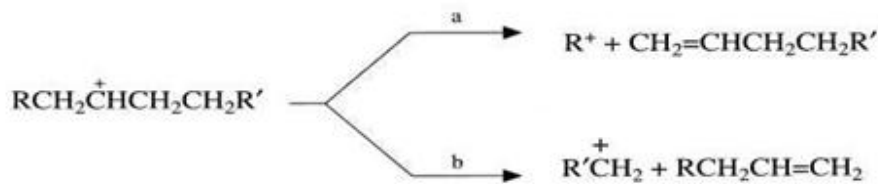
III. Quá trình hóa học:

Quá trình hóa học xảy ra trong Giai đoạn cracking xúc tác rất phức tạp, nhiều phản ứng xảy ra, cả mong muốn và không mong muốn.

3. Hóa học quá trình cracking xúc tác

3.1 Các phản ứng mong muốn

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

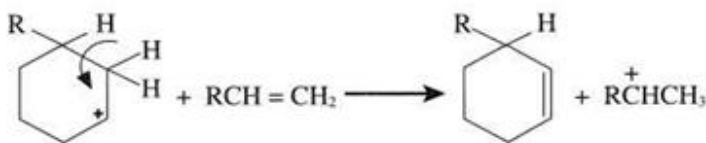


Hoạt tính cracking của các hydrocacbon giảm dần theo thứ tự sau:

Olefin > Ankyl Aromatic > Ankyl naphten, isoparafin > n-parafin, naphten >> nhân thơm. Tốc độ cracking tăng khi số nguyên tử cacbon tăng, độ phân nhánh tăng. Phản ứng isomer hoá: Thường xảy ra trước phản ứng cracking. Nhưng sau cracking quá trình ít xảy ra do thời gian lưu trong bình FCC ngắn và mạch ngắn lên cản trở quá trình isomer hoá.

3.2 Các phản ứng không mong muốn.

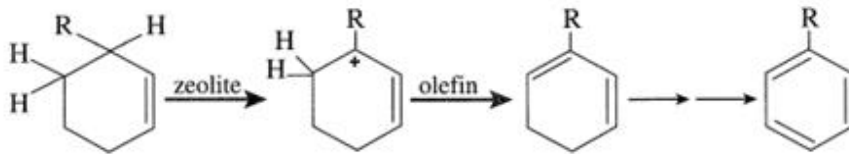
Phản ứng chuyển vị hydro: Phản ứng này xảy ra sự chuyển vị một phần tử hydro từ một hydrocacbon này sang một hydrocacbon khác (không no) dẫn đến hình thành các hợp chất no và thơm.



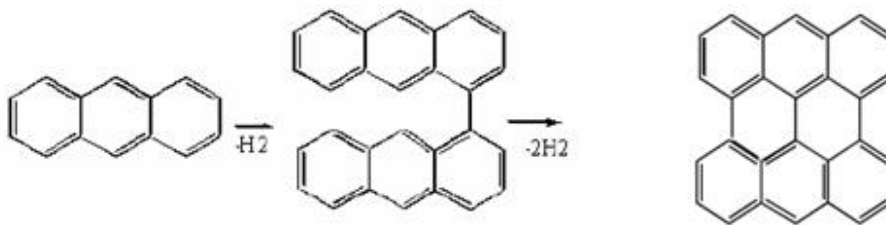
Làm giảm olefin, tăng Aromatic → tăng khả năng tạo cốc.

Làm giảm chỉ số octan xăng (mất olefin). Làm xăng ổn định hơn. Phản ứng ngưng tụ:

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



Ankyl hoá Aromatic → đóng vòng nhánh ankyl → hydro hoá → poly



Aromatic (cốc). Cộng đóng vòng Diels Alder → dehydro hoá → poly Aromatic.

⇒ Hai phản ứng trên cần hạn chế (tạo cốc) nhưng không loại bỏ (giảm olefin). Phản ứng tạo hydro: do phản ứng dehydro hoá, xảy ra khi có mặt của Ni làm chất xúc tác. Phản ứng tạo C1 – C2: sinh ra do phản ứng cracking nhiệt. Các phản ứng hóa học xảy ra trên từng dạng hydrocarbon riêng lẻ được trình bày trong bảng sau:

| Hydrocacbon | Sản phẩm quá trình cracking xúc tác |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Parafin | -Olefin và parafin -Olefin và hydro -iso-parafin -Các hợp chất olefin có trọng lượng phân tử thấp |
| Olefin | -Parafin và dien -Parafin, naphten và hydrocacbon thơm -Polyme, cốc |
| Naphten | -Olefin -Cyclohexan và olefin -Hydrocacbon thơm |

| | |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hydrocacbon thơm (alkyl thơm) | -Parafin và alkyl có mạch bên ngắn -Đồng phân hóa, chuyển vị nhóm alkyl -Sản phẩm ngưng tụ và cốc. |
| Phản ứng bậc 2: Naphten+ Olefin | -Hydrocacbon thơm -Parafin |
| Hydrocacbon thơm +Olefin | -Sản phẩm ngưng tụ và cốc |

4. Nguyên liệu và sản phẩm

4.1 Nguyên liệu

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

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

Nguyên liệu là những phần cất nhẹ sẽ cho sản phẩm có hiệu suất C3, C4 tăng còn H₂ và cốc giảm. Những phân đoạn nhẹ (200- 360°C) nhận được từ chưng cất trực tiếp là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất xăng ô tô và xăng máy bay.

Nguyên liệu từ các phân đoạn nặng (các gasoil) chân không là phổ biến nhất trong quá trình cracking xúc tác. Nhóm này cho sản phẩm là xăng và các phân đoạn sản phẩm trắng, qua chưng cất chân không đã làm giảm những cấu tử và hợp chất có hại cho quá trình cracking. Thực tế là thành phần những kim loại nặng làm nhiễm độc xúc tác như vanadi, niken thường có trong các hợp chất cơ kim, trong thành phần của nhựa, asphalten là những phân tử lớn,

có nhiệt độ sôi cao, khi chưng cất chân không những chất này sẽ ở lại phần cặn của chưng cất chân không, chính vì vậy mà các phần cất đã được làm sạch, được loại và được giảm các chất gây nhiễm độc xúc tác. Cũng chính các hợp chất nhựa, asphalten không những chứa các kim loại nặng mà chúng còn là nguồn chuyển thành cốc nhiều nhất, làm giảm hoạt tính của xúc tác.

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

Trong thực tế với sự tiến bộ của công nghệ, quá trình cracking xúc tác có thể sử dụng cặn chưng cất khí quyển làm nguyên liệu trực tiếp cho quá trình mà không phải qua chưng cất chân không. Quá trình này gọi là quá trình cracking xúc tác cặn (RFCC). Những loại dầu thô parafin, ít lưu huỳnh thường có ít các chất gây nhiễm

độc xúc tác và chỉ số cốc Conradson thấp rất thuận lợi cho việc dùng thẳng cặn chưng cất khí quyển làm nguyên liệu cho quá trình RFCC.

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

4.2 Sản phẩm

Chất lượng của sản phẩm cracking xúc tác thay đổi trong phạm vi rất rộng phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như nguyên liệu, loại xúc tác và các thông số công nghệ của quá trình. Hỗn hợp sản phẩm của quá trình cracking được chuyển tiếp đến thiết bị chưng cất để phân ra các phân đoạn sản phẩm:

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

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

Khí hydrocacbon

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

Trong điều kiện nhiệt độ cao, tốc độ nguyên liệu nhỏ, bội số tuần hoàn xúc tác lớn thì hiệu suất sản phẩm khí sẽ lớn và ngược lại thì hiệu suất khí nhỏ. Nguyên liệu có hàm lượng lưu huỳnh cao thì sản phẩm khí có nhiều khí H₂S và khi nguyên liệu có nhiều nitơ thì sản phẩm khí cracking có nhiều NH₃.

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

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

Phân đoạn xăng

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

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

Phân đoạn 200-280°C

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

Các phân đoạn > 350°C

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

V. Công nghệ tiêu biểu:

Quá trình Cracking xúc tác bắt đầu phát triển công nghệ từ năm 1936 do một kỹ sư người Pháp thiết kế tên là Houdry. Sau đó công nghệ bắt đầu cải tiến dần và ngày càng đa dạng công nghệ, áp dụng cho từng loại nguyên liệu và mục đích sản phẩm.

5. Các công nghệ cracking xúc tác tiêu biểu

5.1 Cracking với lớp xúc tác cố định

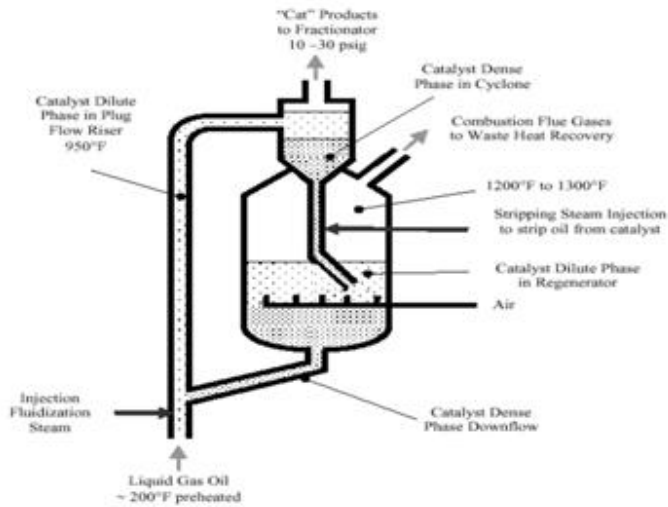
Dây chuyền cracking xúc tác đầu tiên do Houdry, một kỹ sư người Pháp thiết kế được đưa vào công nghiệp chế biến dầu từ năm 1936. Công nghệ này hoạt động theo kiểu gián đoạn với lớp xúc tác cố định. Nhược điểm của công nghệ này là hoạt động gián đoạn vì vậy rất phức tạp trong vận hành (quá trình cracking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



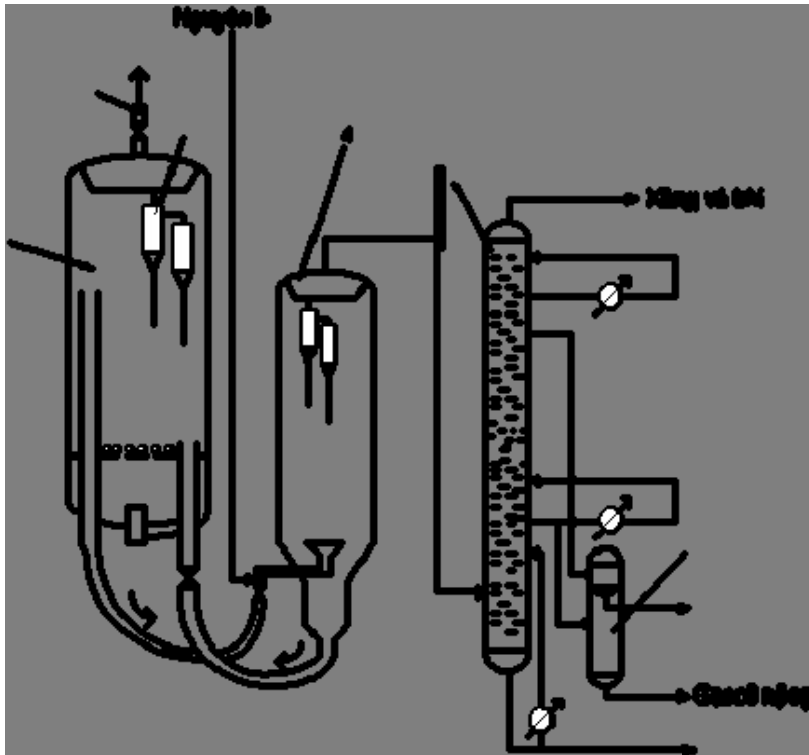
5.2 Cracking với lớp xúc tác tầng sôi

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

Diagram of Modern FCCU



Năm 1944 người ta tăng đường kính của lò phản ứng và lò tái sinh, tách hơi sản phẩm được thực hiện ngay trong lò phản ứng và tái sinh xúc tác ở dạng tầng sôi và quá trình thổi cho xúc tác chuyển động từ phía dưới và lấy ra ngoài ở đáy lò. Dây truyền hoạt động như vậy có tên là Down Flow. Người ta đã liên tục cải tiến thiết bị và cả hình dạng của xúc tác. Hình dạng xúc tác phổ biến là dạng viên hình cầu nhằm làm giảm sự mất mát xúc tác và giảm sự mài mòn thiết bị và nâng cao hiệu quả tách của xyclon. Model I, tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu chỉ đạt tối đa là 3 nhưng model II có thể tăng tối đa là 10. Hãng M.B.Kellog đã thiết kế loại cân bằng áp suất Model III năm 1946. Hãng Standard-Oil (New Jersey) đã thiết kế loại FCC mới (Model IV) từ cải tiến của Model II và đã đưa vào hoạt động từ 1952. Công nghệ FCC ngày càng được cải tiến nhằm đạt hiệu suất và chất lượng xăng cao hơn, với chất lượng nguyên liệu ngày càng xấu hơn.



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

5.3 Công nghệ của hãng UOP

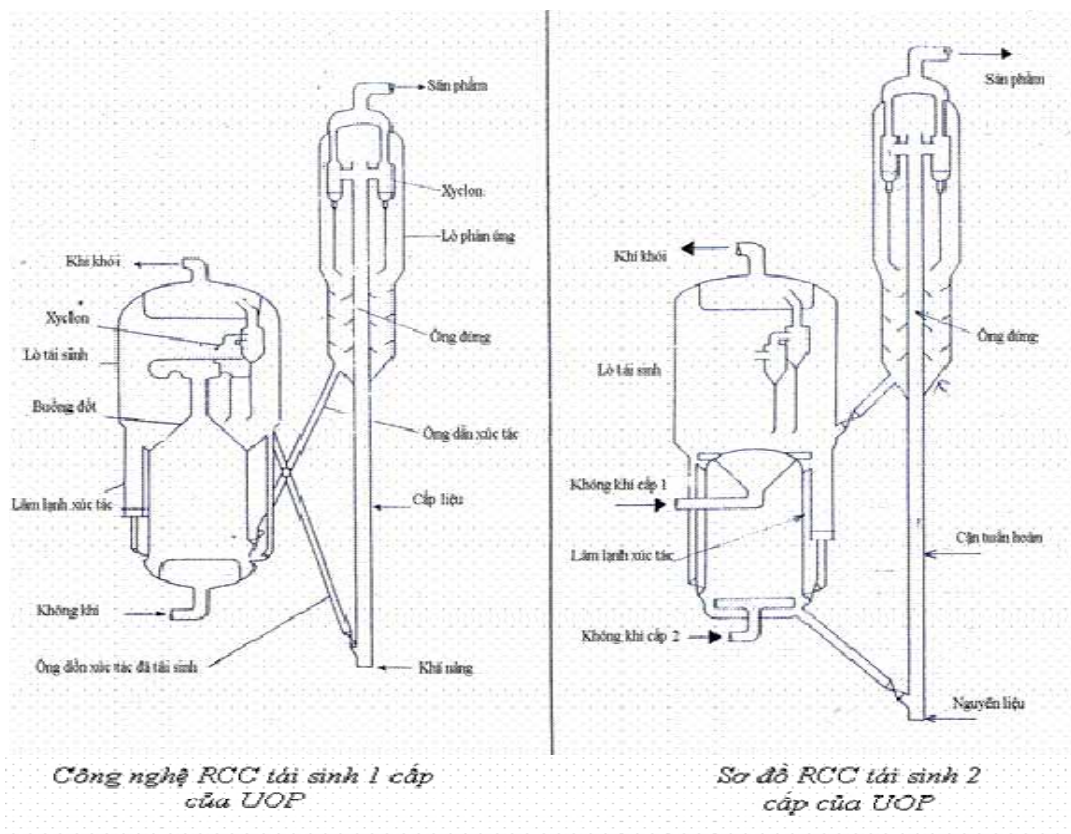
Qua các bước cải tiến liên tục, hiện nay công nghệ FCC của UOP cũng áp dụng cracking nhằm chuyển hóa cặn dầu nặng. Quá trình của UOP được công ty Ashland OilCo phát triển. Chính hãng UOP đã thiết kế 2 loại FCC: loại lò tái sinh đốt cháy hoàn toàn 1 cấp và loại tái sinh hai cấp. Loại lò tái sinh đốt cháy hoàn toàn một cấp: là loại thông dụng trên toàn thế giới, nhưng UOP đã cải tiến hệ thống phân phối nguyên liệu phần cuối của ống riser, hệ thống tái sinh xúc tác, bộ phận làm lạnh xúc tác, xúc tác để nâng cao tính linh động của nguyên liệu cũng như sản phẩm của quá trình. Xúc tác sau phản ứng được đốt ở dạng tầng sôi, tốc độ cao, nhằm chuyển hóa hoàn toàn CO thành CO₂, không sử dụng thêm các phụ gia khác và hàm lượng cacbon còn lại trên bề mặt xúc tác sau tái sinh là thấp nhất so với các công nghệ thông thường. Loại Lò tái sinh hai cấp: Cơ bản như công nghệ FCC thông thường nhưng được thiết kế đặc biệt cho nguyên liệu cặn nặng hơn (RFCC, với 4-10 % cặn cacbon conradson trong nguyên liệu). Lò tái sinh xúc tác chia làm hai tầng, với bộ phận làm lạnh xúc tác được bố trí bên trong và được cải tiến để kiểm soát lượng cốc, lượng nhiệt cho phần phản ứng. Tầng thứ nhất ở phía trên có nhiệm vụ đốt cháy một phần hàm lượng cốc trên bề mặt xúc tác, tầng thứ hai, lượng cốc còn lại trên bề mặt xúc tác sẽ được đốt cháy hoàn toàn. Điều này dẫn đến hàm lượng cacbon còn lại trên bề mặt xúc tác luôn < 0.05 % khối lượng.

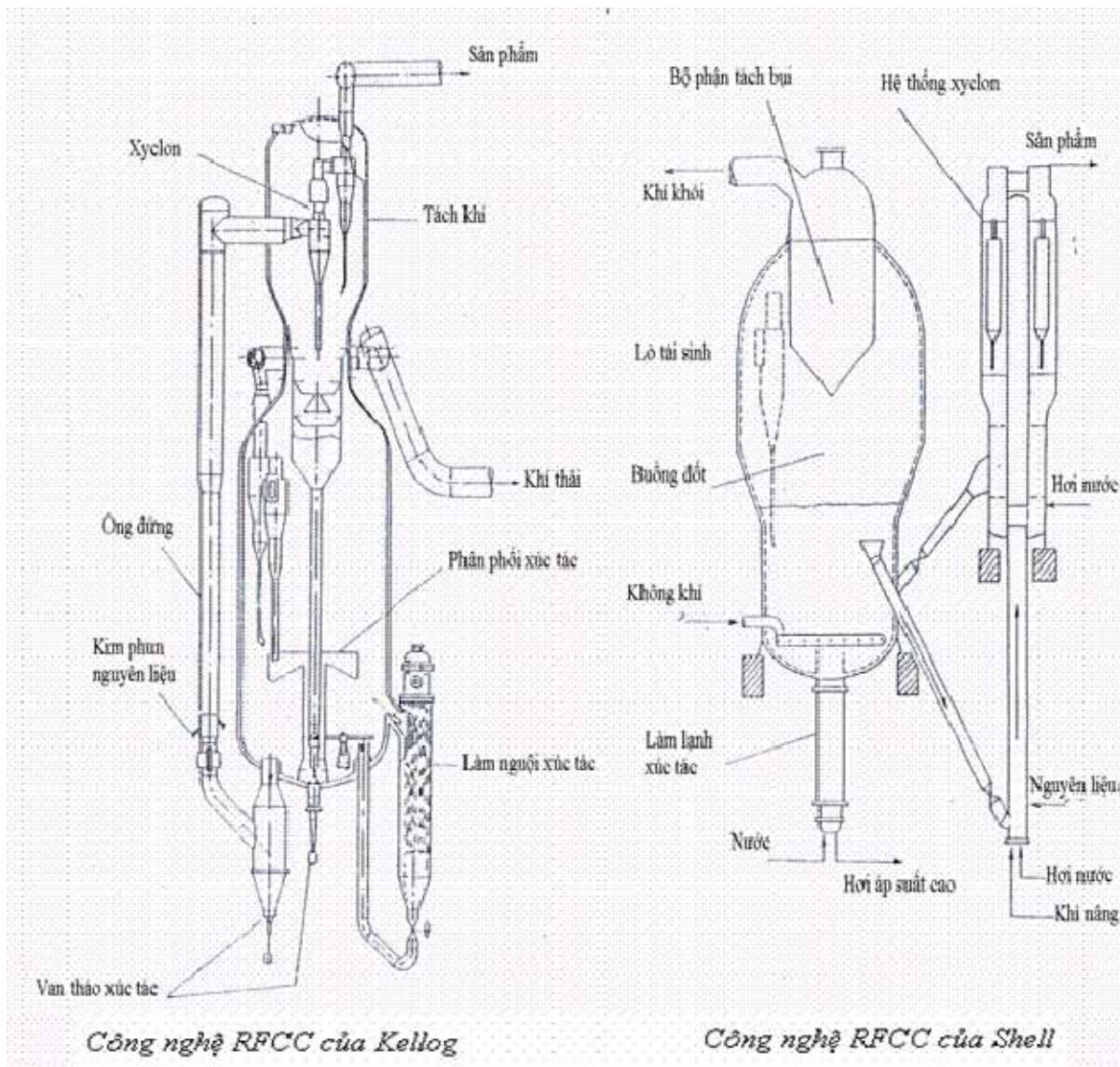
5.4 Công nghệ của Kellogg

Sự vận chuyển xúc tác được thực hiện theo phương thẳng đứng rất thuận lợi vì có thể dùng van chặn để điều khiển quá trình tuần hoàn của xúc tác. Quá trình cracking được thực hiện hoàn toàn trong lò phản ứng dạng ống đứng (lò ống đứng). Hệ thống cyclon được đặt ngay cửa ra của ống đứng. Trong lò tái sinh xúc tác và không khí tiếp xúc ngược chiều nhau. Kiểu RFCC được trình bày trong hình 10. Đặc điểm chính của model này là vòi phun nguyên liệu được cải tiến nhằm tăng cường sự tiếp xúc giữa xúc tác và nguyên liệu, bộ phận làm nguội được thay đổi bằng cách từ đặt ở pha đặc thay cho pha loãng trong lò tái sinh để tránh ăn mòn, mài mòn trang thiết bị do xúc tác và nhằm làm tăng tốc độ truyền nhiệt. Hình dáng bộ phận làm nguội xúc tác do Kellogg thiết kế cũng tương tự của UOP chỉ khác là cách bố trí các ống trao đổi nhiệt đặt ngược chiều

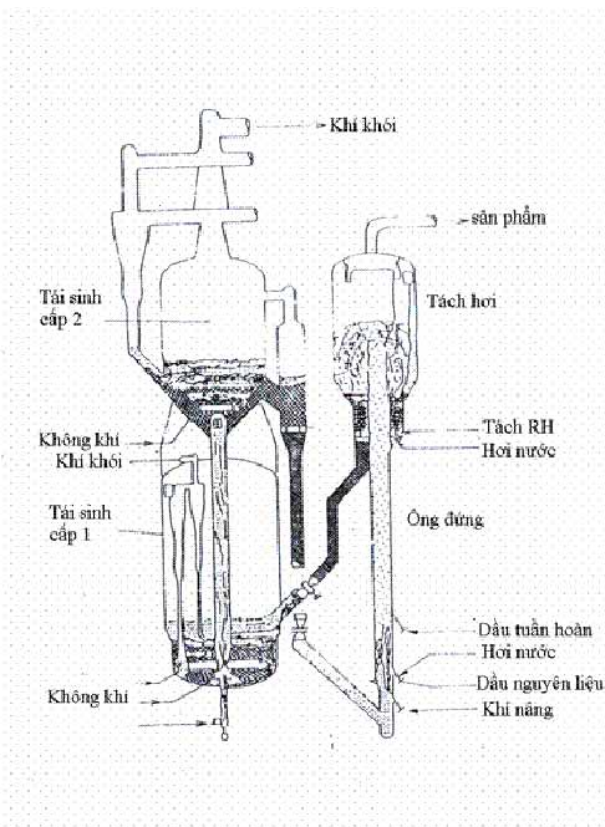
5.5 Công nghệ của hãng Shell

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

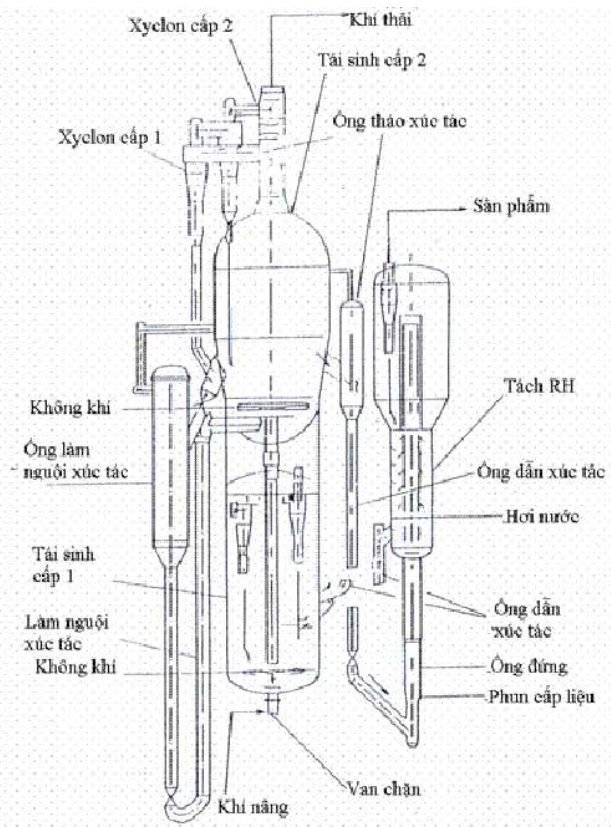




5.6 Công nghệ IFP – Total và Stone & Webster Hai hãng công nghiệp này đã hợp tác thiết kế quá trình RFCC với tái sinh xúc tác 2 cấp. Quá trình nhằm cracking xúc tác nặng và có tên là "R.2.R Process". Quá trình cũng có trang bị bộ phận làm nguội xúc tác, hệ thống kiểm tra và điều khiển nhiệt độ của khối lò phản ứng. Đặc điểm của công nghệ R.2.R là lò đứng, tái sinh 2 cấp, có sự cải tiến thiết bị phun nguyên liệu trực tiếp vào dòng xúc tác nóng.



Công nghệ R.2.R của IFP



Công nghệ RFCC của Exxon

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

VI. Các yếu tố ảnh hưởng:

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



6.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến công nghệ FCC

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

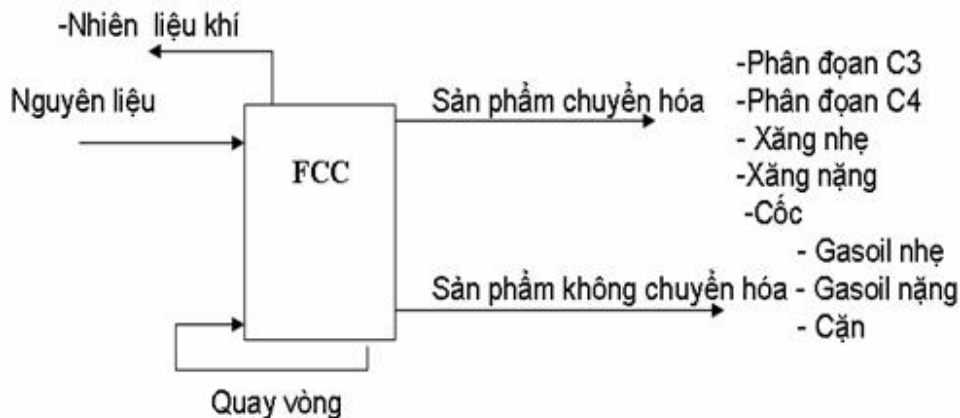
6.1 Độ chuyển hóa

Độ chuyển hóa C được tính bằng:

$$C = \text{Tổng hiệu suất (khí + Xăng + Cốc)} \quad C = 100 - y(100 - z)$$

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

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



Sơ đồ khối quá trình FCC

6.2 Tốc độ nạp liệu

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

Khi tăng tốc độ nạp liệu sẽ làm giảm độ chuyển hoá và ngược lại vì tốc độ nạp liệu là đại lượng ngược với thời gian phản ứng. Khi sử dụng xúc tác có độ hoạt tính cao ta có thể tăng tốc độ nạp liệu khi ấy sẽ tăng năng suất của thiết bị.

6.3 Tỷ lệ xúc tác/Nguyên liệu

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

6.4 Nhiệt độ

Nhiệt độ trong lò phản ứng khi vận hành trong khoảng 470-540°C. Khi nhiệt độ tăng lên thì tốc độ phản ứng phân hủy nhanh hơn nhưng cũng thúc đẩy các phản ứng bậc 2 như khử hydro tăng lên dẫn đến tăng hiệu suất hydrocarbon thơm và olefin. Khi đó C1-C3 trong khí tăng, C4 giảm, tỷ trọng và trị số octan của xăng tăng lên.

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

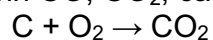
6.5 Áp suất

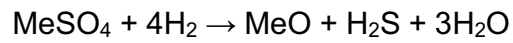
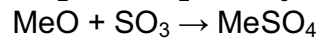
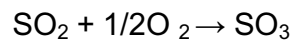
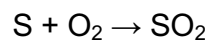
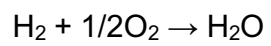
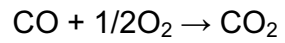
Khi áp suất tăng thì hiệu suất xăng tăng lên, hiệu suất C1-C3 giảm, hàm lượng olefin và hydrocarbon thơm giảm dẫn tới trị số octan của xăng giảm.

6.6 Tái sinh xúc tác cracking

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

Để tái sinh xúc tác người ta đã tiến hành đốt cốc bằng không khí nóng trong lò tái sinh. Khi đốt cốc sẽ tạo thành CO, CO₂, các phản ứng khử các hợp chất lưu huỳnh.





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

Chương III: Quá trình hydrocracking

Giới thiệu chung

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.



1. Giới thiệu

Phụ thuộc vào điều kiện quá trình, đặc biệt ở áp suất cao hơn, từ một dạng nguyên liệu có thể thu được các sản phẩm khác nhau - từ khí hóa lỏng đến dầu bôi trơn và cặn dầu với hàm lượng lưu huỳnh thấp, từ isopentan đến phân đoạn nhiên liệu diesel. Phân đoạn xăng thu được có thể chia thành phần nhẹ, có trị số octan cao hơn và phần nặng, được sử dụng làm nguyên liệu cho reforming xúc tác. Hydrocracking không chỉ được ứng

dụng trong sản xuất các dạng nhiên liệu khác nhau, nguyên liệu cho hóa dầu, mà còn để sản xuất dầu nhờn index cao từ nguyên liệu có hàm lượng parafin cao. Đây là hướng phát triển mới và có triển vọng trong sản xuất dầu nhờn index cao.

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

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

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

Quá trình hydrocracking diễn ra theo một bậc hoặc hai bậc. Trong các sơ đồ một bậc các quá trình làm sạch bằng hydro, hydro hóa và hydrocracking diễn ra trong cùng một hệ phản ứng. Các sơ đồ như vậy được ứng dụng trong các trường hợp khi cần thu

được distilat trung bình (dạng phân đoạn diesel) nhiều nhất và khí hóa lỏng hoặc xăng từ nguyên liệu nhẹ với hàm lượng nitơ thấp. Sơ đồ hai bậc được ứng dụng khi cần tiến hành làm sạch bằng hydro, hydro hóa nguyên liệu và hydrocracking tiến hành riêng nhằm gia tăng độ chuyển hóa thành xăng hoặc nhiên liệu diesel từ nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao và chứa nhiều nitơ. Trong trường hợp này trong bậc thứ nhất xúc tác được sử dụng là oxit hoặc sulfur niken, coban, 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 cặn quá trình được tiến hành trong môi trường hydro (chi phí khoảng từ 1,2 đến 4%k.l) ở áp suất 32 MPa, tốc độ thể tích đến 1,5 giờ⁻¹, bội tuần hoàn đến 1.800 m³/m³ nguyên liệu, nhiệt độ đến 430oC trong bậc nhất và 480oC trong bậc hai.

2. Nguyên liệu và sản phẩm:

Nguyên liệu cho quá trình hydro cracking rất đa dạng.

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

Trong các nguồn nguyên liệu trên thì phân đoạn gasoil từ Visbreaking, Delaycoking và Cycle Oil từ Cracking xúc tác là thường được sử dụng nhất. Đặc điểm của sản phẩm của quá trình Hydrocracking so với quá trình Cracking thông thường là ít olefin, aromatic và nhiều iso – parafin. Ví dụ như xăng đi từ hydrocracking có chỉ số octan trung bình khá, độ ổn định cao. Phân đoạn Kerozen có “smoke point” cao và phân đoạn Gasoil thì có chỉ số cetan khá cao. Ngoài ra, quá trình Hydrocracking còn tạo ra phân đoạn C4 với nhiều iso – butan, đây là phân đoạn rất hữu ích cho quá trình Alkyl hóa trong nhàmáy lọc dầu. Quá trình này còn tận dụng được các phần nặng nhiều Aromatic để chuyển hoá thành xăng, kerozen và gasoil.

III.Các phản ứng hóa học:

Các phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình hydrocracking:

3. Các phản ứng hóa học:

3.1 Phản ứng mong muốn:

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

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

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

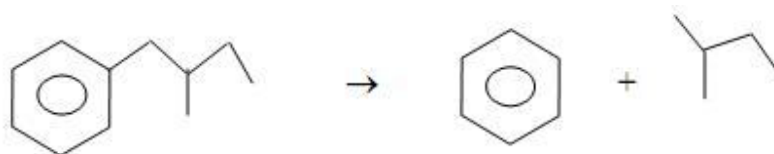
Phản ứng isomer hoá: luôn diễn ra đồng hành cùng với phản ứng cracking. Trong đó quá trình isomer hoá xảy ra trước, sau đó các liên kết C-C sẽ bị bẻ gãy bởi quá trình cracking.



3.2 Các phản ứng không mong muốn:

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

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



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

Phản ứng HDS, HDN: các phản ứng này có tác dụng loại bỏ các chất bẩn như lưu huỳnh, nitơ, ... nhưng lại làm tiêu hao lượng hydro trong quá trình. Tuy nhiên, lượng

hydro trong nhà máy lọc dầu rất hạn chế, vì thế phản ứng này được xếp vào phản ứng không mong muốn.

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

4. Xúc tác cho quá trình Hydrocracking:

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

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

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

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

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến công nghệ :

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

...

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

5.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ:

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

Thông thường, đối với chế độ hoạt động nhẹ thì nhiệt độ của quá trình dao động từ 650°F đến 750°F, còn chế độ hoạt động khác (sản xuất kerozen và naphtha từ gasoil nhẹ) đòi hỏi ở khoảng nhiệt độ từ 750°F đến 850°F.

5.2 Ảnh hưởng của áp suất và lượng hydro sử dụng:

Lượng hydro sử dụng trong quá trình vừa tham gia phản ứng và vừa có tác dụng bảo vệ bề mặt xúc tác, hạn chế quá trình tạo cốc. Quá trình Hydrocracking là quá trình tăng số mole nên nó thích hợp hoạt động ở áp suất thấp. Thông thường áp suất khoảng 1.200 psig, lượng hydro tiêu thụ khoảng 1000 – 2000 scf/bbl. Nhưng đối với chế độ hoạt động khắc khe thì đòi hỏi phải phá hủy các hợp chất nặng và mở vòng nên nó cần áp suất khoảng 2000 psig và lượng hydro tiêu thụ khoảng từ 3000 – 4000 scf/bbl trở lên.

Lượng hydro sử dụng càng nhiều thì càng có lợi về mặt chuyển hóa, nó mất khoảng 25% cho các phản ứng loại lưu huỳnh và bão hòa các hợp chất olefin, aromatic. Hàm lượng hydro tại cửa ra của bình phản ứng yêu cầu phải cao để ngăn chặn quá trình tích tụ cốc và đầu độc xúc tác. Phải tiến hành làm sạch và bổ sung thêm hydro cho dòng tuần hoàn.

NHIỆM VỤ THIẾT KẾ TỐT NGHIỆP

1. Đầu đề thiết kế :

Thiết kế phân xưởng Reforming xúc tác với
năng suất dây chuyền 1.490.000 tấn/năm.

2. Các số liệu ban đầu :

Lấy theo tài liệu hướng dẫn và số liệu thực tế công nghiệp .

3. Nội dung các phần thuyết minh và tính toán .

■ Phần lý thuyết : nêu tổng quan về quá trình Reforming xúc tác trong công nghiệp chế biến dầu .

■ Phần tính toán : tính cân bằng vật chất, tính cân bằng nhiệt lượng của phân xưởng và kích thước mỗi lò phản ứng .

■ Phần kinh tế

■ Phần xây dựng : bố trí mặt bằng phân xưởng .

■ Phần an toàn lao động và bảo vệ môi trường

4. Các bản vẽ (ghi số các loại bản vẽ về kích thước) .

■ Bản vẽ sơ đồ công nghệ sản xuất .

■ Bản vẽ thiết bị chính .

■ Bản vẽ tổng quan mặt bằng nhà máy .

5. họ tên cán bộ hướng dẫn: TS .Nguyễn Hữu Trịnh

| phần | Tên cán bộ |
|------|------------|
| | |
| | |

6. Ngày giao nhiệm vụ đồ án:.....

7. ngày hoàn thành đồ án:.....

Ngày tháng năm 2005

Chủ nhiệm khoa

Cán bộ hướng dẫn

(ký , ghi rõ họ tên)

(ký , ghi rõ họ tên)

TS.Nguyễn Hữu Trịnh

Sinh viên đã hoàn thành và nộp đồ án tốt nghiệp

Ngày.....tháng.....năm 2005

Người duyệt

(ký , ghi rõ họ tên)

Mục lục

| | Trang |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| PHẦN MỞ ĐẦU | 5 |
| PHẦN TỔNG QUAN | 8 |
| I. CƠ SỞ HOÁ HỌC CỦA QUÁ TRÌNH | 8 |
| 1.1 Các phản ứng xảy ra trong quá trình | 8 |
| 1.2 Cơ chế phản ứng Reforming xúc tác | 19 |
| 1.3 Nhiệt động học phản ứng và điều kiện phản ứng | 22 |
| II. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM | 26 |
| 2.1 Nguyên liệu | 26 |
| 2.2 Hydro hóa làm sạch nguyên liệu | 30 |
| 2.3 Sản phẩm của quá trình Reforming xúc tác | 33 |
| III. XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC | 36 |
| 3.1 lịch sử phát triển | 37 |
| 3.2 vai trò của xúc tác hai chức năng | 38 |
| 3.3 Tính chất của chất xúc tác | 41 |
| 3.4. những nguyên nhân làm giảm hoạt tính | 43 |
| 3.5. tái sinh xúc tác | 46 |
| 3.5.1 Sự thay đổi các chất xúc tác trong quá trình làm việc | 46 |
| 3.5.2 Các phương pháp tái sinh chất xúc tác | 46 |
| 3.5.3 Tuổi thọ xúc tác và giới thiệu một số chất xúc tác | 48 |
| IV. CÔNG NGHỆ REFORMING XÚC TÁC | 50 |
| 4.1 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình | 50 |
| 4.2 Giới thiệu một số sơ đồ công nghệ | 53 |

| | |
|---------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3 thiết kế phân xưởng..... | 68 |
| 4.4.Các thiết bị chính của quá trình | 69 |
| PHẦN TÍNH TOÁN..... | 72 |
| PHẦN TÍNH TOÁN KINH TẾ..... | 102 |
| PHẦN XÂY DỰNG..... | 107 |
| I. CHỌN ĐỊA ĐIỂM XÂY DỰNG | 107 |
| II. CÁC NGUYÊN TẮC KHI THIẾT KẾ XÂY DỰNG | 109 |
| III.BỐ TRÍ MẶT BẰNG XÂY DỰNG | 110 |
| PHẦN AN TOÀN | 113 |
| I. KHÁI QUÁT..... | 113 |
| 1.1 Nguyên nhân kỹ thuật..... | 113 |
| 1.2 Nguyên nhân do tổ chức | 113 |
| 1.3 nguyên nhân do vệ sinh..... | 113 |
| II. NHỮNG YÊU CẦU VỀ PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ | 114 |
| 2.1 Phòng chống cháy..... | 114 |
| 2.2 Ngăn ngừa khả năng suất hiện những nguồn gây cháy..... | 114 |
| 2.3 Ngăn ngừa khả năng suất hiện những nguồn cháy | 115 |
| III. NHỮNG BIỆN PHÁP TỔ CHỨC ĐỂ BẢO ĐẢM AN TOÀN CHÁY NỔ | 116 |
| PHẦN KẾT LUẬN..... | 118 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO..... | 119 |

PHẦN MỞ ĐẦU

Vào những năm 1859 ngành công nghiệp chế biến dầu mỏ ra đời và từ đó sản lượng dầu mỏ khai thác ngày càng được phát triển mạnh về số lượng cũng như về chất lượng .

Ngày nay với sự phát triển và tiến bộ của khoa học kỹ thuật , dầu mỏ đã trở thành nguyên liệu quan trọng trong công nghệ hoá học . trên cơ sở nguyên liệu dầu mỏ , người ta đã sản xuất được hàng nghìn các hoá chất khác nhau , làm nguyên liệu cho động cơ , nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác .

Ngành công nghiệp chế biến dầu ở nước ta ra đời tuy chưa lâu , nhưng nó được đánh giá là một ngành công nghiệp mũi nhọn , đặc biệt là trong giai đoạn đất nước ta đang bước vào giai đoạn công nghiệp hóa - hiện đại hóa. Để đạt được những mục tiêu mà sự nghiệp công nghiệp hóa - hiện đại hóa đã đề ra thì cần phải đáp ứng một nhu cầu rất lớn về nguyên liệu, nhiên liệu cho phát triển công nghiệp và kinh tế .

Năm 1986 dầu thô được khai thác tại mỏ Bạch Hổ và hàng loạt các mỏ mới được phát hiện như: Rồng, Đại Hùng, Ruby. Cho đến nay chúng ta đã khai thác được tổng cộng hơn 60 triệu tấn dầu thô tại mỏ Bạch Hổ và các mỏ khác. Nguồn dầu thô xuất khẩu đã đem lại cho đất nước ta một nguồn ngoại tệ khá lớn. Tuy nhiên hàng năm chúng ta cũng chi một nguồn ngoại tệ không nhỏ, để nhập khẩu các sản phẩm từ dầu mỏ nhằm phục vụ cho nhu cầu phát triển đất nước.

Nhà máy lọc dầu Cát Lái ra đời đánh dấu một bước phát triển vượt bậc của ngành công nghiệp dầu . Ngay từ năm 1991 Chính phủ Việt Nam đã tổ chức gọi thầu xây dựng nhà máy lọc dầu số 1 công suất 6,5 triệu tấn/năm và cho đến nay đang được xúc tiến xây dựng tại Dung Quất (Quảng Ngãi). Có

thể nói rằng việc đất nước ta xây dựng nhà máy lọc dầu số 1 là một quyết định phù hợp với điều kiện và hoàn cảnh hiện nay. Nhà máy lọc dầu số 1 ra đời không những cung cấp những sản phẩm năng lượng quan trọng mà còn cung cấp nguồn nguyên liệu quý giá cho công nghiệp hóa dầu. Do đó việc phát triển công nghệ và quy mô nhà máy reforming là rất cần thiết cho việc phát triển đất nước.

Trong công nghiệp chế biến dầu mỏ các quá trình chuyển hoá hoá học dưới tác dụng của chất xúc tác chiếm một tỷ lệ rất lớn và đóng vai trò vô cùng quan trọng. Chất xúc tác trong quá trình chuyển hoá có khả năng làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng vì vậy tăng tốc độ phản ứng lên rất nhiều. Mặt khác khi có mặt của xúc tác thì có khả năng tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn. Điều này có tầm quan trọng đối với các phản ứng nhiệt dương (phản ứng hydro hoá ankyli hoá, polyme hoá) vì ở nhiệt độ cao về mặt nhiệt động không thuận lợi cho phản ứng này

Sự có mặt của chất xúc tác trong quá trình chuyển hoá hoá học vừa có tác dụng thúc đẩy nhanh quá trình chuyển hoá, vừa có khả năng tạo ra những nồng độ cân bằng cao nhất, có nghĩa là tăng hiệu suất sản phẩm của quá trình.

Trong quá trình chuyển hoá hoá học dưới tác dụng của xúc tác thì quá trình reforming xúc tác chiếm một vị trí quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu mỏ, lượng dầu mỏ được chế biến bằng quá trình reforming chiếm tỷ lệ lớn hơn so với các quá trình khác. Quá trình reforming xúc tác được xem là một quá trình chủ yếu sản xuất xăng cho động cơ, đó là một quá trình quan trọng không thể thiếu trong công nghiệp chế biến dầu

Có thể nói quá trình reforming ra đời là một bước ngoặt lớn trong công nghệ chế biến dầu. Trước đây người ta dùng xăng chưng cất trực tiếp có pha trộn thêm phụ gia (chì) để làm tăng trị số octan. Ngày nay người ta sử dụng xăng của quá trình reforming cho động cơ thì chất lượng đảm bảo hơn, ít ảnh hưởng đến môi trường hơn

Hơn nữa , ngoài sản phẩm chính là xăng , quá trình reforming xúc tác còn sản xuất ra các hydrocacbon thơm và là một nguồn thu khí hydro sạch , rẻ tiền hơn các nguồn thu khác 10-15 lần

Reforming ngày càng chiếm một vị trí quan trọng trong các nhà máy chế biến dầu hiện đại . ở Tây Âu hơn 50% xăng thu được là xăng của quá trình reforming . Vì vậy việc nghiên cứu và phát triển công nghệ reforming là điều hết sức cấp thiết cho công nghiệp hoá dầu nói riêng và nền công nghiệp nước ta nói chung .

PHẦN TỔNG QUAN

I. CƠ SỞ HÓA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC :

Reforming xúc tác là một quá trình chuyển đổi các thành phần hydrocacbon của nguyên liệu mà chủ yếu là naphten và parafin thành hydrocacbon thơm có trị số octan cao .sử dụng nguyên liệu là xăng chưng cất trực tiếp và gần đây nhờ sự phát triển của các quá trình làm sạch bằng hydro mà ta có thể sử dụng xăng của các quá trình lọc dầu khác (như xăng của quá trình cốc hóa, xăng cracking nhiệt...). Quá trình này được tiến hành trên xúc tác hai chức năng thường chứa platin (trong hỗn hợp với các kim loại quý khác và 1 halogen) được mang trên chất mang ôxit nhôm tinh khiết.

Mục đích của quá trình là sản xuất xăng có trị số octan cao (RON trong khoảng từ 95 - 102) mà không phải pha thêm chì. Đồng thời, do sản phẩm chủ yếu của quá trình là hydrocacbon thơm nên quá trình còn được ứng dụng để BTX (khi nguyên liệu và phân đoạn naphta nhẹ có nhiệt độ sôi từ 310 - 340°F) là những nguyên liệu quý cho tổng hợp hóa dầu. Ngoài ra, quá trình còn là nguồn thu hydro nhiều nhất và rẻ nhất.

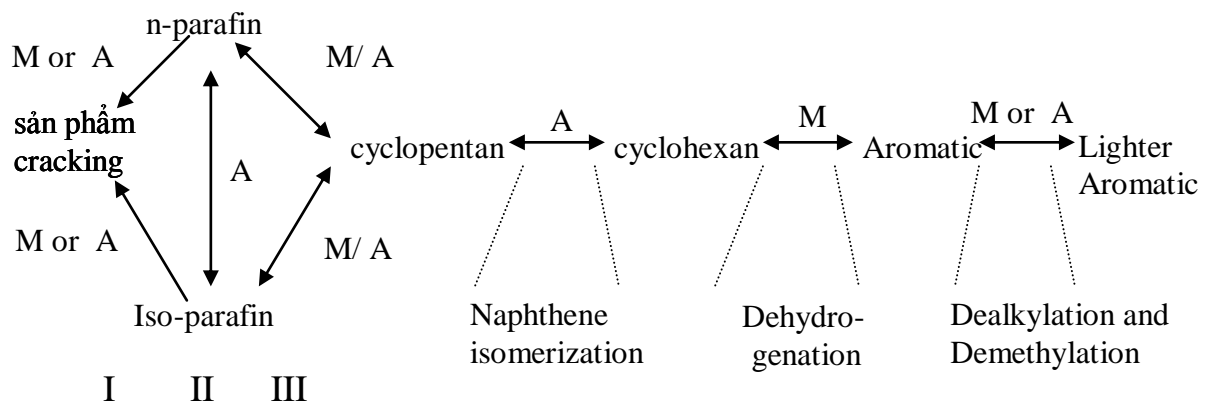
1.1.Các phản ứng xảy ra trong quá trình reforming xúc tác :

Bao gồm các phản ứng:dehydro hóa, dehydro vòng hóa, hydro hoá, isome hóa. Ngoài ra còn các phản ứng phụ , tuy không làm ảnh hưởng nhiều đến cân

bằng của phản ứng chính , nhưng lại ảnh hưởng lớn đến độ hoạt động và độ bền của xúc tác . Đó là các phản ứng :

- Phản ứng phân huỷ và khử các hợp chất có chứa oxy, nitơ , lưu huỳnh thành H_2S , NH_3 , H_2O .
- Phản ứng phân huỷ các hợp chất chứa kim loại và halogen phản ứng ngưng tụ các hợp chất trung gian không bền như olefin ,diolefin với các hydrocacbon thơm , dẫn đến tạo thành hợp chất nhựa và cốc bám trên bề mặt xúc tác .

Vì thế để phát triển quá trình reforming xúc tác , người ta phải hạn chế tới mức tối đa quá trình tạo cốc . Trong thực tế sản xuất người ta thường dùng áp suất và nồng độ hydro cao hoặc tiến hành tái sinh liên tục xúc tác (RCC)



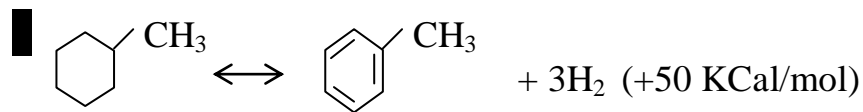
A = Axit , M = Metan , I = Hydrocracking và Demethylation(M) , II=paraffinisomerization, III=Dehydrocyclization.

Hình 1. Sơ đồ các phản ứng chính trong quá trình reforming xúc tác

1.1.1. Phản ứng dehydrohóa:

Phản ứng dehydrohóa là loại phản ứng chính để tạo ra hydrocacbon thơm. Phản ứng này xảy ra đối với naphten thường là xyclopentan và xyclohexan

(xyclopentan thường nhiều hơn xyclohexan), xyclohexan bị dehydro hóa trực tiếp tạo ra hợp chất thơm.

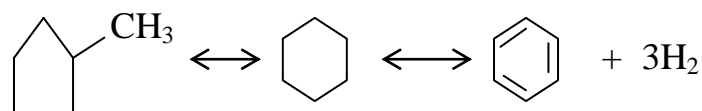


Đây là phản ứng thu nhiệt mạnh. Khi càng tăng nhiệt độ và giảm áp suất thì hiệu suất hydrocacbon thơm sẽ tăng lên. Theo nghiên cứu cho thấy, việc tăng tỷ số H_2/RH nguyên liệu có ảnh hưởng không nhiều đến cân bằng của phản ứng dehydro hóa naphten và sự ảnh hưởng này có thể bù lại bằng việc tăng nhiệt độ của quá trình. Khi hàm lượng hydrocacbon naphten trong nguyên liệu cao, quá trình reforming sẽ làm tăng rõ ràng hàm lượng của hydrocacbon. Do đó cho phép ta lựa chọn và xử lý nguyên liệu để có thể đạt mục đích mong muốn: hoặc tăng hydrocacbon thơm có trị số octan cao cho xăng, hoặc để nhận hydrocacbon thơm riêng biệt (B, T, X). Sự tăng trị số octan của xăng cũng còn phụ thuộc vào hàm lượng n-parafin chưa bị biến đổi chứa trong sản phẩm vì chúng có trị số octan khá thấp. Vì vậy, ngoài phản ứng dehydrohoá naphten, cũng cần phải tiến hành các phản ứng khác sao cho đảm bảo được hiệu quả của quá trình reforming.

Phản ứng dehydro hóa naphten, trong đó đặc trưng nhất là phản ứng dehydro hóa xyclohexan và dẫn xuất của nó, có tốc độ khá lớn khi ta dùng xúc tác có chứa Pt. Năng lượng hoạt hóa nhỏ khoảng 20 Kcal/mol.

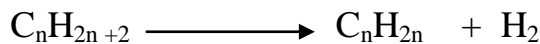
Phản ứng đồng phân hóa naphten vòng 5 cạnh thành vòng 6 cạnh lại là phản ứng có hiệu ứng nhiệt thấp (5 Kcal/mol), nên khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch về phía tạo vòng naphten 5 cạnh.

Ví dụ:



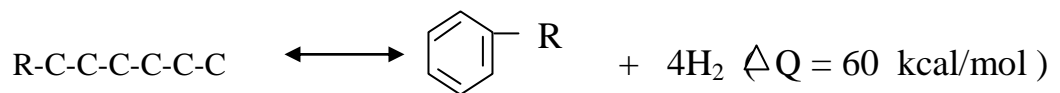
Ở đây phản ứng chính của reforming ở 500°C, nồng độ cân bằng của methyl xyclopentan là 95%, còn của xyclohexan chỉ là 5%. Nhưng tốc độ phản ứng dehydro hóa xảy ra nhanh mà cân bằng của phản ứng đồng phân hóa có điều kiện chuyển hóa thành xyclohexan và trong phản ứng, nồng độ của naphten chưa bị chuyển hóa chỉ còn 5%. Như vậy, nhờ phản ứng dehydro hóa naphten có tốc độ cao mà trong quá trình reforming ta sẽ nhận được nhiều hydrocacbon thơm và hydro. Do phản ứng thu nhiệt mạnh, người ta phải tiến hành phản ứng nối tiếp trong nhiều thiết bị phản ứng để nhận được độ chuyển hoá cao cần thiết.

ngoài ra còn có các phản ứng dehydro hoá parafin tạo olefin, tuy nhiên hàm lượng không đáng kể.



1.1.2.phản ứng dehydro vòng hoá n-parafin:

Phương trình tổng quát có dạng:



Phản ứng dehydro vòng hoá n-parafin xảy ra khó hơn so với phản ứng của naphten. Chỉ ở nhiệt độ cao mới có thể nhận được hiệu suất hydrocacbon thơm đáng kể. Khi tăng chiều dài mạch cacbon trong parafin, hằng số cân bằng tạo hydrocacbon thơm cũng được tăng lên, điều đó thể hiện ở số liệu trong bảng 1

Bảng 1 : ảnh hưởng của nhiệt độ và chiều dài mạch cacbon tới hằng số cân bằng của phản ứng dehydro vòng hoá parafin [7-1]

| | | | |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Phản ứng | 400 ⁰ k | 600 ⁰ k | 800 ⁰ k |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|

| | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------|-------------------------|
| n-C ₆ H ₁₄ | C ₆ H ₆ + 4H ₂ | 3,82 . 10 ⁻¹² | 0,67 | 3, 68 . 10 ⁵ |
| n-C ₇ H ₁₆ | C ₇ H ₈ +4H ₂ | 6,54 . 10 ⁻¹⁰ | 31,77 | 9,03 . 10 ⁶ |
| n-C ₈ H ₁₈ | C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ +H ₂ | 7,18 . 10 ⁻¹⁰ | 39,54 | 1,17 . 10 ⁷ |
| n- C ₉ H ₂₀ | C ₆ H ₅ C ₃ H ₇ +4H ₂ | 1,42 . 10 ⁻⁹ | 65,02 | 1,81 . 10 ⁷ |

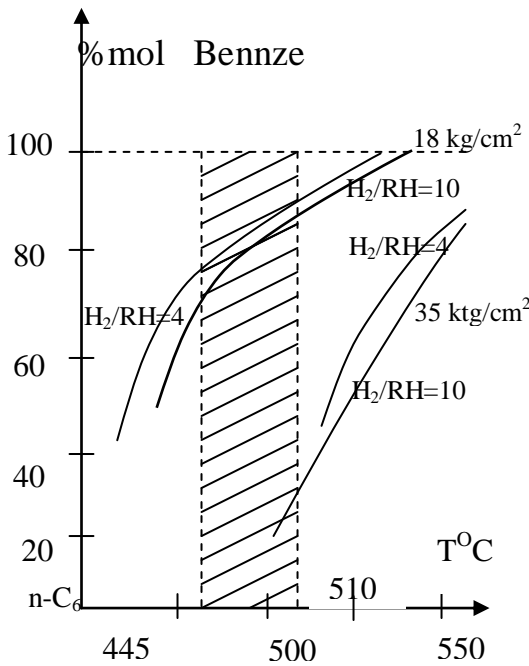
Khi tăng nhiệt độ ,hằng số cân bằng của phản ứng dehydro vòng hoá parafin tăng lên rất nhanh ,nhanh hơn so với cả phản ứng dehydro hoá naphten . Nhưng tốc độ phản ứng dehydro vòng hoá lại rất nhạy với sự thay đổi áp suất hoặc tỉ số hydro trên hydrocacbon nguyên liệu . Năng lượng hoạt động của phản ứng thay đổi từ 25 đến 40 kcal / mol , khi dùng xúc tác Cr₂O₃ /AL₂O₃Còn khi dùng xúc tác pt/AL₂O₃ là từ 20 đến 30 Kcal / mol . Tốc độ phản ứng tăng khi tăng số nguyên tử cacbon trong phân tử parafin , điều đó dẫn tới hàm lượng hydrocacbon thơm trong sản phẩm phản ứng cũng tăng lên . Số liệu trong bảng 2 thể hiện rõ điều này .

Bảng 2 :dehydro vòng hoá parafin trên xúc tác pt Loại RD . 150 ở điều kiện t⁰ = 496⁰ C , p = 15 KG /Cm². tốc độ không gian thể tích truyền nguyên liệu V/ H / V bằng 2,0 – 2,6 . tỷ số H₂/ RH = 5 [7- 2]

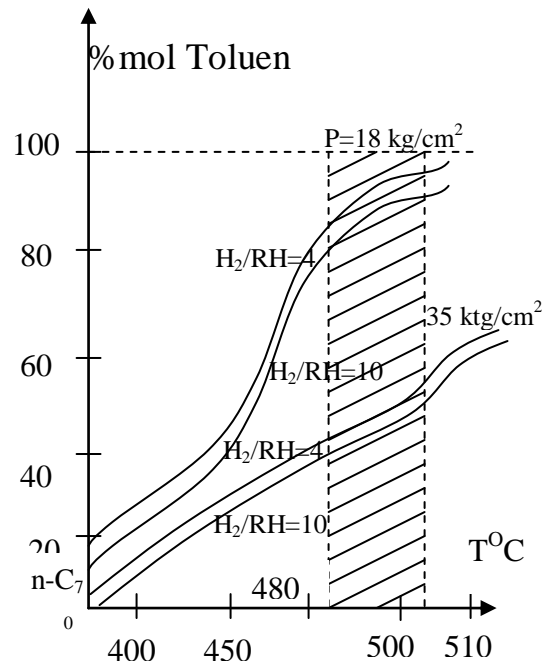
| Nguyên liệu | Hydrocacbon thơm , % khối lượng / nguyên liệu | độ chuyển hoá % V |
|------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|
| n- C ₇ H ₁₆ | 39,8 | 57,0 |
| n- C ₁₂ H ₂₆ | 60,2 | 67,0 |

Dehydro vòng hoá parafin để tạo hydrocacbon thơm là một trong những phản ứng quang trọng nhất của reforming xúc tác . Nhờ phản ứng này mà cho phép biến đổi một lượng lớn các hợp chất có trị số octan thấp của nguyên liệu thành các hydrocacbon thơm là các cấu tử có trị số octan cao . (ví dụ : trị số octan của n-C₇ = 0 còn trị số octan của toluen = 120). Phản ứng xảy ra ưu tiên và tạo thành các dẫn xuất của benzen với số lượng cực đại ,

nhóm methyl đính xung quanh, nếu như nguyên liệu cho phép. Chẳng hạn ở 465°C , nếu nguyên liệu là 2,3 – dimethyl hexan thì phản ứng vòng hoá xảy ra còn khó hơn nữa. Nhưng nếu ta tăng nhiệt độ lên trên 510°C , thì hiệu suất hydrocarbon thơm từ các hợp chất trên lại tăng lên nhờ phản ứng đồng phân hoá làm thay đổi cấu trúc của mạch alkyl.



Hình.2.cân bằng n-C₆ – benzen trong phản ứng dehydro vòng hoá



Hình.3.cân bằng n-C₇-toluen trong phản ứng dehydro vòng hoá

1.1.3 Phản ứng isomehoá:

Người ta thường chia phản ứng hydroIsome hoá thành hai loại:

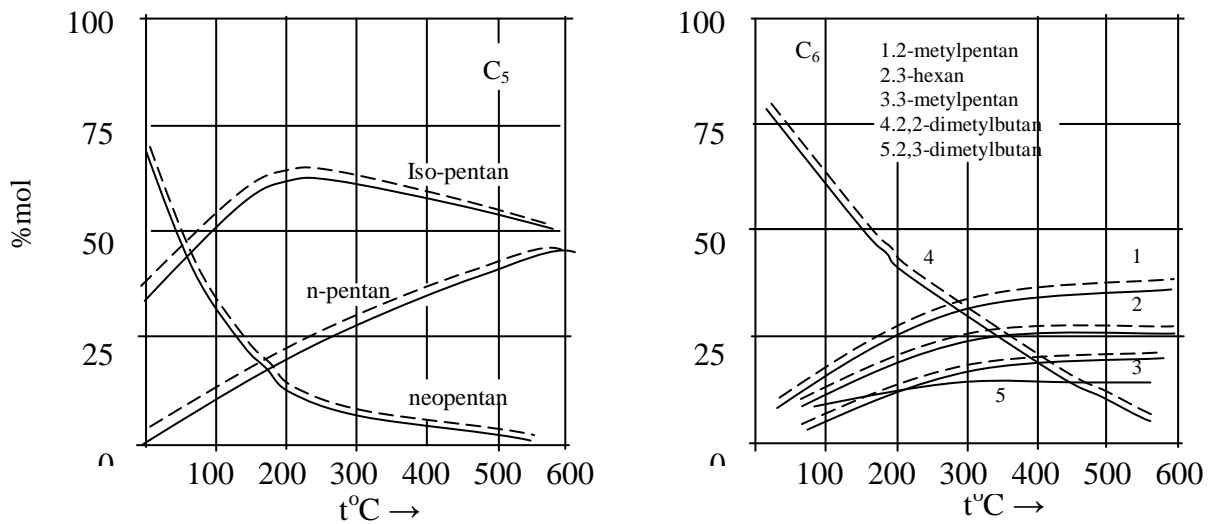
a.phản ứng Isome hoá n-parafin :

Các phản ứng isome hoá n-pentan và n-hexan là các phản ứng toả nhiệt nhẹ .Bảng 3 cho thấy nhiệt phản ứng để tạo thành các isome từ các cấu tử riêng.

| Cấu tử | ΔH_{298} , kcal/mol |
|-------------------------------------------|-----------------------------|
| C ₅ :2-metylbutan (isopentan) | -1,92 |
| 2,2-dimetylpropan (neopentan) | -4,67 |
| C ₆ : 2-metylpentan (isohexan) | -1,70 |
| 3-metylpentan | -1,06 |
| 2,2-dimetylbutan (neohexan) | -4,39 |
| 2,3-dimetylbutan | -2,59 |

Bảng 3: nhiệt phản ứng để tạo thành các isome từ các cấu tử riêng

Do các phản ứng isome hoá là toả nhiệt nên về mặt nhiệt động học , phản ứng sẽ không thuận lợi khi tăng nhiệt độ .Mặt khác , phản ứng isome hoá n-parafin là phản ứng thuận nghịch và không có sự tăng thể tích , vì thế cân bằng của phản ứng chỉ phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ . Nhiệt độ thấp tạo điều kiện tạo thành các isome và cho phép nhận được hỗn hợp ở điều kiện cân bằng và có trị số octan cao. Đồ thị hình 4 (a,b,c) cho thấy sự phụ thuộc giữa nồng độ cân bằng của các isome vào nhiệt độ của phản ứng isome hoá n-pentan và n-hexan được xây dựng từ tính toán và từ thực nghiệm . Từ đồ thị cho thấy khi tăng nhiệt độ , nồng độ của các isome đều giảm , còn nồng độ của các n-parafin tăng . Cũng từ đồ thị (hình 4) cho thấy , nếu $t^o < 200^o C$ sẽ thiết lập được một hỗn hợp cân bằng có trị số octan cao .



--- tính toán — thực nghiệm

Hình 4: Sự phụ thuộc giữa nồng độ cân bằng của các isome vào nhiệt độ của phản ứng isome hoá n-pentan và n-hexan



với thiết bị phản ứng reforming xúc tác ở điều kiện 500⁰C và xúc tác Pt/AL₂O₃ , thì cân bằng đạt được trong vùng phản ứng của thiết bị như sau :

Với n - C₆ là 30%; n - C₅ là 40%; n - C₄ là 60%

Các phản ứng này có vai trò quan trọng trong quá trình reforming xúc tác vì Với các n - parafin nhẹ, sự isome hóa làm cải thiện trị số octan.

VD: NO của n - C₅ là 62, trong khi đó NO của iso - c₅ là trên 80.

Với các n - parafin cao hơn C₅, phản ứng isome hóa dễ xảy ra, nhưng nó chỉ làm tăng không nhiều NO vì còn có mặt các n - parafin chưa biến đổi trong sản phẩm phản ứng.

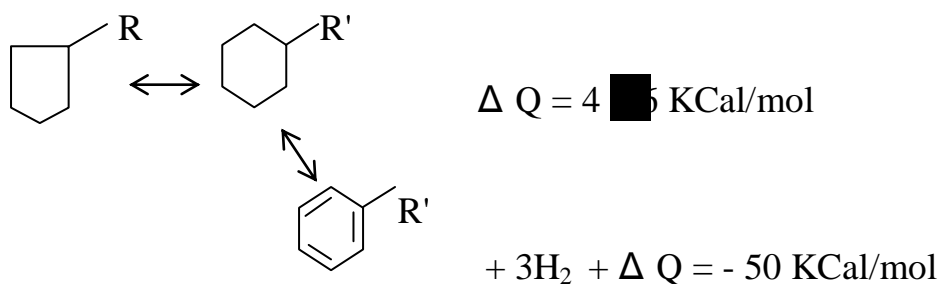
VD: n - C₇ có NO = 0; còn trimetylbutan có NO = 110 và hỗn hợp c₇ ở điều kiện cân bằng của phản ứng isome hóa chỉ có NO = 55. Do đó mà phản ứng isome hóa tốt nhất nên tiến hành với n - parafin nhẹ C₅ hoặc C₆). vì khi đó sản phẩm có trị số octan cao hơn khi tiến hành isome hóa với n-parafin cao hơn.

.Olefin cũng có thể bị isome hóa nhưng thường là hydro isome hóa do sự có mặt của hydro trong môi trường phản ứng.

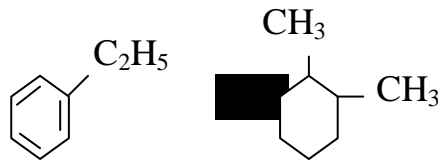
Hepten - 1 + H₂ → 2-methylhexan

Phản ứng này lấy đi một lượng hydro làm giảm áp suất của quá trình , tạo điều kiện cho phản ứng chính của quá trình reforming , tuy nhiên với hàm lượng nhỏ nên ảnh hưởng không nhiều đến quá trình phản ứng .

.phản ứng isome hoá alxyl xyClopentan thành xyclohexan:



Ngoài ra còn có phản ứng isome hóa alkyl thơm



1.1.4 Phản ứng hydro hóa:

Phản ứng này xảy ra với olefin trong nguyên liệu để tạo thành parafin. Phản ứng thực hiện dễ dàng trong điều kiện của quá trình reforming. Thành phần olefin cũng có thể chuyển hóa trực tiếp thành aromatic, nhưng không đáng kể.

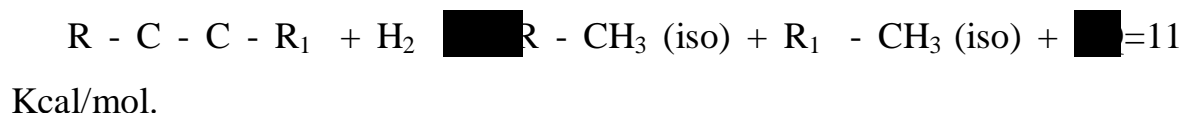
Đây cũng là một phản ứng quan trọng vì nó chuyển hóa các hydrocacbon chưa no thành hydrocacbon no làm giảm sự tạo cốc gây nên sự khử hoặc hoạt tính các xúc tác.

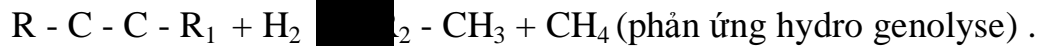
1.1.5 Phản ứng hydrocracking và naphten:

Phản ứng hydrocracking: Đây là phản ứng cracking với sự có mặt của hydro phản ứng dễ gãy mạch tạo thành hai parafin khác. Đây là phản ứng không mong muốn của quá trình. ở các điều kiện nhất định có thể xảy ra cracking sâu tạo khí và sản phẩm nhẹ và giảm thể tích sản phẩm lỏng và đồng thời cũng làm giảm hiệu suất hydro (vì tiêu tốn trong phản ứng). Do vậy hiệu suất sẽ giảm, phản ứng này xảy ra khá chậm và chủ yếu được xúc tác bởi chức năng axit của xúc tác.

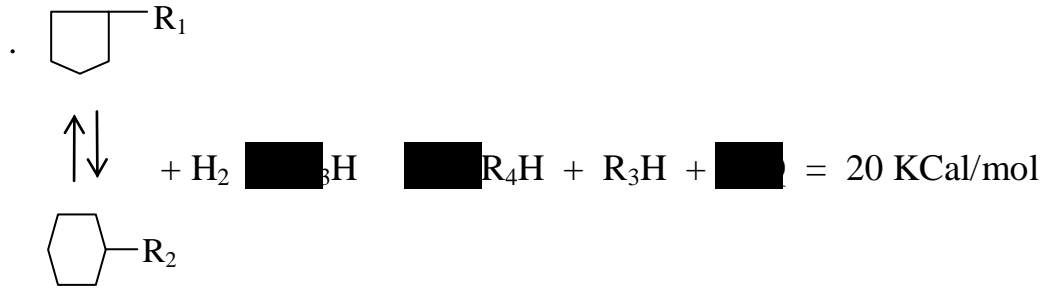


Đối với parafin, thường xảy ra các phản ứng hydrocracking và hydrogenolyse.





Naphten cũng có khả năng tham gia phản ứng hydrocracking. Giai đoạn đầu tiên của phản ứng này là đứt vòng với sự có mặt của hydro, tạo thành parafin



Hydrocacbon thơm cũng có thể bị hydrodealkyl hóa



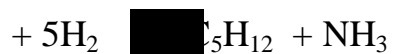
Sản phẩm của quá trình là các hợp chất iso parafin chiếm phần chủ yếu và vì phản ứng cũng xảy ra theo cơ chế ioncacboni nên sản phẩm khí thường chứa nhiều C₃, C₄ và C₅, rất ít C₁ và C₂. Nhưng nếu tăng nhiệt độ cao hơn nữa thì sẽ tăng hàm lượng C₁ và C₂, vì lúc này tốc độ phản ứng hydrogenolyse sẽ cạnh tranh với tốc độ phản ứng cracking xúc tác. Khi đó metan sẽ được tạo ra với số lượng đáng kể. Tác dụng của phản ứng này trong quá trình reforming là đã góp phần làm tăng NO cho sản phẩm vì đã tạo ra nhiều iso parafin, làm giảm thể tích sản phẩm lỏng và giảm hiệu suất hydro.

1.1.6 Nhóm các phản ứng tách các nguyên tố dị thể:

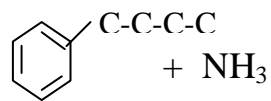
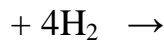
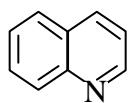
Nếu trong nguyên liệu có các chất chứa S,N,O sẽ xảy ra các phản ứng tách các nguyên tố dị thể đó ra khỏi phân đoạn .

.Tách nitơ (Hydrodenitơ):

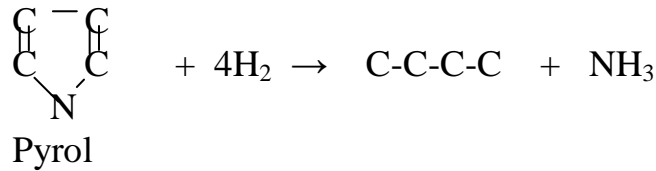




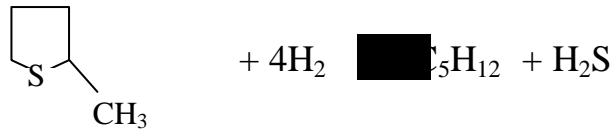
pyridin



Quinolin



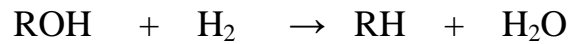
.Tách lưu huỳnh (Hydrodesulfua):



- Mecaptan $\text{R-SH} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Sunfit $\text{R-S-R} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- Disunfit $\text{R-S-S-R} + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{RH} + 2\text{H}_2\text{S}$
- Thiophen



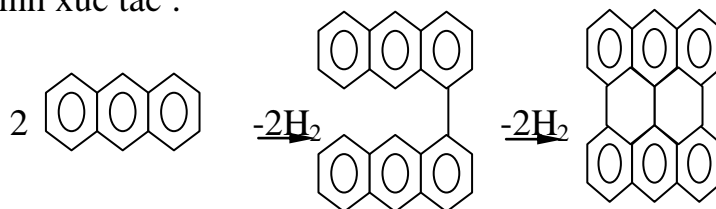
.Tách oxy:



Đây là những phản ứng làm giảm hàm lượng lưu huỳnh, nitơ trong xăng, làm giảm khả năng hoạt tính và kéo dài tuổi thọ của xúc tác ,do đó nó là phản ứng phụ có lợi.

1.1.7 Phản ứng tạo cốc:

Sự tạo cốc trong quá trình reforming là không mong muốn nhưng do sự tương tác của olefin, diolefin và các hợp chất thơm đa vòng ngưng tụ trên tâm hoạt tính xúc tác .



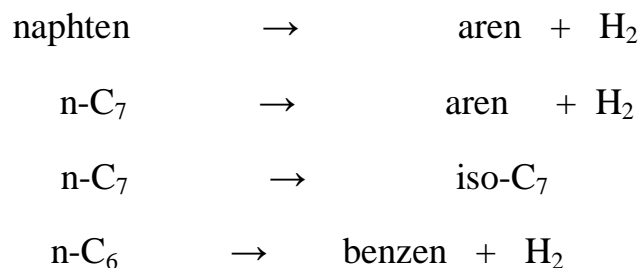
Cốc sẽ khó tạo ra nếu ta thao tác ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao và tỷ lệ H_2/RH cao, sự tạo cốc phụ thuộc vào nhiều yếu tố như :nhiệt độ phản ứng , áp suất hydro , độ nặng của nguyên liệu và chính là các hợp chất phi hydrocacbon , olefin và các hợp chất thơm đa vòng là các hợp chất đã thúc đẩy nhanh quá trình tạo cốc .

Phản ứng hydrocracking tạo khí xảy ra khi tăng áp suất hydro có thể làm hạn chế phản ứng ngưng tụ và tạo cốc . Tuy nhiên nếu áp suất hydro quá lớn , phản ứng hydrocracking lại xảy ra mạnh và cân bằng của phản ứng cyclohexan tạo thành benzen sẽ chuyển dịch về phía trái , tức là giảm bớt hàm lượng hydrocacbon thơm . Vì thế để hạn chế sự tạo cốc , người Ta phải sử dụng áp suất hydro vừa đủ sao cho cốc chỉ tạo ra 3-4% so với trọng lượng xúc tác trong khoảng thời gian từ 6 tháng đến 1 năm , và các nhà sản xuất xúc tác phải chú ý điều khiển các chức hoạt tính của xúc tác để góp phần điều khiển được quá trình tạo cốc của quá trình reforming .

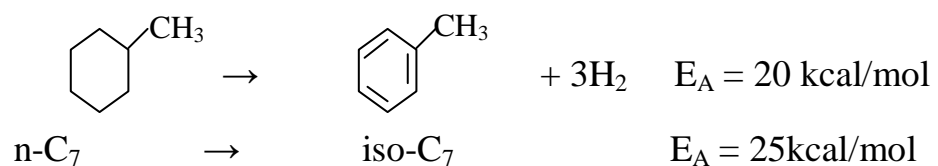
1.2. Cơ chế phản ứng reforming xúc tác :

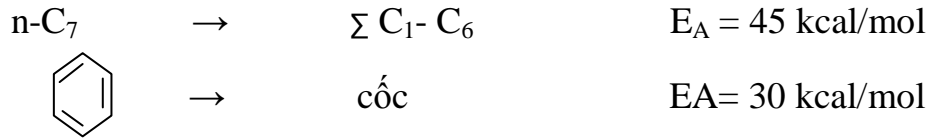
1.2.1. Cơ chế phản ứng reforming hydrocacbon parafin:

có thể tóm tắt các phản ứng chính của quá trình reforming như sau :



Năng lượng hoạt hoá của các phản ứng có giá trị trong khoảng 20 đến 45 kcal/mol :

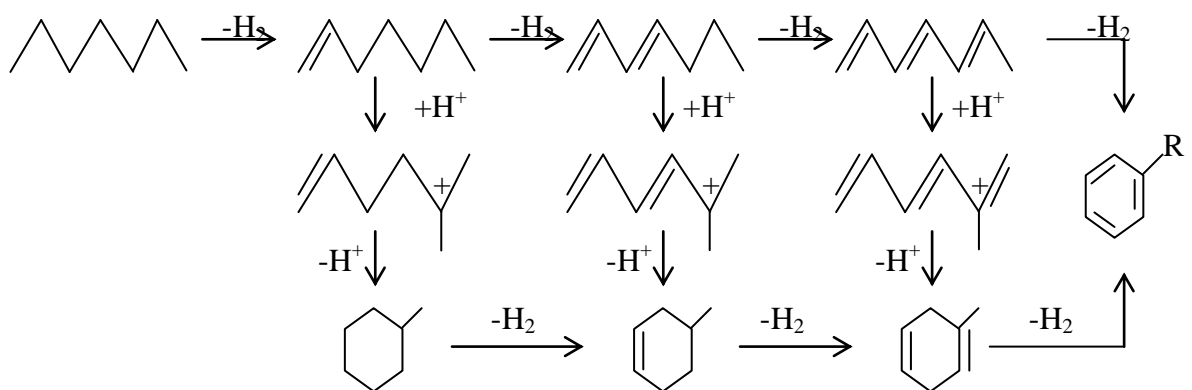




Nhiều nhà nghiên cứu cho rằng phản ứng reforming hydrocarbon parafin xảy ra theo 3 giai đoạn: loại hydro, đóng vòng, loại hydro từ hydrocarbon vòng thành hydrocarbon thơm.

Giai đoạn đầu và giai đoạn cuối xảy ra trên tâm xúc tác kim loại còn giai đoạn giữa xảy ra trên tâm xúc tác axit. Các giai đoạn đó có thể xảy ra xen kẽ nhau có nghĩa là trong khi giai đoạn này chưa kết thúc thì giai đoạn khác đã bắt đầu. Nhờ có sự tồn tại của những tâm xúc tác mất ở bên cạnh những tâm xúc tác kim loại mà các giai đoạn đó có thể xảy ra nối tiếp, trực tiếp hoặc gần như đồng thời xảy ra. Hay nói một cách khác là các giai đoạn đó xảy ra ngay khi sản phẩm của giai đoạn trước chưa kịp có cấu trúc hoàn chỉnh đang ở trạng thái định hình có khả năng phản ứng cao.

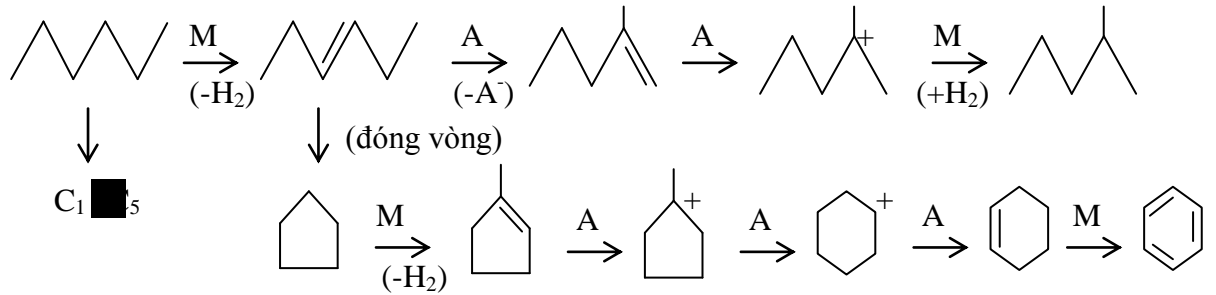
Một phần tử n - hepten ($n - C_7H_{16}$) chuyển hóa thành toluen theo những cách được thể hiện theo sơ đồ ở (hình 5).



Hình 5: Sơ đồ tổng quát reforming $n-C_7H_{16}$

Với cơ chế đóng vòng của 3 cacboncation trên khi reforming n - C₆, thì không phải vòng 6 được tạo ra đầu tiên mà chính là các hợp chất vòng 5 đã sinh ra (methylcyclopentan, methylcyclopenten.)

Cuối cùng chính methylcyclopentan đã mất hydro và đồng phân hóa thành benzen. Có thể minh họa rõ hơn với quá trình chuyển hóa n - hexan thành benzen ở hình 6.



Hình 6: sơ đồ quá trình chuyển hóa n-hexan thành benzen

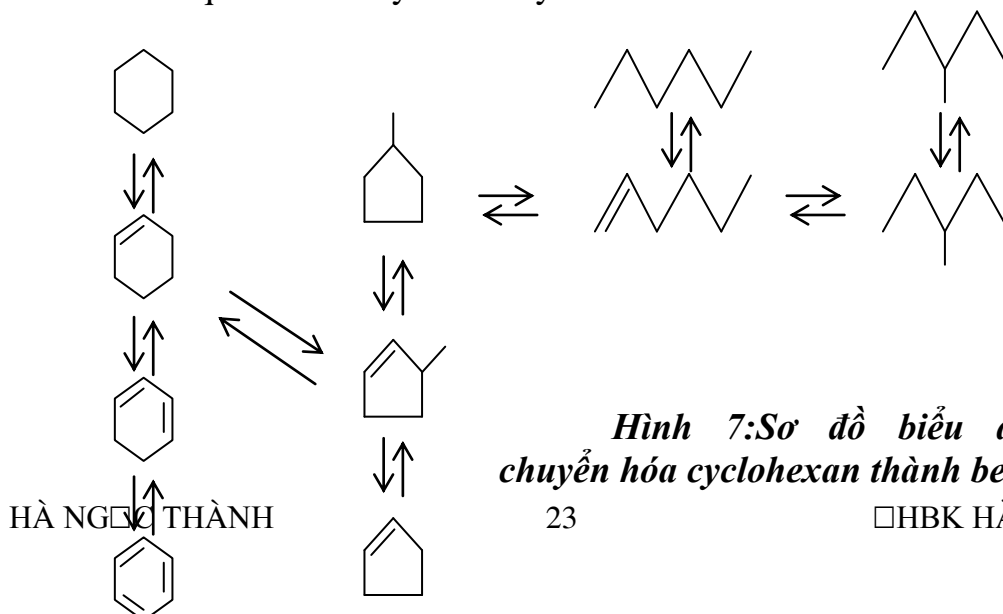
Trong đó: M: là tâm kim loại

A: là tâm axit

Tốc độ giai đoạn đóng vòng nhỏ hơn nhiều so với tốc độ giai đoạn hydro. Bởi vậy khi reforming naphten dễ hơn nhiều so với parafin. Người ta tính được rằng hằng số tốc độ phản ứng khi reforming các naphten thì lớn hơn cả trăm triệu lần so với ở các parafin rất nhiều, quan hệ đó biến đổi phụ thuộc vào chất xúc tác.

1.2.2 Cơ chế reforming hydrocacbon naphten:

Xét quá trình chuyển hóa cyclohexan thành benzen:



Hình 7: Sơ đồ biểu diễn sự chuyển hóa cyclohexan thành benzen

Trong đó: + Chiều thẳng đứng: phản ứng trên tâm kim loại
+ Chiều nằm ngang: phản ứng trên tâm axit.

❖ Phản ứng trên tâm axit:

Trong các điều kiện reforming thì trên chất mang có thể xảy ra các phản ứng đồng phân hóa, phá vỡ hoặc đóng vòng, mở vòng hoặc thu nhỏ vòng hydrocacbon. Tất cả các phản ứng trên đều xảy ra theo cơ chế ioncacboni. Giai đoạn quan trọng nhất là giai đoạn tạo ioncacboni trên tâm axit. Tốc độ tạo thành ioncacboni và sự chuyển hóa tiếp theo của nó theo những hướng khác nhau được quyết định trước hết bởi cấu trúc hydrocacbon tham gia phản ứng và bản chất tâm axit trên bề mặt chất mang.

*Các phản ứng trên tâm kim loại:

Theo thuyết đa vị Baladin thì hai phản ứng dehydro hóa cyclohexan và dehydro hoá benzen đều xảy ra theo cơ chế hấp thụ liên tục trên bề mặt một số kim loại như: Pt, Ni, Co, Pd, Rh... Phân tử cyclohexan bị hấp phụ tại tâm hoạt động gồm có 6 điểm. Phản ứng dehydro hóa sẽ xảy ra khi cả 6 nguyên tử hydro bị tách loại khỏi nguyên tử cyclohexan một cách đồng thời.

Sau này cùng với sự phát triển của lý thuyết phức π và những phương pháp nghiên cứu hiện đại đồng thời cũng phổ biến một quan niệm khác về cơ chế dehydro hoá cyclohexan. Theo cơ chế này phân tử cyclohexan lần lượt bị tách loại 6 nguyên tử hydro và liên tiếp tạo phức π trung gian.

1.3. Nhiệt động học của phản ứng và điều kiện phản ứng:

Xét thông số nhiệt động học của một số phản ứng quan trọng trong quá trình reforming xúc tác qua các phản ứng của hydrocacbon C_6 .

Bảng 4: các thông số nhiệt động học các phản ứng hydrocacbon C₆

| Phản ứng | K _p 100°C | ΔH Kcal/mol |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| Cyclohexan → 1,3,5-C ₆ H ₆ + 3H ₂ | 6.10 ⁵ | 52,8 |
| Metyl cyclo pentan → 1,3-C ₆ H ₆ | 0,086 | - 3,8 |
| Cyclohexan → 1,4-C ₆ H ₆ | 0,78.10 ⁵ | 63,8 |
| n - hexan → 1,2-C ₆ H ₆ + 4H ₂ | 1,1 | - 1,4 |
| n - hexan → 1,3-C ₆ H ₆ + H ₂ | 0,037 | 31,0 |
| n - hexan → 1,4-C ₆ H ₆ - metyl pentan | | |

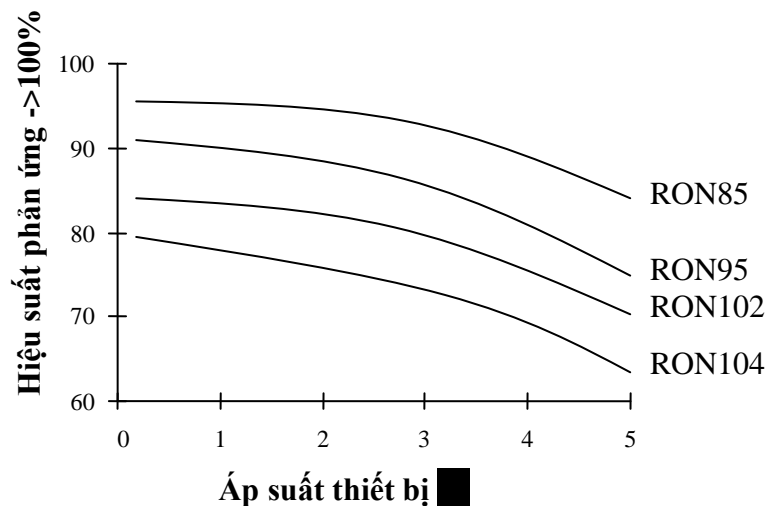
Các số liệu nhiệt động học cho thấy tại cân bằng cyclo hexan chuyển hóa thành aromatic ở áp suất của hydro và chỉ một lượng nhỏ olefin tồn tại với parafin.

Những phản ứng chính của reforming là thu nhiệt. Phản ứng isomehoá là trung hòa nhiệt trong khi phản ứng hydro cracking toả nhiệt , các số liệu cũng cho thấy hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc chính vào nồng độ cyclonapatran trong nguyên liệu vì nó hấp thụ nhiệt mạnh nhất, vì nhiệt của phản ứng được lấy từ hỗn hợp nguyên liệu và khi nén nhiệt độ của hỗn hợp này giảm.

phản ứng dehydro tạo vòng của parafin và phản ứng dehydro hóa của naphtan là những phản ứng chính làm tăng trị số octan. Cân bằng nhiệt động của những phản ứng này dịch chuyển về phía sản phẩm phản ứng khi áp suất riêng phần của hydro thấp và nhiệt độ phản ứng cao (500°C). Tuy nhiên điều kiện này thích hợp để tạo thành cốc và sự tạo cốc chỉ có thể ngăn chặn bằng cách thực hiện phản ứng trong môi trường hydro, nếu áp suất hydro càng cao, sự lắng đọng cốc trên bề mặt xúc tác càng ít. Việc tăng áp suất hydro cũng không làm chậm phản ứng hydro hóa tạo ra aromatic.

Vậy quá trình reforming xúc tác phải được thực hiện dưới áp suất cao và hydro sản phẩm được hoàn lại vùng phản ứng .

Phản ứng hydrocracking thích hợp ở nhiệt độ và áp suất riêng phần của hydro cao, phản ứng này thường không mong muốn trong quá trình reforming vì chúng tiêu thụ hydro và tạo ra hydrocacbon pha lỏng. (Hình 8) minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng vào áp suất phản ứng tại những trị số octan khác nhau.



Hình 8: Hiệu suất phản ứng và áp suất tại những trị số octan khác nhau.

Tại áp suất cao cho trước, trị số octan có thể được tăng khi tăng nhiệt độ mặc dù điều này gây ra sự mất mát hiệu suất do phản ứng hydrocracking tăng lên. Như vậy quá trình thường được thực hiện ở áp suất thấp để đạt được hiệu suất pha lỏng tăng lên. Tuy nhiên, áp suất riêng phần của hydro phải đủ cao để tránh sự tạo thành những hợp chất không no có khả năng bị polime hóa tạo thành cốc.

Trong thực tế, quá trình có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ 455 - 510°C và áp suất 6,5 - 50 atm. Điều kiện chỉ chuyển hóa một phần aromatic còn nếu thực hiện ở nhiệt độ cao hơn và áp suất khoảng 10 atm thì

có thể chuyển hóa gần như hoàn toàn naphten thành aromatic tại cân bằng với những quá trình làm việc ở áp suất cao từ 34 ■ 50 atm thì vận tốc phản ứng hydrocracking cao, mức độ chuyển hóa thành hợp chất thơm giảm (bảng 5), vận tốc phản ứng khử hoạt tính xúc tác và hiệu suất hydro thấp. Ngược lại, ở áp suất thấp (8,5 ■ 20,5 atm) độ chuyển hoá các hợp chất thơm cao, hiệu suất hydro cao, phản ứng hydrocracking giảm, nhưng lại nhanh chóng khử hoạt tính xúc tác do sự tạo thành cốc.

Bảng 5: Đặc trưng vận tốc và hiệu ứng nhiệt của những phản ứng reforming quan trọng:

| Loại phản ứng | Vận tốc tương đối | ảnh hưởng của sự tăng áp suất tổng cộng | Hiệu ứng nhiệt |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------------------------|--------------------|
| Hydrocracking | Thấp nhất | Vận tốc tăng | Tỏa nhiệt vừa phải |
| Dehydro hóa tạo vòng | Thấp | Không ảnh hưởng tới sự giảm nhỏ trong vận tốc | Thu nhiệt |
| isome hóa của parafin | Nhanh | Giảm vận tốc | Tỏa nhiệt ít |
| isome hóa naphten | Nhanh | Giảm vận tốc | Tỏa nhiệt ít |
| Dehydro hóa parafin | Khá nhanh | Giảm độ chuyển hóa | Thu nhiệt |
| Dehydro hóa naphten | Rất nhanh | Giảm độ chuyển hóa | Rất thu nhiệt |

Nhiệt độ phản ứng được chọn để làm cân bằng giữa sự tăng hoạt tính xúc tác và sự tăng vận tốc phản ứng khử hoạt tính khi nhiệt độ tăng.

Khoảng nhiệt độ từ 460 ■ 525°C và thường là giữa 482 và 500°C. Nhưng quá trình hoạt động ở áp suất thấp và nhiệt độ khá cao tạo ra sản phẩm có trị số octan cao nhất. Khi xúc tác bị mất hoạt tính trong quá trình hoạt động nhiệt độ thường được giảm từ từ để duy trì trị số octan không đổi.

Khoảng vận tốc thể tích là từ 0,9 đến 5 phần thể tích nguyên liệu lỏng trên thể tích xúc tác trong một giờ, thường dùng nhất là từ 1 $\frac{m^3}{m^3 \cdot h}$. Nên lựa chọn vận tốc sao cho những phản ứng hydro cracking xảy ra trong giới hạn cho phép và những phản ứng dehydro hóa tạo vòng xảy ra đạt yêu cầu mong muốn. Phản ứng thiom hóa và isomehoá không bị ảnh hưởng bởi vận tốc không gian nên những phản ứng này đạt cân bằng ngay cả khi vận tốc không gian cao.

Tỷ lệ mol giữa hydro và hydrocacbon nguyên liệu thay đổi từ 3 đến 10, nhưng phổ biến nhất là từ 5 đến 8. Tỷ lệ này thì ảnh hưởng bất lợi đến phản ứng thiom hóa, tăng phản ứng hydro cracking và làm giảm vận tốc phản ứng như hoạt tính xúc tác. Giá trị lựa chọn thường ở giới hạn thấp để phản ứng hydro cracking xảy ra đạt yêu cầu và sự khử hoạt tính xúc tác là thấp. Những naphtan có nhánh thường là thành phần chính của nguyên liệu. Nguyên liệu có hàm lượng hydrocacbon không no cao phải được hydro hóa trước khi phản ứng để giảm tiêu thụ hydro trong phản ứng và sự khử hoạt tính xúc tác. Nồng độ của tạp chất trong nguyên liệu đóng vai trò chất gây ngộ độc xúc tác phải được điều khiển nghiêm ngặt. Sunfua làm ngộ độc chức năng kim loại của xúc tác nên phải duy trì nồng độ nhỏ hơn 1 ppm đối với nguyên liệu cho xúc tác mới. Nguyên liệu có hàm lượng sunfua cao phải được hydro sunfua hóa trước phản ứng. Các hợp chất nitơ hữu cơ bị chuyển thành amoniac làm ngộ độc chức năng axit của xúc tác. Nồng độ của nó phải nhỏ hơn 2 ppm. Nitơ thường được loại ra khỏi nguyên liệu xử lý hydro xúc tác, đồng thời với hydro desunfua hóa. Nước và các hợp chất chứa Clo cũng là thành phần không mong muốn trong nguyên liệu vì nó thay đổi độ axit của chất mang và làm đảo lộn cân bằng của những phản ứng đang xảy ra vì những hợp chất này để loại bỏ, hàm lượng của chúng cần phải điều khiển cẩn thận để duy trì độ axit của xúc tác. Những kim loại như ASipb, Cu phải giữ nồng độ

rất thấp vì chúng tạo hợp kim với chì làm khử hoạt tính của xúc tác. Hàm lượng asen trong nguyên liệu phải thấp hơn 30 phần tử.

II. NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM

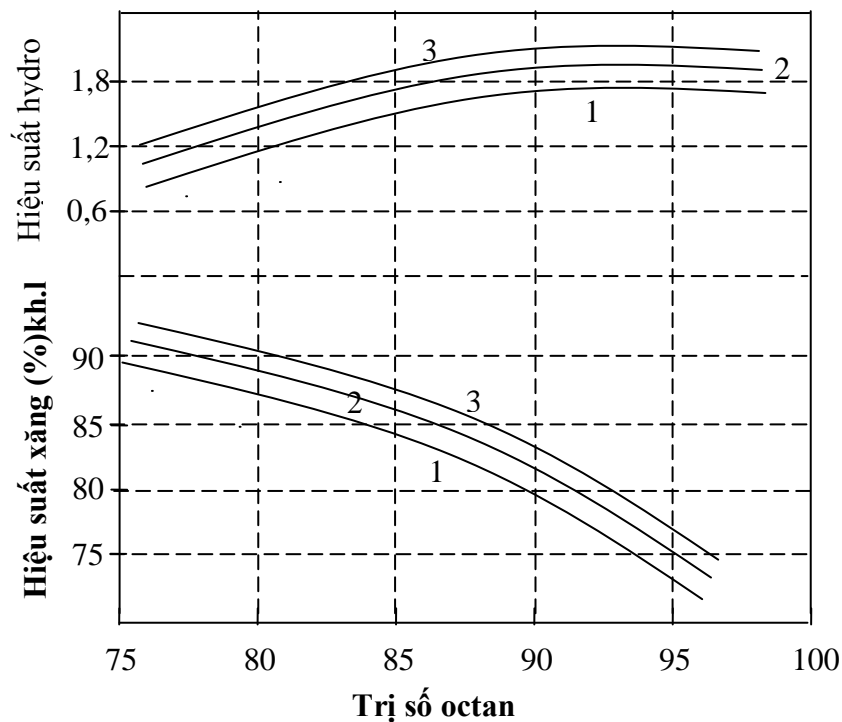
2.1. Nguyên liệu:

Phân đoạn xăng chất lượng thấp có giới hạn sôi từ 60 ■■■ 180°C làm nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác. Phân đoạn xăng có điểm sôi đầu nhỏ hơn 60°C là không thích hợp vì nó không chứa cycloankan và hoàn toàn không có khả năng chuyển hóa thành aren, mà chỉ chứa các hydrocacbon có số cacbon nhỏ hơn 6, chỉ có khả năng chuyển hóa thành các hydrocacbon nhẹ (khí). Nhưng điểm sôi cuối cao hơn 180°C thì gây ra nhiều cốc lắng đọng trên xúc tác làm giảm thời gian sống của xúc tác trong điều kiện phản ứng. Như vậy, naphtan là thành phần mong muốn còn aromatic và olefin là thành phần không mong muốn trong nguyên liệu. Nguyên liệu càng giàu parafin càng khó reforming nhưng cũng có thể đạt hiệu suất cao nếu tiến hành ở điều kiện thích hợp. Nguyên liệu là xăng của quá trình cracking không tốt bằng xăng chưng cất trực tiếp vì hàm lượng olefin cao. Tuy nhiên gần đây, do sự phát triển của quá trình làm sạch của sản phẩm dầu mỏ bằng hydro, các hợp chất olefin, các hợp chất chứa S, N, O trong nguyên liệu, vì vậy các hệ thống reforming xúc tác hiện tại còn có thể sử dụng các phân đoạn xăng của quá trình thứ cấp như xăng của quá trình cốc hóa, xăng của cracking nhiệt... làm nguyên liệu.

Trong thực tế tùy thuộc vào mục đích của quá trình mà lựa chọn các phân đoạn xăng nguyên liệu thích hợp. Nếu nhằm mục đích thu xăng có trị số octan cao, thường sử dụng xăng có phân đoạn từ 85 ■■■ 80°C và 105 ■■■ 80°C với sự lựa chọn này sẽ thu được xăng có trị số octan cao, đồng thời giảm được khí và cốc không mong muốn, phân đoạn có nhiệt độ sôi đầu là 105°C có thể sản xuất xăng có trị số octan đến 90 ■■■ 00 đồng thời làm tăng hiệu suất xăng và hydro.

Nếu nhằm mục đích thu các hợp chất thơm cần lựa chọn phân đoạn xăng hẹp thích hợp để sản xuất, benzen sử dụng phân đoạn xăng có giới hạn sôi 62 đến 85°C. Để sản xuất toluen sử dụng phân đoạn xăng có giới hạn sôi 105 - 140°C.

Phân đoạn có nhiệt độ sôi từ 62 - 140°C được sử dụng để sản xuất hỗn hợp benzen, toluen, xylen, trong khi phân đoạn có khoảng nhiệt độ sôi 62 đến 180°C để sản xuất đồng thời cả aren và xăng có trị số octan cao. Do vậy để đạt được những sản phẩm mong muốn, một số quá trình tiến hành tách phân đoạn sơ bộ để tách phần nhẹ và phần nặng.



Hình 9. Quan hệ giữa thành phần cất của nguyên liệu với hiệu suất và chất lượng của sản phẩm reforming

Phân đoạn của các nguyên liệu 1- Phân đoạn 60 - 180°C; 2- Phân đoạn 85 - 180°C; 3- Phân đoạn 105 - 180°C .

Thành phần hydro cacbon của nguyên liệu ảnh hưởng đến hiệu suất xăng, để đánh giá chất lượng nguyên liệu reforming xúc tác thông qua thành phần hoá học của nguyên liệu, hãng UOP đã đưa ra một chuẩn số tương quan K_{UOP} được xác định theo biểu thức sau :

$$K_{UOP} = 12,6 - (n + 2A_r) / 100$$

N- hàm lượng % của naphten;

A_r - hàm lượng % của hydrocacbon thơm.

Trong nguyên liệu reforming xúc tác, K_{UOP} và đặc biệt là tổng số $N + 2A_r$ thay đổi trong một khoảng rộng (tổng $N + 2A_r$ có thể từ 30 đến 80). Nếu $K_{UOP} = 10$ thì nguyên liệu chứa nhiều hydrocacbon thơm hơn. Nếu $K_{UOP} = 11$ thì nguyên liệu chứa nhiều naphten và hydrocacbon thơm một vòng. Còn nếu bằng 12 là nguyên liệu chứa một hỗn hợp bằng nhau giữa hydrocacbon vòng và hydrocacbon parafin, còn nếu bằng 13 thì nguyên liệu chứa chủ yếu là hydrocacbon parafin. Như vậy, nếu K_{UOP} thấp hay tổng số $N + 2A_r$ trong nguyên liệu càng cao thì nguyên liệu càng chứa nhiều naphten và nguyên liệu đó càng thuận lợi để nhận reformat có trị số octan cao.

Bảng 6. Tính chất, thành phần của nguyên liệu và sản phẩm trong quá trình Reforming xúc tác của phân đoạn 85 ■■■ 180°C và 105 ■■■ 180°C cho xăng có trị số octan là 90 (I - xăng prlan, II - Balyk, III - Romihkino, N - Kotuttepe).

| Các tính chất | Phân đoạn 85 ■■■ 80°C | | | Phân đoạn 105 ■■■ 80°C | | |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|-------|-------|------------------------|-------|-------|
| | I | II | III | I | II | III |
| Nguyên liệu | | | | | | |
| Trọng lượng riêng d_4^{20} thành phần hydrocacbon % | 0,738 | 0,736 | 0,742 | 0,750 | 0,750 | 0,772 |
| aren | 6,5 | 7,4 | 10,0 | 7,4 | 12,2 | 11,0 |
| Xycloankan | 26,0 | 27,4 | 27,0 | 23,1 | 26,0 | 48,0 |

| | | | | | | |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Trị số octan | 37,0 | - | 39,5 | 25,5 | 39,0 | 55,0 |
| ankan | 67,5 | 65,2 | 63,0 | 69,5 | 61,8 | 41,0 |
| Xăng reforming trong lượng riêng d_4^{20} | 0,785 | 0,789 | 0,796 | 0,798 | 0,795 | 0,804 |
| Thành phần hydrocacbon % chưa no | 1,2 | 0,4 | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0,5 |
| aren | 64,5 | 64,7 | 65,5 | 65,4 | 67,5 | 68,5 |
| no | 34,5 | 34,4 | 33,7 | 33,7 | 31,8 | 31,0 |
| Hiệu suất % | | | | | | |
| Xăng ổn định | 75,0 | 76,5 | 77,7 | 76,0 | 81,0 | 88,3 |
| Hydro | 1,2 | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,6 | 2,2 |

Bên cạnh đó, các hợp chất phi hydrocacbon, đặc biệt là các hợp chất của lưu huỳnh và của nitơ trong nguyên liệu phải giảm tới mức cực tiểu và nhỏ hơn giới hạn cho phép. Vì các hợp chất này chỉ làm tăng tốc độ các phản ứng ngưng tụ tạo nhựa và cốc, gây độc cho xúc tác, làm giảm nhanh hoạt tính của xúc tác. Vì thế nguyên liệu trước khi đưa vào reforming xúc tác đều phải được qua công đoạn xử lý bằng hydro hoá làm sạch để loại bỏ các hợp chất phi hydrocacbon, các hợp chất olefin, diolefin và cả kim loại do nhiễm bẩn vào trong nguyên liệu reforming trong quá trình chế biến. Các hợp chất phi hydrocacbon sẽ được loại ra ở dạng khí như NH_3 , H_2S và H_2O nhờ quá trình hydro hoá làm sạch. Tùy thuộc vào chế độ công nghệ và nhất là xúc tác mà quá trình hydro hoá làm sạch sẽ đạt được các chỉ tiêu về chất lượng cho nguyên liệu reforming xúc tác như ở bảng 7.

| | | |
|------------------------|-----|---------|
| Hàm lượng lưu huỳnh | max | 0,5 ppm |
| Hàm lượng nitơ | max | 0,5 ppm |
| Hàm lượng oxy | max | 2 ppm |
| Hàm lượng clo | max | 0,5 ppm |
| Hàm lượng các kim loại | | |

| | | |
|------------------|-----|--------|
| Hàm lượng asenic | max | 1 ppb |
| Hàm lượng chì | max | 20 ppb |
| Hàm lượng đồng | max | 5 ppb |

Bảng 7. Hàm lượng cho phép các hợp chất phi hydrocacbon có mặt trong nguyên liệu reforming xúc tác

2.2. Hydro hóa làm sạch nguyên liệu:

Cơ sở lý thuyết của quá trình hydro hóa làm sạch:

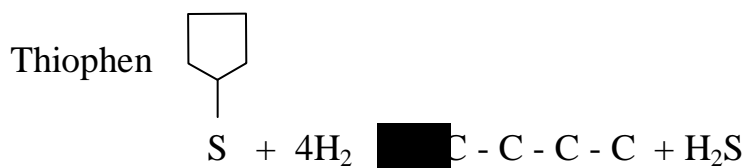
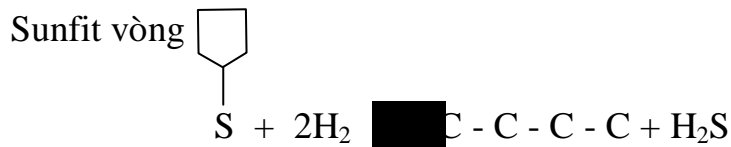
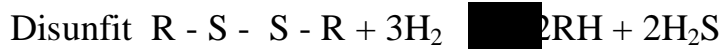
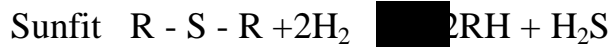
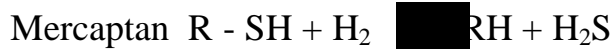
Tất cả quá trình reforming xúc tác thường áp dụng một trong hai loại sơ đồ công nghệ, đó là tái sinh xúc tác gián đoạn và tái sinh xúc tác liên tục. Nhưng dù áp dụng sơ đồ nào, nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình reforming xúc tác cũng cần phải được qua công đoạn làm sạch hay xử lý bằng hydro (nhất là quá trình sử dụng xúc tác đa kim loại).

Nguyên liệu naphta, xăng (có thể dùng cả kerosen, gasoil khi xử lý các nhiên liệu này) được trộn với hydro để tiến hành phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao. Các phản ứng hóa học sẽ xảy ra cùng với quá trình hydrodesulfua hóa là no hóa olefin và thơm, demetal hóa và hydrocracking. Khi mục đích của quá trình này là xử lý nguyên liệu cho reforming xúc tác, thì hydrodesulfua hóa và demetal hóa là nhiệm vụ chính của công đoạn này. Những hydrocacbon chứa lưu huỳnh và các tạp chất khác chứa trong nguyên liệu sẽ được phản ứng với hydro trên xúc tác Co hoặc xúc tác Ni/Mo trên chất mang để các tạp chất này được tách ra một cách chọn lọc và nhờ đó các đặc tính của nguyên liệu được cải thiện.

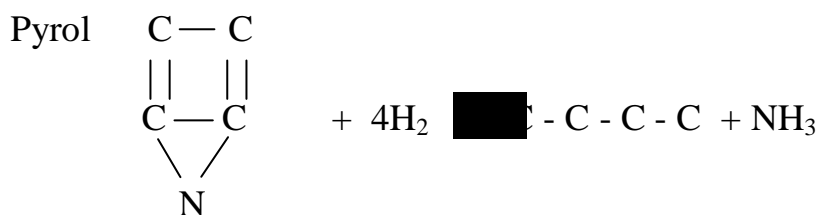
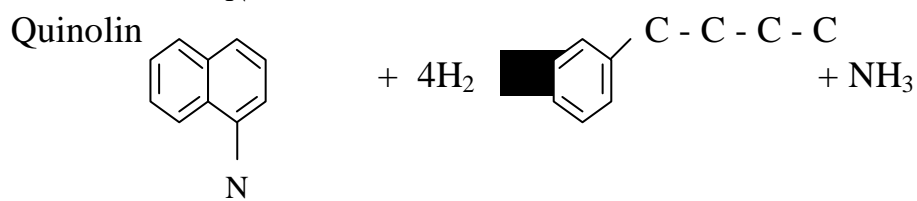
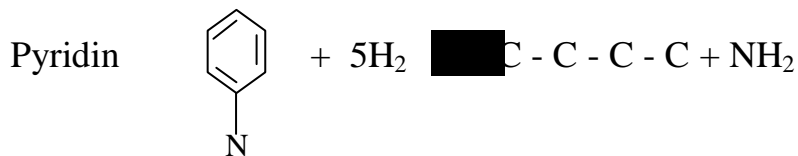
Các tạp chất khác như hợp chất chứa Nitơ, Oxy và kim loại, khi phản ứng với hydro sẽ tạo ra các hợp chất amoniac, nước và hydrogenat kim loại. Các hợp chất olefin được no hóa, nhờ vậy cải thiện được độ ổn định của sản phẩm.

Các phản ứng chính có thể xảy ra gồm:

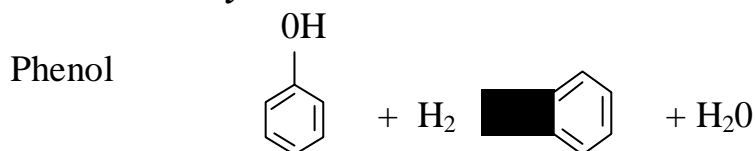
2.2.1. Tách lưu huỳnh:



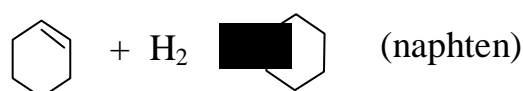
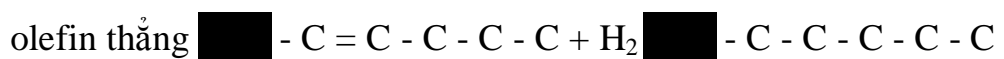
2.2.2. Tách Nito:



2.2.3. Tách oxy



2.2.4. Phản ứng với olefin:



olefin vòng

2.2.5. Tách kim loại:

Các kim loại ở trong hợp chất cơ kim được tách ra trước hết bởi sự phân huỷ các kim loại, bị giữ lại trong xúc tác hoặc do hấp thụ hoặc phản ứng hóa học với xúc tác.

2.2.6. Tách halogen:

Các halogen hữu cơ được phân huỷ hoàn toàn trên xúc tác tạo thành các muối vô cơ, chúng được tách ra khi ta phun nước để hạn chế tối đa sự ăn mòn thiết bị.

2.2.7. Sự tái hợp của sunfua hydro với olefin tạo ra mercaptan:

Hàm lượng của các tạp chất cần tách sẽ được khống chế bằng điều kiện công nghệ của quá trình.

2.3. Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác:

Sản phẩm chính thu được trong quá trình reforming xúc tác bao gồm xăng có trị số octan cao, các hydro cacbon thơm (BTX). Quá trình reforming cũng là một nguồn đáng kể để sản xuất ra sản phẩm phụ thuộc là hydro kỹ thuật đặc biệt là trong quá trình sử dụng nguyên liệu giàu naphten để sản xuất hydrocacbon thơm.

2.3.1 Xăng có trị số octan cao:

Xăng reforming xúc tác là loại xăng quan trọng nhất vì nó có hàm lượng các hợp chất thơm và trị số octan rất cao và ổn định, hàm lượng sunfua và nhựa thấp. Nó có thể sử dụng ngay mà không cần xử lý thêm. Xăng reforming cũng là thành phần chính để sản xuất xăng không chì. Đặc tính xăng reforming phụ thuộc chủ yếu vào nguyên liệu đầu và đặc tính của quá trình (chế độ làm việc, xúc tác). Khi đạt được trị số octan rất cao thì hàm lượng các hợp chất thơm và tỷ trọng tăng nhưng hiệu suất và tính dễ bay hơi giảm. Xăng reforming có thành phần chủ yếu là các hydrocacbon thơm và parafin, lượng hydrocacbon không no chỉ chiếm 2%, lượng naphten không quá 10%, Vì vậy có độ ổn định cao. Các hydrocacbon thơm trong xăng tập

trung ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi hơi cao do đó sự phân bố trị số octan là không đều. Khoảng nhiệt độ sôi của vùng sản phẩm là rộng hơn của nguyên liệu. Một ít hợp chất thơm và olefin có thể bị ngưng tụ tạo ra những hợp chất có nhiệt độ sôi rất cao. Vì áp suất cao thích hợp cho phản ứng hydrocracking và áp suất thấp thích hợp cho phản ứng dehydro hóa, sản phẩm của quá trình áp suất cao có nhiệt độ sôi thấp, vì phản ứng hydrocracking làm thấp khoảng nhiệt độ sôi, còn phản ứng dehydro hóa làm tăng lên lượng hợp chất thơm tập trung ở phần nhiệt độ sôi cao. Do vậy phần có nhiệt độ cao hơn có trị số octan cao hơn. Tính chất và thành phần sản phẩm của một số loại xăng reforming được trình bày ở bảng 6. Butan tạo ra trong quá trình thường chứa từ 40 - 50% isobutan, pentan chứa khoảng 55 - 65% và iso tùy thuộc vào nguyên liệu ban đầu và điều kiện tiến hành quá trình mà ta có thể thu được xăng có trị số octan lên tới 100 - 105 (RON).

Ưu điểm của xăng reforming xúc tác là trị số octan cao, lượng olefin thấp nên độ ổn định oxy hóa cao (1700 - 1800 phút), thuận lợi cho quá trình bảo quản, tồn chứa và vận chuyển. Tuy vậy, nhược điểm lớn nhất của xăng reforming xúc tác là ít phần nhẹ trong quá trình không xảy ra sự cắt mạch cacbon để tạo hydrocacbon nhẹ nên tỷ trọng xăng cao, áp suất hơi bão hòa thấp, sự phân bố thành phần phân đoạn không đều nên động cơ sẽ khó khởi động nếu nhiệt độ thấp và làm việc ở chế độ không ổn định. Trong quá trình bảo quản, vận chuyển và sử dụng xăng đều dễ bị oxy hóa bởi oxy trong không khí và tạo thành các sản phẩm chứa oxy rất đa dạng, mức độ oxy hóa phụ thuộc rất nhiều vào chất lượng của xăng, cụ thể là thành phần hóa học của xăng. Các hợp chất olefin có 2 nối đôi xứng và các loại cacbua hydro dạng mono hoặc diolefin nối với phần thơm là kém ổn định nhất.

Bảng 8. chất lượng xăng của quá trình platforming

| Chỉ tiêu xăng ổn định | Hàm lượng parafin trong nguyên liệu % khối lượng | | |
|-----------------------|--------------------------------------------------|-----|-----|
| | 40 | <65 | <40 |

| | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Trọng lượng riêng ở 20°C g/cm ³ (d ₄ ²⁰) | 0,785 | 0,798 | 0,796 | 0,772 |
| Thành phần phân đoạn, °C | | | | |
| Nhiệt độ sôi đầu | 49 | 42 | 58 | 58 |
| 10% | 82 | 76 | 97 | 110 |
| 50% | 135 | 137 | 141 | 141 |
| 90% | 172 | 170 | 171 | 168 |
| Nhiệt độ cuối | 202 | 214 | 199 | 205 |
| Thành phần hóa học, % trọng lượng | | | | |
| Hydrocacbon không no olefin | 2,2 | 0,9 | 1,0 | 0,5 |
| Hydrocacbon thơm | 59 | 65 | 62 | 68,5 |
| parafin + naphten | 38,8 | 33,7 | 37 | 31 |
| Trị số octan MON | 80 | 85 | 80 | 85 |
| Trị số octan RON | 89 | 95 | 89 | 95 |

2.3.2. Các hydrocacbon thơm:

Các hydrocacbon thơm thu được bao gồm benzen, toluon, xylen (BTX) chủ yếu nhận được từ quá trình reforming xúc tác. Khi kết hợp với các quá trình khác như phân chia, tái phân bố, hydrodealxyl, isome hoá... cho phép nhận B, T, X rất thích hợp cho các quá trình tổng hợp hóa dầu và hóa học Bảng 9.

Bảng 9: Đặc trưng phân bố trị số octan của xăng reforming xúc tác khi RON = 83

| Nhiệt độ sôi °C | Hiệu suất %v | parafin %v | olefin %v | naphten %v | RH thơm %v | RON |
|-----------------|--------------|------------|-----------|------------|------------|------|
| Đến 60 | 5,03 | 99,1 | - | 0,6 | 0,1 | 89,6 |
| | 4,87 | 95,6 | - | 3,6 | 0,8 | 78,9 |
| 60 - 86 | 9,72 | 67,2 | 10 | 21,9 | 9,7 | 73,2 |

| | | | | | | |
|-----------|------|------|-----|------|------|-------|
| 86 - 102 | 9,96 | 63,6 | 1,4 | 23,9 | 11,1 | 64,0 |
| 102 - 111 | 9,87 | 34,5 | 1,2 | 12,6 | 51,7 | 88,3 |
| 111 - 130 | 9,88 | 55,9 | 1,6 | 11,3 | 31,2 | 66,0 |
| 130 - 139 | 9,78 | 43,3 | 1,4 | 8,3 | 47,0 | 82,0 |
| 139 - 141 | 9,84 | 30,4 | 1,0 | 5,6 | 63,0 | 92,5 |
| 141 - 161 | 9,91 | 39,7 | 1,8 | 6,9 | 51,6 | 80,0 |
| 161 - 170 | 9,91 | 25,2 | 1,8 | 3,0 | 70,0 | 94,7 |
| 170 - 183 | 4,95 | 15,5 | 1,5 | 2,3 | 80,7 | 99,1 |
| 183 | 5,77 | 1,0 | 4,0 | 5,0 | 90,0 | 104,5 |
| Mất mát | 0,57 | | | | | |

Như đã nêu ở phần trên, nguyên liệu tốt nhất cho quá trình là naphten và sau đó là parafin. Những sản phẩm thơm có nhiệt độ cao hơn như 1, 2, 4 và 1, 3, 5, 0 trimetyl benzen, 1, 2, 4, 5 và 1, 2, 3, 5 - teinmetyl benzen cũng được sản xuất nhờ reforming, nhưng không thể thu được sản phẩm tinh khiết. Khoảng 90% hiệu suất thơm (từ naphten) có thể thu được dễ dàng trong quá trình ở áp suất thấp (200 - 400 psi) vì nguyên liệu cho quá trình ít có xu hướng tạo thành cốc hơn các nguyên liệu khác, vận tốc thể tích thấp và nhiệt độ vừa phải, sản phẩm thường là hỗn hợp toluen - xylen, benzen - toluen hoặc hỗn hợp cả 3 thành phần đó. Các hợp chất thơm có thể được thu hồi và tinh chế bằng các quá trình hấp thụ (chất hấp thụ silicagen). Chúng cất trích ly (phenol), chưng cất đẳng phí, hoặc tích lũy bằng dung môi dietylen glycol (xioxyt + lru huỳnh).

Benzen : trong quá trình reforming, benzen thường được tạo ra dưới dạng hỗn hợp với các hydrocacbon thơm khác và được tách ra bằng cách trích ly dung môi hoặc chưng cất đẳng phí vì nó tạo hỗn hợp đẳng phí với các hydro cacbon thơm khác. Hai quá trình chủ yếu là hydro reforming ở 480 - 550°C, với xúc tác trioxylmolipden kết hợp với chưng cất trích ly bằng phenol và quá trình platforming udex với nguyên liệu là phân đoạn có nhiệt độ sôi là

150 – 400°F, xúc tác platin, nhiệt độ phản ứng 800 – 950°F : độ chuyển hóa benzen trong quá trình udc là 80%, quá trình kèm theo trích ly bằng dung môi là các glycol (ví dụ: 75% diethylenglycol và 25% dipropylenglycol) và một ít nước. Benzen thu được có độ tinh khiết cao thường được sử dụng để trộn với xăng vì nó có đặc tính chống kích nổ cao, có xu hướng làm giảm sự khó nổ máy. Ngoài ra benzen còn là nguồn nguyên liệu để sản xuất rất nhiều hợp chất hóa học và là dung môi cho nhiều sản phẩm công nghiệp.

■Toluen: Thường thu được đồng thời với benzen trong quá trình hydro reforming và platforming. Tuy nhiên sự dehydro hóa của naphthen dễ dàng hơn benzen, lượng toluen thu được nhờ reforming rất lớn được ứng dụng chủ yếu là phần của xăng, của dung môi cho nhiều quá trình.

■Xylen: Thu được sau quá trình là hỗn hợp các đồng phân của xulen. Hiệu suất xylen hỗn hợp sau khi tách benzen và toluen nhờ trích ly trong dung môi chọn lọc cao (> 99%) hai quá trình reforming của toyoragon và allentoc - richfichtora có hiệu quả rất cao mà không cần dùng kim loại quý và hydro. Cả hai quá trình dễ dàng cho hỗn hợp xylen - benzen với hiệu suất pha lỏng từ 95 – 97% thể tích. Xylen được sử dụng để pha trộn với xăng (có thể dùng ngay dạng hỗn hợp BTX hoặc dung môi).

2.3.3. Khí hydro kỹ thuật và khí hoá lỏng :

là khí chứa hydro với hàm lượng hydro lớn hơn 80% và là một sản phẩm quan trọng của quá trình reforming xúc tác. Khí hydro này một phần được tuần hoàn trở lại quá trình reforming, còn phần lớn được dẫn sang bộ phận làm sạch, xử lý nguyên liệu và các phân đoạn của sản phẩm cất. Đây là nguồn hydro rẻ tiền nhất trong tất cả các quá trình sản xuất hydro.

Ngoài hydro ra , còn thu được khí hoá lỏng sau khi đã ổn định xăng , chủ yếu là khí propan và butan .

III.XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC :

Xúc tác được sử dụng trong quá trình reforming là loại xúc tác đa chức (lưỡng chức), gồm chức năng Oxy hoá - khử và chức năng Axít. Chức năng Oxy hoá khử có tác dụng tăng tốc các phản ứng hydro hoá - khử hydro. Còn chức năng axít có tác dụng thúc đẩy các phản ứng xảy ra theo cơ chế ioncacboni như đồng phân hoá và hydrocracking

3.1.lịch phát triển của xúc tác :

Trước đây người ta sử dụng xúc tác Oxít như $\text{MoO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. loại xúc tác này có ưu điểm là rẻ tiền, bền với hợp chất chứa S. Khi có mặt của hợp chất chứa lưu huỳnh trong nguyên liệu thì MoO_2 có thể chuyển một phần thành MoS_2 , dạng này cũng có hoạt tính như xúc tác nên không cần làm sạch S ra khỏi nguyên liệu. Những xúc tác loại này lại có nhược điểm là hoạt tính thấp nên quá trình reforming phải thực hiện ở điều kiện cứng: vận tốc thể tích thấp ($\sim 0,5\text{h}^{-1}$), nhiệt độ cao ($\sim 340^\circ\text{C}$). ở điều kiện này các phản ứng hydro cracking xảy ra rất mạnh. Để tăng độ chọn lọc của quá trình phải thực hiện ở áp suất thấp, nhưng áp suất thấp lại là tiền đề cho phản ứng tạo cốc xảy ra mạnh do vậy không thể kéo dài cho thời gian làm việc liên tục của xúc tác. Vì lí do trên mà người ta phải nghiên cứu ra loại xúc tác $\text{pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ để thay thế cho loại xúc tác MoO_2 .

Loại xúc tác dạng $\text{pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Là loại xúc tác có hoạt tính cao, độ chọn lọc cao, nên sử dụng loại xúc tác này quá trình reforming chỉ cần thực hiện ở điều kiện mềm: vận tốc thể tích (1,5-4h), nhiệt độ vừa phải (470 – 520°C). Khi dùng xúc tác loại này còn giảm được sự tạo cốc. Nhưng sau một thời gian sử dụng xúc tác $\text{pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hoạt tính của xúc tác sẽ giảm do độ Axít của Al_2O_3 giảm nên người ta phải tiến hành clo hoá để tăng độ Axít. Vì thế loại xúc tác này chỉ được sử dụng đến năm 1970.

Ngày nay người ta cải tiến xúc tác bằng cách biến tính xúc tác : cho thêm một kim loại hay thay đổi chất mang . Cho thêm kim loại để giảm giá thành xúc tác , xúc tác sử dụng cho quá trình reforming hiện nay là 0,3%Pt + 0,3%Re mang trên γ - Al_2O_3 . Ngoài ra còn có các hợp chất halogen hữu cơ .

3.2 vai trò của xúc tác hai chức năng:

3.2.1. Platin:

Platin là cấu tử rất tốt, đó là kim loại được dùng chủ yếu trong quá trình reforming xúc tác. Platin không những xúc tác cho phản ứng dehydro hóa các naphthen và phản ứng dehydro - vòng hoá các parafin tạo ra hydro cacbon thơm mà platin còn có tác dụng thúc đẩy cả phản ứng no hóa các hợp chất trung gian: olefin, diolefin... làm giảm tốc độ tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác là một nguyên nhân chính dẫn tới việc giảm hoạt tính chất xúc tác.

Hàm lượng platin trong chất xúc tác reforming chiếm khoảng 0,3 - 0,7 (% khối lượng) . Hàm lượng Pt có ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác . ví dụ khi nguyên liệu chứa hàm lượng parafin lớn mà dùng xúc tác chứa 0,35 % trọng lượng Pt trong xúc tác thì nhận được xăng có trị số octan là 102 mà không cần pha thêm nước chì .

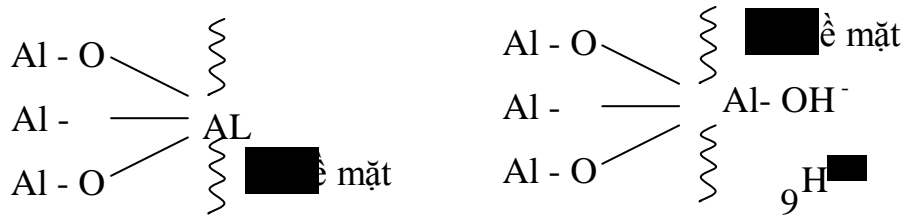
Độ phân tán của Pt trên chất mang Al_2O_3 cũng ảnh hưởng đến hoạt tính của xúc tác . Trong quá trình làm việc của xúc tác hàm lượng Pt hầu như không thay đổi nhưng ta vẫn thấy hoạt tính khử hydro lại giảm xuống đó là do các tinh thể Pt bị thiêu kết tụ lại thành các tinh thể lớn . Vì vậy tâm hoạt động bị giảm xuống .

Vậy độ hoạt tính phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng kim loại Pt và đặc biệt là độ phân tán của nó trên chất mang Axít . người ta thấy rằng nếu các hạt phân tán có kích thước nhỏ hơn $10A^0$ thì đó là tâm hoạt động mạnh , còn kích thước hạt phân tán lớn $70A^0$ thì xúc tác không có hoạt tính đối với các phản ứng chính của quá trình reforming . Để điều chỉnh tương quan giữa hai xúc tác thì Pt chỉ nên chiếm 1% bề mặt của chất mang .

Khi nghiên cứu người ta thấy rằng nếu cho thêm nguyên tố Re vào có tác dụng kìm hãm sự thiêu kết của các tinh thể pt vì nguyên tố Re sẽ kết hợp với pt tạo thành hợp kim có độ ổn định cao hơn pt nguyên thể. Do đó xúc tác của quá trình reforming ngày nay là Al_2O_3 có thêm nguyên tố Re có hoạt tính cao hơn, ổn định và độ bền nhiệt cao hơn.

3.2.2.chất mang:

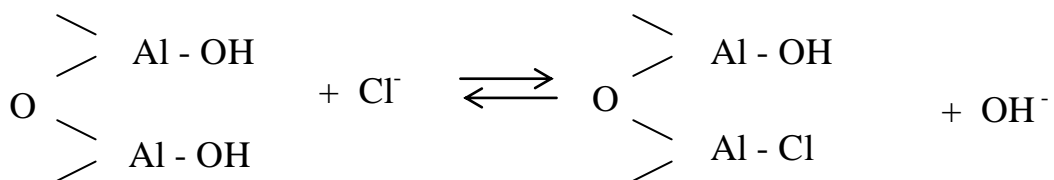
Chất mang trong xúc tác reforming có thể là Al_2O_3 hoặc là SiO_2 , thường thì người ta hay dùng Al_2O_3 . Đó là một Oxit có bề mặt riêng lớn ($250 m^2/g$), độ chịu nhiệt độ cao. Bản thân Al_2O_3 là một axit lewis vì ở nguyên tử nhôm còn có một ô lượng tử tự do, còn Al_2O_3 chứa nước là một axit Bronsted vì mang H^+ .



Chất mang Al_2O_3 cần phải tinh khiết (hàm lượng Fe , Na không quá 0,02% trọng lượng)

Để tăng cường tính axit người ta thường halogenua hóa rồi chế hóa nhiệt. ở đây thường dùng clo.

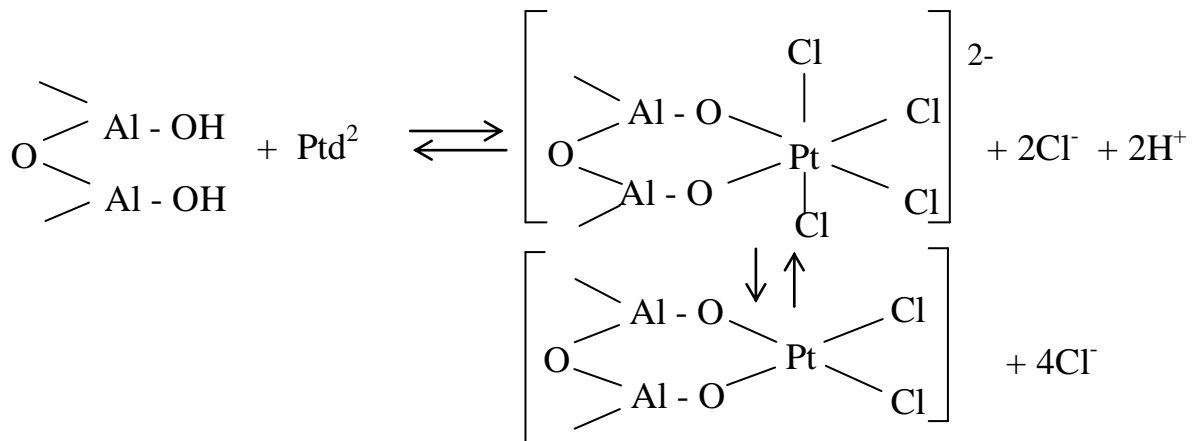
Nếu sử dụng chất mang $\varphi-Al_2O_3$ hay $\delta-Al_2O_3$ với diện tích bề mặt khoảng $250 m^2/g$ thì được bổ sung thêm các hợp chất halogen như flo ,clo, hay hỗn hợp của chúng. Độ Axít tăng khi tăng hàm lượng của halogen, thực tế cho thấy chỉ nên không chế hàm lượng của halogen khoảng 1% so với xúc tác để tránh phân huỷ mạnh. Halogen được đưa vào xúc tác khi chế tạo hoặc khi tái sinh xúc tác. Khi có clo thì quá trình xảy ra như sau :



Chức năng Axít được thể hiện bởi chất mang . Độ Axít của nó có vai trò đặc biệt quan trọng khi chế biến nguyên liệu parafin có trọng lượng phân tử lớn : các tâm Axít kích động phản ứng hydrocracking của các parafin , phản ứng đồng phân hoá hydrocacbon naphten 5 cạnh thành 6 cạnh , tiếp theo đó là các naphten 6 cạnh bị khử hydro tạo thành các hydrocacbon thơm .

3.2.3. Chuẩn bị chất xúc tác:

Để đưa platin lên bề mặt chất mang trong công nghiệp người ta dùng phương pháp ngâm, tẩm. Tẩm Al₂O₃ bằng dung dịch H₂PtCl₆ đã axit hóa, nung và khử trong dòng khí hydro. Sự phân tán platin lên chất mang có thể xảy ra theo cách sau:



Vào những năm 1950 - 1970 chất xúc tác chủ yếu cho reforming là Pt/Al₂O₃. Nó có ưu điểm là có hoạt độ cao, song không bền vững ở áp suất thấp và độ chọn lọc của nó theo hướng tạo ra nhiều hydrocacbon thơm cũng không thật cao. Mặt khác platin là một kim loại hiếm và đắt.

Năm 1967 xuất hiện chất xúc tác hai kim loại Pt - Re/Al₂O₃ đã khắc phục được những nhược điểm của chất xúc tác Pt/Al₂O₃. Từ đó chất xúc tác hai và đa kim loại ngày càng phát triển và ngày càng được dùng rộng rãi.

Năm 1972 mới chỉ có 29% reformat thu được nhờ chất xúc tác đa kim loại thì tỉ phần đó đã là 80% vào năm 1982.

Trong công nghệ reforming liên tục CCR (continuous catalytic reforming) chất xúc tác ở dạng viên có đường kính 1,5 – 2,5mm để có thể chuyển động dễ dàng giữa lò phản ứng và lò tái sinh.

3.3. Tính chất của chất xúc tác:

3.3.1. độ Hoạt tính:

Có nhiều phương pháp để đánh giá hoạt tính của xúc tác. Nhưng về bản chất các phương pháp cơ bản đều giống nhau, đều dựa vào thiết bị chuẩn và nguyên liệu mẫu cùng các điều kiện công nghệ của phòng thí nghiệm, để xác định hiệu suất của các sản phẩm. Độ hoạt tính của xúc tác được biểu diễn thông qua chỉ số hoạt tính, đó là giá trị của hiệu suất xăng (% khối lượng).

3.3.2 Độ chọn lọc:

khả năng của xúc tác làm tăng tốc độ các phản ứng có lợi, đồng thời làm giảm tốc độ phản ứng không mong muốn được gọi là độ chọn lọc của xúc tác. Trong quá trình reforming xúc tác, độ chọn lọc của xúc tác quyết định có khả năng tạo sản phẩm có giá trị đó là xăng có chất lượng cao. Trong quá trình reforming xúc tác độ chọn lọc của chất xúc tác được đo bằng tỉ lệ của hàm lượng hydrocacbon (có ít nhất hơn 5 nguyên tử cacbon) trên hàm lượng hydrocacbon được chuyển hoá (hiệu suất). có hai phản ứng dẫn tới việc giảm hiệu suất là:

- Phản ứng hydro phân sinh ra khí C_1 , C_2 .
- Phản ứng hydrocracking tạo ra propan và butan.

Để tăng tính chọn lọc của chất xúc tác thì người ta thêm vào một số kim loại khác (kim loại thứ hai), đặc biệt là ở áp suất thấp.

3.3.3. Độ bền:

Trong quá trình phản ứng thì độ bền của chất xúc tác bị thay đổi (giảm dần). Đó là chính ảnh hưởng của nhiệt độ. Trong những điều kiện của reforming xúc tác, sự mất hoạt tính là do :

- Giảm bề mặt chất xúc tác do sự thiêu kết và tạo cốc.
- Sự giảm hoạt tính axit.

Tuy nhiên sự giảm hoạt tính axit có thể được bổ sung bằng sự clohóa trong khi tái sinh chất xúc tác. Mặt khác sự kém tinh khiết của chất độn cũng có thể làm cho chất xúc tác có độ bền kém .

3.3.4. Tính nhạy cảm đối với tạp chất:

Chất xúc tác trong quá trình reforming xúc tác rất nhạy cảm đối với một số tạp chất, quá trình đó có thể là thuận nghịch hoặc bất thuận nghịch. Trong số các tạp chất mà trong quá trình thuận nghịch là H₂O và Oxy (O₂). Sự tạo thành nước trong quá trình reforming xúc tác dẫn tới sự rửa giải Clo và giảm hoạt tính của axit của chất mang.

Bên cạnh đó hợp chất của Nitơ (NH₃) cũng gây ảnh hưởng không tốt đến quá trình. Ngoài ra chất xúc tác cũng rất nhạy cảm với các hợp chất của lưu huỳnh (H₂S). Người ta nhận thấy H₂S gây ức chế chức năng kim loại với phản ứng sau:



3.4 những nguyên nhân làm giảm hoạt tính của xúc tác :

Sau một thời gian làm việc , hoạt tính của xúc tác bị giảm xuống đó là do các nguyên nhân sau :

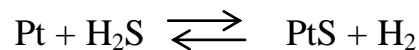
3.4.1. Ảnh hưởng của hợp chất chứa lưu huỳnh:

Các hợp chất chứa lưu huỳnh (S) rất dễ gây ngộ độc nguyên tử platin (pt) gây ảnh hưởng không tốt tới chức năng dehydrohóa vì nó làm cho kim

loại hoạt tính Pt bị sulfid hóa. Tùy theo các hợp chứa S mà nó gây ảnh hưởng khác nhau. Ví dụ:

- Hợp chất mercaptan và sulfid làm giảm hoạt tính mạnh.
- Hợp chất thiofen, S nguyên tố, H₂S gây ảnh hưởng ít hơn.

Nếu trong nguyên liệu có chứa H₂S thì nó sẽ gây ức chế hoạt tính của kim loại platin theo phản ứng sau:



Ngoài ra H₂S còn gây ăn mòn thiết bị. Nguyên liệu chứa S sẽ tạo ra một số anhydrid, các anhydrid sẽ tác dụng với Al₂O₃ tạo ra Al₂(SO₄)₃ làm cho quá trình tái sinh xúc tác sẽ gặp khó khăn hơn rất nhiều, hơn nữa chất xúc tác sau khi tái sinh cũng không thể đạt được kết quả như mong muốn. Đối với nguyên liệu cho quá trình reforming xúc tác thì hàm lượng S cho phép là <1ppm.

Để đảm bảo thời gian làm việc lâu dài của xúc tác thì các hợp chất lưu huỳnh cần được tách ra khỏi nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình reforming, với khí H₂S trong công nghiệp người ta khử ra khỏi khí tuần hoàn bằng cách hấp phụ bằng dung dịch monoetanolmin và tốt nhất là làm sạch lưu huỳnh ngay trong nguyên liệu từ khâu đầu tiên trước khi đưa vào quá trình reforming xúc tác .

3.4.2. Ảnh hưởng của hợp chất chứa Nitơ (N):

Cũng như S các hợp chất chứa N cũng làm giảm độ hoạt tính của xúc tác vì các chất chứa N thường có tính bazơ (như NH₃) sẽ làm trung hoà các tâm Axít của xúc tác nên giảm tốc độ phản ứng hydro hoá và dehydro hoá ,dẫn đến làm xấu đi các chỉ tiêu của xăng reforming . Hàm lượng của nitơ trong nguyên liệu sẽ không vượt quá 10⁻⁴% trọng lượng .

Khi reforming xúc tác các hợp chất nitơ sẽ bị phân huỷ và tạo thành NH_3 , chất NH_3 sẽ gây ngộ độc xúc tác, khi tăng nhiệt độ trong các thiết bị phản ứng thì làm tăng việc giảm hoạt tính xúc tác và dẫn đến việc giảm thời gian làm việc của xúc tác. Khi tăng hàm lượng các hợp chất nitơ trong nguyên liệu làm giảm các chỉ tiêu của xăng reforming. ảnh hưởng của nitơ lên xúc tác $\text{pt}/\text{AL}_2\text{O}_3$ phụ thuộc vào tính chất của chất mang và độ phân tán của platin trên chất mang.

Đa số các quá trình reforming đều sử dụng quá trình hydro hoá làm sạch nguyên liệu.

3.4.3 Ảnh hưởng của nước:

Nước có mặt trong nguyên liệu sẽ pha loãng các trung tâm Axít. Làm giảm độ Axít của chất mang và làm tăng độ ăn mòn của thiết bị. Hàm lượng nước chứa trong nguyên liệu được khống chế trong giới hạn từ 10- 15ppm. Để tránh ăn mòn thiết bị cần tách nước ra khỏi nguyên liệu bằng cách dùng quá trình làm khô khi dùng “ rây phân tử “ hoặc phun khí clo vào nguyên liệu chứa nước. Chẳng hạn như ở quá trình Ultra-forming, với nguyên liệu chứa 15ppm nước, người ta phun clorua vào xúc tác đã tái sinh trong một thời gian cần thiết để khôi phục lại hoạt tính ban đầu của xúc tác. Trong một số trường hợp khác, người ta sử dụng 1,5 ppm hợp chất diclopropylen phun vào khi hàm lượng nước trong nguyên liệu tới 50ppm. Người ta cũng thấy, xúc tác trên chất mang $\text{SiO}_2\text{-AL}_2\text{O}_3$ Là loại rất nhạy với nước thì biện pháp trên rất hữu hiệu.

3.4.4. Ảnh hưởng của một số kim loại:

Một số kim loại đặc biệt là As, Pb và Cu gây ngộ độc xúc tác rất mạnh. Những kim loại này có thể có sẵn trong nguyên liệu hoặc là do xâm nhập vào trong nguyên liệu khi vận chuyển, chế biến. Các hợp chất chì tích đọng dần trên xúc tác và làm thay đổi nhanh hoạt tính xúc tác. Nếu lượng của

Pb 0,5% thì chất xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sẽ không tách được hoàn toàn chì khi tái sinh, do đó hoạt tính của chất xúc tác sẽ không đảm bảo được để quá trình xảy ra với hiệu suất cao. Để làm sạch các kim loại chì và asen người ta dùng phương pháp hydro hóa.

Hàm lượng của các kim loại cho phép trong nguyên liệu lần lượt là:
 $\text{As} < 0,001\text{ppm}$; $\text{Pb} < 0,02\text{ ppm}$; $\text{Cu} < 0,05\text{ p}$

3.4.5. Lớp than cốc:

Lớp than cốc bao phủ trên bề mặt chất xúc tác là nguyên nhân chính dẫn đến sự giảm hoạt tính xúc tác mặc dù sự tạo cốc ở đây là không đáng kể so với quá trình cracking.

Cơ chế của quá trình mất hoạt tính xúc tác có thể được hiểu như sau: Đây là quá trình grafid hóa làm che phủ các tâm hoạt động trên bề mặt chất xúc tác. Những phản ứng gây ra hiện tượng đó là: phản ứng trùng hợp các hydrocarbon, ngưng kết đa vòng các hydrocarbon thơm, trong đó phản ứng trùng hợp là chủ yếu.



Các phản ứng trên có thể xảy ra đồng thời tại hai tâm hoạt động của chất xúc tác ngay từ khi xuất hiện các olefin, các hydrocarbon thơm ở tâm hấp phụ hóa học trên bề mặt chất xúc tác.

Cốc sẽ ít được tạo ra trong điều kiện thích hợp về nhiệt độ, áp suất, tỷ lệ hydro/nguyên liệu. Phản ứng tạo cốc là một phản ứng phức tạp. Qua nghiên cứu và thực tế cho thấy sự tạo cốc phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Nhiệt độ
- Áp suất của vùng phản ứng.
- Tỷ lệ giữa hydro và nguyên liệu.
- Nồng độ Clo.

- Độ phân tán của các tiểu phân kim loại platin trên chất mang.

3.5. tái sinh chất xúc tác :

3.5.1. Sự thay đổi của chất xúc tác trong quá trình làm việc.

Trong quá trình làm việc thì chất xúc tác bị thay đổi tính chất và do đó hoạt tính cũng như độ chọn lọc bị giảm đi. Những sự thay đổi này là do sự tạo cốc trên bề mặt chất xúc tác do ảnh hưởng của nhiệt độ cao, do các tạp chất có trong nguyên liệu và khí tuần hoàn. Sự thay đổi tính chất của chất xúc tác có thể chia làm hai dạng sau :

- Những thay đổi có thể khôi phục được (tạm thời). Đó là các thay đổi do sự ngộ độc hay sự tạo cốc thuận nghịch bởi các hợp chất của oxi, nito, lưu huỳnh
- Những thay đổi vĩnh viễn : Đối với pt /AL₂O₃ có sự thay đổi vĩnh viễn do thay đổi bề mặt riêng của xúc tác hay thay đổi trạng thái phân tán của pt trên chất mang .

3.5.2. Các phương pháp tái sinh chất xúc tác :

3.5.2.1. Tái sinh bằng phương pháp oxy hóa:

Đây là phương pháp tái sinh chất xúc tác bằng cách đốt cháy cốc bám trên bề mặt chất xúc tác bằng oxy không khí ở nhiệt độ 300 - 500°C. Dùng dòng khí nóng chứa từ 2 - 5% oxy (O₂) để đốt cốc và giữ ở khoảng nhiệt độ trên để không làm tổn hại tới tâm kim loại platin. Chất xúc tác sau khi đã tái sinh chứa ít hơn 0,2% cốc.

Quá trình đốt cháy cốc được biểu diễn theo phương trình sau :



Ta thấy rằng quá trình này tỏa nhiệt. Sự tỏa nhiệt này có ảnh hưởng rất lớn tới độ bền của chất xúc tác :

- Khi nhiệt độ quá cao thì Al_2O_3 sẽ bị thay đổi cấu trúc.
- Nhiệt độ cao dẫn tới sự giảm độ phân tán của platin do các phân tử này bị đốt cháy.

Chính vì vậy người ta tìm cách giảm nhiệt độ xuống mức cho phép để tránh gây ảnh hưởng tới chất xúc tác.

3.5.2.2. Tái sinh bằng phương pháp khử:

Người ta nhận thấy rằng nếu tái sinh bằng phương pháp oxyhoá thì các hợp chất của lưu huỳnh (S) sẽ không bị loại bỏ hoàn toàn. Hợp chất của lưu huỳnh sau khi đã tái sinh bằng phương pháp oxy hóa thường ở dạng Sulfat. Với phương pháp khử người ta dùng dòng khí chứa 10% hydro ở áp suất khoảng 2 atm. Chất xúc tác sau khi tái sinh thì lượng cốc giảm xuống còn khoảng 0,03 - 0,05% trọng lượng.

3.5.2.3. Tái sinh bằng phương pháp Clo :

Chất xúc tác sau một thời gian sử dụng thì hàm lượng Clo bị giảm xuống và do đó làm giảm tính axit dẫn đến làm giảm hoạt tính.

Để khắc phục hiện tượng này người ta thêm vào vùng phản ứng các hợp chất hữu cơ chứa Clo cùng với nguyên liệu. Ngoài ra người ta còn tiến hành Clo hóa chất xúc tác trong giai đoạn nung của quá trình tái sinh xúc tác . Lúc này có thể cho clo vào ở dạng khí . Ví dụ :xúc tác pt/ Al_2O_3 Đã làm việc 15.000h đầu tiên đem xúc tác này tái sinh bằng oxihóa bằng hỗn hợp nitơ - oxi , hàm lượng oxi 1-1,5% thể tích , ở điều kiện từ 7-10 at và dần dần tăng nhiệt đến $500^{\circ}C$. Xúc tác sau khi đã đốt cốc đem clo hoá ở áp suất khí quyển trong môi trường không khí , ở lối vào và ra thiết bị phản ứng làm sao cho hàm lượng clo bão hoà trong xúc tác .

Kết quả sau khi clo hoá cho thấy hàm lượng clo trong xúc tác tăng từ 0,07-0,08% trọng lượng còn hàm lượng sắt giảm từ 1-1,5% trọng lượng. Fe bị giảm xuống do :



Sau khi tái sinh bằng clo còn thấy lượng chì cũng bị giảm xuống. Ngoài ra nó còn làm tốt độ phân tán của Pt trong xúc tác. Nhưng nếu hàm lượng clo trong xúc tác quá cao (chiếm 1,4% trọng lượng thì tính chất phân huỷ tăng lên mạnh, điều này sẽ làm cho hiệu suất khí tăng lên. Đó là điều không mong muốn trong quá trình reforming. Qua thực nghiệm cho thấy, chế độ tái sinh xúc tác bằng clo như sau:

- Tốc độ thể tích nạp không khí (h^{-1})
- Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)
- thời gian tái sinh (h)
- nồng độ clo trong không khí (% trọng lượng).

Hàm lượng clo trong xúc tác tối ưu nhất là 0,8-0,95 trọng lượng.

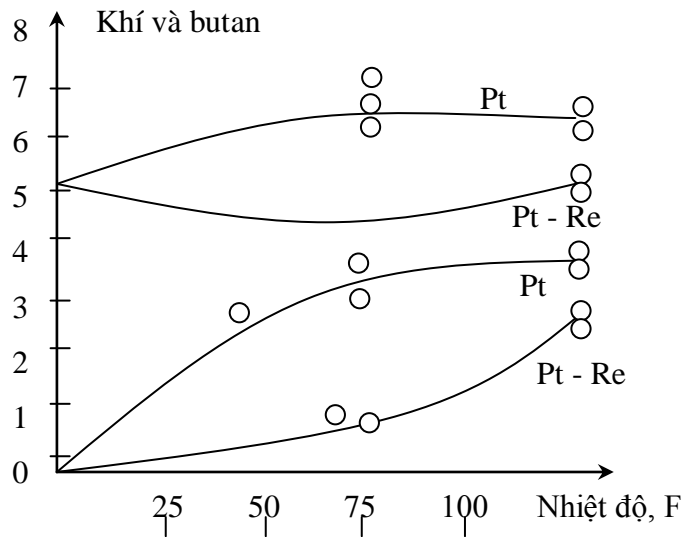
Xúc tác Al_2O_3 sau khi tái sinh clo thì độ hoạt tính và độ chọn lọc gần như được khôi phục lại hoàn toàn.

3.5.3. Tuổi thọ xúc tác và giới thiệu một số chất xúc tác:

3.5.3.1. Tuổi thọ xúc tác:

Độ chọn lọc của hầu hết các xúc tác giảm theo thời gian sử dụng, xúc tác mất hoạt tính dehydro hóa do tạo thành cốc hoặc do những thay đổi vật lý trong thành phần và cấu trúc của xúc tác. Sự giảm hoạt tính hydro hóa mạnh hơn sự giảm hoạt tính hydrocracking. Do đó, khi nhiệt độ được thay đổi để bù vào sự mất mát hoạt tính, tỷ lệ hydrocracking tăng làm cho hiệu suất khí tăng,

hydro giảm và hiệu suất lỏng giảm. Sự giảm độ chọn lọc của các xúc tác theo nhiệt độ được trình bày trong hình 4.



Hình 10: Sự mất mát độ chọn lọc của xúc tác áp suất 100-500 PSig, RON : 95 - 100.

Kết quả cho thấy sự giảm độ chọn lọc của xúc tác Pt - Re nhỏ hơn xúc tác Pt. Đặc điểm nổi bật khác của xúc tác này lớn hơn của xúc tác Pt đến 4 lần.

Trong những điều kiện thích hợp xúc tác kim loại có thể hoạt động đến hơn 40 năm, trong những thiết bị tuần hoàn, thì xúc tác thường có thể sử dụng được sau vài trăm lần tái sinh trước khi phải thay thế hoàn toàn. Sau một lần tái sinh, nếu được xác định là không còn hoạt tính nữa thì xúc tác được thay thế. Những xúc tác này thường đưa đến nhà máy thu hồi kim loại để thu hồi platin và các kim loại quý khác như reni. Kim loại được thu hồi có thể lại được đưa ra sản xuất xúc tác phục vụ cho quá trình.

3.5.3.2. Giới thiệu một số chất xúc tác.

Dưới đây là một số chất xúc tác dùng trong reforming xúc tác do một số hãng nổi tiếng trên thế giới chế tạo:

| Loại xúc tác | Hãng chế tạo | Kim loại hoạt động |
|------------------|--------------------|---------------------|
| D | Chervon | Re |
| R 16 - R 20 | UOP | Re |
| R 22 - R D150 | UOP | Ge |
| R 130 thế hệ mới | UOP | Không công bố |
| E 151 | Engelgard | Re |
| L | Ashachi Chernical | Pb |
| KX 130 | ESSO Research | Ir và kim loại khác |
| E 160 | Engelgard | Không công bố |
| RG 451 | Procatalyse | Không công bố |
| RG 482 | IFP và Procatalyse | Không công bố |
| CR 201 | Total và CRD | Platin - thiếc |
| AR | IfP | Không công bố |

Bảng 10: các đặc trưng của xúc tác quá trình reforming xúc tác

IV. CÔNG NGHỆ REFORMING

4.1 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình:

quá trình reforming có các thông số công nghệ chính như : nhiệt độ , tốc độ nạp liệu , áp suất và tỉ lệ mol giữa H_2/RH của nguyên liệu

4.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ:

quá trình reforming xúc tác tiến hành trong điều kiện nhiệt độ nằm trong khoảng $479 - 525^{\circ}C$. khi điều kiện áp suất và tốc độ thể tích không đổi . Nếu giảm nhiệt độ thì sẽ tăng hiệu suất xăng , hiệu suất khí giảm , lượng hydrocarbon thơm không nhiều nên trị số octan của xăng không cao , tuy nhiên ít tạo cốc bám trên bề mặt xúc tác nên thời gian làm việc của xúc tác dài hơn . Ngược lại khi tăng nhiệt độ quá trình thì hàm lượng khí tăng lên , thành phần lỏng giảm xuống dẫn đến hiệu suất xăng giảm , tuy nhiên lượng hydrocarbon thơm tăng nên trị số octan của xăng tăng . khi nhiệt độ tăng thì

khả năng tạo cốc cao nên dễ làm mất hoạt tính của xúc tác. Vì vậy, điều chỉnh nhiệt độ sao cho phù hợp với các thông số kỹ thuật khác để đảm bảo hiệu suất, chất lượng của sản phẩm yêu cầu.

Bảng 11: Ảnh hưởng của nhiệt độ tới một số chỉ tiêu của sản phẩm

| Chỉ tiêu | Nhiệt độ (°C) | | | |
|------------------------------------------------------------|---------------|------|------|------|
| | 435 | 450 | 465 | 480 |
| Hiệu suất xăng đã khử propan (%) | 98 | 96,8 | 95 | 91,6 |
| Hàm lượng phân đoạn có T ^o s đến 100°C (% TT) | 34 | 36 | 41 | 46 |
| Hàm lượng hydrocacbon thơm trong xăng (% TT) | 19 | 27 | 35 | 45 |
| Áp suất hơi bão hòa của xăng (mmHg) | 310 | 350 | 430 | 590 |
| Trị octan theo phương pháp nghiên cứu (không pha nước chì) | 67,5 | 74 | 80,5 | 89 |

4.1.2. Ảnh hưởng của áp suất

phần lớn các phản ứng chính của quá trình reforming xúc tác đều kèm theo quá trình tăng thể tích. Theo quan điểm nhiệt động học thì áp suất cao sẽ cản trở quá trình của các phản ứng tăng thể tích có nghĩa là cản trở quá trình tạo hydrocacbon thơm. Nhưng nếu áp suất thấp thì phản ứng cracking xảy ra mạnh, dẫn đến tạo cốc nhiều vì vậy người ta phải duy trì áp suất cao trong hệ thống. Áp suất trong hệ thống được quyết định chủ yếu bởi hoạt tính và độ chọn lọc của chất xúc tác. Ví dụ trước sử dụng xúc tác Mo/Al₂O₃ thì áp suất trong hệ thống chọn 15 ■ 20 at. Nhưng hiện nay thường dùng xúc tác Pt/Al₂O₃ thì duy trì áp suất 20 ■ 40 at trong hệ thống mà hoạt tính tạo hydrocacbon thơm vẫn đảm bảo.

Áp suất của quá trình là nhân tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất và sự quay vòng xúc tác, áp suất từ 400 ■ 500 psi thích hợp để thời gian quay vòng xúc tác dài, do vậy sự giảm áp suất, cân bằng phản ứng dehydro hóa chuyển

về phía làm giảm hiệu suất sản phẩm thơm và hydro. Sự giảm áp suất làm giảm khả năng hydrocracking. Việc tăng phản ứng dehydro hóa và phản ứng hydrocracking làm tăng hiệu suất C_5 và sản phẩm reforming. Nhưng sự giảm áp suất thấp sự khử hoạt tính xảy ra nhanh đến mức thời gian rỗng của xúc tác chỉ vài ngày, trong khi ở áp suất cao thời gian sống của xúc tác có thể đến 1 năm. Các thiết bị bán tái sinh không thuận lợi cho hoạt động ở áp suất thấp cho đến khi sự đưa vào xúc tác hai hay nhiều kim loại làm giảm mức độ tạo cốc. Nhờ vậy có thể sử dụng áp suất 200 - 250 psig mà vẫn duy trì được thời gian quay vòng xúc tác khi hoạt động ở áp suất cao. Với thiết bị tuần hoàn và thiết bị lớp xúc tác chuyển động thì áp suất có thể giảm đến 85 psig. Trong những hệ thống nhiều thiết bị hoặc thậm chí trong cùng một thiết bị độ giảm áp suất có thể thay đổi theo sự thay đổi tỷ lệ cấp liệu và tỷ lệ khó tuần hoàn.

Áp suất riêng phần của hydro cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình, ảnh hưởng này được minh họa bằng sự phụ thuộc vận tốc phản ứng dehydro hóa đóng vòng của n - heptan được xúc tác bởi Pt/ Al_2O_3 vào áp suất riêng phần hydro .

Khi không có hydro thì không xảy ra phản ứng vì bề mặt kim loại bị che phủ bởi cốc khi tăng áp suất hydro, bề mặt kim loại được làm sạch một phần và cả phản ứng dehydro hoá đóng vòng đều xảy ra. Nếu áp suất riêng phần của hydro vượt quá 10 atm thì có thể loại bỏ cốc hầu như hoàn toàn. Nhưng nếu tăng hơn nữa thì hạn chế vận tốc phản ứng dehydro hóa, áp suất riêng phần cũng ảnh hưởng đến phản ứng isomehoá và dehydroisome hóa.

4.1.3. Tốc độ nạp liệu:

khi tăng lưu lượng nguyên liệu (hay giảm chất xúc tác trong các thiết bị phản ứng) sẽ làm giảm thời gian tiếp xúc của các chất tham gia phản ứng với chất xúc tác dẫn đến làm tăng hiệu suất xăng ổn định và tăng hàm lượng hydro trong khí tuần hoàn , giảm hiệu suất hydrocacbon thơm dẫn đến trị số

octan giảm . Nghĩa là khi tăng tốc độ thể tích thì các phản ứng khử hydro của naphen , hydro cracking, đồng phân hoá butan và pentan sẽ chiếm ưu thế và xảy ra nhanh hơn. Còn các phản ứng đòi hỏi thời gian như khử hydro , vòng hoá parafin, khử alkyl ,hydrocracking , hydrocacbon nhẹ xảy ra yếu hơn . vì vậy tính toán tốc độ nạp liệu riêng sao cho phù hợp .Trong quá trình reforming xúc tác thì tốc độ nạp liệu riêng thường được duy trì trong khoảng 1,5 giờ (h^{-1})

4.1.4. Tỷ lệ hydro/hydrocacbon nguyên liệu:

tỷ lệ mol hydro trong khí tuần hoàn trên mol nguyên liệu trong quá trình reforming xúc tác thay đổi trong một giới hạn rất rộng tùy theo mục đích của quá trình. áp suất hydro là yếu tố rất quan trọng để tránh sự tạo cốc . Tỷ lệ mol H_2/RH xác định nồng độ của hydrocacbon trong vùng phản ứng .tỷ lệ mol hydro sử dụng ổn định do nạp khí chứa hydro cho tuần hoàn trở lại từ quá trình phản ứng .

chọn tỷ số tuần hoàn khí chứa hydro được quyết định bởi các yếu tố : thành phần phân đoạn của nguyên liệu , độ khắc khe của quá trình và trị số octan của sản phẩm xăng . Tỷ lệ hydro trên nguyên liệu càng cao thì tốc độ tạo cốc trên xúc tác càng nhỏ và thời gian làm việc của xúc tác càng kéo dài . song nếu tăng tỷ lệ sẽ dẫn tới tiêu tốn một lượng nhiệt đáng kể , đồng thời làm tăng trở lực thủy động và thể tích của thiết bị , ống dẫn.Vì vậy cần phải điều chỉnh tỷ lệ hydro trên nguyên liệu sao cho phù hợp với yêu cầu sản phẩm

4.2. Giới thiệu một số sơ đồ công nghệ:

4.2.1. Giới thiệu chung:

Quá trình reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định đầu tiên được áp dụng trong công nghiệp vào năm 1940 và khi đó dùng xúc tác molipden. Song quá trình này đã không được phát triển vì sự tạo cốc quá nhanh trên xúc tác.

Vào năm 1949, reforming xúc tác sử dụng xúc tác trên cơ sở Pt ra đời và quá trình này liên tục được cải tiến, cải tiến theo hướng xúc tác và cải tiến theo hướng công nghệ và đã mang lại những kết quả đáng kể (bảng12) cho ta thấy sự cải tiến về xúc tác và công nghệ.

Bảng12: Sơ lược tiến hành cải tiến xúc tác và công nghệ reforming xúc tác trên thế giới.

| | |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1940 | Reforming xúc tác đầu tiên sử dụng xúc tác molipden . |
| 1949 | Phát triển xúc tác Pt . |
| 1950 - 1960 | Rất nhiều quá trình Reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt . |
| 1960 | Phát triển xúc tác đa kim loại (ngoài Pt còn có các kim loại khác). |
| 1970 | Quá trình reforming tái sinh xúc tác liên tục ra đời. |
| 1980 | Quá trình reforming tái sinh xúc tác sản xuất hydrocacbon thơm. |
| 1990 | Ra đời quá trình reforming xúc tác mới (new reforming). |

Từ năm 1950, nhiều quá trình reforming xúc tác sử dụng xúc tác Pt đã được phát triển và quá trình reforming trong khu lọc dầu là chìa khoá chính để sản xuất xăng có trị số octan cao cùng với quá trình cracking với lớp xúc tác sôi (FCC). Quá trình reforming xúc tác khi sử dụng thiết bị với lớp xúc tác cố định nên nó phải định kỳ dừng làm việc để tái sinh xúc tác bị cốc hóa. Một số quá trình sử dụng là phản ứng có đường van song song để dễ tái sinh xúc tác ở từng lò phản ứng riêng mà không cần phải dừng làm việc toàn bộ hệ thống (quá trình powerformer).

Vào thập niên 1960, xúc tác hai và đa kim loại đã được phát triển. Xúc tác hai và đa kim loại đã được cải tiến có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc, đã góp phần nâng cao chất lượng của sản phẩm. Sản phẩm có RON = 100 mà vốn đầu tư, chi phí vận hành không cao .

Đầu những năm 1970 một cải tiến nổi bật về quá trình reforming xúc tác ra đời đó là quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP, xúc tác bị cốc hóa được tháo ra liên tục khỏi lò phản ứng và được

đưa quay trở lại lò phản ứng sau khi đã được tái sinh trong thiết bị tái sinh riêng. Quá trình này được gọi là quá trình tái sinh liên tục xúc tác (CCR). Nhờ khả năng tái sinh liên tục xúc tác bị cốc hóa, quá trình CCR cho phép dùng áp suất thấp và tháo liên tục, hàng năm chưa phải thay xúc tác mới, cũng nhờ giảm áp suất mà hiệu suất hydrocarbon thơm và H_2 tăng lên đáng kể.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp và có thể làm việc ở áp suất 3,5 at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR.

Bảng 13. Các hãng đi đầu trong quá trình cải tiến reforming xúc tác

| Tên quá trình | Hãng thiết kế | Loại thiết bị phản ứng | Loại xúc tác | Loại lò tái sinh |
|-----------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|
| (Platformer) Platrefining | UOP | Xúc tác cố định | $R_{11} - R_{12}$ Pt = 0,375 - 0,75 | Tái sinh gián đoạn |
| Powerforming (Powerformer) | EXXON | Xúc tác cố định | KX, RO, BO (Pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| IFP reforming (IFP reforming) | IFP | Xúc tác cố định | RG 400 Pt (0,2 - 0,6) | Tái sinh gián đoạn |
| Maonaforming (Maonaformier) | Engelhard | Xúc tác cố định | RD.150 (pt = 0,6); E500 | Tái sinh gián đoạn |
| ReNiforming (Reniformier) | CRC | Xúc tác cố định | FC (pt, Re) | Tái sinh gián đoạn |
| CCR plat- forming (CCR plat- Former) | UOP | Xúc tác chuyển động, thiết bị phản ứng chồng lên nhau | R16 : 20 pt, Re | Tái sinh liên tục |
| AromiZer | IFP | Xúc tác chuyển động, thiết bị phản ứng chồng lên nhau | Pt, Re | Tái sinh liên tục |

- ❖ Phương pháp tái sinh xúc tác của quá trình reforming xúc tác thường được chia làm 3 loại : Thiết bị bán tái sinh (xúc tác cố định), thiết bị tái sinh tuần hoàn (có lắp đặt 1 thiết bị phản ứng phụ) và thiết bị lớp xúc tác chuyển động.

Ở đây vấn đề cơ bản trong thiết kế thiết bị xúc tác là cân bằng nhiệt. Những phản ứng tạo ra những sản phẩm thơm là thu nhiệt. Mặc dù những phản ứng này được bù lại bởi phản ứng tỏa nhiệt hydrocracking, vẫn cần phải cung cấp một lượng lớn nhiệt vào vùng phản ứng. Trong thiết bị lớp xúc tác cố định, nhiệt được cung cấp bởi việc sử dụng một số thiết bị nối tiếp với sự gia nhiệt lại ở giữa những phản ứng. Vì những hợp chất có khả năng phản ứng cao, phản ứng đầu tiên nên độ giảm nhiệt độ lớn xảy ra ở thiết bị đầu tiên. Mỗi thiết bị tiếp theo có độ giảm nhiệt độ thấp hơn thiết bị trước.

Trong quá trình xúc tác chuyển động nhiệt được cung cấp bởi dòng khí tuần hoàn. Trong hydroforming pha lỏng, dòng khí tuần hoàn được đưa vào đáy của thiết bị và đi qua lớp xúc tác tầng sôi : Do sự trộn nhanh chóng của xúc tác, nhiệt độ của lớp xúc tác là hằng số. Trong xúc tác chuyển động không có sự trộn của xúc tác, do đó dòng khí tuần hoàn nóng được đưa vào vài điểm trong lớp xúc tác. Xúc tác được đốt nóng khi nó đi qua mỗi điểm. Giữa các điểm nhiệt độ của xúc tác giảm do tác dụng của những phản ứng thu nhiệt.

Hệ thống bán tái sinh : Nguyên liệu được xử lý trước khi đi qua bộ phận trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm, nguyên liệu kết hợp với dòng khí tuần hoàn đi vào thiết bị cấp nhiệt để tăng nhiệt độ lên khoảng 900 ■■■ 980°F. Sau đó, nguyên liệu đi qua một loạt thiết bị phản ứng. Các lò nung ở giữa các thiết bị để bù lại sự mất mát nhiệt do các phản ứng thu nhiệt. Sản phẩm sau khi trao đổi nhiệt với nguyên liệu được đi vào một máy sấy chân không. Tại đây, sản phẩm lỏng được lấy ra ở đáy còn phần ở đỉnh được phân chia thành sản phẩm hydro và khí tuần hoàn. Sản phẩm lỏng được đưa đi ổn định để loại bỏ phần nhẹ. Thiết bị này ngừng làm việc theo chu kỳ để tái sinh xúc tác. Thời gian giữa hai lần tái sinh ít nhất là 6 tháng. Áp suất trong thiết bị thường là từ 500 ■■■ 550 psig (áp suất cao). Với thiết bị này, trị số octan lớn nhất của sản phẩm chỉ đạt khoảng RON = 100. với công nghệ này mặt dù tiến hành ở áp suất cao

nhưng trong công nghiệp chế biến dầu quá trình này vẫn còn khá phổ biến , vì quy trình công nghệ khá đơn giản ,đầu tư ban đầu vừa phải , điều kiện vận hành không quá khắc khe.

Hệ thống tuần hoàn: Hệ thống này khác hệ thống bán tái sinh ở chỗ nó có thêm một số thiết bị phản ứng dự trữ và một hệ thống đường ống nữa để xúc tác trong một thiết bị có thể tái sinh trong khi các thiết bị kia vẫn làm việc. Thiết bị này có thể thay thế cho bất kỳ thiết bị nào trong hệ thống. Ưu điểm của quá trình này là áp suất thiết bị thấp nên có thể đạt được hiệu suất sản phẩm và trị số octancao (RON trên 100). Cốc ở thiết bị cuối cùng thường nhiều hơn ở các thiết bị trước vì nhiệt độ trung bình cao hơn do vậy nó thường được thay thế thường xuyên hơn. Do hệ thống này làm việc ở áp suất thấp hơn (200 - 400 psig) và điều kiện khắc nghiệt hơn thiết bị phần tái sinh nên việc tái sinh từng thiết bị thường xuyên hóa và do đó hiệu suất sản phẩm cao hơn trong hệ thống bán tái sinh.

Hệ thống lớp xúc tác chuyển động: trong hệ thống này, thiết bị thường được đặt chồng lên nhau từ thiết bị cuối cùng . Nguyên liệu cũng được nung nóng bằng trao đổi nhiệt. Thiết bị phản ứng là loại thiết bị chảy xuyên tâm xúc tác chuyển động chậm tại thiết bị đầu tiên ở đỉnh đến thiết bị ở đáy. Xúc tác đã bị cốc lắng đọng được đưa tới bộ phận tái sinh để khôi phục lại hoạt tính rồi nạp trở lại thiết bị phản ứng thứ nhất tạo thành một chu trình kín .

Với công nghệ này , nhờ tái sinh xúc tác liên tục mà không phải dừng quá trình để tái sinh xúc tác như các dây chuyền cũ , và do vậy xúc tác vừa mới được tái sinh được chuyển liên tục vào thiết bị phản ứng . Điều đó làm cho xúc tác có độ hoạt tính cao và ổn định hơn ,và áp suất thấp thuận lợi cho quá trình .

Một loại khác ít phổ biến hơn là các thiết bị phản ứng đặc riêng như bán tái sinh. Xúc tác đã bị lắng cốc được lắng ra ở thiết bị cuối cùng và đưa đi tái sinh. Xúc tác mới và xúc tác đã tái sinh được đưa vào đỉnh của thiết bị đầu tiên để duy trì lượng xúc tác không đổi.

Vì hệ thống này hạn chế sự tạo cốc trên xúc tác nên nó có thể làm việc ở áp suất thấp 100 psig hoặc điều kiện khắc nghiệt hơn. Sự mất mát hiệu suất sản phẩm có thể hạn chế tối đa nếu chọn được tỷ lệ tuần hoàn xúc tác thích hợp.

Hệ thống xúc tác tầng sôi : Hệ thống này gồm những thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh đặt nối tiếp nhau. Hệ thống làm việc ở áp suất 200 300 psig nhiệt độ 900°F. Để duy trì nhiệt độ này khí tuần hoàn phải được đun nóng đến nhiệt độ 1200°F (nhiệt độ nguyên liệu nhỏ hơn 1100°F để giảm cracking nhiệt). Những đường ống xoắn làm nguội được lắp trong thiết bị tái sinh để làm giảm sự quá nhiệt do đốt cháy và giảm nhiệt độ ở 1100°F xúc tác có thể được tuần hoàn với tỷ lệ 1 pound/pound nguyên liệu.

Nếu tỷ lệ tuần hoàn cao hơn, nhiệt đốt cháy sẽ có thể truyền sang thiết bị phản ứng và đường ống làm sạch có thể loại bỏ. Tuy nhiên, nếu tăng tỷ lệ tuần hoàn yêu cầu nén khó trong thiết bị tái sinh sẽ tăng vì modipden trong xúc tác tuần hoàn sẽ bị khử trong thiết bị phản ứng và bị oxy hóa lại trong thiết bị tái sinh. Một phương pháp được sử dụng để truyền tất cả nhiệt tái sinh mà không làm tăng lượng không khí. Theo phương pháp này, một vật liệu trở chưa tinh chế được tuần hoàn giữa thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh với tỷ lệ phụ thuộc vào tỷ lệ tuần hoàn xúc tác.

Các hệ thống kết hợp: trị cổ octan của một quá trình reforming có thể được nâng cao bằng cách sử dụng những phương pháp chiết, hấp thụ hoặc cracking nhiệt phụ trợ. Sự kết hợp giữa quá trình platforming và chiết gọi là

reforming, trong khi sự kết hợp giữa hấp thụ hoặc reforming nhiệt với Uareforming gọi là iso - plus.

Có rất nhiều quá trình reforming khác nhau do các công ty khác nhau đưa ra. Điều kiện hoạt động của một số quá trình được đưa ra trong bảng 14

Bảng 14: Điều kiện hoạt động của một số quá trình reforming

| Xúc tác | Hydroforming | Platforming | Xúc tác pt | |
|------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| | | | Tái sinh gián đoạn | Tái sinh tuần hoàn |
| Thành phần xúc tác trên chất mang Al ₂ O ₃ | 10% MnO ₃ | pt thadogen | 0,5% pt | Pt |
| Phản ứng | | | 875 - 950 | 850 - 950 |
| T, °F | 890 - 940 | 850 - 960 | 200 - 600 | 200 - 400 |
| P, psig | 100 - 300 | 200 - 700 | 1 - 5 | 1- 5 |
| WHSP, pound/pound | 0,3 - 1 | 1- 4 | | |
| Tái sinh | | | | |
| Loại | Riêng | Không | Gián đoạn | Tuần hoàn |
| T, °F | 1100 | | 1050 | |
| P, Psig | 200 | | 250 - 300 | |
| Thời gian giữa 2 | Liên tục | Vài năm | 2 - 5 | 7,5 bbT |

| | | | | |
|--------------|--|--|-------|------|
| lần tái sinh | | | tháng | (1b) |
|--------------|--|--|-------|------|

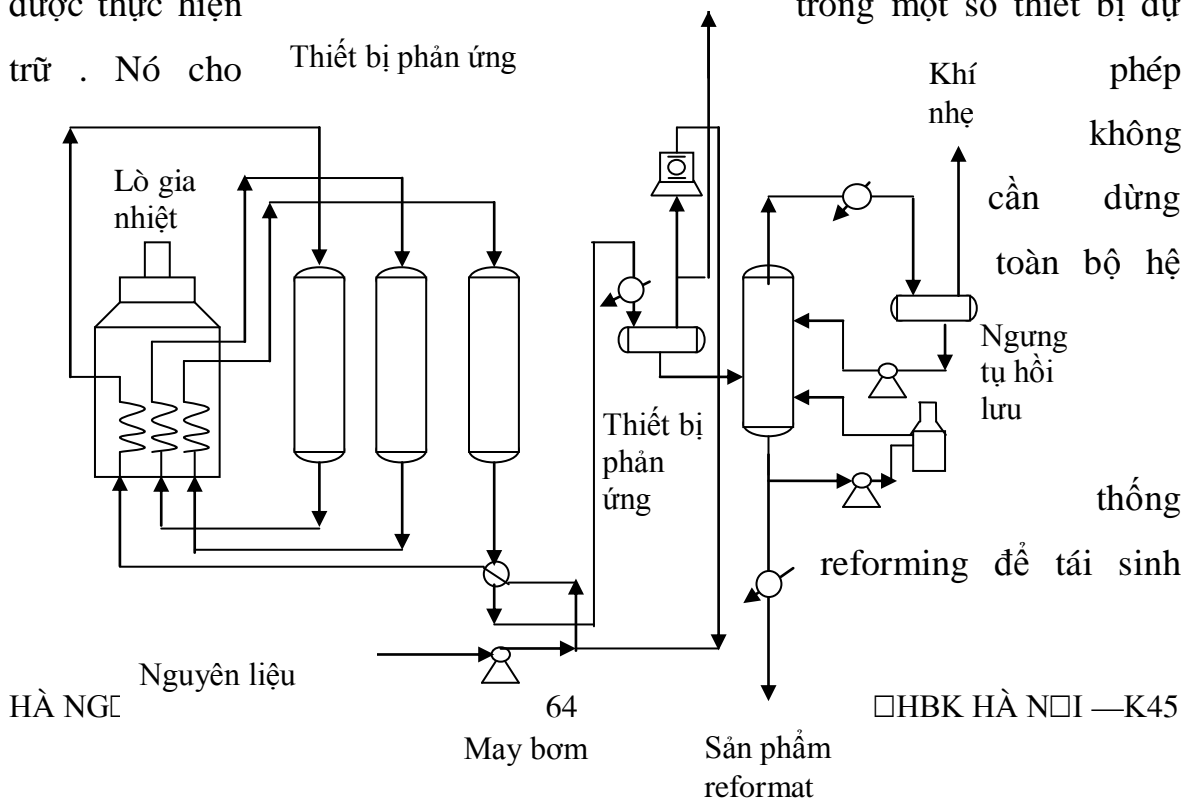
4.2.2. Một số sơ đồ dây chuyền công nghệ:

4.2.2.1. Sơ đồ công nghệ quá trình platforming của hãng UOP với lớp xúc tác cố định: (hình 13)

trong công nghệ chế biến dầu , quá trình reforming với lớp xúc tác cố định vẫn còn phổ biến . ở đây điều kiện tiến hành quá trình được chọn để đảm bảo thời gian giữa các lần tái sinh lớn (thường trên 6 tháng đến một năm). quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả thiết bị phản ứng đối với hệ thống không có các thiết bị dự trữ . hệ thống trong đó quá trình reforming xúc tác thực hiện phần tái sinh xúc tác được tiến hành định kì ngay trong thiết bị phản ứng . loại hệ thống này có thể chia làm hai nhóm :

nhóm 1: các hệ thống trong quá trình tái sinh xúc tác được tiến hành đồng thời trong tất cả các thiết bị phản ứng . Hệ thống này được tiến hành ở chế độ cứng vừa phải . Chu kì làm việc của xúc tác kéo dài trong nhiều tháng (có thể 4-8 tháng). Thuộc nhóm này có thể kể đến công nghệ của các nước Liên Xô (cũ) và Mỹ nh quá trình Katforming và Gudri-forming .

nhóm 2: các hệ thống trong đó hydro quá trình tái sinh xúc tác được thực hiện trong một số thiết bị dự trữ . Nó cho phép không cần dừng toàn bộ hệ thống



xúc tác , tuy nhiên hệ thống lại phức tạp hơn về mặt công nghệ . Hệ thống nay tiến hành ở chế độ cứng và chu kì làm việc của xúc tác ngắn . Tiêu biểu cho nhóm nay là công nghệ Ultraforming và Platforming.

Hình 13: công nghệ reforming với lớp xúc tác cố định UOP platforming

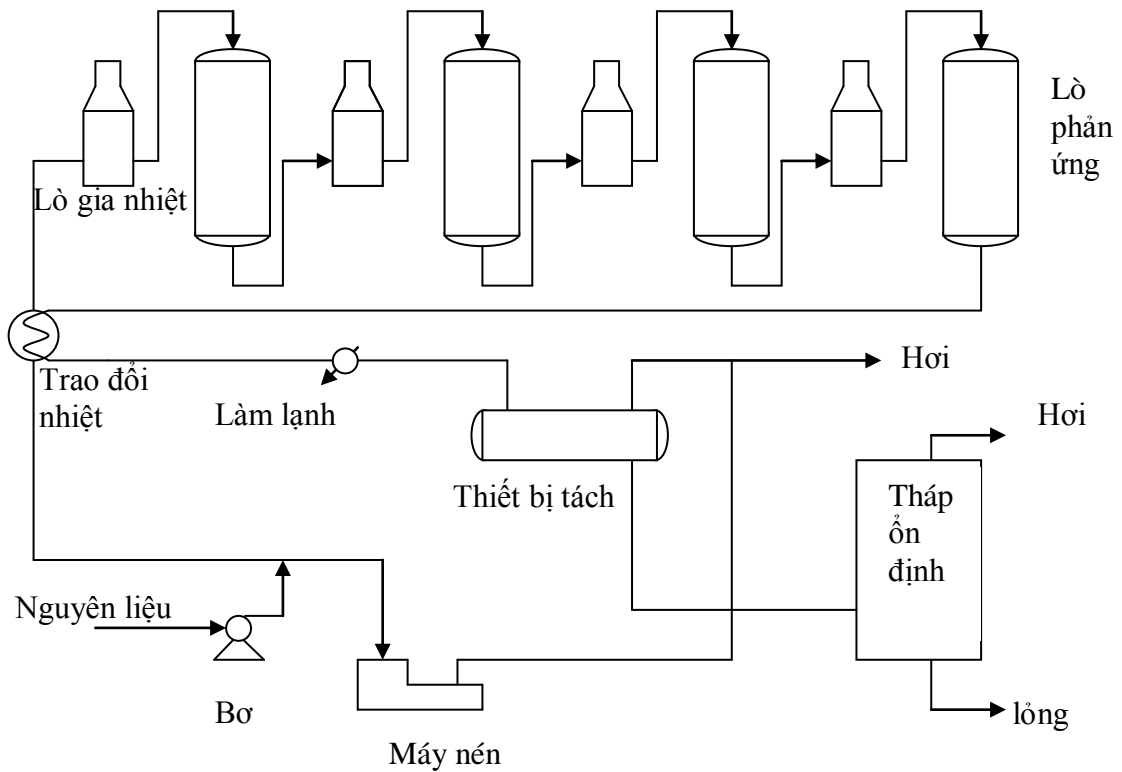
Nguyên tắc hoạt động:

Nguyên liệu là phân đoạn naphta đã được xấy khô và làm sạch từ bộ phân hydro hoá làm sạch được trộn với khí hydro từ máy nén sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt và được nạp nối tiếp vào lò đốt nóng và các thiết bị phản ứng từ 1 đến 3 (ngày nay thông dùng đến 4 lò). Sản phẩm ra khỏi lò sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được nạp tiếp vào thiết bị đốt nóng và thiết bị làm sạch . Sau đó qua thiết bị ngưng tụ , sản phẩm sẽ giữ ở nhiệt độ 38⁰c. Khí không ngưng sẽ được tách ra ở thiết bị tách khí . Phần lớn khí này được máy nén và tiếp tục tuần hoàn lại.

Phần còn lại được dẫn sang bộ phận tách khí và sử dụng hydro sau khi tách cho các quá trình khác , ví dụ cho hydro hoá làm sạch .

Sản phẩm đáy của thiết bị tách được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt với sản phẩm nóng của đáy cột .Sản phẩm đỉnh của cột được dẫn sang thiết bị ngưng tụ . hơi sẽ được tách ra khỏi dây chuyền . Sản phẩm lỏng được hồi lưu bằng bơm xăng reforming ổn định ở đây được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi qua thiết bị làm sạch , sau đó qua bể chứa.

4.2.2.2. Sơ đồ công nghệ quá trình magnaformig do hãng Chevron, sử dụng xúc tác pt - Re



Hình 14: sơ đồ công nghệ xúc tác cố định Magnaforming

Đây là quá trình cải tiến công nghệ reforming truyền thống có hiệu quả nhất. Quá trình này làm giảm lượng khí tuần hoàn vào thiết bị reforming đầu tiên và tăng lượng khí tuần hoàn vào thiết bị cuối cùng. Trong thiết bị đầu tiên, do những phản ứng tỏa nhiệt nên phản ứng dehydro hoá giảm so với

phản ứng hydrocracking. Vì vậy, sự giảm lượng khí tuần hoàn vào thiết bị này làm giảm ảnh hưởng sản phẩm khí do hydrocracking tạo ra. Magnaforming cũng sử dụng 4 thiết bị phản ứng thay vì 3 thiết bị, nhiệt độ đầu vào mỗi thiết bị tăng từ thiết bị đầu tiên đến thiết bị cuối cùng. Tỷ lệ mol khí tuần hoàn/nguyên liệu là 2,5 á 3 ở thiết bị đầu tiên và 9 á 10 ở thiết bị cuối cùng. Hiệu suất sản phẩm lỏng tăng ít nhất 1 á 2% nhưng giá trị đầu t cũng tăng 6,5% so với hệ thống 3 thiết bị.

Tái sinh xúc tác :đối với hệ thống công nghệ tái sinh đồng thời thì các bước tiến hành như sau :

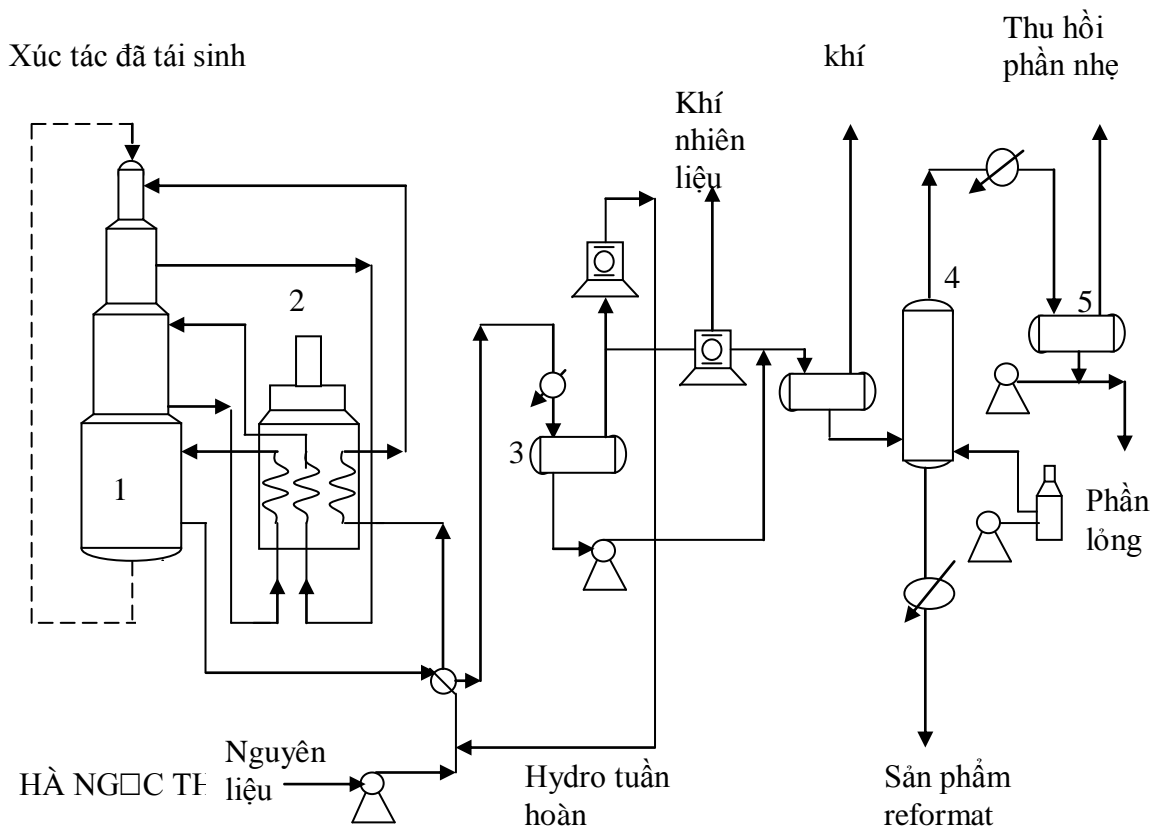
Đầu tiên ngừng bơm nguyên liệu , cho thiết bị phản ứng ngừng hoạt động xong vẫn tiếp tục bơm khí để đuổi hết các hydrocacbon đồng thời giảm dần nguyên liệu đốt lò sau đó ngừng hẳn . Nhiệt độ hạ xuống 200°C thì ngừng bơm khí hydro , thải hết khí hydro bằng cách hút chân không . Thổi và thải khí trơ sau đó bơm khí trơ đến áp suất khoảng 10 atm , đun nóng thiết bị phản ứng từ từ , khi nhiệt độ vào khoảng 250°C thì bơm không khí vào sao cho lượng oxy vào khoảng 0,5% thể tích và tăng từ từ cho đến 2% thể tích thì kết thúc . Khi cốc đã cháy hết , nhiệt độ vào khoảng 400°C , giữ nhiệt độ trong lò không quá 500°C sau đó làm lạnh , thổi khí trơ qua và cuối cùng thổi khí hydro qua . Bắt đầu khởi động lại hệ thống để làm việc . Khi sơ đồ công nghệ có sử dụng lò dự trữ thì việc tái sinh không làm gián đoạn thời gian làm việc và chỉ đơn giản là chuyển đường dẫn nguyên liệu sang lò phản ứng làm việc thay thế , quá trình tái sinh đối với lò phản ứng đã làm việc tương tự như đã trình bày ở trên .

4.2.2.3. dây chuyền reforming với lớp xúc tác chuyển động :

Năm 1970 , một cải tiến nổi bật về quá trình reforming xúc tác ra đời đó là quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và IFP gọi là quá trình CCR . Đến năm 1996 , hãng UOP đã xây dựng được 139 nhà máy CCR còn IFP có 48 nhà máy CCR .

Đặc biệt của dây chuyền này là các lò phản ứng chồng lên nhau thành một khối . Xúc tác chuyển động tự chảy từ thiết bị phản ứng trên cùng xuống thiết bị phản ứng cuối cùng , sau đó xúc tác đã làm việc được chuyển sang thiết bị tái sinh để khôi phục lại hoạt tính rồi nạp trở lại thiết bị phản thứ nhất, tạo thành chu trình lớn .

trong các hệ thống này quá trình tái sinh xúc tác được thực hiện trong một thiết bị tái sinh riêng . đây là hệ thống reforming xúc tác hiện đại nhất xuất hiện ở Mỹ năm 1971 . trong các hệ thống này , các thiết bị phản ứng được bố trí chồng lên nhau làm thành một cơ cấu chung nhất . Xúc tác đi từ thiết bị phản ứng thứ 1 xuống thiết bị phản ứng thứ 2 , rồi lần lượt xuống thiết bị thứ 3,4 và cuối cùng xúc tác được đưa sang thiết bị tái sinh . sau khi xúc tác đã tái sinh nó lại được đưa về thiết bị phản ứng thứ nhất . Như vậy quá trình reforming xúc tác được thực hiện liên tục . nhờ lấy ra liên tục một phần xúc tác để tái sinh nên có thể duy trì mức độ hoạt tính trung bình của chất xúc tác cao hơn và ổn định hơn so với lớp xúc tác cố định . Do vậy mà áp suất và bội số tuần hoàn khí chứa hydro có thể giảm xuống tương ứng 3,5-12 at và 400-500 m³/m³ . việc giảm áp suất có ảnh hưởng tốt đến quá trình , tăng được hiệu suất , tăng nồng độ hydro trong khí chứa hydro.



Hình 15: Sơ đồ công nghệ quá trình platforming của hãng UOP

1-thiết bị phản ứng

2-lò gia nhiệt

3-tháp tách

4-tháp ổn định

5-thiết bị ngưng tụ

Nguyên tắc hoạt động :

Ngày nay loại reforming tái sinh xúc tác liên tục đã trở thành rất phổ biến. Nhờ tái sinh xúc tác liên tục mà không phải dùng quá trình để tái sinh xúc tác như dây chuyền cũ (dây chuyền reforming xúc tác cố định). Điều đó làm cho xúc tác có hoạt tính cao hơn và ổn định hơn, làm việc ở điều kiện khắc khe hơn và vẫn cho hiệu quả cao hơn.

Sau đây sẽ đề cập một cách chi tiết quá trình reforming xúc tác chuyển động của hãng UOP.

Sơ đồ reforming tái sinh xúc tác liên tục của hãng UOP được trình bày ở (hình 15). Đặc điểm riêng biệt của sơ đồ là các thiết bị phản ứng chồng lên nhau thành một khối. Xúc tác chuyển động từ thiết bị phản ứng trên cùng xuống thiết bị phản ứng cuối cùng. Xúc tác đã làm việc được chuyển sang thiết bị tái sinh để khôi phục lại hoạt tính rồi được nạp trở lại thiết bị phản ứng đầu tạo thành một chu trình kín. Nhờ lấy ra liên tục một phần xúc tác để tái sinh nên nó có thể duy trì mức độ hoạt tính trung bình của chất xúc tác cao hơn so với hệ thống với lớp xúc tác cố định. Do vậy mà áp suất và bội số tuần

hoàn khí chứa hydro có thể giảm xuống tương ứng có thể 9 á 12 at và 400 á 500 m³/m³. Việc giảm được áp suất có ảnh hưởng tốt đến chất lượng của quá trình, tăng hiệu suất, tăng nồng độ hydro trong khí chứa hydro.

Lượng xúc tác chứa trong thiết bị phản ứng rất khác nhau , thiết bị thứ nhất chỉ chứa 10-20% lượng xúc tác và các thiết bị cuối chứa khoảng 50% khối lượng xúc tác .

❖ Bộ phận tái sinh xúc tác :

Xúc tác đã làm việc chảy từ thiết bị phản ứng cuối cùng xuống bộ phận thu xúc tác ở bunke chứa , sau đó chảy xuống ống nâng . Ngồi ta dùng khí chứa hydro tuần hoàn từ máy nén tuần hoàn đẩy xúc tác và vận chuyển nó lên đỉnh vào bộ phận tích bụi ở phía trên lò tái sinh . ở bộ phận này người ta bổ sung khí hydro tuần hoàn để tách các hạt bụi mịn của xúc tác và mang chúng ra ngoài với khí đi vào ống tập trung bụi còn xúc tác rơi vào đáy bộ phận tách bụi rồi chảy xuống lò tái sinh .

Tái sinh xúc tác gồm có 4 bước ,3 bước đầu là :đốt cháy ,đốt cháy cốc clo hoá và làm khô .Ba bước đầu xảy ra ở vùng tái sinh , và bước thứ 4 là khử xúc tác xảy ra ở trong bộ phận khử riêng .

Đốt cháy cốc bám trên xúc tác được tiến hành trong vùng cháy nằm ở đỉnh lò tái sinh . Xúc tác đưa vào và chảy xuống giữa màng chắn hình trụ đứng thẳng , không khí nóng được thổi theo hướng bán kính đi từ ngoài vào trong qua lớp xúc tác sau đó làm lạnh và tuần hoàn qua các ống trong vùng cháy , xúc tác vẫn chuyển động xuống dần và bộ phận làm lạnh tái sinh sẽ lấy nhiệt khi đốt cốc . Việc đốt cốc tuân theo chế độ đặc biệt nghiêm ngặt để đảm bảo hết cốc và không ảnh hưởng xấu đến xúc tác . sau khi đốt cháy cốc thì xúc tác được cho qua vùng clo hoá để clo hoá và sau đó là sấy .

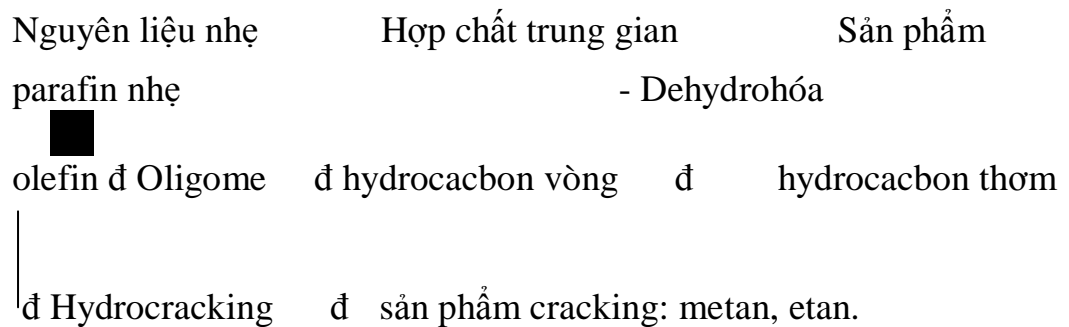
Cuối cùng xúc tác được cho vào vùng khử tách biệt với 3 khu vực đốt clo hoá sậy trên ,sau khi khử xúc tác được đưa theo đường dẫn xúc tác vào ống xuất xăng, nếu xét độ biến đổi nguyên liệu thì kinh tế nhất vẫn là dây chuyền CCR.

4.2.3. Quá trình New reforming

Sau một thời gian dài phát triển, công nghiệp lọc hóa dầu đã thiết lập được công nghệ mới có khả năng reforming chọn lọc khí hoá lỏng và naphta nhẹ thành các cấu tử có trị số octan cao, cho phép pha trộn xăng có chất lượng cao và các sản phẩm hydrocacbon thơm.

Từ năm 1996 đến nay, công nghiệp dầu khí đã thay đổi công nghệ để sử dụng naphta nhẹ và khí hóa lỏng làm nguyên liệu cho sản xuất xăng cao trị số octan và hydrocacbon thơm.

Trong năm 1997, quá trình Newreforming đã được phát triển nhằm mục đích này. Các bước phản ứng của quá trình có thể tổng quát hóa như hình 15.



Sơ đồ Phản ứng Reforming parafin nhẹ

Các phản ứng xảy ra trong quá trình "New Reforming" gồm:

- Dehydro hóa olefin tạo ra olefin.
- Oligome hóa olefin để tạo thành dime và trime.
- Vòng hóa dime và trime.

➤ Dehydro hóa hợp chất vòng tạo thành hydrocacbon thơm.

Ngoài các phản ứng chính trên, còn xảy ra các phản ứng phụ như hydro cracking tạo metan, etan trong phản ứng ngưng tụ tạo cốc bám trên xúc tác.

Trong sơ đồ công nghệ reforming mới của UOP, xúc tác được sử dụng trong quá trình là Zeolit có tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hóa. Tính chọn lọc hình học của Zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocacbon thơm một vòng. So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình "New Reforming" tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn.

Do vậy việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ với xúc tác chuyển động hay sử dụng lò dự trữ.

Sự phát triển của "New Reforming" được khái quát ở bảng 15:

Bảng15: các quá trình reforming trên thế giới

| Quá trình | Hãng thiết kế | Nguyên liệu |
|-----------------|--------------------|---------------------------------|
| Cyclar | BP/UOP | LPG |
| Z - Former | Mitsubishi/Chiyoda | LPG, Naphta nhẹ |
| Aromax | CRC | Naphta nhẹ |
| Aroforming | IFP | Naphta nhẹ |
| μ_2 forming | Mobil | Naphta nhẹ, naphta nhiều olefin |

4.3.thiết kế phân xưởng:(hình 16)

thuyết minh dây chuyền :

Một dây chuyền reforming xúc tác dù là xúc tác cố định hay chuyển động bao gồm 3 khối : khối xử lý hydro nguyên liệu , khối reforming , khối

ổn định reformat . Do đó các thiết bị trong hai khối xử lý hydro và khối ổn định tương tự nhau đối với cả hai dây chuyền . ở đây em xin trình bày dây chuyền reforming xúc tác cố định .

Nguyên liệu từ phân xưởng làm sạch (hydro hoá) được đưa vào bể chứa nguyên liệu (19) . nguyên liệu được bơm (19) lên trộn với hydro từ máy nén (17) , trộn với nhau theo một tỉ lệ nhất định , hỗn hợp này được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt (1) . Từ (1) được đưa vào thiết bị gia nhiệt (2) đưa đến nhiệt độ nằm trong khoảng 470°C đến 530°C và đưa vào thiết bị phản ứng (3) hỗn hợp ra khỏi (3) bị giảm nhiệt độ xuống dưới nhiệt độ phản ứng , do đó lại được thiết bị gia nhiệt (2) tiếp tục gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng , và cho vào thiết bị phản ứng (4) . Sản phẩm ra khỏi (4) bị giảm nhiệt độ nên tiếp tục được đưa vào thiết bị gia nhiệt (2) ở nhiệt độ này hỗn hợp lại được đưa vào thiết bị phản ứng (5) .Hỗn hợp sản phẩm ra khỏi (5) được đưa qua thiết bị trao đổi nhiệt (1) và (6) ở đây chúng nhường nhiệt và sau đó qua thiết bị làm lạnh (7) nhiệt độ của hỗn hợp sản phẩm giảm xuống khoảng 35°C , tiếp tục được đưa vào thiết bị phân li áp suất cao(8) . ở thiết bị này hầu hết hydro đã được tách khỏi hỗn hợp sản phẩm , một phần cho tuần hoàn lại nhờ máy nén (17) , một phần cho qua thiết bị tách nhiều cấp để thu khí hydro sạch hơn.Sản phẩm đáy của (8) được đưa sang thiết bị phân li áp suất thấp (9), ở thiết bị này khí nhẹ gồm C_1 , C_2 Và hydro được tách hoàn toàn .Sản phẩm xăng cha bền ở đáy của (9) được cho qua thiết bị trao đổi nhiệt (6) ,(10) và sau đó được gia nhiệt bởi thiết bị (11) , nhờ bơm đẩy hỗn hợp sản phẩm vào đĩa tiếp liệu của tháp ổn định (12). ở đây thành phần khí ra khỏi tháp phụ thuộc vào nhiệt độ đỉnh tháp , sản phẩm khí này được đưa qua thiết bị làm lạnh (15) vào thiết bị ngưng tụ (16) , một phần chất hoá lỏng được bơm hồi lưu vào tháp , phần lớn còn lại được đưa vào bể chứa , sản phẩm này còn được gọi là LPG .xăng đã ổn định có hàm lượng hydrocarbon thơm cao ở đáy tháp ổn định được lấy ra một phần cho hồi lưu , còn lại cho vào bể chứa (18).

Nếu dây chuyền được sử dụng để sản xuất hydrocacbon thơm thì dây chuyền reforming xúc tác còn bao gồm một khối nữa là khối tách

4.4. Chọn các thiết bị chính của quá trình:

Nhìn chung cơ sở chính để lựa chọn thiết bị cho quá trình phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính nguyên liệu. Với quá trình reforming xúc tác thì người ta có thể lựa chọn các thiết bị theo mấy nguyên tắc cơ bản sau :

- Nếu nguyên liệu có hàm lượng naphten nhỏ khi đó ta chọn áp suất của thiết bị, bội số khí tuần hoàn chứa hydro, nhiệt độ khá cao. Tốc độ nạp liệu thấp .
- Nếu nguyên liệu có hàm lượng naphten cao thì những thông số trên có thể chọn nhỏ hơn, tốc độ nạp liệu lớn hơn .

Bên cạnh tính chất của nguyên liệu thì việc lựa chọn các thiết bị còn phụ thuộc vào yêu cầu về sản phẩm và chế độ công nghệ của quá trình. Trong dây chuyền reforming xúc tác thì quan trọng nhất là thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác. Ngoài ra còn có các thiết bị khác như : Thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị làm lạnh, thiết bị ngưng tụ, máy nén, tháp ổn định... Dưới đây là một số thiết bị chủ yếu song cũng chỉ trình bày ở dạng mô tả và đi đến chọn lựa là chính mà không đi sâu vào cấu tạo và tính toán chi tiết.

4.4.1. Thiết bị phản ứng (lò phản ứng)

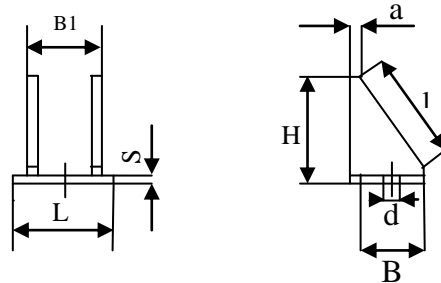
Thiết bị phản ứng phổ biến trong dây chuyền platforming với lớp xúc tác cố định thường dùng hai loại : loại thiết bị phản ứng dọc trục và loại thiết bị phản ứng xuyên tâm .Thiết bị phản ứng dọc trục là loại hình trụ , trong đó khối khí chuyển động qua lớp xúc tác dọc theo hướng trục của thiết bị phản ứng . Thiết bị phản ứng xuyên tâm có hướng chuyển động của hơi khí qua lớp xúc tác theo đường bán kính theo tiết diện cắt ngang của thiết bị phản ứng

Cấu trúc của lò phản ứng thường là hình trụ , được chế tạo bằng thép đặc biệt để chịu được ăn mòn hydro ở nhiệt độ cao , có chiều dày lớn để chịu được áp suất . Loại thiết bị phản ứng xuyên tâm (hình 17) có cấu trúc hình trụ vỏ có lớp lót bằng bê tông phun . để tạo chuyển động hướng tâm của dòng

hơi khí người ta bố trí phía trong thiết bị một cốc hai vỏ hình trụ bằng thép có đục lỗ ở thành , giữa hai lớp vỏ của cốc có chứa xúc tác . Hỗn hợp hơi khí đi qua các lỗ này , qua lớp xúc tác vuông góc với trục của lò rồi vào ống trung tâm và đi ra ngoài .

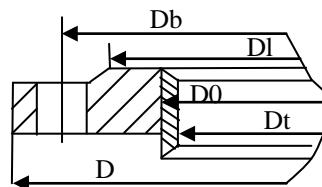
nhệt độ trong lò và vỏ lò phải kiểm tra thường xuyên để đảm bảo vận hành ổn định và an toàn . Ngày nay người ta thường chuẩn hoá thiết bị lò có đường kính từ 2,5 đến 3 m và chiều cao từ 10 đến 15(m) tùy theo năng suất của dây chuyền .

. chọn tai treo cho thiết bị :



| L | B | B1 | H | S | l | a | D |
|-----|----|----|-----|---|----|----|----|
| 100 | 75 | 85 | 155 | 6 | 40 | 15 | 18 |

.chọn bích cho thiết bị :



| Dt | D | Db | dl | Do | db |
|------|------|------|------|------|-----|
| 2500 | 2770 | 2710 | 2670 | 2619 | M27 |

PHẦN TÍNH TOÁN

TÍNH TOÁN REFORMING XÚC TÁC

1. Nhiệm vụ tính toán:

Theo phần trên thì sơ đồ công nghệ được chọn gồm 3 lò phản ứng nối tiếp nhau và riêng lẻ. Tái sinh xúc tác cố định. Để tính toán được đầy đủ các lò phản ứng là một vấn đề không đơn giản. Vì thời gian có hạn nên ta chỉ tính toán cho thiết bị phản ứng (lò phản ứng) và cũng chỉ tính toán những vấn đề cơ bản như cân bằng vật chất, cân bằng nhiệt lượng, kích thước cơ bản của phản ứng.

1.1 Cơ sở của quá trình tính toán.

Những tính toán lò phản ứng dựa trên các số liệu ban đầu đã cho như công suất, đặc tính của nguyên liệu. Ngoài ra còn có một số thông số chọn theo tài liệu.

❖ Trình tự tính toán :

1.1.1. Chọn thông số ban đầu.

- Áp suất đầu vào của mỗi lò phản ứng.
- Nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn của đầu vào ở mỗi lò phản ứng.
- Tốc độ nạp liệu.
- Tỷ số hydro / hydrocacbon (mol).

1.1.2. Tính toán cho các lò phản ứng :

- Tính toán cân bằng vật chất.
- Xác định tốc độ chuyển hóa hydrocacbon naphten thành parafin.
- Xác định hằng số cân bằng của phản ứng trên.
- Tính toán độ thay đổi hàm lượng hydrocacbon và parafin do phản ứng này.
- Xác định hằng số tốc độ của phản ứng loại hydro của hydrocacbon naphten thành hydrocacbon thơm.

- Xác định hằng số cân bằng hóa học của phản ứng loại hydrocacbon .
- Tính toán độ giảm lượng hydrocacbon naphten do phản ứng loại hydro .
- Xác định hằng số tốc độ của phản ứng hydrocracking, hydrocacbon parafin .
- Tính toán độ giảm lượng hydrocacbon do phản ứng hydrocracking .
- Tính toán cân bằng vật chất cho toàn lò phản ứng .
- Xác định thành phần khí tuần hoàn của hỗn hợp ở cửa ra của lò phản ứng .
- Thiết lập cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng, từ đó tính toán nhiệt độ của hỗn hợp khí ở cửa ra của lò phản ứng. Độ giảm nhiệt độ trong lò phản ứng .
- Chọn và tính kích thước của lò .

1.2. Những số liệu cần thiết cho trước và cần xác định .

- Năng suất : 1.490.000 tấn/năm .
- Nhiệt độ : 753K 303k .
- Tốc độ thể tích : 1,5h .
- Áp suất at : 40 45 amt
- Thời gian chu trình 3 tháng
- Thời gian làm việc xúc tác 1 năm
- Lượng cốc bám trên xúc tác (% trọng lượng) : 3 5%
- Nguyên liệu có những đặc tính sau :

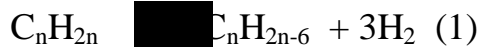
Bảng (17) đặc tính của nguyên liệu :

| Tỷ trọng (g/cm ³) | Thành phần phân đoạn, K | | | %, khối lượng | | |
|----------------------------------|-------------------------|-------|---------|---------------|----|-------|
| | Ts đầu | Ts 50 | Ts cuối | P | N | A |
| 0,733 | 358 | 395 | 438 | 62,61 | 26 | 11,39 |

1.3. Tính toán [7,9,10]

❖ Trong quá trình reforming xúc tác thường xảy ra các phản ứng sau

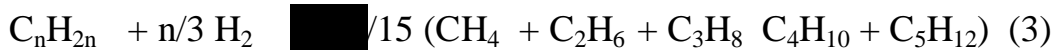
Phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành RH thơm



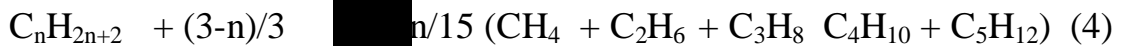
Phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành parafin



Phản ứng hydro cracking hydrocarbon naphten



Phản ứng hydro cracking hydrocarbon parafin .



Ta có thể mô tả sự giảm hàm lượng hydrocarbon do chuyển hóa hoá học ở các phản ứng trên bằng các phương trình vi phân sau :

$$\frac{dN_N}{dV_R} = -K_1 \cdot P_N \cdot P_{H_2} \cdot \frac{K_1}{K_{P_1}} \cdot P_P \quad (5)$$

$$\frac{dN_N}{dV_R} = -K_2 \cdot P_N \cdot \frac{K_2}{K_{P_2}} \cdot P_A \cdot P_{H_2}^3 \quad (6)$$

$$\frac{dN_N}{dV_R} = -K_3 \cdot \frac{P_N}{P} \quad (7)$$

$$\frac{dN_N}{dV_R} = -K_4 \cdot \frac{P_P}{P} \quad (8)$$

Trong đó: P_N là áp suất của naphten .

P : là áp suất của hệ .

N_n, N_p lần lượt là phần mol của hydrocarbon naphten và parafin trong nguyên liệu .

V_r là đại lượng nghịch đảo của tốc độ nạp liệu theo mol $\frac{1}{h}$ xúc tác/h. nguyên liệu.

K_1 là hằng số tốc độ phản ứng (1) được xác định bằng đồ thị hình (3.1) $\frac{g \text{ xúc tác}}{h \cdot \text{pa} \cdot \text{nguyên liệu}}$

K_2 là hằng số tốc độ phản ứng (2) được xác định bằng đồ thị hình (3.2) $\frac{g \text{ xúc tác}}{h \cdot \text{nguyên liệu}}$

K_3, K_4 lần lượt là hằng số tốc độ của phản ứng (3), (4) được xác định bằng đồ thị hình (3.3) $\frac{g \text{ xúc tác}}{h \cdot \text{nguyên liệu}}$

K_{P1}, K_{P2} lần lượt là hằng số cân bằng hóa học của phản ứng (1), (2) được tính theo phương trình sau :

$$K_{P1} = 9,8 \cdot 1^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - 25600/T} \quad (9)$$

$$K_{P2} = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{(4450/T) - 7,12} \quad (10)$$

Thành phần tuần hoàn khí ở bảng sau .

Bảng (18) thành phần khí tuần hoàn

| Cấu tử | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ |
|--------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| % | 86 | 4 | 5 | 3 | 1 | 1 |

Để tính thành phần của hỗn hợp ta dùng công thức sau :

$$M_c \cdot Y_i = M_i \cdot Y_i'$$

Trong đó : M_c là khối lượng phân tử trung bình của nguyên liệu .

M_i là khối lượng phân tử trong bình của các hydrocarbon trong nguyên liệu .

Y_i và Y_i' lần lượt là phần khối lượng và phần mol của cấu tử i trong nguyên liệu .

Mặt khác thì $M_c = 0,4 \cdot T_{50} - 45$

Trong đó : T_{50} là nhiệt độ sôi tại 50% thể tích của nguyên liệu .

Vậy ta tính được $M_c = 113$.

❖ Một cách tổng quát ta có thể tính khối lượng của các hydrocarbon trong nguyên liệu như sau :

Bảng (19) : Khối lượng tổng quát của các hydrocarbon

| Hydrocarbon | Công thức hóa học | Công thức khối lượng |
|-------------|----------------------------------|--------------------------|
| Aromatic | C _n H _{2n-6} | M _A = 14n - 6 |
| Naphaten | C _n H _{2n} | M _N = 14n |

| | | |
|---------|---------------|---------------|
| Parafin | C_nH_{2n+2} | $M_p = 14n+2$ |
|---------|---------------|---------------|

Ngoài ra còn tính theo công thức :

$$M_c = \frac{1}{\frac{Y_p}{M_p} + \frac{Y_n}{M_n} + \frac{Y_A}{M_A}}$$

Trong đó :

Y_P, Y_N, Y_A lần lượt là phân khối lượng của các hydrocacbon trong nguyên liệu.

M_A, M_N, M_P là khối lượng phân tử của các hydrocacbon .

Aromatic, naphten và parafin trong nguyên liệu :

$$M_c = \frac{1}{\frac{Y_p}{14n+2} + \frac{Y_N}{14n} + \frac{y_A}{14n}}$$

Biến đổi ta được phương trình sau :

$$n^3 - \frac{1}{14} M_c n^2 - \frac{1}{98} Y_A n - \frac{3}{686} Y_N \cdot M_c = 0$$

Với $Y_A = 0,1139 ; Y_N = 0,26 ; Y_P = 0,6261$

Giải phương trình trên ta có : $n=8,038$

Vậy khối lượng phân tử trung bình của các hydrocacbon như sau :

$$M_p = 14n + 2 = 14.8,038 + 2 = 114,53$$

$$M_N = 14n = 14.8,038 = 112,53$$

$$M_A = 14n - 6 = 14.8,038 - 6 = 106,53$$

Từ đó ta có các số liệu về nguyên liệu như sau :

Bảng (20): Thành phần của nguyên liệu

| Cấu tử | Khối lượng phân tử | Hàm lượng trong nguyên liệu | |
|----------------|--------------------|-----------------------------|----------------|
| | | Yi phân khối lượng | Yi' = Yi.Mc/Mi |
| $C_n H_{2n+2}$ | 114,53 | 0,6261 | 0,618 |

| | | | |
|------------------|--------|--------|-------|
| $C_n H_{2n}$ | 112,53 | 0,26 | 0,261 |
| $C_n H_{2n - 6}$ | 106,53 | 0,1139 | 0,121 |
| ■ | - | 1,000 | 1,000 |

❖ Tính năng suất của thiết bị ta dùng công thức sau :

$$G_c = L/24 , \text{■ g/h} \text{■}$$

Với L là năng suất năm, $L = 1490000$ tấn/năm .

Trong đó n là số ngày hoạt động trong năm, ở đây $n = 340$ ngày (có 25 ngày nghỉ để sửa chữa và bảo dưỡng) .

Vậy ta tính được năng suất trong ngày là :

$$G_c = 1490000.1000/24.340 = 182598,0392(\text{Kg/h})$$

Năng suất thiết bị tính ra (Kmol/h)

$$\text{nhân dân} = G_c/M_c = 182598,0392/113 = 1615,911851 (\text{Kmol/h})$$

Vậy ta có bảng sau :

Bảng (21) lượng hydrocacbon trong nguyên liệu :

| Cấu tử | Y_i' | $G'_c = G_c \cdot Y_i'$ |
|------------------|--------|-------------------------|
| $C_n H_{2n + 2}$ | 0,618 | 998,63 |
| $C_n H_{2n}$ | 0,261 | 421,75 |
| $C_n H_{2n - 6}$ | 0,121 | 195,53 |
| ■ | 1,000 | 1615,91 |

❖ Tính lượng khí tuần hoàn cần thiết

Với tỷ lệ H_2/HC nguyên liệu

Lưu lượng thể tích của nguyên liệu trong một giờ được tính theo công thức sau:

$$G_r = (G_c/P_c).n_i$$

Trong đó: G_c là năng suất của thiết bị, (kg/h)

P_c là tỷ trọng của nguyên liệu $P_c = 733$ (kg/h)

Ni là tỷ lệ $H_2/RH, (m^3/m^3) = 1500$.

Vậy lưu lượng thể tích của nguyên liệu trong một giờ là :

$$G_r = (182598,0392/733).1500 = 373665,8374 \text{ (kg/h)}$$

Năng suất khí tuần hoàn được tính :

$$N'_i = G_r / 22,4 = 373665,8374 / 22,4 = 16681,5106 \text{ (Kmol/h)} .$$

Vậy thành phần khí tuần hoàn được cho ở bảng sau :

Bảng 22 : Thành phần của khí tuần hoàn .

| Cấu tử | Khối lượng phân tử M_i | Thành phần mol Y'_i | $M_i \cdot Y'_i$ | $M_{ri} = n'_r \cdot Y'_i$ |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|
| H ₂ | 2 | 0,86 | 1,72 | 14346,099 |
| C H ₄ | 16 | 0,04 | 0,64 | 667,260424 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 0,05 | 1,50 | 834,076 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 0,03 | 1,32 | 500,45 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 0,01 | 0,58 | 166,82 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 0,01 | 0,72 | 166,82 |
| ■ | - | 1,00 | 6,50 | 16681,5106 |

❖ Lượng hydrocacbon tuần hoàn là :

$$16681,5106 - 14346,099 = 2335,4116 \text{ (kmol/h)}$$

❖ Lượng chất xúc tác cho quá trình là .

Thể tích xúc tác

$$V_{xt} = G_c / \blacksquare V_0$$

Trong đó :

V_0 : là tốc độ thể tích = $1,5h^{-1}$

G_c = năng suất thiết bị ,kg/h

■ khối lượng riêng của nguyên liệu ở thể lỏng (733 kg/m^3)

$$V_{xt} \blacksquare \frac{149500}{1,5.745} \blacksquare 33,78(m^3)$$

Vậy lượng xúc tác được tính là :

$$M_{xt} = V_{xt} \cdot \rho_{xt} \quad , \text{ (kg)}$$

Trong đó:

ρ_{xt} là khối lượng riêng của chất xúc tác, (Kg/m³) .

$\rho_{xt} = 500 - 650$, (kg/m³)

Chọn $\rho_{xt} = 600$ (kg/m³)

Vậy : $M_{xt} = 166,074 \cdot 600 = 99644,4$ (kg)

❖ Tính toán sự phân bố áp suất của các cấu tử trong hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn .

Công thức tính :

$$P_i = P \cdot Y'_i$$

Trong đó : P: là áp suất chung trong lò phản ứng, P_a

Y'_i : Phần mol cấu tử trong hỗn hợp .

Thành phần áp suất được cho ở bảng sau :

Chọn áp suất P = 40 at = 3922722,37 (p_a)

Bảng (23) : Phân bố áp suất theo từng cấu tử

| Cấu tử | N _i (Kmol/h) | Y' _i = N _i / N _t | P _i = 3,43.10 ⁶ . Y' _i (P _a) |
|----------------|-------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| A | 195,53 | 0,0107 | 41973,13 |
| N | 421,75 | 0,0230 | 90222,61 |
| P | 998,63 | 0,0546 | 214180,64 |
| H ₂ | 14346,099 | 0,7841 | 3075806,61 |
| P* | 2335,4116 | 0,1276 | 500539,37 |
| ρ_{xt} | 18297,4206 | 1,000 | 3922722,36 |

Trong bảng trên p^* là lượng hydrocacbon trong khí tuần hoàn ;A,N,P lần lượt là ký hiệu của aromatic,naphten,parafin trong nguyên liệu

Bảng (24) : Phân bố chất xúc tác 1,5 : 2 : 6,5

| Lò phản ứng | Lượng chất xúc tác | |
|-------------|-----------------------------------|----------------------|
| | V _{xt} (m ³) | M _{xt} (kg) |
| 1 | 16,719 | 14946,66 |
| 2 | 22,292 | 19928,88 |
| 3 | 72,449 | 64768,86 |
| ■ | 111,46 | 99644,4 |

1.3.1 Tính toán lò thứ nhất :

❖ Tính toán cân bằng vật chất

Hằng số tốc độ phản ứng chuyển hóa hydrocarbon naphten thành RH thơm

$$T_{r1} = 803^{\circ}\text{K} \quad \frac{1000}{T_{r1}} = 1,245$$

Theo đồ thị ta tra được $K_1 = 3,145 \cdot 10^{-7}$ (Kmol/ph.kg xúc tác.pa³)

Độ giảm tương đối do hàm lượng naphten thơm hóa là :

$$-dN_{11}/V_{R1}d = K_1 P_N - \frac{k_1}{k_{p2}} \cdot P_A \cdot P_{H_2}^3$$

$$-dN_{11}/V_{R1}d = 3,145 \cdot 10^{-7} \cdot 90222,61 - \frac{3,145 \cdot 10^{-7}}{14,866 \cdot 10^{20}} \cdot 41973,13 \cdot (3075806,61)^3 = 0,0281$$

Với $K_{p1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 \cdot \frac{25600}{803}} = 4,866 \cdot 10^{20}$

$$N_{N1} = 0,0281 \cdot V_{R11} \quad \text{mà} \quad V_{R1} = \frac{M_i}{n_{C1}}$$

Trong đó : M_i là lượng xúc tác 14946,66 kg

N_{C1} lượng nguyên liệu vào lò thứ nhất 1615,912 Kmol/h

$$V_N = \frac{14946,66}{1615,912} = 9,25 \quad (\text{Kg xúc tác/Kmol})$$

Với $V_{r1} = 9,25$ vậy ta có $N_{N1} = 0,0281.9,25 = 0,26$

L- ượng naphten sau khi phản ứng là :

$$N'_{N1} = (Y'_{N1} - N_{N1}).G_c = (0,261 - 0,26).1615,912 = 1,6159 \text{ (Kmol/h) .}$$

- Vậy l- ượng naphten tham gia phản ứng (1) là :

$$0,26.1615,9 = 420,13 \text{ (Kmol/h) .}$$

Hằng số tốc độ của phản ứng chuyển hóa hydrocacbon thành parafin thơm ở nhiệt độ 803°K .

$$K_2 = 2,398.10^{-15} \text{ Kmole/pa}^2 \cdot \text{h Kg xúc tác .}$$

Tính K_{p2} :

Ta nhận thấy $K_{p2} \ll 1$ chứng tỏ - u thể phản ứng nghịch chuyển hóa từ hydrocacbon parafin thành naphten .

- Sự tăng hàm l- ượng naphten do phản ứng (2) là :

$$\frac{dN_2}{dV_R} = 2,398.10^{-15}.90222,6.3075806, \frac{2,398.10^{-15}}{0,0021 \cdot 10^3} \cdot 214180,6$$

$$= 0,42.10^{-3} \text{ Kmole/h.Kg xúc tác}$$

$$\text{Suy ra : } N_2 = 0,42.10^{-3} \cdot 9,25 = 3,885.10^{-3} \text{ (Kmole/h)}$$

+ Vậy lượng naphten sau phản ứng (1) và (2) là :

$$N'_{N2} = (Y'_N + N_{N2} - N_{N1}) \cdot G_c = (0,261 + 3,885.10^{-3} - 0,26) \cdot 1615,912$$

$$= 7,894 \text{ Kmole/h .}$$

lượng naphten chuyển hóa thành aromatic là :

$$N_A = N'_{N2} - N'_{N1} = 7,894 - 1,6159 = 6,2781 \text{ Kmole/h .}$$

Vậy ta có cân bằng vật chất các phản ứng hoá học sau :

Bảng (25) : Cân bằng các phản ứng hóa học cho phản ứng hoá học thứ nhất :

| Lượng các chất tham gia phản ứng (Kmol/h) | Lượng các sản phẩm |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 420,13 C _n H _{2n} | 420,13 C _n H _{2n-6} + 420,13 .3 H ₂ |
| 6,2781 C _n H _{2n+2} | 6,2781 C _n H _{2n} + 6,2781H ₂ |

Bảng (26): Thành phần khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng thứ nhất:

| Cấu tử | Lượng vào | Lượng ra |
|--------|-----------|--------------------------------|
| A | 195,53 | 195,53 + 420,13 = 615,66 |
| N | 421,75 | 421,75+6,2781 – 420,13 = 7,898 |
| P | 998,63 | 998,63 – 6,2781 = 992,3519 |
| ■ | 1615,91 | 1615,91 |

Khí tuần hoàn

| | | |
|--------------------------------|------------|-------------|
| H ₂ | 14346,099 | 15612,7671 |
| CH ₄ | 667,260424 | 667,260424 |
| C ₂ H ₆ | 834,076 | 834,076 |
| C ₃ H ₈ | 500,45 | 500,45 |
| C ₄ H ₁₀ | 166,82 | 166,82 |
| C ₅ H ₁₂ | 166,82 | 166,82 |
| ■ | 16681,5106 | 17948,19352 |

Khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng sau

| Cấu tử | Mi | Ni | Y'i = Ni/■i | MiY'i |
|--------------------------------|----|------------|-------------|-------|
| H ₂ | 2 | 15612,7671 | 0,870 | 1,74 |
| CH ₄ | 16 | 667,260424 | 0,037 | 0,592 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 834,076 | 0,047 | 1,41 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 500,45 | 0,028 | 1,232 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,82 | 0,009 | 0,522 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,82 | 0,009 | 0,648 |

| | | | | |
|--|---|-------------|-------|-------|
| | - | 17948,19352 | 1,000 | 6,144 |
|--|---|-------------|-------|-------|

* Tổng hợp các số liệu cân bằng vật chất của lò thứ nhất,

Bảng (27) : Cân bằng vật chất của lò phản ứng thứ nhất .

| Cấu tử | Ni (Kmol/h) | Y _i | M _i | G = MiNi |
|-----------------------|-------------|----------------|----------------|------------------|
| Dòng vào | | | | |
| A | 195,53 | 0,0107 | 106,53 | 20829,81 |
| N | 421,75 | 0,0230 | 112,53 | 47459,53 |
| P | 998,63 | 0,0546 | 114,53 | 114373,09 |
| H ₂ | 14346,099 | 0,7840 | | |
| P* | 2335,4116 | 0,1277 | 5,5 | 108429,82 |
| | 18297,42 | 1,000 | | 291092,25 |
| Lượng ra (Thành phần) | | | | |
| A | 615,66 | 0,0315 | 106,953 | 65846,97 |
| N | 7,898 | 0,0004 | 113,067 | 893 |
| P | 992,3519 | 0,0507 | 114,957 | 114077,77 |
| H ₂ | 15612,7671 | 0,7981 | | |
| P* | 2335,4116 | 0,1193 | 6,144 | 110274,54 |
| | 19564,0886 | 1,000 | | 291092,25 |

Lượng khí tuần hoàn là : $17948,19352 \cdot 6,144 = 110273,701$ (kg/h)

Lượng hydrocacbon là : $291092,22 - 110273,701 = 180818,519$ (kg/h)

Vậy ta có phương trình sau :

$$180818,519 = 615,66 \cdot (14n-6) + 17,898 \cdot 14n + 992,3519 \cdot (14n+2)$$

$$\text{■} = 8,068 \text{ là thỏa mãn .}$$

Từ đó ta tính được :

$$M_P = 14n + 2 = 8,068 \cdot 14 + 2 = 114,952$$

$$M_N = 14 \cdot n = 8,068 \cdot 14 = 112,952$$

$$M_A = 14 \cdot n - 6 = 8,068 \cdot 14 - 6 = 106,952$$

❖ .Tính toán cân bằng nhiệt :

Phương trình cân bằng nhiệt tổng quát có thể viết như sau :

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q_1 : là nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào .

Q_2 : là nhiệt độ tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q_3 : là nhiệt độ hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra .

Q_4 : là nhiệt mất mát.

Trước tiên ta cần tính entanpy của dòng hơi nguyên liệu ở cửa vào của lò phản ứng thứ nhất. Các số liệu entanpy của H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} ở nhiệt độ $803^\circ K$ được tra ở các đồ thị (3.16, 3.19) .

Để xác định entanpy của P, N, A trước tiên ta cần xác định $\frac{88}{88}$ của nguyên liệu. Giá trị này được tra ở tài liệu [15 , trang 37,39]

Bảng (28) : của hỗn hợp hơi ở cửa ra và ở cửa vào .

| Cấu tử | | |
|--------|---------|--------|
| | Lối vào | Lối ra |
| P | 0,746 | 0,747 |
| N | 0,742 | 0,743 |
| A | 0,731 | 0,732 |

Bảng (29) : Entanpy của hỗn hợp hơi vào lò phản ứng

| Cấu tử | M_i | N_i | $Y_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ | $M_i Y_i$ | $Y_i = \frac{M_i Y_i}{\sum M_i Y_i}$ | Entanpy | |
|-------------|--------|----------|------------------------------|-----------|--------------------------------------|---------------|------------------|
| | | | | | | q_t (KJ/kg) | $q_t Y_i$ (KJ/h) |
| H_2 | 2 | 14346,09 | 0,7840 | 1,568 | 0,0987 | 7700 | 759,99 |
| CH_4 | 16 | 667,260 | 0,0365 | 0,584 | 0,0368 | 1618 | 59,54 |
| C_2H_6 | 30 | 834,076 | 0,0456 | 1,368 | 0,0861 | 1434 | 123,47 |
| C_3H_8 | 44 | 500,45 | 0,0274 | 1,2056 | 0,076 | 1405 | 106,78 |
| C_4H_{10} | 58 | 166,82 | 0,0091 | 0,5278 | 0,0332 | 1400 | 46,48 |
| C_5H_{12} | 72 | 166,82 | 0,0091 | 0,6552 | 0,0412 | 1392 | 57,35 |
| A | 106,53 | 195,53 | 0,0107 | 1,1399 | 0,0717 | 1715 | 122,97 |
| N | 112,53 | 421,75 | 0,0230 | 2,588 | 0,1628 | 1704 | 277,41 |

| | | | | | | | |
|---|--------|----------|--------|--------|--------|------|---------|
| P | 114,53 | 998,63 | 0,0546 | 6,253 | 0,3935 | 1703 | 670,13 |
| | - | 18297,44 | 1,000 | 15,889 | 1,000 | - | 2224,12 |

+ Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta dùng công thức sau :

$$q_p = - 335.b$$

Với b: hiệu suất tạo hydro tính theo khối lượng nguyên liệu ban đầu (% khối lượng).

Ta có: $G_{H_2} = (15612,7671 - 14346,099) . 2 = 2533,34 \text{ (Kmol/h)}$.

$$\frac{2533,34}{182598,0392} . 100\% = 1,387\%$$

Vậy $q_p = - 335.1,378 = -464,77 \text{ (KJ/kg)}$

➤ Nhiệt do hỗn hợp và khí tuần hoàn mang vào:

$$Q_1 = 291092,22 . 2224,12 = 647424028,3 \text{ (Kj/h)}$$

➤ Nhiệt mất mát do tỏa ra môi trường :

Ta có : $Q_4 = 0,01.Q_1 = 0,01. 647424028,3 = 6474240,283 \text{ (kj/h)}$

➤ Nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming

$$Q_2 = G_C.q_p = 182598,0392.464,77 = 84866762,7 \text{ (kj/h)}$$

➤ Do vậy nhiệt do sản phẩm và khí mang ra là :

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 647424028,3 - 84866762,7 - 6474240,283 = 556083025,3 \text{ (kj/kg)}$$

$$\text{mà } Q_3 = 291092,25 . q_{tr}$$

$$\text{suy ra } q_{tr} = 1910,33 \text{ (kj/kg)}$$

Ta có bảng sau :

Bảng (30) : Cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng thứ nhất .

| Dòng | Nhiệt độ (°K) | Lượng (KJ/h) | Entanpy (KJ/kg) | Nhiệt lượng (KJ/h) |
|----------------|---------------|--------------|-----------------|--------------------|
| Dòng vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 291092,25 | 2224,12 | 647424028,3 |
| | | 291092,25 | | 647424028,3 |
| Dòng ra | | | | |

| | | | | |
|----------------|-----------------|-------------|---------|--------------------|
| Q ₂ | | 182598,0392 | 464,77 | 84866762,7 |
| Q ₃ | T _{r1} | 291092,25 | 1910,33 | 556083025,3 |
| Q ₄ | | | | 6474240,283 |
| | | | | 647424028,3 |

❖ . **Tính kích thước ở lò thứ nhất :**

➤ Chiều cao của lớp xúc tác trong lò phản ứng (1) được tính như

sau
$$H_{xt} = \frac{V_{xt}}{F}$$

Trong đó:

V_{xt} : là thể tích xúc tác ở lò thứ nhất, m³

F: là diện tích tiết diện vòng giữa các ống lọc .

➤ Giá trị F được tính như sau :

$$F = \frac{\pi \cdot D_{T1}^2 \cdot (1 - 0,02)^2 \cdot D_1^2}{4} \quad (m^2)$$

Với : D_{T1} : là đường kính trong của lò phản ứng (1) chọn D_{t1} = 2,2 m

D₁ : là đường kính ống trung tâm chọn (D_{t1} = 0,5 m)

■ bề dày thân lò chọn ■ = 0,04 m.

vậy

$$F = \frac{3,14 \cdot 2,2^2 \cdot (1 - 0,04)^2 \cdot 0,5^2}{4} = 3,2(m^2)$$

Chiều cao của lớp xúc tác

$$H_{XT} = \frac{16,719}{3,2} = 5,23(m)$$

Chiều cao của lò phản ứng

$$H_1 = 5,23 + 2 \cdot 1,5 + 1 = 9,23 \text{ (m)}$$

Qui chuẩn : 10 (m)

1.3.2 Tính toán lò thứ hai :

❖ Tính toán cân bằng vật chất

Bảng 31 : thành phần của nguyên liệu vào lò thứ hai

| Cấu tử | N_i , kmol/h | $Y'_i = N_i / \sum N_i$ |
|---------------|----------------|-------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 615,66 | 0,381 |
| C_nH_{2n} | 7,898 | 0,005 |
| C_nH_{2n+2} | 992,3519 | 0,614 |
| | 1615,9099 | 1,000 |

Độ tụt áp giữa các lò th-ờng từ :0,15 —0,35kg/cm³ ,chọn 0,3 kg/cm³ khi đó áp suất chung của khí nguyên liệu vào lò:

$$40 - 0,3 = 39,7 \text{ kg/cm}^3 = 3893301,9\text{pa}$$

Bảng32: áp suất chung của hỗn hợp khí nguyên liệu vào lò thứ hai

| Cấu tử | N_i | Y'_i | $P_i = 3893301,952 \cdot Y'_i$ |
|-----------------|------------|--------|--------------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 615,66 | 0,0315 | 122639,0115 |
| C_nH_{2n} | 7,898 | 0,0004 | 1557,32 |
| C_nH_{2n+2} | 922,3519 | 0,0507 | 197390,409 |
| H_2 | 15612,7671 | 0,7981 | 3107244,288 |
| $C_nH_{2n+2}^*$ | 2335,4116 | 0,1193 | 464470,9229 |
| Tổng | 19494,0886 | 1,0000 | 3893301,952 |

Nhiệt độ đầu vào của nguyên liệu vào lò thứ hai là : $t_2=830$

Ta có:

$$T_{r2} = 803^{\circ}\text{K} \quad \frac{1000}{T_{r2}} = 1,245(\text{ }^{\circ}\text{K}^{-1})$$

Theo đồ thị ta tra đ- ọc $K_2 = 3,145.10^{-7}$ (Kmol/ph.kg xúc tác,pa³)

Độ giảm t- ơng đối do hàm l- ượng naphten thơm hóa là :

$$- dN_{12}/V_{R2}d = K_2 P_N - \frac{k_2}{k_{p2}} . P_A . P_{H2}^3$$

$$- dN_{12}/V_{R2}d = 3,145.10^{-7} . 1557,32 - \frac{3,145.10^{-7}}{14,866.10^{20}} 122639,01(3075806,61)^3$$

$$= 0,00028$$

$$\text{Với } K_{P2} = 0,81 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{46.15000}{803}} = 4,866.10^{20} \quad (\text{pa}^3)$$

$$N_{N1} = 0,00028 \cdot V_{R12} \quad \text{mà} \quad V_{R2} = \frac{M_2}{n_2}$$

Trong đó : M_2 là lượng xúc tác 19928,88 kg

N_{C2} lượng nguyên liệu vào lò thứ hai 1615,212 Kmol/h

$$V_{r2} = \frac{1000000}{1615,91} = 12,3 \quad (\text{K}^{\sigma} \text{ xúc tác/Kmol})$$

Với $V_{r2} = 12,3$ vậy ta có $N_{N2} = 0,00028.12,33 = 0,00345$

Lượng naphten sau khi phản ứng là :

$$N'_{N2} = (Y'_{N2} - N_{N2}).G_c = (0,005 - 0,003).1615,9099 = 3,232(\text{Kmol/h}) .$$

- Vậy lượng naphten tham gia phản ứng (1) là :

$$7,898 - 3,232 = 4,666 (\text{Kmol/h}) .$$

Hằng số tốc độ của phản ứng chuyển hóa hydrocacbon thành parafin thơm ở nhiệt độ 803^oK .

$$T_{r2} = 803^{\circ}\text{K} \quad \frac{1000}{T_{r2}} = 1,245$$

$$K_2 = 2,398.10^{-15} \text{ Kmol/pa}^2.h \text{ Kg xúc tác .}$$

Tính K_{P2} :

$$K_{P2} = 2,398.10^{-15} . e^{\frac{4450}{803} . 12} = 0,0021.10^{-15} (Pa^2)$$

Ta nhận thấy $K_{P2} \ll 1$ chứng tỏ ưu thế phản ứng nghịch chuyển hóa từ hydrocacbon parafin thành naphten .

- Sự tăng hàm lượng naphten do phản ứng (2) là :

$$\frac{dN_2}{dV_R} = 2,398.10^{-15} . 1557,32.3107244,3 - \frac{2,398.10^{-15}}{0,0021.10^{-15}}$$

$$= 0,000012 \text{ Kmol/h.Kg xúc tác}$$

$$\text{Suy ra : } N_2 = 0,012.0^{-3} . 12,33 = 0,00015 \text{ (Kmol/h)}$$

+ Vậy lượng naphten sau phản ứng (1) và (2) là :

$$\begin{aligned} N'_{N2} &= (Y'_N + N_{N2} - N_{N1}) . G_c \\ &= (0,005 + 0,00015 - 0,003) . 1615,9099 \\ &= 3,474 \text{ Kmol/h .} \end{aligned}$$

Lượng naphten chuyển hóa thành aromatic là :

$$N_A = N'_{N2} - N'_{N1} = 3,474 - 3,232 = 0,242 \text{ Kmol/h .}$$

Vậy ta có cân bằng vật chất các phản ứng hoá học sau :

Bảng (33) : Cân bằng các phản ứng hóa học cho phản ứng hoá học thứ nhất :

| Lượng các chất tham gia phản ứng (Kmol/h) | Lượng các sản phẩm |
|----------------------------------------------|--------------------|
|----------------------------------------------|--------------------|

| | |
|---------------------|-----------------------------------|
| $4,666 C_nH_{2n}$ | $4,666 C_nH_{2n-6} + 4,666.3 H_2$ |
| $0,242 C_nH_{2n+2}$ | $0,242 C_nH_{2n} + 0,242 H_2$ |

Bảng (34): Thành phần khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng thứ nhất:

| Cầu tử | Lượng vào | Lượng ra |
|--------|-----------|--------------------------------|
| A | 615,66 | $615,66 + 4,666 = 620,326$ |
| N | 7,898 | $7,898 + 0,242 - 4,66 = 3,474$ |
| P | 992,3519 | $992,3519 - 0,242 = 992,1099$ |
| ■ | 1615,9099 | 1615,9099 |

Khí tuần hoàn

| | | |
|--------------------------------|-----------|-------------------------------------------|
| H ₂ | 15612,767 | $15612,767 + 3.4,666 + 0,242 = 15627,007$ |
| CH ₄ | 667,260 | 667,260 |
| C ₂ H ₆ | 834,076 | 834,076 |
| C ₃ H ₈ | 500,45 | 500,45 |
| C ₄ H ₁₀ | 166,82 | 166,82 |
| C ₅ H ₁₂ | 166,82 | 166,82 |
| ■ | 17948,193 | 17962,433 |

Khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng hai

| Cấu tử | Mi | Ni | $Y_i = Ni/■_i$ | MiY _i |
|--------------------------------|----|-----------|----------------|------------------|
| H ₂ | 2 | 15627,007 | 0,870 | 1,74 |
| CH ₄ | 16 | 667,260 | 0,0371 | 0,5936 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 834,076 | 0,0464 | 1,392 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 500,45 | 0,0279 | 1,2276 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,82 | 0,0093 | 0,5394 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,82 | 0,0093 | 0,6696 |
| ■ | - | 17962,433 | 1,000 | 6,1622 |

* Tổng hợp các số liệu cân bằng vật chất của lò thứ hai

Bảng (35) : Cân bằng vật chất của lò phản ứng thứ nhất .

| Cấu tử | Ni (Kmol/h) | Y _i | M _i | G = M _i N _i |
|-----------------------|-------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| Dòng vào | | | | |
| A | 615,66 | 0,0315 | 106,953 | 20829,81 |
| N | 7,898 | 0,0004 | 113,067 | 47459,53 |
| P | 992,3519 | 0,0507 | 114,957 | 114373,09 |
| H ₂ | 15612,767 | 0,7981 | | |
| P* | 2335,4116 | 0,1193 | 5,144 | 110273,89 |
| | 19564,0885 | 1,000 | | 291092,25 |
| Lượng ra (Thành phần) | | | | |
| A | 620,326 | 0,0317 | 106,508 | 66082,608 |
| N | 3,474 | 0,0002 | 113,508 | 430,780 |
| P | 992,1099 | 0,0507 | 114,943 | 113617,447 |
| H ₂ | 15627,007 | 0,7982 | | |
| P* | 2335,4116 | 0,1192 | 6,184 | 110988,415 |
| | 19578,3285 | 1,000 | | 291092,25 |

Lượng khí tuần hoàn là : $17948,19352 \cdot 6,184 = 110988,415$ (kg/h)

Lượng hydrocacbon là : $291092,25 - 110988,415 = 180103,835$ (kg/h)

Vậy ta có phương trình sau :

$$180818,519 = 615,66 \cdot (14n-6) + 17,898 \cdot 14n + 992,3519 \cdot (14n+2)$$

$$n = 8,038 \text{ là thỏa mãn .}$$

Từ đó ta tính được :

$$M_P = 14n + 2 = 8,038 \cdot 14 + 2 = 106,952$$

$$M_N = 14 \cdot n = 8,038 \cdot 14 = 112,952$$

$$M_A = 14 \cdot n - 6 = 8,038 \cdot 14 - 6 = 114,952$$

❖ .Tính toán cân bằng nhiệt :

Phương trình cân bằng nhiệt tổng quát có thể viết như sau :

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q₁ : là nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào .

Q₂ : là nhiệt độ tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q₃ : là nhiệt độ hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra .

Q₄ : là nhiệt mất mát.

Bảng (36) : Entanpy của hỗn hợp hơi vào lò phản ứng

| Cấu tử | Mi | Ni | Y'i = Ni/ΣNi | MiY'i | Yi = MiY'i/ΣMiY'i | Entanpy | |
|--------------------------------|--------|----------|--------------|--------|-------------------|------------|-------------|
| | | | | | | qt (KJ/kg) | qtYi (KJ/h) |
| H ₂ | 2 | 15612,77 | 0,78 | 1,596 | 0,107 | 7700 | 823,9 |
| CH ₄ | 16 | 667,260 | 0,034 | 0,544 | 0,036 | 1618 | 58,248 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 834,076 | 0,043 | 1,29 | 0,086 | 1434 | 123,324 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 500,45 | 0,026 | 1,144 | 0,077 | 1405 | 108,19 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,82 | 0,009 | 0,522 | 0,035 | 1400 | 49 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,82 | 0,009 | 0,648 | 0,043 | 1392 | 59,856 |
| A | 106,53 | 615,66 | 0,031 | 3,302 | 0,221 | 1715 | 379,015 |
| N | 112,53 | 7,898 | 0,0004 | 0,045 | 0,003 | 1704 | 5,112 |
| P | 114,53 | 992,3519 | 0,051 | 5,841 | 0,391 | 1703 | 665,873 |
| | - | 19564,10 | 1,000 | 14,932 | 1,000 | - | 2272,58 |

+ Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta dùng công thức sau :

$$q_p = - 335.b$$

Với b: hiệu suất tạo hydro tính theo khối lượng nguyên liệu ban đầu (% khối lượng).

Ta có: $G_{H_2} = (15627,007 - 15612,767) . 2 = 28,48 \text{ (Kmol/h) .}$

$$\frac{28,48}{182598,0392} . 100\% = 0,016\%$$

Vậy $q_p = - 335.0,016 = 5,36 \text{ (KJ/kg)}$

➤ Nhiệt do hỗn hợp và khí tuần hoàn mang vào:

$$Q_1 = 290546,16 . 2272,58 = 660289392,3 \text{ (Kj/h)}$$

➤ Nhiệt mất mát do tỏa ra môi trường :

$$\text{Ta có : } Q_4 = 0,01.Q_1 = 0,01. 6660289392,3 = 6602893,92 \text{ (kj/h)}$$

➤ Nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming

$$Q_2 = G_C.q_p = 180818,519.5,36 = 969187,262 \text{ (kj/h)}$$

➤ Do vậy nhiệt do sản phẩm và khí mang ra là :

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 660289392,3 - 969187,262 - 6602893,923$$

$$= 562717311,1 \text{ (kJ/kg)}$$

mà $Q_3 = 291092,25 \cdot q_{tr}$

suy ra $q_{tr} = 2242,304 \text{ (kJ/kg)}$

Ta có bảng sau :

Bảng (37) : Cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng thứ hai .

| Dòng | Nhiệt độ (°K) | Lượng (KJ/h) | Entanpy (KJ/kg) | Nhiệt lượng (KJ/h) |
|----------------|---------------|--------------|-----------------|--------------------|
| Dòng vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 291092,25 | 2272,518 | 660289392,3 |
| ■ | | 291092,25 | | 660289392,3 |
| Dòng ra | | | | |
| Q ₂ | 753 | 180818,519 | 5,36 | 969187,262 |
| Q ₃ | 753 | 291092,25 | 2242,304 | 652717311,1 |
| Q ₄ | 753 | | | 6602893,923 |
| ■ | | | | 660289392,3 |

❖ . Tính kích thước ở lò thứ hai :

- Chiều cao của lớp xúc tác trong lò phản ứng (1) được tính như sau

$$H_{xt2} = \frac{V_{xt}}{F}$$

Trong đó:

V_{xt} : là thể tích xúc tác ở lò thứ nhất, m³

F: là diện tích tiết diện vòng giữa các ống lọc .

- Giá trị F được tính như sau :

$$F = \frac{D_{T2} \cdot 2 \cdot (2.0,02)^2 \cdot D_2^2}{4} \text{ (m}^2\text{)}$$

Với : D_{T2} : là đường kính trong của lò phản ứng (1) chọn $D_{T2} = 2,4 \text{ m}$

D_2 : là đường kính ống trung tâm chọn ($D_{T2} = 0,5 \text{ m}$)

Chọn bề dày thân lò thân lò chọn $\delta = 0,04 \text{ m}$.

vậy

$$F = \frac{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 0,04 \cdot 2,0,02 \cdot 0,5^2 \cdot 4,25}{4} \text{ (m}^2\text{)}$$

$$H_{XT} = \frac{33,215}{4,25} = 7,82 \text{ (m)}$$

Chiều cao của lò phản ứng

$$H_2 = 7,82 + 2 \cdot 1,5 + 1 = 11,82 \text{ (m)}$$

Qui chuẩn : $H_2 = 12 \text{ m}$

1.3.3. Tính toán cho lò phản ứng thứ ba :

❖ *Tính cân bằng vật chất :*

Bảng 38 : thành phần của nguyên liệu vào lò thứ ba

| Cấu tử | N_i , kmol/h | $Y'_i = N_i / \sum N_i$ |
|---------------|----------------|-------------------------|
| C_nH_{2n-6} | 620,326 | 0,384 |
| C_nH_{2n} | 3,474 | 0,002 |
| C_nH_{2n+2} | 992,1099 | 0,614 |
| | 1615,9099 | 1,000 |

Độ tụt áp giữa các lò th- ờng từ : $0,15 \text{ — } 0,35 \text{ kg/cm}^3$, chọn $0,3 \text{ kg/cm}^3$

khi đó áp suất chung của khí nguyên liệu vào lò $39,7 - 0,3 = 39,4 \text{ kg/cm}^3 = 3883900 \text{ pa}$

Bảng 39: áp suất chung của hỗn hợp khí nguyên liệu vào lò thứ Ba

$$T_{r3} = 803^{\circ}\text{K} \quad \frac{1000}{T_{r3}} = 1,245(\text{ }^{\circ}\text{k}^{-1})$$

| Cấu tử | Y' _I | P _I =3893301,952.Y' _I |
|------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|
| C _n H _{2n-6} | 0,0317 | 122485,63 |
| C _n H _{2n} | 0,0002 | 772,78 |
| C _n H _{2n+2} | 0,0507 | 195899,73 |
| H ₂ | 0,7982 | 3084164,98 |
| C _n H _{2n+2} * | 0,1192 | 460576,88 |
| Tổng | 1,0000 | 3863900 |

Theo đồ thị ta tra đ- ợc K₁ = 3,145.10⁻⁷ (Kmol/ph.kg xúc tác,pa³)

Độ giảm t- ơng đối do hàm l- ợng naphten thơm hóa là :

$$- dN_{13}/V_{R3}d = K_1 P_N - \frac{k_1}{k_{p1}} . P_A . P_{H_2}^3$$

$$- dN_{13}/V_{R3}d = 3,145.10^{-7} . 772,78 - \frac{3,145.10^{\blacksquare}}{14,866.10^{20}}$$

$$122485,63.(3084164,98)^3=0,00052$$

Với K_{P3} $\blacksquare,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46.15 \frac{\blacksquare 25600}{803}} \blacksquare 4,866.10^{20}$ (pa³)

$$\blacksquare N_{N1} \blacksquare 0,00052.V_{R13} \quad \text{mà} \quad V_{R3} \blacksquare \frac{M_3}{N_{C3}}$$

Trong đó : M₃ là lượng xúc tác 64768,86 kg

N_{C3} lượng nguyên liệu vào lò thứ hai 11615,9099 Kmol/h

$$V_{r3} \frac{64768,8}{1615,909} = 40,1 \quad (\text{kg xúc tác /Kmol})$$

Với V_{r3} = 40,082 vậy ta có N_{N3} = 0,00052.40,082= 0,002

Vậy lượng naphten tham gia phản ứng (1) là :

$$0,002 \cdot 1615,9099 = 3,23 \text{ (Kmol/h)}$$

Lượng naphten sau khi phản ứng là :

$$3,474 - 3,23 = 0,244 \text{ (Kmol/h) .}$$

Hằng số tốc độ của phản ứng chuyển hóa hydrocarbon thành parafin thơm ở nhiệt độ 803°K .

$$T_{r3} = 803 \text{ K} \cdot \frac{1000}{T_{r3}} - 2,245$$

$$K_2 = 2,398 \cdot 10^{-15} \text{ Kmol/pa}^2 \cdot \text{h Kg xúc tác .}$$

Tính K_{P2} :

$$K_{P2} = 98,1 \cdot 10^{-15} \cdot e^{\frac{4450}{803} - 12} = 0,0021 \cdot 10^{-15} \text{ (Pa}^2\text{)}$$

Ta nhận thấy $K_{P2} \ll 1$ chứng tỏ ưu thế phản ứng nghịch chuyển hóa từ hydrocarbon parafin thành naphten .

- Sự tăng hàm lượng naphten do phản ứng (2) là :

$$73 \frac{dN_3}{dV_R} = 2,400 \cdot 10^{-15} \cdot 772,780 \cdot 3084164,9 \cdot \frac{2,400 \cdot 10^{-15} \cdot 195899,}{0,0021 \cdot 10^{-15}}$$

$$= 0,00022 \text{ Kmol/h.Kg xúc tác}$$

$$\text{Suy ra : } N_3 = 0,00022 \cdot 40,082 = 0,0087 \text{ (Kmol/h)}$$

+ Vận lượng naphten sau phản ứng (1) và (2) là :

$$N_{N3} = 0,244 + 14,130 = 14,374 \text{ (Kmol/h)}$$

Hằng số tốc độ phản ứng hydrocracking parafin là:

$$\frac{1000}{803} - 2,245 \text{ suy ra } k_3 = 0,03$$

sự giảm tương đối hàm lượng parafin do phản ứng 3 là:

$$\frac{dp_{p33}}{dV_{r3}} = k_3 \cdot \frac{P_p}{P} = 0,03 \cdot \frac{195899,73}{3863900} = 0,0015$$

lượng parafin tham gia phản ứng (3) là:

$$N_{P33} = 0,0015 \cdot 1615,9099 = 2,424 \text{ (Kmol/h)}$$

Lượng parafin còn lại sau phản ứng (2) và (3) là

$$N_{P3} = 992,1099 - 14,130 - 2,424 = 975,556 \text{ (Kmol/h)}$$

Lượng khí tuần hoàn là :

$$17983,829 \cdot 6,114 = 109953,131 \text{ kg/h}$$

lượng hydrocacbon trong khí :

$$291092,25 - 109953,131 = 181139,119 \text{ kg/h}$$

Vậy ta có phương trình sau :

$$181139,119 = 623,556 \cdot (14n-6) + 14,374 \cdot 14n + 975,556 \cdot (14n+2)$$

$$\blacksquare = 8,098 \text{ là thỏa mãn .}$$

Từ đó ta tính được :

$$M_P = 14n + 2 = 8,098 \cdot 14 + 2 = 107,372$$

$$M_N = 14 \cdot n = 8,098 \cdot 14 = 113,372$$

$$M_A = 14 \cdot n - 6 = 8,098 \cdot 14 - 6 = 115,372$$

Vậy ta có cân bằng vật chất các phản ứng hoá học sau :

Bảng (40) : Cân bằng các phản ứng hóa học cho phản ứng hoá học thứ ba:

| Lượng chất tham gia phản ứng kmol/h | Lượng chất sản phẩm kmol/h |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $3,23C_nH_{2n+2}$ | $3,23C_nH_{2n-6} + 3,23 \cdot 3H_2$ |
| $14,130C_nH_{2n+2}$ | $14,130C_nH_{2n} + 14,130H_2$ |
| $2,424C_nH_{2n+2} + 2,424(n-3)/3H_2$ | $2,424n/15(CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$ |

Bảng (41): Thành phần khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng thứ ba:

| Cờ tử | Lượng vào | Lượng ra |
|----------------|-----------|---------------------------------------|
| A | 620,326 | $620,326 + 3,23 = 623,556$ |
| N | 3,474 | $3,474 + 3,23 - 14,130 = 14,374$ |
| P | 992,1099 | $992,1099 - 14,130 - 2,424 = 975,556$ |
| \blacksquare | 1615,9099 | 1613,486 |

Khí tuần hoàn

| | | |
|--------|-----------|---------------------------------------------------------|
| H_2 | 15627,007 | $15627,007 + 3 \cdot 3,23 + 14,130 - 2,424 = 15648,403$ |
| CH_4 | 667,260 | 667,260 |

| | | |
|--------------------------------|----------|-----------|
| C ₂ H ₆ | 834,076 | 834,076 |
| C ₃ H ₈ | 500,45 | 500,45 |
| C ₄ H ₁₀ | 166,82 | 166,82 |
| C ₅ H ₁₂ | 166,82 | 166,82 |
| ■ | 2335,426 | 17983,829 |

Khí tuần hoàn ra khỏi lò phản ứng ba

| Cấu tử | Mi | Ni | Y _i = Ni/■ _i | MiY _i |
|--------------------------------|----|-----------|------------------------------------|------------------|
| H ₂ | 2 | 15648,403 | 0,870 | 1,74 |
| CH ₄ | 16 | 667,260 | 0,037 | 0,592 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 834,076 | 0,046 | 1,38 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 500,45 | 0,028 | 1,232 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,82 | 0,009 | 0,522 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,82 | 0,009 | 0,648 |
| ■ | - | 17983,829 | 1,000 | 6,114 |

■ Tổng hợp các số liệu cân bằng vật chất của lò thứ ba

Bảng (42) : Cân bằng vật chất của lò phản ứng thứ ba.

| Cấu tử | Ni (Kmol/h) | Y _i | Mi | G = MiNi |
|-----------------------|-------------|----------------|--------------------|------------------|
| Dòng vào | | | | |
| A | 620,326 | 0,032 | 106,508 | 66069,68 |
| N | 3,474 | 0,0002 | 113,508 | 394,327 |
| P | 992,1099 | 0,051 | 114,508 | 113604,52 |
| H ₂ | 15627,007 | 0,798 | ■ _{5,184} | 11023,723 |
| P* | 2335,4116 | 0,119 | | |
| ■ | 19578,329 | 1,000 | | 291092,25 |
| Lượng ra (Thành phần) | | | | |
| A | 623,556 | 0,032 | 107,372 | 66952,455 |
| N | 14,374 | 0,0007 | 113,372 | 1629,609 |
| P | 975,556 | 0,0498 | 115,372 | 112551,847 |

| | | | | |
|----------------|------------|-------|--------|------------------|
| H ₂ | 15648,403 | 0,798 | ■6,114 | 109958,339 |
| P* | 2335,4116 | 0,119 | | |
| ■ | 19597,3006 | 1,000 | | 291092,25 |

❖ **Tính toán cân bằng nhiệt :**

Phương trình cân bằng nhiệt tổng quát có thể viết như sau :

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Trong đó :

Q₁ : là nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu và khí tuần hoàn mang vào .

Q₂ : là nhiệt độ tiêu tốn cho phản ứng reforming .

Q₃ : là nhiệt độ hỗn hợp sản phẩm và khí tuần hoàn mang ra .

Q₄ : là nhiệt mất mát.

Bảng (43) : Entanpy của hỗn hợp hơi vào lò phản ứng

| Cấu tử | M _i | N _i | Y _i ' = N _i /■ _i | M _i Y _i ' | Y _i = M _i Y _i '/■ _i Y _i ' | Entanpy | |
|--------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| | | | | | | q _t (KJ/kg) | q _t Y _i (KJ/h) |
| H ₂ | 2 | 15627,00 | 0,798 | 1,596 | 0,111 | 7700 | 856,24 |
| CH ₄ | 16 | 667,260 | 0,034 | 0,544 | 0,0379 | 1618 | 61,322 |
| C ₂ H ₆ | 30 | 834,076 | 0,043 | 1,278 | 0,0891 | 1434 | 127,769 |
| C ₃ H ₈ | 44 | 500,45 | 0,026 | 1,1264 | 0,0785 | 1405 | 110,292 |
| C ₄ H ₁₀ | 58 | 166,82 | 0,009 | 0,493 | 0,0344 | 1400 | 48,16 |
| C ₅ H ₁₂ | 72 | 166,82 | 0,009 | 0,612 | 0,0427 | 1392 | 59,4384 |
| A | 106,53 | 620,326 | 0,032 | 3,377 | 0,2354 | 1715 | 403,711 |
| N | 102,53 | 3,474 | 0,0002 | 0,0205 | 0,0014 | 1704 | 94,7424 |
| P | 104,53 | 992,1098 | 0,051 | 5,2997 | 0,3694 | 1703 | 629,088 |
| ■ | - | 19578,34 | 1,000 | 14,347 | 1,000 | - | 2390,74 |

+ Để tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta dùng công thức sau :

$$q_p = - 335.b$$

Với b: hiệu suất tạo hydro tính theo khối lượng nguyên liệu ban đầu (% khối lượng).

Ta có: $G_{H_2} = (15627,007 + 3.3.23 + 14,13 - 15648,403).2=4,848\text{kg/h}$

$$\frac{4,848}{182598,0392} \cdot 100\% = 0,002656\%$$

Vậy $q_p = - 335.0,002656 = - 0,881754\text{kg}$

➤ Nhiệt do hỗn hợp và khí tuần hoàn mang vào:

$$Q_1 = 291092,25 \cdot 2390741 = 695926176,857(\text{kJ/h})$$

➤ Nhiệt mất mát do tỏa ra môi trường :

Ta có : $Q_4 = 0,01.Q_1 = 0,01. 695926176,857 = 6959261,76857(\text{kJ/h})$

➤ Nhiệt lượng tiêu tốn cho phản ứng reforming

$$Q_2 = G_C.q_p = 182598,0392.1,005 = 183511,029 (\text{kJ/h})$$

➤ Do vậy nhiệt do sản phẩm và khí mang ra là :

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 695926176,857 - 183511,029 - 6959261,76857 = 688783404,06 (\text{kJ/kg})$$

mà $Q_3 = 291092,25 \cdot q_{tr}$

suy ra $q_{tr} = 2366,203 (\text{kJ/kg})$

Ta có bảng sau :

Bảng (44) Cân bằng nhiệt lượng của lò phản ứng thứ ba

| Dòng | Nhiệt độ (°K) | Lượng (KJ/h) | Entanpy (KJ/kg) | Nhiệt lượng (KJ/h) |
|----------------|---------------|--------------|-----------------|----------------------|
| Dòng vào | | | | |
| Q ₁ | 803 | 291092,25 | 2390,741 | 695926176,857 |
| ■ | | 291092,25 | | 695926176,857 |
| Dòng ra | | | | |
| Q ₂ | 753 | 182598,0392 | 1,005 | 183511,029 |
| Q ₃ | 753 | 291092,25 | 2366,203 | 688783404,1 |
| Q ₄ | 753 | | | 6959261,76857 |
| ■ | | | | 695926176,857 |

❖ . **Tính kích thước ở lò thứ ba :**

- Chiều cao của lớp xúc tác trong lò phản ứng (1) được tính như sau

$$H_{xt3} = \frac{V_{xt}}{F}$$

Trong đó:

V_{xt} : là thể tích xúc tác ở lò thứ nhất, m^3

F: là diện tích tiết diện vòng giữa các ống lọc .

- Giá trị F được tính như sau :

$$F = \frac{\pi \cdot (D_{T1} - 2 \cdot D_1)^2 \cdot D_1^2}{4} \quad (m^2)$$

Với : D_{T1} : là đường kính trong của lò phản ứng (1) chọn $D_{T1} = 3,6$ m

D_1 : là đường kính ống trung tâm chọn ($D_1 = 0,5$ m)

bề dày thân lò chọn $= 0,04$ m.

vậy

$$F = \frac{\pi \cdot (3,6 - 2 \cdot 0,04 - 2 \cdot 0,02)^2 \cdot 0,5^2}{4} = 9,31(m^2)$$

Chiều cao của lớp xúc tác 4

$$H_{XT} = \frac{107,948}{9,31} = 11,59(m)$$

Chiều cao của lò phản ứng

$$H_3 = 11,59 + 2 \cdot 1,5 + 1 = 15,59(m)$$

Qui chuẩn : $H_3 = 16$ (m)

Bảng 45: kích thước của ba lò phản ứng

| Số lò | | Lò 1 | Lò 2 | Lò 3 |
|---------------|---------------|------|------|------|
| Kích thước lò | đường kính(m) | 2,2 | 2,5 | 3,6 |
| | Chiều cao (m) | 10 | 12 | 16 |

1.4. tính hiệu suất của quá trình reforming xúc tác :

Tính hiệu suất reformat :

Từ bảng 42 tính được lượng reformat ra khỏi lò 3 là :

$$G_{reformat} = 66952,455 + 1629,609 + 112551,847 = 181133,911$$

$$H_R = \frac{G_{\text{REFORMAT}}}{G_C} \cdot 100 = \frac{1161033,911}{182598,0392} \cdot 100 = 6,39\%$$

Tính hiệu suất hydro tạo thành :

$$G_{H_2} = 15648,403.6,114 - 14346,099.6,5 = 2424,692$$

Hiệu suất khí hydro là :

$$H_{H_2} = \frac{G_{H_2}}{G_C} \cdot 100 = \frac{6409,692}{182598,0392} \cdot 100 = 3,51\%$$

Hiệu suất khí nhẹ của quá trình là:

$$H_{H_2} = \frac{G_{H_2} + (667,260 - 34,076) \cdot 6,5}{182598,0392} \cdot 100 = \frac{667,260 + (667,260 - 34,076) \cdot 6,144}{182598,0392} \cdot 100 = 2,45\%$$

hiệu suất LPG :

$$H_{LPG} = \frac{6098,064}{182598,0392} \cdot 100 = 3,34\%$$

PHẦN TÍNH TOÁN KINH TẾ

I. Mục đích và ý nghĩa của tính toán kinh tế :

Khi thiết kế bất kỳ một dây chuyền sản xuất nào thì ngoài việc tính toán các chỉ tiêu kỹ thuật cần phải thoả mãn các yêu cầu về kinh tế . tính toán kinh tế cho ta thấy được tổng giá trị của dự án . hiệu quả kinh tế của dự án được biểu hiện bằng chỉ tiêu thu hồi vốn đầu tư (u).

$$T = \frac{\text{Vốn đầu tư}}{\text{Lợi nhuận + khấu hao}}$$

Lợi nhuận trong một năm

$$E = \frac{\text{Vốn đầu tư}}{\text{Vốn đầu tư}}$$

Từ việc xác định hiệu quả kinh tế của dự án, ta mới đi đến quyết định hoặc là xây dựng hoặc là huỷ bỏ hoặc là có những điều chỉnh sao cho hợp lý .

II.tính toán :

để phù hợp với thanh toán quốc tế , dưới đây các khoảng tiền đều tính theo đơn vị tiền tệ USD .

II.1.Chế độ vận hành của phân xưởng :

- số giờ hoạt động trong một năm : 8160 giờ.
- Số giờ hoạt động trong một ngày :24 giờ.
- Năng suất phân xưởng : 1490000 tấn / năm.
 - Reformat :88,19%.
 - LPG :3,34%.
 - H₂ :3,51%.
 - C₁,C₂ :2,45%.

Vốn đầu tư ban đầu bao gồm cả vốn đầu tư cho thiết bị và cả vốn đầu tư cho xây dựng.

- định mức đầu tư :250 USD/tấn .250.
- vậy tổng vốn đầu tư là : 250.1490000 = 372500000 USD.

II.2.Hoạch toán chi phí :

a.chi phí cho nguyên liệu:

- năng suất là 1490000 tấn / năm với đơn giá là 210 USD/tấn.
- Thành tiền : 149466,6.8 = 1195732,8 USD.

a. chi phí cho xúc tác :

chất xúc tác dùng là pt/AL₂O₃ với lượng là 149466,6 kg với đơn giá 8 USD/kg.

thành tiền : 149466,6.8 = 1195732,8 USD.

c.chi phí cho phục vụ sản xuất :

. tiêu hao xúc tác trong năm là 2% tổng chi phí xúc tác cho một năm thành tiền : $0,02.1195732,8 = 23914,656$ USD.

. chi phí cho năng lượng điện với lượng điện tiêu thụ là 105000000 kwh/năm.với một kwh có giá : 0,086 USD.

Tiêu thụ điện năng trong một năm : $0,086.105000000 = 9000000$ USD.

d. chi phí lương cho công nhân :

phân xưởng gồm 50 người , lương bình quân là 2100 usd/ năm .

thành tiền : $50.2100 = 105000$ USD.

❖ Tổng tiền lương = lương chính + trích theo lương
= $105000 + 21000 = 126000$ USD.

f.chi phí cho phân xưởng :

➤ khấu hao toàn bộ trong vòng 20 năm là 5% tổng vốn đầu tư ban đầu .

➤ thanh tiền : $0,05.372500000 = 18625000$ USD.

➤ Chi phí vận chuyển lấy bằng 3% vốn đầu tư ban đầu .

Thành tiền : $0,03.372500000 = 11175000$ USD.

g.chi phí danh cho quản lý :

lấy bằng 7% tổng chi phí (nguyên liệu + sản xuất + tổng tiền lương công nhân)

thành tiền : $0,07.(312900000 + 23914,656 + 9000000 + 126000) = 22543494,03$ USD.

h.chi phí dành cho bán hàng: lấy bằng 3% chi phí (phân xưởng + quản lý).

Thành tiền : $0,03.(18625000 + 11175000 + 22543494,03) = 1570304,821$ USD

Tổng chi = chi phí (nguyên liệu + xúc tác + sản xuất + công nhân + phân xưởng + quản lý + bán hàng).

= $312900000 + 1195732,8 + 23914,656 + 9000000 + 126000 + 18625000 + 11175000 + 22543494,03 + 1570304,821 = 377159446,3$ USD.

Giá thành sản xuất cho một tấn nguyên liệu :

$$G = \frac{\text{Tổng chi phí}}{\text{Năng suất}} = \frac{377159446,3}{1490000} = 253,127 \text{ USD/tấn}$$

II.3.tính giá thành của sản phẩm :

để tính được từng loại giá thành sản phẩm ta phải xác định được hệ số phân bố theo giá bán .

Ta có bảng số liệu sau :**bảng 46**

| Sản phẩm | Hiệu suất sản phẩm (tấn) | Giá bán sản phẩm (USD/tấn) | Giá trị doanh thu (USC) | Giá trị phân bố | Giá thành USD/ tấn |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|
| Reformat | 88,19 | 290 | 250,62 | 240,6 | 272,82 |
| LPG | 3,34 | 100 | 3,16 | 3,03 | 90,72 |
| H ₂ | 3,51 | 120 | 4,49 | 4,81 | 122,79 |
| C ₁ ,C ₂ | 2,45 | 80 | 2,22 | 2,13 | 60,68 |
| Tổng | 97,49 | 590 | 260,49 | 250,07 | 547,41 |

➤ Hệ số phân bố :

$$h_{pb} = \frac{\text{tổng chi}}{\text{doanh thu}} = \frac{250,07}{260,49} = 0,96$$

➤ chi phí phân bố reformat: 250,62.0,96 = 240,6.

➤ Tương tự ta tính được chi phí phân bố của LPJ ,H₂, (C₁,C₂) cho ở bản trên.

$$\text{Giá thành} = \frac{\text{Chi phí phân bố}}{\text{Hiệu suất}}$$

II.4.Tính lợi nhuận :

L = lợi nhuận cả năm

$$= \blacksquare (\text{giá bán sản phẩm } i - \text{ giá thành sản phẩm } i) \cdot \text{sản lượng sản phẩm}$$

$$= (590 - 547,01) \cdot 1490000 = 64055100 \text{ USD.}$$

II.5. thuế VAT:

$$\begin{aligned} \text{Thuế} &= 10\% \text{ doanh thu} - 10\% (\text{nguyên liệu} + \text{xúc tác}) \\ &= 0,1 \cdot 260,49 \cdot 1490000 - (31900000 + 1195732,8) \\ &= 35503436,72 \text{ USD} \end{aligned}$$

Lãi suất sau thuế :

$$64055100 - 35503436,72 = 28551663,28 \text{ USD}$$

II.6. Tính thời gian thu hồi vốn :

$$T = \frac{\text{Vốn đầu tư}}{\text{Lợi nhuận sau thuế} + \text{khấu hao}} = \frac{372500000}{28551663,28 + 18625000} = 8 \text{ năm}$$

II.7. Tính hệ số hiệu quả vốn đầu tư :

$$E = \frac{\text{Lợi nhuận trong một năm}}{\text{Vốn đầu tư}} = \frac{28551663,28}{372500000} = 7,6\%$$

Tóm lại ta có bảng tổng kết : **bảng 47**

| STT | Khoản | Thành tiền |
|-----|------------------------------|-------------|
| 1 | Vốn đầu tư | 372500000 |
| 2 | Nguyên liệu | 312900000 |
| 3 | Khấu hao | 18625000 |
| 4 | Tổng chi phí | 377159446,3 |
| 5 | Doanh thu | 28551663,28 |
| 6 | Thuế VAT | 35503436,72 |
| 7 | Lợi nhuận sau thuế | 28551663,28 |
| 8 | Thời gian thu hồi vốn (t) | 8 |
| 9 | Hệ số hiệu quả vốn đầu tư(E) | 7,6% |

PHẦN XÂY DỰNG

I. CHỌN ĐỊA ĐIỂM XÂY DỰNG .

1.1. Những cơ sở để xác định việc xây dựng.

Do phân xưởng Reforming xúc tác là một phần của nhà máy lọc dầu, vì vậy việc lựa chọn địa điểm xây dựng là cũng có nghĩa là được chọn để xây dựng phân xưởng Reforming. Việc lựa chọn địa điểm xây dựng nhà máy lọc dầu là bước đầu tiên và khá quan trọng của việc thiết kế. Đó là một công việc khó khăn và phức tạp, đòi hỏi những nhà thiết kế và quản lý phải tìm hiểu và kết hợp những số liệu, những thông số kỹ thuật của nhiều ngành. Nhiều lĩnh vực khác nhau như : địa chất thuỷ văn, kinh tế, công nghệ, xây dựng. Nhiều khi xây dựng một nhà máy còn ít nhiều có liên quan để chiến lược phát triển kinh tế xã hội của một vùng, một đất nước. Vì vậy việc lựa chọn địa điểm xây dựng cần được xem xét và cân nhắc kỹ lưỡng.

Chọn địa điểm để xây dựng như vậy là không hề đơn giản. Để chọn một địa điểm nào đó trước hết người ta phải tiến hành điều tra cơ bản nghĩa là thu nhập và xử lý các số liệu về tất cả các mặt như: tài nguyên khoáng vật, đất đai, dân số, nguồn nguyên liệu, nhiên liệu, có liên quan đến khu vực đó. Bên cạnh đó địa điểm được chọn phải thoả mãn các yêu cầu sau:

+ Về mặt quy hoạch:

Địa điểm được chọn phải phù hợp với quy hoạch chung của cả vùng và có thể nói rộng hơn là của các cụm kinh tế, công nghiệp chung của cả nước.

+ Về điều kiện tổ chức:

- Thuận lợi cho việc cung cấp nguyên liệu

- Thuận lợi cho việc tiêu thụ sản phẩm

- Gần nguồn cung cấp năng lượng: điện, hơi đốt, nhiên liệu.

+ Về điều kiện kỹ thuật hạ tầng:

- Địa điểm lựa chọn cần có vị trí phù hợp để có thể phát huy tối đa những ưu thế, những thuận lợi của hệ thống giao thông quốc gia và quốc tế như: đường bộ, đường sắt, đường thủy và đường không.

- Thuận lợi về thông tin liên lạc.

+ **Về điều kiện vận hành và vận hành máy móc:**

- Địa điểm được lựa chọn cần phải tính đến khả năng cung cấp nguyên vật liệu, vật tư xây dựng.

- Có khả năng cung cấp nhân công trong quá trình xây dựng nhà máy cũng như vận hành sau này.

+ **Về điều kiện chính trị xã hội :**

Địa điểm được chọn phải thuộc vùng có điều kiện chính trị, xã hội ổn định.

1.2. Đặc điểm của địa điểm xây dựng.

Địa điểm xây dựng nhà máy trong phạm vi cuốn đồ án này là khu vực Dung Quất (Quảng Ngãi).

+ Đặc điểm của khu vực Quảng Ngãi.

Về dân cư và kinh tế :

* Quảng Ngãi là một tỉnh thuộc miền trung nước ta. Nền kinh tế nhìn chung chưa phát triển, các ngành dịch vụ, thương mại chưa mạnh.

* Trình độ dân trí chưa cao và không đồng đều.

- **Đặc điểm về khí hậu:**

Một năm thường có 2 mùa là mùa mưa và mùa khô. Khí hậu nói chung không ôn hoà. Quanh năm nắng nóng, nhiệt độ khá cao thường vào khoảng trên 30°C.

- **Đặc điểm về địa hình:**

Quảng Ngãi có địa hình không bằng phẳng, phía tây là dãy trường sơn, phía đông giáp với biển. Tất nhiên khu vực Quảng Ngãi phải phù hợp với yêu cầu độ dốc $i < 1\%$ và không nằm trên các mỏ có độ chịu nén tốt.

Qua những đặc điểm trên thì người ta nhận thấy địa điểm được chọn có những ưu nhược điểm sau:

+ **ưu điểm**

- Dung Quất nói riêng và Quảng Ngãi nói chung nằm trong vùng trọng điểm phát triển kinh tế của chính phủ với dự án phát triển khu công nghiệp tập trung và công nghệ cao.

- Phía Bắc giáp với Đà Nẵng là một thành phố công nghiệp và có tốc độ phát triển nhanh chóng, như vậy sẽ có những thuận lợi nhất định trong khi xây dựng cũng như vận hành.

- Có sân bay Chu Lai, cảng nước sâu Dung Quất cùng với hệ thống giao thông đường bộ xuyên quốc gia đi qua nên thuận lợi về giao thông.

+ **Nhược điểm:**

- Xa nguồn nguyên liệu. Nguyên liệu cho phân xưởng Reforming xúc tác chủ yếu là xăng chưng cất trực tiếp từ dầu thô. Tuy nhiên nguồn nguyên liệu dầu thô lại khá xa (Mỏ dầu Việt Nam tập trung chủ yếu ở khu vực phía nam).

- Việc cung cấp nguyên liệu khó khăn.

- Cơ sở hạ tầng chưa phát triển do đó sẽ gặp nhiều khó khăn khi xây dựng cũng như vận hành nhà máy sau này.

- Khí hậu khắc nghiệt, thường hay có bão lũ.

■ **Kết luận :** Mặc dù có nhiều điểm chưa phù hợp khi chọn Dung Quất để xây dựng nhà máy lọc dầu. Tuy nhiên xét một cách tổng thể cũng có nhiều thuận lợi như: nằm trong quy hoạch phát triển khu công nghiệp, có cảng nước sâu, sân bay, hơn nữa lại gần đường sang Lào và Campuchia nên thuận lợi cho việc xuất khẩu sản phẩm sau này.

II. Các nguyên tắc khi thiết kế xây dựng

Việc xây dựng cần phải tuân theo những nguyên tắc sau:

+ Cần bố trí các hạng mục trong dây chuyền một cách thích hợp để đảm bảo các hạng mục đó hoạt động thuận tiện và hợp lý nhất.

- + Các hạng mục đó cần thiết kể gọn gàng, hợp lý và tiết kiệm diện tích đất.
- + Triệt để việc bố trí mặt bằng để tạo điều kiện thuận lợi cho việc tháo dỡ và sản phẩm cũng như tiết kiệm năng lượng.
- + Khi bố trí các công trình trên mặt bằng cần phải dự kiến trước các hạng mục sẽ xây dựng ở giai đoạn sau tạo điều kiện thuận lợi cho việc mở rộng sản xuất. Tránh gây ảnh hưởng sản xuất khi cần mở rộng.
- + Các công trình phụ trợ cần đặt gần các công trình chính để giảm chi phí vận chuyển.
- + Các công trình gây nhiễm bẩn, độc hại nên bố trí riêng biệt xa các công trình chính, cuối hướng gió và ít người qua lại.
- + Trạm biến thế điện đặt nơi sử dụng điện nhiều nhất như máy bơm máy nén và gần đường nội bộ
- + Đường giao thông nội bộ cần phải bố trí hợp lý thuận tiện đến từng công trình và chiều rộng đủ lớn để xe ô tô có thể vào được.
- + Đảm bảo mỹ quan cho toàn nhà máy.

III. Bố trí mặt bằng.

Trên khu đất đã được chọn xây dựng, bố trí các công trình chính, các công trình phụ và các công trình phục vụ. Ngoài ra còn bố trí hệ thống đường ống, chiếu sáng. Tất cả những hạng mục công trình cần được bài trí một cách hợp lý, đảm bảo các điều kiện kỹ thuật và mỹ quan công trình.(Hình 17)

3.1. Đặc điểm của dây chuyền sản xuất:

- + Quá trình Reforming xúc tác là một quá trình liên tục
- + Trong khi vận hành có thể thải khí độc và nước ô nhiễm.
- + Toàn bộ dây chuyền đều lộ thiên.
- + Reforming xúc tác là một phần của nhà máy lọc dầu do đó quá trình hoạt động ít nhiều không thể tách riêng được.

3.2. Mặt bằng phân xưởng:

Tổng diện tích thiết kế là 10 héc ta trong đó diện tích dành cho sản xuất là 50%, diện tích dự trữ là 30%, còn lại là dành cho trồng cây xanh và bố trí các hạng mục khác sơ đồ nguyên tắc được bố trí như sau:

| TT | Tên công trình | Dài [m] | Rộng[m] | Diện tích[m ²] |
|----|-------------------------------|---------|---------|----------------------------|
| 1 | Nhà xe | 30 | 12 | 360 |
| 2 | Phòng thay đồ | 12 | 9 | 108 |
| 3 | Nhà y tế | 12 | 9 | 108 |
| 4 | Khu hành chính | 12 | 9 | 108 |
| 5 | Hội trường | 24 | 12 | 288 |
| 6 | Nhà ăn | 24 | 12 | 288 |
| 7 | Nhà sản xuất nước | 12 | 12 | 144 |
| 8 | Trạm điện | 6 | 6 | 36 |
| 9 | Bơm và nén | 24 | 12 | 288 |
| 10 | Lò phản ứng | 12 | 12 | 432 |
| 11 | Lò gia nhiệt | 12 | 12 | 144 |
| 12 | Thiết bị trao đổi nhiệt | 12 | 12 | 432 |
| 13 | Thiết bị phân ly áp suất cao | 12 | 12 | 144 |
| 14 | Thiết bị phân ly áp suất thấp | 12 | 12 | 144 |
| 15 | Tháp ổn định | 12 | 12 | 144 |
| 16 | Tháp ngưng | 12 | 12 | 144 |
| 17 | Bể chứa nguyên liệu | 12 | 12 | 720 |
| 18 | Nhà xử lý nước thải | 12 | 9 | 108 |
| 19 | Nhà cứu hoả | 12 | 12 | 144 |
| 20 | Bể chứa reformat | 12 | 12 | 144 |
| 21 | Bể chứa khí hydro kỹ thuật | 12 | 12 | 288 |
| 22 | Bể chứa khí nhẹ | 12 | 12 | 288 |
| 23 | Bể chứa LPG | 12 | 12 | 288 |
| 24 | Phòng hoá nghiệm | 12 | 9 | 108 |

| | | | | |
|----|--------------------|----|----|-----|
| 25 | Nhà điều khiển | 12 | 9 | 108 |
| 26 | Nhà cơ khí | 12 | 12 | 144 |
| 27 | Nhà bảo vệ | 4 | 4 | 64 |
| 28 | Khu xử lý khí thải | 12 | 12 | 144 |

Tính toán các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật cơ bản :

- chiều dài phân xưởng :200 m
- chiều rộng phân xưởng :120 m
- tổng diện tích phân xưởng : $F = 22000 \text{ m}^2$
- diện tích đất nhà và công trình : $A=4460 \text{ m}^2$
- diện tích kho bãi lộ thiên: $B=4458 \text{ m}^2$
- diện tích đất chiếm đường giao thông , của hệ thống đường ống vận chuyển vật chất ,rãnh thoát nước ,via hè : $C=2852 \text{ m}^2$
- xác định hệ số xây dựng :

$$k_{xd} = \frac{A + B}{F} \cdot 100 = \frac{(4460 + 4458) \cdot 100}{22000} = 40,5\%$$

- Hệ Số sử dụng:

$$k_{sd} = \frac{A + B + C}{F} \cdot 100 = \frac{(4460 + 4458 + 2852) \cdot 100}{22000} = 3,5\%$$

PHẦN AN TOÀN LAO ĐỘNG VÀ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

I. Khái quát

Trong quá trình sản xuất ở các nhà máy hoá chất nói chung và nhà máy lọc dầu nói riêng thì vấn đề an toàn lao động và bảo vệ môi trường là hết sức quan trọng. Chi phí dành cho công tác này chiếm đến 40% chi phí vận hành. Một trong những vấn đề cần được quan tâm nhất là: an toàn cháy, nổ. Tất nhiên là còn có những nguyên nhân gây tai nạn khác. Có thể phân chia những nguyên nhân gây tai nạn thành 3 nhóm:

1.1. Nguyên nhân do kỹ thuật.

Nguyên nhân này phụ thuộc vào tình trạng máy móc, thiết bị, đường ống, nơi làm việc bao gồm:

- + Sự hư hỏng máy móc chính và dụng cụ, phụ tùng.
- + Sự hư hỏng các đường ống.
- + Các kết cấu thiết bị, dụng cụ, phụ tùng không hoàn chỉnh
- + Không bảo đảm khoảng cách an toàn giữa các máy móc.
- + Thiếu rào chắn, ngăn che.

1.2. Nguyên nhân do tổ chức.

Nguyên nhân này phụ thuộc vào việc tổ chức hoặc giao nhận công việc không đúng quy định bao gồm:

- + Vi phạm quy tắc quy trình kỹ thuật.
- + Tổ chức lao động, chỗ làm việc không đúng yêu cầu
- + Giám sát kỹ thuật không đầy đủ.
- + Vi phạm chế độ làm việc
- + Sử dụng lao động không đúng ngành nghề, chuyên môn.
- + Người lao động chưa nắm vững được điều lệ, quy tắc an toàn trong

lao động.

1.3. Nguyên nhân do vệ sinh.

- + Môi trường không khí ô nhiễm
- + Điều kiện khí hậu không thích nghi
- + Công tác chiếu sáng và thông gió không được tốt
- + Vi phạm điều lệ vệ sinh cá nhân.

II. NHỮNG YÊU CẦU VỀ PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ.

Như chúng ta đã biết nguyên liệu cũng như sản phẩm trong quá trình Reforming xúc tác đều dễ bị cháy nổ. Vì vậy vấn đề cần quan tâm là phòng chống cháy nổ.

2.1. Phòng chống cháy.

Để phòng chống cháy ta thực hiện những biện pháp sau đây:

- + Ngăn ngừa khả năng tạo ra môi trường cháy.
- + Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn cháy trong môi trường cháy được.
- + Duy trì nhiệt độ môi trường thấp hơn nhiệt độ cho phép lớn nhất có thể cháy được.
- + Duy trì nhiệt độ môi trường thấp hơn nhiệt độ cho phép lớn nhất có thể cháy được.
- + Duy trì áp suất của môi trường thấp hơn áp suất cho phép lớn nhất có thể cháy được.

2.2. Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy.

Để ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy trong môi trường cháy phải tuân theo những quy tắc về:

- + Nồng độ cho phép của những chất cháy ở dạng khí hoặc dạng lơ lửng trong không khí. Nói cách khác là phải tiến hành ngoài giới hạn cháy nổ của hỗn hợp Hydrocacbon với không khí và oxy. Sau đây là giới hạn cháy nổ của một số Hydrocacbon với không khí và oxy:

| Hydrocacbon | Với không khí | | Với oxy | |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Giới hạn dưới [% TT] | Giới hạn trên [% TT] | Giới hạn dưới [% TT] | Giới hạn trên [% TT] |
| Metan | 5,3 | 14 | 5,1 | 61 |
| Etan | 3 | 12,5 | 3 | 66 |
| Propan | 2,2 | 9,5 | 2,3 | 55 |
| n-Butan | 1,9 | 8,5 | 1,8 | 49 |
| n-Pentan | 1,5 | 7,8 | 1,8 | 49 |
| Benzen | 1,4 | 7,1 | 2,6 | 30 |

+ Nồng độ cần thiết của các chất giảm độ nhạy trong chất cháy ở dạng khí hoặc hơi lỏng.

+ Tính dễ cháy của các chất, vật liệu, thiết bị và kết cấu.

2.3. Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn cháy.

+ Tuân theo những quy định về sử dụng, vận hành và bảo vệ máy móc, thiết bị cũng như vật liệu và các sản phẩm khác có thể là nguồn cháy trong môi trường cháy.

+ Sử dụng thiết bị điện phù hợp với loại gian phòng sử dụng điện và các thiết bị điện bên ngoài phù hợp với nhóm và hạng của các hỗn hợp nguy hiểm cháy nổ.

+ Áp dụng quy trình công nghệ và sử dụng thiết bị bảo đảm không phát sinh tia lửa điện.

+ Có biện pháp chống sét cho nhà xưởng, thiết bị

+ Quy định nhiệt độ nung nóng cho phép lớn nhất của bề mặt thiết bị, sản phẩm và vật liệu tiếp xúc với môi trường cháy.

+ Sử dụng những thiết bị không phát ra tia lửa điện khi làm việc với chức năng chất dễ cháy nổ.

+ Loại trừ những điều kiện có thể dẫn đến tự cháy do nhiệt độ, do chất xúc tác dụng hoá học và do sinh vật với các vật liệu và kết cấu của cơ sở sản xuất.

III. NHỮNG BIỆN PHÁP TỔ CHỨC ĐỂ ĐẢM BẢO AN TOÀN CHÁY NỔ

Những biện pháp an toàn cháy nổ cần thực hiện những biện pháp sau đây:

+ Trước khi giao việc phải tổ chức cho công nhân và những người liên quan học tập về công tác an toàn cháy nổ. Đối với những môi trường làm việc đặc biệt nguy hiểm về cháy nổ thì cán bộ và công nhân cần được cấp giấy chứng nhận và định kỳ kiểm tra lại.

+ Mỗi phân xưởng, xí nghiệp cần phải xây dựng các tiêu chuẩn quy phạm, nội quy an toàn và chữa cháy thích hợp.

+ Mỗi phân xưởng, xí nghiệp cần thực hiện các quy định về phòng cháy, chữa cháy và bảo quản các phương tiện phòng, chữa cháy.

+ Trang thiết bị phương tiện và chữa cháy, sắp xếp cho cán bộ công nhân có thời gian tập dượt.

+ Xây dựng các phương án chữa cháy với các nguồn gây cháy.

+ Với các nguồn gây cháy phải được thực hiện bằng các biện pháp sau đây:

- Cơ khí hoá, tự động hoá các quá trình công nghệ có liên quan đến sử dụng vận chuyển những chất dễ cháy.

- Đặc biệt các thiết bị sản xuất, bao bì kín cho những chất dễ cháy nổ

- Sử dụng những ngăn, khoan, buồng cách ly cho những quá trình dễ cháy nổ.

Bên cạnh những tai nạn có thể xảy ra do cháy nổ thì còn một vấn đề cần được quan tâm đó là "***Độc tính của các hoá chất và cách phòng chống***". Như chúng ta đã biết hầu hết những hoá chất trong những điều kiện nhất định đều có thể gây tác hại đến con người. Có thể phân chia những hoá chất như sau:

+ **Nhóm 1:** Gồm những chất có làm cháy hoặc chủ yếu kích thích lên da và niêm mạc như: amoniac, vôi,...

+ **Nhóm 2:** Gồm những hoá chất kích thích chức năng hô hấp

- Những chất tan trong nước: NH_3 , Cl_2 , SO_2 ,...

- Những chất không tan trong nước như: NO_3 , NO_2 ,...

+ **Nhóm 3:** Những chất gây độc hại cho máy, làm biến đổi động mạch, tuỷ xương. Làm giảm quá trình sinh bạch cầu như: Benzen, Toluen, Xylen,... Những chất làm biến đổi hồng cầu thành những sắc tố không bình thường như: các amin, CO, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,...

+ **Nhóm 4:** Các chất độc hại đối với hệ thần kinh như: xăng, H_2S , CS...anilin, benzen....

Qua quá trình nghiên cứu người ta đề ra các phương pháp phòng tránh sau:

+ Trong quá trình sản xuất phải chú ý bảo đảm an toàn cho các khâu đặc biệt là tháo, nạp sản phẩm, lọc, sấy, nghiền là những khâu mà công nhân thường phải tiếp xúc trực tiếp.

+ Duy trì độ ẩm không trong sản xuất

+ Thay những chất độc dùng trong quá trình bằng những chất ít độc hại hơn nếu có thể.

+ Tự động hoá, bán tự động hoá những quá trình sử dụng nhiều hoá chất độc hại.

+ Bên cạnh những biện pháp kỹ thuật thì người lao động cần phải học tập về an toàn và có ý thức tự giác cao.

Yêu cầu đối với bảo vệ môi trường :

Mặt bằng nhà máy phải chọn tương đối bằng phẳng có hệ thống thoát nước và xử lý nước thải tốt , đặt nhà máy cách ly khu dân cư một khoảng cách an toàn , cuối hướng gió và trồng nhiều cây xanh xung quanh nhà máy . công

tác chiếu sáng và thông gió tốt để đảm bảo môi trường thoáng đãng cho công nhân làm việc .

PHẦN KẾT LUẬN

Với đề tài "*Thiết kế phân xưởng reforming xúc tác có năng suất 1.490.000 tấn/năm*", được sự giúp đỡ ân cần của thầy giáo hướng dẫn **TS. Nguyễn Hữu Trịnh** em đã hoàn thành đồ án đúng hạn. Qua đồ án em rút ra những kiến thức và những kinh nghiệm cần thiết cho những người làm công nghệ nói chung và kỹ sư hoá Dầu nói riêng .

Hiểu được tầm quan trọng của phân xưởng reforming trong nhà máy lọc hoá dầu .

Nắm được nguyên tắc hoạt động và bản chất của quá trình công nghệ . hiểu và nắm bắt được nhiều công nghệ mới , ưu nhược điểm của từng công nghệ khác nhau

Phải tìm hiểu kỹ về bản chất hóa học, nhiệt động học và xúc tác của quá trình cũng như đặc tính của nguyên liệu để phục vụ cho việc lựa chọn công nghệ .

Từ đồ án này có thể hình dung cụ thể hoá của việc thiết kế một phân xưởng reforming nói chung và một qui trình công nghệ hoá học nói chung . Rút ra những nguyên tắc cụ thể cho việc thiết kế một phân xưởng công nghệ hoá học khác .

Tuy nhiên , đây mới chỉ là bước đầu của quá trình tìm hiểu và thiết kế theo thực tế , nên còn nhiều vấn đề không sát thực . Để đồ án được hoàn thiện hơn , mang tính thực tế hơn , cần phải có kinh nghiệm thực tế nhiều hơn và sự tìm hiểu tài liệu nhiều hơn .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Tử Bằng, Hóa học Dầu mỏ Khí tự nhiên, Hà Nội, 1999 .
2. Nguyễn Thị Dung, Giáo trình hóa học Dầu mỏ, Tp.HCM, 1999 .
3. Dương Văn Tuệ ,Bài giảng kỹ thuật an toàn lao động và phòng chống cháy nổ trong các nhà máy hoá chất.
4. Công nghệ chế biến dầu mỏ - Tác giả : TS. Lê Văn Hiếu, Trường Đại học Bách Khoa - Hà Nội năm 2000 .
5. Tính toán công nghệ các quá trình chế biến dầu mỏ. Đại học Bách Khoa xuất bản năm 1972 .
6. Giáo trình xúc tác trong công nghệ hóa dầu, Đinh Thị Ngọc năm 1999 .
7. Hướng dẫn Thiết kế quá trình chế biến hoá học dầu mỏ - Trường Đại học Bách Khoa - Hà Nội, Khoa Đại học Tại chức xuất bản năm 1975 .
8. IFP, Hydrocacbon Processing, November - 1998 .
9. Hoàng Đăng Lãnh, nghiên cứu xúc tác Reforming phát triển Pt/Al₂O₃ được biến tính bằng Sn, Pb, Sb, Bi - Luận án TS .
10. Trần Mạnh Trí, Dầu khí và Dầu khí ở Việt Nam, Hà Nội, 1996 .
11. Hydrocacbon processing September 2001, Vol.80. No.90 .
12. Micaraw-Hill book company, INC, New York Toronto London 1959 .

**TỐI ƯU HÓA QUÁ TRÌNH REFORMING ETANOL SỬ DỤNG XÚC TÁC
Ni/Al₂O₃ TRÊN PHẦN MỀM HYSYS**
KS. ĐOÀN VĂN HUẤN, LƯƠNG VĂN SƠN, NGUYỄN THỊ THANH MAI, NGÔ
THỊ HẠNH
Trường Đại học Mở Địa chất

Tóm tắt: Dựa trên phần mềm Aspen Hysys, quá trình reforming etanol để sản xuất hydro đã được mô phỏng nhằm nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng của quá trình. Kết quả đã tìm được lượng hydro trong quá trình đạt tối đa tại lưu lượng dòng nước là 70kmol/h, lưu lượng dòng khí là 845 kmol/h. Ngoài ra, phản ứng reforming etanol trên xúc tác Ni/Al₂O₃ cũng được mô phỏng trên Hysys với các đặc trưng xúc tác thu được từ thực nghiệm. Kết quả đã chỉ ra được sự ảnh hưởng của các thông số như nhiệt độ, áp suất, lưu lượng dòng đến phản ứng reforming etanol để sản xuất hydro.

1. Mở đầu

Như chúng ta đã biết, nhiên liệu hóa thạch đã và đang đóng vai trò hết sức quan trọng. Bên cạnh những ưu điểm vượt trội, nhiên liệu hóa thạch ngày càng bộc lộ nhiều điểm hạn chế: không có khả năng tái sinh, ô nhiễm môi trường và việc phụ thuộc quá nhiều vào loại nhiên liệu này đang gây ra những bất ổn về kinh tế, chính trị.

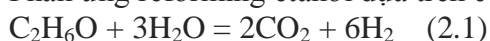
Thực tế đặt ra nhu cầu cấp thiết cần phải tìm nguồn nhiên liệu thay thế cho nhiên liệu hóa thạch. Rất nhiều nghiên cứu đã được tiến hành và đưa ra được nhiều nguồn nhiên liệu mới. Trong đó, nhiên liệu có nguồn gốc sinh học đang được ưu tiên nghiên cứu, sử dụng.

Hydro hiện được sử dụng như là một nguồn nhiên liệu sạch. Việc điều chế Hydro từ quá trình reforming etanol đang được nghiên cứu khá rộng rãi. Trong phạm vi nghiên cứu của công trình “Tối ưu hóa quá trình Reforming etanol sử dụng xúc tác Ni/Al₂O₃ trên phần mềm Hysys”, chúng tôi tập trung nghiên cứu điều chế xúc tác Ni/Al₂O₃ và tối ưu hóa quá trình sử dụng xúc tác này trên phần mềm Aspen Hysys.

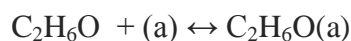
2. Quá trình reforming etanol sản xuất hydro

2.1. Cơ chế của phản ứng reforming etanol

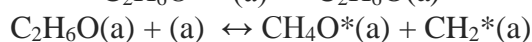
Phản ứng reforming etanol dựa trên cơ chế Eley Rideal:



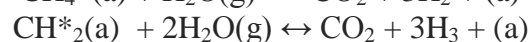
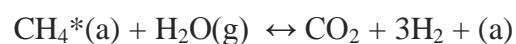
Hấp phụ etanol lên bề mặt xúc tác



Tương tác etanol hấp thụ với vị trí lỗ trống liền kề



Phản ứng bề mặt hấp phụ và giải hấp phụ



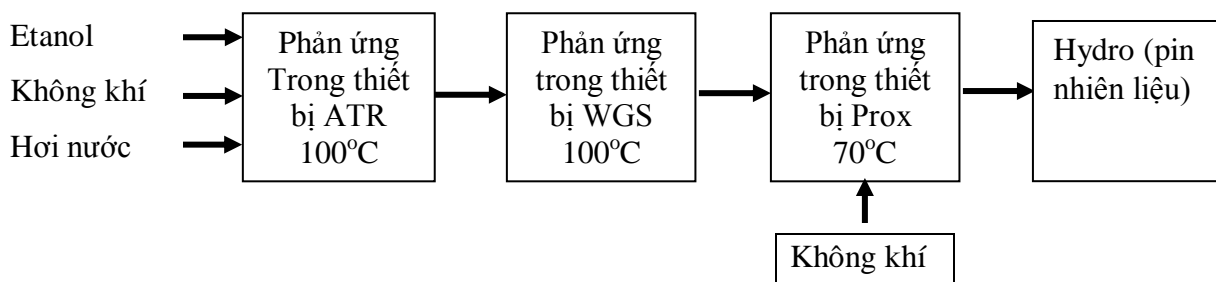
Với (a) tương ứng với một vị trí linh động, k_i là hằng số tốc độ phản ứng thuận cho phản ứng i và k_{-i} là hằng số tốc độ phản ứng nghịch cho phản ứng i .

Đặt: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{A}$, $\text{CH}_4\text{O}^* = \text{B}$, $\text{CH}_2^* = \text{S}^*$, $\text{CO}_2 = \text{C}$ và $\text{H}_2 = \text{D}$.

2.2. Sơ đồ quá trình reforming etanol sản xuất hydro

Quá trình bắt đầu từ ba dòng nguyên liệu etanol, không khí và hơi nước ở điều kiện môi trường. Trước khi đưa vào lò phản ứng ATR nguyên liệu được trao đổi nhiệt với dòng sản phẩm nóng ra để nguyên liệu được đưa về pha hơi với lưu lượng etanol 100 kmol/h, nước 150 kmol/h và không khí 550 kmol/h dòng sản phẩm sau khi ra khỏi thiết bị ATR được làm lạnh và đi vào cụm thiết bị WGS (gồm thiết bị HTS, MTS

và LTS) và cuối cùng dòng ra vào lò phản ứng PROX và thu được H₂ nhiệt độ của phản ứng này là 70°C. Sơ đồ khối quá trình mô phỏng reforming etanol để sản xuất hydro.

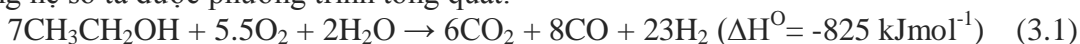


3. Mô phỏng và thực nghiệm

3.1. Mô phỏng quá trình reforming etanol trên Hysys

Quá trình mô phỏng sử dụng mô hình Peng-Robinson. Các phản ứng được thiết lập trong quá trình reforming là:

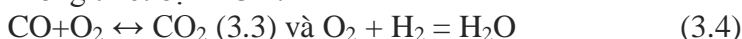
Trong thiết bị ATR: Có rất nhiều phản ứng xảy ra và tổng các phản ứng cân bằng hệ số ta được phương trình tổng quát.



Trong thiết bị WGS: (HLS, LTS và MTS)



Trong thiết bị PROX:



3.2. Điều chế xúc tác Ni/Al₂O₃

Xúc tác Ni/Al₂O₃ được tổng hợp bằng 2 phương pháp:

- Phương pháp đồng kết tủa

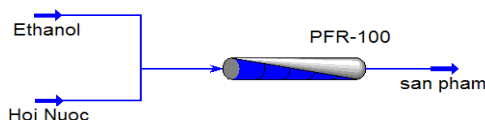
Hòa tan Ni(NO₃)₂.6H₂O và Al(NO₃)₃.9H₂O vào nước được dung dịch A. Nhỏ từ từ dung dịch Na₂CO₃ (pH = 11.5) ở nhiệt độ 40°C-45°C. Hỗn hợp sau phản ứng có pH khoảng 8.0 được khuấy mạnh trong 60-70 phút. Kết tủa được đem đi lọc và sấy ở 110 °C qua đêm. Rửa kết tủa sau sấy vài lần với nước ấm và 2 lần với nước lạnh, sau đó sấy ở 110 °C (12h) đảm bảo mẫu khô không nước. Nung mẫu kết tủa ở 600 °C trong 3h (tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút) Mẫu được kí hiệu là CP.

- Phương pháp kết tủa hóa học

Hòa tan Ni(NO₃)₂.6H₂O được dung dịch A, hòa dung dịch A vào dung dịch B chứa Na₂CO₃ và Al₂O₃ với tỉ lệ biết dự tính trước, khuấy mạnh 24h, lọc kết tủa và đem sấy ở 110 °C qua đêm (12h). Rửa kết tủa sau sấy vài lần với nước ấm và 2 lần với nước lạnh, sau đó sấy ở 110 °C (12h). Nung mẫu kết tủa thu được ở 600 °C trong 3h (tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút) Kí hiệu mẫu là PT.

3.3. Mô phỏng phản ứng reforming etanol trên xúc tác Ni/Al₂O₃

Sơ đồ mô phỏng phản ứng (2.1) trên thiết bị Plug flow reaction.



Nguyên liệu gồm dòng etanol và nước được làm nóng để hóa hơi hoàn toàn được đưa vào thiết bị phản ứng PFR ở áp suất 1atm, sử dụng mô hình Peng-Robinson và phản ứng trong thiết bị PFR được chọn là kinetic. Chiều dài tổng thể thích thiết bị PFR lần lượt là 3 m, 2.355 m³ và đường kính xúc tác Ni/Al₂O₃ là 0.6 mm. Kết quả mô phỏng với hai trường hợp có xúc tác và không có xúc tác cho trong bảng sau:

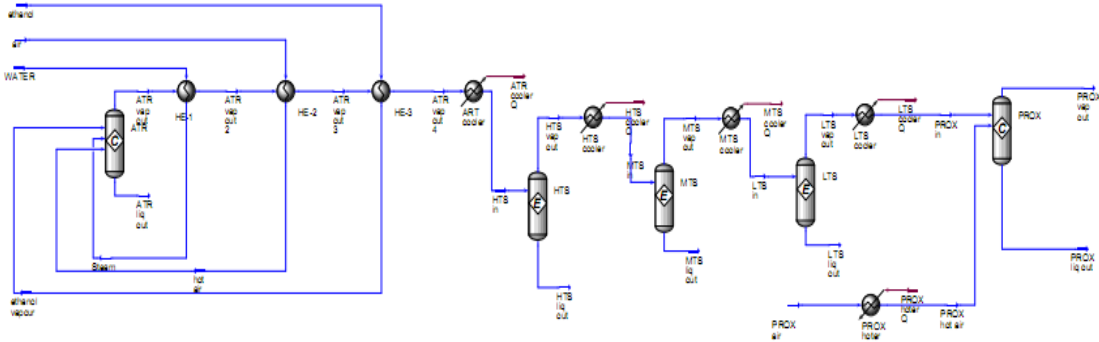
| Worksheet/composition | Phần mol |
|-----------------------|----------|
| H ₂ | 0.5581 |
| CO ₂ | 0.1860 |

| Worksheet/composition | Phần mol |
|-----------------------|----------|
| H ₂ | 0.6469 |
| CO ₂ | 0.2156 |

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Kết quả mô phỏng

Sơ đồ kết quả cả quá trình mô phỏng reforming etanol để sản xuất hydro trên phần mềm hysys

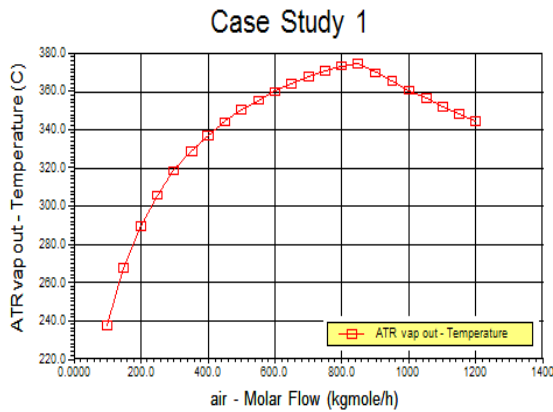


Kết quả thu được của dòng sản phẩm chính quá trình reforming etanol sau khi đã tối ưu.

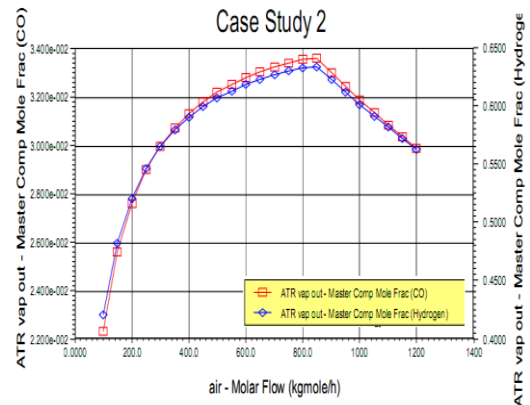
| Thành phần | Phần mol |
|----------------|----------|
| H ₂ | 0.656456 |
| CO | 0.000005 |

4.2. Tối ưu hóa quá trình

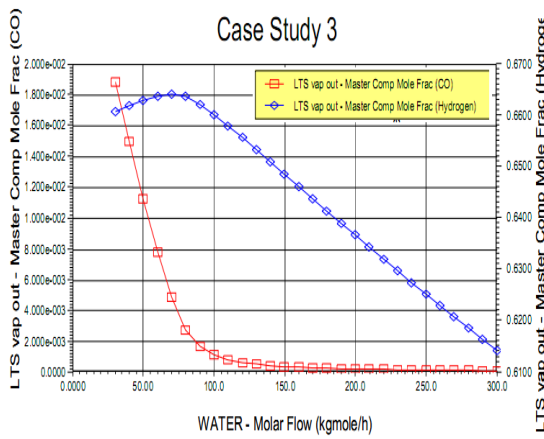
Tối ưu hóa mô hình là để tăng lượng H₂ và giảm tối đa lượng CO không mong muốn.



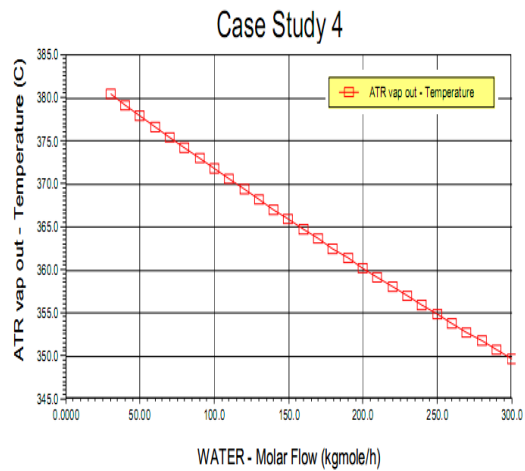
Hình 4.2.1 Nhiệt độ hơi ATR thay đổi theo lưu lượng mol không khí.



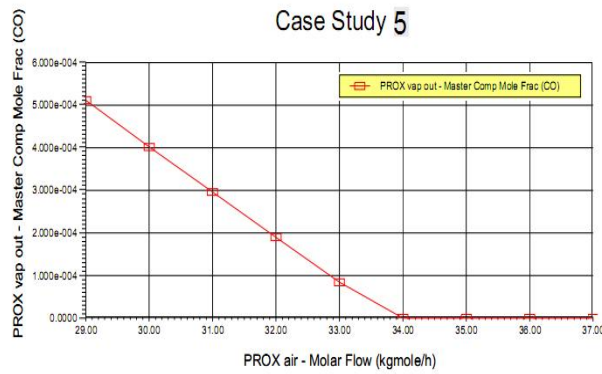
Hình 4.2.2 Lưu lượng mol của CO và H₂ phụ thuộc lưu lượng khối lượng không khí.



Hình 4.2.3 Sự thay đổi lưu lượng của CO và H₂ ở dòng ra khi thay đổi lưu lượng nước.



Hình 4.2.4 Nhiệt độ ATR vap out khi thay đổi lưu lượng khối lượng nước



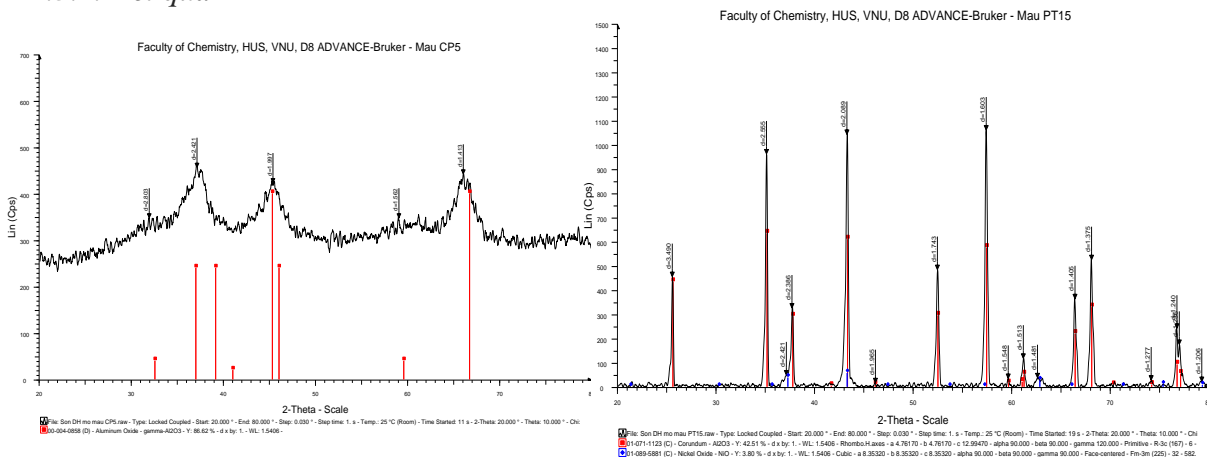
Hình 4.2.5 Nồng độ CO của dòng PROX vap out khi thay đổi lưu lượng dòng PROX air.

Kết quả sau khi tối ưu hóa:

- Lưu lượng mol dòng khí = 845 kgmol/h
- Lưu lượng mol dòng H₂O = 70 kgmol/h

4.3. Kết quả đặc trưng xúc tác

4.3.1. Kết quả XRD



- *Kết quả XRD mẫu xúc tác CP 15*

Trên giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu CP15, ta có thể thấy xuất hiện pic ở vị trí 66° , đây là pic đặc trưng cho tâm NiO.

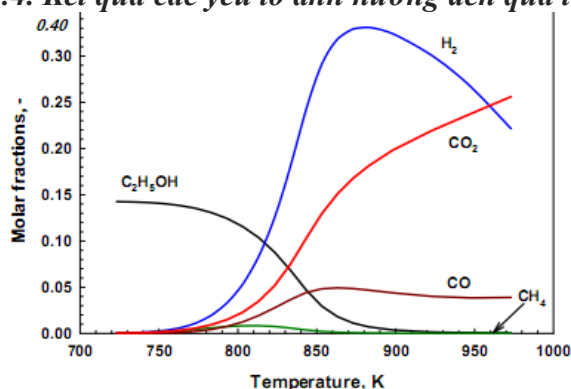
- *Kết quả mẫu xúc tác PT15*

Kết quả đo xray mẫu CP15 ở mẫu xúc tác này cũng xuất hiện tâm NiO đóng vai trò tâm xúc tác cũng tại vị trí 66° của pic, Đồng thời còn xuất hiện thêm các chất $\text{Al}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3$ tại các vị trí 45° , 36° và 26° ngoài ra tại hai vị trí 53° và 58° cùng xuất hiện NiAl_2O_4

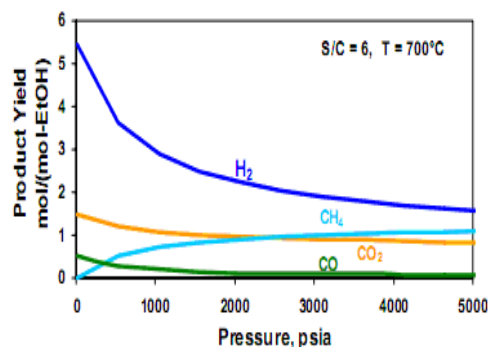
4.3.2. *Kết quả đo BED mẫu xúc tác CP15*

BET Surface Area: $204.0826 \pm 0.6923 \text{ m}^2/\text{g}$

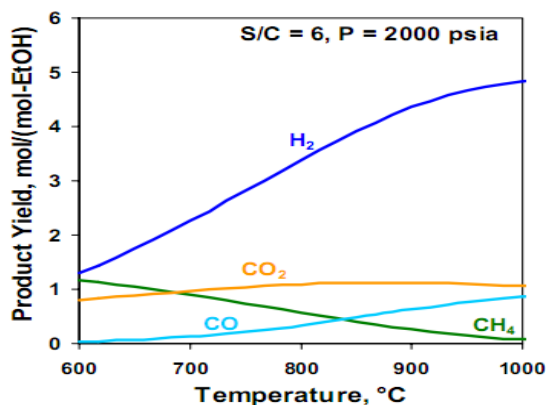
4.4. *Kết quả các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình reforming etanol*



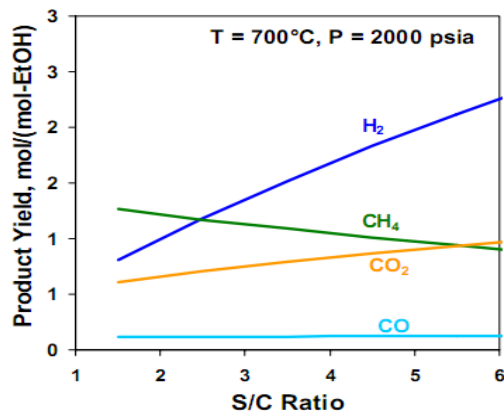
Hình 4.11: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa etanol và phần mol của H_2 [4]



Hình 4.12: Xu hướng tạo CO_x và CH_4 tăng khi áp suất tăng [5]



Hình 4.13 : Xu hướng tạo cốc có thể giảm bằng cách tăng nhiệt độ [5]



Hình 4.14 : Xu hướng tạo cốc có thể giảm bằng cách tăng tỉ lệ hơi nước so với etanol (S/C) [5]

5. **Kết luận**

- Đã mô phỏng thành công quá trình reforming etanol để sản xuất hydro trên phần mềm Hysys. Kết quả thu được dòng sản phẩm H_2 đạt độ tinh khiết cao.

- Đã tối ưu hóa được quá trình với mục đích tăng hàm lượng H_2 và giảm hàm lượng khí CO dựa vào sự thay đổi lưu lượng dòng nước và khí.

- Đã tổng hợp thành công 2 mẫu xúc tác PT15 và CP15. Kết quả sau khi đo XRD và BET cho thấy cả 2 mẫu xúc tác trên đều có kích thước mao quản trung bình. Ngoài ra, kết quả XRD còn cho thấy tâm xúc tác NiO xuất hiện ở cả 2 mẫu xúc tác. Trên mẫu CP15 còn xuất hiện tâm NiO đóng vai trò tâm xúc tác cho phản ứng.

- Đã nghiên cứu và mô phỏng phản ứng reforming etanol trên phần mềm Hysys. Kết quả về sự ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, tốc độ nạp liệu phù hợp với lý thuyết động học của phản ứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]Abayomi John Akande, Thesis “Production of Hydrogen by Reforming of Crude Ethanol”, 2005.
- [2]Abayomi Akandea,Ahmed Aboudheir, Raphael Idema &Ajay Dalai, International Journal of Hydrogen Energy 31(2006)1707–1715 “Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor”.
- [3]AhmedAboudheir,AbayomiAkandea, Raphael Idema &Ajay Dalai, “Experimental studies and comprehensive reactormodeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over aNi/Al O catalyst”.
- [4] MUHAMAD SYAFIQ BIN ADAM, graduate schemes, “Simulation and optimization of ethanol autothermal reformer for fuel cell applications” Universiti Teknologi Malaysia
- [5] S.H.D. Lee, S. Ahmed, D. Applegate, R. Ahluwalia, “High Pressure Distributed Ethanol Reforming” U.S Department of energy energy efficiency and renewable energy.

SUMMARY

Optimize the reforming process of ethanol on Ni/Al₂O₃ to produce hydrogen using Aspen Hysys

Doan Van Huan, Luong Van Son, Nguyen Thi Thanh Mai, Ngo Thi Hanh

Hanoi University of Mining and Geology

With using Aspen Hysys, the reforming process of ethanol to produce hydrogen is simulated for research factors affected on this process. The results show that the hydrogen content is optimized at the water flow rate of 70kmol/h and the air flow rate of 845 kmol/h. Furthermore, the reaction of ethanol reforming using Ni/Al₂O₃ is also simulated by Hysys, the catalytic data is obtained from experiences. The results confirm that the effects of temperature, pressure and flow rate on the rate of ethanol reforming reaction.

Công nghệ Reforming xúc tác trong lọc dầu

Nguồn: pi-company.com.vn

Công nghệ Reforming xúc tác thường dùng nguyên liệu là phân đoạn (của quá trình chưng cất khí quyển hay của các quá trình chế biến thứ cấp khác) có chỉ số octane thấp, không đáp ứng tiêu chuẩn xăng thương phẩm dùng cho các động cơ có tỷ số nén được thiết kế ngày càng cao. Công nghệ Reforming dùng xúc tác đa chức năng: chức hydro-dehydro hóa do kim loại đảm nhiệm (chủ yếu là Pt), được mang trên chất mang acid (thông thường dùng là gama oxyt nhôm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, để tăng tốc các phản ứng theo cơ chế ion cacboni như isomer hoá, vòng hóa, hydrocracking).

Với sự phát triển nhanh chóng của công nghiệp xe hơi trong những năm 30, nhu cầu về xăng tăng cao cả về chất lượng lẫn số lượng nên công nghệ reforming xúc tác đã ra đời thay thế cho công nghệ reforming nhiệt.

Công nghệ reforming xúc tác với lớp xúc tác cố định đầu tiên được áp dụng trong công nghiệp năm 1940 ở Mỹ và khi đó dùng xúc tác molipden $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nhằm thu được xăng có RON bằng 80. Loại xúc tác này rẻ tiền, bền với lưu huỳnh, nhưng hoạt tính không cao nên quá trình reforming phải thực hiện ở chế độ cứng (vận tốc thể tích thấp vào khoảng 0,5h-1, nhiệt độ vận hành cao vào khoảng 3400C). Ở điều kiện này, các phản ứng hydrocracking xảy ra mạnh. Để tăng độ chọn lọc của quá trình phải duy trì áp suất thấp. Nhưng sự giảm áp suất lại thúc đẩy quá trình tạo cốc, do vậy tuổi thọ của xúc tác không dài. Vì thế quá trình này không được tiếp tục phát triển.

Trong thế chiến thứ hai, nhiều nước có hệ thống reforming xúc tác để thu hồi toluene sản xuất thuốc nổ. Trong những năm đầu của chiến tranh, nhu cầu về xăng máy bay, ô tô và toluene giảm đáng kể, sự phát triển reforming xúc tác có phần chững lại, sau đó do sự phát triển của công nghiệp xe hơi với tỷ số nén của động cơ ngày càng cao, nhu cầu về một loại xăng có chất lượng cao trở nên cấp thiết.

Năm 1949, hãng UOP (Mỹ) đưa vào sử dụng công nghệ reforming xúc tác (quá trình Platforming) với chất xúc tác là Pt trên chất mang là Al_2O_3 được clo hoá với hoạt tính xúc tác cao. Quá trình được tiến hành ở áp suất 70 bar, xúc tác được tái sinh trong thời gian vài tháng. Hàm lượng Pt trong xúc tác từ 0,2 - 0,6% m. Do độ acid của Al_2O_3 giảm dần nên cần phải tiến hành clo hoá để tăng độ acid. Quá trình này còn có tên gọi là Semi-Régénératif (SRRC). Có thể nói rằng công nghệ reforming UOP là dấu son khởi điểm cho những thiết bị reorming cùng kiểu ra đời tiếp theo.

Từ 1950 - 1960 có rất nhiều quá trình reforming xúc tác được phát triển từ xúc tác Pt, chất xúc tác sử dụng là Pt/silice alumine, được gọi là xúc tác một chức kim loại, đã giảm áp suất vận hành của thiết bị xuống còn 30 bar. Mục đích của việc thêm kim loại vào là để tăng hoạt tính cho xúc tác hoặc giảm giá thành xúc tác. Tất cả các quá trình reforming xúc tác trên đây đều sử dụng thiết bị phản ứng với lớp xúc tác cố định nên nó phải định kỳ dừng làm việc để tái sinh xúc tác bị cốc hoá. Một số quá trình sử dụng reactor có đường van song song để dễ tái sinh xúc tác ở từng reactor riêng biệt mà không cần phải dừng làm việc toàn bộ hệ thống (quá trình Power Former). Xúc tác hai chức kim loại (bimétallique) đã được cải tiến sau năm 1960 có độ bền cao, chống lại sự tạo cốc đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm, đồng thời giảm áp suất vận hành của thiết bị còn 10 bar.

Đầu những năm 1970, một cải tiến nổi bật của quá trình reforming xúc tác đó là sự ra đời của quá trình có tái sinh liên tục xúc tác của UOP và tiếp theo là của IFP. Xúc tác bị cốc hoá được tháo ra liên tục khỏi thiết bị phản ứng (reactor) và được đưa quay trở lại thiết bị phản ứng sau khi đã được tái sinh trong thiết bị tái sinh riêng. Quá trình này được gọi là quá trình tái sinh liên tục xúc tác (CCR-Continuous Catalyst Regeneration, RRC-Régénératif). Nhờ khả năng tái sinh liên tục, xúc tác ít bị cốc hoá, và nhờ giảm áp mà hiệu suất thu hydrocarbon thơm và H_2 tăng lên đáng kể.

Năm 1988, UOP tiếp tục giới thiệu quá trình Platforming tái sinh xúc tác liên tục thế hệ thứ hai mà đặc điểm chính là thiết bị Lock Hopper không dùng van, hoạt động ở áp suất cao. Thiết bị thế hệ mới này cho phép phục hồi gần như hoàn toàn hoạt tính xúc tác chỉ hao hụt khoảng 0,02%/m, tăng cường khả năng sản xuất xăng và khí hydro.

Ngày nay, quá trình CCR với áp suất siêu thấp, có thể làm việc ở áp suất 3,5at. Hầu như tất cả các quá trình reforming xúc tác mới được xây dựng đều là quá trình CCR. Các hãng đi đầu trong quá trình này là UOP và IFP, đến năm 1996 UOP đã có 139 nhà máy và IFP có 48 nhà máy CCR.

Sau một thời gian dài phát triển, công nghiệp lọc hoá dầu đã thiết lập công nghệ mới có khả năng reforming chọn lọc khí hóa lỏng và naphtha nhẹ thành các cấu tử có chỉ số octane cao cho phép pha trộn tạo xăng có chất lượng cao và các sản phẩm hydrocarbon thơm. Khí hoá lỏng trở thành một vấn đề lớn của lọc dầu vì khí hoá lỏng đã vượt quá mức tiêu thụ và trở nên khó bán trên thị trường, naphtha nhẹ cũng thừa do số lượng trộn vào xăng có chỉ số octane cao ngày một giảm xuống do có trị số octane quá thấp.

Năm 1997, UOP cho ra đời “New Reforming”. Xúc tác sử dụng cho công nghệ mới của UOP là zeolit, xúc tác này có tính chọn lọc hình học cho quá trình vòng hoá. Tính chọn lọc hình học của zeolit làm hạn chế kích thước phân tử của các hợp chất sản phẩm trung gian và cho sản phẩm chủ yếu là hydrocarbon thơm một vòng. So với các phản ứng reforming bình thường khác, quá trình “New Reforming” tạo cốc bám trên xúc tác nhiều hơn do đó việc tái sinh xúc tác phải áp dụng công nghệ CCR hay sử dụng lò dự trữ. Hãng BP và UOP tập trung phát triển quá trình Cyclar với nguyên liệu là LPG và ở Arap Xêut đã xây dựng nhà máy “New Reforming” đầu tiên của Chiyoda (Nhật Bản) với năng suất đến 47.000 thùng/ngày. Hãng Chiyoda và Mitsubishi phát triển quá trình Z-former mà xúc tác là zeolit được chế tạo cùng với silicat kim loại và chất liên kết đặc biệt. Xúc tác có độ bền vật lý tuyệt vời, có thể tái sinh nhiều lần và cho năng suất cao với thời gian làm việc suốt cả năm. Với công nghệ này trong phân xưởng có thêm thiết bị phản

ứng đoạn nhiệt dự trữ để đốt cốc lắng trên xúc tác khi tái sinh, quá trình tái sinh đơn giản như quá trình tái sinh gián đoạn. Cũng dùng nguyên liệu là naphtha nhẹ, hãng CRC đã thiết kế quá trình Aromax ở Mỹ, Nhật, Ả-rập Xê-út. Tương tự hãng IFP cũng dùng nguyên liệu naphtha nhẹ thiết kế quá trình Aroforming. Hãng Mobil cũng đã đưa ra công nghệ cho quá trình Mz Forming mà nguyên liệu là naphtha nhẹ, naphtha nhiều olefin.

Bảng: Các hãng đi đầu trong quá trình reforming xúc tác.

| Tên trình | quá thiết kế | Hãng | Loại Reactor | Loại xúc tác | Loại xúc sinh | Tái gián đoạn |
|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------|
| PlatFormer | | UOP | định | Xúc tác cố 0,75 | R11-R12 Pt=0,375-sinh đoạn | Tái gián đoạn |
| PowerFormer | | Exxon | định | Xúc tác cố BO (Pt, Re) | KX, RO, sinh đoạn | Tái gián đoạn |
| IFP Reformer | | IFP | định | Xúc tác cố 0,6) | RG 400 Pt (0,2-sinh đoạn | Tái gián đoạn |
| Maona Former | | Engelhard | định | Xúc tác cố (Pt=0,6) | RD.150 sinh đoạn E.500 | Tái gián đoạn |
| Reni Former | | CRC | định | Xúc tác cố | F (Pt, Re)sinh đoạn | Tái gián đoạn |

CCR
Platformer

UOP

Xúc tác
chuyển động

R 16, 20
Pt, Re

Tái
liên
sinh
tục

Aromizer

IFP

Xúc tác
chuyển động

Pt, Re

Tái
liên
sinh
tục