

INTRODUCTION OF DUNG QUAT REFINERY



DUNG QUAT REFINERY



◆ Site

- 12 km in the East of No 1 national road
- 7 km from Chu Lai Airport, 100km from Da Nang
- 38 km from Quang Ngai Town
- The Site is bounded by Dung Quat Bay to the North and Viet Thanh Bay to the South

◆ Quang Ngai Province

Area: 5,131.51 km²

Population: 1,198,500 (1999)



DUNG QUAT REFINERY

- ◆ Capacity:
 - 6.5 million tons crude oil/annum (148,000 BPSD)
- ◆ Feedstock:
 - Sweet case: Bach Ho Crude Oil
 - Sour Case: Mix Bach Ho + Dubai (5.5/1)
- ◆ Capital investment \$3.0 billion.



DUNG QUAT REFINERY

Main products (meet ASEAN standards):

- ◆ LPG
- ◆ Polypropylene
- ◆ Unleaded Gasoline (RON 83 and 92)
- ◆ Jet Fuel (Jet A1)/ Burning Kerosene
- ◆ Auto Diesel and Industrial Diesel
- ◆ Fuel Oil



DUNG QUAT REFINERY



- ◆ Package 1: Refinery Inside Battery Limit
- ◆ Package 2: Crude Tank Farm
- ◆ Package 3: Product Tankage, Truck Loading, Interconnecting Pipeline, Product Export berth
- ◆ Package 4: Single Point Mooring (SPM)
- ◆ Package 5A: Breakwater
- ◆ Package 5B: Jetty
- ◆ Package 7: Administration Building

DUNG QUAT REFINERY

Plot Plant:

36 ha

40 ha

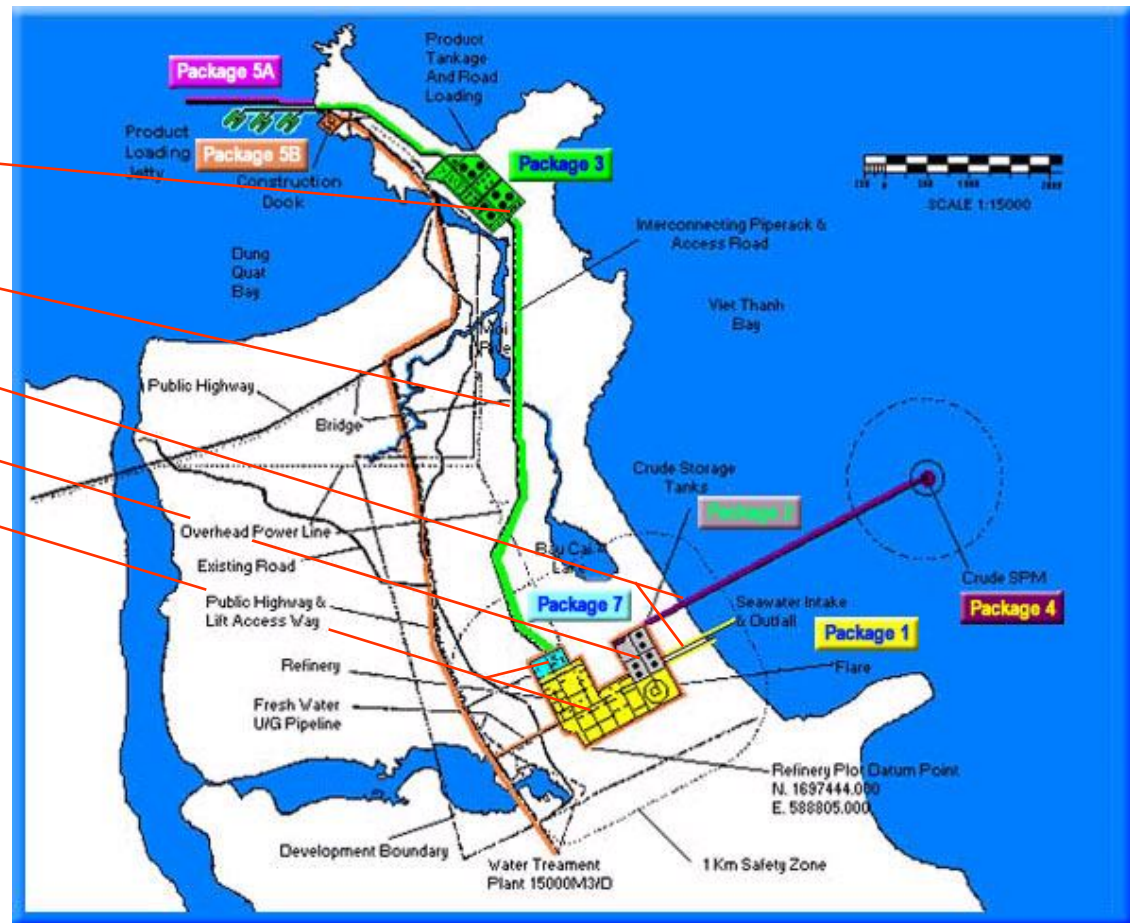
4 ha

27 ha

125 ha

232 ha

(Add. 135 ha for Product Harbor Service Area)



DUNG QUAT REFINERY

EPC Package 1 (Refinery Inside Battery Limit)

- ◆ Includes: Process Units, Utility and Offsite facilities
- ◆ Main Process Units:
 - Crude Distillation Unit (CDU)
 - Kerosene Treating Unit (KTU)
 - Naphtha Hydrotreating Unit (NHT)
 - Continuous Catalytic Reforming Unit (CCR)
 - Residue Fluid Catalytic Cracking Unit (RFCC)
 - LPG Treating Unit (LTU)
 - RFCC Naphtha Treating Unit (NTU)
 - Propylene Recovery Unit (PRU)

DUNG QUAT REFINERY

EPC Package 2: Crude Tankage

- ◆ Stores Crude Oil imported through SPM
- ◆ Includes six floating roof tanks with total working capacity: 390,000 m³
- ◆ Capacity is equal to 11 day's operation at the design CDU feed rate (148,000 BPSD) + maximum parcel size (110,000 DWT).

DUNG QUAT REFINERY

EPC package 3: Product Tankage, Truck Loading, Jetty Topsides, Interconnecting pipeline

- ◆ Stores and exports products
- ◆ Includes:
 - 27 tanks with total working capacity: 397,000 m³ to store and dispatch products via Jetty Topsides, Truck Loading and Product Pipeline
 - Interconnecting Pipelines: totally 10 km (7km from the Refinery to the Product Tankage and 3km from the Product Tankage to the Product Export Berths)
 - Jetty: Loading arms, MOV valves, slop tanks, drains, etc., as well as on-shore facilities including custody transfer flowmeters, safety valves, etc.

DUNG QUAT REFINERY

EPC Package 4: single point Mooring (SPM)

- ◆ Import Crude Oil from Tanker
- ◆ The SPM Unit comprises of
 - Single Point Mooring Buoy
 - Interconnecting hoses
 - PLEM
 - submarine pipeline
- ◆ The SPM buoy is located approximately 3.2km off-shore in Viet Thanh bay.



DUNG QUAT REFINERY

EPC Package 5A: Break water

- ◆ Keep the Loading Operations in good condition
- ◆ The Breakwater of about 1.6km long



DUNG QUAT REFINERY



EPC Package 5B: Product Export Berths

- ◆ Harbour for product export operations
- ◆ Includes:
 - 2 Ocean Tankers Berths (Berths 1 and 2) provide capability for ocean tankers in the range of 15,000 to 30,000 dead weight tonnage (DWT) with facility expandable to 50,000 DWT.
 - 4 Coastal Tankers Berths (Berths 3, 4, 5, 6) provide capability for coastal tankers in the range of 1,000 to 5,000 dead weight tonnage (DWT) with facility expandable to 30,000 DWT.



DUNG QUAT REFINERY



EPC Package 7: Administration Building

- ◆ Operation Supports
- ◆ Consists of:
 - Administration Building
 - Fire Station/Gas Rescue Station
 - Canteen/Shop/ Laundry Building
 - First Aid Station
 - Maintenance Shop;
 - Garage Facilities/Motor Pool Building

DUNG QUAT REFINERY

Products Balance, tons/year

	BMD	BMG	MMD	MMG
Propylene	108,333	157,000	111,000	147,666
LPG	286,000	343,667	276,333	307,000
Gasoline A92 (unlead)	1,407,667	1,952,333	1,534,333	2,081,667
Gasoline A83 (unlead)	534,667	718,000	407,667	515,667
Kerosene/Jet A1	282,333	219,667	219,667	219,667
Auto Diesel	2,084,333	2,115,667	2,225,333	2,321,000
Industrial Diesel	1,327,000	430,000	252,000	30,000
FO	115,667	177,000	1,131,667	466,000
Product Total	6,146,000	6,113,000	6,158,000	6,088,667
Lost and consumed	354,000	386,667	342,000	441,333
Total	6,500,000	6,500,000	6,500,000	6,500,000

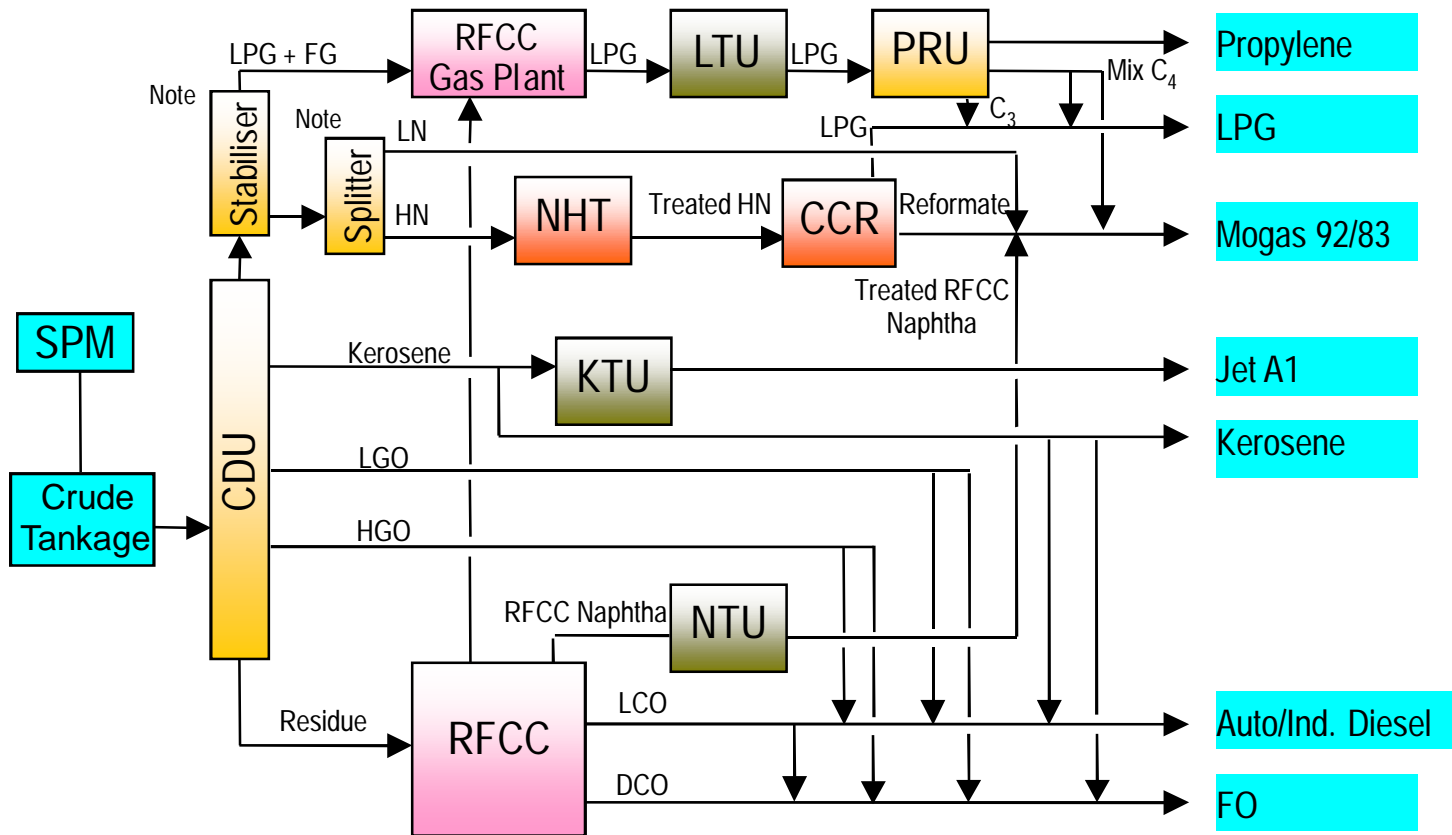


DUNG QUAT REFINERY



PROCESS UNITS

DUNG QUAT REFINERY



Note : Stabiliser and Naphtha Splitter are parts of CDU

Crude Distillation Unit (CDU)

- ◆ Capacity: 148,000 BPSD (6.5 millions TPA)
- ◆ Duty: Split Crude Oil into a number of hydrocarbon fractions by distillation process
- ◆ System:
 - Desalter
 - Fired Heater
 - Main Fractionators & associated Strippers
 - Stabilizers and Splitters

Crude Distillation Unit (CDU)

Product Streams:

- Light Ends: To RFCC Gas Plant
- Light Naphtha: To Mogas Blending
- Heavy Naphtha: To NHT
- Kerosene: To KTU/Kerosene Tankage
- Light Gas Oil: To Diesel Blending
- Heavy Gas Oil: To Diesel/Fuel Oil Blending
- Residue: To RFCC

Naphtha Hydrotreating Unit (NHT)

- Capacity: 21,000 BPSD
- Licensed by: UOP
- Duty: Remove sulfur, chlorite, nitrogen, oxygen, metallic compounds in heavy naphtha stream taken from CDU process to protect CCR catalyst by Hydrotreating

Naphtha Hydrotreating Unit (NHT)

- ◆ A single fixed bed catalyst reactor
- ◆ Catalyst: $\text{Co} + \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- ◆ Catalyst regeneration cycle life: >2 years
- ◆ Treated naphtha: To CCR
- ◆ Off-gas: To FG Amine Absorber
at RFCC Gas Plant

Continuous Catalytic Reformer (CCR)

- ◆ Capacity: 21,000 BPSD
- ◆ Licensed by: UOP
- ◆ Duty: Reform heavy naphtha straight-run from NHT to High Octane Mogas Blending components (Reformat)
- ◆ Catalyst: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Continuous Catalytic Reformer (CCR)

- ◆ Systems:
 - 4 Reactors (Platformer)
 - Continuous Catalyst Regenerator (Cycle Max)
 - Combined Exchangers
- ◆ Reformat: **To Mogas Blending**
- ◆ Un-stabilized LPG: **Blended with Refinery LPG stream and routed to LPG storage**

Kerosene Treating Unit (KTU)

- ◆ Capacity: **10,000 BPSD**
- ◆ Licensed by: **MERICHEM**
- ◆ Duty: Treat kerosene stream taken from CDU to meet Jet A1 specifications
- ◆ Technology: **FIBER-FILM Contactor**

Kerosene Treating Unit (KTU)

◆ System:

- NAPFINING: Naphthenic acid extraction
- MERICAT II: Mercaptan oxidation
- AQUAFINING: Water washing
 - Remove Na⁺
- Salt Dryer: Remove trace of free water and dry kerosene below saturation
- Clay Filter: Remove remaining solids, moistures, soaps, emulsions and surfactant

Kerosene Treating Unit (KTU)

- ◆ Treating reagents: NaOH 20⁰ and 5⁰ Be, activated carbon, salt, Attapulugus clay
- ◆ Catalyst: Cobalt Phthalocyanine (ARI-100 EXL, ARI-120L), MEA 50%
- ◆ Treated kerosene: **To Jet A1 Storage**
- ◆ Spent caustic: **To CNU**
- ◆ Alkaline water: **To ETP**

Residue Fluid Catalytic Cracker (RFCC)

- ◆ Capacity: **69,700 BPSD**
- ◆ Licensed by: **IFP**
- ◆ Duty: Converts heavy compounds of CDU residue into value products (lighter compounds) by catalytic cracking process
- ◆ Catalyst: **Zeolite**



Residue Fluid Catalytic Cracker (RFCC)

- ◆ Operation mode:
 - Max Gasoline
 - Max Distillate
- ◆ System:
 - Reactor and 2-stage catalyst regenerator
 - Main Fractionator
 - Gas Recovery Section (Gas Plant)

RFCC Gas Plant

- ◆ Process the following streams:
 - CDU Stabilizer Off-gas
 - CDU LPG rich stream
 - NHT Off-gas
 - Wet gas from RFCC Fractionator
- ◆ Duty:
 - Recovers C_3/C_4
 - Removes H_2S , CO_2 from LPG and fuel gas by DEA absorbers

Residue Fluid Catalytic Cracker (RFCC)

◆ Product streams:

- Unsaturated off-gas: To Refinery Fuel gas
- Mix C₃/C₄: To LTU
- Naphtha: To NTU
- Light Cycle Oil (LCO): To Diesel Blending
- Decant Oil (DCO): To Fuel Oil Blending

◆ Other streams:

- Sour water: To SWS
- Rich amine: To ARU

LPG Treating Unit (LTU)

- ◆ Capacity: **21,000 BPSD**
- ◆ Licensed by: **MERICHEM**
- ◆ Duty: Remove Mercaptan, COS, H₂S from LPG stream of RFCC Gas Plant
- ◆ Technology: **FIBER-FILM Contactor**
- ◆ 2-stage THIOLEX extraction system

LPG Treating Unit (LTU)

- ◆ Treating reagents: NaOH 20⁰ Be
- ◆ Catalyst: MEA 50% wt
- ◆ Treated LPG: To PRU/Storage
- ◆ Spent caustic: To CNU

RFCC Naphtha Treating Unit (NTU)

- ◆ Capacity: **45,000 BPSD**
- ◆ Licensed by: **MERICHEM**
- ◆ Duty: Remove H₂S, Mercaptan and other acidic compounds in Naphtha stream of RFCC Unit
- ◆ Technology: **FIBER-FILM Contactor**
- ◆ 1-stage MERICAT caustic treating system

RFCC Naphtha Treating Unit (NTU)

- ◆ Catalyst: Cobalt Phthalocyanine
- ◆ Treating reagents: NaOH 20⁰ Be
- ◆ Treated naphtha: To Mogas Blending
- ◆ Spent caustic: To CNU

Sour Water Stripper (SWS)

- ◆ Duty: Strip NH_3 and H_2S dissolved in sour water collected from CDU, NHT and RFCC Unit
- ◆ Surge drum + a single stripping column
- ◆ Sour gases: **To SRU**
- ◆ Stripped water: **To ETP/CDU Desalter**

Amine Regeneration Unit (ARU)

- ◆ Duty: Skim hydrocarbon and strip sour gas (H_2S) from rich amine stream of RFCC Unit
- ◆ Feed surge drum + a regeneration column
- ◆ Skimmed oil: To Light slops
- ◆ Sour gases: To SRU
- ◆ Stripped lean amine: To H_2S absorber on RFCC

Spent Caustic Neutralization Unit (CNU)

- ◆ Capacity: 1.5 m³/h mixed caustic stream
- ◆ Licensed by: **MERICHEM**
- ◆ Duty: Neutralize and remove phenolic and naphthenic oils from various spent caustic streams (KTU, LTU, NTU caustic; ETP Water; NHT alkaline water)
- ◆ Technology: **FIBER-FILM Contactor**

Spent Caustic Neutralisation Unit (CNU)

- ◆ Caustic Deep Neutralization:
 - ✓ Neutralize by sulphuric acid 96% and remove acid gases, naphthenic, phenolic acids from the brine
- ◆ Neutralization and Phenol Extraction:
 - ✓ Neutralize to pH=7 and extract phenol from acidic brine by solvent (Kerosene)
- ◆ Treating reagents: H_2SO_4 96%, NaOH 5⁰Be,
- ◆ Neutralized brine: To ETP
- ◆ Off-gas: To SRU
- ◆ Acid Oils/Kerosene: To Fuel Oil Blending

Propylene Recovery Unit (PRU)

- ◆ Capacity: **21.000 BPSD**
- ◆ Duty: Separate and purify propylene from the mixed C₃/C₄ stream of LTU to polymer grade (99.6 wt%) specification
- ◆ Product stream:
 - Propylene: **To Propylene Tankage/PP Plant**
 - C₃/C₄: **To LPG Blending**

Propylene Recovery Unit (PRU)

◆ System:

- C₃/C₄ Splitter: Remove C₄'s from LPG
- Propane/propylene splitting facility:
 - De-ethaniser: Release product lighter than propylene
 - Propane/Propylene splitting column
- Propylene purification:
 - Carbonyl sulfide removal
 - Arsenic, phosphorous and antimony removal

Sulfur Recovery Unit (SRU)

- ◆ **Licensed unit**
- ◆ Capacity:
 - Sweet case: 3 tons/day
 - Sour case: 36 tons/day
- ◆ Duty: Recover Sulfur in Refinery off-gas to meet environment protection requirements (SO₂ concentration)
- ◆ Product: Sulfur Powder

Polypropylene (PP) Plant

- ◆ **Licensed unit**
- ◆ **Capacity: 150,000 tons PP/annum**
- ◆ **Duty: Produce PP from Propylene product of the Refinery by polymerization process**
- ◆ **Product: Unpainted heat and light stabilized Polypropylene pellets**
- ◆ **Detailed Feasibility Study (DFS) completion**



Water System

- ◆ Duty: Produce and distribute various grade of water to users within Refinery and Product Tank Farm (PTF) as follows:
 - Service water to users at Refinery and PTF
 - Make-up supply to freshwater cooling system
 - Make-up supply to Refinery potable water system
 - Make-up supply to dematerialized water system
 - Make-up supply to Refinery fire water system



Steam and Condensate

Provides:

- HP, MP, LP Steam to and subsequent distribution within Refinery
- Collection, storage and treatment of Refinery steam condensate for reuse as HP & MP boiler feedwater (BFW) in Process Steam Generators
- Collection, storage and treatment of Power Generation Plant steam condensate for reuse as HHP BFW in Power Generation Plant



Steam and Condensate



- ◆ Comprise of:
 - Steam producing equipment
 - Distribution Pipework
 - HP to MP and MP to LP letdown stations
 - Condensate collection and treatment facilities
 - Dearators
 - Associated chemical dosing package



Cooling Water

- ◆ Duty: Supply cooling water to all users in process and utility units (except the condensers in Power Station)
- ◆ A closed fresh water system, cooled by once-through sea water



Cooling Water

- ◆ Comprise of:
 - Cooling Water Circulation Pumps
 - Plate Heat Exchanger
 - Expansion Tank
 - Expansion Tank Oil Skimmer
 - Chemical Dosing Package



Sea Water Intake

Provides:

- Seawater to Power Station for once-through cooling in Vacuum Condensers
- Seawater to seawater/freshwater exchanger for cooling the closed loop cooling water system



Sea Water Intake



- ◆ Consists of:
 - Seawater Intake box (located offshore)
 - Seawater Intake Basin Inlet Line
 - Seawater Intake Basin (located onshore)
 - Seawater circulation pumps
 - Hypochlorite dosing
 - Discharge facilities
- ◆ Hypochlorite for seawater chlorination is generated on site by electrolysis of seawater



Plant and Instrument Air

- ◆ Duty: Provides Plant and Instrument Air for demand of Refinery
- ◆ System:
 - 3 Air Compressors
 - Wet Air Receivers: Remove condensed water
 - 2 refrigeration-type dryers
 - 2 Instrument Air Receivers



Nitrogen System

◆ Provides:

- Gaseous nitrogen to process users in normal operation
- Liquid nitrogen for storage and subsequent vaporisation to meet peak loads and startup demands
- Dedicated liquid nitrogen for storage and subsequent vaporisation for use in CCR Regeneration Section
- Independent high pressure system for leak testing of process equipment/pipelines



Nitrogen System



- ◆ Comprises of:
 - Nitrogen Generation Package
 - Liquid Nitrogen Storage
 - Vaporisation Package
- ◆ Method of generation:
 - Cryogenic Air Separation
- ◆ Nitrogen purity: 96% volume



Fuel Gas

- ◆ Duty: Provide Fuel Gas to process unit fired heaters and HHP Boilers at Power Station
- ◆ Major users of fuel gas:
 - CDU charge heater
 - RFCC process heaters
 - NHT charge heater
 - CCR process heaters
 - Power Station Boilers

Fuel Gas

- ◆ Other users:
 - Refinery Flare System
 - Product Tankage (Flare system, steam regenerators)
- ◆ Comprises of:
 - Fuel Gas Mix Drums
 - Vaporiser Package
 - Vaporise LPG/Propylene for use at Startup, disposal of LPG/Propylene off-spec., low FG pressure or emergency event
 - Fuel Gas collection/distribution pipework



Refinery Fuel Oil



- ◆ Duty: Supply Fuel Oil to all consumers within Refinery
- ◆ Comprises of:
 - 2 Refinery Fuel Oil Storage Tanks
 - Fuel Oil Pumps
 - Fuel Oil Heater
 - Supply and return pipework



Refinery Fuel Oil



- ◆ Source of Refinery Fuel Oil:
 - In normal operation: Decant Oil (DCO) from RFCC
 - For Refinery Startup: Imported via SPM
 - Outages of RFCC: Heavy Gas Oil (HGO) and/or CDU residue from CDU



Caustic Supply

- ◆ Duty: Make up and provide caustic (NaOH) solution to all consumers within Refinery
- ◆ Comprises of:
 - Dissolving Sump: dilutes solid caustic pellets
 - Storage Tanks
 - Pumping Facilities

Caustic Supply

- ◆ Concentrations of NaOH solution are made up, stored and distributed on site:
 - 50⁰ Be (49.5 wt%)
 - Made up by dissolving solid caustic in demin. water
 - 20⁰ Be (14.4 wt%)
 - Made up by diluting 50⁰ Be caustic in demin. water
 - 5⁰ Be (3.4 wt%)
 - Made up by diluting 50⁰ Be caustic in demin. water



Power Generation & Distribution

- ◆ Provide:
 - Electrical Power to Refinery and all associated facilities
 - Steam and condensate to Refinery
- ◆ 4 × 15 MW Steam Turbine Turbo-Generators
- ◆ Ability to import/export power from/to EVN grid

Refinery Tankage

- ◆ Duty: Stores and handles the intermediates and finished products of the Refinery:
 - 1 Off-spec Propylene Sphere
 - 1 RFCC Feed Tank
 - 2 NHT Feed Tanks
 - 1 Off-spec RFCC Naphtha Tank
 - 1 Reformate Tank
 - 1 Light Naphtha Tank
 - 2 Mix C₄'s Spheres
 - 1 HGO Tank
 - 2 LCO Tanks



Product Blending



- ◆ Consists of a number of separate systems and associated components for blending the final products of Refinery:
 - 92 RON Mogas
 - 83 RON Mogas
 - Auto Diesel
 - Industrial Diesel
 - Fuel Oil

Flushing Oil

- ◆ Unit number: 055
- ◆ Provides:
 - Flushing Oil for process units and Offsite pipework
 - Contains catalyst fines
 - Pour point is higher than minimum daily ambient temp.
 - Flushing Oil for SPM loop
- ◆ Consists of:
 - Facilities for flushing process units
 - Separated facilities for flushing SPM loop



Flushing Oil

- ◆ Source of Flushing Oil:
 - For Process units and Offsite pipework:
 - LCO from LCO Intermediate Storage Tank
 - For SPM loop:
 - LGO from SPM Flushing Oil Tank as a slip stream from CDU rundown
- ◆ SPM loop is flushed immediately before and after each transfer operation



Slops

- ◆ Duty: Collects, Stores light and heavy slops from Refinery process units and Offsite areas for subsequent reprocessing in CDU or RFCC
- ◆ Oily Water: To Refinery ETP for further treatment
- ◆ Alternative disposal route for heavy slops: Refinery Fuel Oil System



Flare System

- ◆ Consists of:
 - Refinery Flare System
 - Product Tank Farm Flare System
- ◆ Each Flare System comprises of:
 - Main Flare Stack
 - Sour Gas Flare Riser (handle all discharges containing H₂S at levels higher than 10% vol.)



Effluent Treatment Plant (ETP)

- ◆ Duty: Treat effluent streams to meet environment protection requirements
- ◆ Consists of:
 - Refinery ETP
 - Primary, secondary and tertiary treatment facilities to remove oils, solids and organics
 - Product Tankage ETP
 - Primary treatment for removing oil and solids



Effluent Treatment Plant (ETP)

- ◆ “Products” stream:
 - Treated effluent: discharged to the sea
 - Recovered slop oil: pumped to Refinery Heavy Slops tank for re-processing
 - Digested biological sludge: Buried in Dedicated Area
 - De-watered, de-oiled refinery sludge: To other facilities for special treatment



Fire Water System

- ◆ Duty: Supply water for firefighting
- ◆ Comprises of 2 separate firewater systems:
 - Refinery and nearby facilities
 - Product Tank Farm, Truck Loading and Jetty Topsides
 - Firewater was taken from the sea at Jetty

BỘ LAO ĐỘNG - THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI

TỔNG CỤC DẠY NGHỀ

Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)

Logo

Giáo trình

**Mô đun: THỰC TẬP VẬN HÀNH TRÊN HỆ
THỐNG MÔ PHÒNG**

Mã số: HD O

Nghề: VẬN HÀNH THIẾT BỊ HÓA DẦU

Trình độ: lành nghề



Hà Nội - 2004

Tuyên bố bản quyền:

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình

Cho nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo.

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan nghênh các thông tin giúp cho việc tu sửa và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp

Tiểu ban Phát triển Chương trình Học liệu

.....
.....
.....
.....

Mã tài liệu:.....

Mã quốc tế ISBN:.....

LỜI TỰA

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Tài liệu này được thiết kế theo từng mô đun/môn học thuộc hệ thống mô đun/môn học của một chương trình, để đào tạo hoàn chỉnh nghề vận hành thiết bị chế biến dầu khí ở cấp trình độ lành nghề và được dùng làm Giáo trình cho học viên trong các khoá đào tạo, cũng có thể được sử dụng cho đào tạo ngắn hạn hoặc cho các công nhân kỹ thuật, các nhà quản lý và người sử dụng nhân lực tham khảo.

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành giáo trình chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà Nội, ngày tháng.... năm....

Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC	4
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun	6
Mục tiêu của mô đun	6
Mục tiêu thực hiện của mô đun	6
Nội dung chính của mô đun	7
CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN	9
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	9
BÀI 1 KHÁI NIỆM HỆ THỐNG MÔ PHÒNG.....	10
1.1. Ý NGHĨA CỦA HỆ THỐNG MÔ PHÒNG	10
1.2. SƠ ĐỒ HỆ THỐNG MÔ PHÒNG	12
1.3. CÁC MÔ HÌNH MÔ PHÒNG.....	15
BÀI 2 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ CHỨNG CẤT DẦU THÔ Ở ÁP SUẤT THƯỜNG (CDU)	17
2.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	18
2.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ LÝ	21
2.3. DỪNG PHÂN XỬ LÝ.....	25
BÀI 3 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ CRACKING XÚC TÁC CẶN.....	32
3.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CỦA MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	32
3.2. CÁC BƯỚC KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ LÝ	36
3.3. DỪNG PHÂN XỬ LÝ.....	40
BÀI 4 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ REFORMING TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC (CCR)	50
4.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	50
4.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ LÝ	52
4.3. DỪNG PHÂN XỬ LÝ.....	56
BÀI 5 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ XỬ LÝ NAPHTHA BẰNG HYDRO (NHT) ..	61
5.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	61
5.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ LÝ	65
5.3. DỪNG PHÂN XỬ LÝ.....	67
BÀI 6 VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ ĐỒNG PHÂN HÓA NAPHTHA NHẸ (ISOMER)	77
6.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	78
6.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ LÝ	79

6.3. DỪNG PHÂN XỬỞNG.....	81
BÀI 7 VẬN HÀNH PHÂN XỬỞNG XỬ LÝ GO BẰNG HYDRO (GO-HTU)	88
7.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	89
7.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬỞNG	92
7.3. DỪNG PHÂN XỬỞNG.....	95
BÀI 8 VẬN HÀNH PHÂN XỬỞNG THU HỒI PROPYLENE (PRU)	104
8.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG	104
8.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬỞNG	106
8.3. DỪNG PHÂN XỬỞNG.....	107
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN	114
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	115

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Các nhà máy lọc hóa dầu hiện nay đều được thiết kế để có thể thực hiện quá trình điều khiển máy móc thiết bị được thực hiện từ phòng điều khiển trung tâm nhờ hệ thống điều khiển tự động. Nhân viên vận hành theo dõi hoạt động máy móc thiết bị và điều khiển hoạt động toàn bộ nhà máy từ bàn điều khiển ở phòng điều khiển trung tâm. Để giúp học viên hình thành kỹ năng điều khiển, làm quen với máy móc thiết bị để rút ngắn thời gian thực tập trực tiếp tại các cơ sở sản xuất người ta xây dựng một hệ thống mô phỏng (simulation) hệ thống điều khiển máy móc thiết bị từ bàn điều khiển như trong thực tế.

Với phương thức đào tạo này cho phép đơn giản được chương trình, giảm được thời gian thực tập thực tế, giảm chi phí đào tạo nhưng vẫn thu được hiệu quả cao.

Mục tiêu của mô đun

Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức, kỹ năng về vận hành các quá trình công nghệ cơ bản trong công nghiệp chế biến dầu khí. Học xong mô đun này học viên phải có đủ năng lực:

- Mô tả được nguyên lý chung của hệ thống mô phỏng, các thiết bị chính, chức năng, nhiệm vụ của các thiết bị;
- Mô tả được đặc tính của một số phân xưởng, loại thiết bị khác nhau trong công nghệ lọc hóa dầu;
- Làm quen với vận hành nhà máy lọc hóa dầu hiện đại từ phòng điều khiển thông qua hệ thống điều khiển phân tán (DCS), bao gồm các nhiệm vụ khởi động (Start-up), vận hành bình thường (Normal Operation), dừng phân xưởng theo kế hoạch và dừng khẩn cấp (Emergency Shutdown);
- Rút ngắn được thời gian thực tập ở nhà máy hoặc Pilot;
- Mô tả và thực hiện được quy trình cơ bản về khởi động, dừng khẩn cấp phân xưởng, thiết bị (từ phòng điều khiển trung tâm) thông qua hệ thống điều khiển phân tán (DCS) và hệ thống dừng khẩn cấp (ESD);
- Mô tả được sơ đồ đường ống, thiết bị đo lường (P&ID's) của một số phân xưởng công nghệ chính trong công nghệ lọc hóa dầu.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

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

- Khởi động được các phân xưởng chính trong công nghệ chế biến dầu khí (trên thiết bị mô phỏng):
 - + Phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường (CDU)
 - + Phân xưởng Cracking xúc tác cặn (RFCC)
 - + Phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR)
 - + Phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT)
 - + Phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER)
 - + Phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU)
 - + Phân xưởng thu hồi Propylene (PRU)
- Xử lý được một số sự cố thường xảy ra trong quá trình vận hành các phân xưởng nói trên;
- Dùng khăn cấp các phân xưởng theo từng tình huống cụ thể;
- Mô tả được khái quát quá trình điều khiển nhà máy lọc hóa dầu hiện đại từ phòng điều khiển trung tâm.

Nội dung chính của mô đun

Bài 1 Khái niệm hệ thống mô phỏng

Bài 2 Vận hành phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường (CDU)

Bài 3 Vận hành phân xưởng Cracking xúc tác cặn (RFCC)

Bài 4 Vận hành phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR)

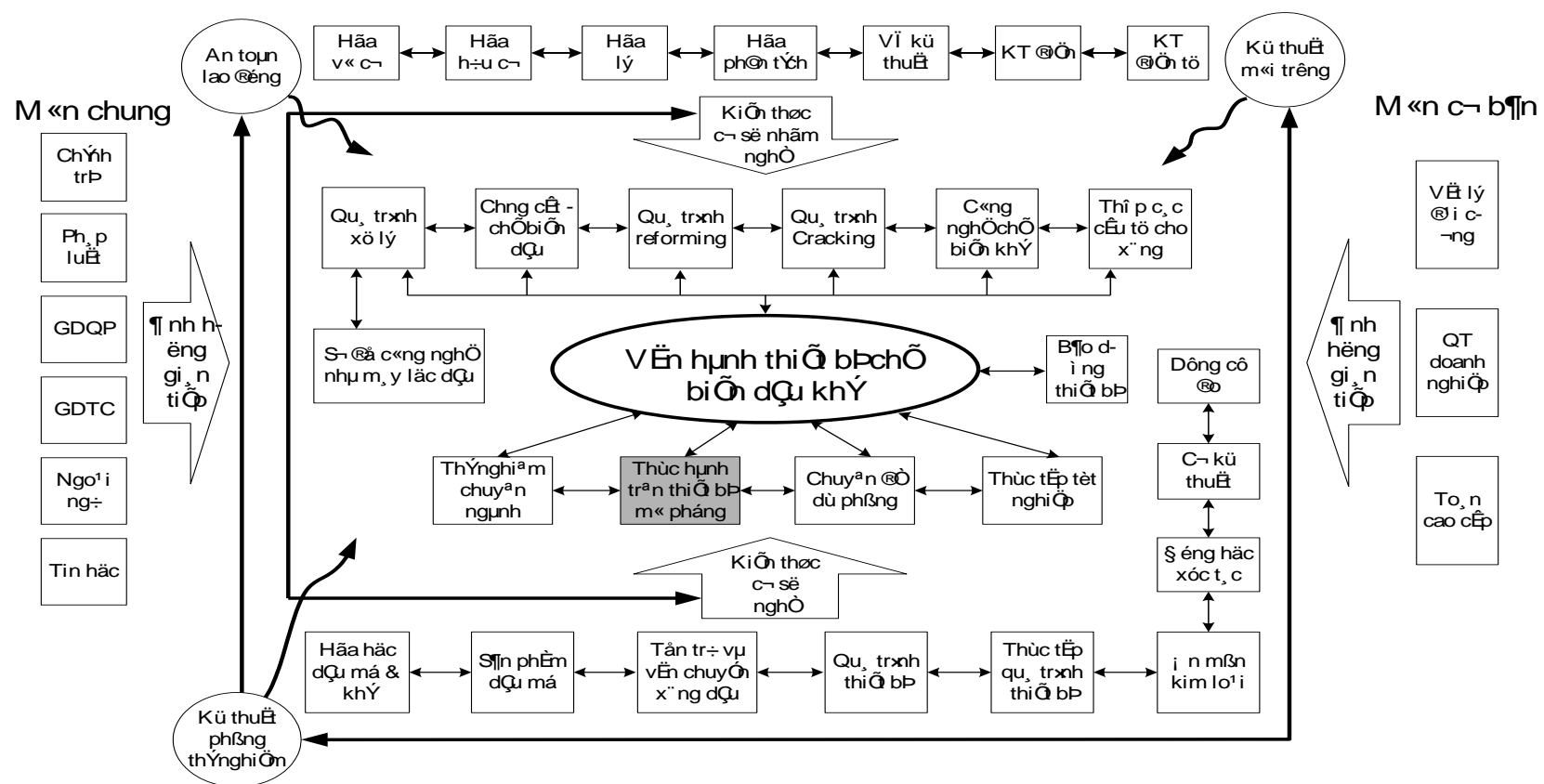
Bài 5 Vận hành phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT)

Bài 6 Vận hành phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER)

Bài 7 Vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU)

Bài 8 Vận hành phân xưởng thu hồi Propylene (PRU)

Sơ đồ quan hệ theo trình tự học nghề



Ghi chú:

Thực tập vận hành trên hệ thống mô phỏng là mô đun cơ sở của ngành hóa dầu. Mọi học viên phải học và đạt kết quả chấp nhận được đối với các bài kiểm tra đánh giá và thi kết thúc như đã đặt ra trong chương trình đào tạo.

Những học viên qua kiểm tra và thi mà không đạt phải thu xếp cho học lại những phần chưa đạt ngay và phải đạt điểm chuẩn mới được phép học tiếp các mô đun/ môn học tiếp theo. Học viên, khi chuyển trường, chuyển ngành, nếu đã học ở một cơ sở đào tạo khác rồi thì phải xuất trình giấy chứng nhận; Trong một số trường hợp có thể vẫn phải qua sát hạch lại.

CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

- 1: Nghe giáo viên giới thiệu về hệ thống mô phỏng
- 2: Thực tập vận hành các phân xưởng chính trong công nghiệp lọc hoá dầu như: chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, Cracking xúc tác cặn (RFCC), Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), xử lý Naphtha bằng hydro (NHT), đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER), xử lý GO bằng hydro (GO-HTU), thu hồi Propylene (PRU).
- 3: Tự nghiên cứu tài liệu theo chủ đề hướng dẫn của giáo viên.
- 4: Thăm quan, thực tập tại phòng điều khiển trung tâm nhà máy lọc hoá dầu hoặc pilot .

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức

- Mô tả được nguyên lý, cấu hình hệ thống mô phỏng quá trình điều khiển nhà máy từ bàn điều khiển;
- Khởi động được phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển;
- Khởi động được phân xưởng Cracking xúc tác cặn (RFCC);
- Khởi động được phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR);
- Khởi động được phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT);
- Khởi động được phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER);
- Khởi động được phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU);
- Khởi động được phân xưởng thu hồi Propylene (PRU).

Về kỹ năng

- Sử dụng thông thạo chức năng bàn điều khiển.
- Thao tác khởi động các phân xưởng đúng các bước yêu cầu;
- Xử lý được các tình huống sự cố thông thường trong quá trình vận hành.
- Điều khiển được các quá trình công nghệ chủ yếu trong chế biến dầu khí.

Về thái độ

- Tham gia đầy đủ các buổi giảng của giáo viên.
- Tích cực nghiên cứu, tìm hiểu các tài liệu liên quan đến các phân xưởng công nghệ để hỗ trợ cho việc vận hành.
- Chấp hành đúng quy định an toàn trong phòng thực hành và tham quan các cơ sở sản xuất.

BÀI 1. KHÁI NIỆM HỆ THỐNG MÔ PHÒNG

Mã bài: HD O1

Giới thiệu

Ngày nay, sự phát triển của kỹ thuật điều khiển đã làm thay đổi cơ bản yêu cầu kỹ năng của nhân viên vận hành theo quan niệm truyền thống, đặc biệt là trong lĩnh vực chế biến dầu khí. Nhân viên vận hành, điều khiển máy móc, thiết bị từ một trung tâm điều khiển mà không cần trực tiếp thao tác trên mặt bằng. Việc đào tạo kỹ năng của nhân viên vận hành trải qua nhiều bước, trong đó giai đoạn thực tập tại trung tâm điều khiển có một vai trò quan trọng. Tuy nhiên, nếu học viên thực tập ngay trên các bàn điều khiển thực khi chưa có hiểu biết đầy đủ về hệ thống điều khiển sẽ gây nhiều khó khăn cho việc vận hành và nguy cơ xảy ra rủi ro do thao tác của học viên. Để giải quyết vấn đề này, người ta xây dựng một hệ thống mô phỏng quá trình hoạt động, vận hành nhà máy từ bàn điều khiển để học viên thực tập, làm quen với công tác vận hành. Thông qua học tập trên hệ thống mô phỏng để hình thành các kỹ năng vận hành cho học viên trước khi thực tập tại cơ sở sản xuất. Nhờ hệ thống mô phỏng giúp cho học viên rút ngắn được thời gian thực hành thực tế nhưng vẫn đảm bảo hiệu quả đào tạo cao.

Mục tiêu thực hiện

- Mô tả được nguyên lý hoạt động của hệ thống mô phỏng.
- Mô tả được chức năng, nhiệm vụ của các thiết bị trong hệ thống mô phỏng
- Mô tả và thao tác thành thạo các chức năng của bàn điều khiển,
- Trình bày được các yêu cầu trong vận hành hệ thống mô phỏng.

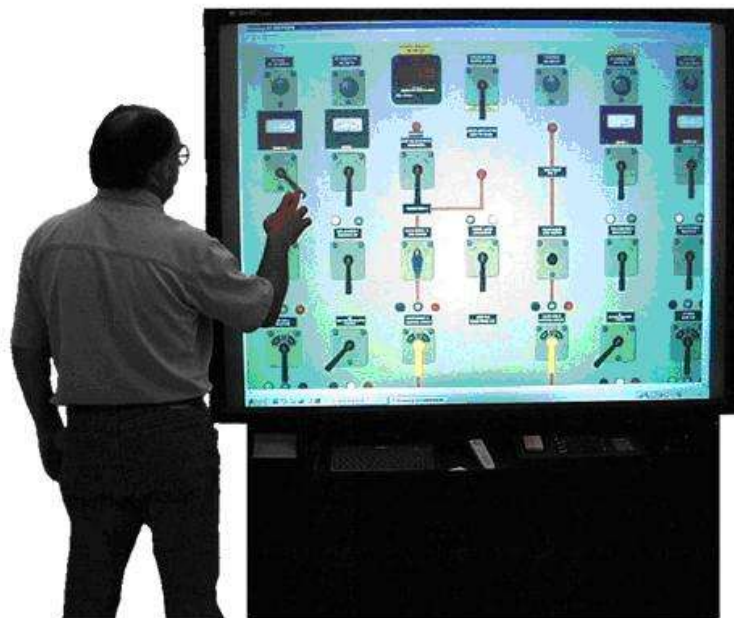
Nội dung chính

- Nguyên tắc hoạt động của hệ thống mô phỏng
- Sơ đồ hệ thống, chức năng của các máy móc, thiết bị trong sơ đồ.
- Các mô hình, phần mềm ứng dụng trong hệ thống.

1.1. Ý NGHĨA CỦA HỆ THỐNG MÔ PHÒNG

Để đào tạo kỹ năng vận hành thiết bị trong công nghiệp chế biến dầu khí cần phải trải qua giai đoạn thực tập thực tế trên bàn điều khiển của phòng điều khiển trung tâm. Tuy nhiên, việc thực tập sẽ gặp nhiều khó khăn và có thể gây ra sự cố nếu như học viên chưa có kiến thức về việc điều khiển máy móc từ bàn điều khiển hoặc lần đầu tiếp xúc với hệ thống. Mặt khác, việc tham gia của học viên thực tập trong phòng điều khiển trung tâm ít nhiều ảnh

hưởng đến hoạt động của nhân viên vận hành, vì vậy, thời gian thực tập cần phải được rút ngắn càng tốt. Tuy nhiên, việc rút ngắn thời gian thực tập không có nghĩa là cho phép giảm chất lượng đào tạo. Để giảm bớt thời gian thực tập thực tế, giúp học viên có những kỹ năng nhất định trước khi thực tập vận hành, người ta xây dựng một hệ thống mô phỏng quá trình vận hành, hoạt động của nhà máy từ bàn điều khiển. Mô hình này về hình thức bên ngoài và đáp ứng giống như bàn điều khiển thực tế, nhờ vậy, học viên không gặp phải khó khăn khi thực tập vận hành trên thiết bị thực.



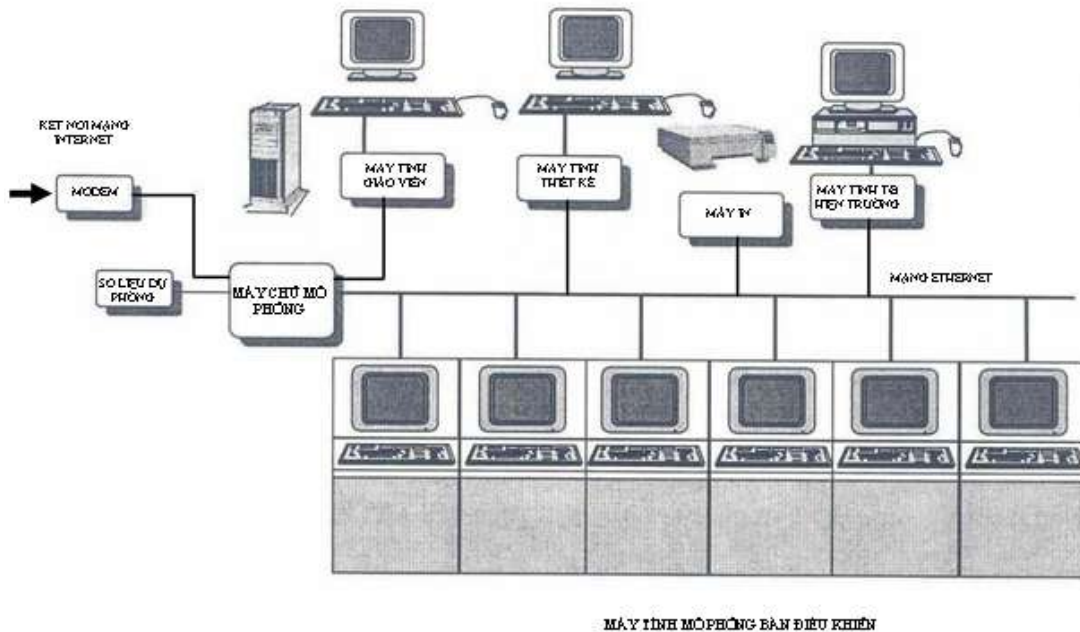
Hình H.1-1. Màn hình mô phỏng các thiết bị hiện trường

Hệ thống mô phỏng này có thể trực tuyến (đối với phòng mô phỏng của nhà máy hoặc hệ thống pilot) hoặc mô phỏng tín hiệu hoàn toàn nhờ phần mềm. Đa phần các cơ sở đào tạo đều sử dụng hệ thống mô phỏng bằng máy tính, ngoại trừ các cơ sở đào tạo của nhà máy cho phép đào tạo trực tuyến.

Nhờ có hệ thống mô phỏng này, học viên thực tập vận hành đơn lẻ từng phân xưởng cho đến khi thành thạo sau đó sẽ tham gia thực tập thực tế tại các cơ sở sản xuất nếu điều kiện cho phép. Qua quá trình thực tập trên hệ thống mô phỏng học viên xây dựng cho mình kỹ năng vận hành các phân xưởng chính trong công nghiệp chế biến dầu khí. Các kỹ năng chính bao gồm: Sử dụng thành thạo chức năng của các bàn phím điều khiển, các bước vận hành từng phân xưởng, giải quyết các sự cố xảy ra, thông thạo các màn hình, đường đặc tuyến phục vụ cho quá trình điều khiển các quá trình.

Hệ thống mô phỏng vận hành giúp cho học viên làm quen, phối hợp nhịp nhàng giữa nhân viên vận hành trong phòng điều khiển trung tâm và nhân

viên vận hành ngoài hiện trường. Hệ thống mô phỏng quá trình vận hành không chỉ xây dựng kỹ năng cho nhân viên vận hành ở phòng điều khiển trung tâm mà còn xây dựng kỹ năng vận hành cho nhân viên vận hành ngoài hiện trường. Học viên có thể nhận biết được các thiết bị hiện trường, phương thức vận hành thông qua hình ảnh hiển thị trên màn hình của máy tính hiện trường (xem hình H.1-1).



Hình H.1-2. Sơ đồ hệ thống mô phỏng đào tạo vận hành

1.2. SƠ ĐỒ HỆ THỐNG MÔ PHỎNG

1.2.1. Sơ đồ hệ thống mô phỏng

Để thực hiện được chức năng đào tạo học viên vận hành từ phòng điều khiển trung tâm trong các nhà máy chế biến dầu khí, sơ đồ hệ thống mô phỏng vận hành nhà máy chế biến dầu khí có cấu hình như hình H.1-2. Theo sơ đồ này, hệ thống mô phỏng vận hành bao gồm một máy tính chủ, một máy tính phục vụ cho công tác giám sát, quản lý quá trình học tập, kiểm tra và ra nhiệm vụ cho học viên của giáo viên hướng dẫn, một máy tính thực hiện chức năng của nhân viên vận hành ngoài hiện trường (Field operator), máy tính dành cho thiết kế các mô hình mới và các máy tính mô phỏng bàn điều khiển dành cho học viên thực tập.

Ngoài các thiết bị chính nêu trên trong hệ thống còn trang bị các thiết bị ngoại vi như máy in, modem kết nối với mạng internet,....

1.2.2. Chức năng của các thành phần

Chức năng của các bộ phận trong hệ thống mô phỏng vận hành được trình bày trong các mục dưới đây.

1.2.2.1. Máy tính chủ

Có chức năng thực hiện các chương trình cài đặt sẵn giúp hệ thống mạng vận hành theo đúng chức năng thiết kế. Các mô hình vận hành được cài đặt và thực hiện nhờ máy tính chủ. Máy tính chủ thực hiện chức năng vừa là máy chủ của mạng đồng thời là máy chạy các phần mềm mô phỏng.

1.2.2.2. Máy tính giáo viên hướng dẫn

Ngoài máy tính chủ, máy tính của giáo viên hướng dẫn có vị trí quan trọng trong quá trình đào tạo học viên. Các chức năng chính của máy tính giáo viên hướng dẫn bao gồm:

- Hiện thị giao diện hoạt động giữa hệ thống và học viên: Các chế độ hiện thị đảm bảo dễ dàng cho quá trình sử dụng giảm tối đa thao tác bàn phím;
- Cho phép giáo viên lựa chọn mô hình vận hành cho học viên;
- Cho phép lựa chọn chế độ hoạt động của mỗi mô hình: Máy tính giáo viên hướng dẫn cho phép ra các lệnh:
 - + Khởi động mô hình
 - + Tạm ngừng/khôi phục lại trạng thái.

Lệnh khởi động: cho phép giáo viên khởi động mô hình đào tạo đã lựa chọn và ra các điều kiện vận hành ban đầu. Lệnh tạm dừng/khôi phục lại: cho phép giáo viên hướng dẫn dừng chế độ hoạt động tại thời điểm ra lệnh và sau đó có thể khôi phục lại chế độ hoạt động của mô hình từ thời điểm tạm dừng.

Ra đề bài cho học viên: Giáo viên có thể xác định các điều kiện mô phỏng ban đầu cho ít nhất 20 trường hợp trước khi đưa tới các máy thực hành của học viên.

Cho phép biến đổi thời gian mô phỏng so với thời gian thực: Để phục vụ cho các yêu cầu về đào tạo, cho phép biến đổi thời gian mô phỏng nhanh hơn hay chậm hơn so với thời gian thực. Vì nhiều mô hình đòi hỏi mất rất nhiều thời gian nếu như áp dụng thời gian thực, do đó nhờ chức năng này cho phép đẩy nhanh quá trình thực hành hay kéo dài thời gian tùy theo mục đích cụ thể.

Đặt chế độ điều khiển từ xa cho các thiết bị hiện trường (điều khiển các thiết bị hiện trường được thực hiện ở máy tính điều khiển thiết bị hiện trường). Giáo viên có thể thay đổi trạng thái của một số thiết bị hiện trường.

Đặt trước một số sự cố thiết bị: Đây là việc làm cần thiết trong đào tạo nhân viên vận hành để học viên quen với giải quyết các sự cố xảy ra trong thực tế.

Thay đổi các thông số đầu vào chương trình mô phỏng: Hệ thống cho phép thay đổi một số thông số mô phỏng do giáo viên hướng dẫn quyết định tại thời điểm bắt đầu chạy chương trình. Các thông số này đã được lập trình sẵn và cài đặt trong hệ thống. Các thông số giáo viên hướng dẫn có thể thay đổi như:

- Nhiệt trị của nhiên liệu,
- Hệ số đóng cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt;
- Các điều kiện biên: nhiệt độ, áp suất, lưu lượng;
- Thay đổi thành phần nguyên liệu.

Theo dõi các thông số công nghệ: Hệ thống cho phép giáo viên hướng dẫn xác định các thông số công nghệ (các biến) có thể được theo dõi trong quá trình thực hiện tại thời điểm bắt đầu chạy mô hình đào tạo.

Hiển thị lại màn hình và ghi các sự kiện: Chức năng này cho phép giáo viên hướng dẫn xem lại toàn bộ điều kiện công nghệ đã xảy ra bao gồm cả các thao tác của giáo viên và học viên hiển thị trên màn hình.

1.2.2.3. Máy tính phụ trách vận hành thiết bị hiện trường

Máy tính này có chức năng mô phỏng hoạt động của nhân viên vận hành ngoài hiện trường. Yêu cầu này xuất phát từ thực tế vận hành các nhà máy lọc hóa dầu là một số máy móc thiết bị vì lý do an toàn không được điều khiển tự động mà phải có tác động trực tiếp của nhân viên vận hành (như các van đường by-pass thiết bị trao đổi nhiệt, các van by-pass van điều khiển tự động, các van chặn, khởi động/ngắt các bơm phụ,...).

Trên màn hình máy tính này sẽ mô phỏng lại các thiết bị hiện trường. Trong thực tế, vận hành các thiết bị này dựa trên yêu cầu của các nhân vận hành tại phòng điều khiển trung tâm yêu cầu nhân viên vận hành hiện trường thực hiện. Học viên thực tập trên máy tính này sẽ đóng vai trò của nhân viên vận hành ngoài hiện trường. Thao tác vận hành thực hiện theo yêu cầu của học viên thực hành tại máy tính mô phỏng bàn điều khiển trung tâm.



Hình H.1-3. Hình ảnh hệ thống mô phỏng vận hành

1.2.2.4. Máy tính mô phỏng bàn điều khiển cho học viên

Học viên thực tập vận hành nhà máy từ phòng điều khiển trung tâm sẽ thực tập trên các máy tính mô phỏng này. Giáo viên hướng dẫn sẽ giao cho mỗi học viên (hoặc một nhóm học viên) thực tập vận hành một phân xưởng (được mô phỏng bằng một chương trình). Trên màn hình của máy tính này sẽ hiển thị các chức năng như bàn điều khiển trung tâm trong thực tế, học viên thực tập vận hành từ bàn điều khiển này. Các chương trình cài đặt trong hệ thống sẽ đáp ứng lại các thao tác của học viên như vận hành một phân xưởng trong thực tế. Các máy tính mô phỏng bàn điều khiển được mô tả và minh họa trong hình H.1-3 và H.1-4.

1.2.2.5. Các thiết bị phụ

Ngoài các thiết bị chính của hệ thống nêu trên hệ thống mô phỏng còn trang bị các thiết bị ngoại vi như máy in, hệ thống lưu trữ số liệu dự phòng, modem kết nối với mạng internet, hệ thống cáp mạng để nối các máy tính.



Hình H.1-4. Hình ảnh hệ thống bàn điều khiển mô phỏng cho học viên

1.3. CÁC MÔ HÌNH MÔ PHỎNG

Để đáp ứng được yêu cầu công việc trong thực tế, học viên cần phải được trang bị tương đối đa dạng kiến thức và kỹ năng vận hành các phân xưởng công nghệ sử dụng phổ biến trong chế biến dầu khí. Trong khuôn khổ của chương trình này sẽ đề cập đến các phân xưởng được sử dụng rộng rãi nhất, các công nghệ tương tự không đề cập để tiết kiệm thời gian và đầu tư hệ thống. Ngoài ra, số lượng các mô hình đưa ra trong chương trình có tính đến khả năng đầu tư trang thiết bị của một cơ sở đào tạo phù hợp với thực tiễn Việt nam.

Các quá trình công nghệ cơ bản, các phân xưởng và các thiết bị sử dụng trong chế biến dầu khí bao gồm: phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp khí quyển (CDU), phân xưởng Cracking xúc tác cặn (RFCC), phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), phân xưởng xử lý Naphtha bằng

hydro (NHT), phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER), phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU), phân xưởng thu hồi Propylene (PRU), nhà máy chế biến khí, các phân xưởng xử lý LPG, Kerosene, trung hòa kiềm, polypropylene và các thiết bị quan trọng trong nhà máy như lò đốt, máy nén khí,...

Trong khuôn khổ của bài học này chỉ giới thiệu một số mô hình mô phỏng điển hình trong công nghiệp lọc hóa dầu bao gồm:

- Mô hình vận hành phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển;
- Mô hình vận hành phân xưởng Cracking xúc tác cặn (RFCC),
- Mô hình vận hành phân xưởng Reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR),
- Mô hình vận hành phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro (NHT),
- Mô hình vận hành phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ (ISOMER),
- Mô hình vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro (GO-HTU),
- Mô hình vận hành phân xưởng thu hồi Propylene (PRU),

Đặc điểm cụ thể của các mô hình này, các bước thực hành cụ thể được trình bày trong các bài học tiếp theo của chương trình.

BÀI 2. VẬN HÀNH PHÂN XỬƠNG CHỨNG CẮT DẦU THÔ Ở ÁP SUẤT THƯỜNG (CDU)

Mã bài: HD O2

Giới thiệu

Phân xửƠNG chứng cắt dầu thô có ý nghĩa quan trọng đối với nhà máy lọc, hoá dầu, trạng thái hoạt động của phân xửƠNG có ảnh hưởng lớn tới hoạt động của nhà máy. Vì vậy, đào tạo kỹ năng vận hành phân xửƠNG này có tầm quan trọng đối với học viên. Qua quá trình học tập giúp cho học viên nắm được các kỹ năng cơ bản từ khởi động, dừng phân xửƠNG bình thường cho tới dừng khẩn cấp phân xửƠNG và xử lý được một số sự cố thường gặp trong vận hành. Sau quá trình đào tạo này sẽ giúp học viên giảm bớt được các lỗi thao tác trong vận hành, xử lý được các tình huống có thể xảy ra trong thực tế. Mô hình mô phỏng hoạt động của phân xửƠNG chứng cắt dầu thô giới thiệu trong giáo trình là mô hình điển hình, trong thực tế có thể có những khác biệt nhất định nhưng không ảnh hưởng đến khả năng thao tác, vận hành của học viên. Những sự khác biệt này sẽ được đào tạo bổ sung trong quá trình làm việc.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửƠNG;
2. Khởi động thành công phân xửƠNG;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xửƠNG theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xửƠNG trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửƠNG chứng cắt dầu thô;
- Các bước khởi động phân xửƠNG chứng cắt dầu thô;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xửƠNG chứng cắt dầu thô;
- Các bước dừng phân xửƠNG bình thường;
- Các bước dừng phân xửƠNG trong trường hợp khẩn cấp.

2.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG

2.1.1. Giới thiệu

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (CDU), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng chưng cất sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình chưng cất dầu thô ở áp suất thường được xây dựng trên cơ sở công nghệ chưng cất dầu thô một tháp chính, không sử dụng tháp tách sơ bộ.

2.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính của mô hình mô phỏng

Dầu thô khi đi qua tháp chưng cất được tách thành các sản phẩm chính sau:

- Phân đoạn hydrocacbon nhẹ;
- Phân đoạn Naphtha;
- Phân đoạn Kerosene;
- Phân đoạn Gasoil nhẹ;
- Phân đoạn Gasoil nặng;
- Cặn chưng cất

Tương ứng với chức năng tách các sản phẩm này, sơ đồ công nghệ bao gồm các bộ phận chính sau:

- Hệ thống cung cấp dầu thô và gia nhiệt sơ bộ;
- Thiết bị tách muối;
- Lò gia nhiệt;
- Tháp chưng cất chính;
- Hệ thống máy nén và thu hồi khí.

Sơ đồ công nghệ và đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ CDU 01 đến CDU-05. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ trong các thiết bị chính của phân xưởng được trình bày dưới đây.

2.1.2.1. Bộ phận cấp dầu thô và gia nhiệt sơ bộ

Dầu thô từ bể chứa dầu thô được bơm cấp nguyên liệu (P-201) đưa qua hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt của các dòng sản phẩm có nhiệt độ cao như cặn chưng cất, các phân đoạn Kerosene, GO nặng, GO nhẹ và các dòng dầu trích từ thân tháp để hiệu chỉnh hoạt động của tháp. Dầu thô khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt được gia nhiệt lên tới nhiệt độ thích hợp cho quá trình tách muối. Nhiệt độ dầu thô được điều khiển bằng bộ điều khiển nhiệt độ tự động (bằng cách điều chỉnh van đóng mở bỏ qua một số cụm thiết bị trao đổi nhiệt).

2.1.2.2. Thiết bị tách muối

Trong thiết bị tách muối, dầu thô được trộn với nước đã khử khoáng. Nước được phun vào đường ống dẫn dầu thô nhờ một bộ phận điều khiển tự động, lượng nước bổ sung sẽ được khống chế ở mức thích hợp. Sự phân tán của nước vào dầu nhờ thiết bị trộn tĩnh và van trộn. Nước phân tán càng tốt thì khả năng tách muối ra khỏi dầu càng tốt. Muối trong dầu thô sẽ hoà tan vào nước (do khả năng hoà tan muối vào nước tốt hơn dầu) và sau đó tách nước ra khỏi dầu thô. Phương pháp phổ biến hiện nay để tách muối khỏi dầu thô là sử dụng điện trường cao phá nhũ tương dầu và nước. Dưới điện trường cao, các hạt nước nhỏ (đã hoà tan muối chứa trong dầu thô) sẽ liên kết thành các hạt nước lớn lắng xuống đáy rồi được tách ra ngoài. Nước tách ra được tái sử dụng lại hoặc đưa tới khu xử lý nước thải. Dầu thô tách ra ở phía trên bình tách muối và được bơm tăng áp đẩy qua hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt để tận dụng nhiệt thừa của các dòng sản phẩm nóng đi ra từ tháp chưng cất. Sau khi ra khỏi thiết bị tách muối, dầu thô chia thành một số nhánh song song để gia nhiệt sơ bộ trước khi tới lò gia nhiệt.

2.1.2.3. Lò gia nhiệt dầu thô

Dòng dầu thô vào lò gia nhiệt được chia thành bốn nhánh ống gia nhiệt ở các phần đối lưu và bức xạ. Lưu lượng của các dòng dầu được điều khiển nhờ các van điều khiển tự động FC-201, FC-202, FC-203 và FC-204. Ở phía trên lò gia nhiệt (phần đối lưu) có bố trí hệ thống ống gia nhiệt hơi thấp áp thành hơi quá nhiệt phục vụ cho mục đích gia nhiệt đáy tháp chưng cất chính trong phân xưởng. Để điều khiển nhiệt độ của dầu thô, thường có một nhánh đường ống dẫn dầu thô bỏ qua lò gia nhiệt để tránh trường hợp dầu thô có nhiệt độ quá cao sau lò gia nhiệt. Dòng dầu thô này sẽ hoà cùng dòng dầu đi qua lò gia nhiệt trước khi đưa vào tháp chưng cất chính. Không khí để hoà trộn hỗn hợp nhiên liệu đốt được gia nhiệt trước nhờ thiết bị trao đổi tận dụng nhiệt độ cao của khí thải. Không khí đẩy qua thiết bị trao đổi nhiệt này nhờ một quạt đẩy cưỡng bức, còn khí thải lò đốt được đưa qua thiết bị tận dụng nhiệt bằng quạt hút, khí thải sau đó được đưa ra ống khói lò đốt rồi thải vào môi trường.

2.1.2.4. Tháp chưng cất chính

Dầu thô sau khi đi qua lò gia nhiệt (F-201) được đưa tới tháp chưng cất chính (T-201). Theo sơ đồ công nghệ của mô hình phôi phỏng của phân xưởng chỉ sử dụng một tháp chưng cất mà không sử dụng cấu hình hai tháp (một tháp tách sơ bộ), vì vậy, các sản phẩm được tách ra từ tháp này sẽ bao gồm:

- Phân đoạn hydrocacbon nhẹ (bao gồm LPG và khí nhiên liệu);
- Phân đoạn naphtha (bao gồm naphtha nặng và naphtha nhẹ);
- Phân đoạn Kerosene;
- Phân đoạn GO nhẹ;
- Phân đoạn GO nặng và
- Cặn chưng cất.

Ngoài các dòng sản phẩm trên, tại các phần đỉnh tháp và giữa thân tháp thường trích ra các dòng lỏng trung gian nhằm mục đích điều khiển chế độ vận hành của tháp. Các dòng dầu trung gian này được sử dụng để gia nhiệt sơ bộ dầu thô.

Quá trình phân tách dầu thô trong tháp chưng cất chính diễn ra như sau: Các phân đoạn nhẹ bao gồm phân đoạn naphtha và hydrocacbon nhẹ hơn được tách ra ở đỉnh tháp sau đó được làm mát bằng thiết bị trao đổi nhiệt bằng không khí và thiết bị ngưng tụ. Phần hơi ngưng tụ được đưa vào bình chứa sản phẩm ngưng tụ đỉnh (D-202). Tại đây, hỗn hợp sản phẩm đỉnh được phân tách làm 3 pha riêng biệt: naphtha, nước và pha hydrocacbon không ngưng tụ. Nước thu ở đáy bể chứa và được đưa tới phân xưởng xử lý nước chua. Naphtha được bơm hồi lưu lại tháp một phần, phần còn lại được đưa đi xử lý tiếp. Khí không ngưng được đưa tới hệ thống thu hồi khí.

Các phân đoạn Kerosene, GO nhẹ, GO nặng được tách ra ở thân tháp và đưa tới các tháp sục tương ứng đặt bên cạnh tháp chưng cất chính để nâng cao chất lượng sản phẩm.

Phía dưới đáy tháp chưng cất được gia nhiệt bằng hơi, hơi sử dụng là hơi thấp áp quá nhiệt. Hơi nước sục để duy trì nhiệt độ của tháp đồng thời tăng cường quá trình phân tách các phân đoạn. Cặn của dầu thô được lấy ra ở đáy tháp nhờ bơm cặn. Cặn được đưa qua một loạt các thiết bị trao đổi nhiệt trước khi đưa tới phân xưởng chế biến tiếp theo hoặc bể chứa.

2.1.2.5. Các tháp sục cạnh tháp chưng cất chính

Bên cạnh tháp chưng cất chính có các tháp sục để tinh chế lại các sản phẩm Kerosene, GO nhẹ, GO nặng. Các tháp này được gia nhiệt đáy (thường là sử dụng hơi sục trực tiếp) để tách các thành phần nhẹ hơn ra khỏi phân đoạn. Các phân đoạn nhẹ hơn tách ra ở đỉnh các tháp sục lại được đưa trở lại tháp chưng cất chính. Sản phẩm thu ở đáy tháp được bơm đi qua các thiết bị trao đổi nhiệt để gia nhiệt sơ bộ dầu thô trước khi đưa đến các phân xưởng/bể chứa phía sau.

2.1.2.6. Hệ thống thu hồi khí

Khí không ngưng (bao gồm LPG và khí nhiên liệu) được hóa lỏng một phần nhờ máy nén. Hỗn hợp này được tái tiếp xúc với phân đoạn naphtha rồi đưa đi phân tách ở tháp tách butan hoặc được đưa thẳng tới phân xưởng thu hồi và xử lý LPG. Phần khí không ngưng tụ được đưa tới hệ thống khí nhiên liệu của nhà máy.

2.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ

Khởi động phân xưởng chưng cất dầu thô trên hệ thống mô phỏng nhìn chung tuân thủ theo đúng các bước công việc trong thực tế. Trên sơ đồ công nghệ mô phỏng như trình bày trong các hình vẽ (từ CDU-01 đến CDU-03) các bước khởi động phân xưởng bao gồm các bước cụ thể sau:

2.2.1. Nạp nguyên liệu

Tuỳ từng điều kiện cụ thể mà nguyên liệu sử dụng cho khởi động phân xưởng ban đầu có thể là dầu thô hoặc dầu diesel nhẹ (LGO), trong sơ đồ công nghệ, mô hình này có thể sử dụng dầu diesel nhẹ làm nguyên liệu khởi động ban đầu. Các bước nạp liệu bao gồm:

- Mở van để nạp dầu thô/dầu nhẹ (RF-202);
- Mở van trộn của thiết bị tách muối ở mức 60-65% (RF-267).

2.2.2. Tuần hoàn dầu LGO

- Khởi động bơm tuần hoàn (P-201);
- Mở van (PC-204) của thiết bị tách muối 50% bằng tay (nhờ máy tính mô phỏng thiết bị hiện trường);
- Khởi động bơm tách muối (P-202);
- Mở van nối với các thiết bị gia nhiệt sơ bộ tận dụng nhiệt ở mức 50% (HC-201, HC-202, HC-203);
- Mở van đường by-pass qua lò gia nhiệt dầu thô (FC-201, FC-202, FC-203, FC-204 ở mức 20% và mở các van chặn);
- Khi mức lỏng trong đáy tháp chưng cất chính đạt 50%, bật bơm tuần hoàn đáy tháp (P-203) đồng thời mở van điều chỉnh mức tự động (LC-202) và van chặn. Van điều chỉnh mức tự động được đặt ở chế độ điều khiển tự động;
- Thiết lập dòng dầu tuần hoàn ở mức 50% lưu lượng thiết kế.

2.2.3. Chuẩn bị khởi động lò gia nhiệt dầu thô

- Khởi động tất cả các thiết bị trao đổi nhiệt làm mát bằng không khí trong phân xưởng;

- Mở van đưa hơi (thấp áp) vào bộ phận tạo hơi quá nhiệt của lò, mở van RF-270;
- Mở cửa vào quạt hút ống khói, mở van điều tiết khói ở cửa hút quạt gió ở mức 25%, ở cửa đẩy ở mức 100%;
- Khởi động quạt đẩy khí vào lò đốt (K-202) ở mức độ dòng thích hợp cho hoà trộn hỗn hợp nhiên liệu;
- Mở van chặn (RF-220) khí không ngưng nổi từ bình ngưng tụ đỉnh tháp chưng cất chính tới cột đuoọc, đặt bộ điều khiển áp suất ở chế độ điều khiển tự động, mức điều khiển là 0, 35Kg/cm² đồng thời mở đường by-pass.

2.2.4. Khởi động lò gia nhiệt dầu thô

- Mở các van cấp nhiên liệu và khởi động các đầu đốt (pilot) (van RF-232);
- Mở các van chặn trước và sau (RF-227) của van điều khiển nhiên liệu (FC-223);
- Mở van điều khiển cấp nhiên liệu bằng tay;
- Khởi động các đầu đốt chính của lò;
- Nâng nhiệt độ của dòng dầu ra khỏi lò gia nhiệt lên 200⁰C.

2.2.5. Nạp dầu thô

- Chuyển từ chế độ nạp dầu diesel nhẹ sang chế độ nạp dầu thô bằng cách đóng van cấp dầu nhẹ (RF-202) và mở van cấp dầu thô (RF-201);
- Duy trì nhiệt độ dầu ra khỏi lò gia nhiệt ở mức 200⁰C;
- Theo dõi nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp chưng cất chính;
- Chuyển cặn chưng cất của tháp chưng cất chính về bể chứa dầu thải.
- Đồng thời thực hiện các bước 6 và 7.

2.2.6. Bắt đầu hồi lưu sản phẩm ngưng tụ đỉnh

- Khi bình ngưng tụ đỉnh (D-202) đạt mức 50%, bắt đầu khởi động bơm hồi lưu (P-207)
- Tiến hành rút naphtha ra khỏi tháp

2.2.7. Nâng nhiệt độ dòng dầu tới chế độ vận hành bình thường

- Nâng nhiệt độ dòng dầu ra tới chế độ hoạt động bình thường. Nhiệt độ này tùy thuộc vào loại dầu chế biến, thông thường trong khoảng 330⁰C÷340⁰C. Lưu ý, duy trì tốc độ nâng nhiệt độ ở mức thích hợp (30⁰C/giờ).
- Khi chế độ hoạt động ổn định, đặt chế độ điều khiển ràng buộc giữa dòng nhiên liệu và nhiệt độ dầu. Đặt chế độ điều khiển nhiệt độ dòng dầu ở chế độ tự động;

- Kiểm tra áp suất tại thiết bị ngưng tụ đỉnh, trong trường hợp áp suất cao, mở van by-pass PC-202 lớn hơn.

2.2.8. Khởi động bơm tuần hoàn nhiệt thân tháp chưng cất chính

- Khởi động bơm tuần hoàn nhiệt số 1:

Khởi động bơm P-206, mở van điều khiển dòng FC-208 và mở các van chặn, đặt van FC-208 ở chế độ điều khiển tự động;

- Khởi động bơm tuần hoàn nhiệt số 2:

Khởi động bơm P-205, mở van điều khiển dòng FC-209 và mở các van chặn, mở van HC-204 và HC-205 ở 50%, đặt van FC-209 ở chế độ điều khiển tự động;

- Khởi động bơm tuần hoàn nhiệt số 3:

Khởi động bơm P-204, mở van điều khiển dòng FC-220 và mở các van chặn, đặt van FC-220 ở chế độ điều khiển tự động;

2.2.9. Bắt đầu rút các phân đoạn khởi tháp chưng cất chính

- Rút phân đoạn Kerosene:

Đặt điều khiển mức LC-205 ở chế độ tự động (mức 50%), khi mức chất lỏng đạt giới hạn khởi động bơm P-209

Mở van điều khiển dòng FC-211 và van chặn.

Đặt van FC-211 ở mức tự động, toàn bộ lỏng đưa về bể chứa dầu thải;

- Rút phân đoạn dầu diesel nhẹ (LGO)

Đặt thiết bị điều khiển mức (LC-206) ở chế độ tự động, mức đặt là 50%.

Khi mức lỏng đạt giới hạn, khởi động bơm P-220

- Rút phân đoạn dầu diesel nặng (HGO)

Đặt thiết bị điều khiển mức (LC-207) ở chế độ tự động, mức đặt là 50%.

Khi mức lỏng đạt giới hạn, khởi động bơm P-211, mở van điều khiển dòng tự động FC-214 và van chặn, đặt van điều khiển lưu lượng ở chế độ tự động. Giá trị đặt mức tùy thuộc vào công suất của tháp chưng cất chính được xác định ban đầu và loại dầu dự kiến chạy cho mô hình;

2.2.10. Sục hơi đáy tháp

Đối với tháp chưng cất chính: Mở van cấp hơi điều khiển tự động (FC-219) và các van chặn, đặt van điều khiển lưu lượng hơi (FC-219) ở chế độ tự động, mức lưu lượng dòng đặt tự động ở giá trị thích hợp (tùy ở công suất của tháp được định trước).

Đối với cột sục phân đoạn Kerosene: Mở van cấp hơi điều khiển tự động (FC-216) và các van chặn, đặt van điều khiển lưu lượng hơi (FC-216) ở chế

độ tự động, mức lưu lượng dòng đặt tự động ở giá trị thích hợp (tùy ở công suất của tháp được định trước).

Đối với cột sục phân đoạn diesel nhẹ (LGO): Mở van cấp hơi điều khiển tự động (FC-217) và các van chặn, đặt van điều khiển lưu lượng hơi (FC-217) ở chế độ tự động, mức lưu lượng dòng đặt tự động ở giá trị thích hợp (tùy ở công suất của tháp được định trước).

Đối với cột sục phân đoạn diesel nặng (HGO): Mở van cấp hơi điều khiển tự động (FC-218) và các van chặn, đặt van điều khiển lưu lượng hơi (FC-218) ở chế độ tự động, mức lưu lượng dòng đặt tự động ở giá trị thích hợp (tùy ở công suất của tháp được định trước).

2.2.11. Khởi động máy nén (K-201)

- Kiểm tra để đảm bảo van điều khiển áp suất (PV-202 B) của bình ngưng tụ đỉnh đã mở, mở các van chặn;
- Khởi động máy nén K-201
- Thu gom khí nén về phân xưởng thu gom và xử lý khí trong nhà máy (mở van RF-212), đồng thời tiến hành chạy thử hệ thống thu gom nước chua ở bước tiếp theo.

2.2.12. Chạy thử hệ thống thu gom nước chua

Khi khoang chứa nước chua của bình ngưng tụ đỉnh đạt mức 50% tiến hành chuyển nước chua về phân xưởng xử lý nước chua bằng các thao tác :

- Bật bơm P-208
- Mở van LC và van chặn, đặt van điều khiển mức nước chua tự động (LC-204) ở chế độ tự động

Kiểm tra nhiệt độ dầu thô qua lò đốt đã đạt nhiệt độ thiết kế chưa, nếu chưa đạt tiếp tục thực hiện các bước 11 và 12. Khi nhiệt độ dầu vào tháp chưng cất chính đạt nhiệt độ thiết kế tiến hành các bước tiếp theo.

2.2.13. Khởi động thiết bị tách muối

- Điền đầy thiết bị tách muối bằng nước (mở van FC-213 và các van chặn)
- Khi mức chất lỏng trong trong thiết bị đạt mức 50%, mở van LC-201 và van chặn, đặt van LC-201 ở chế độ tự động, bật nguồn máy biến áp thiết bị tách muối, đặt thiết bị chỉnh áp (PC-204) ở chế độ điều khiển tự động.

2.2.14. Bắt đầu thu sản phẩm và đưa phân xưởng về chế độ vận hành bình thường

- Khi các sản phẩm đạt chất lượng theo thiết kế, chuyển sản phẩm về các bể chứa sản phẩm trung gian tương ứng (bể chứa cặn, LGO, HGO, Kerosene và Naphta)..

- Đưa phân xưởng vào chế độ hoạt động ổn định, quá trình khởi động hoàn thành.

2.3. DỪNG PHÂN XƯỞNG

2.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Dừng phân xưởng bình thường là quá trình dừng phân xưởng một cách chủ động theo lịch bảo dưỡng, thanh tra định kỳ thiết bị. Các bước dừng phân xưởng theo kế hoạch bao gồm các thao tác cơ bản sau:

- Khi bắt đầu dừng phân xưởng bước đầu tiên là giảm nhiệt độ, lưu lượng áp suất của thiết bị trong phân xưởng;
- Đưa tất cả các dòng đi ra từ phân xưởng về bể chứa dầu thải tương ứng;
- Giảm nhiệt độ dầu thô vào tháp chưng cất với tốc độ khoảng 2500C/giờ, điều chỉnh lưu lượng quạt hút và quạt đẩy lò gia nhiệt dầu thô để duy trì hoạt động của lò đốt một cách thích hợp;
- Khi nhiệt độ dòng dầu thô ra khỏi lò gia nhiệt đạt 2500C, giảm lưu lượng dầu thô xuống còn 40% công suất thiết kế. Giảm tất cả các lưu lượng dòng sản phẩm và bơm tuần hoàn xuống 40% nhờ điều chỉnh các van điều khiển dòng tương ứng;
- Giảm từ từ hơi sục tất cả các đáy tháp về giá trị "0". Dừng thiết bị ngưng tụ sản phẩm đỉnh tháp cất chính;
- Ngừng cấp nước vào thiết bị tách muối và tháo hết nước trong thiết bị tách muối;
- Dừng lần lượt tất cả các bơm tuần hoàn thân tháp. Duy trì dòng hơi lưu đỉnh tháp càng dài càng tốt;
- Dừng lò gia nhiệt dầu thô bằng cách giảm lưu lượng nhiên liệu cung cấp bằng các van điều khiển dòng nhiên liệu. Dừng hoạt động bộ phận sản xuất hơi quá nhiệt của lò gia nhiệt. Tắt các đầu đốt đang hoạt động. Khi dòng khí nhiên liệu vào lò gia nhiệt không khí ngắt hẳn, mở đường by-pass (bỏ qua thiết bị gia nhiệt không khí vào lò đốt). Đưa không khí vào làm nguội lò gia nhiệt. Đưa hơi nước vào để làm sạch buồng đốt. Dừng các quạt hút và quạt đẩy lò đốt.
- Dừng bơm cấp dầu thô;
- Bơm toàn bộ các chất lỏng tồn đọng trong các tháp sục ra ngoài sau đó dừng bơm cạn chưng cất.
- Kiểm tra liên tục mức chất lỏng ở các vị trí. Khi mức chất lỏng đã ở mức thấp dừng tất cả các bơm trong phân xưởng;

- Dừng máy nén khí và giảm áp suất trong hệ thống bằng cách sử dụng các van xả. Đặt áp suất các van xả ở mức "0" để tránh hiện tượng tăng áp suất trong hệ thống.

Sau khi thực hiện xong các bước nêu trên quá trình dừng phân xưởng hoàn thành.

2.3.2. Dừng khẩn cấp phân xưởng

Dừng phân xưởng khẩn cấp là quá trình dừng đột ngột phân xưởng do một sự cố nghiêm trọng. Việc dừng khẩn cấp là để đảm bảo an toàn máy móc thiết bị. Với phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, dừng phân xưởng khẩn cấp bao gồm các bước cơ bản sau:

- Giảm dòng dầu thô cung cấp xuống "0" qua các thiết bị điều khiển dòng tự động, đồng thời ngắt lò đốt bằng nút ngắt khẩn cấp. Ngừng hoạt động bộ phận sản xuất hơi quá nhiệt. Mở các van by-pass khí thải lò đốt (không qua thiết bị gia nhiệt không khí);
- Giảm lưu lượng dòng sản phẩm, hướng dẫn các vận hành viên ngoài hiện trường mở van thu các dòng sản phẩm về bể chứa dầu thải;
- Giảm và dừng hẳn hơi sục trong các tháp;
- Dừng mô tơ quạt thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp chưng cất chính;
- Giữ các bơm tuần hoàn thân tháp hoạt động các dài càng tốt, sau đó dừng hoạt động. Hướng dẫn các vận hành viên vận hành ngoài hiện trường ngắt bơm cấp dầu thô và các bơm tuần hoàn thân tháp.
- Dừng máy nén khí đỉnh tháp chưng cất;
- Bơm hết các chất lỏng còn đọng đáy các tháp sau đó hướng dẫn nhân viên vận hành ngoài hiện trường tắt bơm cặn chưng cất
- Hướng dẫn các nhân viên vận hành ngoài hiện trường tắt các bơm còn lại trong phân xưởng.

Quá trình ngừng khẩn cấp phân xưởng hoàn thành.

2.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản chung để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng khắc phục sự cố khác riêng hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

2.3.3.1. Mất điện

Khi mất điện hàng loạt các thiết bị có động cơ điện dẫn động sẽ ngừng hoạt động như máy bơm nạp nguyên liệu, bơm tuần hoàn sản phẩm đáy và các thiết bị sử dụng động cơ điện khác. Hậu quả kèm theo là các tháp chưng cất ngừng hoạt động (do mất dòng nguyên liệu), thiết bị gia nhiệt đáy ngừng hoạt động do mất dòng nguyên liệu. Nếu không khôi phục được nguồn cung cấp thì nhanh chóng giảm áp suất hệ thống và dừng phân xưởng theo trình tự dừng phân xưởng bình thường như đã trình bày ở mục 1 trên.

2.3.3.2. Mất nước làm mát

Nước làm mát cung cấp cho phân xưởng chưng cất dầu thô chủ yếu để làm mát sản phẩm và thiết bị ngưng tụ trong tháp chưng cất. Mất nước làm mát sẽ làm cho không ngưng tụ được sản phẩm, áp suất các tháp chưng cất tăng lên. Các sản phẩm của tháp chưng cất chính và các cột sục như cột sục naphtha, kerosene, phân đoạn diesel nặng, phân đoạn diesel nhẹ có nhiệt độ cao khi đi về các bể chứa. Hàm lượng nước chứa trong các sản phẩm cần làm khô cao do hệ thống sấy không hoạt động được (thường sử dụng kiểu sấy chân không sử dụng thiết bị ngưng tụ). Khi xảy ra sự cố này cần thực hiện các thao tác:

- Đưa sản phẩm về các bể chứa dầu thải;
- Giảm công suất tháp chưng cất xuống;
- Thu gom các sản phẩm có nhiệt độ thích hợp về bể chứa sản phẩm khi đã giảm công suất chế biến của tháp. Trong trường hợp sản phẩm vẫn ở nhiệt độ quá cao, nguồn nước làm mát không được khôi phục cần phải tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường như đã mô tả ở trên.

2.3.3.3. Hệ thống nguyên liệu gặp sự cố

Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống điều khiển tự động sẽ tự động ngắt bơm cấp dầu thô vào tháp chưng cất và do đó phân xưởng sẽ dừng hoạt động theo chế độ ngừng khẩn cấp. Nếu sự cố mất nguyên liệu xảy ra trong khi khởi động phân xưởng thì ngay lập tức phải đưa khí ni-tơ vào hệ thống thiết bị.

2.3.3.4. Hệ thống hơi và hệ thống khí nén điều khiển gặp sự cố

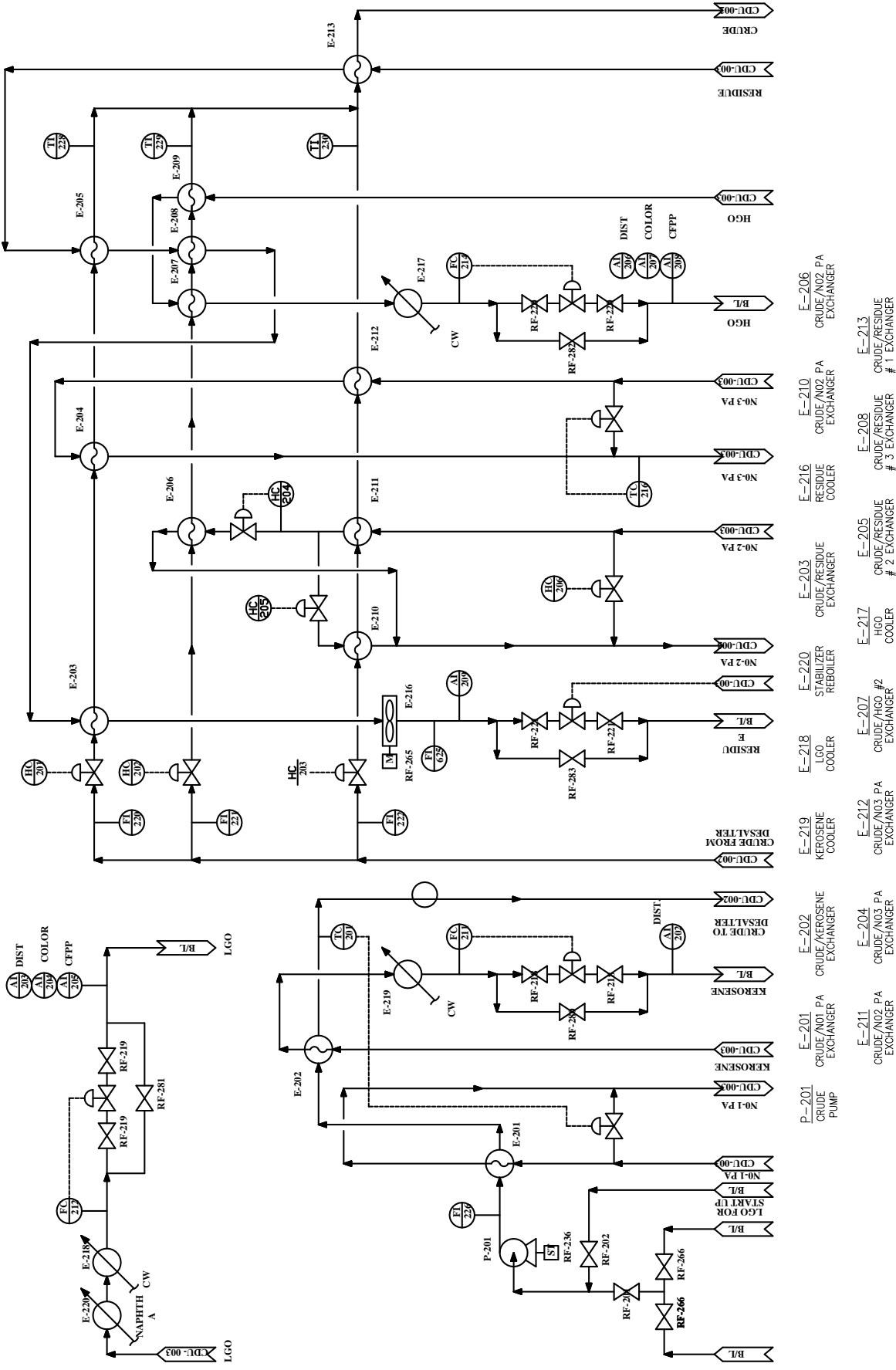
Khi hệ thống hơi gặp sự cố, sản phẩm chưng cất sẽ nhanh chóng không đạt yêu cầu và phải chuyển về bể chứa dầu thải. Khi hệ thống hơi gặp sự cố cần phải giảm công suất dòng nguyên liệu. Nếu sự cố hơi xảy ra trong thời

gian dài gây ra hậu quả hàng loạt các thiết bị phải ngừng hoạt động và do đó phải ngừng hoạt động của phân xưởng.

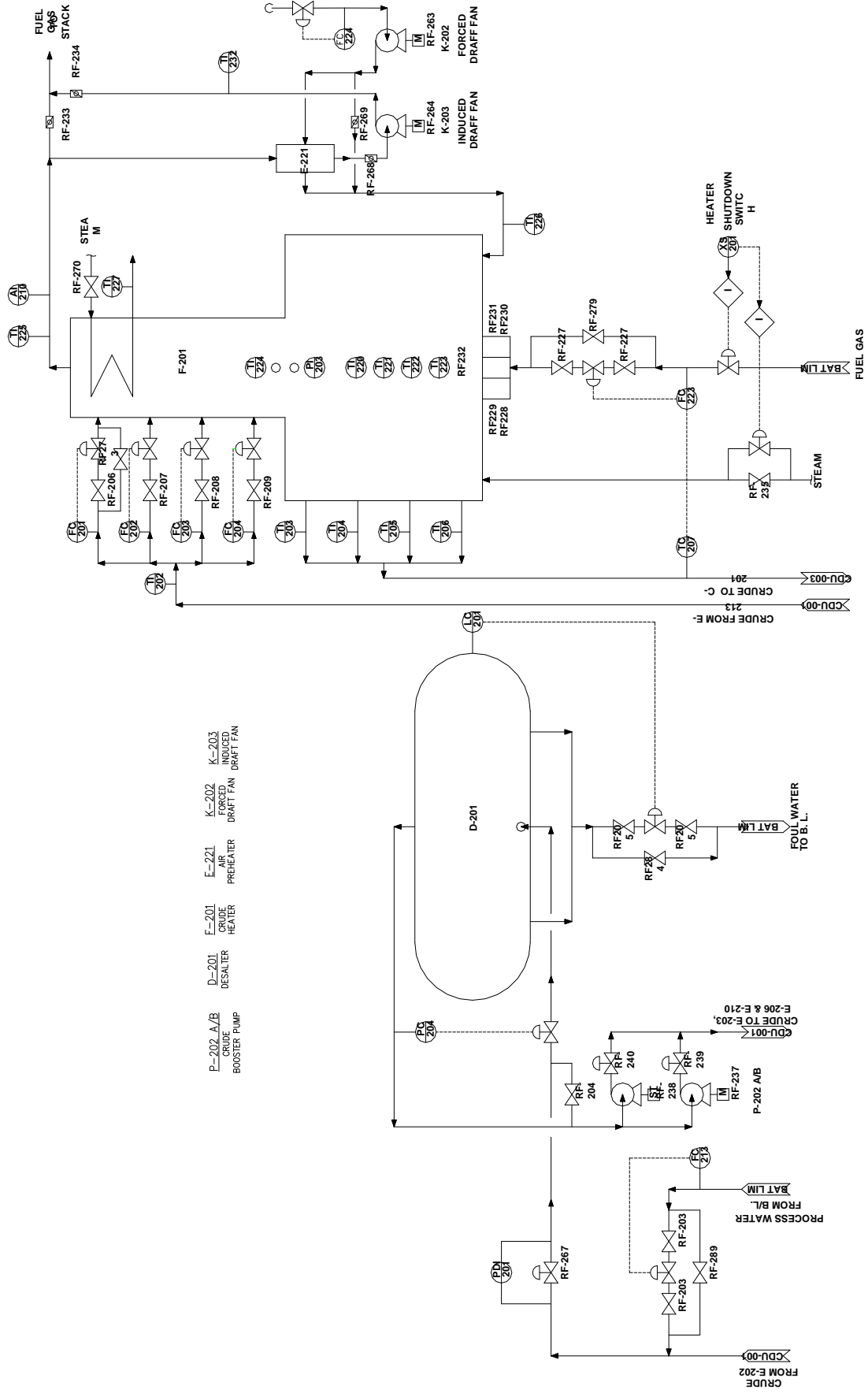
Khi hệ thống cấp khí nén điều khiển gặp sự cố, các van điều khiển bằng khí nén sẽ ngừng hoạt động. Nếu sự cố mất khí nén điều khiển diễn ra trong một thời gian dài cần tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường như đã trình bày ở trên.

2.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị hỏng hóc đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dừng phân xưởng hay không.

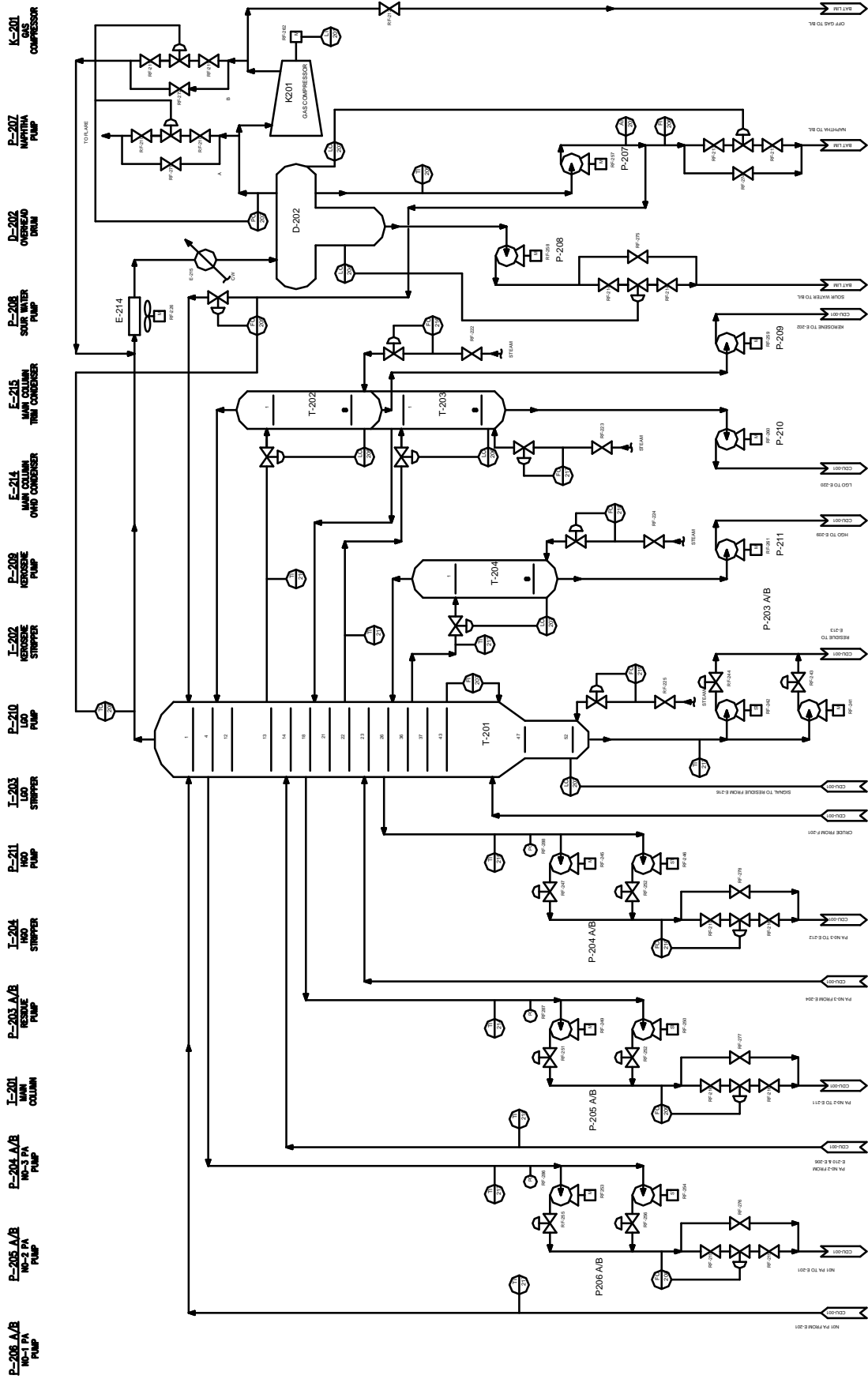


Hình H2-1. Sơ đồ hệ thống CDU-001



P-202 A/B CRUDE BOOSTER PUMP
 D-201 DESALTER
 E-201 CRUDE HEATER
 E-221 AIR PREHEATER
 K-202 FORCED DRAFT FAN
 K-203 INDUCED DRAFT FAN

Hình H2-2. Sơ đồ hệ thống CDU-002



Hình H2-3. Sơ đồ hệ thống CDU-003

BÀI 3. VẬN HÀNH PHÂN XỬNG CRACKING XÚC TÁC CẶN

Mã bài: HD O3

Giới thiệu

Cracking là quá trình công nghệ quan trọng chế biến dầu khí để gia tăng giá trị sản phẩm lọc hóa dầu và đa dạng hóa sản phẩm. Vận hành phân xửng cracking xúc tác cặn là một trong những nhiệm vụ quan trọng của nhân viên vận hành. Vì vậy, trong chương trình đào tạo nhân viên vận hành đều phải trải qua giai đoạn thực tập vận hành phân xửng cracking xúc tác cặn. Đây là một trong những kiến thức, kỹ năng cần có của nhân viên vận hành.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửng cracking xúc tác cặn;
2. Khởi động thành công phân xửng;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xửng theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xửng trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửng cracking xúc tác cặn;
- Các bước khởi động phân xửng cracking xúc tác cặn;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xửng cracking xúc tác cặn;
- Các bước dừng phân xửng;
- Các bước dừng phân xửng trong trường hợp khẩn cấp.

3.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CỦA MÔ HÌNH MÔ PHÒNG

3.1.1. Giới thiệu

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xửng cracking xúc tác cặn tầng sôi (RFCC/FCC), các mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xửng cracking sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình quá trình cracking xúc tác cặn trong khuôn khổ giáo trình này được xây dựng trên cơ sở công nghệ cracking xúc tác cặn tầng sôi với hệ thống tái sinh xúc tác một bậc.

3.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính mô hình mô phỏng

Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng RFCC là quá trình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phản ứng, thiết bị tái sinh xúc tác một bậc, tháp chưng cất chính, bộ phân thu gom xử lý khí, các nồi hơi tận dụng nhiệt thải, các thiết bị phụ trợ và thiết bị đo lường điều khiển. Nguyên liệu thiết kế cho mô hình có thể sử dụng trong một khoảng rộng từ cặn chưng cất chân không, cặn chưng cất khí quyển hoặc hỗn hợp hai nguyên liệu này.

Sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ FCC-001 đến FCC-003. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ xảy ra trong phân xưởng và thiết bị chính được trình bày dưới đây.

3.1.2.1. Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu

Nguyên liệu quá trình cracking được đưa từ bên ngoài phân xưởng (bể chứa hoặc trực tiếp từ phân xưởng chưng cất chân không/chưng cất ở áp suất khí quyển) tới thiết bị phản ứng nhờ bơm vận chuyển nguyên liệu. Trước khi nguyên liệu đi vào lò phản ứng, nguyên liệu được gia nhiệt sơ bộ bằng các thiết bị trao đổi nhiệt giữa nguyên liệu/sản phẩm đáy tháp chưng cất chính. Nguyên liệu được trộn cùng với một phần dòng dầu cặn cracking từ đáy tháp chưng cất chính để hợp thành nguyên liệu vào lò phản ứng. Một dòng nguyên liệu nữa được đưa tới lò phản ứng là dòng dầu tuần hoàn rút ra từ giữa thân tháp chưng cất chính.

3.1.2.2. Khu vực thiết bị phản ứng

Nguyên liệu quá trình cracking sau khi hoà trộn được đưa tới đáy của ống phản ứng, đồng thời xúc tác sau khi tái sinh từ thiết bị tái sinh (R-302) cũng được đưa tới đáy ống phản ứng qua van vận chuyển xúc tác. Độ mở của van vận chuyển xúc tác tái sinh có nhiệm vụ điều khiển nhiệt độ của lò phản ứng. Một lượng nhỏ hơi và khí nhiên liệu (khí nâng) được đưa vào đáy ống phản ứng để vận chuyển xúc tác và tăng khả năng tiếp xúc giữa xúc tác với nguyên liệu. Nguyên liệu nhanh chóng bị bay hơi do xúc tác ở nhiệt độ tương đối cao (trên 650⁰C) và mang một nhiệt lượng rất lớn. Xúc tác được cuốn theo dòng hơi và khí nâng đi lên phía trên của ống phản ứng nhờ dòng hơi nguyên liệu. Nhiệt lượng cung cấp cho quá trình phản ứng cracking do xúc tác cung cấp. Xúc tác và nguyên liệu tiếp xúc với nhau trong suốt quá trình vận chuyển lên phía trên, phản ứng cracking hydrocacbon nặng xảy ra ở tốc độ rất cao.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phản ứng bao gồm: nhiệt độ, tỷ lệ xúc tác/dầu, thời gian lưu và hoạt tính của xúc tác.

Sản phẩm chính của quá trình cracking bao gồm: hydrocacbon nhẹ (C_2^-), propylene, propane, butene, butan, naphtha cracking, LCO, HCO và dầu cặn. Ngoài ra, trong quá trình phản ứng còn tạo ra một lượng coke tương đối lớn bám trên bề mặt hạt xúc tác do quá trình tách hydro của hydrocacbon nặng. Xúc tác sẽ mất dần hoạt tính do coke bám trên bề mặt, để duy trì hoạt tính xúc tác sau khi tham gia phản ứng, người ta tiến hành tái sinh xúc tác liên tục.

Hơi sản phẩm phản ứng sau khi ra khỏi ống phản ứng nhanh chóng được đưa vào bộ phận tách xúc tác (nằm ở cuối ống phản ứng) nhằm tránh các phản ứng phụ xảy ra làm giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm mong muốn. Hơi sản phẩm sau phản ứng tiếp tục được tách các hạt bụi xúc tác kéo theo (bằng hệ thống các cyclone nhiều bậc) rồi đưa tới tháp chưng cất chính.

3.1.2.3. Bộ phận tái sinh xúc tác

Xúc tác được tái sinh bằng cách đốt coke với không khí trong khoảng nhiệt độ $700^{\circ}C$ đến $760^{\circ}C$, coke đốt cháy chuyển hoá thành CO , CO_2 và hơi nước. Không khí cấp cho quá trình tái sinh xúc tác nhờ một máy nén kiểu hướng trục (K-301). Máy nén này thường được dẫn động bằng tuốc bin hơi nước hoặc tuốc bin tận dụng áp suất, nhiệt độ cao của dòng khí thải từ thiết bị tái sinh xúc tác.

Lưu lượng dòng khí hoà trộn được điều khiển dựa trên thành phần khí thải của quá trình tái sinh hoặc nhiệt độ của lớp đệm xúc tác đang tái sinh. Thiết bị tái sinh xúc tác được thiết kế sao cho hạn chế hiện tượng cháy sau lớp đệm do quá trình ô-xy hoá CO thành CO_2 làm tăng quá cao nhiệt độ của lớp đệm xúc tác. Thường quá trình tái sinh tiến hành trong điều kiện thiếu khí để hạn chế quá trình ô-xy hoá CO và giảm khả năng phá hoại xúc tác (do dư thừa ô-xy sẽ kết hợp với các thành phần kim loại nặng tạo ra hợp chất có độc tính với xúc tác). Chính vì vậy, trong khí thải của quá trình tái sinh chứa nhiều CO . Để tận dụng nhiệt lượng và nhiệt độ cao của nguồn khí thải, người ta thường lắp đặt nồi hơi để tận dụng nguồn năng lượng dư thừa này. Trong một số trường hợp, các tuốc bin khí được lắp đặt để sản xuất điện.

3.1.2.4. Tháp chưng cất chính

Hơi sản phẩm phản ứng được đưa tới tháp chưng cất chính. Tại đây, hỗn hợp phản ứng được phân tách thành các phân đoạn chưng cất chính sau: dầu cặn, phân đoạn dầu tuần hoàn nặng (HCO), dầu tuần hoàn nhẹ (LCO) và phân đoạn hydrocacbon nhẹ (bao gồm phân đoạn naphtha, LPG và khí nhiên

liệu). Phân đoạn dầu nặng nhất (dầu cặn cracking) được tách ra ở đáy tháp chưng cất, tại đây các hạt xúc tác nhỏ kéo theo cũng được lắng đọng lại đáy tháp. Dầu cặn được đưa đi để sản xuất hơi nước, gia nhiệt cho nguyên liệu trước khi vào lò phản ứng và một phần được đưa tới thiết bị phân tách thu hồi dầu cặn sạch để pha trộn dầu đốt lò (FO) hoặc làm nhiên liệu cho nội bộ nhà máy. Để kiểm soát lượng chất lỏng trong tháp, ở giữa thân tháp người ta trích ra một dòng dầu sau đó đem trao đổi nhiệt với xăng cracking. Dòng dầu này sau khi trao đổi nhiệt được đưa quay trở lại tháp chưng cất chính.

3.1.2.5. Cột tách dầu tuần hoàn nhẹ

Phân đoạn dầu tuần hoàn nhẹ được tách ra từ thân tháp chưng cất rồi đưa tới cột sục để tinh chế thêm. Mục đích của cột sục này là để tách các cấu tử nhẹ hơn ra khỏi phân đoạn. Các cấu tử nhẹ tách ra khỏi đỉnh tháp sục và được đưa trở lại tháp chưng cất chính, sản phẩm là dầu tuần hoàn nhẹ được tách ra ở đáy tháp. Dầu tuần hoàn nhẹ được đưa tới bể chứa hoặc đưa thẳng tới phân xưởng xử lý tiếp theo (thường là phân xưởng xử lý GO/LCO bằng hydro).

3.1.2.6. Cột tách dầu tuần hoàn nặng

Chức năng của cột sục dầu tuần hoàn nặng cũng tương tự như cột sục dầu tuần hoàn nhẹ. Dầu tuần hoàn nặng cũng được tách từ thân tháp chưng cất chính rồi đưa tới cột sục, tại đây, các thành phần có nhiệt độ bay hơi thấp hơn sẽ được tách ra ở đỉnh tháp sục và đưa tuần hoàn lại tháp chưng cất chính, phân đoạn dầu tuần hoàn nặng được tách ra ở đáy tháp sau khi làm mát sẽ đưa tới bể chứa.

3.1.2.7. Hệ thống thu hồi sản phẩm đỉnh

Hơi tách ra từ đỉnh tháp chưng cất chính được làm mát và ngưng tụ một phần trong thiết bị làm mát bằng không khí (E-304) và thiết bị ngưng tụ làm mát bằng nước (E-305). Trước khi đi vào các thiết bị ngưng tụ, hơi đỉnh tháp được phun nước để tách các khí chua ra khỏi hơi hydrocacbon. Hỗn hợp hai pha lỏng\hơi sau đó được đưa tới bình chứa sản phẩm ngưng tụ đỉnh tháp chưng cất chính (D-302). Phần hơi hydrocacbon không ngưng tụ (khí khô và LPG) được tách ra ở đỉnh bình chứa đi tới cửa hút máy nén khí ướt. Khí hydrocacbon sau khi nén được đưa tới bộ phận thu hồi và xử lý khí trong nhà máy nằm ngoài phạm vi của mô hình mô phỏng.

3.2. CÁC BƯỚC KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ

Khởi động phân xử cracking xúc tác cần có sơ đồ công nghệ điển hình như mô hình mô phỏng như đã trình bày ở trên bao gồm các bước chính sau:

3.2.1. Sục hơi nước vào hệ thống thiết bị

- Đóng các van vận chuyển xúc tác chưa tái sinh và đã tái sinh từ thiết bị phản ứng sang thiết bị tái sinh và ngược lại;
- Mở van điều khiển áp suất bình ngưng tụ đỉnh tháp chưng cất chính trên đường ống nối tới cột đốc;
- Đuổi không khí trong thiết bị phản ứng bằng hơi nước: Mở van sục hơi (FC-301, FC-302) ở mức 20% và mở các van chặn các van điều khiển này;
- Đuổi không khí trong tháp chưng cất chính bằng hơi: Mở van cấp hơi nước (RF-348) vào tháp chưng cất chính: Mở van RF-348 ở mức 60%, mở van cấp hơi vào cột sục LCO (FC-316), mở van (FC-315) cấp hơi vào cột sục phân đoạn diesel cracking nặng (HCO).
- Khi không khí đã được đuổi ra khỏi thiết bị, bắt đầu đưa khí nhiên liệu vào tháp chưng cất chính, nối thông tháp chính với cột sục LCO bằng cách mở van RF-364 ở mức 20%.
- Khởi động thiết bị trao đổi nhiệt để làm mát, ngưng tụ sản phẩm đỉnh tháp chưng cất chính (E-304 và E-305);
- Khởi động bơm nước ngưng tụ trong đáy tháp và trong bình chứa sản phẩm đỉnh nếu cần thiết (mở bơm P-302).

3.2.2. Nâng áp suất hệ thống

Với thiết bị tái sinh xúc tác cần thực hiện các bước sau:

- Mở van thông khí của thiết bị tái sinh xúc tác ở mức cao nhất (TDC-320)
- Khởi động máy nén cung cấp không khí cho thiết bị tái sinh (K-301)
- Mở van cấp không khí vào thiết bị tái sinh (RF-308);
- Đặt van điều khiển áp suất của hệ thống ở mức tự động để duy trì áp suất của thiết bị tái sinh thấp hơn áp suất của thiết bị phản ứng (khoảng 0,1Kg/cm²).

3.2.3. Khởi động thiết bị gia nhiệt không khí

- Mở van cấp khí nhiên liệu cho lò đốt (van RF-309 và van điều khiển lưu lượng khí theo nhiệt độ không khí);
- Khởi động đầu đốt lò đốt và tăng nhiệt độ của lò tái sinh lên tới khoảng 650⁰C với tốc độ 200⁰C/giờ;

- Với tháp chưng cất chính: Duy trì áp suất tháp trong khoảng $0,7 \div 1,0 \text{Kg/cm}^2$ nhờ van điều khiển áp suất tự động PC-320;
- Duy trì nhiệt độ đỉnh tháp ở mức $105 \div 115^\circ\text{C}$ (tùy thuộc vào loại dầu chế biến)

Với thiết bị phản ứng duy trì ở áp suất khoảng $0,9 \text{Kg/cm}^2$ nhờ van điều khiển áp suất tự động PC-311.

3.2.4. Tuần hoàn dầu trong hệ thống

- Đưa nguyên liệu (cặn chưng cất chân không hoặc cặn chưng cất khí quyển) vào tháp chưng cất chính (sử dụng đường ống by-pass lò phản ứng). Khởi động bơm P-301, mở van RF-327 và FC-311 ở mức tối đa;
- Khi nguyên liệu điền đầy 80% mức chất lỏng ở đáy tháp chưng cất chính theo thiết kế, ngừng cấp nguyên liệu bằng cách ngắt bơm P-301 đóng các van RF-327 và FC-311;
- Bắt đầu tiến hành tuần hoàn dầu ở đáy tháp: Khởi động bơm tuần hoàn đáy P-302, mở các van RF-329, FC-313 và van by-pass RF-323.
- Mở van cấp hơi (RF-368) để sưởi nóng thiết bị tạo hơi (E-302) bằng hơi nước, đồng thời mở van tháo nước (FC-326) để kiểm soát mức trong thiết bị tạo hơi.
- Khởi động hệ thống dòng dầu LCO: khởi động bơm P-301, mở van FC-311. Sau đó mở van RF-328, khởi động bơm P-305 và mở van FC-317. Khi dòng ổn định, đóng van RF-328 và van FC-311, dừng bơm P301;
- Duy trì nhiệt độ đỉnh tháp ở giới hạn thích hợp theo thiết kế (tùy vào loại dầu thường trong khoảng 110°C đến 115°C) bằng thiết bị trao đổi nhiệt E-305.

Kiểm tra xem nhiệt độ của thiết bị tái sinh đạt tới giá trị thích hợp chưa (khoảng 650°C tùy thuộc vào loại dầu và công nghệ cụ thể). Nếu đạt giá trị thích hợp sẽ chuyển sang bước tiếp theo.

3.2.5. Nạp xúc tác

- Mở van RF-311 hoàn toàn để nạp xúc tác vào thiết bị tái sinh nhanh chóng;
- Duy trì nhiệt độ không khí đầu ra của thiết bị gia nhiệt ở mức khoảng 650°C nhờ van điều chỉnh nhiên liệu cấp (TC-322).

3.2.6. Khởi động hệ thống cấp dầu nhiên liệu vào lò tái sinh xúc tác

- Khi nhiệt độ của xúc tác đạt giá trị thích hợp (tùy thuộc vào loại xúc tác, dầu và công nghệ ở trong lân cận 580°C), khởi động đầu phân phối nhiên liệu vào lò tái sinh. Mở van cấp dầu nguyên liệu (RF-306) và van cấp hơi

(RF-305), các van này mở ở mức tương ứng lần lượt là 70% và 20%. Khi khởi động hệ thống này nhiệt độ lò tái sinh sẽ tăng ngay tức thời

- Nâng từ từ nhiệt độ của xúc tác lên giá trị thích hợp (khoảng 650⁰C) bằng cách điều chỉnh lưu lượng dầu nhiên liệu và không khí
- Khi nhiệt độ của thiết bị tái sinh đạt 650⁰C, ngừng cấp hơi nước tới tháp chưng cất chính và các cột sục cạnh tháp.

3.2.7. Tuần hoàn xúc tác

Khi chênh lệch áp suất giữa thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác đạt 0,4Kg/cm², tiến hành tăng áp suất của thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác lên giá trị thích hợp. Áp suất lò phản ứng tăng lên 2,0Kg/cm², áp suất thiết bị tái sinh xúc tác là 2,6Kg/cm². Tiến hành các bước công việc tiếp theo:

- Duy trì lượng xúc tác trong thiết bị tái sinh ở mức 50% yêu cầu nhờ đặt điều khiển mức tự động (LI-308) và van cấp xúc tác bổ sung (RF-311).
- Tăng lượng dầu nhiên liệu vào lò tái sinh xúc tác để cân bằng với lượng xúc tác mới bổ sung;
- Tăng nhiệt độ của lò phản ứng từ từ lên giá trị thích hợp (khoảng 520⁰C).

3.2.8. Tiến hành kiểm tra các thông số công nghệ

3.2.8.1. Với thiết bị tái sinh xúc tác

- Kiểm tra nhiệt độ (xem đã đạt được giá trị thích hợp 650⁰C chưa)
- Kiểm tra áp suất : 2,6Kg/cm²;
- Lưu lượng dòng không khí cấp vào lò tái sinh;
- Sự hoạt động ổn định của thiết bị gia nhiệt không khí và cấp dầu nhiên liệu.

3.2.8.2. Lò phản ứng

- Nhiệt độ đạt giá trị yêu cầu chưa (giá trị thích hợp khoảng 520⁰C);
- Áp suất đạt giá trị thích hợp chưa (2,0Kg/cm²);

3.2.8.3. Ống phản ứng (Riser)

- Kiểm tra độ ổn định của quá trình tuần hoàn xúc tác;
- Dòng hơi cấp.

3.2.8.4. Tháp chưng cất chính

- Kiểm tra tuần hoàn sản phẩm đáy tháp;
- Kiểm tra nhiệt độ của đỉnh tháp.

3.2.9. Nạp nguyên liệu vào lò phản ứng

- Phần đáy tháp chưng cất chính: Mở van tuần hoàn đáy RF-318 đóng van FC-312;

- Chạy thử thiết bị tạo hơi nước (nồi hơi tận dụng nhiệt): Ngừng cung cấp hơi nước vào thiết bị trao đổi nhiệt E-302 và đóng van RF-326. Mở van cung cấp nước nồi hơi LC-306 và mở van thu nước chua ngưng tụ đỉnh FC-313;
- Mở van cấp nhiên liệu RF-319 và FC-311 từ từ, khởi động bơm P-301 (phải đảm bảo rằng van RF-327 ở trạng thái đóng hoàn toàn);
- Tăng lưu lượng dòng nguyên liệu tới 25% giá trị thiết kế;
- Đặt thiết bị điều khiển tự động của lò phản ứng ở chế độ tự động, giá trị đặt là 520°C, mở van chuyển xúc tác ở chế độ vận hành tay để chỉnh nhiệt độ lò phản ứng;
- Duy trì nhiệt độ của pha xúc tác trong thiết bị tái sinh ở nhiệt độ 650°C. Khi xúc tác bắt đầu có coke bám cần tăng lượng không khí đáp ứng yêu cầu đốt coke bằng cách tăng lưu lượng của máy nén khí K-301, giảm lượng khí nén xả vào môi trường (giảm độ mở van xả TDC-320);
- Khi nhiệt độ đáy của tháp chưng cất chính đạt 150°C: Tiến hành tuần hoàn qua thiết bị trao đổi nhiệt E-308. Đặt chế độ điều khiển ràng buộc với cảm biến nhiệt độ TC-324. Đặt TC-324 ở chế độ tự động. Đóng van RF-318;
- Đặt chế độ tự động cho cả hai van vận chuyển xúc tác PDC, van điều khiển mức xúc tác LC 301.

3.2.10. Thiết lập hoạt động của tháp chưng cất chính

- Bắt đầu tuần hoàn dầu: Mở van RF-335 của thiết bị trao đổi nhiệt E-303, khởi động bơm P-303 và mở các van FC-304, FC-319;
- Bắt đầu hồi lưu sản phẩm đỉnh: Khi bình chứa sản phẩm đỉnh đạt mức yêu cầu khởi động bơm P-306 và mở van FC-305;
- Tăng tốc độ nguyên liệu bằng van điều chỉnh lưu lượng dòng FC-311;
- Đặt bộ điều khiển chênh lệch nhiệt độ trong thiết bị tái sinh ở chế độ tự động, mức đặt là 15°C;
- Mở van RF-363 để thu hồi khí về phân xưởng thu hồi xử lý khí;
- Đặt các van điều khiển áp suất bình chứa sản phẩm ngưng tụ đỉnh ở chế độ tự động ở mức áp suất thiết kế (PC-311 và PC-312).

3.2.11. Thiết lập chế độ lấy sản phẩm trung gian cạnh tháp

- Tuần hoàn dầu diesel nặng: Đặt van điều khiển mức LC-305 ở chế độ tự động; khi mức chất lỏng trong tháp sục dầu nặng (T-303) đạt mức yêu cầu, khởi động bơm vận chuyển P-304, mở van FC-318 và đặt van ở chế độ tự động;

- Với sản phẩm ngưng tụ đỉnh (Naphtha): Khởi động bơm P-307, đặt van điều khiển mức LC-302 ở chế độ tự động và điều khiển liên kết với van chỉnh lưu lượng FC-314;
- Thu hồi dầu nặng: Khởi động thiết bị trao đổi nhiệt E-307 và bơm P-320, mở và đặt van điều khiển lưu lượng FC-307 ở chế độ tự động;
- Tuần hoàn dầu diesel nhẹ (LCO): Đặt van điều khiển mức LC-304 ở chế độ tự động, khi mức chất lỏng trong tháp sục LCO (T-302) đạt mức yêu cầu khởi động bơm vận chuyển P-305, mở van FC-317 và đặt ở chế độ tự động;
- Thu hồi dầu LCO: Khởi động thiết bị trao đổi nhiệt E-306 và bơm P-309, mở và đặt van điều khiển lưu lượng FC-306 ở chế độ tự động;
- Tiến hành sục hơi nước vào đáy các tháp T-302 và T-303;
- Thu hồi dầu cặn cracking: Khởi động thiết bị trao đổi nhiệt E-320 và bơm P-311. Mở van FC-320 và đặt chế độ điều khiển ràng buộc với cảm biến đo mức LC-307;
- Tuần hoàn dầu cặn cracking: Đặt van điều khiển dòng dầu cặn tuần hoàn (FC-308) ở chế độ tự động. Mở van điều khiển dòng dầu cặn FC-309 và các van chặn.

3.2.12. Thiết lập chế độ hoạt động của lò phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác

- Khi không khí nén cung cấp vào thiết bị tái sinh đạt 75% giá trị thiết kế, dừng thiết bị gia nhiệt không khí;
- Chạy thử tua-bin khí tận dụng nhiệt bằng cách mở van RF-370;
- Điều khiển mức xúc tác trong thiết bị tái sinh bằng các van RF-311 và RF-312, điều khiển mức xúc tác trong lò phản ứng bằng bộ điều khiển LC-301. Đặt các thiết bị điều khiển mức ở chế độ tự động;
- Điều khiển áp suất trong thiết bị tái sinh về giá trị thiết kế (thường là 2.5Kg/cm^2).

3.2.13. Chuyển phân xưởng về chế độ vận hành bình thường

Sau các bước công việc trên hoàn thành, các chế độ công nghệ ổn định công tác khởi động đã hoàn thành, phân xưởng chuyển sang chế độ vận hành bình thường.

3.3. DỪNG PHÂN XƯỞNG

3.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Dừng phân xưởng cracking xúc tác cặn theo kế hoạch được thực hiện chủ động căn cứ theo kế hoạch bảo dưỡng, hoặc thanh tra máy móc, thiết bị

định kỳ. Việc dừng phân xưởng được thực hiện theo các bước đã định sẵn để đảm bảo an toàn và giảm thiểu sản phẩm không đạt tiêu chuẩn. Các bước dừng phân xưởng bao gồm:

- Giảm bớt sản phẩm đáy tháp chưng cất chính bằng cách tăng sản lượng LCO;
- Giảm lưu lượng dòng dầu tuần hoàn lại lò phản ứng;
- Giảm nhiệt độ lò phản ứng xuống 15°C . Giảm nhiệt độ lò phản ứng sẽ làm giảm nhiệt độ của thiết bị tái sinh do lượng coke tạo thành trên bề mặt xúc tác giảm;
- Giảm dần lượng xúc tác trong thiết bị tái sinh đi $10\div 20\%$;
- Khi lượng xúc tác trong thiết bị tái sinh giảm đi 20% bắt đầu giảm nguyên liệu vào phân xưởng, lượng xúc tác tuần hoàn và lưu lượng dầu tuần hoàn;
- Giảm lượng bơm tuần hoàn thân tháp chưng cất chính để tránh chi phí cho quá trình làm mát, giữ thiết bị điều khiển nhiệt độ đỉnh tháp và lưu lượng dòng hồi lưu sản phẩm đỉnh ở chế độ tự động để giảm bớt năng lượng cần làm mát sản phẩm đỉnh. Các van điều chỉnh áp suất tự động của bình ngưng tụ sẽ điều chỉnh tự để duy trì áp suất khi dòng nguyên liệu và nhiệt độ thiết bị phản ứng giảm.
- Giảm tỷ lệ không khí vào lò tái sinh để duy trì tốt hỗn hợp cháy và giảm áp suất của lò tái sinh mà không ra hiện tượng cháy lại. Khi không thể giảm lưu lượng không khí được nữa, để tiêu thụ lượng ô-xy dư thừa bổ sung thêm lượng dầu đốt. Việc này có thể tránh được hiện tượng cháy lại nhưng lại làm tăng nhiệt độ của lớp xúc tác. Sử dụng hơi để làm giảm nhiệt độ của lớp đệm xúc tác.
- Đưa hơi nước vào ống phản ứng khi tốc độ nguyên liệu vào ống phản ứng giảm xuống dưới 50% tốc độ nguyên liệu thiết kế. Cần phải duy trì việc tuần hoàn xúc tác;
- Giảm áp suất của thiết bị tái sinh đi khoảng $0,1\div 0,2\text{Kg/cm}^2$ trong khi duy trì áp suất lò phản ứng ở giá trị 2Kg/cm^2 ;
- Giảm mức xúc tác trong thiết bị phản ứng xuống mức tối thiểu;
- Duy trì nhiệt độ của lò tái sinh ở mức 650°C . Chỉ sử dụng dầu nhiên liệu để duy trì nhiệt độ của thiết bị tái sinh nếu đảm bảo rằng xúc tác đã được tái sinh;
- Duy trì mức xúc tác trong thiết bị tái sinh ở mức tối thiểu theo yêu cầu đảm bảo thiết bị vẫn hoạt động tốt khi rút xúc tác ra;

- Khi tốc độ của nguyên liệu vào ống phản ứng ở mức 40% so thiết kế, đưa hơi nước vào ống phản ứng. Ngừng tuần hoàn dầu cặn từ bộ phân chưng cất sang lò phản ứng đồng thời đưa nguyên liệu sang tháp chưng cất chính bằng đường by-pass thiết bị phản ứng. Ngừng cấp nguyên liệu vào lò phản ứng và ngắt bơm cấp nguyên liệu.
- Khi nhiệt độ của thiết bị tái sinh giảm xuống dưới 625⁰C (chứng tỏ lượng lớn coke đã được đốt cháy), đóng van cấp xúc tác đã tái sinh. Làm sạch ống phản ứng bằng hơi nước;
- Đưa toàn bộ xúc tác trong ống phản ứng tới phần sục xúc tác và sau đó sang thiết bị tái sinh qua van chuyển xúc tác chưa tái sinh. Giữ áp suất của thiết bị tái sinh thấp hơn áp suất thiết bị phản ứng khoảng 0,1÷0,2Kg/cm² . Duy trì hơi sục vào ống phản ứng để giữ mức chênh áp suất giữa thiết bị tái sinh và lò phản ứng để tạo thành lớp cách ly giữa tháp chưng cất chính và thiết bị tái sinh xúc tác;
- Đưa xúc tác ra khỏi thiết bị tái sinh đồng thời dừng cấp dầu vào thiết bị tái sinh. Giữ hoạt động máy nén khí (ngay cả khi thiết bị tái sinh không còn xúc tác) để làm mát thiết bị. Tốc độ làm nguội thiết bị không được vượt quá 120⁰C/giờ;
- Bơm tắt cả các lỏng còn đọng lại đáy tháp theo đường ống dầu thải. Giảm dần áp suất của tháp chưng cất chính. Tiếp tục sục hơi vào ống phản ứng;
- Khi nhiệt độ của thiết bị tái sinh giảm xuống còn 150⁰C, dừng máy nén khí;
- Khi nhiệt độ của lò phản ứng đạt tới nhiệt độ của hơi nước, dừng cấp hơi nước. Không được đưa không khí vào thiết bị phản ứng khi nhiệt độ bên trong trên 200⁰C để tránh hiện tượng phát lửa của coke bám trên thành thiết bị.

Đây là bước cuối cùng dừng phân xưởng cracking xúc tác cặn. Cần lưu ý, để dừng phân xưởng cracking cần phải dừng các thiết bị phụ khác như nồi hơi tận dụng nhiệt, máy nén theo quy trình riêng, tuy nhiên, phần công việc này không nằm trong phạm vi của mô hình mô phỏng.

3.3.2. Dừng khẩn cấp

Việc phải dừng khẩn cấp phân xưởng cracking xúc tác cặn là do sự cố của các máy móc, thiết bị trong phân xưởng hoặc do yếu tố bên ngoài như hệ thống cung cấp năng lượng, phụ trợ của nhà máy gặp sự cố. Các nguyên nhân chính dẫn đến việc phải dừng khẩn cấp bao gồm: mất điện, hệ thống khí

điều khiển, hệ thống không khí tạo tầng sôi cho thiết bị tái sinh, hệ thống cấp hơi, hệ thống cấp nước cho nồi hơi, hệ thống nước làm mát, hệ thống máy nén khí, hệ thống cung cấp nguyên liệu, hệ thống cấp khí nhiên liệu, máy nén khí hydrocacbon, các van vận chuyển xúc tác, gặp sự cố. Tương ứng với mỗi sự cố này nhân viên vận hành có thao tác khác nhau để dừng phân xưởng khẩn cấp để đảm bảo an toàn cho phân xưởng. Các bước cơ bản dừng khẩn cấp phân xưởng với từng sự cố được trình bày dưới đây. Việc dừng khẩn cấp có thể thực hiện tự động thông qua hệ thống ngừng khẩn cấp (ESD) hoặc thực hiện bằng tay theo các trình tự đảm bảo an toàn.

3.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

3.3.3.1. Mất điện

Khi gặp sự cố mất điện cần thực hiện các bước sau để dừng khẩn cấp phân xưởng:

- Ngừng cấp nguyên liệu vào phân xưởng, giảm áp suất lò phản ứng xuống nhanh chóng, giảm chênh lệch áp suất van vận chuyển xúc tác chưa tái sinh;
- Thực hiện khẩn cấp các bước: Khởi động hệ thống điều khiển dừng khẩn cấp phân cấp nguyên liệu, đóng tất cả các đường cấp nguyên liệu vào ống phản ứng, dừng cấp phụ gia ức chế ăn mòn vào hệ thống, giảm lưu lượng không khí hòa trộn trong buồng đốt xuống 50% so với hoạt động bình thường, giảm tối đa lượng hơi sục vào ống phản ứng.

3.3.3.2. Hệ thống cung cấp khí nén điều khiển gặp sự cố

Như đã đề cập trong các mô đun khác, hệ thống khí nén điều khiển có vai trò quan trọng trong hoạt động của nhà máy lọc hóa dầu, rất nhiều van được vận hành và điều khiển bằng hệ thống khí nén. Thông thường sự cố thường gặp với hệ thống khí nén điều khiển là hiện tượng giảm áp suất khí nén trong giai đoạn ngắn. Phân xưởng sẽ khởi động lại ngay khi áp suất hệ thống khí điều khiển trở lại bình thường. Khi gặp sự cố hệ thống cung cấp khí nén điều khiển cần thực hiện các bước sau để dừng khẩn cấp phân xưởng:

- Khởi động hệ thống dừng khẩn cấp để dừng cấp nguyên liệu vào ống phản ứng (bao gồm cả cặn và dầu nặng tuần hoàn), tiếp tục cấp hơi vào ống phản ứng để làm sạch ống phản ứng;
- Đặt van vận chuyển xúc tác về chế độ vận hành tay và đóng van lại;
- Khi mức xúc tác phần sục xúc tác bắt đầu giảm, đặt van vận chuyển xúc tác chưa tái sinh ở chế độ vận hành tay và đóng van này lại;
- Đặt mức điều khiển để lượng hơi cung cấp cho phần sục ở mức 50% so với nhu cầu bình thường và giảm lượng hơi sục xuống 50% so với lưu lượng hoạt động bình thường;
- Điều chỉnh không khí cấp vào thiết bị tái sinh (cho đốt coke) ở mức 50% so với mức hoạt động bình thường;
- Khi nguyên liệu cấp vào ống phản ứng dừng hẳn, điều chỉnh áp suất trong lò phản ứng để duy trì mức chênh áp suất trước và sau van vận chuyển xúc tác chưa tái sinh;
- Mở van cấp dầu nguyên liệu vào thiết bị tái sinh xúc tác, duy trì nhiệt độ của lò tái sinh trong khoảng 600°C;
- Nếu sự cố dự đoán là không quá 24 giờ thì cần duy trì nhiệt độ của xúc tác bằng dầu đốt;
- Khi hệ thống khí nén hoạt động lại bình thường, phân xưởng sẽ khởi động hoạt động lại, các van vận hành bằng khí nén trở lại hoạt động bình thường.

3.3.3.3. Hệ thống cấp hơi nước gặp sự cố

Mất hơi là một sự cố nghiêm trọng đối với hoạt động của phân xưởng cracking xúc tác cặn vì hàng loạt các máy móc thiết bị quan trọng của phân xưởng như các tháp chưng cất, máy nén khí, máy thổi khí,, đều sử dụng hơi nước. Mất hơi là sự cố cần dừng phân xưởng khẩn cấp toàn bộ phân xưởng.

Các bước để dừng khẩn cấp phân xưởng bao gồm:

- Khởi động hệ thống dừng khẩn cấp phân xưởng để đưa nguyên liệu bypass lò phản ứng, đóng tất cả các van cấp nguyên liệu dẫn tới ống phản ứng, ngừng hệ thống bổ sung chất ức chế ăn mòn;
- Đóng van vận chuyển xúc tác đã tái sinh, duy trì lượng hơi phân tán trong ống phản ứng càng dài càng tốt để đẩy hết xúc tác ra khỏi ống phản ứng;
- Khi mức xúc tác ở vùng sục xúc tác bắt đầu giảm, đóng van vận chuyển xúc tác bị mất hoạt tính lại;
- Khi cần thiết hiệu chỉnh áp suất để duy trì chênh áp giữa phía trước và sau van vận chuyển xúc tác mất hoạt tính;

- Chuyển càng nhiều càng tốt xúc tác trong vùng sục xúc tác trong khả năng có thể sang thiết bị tái sinh;
- Khi máy thổi khí dừng, thiết bị tái sinh sẽ dừng hẳn, không sử dụng dầu nhiên liệu để duy trì nhiệt độ của thiết bị tái sinh và xúc tác;
- Đóng tất cả các van chặn ở đầu cấp hơi trước khi áp suất hệ thống cấp hơi giảm xuống;
- Nếu sự cố dự đoán khôi phục trong vòng 48 giờ thì cần sử dụng dầu nhiên liệu để duy trì nhiệt độ của xúc tác, nếu sự cố quá 48 giờ thì cần rút toàn bộ xúc tác ra khỏi thiết bị.

3.3.3.4. Hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố

Khi cấp nguyên liệu gặp sự cố sẽ tự động kích hoạt hệ thống ngừng khẩn cấp để dừng tất cả các dòng nguyên liệu vào ống phản ứng và đưa nguyên liệu bỏ qua (by-pass) thiết bị phản ứng. Nếu bơm nguyên liệu dự phòng có thể khởi động ngay để cấp nguyên liệu bằng đường khác thì có thể đưa phân xưởng trở lại hoạt động trong thời gian ngắn. Trong trường hợp không khôi phục được cấp nguyên liệu ngay, cần duy trì phân xưởng ở tình trạng "nóng". Các bước công việc cần tiến hành bao gồm:

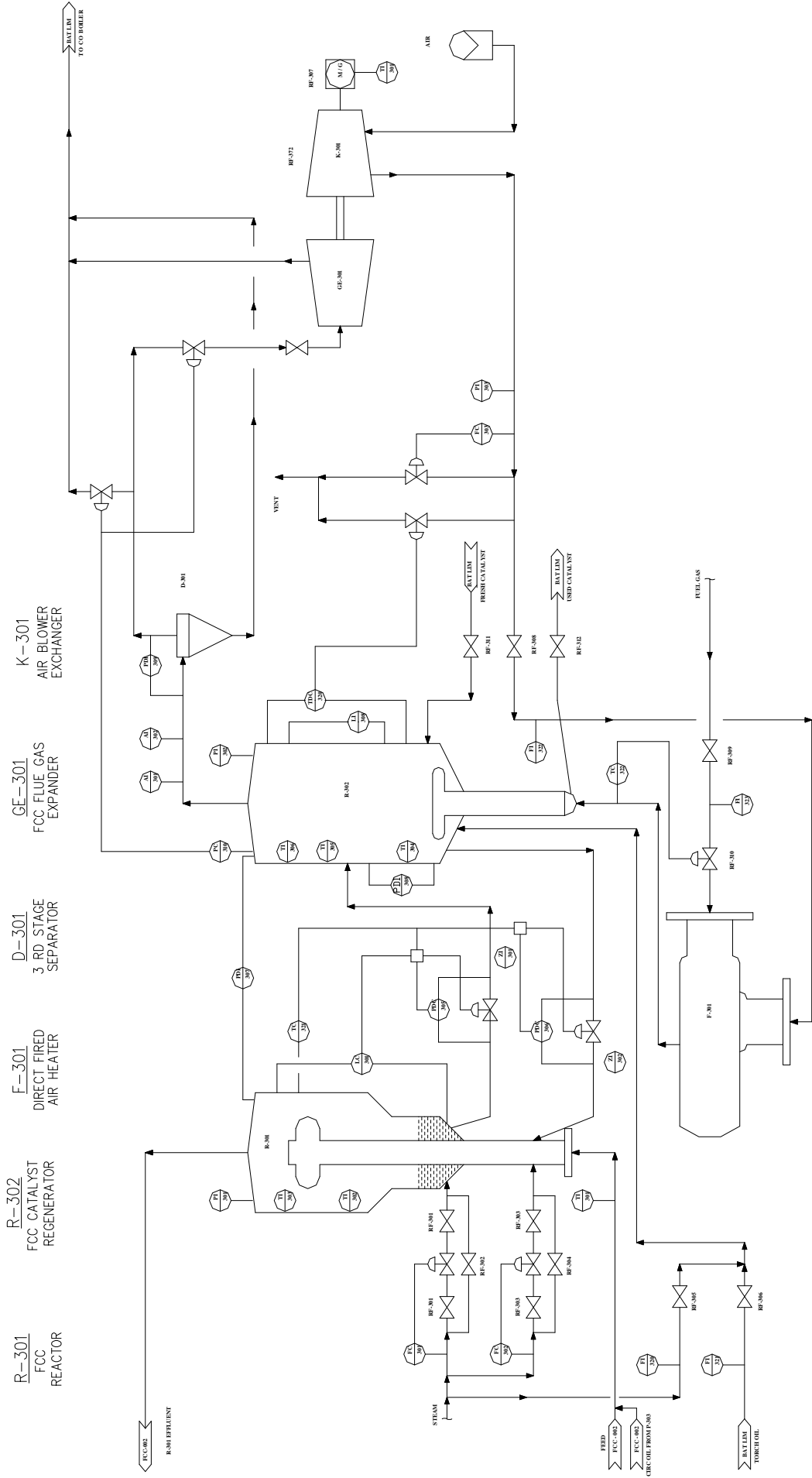
- Điều chỉnh hơi để phân tán dầu vào ống phản ứng ở mức lớn nhất theo thiết kế;
- Chuyển van vận chuyển xúc tác đã được tái sinh sang chế độ vận hành tay và kiểm soát tuần hoàn xúc tác;
- Đóng van điều khiển lưu lượng nguyên liệu;
- Điều chỉnh áp suất ở thiết bị tái sinh và lò phản ứng để đảm bảo áp suất lò phản ứng luôn cao hơn so thiết bị tái sinh;
- Khởi động hệ thống cung cấp dầu đốt vào thiết bị tái sinh xúc tác để duy trì xúc tác luôn ở nhiệt độ 600°C.
- Khi nguyên liệu có thể cung cấp trở lại khôi phục hoạt động của phân xưởng lại chế độ hoạt động bình thường.

3.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

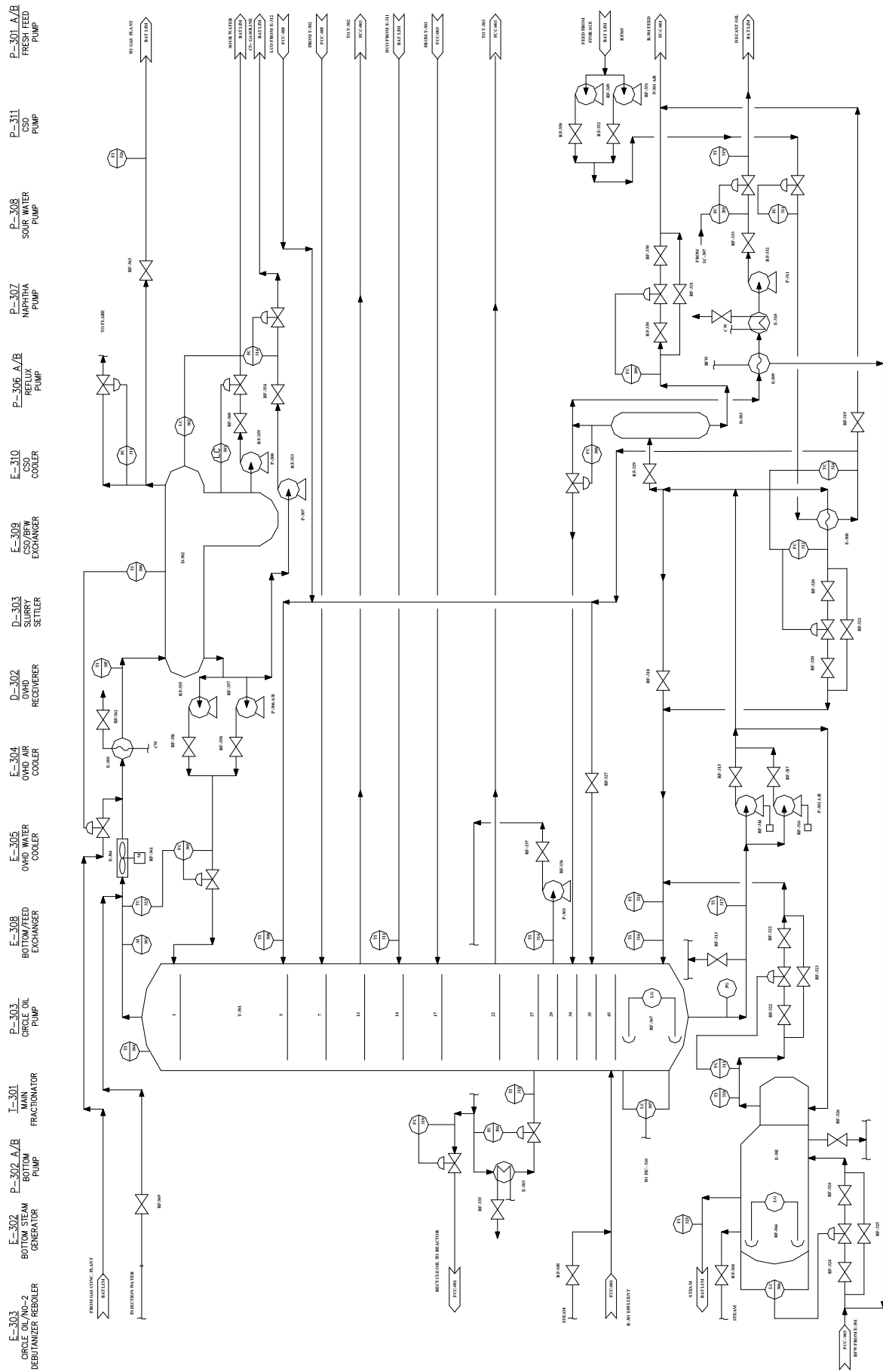
- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị hỏng hóc đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Nếu máy nén khí ướt gặp sự cố thì cần tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng theo trình tự đã trình bày ở phần 2. Tiến hành cô lập máy nén và

đuổi hydrocacbon ra khỏi đường ống và máy nén trước khi tiến hành bất cứ công việc sửa chữa nào tiếp theo;

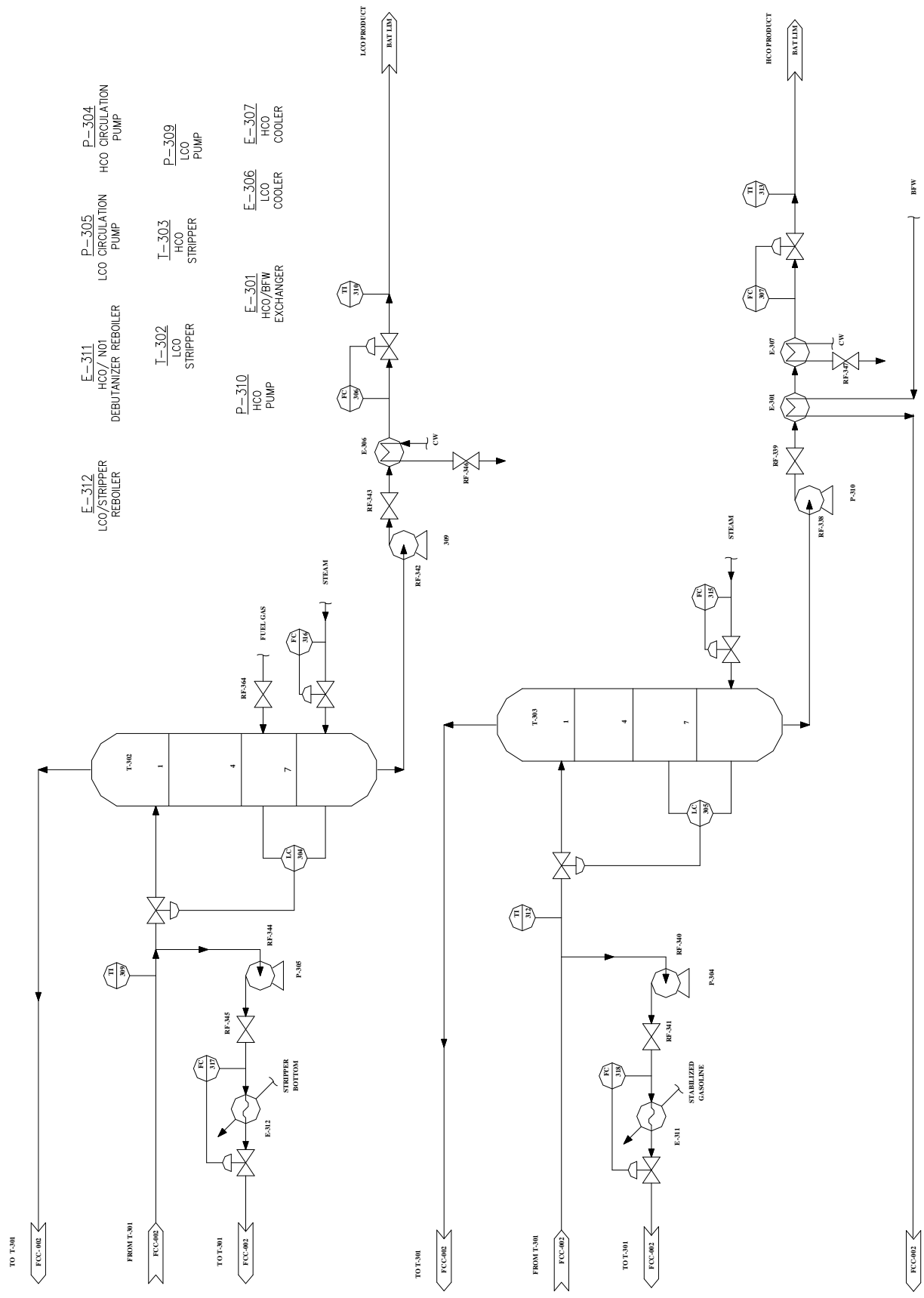
- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dừng phân xưởng hay không.



Hình H3-1. Sơ đồ hệ thống FCC-001



Hình H3-2. Sơ đồ hệ thống FCC-002



Hình H3-3. Sơ đồ hệ thống FCC-003

BÀI 4. VẬN HÀNH PHÂN XỬƠNG REFORMING TÁI SINH XÚC TÁC LIÊN TỤC (CCR) Mã bài: HD O4

Giới thiệu

Phân xửƠNG reforming có ý đặc biệt quan trọng trong nhà máy lọc, hóa dầu vì đây là phân xửƠNG sản xuất cấu tử pha xăng cao cấp và nguyên liệu cho hóa dầu (BTX). Kỹ năng vận hành quá trình công nghệ này là trong những yêu cầu cơ bản đối nhân viên vận hành. Phần lớn các nhà máy có công suất lớn hiện nay sử dụng công nghệ reforming với hệ thống tái sinh xúc tác liên tục. Trong khuôn khổ chương trình sẽ giới thiệu mô hình mô phỏng phân xửƠNG reforming với sơ đồ công nghệ phổ biến nhất hiện nay.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửƠNG;
2. Khởi động thành công phân xửƠNG;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xửƠNG theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xửƠNG trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửƠNG Reforming;
- Các bước khởi động phân xửƠNG Reforming;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xửƠNG Reforming;
- Các bước dừng phân xửƠNG;
- Các bước dừng phân xửƠNG trong trường hợp khẩn cấp.

4.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHỎNG

4.1.1. Giới thiệu

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xửƠNG reforming tái sinh xúc tác liên tục (CCR), các mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xửƠNG reforming sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình quá trình reforming trong khuôn khổ giáo trình này được xây dựng trên cơ sở công nghệ reforming với thiết bị tái sinh xúc tác liên tục. Tuy nhiên, do việc vận hành phần tái sinh xúc tác phức tạp, không nằm trong kỹ năng đòi hỏi với

trình độ đào tạo, vì vậy, phần vận hành bộ phận tái sinh xúc tác không được đề cập trong mô hình mô phỏng. Đây có thể được xem là phần kiến thức nâng cao trong quá trình thực hành cũng như là phần kiến thức học viên sẽ được đào tạo tiếp trong quá trình làm việc.

4.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính mô hình mô phỏng

Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng reforming xúc tác là quá trình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phản ứng, thiết bị tái sinh xúc tác, tháp chưng cất,... Nguyên liệu cho mô hình là naphtha nặng của quá trình chưng cất ở áp suất khí quyển.

Sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ CCR-001. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ xảy ra trong quá trình reforming được trình bày dưới đây. Phân xưởng reforming bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bộ phận chuẩn bị và gia nhiệt sơ bộ nguyên liệu ;
- Thiết bị phản ứng và phân tách sản phẩm;
- Bộ phận chưng cất ổn định sản phẩm.

4.1.2.1. Bộ phận chuẩn bị và gia nhiệt sơ bộ nguyên liệu

Nguyên liệu từ bể chứa hoặc từ phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro (tháp tách naphtha) được đưa tới bình chứa nguyên liệu (D-401). Mức chất lỏng trong bể chứa nguyên liệu được điều khiển tự động. Nhiệm vụ bình chứa này để đảm bảo dòng nguyên liệu cung cấp vào lò phản ứng ổn định. Nguyên liệu từ bình chứa này được bơm tới lò phản ứng, lưu lượng của dòng nguyên liệu được điều khiển tự động nhờ các van điều khiển dòng. Nguyên liệu được trộn lẫn cùng với dòng khí dầu hydro tuần hoàn trước khi đưa vào thiết bị gia nhiệt nguyên liệu/sản phẩm sau phản ứng. Khí giàu hydro từ bình chứa (D-403) được máy nén tuần hoàn (K-201) nén tới áp suất thích hợp. Máy nén này được dẫn động bằng tuốc bin hơi. Tốc độ của tuốc bin hơi được điều khiển nhờ bộ điều khiển tốc độ ST-401. Hơi sau tuốc bin được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ E-407. Nước ngưng được bơm tới hệ thống thu gom và xử lý nước ngưng.

Hỗn hợp nguyên liệu lỏng và khí hydro sau khi gia nhiệt sơ bộ được đun nóng và bay hơi rồi đưa vào lò gia nhiệt nguyên liệu (F-401) của lò phản ứng thứ nhất. Do quá trình reforming là quá trình thu nhiệt, nên giữa các lò phản ứng bố trí các lò gia nhiệt trung gian. Trong mô hình mô phỏng này sử dụng 3 lò phản ứng nên số lò gia nhiệt trung gian là 02 lò (F-402 và F-403). Các lò gia nhiệt này là các lò sử dụng khí nhiên liệu.

4.1.2.2. Thiết bị phản ứng và phân tách sản phẩm

Mô hình mô phỏng trong khuôn khổ giáo trình này sử dụng 03 lò phản ứng (R-401, R-402 và R-403). Các phản ứng xảy ra trong quá trình reforming tổng thể là các phản ứng thu nhiệt (phản ứng tách hydro, phản ứng isome hoá, phản ứng vòng hoá và cracking). Vì vậy, các lò gia nhiệt trung gian giữa hai lò phản ứng nhằm cung cấp nhiệt lượng cho các phản ứng trong lò phản ứng kế tiếp. Hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng đi ra từ lò phản ứng cuối cùng (R-303) được làm mát nhờ gia nhiệt sơ bộ cho nguyên liệu trong thiết bị gia nhiệt (E-401) sau đó tiếp tục được làm mát và ngưng tụ một phần nhờ thiết bị làm mát bằng nước (E-402).

Hỗn hợp lỏng/hơi sản phẩm phản ứng sau đó được đưa tới thiết bị phân tách (D-402), tại đây phần khí không ngưng được thu về cửa hút máy nén khí tuần hoàn, phần lỏng ở đáy bình phân tách được bơm tới tháp chưng cất dưới sự điều khiển của bộ điều khiển mức lỏng trong bình phân tách.

4.1.2.3. Bộ phân chưng cất ổn định sản phẩm

Nguyên liệu đưa tới tháp chưng cất (tháp ổn định) được gia nhiệt sơ bộ bằng thiết bị trao đổi nhiệt (E-403) với dòng reformate đi ra từ đáy tháp. Sản phẩm reformate được ổn định nhờ quá trình bay hơi tách các cấu tử có nhiệt bay hơi thấp ra khỏi sản phẩm diễn ra trong tháp. Đáy tháp được gia nhiệt nhờ thiết bị gia nhiệt đáy (E-404). Tác nhân gia nhiệt là dầu có nhiệt độ cao.

Các cấu tử có nhiệt độ bay hơi thấp được tách ra ở đỉnh tháp ổn định. Dòng hơi này được làm mát, ngưng tụ một phần và chuyển tới bình chứa sản phẩm đỉnh. Một lượng hơi nước trong hỗn hợp hơi đỉnh tháp được ngưng tụ tách ra thành pha riêng biệt. Dòng sản phẩm đỉnh sau khi qua thiết bị ngưng tụ được đưa tới bình chứa sản phẩm đỉnh (D-404). Tại bình chứa này, sản phẩm được bơm hồi lưu một phần lại tháp chưng cất, phần còn lại được đưa tới bộ phận thu hồi xử lý LPG. Nước chua thu hồi dưới đáy bình chứa và được bơm tới hệ thống xử lý nước chua trong nhà máy. Lượng sản phẩm đỉnh lấy ra được kiểm soát nhờ bộ điều khiển mức lỏng trong bình chứa.

Sản phẩm reformate ổn định được thu hồi ở đáy tháp chưng cất. Reformate được làm mát một phần trong thiết bị trao đổi nhiệt với nguyên liệu (E-403) và sau đó là trong thiết bị làm mát (E-406) rồi đưa tới bể chứa hoặc phân xưởng chế biến tiếp theo.

4.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ LÝ

Khởi động phân xử lý reforming tái sinh xúc tác liên tục thực hiện theo các bước chính như sau:

4.2.1. Bộ phận ổn định sản phẩm (tháp Stabilizer)

- Đưa nguyên liệu khởi động ban đầu từ bể chứa tới tháp ổn định bằng đường dành cho khởi động ban đầu;
- Khi mức chất lỏng trong đáy tháp đạt 70%, ngừng cấp nguyên liệu vào tháp ổn định;
- Khởi động thiết bị gia nhiệt đáy, đưa dòng dầu tuần hoàn qua thiết bị gia nhiệt đáy (E-404), khởi động bộ điều khiển tự động nhiệt độ đáy tháp và đặt ở mức điều khiển nhiệt độ 180⁰C. Mở các van chặn trước và sau van điều khiển tự động dòng (RF-445) và đóng đường by-pass;
- Mở các van chặn trước, sau van điều khiển dòng hồi lưu sản phẩm đỉnh (RF-441), van điều khiển dòng C3/C4 (RF-443) và van điều chỉnh áp suất tháp ổn định (RF-430). Đặt áp suất điều khiển cho bộ điều khiển áp suất của tháp ở giá trị khoảng 17Kg/cm².
- Duy trì ổn định áp suất của tháp ổn định, đảm bảo van điều khiển áp suất tháp (PV-401) ở trạng thái đóng. Nếu mức chất lỏng trong bình ngưng tụ vượt quá mức, khởi động bơm hồi lưu sản phẩm đỉnh (P-403), mở các van đầu đẩy của bơm (RF-438). Đặt mức điều khiển tự động (FC-402) dòng hồi lưu sản phẩm đỉnh để duy trì mức chất lỏng trong bình ngưng tụ sản phẩm đỉnh ở mức bình thường.

4.2.2. Phần thiết bị phản ứng

- Điều chỉnh để áp suất trong các lò phản ứng đạt tối thiểu là 0,5Kg/cm² (hiển thị trên PC-402) bằng cách mở van thích hợp để hydro qua van RF-404. Khi áp suất trong lò phản ứng đạt giá trị thích hợp đóng van RF-404 lại;
- Đóng van by-pass đường thoát nước ngưng của thiết bị trao đổi nhiệt (E-407);
- Khởi động tua-bin dẫn động (ST-401) của máy nén K-401 bằng hơi qua đường by-pass (RF-408). Đưa vận tốc của tuốc bin về giá trị hoạt động bình thường đồng thời mở các van chặn trước sau van điều khiển hơi tự động vào tuốc bin. Đặt bộ phận điều khiển tốc độ tuốc bin ở chế độ tự động. Đóng đường by-pass cấp hơi (RF-408). Khi mức chất lỏng trong thiết bị ngưng tụ (E-407) hiển thị trên thiết bị điều khiển mức (LC-405), khởi động bơm P-404 và mở van cửa đẩy của bơm này. Đặt thiết bị điều khiển mức ở chế độ điều khiển tự động để duy trì mức chất lỏng trong thiết bị ngưng tụ ở mức 50%. Mở các van chặn RF-413 và đóng van F-414;

- Mở van xả (RF-459) nối với cột đui của nhà máy và các van chặn trước sau thiết bị điều khiển áp suất cửa hút máy nén khí hydro. Mở rộng thêm độ mở van RF-404 để tăng áp suất cửa hút máy nén lên khoảng 5Kg/cm^2 . Đóng van RF-404 lại;
- Mở các van by-pass (RF-422, RF-424 và RF-426), van điều khiển khí nhiên liệu (FC-401, FC-402 và FC-403) vào các lò gia nhiệt nguyên liệu của các lò phản ứng tương ứng;
- Bật các đầu đốt lò gia nhiệt, sử dụng bộ điều khiển nhiệt độ lò đốt để nâng nhiệt độ của dòng nguyên liệu lên 430°C với tốc độ khoảng 55°C/giờ . Mở các van chặn trước và chặn sau van điều khiển tự động dòng khí nhiên liệu (RF-421, RF-423 và RF-425) đồng thời đóng các van by-pass trước khi đặt giá trị nhiệt độ cho bộ điều khiển tự động. Kiểm tra hàm lượng nước bên trong khí nguyên liệu tuần hoàn;
- Khi nhiệt đầu vào của tất cả các đệm xúc tác lò phản ứng đạt ít nhất 300°C (chỉ thị trên các đồng hồ đo nhiệt độ (TC-407, TC-408 và TC-409), mở van RF-404 để nâng áp suất của cửa hút máy nén hydro lên khoảng 7Kg/cm^2 sau đó đóng van này lại;
- Đặt giá trị điều khiển áp suất tự động trong khoảng từ $7\div 9\text{Kg/cm}^2$ cho bộ điều khiển áp suất PC-402. Mở van đường cấp hydro bổ sung RF-458) và đóng van xả (RF-459);
- Khi nhiệt độ dòng khí tuần hoàn ra khỏi các lò gia nhiệt đạt giá trị ổn định 430°C , tiến hành đưa nguyên liệu vào bình chứa nguyên liệu (D-401) bằng cách mở van qua đường bỏ qua van điều khiển dòng (LC-401). Đặt bộ điều khiển mức nguyên liệu bình D-401 ở chế độ tự động, đặt giá trị mức chất lỏng ở mức hoạt động bình thường, đồng thời đóng van trên đường bỏ qua (by-pass);
- Khi mức chất lỏng trong bình chứa nguyên liệu đạt 50% giá trị hoạt động bình thường, khởi động bơm cấp nguyên liệu cho lò phản ứng, đồng thời mở van cửa đẩy bơm (RF-416, RF-418);
- Sau đó mở từ từ van by-pass (RF-420), van điều khiển dòng nguyên liệu (FC-401), mở các van chặn trước và sau van điều khiển FC-401 đồng thời đặt bộ điều khiển dòng ở chế độ tự động, từ từ đóng van đường by-pass. Nâng liên tục lưu lượng dòng nguyên liệu tới 50% giá trị thiết kế;
- Kiểm tra hàm lượng nước chứa trong hydrocarbon tuần hoàn để đảm bảo hàm lượng nước thấp hơn 200ppm. Nâng nhiệt độ đầu ra của tất cả các lò gia nhiệt lên 430°C với tốc độ 30°C/giờ bằng cách điều chỉnh bộ điều

kiểm nhiệt độ (TC-407, TC-408 và TC-409). Tiếp tục nâng nhiệt độ đầu ra lò gia nhiệt vượt quá 430⁰C tới giá trị nhiệt độ thích hợp (tùy thuộc vào tính chất nguyên liệu) với tốc độ 14⁰C/giờ;

- Khi áp suất của hệ thống tăng lên (do hydro tạo ra), đặt bộ điều khiển áp suất tự động ở giá trị thích hợp (lên cận 8Kg/cm²);
- Khi lượng chất lỏng xuất hiện trong bình phân tách hỗn hợp phản ứng tương đối lớn (DC-402), khởi động bơm P-402 và mở van trên cửa đẩy của bơm (RF-433). Mở van by-pass van điều khiển dòng chất lỏng ra khỏi thiết bị phân tách (RF-429), sau đó mở van chặn phía trước và sau van điều khiển dòng (RF-428). Đặt bộ điều khiển mức chất lỏng trong bình phân tách ở chế độ điều khiển tự động, giá trị đặt 50%. Đóng van by-pass;
- Khi sản phẩm từ các lò reforming bắt đầu chảy vào tháp ổn định, từ từ đưa sản phẩm về bể chứa bằng cách mở van chặn trước, sau (RF-448) của van điều khiển mức chất lỏng đáy tháp ổn định (LC-404) và đặt bộ phận điều khiển mức chất lỏng đáy tháp ổn định (Stabilizer) ở chế độ điều khiển tự động;
- Dùng tay mở van cấp nước làm mát (RF-455) cho thiết bị làm mát E-406 sản phẩm đáy (reformate) của tháp ổn định để giảm nhiệt độ của dòng sản phẩm tới giá trị thích hợp;
- Khi sản phẩm của các lò phản ứng thay thế lượng reformate (làm nguyên liệu ban đầu cho tháp ổn định) thì lưu lượng dòng hơi sản phẩm đỉnh tháp và áp suất trong tháp sẽ tăng lên, bộ phận điều khiển áp suất tự động của tháp ổn định (PC-401) có nhiệm vụ duy trì áp suất của tháp trong giới hạn thích hợp. Tăng nhiệt độ của thiết bị gia nhiệt đáy tới nhiệt độ thiết kế;
- Khi mức chất lỏng trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ đỉnh tăng lên (hiển thị trên thiết bị điều khiển mức LC-403), đặt giá trị hồi lưu vào bộ điều khiển để duy trì chỉ số hồi lưu thích hợp. Chạy thử các thiết bị điều khiển dòng LPG và thử chế độ tự động của bộ điều khiển;
- Điều chỉnh để tăng từ từ lưu lượng nguyên liệu tới giá trị thiết kế nhờ bộ điều khiển dòng FC-401;
- Bắt đầu bổ sung hợp chất clo vào hệ thống. Mở van chặn đường bổ sung clo và nước;

Tới đây quá trình khởi động phân xưởng kết thúc, điều chỉnh để phân xưởng về chế độ hoạt động bình thường.

4.3. DỪNG PHÂN XỬ LÝ

4.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Để đảm bảo an toàn cho thiết bị và giảm thiểu thiệt hại về kinh tế khi dừng phân xử lý (lưu ý phân xử lý reforming không chỉ có ý nghĩa quan trọng trong việc sản xuất xăng cao cấp mà còn là nguồn cung cấp hydro cho các phân xử lý xử lý và nguồn khí nhiên liệu) thì việc dừng phân xử lý phải thực hiện theo đúng trình tự định sẵn. Các bước dừng phân xử lý theo kế hoạch bao gồm:

- Giảm nhiệt độ nguyên liệu vào của tất cả các lò phản ứng với tốc độ khoảng 25⁰C/giờ cho tới khi nhiệt độ của nguyên liệu vào lò phản ứng đạt 430⁰C. Kiểm tra để đảm bảo chắc chắn rằng áp suất ở cửa hút máy nén đạt ít nhất là 8Kg/cm². Sau khi giảm nhiệt độ nguyên liệu tiến hành giảm lưu lượng nguyên liệu (bằng bộ điều khiển FC-401) cho tới khi dòng nguyên liệu cung cấp giảm còn 50% giá trị ở chế độ hoạt động bình thường;
- Khi nhiệt độ nguyên liệu vào của tất cả các lò phản ứng đạt 430⁰C tiến hành đóng các van chặn trên đường ống cấp khí nhiên liệu cho lò đốt (FC-421, FC-423, FC-425), ngắt chế độ điều khiển nhiệt độ lò tự động của bộ điều khiển;
- Đóng van chặn trên đường ống bổ sung clo (RF-405) và đường cấp nước (RF-406);
- Đặt mức điều khiển dòng nguyên liệu trong bộ điều khiển (FC-401) xuống giá trị bằng không "0" đồng thời đóng các van chặn trước, chặn sau van điều khiển này (RF-419). Dừng bơm cấp nguyên liệu (P-401) và đóng van cửa đẩy của bơm;
- Khi mức chất lỏng trong bình phân tách lỏng (D-402) chạm mức thấp nhất, dừng bơm vận chuyển sản phẩm sau phản ứng (P-402) và đóng van cửa đẩy của bơm (FR-433). Tháo toàn bộ chất lỏng còn đọng lại trong bình phân tách về bể chứa dầu thải (RF-454);
- Ngừng cấp nhiệt cho thiết bị gia nhiệt đáy (sử dụng dầu nóng hoặc hơi cao áp, trong sơ đồ công nghệ này sử dụng hơi cao áp). Dừng chế độ điều khiển tự động nhiệt độ đáy tháp;
- Khi nhiệt độ đầu vào lò phản ứng giảm xuống còn khoảng 200⁰C, ngừng máy nén khí bằng cách đóng van cấp hơi cho tuốc bin hơi của máy nén (RF-407). Bơm nước ngưng trong thiết bị ngưng tụ (E-407) cho tới khi mức nước trong thiết bị đạt tới mức thấp nhất sau đó dừng bơm đồng

thời đóng van chặn cửa đẩy của bơm. Ngắt hệ thống điều khiển mức chất lỏng trong thiết bị ngưng tụ E-407;

- Đặt bộ điều khiển áp cửa hút của máy nén hydro (PC-402) và chuyển bộ điều khiển tuốc bin máy nén về chế độ vận hành tay;
- Đóng van chặn trước và chặn sau van điều khiển dòng hồi lưu đỉnh tháp ổn định và dừng chế độ điều khiển tự động;
- Khi mức chất lỏng trong đáy tháp ổn định giảm xuống mức thấp, từ từ mở van đường by-pass (RF-449) và tháo toàn bộ lỏng ra khỏi tháp. Đóng van chặn trên đường by-pass, đóng các van chặn trước và chặn sau van điều khiển dòng (RF-448), ngắt bộ điều khiển mức chất lỏng đáy tháp;
- Khi mức chất lỏng trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ đỉnh giảm xuống mức thấp, dừng bơm hồi lưu sản phẩm đỉnh (P-403). Ngắt bộ điều khiển thu hồi sản phẩm LPG. Tháo toàn bộ sản phẩm lỏng trong bình chứa bằng cách mở van đáy bình (RF-436);
- Mở van đường by-pass của van điều khiển áp suất tháp ổn định, đồng thời giảm áp suất của tháp xuống ngang bằng áp suất của đầu thu gom khí nhiên liệu trong nhà máy. Ngắt bộ điều khiển áp suất tháp ổn định. Đóng van chặn trước, chặn sau van điều khiển áp suất (PC-401) và van chặn trên đường by-pass. Mở van xả (RF-463) nối hệ thống với cột đước nhà máy, giảm áp suất hệ thống cân bằng với áp suất hệ thống cột đước. Đuổi hydrocacbon trong hệ thống bằng khí ni-tơ sau đó ngừng cấp ni-tơ khi đạt yêu cầu. Quá trình dừng phân xưởng kết thúc.

4.3.2. Dừng khẩn cấp

Phân xưởng reforming có liên quan đến hoạt động của nhiều phân xưởng trong nhà máy (đặc biệt là các phân xưởng xử lý bằng hydro, phân xưởng BTX,...), vì vậy, khi ngừng khẩn cấp phải tiến hành theo một trình tự để đảm bảo an toàn vận hành chung của nhà máy. Các bước chính dừng khẩn cấp bao gồm:

- Dừng và cô lập bộ phận tái sinh xúc tác;
- Tắt các đầu đốt của tất cả các lò trong phân xưởng. Đóng van cấp nhiên liệu và lập tức đưa hơi vào khoang đốt để làm nguội lò. Đưa toàn bộ hơi cao áp được sản xuất trong phân xưởng ra ngoài môi trường qua hệ thống xả có giảm âm;
- Ngừng bơm cung cấp nguyên liệu tới phân xưởng;

- Giữ cho máy nén tuần hoàn chạy càng lâu trong phạm vi cho phép để làm nguội lò phản ứng và để đưa hết hydrocacbon còn chứa trong lò phản ứng ra bình phân tách cao áp;
- Dừng bơm cấp khí hydro cho các phân xưởng xử lý sử dụng nguồn hydro từ phân xưởng reforming, dừng bơm vận chuyển chất lỏng của bình phân tách cao áp;
- Dừng thiết bị xử lý LPG;
- Đưa các sản phẩm phản ứng về bể chứa dầu thải nhẹ;
- Dừng máy nén khí tuần hoàn;
- Dừng các phần khác của phân xưởng theo trình tự an toàn.

4.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản chung để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng để khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

4.3.3.1. Mất điện

Khi mất điện tất cả các bơm sẽ dừng, việc cấp các hoá chất, phụ gia bổ sung vào cũng phải dừng.

- Các máy nén (máy nén khí tuần hoàn) sử dụng bộ dẫn động tuốc bin hơi tiếp tục hoạt động để làm nguội lò phản ứng và đẩy hết hydrocacbon trong thiết bị ra bình phân tách cao áp;
- Kiểm tra để đảm bảo nhiệt độ của nguyên liệu vào thiết bị phản ứng không vượt quá cao trước khi ngừng cấp nguyên liệu;
- Giảm công suất lò gia nhiệt và sử dụng hơi để làm nguội lò đốt;
- Nếu nguồn điện không được khôi phục ngay (có thể bằng nguồn điện dự phòng) thì tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng theo trình tự ở mục 2 ở trên.

4.3.3.2. Mất nước làm mát

Nước làm mát cung cấp cho phân xưởng reforming chủ yếu để cho các thiết bị trao đổi nhiệt (ngưng tụ, làm mát) và cho mục đích làm mát các ổ đỡ tải trọng lớn (như máy nén khí tuần hoàn). Vì vậy, mất nước làm mát là sự cố lớn gây ra những hậu quả nghiêm trọng như: làm tăng nhiệt độ các ổ đỡ, các

sản phẩm nhẹ không được ngưng tụ,... Khi sự cố mất nước làm mát xảy ra cần tiến hành các bước sau:

- Dừng khẩn cấp phân xưởng theo các bước như đã nêu trong phần 2 (dừng khẩn cấp) ở trên;
- Dừng tất cả các lò đốt và đóng tất cả các van cấp khí nhiên liệu;
- Cấp hơi để làm nguội lò đốt.

4.3.3.3. Mất hơi

Khi mất hơi máy nén khí tuần hoàn dừng (sử dụng tuốc bin hơi), tháp tách (Debutanizer) cũng ngừng hoạt động. Khi mất hơi cần tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng như các bước ở phần 2 ở trên.

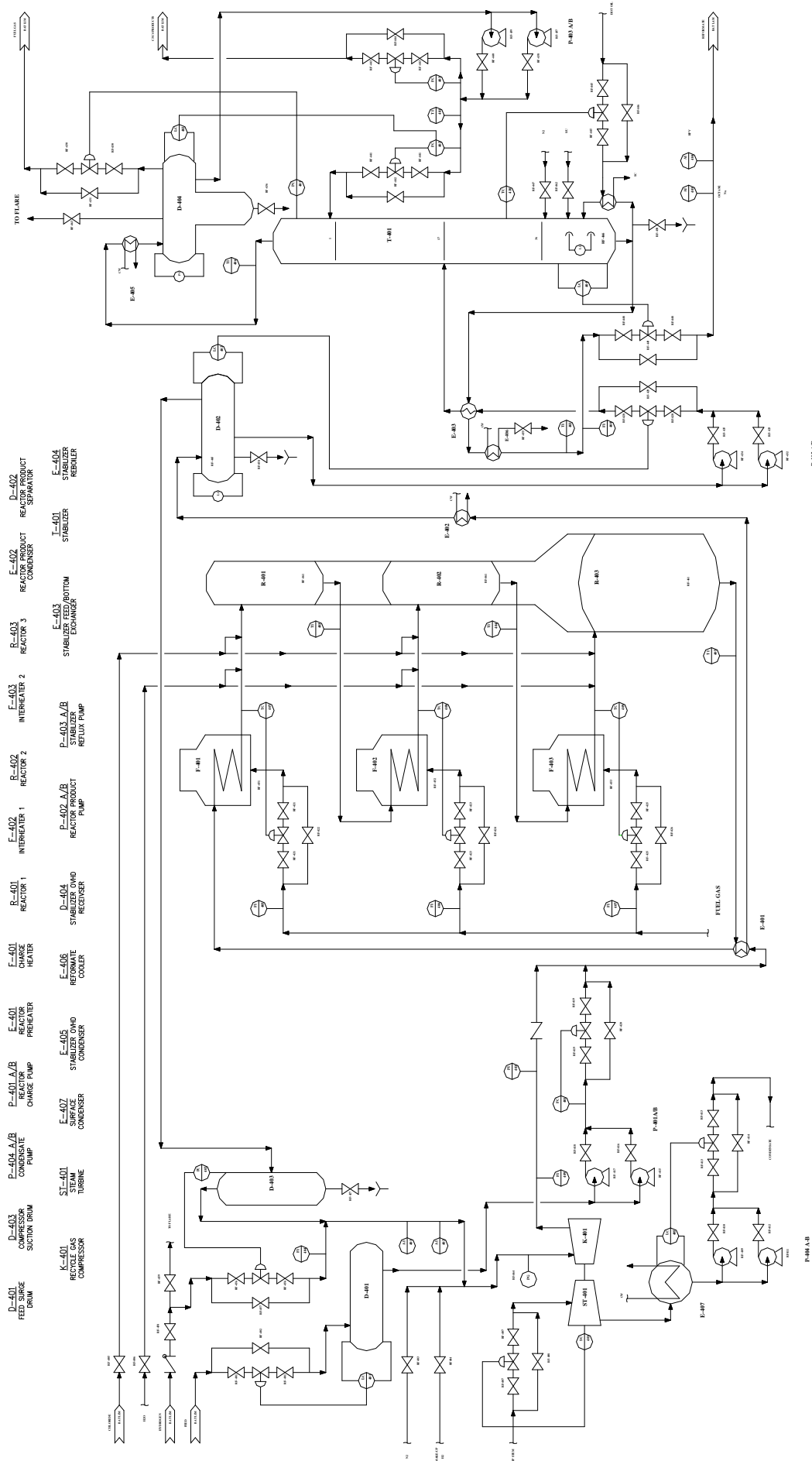
4.3.3.4. Hệ thống cung cấp nguyên liệu gặp sự cố

Nhìn chung sự cố về cấp nguyên liệu thường không dẫn đến hậu quả phải dừng ngay phân xưởng. Khi có sự cố về hệ thống cung cấp nguyên liệu xảy ra, cần phải có các hành động khắc phục sự cố kịp thời:

- Giảm nhiệt độ lò đốt và nhiệt độ nguyên liệu, đồng thời duy trì khí tuần hoàn;
- Chuyển toàn bộ sản phẩm tháp tách butane (debutanizer) về bể chứa dầu thải nhẹ. Đặt chế độ hồi lưu tháp ở chế độ 200%;
- Nếu sự cố mất nguyên liệu kéo dài tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng theo kế hoạch (bình thường) như trình bày ở phần 1 ở trên.

4.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị hỏng hóc đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Nếu máy nén khí tuần hoàn gặp sự cố thì cần tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng theo trình tự đã trình bày ở phần 2. Tiến hành cô lập máy nén và đuổi hydrocacbon ra khỏi đường ống và máy nén trước khi tiến hành bất cứ công việc sửa chữa nào tiếp theo;
- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dừng phân xưởng hay không.



- D-401 FEED SURGE DRUM
- K-401 RECYCLE GAS COMPRESSOR
- D-403 COMPRESSOR SUCTION DRUM
- P-404 A/B CONDENSATE PUMP
- P-401 A/B REACTOR CHARGE PUMP
- E-401 REACTOR PREHEATER
- E-401 CHARGE HEATER
- R-401 REACTOR 1
- E-402 INTERHEATER 1
- R-402 REACTOR 2
- E-403 INTERHEATER 2
- R-403 REACTOR 3
- E-402 REACTOR PRODUCT CONDENSER
- D-402 REACTOR PRODUCT SEPARATOR
- E-405 STABILIZER OVD CONDENSER
- E-406 STABILIZER OVD CONDENSER
- E-407 SURFACE CONDENSER
- ST-401 STEAM TURBINE
- E-408 REFINER COOLER
- E-405 STABILIZER OVD CONDENSER
- D-404 STABILIZER OVD RECEIVER
- R-404 A/B REACTOR PRODUCT PUMP
- E-403 A/B STABILIZER REFLUX PUMP
- E-403 STABILIZER FEED/BOTTOM EXCHANGER
- I-401 STABILIZER
- E-404 STABILIZER REFLUX

P-H4-001

P-H4-001

Hình H4-1. Sơ đồ hệ thống CCR-001

BÀI 5. VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÝ NAPHTHA BẰNG HYDRO (NHT)

Mã bài: HD 05

Giới thiệu

Phân xử lý Naphtha bằng hydro (NHT) có nhiệm vụ khử các tạp chất trong phân đoạn naphtha nặng để đáp ứng cho yêu cầu quá trình reforming và isome hóa (trong một số trường hợp, phân xử lý này còn có nhiệm vụ no hóa olefins, trong khuôn khổ chương trình không đề cập chức năng này). Đối với các nhà máy lọc, hoá dầu, phân xử lý này gắn liền với quá trình reforming tạo cấu tử quan trọng để sản xuất xăng cao cấp và nguyên liệu cho hoá dầu (sản xuất BTX). Hầu như nhà máy lọc dầu nào cũng có phân xử lý này. Vì vậy, vận hành phân xử lý naphtha bằng hydro là kỹ năng yêu cầu gần như bắt buộc đối với nhân viên vận hành trong lĩnh vực chế biến dầu khí.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xử lý;
2. Khởi động thành công phân xử lý;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xử lý theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xử lý trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xử lý naphtha bằng hydro;
- Các bước khởi động phân xử lý naphtha bằng hydro;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xử lý naphtha bằng hydro;
- Các bước dừng phân xử lý;
- Các bước dừng phân xử lý trong trường hợp khẩn cấp.

5.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG

5.1.1. Giới thiệu

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xử lý naphtha bằng hydro (NHT), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xử lý naphtha sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình

mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng này được xây dựng trên cơ sở nguyên liệu là phân đoạn naphtha thu từ phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển, thiết bị phản ứng là kiểu lò phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Phản tái sinh xúc tác không được giới thiệu trong chương trình vì đây là hoạt động ít xảy ra (vòng tái xúc tác khoảng 2÷3 năm) và đòi hỏi trình độ vận hành cao.

5.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính của mô hình mô phỏng

Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng xử lý naphtha cũng là quá trình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phản ứng, tháp chưng cất,... Sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ NHT-01 đến NHT-05. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ xảy ra trong quá trình này được trình bày dưới đây.

Công nghệ xử lý naphtha bằng hydro bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và lò phản ứng;
- Bộ phận nén khí;
- Bộ phận phân tách sản phẩm cao áp và thấp áp;
- Bộ phận chưng cất.

Thiết bị quan trọng nhất của quá trình xử lý naphtha bằng hydro là thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Nguyên liệu lỏng (naphtha) được tiếp xúc với khí hydro tại lớp xúc tác này ở nhiệt độ, áp suất thích hợp. Ngoài vai trò là cấu tử tham gia phản ứng, hydro được đưa vào thiết bị phản ứng còn có vai trò làm mát thiết bị. Sản phẩm phản ứng (naphtha, sản phẩm khí và hydro dư không tham gia phản ứng) được đưa tới thiết bị phân tách ở áp suất cao và thiết bị phân tách ở áp suất thấp.

Hầu hết các sản phẩm dạng lỏng được tách ra ở thiết bị phân tách áp suất cao và áp suất thấp. Sản phẩm lỏng sau đó được đưa tới tháp sục để tách khí a xít (H_2S) và tách các cấu tử nhẹ hơn naphtha. Naphtha sau khi xử lý được đưa tới bể chứa hoặc đưa thẳng tới phân xưởng reforming (sau khi đã phân chia naphtha nhẹ).

Khí không ngưng tách ra từ thiết bị phân tách cao áp được đưa tuần hoàn trở lại lò phản ứng nhờ máy nén tuần hoàn. Khí giàu hydro này được xử lý tách H_2S trước khi đưa vào cửa hút máy nén. Trong khuôn khổ chương trình này (cũng như đa số các chương trình mô phỏng khác), tháp hấp thụ H_2S được mô phỏng dưới dạng một hộp đen, nghĩa là khi dòng khí đi qua thiết bị này thì H_2S được mặc định là đã được xử lý đạt tới độ sạch yêu cầu, khi dòng khí không đi qua thiết bị hấp thụ này (by-pass) thì coi như H_2S chưa

được tách ra khỏi dòng khí. Khí chua tách ra từ thiết bị phân tách thấp áp và thấp sục được đưa tới thiết bị xử lý (thiết bị hấp thụ amine), thiết bị này không nằm trong phạm vi mô hình mô phỏng. Chi tiết quá trình công nghệ trong từng cụm thiết bị được mô tả chi tiết trong các mục dưới đây.

5.1.2.1. Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và lò phản ứng

Nguyên liệu từ bể chứa hoặc từ các phân xưởng chưng cất dầu thô được đưa tới bể chứa nguyên liệu (V-501) sau khi đã được gia nhiệt sơ bộ trong thiết bị trao đổi nhiệt E-501. Nguyên liệu sau đó được bơm từ bể chứa này tới thiết bị phản ứng. Hydro được trộn cùng dòng nguyên liệu trước khi đưa vào lò phản ứng. Hỗn hợp nguyên liệu phản ứng được nâng tới nhiệt độ thích hợp cho quá trình phản ứng bằng thiết bị trao đổi nhiệt nguyên liệu/sản phẩm phản ứng (E-502) và lò gia nhiệt F-501. Nhiệt độ của dòng nguyên liệu sau khi ra khỏi lò gia nhiệt được điều khiển tự động bằng cách điều khiển lượng khí đốt cung cấp cho lò gia nhiệt.

Khi đi qua các thiết bị gia nhiệt, nguyên liệu được bay hơi một phần. Hỗn hợp nguyên liệu phản ứng ở trạng thái lỏng/hơi được đưa vào đỉnh của thiết bị phản ứng (R-501). Thiết bị phản ứng này được thiết kế có ba lớp đệm xúc tác cố định. Khí hydro tuần hoàn làm mát được cung cấp sau lớp đệm thứ nhất và thứ hai. Sản phẩm phản ứng sau đó được làm nguội bằng hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt. Để rửa khí chua trong sản phẩm phản ứng, một lượng nước khử khoáng được bơm vào dòng sản phẩm. Hỗn hợp sản phẩm phản ứng này được đưa tới thiết bị phân tách cao áp.

5.1.2.2. Bộ phận phân tách sản phẩm cao áp và thấp áp

Trong bình phân tách cao áp (V-502) hỗn hợp sản phẩm phản ứng được phân chia thành khí giàu hydro, nước chua và hydrocacbon lỏng. Dòng hydrocacbon lỏng được chuyển tới thiết bị phân tách thấp áp để tách nốt thành phần khí khô và nước kéo theo. Dòng hydrocacbon lỏng được đưa qua một loạt các thiết bị gia nhiệt trước khi đưa vào tháp sục tách khí chua.

Nước chua kéo theo dòng hydrocacbon được tách ra ở thiết bị phân tách thấp áp và chuyển tới thiết bị xử lý nước chua. Phần xử lý nước chua không nằm trong phạm vi của phân xưởng cũng như mô hình mô phỏng.

Khí giàu hydro tách ra ở thiết bị phân tách cao áp được đưa tới bình chống sóc của máy nén khí tuần hoàn sau khi đã được làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt (E-506) và loại bỏ khí chua. Khí từ bình chống sóc của máy nén sẽ được nén tới áp suất thích hợp vào tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng.

5.1.2.3. Bộ phận chưng cất

Tháp chưng cất có nhiệm vụ tách các khí a-xít tạo thành trong quá trình phản ứng ra khỏi sản phẩm, ổn định chất lượng naphtha sau khi xử lý, ngoài ra, trong quá trình phản ứng một lượng nhỏ hydrocacbon nhẹ được tạo ra trong quá trình phản ứng được tách ra ở đỉnh tháp. Dòng nguyên liệu từ thiết bị phân tách thấp áp đưa tới tháp sục được điều khiển bằng bộ điều khiển mức của thiết bị phân tách thấp áp, nhiệt độ nguyên liệu được điều khiển bằng bộ điều khiển dòng by-pass thiết bị trao đổi nhiệt nguyên liệu/sản phẩm đáy tháp sục.

Hơi được sục vào đáy tháp để tách khí chua và phân đoạn khí nhẹ chứa trong hỗn hợp sản phẩm phản ứng. Lưu lượng hơi sục được điều khiển bằng bộ điều khiển riêng. Hơi đỉnh tháp tách ra được ngưng tụ một phần trong thiết bị ngưng tụ đỉnh (E-512) và sau đó tách ra các phần nhẹ trong bình chứa sản phẩm đỉnh tháp (V-508). Khí chua được đưa tới cột đốc và thiết bị xử lý khí chua. Phân đoạn hydrocacbon ngưng tụ trong bình chứa sản phẩm đỉnh được hồi lưu lại tháp và một phần được đưa tới bộ phận xử lý tiếp. Nước ngưng tụ phía dưới bình chứa sản phẩm đỉnh được đưa tới phân xưởng xử lý nước chua, quá trình xử lý nước chua không nằm trong phạm vi của mô hình mô phỏng này.

5.1.2.4. Bộ phận máy nén khí

Quá trình xử lý naphtha cần lượng hydro lớn ở áp suất thích hợp. Lượng khí hydro liên tục được bổ sung thêm vào dòng hydro tuần hoàn. Hydro bổ sung được nén bằng máy nén pit-tông. Để đảm bảo công suất yêu cầu và dự phòng, trong sơ đồ sử dụng ba máy nén hoạt động song song. Khí hydro bổ sung sau khi nén ở bậc một được làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt E-507 trước khi đưa đi nén giai đoạn hai. Trong quá trình phản ứng, một lượng lớn hydro được trộn vào nguyên liệu ở tỷ lệ vượt quá nhu cầu cân bằng phản ứng và để làm mát thiết bị phản ứng, vì vậy, sản phẩm sau phản ứng có lượng khí hydro chưa tham gia phản ứng tương đối lớn. Để nâng cao hiệu quả kinh tế, khí hydro này được tuần hoàn lại lò phản ứng. Máy nén khí tuần hoàn cũng là máy nén pit-tông, cũng tương tự như máy nén khí bổ sung, ba máy nén được cung cấp phục vụ cho nhu cầu tuần hoàn khí (C-501 A/B/C). Phần lớn dòng khí hydro tuần hoàn được hoà cùng dòng hydro bổ sung sau đó trộn với nguyên liệu đi vào lò phản ứng. Một lượng nhỏ khí hydro tuần hoàn đưa trực tiếp tới lò phản ứng phục vụ cho mục đích làm mát. Dòng hydro này được điều khiển bằng bộ điều khiển nhiệt độ lò phản ứng.

5.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ

Khởi động phân xử lý naphtha bằng hydro theo như sơ đồ công nghệ từ hệ thống mô phỏng (tương tự trong thực tế) bao gồm các bước chính sau:

5.2.1. Các bước khởi động thiết bị phản ứng

- Thử kín: Mở van cấp khí Ni-tơ vào hệ thống nâng áp suất hệ thống lò phản ứng lên tới 8at. Đóng van cấp khí Ni-tơ và đợi cho áp suất hệ thống ổn định. Nếu áp suất trong hệ thống duy trì không thay đổi thì hệ thống không có rò rỉ. Giảm áp suất hệ thống bằng cách mở van xả HC-502;
- Kiểm tra đảm bảo rằng bộ phân chưng cất đã được kiểm tra và sẵn sàng cho khởi động.
- Đặt các bộ điều khiển áp suất tự động (PC-516, PC-507 và PC-508) ở chế độ tự động, giá trị điều khiển được đặt ở mức thiết kế. Tất cả các bộ điều khiển cục bộ đều được đặt ở chế độ điều khiển tự động và thông số điều khiển đặt ở giá trị thiết kế;
- Mở van cung cấp bổ sung hydro và nâng áp suất hệ thống tới 20at, sau đó khởi động máy nén khí tuần hoàn;
- Khởi động lò đốt gia nhiệt nguyên liệu, nâng nhiệt độ lò phản ứng với tốc độ $20^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$ khi nhiệt độ lò phản ứng dưới 150°C và với tốc độ $30^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$ khi nhiệt độ lò phản ứng trên 150°C . Kiểm tra lưu lượng dòng khí vào lò phản ứng để đảm bảo nằm trong giới hạn thích hợp, sử dụng van để điều khiển lưu lượng dòng khí. Nâng dần nhiệt độ của lò phản ứng lên bằng nhiệt độ đầu vào của dòng khí 230°C .
- Khi nhiệt độ lò phản ứng đạt khoảng 120°C , khởi động máy nén cấp khí hydro bổ sung (C-502) và duy trì tốc độ tăng áp suất 7at/ giờ cho tới khi áp suất ở đầu vào thiết bị phản ứng đạt khoảng 56at;
- Khi nhiệt độ của lớp đệm trên cùng của thiết bị phản ứng đạt 260°C và ít nhất đạt 230°C ở đầu ra của thiết bị phản ứng, cần giảm công suất lò đốt;
- Tuần hoàn khí với tốc độ cao nhất có thể, đồng thời duy trì áp suất hệ thống ở giá trị thích hợp cho quá trình trao đổi nhiệt trong trường hợp nhiệt độ hệ thống nằm trong khoảng thích hợp;
- Khi đầu vào thiết bị phản ứng đạt 260°C và đầu ra thiết bị phản ứng đạt ít nhất là 230°C , đặt bộ điều khiển nhiệt độ dòng ra thiết bị phản ứng ở chế độ tự động và giá trị đặt là 230°C . Tốc độ dòng khí tuần hoàn phải bằng hoặc lớn hơn giá trị thiết kế. Sử dụng hệ thống điều khiển áp suất của hệ thống để duy trì áp suất trong thiết bị phân tách cao áp ở giá trị thiết kế;

- Mở van chặn để cung cấp nguyên liệu vào bình chứa nguyên liệu V-501. Khi mức chất lỏng trong bình chứa nguyên liệu (hiển thị trên LC-501) đạt mức khoảng 50-60% thì khởi động bơm cấp nguyên liệu (P-501) vào lò phản ứng. Vào giai đoạn này, lò phản ứng sẵn sàng điều kiện để tiếp nhận nguyên liệu. Đồng thời bộ phận chưng cất (tháp tách butane) vào giai đoạn này cũng phải hoàn thành các công việc chuẩn bị để sẵn sàng vận hành. Mở van by-pass để phần lớn nguyên liệu đi theo đường này (bỏ qua lò phản ứng) tới tháp chưng cất, sau đó từ từ nâng dòng nguyên liệu vào lò phản ứng lên nhưng không vượt quá giới hạn thích hợp;
- Bắt đầu phun nước khử khoáng vào thiết bị phân tách cao áp ở công suất thiết kế. Đặt mức điều khiển tự động mặt mức phân chia giữa nước ngưng tụ và hydrocacbo để duy trì ổn định mức nước trong thiết bị phân tách cao áp;
- Khi mức chất lỏng trong thiết bị phân tách cao áp ổn định bắt đầu chuyển hydrocacbon ngưng tụ sang thiết bị phân tách thấp áp và bộ phận chưng cất. Bắt đầu nối thông hoạt động của toàn bộ tháp chưng cất;
- Nâng nhiệt độ của lò phản ứng lên với tốc độ $20^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$ ở đầu vào của tất cả các đệm xúc tác. Khi nhiệt độ lò phản ứng được nâng lên, tiến hành hiệu chỉnh dần nhiệt độ của các đệm xúc tác tuần tự từ lớp đệm xúc tác thứ nhất đến lớp đệm cuối cùng. Việc hiệu chỉnh nhiệt độ lớp đệm của lò phản ứng cho phép tiến hành trong khoảng thời gian 1 giờ cho tới khi nhiệt độ lò phản ứng đạt được đồng đều. Sau khi nhiệt độ của các lớp đệm xúc tác đạt được đồng đều tiếp tục tăng nhiệt độ của lò phản ứng lên một lần nữa. Cần phải hiệu chỉnh để nhiệt độ ra khỏi các lớp đệm xúc tác là đồng đều nhau.
- Kiểm tra hàm lượng lưu huỳnh và các tạp chất cần phải xử lý trong sản phẩm đồng thời tiếp tục tăng nhiệt độ lò phản ứng theo từng bậc nhưng mỗi bậc tăng nhiệt độ không được vượt quá tốc độ $20^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$ cho tới khi hàm lượng lưu huỳnh và các tạp chất trong sản phẩm naphtha xử lý đạt yêu cầu. Khi chất lượng của sản phẩm sau xử lý đạt yêu cầu có thể bắt đầu tăng lưu lượng nguyên liệu vào lò phản ứng với mỗi bậc tăng khoảng 20% giá trị lưu lượng thiết kế cho tới khi đạt giá trị thiết kế. Nhiệt độ lò phản ứng cần phải được nâng lên sau mỗi lần tăng lưu lượng dòng nguyên liệu để đảm bảo chất lượng sản phẩm theo thiết kế. Duy trì nhiệt độ đồng đều giữa các đệm xúc tác trong khi tăng nhiệt độ của lò phản ứng.

5.2.2. Các bước khởi động bộ phận chưng cất

Để phân xưởng hoạt động đồng bộ, cần phải khởi động bộ phận chưng cất của phân xưởng cùng với lò phản ứng. Các bước khởi động bộ phận này bao gồm các bước chính sau:

- Khởi động quá trình tuần hoàn chất lỏng đáy tháp sục tách H₂S (T-502) tới thiết bị gia nhiệt đáy (F-502) bằng cách khởi động bơm vận chuyển (P-502).
- Khởi động lò gia nhiệt (F-502) và tăng nhiệt độ của dòng tuần hoàn với tốc độ 30⁰C/giờ ;
- Bắt đầu đưa nguyên liệu (hỗn hợp naphtha) vào tháp sục qua đường bypass (dùng cho khởi động ban đầu) từ bơm cấp nguyên liệu (P-501). Đặt bộ điều khiển mức đáy tháp sục (LC-509) ở chế độ tự động và mở van tuần hoàn đáy tháp sục tới bình chứa nguyên liệu (V-501). Khi nhiệt độ của nguyên liệu vào tháp sục đạt 200⁰C, đặt bộ điều khiển nhiệt độ (TC-727) ở chế độ tự động với mức đặt giá trị điều khiển là 200⁰C;
- Tiến hành sục hơi vào tháp sục;
- Khi hệ thống tháp sục được hâm nóng, quá trình bay hơi diễn ra mạnh và bắt đầu ngưng tụ tại thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp, khởi động thiết bị ngưng tụ. Khi mức chất lỏng trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ đạt mức 30-40% mức thiết kế của bình, khởi động bơm hồi lưu đỉnh tháp sục (P-503) với lưu lượng dòng ở mức tối thiểu.

Sau các bước trên, từ từ điều chỉnh hoạt động của tháp về chế độ hoạt động bình thường.

5.3. DỪNG PHÂN XỬ

5.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Nguyên tắc chung của quá trình dừng phân xử bình thường là giảm nhiệt độ của tất cả các dòng, mức chất lỏng và áp suất trong thiết bị. Dừng phân xử bình thường phân xử xử lý naphtha bằng hydro theo các bước chính sau:

- Giảm từ từ nguyên liệu đồng thời giảm nhiệt độ của lớp đệm xúc tác xuống;
- Điều chỉnh giảm lưu lượng dòng khí hydro bổ sung bằng cách điều chỉnh giảm công suất máy nén khí bổ sung (C-502). Kiểm soát độ mở của van điều chỉnh áp suất (PC-501). Khi cần thiết có thể chỉ dùng một máy nén;
- Tiếp tục giảm nhiệt độ của lò phản ứng hơn nữa bằng các bộ điều khiển nhiệt độ lò phản ứng (TC-501, TC-512 và TC-513);

- Khi nhiệt độ lò phản ứng xuống dưới 290⁰C trên toàn bộ các đệm xúc tác, ngừng cấp nguyên liệu vào lò phản ứng, toàn bộ nguyên liệu được đưa về bể chứa nguyên liệu (V-501);
- Khi dòng nguyên liệu bắt đầu giảm xuống, bắt đầu chuyển dòng naphtha nguyên liệu tới bộ phận chưng cất (bỏ qua lò phản ứng) bằng đường by-pass dành riêng cho giai đoạn khởi động;
- Dừng hẳn nguyên liệu cấp vào lò phản ứng, ngừng cấp nước rửa vào nguyên liệu, đưa dòng khí chua by-pass (mở van HC-501) tháp hấp thụ H₂S;
- Đuổi hết naphtha trong lò phản ứng ra thiết bị phân tách cao áp (V-502) trong khi vẫn duy trì hoạt động của máy nén tuần hoàn và máy nén bổ sung (C-501 và C-502);
- Chuyển naphtha từ bình phân tách cao áp vào bình phân tách thấp áp (V-507);
- Chuyển hết phần nguyên liệu còn chứa trong bình nguyên liệu (V-501) tới tháp sục sau đó dùng bơm vận chuyển nguyên liệu (P-501);
- Giảm nhiệt độ của lò gia nhiệt, đồng thời hiệu chỉnh dòng khí tuần hoàn làm mát thiết bị phản ứng;
- Giảm áp suất hệ thống xuống 16at và dừng máy nén khí bổ sung;
- Ngắt đầu đốt của lò gia nhiệt (F-501 và F-502);
- Dừng máy nén tuần hoàn (C-501).

5.3.2. Dừng khẩn cấp

Khi xảy ra các sự cố nghiêm trọng thì cần phải tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng. Các bước dừng khẩn cấp phân xưởng bao gồm:

- Khởi động hệ thống dừng khẩn cấp từ phòng điều khiển trung tâm qua hệ thống dừng khẩn cấp (ESD): Tắt lò đốt F-501 và F-502, ngừng bơm cấp nguyên liệu vào lò phản ứng và các bơm khác trong phân xưởng tiến hành cách ly bằng các van chặn;
- Dừng các máy nén khí bổ sung và kiểm tra mức dầu bôi trơn, hộp đệm;
- Giữ máy nén tuần hoàn khí càng dài càng tốt trong khả năng có thể để làm mát thiết bị phản ứng và đuổi hết hydrocacbon trong lò phản ứng ra thiết bị phân tách;
- Giảm áp suất hệ thống bằng cách mở đường xả ra cột đước của nhà máy;
- Ngừng máy nén khí tuần hoàn khi đạt được áp suất tối thiểu;
- Đuổi hydrocacbon càng nhiều càng tốt ra khỏi hệ thống;

5.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản chung để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng để khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

5.3.3.1 Mất điện

Khi mất điện hàng loạt các thiết bị có động cơ điện dẫn động sẽ ngừng hoạt động như: Máy nén khí tuần hoàn, bơm nạp nguyên liệu cho lò phản ứng, bơm tuần hoàn sản phẩm đáy. Hậu quả kèm theo là lò gia nhiệt ngừng hoạt động (do mất dòng nguyên liệu), thiết bị gia nhiệt đáy ngừng hoạt động (do mất dòng nguyên liệu). Các máy nén khí bổ sung, các bơm dùng động cơ điện và thiết bị trao đổi nhiệt không khí sẽ dừng hoạt động. Nếu không khôi phục được nguồn cung cấp thì nhanh chóng giảm áp suất hệ thống và dừng phân xưởng theo trình tự dừng phân xưởng bình thường như đã trình bày ở mục 1 trên.

5.3.3.2. Mất nước làm mát

Nước làm mát cung cấp cho phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro chủ yếu để làm mát cho các ổ đỡ, bộ phận bít kín của các máy nén và thiết bị ngưng tụ trong tháp sục. Mất nước làm mát sẽ làm cho nhiệt độ máy nén tăng cao ngoài giới hạn cho phép, nhiệt độ của sản phẩm ngưng tụ đỉnh tăng cao. Khi xảy ra sự cố này cần thực hiện các thao tác:

- Dừng máy các máy nén (nếu các máy nén không tự động ngắt);
- Dừng hoạt động của lò gia nhiệt nguyên liệu phản ứng và đóng van chặn nhiên liệu cung cấp cho lò đốt gia nhiệt;
- Mở van cấp hơi vào buồng đốt của lò gia nhiệt để làm nguội;
- Dừng bơm nạp nguyên liệu cho lò phản ứng (nếu bơm không tự động ngừng);
- Đóng các van cách ly phân xưởng để duy trì áp suất hệ thống và mức chất lỏng trong các bình chứa;
- Nếu hệ thống nước làm mát được khôi phục kịp thời tiến hành khởi động lại máy nén khí tuần hoàn đồng thời kiểm tra nhiệt độ đầu vào của lò phản ứng. Nếu nhiệt độ đầu vào thiết bị phản ứng vượt quá 343⁰C tắt máy nén khí tuần hoàn đồng thời tiếp tục làm mát lò gia nhiệt bằng hơi;

- Nếu máy nén khí tuần hoàn không thể khởi động lại được trong vòng 1 giờ thì cần giảm áp suất của hệ thống xuống 7Kg/cm^2 (xả ra cột đốc) đồng thời dừng các máy móc thiết bị khác còn lại theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

5.3.3.3. Hệ thống nguyên liệu gặp sự cố

Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, nguyên liệu không được cấp vào lò phản ứng hoặc cấp ở dưới mức yêu cầu cho thiết bị hoạt động bình thường cần phải tiến hành các thao tác:

- Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, bộ phận chưng cất (tháp sục) sẽ phải dừng hoạt động;
- Giảm nhiệt độ đầu ra tại các lò gia nhiệt nguyên liệu đồng thời tiếp tục cho máy nén khí tuần hoàn hoạt động;
- Nếu sự cố mất nguyên liệu kéo dài thì cần tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

5.3.3.4. Hệ thống hơi và hệ thống khí nén điều khiển gặp sự cố

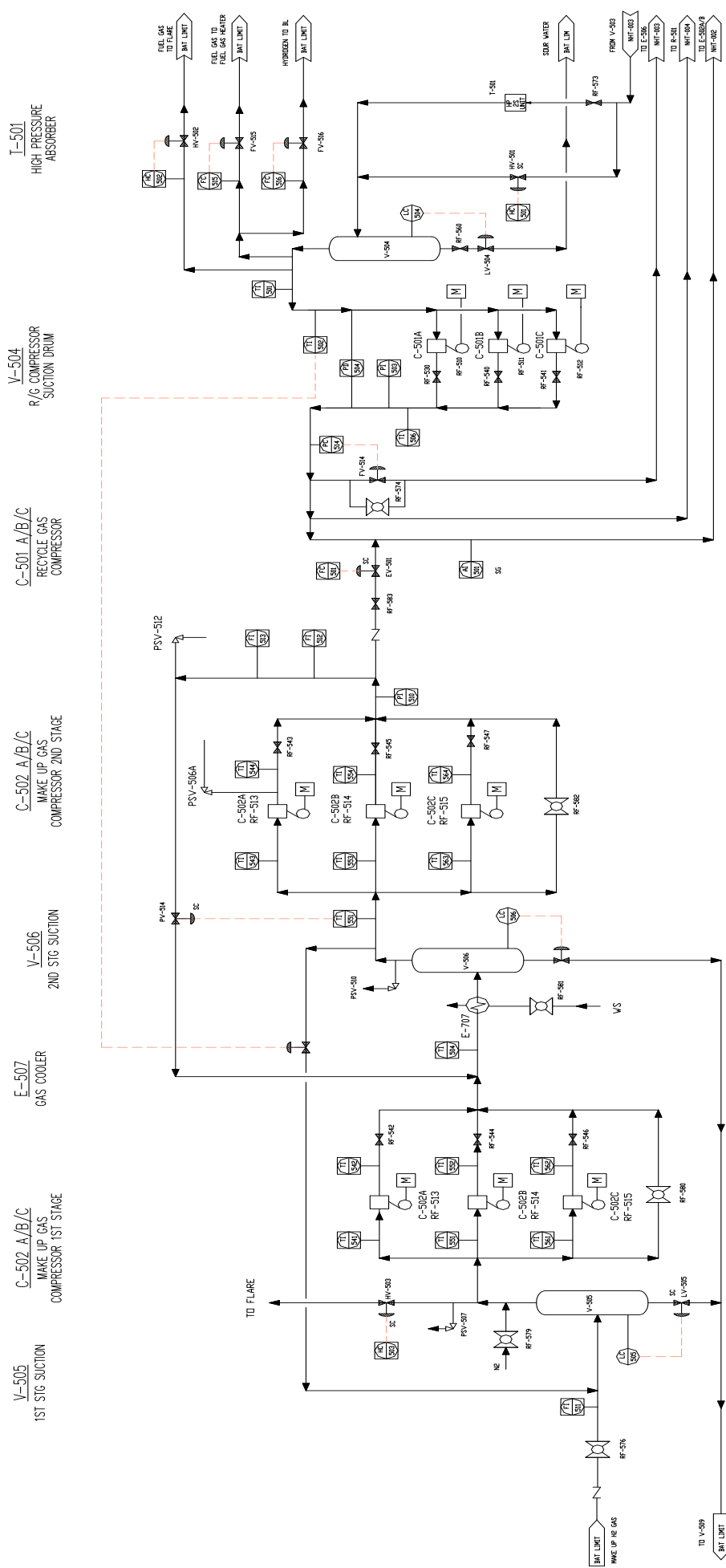
Hệ thống hơi ảnh hưởng chủ yếu đến hoạt động của bộ phận chưng cất trong phân xưởng và giai đoạn khởi động ban đầu. Trong quá trình vận hành mất hơi sẽ phải dừng hoạt động tháp chưng cất. Sản phẩm tạm thời được đưa về bể chứa dầu thải hoặc bể chứa trung gian, các phần khác của phân xưởng vẫn tiếp tục hoạt động bình thường.

Tuy nhiên, mất khí điều khiển là một sự cố nghiêm trọng do các van điều khiển bằng khí nén không thể hoạt động được. Hiện tượng mất khí nén điều khiển kéo dài sẽ phải dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

5.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị hỏng hóc đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Nếu máy nén khí tuần hoàn gặp sự cố thì cần tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng theo trình tự đã trình bày ở phần 2. Tiến hành cô lập máy nén và đuổi hydrocacbon ra khỏi đường ống và máy nén trước khi tiến hành bất cứ công việc sửa chữa nào tiếp theo;

- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dùng phân xởng hay không.



I-501
HIGH PRESSURE
ABSORBER

V-504
R/G COMPRESSOR
SUCTION DRUM

C-501 A/B/C
RECYCLE GAS
COMPRESSOR

C-502 A/B/C
MAKE UP GAS
COMPRESSOR 2ND STAGE

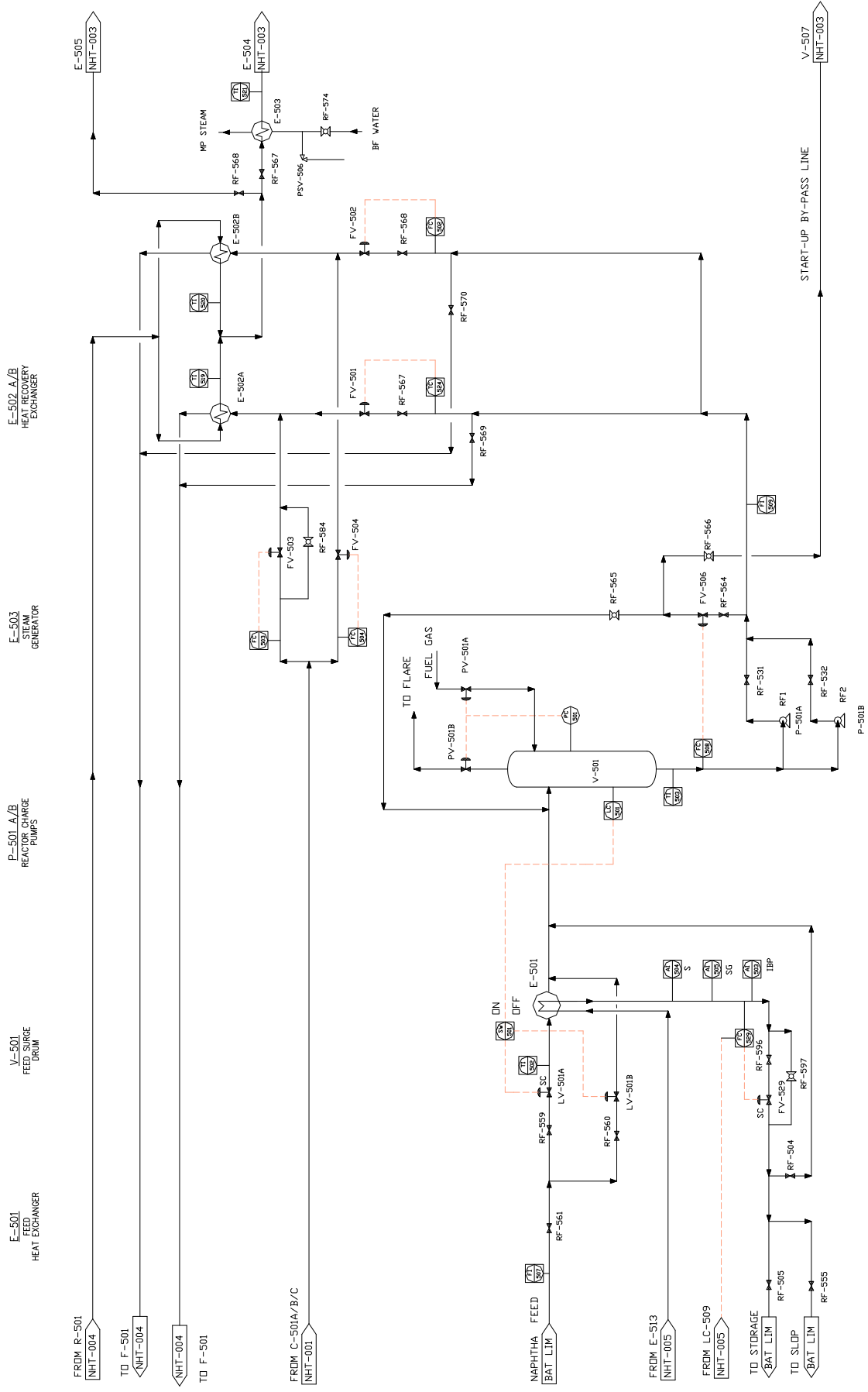
V-506
2ND STG SUCTION

E-507
GAS COOLER

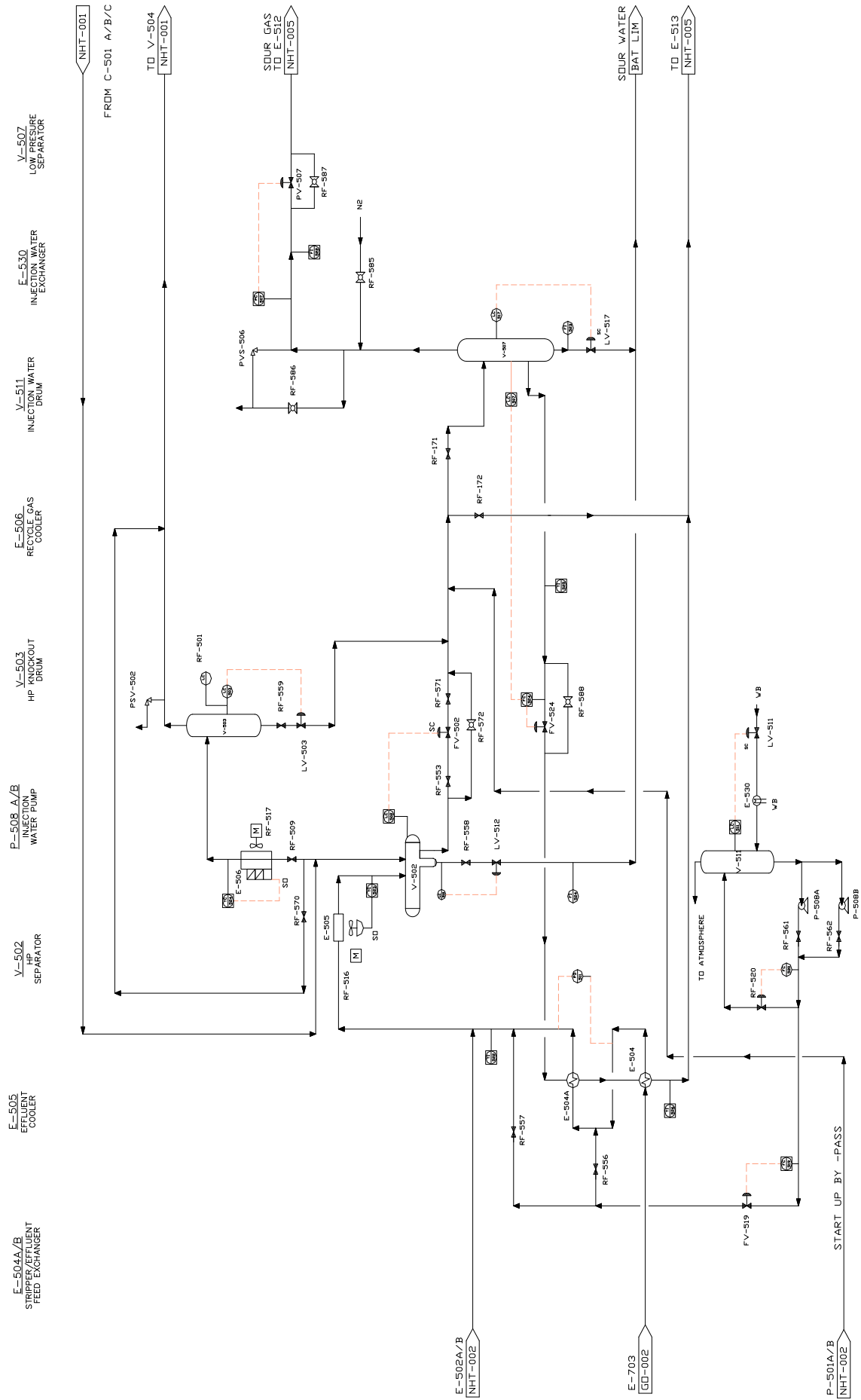
C-502 A/B/C
MAKE UP GAS
COMPRESSOR 1ST STAGE

V-505
1ST STG SUCTION

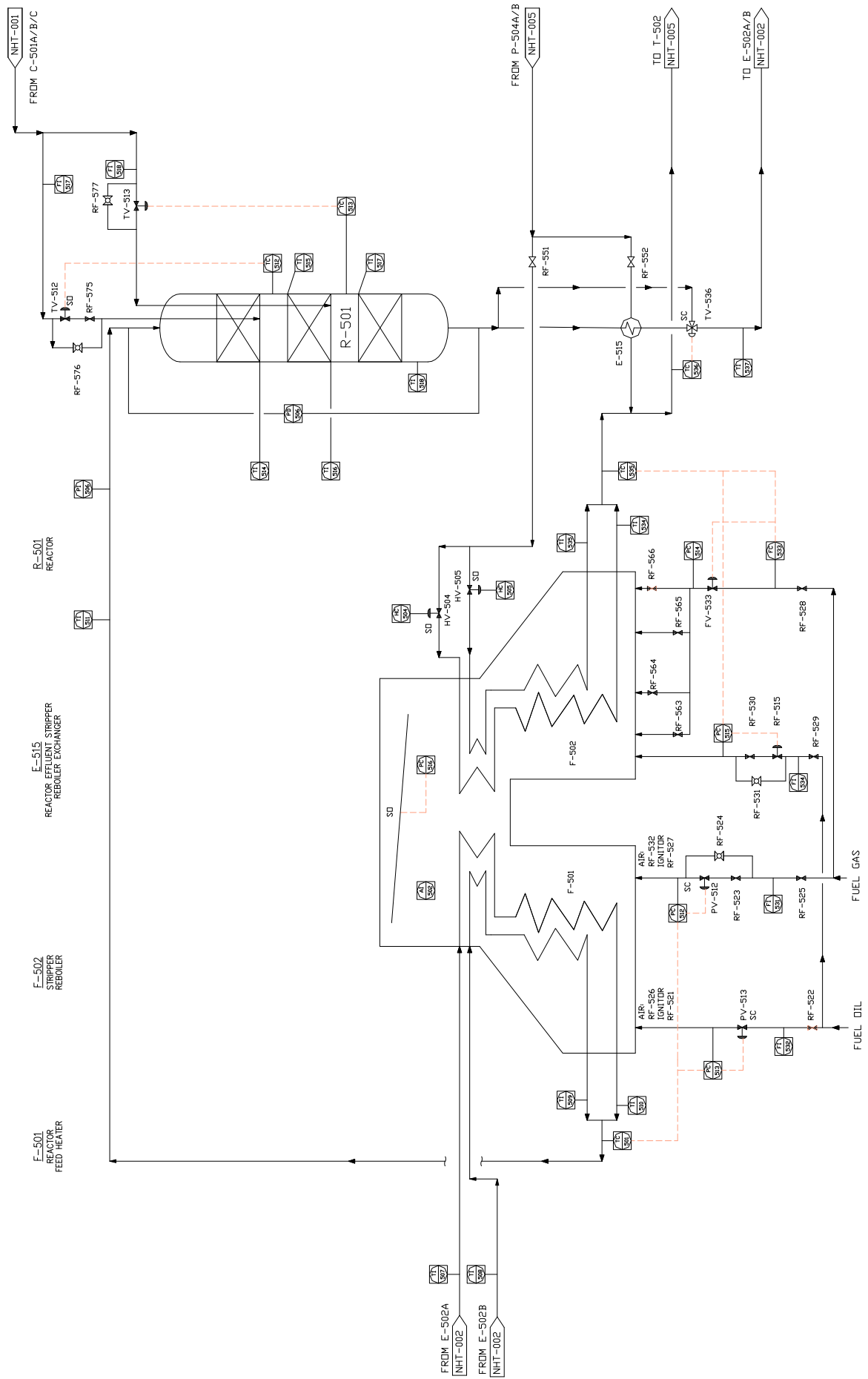
Hình H5-1. Sơ đồ hệ thống NHT-001



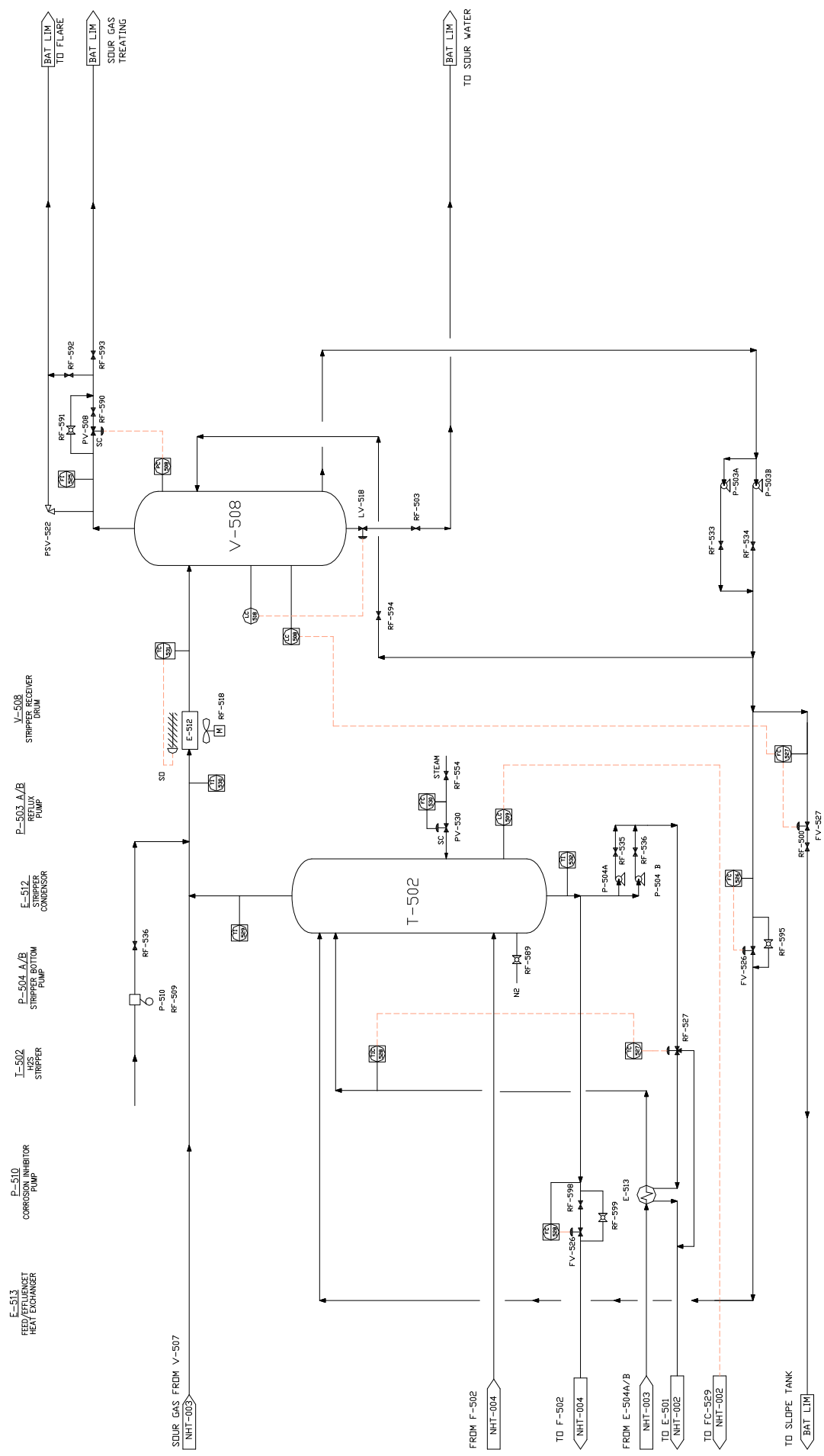
Hình H5-2. Sơ đồ hệ thống NHT-002



Hình H5-3. Sơ đồ hệ thống NHT-003



Hình H5-4. Sơ đồ hệ thống NHT-004



Hình H5-5. Sơ đồ hệ thống NHT-005

BÀI 6. VẬN HÀNH PHÂN XỬỞNG ĐỒNG PHÂN HÓA NAPHTHA NHẹ (ISOMER)

Mã bài: HD O6

Giới thiệu

Do sự phát triển của các động cơ sử dụng xăng yêu cầu về trị số octan ngày càng cao và tiêu chuẩn môi trường về các chất độc hại trong sản phẩm cũng như trong khí thải ngày càng khắt khe hơn, vì vậy, xăng do các nhà máy lọc dầu sản xuất ra cũng phải đáp ứng yêu cầu của thị trường theo xu hướng đảm bảo trị số octan sản phẩm cao và hàm lượng các tạp chất độc hại (như benzene, lưu huỳnh,...) ngày càng thấp hơn. Để sản xuất ra xăng có trị số octane cao, bên cạnh cấu tử pha xăng quan trọng như reformate, thì thành phần naphtha nhẹ (có trị số octan thấp chứa nhiều tạp chất benzene) có ảnh hưởng lớn đến chất lượng xăng trong mặc dù khối lượng naphtha nhẹ chiếm tỷ lệ không lớn (ảnh hưởng của naphtha nhẹ tiêu cực đến chất lượng xăng do trị số octan thấp, hàm lượng ben zen cao). Do vậy, để sản xuất xăng cao cấp (có trị số octan cao, thành phần chất độc hại thấp) vấn đề chính là xử lý naphtha nhẹ tạo sa trong quá trình chế biến. Đối với một số nhà máy do hạn chế về đầu tư, để sản xuất xăng có chất lượng cao, naphtha không được pha trộn vào sản phẩm (người ta phải bán naphtha nhẹ như là sản phẩm phụ). Tuy nhiên, giải pháp này không phải là lựa chọn tốt nhất đối với hiệu quả kinh tế của nhà máy, cũng như tương lai phát triển của nhà máy. Thông thường, naphtha nhẹ được chế biến tiếp để loại bỏ tạp chất độc hại và nâng cao trị số octan. Giải pháp chính để nâng cao chất lượng naphtha nhẹ là đồng phân hoá phân đoạn này (Isome hoá), công nghệ này được sử dụng phổ biến trong các nhà máy lọc, hoá dầu hiện nay. Do tính phổ biến của công nghệ nên kỹ năng vận hành phân xửởng này là một trong những yêu cầu đối với một nhân viên vận hành nhà máy chế biến dầu khí.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửởng;
2. Khởi động thành công phân xửởng;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xửởng theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xửởng trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xưởng Isome hóa;
- Các bước khởi động phân xưởng Isome hóa;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xưởng Isome hóa;
- Các bước dừng phân xưởng;
- Các bước dừng phân xưởng trong trường hợp khẩn cấp.

6.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG

6.1.1. Giới thiệu

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xưởng xử lý isome hoá (ISOMER), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng isomer phổ biến hiện nay. Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng này được xây dựng trên cơ sở nguyên liệu là naphtha nhẹ của quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển (sau khi đã được xử lý tạp chất trong phân xưởng NHT), thiết bị phản ứng là dạng có lớp đệm xúc tác cố định và dòng hydro chỉ qua thiết bị một lần không sử dụng máy nén khí tuần hoàn lại lò phản ứng. Sơ đồ bố trí thiết bị phản ứng là kiểu hai lò phản ứng nối tiếp nhau (Lead-lag Reactor) và không tái sinh xúc tác (tuổi thọ xúc tác từ 7-10 năm tùy theo công nghệ).

6.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính của mô hình mô phỏng.

Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động và vận hành phân xưởng isome hoá cũng là mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phản ứng, tháp chưng cất,... Sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ ISOM-001 đến ISOM-003. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ xảy ra trong quá trình này được trình bày dưới đây.

Phân xưởng Isome hoá bao gồm các bộ phận chính:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu (sấy nguyên liệu và khí hydro);
- Thiết bị phản ứng;
- Thiết bị chưng cất và xử lý khí.

Tuổi thọ của xúc tác phụ thuộc vào lượng tạp chất tích lũy do nguyên liệu phản ứng mang vào trong quá trình hoạt động. Nước và các hợp chất ô-xy hoá là các tạp chất thường gặp nhất gây ra hiện tượng mất hoạt tính vĩnh viễn của xúc tác. Để duy trì hoạt tính và tuổi thọ xúc tác, nguyên liệu trước vào lò phản ứng được hấp phụ nhằm loại bỏ nước và các tạp chất khác có hại cho

xúc tác. Trong sơ đồ công nghệ các thiết bị sấy nguyên liệu và thiết bị sấy khí bổ sung (hydro) đóng vai trò loại bỏ các tạp chất này. Nguyên liệu và khí hydro sau khi sấy được hoà trộn với nhau trong đường ống rồi đưa qua một loạt các thiết bị trao đổi nhiệt nguyên liệu/hỗn hợp sản phẩm phản ứng và thiết bị gia nhiệt. Khi đi qua lò phản ứng dưới tác dụng của xúc tác quá trình isome hóa xảy ra để tạo ra các cấu tử có trị số octan cao hơn, các tạp chất độc hại như benzene cũng sẽ bị chuyển hóa sang dạng chất không độc hại khác. Sản phẩm phản ứng sau đó được đem đi phân tách tại tháp chưng cất. Isomerase thu được là cấu tử pha xăng lý tưởng để nâng cao chất lượng của xăng.

6.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬNG.

Khởi động phân xửng Isome hoá theo như sơ đồ công nghệ từ hệ thống mô phỏng (tương tự trong thực tế) bao gồm các bước chính sau:

6.2.1. Các bước khởi động thiết bị phản ứng

Sau khi nạp xúc tác vào lò phản ứng xong, kiểm tra lần cuối mặt bích cửa người thiết bị phản ứng tiến hành các thao tác sau:

- Thử kín hệ thống bằng khí nén;
- Hút chân không hệ thống, giữ chân không hệ thống để kiểm tra độ kín;
- Nâng từ từ áp suất hệ thống bằng khí N₂ lên 0,5Kg/cm², lặp lại bước hút chân không và nâng áp suất cho tới khi hàm lượng khí O₂ trong khí nhỏ hơn 0,2% thể tích;
- Đuổi N₂ bằng khí hydro, tăng dần áp suất hệ thống lên bằng khí hydro tới 0,5Kg/cm² ; sau đó tăng tiếp áp suất hệ thống lên các mức 5 và 14Kg/cm² bằng khí hydro;
- Kiểm tra đảm bảo rằng bộ phận chưng cất đã được kiểm tra và sẵn sàng cho khởi động;
- Đặt các bộ điều khiển áp suất tự động ở chế độ tự động, giá trị điều khiển được đặt ở mức thiết kế. Tất cả các bộ điều khiển cục bộ đều được đặt ở chế độ điều khiển tự động và thông số điều khiển đặt ở giá trị thiết kế;
- Mở van cung cấp bổ sung hydro và nâng áp suất hệ thống tới 20at, sau đó khởi động máy nén khí tuần hoàn (thuộc phân xửng khác);
- Khởi động thiết bị gia nhiệt nguyên liệu, nâng nhiệt độ lò phản ứng với tốc độ 20⁰C/giờ khi nhiệt độ lò phản ứng dưới 150⁰C và với tốc độ 30⁰C/giờ khi nhiệt độ lò phản ứng trên 150⁰C. Kiểm tra lưu lượng dòng khí vào lò phản ứng để đảm bảo lưu lượng nằm trong giới hạn thích hợp, sử dụng van để điều khiển lưu lượng dòng khí. Nâng dần nhiệt độ của lò phản ứng lên bằng nhiệt độ đầu vào của dòng khí 180⁰C.

- Tuần hoàn khí với tốc độ cao nhất có thể, đồng thời duy trì áp suất hệ thống ở giá trị thích hợp cho quá trình trao đổi nhiệt trong trường hợp nhiệt độ hệ thống nằm ngoài khoảng thích hợp;
- Khi đầu vào thiết bị phản ứng đạt 200⁰C và đầu ra thiết bị phản ứng đạt ít nhất là 150⁰C, đặt bộ điều khiển nhiệt độ dòng ra thiết bị phản ứng ở chế độ tự động và giá trị đặt là 150⁰C. Tốc độ dòng khí tuần hoàn phải bằng hoặc lớn hơn giá trị thiết kế. Sử dụng hệ thống điều khiển áp suất của hệ thống để duy trì áp suất trong hệ thống ở giá trị thiết kế;
- Mở van chặn để cung cấp nguyên liệu vào lò phản ứng. Đồng thời bộ phận chưng cất (tháp ổn định) vào giai đoạn này cũng phải hoàn thành các công việc chuẩn bị để sẵn sàng tiếp nhận sản phẩm phản ứng. Tháp ổn định ngừng tuần hoàn và chuyển sang chế độ hồi lưu toàn phần;
- Tiến hành bổ sung axit vào nguyên liệu trước lò phản ứng.

6.2.2. Bổ sung axit

- Duy trì máy nén khí tuần hoàn hydro qua thiết bị phản ứng;
- Mở van bổ sung axit (HCl) vào nguyên liệu phản ứng;
- Kiểm tra sát sao hàm lượng nước hiển thị trên các đầu phân tích tự động, đồng thời tiến hành tuần hoàn cả nguyên liệu và khí hydro tuần hoàn;
- Tiếp tục tiến hành bổ sung axit cho tới khi giá trị hàm lượng nước đọc được trên thiết bị phân tích là 0,1ppm;
- Đưa hết hỗn hợp hydro/hydrocacbon ra khỏi hệ thống thiết bị phản ứng bằng khí N₂;
- Tiến hành nạp xúc tác trong môi trường áp suất khí N₂ để tránh sự thâm nhập của không khí và hơi ẩm vào hệ thống;
- Tiến hành tuần hoàn hydro và nạp nguyên liệu như ở bước 1;
- Tăng nhiệt độ của nguyên liệu phản ứng bằng cách tăng lưu lượng hơi nước cấp cho thiết bị gia nhiệt nguyên liệu (E-606);
- Khi nhiệt độ lò phản ứng đạt 150÷155⁰C bắt đầu kiểm tra chất lượng sản phẩm, đóng van đường by-pass hoàn toàn, ngừng tuần hoàn nguyên liệu, đưa sản phẩm phản ứng sang tháp ổn định.

6.2.3. Các bước khởi động bộ phận chưng cất

Để phân xưởng hoạt động đồng bộ, cần phải khởi động bộ phận chưng cất của phân xưởng cùng với lò phản ứng. Các bước khởi động bộ phận này bao gồm các công việc sau:

- Mở tất cả các van, tấm chặn để nối thông vòng tuần hoàn từ bộ phận cấp nguyên liệu tới tháp chưng cất (bỏ qua thiết bị phản ứng);
- Kiểm tra để đảm bảo tất cả tấm chặn trong vòng tuần hoàn này đã được dỡ bỏ hoặc lắp đặt đúng cách, tất cả các thiết bị, dụng cụ đo lường điều khiển đã được kiểm tra sẵn sàng cho hoạt động;
- Thử kín bằng hệ thống bằng không khí;
- Đuổi không khí bằng khí Ni-tơ hoặc bằng hơi;
- Nâng áp suất hệ thống lên bằng khí nhiên liệu;
- Khởi động bơm cấp nguyên liệu để đưa nguyên liệu vào bình chứa (V-603);
- Khởi động bơm cấp nguyên liệu để đưa nguyên liệu vào tháp ổn định;
- Khi mức chất lỏng đáy tháp đạt mức yêu cầu, khởi động quá trình tuần hoàn chất lỏng đáy tháp ổn định (T-601) tới bình chứa nguyên liệu D-601 và tuần hoàn qua thiết bị gia nhiệt đáy (E-607) bằng cách khởi động bơm vận chuyển (P-608 và P-609);
- Khởi động thiết bị gia nhiệt (E-607) và tăng nhiệt độ của dòng tuần hoàn với tốc độ 30⁰C/giờ ;
- Đặt bộ điều khiển mức đáy tháp ổn định ở chế độ tự động, khi nhiệt độ của nguyên liệu vào tháp đạt 200⁰C, đặt bộ điều khiển nhiệt độ ở chế độ tự động với mức đặt giá trị điều khiển là 200⁰C;
- Tăng lưu lượng hơi vào thiết bị gia nhiệt đáy (E-607) ;
- Khi hệ thống tháp sục được hâm nóng, quá trình bay hơi diễn ra mạnh và bắt đầu ngưng tụ tại thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp ổn định, khởi động thiết bị ngưng tụ. Khi mức chất lỏng trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ đạt mức 30-40% mức thiết kế của bình, khởi động bơm hồi lưu đỉnh tháp ổn định với lưu lượng dòng ở mức tối thiểu.

Khi hỗn hợp sản phẩm phản ứng đạt yêu cầu, bắt đầu chuyển sang tháp ổn định và ngưng tuần hoàn nguyên liệu qua đáy tháp.

Sau các bước trên từ từ điều chỉnh hoạt động của tháp về chế độ hoạt động bình thường.

6.3. DỪNG PHÂN XỬNG

6.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Nguyên tắc chung của quá trình dừng phân xửng bình thường là giảm nhiệt độ của tất cả các dòng, mức chất lỏng và áp suất trong thiết bị. Dừng phân xửng bình thường phân xửng Isome hoá thực hiện theo các bước chính sau:

- Giảm từ từ nguyên liệu cấp vào thiết bị phản ứng, đồng thời giảm nhiệt độ của lớp đệm xúc tác xuống;
- Điều chỉnh để giảm lưu lượng dòng khí hydro bổ sung bằng cách điều chỉnh giảm công suất máy nén khí bổ sung (hoặc bằng van điều khiển). Kiểm soát độ mở của van điều chỉnh áp suất .
- Khi nhiệt độ lò phản ứng xuống giới hạn nhiệt độ thích hợp trên toàn bộ các đệm xúc tác, ngừng cấp nguyên liệu vào lò phản ứng, toàn bộ nguyên liệu được đưa về bể chứa nguyên liệu (D-601);
- Khi dòng nguyên liệu bắt đầu giảm xuống, chuyển nguyên liệu tới bộ phận chưng cất (bỏ qua lò phản ứng) bằng đường by-pass dành riêng cho giai đoạn khởi động và ngừng hoạt động;
- Dừng hoàn toàn cấp nguyên liệu cấp vào lò phản ứng;
- Đuổi hết hydrocacbon trong lò phản ứng ra thiết bị chưng cất;
- Chuyển hết phần nguyên liệu còn chứa trong bình chứa nguyên liệu (D-601) tới tháp ổn định sau đó dừng bơm vận chuyển nguyên liệu;
- Giảm áp suất hệ thống xuống và dừng cấp khí bổ sung;

6.3.2. Dừng khẩn cấp

Khi xảy ra các sự cố nghiêm trọng thì cần phải tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng. Các bước dừng khẩn cấp phân xưởng bao gồm:

- Khởi động hệ thống dừng khẩn cấp từ phòng điều khiển trung tâm qua hệ thống dừng khẩn cấp (ESD): Dừng thiết bị gia nhiệt nguyên liệu (E-606), ngừng bơm cấp nguyên liệu vào lò phản ứng và các bơm khác trong phân xưởng, tiến hành cách ly các bơm này bằng các van chặn;
- Đuổi hết hydrocacbon trong lò phản ứng ra thiết bị chưng cất;
- Giảm áp suất hệ thống bằng cách mở đường xả ra cột đước;
- Đuổi hydrocacbon càng nhiều càng tốt ra khỏi hệ thống;

6.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản chung để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng để khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

6.3.3.1. Mất điện

Khi mất điện, hàng loạt các thiết bị có động cơ điện dẫn động sẽ ngừng hoạt động như: Máy nén bơm nạp nguyên liệu cho lò phản ứng, bơm hồi lưu sản phẩm đỉnh và các thiết bị trao đổi nhiệt không khí,.. Hậu quả kèm theo là hàng loạt các thiết bị ngừng hoạt động (do mất dòng nguyên liệu). Các máy nén khí bổ sung, các bơm dùng động cơ điện và thiết bị trao đổi nhiệt không khí sẽ dừng hoạt động. Nếu không khôi phục được nguồn điện cung cấp thì nhanh chóng giảm áp suất hệ thống và dừng phân xưởng theo trình tự dừng phân xưởng bình thường như đã trình bày ở mục 1 trên.

6.3.3.2. Mất nước làm mát

Nước làm mát cung cấp cho phân xưởng isome hoá chủ yếu để làm mát cho các thiết bị ngưng tụ, thiết bị làm mát sản phẩm. Mất nước làm mát sẽ làm cho nhiệt độ của sản phẩm ngưng tụ đỉnh thấp ổn định tăng cao. Khi xảy ra sự cố mất nước làm mát cần thực hiện các thao tác:

- Dừng hoạt động của thiết bị gia nhiệt nguyên liệu phản ứng và đóng van chặn nguồn cấp nhiệt cho thiết bị gia nhiệt (hơi, dầu nóng);
- Dừng bơm nạp nguyên liệu cho lò phản ứng (nếu bơm không tự động ngừng);
- Đóng các van cách ly phân xưởng để duy trì áp suất hệ thống và mức chất lỏng trong các bình chứa;

6.3.3.3. Hệ thống nguyên liệu gặp sự cố

Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, nguyên liệu không được cấp vào lò phản ứng hoặc cấp ở dưới mức yêu cầu cho thiết bị hoạt động bình thường cần phải tiến hành các thao tác:

- Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, bộ phận chưng cất (tháp ổn định) sẽ phải dừng hoạt động;
- Giảm nhiệt độ đầu ra tại các thiết bị gia nhiệt nguyên liệu;
- Nếu sự cố mất nguyên liệu kéo dài thì cần tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

6.3.3.4. Hệ thống hơi và hệ thống khí nén điều khiển gặp sự cố

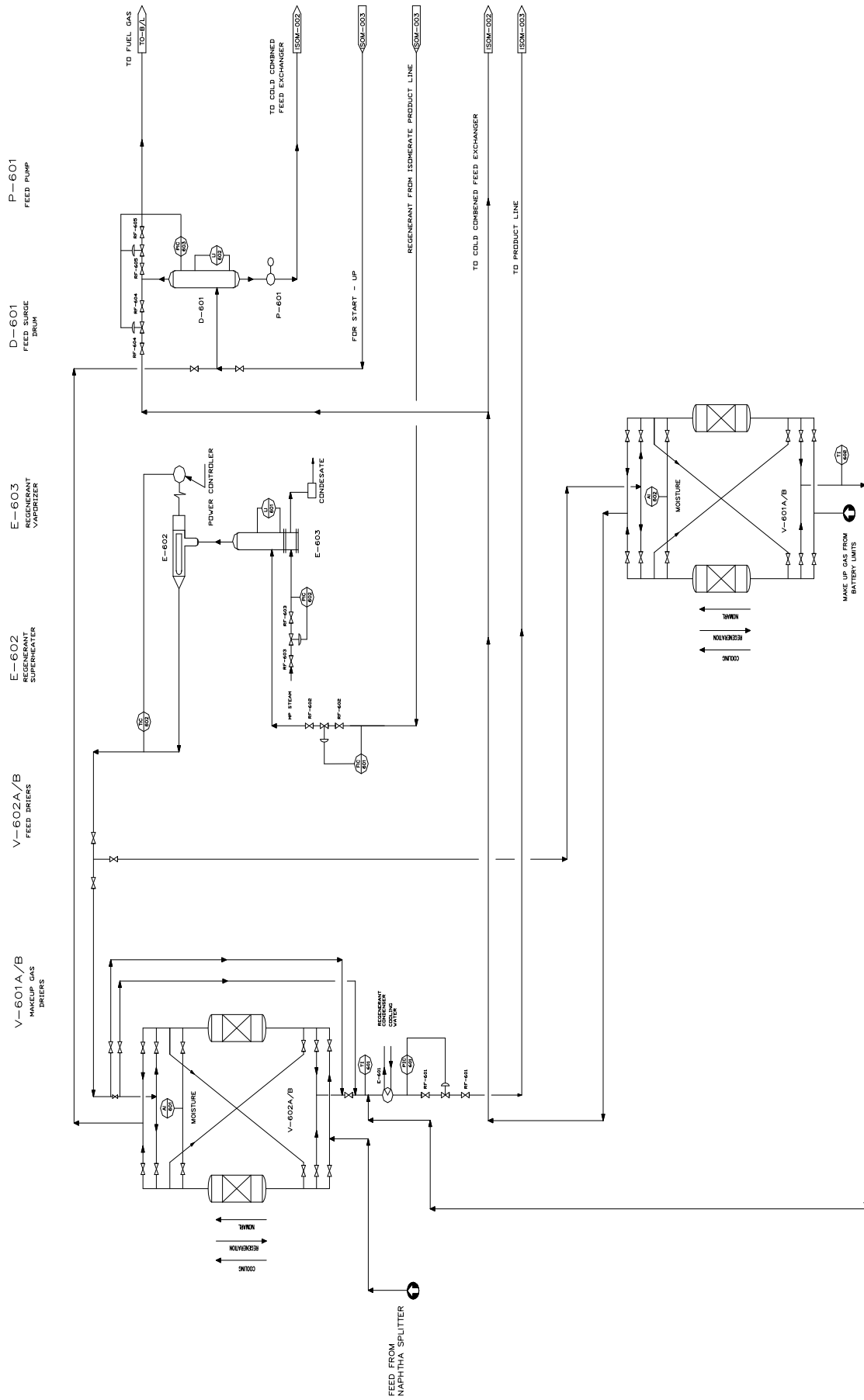
Hệ thống hơi ảnh hưởng lớn đến hoạt động của phân xưởng isome hoá trong vận hành cũng như giai đoạn khởi động ban đầu. Sự cố mất hơi trong quá trình vận hành sẽ dẫn đến phải dừng hoạt động của thiết bị phản ứng do thiết bị gia nhiệt nguyên liệu sử dụng hơi nước, tháp chưng cất cũng ngừng hoạt động do thiếu nhiệt cung cấp cho thiết bị gia nhiệt đáy. Khi sự cố mất hơi

xảy ra phải dừng phân xưởng theo quy trình ngừng phân xưởng bình thường như trình bày ở phần trên.

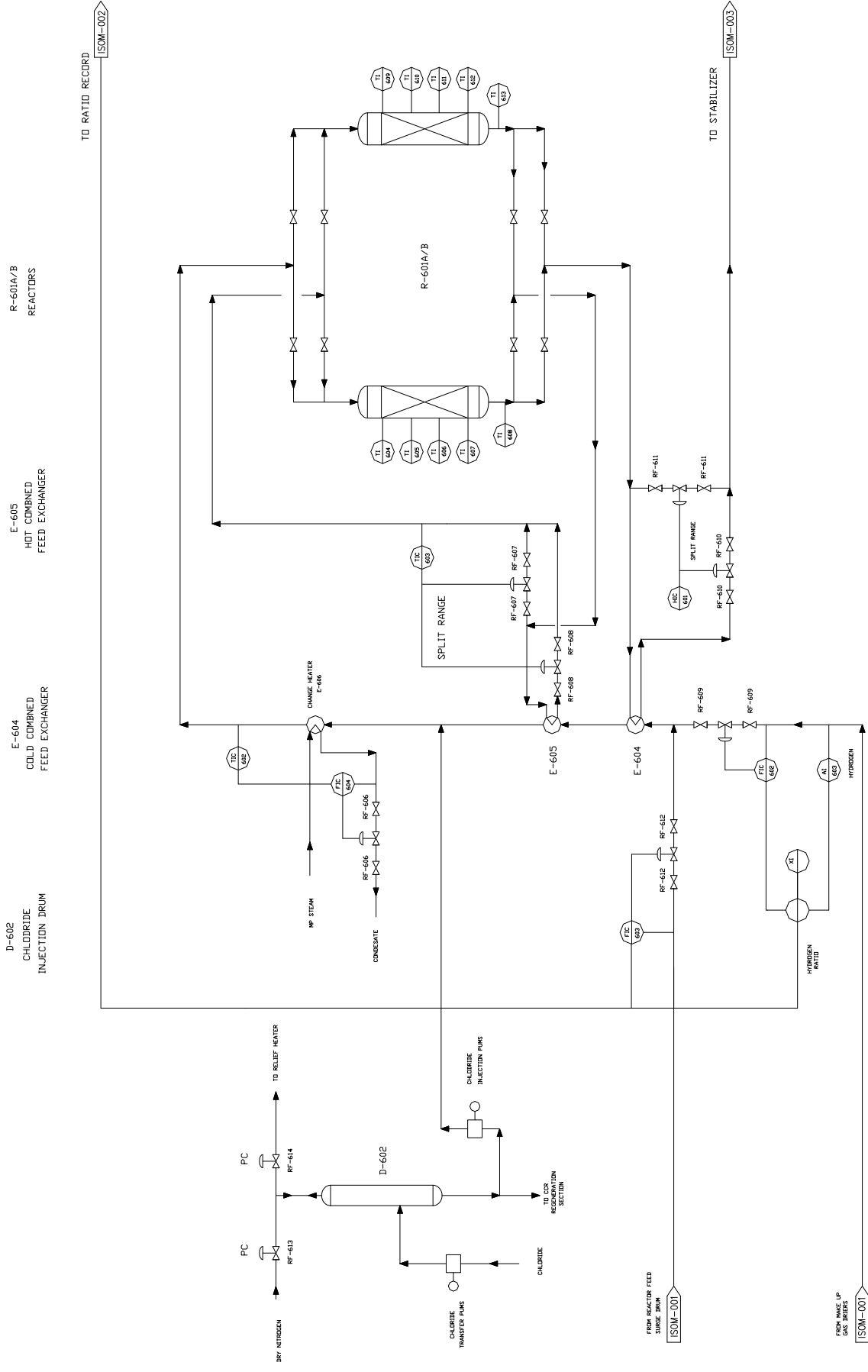
Mất khí điều khiển là một sự cố nghiêm trọng, do các van điều khiển bằng khí nén không thể hoạt động được. Hiện tượng mất khí nén điều khiển kéo dài sẽ phải dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

6.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

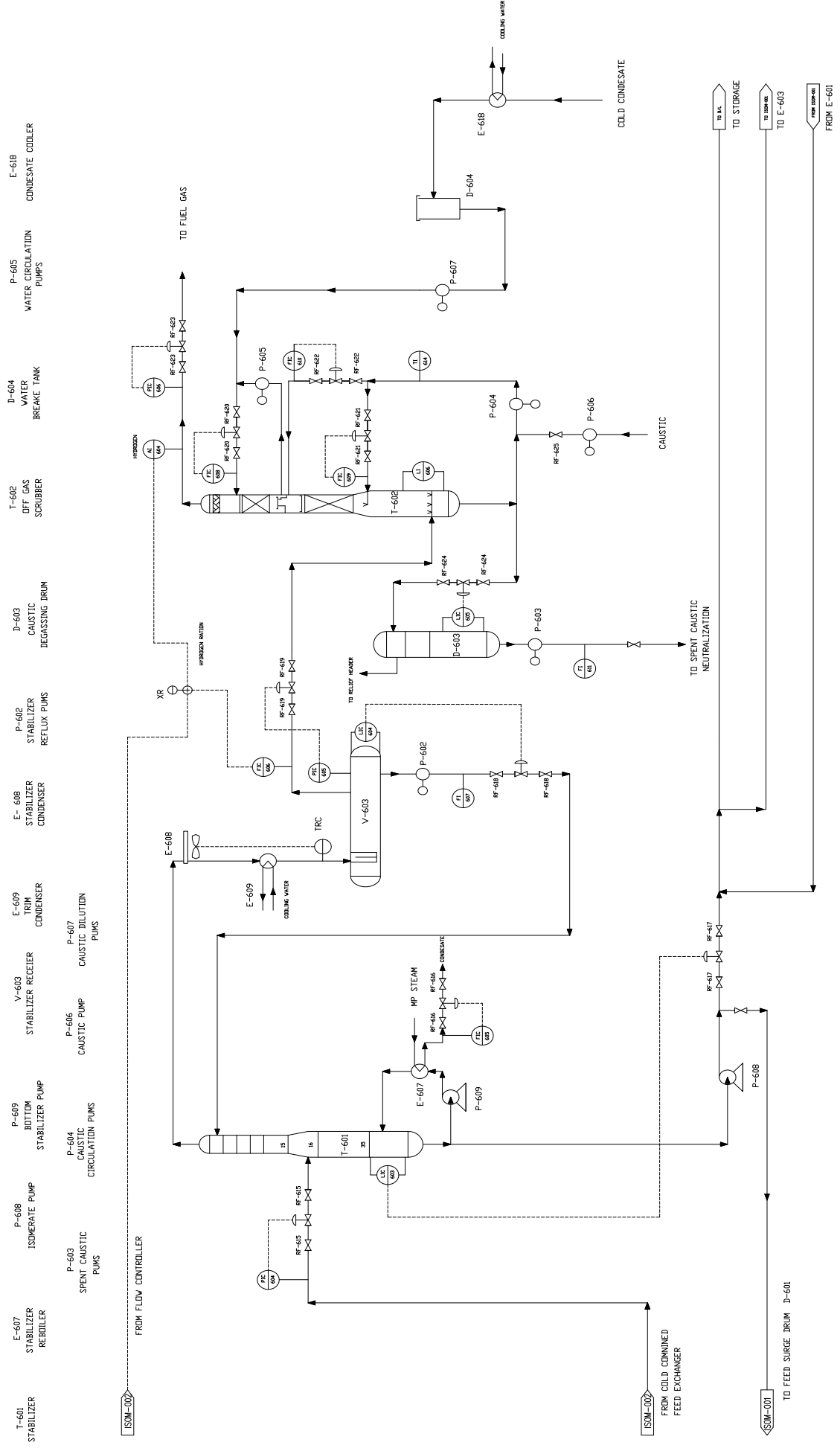
- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có máy dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị hỏng hóc đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Nếu máy nén khí cấp hydro gặp sự cố thì cần tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng theo trình tự đã trình bày ở phần 2. Tiến hành cô lập máy nén và đuổi hydrocacbon ra khỏi đường ống và máy nén trước khi tiến hành bất cứ công việc sửa chữa nào tiếp theo (thông thường máy nén khí nằm trong phạm vi của phân xưởng khác);
- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dừng phân xưởng hay không. Khi phát hiện ra sự cố phải thông báo ngay cho nhân viên vận hành ngoài hiện trường kiểm tra và khắc phục sự cố.



Hình H6-1. Sơ đồ hệ thống ISOM-001



Hình H6-2. Sơ đồ hệ thống ISOM-002



Hình H6-3. Sơ đồ hệ thống ISOM-003

BÀI 7. VẬN HÀNH PHÂN XỬ LÍ GO BẰNG HYDRO (GO-HTU)

Mã bài: HD 07

Giới thiệu

Do yêu cầu về tiêu chuẩn khí thải động cơ về các tạp chất độc hại ngày càng khắt khe mà tiêu chuẩn về hàm lượng các chất độc hại trong nhiên liệu (xăng, dầu) ngày càng quy định khắt khe. Đối với nhiên liệu diesel, quy định về hàm lượng các hợp chất độc hại trong nguyên liệu như lưu huỳnh, ni-tơ ngày càng thấp, thậm chí một số tiêu chuẩn Châu Âu đã và sẽ tiến tới nhiên liệu diesel không còn chứa tạp chất lưu huỳnh (Sulfure free). Để diesel đáp ứng được tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm, người ta phải tiến hành khử các chất độc hại trong thành phần pha trộn diesel đó là phân đoạn GO từ phân xưởng chưng cất khí quyển quyển và phân đoạn dầu LCO thu hồi từ quá trình cracking. Phương pháp khử các tạp chất trong nhiên liệu diesel hiệu quả nhất là xử lý bằng hydro. Hầu như bất cứ nhà máy lọc hóa dầu nào ngày nay cũng có phân xưởng xử lý GO bằng hydro. Do vậy mà kỹ năng vận hành phân xưởng xử lý GO bằng hydro là một yêu cầu quan trọng đối với nhân viên vận hành trong công nghiệp chế biến dầu khí và là mục tiêu cho học viên cần phải đạt được trong quá trình đào tạo.

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xưởng;
2. Khởi động thành công phân xưởng;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xưởng theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xưởng trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xưởng xử lý LCO;
- Các bước khởi động phân xưởng xử lý LCO;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xưởng xử lý LCO;
- Các bước dừng phân xưởng;
- Các bước dừng phân xưởng trong trường hợp khẩn cấp.

7.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG

7.1.1. Giới thiệu

Để học viên dễ dàng tiếp cận với thực tế vận hành phân xưởng xử lý phân đoạn chưng cất trung bình (GO và LCO) bằng hydro (GO-HDS), mô hình mô phỏng được xây dựng trên sơ đồ công nghệ các phân xưởng xử lý GO/LCO sử dụng phổ biến hiện nay. Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng này được xây dựng trên cơ sở nguyên liệu là GO (bao gồm cả LGO và HGO) từ quá trình chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và LCO thu từ quá trình cracking. Thiết bị phản ứng là dạng có lớp đệm xúc tác cố định.

7.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính mô hình mô phỏng

Mô hình mô phỏng quá trình hoạt động của phân xưởng xử lý GO/LCO cũng là quá trình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phản ứng, tháp chưng cất,... Sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ từ GO-01 đến GO-05. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ xảy ra trong quá trình này được trình bày dưới đây.

Công nghệ xử lý GO bằng hydro bao gồm các bộ phận chính sau:

- Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và lò phản ứng;
- Bộ phận nén khí;
- Bộ phận phân tách sản phẩm cao áp và thấp áp;
- Bộ phận chưng cất và tách nước

Thiết bị quan trọng nhất của quá trình xử lý GO bằng hydro là thiết bị phản ứng có lớp đệm xúc tác cố định. Nguyên liệu lỏng (hỗn hợp GO/LCO) được tiếp xúc với khí hydro tại lớp xúc tác này ở nhiệt độ, áp suất thích hợp và quá trình phản ứng khử tạp chất xảy ra. Ngoài vai trò là cấu tử tham gia phản ứng, hydro còn được đưa vào thiết bị phản ứng riêng với vai trò tác nhân làm mát thiết bị. Sản phẩm phản ứng (GO đã xử lý, naphtha, sản phẩm khí và hydro dư không tham gia phản ứng) được đưa tới thiết bị phân tách ở áp suất cao và ở áp suất thấp.

Hầu hết các sản phẩm dạng lỏng được tách ra ở thiết bị phân tách áp suất cao và áp suất thấp. Sản phẩm lỏng sau đó được đưa tới tháp sục để tách khí a xít (H_2S) và tách các cấu tử nhẹ (naphtha). GO sau khi xử lý được đưa tới bể chứa cấu tử pha trộn diesel hoặc đưa thẳng tới hệ thống pha trộn sản phẩm.

Khí không ngưng tụ tách ra từ thiết bị phân tách cao áp được đưa tuần hoàn trở lại lò phản ứng nhờ máy nén tuần hoàn. Khí giàu hydro này được xử

lý tách H_2S trong tháp hấp thụ trước khi đưa vào cửa hút máy nén. Trong khuôn khổ chương trình này (cũng như đa số các chương trình mô phỏng khác), tháp hấp thụ H_2S được mô phỏng dưới dạng một hộp đen, nghĩa là khi dòng khí đi qua thiết bị này thì H_2S được mặc định là đã được xử lý đạt tới độ sạch yêu cầu, khi dòng khí không đi qua thiết bị hấp thụ này (by-pass) thì coi như H_2S chưa được tách ra khỏi dòng khí. Khí chua tách ra từ thiết bị phân tách thấp áp và tháp sục được đưa tới thiết bị xử lý (thiết bị hấp thụ amine), thiết bị này không nằm trong phạm vi mô hình mô phỏng. Chi tiết quá trình công nghệ trong từng cụm thiết bị được mô tả chi tiết trong các mục dưới đây.

7.1.2.1. Bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và lò phản ứng

Nguyên liệu từ bể chứa hoặc từ các phân xưởng chưng cất dầu thô/cracking được đưa tới bể chứa nguyên liệu V-701 sau khi đã được gia nhiệt sơ bộ trong thiết bị trao đổi nhiệt E-701. Nguyên liệu sau đó được bơm từ bể chứa này tới thiết bị phản ứng. Hydro được trộn cùng dòng nguyên liệu trước khi đưa vào lò phản ứng. Hỗn hợp nguyên liệu phản ứng được nâng tới nhiệt độ thích hợp cho quá trình phản ứng bằng thiết bị trao đổi nhiệt nguyên liệu/sản phẩm phản ứng (E-702) và lò gia nhiệt (F-701). Nhiệt độ của dòng nguyên liệu sau khi ra khỏi lò gia nhiệt được điều khiển tự động bằng cách điều khiển lượng nhiên liệu (khí/dầu đốt) cung cấp cho lò gia nhiệt.

Khi đi qua các thiết bị gia nhiệt, nguyên liệu được bay hơi một phần. Hỗn hợp nguyên liệu phản ứng ở trạng thái lỏng/hơi được đưa vào đỉnh của thiết bị phản ứng (R-701). Thiết bị phản ứng này được thiết kế có ba lớp đệm xúc tác cố định. Khí hydro tuần hoàn làm mát được cung cấp sau lớp đệm thứ nhất và thứ hai. Sản phẩm phản ứng sau đó được làm nguội bằng hàng loạt các thiết bị trao đổi nhiệt. Để rửa khí chua trong sản phẩm phản ứng, một lượng nước khử khoáng (hoặc nước ngưng) được bổ sung vào dòng sản phẩm. Hỗn hợp sản phẩm phản ứng này được đưa tới thiết bị phân tách cao áp.

7.1.2.2. Bộ phận phân tách sản phẩm cao áp và thấp áp

Trong bình phân chia cao áp (V-702) hỗn hợp sản phẩm phản ứng được phân chia thành khí giàu hydro, nước chua và hydrocacbon lỏng. Dòng hydrocacbon lỏng được chuyển tới thiết bị phân tách thấp áp để tách nốt thành phần khí khô và nước kéo theo. Dòng hydrocacbon lỏng sau đó được đưa qua một loạt các thiết bị gia nhiệt trước khi đưa vào tháp sục tách khí chua.

Nước chua kéo theo dòng hydrocacbon được tách ra ở thiết bị phân tách thấp áp và chuyển tới thiết bị xử lý nước chua. Phần xử lý nước chua không nằm trong phạm vi của mô hình mô phỏng này.

Khí giàu hydro tách ra ở thiết bị phân tách cao áp được đưa tới bình chống sóc (ở cửa hút của máy nén khí tuần hoàn) sau khi đã được làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt (E-706) và loại bỏ khí chua. Khí từ bình chống sóc của máy nén sẽ được nén tới áp suất thích hợp vào tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng.

7.1.2.3. Bộ phận chưng cất và tách nước

Tháp chưng cất có nhiệm vụ tách các khí a-xít tạo thành trong quá trình phản ứng ra khỏi sản phẩm, ổn định chất lượng GO sau khi xử lý, ngoài ra trong quá trình phản ứng một lượng nhỏ naphtha được tạo ra cũng được tách ra ở đỉnh tháp. Dòng nguyên liệu từ thiết bị phân tách thấp áp tới tháp sục được điều khiển bằng bộ điều khiển mức, nhiệt độ nguyên liệu được điều khiển bằng bộ điều khiển dòng by-pass thiết bị trao đổi nhiệt nguyên liệu/ sản phẩm đáy tháp sục.

Hơi được sục vào đáy tháp để tách khí chua và phân đoạn khí nhẹ chứa trong hỗn hợp sản phẩm phản ứng. Lưu lượng hơi sục được điều khiển bằng bộ điều khiển riêng. Hơi tách ra đỉnh tháp được ngưng tụ một phần trong thiết bị ngưng tụ đỉnh (E-712) và sau đó hỗn hợp này sẽ tách ra các phần nhẹ trong bình chứa sản phẩm đỉnh tháp (V-708). Khí chua được đưa tới cột đuoốc và thiết bị xử lý khí chua. Phân đoạn hydrocacbon ngưng tụ trong bình chứa sản phẩm đỉnh được hồi lưu lại tháp và một phần được đưa tới bể chứa hoặc thiết bị xử lý tiếp theo. Nước ngưng tụ phía dưới bình chứa sản phẩm đỉnh được đưa tới phân xưởng xử lý nước chua, quá trình xử lý nước chua không nằm trong phạm vi của mô hình mô phỏng này.

Sản phẩm GO sau khi xử lý được rút ra ở đáy tháp và được đưa tới tháp sấy chân không để tách nước chứa trong GO nhằm đảm bảo chỉ tiêu hàm lượng nước trong sản phẩm diesel. Hệ thống tạo chân không là các máy hút chân không sử dụng hơi nước. Tại tháp sấy chân không, nước và các phân đoạn nhẹ tiếp tục được tách ra ở đỉnh tháp còn phân đoạn GO được tách ra ở đáy tháp. GO sau khi sấy được làm mát và chuyển về bể chứa cấu tử pha trộn diesel.

7.1.2.4. Bộ phận máy nén khí

Quá trình xử lý GO/LCO cần lượng hydro lớn ở áp suất thích hợp. Lượng khí hydro liên tục được bổ sung thêm vào dòng hydro tuần hoàn. Hydro bổ

sung được nén bằng máy nén pit tông. Để đảm công suất yêu cầu và dự phòng, trong sơ đồ sử dụng ba máy nén hoạt động song song. Khí hydro bổ sung sau khi nén ở bậc một được làm mát trong thiết bị trao đổi nhiệt E-707 trước khi đưa đi nén giai đoạn hai. Trong quá trình phản ứng, một lượng lớn hydro được trộn vào nguyên liệu ở tỷ lệ vượt quá nhu cầu cân bằng phản ứng và một phần để làm mát thiết bị phản ứng. Vì vậy, sản phẩm sau phản ứng có lượng khí hydro chưa tham gia phản ứng tương đối lớn. Để nâng cao hiệu quả kinh tế, khí hydro này được tuần hoàn lại lò phản ứng. Máy nén khí tuần hoàn cũng là máy nén pít-tông, cũng tương tự như máy nén khí bổ sung, ba máy nén được cung cấp phục vụ cho nhu cầu tuần hoàn khí (C-701 A/B/C). Phần lớn dòng khí hydro tuần hoàn được hoà cùng dòng hydro bổ sung sau đó trộn với nguyên liệu đi vào lò phản ứng. Một lượng nhỏ khí hydro tuần hoàn đưa trực tiếp tới lò phản ứng phục vụ cho mục đích làm mát. Dòng hydro này được điều khiển bằng bộ điều khiển nhiệt độ lò phản ứng.

7.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ

Khởi động phân xử lý GO bằng hydro theo như sơ đồ công nghệ từ hệ thống mô phỏng (tương tự trong thực tế) bao gồm các bước chính sau:

7.2.1. Các bước khởi động thiết bị phản ứng

- Thử kín: Mở van cấp khí Ni-tơ vào hệ thống nâng áp suất hệ thống lò phản ứng lên tới 8at. Đóng van cấp khí Ni-tơ và đợi cho áp suất hệ thống ổn định. Nếu áp suất trong hệ thống duy trì không thay đổi thì hệ thống không có rò rỉ. Giảm áp suất hệ thống bằng cách mở van xả HC-702;
- Kiểm tra đảm bảo rằng bộ phận chưng cất đã được kiểm tra và sẵn sàng cho khởi động;
- Đặt các bộ điều khiển áp suất tự động (PC-716, PC-707 và PC-708) ở chế độ tự động, giá trị điều khiển được đặt ở mức thiết kế. Tất cả các bộ điều khiển cục bộ đều được đặt ở chế độ điều khiển tự động và thông số điều khiển đặt ở giá trị thiết kế;
- Mở van cung cấp bổ sung hydro và nâng áp suất hệ thống tới 20at, sau đó khởi động máy nén khí tuần hoàn;
- Khởi động lò đốt gia nhiệt nguyên liệu, nâng nhiệt độ lò phản ứng với tốc độ 20⁰C/giờ khi nhiệt độ lò phản ứng dưới 150⁰C và với tốc độ 30⁰C/giờ khi nhiệt độ lò phản ứng trên 150⁰C. Kiểm tra lưu lượng dòng khí vào lò phản ứng để đảm bảo lưu lượng này nằm trong giới hạn thích hợp, sử dụng van để điều khiển lưu lượng dòng khí. Nâng dần nhiệt độ của lò phản ứng lên bằng nhiệt độ đầu vào của dòng khí 230⁰C;

- Khi nhiệt độ lò phản ứng đạt khoảng 120⁰C, khởi động máy nén cấp khí hydro bổ sung (C-702) và duy trì tốc độ tăng áp suất 7at/ giờ cho tới khi áp suất ở đầu vào thiết bị phản ứng đạt khoảng 56at;
- Khi nhiệt độ của lớp đệm trên cùng của thiết bị phản ứng đạt 260⁰C và ít nhất đạt 230⁰C ở đầu ra của thiết bị phản ứng, cần giảm công suất lò đốt;
- Tuần hoàn khí với tốc độ cao nhất có thể, đồng thời duy trì áp suất hệ thống ở giá trị thích hợp cho quá trình trao đổi nhiệt trong trường hợp nhiệt độ hệ thống nằm ngoài khoảng thích hợp;
- Khi đầu vào thiết bị phản ứng đạt 260⁰C và đầu ra thiết bị phản ứng đạt ít nhất là 230⁰C, đặt bộ điều khiển nhiệt độ dòng ra thiết bị phản ứng ở chế độ tự động và giá trị đặt là 230⁰C. Tốc độ dòng khí tuần hoàn phải bằng hoặc lớn hơn giá trị thiết kế. Sử dụng hệ thống điều khiển áp suất của hệ thống để duy trì áp suất trong thiết bị phân tách cao áp ở giá trị thiết kế;
- Mở van chặn để cung cấp nguyên liệu vào bình chứa nguyên liệu V-701. Khi mức chất lỏng trong bình chứa nguyên liệu (hiển thị trên LC-701) đạt mức khoảng 50-60% thì khởi động bơm cấp nguyên liệu (P-701) vào lò phản ứng. Vào giai đoạn này, lò phản ứng sẵn sàng điều kiện để tiếp nhận nguyên liệu. Đồng thời bộ phận chưng cất (tháp sục và tháp sấy) vào giai đoạn này cũng phải hoàn thành các công việc chuẩn bị để sẵn sàng vận hành. Mở van by-pass để phần lớn nguyên liệu đi theo đường này (bỏ qua lò phản ứng) tới tháp chưng cất, sau đó từ từ nâng dòng nguyên liệu vào lò phản ứng lên nhưng không vượt quá giới hạn thích hợp;
- Bắt đầu phun nước khử khoáng vào thiết bị phân tách cao áp ở công suất thiết kế. Đặt mức điều khiển tự động mặt mức phân chia giữa nước ngưng tụ và hydrocacbo để duy trì ổn định mức nước trong thiết bị phân tách cao áp;
- Khi mức chất lỏng trong thiết bị phân tách cao áp ổn định bắt đầu chuyển hydrocacbon ngưng tụ sang thiết bị phân tách thấp áp và bộ phận chưng cất. Bắt đầu nối thông hoạt động của toàn bộ tháp chưng cất;
- Nâng nhiệt độ của lò phản ứng lên với tốc độ 20⁰C/giờ ở đầu vào của tất cả các đệm xúc tác. Khi nhiệt độ lò phản ứng được nâng lên, tiến hành hiệu chỉnh dần nhiệt độ của các đệm xúc tác tuần tự từ lớp đệm xúc tác thứ nhất đến lớp đệm cuối cùng. Việc hiệu chỉnh nhiệt độ lớp đệm của lò phản ứng cho phép tiến hành trong khoảng thời gian 1 giờ cho tới khi nhiệt độ lò phản ứng đạt được đồng đều. Sau khi nhiệt độ của các lớp

đệm xúc tác đạt được đồng đều tiếp tục tăng nhiệt độ của lò phản ứng lên một lần nữa. Cần phải hiệu chỉnh để nhiệt độ ra khỏi các lớp đệm xúc tác là đồng đều nhau.

- Kiểm tra hàm lượng lưu huỳnh và các tạp chất cần phải xử lý trong sản phẩm đồng thời tiếp tục tăng nhiệt độ lò phản ứng theo từng bậc nhưng mỗi bậc tăng nhiệt độ không được vượt quá tốc độ $20^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$ cho tới khi hàm lượng lưu huỳnh và các tạp chất trong sản phẩm GO xử lý đạt yêu cầu. Khi chất lượng của sản phẩm sau xử lý đạt yêu cầu có thể bắt đầu tăng lưu lượng nguyên liệu vào lò phản ứng với mỗi bậc tăng khoảng 20% giá trị lưu lượng thiết kế cho tới khi đạt giá trị thiết kế. Nhiệt độ lò phản ứng cần phải được nâng lên sau mỗi lần tăng lưu lượng dòng nguyên liệu để đảm bảo chất lượng sản phẩm theo thiết kế. Duy trì nhiệt độ đồng đều giữa các đệm xúc tác trong khi tăng nhiệt độ của lò phản ứng.

7.2.2. Các bước khởi động bộ phận chưng cất và tách nước

Để phân xưởng hoạt động đồng bộ, cần phải khởi động bộ phận chưng cất và tách nước của phân xưởng đồng thời cùng với bộ phận chuẩn bị nguyên liệu và thiết bị phản ứng. Các bước khởi động bộ phận này bao gồm các công việc chính sau:

- Khởi động quá trình tuần hoàn chất lỏng đáy tháp sục tách H_2S (T-702) tới thiết bị gia nhiệt đáy (F-702) bằng cách khởi động bơm vận chuyển (P-702);
- Khởi động lò gia nhiệt (F-702) và tăng nhiệt độ của dòng tuần hoàn với tốc độ $30^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$;
- Bắt đầu đưa nguyên liệu (hỗn hợp GO/LCO) vào tháp sục qua đường bypass (dùng cho khởi động ban đầu) từ bơm cấp nguyên liệu (P-701). Đặt bộ điều khiển mức đáy tháp sục (LC-709) ở chế độ tự động và mở van tuần hoàn đáy tháp sục tới bình chứa nguyên liệu (V-701). Khi nhiệt độ của nguyên liệu vào tháp sục đạt 200°C , đặt bộ điều khiển nhiệt độ (TC-727) ở chế độ tự động với mức đặt giá trị điều khiển là 200°C ;
- Tiến hành sục hơi vào tháp sục;
- Khi hệ thống tháp sục được hâm nóng, quá trình bay hơi diễn ra mạnh và bắt đầu ngưng tụ tại thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp sục, khởi động thiết bị ngưng tụ. Khi mức chất lỏng trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ đạt mức 30-40% mức thiết kế của bình, khởi động bơm hồi lưu đỉnh tháp sục (P-703) với lưu lượng dòng ở mức tối thiểu.

- Khởi động bơm chân không tháp sấy, đưa nguyên liệu vào tháp sấy chân không
- Khi mức chất lỏng trong bình chứa sản phẩm ngưng tụ tháp sấy đạt mức 30-40% mức thiết kế của bình, khởi động bơm đỉnh tháp sục với lưu lượng dòng ở mức tối thiểu.
- Khi mức chất lỏng trong đáy tháp đạt mức yêu cầu bắt đầu bơm chất lỏng khỏi đáy tháp sấy, kiểm tra hàm lượng nước trong sản phẩm khi đạt yêu cầu đưa về bể chứa cấu tử pha trộn diesel.
- Sau các bước trên từ từ điều chỉnh hoạt động của tháp về chế độ hoạt động bình thường.

7.3. DỪNG PHÂN XỬ

7.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Nguyên tắc chung của quá trình dừng phân xử bình thường là giảm nhiệt độ của tất cả các dòng, mức chất lỏng và áp suất trong thiết bị. Dừng bình thường phân xử xử lý GO bằng hydro theo các bước chính sau:

- Giảm từ từ nguyên liệu, đồng thời giảm nhiệt độ của lớp đệm xúc tác xuống;
- Điều chỉnh giảm lưu lượng dòng khí hydro bổ sung bằng cách điều chỉnh giảm công suất máy nén khí bổ sung (C-702). Kiểm soát độ mở của van điều chỉnh áp suất (PC-701). Khi cần thiết có thể chỉ dùng một máy nén;
- Tiếp tục giảm nhiệt độ của lò phản ứng hơn nữa bằng các bộ điều khiển nhiệt độ lò phản ứng (TC-701, TC-712 và TC-713);
- Khi nhiệt độ lò phản ứng xuống dưới 290⁰C trên toàn bộ các đệm xúc tác, ngừng cấp nguyên liệu vào lò phản ứng, toàn bộ nguyên liệu được đưa về bể chứa nguyên liệu (V-701);
- Khi dòng nguyên liệu bắt đầu giảm xuống, chuyển dòng GO nguyên liệu tới bộ phân chưng cất (bỏ qua lò phản ứng) bằng đường by-pass dành riêng cho giai đoạn khởi động;
- Dừng hẳn nguyên liệu cấp vào lò phản ứng, ngừng cấp nước rửa vào nguyên liệu, đưa dòng khí chua by-pass (mở van HC-701) tháp hấp thụ H₂S;
- Đuổi hết GO trong lò phản ứng ra thiết bị phân tách cao áp (V-702) trong khi vẫn duy trì hoạt động của máy nén tuần hoàn và máy nén bổ sung (C-701 và C-702);
- Chuyển GO từ bình phân tách cao áp vào bình phân tách thấp áp (V-707);

- Chuyển hết phần nguyên liệu còn chứa trong bình nguyên liệu (V-701) tới tháp sục sau đó dừng bơm vận chuyển nguyên liệu (P-701);
- Giảm nhiệt độ của lò gia nhiệt đồng thời hiệu chỉnh dòng khí tuần hoàn làm mát thiết bị phản ứng;
- Giảm áp suất hệ thống xuống 16at và dừng máy nén khí bổ sung;
- Ngắt đầu đốt của lò gia nhiệt (F-701 và F-702);
- Dừng máy nén tuần hoàn (C-701).

7.3.2. Dừng khẩn cấp.

Khi xảy ra các sự cố nghiêm trọng thì cần phải tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng. Các bước dừng khẩn cấp phân xưởng bao gồm:

- Khởi động hệ thống dừng khẩn cấp từ phòng điều khiển trung tâm qua hệ thống dừng khẩn cấp (ESD): Tắt lò đốt F-701 và F-702, ngừng bơm cấp nguyên liệu vào lò phản ứng và các bơm khác trong phân xưởng, đồng thời tiến hành cách ly các bơm này bằng các van chặn;
- Dừng các máy nén khí bổ sung và kiểm tra mức dầu bôi trơn, hộp đệm;
- Giữ máy nén tuần hoàn khí càng lâu càng tốt trong khả năng có thể để làm mát thiết bị phản ứng và đuổi hết hydrocarbon trong lò phản ứng ra thiết bị phân tách cao áp;
- Giảm áp suất hệ thống bằng cách mở đường xả ra cột đui;
- Ngừng máy nén khí tuần hoàn khi đạt được áp suất tối thiểu;
- Đuổi hydrocarbon càng nhiều càng tốt ra khỏi hệ thống.

7.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản chung để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng để khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

7.3.3.1 Mất điện

Khi mất điện hàng loạt các thiết bị có động cơ điện dẫn động sẽ ngừng hoạt động như: Máy nén khí tuần hoàn, máy nén khí bổ sung, bơm nạp nguyên liệu cho lò phản ứng, bơm tuần hoàn sản phẩm đáy. Hậu quả kèm theo là lò gia nhiệt ngừng hoạt động (do mất dòng nguyên liệu), thiết bị gia nhiệt đáy ngừng hoạt động (do mất dòng nguyên liệu). Các máy nén khí bổ sung, máy nén tuần hoàn, các bơm sử dụng động cơ điện và thiết bị trao đổi

hiệt không khí sẽ dừng hoạt động. Nếu không khôi phục được nguồn cung cấp điện thì nhanh chóng giảm áp suất hệ thống và dừng phân xưởng theo trình tự dừng phân xưởng bình thường như đã trình bày ở mục 1 nêu trên.

7.3.3.2. Mất nước làm mát

Nước làm mát cung cấp cho phân xưởng xử lý GO bằng hydro chủ yếu để làm mát cho các ổ đỡ, bộ phận bí kín của các máy nén và thiết bị ngưng tụ trong tháp sục. Mất nước làm mát sẽ làm cho nhiệt độ máy nén tăng cao ngoài giới hạn cho phép, nhiệt độ của sản phẩm ngưng tụ đỉnh tăng cao. Khi xảy ra sự cố này cần thực hiện các thao tác:

- Dừng máy các máy nén (nếu các máy nén không tự động ngắt);
- Dừng hoạt động của lò gia nhiệt nguyên liệu phản ứng và đóng van chặn nhiên liệu cung cấp cho lò đốt gia nhiệt;
- Mở van cấp hơi vào buồng đốt của lò gia nhiệt để làm nguội;
- Dừng bơm nạp nguyên liệu cho lò phản ứng (nếu bơm không tự động ngừng);
- Đóng các van cách ly phân xưởng để duy trì áp suất hệ thống và mức chất lỏng trong các bình chứa;
- Nếu hệ thống nước làm mát được khôi phục kịp thời tiến hành khởi động lại máy nén khí tuần hoàn đồng thời kiểm tra nhiệt độ đầu vào của lò phản ứng. Nếu nhiệt độ đầu vào thiết bị phản ứng vượt quá 343°C , tắt máy nén khí tuần hoàn đồng thời tiếp tục làm mát lò gia nhiệt bằng hơi;
- Nếu máy nén khí tuần hoàn không thể khởi động lại được trong vòng 1 giờ thì cần giảm áp suất của hệ thống xuống 7Kg/cm^2 (xả ra cột đuốc) đồng thời dừng các máy móc thiết bị khác còn lại theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

7.3.3.3. Hệ thống nguyên liệu gặp sự cố

Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, nguyên liệu không được cấp vào lò phản ứng hoặc cấp ở dưới mức yêu cầu cho thiết bị hoạt động bình thường cần phải tiến hành các thao tác:

- Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, bộ phận chưng cất (tháp sục), tháp sấy sẽ phải dừng hoạt động;
- Giảm nhiệt độ đầu ra tại các lò gia nhiệt nguyên liệu đồng thời tiếp tục cho máy nén khí tuần hoàn hoạt động;
- Nếu sự cố mất nguyên liệu kéo dài thì cần tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

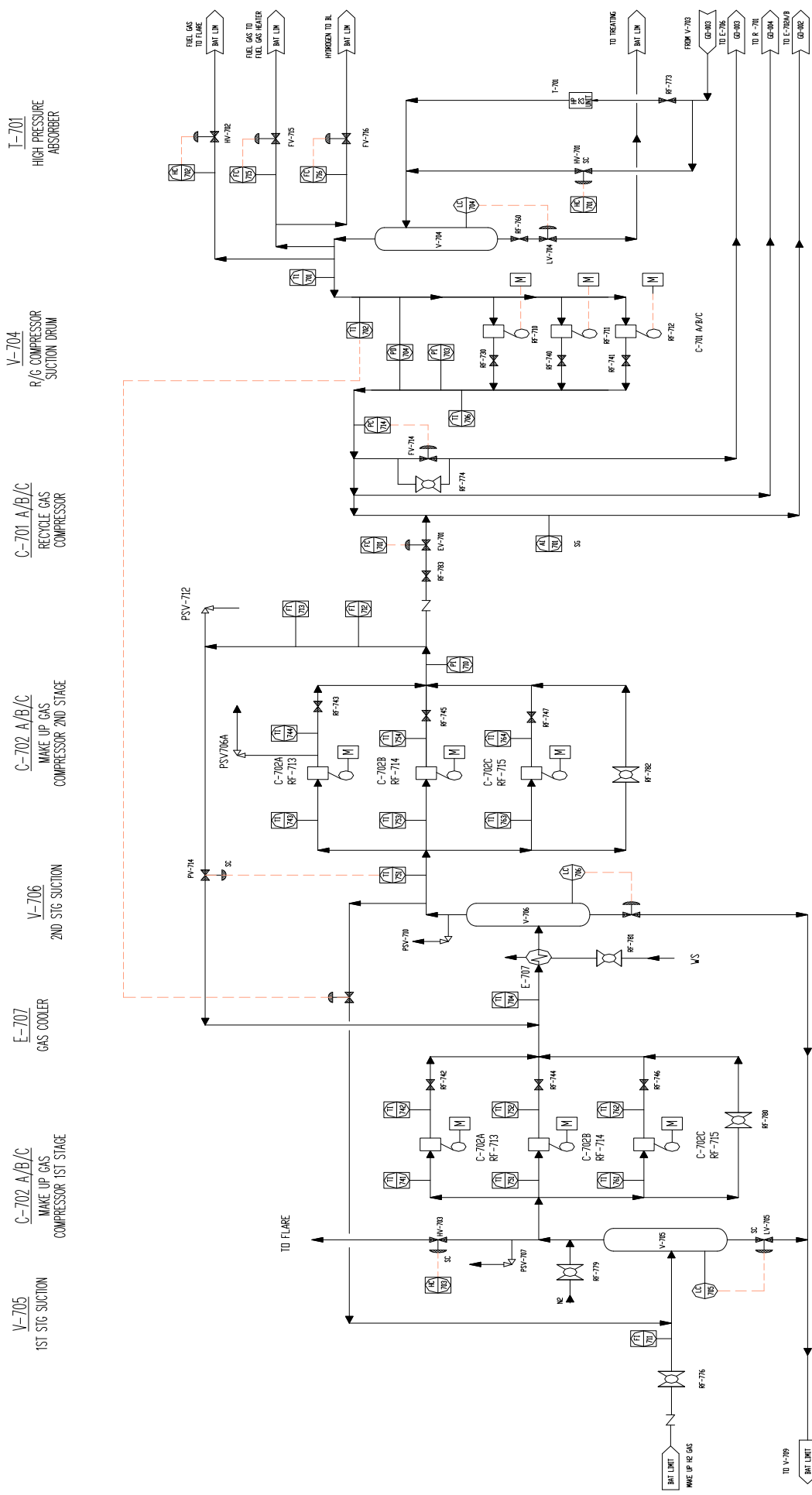
7.3.3.4. Hệ thống hơi và hệ thống khí nén điều khiển gặp sự cố

Hệ thống hơi có ảnh hưởng nhiều đến hoạt động của phân xưởng, hơi nước cung cấp cho nhu cầu gia nhiệt đáy thiết bị sục, máy hút chân không. Khi mất hơi, hệ thống tháp sục và sấy khô phải dừng hoạt động, sản phẩm phải đưa tạm thời về bể chứa dầu thải hoặc bể chứa trung gian để tái chế lại.

Mất khí điều khiển là một sự cố nghiêm trọng do các van điều khiển bằng khí nén không thể hoạt động được. Hiện tượng mất khí nén điều khiển kéo dài sẽ phải dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

7.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có máy dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị gặp sự cố, đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Nếu máy nén khí tuần hoàn gặp sự cố thì cần tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng theo trình tự đã trình bày ở phần 2. Tiến hành cô lập máy nén và đuổi hydrocacbon ra khỏi đường ống và máy nén trước khi tiến hành bất cứ công việc sửa chữa nào tiếp theo;
- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dừng phân xưởng hay không. Thông báo sự cố cho nhân viên vận hành ngoài hiện trường kiểm tra và khắc phục sự cố.



V-705
1ST STG SUCTION

C-702 A/B/C
MAKE UP GAS
COMPRESSOR 1ST STAGE

E-707
GAS COOLER

V-706
2ND STG SUCTION

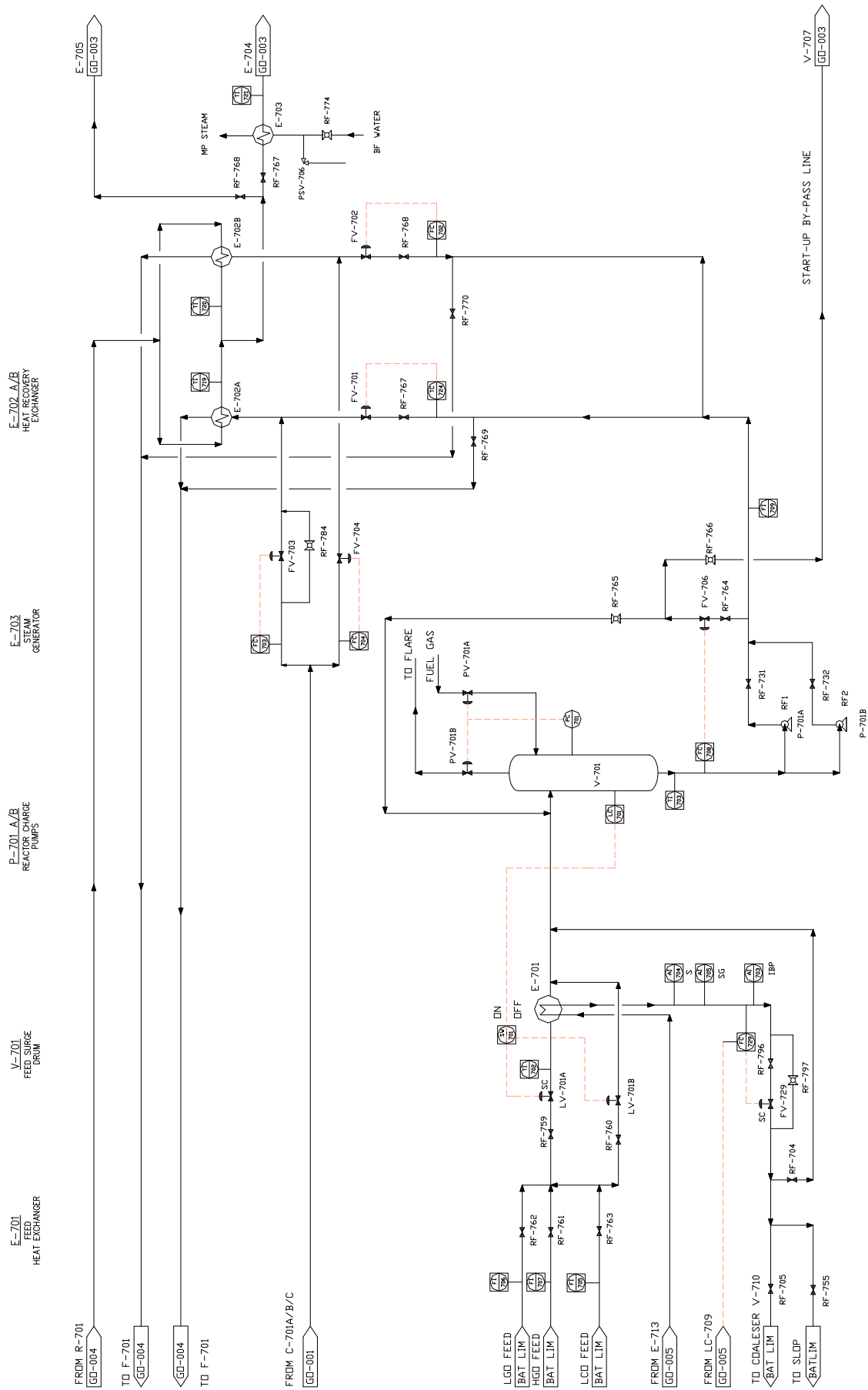
C-702 A/B/C
MAKE UP GAS
COMPRESSOR 2ND STAGE

C-701 A/B/C
RECYCLE GAS
COMPRESSOR

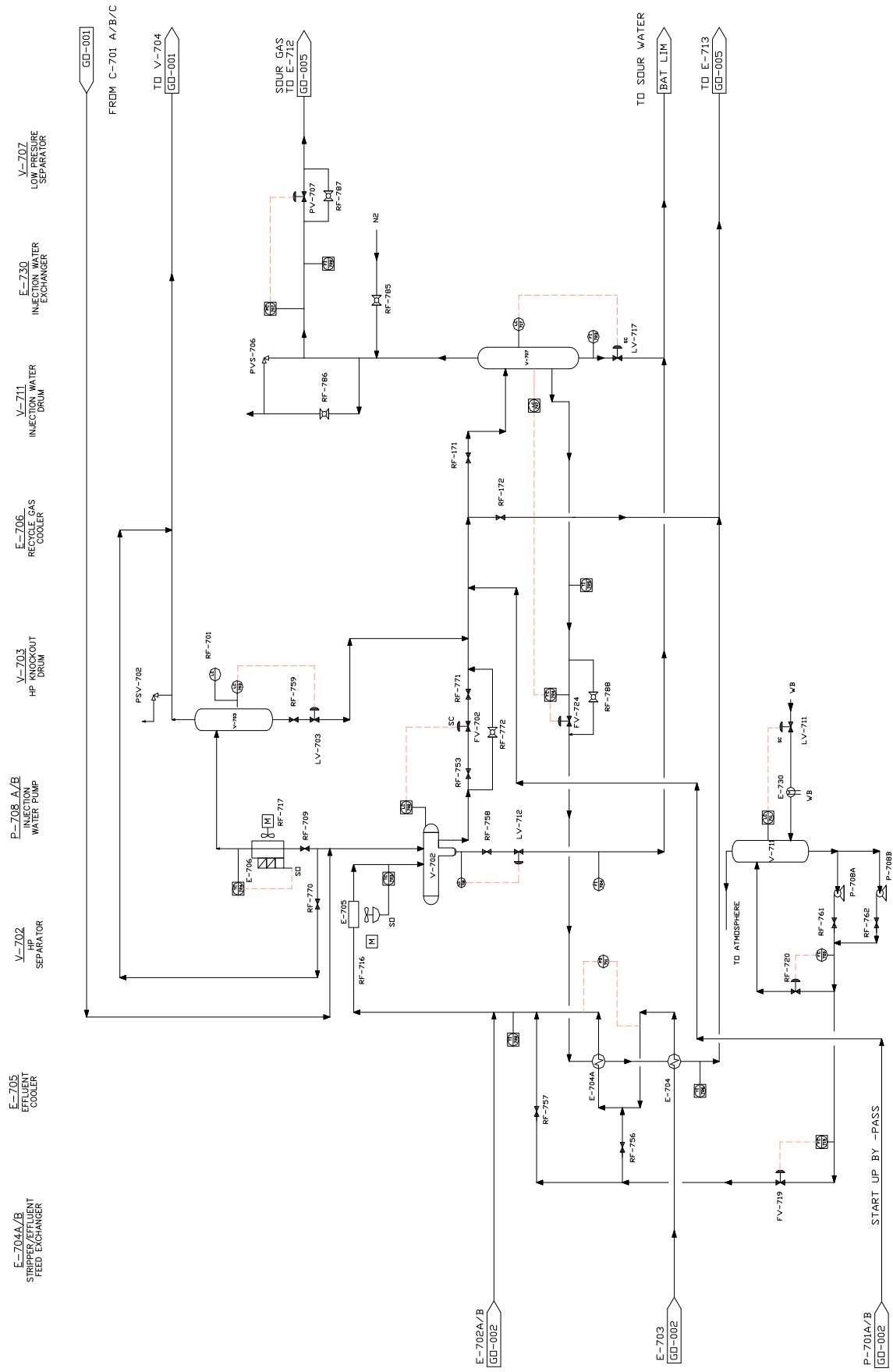
V-704
R/G COMPRESSOR
SUCTION DRUM

I-701
HIGH PRESSURE
ABSORBER

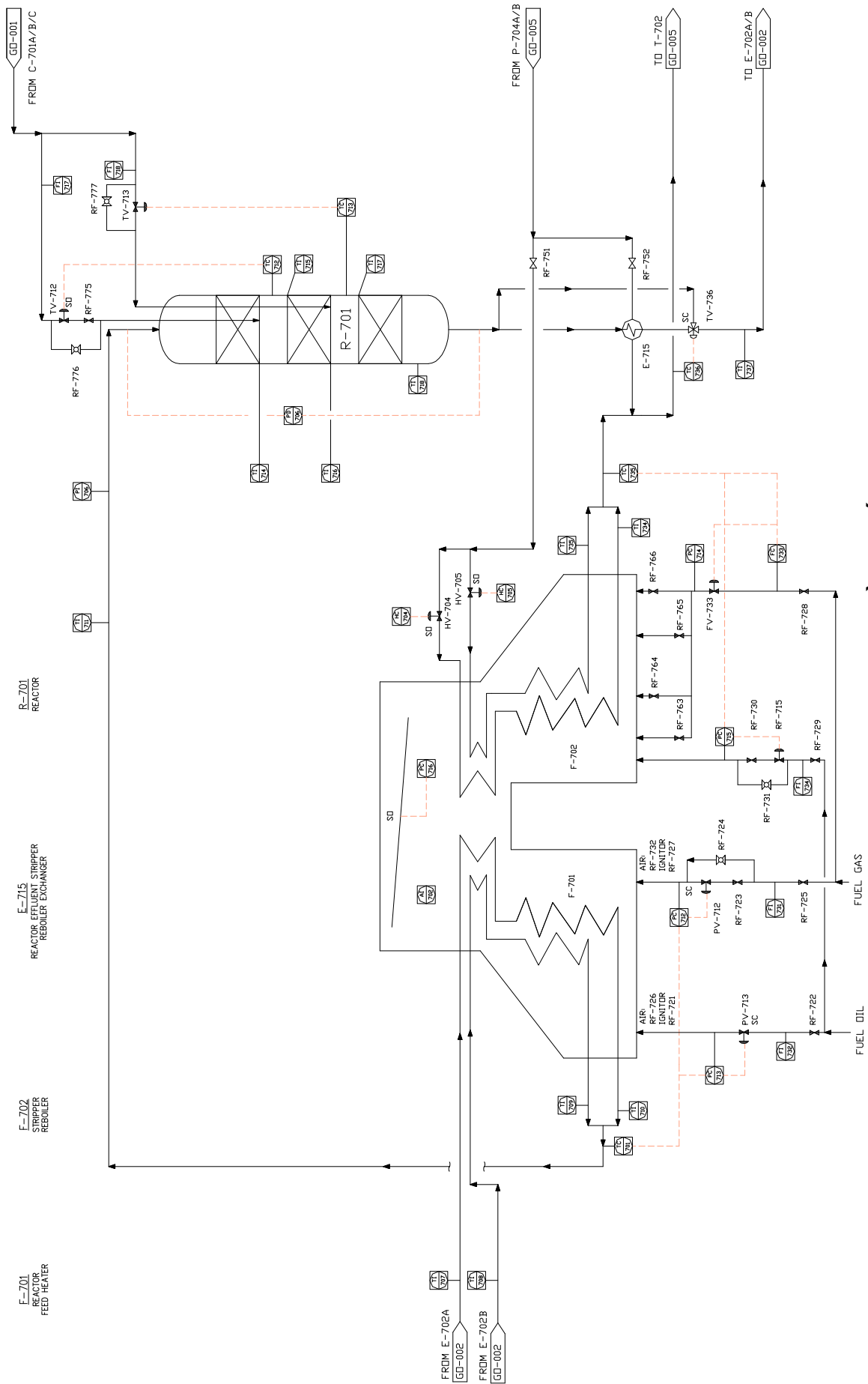
Hình H7-1. Sơ đồ hệ thống GO-001



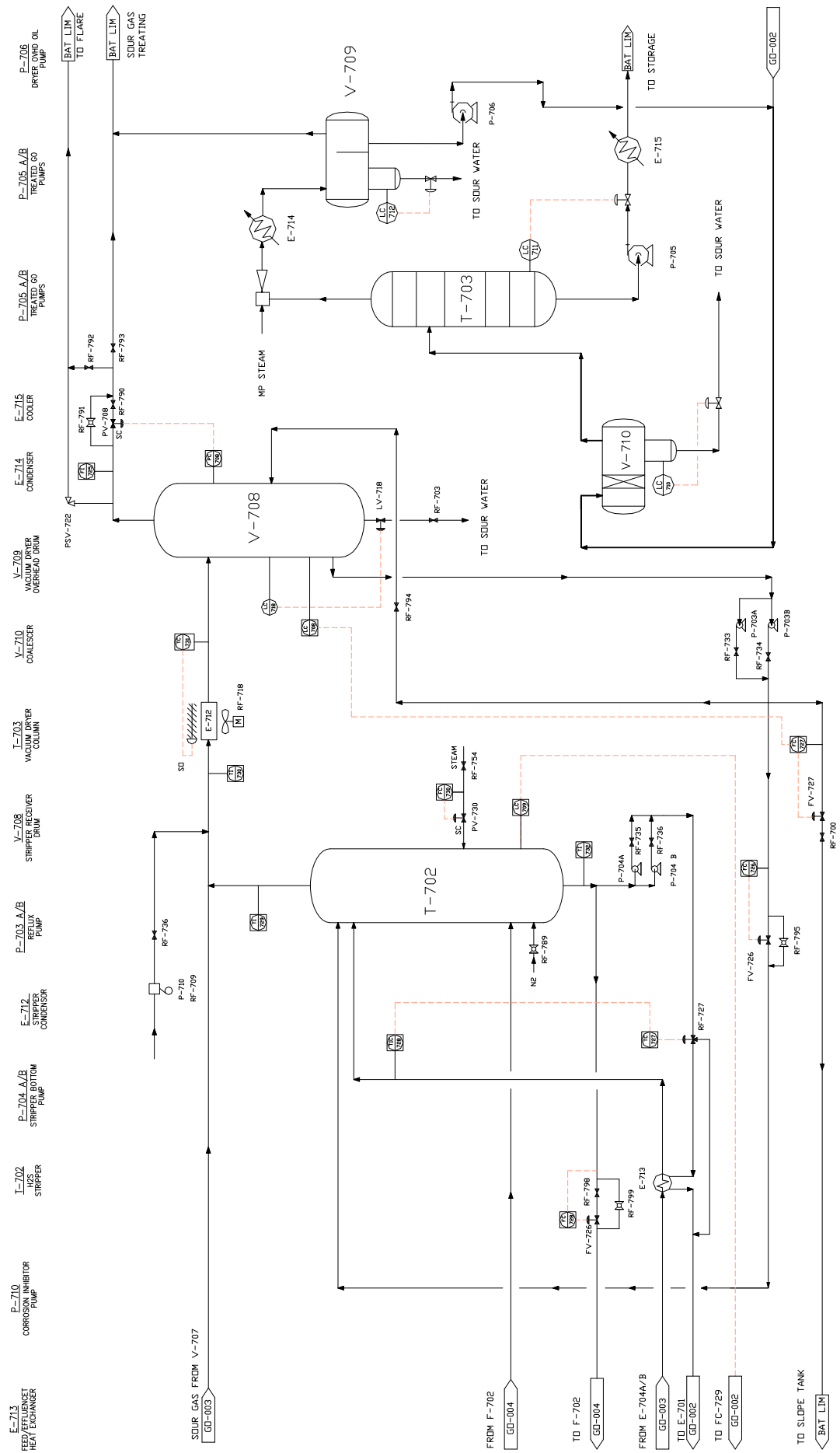
Hình H7-2. Sơ đồ hệ thống GO-002



Hình H7-3. Sơ đồ hệ thống GO-003



Hình H7-4. Sơ đồ hệ thống GO-004



Hình H7-5. Sơ đồ hệ thống GO-005

BÀI 8. VẬN HÀNH PHÂN XỬNG THU HỒI PROPYLENE (PRU)

Mã bài: HD O8

Giới thiệu

Ngày nay nhu cầu về các sản phẩm hoá dầu, đặc biệt là các loại chất dẻo trong cuộc sống hàng ngày rất cao. Trong đó, nhu cầu về nhựa polypropylene để sản xuất các sản phẩm thiết yếu là tương đối lớn. Để sản xuất được nhựa polypropylene trước hết phải có nguồn nguyên liệu là propylene. Nguồn nguyên liệu này chủ yếu đi từ quá trình chế biến khí (steaming cracking) và từ khí không no từ phân xửng cracking xúc tác cặn. Nguồn khí propylene đi từ quá trình lọc dầu chiếm một vị trí quan trọng để sản xuất nguyên liệu cho quá trình sản xuất polypropylene. Trong khuôn khổ của chương trình sẽ trình bày quá trình vận hành phân xửng thu hồi propylene trong quá trình chế biến dầu thô (cracking).

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học viên có khả năng:

1. Đọc hiểu và mô tả được sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửng;
2. Khởi động thành công phân xửng;
3. Khắc phục được một số sự cố thường gặp;
4. Dừng phân xửng theo đúng quy trình;
5. Dừng phân xửng trong các trường hợp khẩn cấp.

Nội dung chính

- Sơ đồ đường ống & thiết bị đo lường điều khiển (P&ID's) của phân xửng thu hồi propylene;
- Các bước khởi động phân xửng thu hồi propylene;
- Các sự cố thường gặp, giải pháp khắc phục trong vận hành phân xửng thu hồi propylene;
- Các bước dừng phân xửng;
- Các bước dừng phân xửng trong trường hợp khẩn cấp.

8.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ MÔ HÌNH MÔ PHÒNG

8.1.1. Giới thiệu

Quá trình cracking tạo ra một lượng lớn olefins, trong đó propylene chiếm một lượng tương đối lớn. Propylene là nguyên liệu cho công nghệ hóa dầu (để sản xuất polypropylene), vì vậy, đa phần các nhà máy lọc dầu có công suất đủ

lớn để thu hồi sản phẩm này đều lắp đặt phân xưởng thu hồi propylene. Mặt khác, việc thu hồi propylene làm tăng chất lượng LPG do lượng olefins trong sản phẩm giảm. Hiểu rõ bản chất công nghệ, thiết bị hệ thống này và nắm được kỹ năng vận hành phân xưởng là một trong kỹ năng cần thiết của nhân viên vận hành trong công nghiệp chế biến dầu khí. Trong khuôn khổ của giáo trình này cũng như thông lệ, các mô hình mô phỏng quá trình thu hồi propylene chỉ đề cập từ giai đoạn tách C₃/C₃= mà không đề cập vấn đề tách C₃/C₄ cũng như quá trình xử lý tách tạp chất trước và sau quá trình tách propylene, các công đoạn này nằm trong phạm vi của các mô hình khác.

8.1.2. Sơ đồ công nghệ và các thiết bị chính mô hình mô phỏng

Cũng giống như các mô hình mô phỏng khác trong chương trình đào tạo, mô hình mô phỏng quá trình thu hồi propylene là mô hình mô phỏng thời gian thực quá trình công nghệ diễn ra trong thiết bị phân tách propane và propylene,... Nguyên liệu cho mô hình là hỗn hợp khí C₃ từ phân xưởng khí không no của quá trình cracking. Hỗn hợp LPG bao gồm C₃ và C₄ được phân tách thành C₃ và C₄ trong phân xưởng xử lý không no. C₄ được đem đi chế biến tiếp (nguyên liệu cho quá trình Alkyle hóa) hoặc cấu tử pha trộn xăng, pha trộn LPG. Khí C₃ được đưa sang làm nguyên liệu cho phân xưởng thu hồi propylene.

Sơ đồ công nghệ, đường ống và thiết bị điều khiển (P&ID's) của phân xưởng trong mô hình mô phỏng được mô tả trong các hình vẽ PRU-01 đến PRU-03. Các đặc điểm chính quá trình công nghệ xảy ra trong các thiết bị chính của phân xưởng được trình bày dưới đây:

Quá trình phân chia propane và propylene là quá trình tương đối khó khăn do sự khác biệt về độ bay hơi tương đối giữa hai cấu tử này tương đối nhỏ. Để phân tách giữa hai cấu tử này, đến nay người ta sử dụng chủ yếu là phương pháp chưng luyên. Để tách được hai cấu tử này cần phải có một tháp chưng cất với nhiều bậc chuyển khối, thông thường một tháp có khoảng hơn 200 đĩa chưng cất mới có thể thực hiện được mục đích đặt ra là thu hồi được propylene ở cấp độ tinh khiết cao (cấp độ nguyên liệu cho hóa dầu thành phần propylene phải > 99,5% khối lượng).

Tháp phân tách propane và propylene được chia thành hai tầng: tầng trên (T-802) và tầng đáy (T-801) (xem sơ đồ công nghệ). Nguyên liệu được đưa vào tầng đáy của tháp tách (T-802) ở đĩa khoảng 144-150 (tùy vào mô hình cụ thể). Hơi tách ra đi từ dưới lên được tiếp xúc với dòng lỏng hồi lưu từ đáy của tầng tháp phía trên. Hơi đi ra từ đỉnh tầng đáy được đưa thẳng tới

tầng tháp trên. Tháp tách được cung cấp nhiệt bằng thiết bị gia nhiệt đáy (E-802), thiết bị gia nhiệt này sử dụng hơi thấp áp làm tác nhân cấp nhiệt. Sản phẩm propane được tách ra ở đáy tháp phân tách được làm mát tới nhiệt độ thích hợp rồi đưa tới bể chứa. Việc thu hồi propane được kiểm soát nhờ bộ điều khiển mức của đáy tháp phân tách kết nối với bộ điều khiển lưu lượng dòng propane.

Propylen được lấy ra ở trạng thái lỏng ở các tầng đĩa trên cùng của tháp. Propylene sau đó được làm nguội tiếp bằng thiết bị trao đổi nhiệt (E-803) trước khi đưa tới bộ phận xử lý tiếp theo hoặc bể chứa. Áp suất trong tháp phân tách được duy trì bằng bộ điều khiển áp suất tự động.

8.2. KHỞI ĐỘNG PHÂN XỬ

Sau khi hoàn thành công tác chuẩn bị tiền chạy thử, việc khởi động phân xưởng xử lý thu hồi propylene theo như sơ đồ công nghệ của mô hình mô phỏng bao gồm các bước chính sau:

- Khởi động thiết bị ngưng tụ E-801 A/B bằng cách mở các van chặn RF-825 và RF-826 ở mức 50%;
- Khởi động thiết bị làm mát sản phẩm (E-803 và E-804) bằng cách mở các van chặn RF-812 và RF836;
- Đặt bộ điều khiển áp suất tháp tách propylene (PC-01) ở chế độ tự động với mức đặt áp suất điều khiển là 19Kg/cm^2 . Đặt bộ điều khiển mức chênh áp suất giữa tháp tách propylene và bình chứa nguyên liệu ở chế độ tự động với mức đặt là $0,5\text{Kg/cm}^2$;
- Nâng áp suất tháp chưng cất lên 11Kg/cm^2 qua hệ thống van nối nguồn khí cao áp;
- Đưa nguyên liệu vào tháp chưng cất bằng cách mở van cấp nguyên liệu (RF-833) ở mức 35%. Thời gian nạp nguyên liệu kéo dài khoảng 1÷2giờ. Việc nạp nguyên liệu sẽ làm tăng áp suất tháp cho tới khi đạt ngưỡng 19Kg/cm^2 (giá trị điều khiển áp suất tự động);
- Khi mức chất lỏng trong bình ngưng tụ đạt mức khoảng 40% (V-802), khởi động bơm hồi lưu, mở van chặn cửa hút bơm, đặt van điều khiển tự động dòng ở chế độ tự động (FC-805);
- Tăng nhẹ điểm đặt cho bộ điều khiển lưu lượng (FC-805) đến khi dòng hồi lưu ổn định. Đặt chế độ điều khiển kết hợp dòng hồi lưu và mức chất lỏng trong bình ngưng tụ;
- Khi mức chất lỏng trong đáy tháp chưng cất T-801 ở mức 40%, khởi động bơm hồi lưu P-802;

- Mở van hồi lưu FV-804 bằng tay khi để bộ điều khiển FC-804 ở chế độ vận hành tay, mở các van chặn trước sau van hồi lưu FV-804. Khi dòng hồi lưu ổn định đặt chế độ điều khiển kết hợp giữa dòng hồi lưu và mức chất lỏng trong bình ngưng tụ. Đặt chế độ điều khiển mức tự động cho đáy tháp T-801, giá trị mức đặt là 50% (LC-803);
- Khi mức chất lỏng ở đáy tháp T-802 đạt 70%, khởi động thiết bị gia nhiệt đáy tháp bằng cách mở từ từ van cấp hơi gia nhiệt ở độ mở 25%. Chú ý mức chất lỏng trong đáy tháp T-802 để đảm bảo không quá thấp (LC-832). Vận hành ở chế độ vận hành bằng tay để mở van LV-840 để chắc chắn quá trình gia nhiệt được thực hiện. Đặt bộ điều khiển mức (LC-840) ở chế độ tự động với giá trị điều khiển là 50%;
- Khi mức chất lỏng đáy tháp T-802 đạt 50%, từ từ mở van thu hồi propane (FV-837), mở các van chặn đường lấy sản phẩm propane (RF-835, RF-837). Đặt chế độ điều khiển liên kết giữa mức chất lỏng đáy tháp và lưu lượng sản phẩm (LC-832 và FC-837);
- Khi hàm lượng sản phẩm propylene đạt yêu cầu 99,6% khối lượng, mở van điều khiển FV-806 và các van chặn trước sau để thu hồi sản phẩm;
- Tăng công suất nguyên liệu lên tới 60% công suất thiết kế bằng cách mở rộng van cấp nguyên liệu (RF-833);
- Sau khi tháp chưng cất hoạt động ổn định ở mức công suất mới, tiếp tục tăng công suất nguyên liệu lên 80%; bằng cách mở rộng van cấp nguyên liệu (RF-833);
- Tiếp tục tăng công suất dòng nguyên liệu tới 100% giá trị thiết kế bằng cách mở rộng van cấp nguyên liệu, duy trì hoạt động tháp ổn định và đưa phân xưởng về chế độ vận hành bình thường.

8.3. DỪNG PHÂN XỬ LÝ

8.3.1. Dừng theo kế hoạch (bình thường)

Nguyên tắc chung của quá trình dừng phân xưởng bình thường là giảm nhiệt độ của tất cả các dòng, mức chất lỏng và áp suất trong thiết bị. Dừng phân xưởng bình thường gồm các bước chính sau:

- Giảm lưu lượng nguyên liệu cấp vào tháp T-801 bằng cách điều chỉnh các van cấp nguyên liệu (RF-831, RF-832, RF-833 hoặc RF-834);
- Giữ công suất nguyên liệu ở mức 80% thiết kế và duy trì hoạt động ổn định của tháp;
- Giảm từ từ mức chất lỏng trong tháp và các bình chứa T-801, V-802 và T-802 tới mức 20% so với mức hoạt động bình thường;

- Tiếp tục giảm dòng nguyên liệu xuống 70%, 60% và 50% mức hoạt động bình thường theo thiết kế và duy trì hoạt động ổn định của tháp;
- Sau khi tháp T-801 hoạt động ổn định ở mức công suất 50% công suất, đóng hoàn toàn các van cấp nguyên liệu vào tháp;
- Chuyển tháp sang chế độ hoạt động hồi lưu 100% điều chỉnh tháp hoạt động ổn định;
- Giảm dần lượng hơi cấp cho gia nhiệt và giảm dần nhiệt độ của tháp chưng cất;
- Rút hết chất lỏng chứa trong bình ngưng tụ (V-802) bằng bơm P-801;
- Khi mức chất lỏng trong bình ngưng tụ V-802 ở mức tối thiểu, bộ điều khiển tự động sẽ tự ngắt bơm P-801. Đặt bộ điều khiển lưu lượng ở chế độ vận hành tay (FC-805) và mở ở mức tối đa. Mở van RF-827 để rút hết lỏng ra khỏi bình ngưng V-802. Đóng các van chặn cửa hút bơm P-801;
- Rút hết chất lỏng ra khỏi tháp T-801 bằng bơm P-802;
- Khi mức chất lỏng đáy tháp T-801 ở mức thấp nhất, bộ điều khiển tự động sẽ ngắt bơm P-802. Đặt bộ điều khiển lưu lượng ở chế độ vận hành tay (FC-804) và mở ở mức tối đa. Mở van RF-840 để rút hết lỏng ra khỏi tháp T-801. Đóng các van chặn cửa hút bơm P-802;
- Khi chất lượng của sản phẩm propylene không đạt yêu cầu, đóng van đường thu hồi sản phẩm (FV-806);
- Đưa toàn bộ chất lỏng tồn đọng trong đáy tháp T-802 tới bể chứa LPG không đạt chất lượng bằng van FV-837. Chuyển bộ điều khiển lưu lượng FC-837 sang chế độ vận hành tay ở mức mở toàn phần;
- Khi mức chất lỏng trong đáy tháp T-802 ở mức tối thiểu, đóng van đường cấp nước làm mát vào thiết bị làm mát E-804 bằng van RF-836;
- Rút hết nước ngưng trong bình chứa V-803 qua van xả đáy LV-840;
- Xả đáy toàn bộ chất lỏng trong các tháp chưng cất, thiết bị gia nhiệt đáy và bình chứa V-803;
- Giảm áp suất tháp chưng cất T-801 qua đường nối tháp T-802 tới đường xả khí bằng cách mở các van FV-822, RF-826 và RF-812;
- Chuyển các van điều khiển dòng và bộ điều khiển FC-804, FC-805, FC-806 và FC-807 sang chế độ vận hành tay đồng thời đóng kín các van này;
- Chuyển các van điều khiển mức và bộ điều khiển mức LC-803, LC-804, LC-819, LC-832 và LC-840 sang chế độ vận hành tay đồng thời đóng kín các van này;

8.3.2. Dừng khẩn cấp

Khi xảy ra các sự cố nghiêm trọng thì cần phải tiến hành dừng khẩn cấp phân xưởng. Các bước dừng khẩn cấp phân xưởng bao gồm:

- Khởi động hệ thống dừng khẩn cấp từ phòng điều khiển trung tâm qua hệ thống dừng khẩn cấp (ESD): Ngừng thiết bị gia nhiệt đáy E802, ngừng bơm cấp nguyên liệu vào tháp chưng cất và các bơm khác trong phân xưởng tiến hành cách ly bằng các van chặn;
- Giảm áp suất hệ thống bằng cách mở đường xả ra cột đước;
- Đuổi hydrocacbon càng nhiều càng tốt ra khỏi hệ thống.

8.3.3. Các sự cố và giải pháp khắc phục

Trên đây là các bước cơ bản chung để dừng phân xưởng trong trường hợp bình thường và trong những trường hợp khẩn cấp. Trong thực tế xảy ra nhiều sự cố ảnh hưởng tới hoạt động của phân xưởng, tùy trường hợp cụ thể mà có các giải pháp riêng khắc phục sự cố hoặc phải dừng phân xưởng. Các sự cố lớn xảy ra phải có các bước xử lý thích hợp như: mất điện, mất hơi, mất nước làm mát, hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố, hệ thống khí điều khiển gặp sự cố,...

8.3.3.1. Mất điện

Khi mất điện hàng loạt các thiết bị có động cơ điện dẫn động sẽ ngừng hoạt động như máy bơm nạp nguyên liệu, bơm tuần hoàn sản phẩm đáy và các thiết bị sử dụng động cơ điện khác. Hậu quả kèm theo là các tháp chưng cất ngừng hoạt động do (mất dòng nguyên liệu), thiết bị gia nhiệt đáy ngừng hoạt động do mất dòng nguyên liệu. Nếu không khôi phục được nguồn cung cấp thì nhanh chóng giảm áp suất hệ thống và dừng phân xưởng theo trình tự dừng phân xưởng bình thường như đã trình bày ở mục 1 trên.

8.3.3.2. Mất nước làm mát

Nước làm mát cung cấp cho phân xưởng thu hồi propylene chủ yếu để làm mát sản phẩm và thiết bị ngưng tụ trong tháp chưng cất. Mất nước làm mát sẽ làm cho không ngưng tụ được sản phẩm, áp suất các tháp chưng cất tăng lên. Khi xảy ra sự cố này cần thực hiện các thao tác:

- Dừng hoạt động của thiết bị gia nhiệt đáy;
- Dừng bơm nạp nguyên liệu cho các tháp;
- Mở van xả vào hệ thống cột đước để duy trì áp suất hệ thống;
- Nếu hệ thống nước làm mát được khôi phục kịp thời, tiến hành khởi động nóng lại phân xưởng;

- Nếu sự cố mất nước làm mát chậm được khắc phục tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

8.3.3.3. Hệ thống nguyên liệu gặp sự cố

Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố nguyên liệu không được cấp vào tháp chưng cất hoặc cấp ở dưới mức yêu cầu cho thiết bị hoạt động bình thường cần phải tiến hành các thao tác:

- Khi hệ thống cấp nguyên liệu gặp sự cố cần dừng hoạt động của các tháp chưng cất;
- Nếu sự cố mất nguyên liệu kéo dài thì cần tiến hành dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

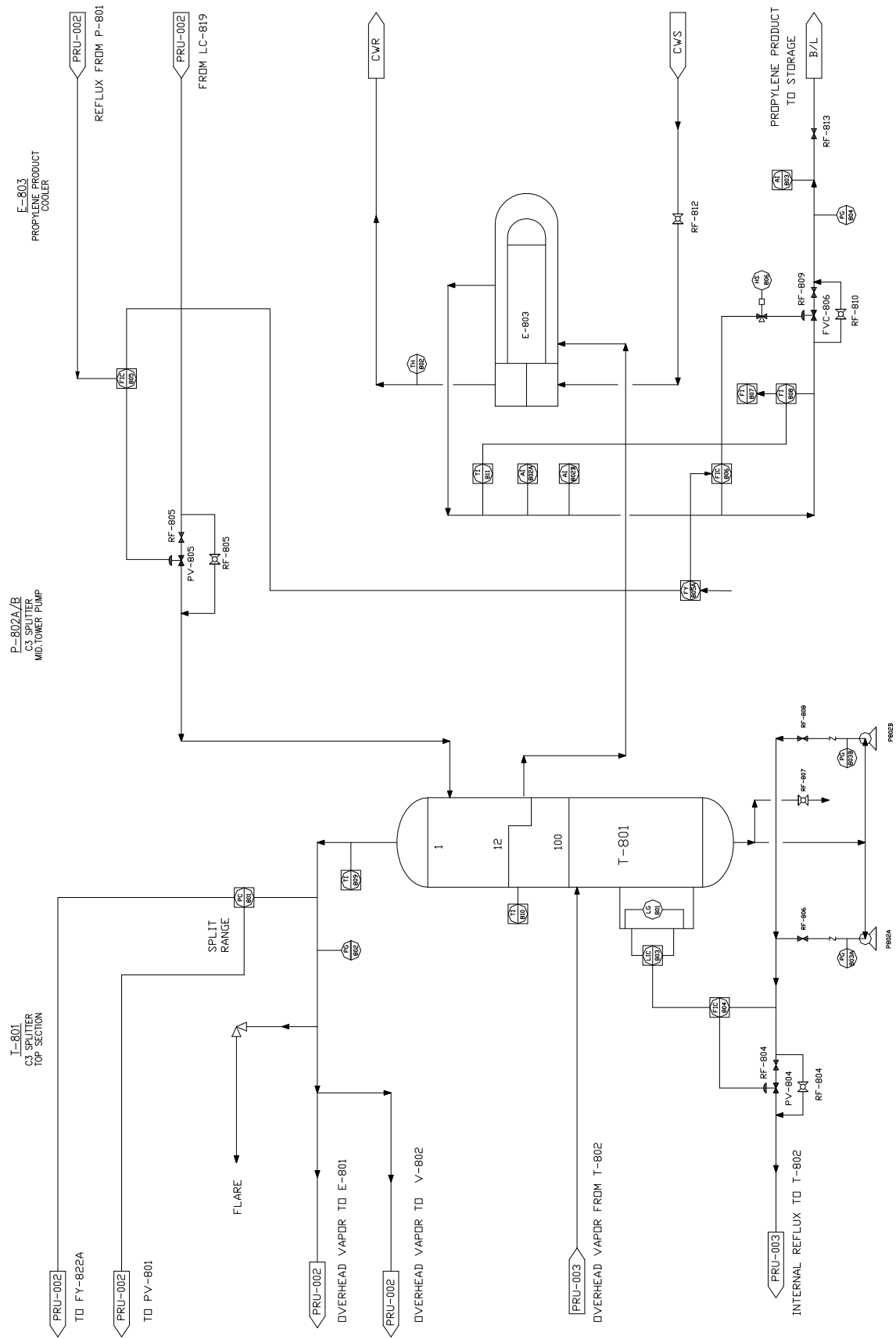
8.3.3.4. Hệ thống hơi và hệ thống khí nén điều khiển gặp sự cố

Hệ thống hơi gặp sự cố sẽ làm thiết bị gia nhiệt đáy tháp T-802 dừng hoạt động. Nếu sự cố mất hơi kéo dài cần dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

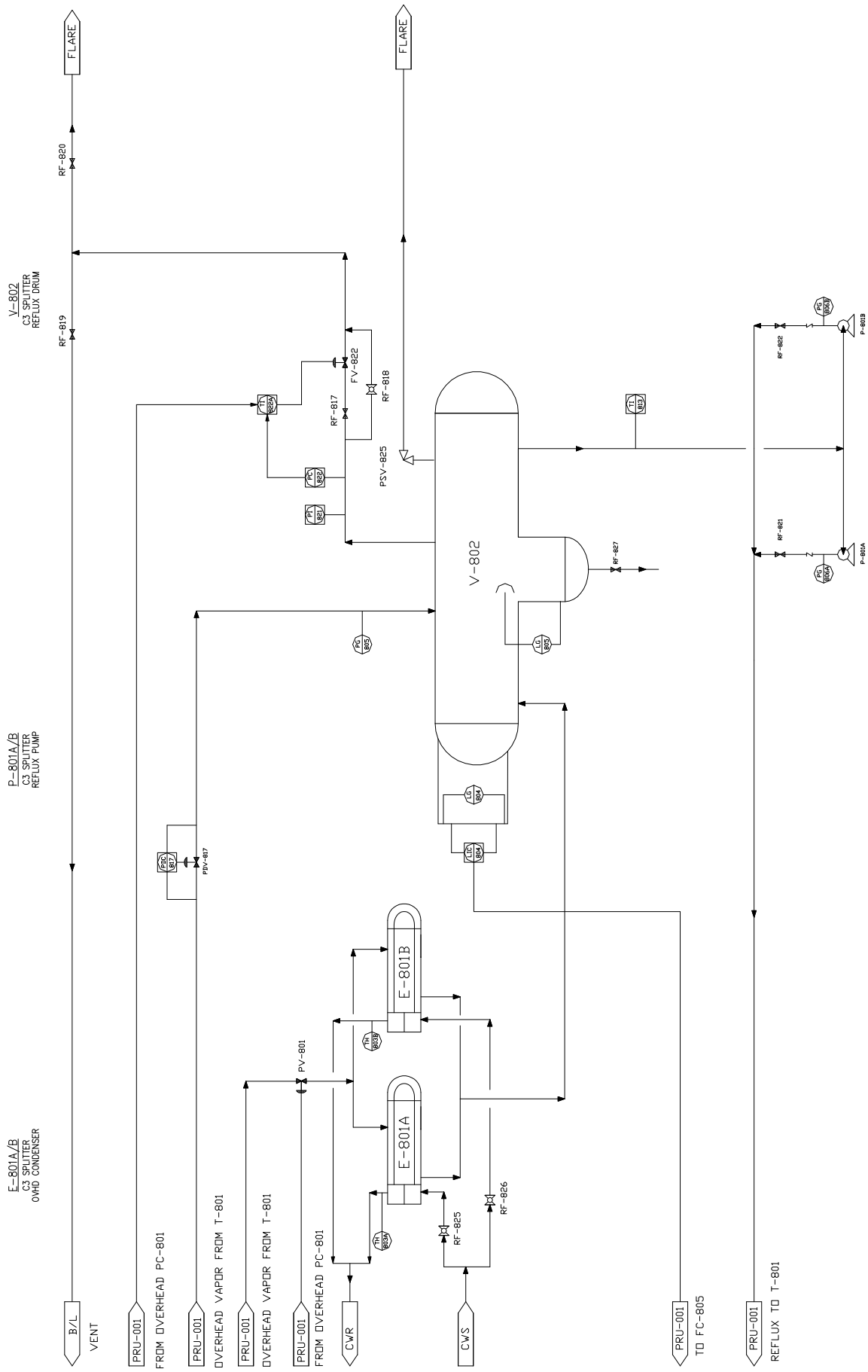
Mất khí nén điều khiển là một sự cố nghiêm trọng do các van điều khiển bằng khí nén không thể hoạt động được. Hiện tượng mất khí nén điều khiển kéo dài sẽ phải dừng phân xưởng theo quy trình dừng phân xưởng bình thường.

8.3.3.5. Các máy móc cơ khí gặp sự cố

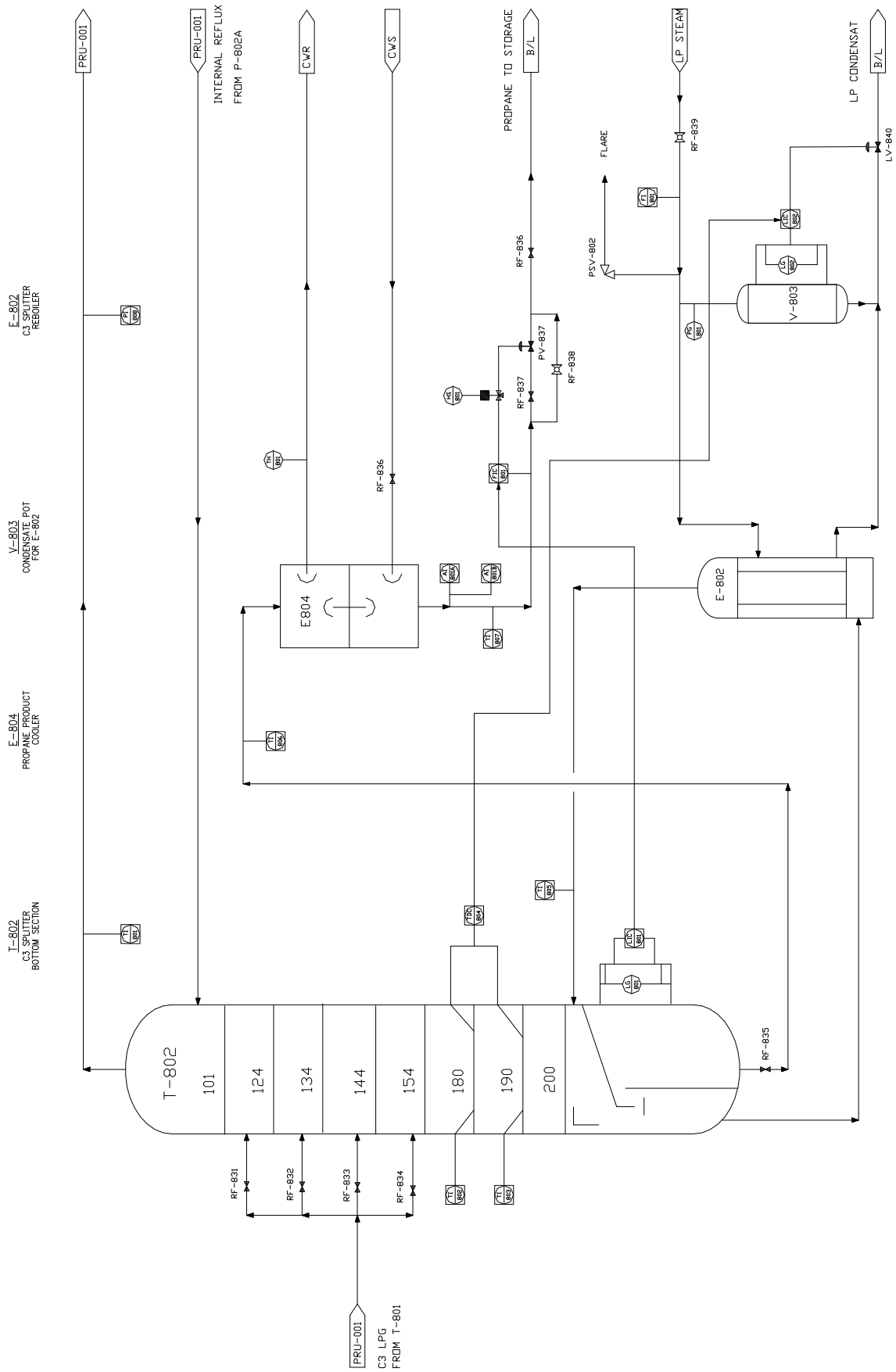
- Nếu các máy móc cơ khí thông thường gặp sự cố có máy móc dự phòng, thì trước hết khởi động thiết bị dự phòng (nếu không tự động khởi động). Đảm bảo an toàn cho thiết bị gặp sự cố, đồng thời tiến hành cô lập thiết bị khỏi hệ thống để chuẩn bị cho sửa chữa, bảo dưỡng;
- Rò rỉ mặt bích đường ống, với sự cố này cần phải được sửa chữa kịp thời. Tùy thuộc vào vị trí đường ống và loại đường ống mà quyết định có phải dừng phân xưởng hay không. Khi có sự cố xảy ra cần thông báo cho nhân viên vận hành ngoài hiện trường khắc phục sự cố.



Hình H8-1. Sơ đồ hệ thống PRU-001



Hình H8-2. Sơ đồ hệ thống PRU-002



Hình H8-3. Sơ đồ hệ thống PRU-003

CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN

1. By-pass: Đường bỏ qua một thiết bị hoặc một van điều khiển phục vụ cho quá trình vận hành, khởi động và bảo dưỡng thiết bị.
2. LCO: Phân đoạn dầu trung bình nhẹ cracking (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Light Cycle Oil)
3. HCO: Phân đoạn dầu trung bình nặng cracking (viết tắt của cụm từ tiếng Anh Heavy Cycle Oil)
4. 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).
5. 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).
6. P&ID's: Sơ đồ công nghệ đường ống và thiết bị điều khiển (được viết tắt từ các từ Piping & Instrument Diagrams).
7. BTX: Đây là ba hợp chất thơm làm nguyên liệu cho hóa dầu là Benzene, Toluene và Xylene (BTX được viết tắt của các hợp chất này).
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]. www.tridentusa.com/simulation.
- [2]. www.Process-studio.com
- [3]. INDISS Quick references for Instructor Mode
- [4]. Operator Training Simulators (OTS), SIMSCI-ESSCON
- [5]. J.L Humphrey and G.E. Keller, II
Separation Process Technology, Mc Graw-Hill Book, New York, 1997.
- [6]. J.D. Seader and E.J. Henley -Separation Process Principles, J. Wiley, New York, 1998.

- | | | |
|--------------------------------|---|----------------------|
| 1. Chuyên gia tư vấn nội dung | : | PGS.TS Đinh Thị Ngọc |
| 2. Chuyên gia phát triển sách | : | Trần Ngọc Chuyên |
| 3. Trưởng tiểu ban CDC Hóa dầu | : | Lê Thị Thanh Hương |
| 4. Giáo viên biên soạn sách | : | Lê Thị Thanh Hương |
- cùng nhất trí cấu trúc bài và mẫu định dạng này.

Chuyên gia phát triển sách	Chuyên gia tư vấn nội dung	Trưởng tiểu ban CDC	Giáo viên biên soạn sách
Trần Ngọc Chuyên	PGS.TS Đinh Thị Ngọc	Lê Thị Thanh Hương	Lê Xuân Huyền

BỘ LAO ĐỘNG - THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TỔNG CỤC DẠY NGHỀ
Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)

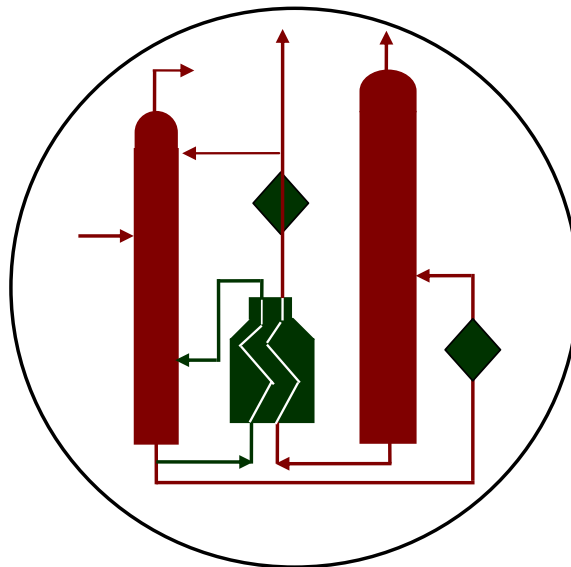
Logo

Sách hướng dẫn giáo viên

MÔ ĐUN: CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU
Mã số: HD C

Nghề: SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM LỌC DẦU

Trình độ 3



Hà Nội - 2004

Tuyên bố bản quyền:

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình.

Cho nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo.

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan nghênh các thông tin giúp cho chúng tôi sửa chữa, hiệu đính và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp
Tiểu ban Phát triển Chương trình Học liệu

.....
.....

Mã tài liệu:.....

Mã quốc tế ISBN:.....

Lời tựa

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Sách hướng dẫn giáo viên là tài liệu hướng dẫn giảng dạy cho từng mô đun/mô đun trong hệ thống mô đun và mô đun đào tạo cho nghềở cấp độ:.....

Các thông tin trong tài liệu có giá trị hướng dẫn giáo viên thiết kế và tổ chức các bài dạy cho mô đun/mô đun một cách hợp lý. Giáo viên vẫn có thể thay đổi hoặc điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và bối cảnh thực tế trong quá trình đào tạo.

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành Sách hướng dẫn giáo viên chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà nội, ngày tháng.... năm....

Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
Lời tựa	3
MỤC LỤC	4
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN	5
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun	5
Mục tiêu của mô đun	5
Mục tiêu thực hiện của mô đun	5
Nội dung chính/các bài của mô đun	5
CÁC HÌNH THỨC DẠY/HỌC	7
LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT CHO MÔ ĐUN	8
GỢI Ý CÁC NỘI DUNG CHO TỪNG BÀI	9
Bài 1. GIỚI THIỆU CHUNG	9
Bài 2. PHÂN LOẠI DẦU THÔ	18
Bài 3. PHÂN TÁCH DẦU THÔ	29
Bài 4. QUÁ TRÌNH CRACKING	37
Bài 5. QUÁ TRÌNH REFORMING	46
Bài 6. CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN KHÁC	54
Bài 7. TỔNG HỢP CÁC CẤU TỬ CHO XĂNG GỐC	63
Bài 8. LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ	71
Bài 9. CÁC NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHO TỔNG HỢP HÓA DẦU	83
Bài 10. SỰ TIẾN BỘ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC HÓA DẦU	94
NHỮNG GỢI Ý VỀ TÀI LIỆU PHÁT TAY	97
ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI KIỂM TRA	98
BÀI KIỂM TRA MẪU	104
TÀI LIỆU THAM KHẢO	110

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

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

Mục tiêu của mô đun

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

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

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Học xong mô đun này học viên có khả năng:

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

Nội dung chính/các bài của mô đun

Danh mục các bài học	Thời lượng (tiết)		Các hoạt động khác
	LT	TH	
Bài 1: Giới thiệu chung	5	0	
Bài 2: Phân loại dầu thô	8	8	
Bài 3: Phân tách dầu thô	8	9	
Bài 4: Quá trình cracking	8	12	
Bài 5: Quá trình reforming	8	12	
Bài 6: Các quá trình chế biến khác	7	8	
Bài 7: Tổng hợp các cấu tử cho xăng gốc	8	12	
Bài 8: Làm sạch các sản phẩm dầu mỏ	8	8	
Bài 9: Nguồn nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu	8	6	
Bài 10: Sự tiến bộ trong công nghệ lọc hóa dầu	7	0	

CÁC HÌNH THỨC DẠY/HỌC

1. Học trên lớp về

- Lý thuyết về tất cả các quá trình trong chế biến dầu
- Tính chất và ứng dụng của các sản phẩm từ dầu thô
- Tính chất và điều chế các xúc tác cho các quá trình trong chế biến dầu
- Cách vận hành qui trình công nghệ chưng cất dầu thô, reforming xúc tác, cracking xúc tác trong phòng thí nghiệm
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm lọc dầu thu được.

2. Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến công nghệ chế biến dầu do giáo viên hướng dẫn.

3. Học tại phòng thí nghiệm Chế biến khí:

Xem trình diễn và thực hành phân tích các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm hóa dầu và kiểm tra chất lượng sản phẩm.

4. Đọc các tạp chí chuyên ngành và tài liệu về lọc và chế biến dầu.

5. Tham quan các nhà máy lọc và chế biến dầu, khí.

LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT CHO MÔ ĐUN

1. Dụng cụ và trang thiết bị

- Các dụng cụ thông thường phòng thí nghiệm
- Sơ đồ chưng cất dầu thô: ở áp suất khí quyển và chân không
- Sơ đồ cracking, reforming, isomer hóa, alkyl hóa
- Thiết bị làm sạch bằng hydro
- Lò nung, tủ sấy
- Các loại bơm
- Máy sắc ký
- Các thiết bị phân tích tính chất dầu và sản phẩm dầu: thiết bị chưng cất phân đoạn, đo độ nhớt, tỷ trọng, nhiệt độ đông đặc, nhiệt độ bắt cháy.....

2. Vật liệu

- Các hóa chất và dụng cụ phòng thí nghiệm được liệt kê cụ thể trong các bài.
- Các mẫu dầu thô
- Các mẫu sản phẩm dầu: xăng ô tô, xăng máy bay, nhiên liệu diesel, naphta, các mẫu dầu nhờn, cặn chưng cất khí quyển (Mazut), cặn chưng cất chân không...
- Các mẫu xúc tác, các tiền chất dùng để điều chế xúc tác
- Các bình khí và khí chuẩn, dung môi

GỢI Ý CÁC NỘI DUNG CHO TỪNG BÀI

Bài 1. GIỚI THIỆU CHUNG

Mã bài: HD C1

1. GIẢNG GIẢI VÀ ĐƯA RA CÁC VÍ DỤ MINH HỌA CÁC NỘI DUNG

1.1. Mục tiêu của lọc dầu

- Thành phần dầu thô
- Các phương án chế biến dầu
 - + Phương án nhiên liệu: sản phẩm, chế biến nông và chế biến sâu, các quá trình.
 - + Phương án nhiên liệu – dầu nhờn: sản phẩm, các quá trình chế biến trong sản xuất dầu nhờn (làm sạch, loại parafin, hấp phụ)
 - + Phương án hóa dầu: sản phẩm, đặc điểm công nghệ.

1.2. Nhiệm vụ của nhà máy lọc dầu

- Cung cấp năng lượng, thị trường năng lượng
- Các sản phẩm dầu
- Các loại nhiên liệu

1.3. Các quá trình trong nhà máy lọc dầu

1. Quá trình cất phân đoạn dầu

- Chưng cất bay hơi một lần
- Chưng cất bay hơi nhiều lần
- Chưng cất bay hơi dần dần
- Chưng cất dầu khí quyển và chân không: Mục đích, đặc điểm.
- Tinh cất.

2. Các quá trình chế biến thứ cấp

- Cracking nhiệt dầu thô: sản phẩm, nguyên liệu,
- Đặc điểm của xăng cracking
- Nhiệt phân dầu thô: khái niệm
 - + Ứng dụng và sản phẩm
 - + Nguyên liệu
- Cốc hóa dầu nặng:
 - + Hai mục đích
 - + Nguyên liệu
- Cracking xúc tác:

- + Mục đích của quá trình
- + Nguyên liệu điển hình
- + Hiệu suất xăng.
- Các quá trình hydro hóa làm sạch bằng hydro và hydro cracking.
 - + Quá trình làm sạch bằng hydro:
 - Mục đích của quá trình
 - Điều kiện tiến hành quá trình
 - Xúc tác sử dụng
 - + Loại asphalten nguyên liệu cặn bằng dung môi.
 - Tác hại của tạp chất lưu huỳnh, các chất asphalten-nhựa.
 - Phương pháp loại asphalten
 - + tách parafin.
 - Mục đích
 - Phương pháp tách parafin.
 - + Làm sạch và phân tách dầu bằng chất hấp phụ. Các chất hấp phụ sử dụng.
- Reforming xúc tác:
 - Mục đích: nhận xăng trị số octan cao và hydrocacbon thơm.
 - Alkyl hóa: ứng dụng, các loại phản ứng alkyl hóa trong công nghiệp.
 - Đồng phân hóa: chuyển hóa n-parafin thành các isoparafin có chỉ số octan cao.
 - Polymer hóa: chuyển hóa propylen và butylen thành sản phẩm oligomer.

1.4. Vai trò của quá trình chế biến dầu

- Chưng cất dầu (lọc dầu):
 - + Chưng cất khí quyển (AR): các sản phẩm thu: sản phẩm sáng
 - + Chưng cất trong chân không: sản phẩm gồm dầu nhờn và cặn nặng (gudron).
 - + Tổ hợp công nghệ chưng cất khí quyển-chân không (AVR).
- Chế biến thứ cấp: các quá trình xúc tác như cracking, reforming, làm sạch bằng hydro, alkyl hóa, đồng phân hóa và hydrocracking. Mục đích: nhận xăng chất lượng cao.
- Chế biến dầu bằng phương pháp hóa học: sản phẩm.

Trình bày các ví dụ minh họa

- Các phương án công nghệ chế biến dầu
- Các nhóm sản phẩm dầu
- Các quá trình cất phân đoạn dầu
- Các quá trình chế biến thứ cấp: cracking, reforming, isomer hóa, alkyl hóa....
- Thí dụ về vai trò của quá trình chế biến dầu
- Vẽ và giải thích các cụm công nghệ

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững 3 phương án chế biến dầu và đặc điểm sản phẩm, công nghệ của chúng.
- Học viên phải biết phân loại các sản phẩm dầu chính và ứng dụng chúng trong thực tế.
- Học viên biết phân loại chưng cất một lần, chưng cất nhiều lần và bay hơi dần, tinh cất, chưng cất ở áp suất khí quyển và chưng cất chân không: nguyên lý, sản phẩm.
- Học viên nắm được các khái niệm cơ bản về các quá trình chế biến dầu.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Đánh giá sự hiểu biết cơ bản của học viên đối với:
 - + Nhà máy lọc dầu,
 - + Sản phẩm dầu
 - + Phân biệt các quá trình chưng cất và chế biến dầu
- Học viên trả lời trực tiếp qua thi vấn đáp hoặc trả lời câu hỏi trên lớp
- Đánh giá qua kết quả kiểm tra.

2. TỔ CHỨC NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU VÀ THẢO LUẬN NHÓM

- Tổ chức thảo luận về vai trò của nhà máy lọc dầu.
- Hướng dẫn học viên phân biệt các phương án chế biến dầu, phân tích sản phẩm của từng phương án và các cụm công nghệ cần thiết.
- Hướng dẫn học viên phân biệt các quá trình chưng cất.
- Hướng dẫn học viên phân biệt vai trò, sản phẩm và đặc điểm của các quá trình chế biến dầu.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố quyết định đến việc chọn phương án chế biến dầu;
- Các học viên phải nhận biết được đặc điểm của các quá trình chưng

cất khác nhau.

- Cho học viên thảo luận đưa ra nhận xét về tính chất của các sản phẩm dầu.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kết quả đọc và tổng hợp tài liệu về nhà máy lọc dầu, các quá trình chưng cất dầu và các sản phẩm dầu.
- Kết quả quan sát thí dụ, hình ảnh minh họa.
- Các vấn đề lý thuyết cơ bản
- Cách trình bày, thuyết trình các vấn đề lý thuyết cơ bản và các kết quả thu được.

3. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 2 bài kiểm tra:
 - + Mục đích và nhiệm vụ của nhà máy lọc dầu
 - + Các quá trình trong nhà máy lọc dầu
- 1 tiểu luận về các phương án công nghệ nhà máy lọc dầu.
- Bài thảo luận nhóm, báo cáo, trả lời câu hỏi và cho điểm
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

4. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

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

Đáp án.

Trình bày sản phẩm thu và đặc điểm công nghệ của 3 phương án chế biến dầu:

- Phương án nhiên liệu: dầu được chế biến thành nhiên liệu động cơ và nhiên liệu đốt lò là chính. Chế biến dầu theo phương án nhiên liệu được chia thành chế biến nông và chế biến sâu. Chế biến sâu với mục đích có được sản lượng xăng máy bay, xăng ô tô, nhiên liệu diesel mùa đông và mùa hè, nhiên liệu phản lực chất lượng cao càng nhiều càng tốt. Theo phương án này có các quá trình xúc tác như cracking, reforming, hydrocracking và làm sạch bằng hydro

cũng như quá trình nhiệt như cốc hóa. Trong chế biến nông nhận được nhiều nhiên liệu đốt lò.

- Phương án nhiên liệu – dầu nhờn: bên cạnh nhiên liệu còn nhận được dầu nhờn. Phân đoạn dầu nhờn (phân đoạn có nhiệt độ sôi trên 350°C), được tách ra khỏi dầu, trước tiên được làm sạch bằng dung môi lựa chọn: phenol hoặc phurphurul, để loại một phần các chất nhựa, sau đó tiến hành loại parafin bằng hỗn hợp metyletylketon hoặc aceton với toluen để giảm nhiệt độ đông đặc của dầu nhờn. Cuối cùng là xử lý phân đoạn dầu nhờn bằng đất sét đã tẩy trắng.
- Phương án hóa dầu bao gồm các quá trình để sản xuất các nhiên liệu cho hóa dầu như etylen, propylen, butylen, benzen, toluen, xylen... Chế biến dầu theo phương án hóa dầu là sự kết hợp phức tạp các modul để bên cạnh điều chế nhiên liệu động cơ chất lượng tốt và dầu nhờn còn tổng hợp nguyên liệu (olefin, hydrocacbon thơm, parafin mạch thẳng, mạch nhánh...) cho tổng hợp hữu cơ, các quá trình sản xuất phân đạm, cao su tổng hợp, chất tẩy rửa, axit béo, phenol, aceton, alcohol, eter và các hóa chất khác.

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

Đáp án.

Trình bày khái niệm và thí dụ về:

- Chưng cất bay hơi một lần: dầu được nung nóng đến nhiệt độ xác định và thu hồi tất cả các phân đoạn chuyển sang thể hơi.
- Chưng cất bay hơi nhiều lần gồm hai hay nhiều quá trình biến đổi pha. Trong chưng cất bay hơi nhiều lần, trong mỗi quá trình bay hơi hơi được tách ra khỏi chất lỏng, chất lỏng lại được gia nhiệt và hơi lại được tách ra khỏi pha lỏng, cứ như vậy dầu được nung nóng với số lần xác định. Nêu thí dụ
- Chưng cất dầu bay hơi dần dần. Nếu trong mỗi lần bay hơi một lần sự thay đổi trạng thái pha của dầu rất ít (nghĩa là hơi được tạo thành liên tục được lấy ra khỏi pha lỏng) và số lần quá trình bay hơi một lần là vô cùng lớn thì quá trình bay hơi như vậy được gọi là bay hơi dần.
- Tinh cất được sử dụng để tách isomer của parafin, etylbenzen và xylen là nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ.
- Chưng cất dầu trong công nghiệp thường tiến hành trong vùng nhiệt

độ 360-380°C. Ở nhiệt độ cao hơn diễn ra sự phân hủy hydrocacbon (cracking). Để tránh phân hủy, chưng cất dầu cần tiến hành ở áp suất thấp (trong chân không), nhờ đó tách được phần chưng (distilat) có nhiệt độ sôi 500°C ở áp suất thường ra khỏi mazut ngay ở 400-420°C. Áp suất dư trong các tháp công nghiệp là 10-60 mmHg. Như vậy, để lọc dầu người ta xây dựng nhà máy chưng cất dầu khí quyển và chân không. Ứng dụng chân không để giảm nhiệt độ chưng cất xuống 130-140°C để tránh phân hủy hợp chất nitơ hữu cơ thành hydro sulfua gây ăn mòn.

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

Đáp án:

Trình bày các khái niệm cơ bản và vai trò của các quá trình chế biến dầu:

- Cracking nhiệt dầu thô. Nguyên liệu của quá trình là mazut nặng và cặn nhựa trung gian để nhận được nhiên liệu đốt lò. Xăng cracking nhẹ có trị số octan không cao (MON= 60-65), không bền và cần phải thêm phụ gia chống oxy hóa. Hiệu suất khí 2-5% so với nguyên liệu.
- Nhiệt phân dầu thô (pyrolysis) được ứng dụng để nhận được olefin khí như etylen, propylen và butadien. Nguyên liệu là các hydrocacbon no pha khí (etan, propan, n-butan) và phân đoạn xăng có trị số octan thấp từ quá trình chưng cất trực tiếp, sản phẩm reforming, phân đoạn nhẹ của khí ngưng tụ sẽ cho hiệu suất olefin cao nhất mà vẫn hạn chế được tạo cốc và các sản phẩm dầu nặng như phân đoạn kerozel-gasoil. Sản phẩm chính của quá trình nhiệt phân là olefin.
- Cốc hóa dầu nặng là quá trình nhiệt với hai mục đích là nhận cốc và tăng chất lượng sản phẩm sáng. Nguyên liệu là dầu lưu huỳnh thấp, cặn dầu phân tử lượng lớn- gudron, cặn của quá trình cracking nhiệt cặn nhựa còn lại trong quá trình nhiệt phân, asphaten từ quá trình loại asphaten và hydrocacbon thơm cao (gasoil nặng của quá trình cracking nhiệt và cracking xúc tác).
- Cracking xúc tác là quá trình chuyển hóa các phân đoạn dầu nhiệt độ sôi cao thành các thành phần gốc của xăng máy bay và xăng ô tô chất lượng cao (MON = 76-82); phân đoạn distilat trung bình- Gasoil và khí có hàm lượng phân đoạn butan-butadien cao được ứng dụng để điều chế phụ gia octan cao cho xăng. Nguyên liệu là gasoil chân không, gasoil của quá trình cốc hóa, cặn dầu loại asphanten. Hiệu

suất xăng trong craking xúc tác với xúc tác aluminosilicat vô định hình là 27-35%, với aluminosilicat tinh thể là 40-50%.

- Các quá trình hydro hóa gồm làm sạch bằng hydro và hydrocracking. Mục đích của *quá trình làm sạch bằng hydro* là giảm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh, nitơ và hợp chất cơ kim, các hydrocacbon không no và hydro hóa hydrocacbon thơm. Được tiến hành với xăng, nhiên liệu phản lực và diesel, nhiên liệu cracking xúc tác. Quá trình làm sạch sâu bằng hydro nhiên liệu diesel được tiến hành ở áp suất 100-150 atm, với mục đích là giảm hàm lượng hydrocacbon thơm trong distilat diesel của quá trình cracking xúc tác để làm tăng trị số cetan.
- Loại asphalten nguyên liệu cặn bằng dung môi. Loại asphalten bằng propan hoặc butan cho hiệu suất sản phẩm dầu loại asphalten thấp. Loại asphalten bằng xăng được ứng dụng rộng rãi để giảm hàm lượng asphalten-nhựa.
- Loại hydrocacbon parafin. Mục đích của quá trình là loại bỏ các parafin rắn ra khỏi rafinat sau khi làm sạch lựa chọn, hấp phụ và làm sạch axit – bazơ hoặc axit tiếp xúc. Loại parafin thực hiện bằng cách kết tinh dung dịch dầu với dung môi như propan, naphten, hợp chất hydrocacbon chứa clo và phổ biến nhất là hỗn hợp xeton với toluen. Quá trình loại parafin gồm những giai đoạn sau: hòa tan nguyên liệu và xử lý nhiệt dung dịch; làm lạnh dung dịch đến nhiệt độ để loại bỏ phần lớn hydrocacbon thơm; lọc; chưng cất dung môi ra khỏi cặn trên lọc và ra khỏi sản phẩm loại parafin.
- Làm sạch và phân tách dầu bằng chất hấp phụ. Chất hấp phụ được sử dụng là đất sét tự nhiên, sét hoạt hóa, aluminosilicat nhân tạo, gel nhôm, oxit nhôm hoạt hóa, than, zeolit và các chất có khả năng hấp phụ cao khác.
- Alkyl hóa là quá trình được ứng dụng để điều chế thành phần xăng máy bay và xăng ô tô chất lượng cao. Trong điều kiện công nghiệp tiến hành alkyl hóa isobutan không chỉ với butylen mà cả etylen, propylen, amilen và hỗn hợp các olefin này. Vai trò của alkyl hóa trong chế biến dầu tăng vì nhu cầu xăng ô tô octan cao tăng.
- Đồng phân hóa là quá trình chuyển hóa các hydrocacbon n-parafin trị số octan thấp, chủ yếu là C5, C6 và hỗn hợp của chúng thành các isoparafin tương ứng có chỉ số octan cao. Trong công nghiệp có thể

nhận được 97-99,7% thể tích isoparafin. Isomer hóa diễn ra trong môi trường có hydro.

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

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Hãy trình bày nhiệm vụ của các nhà máy lọc và chế biến dầu.

Đáp án.

Có các phương án chế biến dầu sau:

- Phương án nhiên liệu: dầu được chế biến thành nhiên liệu động cơ và nhiên liệu đốt lò là chính. Chế biến dầu theo phương án nhiên liệu được chia thành chế biến nông và chế biến sâu. Chế biến sâu với mục đích có được sản lượng xăng máy bay, xăng ô tô, nhiên liệu diesel mùa đông và mùa hè, nhiên liệu phản lực chất lượng cao càng nhiều càng tốt. Theo phương án này có các quá trình xúc tác như cracking, reforming, hydrocracking và làm sạch bằng hydro cũng như quá trình nhiệt như cốc hóa. Trong chế biến nông nhận được nhiều nhiên liệu đốt lò. (2 điểm)
- Phương án nhiên liệu – dầu nhờn: bên cạnh nhiên liệu còn nhận được dầu nhờn. Phân đoạn dầu nhờn (phân đoạn có nhiệt độ sôi trên 350°C), được tách ra khỏi dầu, trước tiên được làm sạch bằng dung môi lựa chọn: phenol hoặc phurphurol, để loại một phần các chất nhựa, sau đó tiến hành loại parafin bằng hỗn hợp metyletylketon hoặc aceton với toluen để giảm nhiệt độ đông đặc của dầu nhờn. Cuối cùng là xử lý phân đoạn dầu nhờn bằng đất sét đã tẩy trắng. (1,5 điểm)
- Phương án hóa dầu bao gồm các quá trình để sản xuất các nhiên liệu cho hóa dầu như etylen, propylen, butylen, benzen, toluen, xylen... Chế biến dầu theo phương án hóa dầu là sự kết hợp phức tạp các modul để bên cạnh điều chế nhiên liệu động cơ chất lượng tốt và dầu nhờn còn tổng hợp nguyên liệu (olefin, hydrocacbon thơm, parafin mạch thẳng, mạch nhánh...) cho tổng hợp hữu cơ, các quá trình sản xuất phân đạm, cao su tổng hợp, chất tẩy rửa, axit béo, phenol, aceton, alcohol, eter và các hóa chất khác. (1,5 điểm)

Các nhóm sản phẩm dầu thu được (3 điểm):

- Nhiên liệu;
- Kerosen- dầu thấp sáng;
- Dung môi và phụ gia octan cao;
- Dầu nhờn;
- Parafin, serizin, vazelin;
- Nhựa đường (bitum)
- Các sản phẩm khác.

Các loại nhiên liệu được chia thành (2 điểm):

- Nhiên liệu động cơ chế hòa khí
- Nhiên liệu phản lực;
- Diesel;
- Tuabin khí
- Nhiên liệu đốt lò.

Bài 2. PHÂN LOẠI DẦU THÔ

Mã bài: HD C2

1. GIẢNG VỀ CÁC KHÁI NIỆM THÀNH PHẦN, PHÂN LOẠI DẦU THÔ VÀ CÁC PHÂN ĐOẠN SẢN PHẨM DẦU.

1.1. Phân loại dầu thô

1.1.1. Phân loại dầu theo phương pháp hóa học

1. Theo phương pháp của Viện mỏ Hoa kỳ

- Kết hợp giữa tỷ trọng và thành phần hóa học.
- Phân loại theo hai phân đoạn chính
- Phân tích đặc điểm của bảy loại dầu

2. Phân loại theo phương pháp Nelson, Watson và Murphy

- Thừa số đặc trưng K:
- Phân loại dầu theo thừa số K

3). Theo phương pháp của Viện nghiên cứu chế biến dầu Groznu (GrozNII) (Nga)

- Giảng tính chất của 6 loại dầu theo cách phân loại của Groznii
- Thành phần và tính chất dầu parafin
- Thành phần của dầu parafin- naphten, dầu naphten, dầu parafin- naphten- thơm, dầu naphten-aromat và dầu aromat

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

Phân loại dầu thô dựa vào tỷ trọng (d_4^{20}) của phân đoạn 250 – 300°C (bảng 3)

5. Phân loại dầu theo hàm lượng lưu huỳnh, parafin

- Dầu ít lưu huỳnh
- Dầu lưu huỳnh
- Dầu lưu huỳnh cao
- Theo hàm lượng parafin: 3 dạng P1, P2 và P3.

1.1.2. Phân loại dầu theo phương pháp vật lý

1. Theo tỷ trọng dầu

- Dầu nhẹ ($d_{15}^{15} < 0,828$), tương đối nặng ($d_{15}^{15} = 0,828 - 0,884$) và nặng ($d_{15}^{15} > 0,885$).

2. Theo chỉ số °API

- Chỉ số °API tính theo công thức sau:
- Ý nghĩa và ứng dụng chỉ số °API.

3. Theo chỉ số tương quan

- Chỉ số tương quan:
- Phân loại theo giá trị CI.

1.2. Thành phần hóa học của dầu thô

- Thành phần nguyên tố của dầu thô

1.2.1. Hydrocacbon parafin

- Các parafin thấp:
- Các parafin từ pentan trở lên
- Các parafin từ C₁₇

1.2.2. Hydrocacbon không no

- Tính chất của olefin.
- Vai trò của olefin trong các sản phẩm dầu.

1.2.3. Hydrocacbon naphten

- Các loại naphten trong các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ
- Naphten trong nhiên liệu động cơ và dầu nhờn.

1.2.4. Hydrocacbon thơm

- Sự phân bố hydrocacbon thơm trong các phân đoạn dầu.
- Tính chất của hydrocacbon thơm
- Vai trò của hydrocacbon thơm trong các sản phẩm dầu.
- Ứng dụng của hydrocacbon thơm.

1.3. Thành phần phi hydrocacbon trong dầu

1.3.1. Hợp chất lưu huỳnh

- Sự phân bố của lưu huỳnh trong các phân đoạn dầu.
- 3 nhóm hợp chất lưu huỳnh trong dầu
- Tác hại của các hợp chất lưu huỳnh.

1.3.2. Nitơ và hợp chất nitơ

- Hợp chất nitơ chứa trong dầu
- Những tác dụng tích cực và tiêu cực của hợp chất nitơ.

1.3.3. Hợp chất chứa oxi

- Các dạng hợp chất chứa oxi trong dầu.
- Nhựa – asphat: 4 nhóm chất nhựa – asphat
- Nhựa trung hòa: thành phần, tính chất vật lý
- Tính chất và thành phần của asphat
- Axit asphat và alhydrid

1.4. Các phân đoạn sản phẩm của dầu thô

- Khái niệm về phân đoạn.

- Thành phần phân đoạn của dầu và sản phẩm dầu
- Xác định thành phần phân đoạn dầu
- Dụng cụ giản đồ sôi của các hydrocacbon và hỗn hợp của chúng. Giải thích các điểm và các đoạn thẳng trong
- 3 phân đoạn chính:
 - + Phân đoạn nhẹ: nhiệt độ sôi, thành phần hydrocacbon, ứng dụng
 - + Phân đoạn trung bình: nhiệt độ sôi, thành phần hydrocacbon, ứng dụng
 - + Phân đoạn nặng: nhiệt độ sôi, thành phần hydrocacbon, ứng dụng.
- Các phân đoạn sản phẩm: xăng, diesel, dầu nhờn, cặn nhựa
- Các phân đoạn hẹp hơn: naphtha nhẹ, naphtha nặng, kerosen, Gas Oil, cặn chưng cất khí quyển, cặn chưng cất chân không.

1. Thành phần phân đoạn của xăng

- Ý nghĩa của thành phần phân đoạn xăng: Nhiệt độ sôi đầu, nhiệt độ cất 10%, 50%, 90% và nhiệt độ sôi cuối.

2. Thành phần phân đoạn của nhiên liệu diesel

- Khoảng sôi của nhiên liệu diesel
- Hướng dẫn cách tính hiệu suất tiềm năng xăng ô tô, nhiên liệu diesel, các loại dầu nhờn có độ nhớt $\nu_{10} = 10$ cst (dầu nhờn công nghiệp) và $\nu_{70} = 7$ cst (dầu nhờn ô tô) và xác định chất lượng của các sản phẩm này và cặn dầu dựa vào giản đồ tính chất dầu thô.

1.5. Cách nhận dạng dầu thô

1. Theo tỷ trọng

- 3 loại dầu thô phân loại theo tỷ trọng: dầu nhẹ, dầu trung bình, dầu nặng.
- Tỷ trọng của dầu thô và phân loại dầu theo ρ_{4 : 9 loại.
- Phân loại theo thừa số đặc trưng K

2. Nhiệt độ đông đặc và hàm lượng parafin trong dầu

3. Nhiệt độ bắt cháy

4. Độ nhớt

1.6. Phân tích một số tính chất dầu thô

1. Xác định thành phần phân đoạn

- Xác định thành phần phân đoạn dầu bằng chưng cất trong thiết bị

chuẩn (hình 5a).

- Chứng cất điểm sôi thực theo tiêu chuẩn ASTM 2892 (hình 5b), chứng cất áp suất thấp theo tiêu chuẩn ASTM D 1160 hoặc ASTM D 5236 (hình 5c).

2. Xác định tỷ trọng dầu thô

- Ứng dụng biểu thức (4) để chuyển tỷ trọng vào điều kiện tiêu chuẩn:

$$\rho_{20}^0 = \rho_{t-20} + \rho_{t-20} - 20 \quad (4)$$

- Xác định trọng lượng riêng của sản phẩm dầu được bằng phương pháp picnometer ASTM D 1217 và phương pháp tỷ trọng kế ASTM D 1298.
- Hướng dẫn xác định trọng lượng riêng của sản phẩm dầu phương pháp cân thủy tĩnh Vestphal

3. Phương pháp xác định hàm lượng nhựa và asphalten

- Hướng dẫn xác định hàm lượng asphalten theo tiêu chuẩn IP 143.
- Xác định hàm lượng nhựa có sử dụng silicagel

4. Xác định hàm lượng Parafin

- Hướng dẫn các bước xác định hàm lượng parafin trong dầu thô và trong các phân đoạn nặng

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các cách phân loại dầu cơ bản theo phương pháp hóa học và vật lý. Đặc điểm của từng cách phân loại.
- Học viên phải biết phân biệt thành phần hydrocacbon (parafin, olefin, naphten, hydrocacbon thơm) và phi hydrocacbon (hợp chất lưu huỳnh, nitơ, hợp chất chứa oxi) của dầu thô
- Học viên phải biết phân biệt các phân đoạn sản phẩm cơ bản của dầu thô: thành phần phân đoạn xăng, nhiên liệu diesel, dầu nhờn...
- Học viên biết nhận dạng dầu theo một số tính chất như: tỷ trọng, nhiệt độ đông đặc và hàm lượng parafin trong dầu, nhiệt độ bắt cháy và độ nhớt.
- Giảng dạy về phân tích một số tính chất cơ bản của dầu thô: chứng cất phân đoạn, chứng cất điểm sôi thực, xác định tỷ trọng dầu thô, xác định hàm lượng nhựa và asphalten, xác định hàm lượng Parafin.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Cách phân loại dầu thô, thực tập phân loại theo các thí dụ.

- Phân biệt tính chất của các hydrocacbon: no, không no, naphten và thơm có trong dầu. Thành phần và ảnh hưởng của các hợp chất phi hydrocacbon.
- Biết cách tính thành phần phân đoạn của các sản phẩm dầu theo ví dụ.
- Thực hành phân tích tính chất dầu trong phòng thí nghiệm.
- Học viên biết nhận dạng dầu thô qua mẫu thực.

2. GIỚI THIỆU CÁC LOẠI DẦU THÔ VÀ SẢN PHẨM DẦU

- Hướng dẫn học viên quan sát và phân loại dầu theo các phương pháp đã học.
- Thực hành cắt phân đoạn, xây dựng đường điểm sôi thực, từ đó thực tập tính các phân đoạn dầu theo đường điểm sôi.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về các tính chất cơ bản của dầu.
- Các học viên phải biết phân loại dầu thô theo các phương pháp hóa học và vật lý
- Học viên biết phân biệt thành phần phân đoạn của các sản phẩm.
- Học viên nắm được thành phần và các tính chất cơ bản của sản phẩm dầu.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Cho học viên nhận xét về các mẫu dầu.
- Cho học viên xác định các tính chất dầu
- Thực hành tính thành phần phân đoạn theo đường điểm sôi thực

3. THẢO LUẬN ĐẶC ĐIỂM VÀ ỨNG DỤNG CỦA DẦU THÔ VÀ CÁC SẢN PHẨM DẦU

- Tổ chức thảo luận về đặc điểm của từng loại dầu thô.
- Thảo luận về tính chất của từng loại hydrocacbon chứa trong dầu thô
- Giới thiệu về các sản phẩm dầu và phân biệt chúng được lấy từ các phân đoạn dầu nào.
- Thảo luận về tính chất và ứng dụng của các sản phẩm dầu thường gặp trong thực tế

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững đặc tính của từng loại dầu thô.
- Phải làm cho học viên nắm vững thành phần của dầu thô và các sản

phẩm dầu.

- Các học viên phải biết cách nhận dạng dầu thô và sản phẩm dầu.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên phân loại các mẫu dầu cụ thể.
- Cho học viên phân biệt các phân đoạn dầu và các sản phẩm dầu.
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm. Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

4. PHÂN TÍCH MỘT SỐ TÍNH CHẤT DẦU

- Cho học viên thực hành phân tích phân tích một số tính chất cơ bản của dầu thô: chưng cất phân đoạn, xác định tỷ trọng dầu thô, xác định hàm lượng nhựa và asphalten, xác định hàm lượng Parafin.
- Tổ chức thành nhóm nhỏ và cho thực hành thí nghiệm phân tích mẫu dầu và sản phẩm dầu.
- Tổ chức cho học viên tiến hành chưng cất dầu và dựng đường điểm sôi thực.
- Hướng dẫn học viên tính phân đoạn của các loại dầu dựa trên đường điểm sôi thực và các đường tính chất, như trong bài giảng.
- Hướng dẫn học viên ghi nhận kết quả đúng và chính xác.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững thao tác thí nghiệm. Cách tiến hành thí nghiệm.
- Học viên phải biết cách ghi nhận kết quả và nhận xét.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết và qui trình thí nghiệm của từng học viên trước khi được phép làm thí nghiệm.
- Đánh giá sự thành thạo trong thao tác thí nghiệm
- Đánh giá việc thực hiện thí nghiệm theo đúng qui trình
- Cho học viên làm bài báo cáo kết quả. Cho điểm

5. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 2 bài kiểm tra:
 - + Phân loại dầu
 - + Các phân đoạn dầu
- 1 tiểu luận về: dầu mỏ trên thế giới và dầu mỏ Việt Nam

- Bài thảo luận nhóm theo nội dung bài học, báo cáo, trả lời câu hỏi và cho điểm
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ
- Trả bài về thí nghiệm phân tích dầu.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

6. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

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

Đáp án.

- Theo Viện mỏ Hoa Kỳ: dầu được chia thành hai phân đoạn: phân đoạn I có nhiệt độ sôi trong khoảng $250 \div 275^\circ\text{C}$ ở áp suất khí quyển và phân đoạn II sôi trong khoảng $275 \div 300^\circ\text{C}$ ở áp suất dư 40 mm Hg.
 - + Theo tỉ trọng tương đối của phân đoạn I: $\leq 0,825$ - dầu parafin, $\geq 0,860$ - dầu naphten, giữa 0,825 và 0,860 - dầu trung gian.
 - + Theo tỉ trọng tương đối của phân đoạn II: $\leq 0,876$ - dầu parafin, $\geq 0,934$ - dầu naphten, giữa 0,876 và 0,934 - dầu trung gian.
 - + Theo phương pháp phân đoạn này dầu được chia thành bảy loại: 1) parafin; 2) parafin-trung gian; 3) trung gian-parafin; 4) trung gian; 5) trung gian-naphten; 6) naphten-trung gian; 7) naphten
- Theo Viện Dầu mỏ Pháp (IFP) phân loại dầu thô dựa vào tỉ trọng (d_4^{20}) của phân đoạn $250 \div 300^\circ\text{C}$ của dầu trước và sau khi xử lý bằng axit sulfuric. Dầu thô được chia thành 5 loại: Parafin, Parafin – naphten, Naphten; Parafin - naphten – aromat; Naphten - aromat.
- Theo phương pháp vật lý: Dầu thô được chia thành loại nhẹ ($d_{15}^{15} < 0,828$), tương đối nặng ($d_{15}^{15} = 0,828 \div 0,884$) và nặng ($d_{15}^{15} > 0,885$).
- Theo chỉ số $^\circ\text{API}$

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

Dầu thô có $^\circ\text{API}$ từ 40 (tương ứng $d_{15}^{15} = 0,825$) đến 10 (tương ứng $d_{15}^{15} = 1$).

Giá dầu thô thường lấy giá của dầu có 36°API ($d_{15}^{15} = 0,8638$) làm gốc.

Câu 2. Phân loại dầu theo thành phần nhóm

Đáp án.

Theo phương pháp của Viện nghiên cứu chế biến dầu Groznu (GrozNII) (Nga), phân loại dầu thô dựa vào hàm lượng hydrocacbon parafin, naphten và aromat. Dầu thô được chia thành 6 loại dầu khác nhau: 1) parafin; 2) parafin-naphten; 3) naphten; 4) parafin-naphten-aromat; 5) parafin-aromat; 6) aromat

- Trong dầu parafin phân đoạn xăng chứa không ít hơn 50% k.l. parafin, phân đoạn dầu nhờn có hàm lượng parafin rắn có thể đạt tới 20%k.l. (trung bình 10%k.l.).
- Dầu parafin - naphten chứa lượng đáng kể naphten và lượng nhỏ hydrocacbon thơm.
- Trong dầu naphten tất cả các phân đoạn đều có hàm lượng naphten cao, đạt tới 60%k.l. và đôi khi cao hơn.
- Dầu parafin – naphten - thơm có hàm lượng hydrocacbon các nhóm này xấp xỉ nhau. Hàm lượng parafin rắn trong dầu loại này thấp hơn $1 \div 1,5\%$ k.l., hàm lượng nhựa và asphanten khá cao (khoảng gần 10%k.l.).
- Đối với dầu naphten-aromat hàm lượng naphten và hydrocacbon thơm tăng nhanh khi phân đoạn nặng dần lên. Parafin chỉ có trong phân đoạn nhẹ, lượng parafin rắn không quá 0,3%k.l. Trong các dầu này chứa khoảng 15 ÷ 20% nhựa và asphanten.
- Dầu aromat được đặc trưng là tất cả các phân đoạn có tỉ trọng cao và hàm lượng hydrocacbon thơm cao.

Câu 3. Trình bày các phân đoạn sản phẩm của dầu thô

Đáp án

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

- Phân đoạn nhẹ gồm các hợp chất có nhiệt độ sôi đến 200°C, được gọi là phân đoạn xăng hoặc naphtha. Phân đoạn này gồm các hydrocacbon chứa từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Phân đoạn này được sử dụng chủ yếu để chế tạo xăng động cơ, dung môi nhẹ và nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu.

- Phân đoạn trung bình là phân đoạn có nhiệt độ sôi trong khoảng $200 \div 350^{\circ}\text{C}$, trong phân đoạn này chứa các hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon. Phân đoạn này được sử dụng để sản xuất dầu hỏa, nhiên liệu phản lực (phân đoạn kerosen), nhiên liệu diesel (phân đoạn Gasoil) và nguyên liệu sản xuất xăng thông qua quá trình cracking.
- Phân đoạn nặng có nhiệt độ sôi trên 350°C , bao gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon $20 \div 50$, được sử dụng để điều chế nhiên liệu nặng như dầu FO (Fuel Oil), dầu nhờn, nhựa đường hoặc làm nhiên liệu cho quá trình cracking và hydrocracking.

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

- Phân đoạn xăng có nhiệt độ sôi trong khoảng $35 \div 205^{\circ}\text{C}$: Thành phần phân đoạn của xăng được đặc trưng bởi nhiệt độ cất 10%, 50%, 90% và nhiệt độ sôi cuối. Nhiệt độ cất 10% xác định áp suất hơi bão hòa: nhiệt độ này càng thấp thì áp suất hơi bão hòa càng cao và thất thoát xăng do bay hơi trong vận chuyển và bảo quản càng lớn.

Nhiệt độ cất 50% đặc trưng cho khả năng tạo hỗn hợp trong động cơ nóng, khả năng chuyển từ chế độ làm việc này sang chế độ khác và sự phân phối đồng đều của hỗn hợp trong xilanh.

Sự bay hơi hoàn toàn của xăng trong động cơ được đặc trưng bằng nhiệt độ cất 90% và điểm sôi cuối. Nếu nhiệt độ này càng cao xăng không kịp bay hơi hoàn toàn trong ống hút của động cơ và đi vào xilanh ở dạng lỏng, do đó làm trôi dầu bôi trơn và làm tăng độ mài mòn động cơ. Ngoài ra nhiên liệu bay hơi không tốt sẽ cháy chậm và không hoàn toàn, làm tăng muội trong buồng đốt động cơ.

- Phân đoạn diesel có nhiệt độ sôi trong khoảng $200 \div 350^{\circ}\text{C}$. Sự cháy hết và đặc tính kinh tế của việc sử dụng nhiên liệu diesel phụ thuộc vào thành phần phân đoạn của nó.

Giới hạn cho phép của điểm sôi nhiên liệu diesel do số vòng quay của động cơ quyết định. Đối với động cơ nhanh đòi hỏi nhiên liệu có phân tử lượng thấp và parafin là thành phần ưu tiên. Các nhiên liệu này là phân đoạn kerosen của dầu giàu parafin. Động cơ chậm làm việc với phân đoạn nặng sôi cao.

- Dầu nhờn có nhiệt độ sôi trong khoảng $350 \div 460^{\circ}\text{C}$.
- Cặn nhựa.

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

- Phân đoạn naphtha nhẹ từ C_5 đến nhiệt độ sôi $T_s = 95^\circ\text{C}$.
- Phân đoạn naphtha nặng có nhiệt độ sôi từ 95°C đến 175°C .
- Phân đoạn kerosen có nhiệt độ sôi từ 149°C đến 232°C .
- Phân đoạn Gas Oil có nhiệt độ sôi từ 232°C đến 342°C .
- Cặn chưng cất khí quyển có nhiệt độ sôi từ 342°C trở lên.
- Cặn chưng cất chân không có nhiệt độ sôi trên 550°C .

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Hãy trình bày đặc điểm chính của các hydrocacbon no, không no, naphten và thơm.

Đáp án.

Hydrocacbon parafin (2,5 điểm)

- Các parafin thấp - metan, etan, propan, butan ở thể khí. Các parafin từ pentan trở lên trong điều kiện thông thường ở thể lỏng. (0,5 điểm)
- Với cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử hydrocacbon cấu trúc nhánh có tỉ trọng, nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi thấp hơn parafin mạch thẳng. (0,5 điểm)
- Các isoparafin cho xăng chất lượng tốt hơn, còn parafin mạch thẳng có tác dụng tiêu cực lên tính chất của nhiên liệu động cơ đốt trong. (0,5 điểm)
- Các parafin từ C_{17} trở lên ở điều kiện thông thường tồn tại ở thể rắn, có nhiệt độ nóng chảy tăng khi phân tử lượng tăng. Parafin rắn tồn tại chủ yếu trong phân đoạn dầu bôi trơn có nhiệt độ sôi $350 \div 500^\circ\text{C}$. (1 điểm)

Hydrocacbon không no (1,5 điểm)

- Có hoạt tính cao và do đó dễ polymer hóa, tạo nhựa dẫn đến giảm thời gian tồn trữ và thời gian sử dụng của sản phẩm dầu.
- Hydrocacbon không no là thành phần không mong muốn cho nhiên liệu động cơ và dầu bôi trơn.

Hydrocacbon naphten (2,5 điểm):

- Naphten trong các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ là dẫn xuất của cyclopentan và cyclohexan. Trong dầu thô chứa các hydrocacbon naphten một, hai, ba và bốn vòng. (0,5 điểm)
- Sự phân bố của naphten trong các phân đoạn rất khác nhau. Trong một số dầu hàm lượng naphten tăng khi phân đoạn nặng dần, trong các dầu khác hàm lượng của chúng lại không đổi hoặc giảm. (0,75

điểm)

- Naphten là thành phần quan trọng của nhiên liệu động cơ và dầu nhờn. Naphten đơn vòng với mạch nhánh dài là thành phần mong muốn của nhiên liệu phản lực, diesel và dầu nhờn. Naphten tạo cho dầu nhờn có độ nhớt ít thay đổi khi nhiệt độ thay đổi (0,75 điểm).
- Với cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử so với parafin naphten có tỉ trọng cao hơn và nhiệt độ đông đặc thấp hơn.(0,5 điểm)

Hydrocacbon thơm (3,5 điểm):

- Trong dầu mỏ có các hydrocacbon thơm với số vòng từ 1 đến 4, phân bố khác nhau trong các phân đoạn (0,5 điểm)
- Trong dầu nặng hàm lượng của hydrocacbon thơm tăng mạnh khi nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng. Trong các dầu thô có tỉ trọng trung bình và giàu naphten hydrocacbon thơm phân bố tương đối đồng đều trong các phân đoạn. Trong dầu nhẹ, giàu phân đoạn xăng, hàm lượng hydrocacbon thơm giảm mạnh khi nhiệt độ phân đoạn tăng (1 điểm).
- Hydrocacbon thơm của phân đoạn xăng là các đồng đẳng của benzen. Trong phân đoạn kerosen bên cạnh đồng đẳng benzen còn có lượng nhỏ naphtalen. Hydrocacbon thơm của phân đoạn phần chính là đồng đẳng naphtalen và antrasen. (0,75 điểm)
- Aromat có tỉ trọng cao nhất, độ nhớt chiếm vị trí trung gian giữa parafin và naphten(0,5 điểm).
- Là thành phần mong muốn của xăng, nhưng chúng làm giảm chất lượng của nhiên liệu phản lực và diesel vì làm xấu đặc tính cháy của chúng. Hydrocacbon thơm đơn vòng với mạch nhánh isoparafin dài tạo cho dầu bôi trơn tính chất nhiệt - nhớt tốt.(0,75 điểm)
- Aromat có khả năng hòa tan cao đối với các chất hữu cơ, nhưng hàm lượng của chúng trong một số dung môi cần hạn chế vì lý do độc hại. (0,5 điểm)

Bài 3. PHÂN TÁCH DẦU THÔ

Mã bài: HD C3

1. GIẢNG VỀ CÁC QUÁ TRÌNH CHUẨN BỊ DẦU THÔ VÀ CHƯNG CẮT DẦU THÔ

1.1. Đặt vấn đề

Yêu cầu phải xử lý dầu thô trước khi chế biến.

- Các tạp chất chứa trong dầu thô
- Ảnh hưởng của chất lượng dầu trong thiết kế cụm chưng cất khí quyển- chân không (AVR).
- Loại khí, loại nước và muối.
- Lựa chọn hướng chế biến dầu, ba phương án chế biến dầu.

1.2. Khử muối - nước

Phân tích tác hại của nước và muối chứa trong dầu

- Ảnh hưởng của nước và muối.
- Thành phần nước chứa trong dầu
- Các dạng muối tồn tại trong dầu.
- Ảnh hưởng của cặn cơ học và muối.

1.3. Các công nghệ khử muối - nước điển hình

1.3.1. Các phương pháp loại nước

a. Phương pháp cơ học

- Lắng: Ứng dụng, thiết bị, điều kiện công nghệ tiến hành lắng nước.
- Lọc: Nguyên lý, vật liệu lọc và ứng dụng.

b. Phương pháp hóa học

- Sử dụng chất hoạt động bề mặt để phá nhũ.
- Đặc điểm của phương pháp
- Vẽ và giới thiệu sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa

c. Phương pháp phá nhũ tương dầu bằng điện trường

- Nguyên lý
- Loại nước hai bậc và 3 bậc
- Điều kiện hoạt động của thiết bị loại nước bằng điện dạng nằm ngang.
- Giới thiệu cụm loại nước bằng điện
- Vẽ và giới thiệu sơ đồ loại nước bằng điện dạng nằm ngang, chế độ công nghệ.

.3.2. Sơ đồ công nghệ loại nước- muối

- Vẽ và giảng hoạt động của sơ đồ công nghệ cụm loại muối, nước bằng điện trình bày trong hình 3.4., lưu ý các thông số công nghệ.
- Cơ sở lựa chọn điều kiện tối ưu để loại muối của cụm loại muối - nước.

1.4. Chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển

1.4.1. Sơ đồ nguyên tắc

- Vẽ và giới thiệu hoạt động của sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất dầu ở áp suất khí quyển.

1.4.2. Chưng cất dầu có tác nhân bay hơi

- Nguyên tắc hoạt động;
- Tác nhân bay hơi.

1.4.3. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển

- Vẽ và giới thiệu qui trình hoạt động của sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển trình bày trong hình 3.6.
- Chế độ công nghệ của các thiết bị chính trong sơ đồ, lưu ý các đặc điểm của từng thiết bị:
 - + Tháp K-1
 - + Tháp K-2
 - + nhiệt độ của các tháp bay hơi K-6, K-7, K-9
 - + Lò nung

1.5. Chưng cất dầu thô ở áp suất chân không

- Giảng tại sao phải chưng cất cạn dầu trong chân không, mục đích.
- Hai loại sản phẩm thu trong chưng cất chân không
- Các phương pháp tạo chân không.

1.5.1. Hệ thiết bị ngưng tụ khí áp- bơm phun.

- Vẽ và giảng sơ đồ công nghệ tạo chân không bằng hệ thiết bị ngưng tụ khí áp- bơm phun

1.5.2. Hệ bơm phun - thiết bị ngưng tụ khí áp.

- Vẽ và giảng sơ đồ công nghệ tạo chân không bằng hệ bơm phun - thiết bị ngưng tụ khí áp
- Độ sâu chân, yếu tố ảnh hưởng.

1.5.3. Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không

- Đặc điểm riêng của tháp chân không

- So sánh cấu tạo của tháp chân không và phân tích nguyên nhân của sự khác nhau này.

1.5.4. Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không

- Vẽ và giới thiệu qui trình hoạt động của sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không.
- Chế độ công nghệ.
- Dạng mâm, số mâm.

1.6. Vận hành các cụm chưng cất dầu thô:

1.6.1. Khởi động cụm chưng cất khí quyển: theo sơ đồ hình 3.7.

- Chuẩn bị thiết bị
- Tuần hoàn lạnh
- Tuần hoàn nóng
- Chuyển cụm chưng cất khí quyển sang nhận liệu

1.6.2. Khởi động cụm chưng cất chân không

- Tuần hoàn lạnh.
- Tuần hoàn nóng và tạo chế độ chuẩn cho cụm chân không

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm tại sao phải xử lý dầu trước khi chế biến.
- Học viên nắm được thành phần muối và nước chứa trong dầu, tác hại của chúng.
- Học viên hiểu được các phương pháp loại nước trong dầu: phương pháp cơ học, hóa học và phương pháp phá nhũ tương dầu bằng điện trường.
- Giải thích sơ đồ công nghệ loại nước- muối bằng điện trường.
- Giảng về chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển: sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất dầu ở áp suất khí quyển, sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển, chế độ công nghệ chưng cất khí quyển.
- Giảng về chưng cất dầu thô ở áp suất chân không, các thiết bị tạo chân không, đặc điểm chưng cất trong tháp chân không, sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không và chế độ công nghệ.
- Giảng về vận hành các cụm chưng cất dầu thô: cụm chưng cất khí và cụm chưng cất chân không

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:
- Thành phần nước và muối chứa trong dầu thô.
- Phân biệt các chế độ chưng cất.

- Các kiến thức cơ bản về chưng cất khí quyển và chưng cất chân không.
- Biết cách tạo chân không trong chưng cất chân không.
- Nắm vững qui trình vận hành cụm chưng cất khí quyển và chưng cất chân không.

2. GIỚI THIỆU CÁC SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ LOẠI NƯỚC- MUỐI, CHƯNG CẤT DẦU THÔ

- Giới thiệu các thiết bị và các dòng công nghệ trong các sơ đồ công nghệ.
- Phân tích chế độ công nghệ của các thiết bị cơ bản và của sơ đồ công nghệ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về các phương pháp loại nước, muối trong dầu thô.
- Học viên phải nắm vững nhiệm vụ, đặc điểm của sơ đồ công nghệ và các cụm thiết bị cơ bản trong từng sơ đồ công nghệ.
- Các học viên phải biết phân biệt chưng cất khí quyển và chưng cất chân không.
- Học viên nắm được chế độ công nghệ của từng sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Cho học viên vẽ và thuyết trình các sơ đồ công nghệ.
- Cho học viên so sánh đặc điểm công nghệ, chế độ vận hành của chưng cất khí quyển và chân không, xác định các tính chất dầu.

3. THẢO LUẬN CÁC QUÁ TRÌNH CHUẨN BỊ DẦU THÔ VÀ CHƯNG CẤT DẦU THÔ

- Tổ chức thảo luận về phương pháp loại nước, muối trong dầu thô.
- Thảo luận về sơ đồ công nghệ loại nước- muối bằng điện trường.
- Thảo luận theo nhóm về chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và chưng cất dầu thô ở áp suất chân không, các thiết bị tạo chân không, đặc điểm chưng cất trong tháp chân không,
- So sánh công nghệ chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và chưng cất ở áp suất chân không
- Trao đổi về cách vận hành các cụm chưng cất dầu thô: cụm chưng cất khí quyển và cụm chưng cất chân không.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững đặc điểm của các phương pháp loại nước- muối.
- Phải làm cho học viên nắm vững lý thuyết về chưng cất dầu.
- Các học viên phải biết phân biệt đặc điểm công nghệ của chưng cất ở áp suất khí quyển và chưng cất ở áp suất chân không.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên phân loại phương pháp loại nước- muối.
- Cho học viên phân biệt các quá trình chưng cất ở áp suất khí quyển và chưng cất ở áp suất chân không
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm. Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

4. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 2 bài kiểm tra: Các công nghệ xử lý nước – muối;
Chưng cất dầu mỏ ở áp suất khí quyển và chân không.
- 1 tiểu luận về: Công nghệ chưng cất dầu mỏ ở áp suất khí quyển hoặc chân không.
- Bài thảo luận nhóm theo nội dung bài học, báo cáo, trả lời câu hỏi và cho điểm.
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

5. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

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

Đáp án:

Phương pháp cơ học

- Lắng ứng dụng cho nhũ tương mới, không bền, có khả năng tách lớp dầu và nước do chúng có trọng lượng riêng khác nhau. Loại nước bằng phương pháp lắng được thực hiện trong thiết bị nung nóng-loại nước dạng hình trụ đứng có đường kính 1,5-2 m và chiều cao 4-5 m (hình theo sách giáo khoa), trong đó dầu được hâm nóng

đến 60°C, loại tiếp bằng cách gia nhiệt đến 120-160°C và để lắng ở áp suất 8-15 atm trong 2-3 giờ.

- Lọc để tách nước ra khỏi dầu dựa trên tính thấm ướt lựa chọn các chất lỏng khác nhau của các vật liệu. Để loại nước trong dầu bằng phương pháp lọc sử dụng bông thủy tinh, mùn cưa. Lọc ứng dụng trong trường hợp khi nhũ tương đã bị phá.

Phương pháp hóa học: sử dụng các chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) có tác dụng như chất phá nhũ. Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trình bày trong hình trên.

Phương pháp phá nhũ tương dầu bằng điện trường: Dưới tác dụng của lực kéo của điện trường các hạt nước riêng lẻ hướng về cực dương, tạo thành các đám mây điện môi các giọt nước nhỏ sẽ lớn lên, dễ lắng.

Sơ đồ loại nước- muối bằng điện với thiết bị loại nước nằm ngang. Loại muối diễn ra trong điện trường điện thế 32 ÷ 33 kW ở nhiệt độ 120 ÷ 130°C và áp suất 8 ÷ 10 atm. Dầu sau khi xử lý chứa 5 ÷ 10 mg muối/l.

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

Đáp án:

- Vẽ sơ đồ công nghệ
- Trình bày hoạt động của sơ đồ như trong sách giáo khoa
- Trình bày chế độ công nghệ.
- Các sản phẩm thu từ chưng cất khí quyển: xăng; Kerosel; dầu diesel; cặn chưng cất khí quyển (mazut)

Câu 3. Hãy trình bày hoạt động của cụm chưng cất khí quyển

Đáp án: Vẽ và trình bày sơ đồ công nghệ hình 13 (theo sách giáo khoa).

Câu 4. Hãy trình bày hoạt động của cụm chưng cất chân không

Đáp án: Vẽ và trình bày sơ đồ công nghệ (theo sách giáo khoa).

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

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

Đáp án.

Mục đích chưng cất chân không dầu thô (1 điểm):

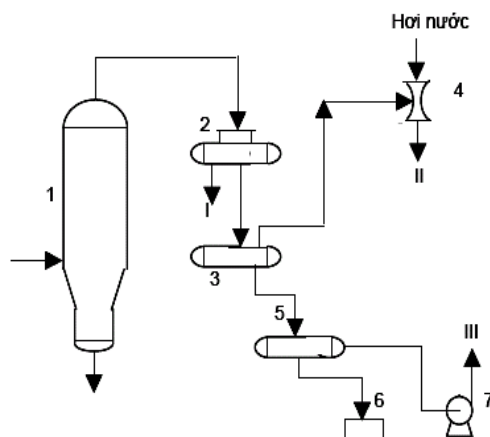
- Giảm phân huỷ và phản ứng crackinh, tăng các phân đoạn dầu nhờn và cặn gudron.
- Thu được distilat dầu nhờn cho cụm sản xuất dầu nhờn, hoặc gasoil chân không - là nguyên liệu cho cracking xúc tác.

- Chế độ công nghệ sơ đồ công nghệ chưng cất chân không (2 điểm):

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

Các thiết bị tạo chân không:

- Hệ thiết bị ngưng tụ khí áp- bơm phun (hình 3.11); (2 điểm):



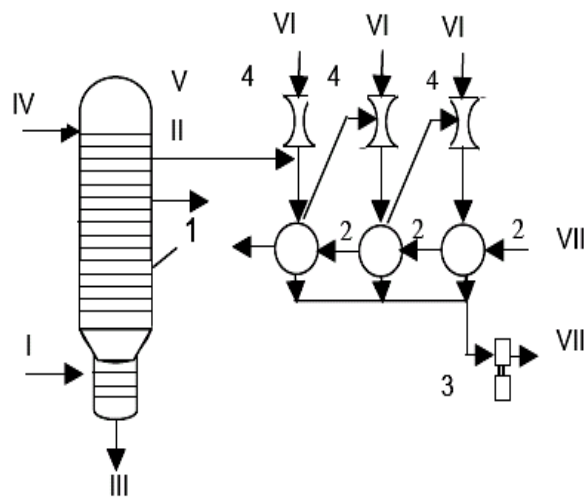
Hình 3.11. Sơ đồ công nghệ tạo chân không bằng hệ thiết bị ngưng tụ khí áp- bơm phun.

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

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

- Trong hệ này hơi thoát ra từ đỉnh tháp chân không, ngưng tụ ngay lập tức trong thiết bị ngưng tụ khí áp và sau đó được hút bằng máy bơm chân không (thường bơm phun hơi) (0,75 điểm).

- Sản phẩm dầu ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ không hòa loãng bằng nước lạnh, nhờ đó nó dễ dàng tách ra khỏi condensat, được thu gom vào bể lắng và giếng khí áp. (0,75 điểm)
- Hệ bơm phun - thiết bị ngưng tụ khí áp (hình 15), có thể tạo chân không sâu hơn (áp suất dư đạt $5 \div 10$ mm Hg). (0,75 điểm)
- Độ sâu chân không phụ thuộc vào đối áp tại cửa ra của bơm phun, vì vậy để tạo chân không sâu cần mắc nối tiếp vài bơm phun (xem hình 15). (0,75 điểm)



Hình 3.12. Sơ đồ tạo chân không sâu.

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

I- Mazut; II- gasoin nặng; III- Gudron; IV- hồi lưu;
V- khí không ngưng tụ; VI- hơi; VII- phần ngưng tụ; VIII- nước
(2 điểm):

Bài 4. QUÁ TRÌNH CRACKING

Mã bài: HD C4

1. GIẢNG VỀ CÁC QUÁ TRÌNH CRACKING

1.1. Cracking nhiệt

- Giới thiệu 3 loại cracking nhiệt và vùng nhiệt độ của từng loại:
 - + Cracking nhiệt dưới áp suất cao: ứng dụng
 - + Quá trình cracking nhẹ (visbreaking).
 - + Cracking cận dầu ở áp suất thấp, sản phẩm thu
 - + Cracking cận dầu ở áp suất thấp (chưng cất phân hủy), mục đích, điều kiện quá trình.
- Nhiệt phân: nguyên liệu, nhiệt độ quá trình, mục đích.
- Cracking naphtalen: áp suất, nhiệt độ, ứng dụng.
- Xăng của cracking nhẹ.

1.2. Cracking xúc tác

- Mục đích của quá trình cracking xúc tác
- Điều kiện phản ứng: nhiệt độ, áp suất, tốc độ nạp nguyên liệu, xúc tác sử dụng.
- Các sản phẩm thu: xăng (hiệu suất xăng), các sản phẩm lỏng khác (gasoil nhẹ và nặng), sản phẩm khí và rắn.
- Độ sâu cracking, hiệu suất khí và olefin.

1.3. Mục đích của cracking xúc tác

- Sản xuất xăng cracking
- Phân đoạn butan-butylen
- Điều kiện phản ứng
- Đặc điểm cracking xúc tác phân đoạn dầu nặng
- Nguyên liệu cracking xúc tác để sản xuất xăng ô tô, xăng máy bay.

1.4. Cơ chế phản ứng

- Đặc điểm sản phẩm cracking xúc tác và cracking nhiệt.
- Nguyên liệu; các hydrocarbon parafin, hydrocarbon naphten
- Hai hướng phân hủy naphten.
- Các hydrocarbon không no, tính chất, phản ứng, hoạt tính
- Hydrocarbon thơm: phản ứng.

1.5. Xúc tác sử dụng

- Nhôm oxit clo hóa

- Xúc tác alumino-silicat
- Hoạt độ của xúc tác, chỉ số hoạt độ, độ bền, chỉ số độ bền, độ bền nhiệt.
- Hoàn nguyên xúc tác: nhiệt độ, xúc tác động
- Xúc tác cracking công nghiệp: đất sét, alumosilicat tổng hợp.
- Ưu điểm xúc tác alumino-silicat, các loại xúc tác alumino-silicat trong công nghiệp: dạng bụi, dạng vi cầu, vi cầu, viên cầu, dạng hình trụ, xúc tác chứa zeolit tinh thể, tổng hợp.

1. Xúc tác alumino-silicat vô định hình

- Chỉ số hoạt độ
- Ứng dụng

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

- Tính chất xúc tác của zeolit
- Thành phần hóa học và cấu trúc của xúc tác cracking công nghiệp.

3. So sánh xúc tác alumino-silicat vô định hình và tinh thể

- Sản phẩm cracking khi sử dụng các loại xúc tác khác nhau.
- Khả năng giả sôi và hoàn nguyên
- Ứng dụng xúc tác mới trên cơ sở zeolit

4. Xúc tác với phụ gia mangan

- Tính chất của xúc tác alumosilicat chứa mangan

1.6. Nguyên liệu

- Gasoil nặng và trung bình
- Distilat chưng cất khí quyển và chân không:
- Các nhóm distilat:
 - + Nguyên liệu nhẹ: thành phần, tính chất
 - + Nguyên liệu distilat nặng.
 - + Nguyên liệu có thành phần phân đoạn thay đổi rộng.
 - + Nguyên liệu distilat trung gian.
- Distilat kerosen và sola, distilat chân không, parafin dễ chảy mềm, extrat.
- Khả năng tạo cốc của distilat dầu và cặn.

1.7. Sản phẩm thu

1. Khí béo

- Thành phần

- Ứng dụng của phân đoạn butan-isobutan, phân đoạn propan-propylen.
- Khí khô.

2. Xăng không ổn định

- Sản xuất xăng ô tô octan cao: nguyên liệu, trị số octan
- Sản xuất xăng máy bay gốc: nguyên liệu, trị số octan
- Ổn định xăng chưa ổn định
- Thành phần của xăng ô tô, nhiệt độ sôi, áp suất hơi, khối lượng riêng, hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng hydrocacbon không no và aromat, hàm lượng hydro

3. Gasoil nhẹ

- Gasoil nhẹ: nhiệt độ sôi đầu, nhiệt độ sôi cuối, chỉ số xetan và hàm lượng lưu huỳnh
- Sự phụ thuộc chỉ số xetan của gasoil
 - + Vào nguyên liệu: parafin, distilat naphtha-aromat, nguyên liệu nặng
 - + Nhiệt độ cracking
- Tính chất của gasoil nhẹ phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu, xúc tác và chế độ công nghệ.
- Ứng dụng Gasoil nhẹ.

4. Gasoil nặng

- Chất lượng của gasoil nặng
- Ứng dụng.

1.8. Công nghệ FCC

1. Phân loại các quá trình công nghiệp

- Hai dạng công nghệ cracking xúc tác: với lớp xúc tác cố định và xúc tác tuần hoàn.
- Sơ đồ với lò phản ứng hoạt động theo chu kỳ có lò phản ứng và lò hoàn nguyên
- Các dạng sơ đồ với xúc tác tuần hoàn:
 - + Lớp xúc tác viên cầu chuyển động liên tục và chậm.
 - + Lớp xúc tác vi cầu giả sôi.
- Hệ cracking hai giai đoạn.

2. Sơ đồ cracking với lớp xúc tác tĩnh

- Đặc điểm hoạt động

- Vẽ và giảng hoạt động của sơ đồ cracking tuần hoàn – thay thế với lớp xúc tác tĩnh

3. Sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn

- Vẽ và giảng hoạt động của sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn
- Các quá trình diễn ra trong hai phần chính của sơ đồ: nung nóng - cất phân đoạn và phản ứng.

4. Sơ đồ cracking với xúc tác tầng sôi

- Giảng về các chế độ xúc tác giả sôi sau:
 - + Chế độ chảy tầng;
 - + Chế độ chảy rối;
 - + Chế độ trộn lẫn.
- Vẽ và giảng hoạt động của hệ thống chuyển động xúc tác dạng lớp tầng sôi
- 3 chế độ giả sôi của hỗn hợp hai pha (hạt + khí)

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được vai trò của quá trình cracking trong chế biến dầu.
- Học viên phân biệt được sự khác nhau giữa cracking nhiệt và cracking xúc tác.
- Học viên hiểu được thế nào là cơ chế chuỗi gốc trong cracking nhiệt và cơ chế ion cacboni trong cracking xúc tác.
- Giảng cho học viên biết được bản chất tâm xúc tác cho cracking là gì, có các loại xúc tác nào được sử dụng cho cracking.
- Giảng cho học viên biết những tham số quan trọng của xúc tác: chỉ số hoạt độ, chỉ số bền và các loại xúc tác công nghiệp.
- Học viên cần nắm được 4 nhóm nguyên liệu dùng cho quá trình cracking.
- Học viên cần nắm được các sản phẩm thu được từ quá trình cracking xúc tác, trong đó đặc biệt chú ý xăng cracking.
- Học viên cần phân biệt được các loại công nghệ cracking xúc tác và các sơ đồ công nghệ điển hình.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Đặc điểm của cackinh nhiệt và cracking xúc tác.
- Cơ chế phản ứng cracking nhiệt và cracking xúc tác
- Phân biệt các loại nguyên liệu dùng cho cracking
- Phân loại các xúc tác sử dụng trong cracking
- Thành phần, tính chất của các loại sản phẩm thu. Xăng cracking có đặc điểm riêng gì so với các xăng khác.
- Biết cách phân loại các loại công nghệ cracking xúc tác.
- Nắm vững qui hoạt động và chế độ công nghệ của từng sơ đồ cracking xúc tác.

2. GIỚI THIỆU CÁC LOẠI XÚC TÁC, NGUYÊN LIỆU VÀ CÁC SẢN PHẨM THU CỦA QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

Giới thiệu các mẫu xúc tác tổng hợp trong các cơ sở nghiên cứu và các mẫu xúc tác cracking công nghiệp

- Giới thiệu các mẫu nguyên liệu dùng cho cracking xúc tác
- Giới thiệu các mẫu sản phẩm thu, trong đó chú trọng xăng cracking

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về vai trò của xúc tác trong cracking xúc tác.
- Học viên phải nắm vững nhiệm vụ và mục đích sản phẩm của quá trình và các đặc tính của sản phẩm.
- Các học viên phân biệt được thành phần phân đoạn, tính chất lý hóa của các loại nguyên liệu và sản phẩm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Chia thành từng nhóm quan sát, viết thu hoạch và thuyết trình chung.

3. GIỚI THIỆU, THẢO LUẬN CÁC QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC VÀ CÁC SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ

- Giới thiệu các mô hình công nghệ cracking xúc tác: Sơ đồ cracking với lớp xúc tác tĩnh, sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn, thống sơ đồ cracking xúc tác lớp sôi của các hạt xúc tác vi cầu và bụi.
- Hướng dẫn học viên biết nguyên tắc chuyển động của các dòng công nghệ trong các sơ đồ công nghệ.

- Phân tích chế độ công nghệ của các thiết bị cơ bản và của sơ đồ công nghệ.
- - Phân biệt đặc điểm của từng loại sơ đồ công nghệ

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về các loại công nghệ cracking.
- Học viên phải nắm vững đặc điểm thiết bị, chế độ hoạt động của từng sơ đồ công nghệ.
- Các học viên phải biết phân biệt sự khác nhau của công nghệ và loại xúc tác sử dụng trong sơ đồ cracking với lớp xúc tác tĩnh, sơ đồ cracking với xúc tác viên cầu tuần hoàn, sơ đồ cracking xúc tác lớp sôi của các hạt xúc tác vi cầu và bụi.
- Học viên nắm được chế độ công nghệ của từng sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Cho học viên vẽ và thuyết trình các sơ đồ công nghệ.
- Nếu có điều kiện cho học viên vận hành hoạt động của các mô hình sơ đồ công nghệ và thuyết trình.
- Cho học viên so sánh đặc điểm công nghệ, chế độ vận hành của các sơ đồ công nghệ cracking xúc tác
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm. Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

4. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 2 bài kiểm tra: Cracking xúc tác và xăng cracking
Cracking nhiệt
- 1 tiểu luận về công nghệ cracking xúc tác
- Bài thảo luận nhóm
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ
- Trả bài về thuyết trình sơ đồ công nghệ theo bản vẽ hoặc theo mô hình thí nghiệm.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

5. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

Câu 1. Mục đích của quá trình cracking xúc tác và đặc điểm của xăng cracking

Đáp án.

Mục đích của quá trình cracking xúc tác

- Điều chế xăng với trị số octan không thấp hơn 76 ÷ 78 và nhiên liệu diesel. Chất lượng xăng sản phẩm cao hơn cracking nhiệt. Tính chống nổ của xăng cracking xúc tác cao hơn xăng cracking nhiệt.
- Thu phân đoạn butan - butylen cao, từ đó có thể sản xuất thành phần octan cao cho xăng là alkylat.
- Cung cấp nguyên liệu hóa học như hydrocacbon thơm, olefin khí, nguyên liệu điều chế cốc.
- Ưu điểm chính của cracking xúc tác so với cracking nhiệt là hiệu suất lớn của sản phẩm giá trị cao: hydrocacbon C₃, C₄ (đặc biệt là isobutan), hydrocacbon thơm, iso-olefin và iso-parafin.

Đặc điểm của xăng cracking

- Cracking xúc tác có thể sản xuất xăng ô tô octan cao hoặc nguyên liệu để điều chế xăng gốc cho máy bay.
- Sản xuất xăng máy bay gốc: sử dụng nguyên liệu là distilat kerosel và sola nhẹ từ chưng cất dầu trực tiếp hoặc hỗn hợp của chúng có khoảng nhiệt độ sôi 240-360°C. Sau khi ổn định xăng và làm sạch bằng xúc tác xăng chứa rất ít olefin và nhiều hydrocacbon thơm hơn so với xăng ô tô, tăng độ ổn định và trị số octan. Xăng máy bay gốc có thể có trị số octan từ 82 đến 85 và sau khi thêm phụ gia lỏng có thể tăng trị số octan lên đến 92 – 96.
- Để điều chế xăng ô tô sử dụng distilat nhận được trong chưng cất chân không và có nhiệt độ sôi trong khoảng 300-550°C hoặc các phân đoạn hẹp hơn. Xăng ô tô có trị số octan xác định theo phương pháp động cơ (MON) là 78-82 và theo phương pháp nghiên cứu (RON) là 88-94 mà không cần thêm phụ gia.
- Xăng cracking xúc tác phải trải qua ổn định hóa. Từ xăng ổn định sản xuất ra xăng máy bay hoặc sử dụng làm thành phần trị số octan cao để điều chế xăng ô tô mark khác nhau. Các thành phần của xăng ô tô trong điều kiện tồn trữ thường bền hóa học. Xăng có nhiệt độ sôi cuối 200-210°C và áp suất hơi là 500-520 mm Hg chứa không quá 40% phân đoạn sôi dưới 100°C, khối lượng riêng trong khoảng 0,730-0,745 g/cm³. Xăng cracking xúc tác đã loại butan có khối lượng riêng cao hơn, thành phần phân đoạn nặng hơn và áp suất

hơi bão hòa thấp hơn (270-360 mm Hg). Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng phụ thuộc vào hàm lượng của nó trong nguyên liệu. Xăng điều chế từ nguyên liệu nặng có hàm lượng hydrocacbon không no cao hơn và aromat thấp hơn so với xăng điều chế từ nguyên liệu nhẹ. Xăng cracking xúc tác có hàm lượng hydro thấp hơn xăng cất trực tiếp.

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

Đáp án.

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

- Đường kính lỗ xốp dao động từ vài angstrom đến vài trăm angstrom.
- Hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào tính chất hóa lý của chúng
- Sử dụng xúc tác với hàm lượng nhôm oxit cao làm tăng hiệu suất xăng.
- Xúc tác alumino-silicat tinh thể (xúc tác chứa zeolit), có thành phần hóa học $Me \frac{x}{n} [(Al_2O_3) \cdot (SiO_2)_y]_z \cdot H_2O$
- Zeolit là cấu trúc xốp với các lỗ xốp đồng đều, diện tích bề mặt riêng lớn ($600 \div 900 \text{ m}^2/\text{g}$), hấp phụ lựa chọn hydrocacbon. Xúc tác công nghiệp chứa $3 \div 15\%$ zeolit dạng ReX hoặc ReY.
- So sánh xúc tác alumino-silicat vô định hình và tinh thể:
- Hàm lượng olefin trong xăng
Trị số octan của xăng tăng khi tăng hàm lượng xúc tác chứa zeolit D-5 (Nga).
Xúc tác chứa zeolit mới có khả năng giả sôi và hoàn nguyên tương tự xúc tác alumino-silicat.
Sử dụng zeolit cho phép tăng công suất sơ đồ cracking.
- Xúc tác mangan: xúc tác alumino-silicat chứa mangan có độ xốp cao hơn, dễ hoàn nguyên hơn và xúc tác alumino-silicat chứa phụ gia mangan (khoảng 3%) tăng hiệu suất olefin nhẹ.

BÀI TẬP KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Các loại cracking nhiệt

Đáp án.

Các loại cracking nhiệt:

- Cracking nhiệt nguyên liệu dầu lỏng dưới áp suất cao; (0,5 điểm)
- Cracking nhiệt cặn dầu ở áp suất thấp; (0,5 điểm)

- Nhiệt phân nguyên liệu dầu lỏng và khí. (0,5 điểm)

Tất cả các quá trình này được ứng dụng trong vùng nhiệt độ cao - từ 450 đến 1200°C. (0,5 điểm)

Cracking nhiệt dưới áp suất cao được ứng dụng để chế biến các dạng nguyên liệu tương đối nhẹ (từ ligloin đến mazut) với mục đích điều chế xăng động cơ ô tô. (0,75 điểm)

Quá trình được tiến hành ở 470-540°C. (0,5 điểm)

Khi chế biến cặn dầu như mazut nặng, gudron và semigudron sản phẩm của cracking nhiệt là dầu đốt lò có độ nhớt thấp hơn nguyên liệu. (0,75 điểm)

Quá trình này không phân hủy sâu nguyên liệu nên có tên gọi là cracking nhẹ (visbreaking). (0,5 điểm)

Cracking nhẹ thực hiện ở áp suất 20 atm. (0,5 điểm)

Cốc hóa - Cracking cặn dầu ở áp suất thấp nhằm tập trung các chất nhựa- asphaten của nguyên liệu vào sản phẩm rắn (cốc) và điều chế được sản phẩm giàu hydro hơn như gasoil, xăng và khí. (1 điểm)

Chưng cất phân hủy- Cracking cặn dầu ở áp suất thấp với mục đích sản suất được phân đoạn dầu sola nhiều nhất và cặn ít nhất. Cốc hóa và chưng cất phân hủy tiến hành ở áp suất gần với khí quyển và nhiệt độ 450-550°C. (1 điểm)

Nhiệt phân là dạng cracking nhiệt khác nhiệt nhất với mục đích điều chế hydrocacbon khí không no, chủ yếu là etylen và sản phẩm phụ là hydrocacbon thơm. Nhiệt độ quá trình 670-800°C hoặc cao hơn, áp suất xấp xỉ khí quyển. (1 điểm)

Cracking naphtalen (cracking trung gian), thực hiện ở áp suất thấp và nhiệt độ khoảng 600°C. Cracking pha hơi được ứng dụng để sản xuất xăng, nhưng sản lượng khí giàu hydrocacbon cao hơn. (1 điểm)

Xăng của cracking nhẹ có trị số octan không cao (60-65 theo phương pháp động cơ), không bền và đòi hỏi có phụ gia chống oxi hóa. Khí cracking nhiệt chứa 15-25% hydrocacbon không no và thuộc loại khí "khô", nghĩa là giàu metan và phân đoạn etan-etylen. Hiệu suất khí trong visbreaking là 2-5% khối lượng so với nguyên liệu. (1 điểm)

Bài 5. QUÁ TRÌNH REFORMING

Mã bài: HD C5

1. GIẢNG VỀ CÁC QUÁ TRÌNH REFORMING TRONG CHẾ BIẾN DẦU

1.1. Mục đích của quá trình

- Mục đích: tăng chất lượng của phân đoạn xăng, điều chế hydro cacbon thơm, điều chế khí nhiên liệu.
- Điều kiện nhiệt độ, áp suất trung bình, thành phần khí chứa hydro.
- Sản phẩm của quá trình reforming xúc tác.

1.2. Nguyên liệu

- Phân đoạn xăng chưng cất sơ cấp:
 - + Giới hạn sôi,
 - + Viết bảng 5.1 và giải thích qui luật reforming phân đoạn xăng hẹp
- Phân tích ảnh hưởng của thành phần hóa học của nguyên liệu đến chỉ số của reforming (bảng 5.2).
- Lựa chọn nguyên liệu theo thành phần hóa học và thành phần phân đoạn.
- Sử dụng xăng cracking nhiệt hoặc xăng cốc hóa làm nguyên liệu reforming xúc tác.

1.3. Cơ chế phản ứng

Viết và giải thích các phản ứng chính diễn ra trong reforming xúc tác sau:

1. Dehydro hóa naphten

- Viết phản ứng dehydro hóa naphten tạo thành hydrocacbon thơm:
 - + Vai trò của phản ứng
 - + Đặc điểm động học của các phản ứng dehydro hóa
- Các hydrocacbon naphten
- Viết và giải thích phản ứng dehydro hóa- đóng vòng parafin thành olefin, sau đó chuyển hóa thành hydrocacbon thơm:

.2. Dehydro hóa đóng vòng parafin

- Điều kiện phản ứng cho các nguyên liệu khác nhau
- Phản ứng thơm hóa phụ thuộc vào phân tử lượng của hydrocacbon
- Sơ đồ chuyển hóa parafin hydrocacbon thơm:
- Các xúc tác sử dụng.

3. Phản ứng đồng phân hóa parafin

- Đặc điểm phản ứng trong điều kiện reforming.

4. Phản ứng của hydrocacbon thơm

- Phân hủy một phần hydrocacbon thơm trong quá trình reforming, nêu thí dụ

5. Hydrocracking parafin phân tử lượng cao

- Phản ứng hydro hóa phân hủy.
- Hydrocracking và dehydro hóa đóng vòng các hydrocacbon nặng ($C_8 - C_{12}$).

1.4. Xúc tác sử dụng

1. Đặc điểm và tính chất của xúc tác

- Xúc tác reforming lưỡng chức năng: axit và dehydro hóa.
- Xúc tác alumo-molibden: hàm lượng molibden, vai trò của nhôm oxit, ưu điểm, hoạt độ của xúc tác molibden, điều kiện phản ứng.
- Xúc tác platin: thành phần, vai trò của halogen, điều kiện phản ứng.
- Xúc tác reforming công nghiệp: Các loại xúc tác sử dụng trong công nghiệp. Giải thích tính chất của các xúc tác reforming trong bảng 9.

2. Hoàn nguyên xúc tác

- Mục đích của hoàn nguyên xúc tác.
- Hoàn nguyên bằng oxi hóa và oxi hóa-khử xúc tác.
- Hoàn nguyên có sử dụng clo.

3. Xúc platin-alumina mới

- Xúc tác dehydro hóa đóng vòng parafin: xúc tác oxit, xúc tác platin, chất mang.
- Xúc tác platin-alumina mới.
- Xúc tác trên cơ sở zeolit.

1.5. Các sơ đồ công nghệ

1. Phân loại các quá trình công nghiệp

- Phân loại các quá trình reforming xúc tác công nghiệp:
 - + Theo xúc tác;
 - + Theo phương pháp hoàn nguyên xúc tác
 - + Hoàn nguyên gián đoạn và hoàn nguyên theo chu kỳ.
 - + Theo trạng thái xúc tác: xúc tác tĩnh và xúc tác động.

2. Hydroreforming

- Vẽ và mô tả hoạt động quá trình hydroreforming với xúc tác alumo-molibden lớp tĩnh (hình 5.1)

- Lưu ý chế độ công nghệ: tốc độ nạp nguyên liệu; thể tích khí tuần hoàn; thời gian làm việc liên tục của xúc tác
- Nhược điểm của quá trình hydroreforming.
- Vẽ và mô tả hoạt động của sơ đồ hydroreforming với xúc tác tầng sôi (hình 5.2).
- Phân biệt sự khác biệt của sơ đồ hydroreforming xúc tác tầng sôi với sơ đồ cracking cùng loại.

3. Platforming

- Reforming với xúc tác platin
- Các quá trình platforming khác nhau:
 - + Quá trình hoàn nguyên
 - + Không hoàn nguyên.
- Quá trình ultraforming và powerforming,
- Sơ đồ không hoàn nguyên
- Hai quá trình cải tiến để sản xuất xăng trị số octan cao
 - + Nguyên liệu
 - + Sơ đồ nguyên tắc reforming để sản xuất xăng trị số octan (hình 5.3)

4. Ultraforming

- Giảng về sơ đồ Ultrforming

5. Hydroreforming với xúc tác alumo-molibden lớp tĩnh

- Giới thiệu sơ đồ công nghệ hydroreforming với xúc tác alumo-molibden lớp tĩnh
- Giới thiệu các thông số công nghệ của một số sơ đồ reforming công nghiệp số sơ đồ reforming

1.6. Sản phẩm thu: xăng có trị số octan cao

- Hydro: ứng dụng, thành phần khí hydro thu từ khí reforming xúc tác
- Khí khô, khí hóa lỏng ($C_3 - C_4$);
- Reformat: thành phần trị số octan cao cho xăng ô tô và xăng máy bay, sản xuất xăng thương phẩm từ xăng reformat (xăng ô tô RON=95).
- Giải thích đặc điểm của xăng thu bằng cách trộn isoparafin và xăng reforming xúc tác.

1.7. Các tiến bộ về reforming xúc tác trong lọc dầu

- Bốn thế hệ công nghệ reforming từ những năm 1950 đến 1990.

- Từ 1985 ứng dụng platforming với công nghệ bán hoàn nguyên
- Các tiến bộ về xúc tác
- Cải tiến công nghệ Platforming thế hệ thứ nhất.
- Cải tiến công nghệ Platforming thế hệ thứ hai.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được mục đích và vai trò của quá trình reforming trong chế biến dầu.
- Học viên nắm được cơ sở lý thuyết và vai trò của xúc tác trong quá trình reforming xúc tác
- Học viên biết cách điều chế xúc tác reforming
- Học viên cần phân biệt được các loại công nghệ reforming xúc tác và các sơ đồ công nghệ điển hình.
- Học viên nắm được các phản ứng diễn ra trong quá trình reforming
- Học viên cần nắm được các nguyên liệu dùng cho quá trình reforming.
- Học viên cần nắm được các sản phẩm thu được từ quá trình reforming.
- Vận hành theo sơ đồ công nghệ reforming ở qui mô PTN
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm reforming xúc tác

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Đặc điểm của reforming
- Các phản ứng diễn ra trong quá trình reforming
- Xúc tác sử dụng
- Xăng reforming có đặc điểm riêng gì so với các xăng khác.
- Biết cách phân loại các loại công nghệ reforming.
- Nắm vững qui hoạt động và chế độ công nghệ của từng sơ đồ reforming.

2. GIỚI THIỆU CÁC LOẠI XÚC TÁC VÀ CÁC SẢN PHẨM THU CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

- Giới thiệu các mẫu xúc tác tổng hợp trong các cơ sở nghiên cứu và các mẫu xúc tác cracking công nghiệp
- Giới thiệu các mẫu xăng reforming.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về vai trò của xúc tác trong reforming.

- Học viên phải nắm vững đặc điểm và ưu điểm của xăng reforming.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Chia thành từng nhóm quan sát, viết thu hoạch và thuyết trình chung

3. GIỚI THIỆU, THẢO LUẬN CÁC QUÁ TRÌNH REFORMING VÀ CÁC SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ

- Giới thiệu các mô hình công nghệ reforming.
- Hướng dẫn học viên biết đặc điểm và nguyên tắc hoạt động các sơ đồ công nghệ.
- Phân tích chế độ công nghệ của sơ đồ công nghệ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về các loại công nghệ reforming.
- Học viên phải nắm vững đặc điểm thiết bị, chế độ hoạt động của từng sơ đồ công nghệ.
- Các học viên phải biết phân biệt sự khác nhau về chế độ công nghệ của từng sơ đồ công nghệ.
- Học viên nắm được chế độ công nghệ của từng sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Cho học viên vẽ và thuyết trình các sơ đồ công nghệ.
- Nếu có điều kiện cho học viên vận hành hoạt động của các mô hình sơ đồ công nghệ và thuyết trình.
- Cho học viên so sánh đặc điểm công nghệ, chế độ vận hành của các sơ đồ công nghệ reforming xúc tác.
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm. Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

4. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 2 bài kiểm tra:
 - + Mục đích và các công nghệ reforming
 - + Đặc điểm của xăng reforming
- 1 tiểu luận về công nghệ reforming
- Bài thảo luận nhóm
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ

- Trả bài về thuyết trình sơ đồ công nghệ theo bản vẽ hoặc theo mô hình thí nghiệm.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

5. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

Câu 1. Mục đích của quá trình reforming và đặc điểm của xăng reforming

Đáp án.

Mục đích của quá trình reforming

- Tăng chất lượng của phân đoạn xăng và điều chế hydrocacbon thơm, đặc biệt với nguyên liệu dầu lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh cao.
- Điều chế khí nhiên liệu từ hydrocacbon nhẹ làm nguyên liệu sản xuất được nhiều sản phẩm.
- Khí chứa hydro nhận được trong quá trình reforming xúc tác rẻ hơn nhiều so với hydro điều chế trong các quá trình chế biến dầu khác như làm sạch bằng hydro và hydrocracking.

Đặc điểm của xăng reforming:

- Phụ thuộc vào trị số octan cần có đối với xăng reforming, chênh lệch giữa nhiệt độ sôi cuối của xăng và nguyên liệu không quá 17-25°C. Nhiệt độ sôi cuối của xăng reforming tốt nhất nên đối chiếu với nhiệt độ cất 90% (xem các bảng 1 và 2). Để nhận xăng có trị số octan 98-100 (RON) thì chênh lệch giữa chúng là 44°C. Xăng này có trị số octan trên 100. Để đạt được nhiệt độ sôi cuối tiêu chuẩn ta trộn xăng này với các thành phần nhẹ hơn.
- Reformat có thể được sử dụng như thành phần trị số octan cao cho xăng ô tô và xăng máy bay hoặc tạo ra hydrocacbon thơm.
- Để có được xăng thương phẩm xăng reformat được trộn với các thành phần khác (phân đoạn xăng nhẹ của chưng cất trực tiếp dầu, sản phẩm đồng phân hóa (isomerat) và alkylat). Để thu được xăng ô tô với RON=95 xăng reforming cần có trị số octan cao hơn 2-3 đơn vị. Điều này sẽ bù cho việc giảm trị số octan của xăng khi pha trộn nó với parafin. Xăng ô tô với trị số octan 95 (RON, không có phụ gia chì) có thể thu được từ xăng reforming với trị số octan 97-98 khi thêm 25-30% isopentan. Xăng ô tô với trị số octan trên 95 (với 0,41 g TEC cho 1 kg) có thể thu được từ xăng reforming với trị số octan

trên 95 khi thêm 30-35% isopentan hoặc isoparafin với trị số octan 80-85. Khi lượng thành phần iso tăng độ nhạy của giảm.

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Các công nghệ reforming.

Đáp án

Hydroreforming: Sơ đồ hydroreforming với xúc tác alu-mo - molibden lớp tĩnh. Quá trình được thiết kế để sản xuất toluen có độ tinh khiết cao. (0,75 điểm)

- Nhược điểm của quá trình hydroreforming: hoàn nguyên xúc tác thường xuyên và hoạt độ xúc tác thấp. Chi phí xúc tác trong hydroreforming là $0,44 \div 0,5$ kg/tấn nguyên liệu, trong khi đối với platforming là $0,094$ kg/tấn nguyên liệu. Hiệu suất sản phẩm của hydroreforming thấp hơn platforming $4 \div 14\%$ (so với nguyên liệu), còn hiệu suất hydro (tính trên sản phẩm) thấp hơn 3%. Giá thành 1 kg sản phẩm trong hydroreforming cao hơn platforming $1,3 \div 1,4$ lần. (2 điểm)

- Để thực hiện quá trình liên tục ứng dụng sơ đồ hydroreforming với xúc tác tầng sôi (0,5 điểm)

- Hydroreforming với xúc tác tầng sôi có những khác biệt so với sơ đồ cracking cùng loại là:

Tạo cốc trong reforming không cao và nhiệt hoàn nguyên không đủ để thực hiện quá trình; (0,5 điểm)

Cụm phản ứng dưới áp suất cao, là $15 \div 18$ atm. (0,5 điểm)

Platforming: Ngày nay phần lớn các cụm reforming công suất lớn đều sử dụng xúc tác platin. Platforming có các loại hoàn nguyên và không hoàn nguyên. (0,75 điểm)

- Platforming hoàn nguyên: một trong các lò phản ứng theo chu kỳ sẽ ngưng phản ứng và chuyển sang hoàn nguyên. Thời gian tổng của một hành trình là trên một năm. (0,5 điểm)

- Đối với quá trình không hoàn nguyên không có lò phản ứng dự trữ và hành trình kết thúc khi hoạt độ của xúc tác giảm rõ rệt. (0,5 điểm)

Ultraforming: công nghệ reforming hoàn nguyên theo chu kỳ (thời gian làm việc của xúc tác là dưới 50 ngày). Nguyên liệu cùng với khí tuần hoàn được nung nóng và lần lượt đi qua 5 lò phản ứng làm việc trong chế độ đoạn nhiệt, có gia nhiệt trung gian trong các lò nung. Trong sơ đồ cũng có lò phản ứng chứa, liên kết với hệ trong thời gian tiến hành hoàn

nguyên trong bất cứ lò phản ứng nào trong 5 lò phản ứng còn lại. (2 điểm)

Hydroreforming với xúc tác alumo-molibden lớp tĩnh: sơ đồ công nghệ reforming xúc tác hoạt độ theo chu kỳ. Thời gian của một chu kỳ làm việc phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và tốc độ mất hoạt độ của xúc tác thường là 8 ÷ 16 giờ. Trong hoàn nguyên không chỉ đốt cốc và lưu huỳnh ra khỏi xúc tác, mà còn oxy hóa và khử molibden.(2 điểm)

Bài 6. CÁC QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN KHÁC

Mã bài: HD C6

1. GIẢNG VỀ CÁC QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING VÀ LÀM SẠCH BẰNG HYDRO TRONG CHẾ BIẾN DẦU

1.1. Quá trình hydrocracking

- Hydrocracking
 - + Phân biệt với cracking
 - + Sản phẩm thu
- Đặc điểm của quá trình và ứng dụng
- Nguyên liệu sử dụng cho hydrocracking.

1.2. Mục đích của quá trình

- Thu các hydrocacbon nhẹ hơn từ hydrocacbon nặng, loại lưu huỳnh, thu sản phẩm dầu sáng từ cặn này.
- Giới thiệu quá trình hydrocracking một bậc và hai bậc.

1.2.1. Hydrocracking để thu được nhiên liệu

- Sản phẩm: nhiên liệu lưu huỳnh thấp, xăng, kerosen máy bay hoặc nhiên liệu diesel
- Xúc tác sử dụng
- Các loại công nghệ sử dụng trong quá trình Hydro- loại lưu huỳnh (HDS) và hydrocracking.
- Hydrocracking trên xúc tác tuần hoàn.
- Hydrocracking trên xúc tác tĩnh.

1.2.2. Hydrocracking phân đoạn xăng để thu được khí hóa lỏng và isoparafin

- Các sản phẩm thu khi sử dụng các xúc tác khác nhau: xúc tác platin-alumina clo hóa, xúc tác zeolit, xúc tác modenit, xúc tác niken-modenit
- Ứng dụng của Hydrocracking.

1.2.3. Ứng dụng Hydrocracking trong sản xuất dầu bôi trơn chất lượng cao

- Sản xuất dầu bôi trơn
- Tính chất của dầu bôi trơn hydrocracking.

1. Hydrocracking distilat chân không và deasphantisat

- Ứng dụng

- Nguyên liệu.

2. Hydrocracking – hydroisomer hóa nguyên liệu parafin cao

- Nhận dầu bôi trơn chỉ số độ nhớt cao
- Sơ đồ điều chế dầu bôi trơn isoparafin
- Sản phẩm.

1.2.4. Một số sơ đồ công nghệ cracking xúc tác

- Các quá trình với lớp xúc tác tĩnh.

1. Sơ đồ công nghệ một cấp

- Vẽ và giảng phương án hydrocracking một bậc nêu đặc điểm.
- Phân tích tính chất của sản phẩm hydrocracking theo

2. Sơ đồ công nghệ hai cấp

- Vẽ và giảng sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp có làm sạch sản phẩm giai đoạn I
- Vẽ và giảng sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp không làm sạch sản phẩm của giai đoạn I
- Giảng về tính chất sản phẩm và hiệu suất tạo các sản phẩm

1.3. Xúc tác và cơ chế phản ứng

1.3.1. Cơ chế phản ứng

1. Hydrocracking

- Hai dạng phản ứng mở mạch
- Các phản ứng diễn ra khi tăng nhiệt độ phản ứng
- Phản ứng hydro hóa các hydrocacbon không no
- Các phản ứng diễn ra trong quá trình hydrocracking, ảnh hưởng của xúc tác đến hướng phản ứng
- Hydrocracking olefin và parafin.
- Hydro hóa các hydrocacbon thơm đa vòng
- Hydrocracking hydrocacbon vòng.

2. Hydrocracking – hydroisomer hóa nguyên liệu parafin cao

- Hydrocracking hydrocacbon thơm đa vòng
- Hydro-isomer hóa trong hydrocracking parafin
- Chế biến nguyên liệu giàu aromat
- Các xúc tác sử dụng.

1.3.2. Xúc tác hydrocracking

- Các chức năng của xúc tác hydrocracking: hydro hóa và mở mạch.
- Phân loại và thành phần của xúc tác hydrocracking
- Xúc tác cho hydrocracking bậc I hoặc hydrocracking một bậc

- Chất mang cho xúc tác hydrocracking, thành phần hóa học và cấu trúc của chất mang.
- Phân loại xúc tác hydrocracking theo khả năng làm việc của nó trong môi trường có hợp chất nitơ.
- Sử dụng xúc tác hỗn hợp trong hydrocracking hai bậc.

1.4. Sản phẩm xăng hydrocracking

1.4.1. Khí béo

- Thành phần khí béo và ứng dụng của chúng, chú ý quá trình alkyl hóa và polymer hóa.

1.4.2. Xăng không ổn định

- Tính chất của xăng ô tô nhận được trong cracking xúc tác
- Ứng dụng của xăng ổn định nhận được trong quá trình cracking xúc tác
- Sự phụ thuộc của giá trị trị số octan của xăng ô tô vào thành phần nguyên liệu, độ sâu cracking, nhiệt độ...

Xăng máy bay và xăng ô tô trên cơ sở các thành phần thu được trong cracking xúc tác.

- Giải thích khái niệm về xăng gốc và xăng gốc thu trong cracking xúc tác bậc II.
- Giảng về pha chế xăng thương phẩm từ xăng gốc.

1.4.3. Gasoil nhẹ

- Tính chất của Gasoil xúc tác nhẹ dùng làm nhiên liệu diesel.
- Ứng dụng của Gasoil xúc tác nhẹ.

1.4.4. Gasoil nặng

- Chất lượng của Gasoil nặng, ứng dụng của nó.

1.5. Hydrodesulfur hóa (HDS)

- Ứng dụng các quá trình làm sạch bằng hydro
- Hydrodesulfur trực tiếp cận dầu: xúc tác và các vấn đề kỹ Thuật.
- Điều kiện phản ứng của quá trình làm sạch bằng hydro
- Mục đích của làm sạch bằng hydro
- Sản phẩm của làm sạch bằng hydro.
- Viết bảng 6.3 và trình bày sự kết hợp các quá trình để chế biến cận dầu.

1.6. Vai trò trong nhà máy lọc dầu

- Làm sạch bằng hydro nhiên liệu động cơ
- Hydrodesulfur gasoil.

Ứng dụng làm sạch bằng hydro để sản xuất nhiên liệu động cơ

- Vai trò của làm sạch bằng hydro nguyên liệu dầu
- Làm sạch bằng hydro xăng cracking xúc tác
- Làm sạch bằng hydro phân đoạn kerosen và phân đoạn diesel chưng cất trực tiếp.

Làm sạch bằng hydro dầu bôi trơn và parafin

- Mục đích làm sạch bằng hydro đối với dầu bôi trơn
- Mục đích của làm sạch bằng hydro distilat dầu.

1.7. Xúc tác và cơ chế phản ứng các quá trình hydro hóa

1.7.1. Xúc tác

- Các chức năng của xúc tác cho các quá trình hydro hóa
- 3 nhóm xúc tác cho các quá trình hydro hóa: kim loại; oxit và sulfur kim loại, ứng dụng trong phản ứng hydro-no hóa khi có các chất đầu độc mạnh xúc tác;
Oxit và sulfur kim loại, ứng dụng trong phản ứng hydro-đồng phân hóa và hydrocracking.
- Phân loại xúc tác theo tính chất vật lý: chất dẫn điện, bán dẫn và không dẫn điện.
- Chức năng hydro hóa trong xúc tác
- Đặc điểm tính chất của các xúc tác alumo-coban-molibden và alumo-niken-molibden.

1.7.2. Cơ chế phản ứng

- Cơ chế chuyển hóa hợp chất chứa lưu huỳnh trong quá trình làm sạch bằng hydro, viết và giải thích các phương trình phản ứng.
- Độ bền của liên kết C-S trong các hợp chất và ảnh hưởng của chúng đến hướng phản ứng.

1.8. Hydrodenitơ hóa (HDN)

- Mục đích của quá trình hydrodenitơ, ứng dụng trong công nghiệp
- Sản phẩm tạo thành
- Cơ chế phản ứng.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được mục đích và vai trò của các quá trình hydrocracking và làm sạch bằng hydro
- Học viên nắm được cơ sở lý thuyết, cơ chế của các quá trình
- Học viên cần phân biệt được các công nghệ hydrocracking.

- Học viên nắm được các phản ứng diễn ra trong quá trình hydrocracking.
- Học viên cần nắm được các sản phẩm thu được từ quá trình hydrocracking.
- Học viên cần nắm được vai trò và cơ chế của các quá trình HDS và HDN

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Đánh giá sự hiểu biết cơ bản của học viên đối với:
 - + Quá trình hydrocracking,
 - + Làm sạch lưu huỳnh bằng hydro (HDS)
 - + Làm sạch nitơ bằng hydro (HDN)
- Học viên trả lời trực tiếp qua thi vấn đáp hoặc trả lời câu hỏi trên lớp
- Đánh giá qua kết quả kiểm tra.

2. TỔ CHỨC NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU VÀ THẢO LUẬN NHÓM

- Tổ chức thảo luận về vai trò của các quá trình hydrocracking và làm sạch bằng hydro.
- Hướng dẫn học viên phân biệt các quá trình chế biến dầu có sự tham gia của hydro.
- Hướng dẫn học viên tìm và đọc các tài liệu tham khảo về các quá trình nói trên, xúc tác sử dụng và xu hướng phát triển trong thực tế.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố quyết định việc chọn các quá trình làm sạch bằng hydro và hydrocracking.
- Các học viên phải nhận biết được đặc điểm của các quá trình làm hydrocracking và sạch lưu huỳnh bằng hydro (HDS, HDN)
- Cho học viên thảo luận đưa ra nhận xét về sự giống và khác nhau của các quá trình.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kết quả đọc và tổng hợp tài liệu về các quá trình hydro cracking và làm sạch bằng hydro.
- Kết quả quan sát thí dụ, hình ảnh minh họa.
- Các vấn đề lý thuyết cơ bản
- Cách trình bày, thuyết trình các vấn đề lý thuyết cơ bản và các công nghệ.

3. GIỚI THIỆU, THẢO LUẬN SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING VÀ LÀM SẠCH BẰNG HYDRO

- Giới thiệu các mô hình công nghệ hydrocracking và làm sạch bằng hydro (HDS, HDN).
- Hướng dẫn học viên biết đặc điểm và nguyên tắc hoạt động các sơ đồ công nghệ.
- Phân tích chế độ công nghệ của sơ đồ công nghệ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về các công nghệ hydrocracking và làm sạch bằng hydro (HDS, HDN).
- Học viên phải nắm vững đặc điểm thiết bị, chế độ hoạt động của từng sơ đồ công nghệ.
- Học viên nắm được chế độ công nghệ của từng sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Cho học viên vẽ và thuyết trình các sơ đồ công nghệ.
- Nếu có điều kiện cho học viên vận hành các mô hình sơ đồ công nghệ và thuyết trình.
- Cho học viên so sánh đặc điểm công nghệ, chế độ vận hành của các sơ đồ công nghệ
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm. Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

4. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 1 bài kiểm tra: về vai trò của hydrocracking, HDS và HDN
- 1 tiểu luận về các phương án công nghệ hydrocracking
- Bài thảo luận nhóm, báo cáo, trả lời câu hỏi và cho điểm
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

5. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

Câu 1. Vai trò của quá trình Hydrocracking và các quá trình HDS, HDN

Đáp án.

Vai trò của quá trình Hydrocracking:

- Hydrocracking khác với làm sạch bằng hydro các distilat dầu là diễn ra với sự phá hủy phân tử nguyên liệu, cho phép thu được các hydrocacbon nhẹ hơn từ hydrocacbon nặng. Hydrocracking cũng cho phép loại lưu huỳnh trong các sản phẩm cận của chế biến dầu hoặc thu được sản phẩm dầu sáng từ cận này.
- Quá trình hydrocracking diễn ra theo một bậc hoặc hai bậc. Trong các sơ đồ một bậc các quá trình làm sạch bằng hydro, hydro hóa và hydrocracking diễn ra trong cùng một hệ phản ứng. Các sơ đồ như vậy được ứng dụng trong các trường hợp khi cần thu được distilat trung bình (dạng phân đoạn diesel) nhiều nhất và khí hóa lỏng hoặc xăng từ nguyên liệu nhẹ với hàm lượng nitơ thấp.
- Sơ đồ hai bậc được ứng dụng khi cần tiến hành làm sạch bằng hydro, hydro hóa nguyên liệu và hydrocracking tiến hành riêng nhằm gia tăng độ chuyển hóa thành xăng hoặc nhiên liệu diesel từ nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao và chứa nhiều nitơ.

Vai trò của HDS:

- Trong công nghiệp chế biến dầu ứng dụng rộng rãi các quá trình làm sạch bằng hydro cho các phân đoạn xăng, kerosen và diesel.
- Nó cũng được ứng dụng phổ biến để làm sạch parafin và dầu bôi trơn thay cho làm sạch bằng đất sét. Ngoài ra trên thế giới hiện nay cũng ứng dụng quá trình hydrodesulfua để làm sạch mazut và xử lý cận dầu.
- Mục đích chính của làm sạch bằng hydro là tăng chất lượng các phân đoạn dầu nhờ loại hợp chất không mong muốn (lưu huỳnh, nitơ, oxy, nhựa, hydrocacbon không no). Nồng độ còn lại của lưu huỳnh trong sản phẩm sau khi làm sạch bằng hydro không cao, cụ thể:
 - Xăng chứa $1,2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6} \%$ lưu huỳnh được sử dụng Tiếp trong reforming;
 - Nhiên liệu phản lực: $0,002 \div 0,005 \%$;
 - Nhiên liệu diesel: $0,02 \div 0,2\%$.
- Sản phẩm của làm sạch bằng hydro bên cạnh thương phẩm chính còn nhận được khí, phần cát (từ phân đoạn kerosen và nặng hơn) và hydrosulfua. Khí chứa hydro, metan và etan được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu trong các nhà máy; phần cát - phân đoạn xăng

trị số octan thấp làm thành phần cho xăng ô tô hoặc chất thêm cho nguyên liệu của reforming; hydrosulfur làm nguyên liệu sản xuất lưu huỳnh và axit sulfuric.

Vai trò của HDN: loại các hợp chất nitơ ra khỏi phân đoạn xăng-ligroil, distilat trung bình và các nguyên liệu nặng cho cracking xúc tác. Nhờ hydro hóa các hợp chất nitơ tạo thành hydrocacbon parafin hoặc thơm với các radical alkyl ngắn.

Câu 2. Tiểu luận về các sơ đồ công nghệ hydrocracking

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Hãy trình bày đặc điểm của sản phẩm xăng hydrocracking

Đáp án

Xăng không ổn định

- Xăng động cơ

Nguyên liệu là distilat kerosen và sola nhẹ trong chưng cất khí quyển, nhiệt độ sôi trong khoảng $240 \div 360^{\circ}\text{C}$. (0,75 điểm):

Sản phẩm thu: xăng động cơ có nhiệt độ sôi cuối $220 \div 245^{\circ}\text{C}$. Được đưa đi ổn định, làm sạch bằng hydro.(0,75 điểm):

Xăng ô tô gốc có trị số octan (MON) 82- 85, khi thêm phụ gia MON= $92 \div 96$. (1 điểm):

- Xăng ô tô

Nguyên liệu: distilat thu được trong chưng cất chân không, nhiệt độ sôi trong khoảng $300 \div 550^{\circ}\text{C}$ (0,75 điểm):

Xăng ô tô có trị số octan (MON) 78 - 82 (không có phụ gia), RON= $88 \div 94$ khi (không có phụ gia). (0,75 điểm):

Xăng ổn định của quá trình cracking xúc tác dùng để sản xuất xăng máy bay hoặc làm thành phần octan cao cho chế biến xăng ô tô. Xăng ổn định có nhiệt độ sôi cuối $200 \div 210^{\circ}\text{C}$ và áp suất hơi bão hòa (theo phương pháp Reid) là $500 \div 520$ mm Hg, chứa không ít hơn 40% phân đoạn sôi đến 100°C . Khối lượng riêng của xăng là $0,730 \div 0,745$ g/cm³. (1 điểm):

Xăng cracking xúc tác loại butan tỷ trọng cao có thành phần phân đoạn rộng hơn và áp suất hơi bão hòa thấp hơn ($270 \div 360$ mm Hg theo phương pháp Reid).(1 điểm):

- Nồng độ lưu huỳnh trong xăng: (0,5 điểm):

Nồng độ lưu huỳnh trong xăng = nồng độ lưu huỳnh trong nguyên liệu x 0,15.

- Nồng độ hydro thấp hơn so với xăng cất trực tiếp:(1 điểm):

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

Xăng máy bay và xăng ô tô trên cơ sở các thành phần thu được trong cracking xúc tác.(0,75 điểm):

Xăng máy bay thương phẩm:

- Xăng gốc là xăng ổn định thu được trong cracking xúc tác bậc II, (0,5 điểm):
- Các thành phần octan cao (5 ÷ 50%), (0,5 điểm):
- Phụ gia tăng chống kích nổ (thí dụ TE chì hoặc MBTE....Nhờ đó trị số octan của xăng tăng thêm 10 ÷ 16 đơn vị).(0,75 điểm)

Bài 7. TỔNG HỢP CÁC CẤU TỬ CHO XĂNG GỐC

Mã bài: HD C7

1. QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP CÁC CẤU TỬ CHO XĂNG GỐC

1.1. Quá trình isomer hóa (đồng phân hóa)

1.1.1. Mục đích của quá trình isomer hóa

- Mục đích của quá trình isomer hóa trong chế biến dầu
- Ý nghĩa của quá trình isomer hóa
- Vai trò của đồng phân hóa trong công nghiệp hóa dầu.

1.1.2. Cơ chế isomer hóa

- Vùng nhiệt độ.
- Cơ chế nối tiếp của phản ứng đồng phân hóa
- Giảm cơ chế ion cacboni trong phản ứng đồng phân hóa hydrocacbon với xúc tác axit, nêu ví dụ phản ứng isomer hóa n-butan khi có vết olefin.
- Hai hướng đồng phân hóa parafin trên xúc tác rắn: hydro hóa-dehydro hóa và isomer hóa.

1.1.3. Xúc tác isomer hóa

5 nhóm xúc tác đồng phân hóa:

- Xúc tác Phridel- Crafts: thành phần xúc tác, điều kiện phản ứng, ưu và nhược điểm.
- Xúc tác sulfur wolfram: vùng nhiệt độ.
- Xúc tác lưỡng chức năng: thành phần, chất mang.
- Xúc tác zeolit tổng hợp chứa kim loại quý: thành phần, vùng nhiệt độ.
- Xúc tác phức hợp kết hợp ưu điểm của xúc tác lưỡng chức năng và xúc tác chứa zeolit với xúc tác Phridel- Crafts, phản ứng trong vùng nhiệt độ thấp. Xúc tác phức hợp có thể ứng dụng ở nhiệt độ 90-200°C, nêu tính chất xúc tác.

Hai loại xúc tác được ứng dụng trong công nghiệp:

- Nhôm clorua: nhiệt độ phản ứng, xúc tác trong công nghiệp.
- Xúc tác lưỡng chức năng, chứa platin (hoặc palady) trên chất mang axit.

1.2. Alkyl hóa

1.2.1. Mục đích của quá trình Alkyl hóa

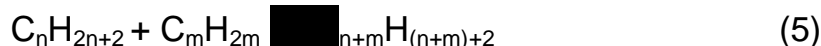
- Nhận xăng alkyl và nhiều bán sản phẩm khác
- Các quá trình alkyl hóa

- Thành phần của alkylat và ứng dụng của nó.

1.2.2. Cơ chế Alkyl hóa

1. Alkyl hóa isoparafin bằng olefin

- Viết phản ứng Alkyl hóa isoparafin bằng olefin:



- Giải thích 5 bước phản ứng theo cơ chế của Smerling:
 - + Olefin kết hợp với proton
 - + Ion mới phản ứng với isoparafin nhận được ion mới và parafin
 - + Liên kết ion mới với phân tử olefin thứ hai, tạo thành ion có phân tử lượng cao hơn
 - + Chuyển nhóm trong ion mới nhờ chuyển dịch ion dọc theo mạch cacbon
 - + Tương tác của ion mới hình thành với isoparafin tại liên kết tam cấp cacbon-hydro và tạo thành sản phẩm cuối và ion cacboni mới, có khả năng phát triển mạch tiếp.

2. Alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng olefin

- Viết phương trình phản ứng alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng hydrocacbon không no:
- Viết và giải thích các phản ứng alkyl hóa benzen với dien:
- Xúc tác cho alkyl hóa hydrocacbon thơm
- Ứng dụng của etylbenzen.

Alkyl hóa benzen có xúc tác axit sulfuric

- Giải thích cơ chế phản ứng
- Điều kiện phản ứng alkyl hóa benzen bằng propylen trong pha lỏng: nồng độ axit sulfuric, nhiệt độ, đặc điểm phản ứng.
- Sản lượng cumen.

Alkyl hóa benzen có axit phosphoric

- Các dạng xúc tác axit phosphoric dùng cho phản ứng trong pha hơi.
- Điều chế xúc tác ở dạng viên, nêu đặc điểm cần lưu ý khi sử dụng phosphoric axit
- Điều kiện phản ứng, độ chuyển hóa propylen.

Alkyl hóa benzen có clorua nhôm

- Phản ứng alkyl hóa trong pha lỏng có clorua nhôm, giải thích vai trò của hơi nước

- Giải thích cơ chế nối tiếp trong phản ứng alkyl hóa có xúc tác clorua nhôm. Giải thích các phản ứng tạo thành phức xúc tác:

Giải thích quá trình alkyl hóa diễn ra tiếp theo theo các phương trình phản ứng sau:

Viết các dạng phức của các alkylbenzen với clorua nhôm

1.2.3. Nguyên liệu và sản phẩm alkyl hóa

- Nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa bằng xúc tác axit sulfuric, lưu ý các yêu cầu về thành phần của nguyên liệu.
- Yêu cầu về hàm lượng và thành phần olefin trong nguyên liệu;
- Giải thích sự phụ thuộc của chất lượng và hiệu suất alkylat vào nguyên liệu olefin C₃-C₅
- Điều kiện phản ứng
- Trị số octan của sản phẩm khi sử dụng propylen, butylen và amilen.

1.2.4. Xúc tác Alkyl hóa

- Các xúc tác được sử dụng trong alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng olefin, lựa chọn xúc tác.

Xúc tác trên cơ sở clorua nhôm

- Các nhược điểm của xúc tác clorua nhôm

Xúc tác axit sulfuric, hydrofloric và phosphoric

- Các đặc điểm phản ứng khi sử dụng axit sulfuric làm xúc tác.
- Xúc tác axit hydrofloric
- Xúc tác florur bor hydrat hóa với HF
- Xúc tác hỗn hợp florur bor với axit phosphoric

Xúc tác chứa zeolit: tâm hoạt động của xúc tác zeolit, hiệu suất alkylat.

1.3. Oligomer hóa

1.3.1. Mục đích của quá trình oligomer hóa

- Sản phẩm polymer hóa các olefin khí
- Điều chế dimer (iso-C₈H₁₆) và thu được isooctan kỹ thuật
- Hai nhóm sản phẩm của oligomer hóa olefin thu polymer lỏng

1.3.2. Cơ chế oligomer hóa

- Phân biệt các quá trình homopolymer và copolymer
- Bản chất của polymer hóa từng bước
- Quá trình polymer hóa chuỗi: giải thích ba giai đoạn, gồm:
 - + Kích hoạt hoặc hoạt hóa phân tử tạo gốc hoạt động tự do;
 - + Phát triển mạch;

- + Đứt mạch.
- Ứng dụng polymer hóa ion
- Giảm quá trình polymer hóa theo cơ chế ion thông qua thí dụ polymer hóa với xúc tác là axit sulfuric
- Giải thích cơ chế ion carboni thông qua phản ứng

1.3.3. Đặc điểm của polymer hóa trong chế biến dầu, sản xuất xăng polymer

- Điều chế xăng polymer và các hóa chất bằng polymer hóa butylen và propylen

Polymer hóa nhiệt

- Tiến hành trong công nghiệp ở nhiệt độ 480-550°C và 100-135 atm. Nhược điểm của phản ứng.

Polymer hóa xúc tác:

- Đặc điểm của phản ứng
- Polymer hóa nhiệt của các olefin
- Nguyên liệu cho polymer hóa xúc tác công nghiệp.

Sản xuất xăng polymer.

- Nguyên liệu sản xuất xăng polymer.

1.3.4. Xúc tác polymer hóa

- Giảm về các xúc tác polymer hóa cho quá trình sản xuất xăng polymer:
- Axit phosphoric trên chất mang
- Axit phosphoric rắn
- Xúc tác viên axit orto-phosphoric trên kieselgur
- Xúc tác axit phosphoric rắn dạng màng mỏng và đặc điểm ứng dụng.
- Xúc tác zeolit.

1.4. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu

- Các quá trình chế biến các hydrocacbon nhẹ: polymer hóa (oligomer hóa), isomer hóa, alkyl hóa....
- Alkyl hóa để sản xuất xăng alkyl và nhiều bán sản phẩm khác.
- Isomer hóa parafin nhẹ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Học viên có khả năng mô tả vai trò và cơ sở hóa học của các quá trình: đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa.

- Học viên cần nắm được cơ chế, xúc tác và mục đích sản phẩm của từng quá trình.
- Vận hành theo sơ đồ công nghệ đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa trong phòng thí nghiệm.
- Có khả năng kiểm tra chất lượng sản phẩm của các quá trình trên.
- Phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm isomerat, alkylat, oligomerat.
- Thực hiện các thí nghiệm làm trong phòng thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Đánh giá sự hiểu biết cơ bản của học viên đối với:
 - + Đồng phân hóa,
 - + Alkyl hóa
 - + Oligomer hóa
- Học viên trả lời trực tiếp qua thi vấn đáp hoặc trả lời câu hỏi trên lớp
- Đánh giá qua kết quả kiểm tra.

2. TỔ CHỨC NGHIÊN CỨU TÀI LIỆU VÀ THẢO LUẬN NHÓM

- Tổ chức thảo luận về vai trò của các quá trình đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa trong tổng hợp xăng gốc.
- Hướng dẫn học viên phân biệt các quá trình đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa
- Hướng dẫn học viên tìm và đọc các tài liệu tham khảo về các quá trình nói trên, xúc tác sử dụng và xu hướng phát triển trong thực tế.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững cơ sở hóa học và cơ chế của các quá trình
- Các học viên phải nhận biết được đặc điểm của các xúc tác sử dụng cho các quá trình
- Cho học viên thảo luận đưa ra nhận xét về vai trò của từng quá trình đến việc nâng cao chất lượng của xăng gốc.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kết quả đọc và tổng hợp tài liệu về các quá trình đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa.
- Kết quả quan sát thí dụ, hình ảnh minh họa.
- Các vấn đề lý thuyết cơ bản

- Cách trình bày, thuyết trình các vấn đề lý thuyết cơ bản và vai trò nhà máy chế biến dầu và trong tổng hợp xăng gốc

3. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 1 bài kiểm tra: Mục đích của các quá trình.
- 1 tiểu luận về vai trò của các quá trình đồng phân hóa, alkyl hóa và oligomer hóa trong chế biến dầu và tổng hợp xăng gốc.
- Bài thảo luận nhóm, báo cáo, trả lời câu hỏi và cho điểm.
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

4. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

Câu 1. Xúc tác cho quá trình alkyl hóa

Đáp án.

Alkyl hóa có thể thực hiện với sự tham gia của xúc tác (axit sulfuric, axit hydrophosphoric, clorua nhôm, florua bor...). Trong công nghiệp alkyl hóa hydrocacbon thơm bằng olefin với sự tham gia của các xúc tác axit sulfuric, axit phosphoric, clorua nhôm và hỗn hợp của florua bo với axit hydrophosphoric và các xúc tác khác.

Xúc tác trên cơ sở clorua nhôm: do có nhiều nhược điểm nên không được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.

Xúc tác axit sulfuric và phosphoric

- Tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp (thường $5 \div 10^{\circ}\text{C}$), sản phẩm có trị số octan cao hơn trong trường hợp axit hydrofloric.
- Hoạt độ của axit sulfuric trong môi trường hữu cơ cao hơn trong nước 450 lần, giảm hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào mức pha loãng axit bởi nước.

Axit hydrofloric:

- Không chỉ butylen và amilen mà cả propylen đều alkyl hóa isobutan.
- Phản ứng alkyl hóa diễn ra không kèm theo phản ứng phụ ngay ở nhiệt độ cao, khả năng bay hơi cao và tính độc cao.

Hỗn hợp florua bo với axit phosphoric: loại bỏ được các yếu điểm của xúc tác axit sulfuric và hydrofloric, không đòi hỏi thiết bị phức tạp và biện pháp đề phòng, thu được alkylat hiệu suất cao và hầu như không có sản

phẩm phụ.

Xúc tác chứa zeolit: Hoạt độ của xúc tác zeolit do các tâm axit Bronsted qui định.

Câu 2. Tiểu luận về cơ chế của các quá trình isomer hóa, alkyl hóa, oligomer hóa

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Mục đích của các quá trình isomer hóa, alkyl hóa, oligomer hóa

Đáp án

Isomer hóa:

- Tăng tính chống kích nổ của xăng máy bay và xăng ô tô. (0,75 điểm)
- Đồng phân hóa các hydrocacbon nhẹ như n-pentan và hexan hoặc nguyên liệu có trị số octan thấp - như phân đoạn từ sôi đầu đến 62°C và rafinat của reforming xúc tác, thu được isoparafin C₅ ÷ C₆ trị số octan cao. (1,25 điểm)
- Xăng ô tô chất lượng cao (RON 93 và RON 98) cần chứa từ 25 đến 45% isoparafin. Nhờ isomer hóa có thể tăng trị số octan của phân đoạn xăng nhẹ (sôi đầu đến 85°C) lên 15 ÷ 20 đơn vị. (1,25 điểm)
- Sản xuất isopentan, tiếp theo dehydro hóa tạo thành isopren là nguyên liệu sản xuất cao su tổng hợp. (0,75 điểm)

Alkyl hóa:

- Bằng Alkyl hóa và polymer hóa nhận được xăng octan cao (xăng alkyl) và nhiều bán sản phẩm khác. (0,75 điểm)
- Trong công nghiệp chế biến dầu tồn tại các quá trình alkyl hóa khác nhau với mục đích nhận được isoparafin và hydrocacbon alkyl - thơm. Trong thành phần của alkylat chủ yếu là hydrocacbon isoparafin, có trị số octan cao (MON = 90 ÷ 95) và được ứng dụng làm phụ gia của xăng ô tô và xăng máy bay. (1,25 điểm)
- Để điều chế thành phần xăng octan cao alkyl hóa đơn giản và rẻ hơn polymer hóa butylen. (0,75 điểm)

Oligomer hóa

- Oligomer hóa tạo thành các sản phẩm rất đa dạng, trong đó quan trọng nhất là nhiên liệu hoặc nguyên liệu tổng hợp hóa dầu. (1 điểm)
- Điều chế dimer (iso-C₈H₁₆) và thu được isooctan kỹ thuật - là thành phần chống kích nổ cho xăng máy bay. (1 điểm)
- Oligomer hóa olefin để thu được polymer lỏng được ứng dụng trong sản xuất xăng polymer bằng cách polymer hóa không lựa chọn phân

đoạn $C_3 \div C_4$ và đôi khi $C_3 \div C_5$; nhận được tri - và tetramer propylen để sản xuất chất tẩy rửa.(1,25 điểm)

Bài 8. LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ

Mã bài: HD C8

1. GIẢNG VỀ CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ

1.1. Xử lý bằng amin

- Thành phần khí chua trong khí dầu mỏ và khí thiên nhiên
- Các phương pháp hấp thụ để làm sạch khí
- Quá trình hấp thụ hóa học: bản chất của quá trình, chất hấp thụ, đặc điểm của quá trình làm sạch khí bằng các dung môi alcanamin.
- Quá trình làm sạch khí bằng phương pháp hấp thụ vật lý: bản chất của quá trình, chất hấp thụ, đặc điểm của quá trình làm sạch khí bằng các dung môi hữu cơ.

1.2. Làm sạch bằng axit

- Mục đích của làm sạch phân đoạn dầu bằng axit sulfuric
- Đặc điểm quá trình sulfur hóa các hydrocacbon thơm
- Phản ứng của các hydrocacbon không no với axit sulfuric
- Phản ứng của các hợp chất chứa lưu huỳnh với axit sulfuric.
- Tác dụng axit sulfuric đặc với thiophen và đồng đẳng của nó
- Ứng dụng axit trung bình trong sản xuất dầu nhờn.
Nhiệt độ. Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với chất lượng dầu nhờn.
Nồng độ axit. Nồng độ axit được sử dụng trong làm sạch các sản phẩm dầu.
Chi phí axit. Chi phí axit cho làm sạch các sản phẩm dầu khác nhau.
Trình tự xử lý axit
Thời gian tiếp xúc. Khuấy trộn từ 30 đến 70 phút.
- Làm sạch dầu nhờn bằng axit sulfuric trong thùng khuấy (hình 30), chế độ phản ứng, kích thước thùng khuấy.

1.3. Làm sạch bằng NaOH

- Ứng dụng của làm sạch phân đoạn dầu bằng dung dịch kiềm.
- Các quá trình diễn ra trong quá trình làm sạch sản phẩm dầu bằng kiềm: tác dụng kiềm với hợp chất chua, hoà tan muối tạo thành trong nước, thuỷ phân muối.
- Hàm lượng kiềm và nhiệt độ cần thiết cho quá trình.
- Phản ứng của hydrosulfur trong điều kiện dư sút và thiếu sút, phản ứng oxi hóa mercaptan

- Vẽ và giải thích qui trình làm sạch distilat dầu nhờn bằng dung dịch kiềm dưới áp suất

Làm sạch distilat nhiên liệu bằng dung dịch kiềm với chất tăng cường.

- Các phương pháp chế biến dầu lưu huỳnh và dầu lưu huỳnh cao hiện đại: chuyển hóa mercaptan thành dihydrosulfur.
- Giải thích sơ đồ Merock và xúc tác hợp chất kelat kim loại.

1.4. Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh

- Mục đích của quá trình
- Các công nghệ xử lý hợp chất lưu huỳnh với xúc tác tầng cố định ứng dụng trong công nghiệp: Gulf HDS, VOP-RCD, Chevron RDS Isomax và quá trình của Shell; các quá trình với xúc tác tầng sôi như H-Oil. Các thông số công nghệ của từng quá trình.
- Giới thiệu công nghệ Flexcoking được ứng dụng để chế biến nguyên liệu khó xử lý nhất. Hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm.
- Vẽ và giới thiệu hoạt động của sơ đồ công nghệ hydrodesulfur gián tiếp, điều chế nhiên liệu
- Đặc điểm của quá trình loại lưu huỳnh gián tiếp.
- Đặc điểm của các xúc tác AHM và AKM cho quá trình hydrodesulfur.
- Giới thiệu hệ thống hydrodesulfur mazut để giảm hàm lượng lưu huỳnh từ 4% xuống 1% của hãng Bristish Petroleum và xúc tác mới của UOP.

1.5. Tách hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc

- Thành phần và lý tính của dầu nhờn. Phân tích ảnh hưởng của từng nhóm hydrocacbon đến tính chất của dầu nhờn: parafin và hydrocacbon vòng với mạch nhánh dài, hydrocacbon naphten-parafin, hydrocacbon vòng (naphten và thơm), các chất nhựa-asphalten.
- Yêu cầu xử lý, chế biến dầu nhờn gốc thành dầu nhờn thương phẩm
- Các nhóm phương pháp làm sạch dựa vào tác chất sử dụng trong làm sạch dầu bôi trơn.
- Các quá trình diễn ra trong chế biến dầu bôi trơn và đặc điểm thành phần của dầu bôi trơn.
- Tính chất của parafin
- Các hydrocacbon naphten-parafin trong dầu bôi trơn

- Vấn đề cần lưu ý trong việc loại parafin rắn và hydrocacbon thơm đa vòng mạch nhánh ngắn.
- Loại hydrocacbon thơm.

1.5.1. Xử lý bằng dung môi lựa chọn

- Nguyên lý của quá trình, nguyên liệu cho quá trình làm sạch lựa chọn và sản phẩm.
- Hai nhóm dung môi phân loại theo khả năng hòa tan hydrocacbon
 - + Đặc tính của các dung môi nhóm thứ nhất
 - + Dung môi nhóm thứ hai và đặc tính của chúng, sự phụ thuộc độ hòa tan hydrocacbon vào thành phần hóa học và bản chất của dung môi. Ảnh hưởng của bản chất hóa học và cấu trúc phân tử của hydrocacbon đến nhiệt độ tới hạn hòa tan. Ảnh hưởng của moment lưỡng cực. Ảnh hưởng của các nhóm chức.
- Các dung môi hữu cơ không phân cực sử dụng trong công nghiệp.
- Hòa tan các hydrocacbon rắn nhóm parafin, naphten, thơm và naphten-thơm với mạch alkyl thẳng của phân đoạn dầu nhờn.
- Điều chỉnh khả năng hòa tan của dung môi bằng cách thêm dung môi thứ hai.
- Tính chất của các dung môi sử dụng trong công nghiệp: phenol, phurphurol và hỗn hợp phenol và phurphurol với propan. Ưu và nhược điểm của chúng.
- Phurphurol: Lĩnh vực ứng dụng, đặc điểm khi ứng dụng: độ hòa tan, nhiệt độ.
- Phenol
 - + Lĩnh vực ứng dụng, đặc điểm hòa tan của phenol đối với các chất khác nhau.
 - + Công nghệ và điều kiện thực hiện,
 - + Chi phí phenol cho các nguyên liệu khác nhau.
- Vẽ và giải thích sơ đồ công nghệ làm sạch nguyên liệu dầu bằng dung môi lựa chọn

1.6. Tách sáp

- Yêu cầu về độ linh động đối với sản phẩm ở nhiệt độ thấp.
- Mục đích và sản phẩm của công đoạn loại sáp.
- Thành phần hóa học của hydrocacbon rắn trong các phân đoạn dầu nhờn.

- Bản chất của quá trình loại sáp
- Các phương pháp loại sáp.

Loại sáp bằng cách kết tinh có sử dụng dung môi

- Nguyên lý của phương pháp và ứng dụng.
- Đặc điểm của sự hòa tan các hydrocacbon rắn của phân đoạn dầu nhờn.

1. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp

- Các giai đoạn diễn ra trong quá trình loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn.
- Vẽ và giải thích sơ đồ loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn
- Giải thích các giai đoạn diễn ra trong sơ đồ công nghệ.

2. Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp lạnh

- Vẽ và giải thích sơ đồ loại sáp và tách dầu sử dụng amoniac và propan làm chất làm lạnh

3. Loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat

- Sử dụng dung dịch xeton phân tử lượng thấp trong hỗn hợp với benzen và toluen để loại sáp trong công nghiệp.
- Giải thích quá trình loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat hai bậc
- Liệt kê và giải thích việc lựa chọn nhiệt độ lọc huyền phù của nguyên liệu distilat để sản xuất dầu nhờn loại sáp trong các bậc lọc.

4. Loại sáp trong dung dịch propan

- Chất làm lạnh sử dụng để làm lạnh dung dịch nguyên liệu trong quá trình loại sáp.
- Ưu điểm của quá trình: lưu ý tốc độ làm lạnh và tốc độ lọc cao.
- Loại parafin nguyên liệu distilat.

5. Loại sáp trong dung dịch dicloetan-metylenclorua

- Ứng dụng của quá trình Di-Me
- Dung môi sử dụng, bội số dung môi, sản phẩm thu, ưu điểm và nhược điểm của quá trình.

6. Loại sáp sâu (nhiệt độ thấp)

- Ứng dụng của quá trình loại sáp (deparafin) sâu
- Điều kiện của quá trình
- Nguyên liệu.

1.7. Tách asphalten

- Mục đích của quá trình loại asphalten

- Cơ sở của quá trình,
- Loại asphalten bằng axit sulfuric
- Quá trình tách asphalten trong gudron và phần cô bằng alcan phân tử lượng thấp hóa lỏng.
- Điều kiện của quá trình tách asphalten bằng propan hóa lỏng. Bội propan so với nguyên liệu đối với các nguyên liệu khác nhau, Vùng nhiệt độ.
- Dung môi và độ sạch của nó: ảnh hưởng của butan, metan, etan, propylen và butylen.
- Mức độ loại asphalten và các tính chất của sản phẩm.
- Hai loại sơ đồ công nghệ loại asphalten bằng propan trong công nghiệp: một bậc và hai bậc.

1. Sơ đồ công nghệ loại asphalten bằng propan một bậc

- Vẽ và giải thích hoạt động của sơ đồ công nghệ loại asphalten bằng propan trong công nghiệp, phân tích đặc điểm của nó.
- Giải và phân tích chế độ công nghệ của sơ đồ.

2. Sơ đồ công nghệ loại asphalten bằng propan hai bậc

- Mục đích của quá trình loại asphalten bậc hai
- Đặc điểm thông số công nghệ của tháp loại asphalten bậc II.

1.8. Vai trò của các quá trình trên trong nhà máy lọc dầu

- Các phương án chế biến dầu thô
- Phân loại dầu bôi trơn theo phương pháp điều chế và theo nguyên liệu.
- Phương pháp làm sạch bằng axit sulfuric và nhược điểm của nó.
- Yêu cầu chất lượng và chủng loại dầu nhờn ngày nay, các phương pháp làm sạch mới.
- Sử dụng dung môi chọn lọc trong sản xuất dầu nhờn
- Ứng dụng của quá trình loại asphalten
- Mục đích và bản chất của quá trình tách parafin
- Sử dụng phụ gia để cải tiến tính chất dầu nhờn.
- Chế biến dầu nhờn.
- Ứng dụng các quá trình hydrocracking, tách parafin, loại dầu, làm sạch bằng hydro parafin và xử lý hydro
- Các vấn đề công nghệ sản xuất dầu nhờn.
- Giới thiệu sơ đồ sản xuất dầu nhờn chỉ số nhớt cao và parafin thương phẩm có ứng dụng các quá trình hydrocracking (hình 8.8).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên mô tả được vai trò của các quá trình làm sạch trong công nghệ lọc dầu.
- Học viên nắm được các thành phần không mong muốn chứa trong dầu và sản phẩm.
- Học viên hiểu được đặc điểm của từng phương pháp làm sạch sản phẩm dầu và ứng dụng của chúng trong từng trường hợp cụ thể.
- Phân tích lựa chọn các quá trình làm sạch và dung môi sử dụng.
- Giải thích các sơ đồ công nghệ làm sạch sản phẩm dầu bằng axit, làm sạch bằng NaOH, tách các hợp chất chứa lưu huỳnh, tách hydrocacbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc, tách lưu huỳnh bằng hydro, tách sáp bằng phương pháp làm lạnh và tách asphalten.
- Học viên biết cách kiểm tra chất lượng sản phẩm sau khi làm sạch.
- Có thể thực hiện các thí nghiệm làm trong phòng thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:
- Thành phần các chất không mong muốn.
- Phân biệt vai trò của từng phương pháp làm sạch.
- Các kiến thức cơ bản về công nghệ của các quá trình làm sạch sản phẩm dầu mỏ.
- Biết cách kiểm tra chất lượng các sản phẩm dầu sau khi xử lý.

2. GIỚI THIỆU, THẢO LUẬN CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH SẢN PHẨM DẦU

- Tổ chức thảo luận về vai trò của các quá trình làm sạch sản phẩm dầu khác nhau.
- Hướng dẫn học viên phân biệt các quá trình chế biến dầu và cơ sở để lựa chọn các quá trình làm sạch có sự tham gia của hydro.
- Hướng dẫn học viên tìm và đọc các tài liệu tham khảo về các quá trình nói trên, xúc tác sử dụng và xu hướng phát triển trong thực tế.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Học viên cần nắm được yêu cầu về chất lượng của các loại sản phẩm dầu.
- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố quyết định việc chọn các quá trình làm sạch.

- Các học viên phải hiểu được sơ đồ công nghệ của từng phương pháp làm sạch.
- Cho học viên thảo luận đưa ra nhận xét về đặc điểm của các quá trình, cách lựa chọn dung môi và hóa chất phù hợp.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kết quả đọc và tổng hợp tài liệu về các quá trình làm sạch.
- Kết quả quan sát thí dụ, hình ảnh minh họa.
- Các vấn đề lý thuyết cơ bản
- Cách trình bày, thuyết trình các vấn đề lý thuyết cơ bản và các công nghệ.

3. GIỚI THIỆU, THẢO LUẬN SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CỦA CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH

- Giới thiệu các mô hình công nghệ làm sạch.
- Hướng dẫn học viên biết đặc điểm và nguyên tắc hoạt động các sơ đồ công nghệ.
- Phân tích chế độ công nghệ của sơ đồ công nghệ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về các loại công nghệ làm sạch sản phẩm dầu.
- Học viên phải nắm vững đặc điểm thiết bị, chế độ hoạt động của từng sơ đồ công nghệ.
- Học viên nắm được chế độ công nghệ của từng sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Cho học viên vẽ và thuyết trình các sơ đồ công nghệ.
- Nếu có điều kiện cho học viên vận hành hoạt động của các mô hình sơ đồ công nghệ và thuyết trình.
- Cho học viên so sánh đặc điểm công nghệ, chế độ vận hành của các sơ đồ công nghệ làm sạch sản phẩm dầu.
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm. Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

4. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 1 bài kiểm tra: Mục đích của các quá trình làm sạch sản phẩm dầu.

- 1 tiểu luận về: giới thiệu 1 quá trình làm sạch sản phẩm dầu.
- Bài thảo luận nhóm theo nội dung bài học, báo cáo, trả lời câu hỏi và cho điểm.
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

5. CÁC CÂU HỎI VÀ ĐÁP ÁN

Câu 1. Hãy trình bày quá trình xử lý nguyên liệu bằng dung môi lựa chọn

Đáp án

- Làm sạch lựa chọn để tách các chất không mong muốn gồm hydrocacbon thơm đa vòng, hydrocacbon naphten-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocacbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa. Quá trình làm sạch lựa chọn đặc biệt có ý nghĩa đối với làm sạch dầu nhờn.
- Độ sâu làm sạch phụ thuộc vào độ lựa chọn và khả năng hòa tan của dung môi. 2 nhóm chính dung môi hữu cơ và vô cơ:
- Nhóm I gồm các dung môi ở nhiệt độ thường có thể trộn lẫn với các chất lỏng của nguyên liệu ở mọi tỷ lệ - tetraclo cacbon, etyl eter, cloroform...
- Nhóm II là các hợp chất có moment lưỡng cực cao như phenol, phurphurol, xeton alyphatic, dietylenglicol (dung môi chọn lọc), có khả năng hòa tan khác nhau đối với các chất khác nhau.

Các yếu tố ảnh hưởng đến độ hòa tan của các dung môi: thành phần hóa học và bản chất của dung môi; cấu trúc phân tử của hydrocacbon; các nhóm chức.

Dung môi trong công nghiệp: sử dụng dung môi hữu cơ không phân cực - benzen và toluen và thêm chúng vào anhydrid, phurphurol, phenol, xeton. Trong các sơ đồ làm sạch chọn lọc hiện đại các dung môi được sử dụng chính là phenol, phurphurol và dung môi hỗn hợp - hỗn hợp phenol và phurphurol với propan.

Phurphurol: ứng dụng để làm sạch distilat dầu nhờn và cặn đã loại aspaten; nhiên liệu diesel cất trực tiếp và gasoil của cracking xúc tác

Phenol: ứng dụng cho làm sạch distilat dầu nhờn và deasphantizat.

Vẽ sơ đồ công nghệ làm sạch nguyên liệu dầu bằng dung môi lựa chọn

(hình 8.4) và mô tả hoạt động như trong sách giáo khoa

Câu 2. Trình bày nhiệm vụ và các công nghệ tách sáp

Đáp án

Nhiệm vụ của quá trình tách sáp

- Tạo độ linh động của dầu nhờn ở nhiệt độ thấp và dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc thấp.
- Tách hydrocacbon rắn ra khỏi pha lỏng.

Các phương pháp loại sáp: kết tinh hydrocacbon rắn nhờ làm lạnh; kết tinh hydrocacbon rắn khi làm lạnh dung dịch của nguyên liệu trong dung môi lựa chọn; tạo phức với carbamid; chuyển hóa xúc tác hydrocacbon rắn thành sản phẩm có nhiệt độ đông đặc thấp; hấp phụ phân tách nguyên liệu thành các chất có nhiệt độ đông đặc cao và thấp; tác dụng sinh học.

Loại sáp bằng cách kết tinh có sử dụng dung môi

- Dựa vào độ hòa tan khác nhau của hydrocacbon rắn và lỏng trong một số dung môi ở nhiệt độ thấp.
- Độ hòa tan của hydrocacbon trong dung môi phân cực phụ thuộc vào khả năng phân cực của phân tử của chúng.

Sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp.

- Các giai đoạn trong quá trình loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn.
- Vẽ và trình bày sơ đồ nguyên tắc của quá trình loại sáp lạnh

Loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat

- Dung môi: dung dịch xeton phân tử lượng thấp trong hỗn hợp với benzen và toluen.
- 2 cụm công nghệ của sơ đồ gồm: kết tinh, lọc và thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn tách sáp và sáp.

Loại sáp trong dung dịch propan

- 2 phương án làm lạnh dung dịch nguyên liệu: chất làm lạnh thường được sử dụng trong giai đoạn làm lạnh cuối - amoniac và bay hơi của chính propan ra khỏi dung dịch trong thiết bị đứng hoặc nằm ngang hoạt động luân phiên.
- Ưu điểm của quá trình: đơn giản và kinh tế.

Loại sáp trong dung dịch dicloetan-metylenclorua (Di-Me)

- Dung môi: dicloetan (50 ÷ 70%) và metylen clorua (50 ÷ 30%).

- Loại sáp một bậc thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc -20°C và parafin với hàm lượng dầu nhờn $2 \div 6\%$ (k.l.).
- Hệ lọc hai bậc: thu được parafin có hàm lượng dầu nhờn dưới 2% .
- Ưu điểm: tốc độ lọc huyền phù cao; dung môi không tạo thành hỗn hợp nổ và không phải là chất dễ cháy.
- Nhược điểm: dung môi không bền nhiệt ở $130 \div 140^{\circ}\text{C}$, tạo sản phẩm ăn mòn.

Loại sáp sâu (nhiệt độ thấp)

- Ứng dụng để sản xuất dầu nhờn nhớt thấp, nhiệt độ đông đặc thấp.
- Sử dụng dung dịch xeton-toluen ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc huyền phù ở $-62 \div -64^{\circ}\text{C}$.
- Nguyên liệu: rafinat của phân đoạn dầu nhờn sôi thấp.

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Hãy trình bày mục đích của các quá trình làm sạch sản phẩm dầu

Đáp án.

- Làm sạch bằng axit với mục đích là loại hydrocacbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa, là những chất làm giảm độ bền của nhiên liệu trong quá trình bảo quản, không bền màu và làm xấu một số tính chất ứng dụng khác. (1 điểm)
- Làm sạch bằng NaOH phân đoạn dầu để loại các chất chứa oxi và một số hợp chất chứa lưu huỳnh (hydrosulfur, mercaptan) và trung hòa axit sulfuric và sản phẩm tương tác của nó với hydrocacbon (axit sulfuric, eter của axit sulfuric) còn lại sau khi làm sạch bằng axit sulfuric. (1 điểm)
- Làm sạch distilat nhiên liệu bằng dung dịch kiềm với chất tăng cường. Chế biến dầu lưu huỳnh và dầu lưu huỳnh cao ngày càng tăng nên không thể điều chế được nhiên liệu chất lượng cao mà không có làm sạch đặc biệt các hợp chất lưu huỳnh hoạt động, trong đó có mercaptan. Mercaptan được loại bỏ bằng cách chuyển hóa (oxi hóa xúc tác) thành dạng ít độc hơn như dihydrosulfur. Một trong những phương pháp phổ biến được ứng dụng trong loại mercaptan là quá trình tiến hành với xúc tác hợp chất kelat kim loại. (1,25 điểm)
- Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh có mục đích là tách các hợp chất lưu huỳnh trong phân đoạn nhiên liệu. Một trong những nhiệm vụ trong làm sạch lưu huỳnh trong nhiên liệu là cải thiện mùi của sản phẩm. Trong các quá trình này cần phải hoặc loại mercaptan ra khỏi

nhiên liệu hoặc chuyển hóa nó thành chất có mùi ít khó chịu hơn (như disulfur). Nhiều mercaptan chứa trong xăng có phản ứng yếu và có thể loại ra bằng cách rửa với dung dịch kiềm trong nước. Rửa kiềm là phương pháp đơn giản và có hiệu quả đủ cao để làm sạch các phân đoạn nhiên liệu. Để chuyển hóa mercaptan thành disulfur trong công nghiệp sử dụng quá trình Merox (oxi hóa mercaptan). (1,25 điểm)

- Loại các nhựa-asphalten, hydrocacbon thơm đa vòng với mạch nhánh ngắn, parafin phân tử lượng cao, các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, hợp chất chứa oxi, là những chất làm xấu tính chất ứng dụng của dầu bôi trơn, ra khỏi các sản phẩm này. Dầu bôi trơn được xử lý bằng các phương pháp khác nhau và với độ sâu tách loại khác nhau. (1 điểm)
- Loại bỏ parafin và hydrocacbon vòng với mạch nhánh dài nhằm thu được dầu bôi trơn có nhiệt độ đông đặc thấp. Để thu được dầu bôi trơn có tính chất nhiệt độ thấp tốt cần phải loại parafin rắn và hydrocacbon thơm đa vòng mạch nhánh ngắn (có chỉ số nhớt thấp). Độ sâu làm sạch tối ưu bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu dầu. (1 điểm)
- Xử lý bằng dung môi lựa chọn. Nguyên liệu cho quá trình làm sạch lựa chọn là distilat dầu nhớt và deasphatizat và các phân đoạn nhiên liệu diesel. Sản phẩm làm sạch (rafinat) có trọng lượng riêng, độ nhớt, độ axit và đặc biệt là độ cốc thấp hơn so với nguyên liệu và nhiệt độ đông đặc cao hơn; trong sản phẩm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh và độ nhuộm màu thấp hơn. (1 điểm)
- Tách sáp. Để thu được dầu nhớt có nhiệt độ đông đặc thấp trong công nghệ sản xuất đã sử dụng công đoạn loại sáp (deparafin) với mục đích là loại hydrocacbon rắn. Các hydrocacbon rắn cũng là nguyên liệu để sản xuất parafin, serezin và nhiều sản phẩm có ứng dụng rộng rãi. (1 điểm)
- Tách asphalten. Trong cặn chưng cất dầu bên cạnh hydrocacbon phân tử lượng cao còn chứa hàm lượng lớn chất nhựa-asphalten. Nhiều trong số các hydrocacbon kể trên là thành phần không mong muốn cho dầu nhớt, do đó nhiệm vụ là phải làm sạch các phân đoạn dầu này. Về cơ bản các chất nhựa- asphalten hòa tan hoặc phân tán trong nguyên liệu có thể được loại ra bằng cách xử lý cặn

bằng axit sulfuric, cũng như alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng. Quá trình tách asphalten gudron và phần còn lại bằng alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng được ứng dụng trong sản xuất không chỉ dầu nhờn nhớt cao, mà cả nguyên liệu cho cracking xúc tác và hydrocracking. Dung môi được dùng rộng rãi là propan hóa lỏng, đặc biệt trong sản xuất dầu nhờn, nhưng trong một số nhà máy cũng sử dụng hỗn hợp propan- butan. (1,5 điểm)

Bài 9. CÁC NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHO TỔNG HỢP HÓA DẦU

Mã bài: HD C9

1. GIẢNG VỀ CÁC NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHO TỔNG HỢP HÓA DẦU

1.1. Nguyên liệu parafin

- Đặc điểm phân bố của các parafin trong các phân đoạn dầu.
- Các n-parafin và iso-parafin chứa trong dầu thô.
- Trạng thái pha của các parafin trong điều kiện bình thường.
- Sự khác biệt về tính chất của n-parafin và iso-parafin.

1. Hydrocacbon parafin khí.

- Khí đồng hành và thành phần khí đồng hành.

2. Hydrocacbon parafin lỏng.

- Các hydrocacbon parafin từ C₅ đến C₁₆
- Các hydrocacbon parafin mạch thẳng chứa trong dầu thô.
- Các alcan C₆-C₈
- Các hydrocacbon C₁₁-C₁₆
- Thành phần của parafin trong các phân đoạn dầu, tính chất hóa học của chúng.

3. Hydrocacbon parafin rắn.

- Parafin rắn trong dầu thô.
- Trạng thái tồn tại của parafin trong dầu thô
- Sự phân bố của các parafin nặng trong các phân đoạn dầu.
- Các chất hữu cơ rắn chứa trong dầu thô
- Serezin.

1.2. Nguyên liệu olefin

- Nguồn gốc của olefin tồn tại trong các phân đoạn dầu.
- Tính chất của olefin và ảnh hưởng của olefin đến tính chất của các sản phẩm dầu.
- Các hướng phản ứng phân hủy olefin:
 1. $C_nH_{2n} \rightarrow 2C_mH_{2m}$ (depolymer hóa)
 2. $C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_qH_{2q}$ (phân hủy)
 3. $C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m-2} + C_qH_{2q+2}$ (phân hủy)
 4. $C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_qH_{2q} + C_pH_{2p-2}$ (trùng ngưng phân hủy)
 5. $C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m-2} + H_2$ (trùng ngưng phân hủy)
- Độ bền nhiệt của olefin.
- Cơ chế phân hủy alcen: theo phản ứng chuỗi.

1.3. Nguyên liệu aromat

- Thành phần hydrocacbon aromat trong dầu thô, tính chất của chúng.
- Hàm lượng tổng của hydrocacbon aromat trong dầu.
- Các hydrocacbon aromat hiện diện trong thành phần dầu thô và phân bố của chúng trong các phân đoạn dầu.
- Hydrocacbon aromat của phân đoạn xăng
- Hydrocacbon aromat trong các phân đoạn nặng
- Tính chất lý-hóa của hydrocacbon aromat
- Tính chất hóa học của hydrocacbon aromat (viết các phương trình phản ứng).

1.4. Nguyên liệu naphten

- Đặc điểm của hydrocacbon naphten.
- Các hydrocacbon naphten có trong xăng, kerosen, phân đoạn trên 200°C,
- Naphten đa vòng (C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6})
- Số nguyên tử carbon trong mạch nhánh của hydrocacbon naphten.
- Tính chất lý- hóa và tính chất hóa học của naphten so với nhóm hydrocacbon parafin.
- Các phản ứng với halogen và axit nitric.

1.5. Ứng dụng trong tổng hợp hóa dầu

1. Các sản phẩm từ dầu và khí

- Các sản phẩm hóa dầu sơ cấp.
- Các nhóm sản phẩm từ dầu mỏ:
 1. Nhiên liệu;
 2. Kerosel thấp sáng
 3. Dung môi và phụ gia octan cao
 4. Dầu nhờn
 5. Parafin, serezin, vadelin
 6. Bitum dầu mỏ
 7. Các sản phẩm dầu khác.
- Các sản phẩm thứ cấp.
- Vẽ sơ đồ chế biến dầu và các sản phẩm thu
- Vẽ sơ đồ chế biến khí đồng hành và giới thiệu các hướng ứng dụng cơ bản của khí

2. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon parafin

- Các sản phẩm từ metan

- Khí tổng hợp và các sản phẩm từ khí tổng hợp
- Giới thiệu các sản phẩm từ n-parafin
- Ứng dụng của parafin và serezin.

3. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon olefin.

- Các sản phẩm từ etylen, propylen, butylen và butadien

4. Các sản phẩm từ nguyên liệu hydrocacbon aromat

- Aromat là thành phần mong muốn của xăng
- Hydrocacbon aromat đối với đặc tính nhiệt – nhớt cho dầu bôi trơn.
- Làm dung môi hữu cơ
- Hydrocacbon naphten là thành phần quan trọng của nhiên liệu động cơ và dầu bôi trơn.
- BTX được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm thứ cấp sau:
 - + Từ benzen
 - + Từ toluen
 - + Từ xylen

5. Các sản phẩm cuối cùng

Các loại chất dẻo tổng hợp

- Polyetylen.
- Polypropylen
- Polyvinyclorua (PVC)
- Polystyren

Sợi tổng hợp.

- Sợi polyamid: tính chất và ứng dụng
- Sợi polyeter: tính chất và ứng dụng
- Sợi acrylic : tính chất và ứng dụng
- Sợi polyolefin: tính chất và ứng dụng

Cao su tổng hợp.

- Cao su butadien,
- Cao su đồng trùng hợp butadien và các monomer
- Cao su polyclotopren hay nêopren;
- Cao su trùng hợp giữa isobutylen-isopren
- Ưu điểm của cao su tổng hợp so với cao su tự nhiên.

Phân hóa học. phân đạm.

Các chất hoạt động bề mặt: glixerin, sorbitol, propylen glycol, pentytriol, butanediol, các alcohol béo.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được các tính chất cơ bản của từng loại hydrocacbon lấy từ dầu mỏ.
- Học viên phân biệt được các sản phẩm sơ cấp và thứ cấp tổng hợp từ các hydrocacbon.
- Học viên nắm được sơ đồ tổng hợp các sản phẩm khác nhau từ các hydrocacbon.
- Giảng cho học viên về ứng dụng các nguyên liệu hydrocacbon trong tổng hợp hóa dầu.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Đặc điểm thành phần, tính chất của các hydrocacbon.
- Các sản phẩm được tổng hợp từ các hydrocacbon
- Phân biệt các sản phẩm cuối.

2. GIỚI THIỆU, THẢO LUẬN CÁC NGUYÊN LIỆU TỪ DẦU VÀ SẢN PHẨM HÓA DẦU

- Giới thiệu các mẫu hydrocacbon khí, lỏng, rắn; các hydrocacbon no, không no, naphten, hydrocacbon thơm....
- Giới thiệu một số mẫu sản phẩm và bán sản phẩm tổng hợp từ các nguyên liệu dầu mỏ.
- Giới thiệu tóm tắt các quá trình tổng hợp các sản phẩm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về thành phần, tính chất của các hydrocacbon nguyên liệu.
- Học viên phải nắm vững sơ đồ sản xuất các sản phẩm từ một số nguồn nguyên liệu.
- Các học viên phân loại được các sản phẩm tổng hợp từ nguyên liệu dầu.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Kiểm tra lý thuyết
- Chia thành từng nhóm quan sát, viết thu hoạch và thuyết trình chung

3. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 1 bài kiểm tra: Các nguyên liệu hydrocacbon tách từ dầu mỏ và ứng dụng của chúng.
- 1 tiểu luận về các sản phẩm tổng hợp từ các hydrocacbon
- Bài thảo luận nhóm
- Trả bài lý thuyết hoặc viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ.

Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

Câu hỏi và đáp án

Câu 1. Hãy trình bày các loại nguyên liệu parafin chứa trong dầu thô

Đáp án

- Parafin là một trong những thành phần chính của dầu thô. Sự phân bố của chúng trong các phân đoạn dầu không đồng nhất, chúng tập trung chủ yếu trong phân đoạn khí và xăng - kerosen, trong phân đoạn dầu nhờn hàm lượng của chúng giảm mạnh.
- Hydrocacbon parafin có hai loại n-parafin và iso-parafin. Trong nhóm parafin có các nguyên tố từ phân tử lượng nhỏ như metan đến phân tử lượng lớn có tới 100 nguyên tử cacbon trong phân tử
- Dãy n-parafin có thể rất dài, đôi khi số nguyên tử cacbon trong mạch lên tới 50. Do đó trong dầu mỏ có các hydrocacbon parafin từ CH_4 đến $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ hoặc lớn hơn.
- Trong điều kiện bình thường các parafin từ metan đến butan ($\text{C}_1\text{-C}_4$) ở trạng thái khí, từ C_5 đến C_{16} ở trạng thái lỏng và từ C_{17} trở lên - trạng thái rắn. Parafin có tỷ trọng thấp hơn các nhóm hydrocacbon khác khi có cùng số nguyên tử cacbon trong phân tử.
- Sự khác nhau giữa n-parafin và iso-parafin được thể hiện rõ rệt nhất trong tỷ trọng và điểm sôi và quan trọng nhất là tính chất cháy của hai loại parafin này, dẫn đến tính kích nổ của chúng trong động cơ và tính tự bắt cháy khi bị nén dưới áp suất (liên quan đến trị số xetan). n-Parafin trong nhiên liệu diesel làm việc trong điều kiện nhiệt độ thấp dễ kết tinh vì n-parafin có nhiệt độ đông đặc cao hơn iso-parafin.

Hydrocacbon parafin khí.

- Tất cả các hydrocacbon khí, C_1 - C_4 : metan, etan, propan, butan, isobutan và 2,2-dimetylpropan tham gia trong thành phần của khí thiên nhiên và khí đồng hành.
- Bên cạnh metan còn có etan, propan, butan, hơi pentan và hydrocacbon cao hơn và một số thành phần phi hydrocacbon: khí chua, nitơ và đôi khi cả hydrosulfua.
- Trong thành phần của khí từ mỏ khí - condensat có lượng lớn đồng đẳng của C_{5+} . Các khí này khi thoát ra khỏi mỏ khí sẽ ngưng tụ và chuyển thành dạng condensat. Việc hình thành các mỏ khí - condensat có liên quan tới sự hòa tan của dầu trong khí ở điều kiện áp suất cao trong chiều sâu của mỏ. Tỷ trọng của etan và propan ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tới hạn ở áp suất 750 atm cao hơn tỷ trọng của dầu thô và do đó các hydrocacbon lỏng của dầu có thể hòa tan trong khí nén.
- Thành phần khí đồng hành khác xa với khí khô, trong đó có chứa lượng đáng kể etan, propan, butan và hydrocacbon nặng hơn. Do đó chúng thuộc nhóm khí béo.

Hydrocacbon parafin lỏng.

- Các hydrocacbon từ C_5 đến C_{16} là chất lỏng. Theo nhiệt độ sôi pentan, hexan, heptan, octan, nonan, decan và các đồng phân của chúng trong chưng cất sẽ rơi vào distilat xăng.
- Nhiệt độ sôi của các hydrocacbon mạch nhánh thấp hơn nhiệt độ sôi của các hydrocacbon mạch thẳng tương ứng. Trong dầu có các hydrocacbon mạch thẳng đến C_{18} và đôi khi đến C_{28} .
- Các alcan C_6 - C_8 trong phân đoạn 60 - 75°C và 95 - 122°C ở dạng n-parafin và dạng cấu trúc phân nhánh yếu. Có khoảng một nửa số đồng phân C_5 - C_{10} đã tìm thấy trong dầu.
- Các hydrocacbon C_{11} - C_{16} : undecan, dodecan, tridecan, tetradecan, pentadecan và hexadecan (xetan) khi chưng cất rơi vào phân đoạn kerosen. Các hydrocacbon này hiện diện trong nhiều dầu thô.
- Thành phần của parafin trong dầu thô rất khác nhau. Trong phân đoạn sáng chúng dao động trong khoảng 10 - 70%.

Hydrocacbon parafin rắn.

- Hexadecan $C_{16}H_{34}$ nóng chảy ở 18,1°C. Khi phân tử lượng của hydrocacbon C_nH_{2n+2} cấu trúc thẳng tăng nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tăng dần. Khi phân nhánh, đặc biệt là khi nhánh phụ

chuyển vào trung tâm và khi tăng số nhóm thế và tăng mạch nhánh nhiệt độ nóng chảy của đồng phân giảm so với hydrocacbon mạch thẳng.

- Parafin rắn có mặt trong tất cả các dầu thô, nhưng với khối lượng thường không nhiều (từ vài phần ngàn đến 5%). Trong dầu parafin điển hình hàm lượng của chúng là 7-12%.
- Khi chưng cất mazut các parafin rơi vào các phân đoạn dầu nhờn có thành phần từ C_{17} đến C_{35} . Trong gudron tập trung các hydrocacbon nóng chảy cao C_{36} - C_{53} . Tất cả các hydrocacbon cấu trúc thường đến C_{36} có trong các dầu thô khác nhau.
- Các parafin rắn tách ra từ các phân đoạn dầu nhờn khác nhau có các hydrocacbon C_nH_{2n+2} cấu trúc thường và phân nhánh ít.
- Serezin là hỗn hợp của các hydrocacbon có phân tử lượng cao hơn và nhiệt độ nóng chảy cao hơn, chúng tách ra hoặc từ sản phẩm cặn, hoặc từ nhiên liệu khoáng. Serezin có thành phần và tính chất khác với parafin. Nhiệt độ nóng chảy của parafin sản phẩm là 45 - 54°C, còn của serezin là 65 - 88°C. Parafin dễ dàng kết tinh ở dạng bản mỏng hoặc sợi phẳng; serezin có cấu trúc mịn và khó kết tinh. Nhiệt độ sôi của parafin là đến 550°C, còn của serezin - trên 600°C. Phân tử lượng của parafin thấp hơn 500, còn của serezin là 500 - 700. Về tính chất hóa học serezin ít trơ hơn parafin. Trong thành phần của serezin có các hydrocacbon C_nH_{2n+2} phân nhánh và các isoparafin này trong mạch cacbon có thể ở dạng cycloparafin và radical thơm hoặc hydrocacbon vòng với mạch nhánh dài.

Câu 2. Hãy nêu các nhóm sản phẩm cuối sản xuất từ nguyên liệu dầu mỏ

Có các nhóm sản phẩm cuối cùng của ngành công nghiệp hóa dầu như sau gồm các loại chất dẻo, các loại sợi tổng hợp, các loại cao su nhân tạo và các chất tẩy rửa. Trong các loại chất dẻo có thể kể đến Polyetylen($-CH_2-CH_2-$)_n; Polypropylen ($-CH_2-CH_2-$)_n, Polyvinylclorua (PVC) ($-CH-CH_2-$)_n và Polystyren

Các loại chất dẻo tổng hợp

- Polyetylen được sản xuất từ etylen bằng quá trình trùng hợp. Tùy thuộc vào điều kiện thực hiện phản ứng từ etylen trùng hợp có thể nhận được các polyetylen khác nhau: polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) có tỷ trọng thấp hơn 0,925 và Polyetylen tỷ trọng cao

(HDPE) có tỷ trọng trong khoảng 0,941 - 0,965. Ngoài ra còn có loại polyetylen mới có tỷ trọng thấp, cấu trúc hình mạch thang. Loại polyetylen này có độ chịu nhiệt cao hơn LDPE, chịu mài mòn tốt, cứng, độ bền đứt và độ kéo dãn cao, dễ gia công.

- Các sản phẩm từ polypropylen có tính cách điện tốt, chịu được hóa chất, độ hút nước ít, chịu nhiệt, có tính chống mài mòn cao, ít độc và trong suốt. Nhưng để ngoài trời nóng sẽ bị cứng và giòn. Polypropylen được sử dụng để sản xuất các sản phẩm đúc, làm sợi dệt bao bì, màng mỏng...
- Polyvinylclorua (PVC) là loại chất dẻo được ứng dụng rộng rãi. PVC dễ pha với các phụ gia như chất hóa dẻo, chất ổn định, chất hòa loãng, chất độn, chất màu...PVC bền với một số dung môi, nhưng không chịu được keton, tetrahydrofuran, hỗn hợp axeton-sulfua cacbon hoặc axeton benzen. Độ bền nhiệt hạn chế (sử dụng ở nhiệt độ không quá 80°C). Tính chất điện, cơ tốt. Từ PVC có thể sản xuất một số sản phẩm cứng như ống dẫn nước, ống dẫn, bình đựng hóa chất, vỏ máy... và sản phẩm mềm như ống mềm, tấm lát sàn, áo mưa....
- Polystyren được sản xuất từ monomer styren bằng phản ứng trùng ngưng. Polystyren dễ sử dụng, không độc, trong, màu sáng, nhẹ, ổn định nhiệt và rẻ. Nó có tính cách điện tốt, chịu hóa chất vừa phải, chịu được các hydrocacbon có chứa clo, xăng, axit acetic. Các sản phẩm chế tạo từ polystyren có thể đánh bóng, quét vecni, in, khắc, mạ kim loại. Polystyren được dùng để đúc các chi tiết của ô tô, máy lạnh. Polystyren dạng xốp được sử dụng để chế tạo các vỏ bao bì TV, radio, làm hộp...

Sợi tổng hợp

- Từ các nguyên liệu công nghiệp hóa dầu có thể sản xuất được các loại sợi: polyamid (nylon), polyester, acrylic, polyolefin.
- Sợi polyamid được tạo thành trong phản ứng giữa polyaxit và polyamin. Sợi polyamid có độ bền cơ học cao, nhẹ, xốp, co giãn tốt. Sợi polyamid rất bền với hóa chất (axit mạnh, kiềm mạnh, dung môi, hydrocacbon, rượu, xeton, eter...). Nhưng với bazơ và axit yếu hoặc loãng thì độ bền của nó giảm đi. Nhược điểm của sợi polyamid là độ hút nước kém.

- Sợi polyeter là sản phẩm trùng ngưng giữa 1 polyaxit là axit terephthalic và 1 polyalcohol là etylenglycol. Tính chất của sợi polyamid tương tự polyamid nhưng có độ bền cơ học cao hơn, chịu nhiệt tốt hơn, bền với ánh sáng và ít hút nước hơn. Chúng được ứng dụng trong sản xuất vỏ xe hơi, pha trộn với sợi bông nhằm cải tạo tính hút nước của sợi polyester, đồng thời làm cho sợi có độ bền mài mòn tăng, co dãn tốt, nhẹ, dễ giặt, mau khô, không nhàu...
- Sợi acrylic là sản phẩm trùng ngưng từ monomer acrylonitril, còn được gọi là sợi PAN (polyacrylonitril). Sợi acrylic có ngoại hình rất giống len nên được dùng thay len. Sợi len acrylic có độ bền cao, dai, bền ánh sáng, bền với nhiều hóa chất, dung môi, nước, không nhàu, không bám bụi, chịu nhiệt đến 200°C, mềm mại, dễ nhuộm.
- Sợi polyolefin có độ bền cơ học cao, mài mòn và chịu nhiệt cao. Polypropylen thường được sử dụng làm vải bọc xa lông, đồ gỗ, bọc cáp, làm lõi dệt bao bì.

Cao su tổng hợp

- Cao su từ nguyên liệu hóa dầu gồm các loại: butadien, cao su đồng trùng hợp (copolyme) giữa butadien và các monomer khác như butadien - styren (Buna S hay BSR), butadien - acrylonitril (Buna N, NBR); cao su polyclotopren hay nêopren; cao su trùng hợp giữa isobutylen - isopren (cao su butyl).
- Các cao su này có một số ưu điểm so với cao su tự nhiên: chịu xăng, mỡ, dung môi tốt; chịu nhiệt tốt; làm việc trong các điều kiện khắc nghiệt; chịu được các chất oxy hóa và ozon, chịu tốt các tác nhân ăn mòn; độ thấm khí thấp.
- Cao su butadien - acrylonitril được sử dụng để chế tạo gioăng, ống giảm sóc, mặt đỡ, băng tải, đế giày...Cao su polycloropren có nhiều ưu điểm so với cao su thiên nhiên như chịu hóa chất, chịu nhiệt tốt, ngay ở 80 - 200°C độ bền cơ học vẫn không thay đổi, chịu dầu mỡ, dung môi, chịu ánh sáng, độ thấm khí tốt.
- Cao su butyl chịu dầu, mỡ, alcol, chịu axit, nhiệt độ tốt hơn cao su thiên nhiên, nhưng chịu nhiệt độ thấp hơn cao su thiên nhiên. Nó có độ thấm khí thấp, tính cách điện cao và chịu được lão hóa. Thường được dùng làm vật phẩm dùng trong ngành hóa chất.

Phân hóa học

Phân hóa học sản xuất từ dầu mỏ gồm phân đạm, được điều chế từ

nitor và hydro. Các loại phân đạm đều là những dẫn xuất của amoniac. Phân urê là loại phân đạm được sử dụng rộng rãi nhất.

Các chất hoạt động bề mặt

Các nguyên liệu chế tạo chất hoạt động bề mặt từ dầu mỏ là olefin, hydrocacbon thơm và khí tổng hợp. Từ nguyên liệu hóa dầu có thể sản xuất glixerin, những chất dùng thay glixerin như sorbitol, propylen glycol, pentytriol, butanediol. Các alcohol béo chế tạo từ nguyên liệu gốc là etylen. Nguyên liệu dầu mỏ cũng tham gia trong sản xuất axit béo, amin béo và các chất hoạt động bề mặt hoạt tính cation.

BÀI KIỂM TRA MẪU 15'

Câu hỏi. Hãy trình bày các loại chất dẻo và sợi tổng hợp điều chế từ sản phẩm dầu mỏ?

Đáp án:

Các loại chất dẻo tổng hợp

- Polyetylen được sản xuất từ etylen bằng quá trình trùng hợp. Tùy thuộc vào điều kiện thực hiện phản ứng từ etylen trùng hợp có thể nhận được các polyetylen khác nhau: polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) có tỷ trọng thấp hơn 0,925 và Polyetylen tỷ trọng cao (HDPE) có tỷ trọng trong khoảng 0,941 - 0,965. Ngoài ra còn có loại polyetylen mới có tỷ trọng thấp, cấu trúc hình mạch thang. Loại polyetylen này có độ chịu nhiệt cao hơn LDPE, chịu mài mòn tốt, cứng, độ bền đứt và độ kéo dãn cao, dễ gia công. (1,5 điểm)
- Các sản phẩm từ polypropylen có tính cách điện tốt, chịu được hóa chất, độ hút nước ít, chịu nhiệt, có tính chống mài mòn cao, ít độc và trong suốt. Nhưng để ngoài trời nóng sẽ bị cứng và giòn. Polypropylen được sử dụng để sản xuất các sản phẩm đúc, làm sợi dệt bao bì, màng mỏng... (1 điểm)
- Polyvinylclorua (PVC) là loại chất dẻo được ứng dụng rộng rãi. PVC dễ pha với các phụ gia như chất hóa dẻo, chất ổn định, chất hòa loãng, chất độn, chất màu...PVC bền với một số dung môi, nhưng không chịu được keton, tetrahydrofuran, hỗn hợp axeton-sulfua cacbon hoặc axeton benzen. Độ bền nhiệt hạn chế (sử dụng ở nhiệt độ không quá 80°C). Tính chất điện, cơ tốt. Từ PVC có thể sản xuất một số sản phẩm cứng như ống dẫn nước, ống dẫn, bình đựng hóa

chất, vỏ máy... và sản phẩm mềm như ống mềm, tấm lát sàn, áo mưa.... (1,5 điểm)

- Polystyren được sản xuất từ monomer styren bằng phản ứng trùng ngưng. Polystyren dễ sử dụng, không độc, trong, màu sáng, nhẹ, ổn định nhiệt và rẻ. Nó có tính cách điện tốt, chịu hóa chất vừa phải, chịu được các hydrocacbon có chứa clo, xăng, axit acetic. Các sản phẩm chế tạo từ polystyren có thể đánh bóng, quét vecni, in, khắc, mạ kim loại. Polystyren được dùng để đúc các chi tiết của ô tô, máy lạnh. Polystyren dạng xốp được sử dụng để chế tạo các vỏ bao bì TV, radio, làm hộp... (1,5 điểm)

Sợi tổng hợp

- Từ các nguyên liệu công nghiệp hóa dầu có thể sản xuất được các loại sợi: polyamid (nylon), polyester, acrylic, polyolefin. (0,5 điểm)
- Sợi polyamid được tạo thành trong phản ứng giữa polyaxit và polyamin. Sợi polyamid có độ bền cơ học cao, nhẹ, xốp, co giãn tốt. Sợi polyamid rất bền với hóa chất (axit mạnh, kiềm mạnh, dung môi, hydrocacbon, rượu, xeton, eter...). Nhưng với bazơ và axit yếu hoặc loãng thì độ bền của nó giảm đi. Nhược điểm của sợi polyamid là độ hút nước kém. (1 điểm)
- Sợi polyeter là sản phẩm trùng ngưng giữa 1 polyaxit là axit terephthalic và 1 polyalcohol là etylenglycol. Tính chất của sợi polyamid tương tự polyamid nhưng có độ bền cơ học cao hơn, chịu nhiệt tốt hơn, bền với ánh sáng và ít hút nước hơn. Chúng được ứng dụng trong sản xuất vỏ xe hơi, pha trộn với sợi bông nhằm cải tạo tính hút nước của sợi polyester, đồng thời làm cho sợi có độ bền mài mòn tăng, co dãn tốt, nhẹ, dễ giặt, mau khô, không nhàu... (1 điểm)
- Sợi acrylic là sản phẩm trùng ngưng từ monomer acrylonitril, còn được gọi là sợi PAN (polyacrilonitril). Sợi acrylic có ngoại hình rất giống len nên được dùng thay len. Sợi len acrylic có độ bền cao, dai, bền ánh sáng, bền với nhiều hóa chất, dung môi, nước, không nhàu, không bám bụi, chịu nhiệt đến 200°C, mềm mại, dễ nhuộm. (1 điểm)
- Sợi polyolefin có độ bền cơ học cao, mài mòn và chịu nhiệt cao. Polypropylen thường được sử dụng làm vải bọc xa lông, đồ gỗ, bọc cáp, làm lõi dệt bao bì. (1 điểm)

Bài 10. SỰ TIẾN BỘ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC HÓA DẦU

Mã bài: HD C10

1. GIẢNG VỀ CÁC TIẾN BỘ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC HÓA DẦU

1.1. Sự cần thiết phải cải tiến trong nhà máy lọc hóa dầu

- Vai trò của dầu khí
- Những yêu cầu về chất lượng các sản phẩm dầu hiện nay.
- Tăng nhu cầu sản phẩm sáng và cần giải quyết vấn đề cặn dầu
- Tiến bộ về xúc tác
- Xúc tác làm sạch sản phẩm dầu: các thế hệ xúc tác Merox mới.
- Ứng dụng xúc tác dạng mới trên cơ sở zeolit,
- Vai trò của xúc tác.

1.2. Tiến bộ về xúc tác

- Giới thiệu xúc tác Merox trong làm sạch xăng và diesel, các phản ứng diễn ra khi sử dụng xúc tác này.
- Xúc tác Merox N^o8™ tầng cố định
- Xúc tác mới trên cơ sở zeolit: ứng dụng, thành phần và nhược điểm.
- Xúc tác cracking
- Xúc tác cho quá trình polymer hóa và ảnh hưởng của chúng đến loại sản phẩm được sản xuất.

1.3. Tiến bộ về công nghệ

- Ứng dụng làm sạch bằng hydro để làm sạch các sản phẩm cracking.
- Ba phương án chuyển hóa cặn và loại lưu huỳnh trong các nhà máy chế biến dầu.
- Các công nghệ được lựa chọn để đáp ứng các đặc tính của diesel.
- Loại sáp trong rafinat chưng cất chứa, các công nghệ mới.

Xu hướng phát triển của sơ đồ cracking xúc tác tầng sôi.

- Hoàn thiện sơ đồ công nghệ cracking tầng sôi, cải tiến sơ đồ cracking xúc tác hai bậc.

Các phương pháp loại lưu huỳnh mới.

1.4. Tiến bộ về thiết bị. Kỹ thuật chiết trên tới hạn.

1.5. Ảnh hưởng của sự tiến bộ về công nghệ đến chất lượng của sản phẩm lọc dầu

- Chất lượng mới của naphta và công nghệ đáp ứng.

- Yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu và các hướng giải quyết. Ba vấn đề then chốt trong sản xuất nhiên liệu diesel lưu huỳnh.
- Chất lượng diesel và xúc tác mới

1.6. Chất lượng của sản phẩm dầu ngày nay

- Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng.
- Yêu cầu về tính chất mới của dầu Diesel.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được tại sao phải có những tiến bộ trong chế biến dầu
- Học viên phân biệt vai trò của tiến bộ về xúc tác, công nghệ và thiết bị trong việc nâng cao chất lượng sản phẩm dầu.
- Học viên nắm được xu hướng phát triển của xúc tác, công nghệ và thiết bị trong chế biến dầu.
- Giảng cho học viên về yêu cầu chất lượng đối với sản phẩm dầu ngày nay.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Yêu cầu về chất lượng sản phẩm, hiệu quả của công nghệ và thiết bị trong chế biến dầu.
- Các thành quả đạt được trong cải tiến xúc tác, công nghệ và thiết bị trong chế biến dầu.

2. THẢO LUẬN VỀ CÁC TIẾN BỘ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC HÓA DẦU

- Thảo luận về yêu cầu về chất lượng sản phẩm, hiệu quả của công nghệ và thiết bị trong chế biến dầu.
- Thảo luận về vai trò của tiến bộ về xúc tác, công nghệ và thiết bị trong việc nâng cao chất lượng sản phẩm dầu.
- Thảo luận các thành tựu về xúc tác, công nghệ và thiết bị trong việc nâng cao chất lượng sản phẩm dầu và mức độ đáp ứng yêu cầu thực tế.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững yêu cầu về chất lượng sản phẩm, hiệu quả của công nghệ và thiết bị trong chế biến dầu.
- Học viên phải nắm vững xu hướng phát triển trong cải tiến xúc tác, công nghệ và thiết bị

- Các học viên phân biệt được vai trò của cải tiến xúc tác, công nghệ và thiết bị trong đáp ứng yêu cầu thực tế.

3. ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- 1 bài kiểm tra: Yêu cầu về chất lượng sản phẩm dầu ngày nay.
- 1 tiểu luận về phương hướng cải tiến xúc tác, công nghệ và thiết bị trong chế biến dầu và các thành quả đạt được.
- Bài thảo luận nhóm
- Viết báo cáo theo các chuyên đề nhỏ
- Cần chú ý đến trọng điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

NHỮNG GỢI Ý VỀ TÀI LIỆU PHÁT TAY

- Các bài kiểm tra. (giáo viên tự chuẩn bị)
- Các bài ví dụ: tính phân đoạn đầu.
- Các hướng dẫn sử dụng thiết bị trong phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị).
- Các qui trình thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị).
- Tài liệu giới thiệu về các dạng thiết bị, dụng cụ của các nhà cung cấp khác nhau (giáo viên liên hệ với các nhà cung cấp để có tài liệu, hoặc tra trên mạng internet để cập nhật các tài liệu mới)
- Các bảng nội quy phòng thí nghiệm (giáo viên liên hệ với các phòng thí nghiệm để có mẫu tham khảo).
- Sơ đồ bố trí phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị).
- Sơ đồ thiết kế phòng thí nghiệm: bàn, hệ thống thoát nước, hệ thống điện,... (giáo viên tự chuẩn bị)
- Sơ đồ phòng cháy, chữa cháy cho phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị).

ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI KIỂM TRA

Câu 1. Hãy trình bày nhiệm vụ của các nhà máy lọc và chế biến dầu.

Đáp án. (xem trong bài 1)

Câu 2. Hãy trình bày cách phân loại dầu thô theo tỷ trọng.

Đáp án. (xem đáp án trong bài 2)

Câu 3. Phân loại dầu theo thành phần nhóm

Đáp án. (xem đáp án trong bài 2)

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

Đáp án. (xem đáp án trong bài 2)

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

Đáp án. (xem đáp án trong bài 2)

Câu 5. Hãy trình bày các phương pháp loại muối, nước trong dầu thô.

Đáp án. (xem đáp án trong bài 2)

Câu 6. Hãy trình bày sơ đồ công nghệ chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và các sản phẩm thu.

Đáp án.

- Vẽ sơ đồ công nghệ và trình bày chế độ công nghệ (hình bài 3)
- Diễn giải sơ đồ hình 12:

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

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

- Các sản phẩm thu từ chưng cất khí quyển: xăng; Kerosel; dầu diesel; cặn chưng cất khí quyển (mazut)

Câu 7. Hãy trình bày mục đích và chế độ hoạt động của sơ đồ công nghệ chưng cất chân không dầu thô và thiết bị tạo chân không.

Đáp án. (xem đáp án trong bài 3)

Câu 8. Hãy trình bày hoạt động của cụm chưng cất khí quyển

Đáp án. (xem đáp án trong bài 3)

Câu 9. Hãy trình bày hoạt động của cụm chưng cất chân không

Đáp án. (xem đáp án trong bài 3)

Câu 10. Mục đích của quá trình cracking xúc tác và các loại xúc tác ứng dụng.

Đáp án.

Mục đích của quá trình cracking xúc tác:

- Điều chế xăng với trị số octan không thấp hơn 76 ÷ 78 và nhiên liệu diesel. Cracking xúc tác đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp nhiên liệu máy bay và xăng ô tô. Tuy nhiệt độ của quá trình gần với nhiệt độ của cracking nhiệt, nhưng chất lượng xăng sản phẩm cao hơn nhiều. Tính chống nổ của xăng cracking xúc tác cao hơn xăng cracking nhiệt.
- Thu phân đoạn butan - butylen cao, từ đó có thể sản xuất thành phần octan cao cho xăng là alkylat.
- Cùng với sự phát triển của công nghiệp tổng hợp hóa dầu cracking xúc tác còn cung cấp nguyên liệu hóa học như hydrocacbon thơm, olefin khí, nguyên liệu điều chế cốc.
- Ưu điểm chính của cracking xúc tác so với cracking nhiệt là hiệu suất lớn của sản phẩm giá trị cao: hydrocacbon C₃, C₄ (đặc biệt là iso-butan), hydrocacbon thơm, iso-olefin và iso-parafin.

Các loại xúc tác ứng dụng:

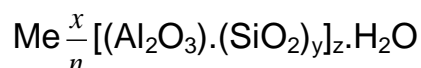
- Xúc tác alumo-silicat vô định hình: Các xúc tác alumo-silicat tổng hợp vô định hình thường có chỉ số hoạt độ trong khoảng 32 ÷ 42, còn xúc tác chứa zeolit tinh thể: 43 ÷ 55.
Đường kính lỗ xốp dao động từ vài angstrom đến vài trăm angstrom.
- Hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào tính chất hóa lý của chúng: cấu trúc, thành phần hóa học... Để tạo thành tâm hoạt động trên bề mặt cần thiết có hydroxit mang tính kiềm và axit trong thành phần của hydrogel; tạo điều kiện để hình thành các phần tử hydroxit riêng rẽ trong quá trình điều chế; có độ phân tán hạt phù hợp.

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

Để tốc độ phản ứng cracking đủ cao, cần giữ cho hàm lượng cốc không quá 1,5 ÷ 1,8%.

- Xúc tác alumo-silicat tinh thể (xúc tác chứa zeolit):

Thành phần hóa học của zeolit như sau:



Trong đó:

Me - tổng số ion kim loại;

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

y- số nguyên tử Si;

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

Tỷ lệ y: x thường là 1 ÷ 5.

Tính chất xúc tác của zeolit do thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể của nó qui định. Zeolit là cấu trúc xốp với các lỗ xốp đồng đều, có diện tích bề mặt riêng lớn (600 ÷ 900 m²/g), cho phép các phân tử với đường kính nhỏ hơn kích thước lỗ xốp đi qua và có độ bền nhiệt cao. Các zeolit hấp phụ lựa chọn hydrocacbon loại này và không hấp phụ hydrocacbon loại khác. Độ lựa chọn hấp phụ phụ thuộc vào kích thước phân tử.

Xúc tác công nghiệp của cracking chứa 3 ÷ 15% zeolit dạng ReX hoặc ReY phân tán trong các mạng lưới khác nhau. Ion kim loại đất hiếm xúc tiến sự đốt cốc: cốc trên xúc tác chứa zeolit bị đốt cháy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đốt cốc trên mạng lưới không có zeolit khoảng 110°C.

So sánh xúc tác alumo-silicat vô định hình và tinh thể:

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

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

- + Trị số octan của xăng tăng khi tăng hàm lượng xúc tác chứa zeolit D-5 (Nga).

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

Sử dụng zeolit cho phép tăng công suất sơ đồ cracking, sử dụng nguyên liệu khó cracking, tăng hiệu suất xăng đồng thời giảm tạo cốc và hiệu suất hydrocacbon nhẹ. Việc ứng dụng các xúc tác mới trong sơ đồ lớp xúc tác động cũng như tầng sôi tiếp tục cải thiện các chỉ số của quá trình cracking xúc tác.

- Xúc tác mangan: xúc tác alumo-silicat chứa mangan có độ xốp cao hơn, dễ hoàn nguyên hơn và xúc tác alumo-silicat chứa phụ gia mangan (khoảng 3%) tăng hiệu suất olefin nhẹ.

Câu 11. Mục đích của quá trình reforming và các công nghệ reforming.

Đáp án.

Mục đích của reforming:

- Tăng chất lượng của phân đoạn xăng và điều chế hydrocacbon thơm, đặc biệt với nguyên liệu dầu lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh cao.
- Điều chế khí nhiên liệu từ hydrocacbon nhẹ làm nguyên liệu sản xuất được nhiều sản phẩm.
- Khí chứa hydro nhận được trong quá trình reforming xúc tác rẻ hơn nhiều so với hydro điều chế trong các quá trình chế biến dầu khác như làm sạch bằng hydro và hydrocracking.

Các công nghệ reforming:

- Hydroreforming: Sơ đồ hydroreforming với xúc tác alumo - molibden lớp tĩn. Quá trình được thiết kế để sản xuất toluen có độ tinh khiết cao.

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

trên sản phẩm) thấp hơn 3%. Giá thành 1 kg sản phẩm trong hydroreforming cao hơn platforming 1,3 ÷ 1,4 lần.

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

- + Tạo cốc trong reforming không cao (1,0 ÷ 2,0% so với nguyên liệu) và nhiệt hoàn nguyên không đủ để thực hiện quá trình;
- + Cụm phản ứng dưới áp suất cao, là 15 ÷ 18 atm.
- Platforming: Ứng dụng xúc tác platin trong công nghiệp reforming với sơ đồ công nghệ platforming từ năm 1949. Ngày nay phần lớn các cụm reforming công suất lớn đều sử dụng xúc tác platin.
- Các quá trình platforming khác nhau phân biệt là loại hoàn nguyên và không hoàn nguyên. Trong trường hợp thứ nhất một trong các lò phản ứng theo chu kỳ sẽ ngưng phản ứng và chuyển sang hoàn nguyên. Thời gian tổng của một hành trình là trên một năm. Đối với quá trình không hoàn nguyên không có lò phản ứng dự trữ và hành trình kết thúc khi hoạt độ của xúc tác giảm rõ rệt.
- Ultraforming: là hệ công nghệ reforming hoàn nguyên theo chu kỳ (thời gian làm việc của xúc tác là dưới 50 ngày). Nguyên liệu cùng với khí tuần hoàn được nung nóng và lần lượt đi qua 5 lò phản ứng làm việc trong chế độ đoạn nhiệt, có gia nhiệt trung gian trong các lò nung. Trong sơ đồ cũng có lò phản ứng chứa, liên kết với hệ trong thời gian tiến hành hoàn nguyên trong bất cứ lò phản ứng nào trong 5 lò phản ứng còn lại.
- Hydroreforming với xúc tác alu-mo-lim-ben lớp tĩnh: sơ đồ công nghệ reforming xúc tác hoạt độ theo chu kỳ. Thời gian của một chu kỳ làm việc phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và tốc độ mất hoạt độ của xúc tác thường là 8 ÷ 16 giờ. Trong hoàn nguyên không chỉ đốt cốc và lưu huỳnh ra khỏi xúc tác, mà còn oxy hóa và khử molibden.

Câu 12. Vai trò của quá trình Hydrocracking và các quá trình HDS, HDN

Đáp án. (xem đáp án trong bài 6)

Câu 13. Mục đích của các quá trình isomer hóa, alkyl hóa, oligomer hóa

Đáp án. (xem đáp án trong bài 7)

Câu 14. Xúc tác cho quá trình alkyl hóa

Đáp án. (xem đáp án trong bài 7)

Câu 15. Hãy trình bày quá trình xử lý nguyên liệu bằng dung môi lựa chọn

Đáp án. (xem đáp án trong bài 8)

Câu 16. Trình bày nhiệm vụ và các công nghệ tách sáp

Đáp án. (xem đáp án trong bài 8)

Câu hỏi. Hãy trình bày mục đích của các quá trình làm sạch sản phẩm dầu

Đáp án. (xem đáp án trong bài 8)

Câu 17. Hãy trình bày các loại nguyên liệu parafin chứa trong dầu thô

Đáp án. (xem đáp án trong bài 8)

Câu 18. Hãy nêu các nhóm sản phẩm cuối sản xuất từ nguyên liệu dầu mỏ

Đáp án. (xem đáp án trong bài 8)

BÀI KIỂM TRA MẪU

Thời gian: 90 phút

Câu 1. Trình bày các phân đoạn sản phẩm của dầu thô (3,5 điểm)

Đáp án.

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

- Phân đoạn nhẹ gồm các hợp chất có nhiệt độ sôi đến 200°C , được gọi là phân đoạn xăng hoặc naphtha. Phân đoạn này gồm các hydrocacbon chứa từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Phân đoạn này được sử dụng chủ yếu để chế tạo xăng động cơ, dung môi nhẹ và nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu. (0,5 điểm)
- Phân đoạn trung bình là phân đoạn có nhiệt độ sôi trong khoảng $200 \div 350^{\circ}\text{C}$, trong phân đoạn này chứa các hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon. Phân đoạn này được sử dụng để sản xuất dầu hỏa, nhiên liệu phản lực (phân đoạn kerosen), nhiên liệu diesel (phân đoạn Gasoil) và nguyên liệu sản xuất xăng thông qua quá trình cracking. (0,5 điểm)
- Phân đoạn nặng có nhiệt độ sôi trên 350°C , bao gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon $20 \div 50$, được sử dụng để điều chế nhiên liệu nặng như dầu FO (Fuel Oil), dầu nhờn, nhựa đường hoặc làm nhiên liệu cho quá trình cracking và hydrocracking. (0,5 điểm)

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

- Phân đoạn xăng có nhiệt độ sôi trong khoảng $35 \div 205^{\circ}\text{C}$: Thành phần phân đoạn của xăng được đặc trưng bởi nhiệt độ cất 10%, 50%, 90% và nhiệt độ sôi cuối. Nhiệt độ cất 10% xác định áp suất hơi bão hòa: nhiệt độ này càng thấp thì áp suất hơi bão hòa càng cao và thất thoát do bay hơi trong vận chuyển và bảo quản càng lớn. (0,15 điểm)

Nhiệt độ cất 50% đặc trưng cho khả năng tạo hỗn hợp trong động cơ nóng, khả năng chuyển từ chế độ làm việc này sang chế độ khác và sự phân phối đồng đều của hỗn hợp trong xilanh. (0,15 điểm)

Sự bay hơi hoàn toàn của xăng trong động cơ được đặc trưng bằng nhiệt độ cất 90% và điểm sôi cuối. Nếu nhiệt độ này càng cao xăng

không kịp bay hơi hoàn toàn trong ống hút của động cơ và đi vào xilanh ở dạng lỏng, do đó làm trôi dầu bôi trơn và làm tăng độ mài mòn động cơ. Ngoài ra nhiên liệu bay hơi không tốt sẽ cháy chậm và không hoàn toàn, làm tăng muội trong buồng đốt động cơ. (0,15 điểm)

- Phân đoạn diesel có nhiệt độ sôi trong khoảng $200 \div 350^{\circ}\text{C}$. Sự cháy hết và đặc tính kinh tế của việc sử dụng nhiên liệu diesel phụ thuộc vào thành phần phân đoạn của nó. (0,15 điểm)

Giới hạn cho phép của điểm sôi nhiên liệu diesel do số vòng quay của động cơ quyết định. Đối với động cơ nhanh đòi hỏi nhiên liệu có phân tử lượng thấp và parafin là thành phần ưu tiên. Các nhiên liệu này là phân đoạn kerosen của dầu giàu parafin. Động cơ chậm làm việc với phân đoạn nặng sôi cao. (0,15 điểm)

- Dầu nhớt có nhiệt độ sôi trong khoảng $350 \div 460^{\circ}\text{C}$. (0,15 điểm)
- Cặn nhựa. (0,1 điểm)

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

- Phân đoạn naphtha nhẹ từ C_5 đến nhiệt độ sôi $T_s = 95^{\circ}\text{C}$ (0,15 điểm).
- Phân đoạn naphtha nặng có nhiệt độ sôi từ 95°C đến 175°C . (0,2 điểm)
- Phân đoạn kerosen có nhiệt độ sôi từ 149°C đến 232°C . (0,15 điểm)
- Phân đoạn Gas Oil có nhiệt độ sôi từ 232°C đến 342°C . (0,15 điểm)
- Cặn chưng cất khí quyển có nhiệt độ sôi từ 342°C trở lên. (0,2 điểm)
- cặn chưng cất chân không có nhiệt độ sôi trên 550°C . (0,15 điểm)

Câu 2. Hãy trình bày sơ đồ công nghệ chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển và các sản phẩm thu (3,0 điểm).

Đáp án.

Vẽ sơ đồ công nghệ (1,5 điểm), ghi chú thích hình đúng (0,25 điểm)

Trình bày chế độ công nghệ (1,25 điểm)

- Trong hình là sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất dầu ở áp suất khí quyển. Dầu thô được bơm vào bộ trao đổi nhiệt 4, trong đó nó được gia nhiệt, sau đó đưa vào lò nung (1) và dầu được nung nóng đến nhiệt độ cần thiết và được dẫn vào khoang bay hơi (vùng cấp) của tháp chưng cất (2). Trong quá trình nung nóng, một phần dầu chuyển sang pha hơi. Dầu ở thể hai pha lỏng - hơi được đưa vào

tháp cất, trong đó do giảm áp một phần hơi nước được tạo thành, pha hơi tách ra khỏi pha lỏng và bay lên trên dọc theo tháp, còn pha lỏng chảy xuống dưới. (0,5 điểm)

- Trong tháp chưng cất có các mâm chưng cất, trên đó có sự tiếp xúc giữa pha hơi bay từ dưới lên và pha lỏng chảy từ trên xuống. Để cất phần lỏng của nguyên liệu ở dưới tháp người ta đưa nhiệt vào mâm cuối cùng. Nhờ đó phần nhẹ của sản phẩm đáy chuyển sang pha hơi và do đó tạo hồi lưu hơi. Hơi hồi lưu này bay lên từ mâm cuối cùng và tiếp xúc với pha lỏng chảy xuống và khiến cho pha lỏng giàu các chất có nhiệt độ sôi cao. (0,5 điểm)
- Các sản phẩm thu từ chưng cất khí quyển: xăng; Kerosel; dầu diesel; cặn chưng cất khí quyển (mazut) (0,25 điểm)

Câu 3. Mục đích của quá trình reforming và các công nghệ reforming (3,5 điểm)

Đáp án

Mục đích của reforming (1 điểm):

- Tăng chất lượng của phân đoạn xăng và điều chế hydrocacbon thơm, đặc biệt với nguyên liệu dầu lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh cao (1/3 điểm).
- Điều chế khí nhiên liệu từ hydrocacbon nhẹ làm nguyên liệu sản xuất được nhiều sản phẩm (1/3 điểm).
- Khí chứa hydro nhận được trong quá trình reforming xúc tác rẻ hơn nhiều so với hydro điều chế trong các quá trình chế biến dầu khác như làm sạch bằng hydro và hydrocracking (1/3 điểm).

Các công nghệ reforming (2,5 điểm):

- Hydroreforming: Sơ đồ hydroreforming với xúc tác alumo - molibden lớp tĩnh. Quá trình được thiết kế để sản xuất toluen có độ tinh khiết cao.

Nhược điểm của quá trình hydroreforming là phải hoàn nguyên xúc tác thường xuyên và hoạt độ xúc tác thấp. Điều này dẫn tới chi phí xúc tác lớn, đầu tư cho lò phản ứng, thiết bị và dịch vụ cho lò hoàn nguyên cao. Chi phí xúc tác trong hydroreforming là $0,44 \div 0,5$ kg/tấn nguyên liệu, trong khi đối với platforming là $0,094$ kg/tấn nguyên liệu. Hiệu suất sản phẩm của hydroreforming thấp hơn platforming $4 \div 14\%$ (so với nguyên liệu), còn hiệu suất hydro (tính trên sản phẩm) thấp hơn 3%. Giá thành 1 kg sản phẩm trong

hydroreforming cao hơn platforming 1,3 ÷ 1,4 lần (0,5 điểm).

Để thực hiện quá trình liên tục hoàn toàn đã ứng dụng sơ đồ hydroreforming với xúc tác tầng sôi (0,2 điểm). Sự khác biệt của sơ đồ này so với sơ đồ cracking cùng loại là:

+ Tạo cốc trong reforming không cao (1,0 ÷ 2,0% so với nguyên liệu) và nhiệt hoàn nguyên không đủ để thực hiện quá trình (0,15 điểm)

+ Cụm phản ứng dưới áp suất cao, là 15 ÷ 18 atm. (0,15 điểm)

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

(0,25 điểm)

Các quá trình platforming khác nhau phân biệt là loại hoàn nguyên và không hoàn nguyên. Trong trường hợp thứ nhất một trong các lò phản ứng theo chu kỳ sẽ ngưng phản ứng và chuyển sang hoàn nguyên. Thời gian tổng của một hành trình là trên một năm. Đối với quá trình không hoàn nguyên không có lò phản ứng dự trữ và hành trình kết thúc khi hoạt độ của xúc tác giảm rõ rệt

(0,25 điểm)

- Ultraforming: Ultraforming là thí dụ về hệ công nghệ reforming hoàn nguyên theo chu kỳ (thời gian làm việc của xúc tác là dưới 50 ngày). Nguyên liệu cùng với khí tuần hoàn được nung nóng và lần lượt đi qua 5 lò phản ứng làm việc trong chế độ đoạn nhiệt, có gia nhiệt trung gian trong các lò nung. Trong sơ đồ cũng có lò phản ứng chứa (1), liên kết với hệ trong thời gian tiến hành hoàn nguyên trong bất cứ lò phản ứng nào trong 5 lò phản ứng còn lại.

(0,5 điểm)

- Hydroreforming với xúc tác alu-mo-molibden lớp tĩnh: sơ đồ công nghệ reforming xúc tác hoạt độ theo chu kỳ. Thời gian của một chu kỳ làm việc phụ thuộc vào điều kiện phản ứng và tốc độ mất hoạt độ của xúc tác thường là 8 ÷ 16 giờ. Trong hoàn nguyên không chỉ đốt cốc và lưu huỳnh ra khỏi xúc tác, mà còn oxy hóa và khử molibden.

(0,5 điểm)

KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔN HỌC

1. Kiểm tra kiến thức từng bài

- Hình thức kiểm tra: kiểm tra miệng hoặc 15' trong thời gian giảng dạy
- Nội dung: theo nội dung bài giảng và các câu hỏi và đáp án đã ghi đối với từng bài.
- Đánh giá: Kiểm tra từng bài có tính chất củng cố kiến thức, đánh giá ý thức học tập và sự tiếp thu của học viên. Kết quả của việc kiểm tra chỉ mang tính chất tham khảo.

2. Kiểm tra giữa kỳ

- Kiểm tra giữa kỳ theo lịch bố trí của nhà trường.
- Nội dung: Giới hạn nội dung kiểm tra trong 3 bài đầu. Nội dung kiểm tra dựa theo các câu hỏi và đáp án ghi trong từng bài và phần câu hỏi chung của 3 bài đầu.
Thời gian thi: 45- 60 phút, số câu hỏi: 2-3 câu.
- Đánh giá: điểm kiểm tra giữa kỳ được đánh giá là 20% điểm của môn học

Trong khi chấm điểm các hoạt động trong môn học, giáo viên cần dành ra một tỷ lệ phần trăm điểm nhất định cho việc đánh giá về hành vi, ứng xử, thao tác, sự tuân thủ nội quy, qui chế trong lớp học và trong phòng thí nghiệm.

Điểm đánh giá

Toàn môn học tổng số điểm là 10, được phân bố như sau:

- Điểm kiểm tra giữa học kỳ (ĐKT): 20%
- Điểm kiểm tra cuối môn (ĐTH): 60%
- Điểm thực hành, kiểm tra (ĐBT): 20%,
gồm các nội dung sau:
 - + Kiểm tra trước lớp về chuẩn bị bài (20%)
 - + Qua các bài thực hành (30%)
 - + Qua bài tiểu luận (30%)
 - + Qua ý thức chấp hành nội quy phòng thí nghiệm (20%)

Điểm chấm sẽ trên thang 10 điểm và nhân với trọng số của từng phần trong mỗi bài

Điểm cuối cùng là điểm trung bình của 3 mục trên.

Cách tính điểm

	Điểm thực hành, thảo luận dựa trên bài kiểm tra cuối bài, tiểu luận) (ĐBT)	Điểm bài kiểm tra giữa kỳ (ĐKT)	Điểm bài thi (ĐTH)
Trọng số	20%	20%	60%

Ví dụ:

Điểm thực hành (ĐBT) = Điểm trung bình kiểm tra 15' x 0,2 + Điểm thực hành x 0,3 + Điểm tiểu luận x 0,3 + Điểm ý thực x 0,2

Điểm tổng kết = ĐBT x 0,20 + ĐKT x 0,20 + ĐTH x 0,60

Cách xếp loại điểm của môn học

Điểm	Xếp loại	Đạt	Không đạt
8- 10	Giỏi	X	
7- cận 8	Khá	X	
5- cận 7	Trung bình	X	
3,5-cận 5	Yếu		X
< 3,5	Kém		X

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nelson W.L. Petroleum Refining Engineering. Edit. 4-th. London- New-Jork- Toronto, Mc. Grow Hill, 1958
2. Gurevich I.L. Công nghệ chế biến dầu và khí. Tập I. Tính chất chung và các phương pháp chế biến sơ cấp dầu và khí. Moscow, Nhà xuất bản “Khimia”, 1972. (Tiếng Nga)
3. E.V. Smidovich. Công nghệ chế biến dầu và khí. Phần 2. -M, Nhà xuất bản “Khimia”, 1968 (Tiếng Nga)
4. Smirnovich E.V., Lukasevich I.P. Thực nghiệm công nghệ chế biến dầu. Moscow, Nhà xuất bản “Khimia”, 1978 (Tiếng Nga)
5. Tanatarov M.A., Condratev A.A., Axmesina M.H., Medvedeva M.I. Thiết kế cụm chế biến sơ cấp dầu. Moscow, Nhà xuất bản “Khimia”, 1975. (Tiếng Nga)
6. Chernozukov N.I. Công nghệ chế biến dầu và khí. Phần 3. Làm sạch và phân tách nguyên liệu dầu, sản xuất sản phẩm dầu thương mại. -M, Nhà xuất bản “Khimia”, 1978 (Tiếng Nga)
7. V.P. Xukhanov. Các quá trình xúc tác trong chế biến dầu. -M, Nhà xuất bản “Khimia”, 1973 (Tiếng Nga)
8. Erikh V.N. Hóa học dầu và khí. Leningrad, Nhà xuất bản “Khimia”, 1966 (Tiếng Nga)
9. Trần Mạnh Trí. Dầu khí và dầu khí Việt Nam. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật. 1996
10. 10) Belianin B.V., Erikh V.N. Phân tích kỹ thuật sản phẩm dầu và khí. Leningrad, Nhà xuất bản “Khimia”, 1975. (Tiếng Nga)
11. 11) Trương Đình Hợi. Cơ sở khoa học đánh giá phân loại dầu thô thuộc trầm tích bể Cửu Long và Nam Côn Sơn nhằm định hướng ứng dụng một cách hợp lý. Luận án tiến sĩ, TP. Hồ Chí Minh, 2003
12. J. Hydrocacbon Asia, september/october 2004, p.8
13. J. Hydrocacbon Asia, March 1997, p.64
14. J. Hydrocacbon Asia, March 1998, p.32
15. J. Hydrocacbon Asia, september 1995, p.64
16. J. Hydrocacbon Asia, october 2000, p.24
17. J. Hydrocacbon Asia, Jan/Feb 1997, p.76

BỘ LAO ĐỘNG - THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TỔNG CỤC DẠY NGHỀ
Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)



Sách hướng dẫn giáo viên

Mô đun: PHÂN TÍCH CÁC SẢN PHẨM LỌC DẦU
Mã số: HD E

Nghề: PHÂN TÍCH DẦU THÔ, KHÍ VÀ CÁC SẢN PHẨM
LỌC DẦU

Trình độ cao



Hà Nội - 2004

Tuyên bố bản quyền :

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình.

Cho nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo .

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan nghênh các thông tin giúp cho chúng tôi sửa chữa, hiệu đính và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp

Tiểu ban Phát triển Chương trình Học liệu

.....

Mã tài liệu :

Mã quốc tế ISBN :

Lời tựa

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Sách hướng dẫn giáo viên là tài liệu hướng dẫn giảng dạy cho từng mô-đun/môn học trong hệ thống mô-đun và môn học đào tạo cho

Nghề ở cấp độ

Các thông tin trong tài liệu có giá trị hướng dẫn giáo viên thiết kế và tổ chức các bài dạy cho mô-đun/môn học một cách hợp lý. Giáo viên vẫn có thể thay đổi hoặc điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và bối cảnh thực tế trong quá trình đào tạo .

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành Sách hướng dẫn giáo viên chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà nội, ngày tháng.... năm....

Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC	4
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN.....	5
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun:.....	5
Mục tiêu của mô đun:	5
Mục tiêu thực hiện của mô đun:	5
Nội dung chính của mô đun:.....	6
Các hình thức dạy – học chính trong mô đun	6
LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT CHO MÔ ĐUN	27
GỢI Ý TỔ CHỨC THỰC HIỆN BÀI DẠY	29
Bài 1. XÁC ĐỊNH CÁC CHỈ TIÊU CỦA SẢN PHẨM NHIÊN LIỆU.....	29
Bài 2. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN CHUNG CÁT PHẦN ĐOẠN.....	45
Bài 3. XÁC ĐỊNH CÁC CHỈ TIÊU CỦA SẢN PHẨM PHI NHIÊN LIỆU.....	49
ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI KIỂM TRA	57
KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔ ĐUN.....	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO	61

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun:

Phân tích các sản phẩm dầu khí là mảng kiến thức và kỹ năng cơ bản cho bất kỳ người lao động nào làm việc liên quan đến lĩnh vực phòng thí nghiệm dầu khí. Nó giúp cho người lao động xác định chính xác các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm dầu khí.

Trong quá trình giảng dạy, người thầy đặc biệt chú ý đến việc tạo dựng và rèn luyện ý thức cũng như thói quen cho học sinh trong việc sử dụng dụng cụ phòng thí nghiệm hóa dầu, giữ an toàn phòng thí nghiệm. Người thầy luôn là tấm gương tiêu biểu cho học sinh, do đó luôn phải cẩn trọng trong từng lời nói cũng như hành động của mình.

Mục tiêu của mô đun:

Học xong mô đun, học viên có khả năng:

- Hiểu được ý nghĩa của các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm dầu khí.
- Phân tích được các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm dầu mỏ.
- Đánh giá được chất lượng của các sản phẩm dầu mỏ.

Mục tiêu thực hiện của mô đun:

- Mô tả lý thuyết về các phương pháp phân tích các sản phẩm dầu khí.
- Xác định thành phần của các sản phẩm dầu khí.
- Xác định các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm nhiên liệu.
- Xác định các chỉ tiêu của các sản phẩm phi nhiên liệu.

Nội dung chính của mô đun:

Danh mục các bài học	Thời lượng (tiết)		Các hoạt động khác
	LT	TH	
Bài 1: Xác định các chỉ tiêu của sản phẩm nhiên liệu.	45	130	
Bài 2: Xác định thành phần chưng cất phân đoạn.	10	20	
Bài 3: Xác định các chỉ tiêu của sản phẩm phi nhiên liệu.	35	90	

Các hình thức dạy – học chính trong mô đun

Bước 1: Thuyết trình và tổ chức cho học sinh thảo luận trên lớp về:

- Tổng quan về dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ.
- Ý nghĩa của các chỉ tiêu và phương pháp xác định các chỉ tiêu chất lượng các sản phẩm dầu mỏ.
- Cách sử dụng, bảo quản các dụng cụ và thiết bị phân tích các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm dầu mỏ.
- Phương pháp lấy mẫu và bảo quản các mẫu phân tích.
- Tổ chức, trang bị và an toàn phòng thí nghiệm.

Nội dung thuyết trình

1. Dầu mỏ

Dầu mỏ là tên gọi tắt của dầu thô, nó là hỗn hợp những hợp chất hữu cơ tự nhiên, chứa chủ yếu hai nguyên tố chính là cacbon (C) và hydro (H). Ngoài ra còn có một lượng nhỏ nitơ (N), oxy (O), lưu huỳnh (S) và các nguyên tố khác (Ni, V, ...).

Dầu mỏ có nhiều loại, từ lỏng đến đặc quánh, màu sắc thay đổi từ vàng nhạt đến đen sẫm, có ánh huỳnh quang. Thường ở thể lỏng nhớt, nhưng cũng có loại dầu ngay ở nhiệt độ thường đã đông đặc. Độ nhớt của dầu mỏ thay đổi trong khoảng rất rộng, từ 5 tới 100 cSt ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$) và có thể hơn nữa.

Tùy theo thành phần Hydrocacbon, chúng được chia ra làm 3 nhóm:

■ Dầu sáp hay dầu parafinic: chứa nhiều sáp (n-parafin), ít hoặc không chứa nhựa đường, thường đông cứng ở nhiệt độ dưới 25⁰C. Dầu thô Việt Nam phần lớn là loại dầu parafinic.

■ Dầu naphthenic hoặc asphaltic: chứa nhiều thành phần naphten, nhựa đường, ít hoặc không có sáp.

■ Dầu hỗn hợp: chứa các loại hydrocacbon từ parafinic, naphtenic đến aromatic (hợp chất thơm) .

Ngoài ra, tùy theo tỷ trọng (ký hiệu d) của dầu, người ta còn chia thành dầu nhẹ ($d < 0,8$) và dầu nặng ($d > 0,8$) hoặc theo hàm lượng lưu huỳnh (S) trong dầu ít hay nhiều, người ta cũng chia thành dầu ngọt ($S < 0,5\%$) và dầu chua ($S > 2,5\%$). Hàm lượng lưu huỳnh càng lớn thì chất lượng dầu càng giảm vì khí lưu huỳnh gây ăn mòn đường ống, thùng chứa, máy móc, thiết bị và nhất là trong quá trình đốt cháy, chúng tạo thành các hợp chất khí độc gây ô nhiễm môi trường.

Qua các quá trình chế biến, dầu thô được chưng cất để phân tách thành từng phân đoạn từ nhẹ đến nặng dựa vào sự khác biệt về nhiệt độ sôi dưới áp suất khí quyển và áp suất chân không (vaccum). Sau khi được chưng cất, dầu thô được chia ra thành những phân đoạn như khí, naphta, kerozen, gasoil nhẹ, gasoil nặng và cặn chưng cất. Những nguyên liệu này được đưa qua các công nghệ chế biến phức tạp và được chuyển biến thành các sản phẩm như: xăng, dầu diesel dùng cho xe hơi, nhiên liệu động cơ phản lực cho máy bay, dầu đốt được dùng trong bếp nấu ăn, dầu đốt nặng để đốt lò sưởi hoặc cho động cơ tàu biển, dầu nhớt, nhựa đường v. v.. và qua các công nghệ hóa dầu sẽ thu được các nguyên liệu dùng trong công nghiệp hóa chất để chế tạo các loại chất dẻo, sợi tổng hợp, thuốc nổ, phân bón, thuốc trừ sâu, dược phẩm, thậm chí cả thực phẩm tổng hợp với hàng nghìn loại sản phẩm khác nhau.

2. Khí đốt

Khí đốt còn gọi là khí thiên nhiên, chứa các hydrocarbon nhẹ như: Mêtan (CH_4), Êtan (C_2H_6), propan (C_3H_8)... và một số khí không phải hydrocacbon như CO_2 , H_2O , N_2 , H_2S ...

Khí tự nhiên được khai thác từ các mỏ khí, nó là các túi khí nằm sâu dưới mặt đất. Khí đồng hành thì tồn tại cùng với dầu thô và được khai thác từ các mỏ dầu đồng thời với quá trình khai thác dầu mỏ. Nếu chúng tồn tại riêng biệt, độc lập thì được gọi là khí không đồng hành. Khi khai thác nếu lượng khí đồng hành ít hoặc không thể chở đi được thì phải đốt bỏ. Khí không đồng

hành chỉ khai thác khí có thị trường tiêu thụ.

Khí đốt được chủ yếu dùng cho mục đích năng lượng như phát điện, đốt lò, nấu ăn và để sản xuất các nguyên liệu hóa chất cũng như các loại dầu tổng hợp thay thế xăng, dầu (với ưu điểm nổi bật là không chứa hoặc chứa ít lưu huỳnh) hoặc dùng khí đốt để sản xuất ammoniac làm nguyên liệu cho công nghiệp sản xuất phân bón.....

Tùy theo thành phần chính của khí mà người ta chia thành các sản phẩm khí như sau:

Metan - CH ₄	LNG	
Etan - C ₂ H ₆		
Propan - C ₃ H ₈		LPG
Butan - C ₄ H ₁₀		
Pentan - C ₅ H ₁₂		

Ngoài ra, người ta còn phân loại khí theo hàm lượng hydrocacbon từ propan trở lên. Khí giàu propan, butan và các hydrocacbon nặng (trên 150 g/m³) được gọi là khí béo (hoặc khí dầu). Từ khí người ta tổng hợp được xăng, khí hóa lỏng (LPG) và các hydrocacbon cho công nghệ tổng hợp hữu cơ.

Còn khí chứa ít hydrocacbon nặng (từ propan trở lại, dưới mức 50 g/m³) gọi là khí khô (hoặc khí gầy), được sử dụng làm nguyên liệu cho công nghiệp và đời sống, làm nguyên liệu cho công nghệ tổng hợp hữu cơ, nguyên liệu cho sản xuất đạm, sản xuất etylen, axetylen, etanol....

Nếu khí đốt chứa các thành phần hydrocacbon có từ 5 nguyên tố trở lên thì khi lên mặt đất, nơi có nhiệt độ, áp suất bình thường, chúng sẽ tồn tại dưới dạng lỏng, do đó được gọi là khí ngưng tụ (condensat hoặc xăng tự nhiên). Còn khi chuyên chở đi xa (nhất là vượt đại dương) trong điều kiện không có đường ống dẫn và để tiện dụng, người ta áp dụng công nghệ hóa lỏng khí và chở bằng các tàu chuyên dụng chịu được áp suất cao và nhiệt độ thấp lạnh hơn âm 160°C. Khi đến thị trường, khí hóa lỏng này được chuyển hóa lại trở thành khí đốt bình thường (dưới điều kiện áp suất và nhiệt độ khí quyển) thông qua hệ thống chuyển hóa rồi lại dẫn tới nơi tiêu thụ bằng hệ thống ống dẫn hay được nạp vào bình và đưa ra thị trường như ta thường gặp chúng

dưới dạng hóa lỏng (LPG) để tiện vận chuyển tới mỗi hộ gia đình.

3. Nguồn gốc của dầu khí

Đầu thế kỷ XX, I.Andrusov (1906-1908) và G.N.Mikhailovsky (1906) đã có những đóng góp đáng kể vào việc xây dựng học thuyết về nguồn gốc hữu cơ của dầu. Sau đó I.M.Gubkin, D.A.Akharghensky, N.D.Zelinsky và V.I.Vernadsky đã tiếp tục phát triển và củng cố học thuyết này.

V.N.Vefnadsky, lần đầu tiên trên thế giới khi xây dựng cơ sở nền tảng sinh địa hóa dầu (1934) đã chỉ rõ rằng, hợp chất carbon tham gia vào cấu tạo kaustobiolite, kể cả dầu là bộ phận không tách rời của hệ thống địa hóa thuộc vòng tuần hoàn carbon trong vỏ trái đất, ở đó vật chất sống của sinh quyển đóng vai trò chính. V.N.Vernadsky đã chứng minh khả năng vật chất sống, kể cả cơ thể đơn bào tích tụ trong thạch quyển những trữ lượng cacbon khổng lồ.

Những dữ kiện nêu trên đã loại bỏ những hoài nghi về tính đúng đắn của những kết luận về nguồn gốc sinh học của dầu và về mối quan hệ nguồn gốc chặt chẽ của quá trình tạo thành dầu với sự phát triển chung của thạch quyển.

Sự tồn tại của một số vấn đề tranh luận là do tính phức tạp về dầu khí. Bản năng dầu khí có tính năng động di chuyển cao khác với kaustobiolite dầy than, dầu khí tạo nên những có tích tụ có giá trị trong công nghiệp ở rất xa nơi chúng được sinh ra. Bởi vậy từ “ mỏ dầu khí ” phải được hiểu như là nơi chúng tích tụ lại.

Khả năng di chuyển lớn của hydrocarbon ở dạng lỏng và dạng khí cùng khả năng thành tạo các tích tụ tại những nơi rất xa nơi chúng sinh ra đã tạo ra những khó khăn đặc biệt khi nghiên cứu về nguồn gốc của chúng. Bởi vậy người ta phải dùng những số liệu thực nghiệm (mô hình hóa các quá trình thành tạo dầu trong điều kiện phòng thí nghiệm) khi nghiên cứu nguồn gốc của chúng. Những nghiên cứu như vậy của các nhà nghiên cứu khác nhau, ở những giai đoạn khác nhau đã tạo nên các quan điểm khác nhau về nguồn gốc của dầu khí, nhưng nhìn chung có 3 nguồn gốc được quan tâm nhiều là từ các vật chất vô cơ, hữu cơ và từ vũ trụ.

Nguồn gốc vô cơ

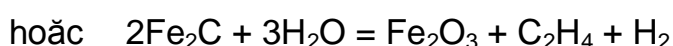
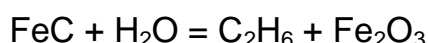
Cho tới nay vẫn tồn tại nguồn gốc vô cơ của dầu khí. Trong nửa sau thế kỷ thứ XIX có một số công trình công bố, trong đó đã đưa ra ý tưởng về nguồn gốc vô cơ của dầu. Chúng ta thử xem xét một cách ngắn gọn những tiền đề

học thuyết vô cơ của dầu và hydrocarbon khí tự nhiên như sau.

Nhà bác học Đức A.Gumbold lần đầu tiên đã đưa ra ý tưởng về nguồn gốc vô cơ của dầu, khi phát hiện hydrocarbon trong các sản phẩm hoạt động núi lửa. Sau đó phát hiện hàng loạt các vết lộ dầu phân bố ở các vùng hoạt động kiến tạo mạch như Địa Trung Hải, Venezuela, Rumania, Iran ...

Năm 1866 bằng thực nghiệm Berthelot đã nhận được acetylen khi cho acid carbon tác dụng với kim loại kiềm trong dòng hơi nước ở nhiệt cao. Sau đó xảy ra quá trình tổng hợp acetylene trong môi trường thủy phân dẫn tới hình thành hydrocarbon dạng dầu và resin gần giống dầu.

Sau đó Mendeleev (1877) đã đưa ra giả thuyết carbid về nguồn gốc dầu. Dựa vào kết quả những nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, Mendeleev đã đi đến kết luận về khả năng tạo thành hydrocarbon dầu mỏ trong điều kiện tự nhiên bằng con đường tác dụng hơi nước nóng lên carbid kim loại nặng. Trong suốt thời gian diễn ra quá trình, theo ông nước đã thâm nhập sâu vào vỏ trái đất theo những khe nứt và đứt gãy và tác dụng với carbid kim loại nặng trước hết là sắt để tạo thành hydrocarbon theo phản ứng:



Những phản ứng này chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn 360°C (thông thường từ 550 – 1600°C). Các hydrocarbon tạo thành theo sơ đồ này hay tương tự sẽ di chuyển vào đá chứa của vỏ trầm tích ở trạng thái khí và sau đó ngưng tụ lại thành mỏ dầu (bẫy dầu) hay tích tụ dầu.

Sau đó Moissan và Garisicov cũng nhận được kết quả tương tự cho các carbid kim loại tác dụng với acid carbonic ở nhiệt độ 200-300°C.

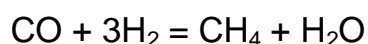
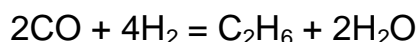
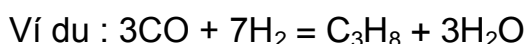
Thuyết carbid về nguồn gốc dầu của Mendeleev được xây dựng tương đối chặt chẽ với quan điểm hoá học bởi vậy suốt thời gian dài có rất nhiều người ủng hộ. Tuy nhiên về phía các nhà địa chất học thuyết này đã gặp phải sự phản đối kịch liệt vì những người tán thành nó không thể chỉ cụ thể con đường, mà theo đó nước có thể xâm nhập sâu vào lòng đất và các sản phẩm phản ứng với carbid kim loại nặng (hydrocarbon dầu mỏ) di chuyển lên những lớp trên để chúng có thể ngưng tụ và tạo thành tích tụ dầu. Trạng thái dẻo của lớp đất đá ở những độ sâu lớn cũng như sự gia tăng áp lực vỉa theo độ sâu đã loại bỏ khả năng nước xâm nhập sâu vào lòng đất. Ngoài ra những chất tương tự dầu thu được trong điều kiện phòng thí nghiệm theo sơ đồ Mendeleev còn có những thành phần khác với dầu mỏ tự nhiên.

Dựa vào các số liệu này và đặc tính phân bố tích tụ dầu khí trong vỏ trái đất, đã dẫn đa số các nhà nghiên cứu đưa tới kết luận rằng không thể tạo ra trữ lượng dầu khổng lồ trong tự nhiên theo sơ đồ của Mendeleev. Vì vậy mà học thuyết này đã bị bác bỏ.

Năm 1901 Sabotien và Sanderen cho thủy phân với acetylene khi có xúc tác là Niken và sắt ở nhiệt độ 300°C và đã nhận được hydrocarbon aromatic. Họ cho rằng ở dưới sâu trong lòng đất tồn tại các carbid kim loại nặng, chúng sẽ tổng hợp các acetylene, nhất là khi được bổ sung hydro khi có dòng hơi nước nóng sẽ cho ra hàng loạt các dạng hydrocarbon khác nhau.

Thời gian gần đây, trên thế giới nhiều tác giả đã khôi phục lại thuyết nguồn gốc tân vô cơ của dầu ở dạng sữa chữa và đổi mới. N.A.Kudriaxevo cho rằng các hydrocarbon đơn giản sẽ được tạo thành ở độ sâu lớn trong các lò macma, nơi có nhiệt độ và áp suất cao. Sau đó nhờ quá trình polyme hóa (có nghĩa là làm giàu hydro) sẽ tạo ra các hydrocarbon dầu mỏ phức tạp hơn. Những hydrocarbon này xâm nhập vào vỏ trầm tích trái đất bằng những con đường giả định và tạo thành mỏ dầu.

Ngoài ra ông I.V Grinberg còn cho rằng trong điều kiện nhiệt độ cao xảy ra sự phá hủy carbonat (nhiệt độ cao hơn 700°C) ở lớp thượng manti, hình thành các mentilen và mentil, sau đó xảy ra sự trùng ngưng các sản phẩm này để tạo thành các ankan cycloan và các aren. Phisher và Tropsh còn dựa vào một số các phản ứng của oxit carbon (CO) với H₂ ở điều kiện nhiệt độ 150-300°C khi có xúc tác của các kim loại Co, Ni, Pb và các nguyên tố của nhóm VIII trong bảng hệ thống tuần hoàn (Alumosilicat, diatomic...) để tổng hợp thành các hydrocarbon.



Từ cấu trúc đơn giản này chúng dần dần tổng hợp thành các mạch phân tử lớn hơn, dài hơn và phức tạp hơn dưới các điều kiện nhiệt độ, xúc tác.

Tóm lại lý thuyết cơ bản của nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ là quá trình tổng hợp hydro và carbon ở điều kiện nhiệt độ cao ở dưới sâu. Lúc đầu là hình thành các hydro carbon đơn giản và có xu hướng di cư từ dưới lên trên. Sau khi nhiệt độ và áp suất giảm, các hydrocarbon đơn giản này sẽ tổng hợp thành các hydrocarbon phức tạp hơn. Trong quá trình này, dầu khí di cư từ dưới lên dọc theo các khe đứt gãy sâu đến các bẫy chứa trong trầm tích. Ở

các trường hợp như vậy thường có sự liên quan đến các khí trơ như He, Ar và phong phú nhất là Uran. Song các loại khí trơ này lại rất ít gặp hoặc chỉ là vết trong thành phần của dầu. Theo các nhà nghiên cứu, trên đường di cư dầu khí lấy thêm các nguyên tố như O, N, S từ trầm tích để tạo thành resin và asphalten...

Nếu hydrocarbon dầu mỏ thực tế được hình thành theo sơ đồ tổng hợp này, thật khó giải thích tính đa dạng của dầu mỏ trong tự nhiên và sự tương ứng (trong đa số các trường hợp) của tuổi hydrocarbon với tuổi của đất đá chứa nó. Đó là chưa nói đến những phản biện khác xuất hiện khi phân tích các giả thuyết nguồn gốc dầu vô cơ.

Những người ủng hộ thuyết nguồn gốc vô cơ đã ấn hành hàng loạt công trình về giả thuyết tổng hợp dầu từ nguồn gốc vô cơ và phê phán thuyết hữu cơ. Những luận điểm chính đã được họ nêu ra trong cuộc hội thảo về nguồn gốc dầu mỏ năm 1958 và 1968 ở Maxcova .

Những cuộc hội thảo nói trên rất đại diện và là mốc xích qua trọng trong cuộc tranh luận về vấn đề nguồn gốc của dầu. Tại hội thảo 1968, gần 800 chuyên gia Nga đại diện cho 120 tổ chức khoa học và sản xuất và các chuyên gia của các nước khác như Hungari, Balan, Tiệp Khắc, Mỹ, Nam Tư, Pháp, Ý ... đã tham dự. Tại các hội thảo này những người ủng hộ thuyết hữu cơ và vô cơ đều có những báo cáo khoa học chứng minh tính đúng đắn của thuyết này hay thuyết khác.

Tuy nhiên, lý thuyết về nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ vẫn chưa giải thích được các vấn đề cơ bản như:

- Không thể định lượng được các carbid kim loại và vị trí của chúng ở độ sâu nào, đồng thời để có lượng dầu khí ở các mỏ dầu thì cần bao nhiêu carbid kim loại.
- Không chứng minh được nguồn hydrogen tham gia vào cấu trúc hydrocarbon. Đa phần hơi nước và kể cả dầu khí không thể tồn tại ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tới hạn là 360°C trong một thời gian dài.
- Không giải thích được vì sao có sự tồn tại các nguyên tố hữu cơ trong phân đoạn nặng của dầu như photpho, nitơ hữu cơ, lưu huỳnh và những hợp chất khác như porfirin, niken và vanadi, phytan và pristan từ diệp lục tố. Vì các hoạt động núi lửa thường có nhiệt độ lớn hơn 900°C trong điều kiện như vậy không thể tồn

tại các hydrocarbon này kể cả hơi nước vì chúng là loại dễ cháy, dễ bay hơi và bị phân huỷ do nhiệt. Hơn nữa thực nghiệm trong phòng thí nghiệm và trong thực tế cho thấy ở điều kiện nhiệt từ 185-250°C đã xảy ra quá trình phân huỷ hydrocarbon cao phân tử cho ra CH₄ và các hydrocarbon nhẹ khác.

- Các sản phẩm dạng dầu có nguồn gốc vô cơ không phân cực trong trường cộng hưởng từ, không có quang học.
- Không chứng minh được nguồn gốc vật liệu vô cơ đủ để sinh ra các mỏ dầu lớn và cực lớn.
- Không chứng minh được nguồn gốc dầu ở các bể dầu dạng thấu kính, vát nhọn nằm kẹp giữa các lớp sét dày không có liên quan gì tới các đứt gãy sâu ...

Nguồn gốc hữu cơ

Lần đầu tiên, ý tưởng về nguồn gốc dầu hữu cơ được M.V.Lomonosov đưa ra năm 1763. Theo quan niệm của ông, dầu được tạo thành do than đá thăng hoa dưới sự ảnh hưởng của sức nóng ngầm. Sau đó cho đến thế kỷ XX nhiều nhà khoa học đã đưa ra những giả thuyết về nguồn gốc dầu hữu cơ khác nhau. Các nhà bác học cho rằng dầu được tạo thành từ các tàn tích thực vật và động vật.

Vào 1863 Lauriat đã thu được hydrocarbon bằng cách chưng cất mỡ động vật trong dòng hơi nước nóng. Năm 1888 Engler và Hoepfer đã thu được aromatic hydrocarbon dạng khí và lỏng khi chưng cất mỡ cá voi và dầu thực vật trong lò có áp suất từ 20-25atm, nhiệt độ từ 360 - 420°C. Engler (1888) và Kalisky (1916) cũng đã thu được 24,4% hydrocarbon no và 14,6% hydrocarbon khí và cả asphaltene khi chưng cất rong biển. Zulor, Yoppe, Seilier, Fisher cũng thu được CH₄ từ cellulose.

Nhiều nhà khoa học còn nghiên cứu phát hiện được rằng vật liệu hữu cơ khi phân huỷ ở các cấp nhiệt độ khác nhau cho sinh ra tất cả các dạng hydrocarbon dãy dầu và luôn có các nguyên tố hữu cơ khác gắn với những cấu trúc phân tử hydro carbon nặng, đặc biệt là liên kết với các hydrocarbon cao phân tử aromatic và naphthenic như N, S, O ... các loại này sinh ra do phân huỷ các clorofil của thực vật và các hợp chất hữu cơ của động vật.

Năm 1915 Powel đã phát hiện ra pristan và phytan trong dầu, bitume và kerozen và đã chứng minh rằng các đồng phân này thuộc nhóm isoprenoid, chúng được tạo thành từ mạch nhánh của clorofil thực vật và hemoglobin động

vật. Mạch nhánh này bị đứt vỡ, nếu trong môi trường khử thì tạo thành phytan, còn trong môi trường oxi hóa thì tạo thành acid fiten và sau đó bị carbon hoá khi có xúc tác và nhiệt độ sẽ cho ra pristan.

Theo Vernadsky, sự khác biệt của hydrocarbon không chỉ do những điều kiện phân huỷ mà còn do thành phần của nguyên liệu ban đầu hình thành nên dầu mỏ. Vernadsky cho rằng thật là sai lầm khi nghiên cứu nguồn gốc dầu mà chỉ xét nó là hydrocarbon, bởi ngoài hydrocarbon dầu còn có chứa các hợp chất chứa O, S, N và các nguyên tố khác có liên quan tới bản thân dầu mỏ. Trong dầu tự nhiên có chứa các hợp chất chứa oxi có khả năng phân cực nên ông đã khẳng định tính chất quang học của dầu đem lại một luận chứng mới và khẳng định rằng nguồn gốc vô cơ không có được. Luận chứng này rõ ràng không phản bác được và đã chỉ rõ nguồn gốc hữu cơ của dầu.

Vật chất hữu cơ là thành phần có mặt trong hầu hết các trầm tích cổ và hiện đại (đặc biệt là nguồn gốc trầm tích thuỷ sinh). Sự sống xuất hiện cách đây khoảng 3-3,5 tỷ năm. Từ đó đến nay suốt một quá trình biến đổi địa chất dài các vật chất hữu cơ khác nhau từ xác động thực vật bị lún chìm sâu xuống lòng đất và hình thành nên các lớp trầm tích hữu cơ là các hydrocarbon dầu.

Theo quan niệm hiện đại những nhân tố chính thúc đẩy sự xuất hiện và phát triển quá trình biến đổi vật chất hữu cơ thành hydrocarbon dầu là hoạt động của vi khuẩn, chất xúc tác, nhiệt độ, áp suất, độ phóng xạ của đất đá chứa vật chất hữu cơ.

Hoạt động của vi khuẩn biểu hiện mạnh mẽ ở giai đoạn đầu tích tụ và biến đổi vật chất hữu cơ phân tán trong trầm tích. Các nghiên cứu của Rainfiel và Tompson đã xác định rằng vi sinh vật đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân rã chất hữu cơ ở giai đoạn đầu biến đổi của chúng trong điều kiện yếm khí và hiếu khí.

Các nghiên cứu của các nhà khoa học như Zelinsky.... đã chứng tỏ rằng. Khi tạo hydrocarbon từ vật chất hữu cơ có tính xúc tác của một vài khoáng chất trong đó aluminosilicat đóng vai trò quan trọng.

Như vậy, nếu nguồn gốc vô cơ là đi từ quá trình tổng hợp C và H thành các hydrocarbon đơn giản ở dưới sâu, sau đó ở một điều kiện nhiệt độ, xúc tác thích hợp thì các phân tử hydrocarbon đơn giản này sẽ phản ứng với nhau tạo thành các phân tử hydrocarbon mạch dài hơn, có phân tử lượng lớn hơn và phức tạp hơn khi di chuyển lên trên. Trong khi đó quan điểm về nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ thì ngược lại, có nghĩa là các phân tử hydrocarbon có

mạch dài, phân tử lượng lớn và có cấu trúc phức tạp chúng bị phân huỷ thành các phân tử hydrocarbon đơn giản hơn và cuối cùng là metan (CH_4).

Nguồn gốc vũ trụ

Vào thế kỷ trước đã có nhà khoa học chứng minh rằng sự hình thành dầu mỏ ngoài nguồn gốc hữu cơ và vô cơ, còn có nguồn gốc khác đó là nguồn gốc từ vũ trụ do Phret Hoiler đưa ra.

Thuyết này đã nêu lên rằng dầu mỏ đã được hình thành trước khi có các hành tinh và dầu mỏ là chất kết dính vũ trụ. Năm 1946 Hoiler đã đưa ra thuyết “Một số ngôi sao có lẽ còn mạnh hơn quả bom khinh khí cầu vì nó là bom bằng các chất như heli chẳng hạn”. Các ngôi sao như thế cứ đốt dần dần các vật cấu tạo của mình và đến một thời điểm nào đó nó sẽ nổ tung ra và khói bụi tung tóe khắp vũ trụ, bụi này sau đó tích tụ lại và tạo ra thế hệ ngôi sao thứ hai.

Những đám mây bụi tụ quay quanh mình và tụ lại thành các mảnh nhỏ hơn đó là hành tinh, trong số hành tinh này có trái đất. Những đám bụi này có diện tích rất rộng và có cấu trúc tinh thể, đó là các yếu tố xúc tác thúc đẩy các phản ứng hoá học trong sự hình thành dầu mỏ.

Mật độ đám mây không đủ chặn ánh sáng mặt trời vì thế tia nắng kể cả tia cực tím va đập vào các hạt bụi (trừ khi một bầu khí quyển khá dày có oxy như quả đất thì tia cực tím không xuyên qua được nữa), đó là các điều kiện lý tưởng sinh ra dầu mỏ. Dưới tác động của tia cực tím C và H trên mặt các hạt bụi vũ trụ tích tụ thành hydrocarbua, đây là thành phần dẫn đến sự hình thành dầu mỏ. Có thể cách đây 4 tỷ rưỡi năm lúc quả đất đang hình thành thì dầu mỏ đã có tác dụng kết dính như xi măng vũ trụ.

Qua quan sát của người Nga và người Mỹ về bầu khí quyển trong sao kim chứng minh rằng các đám mây bao quanh hành tinh của chúng ta là những chất dầu mỏ trong tương lai. Sao kim nhỏ và gần mặt trời hơn quả đất chưa có khí quyển oxy nên dầu mỏ chưa bị lún chìm hết mà chúng còn trôi bập bềnh trên sao kim. Tuy nhiên không thể nghĩ đến việc khai thác dầu mỏ trên ngôi sao này vì chi phí quá lớn.

Cách đây 5 tỷ năm hành tinh ta là một đám mây bụi được bọc bởi hydrocarbua ở thể hơi như là Metan (CH_4) và bụi theo các nhà hoá học thì hiện tượng hấp phụ đã giữ hơi hydrocarbua quanh bụi vũ trụ. Ánh nắng mặt trời (tia cực tím) làm hydrocarbua ngưng tụ thành dầu mỏ.

Hơn nửa thế kỷ qua, một bộ phận các nhà khoa học Liên Bang Xô Viết

cũ vẫn tiếp tục duy trì quan điểm nguồn gốc vô cơ của dầu khí, tức là dầu khí không nhất thiết chỉ được sinh ra từ vật liệu hữu cơ, mà trong những điều kiện lý hoá thuận lợi, các nguyên tố tự nhiên C và H có sẵn trong vũ trụ kết hợp với nhau tạo thành các hydrocarbon nhẹ và thông qua các quá trình hóa học trở thành các hydrocarbon nặng hơn. Quan điểm này được các nhà địa chất dầu khí dùng để giải thích các nguồn gốc mỏ dầu khí tìm thấy trong vùng có núi lửa trong đá biến chất và trong móng kết tinh. Các con đường dẫn tới hình thành các hydrocarbon không sinh học (Abiogenic) đã được trình bày trong bài viết nổi tiếng của B.S.Lollar và các cộng sự đăng trên tạp chí Nature ngày 4 tháng 4 năm 2004.

Trong tháng 6/2004 đã có một cuộc hội thảo địa chất dầu khí Mỹ AAPG, tại đó các nhà khoa học dầu khí hàng đầu toàn thế giới lại thảo luận các vấn đề về nguồn gốc dầu mỏ. Trong lúc chuẩn bị cho hội thảo này, một tin rất đặc biệt làm nhiều người quan tâm, đó là chuyến khảo sát Cassini của Nasa (Trạm nghiên cứu Cassini là một trong các trạm mới nhất của NaSa, đây là một con tàu vũ trụ lớn và nặng 6,5 tấn) mà một trong các mục tiêu chủ yếu là kiểm tra tại chỗ xem có tồn tại hydrocarbon trên mặt trăng Titan của Sao thổ hay không.

Qua quan sát phân tích quang phổ nhận được tại trái đất, người ta xác nhận tồn tại trên titan những đám mây mờ rất dày, chứa các phân tử CH_4 xen kẽ với các vùng sáng hoặc tối đen vừa mới được khám phá. Đó có phải là những lục địa và đại dương hay không thì hiện nay vẫn chưa rõ. Tuy nhiên các kính viễn vọng vô tuyến mới đây đã xuyên được vào khí quyển của Titan. Số liệu thu được khẳng định trên Titan có những đại dương hydrocarbon, các nghiên cứu trên mô hình cũng đưa ra cùng kết luận tương tự. Các nhà thiên văn học cho rằng khí quyển của Titan cũng giống với khí quyển của trái đất trong giai đoạn đầu mới hình thành. Nếu số liệu trực tiếp từ Cassini xác nhận sự tồn tại của hydrocarbon trên Titan thì điều này có ý nghĩa là trường phái vô cơ trong khoa học dầu khí có thêm một bằng chứng để khẳng định tính đúng đắn, khoa học của nó. Điều này không phản bác thuyết hữu cơ mà chỉ chứng minh rằng nguồn gốc dầu khí là đa dạng, lượng hydrocarbon có mặt trong một nơi nào đó trong quả đất nhiều hay ít tùy thuộc vào nhiều điều kiện khác nhau.

Các nhà khoa học trên thế giới đang chờ đợi kết quả từ đề án nghiên cứu vũ trụ kỳ vĩ vào những năm tới.

4. Các sản phẩm từ dầu mỏ

Dầu mỏ có thể được sử dụng trực tiếp nhưng không kinh tế và không hiệu dụng. Chính vì thế mà người ta đã phân chia nó thành nhiều phân đoạn nhỏ. Quá trình phân chia này dựa vào phương pháp chưng cất để thu được các phân đoạn có khoảng nhiệt độ sôi khác nhau. Các phân đoạn tiêu biểu bao gồm:

Phân đoạn xăng: Nhiệt độ sôi nhỏ hơn 180°C , bao gồm các hydrocacbon từ $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$, C_{11} .

Phân đoạn kerozen: Nhiệt độ sôi từ 180°C đến 250°C , bao gồm các hydrocacbon từ $\text{C}_{11} - \text{C}_{15}$, C_{16} .

Phân đoạn gasoil nhẹ: Nhiệt độ sôi từ 250°C đến 350°C , chứa các hydrocacbon từ $\text{C}_{16} - \text{C}_{20}$, C_{21} .

Phân đoạn gasoil nặng: Nhiệt độ sôi từ 350°C đến 500°C , bao gồm các hydrocacbon từ $\text{C}_{21} - \text{C}_{25}$, thậm chí có khi lên đến C_{40} .

Phân đoạn cặn gudron: Với nhiệt độ sôi trên 500°C , gồm các thành phần có số nguyên tử cacbon từ C_{41} trở lên, có khi lên đến C_{80} và được xem như là giới hạn cuối cùng.

Khi đã thu được các phân đoạn này thì chúng cần phải qua vài quá trình chế biến để sản phẩm cuối cùng đạt được các đặc tính kỹ thuật quy định và phù hợp với các ứng dụng thực tế. Một số sản phẩm tiêu biểu của dầu mỏ như:

Khí đốt (Fuel Gas)

Làm nhiên liệu cho tuabin khí và lò hơi chạy tuabin hơi nước dùng trong sản xuất điện, làm nhiên liệu cho các lò công nghiệp nhiệt độ cao như lò nấu thủy tinh, nung clinker, gốm sứ, gạch ngói, lò luyện gang thép...

Trong lĩnh vực đời sống, nhiên liệu khí phục vụ tiện lợi cho các mặt sinh hoạt như nấu ăn, sưởi ấm và thắp sáng...

Ngoài ra, khí đốt còn làm nhiên liệu cho động cơ, đây là một xu thế phát triển trong tương lai, làm giảm sự ô nhiễm môi trường vì khí thải của động cơ sẽ sạch hơn.

Xăng (Gasoline)

Là nhiên liệu dùng cho các động cơ xăng như ô tô, xe máy,... và được gọi chung là xăng động cơ.

Xăng không phải đơn thuần là một chất mà là hỗn hợp giữa các hydrocacbon được lấy từ phân đoạn xăng kết hợp với các chất phụ gia, nhằm

tạo ra nguồn nhiên liệu đảm bảo các yêu cầu hoạt động của động cơ trong những điều kiện vận hành thực tế và cả trong các điều kiện tồn chứa, vận chuyển khác nhau.

Loại nhiên liệu này chiếm một tỷ lệ khá lớn so với các sản phẩm khác đi từ dầu mỏ, đồng thời là loại nhiên liệu khó chế biến nhất.

Nhiên liệu phản lực (Jet Fuel)

Được dùng cho động cơ máy bay phản lực. Nó là một hỗn hợp giữa các hydrocacbon lấy chủ yếu từ phân đoạn Kerozen cùng với một số phụ gia. Do điều kiện hoạt động của máy bay phản lực rất khắc nghiệt nên nguồn nhiên liệu dành cho nó phải thỏa mãn rất nhiều chỉ tiêu kỹ thuật.

Dầu Diezen (D.O)

Nhiên liệu diezen là một loại nhiên liệu lỏng, nặng hơn xăng và dầu hỏa. Chúng được sử dụng chủ yếu cho các động cơ diezen, và một phần được sử dụng cho các tuabin khí.

Loại nhiên liệu này được sử dụng rất nhiều ở các nước đang phát triển, trong đó có nước ta bởi vì việc sản xuất chúng không phức tạp bằng xăng, giá thành lại thấp, hiệu suất biến nhiệt thành công của động cơ diezen lớn hơn động cơ xăng rất nhiều.

Nhiên liệu này được lấy từ phân đoạn gasoil và sản phẩm được lấy trực tiếp từ quá trình chưng cất dầu mỏ bởi vì nó đã có được những tính chất lý hóa phù hợp với động cơ diezen mà không cần phải qua một quá trình chế biến hóa học nào cả.

Dầu đốt công nghiệp (F.O)

Còn gọi là nhiên liệu đốt lò (FO) hay Mazut, dùng làm nhiên liệu cho các nồi hơi cố định ở nhà máy điện, các nhà máy nung gốm sứ, gạch ngói, nấu thủy tinh...

Dầu bôi trơn - mỡ bôi trơn

Khi các chi tiết máy hoạt động, một số chi tiết máy trượt lên nhau gây ra tiếng ồn rất lớn và tốc độ mài mòn rất cao do sinh ra lực ma sát. Để giảm thiểu vấn đề này, người ta phải bôi trơn cho các chi tiết máy này, nó được thực hiện bởi dầu bôi trơn và dầu mỡ bôi trơn này được ví như là “dòng máu nóng của các chi tiết máy”. Dầu bôi trơn cũng là một hỗn hợp giữa các hydrocacbon từ các phân đoạn nặng và các chất phụ gia.

Nhựa đường (Bitume)

Bitum hay còn gọi là Nhựa đường là loại sản phẩm nặng nhất thu được từ dầu mỏ, được dùng chủ yếu trong xây dựng các công trình giao thông, đường xá cầu cống. Một lượng nhỏ bitum còn được sử dụng làm vật liệu tấm lợp, vật liệu chống thấm, chống rò rỉ ở các công trình xây dựng dân dụng, công nghiệp và các hệ thống tưới tiêu trong nông lâm ngư nghiệp ...

Từ loại bitum gốc thu được từ dầu mỏ người ta đã chế biến ra các loại bitum có các đặc tính khác nhau để phục vụ cho nhiều mục đích khác.

Các sản phẩm hóa học

Từ nguyên liệu dầu khí có thể chế biến ra các sản phẩm phục vụ cho mục đích sản xuất, đời sống con người gọi là sản phẩm hóa học... Thực tế có hơn 90% sản phẩm hữu cơ hiện nay có nguồn gốc từ hóa dầu. Nguồn nguyên liệu để sản xuất các chế phẩm hóa dầu bắt nguồn từ các hợp phần của dầu khí. Các sản phẩm hóa học có thể chia thành nhiều nhóm mang tính năng sử dụng khác nhau.

Nhóm các hóa chất cơ sở: Đây là nhóm hóa chất thu được từ các dây chuyền công nghệ chế biến khí. Chúng có ý nghĩa rất quan trọng vì chúng là ngành công nghiệp tổng hợp hóa dầu đã chế biến thành những sản phẩm cuối cùng rất phong phú và đa dạng, đóng góp lớn vào sự phát triển kinh tế quốc dân của nhiều quốc gia phát triển trên thế giới, đồng thời thúc đẩy sự phát triển của sự tiến bộ khoa học kỹ thuật nói riêng và nền văn minh nhân loại nói chung.

Nhóm các hóa chất cơ sở lại được phân chia thành nhiều nhóm khác nhau chủ yếu là các nhóm các olefin (etylen, propylen, butylen, butadien) nhóm các hydrocacbon thơm (benzen, toluen, xylen) nhóm các hydrocacbon olefin nặng, nhóm acetylen, nhóm khí tổng hợp (hỗn hợp CO_2 và H_2 theo những tỉ lệ khác nhau thu được từ nguồn dầu khí) nhóm parafin lỏng, parafin rắn và xerizin...

Nhóm các sản phẩm cuối: Những sản phẩm cuối cùng của ngành công nghiệp hóa dầu là các loại chất dẻo, chất hoạt động bề mặt. Các sản phẩm cuối cùng của ngành chế biến hóa dầu có mặt trong hầu hết các ngành sản xuất của nền kinh tế quốc dân và phục vụ mọi mặt đời sống con người.

5. Các phương pháp lấy mẫu

Lấy mẫu là một công việc rất quan trọng vì nó sẽ ảnh hưởng rất nhiều

đến công tác kiểm nghiệm. Nếu lấy mẫu không đúng phương pháp thì về chuyên môn nó không đáp ứng được độ chính xác, về kinh tế nó sẽ ảnh hưởng đến giá thành nhiên liệu. Do đó không được lơ là và coi thường công việc lấy mẫu.

Các loại mẫu thường gặp như:

Mẫu sản phẩm đồng nhất

Là mẫu sản phẩm trong đó trộn đều các mẫu cá biệt lấy tại đỉnh, trên, giữa, dưới và cửa ra của bể chứa và phù hợp với độ chính xác của phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm. Tương tự như vậy, trong vận chuyển bằng đường ống nó là mẫu trộn đều của các mẫu lấy với các mức 10, 20, 50 và 80% của toàn bộ thể tích và phù hợp với độ chính xác của thử nghiệm trong phòng thí nghiệm.

Mẫu chạy đều (thả dây)

Mẫu thu được bằng cách thả một chai lấy mẫu không đóng nút từ đỉnh xuống đến mực đáy (chỗ nối van ra hoặc đường rẽ) rồi kéo lên với tốc độ đều sao cho chất lỏng vào được trong bình đầy tới mức 3/4 bình sau khi được kéo ra khỏi dầu. Mẫu thả như thế không nhất thiết là mẫu đại diện vì thể tích của bể chứa có thể không tỷ lệ với chiều sâu và người lấy mẫu không có khả năng kéo bình lên với tốc độ đều cần thiết để lấy mẫu theo tỉ lệ. Tốc độ chảy của chất lỏng vào bình tỷ lệ với căn bậc hai của chiều sâu nhúng chìm.

Mẫu cục bộ

Mẫu được lấy tại vị trí riêng biệt trong bể chứa hay ống dẫn tại một thời điểm đặc biệt trong quá trình bơm dầu. Tùy theo vị trí lấy mẫu, có các loại mẫu cục bộ sau:

Mẫu đỉnh: Mẫu cục bộ được lấy tại điểm dưới mặt thoáng chất lỏng 6 inch(152mm). Vị trí lấy mẫu tại cửa ra của bể chỉ áp dụng với các bể chứa có cửa ra ở cạnh, không áp dụng với các bể có cửa ra ở trần bể.

Mẫu trên: Là mẫu cục bộ lấy tại điểm giữa của 1/3 cột chất lỏng phía trên trong bể.

Mẫu giữa: Là mẫu cục bộ lấy tại điểm giữa của chất lỏng chứa trong bể (điểm nằm ở trung điểm các điểm lấy mẫu trên và lấy mẫu dưới).

Mẫu dưới: Là mẫu cục bộ lấy tại điểm giữa của 1/3 cột chất lỏng phía dưới trong bể.

Mẫu dưới cửa ra (clearance): Là mẫu cục bộ được lấy ở vị trí cách mép

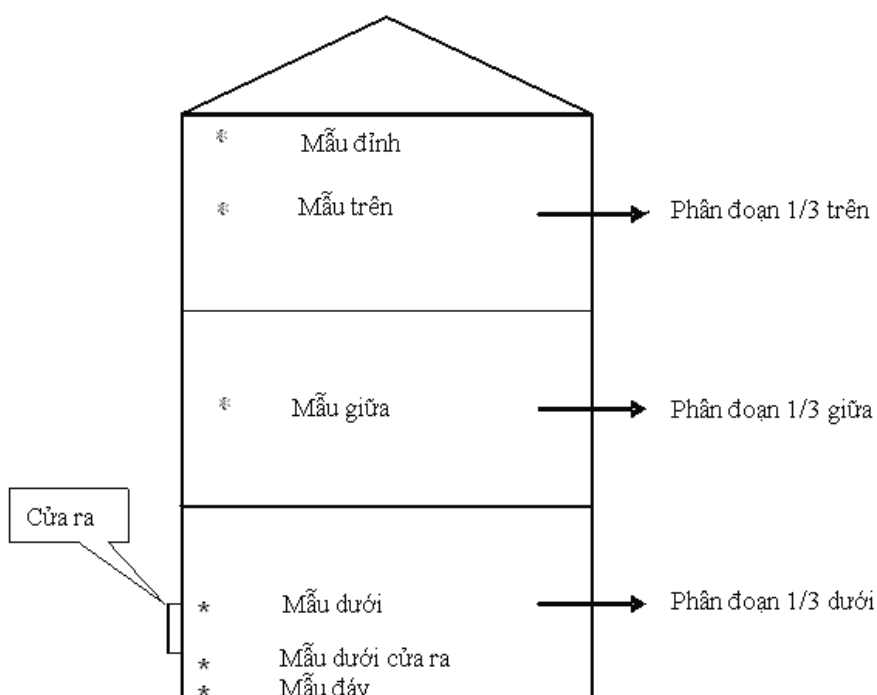
dưới cửa ra 4 inch(102mm).

Mẫu đáy: Là mẫu được lấy trên bề mặt đáy của bể chứa hay thùng chứa ở điểm thấp nhất của nó.

Mẫu nước đáy: Là mẫu cục bộ của nước tự do lấy từ dưới lớp dầu chứa trong tàu thủy, khoang tàu, hay bể chứa.

Mẫu xả: Là mẫu lấy từ van xả nước. Đôi khi mẫu xả giống như mẫu đáy như trong trường hợp xe xitéc.

Mẫu cửa ra: Là mẫu cục bộ được lấy từ vị trí cách mép dưới cửa ra của bể (hoặc có ống dẫn cố định hoặc có ống mềm) nhưng không cao hơn một mét kể từ đáy của bể.



Hình 1. Sơ đồ vị trí lấy mẫu cục bộ

Lấy mẫu ba điểm: Ở những bể có sức chứa lớn hơn một 1000 thùng (barrel) chứa hơn 15 feet (4.6m) dầu, phải lấy với thể tích bằng nhau tại các điểm trên, giữa và dưới hoặc chỗ van xuất khi có yêu cầu. Với các bể có sức chứa bằng hoặc dưới 1000 barrel cũng dùng phương pháp này.

Mẫu lấy tại hai điểm: Với những bể có sức chứa lớn hơn 1000 barrel chứa trên 10 feet (3.0m) đến 15 feet (4.6m) dầu, phải lấy với thể tích bằng nhau tại các điểm trên và dưới hoặc chỗ van xuất khi có yêu cầu. Với các bể có sức chứa bằng hoặc dưới 1000 barrel cũng dùng phương pháp này.

Mẫu cục bộ trung bình: Ở những bể có sức chứa lớn hơn 1000 barrel chứa trên 10 feet (3.0m) dầu hoặc thấp hơn thì lấy một mẫu cục bộ ở gần

trung tâm của cột chất lỏng và chỗ nối với cửa ra và trộn đều.

Nếu sản phẩm chứa trong bể chứa không đồng nhất từ mặt xuống đáy thì phải dùng phương pháp lấy mẫu tự động.

Tóm tắt các qui trình lấy mẫu đặc trưng và khả năng áp dụng

Phạm vi áp dụng	Phương tiện tồn chứa	Qui trình lấy mẫu
Chất lỏng có áp suất hơi (RVP) > 13.8 kPa (2 psi) và < 101kPa (14.7 psi)	Bể chứa, hầm tàu, xà lan, ô tô xitec, xe tải	Lấy mẫu bằng chai, bằng “bẫy” ống
Chất lỏng có RVP ≤ 101 kPa	Bể chứa có vòi	Lấy mẫu bằng vòi
Lấy mẫu đáy đối với chất lỏng có RVP ≤ 13.8 kPa	Bể chứa có vòi	Lấy mẫu vòi
Chất lỏng có RVP ≤ 101 kPa	Đường ống	Lấy mẫu trong đường ống
Chất lỏng có RVP ≤ 13.8 kPa	Bể chứa, hầm tàu, xà lan	Lấy mẫu bằng chai
Chất lỏng có RVP ≤ 13.8 kPa	Dòng chảy tự do hoặc nạp hờ	Lấy mẫu mức
Như trên	Phuy, thùng, hộp	Lấy mẫu ống
Lấy mẫu đáy hoặc bằng “bẫy” ống đối với chất lỏng có RVP ≤ 13.8 kPa	Ô tô xitec, bể chứa,	Lấy mẫu bằng bẫy ống
Chất lỏng và chất bán lỏng có RVP ≤ 13.8 kPa	Dòng chảy tự do hoặc nạp hờ, bể chứa hờ hoặc thùng có nắp mở, ô tô xitec, xe tải, phuy	Lấy mẫu mức
Dầu thô	Bể chứa, hầm tàu, xà lan, ô tô xitec, xe tải	Lấy mẫu tự động, bằng “bẫy” ống,

		bằng chai, vòi
Hydrocacbon thơm công nghiệp	Bể chứa, hầm tàu, xà lan	Lấy mẫu bằng chai
Sáp, bitum đặc, các chất đặc xốp khác	Thùng, hòm, bao, bánh	Lấy mẫu khoan
Than cốc dầu mỏ, các chất rắn đóng cục	Xe chuyên chở, băng tải, bao, thùng, hộp	Lấy mẫu xúc
Mỡ, sáp mềm, asphalt	Thùng, phuy, can, ống	Lấy mẫu mỡ
Vật liệu asphalt	Bể chứa, ô tô xitec, đường ống, bao gói	
Asphalt nhũ hóa	Như trên	

Dụng cụ lấy và chứa mẫu

Dụng cụ lấy mẫu tự động: Được dùng để lấy mẫu một cách tự động. Tuy nhiên trên cơ sở thỏa thuận có thể dùng các phương pháp lấy mẫu thủ công để lấy mẫu từ các bể kho ven biển hay lấy mẫu khoang tàu.

Chai lấy mẫu: Có thể làm bằng chai thủy tinh hay bằng đồng, có độ nặng đủ sức làm chìm bình, miệng chai lấy mẫu phải phù hợp với cách lấy mẫu.

Bình chứa mẫu: Có thể là chai lọ, bình thủy tinh không màu hay màu nâu. Chai không màu có thuận lợi cho người đi lấy mẫu là dễ kiểm tra độ sạch bằng mắt thường và cũng dễ kiểm tra mẫu có nước hay cặn lẫn vào. Chai thủy tinh màu nâu lại có tác dụng chống ánh sáng. Chỉ có một loại can được sử dụng là loại can mà mép nối được hàn ở mặt ngoài với nhựa thông trợ dung trong một dung môi thích hợp. Chất trợ dung đó dễ tẩy đi bằng xăng, trong khi các chất khác rất khó khăn. Một vết nhỏ của nhựa thông cũng làm bẩn mẫu và làm sai lệch kết quả kiểm nghiệm về độ cách điện, độ bền oxy hóa và sự tạo cặn.

Các chai bằng chất dẻo được làm bằng polyetylen mạch thẳng không pha màu có thể dùng để đựng và cất giữ các loại dầu hỏa, diezen, mazut và dầu nhờn. Các chai này không nên dùng đựng xăng, nhiên liệu máy bay, dầu thô, phân đoạn rượu dầu mỏ, dầu trắng y tế và các sản phẩm có độ sôi đặc biệt, trừ trường hợp hóa nghiệm xác định không có sự hòa tan, sự nhiễm bẩn, tổn thất phân đoạn nhẹ.

Một số điều cần lưu ý

Khi lấy mẫu từ một số các kiện hàng thì phải lấy đủ để làm một tổ hợp mẫu đại diện cho toàn bộ lô hàng hoặc tàu chuyên chở. Tuyển chọn một cách ngẫu nhiên những kiện hàng để lấy mẫu. Số lượng những kiện ngẫu nhiên như vậy sẽ phụ thuộc vào tình trạng thực tế chẳng hạn như:

- Sự chặt chẽ của các tiêu chuẩn kỹ thuật sản phẩm.
 - Kinh nghiệm trước đó với sự chuyên chở tương tự, đặc biệt lưu ý tới sự đồng nhất và chất lượng giữa kiện này với kiện khác.
 - Trong hầu hết các trường hợp phải thỏa mãn tiêu chuẩn chung.
- Do các mẫu là các chất dễ cháy nên phải đảm bảo các yêu cầu sau:
- Để xa nguồn nhiệt, tia lửa, ngọn lửa hở khi lấy mẫu cũng như khi tiến hành thử mẫu.
 - Bảo quản mẫu trong bình chứa và đậy kín.
 - Tránh cho bốc hơi và loại trừ mọi nguồn phát lửa, đặc biệt các thiết bị điện không có bảo vệ chống cháy nổ và nguồn phát nhiệt.

6. Các qui định về an toàn phòng thí nghiệm dầu khí

An toàn lao động

- Người lao động trong điều kiện nặng nhọc, độc hại phải nghiên cứu kỹ các qui định về an toàn lao động cho từng nội dung công việc cụ thể và kí xác nhận vào sổ theo dõi của đơn vị về việc đã nghiên cứu kỹ các nội dung qui định đó .
- Mọi người lao động phải tuân thủ các qui phạm và các tiêu chuẩn an toàn lao động, vệ sinh lao động. Người lao động phải tham gia đầy đủ các buổi tổ chức huấn luyện hướng dẫn về các qui trình, quy phạm về an toàn kỹ thuật, biện pháp làm việc an toàn liên quan đến nhiệm vụ đã được giao (do khối ,phòng thực hiện).
- Chấp hành lệnh khám sức khỏe định kỳ hoặc đột xuất (khi cần) cho người lao động, do cán bộ Trung tâm đề xuất thực hiện .
- Trước khi ra về phải kiểm tra và thực hiện biện pháp an toàn điện, nước, lửa nơi làm việc.
- Phải chấp hành nghiêm túc nội qui phòng cháy chữa cháy của Trung tâm.

Vệ sinh lao động

- Người lao động có trách nhiệm giữ gìn sạch sẽ nơi làm việc.
- Không nấu, ăn, uống tại nơi làm việc.

- Có ý thức giữ gìn vệ sinh chung tại nơi làm việc và toàn cơ quan.
- Các thiết bị máy móc, dụng cụ văn phòng ... có liên quan đến công việc của người lao động phải luôn luôn được giữ gìn sạch sẽ, bảo trì, bảo dưỡng và thực hiện đúng qui định về vận hành và bảo dưỡng.

Phòng chống cháy nổ

Để bảo vệ tài sản XHCN bảo vệ trật tự và an toàn cơ quan người lao động phải tuân thủ nội quy sau đây:

- Điều 1: Tất cả các phòng làm việc đều phải sắp xếp gọn gàng, trật tự, không, để những vật liệu dễ cháy gần nguồn nhiệt, lửa, điện.
- Điều 2: Không dùng điện nấu cơm, nấu nước (trừ phòng y tế và phòng hành chính) không tự tiện mắc điện, sửa điện, nếu cần báo cho ban quản trị để sửa chữa.
- Điều 3: Quản trị phải thường xuyên kiểm tra vào bảo vệ hệ thống điện, tu sửa chỗ hư hỏng, chập mạch. Dùng cầu chì đúng tiêu chuẩn, các thiết bị điện đóng kín.
- Điều 4: Xăng dầu phải cách ly riêng biệt và bảo vệ chu đáo, tuyệt đối không để chung với vật dễ cháy, không được hút thuốc ở gần nguồn xăng. Văn phòng phẩm và những chỗ cất trữ nguyên liệu, đồ gỗ ... phải sắp xếp có trật tự gọn gàng không sắp chung với vật dễ cháy.
- Điều 5: Không được tự tiện di chuyển hay sử dụng dụng cụ PCCC. Đội PCCC của cơ quan có trách nhiệm quản lý và kiểm tra thường xuyên những dụng cụ PCCC để sẵn sàng khi cần sử dụng.
- Điều 6: Khi có dấu hiệu cháy hay đám cháy ở chỗ nào thì người lao động phải lập tức kêu to “CHÁY” và báo cho mọi người ở tại chỗ để biết tìm cách dập tắt ngay. Nếu cần thì báo cho phòng PCCC thuộc sở công an thành phố (điện thoại số 114). Mọi người phải bình tĩnh tham gia tích cực khi có đám cháy xảy ra.
- Điều 7: Nội dung này phải được chấp hành triệt để, ai có công sẽ được đề nghị khen thưởng, ai vi phạm gây ra hỏa hoạn sẽ bị xử lý theo pháp luật.

Bước 2: Hướng dẫn cho học sinh tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến các chỉ

tiêu chất lượng của sản phẩm dầu khí và phương pháp thực nghiệm.

Bước 3: Trình diễn về cách sử dụng, bảo quản, hiệu chuẩn các dụng cụ phân tích các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm dầu mỏ.

Bước 4: Hướng dẫn cho học sinh làm các bài thí nghiệm về phân tích các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm dầu mỏ.

Bước 5: Luyện tập cho học sinh các xử lý số liệu từ kết quả phân tích và phương pháp xác định sai số thực nghiệm.

Bước 6: Tham gia các hoạt động ngoại khóa như: Tổ chức tham quan về trang bị, thiết kế trong một phòng thí nghiệm. Khảo cứu thị trường cung cấp các trang thiết bị, hóa chất cho các phòng thí nghiệm

LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT CHO MÔ ĐUN

1. Trang bị, dụng cụ:

Cân thô, 1 cân kỹ thuật, 1 cân phân tích điện tử, máy sấy tay, tủ sấy, bình hút ẩm, máy thổi khí, tủ hút khí.

Các thiết bị xác định chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu theo tiêu chuẩn ASTM như:

- Thiết bị xác định áp suất hơi bão hòa Reid
- Thiết bị xác định điểm chớp cháy cốc kín
- Thiết bị xác định điểm chớp cháy cốc hở
- Thiết bị xác định điểm vẫn đục và kết tinh
- Thiết bị xác định hàm lượng lưu huỳnh
- Thiết bị xác định độ ăn mòn tấm đồng
- Thiết bị xác định điểm anilin
- Thiết bị xác định hàm lượng nước
- Thiết bị xác định hàm lượng tạp chất cơ học
- Thiết bị xác định chiều cao ngọn lửa không khói
- Thiết bị xác định hàm lượng cặn cacbon condracon
- Thiết bị xác định chỉ số axit
- Thiết bị xác định hàm lượng tro
- Thiết bị xác định nhiệt độ đông đặc
- Thiết bị xác định hàm lượng nhựa
- Thiết bị xác định hàm lượng nitơ
- Thiết bị xác định độ xuyên kim
- Thiết bị xác định độ chảy mềm
- Thiết bị xác định độ nhớt biểu kiến
- Thiết bị xác định điểm nhỏ giọt
- Thiết bị xác định khả năng tách nhũ
- Thiết bị xác định độ nhớt
- Thiết bị xác định độ tạo bọt

- Thiết bị xác định chỉ số phá nhũ
- Thiết bị xác định tỷ trọng
- Thiết bị xác định hàm lượng nước
- Thiết bị xác định đặc tính tách khí
- Thiết bị xác định độ bay hơi.
- Thiết bị xác định chỉ số màu saybolt.
- Thiết bị xác định chỉ số khúc xạ

Dụng cụ thủy tinh và một số thiết bị thí nghiệm khác như: Pipet, buret, bình định mức, ống đong có dung tích 500 ml, 5 becher, chén nung, phễu, bình cầu, ống nghiệm, bình hút ẩm, giá sắt, kẹp ống nghiệm, kẹp gấp chén nung.

2. Vật tư, hóa chất:

- Hóa chất chính bao gồm: Anilin, aceton, toluen, HCl, NaOH, ...
- Một số loại khí thường dùng như: khí LPG, khí CO₂, N₂, H₂, O₂, ...
- Các mẫu nhiên liệu cần cho thực nghiệm như: Các loại dung môi, xăng, dầu diesel, nhiên liệu đốt lò (FO), nhiên liệu phản lực, dầu nhờn, mỡ nhờn, ...
- Các thiết bị phòng cháy, chữa cháy trong phòng thí nghiệm.
- Các catalogue hướng dẫn sử dụng dụng cụ, thiết bị.
- Tủ thuốc phòng tai nạn.
- Tài liệu hướng dẫn phương pháp phân tích các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm theo tiêu chuẩn ASTM và TCVN.

GỢI Ý TỔ CHỨC THỰC HIỆN BÀI DẠY

Bài 1. XÁC ĐỊNH CÁC CHỈ TIÊU CỦA SẢN PHẨM NHIÊN LIỆU

Mã bài: HD E1

Công việc chuẩn bị

Tiến hành tại phòng thí nghiệm. Yêu cầu có sẵn các trang thiết bị, bảng viết và ghế ngồi cho học viên.

Yêu cầu có một số thiết bị như:

- Thiết bị xác định áp suất hơi bão hòa Reid
- Thiết bị xác định điểm chớp cháy cốc kín
- Thiết bị xác định điểm chớp cháy cốc hở
- Thiết bị xác định khối lượng riêng
- Thiết bị xác định độ nhớt
- Thiết bị xác định điểm vẫn đục và kết tinh
- Thiết bị xác định hàm lượng lưu huỳnh
- Thiết bị xác định độ ăn mòn tấm đồng
- Thiết bị xác định điểm anilin
- Thiết bị xác định hàm lượng nước.
- Thiết bị xác định hàm lượng tạp chất cơ học.
- Thiết bị xác định chiều cao ngọn lửa không khói
- Thiết bị xác định hàm lượng cặn cacbon Condrason
- Thiết bị xác định hàm lượng cặn cacbon Ramsbottom
- Thiết bị xác định chỉ số axit
- Thiết bị xác định hàm lượng tro
- Thiết bị xác định nhiệt độ đông đặc
- Thiết bị xác định chỉ số màu saybolt
- Thiết bị xác định hàm lượng nhựa
- Thiết bị xác định hàm lượng nitơ
- Thiết bị xác định nhiệt cháy

Các bài kiểm tra. (giáo viên tự chuẩn bị theo bài mẫu)

Các mẫu nhiên liệu cần thiết cho việc phân tích như: xăng, diesel, nhiên liệu đốt lò (FO), nhiên liệu phản lực, ...

Các quy định về tiêu chuẩn chất lượng của các sản phẩm nhiên liệu và đăng ký chất lượng của một số sản phẩm nhiên liệu thông dụng.

Tổ chức các hoạt động dạy-học

1. Giảng cho học sinh về ý nghĩa của các chỉ tiêu chất lượng đối với từng sản phẩm nhiên liệu như.

- Áp suất hơi bão hòa Reid:

Áp suất hơi là một tính chất vật lý quan trọng của các chất lỏng dễ bay hơi. Phương pháp này được sử dụng để xác định áp suất hơi ở nhiệt độ 37,8°C (100°F) cho các sản phẩm dầu mỏ và dầu thô có nhiệt độ sôi đầu lớn hơn 0°C(32°F).

Áp suất hơi là một thông số rất quan trọng cho cả xăng máy bay và xe cộ. Giới hạn áp suất hơi cực đại của xăng thường được xác định dựa trên những yêu cầu về không chế mức độ ô nhiễm.

Áp suất hơi của dầu thô thì có ý nghĩa quan trọng cho việc bảo quản và chế biến.

Áp suất hơi cũng là một trong những thông số gián tiếp để xác định tốc độ bay hơi của những sản phẩm dầu mỏ dễ bay hơi.

- Nhiệt độ chớp cháy:

Dùng để phát hiện các chất dễ bay hơi và dễ cháy nhiễm trong các sản phẩm dầu mỏ. Nó đánh giá hàm lượng các cấu tử nhẹ có trong các mẫu sản phẩm, từ đó áp dụng vào vấn đề bảo quản, vận chuyển và bảo đảm an toàn.

- Tỷ trọng hay khối lượng riêng:

Phương pháp này dùng một phù kế thủy tinh để đo khối lượng riêng (Density). Tỷ trọng (Specific Gravity) hay °API của dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ để tính toán chuyển đổi thể tích ra khối lượng hoặc khối lượng ra thể tích và tỷ trọng ở nhiệt độ khác.

- Độ nhớt:

Khi sử dụng các sản phẩm dầu mỏ, việc vận chuyển, bơm rót, sử dụng

nhiên liệu, vận hành đúng thiết bị phụ thuộc đáng kể vào việc xác định được độ nhớt phù hợp của chất lỏng sử dụng.

- **Nhiệt độ đông đặc:**

Điểm đông đặc là nhiệt độ mà tại đó mẫu nhiên liệu mất đi tính linh động, dựa vào điểm đông đặc có thể dự đoán được thành phần các parafin có trong mẫu nhiên liệu nhiều hay ít.

Điểm đông đặc có ý nghĩa rất quan trọng trong vận chuyển, tồn trữ sản phẩm. Điểm đông đặc có giá trị càng cao thì có nguy cơ gây nghẹt lọc, hư hỏng bơm,...

- **Nhiệt độ kết tinh:**

Điểm kết tinh của nhiên liệu hàng không là nhiệt độ thấp nhất mà tại đó vẫn chưa xuất hiện các tinh thể hydrocacbon trong nhiên liệu.

Các tinh thể hydrocacbon có khả năng làm nghẹt hệ thống lọc trên máy bay, vì thế nhiệt độ kết tinh phải luôn thấp hơn nhiệt độ hoạt động của buồng chứa nhiên liệu trên máy bay trong suốt quá trình hoạt động.

- **Nhiệt độ vẫn đục:**

Nhằm xác định nhiệt độ vẫn đục của các sản phẩm dầu mỏ sáng màu. Điểm vẫn đục của sản phẩm dầu mỏ là nhiệt độ thấp nhất mà sản phẩm vẫn còn được sử dụng.

- **Hàm lượng lưu huỳnh:**

Chỉ tiêu này được dùng để xác định hàm lượng lưu huỳnh có trong xăng, dầu lỏng nhằm đánh giá chỉ tiêu chất lượng sản phẩm có chứa lưu huỳnh.

- **Điểm anilin:**

Sự có mặt của hydrocacbon thơm có trong xăng nâng cao tính chống kích nổ của xăng, tuy nhiên nó làm tăng khuynh hướng dẫn đến tạo muội. Việc nâng cao hàm lượng hydrocacbon thơm trong nhiên liệu phản lực làm giảm khả năng sinh nhiệt của nó, làm kém đi tính bắt lửa và tăng khả năng tạo muội. Vì thế hàm lượng hydrocacbon thơm có trong xăng và nhiên liệu phản lực đã được giới hạn ở mức quy định (không quá 35% trong xăng máy bay và 22% trong nhiên liệu phản lực).

- **Hàm lượng nước:**

Biết hàm lượng nước trong dầu có ý nghĩa quan trọng trong chế biến, mua bán, vận chuyển sản phẩm.

Lượng nước được xác định theo phương pháp này có thể được sử dụng để hiệu chỉnh thể tích trong vận chuyển sản phẩm dầu và vật liệu bitum.

- **Hàm lượng tạp chất cơ học:**

Hàm lượng tạp chất cơ học có ý nghĩa rất quan trọng trong quá trình tồn trữ, bảo quản và sử dụng. Sự có mặt của các tạp chất cơ học gây nên nguy cơ hỏng hóc thiết bị trong quá trình bơm chuyển, nó cũng là nguyên nhân tạo muội cặn và mài mòn bết phun nhiên liệu.

- **Chiều cao ngọn lửa không khói:**

Phương pháp kiểm tra này cung cấp cho ta tính chất tạo khói của nhiên liệu phản lực.

Chiều cao ngọn lửa không khói có liên quan đến thành phần các hợp chất hydrocacbon trong nhiên liệu. Thông thường nhiên liệu có chứa nhiều aromatic thì tạo nhiều khói hơn. Một nhiên liệu có chiều cao ngọn lửa không khói cao thì có xu hướng tạo ít khói.

Chiều cao ngọn lửa không khói có liên quan đến khả năng chuyển nhiệt bằng bức xạ trong buồng đốt của nhiên liệu.

- **Hàm lượng cặn cacbon condracon:**

Giá trị hàm lượng cặn cacbon của nhiên liệu đốt dùng để đánh giá khả năng tạo cặn trong thiết bị đốt loại ống bọc. Với điều kiện mẫu không có chứa ankyl nitrate (nếu mẫu có chứa ankyl nitrate thì phải tiến hành thử nghiệm trên mẫu nhiên liệu gốc không có phụ gia) hàm lượng cặn cacbon của nhiên liệu diesel gần tương đương với cặn trong buồng đốt.

Giá trị cặn cacbon của dầu động cơ, là chỉ tiêu đánh giá khả năng tạo cặn trong buồng đốt của dầu động cơ. Hiện nay chỉ tiêu này phản ánh không được chính xác do phần lớn dầu có phụ gia. Ví dụ như: Một mẫu tro có chứa phụ gia tẩy rửa có thể làm gia tăng trị số hàm lượng cặn cacbon trong dầu, nhưng thật ra chúng làm giảm khuynh hướng tạo cặn.

Giá trị hàm lượng cặn cacbon của Gasoil rất quan trọng trong sản xuất gas từ gasoil, trong khi giá trị hàm lượng cặn cacbon của cặn dầu thô rất có ích trong sản xuất dầu nhờn.

- **Hàm lượng cặn cacbon Ramsbottom:**

Giá trị hàm lượng cặn cacbon Ramsbottom chỉ có ý nghĩa đánh giá sơ bộ xu hướng tạo cặn trong các bình chứa hay đường ống dẫn đến buồng đốt của động cơ.

Theo quy định thì hàm lượng cặn không bao gồm những Alkyl nitrat, nếu diesel có chứa alkyl nitrat thì ta tiến hành kiểm tra trên chất nền không có phụ gia.

Giá trị hàm lượng cặn của xăng động cơ cũng chỉ ra lượng cacbon có thể

lắng đọng trong buồng đốt của động cơ. Sự có mặt của phụ gia trong nhiên liệu ngày càng nhiều cũng làm tăng hàm lượng cặn của nhiên liệu.

Còn hàm lượng cặn của sản phẩm gas oil thì có ý nghĩa trong việc sản xuất gas từ gas oil, trong khi đó hàm lượng cặn trong những sản phẩm nặng (dầu thô nặng, dầu gốc) thì được sử dụng trong sản xuất dầu nhờn.

- **Hàm lượng tro:**

Hàm lượng tro là lượng cặn không cháy hay các khoáng chất còn lại sau khi đốt cháy dầu. Một lượng tro nhỏ cũng có thể là thông tin cho phép xem xét liệu sản phẩm đó có thích hợp để sử dụng cho mục đích đã chọn không.

Tro có trong nhiên liệu đốt lò sẽ làm giảm nhiệt lượng của nhiên liệu.

Tro đọng lại trong ống dẫn có thể làm hỏng các bộ phận đó.

- **Chỉ số màu saybolt:**

Màu saybolt đánh giá thành phần của các cấu tử nặng có trong sản phẩm dầu mỏ.

Ngoài ra, thông qua màu saybolt ta có thể đánh giá hàm lượng nhựa có trong sản phẩm dầu mỏ và sự thay đổi tính chất của nhiên liệu trong quá trình bảo quản và sử dụng.

- **Hàm lượng nhựa thực tế:**

Ý nghĩa thật sự của phương pháp này cho việc xác định hàm lượng nhựa có trong xăng ô tô thì không được thiết lập một cách vững chắc. Nó chứng minh rằng hàm lượng nhựa cao là nguyên nhân gây nên hiện tượng lắng đọng trên hệ thống cảm ứng và làm nghẹt van. Và trong hầu hết các trường hợp, hàm lượng nhựa thấp cũng gây khó khăn cho hệ thống cảm ứng.

Mục đích chính của phương pháp là đo đặc khả năng bị oxi hóa của mẫu sản phẩm trong điều kiện thông thường trong một chu kỳ.

Nhiều chủng loại xăng được pha trộn từ dầu khó bay hơi và phụ gia, việc trích ly từng bước bằng n-heptan là cần thiết để loại hết những phần có thể bay hơi, phần còn lại được xem như là hàm lượng nhựa.

- **Hàm lượng nitơ trong dầu:**

Hàm lượng nitơ là thước đo để đánh giá sự có mặt của phụ gia trong mẫu. Sự hiểu biết về hàm lượng của nitơ trong mẫu có thể sử dụng để tiên đoán một số tính chất của mẫu.

- **Nhiệt lượng cháy:**

Nhiệt trị là số đo năng lượng có được từ nhiên liệu. Sự hiểu biết về giá trị này là cần thiết khi đánh giá hiệu suất nhiệt của thiết bị trong việc sản xuất năng lượng hay nhiệt.

Nhiệt trị khối lượng là nhiệt trị trên 1 đơn vị khối lượng của nhiên liệu được đo bởi qui trình này. Nó có tầm quan trọng đặc biệt là để giới hạn trọng lượng của các máy móc như là máy bay, phương tiện tác động bề mặt và các tàu có thiết bị nâng thân tàu lên khỏi mặt nước khi tàu di chuyển, vì khoảng cách mà tàu có thể đi được trên một khối lượng nhiên liệu đã cho là hàm số trực tiếp của nhiệt trị khối của nhiên liệu và tỉ trọng của nó.

Nhiệt trị thể tích là nhiệt trị trên 1 đơn vị thể tích của nhiên liệu, được tính bằng cách nhân nhiệt trị khối với tỷ trọng của nhiên liệu (khối lượng/đơn vị thể tích).

So với nhiệt trị khối, nhiệt trị thể tích quan trọng hơn đối với các phương tiện bị giới hạn về thể tích như là ô tô hay tàu thủy, bởi vì nó liên quan trực tiếp đến khoảng cách đi được giữa các trạm tiếp liệu.

2. Giới thiệu các quy định về chất lượng của các sản phẩm nhiên liệu thông dụng như:

- Qui định về chất lượng của xăng (bảng 1)
- Qui định về chất lượng của diesel (bảng 2)
- Qui định về chất lượng của F.O (bảng 3)

Bảng 1. Chỉ tiêu chất lượng xăng không chì (TCVN6776-2000)

Tên chỉ tiêu	Xăng không chì			Phương pháp thử
	90	92	95	
1. Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu (RON) không nhỏ hơn	90	92	95	ASTM D2699
2. Hàm lượng chì (g/l), không lớn hơn	0,013			TCVN 6704-2000 ASTM D3237
3. Thành phần cất phân đoạn:	Báo cáo			ASTM D86
- Điểm sôi đầu, °C, không lớn hơn	70			
-10% thể tích, °C, không lớn hơn	120			
- 50%, °C, không lớn hơn	190			
- 90%, °C, không lớn hơn	215			

- Cặn cuối, % thể tích, không lớn hơn	2.0	
4. Ăn mòn tấm đồng ở 50 ⁰ C, không lớn hơn.	số 1	TCVN 2694-2000 (ASTM D130)
5. Hàm lượng nhựa thực tế (đã rửa dung môi), mg/100ml, không lớn hơn.	5	TCVN 6593-2000 (ASTM D381)
6. Độ ổn định oxy hóa, phút, không nhỏ hơn.	240	TCVN 6778-2000 (ASTM D525)
7. Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng, không lớn hơn.	0.15	TCVN 1266-2000
8. Áp suất hơi Ried, ở 37,8 ⁰ C, kPa.	43-80	TCVN 5731-2000 (ASTM D323)
9. Hàm lượng Benzen, % thể tích, không lớn hơn.	5	TCVN 6703-2000 (ASTM D3606)
10. Khối Lượng Riêng (15 ⁰ C), Kg/m ³	Báo cáo	ASTM D1298
11. Ngoại quan	Trong suốt, không có tạp chất lơ lửng	Kiểm tra bằng mắt thường

Bảng 2. Chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu Diesel (TCVN:5689-2002)

Tên chỉ tiêu :	Mức			Phương Pháp Thử
	DO 0.05S	DO 0.025S	DO 0.5S	
1. Hàm lượng lưu huỳnh , % Khối lượng không lớn hơn .	0.05	0.25	0.5	TCVN 2708:2002 (ASTM D 1266)
2. Chỉ số cetan ⁽¹⁾ không nhỏ hơn	45			ASTM D976
3. Nhiệt độ cất, ⁰ C, 90% thể tích không lớn hơn.	370			TCVN 2698:2002 ADTM D86
4. Điểm chớp cháy cốc kín, ⁰ C không lớn hơn.	50			TCVN 6608:2002 (ASTM D 3828)
5. Độ nhớt động học Ở 40 ⁰ C , cSt	1.6 – 5.5			ASTM D 445

6. Cặn cacbon của 10% cặn chưng cất, % khối lượng không lớn hơn .	0.3	ASTM D 189/ ASTM D 4530 TCVN 3753:1995
7. Điểm đông đặc °C, không lớn hơn	+9	ASTM D 97 TCVN 2690: 1995
8. khối lượng tro , % khối lượng không lớn hơn	0.01	ASTM D 482 ASTM D 2709
9. Hàm lượng nước và tạp chất động học , % thể tích không lớn hơn	0.05	TCVN 2694:2000
10. Ăn mòn tấm đồng ở 50°C , 3h không lớn hơn	1	ASTM D 130 TCVN 6594:2000
11. Khối lượng riêng ở 15°C kg/l	Báo cáo	ASTM D 1298
<p>1) Phương pháp tính chỉ số cetan không áp dụng cho các loại nhiên liệu Diezen có phụ gia cải thiện.</p> <p>2) 1 Cst = 1mm²/s</p>		

Bảng 3. Chỉ tiêu chất lượng của nhiên liệu đốt lò (TCVN:6239-2002)

Tên chỉ tiêu	Mức				Phương pháp thử
	FO N ⁰ 1	FO N ⁰ 2		FO N ⁰ 3	
		FO N ⁰ 2A (2,0 S)	FO N ⁰ 2B (3,5 S)		
1. Khối lượng riêng ở 15°C kg/l, max	0.965	0.991	0.991	0.991	TCVN 6594:2000 ASTM D 1298
2. Độ nhớt động học ở 50°C, cSt, max	87	180	180	380	ASTM D 445
3. Hàm lượng lưu huỳnh, %kl, max .	2.0	2.0	3.5	3.5	TCVN6701:2000 ASTM D 2622/

					(ASTM D 129)/ (ASTM D 4294)
4. Điểm đông đặc °C, max	+12	+24	+24	+24	TCVN 3753:1995 ASTM D 97
5. Khối lượng tro, %kl,max	0.15	0.15	0.15	0.35	TCVN 2690:1995 ASTM D 482
6. Cặn cacbon coradson, %kl, max	6	16	16	22	TCVN 6324:2000 ASTM D 189/ ASTM D 4530
7. Điểm chớp cháy cốc kín, °C, min.	66				TCVN 6680:2000 ASTM D 3828/ ASTM D93
8. Hàm lượng nước, % thể tích, max.	1.0				TCVN 2692:1995 ASTM D 95
9. Hàm lượng tạp chất,%kl,max.	0.15				ASTM D 473
10. Nhiệt trị cal/g ²), min.	9800				ASTM D 240/ ASTM D 4809
¹⁾ 1Cst = 1 mm ² /s ²⁾ 1 Cal = 4,1868 J					

- Giới thiệu các phương pháp tiến hành thực nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM.
- Phải làm cho học sinh nắm vững ý nghĩa của các thông số chỉ tiêu của từng sản phẩm nhiên liệu.

5. Hướng dẫn cho học sinh quy trình tiếp nhận, phân tích và quản lý mẫu tại phòng kiểm nghiệm.

Học sinh phải nắm bắt được các nội dung chính về:

Mục đích:

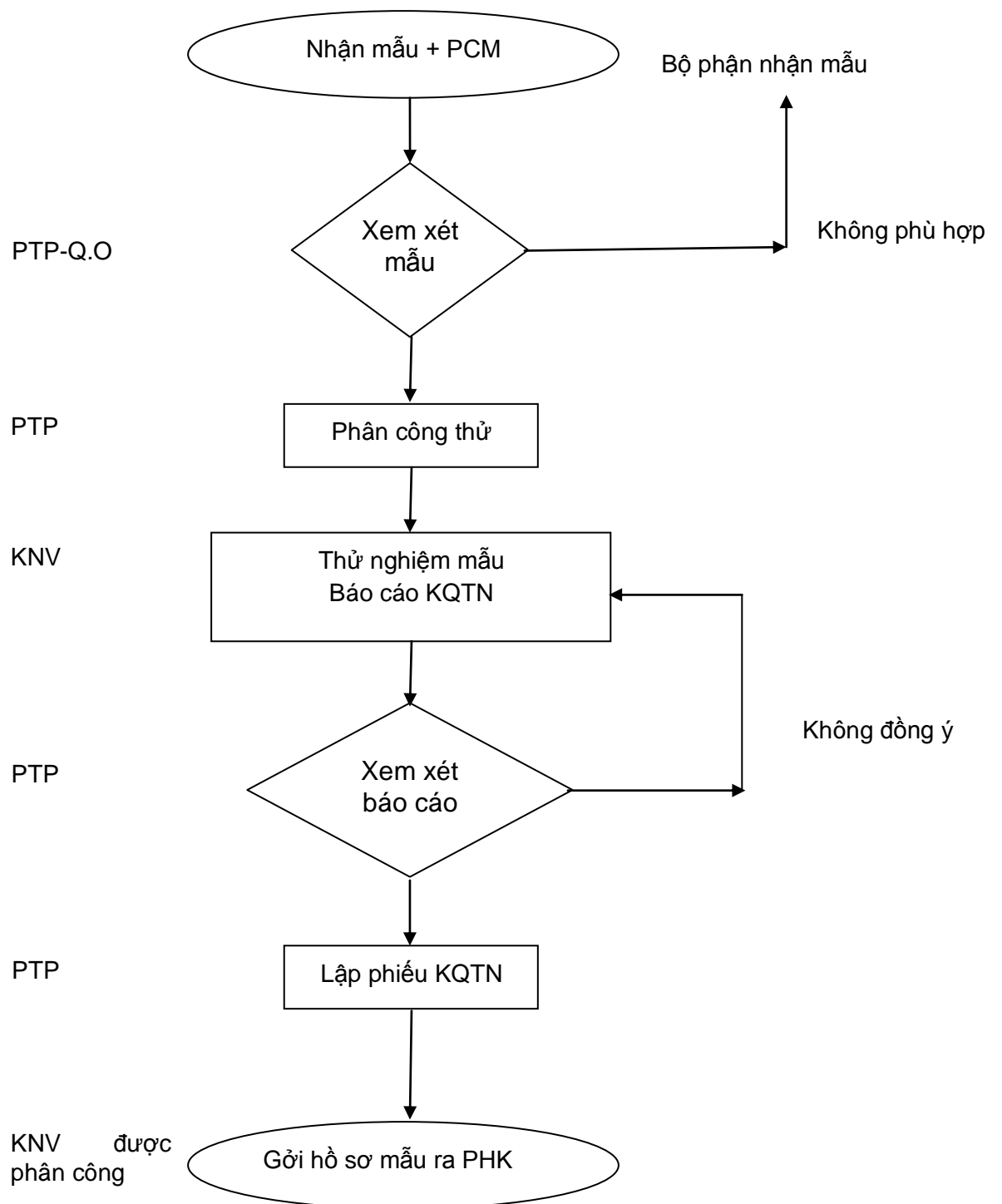
Để đảm bảo tất cả các mẫu thử gửi đến phòng dầu khí đều được tiếp nhận, đảm bảo tốt trong quá trình thí nghiệm và được chuyển giao đầy đủ sang kho lưu mẫu (hoặc trả khách hàng) sau khi thử nghiệm xong.

Phạm vi:

Áp dụng cho tất cả các mẫu gửi đến thử nghiệm tại phòng bao gồm các mẫu gửi đến từ các phòng thí nghiệm của khối thử nghiệm.

Bảo quản mẫu trong quá trình thử nghiệm:

- Sau khi đưa vào phòng, mẫu thử được phân ra từng loại, để trên từng ngăn riêng có ký hiệu .
- Diezel (DO)
- Nhiên liệu đốt lò (FO)
- Xăng, condensate, các dung môi nhẹ được bảo quản trong tủ lạnh.
- Trong quá trình thử nghiệm phải đảm bảo sự đồng nhất của mẫu bằng cách lắc đều mẫu hay khuấy mẫu. Trong trường hợp một mẫu đựng trong hai bình hoặc bình chứa quá đầy mẫu thì cần đổ ra ca để khuấy, sau khi khuấy xong phải đổ mẫu trở lại bình.
- Kiểm nghiệm viên sau khi cân hoặc rót mẫu xong phải để mẫu lại chỗ cũ để người khác còn sử dụng.
- Kiểm nghiệm viên không được rót mẫu gần nguồn nhiệt, các mẫu xăng, condensate không được rót dưới quạt hạn chế bay hơi của cấu tử nhẹ.
- Nếu có phát hiện điều gì nghi ngờ về mẫu, phải báo cho phụ trách phòng, để xử lý kịp thời.

TRÁCH NHIỆM**LƯU TRÌNH**

Hình 2. Lưu trình tiếp nhận mẫu và lập phiếu kết quả thí nghiệm

Chú thích:

- PCM : Phân công mẫu
- PTP : Phụ trách phòng

- Q.O : Cán bộ chất lượng
- KQTN : Kết quả thí nghiệm
- PHK : Phòng hỗ trợ kỹ thuật

Chuyển mẫu ra kho sau khi thí nghiệm xong:

- Tất cả mẫu thử nghiệm của phòng Dầu khí sau khi thử nghiệm xong đều được chuyển sang phòng lưu mẫu, kể cả không còn mẫu trong bình.
- Sau khi trả kết quả cho khách hàng kiểm nghiệm viên được phân công trả mẫu sẽ căn cứ trên mẫu trả kết quả trong sổ theo dõi mẫu để chọn ra mẫu cần đem trả ghi nhận vào sổ theo dõi (hết mẫu, đã trả mẫu cho khách hàng).
- Khi giao mẫu, người phụ trách kho lưu mẫu phải ký nhận trong sổ giao mẫu lưu của phòng Dầu khí.

6. Tiến hành thao tác mẫu cho học sinh quan sát về phương pháp xác định các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm nhiên liệu như:

- Chỉ tiêu áp suất hơi bão hòa Reid theo ASTM D323
- Chỉ tiêu nhiệt độ chớp cháy cốc kín, ASTM D56
- Chỉ tiêu nhiệt độ chớp cháy cốc kín, ASTM D93
- Chỉ tiêu điểm chớp cháy cốc hở theo ASTM D92
- Chỉ tiêu tỷ trọng, ASTM D1298
- Chỉ tiêu độ nhớt, ASTM D 445
- Chỉ tiêu nhiệt độ đông đặc, ASTM D 97
- Chỉ tiêu nhiệt độ kết tinh, ASTM D2386
- Chỉ tiêu nhiệt độ vẫn đục, ASTM D2500
- Chỉ tiêu hàm lượng lưu huỳnh, ASTM D 1266
- Chỉ tiêu độ ăn mòn tấm đồng, ASTM D 130
- Chỉ tiêu điểm anilin, ASTM D 611
- Chỉ tiêu hàm lượng nước, ASTM D 95
- Chỉ tiêu hàm lượng tạp chất cơ học, ASTM D 473
- Chỉ tiêu chiều cao ngọn lửa không khói, ASTM D1332
- Chỉ tiêu hàm lượng cặn cacbon condracon, ASTM D 189
- Chỉ tiêu chỉ số axit, ASTM D 974
- Chỉ tiêu hàm lượng cặn cacbon Ramsbotton, ASTM D 524

- Chỉ tiêu hàm lượng tro, ASTM D482
 - Chỉ tiêu chỉ số màu sayboyt, ASTM D 156
 - Chỉ tiêu hàm lượng nhựa thực tế, ASTM D 381
 - Chỉ tiêu hàm lượng nitơ trong dầu, ASTM D3228 (TCVN 2687)
 - Chỉ tiêu nhiệt lượng cháy, ASTM D4809
7. Tổ chức thảo luận về ảnh hưởng của các yếu tố bên ngoài đến kết quả thực nghiệm và cách khắc phục những sai số đó.
 8. Học sinh phải tiến hành phân tích được các chỉ tiêu của các sản phẩm nhiên liệu theo tiêu chuẩn ASTM. Đánh giá được chất lượng của các sản phẩm dựa vào kết quả phân tích thu được.
 9. Tạo cho học sinh nhận diện rõ được ý nghĩa của các thông số cho từng loại sản phẩm.
 10. Tổ chức cho học sinh tham quan các thiết bị phân tích chỉ tiêu của các sản phẩm nhiên liệu.
 11. Hướng dẫn học sinh thiết lập các công thức tính toán kết quả từ kết quả phân tích thô.
 12. Phải làm cho học sinh nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả đo. Từ yêu cầu chất lượng của từng loại sản phẩm từ đó dẫn đến các yêu cầu về các chỉ tiêu cho từng loại sản phẩm.
 13. Cho học sinh tự thao tác và giáo viên sẽ hiệu chỉnh các thao tác chưa phù hợp.

Cách thức đánh giá- kiểm tra

Đánh giá sự hiểu biết của học sinh thông qua các ví dụ cụ thể, kiểm tra đầu giờ như:

- Kiểm tra nhanh qua bài trắc nghiệm
- Học viên trả lời trực tiếp về ý nghĩa của các thông số chỉ tiêu của các sản phẩm nhiên liệu.
- Khả năng đánh giá chất lượng của các sản phẩm dựa vào kết quả phân tích.

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kỹ năng thao tác tiến hành thực nghiệm xác định các chỉ tiêu theo tiêu

chuẩn ASTM.

- Kết quả của các phép đo trên các mẫu đối chứng.
- Kết quả giải bài tập, làm bài trắc nghiệm.
- Cách trình bày, bảo vệ các kết quả thu được.
- Cách sử dụng và bố trí các trang thiết bị, dụng cụ trong quá trình làm thực nghiệm.

Bài kiểm tra mẫu, thực hiện trong 15 phút (bài 1)

Sinh viên hãy khoanh tròn vào câu trả lời chính xác nhất

1. Áp suất hơi bão hòa phụ thuộc vào thông số nào sau đây:
 - a. Thể tích mẫu
 - b. Thời gian kiểm tra
 - c. Nhiệt độ
 - d. Áp suất môi trường
2. Nhiệt độ chớp cháy cốc kín đánh giá:
 - a. Hàm lượng các chất dễ bay hơi có trong mẫu
 - b. Hàm lượng các cầu tử nhẹ có trong mẫu
 - c. Hàm lượng các cầu tử có trong mẫu
 - d. a và b
3. Nhiệt độ chớp cháy cốc kín phụ thuộc chủ yếu vào yếu tố nào sau đây:
 - a. Thể tích mẫu
 - b. Thời gian kiểm tra
 - c. Tốc độ tăng nhiệt độ
 - d. a và c
4. Độ nhớt của nhiên liệu phụ thuộc vào yếu tố nào sau đây:
 - a. Áp suất
 - b. Lượng mẫu
 - c. Loại nhớt kế
 - d. Nhiệt độ
5. Điểm kết tinh đánh giá hàm lượng hydrocarbon nào sau đây:
 - a. Parafin

- b. n-parafin
 - c. naphtha
 - d. aromatic
6. Hàm lượng lưu huỳnh xác định theo phương pháp trên là:
- a. Hàm lượng lưu huỳnh ở dạng H₂S
 - b. Hàm lượng lưu huỳnh ở dạng mercaptan
 - c. Hàm lượng lưu huỳnh ở dạng sunfua
 - d. Hàm lượng lưu huỳnh ở dạng lưu huỳnh tổng
7. Độ ăn mòn tấm đồng sẽ phụ thuộc vào các yếu tố nào sau đây:
- a. Thời gian thử nghiệm
 - b. Thể tích mẫu
 - c. Áp suất thử nghiệm
 - d. a và c
8. Điểm anilin càng cao thì mẫu chứa ít:
- a. Parafin
 - b. n-parafin
 - c. naphtha
 - d. aromatic
9. Nguồn gốc các tạp chất cơ học trong mẫu là do:
- a. Xuất hiện trong quá trình chế biến
 - b. Từ thành phần ban đầu của dầu thô
 - c. Lẫn vào sản phẩm trong quá trình tồn trữ và vận chuyển
 - d. Từ việc cốc hóa các hợp chất nặng có trong mẫu
10. Chiều cao ngọn lửa không khói phản ánh:
- a. Hàm lượng các cấu tử nhẹ có trong mẫu
 - b. Hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu
 - c. Hàm lượng các chất khó bắt cháy
 - d. Hàm lượng các cấu tử nặng có trong mẫu
11. Hàm lượng cặn cacbon conradson phản ánh:
- a. Lượng muội tạo nên trong quá trình đốt cháy
 - b. Hàm lượng các hợp chất nặng

- c. Hàm lượng parafin có trong mẫu
 - d. Hàm lượng các chất khó bắt cháy
12. Hàm lượng nhựa càng lớn thì:
- a. Trong quá trình đốt cháy sinh ra nhiều khói
 - b. Nhiệt trị thấp
 - c. Khó bắt cháy
 - d. Tạo nhiều muội

Bài 2. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN CHUNG CẮT PHÂN ĐOẠN

Mã bài: HD E2

Công việc chuẩn bị

Tiến hành tại phòng thí nghiệm. Yêu cầu có sẵn các trang thiết bị, bảng viết và ghế ngồi cho học viên. Yêu cầu phải có thiết bị xác định thành phần chung cắt phân đoạn.

Các bài kiểm tra (giáo viên tự chuẩn bị theo bài mẫu).

Các mẫu nhiên liệu cần thiết cho việc phân tích như: xăng, DO, nhiên liệu phản lực, ...

Các quy định về tiêu chuẩn chất lượng của các sản phẩm nhiên liệu và đăng ký chất lượng của một số sản phẩm nhiên liệu thông dụng (dựa vào bài mẫu trong sách dành cho học viên, giáo viên cung cấp thêm)

Tổ chức các hoạt động dạy-học

- Giảng về ý nghĩa của các chỉ tiêu thành phần chung cắt đối với từng sản phẩm.

Phương pháp chung cắt là cơ sở xác định khoảng sôi của sản phẩm dầu mỏ bằng chưng cất mẻ đơn giản.

Tính chất bay hơi của hydrocacbon có ý nghĩa quan trọng trong việc giữ an toàn và sử dụng, đặc biệt trong lĩnh vực sử dụng nhiên liệu và dung môi. Giới hạn sôi cho biết thông tin về thành phần và sự thay đổi của nhiên liệu trong lưu trữ bảo quản và sử dụng. Khả năng bay hơi của các hydrocacbon xác định khuynh hướng tạo hỗn hợp nổ tiềm ẩn.

Tính chất bay hơi là đặc tính tối quan trọng để đánh giá chất lượng cho cả xăng máy bay và xăng ô tô, khả năng khởi động, khả năng đốt nóng, và khả năng tạo hơi khi vận hành ở nhiệt độ cao hay ở độ cao. Sự hiện diện của cấu tử có giới hạn sôi cao trong nhiên liệu dẫn đến mức độ hình thành muội than rắn cao.

Tính chất dễ bay hơi, nó tác động đến tốc độ bay hơi, là chỉ tiêu và yếu tố quan trọng được dùng rất nhiều trong dung môi, đặc biệt là trong ngành sơn.

Giới hạn chưng cất thường được đưa vào trong các yêu cầu chất lượng sản phẩm dầu mỏ thương mại, ứng dụng điều khiển quá trình lọc dầu.

Một số thuật ngữ:

Thể tích mẫu (Charge volume): Thể tích của mẫu đem phân tích, 100ml, được nạp vào bình chưng cất.

Sự phân hủy (Decomposition): Hydrocacbon bị phân huỷ nhiệt (Cracking) sinh ra các phân tử nhỏ hơn có nhiệt độ sôi thấp hơn so với các Hydrocacbon ban đầu, thậm chí có thể thực hiện phản ứng dehydro hóa.

Điểm sôi đầu (Initial boiling point): Là nhiệt độ tại đó giọt lỏng đầu tiên ngưng tụ rơi từ hệ thống sinh hàn xuống ống đong hứng mẫu.

Điểm sôi cuối (Final boiling point): Là nhiệt độ cao nhất được trên nhiệt kế.

Phần trăm thu hồi được (Percent recovered): Thể tích của phần mẫu ngưng tụ quan sát được trong ống đong hứng mẫu ở mỗi nhiệt độ tương ứng được tính theo phần trăm thể tích mẫu được nạp vào bình cất.

Tổng phần trăm thu hồi (Percent total recovery): Kết hợp phần trăm thu hồi và phần trăm cặn trong bình cất.

Phần trăm cặn (Percent residue): Thể tích của phần cặn trong bình và được tính bằng phần trăm so với thể tích mẫu đem cất.

- Giới thiệu các quy định về thành phần chưng cất của các sản phẩm nhiên liệu thông dụng.
- Giới thiệu phương pháp tiến hành xác định thành phần chưng cất theo tiêu chuẩn ASTM.
- Phải làm cho học sinh nắm vững ý nghĩa của các thông số thu được từ kết quả chưng cất như: điểm sôi đầu, điểm 10%, 50%, 90%, điểm sôi cuối.
- Làm thao tác mẫu cho sinh viên tham khảo.
- Tổ chức thảo luận về ảnh hưởng của các yếu tố bên ngoài đến kết quả thực nghiệm và cách khắc phục những sai số đó.
- Học sinh phải tiến hành phân tích được các chỉ tiêu của các sản phẩm nhiên liệu theo tiêu chuẩn ASTM. Đánh giá được chất lượng của các sản phẩm dựa vào kết quả phân tích thu được.
- Tổ chức cho học sinh tham quan các thiết bị chưng cất trong công nghiệp dầu khí.
- Cho học sinh tự thao tác trên các mẫu đối chứng, giáo viên sẽ hiệu

chỉnh các thao tác chưa phù hợp.

Cách thức đánh giá- kiểm tra

Đánh giá sự hiểu biết của học sinh thông qua các ví dụ cụ thể, kiểm tra đầu giờ như:

- Kiểm tra nhanh qua bài trắc nghiệm
- Học viên trả lời trực tiếp về ý nghĩa của các thông số thu được từ kết quả của quá trình thực nghiệm.
- Khả năng đánh giá chất lượng của các sản phẩm dựa vào kết quả phân tích.

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kỹ năng thao tác tiến hành xác định thành phần chưng cất trên thiết bị chưng cất.
- Kết quả thu được từ việc phân tích mẫu đối chứng.
- Kết quả giải bài tập, làm bài trắc nghiệm.
- Cách trình bày, bảo vệ các kết quả thu được.
- Cách sử dụng và bố trí các thiết bị, dụng cụ trong quá trình thực nghiệm.

Bài kiểm tra mẫu, thực hiện trong 10 phút (bài 2)

Sinh viên hãy khoanh tròn vào câu trả lời chính xác nhất

1. Từ kết quả phân tích thành phần chưng cất có thể:
 - a. Dự đoán thành phần các cấu tử nhẹ
 - b. Thành phần các cấu tử có trong mẫu
 - c. Hàm lượng các cấu tử nặng
 - d. Dự đoán hàm lượng lưu huỳnh có trong mẫu
2. Điểm sôi đầu càng cao thì
 - a. Hàm lượng aromatic càng nhiều
 - b. Hàm lượng các cấu tử nhẹ càng nhiều
 - c. Hàm lượng nhựa càng nhiều
 - d. Hàm lượng metan càng cao
3. Điểm sôi đầu có ý nghĩa:
 - a. Đảm bảo lượng nhiên liệu cho quá trình khởi động của động cơ
 - b. Đảm bảo nhiệt trị cho quá trình khởi động
 - c. Tránh mất mát trong quá trình tồn trữ
 - d. a và b
4. Điểm sôi cuối có ý nghĩa:
 - a. Hạn chế hàm lượng aromatic
 - b. Đánh giá mức độ nặng nhẹ của nhiên liệu
 - c. Đảm bảo nhiệt trị cho quá trình hoạt động của động cơ
 - d. Hạn chế hàm lượng các hợp chất tạo muội có trong nhiên liệu
5. Chất lượng xăng được đánh giá chủ yếu dựa vào:
 - a. Điểm sôi đầu điểm 10%
 - b. Điểm 50%
 - c. Điểm 70%
 - d. a và b

Bài 3. XÁC ĐỊNH CÁC CHỈ TIÊU CỦA SẢN PHẨM PHI NHIÊN LIỆU

Mã bài: HD E3

Công việc chuẩn bị

Tiến hành tại phòng thí nghiệm. Yêu cầu có sẵn các trang thiết bị, bảng viết và ghế ngồi cho học viên. Yêu cầu có một số thiết bị thử nghiệm như:

- Thiết bị xác định đặc tính tách khí
- Thiết bị xác định độ xuyên kim của mỡ và bitum
- Thiết bị xác định độ chảy mềm của bitum
- Thiết bị xác định độ nhớt qui ước của các sản phẩm dầu mỡ
- Thiết bị xác định điểm nhỏ giọt của mỡ
- Thiết bị xác định hàm lượng không tan trong dầu nhờn đã qua sử dụng
- Thiết bị xác định độ nhớt và chỉ số độ nhớt của dầu nhờn
- Thiết bị xác định độ tạo bọt của dầu nhờn
- Thiết bị xác định khả năng tách nước của dầu nhờn
- Thiết bị xác định đặc tính tách khí của dầu nhờn
- Thiết bị xác định hàm lượng nước trong dung môi
- Thiết bị xác định chỉ số khúc xạ của dung môi – ASTM

Các bài kiểm tra. (giáo viên tự chuẩn bị theo bài mẫu)

Các mẫu phi nhiên liệu cần thiết cho việc phân tích như: Dầu nhờn, mỡ nhờn, bitum, dung môi...

Các quy định về tiêu chuẩn chất lượng của các sản phẩm phi nhiên liệu và đăng ký chất lượng của một số sản phẩm phi nhiên liệu thông dụng (dựa vào bài mẫu trong sách dành cho học viên, giáo viên cung cấp thêm)

Tổ chức các hoạt động dạy-học

1. Giảng về ý nghĩa sử dụng của các chỉ tiêu chất lượng đối với từng sản phẩm phi nhiên liệu như:

- **Chỉ tiêu độ xuyên kim của mỡ và bitum:**

Độ xuyên kim của các sản phẩm dầu mỡ là thông số phản ánh mức độ

cứng (độ nhớt) của các sản phẩm dạng bán rắn. Qua đó giúp ta chọn lựa sản phẩm bôi trơn thích hợp cho các thiết bị hoạt động ở các tốc độ và tải trọng khác nhau.

- **Chỉ tiêu độ chảy mềm của bitum:**

Nhằm xác định độ cứng của bitum. Ngoài ra nhiệt chảy mềm của bitum còn có ý nghĩa quan trọng trong quá trình tồn trữ và vận chuyển.

- **Chỉ tiêu độ nhớt quy ước của các sản phẩm dầu mỡ:**

Độ nhớt quy ước là tỷ số giữa thời gian chảy qua nhớt kế (tính bằng giây) của 200 ml sản phẩm dầu mỡ cần thử nghiệm ở nhiệt độ cần thiết, và thời gian chảy của 200 ml nước cất ở 20°C. Giá trị của tỷ số này biểu thị thành độ nhớt quy ước Engle (°E).

Cách ghi: E⁵⁰₂₀ :ch ữ số ở trên ghi nhiệt độ khi đo thời gian chảy của chất lỏng khảo sát, chữ số ở dưới chỉ nhiệt độ của nước khi đo.

Giữa độ nhớt quy ước và độ nhớt động học có mối quan hệ thực nghiệm, nó được biểu thị bởi công thức gần đúng sau:

- Nếu độ nhớt ν từ 1 đến 120mm²/s thì:

$$\nu = 7,31 \times 10^E - \frac{6,31}{\text{°E}}$$

- Nếu độ nhớt $\nu > 120\text{mm}^2/\text{s}$ thì :

$$\nu = 7,4 \times 10^E \quad \text{hay} \quad \text{°E} = 0,0135 \times \nu$$

ρ là mật độ

Chú ý: công thức này có thể dùng để tính chuyển độ nhớt động học thành độ nhớt quy ước dùng trong thực tế. Việc tính chuyển ngược lại từ độ nhớt quy ước $Q_{u,t}$ thành độ nhớt động học thì không nên do việc xác định độ nhớt quy ước không chính xác và chủ yếu là độ nhớt quy ước không phản ánh tính chất vật lý của chất lỏng.

- **Chỉ tiêu điểm nhỏ giọt của mỡ:**

Thông thường, nhiệt độ nhỏ giọt là nhiệt độ mà tại đó mỡ chuyển từ trạng thái bán rắn sang lỏng dưới điều kiện thử. Sự thay đổi trạng thái này là điển hình cho mỡ có chứa xà phòng làm đặc loại thường. Mỡ chứa các chất làm đặc khác xà phòng thông thường sẽ tách dầu mà không làm thay đổi trạng thái. Phương pháp này có ích giúp cho việc định danh mỡ về chủng loại và để thiết lập duy trì dấu hiệu kiểm tra chất lượng. Kết quả chỉ được coi như có ý nghĩa giới hạn về khía cạnh tính năng vì đây là thử nghiệm tĩnh.

- **Chỉ tiêu hàm lượng không tan trong dầu nhờn đã qua sử dụng:**

Phần không tan trong pentan có thể bao gồm những chất không tan trong dầu và một số chất nhựa không tan trong dầu có nguồn gốc từ dầu hoặc phụ gia bị biến tính hay cả hai.

Những chất không tan trong toluen có nguồn gốc từ việc nhiễm bẩn từ bên ngoài, những hợp chất có hàm lượng cacbon cao sinh ra do sự biến tính của dầu hay phụ gia hay do sự ăn mòn vật liệu.

Ý nghĩa của hàm lượng chất không tan trong pentan hay không tan trong toluen (không có chất đông tụ) và hàm lượng nhựa không tan là đánh giá sự thay đổi tính chất của dầu nhờn.

- **Chỉ tiêu độ nhớt và chỉ số độ nhớt của dầu nhờn:**

Chỉ số độ nhớt VI (Viscosity Index) là con số trên thang quy ước được dùng để đặc trưng cho sự thay đổi độ nhớt của sản phẩm dầu mỡ theo nhiệt độ.

Chỉ số độ nhớt cao chứng tỏ độ nhớt ít thay đổi theo nhiệt độ và ngược lại.

- **Chỉ tiêu độ tạo bọt của dầu nhờn:**

Khuynh hướng tạo bọt của dầu nhờn có thể gây nên những vấn đề nghiêm trọng cho hệ thống khi hoạt động với tốc độ cao, thể tích bơm lớn và sự bắn tung tóe dầu. Sự thiếu hụt dầu, sự tạo bong bóng hay sự chảy tràn làm mất mát dầu nhờn có thể gây nên những hỏng hóc cho máy móc. Phương pháp kiểm tra này sử dụng cho việc đánh giá những loại dầu dùng cho hoạt động ở điều kiện bình thường.

- **Chỉ tiêu khả năng tách nước của dầu nhờn:**

Phương pháp kiểm tra này được xác định khả năng tách của nước trong dầu đã nhiễm bẩn. Nó có thể dùng để kiểm tra những loại dầu mới hoặc đã qua sử dụng.

- **Chỉ tiêu đặc tính tách khí của dầu nhờn:**

Sự hòa lẫn giữa dầu nhờn với không khí trong một số chi tiết thiết bị như: đệm bích, các bánh răng truyền động, bơm và các ống dẫn dầu có thể xảy ra sự phân tán các bọt khí li ti khắp trong thể tích dầu. Nếu thời gian trong bồn chứa quá ngắn, bọt khí sẽ nổi lên trên bề mặt dầu, hỗn hợp khí và dầu sẽ tuần hoàn trong hệ thống dầu nhờn. Điều này có thể dẫn đến ta không thể duy trì được áp suất của dầu (đặc biệt là đối với bơm ly tâm) không đủ các màng dầu trong đệm và các bánh răng truyền động và dẫn đến hệ thống thủy lực hoạt động bị thiếu hụt áp hoặc không thực hiện được.

Đây là phương pháp thử nghiệm đo thời gian khí thoát ra đến một hàm lượng tương đối thấp là 0,2% thể tích dưới sự tiêu chuẩn hóa đã cài đặt các điều kiện thử nghiệm và từ đó cho phép so sánh khả năng tách bọt khí của các loại dầu dưới các điều kiện thử nghiệm thông qua thời gian tách. Ý nghĩa của phép thử này đã không được thiết lập một cách đầy đủ. Tuy nhiên, trạng thái bọt và độ nhạy thấp của một số hệ thống điều khiển áp suất các tuabin có thể liên quan đến tính thoát khí của dầu. Áp suất hệ thống kế và áp suất hệ thống không thay đổi khác nhau. Ngày nay, ứng dụng của phương pháp thử này được tìm thấy ở các tuabin được sản xuất ngoài nước Mỹ. Hàm lượng khí càng cao thì thời gian lưu càng ngắn và điều này không phụ thuộc vào loại dầu được sử dụng.

- **Chỉ tiêu độ bay hơi của dung môi:**

Áp suất hơi là một tính chất vật lý quan trọng của các chất lỏng dễ bay hơi. Phương pháp này được sử dụng để xác định áp suất hơi ở nhiệt độ 37,8°C (100°F) cho các loại dung môi có nhiệt độ sôi đầu lớn hơn 0°C(32°F).

Áp suất hơi là một thông số rất quan trọng cho dung môi. Giới hạn áp suất hơi cực đại dung môi thường được xác định dựa trên những yêu cầu về không chế mức độ ô nhiễm do bay hơi.

Áp suất hơi của dung môi thì có ý nghĩa quan trọng cho việc bảo quản và sử dụng.

Áp suất hơi cũng là một trong những thông số gián tiếp để xác định tốc độ bay hơi của những sản phẩm dung môi dễ bay hơi.

- **Chỉ tiêu hàm lượng nước trong dung môi:**

Kỹ thuật chuẩn độ bằng chất chuẩn KF là một trong các phương pháp rất phổ biến để xác định hàm lượng nước trong một khoảng rất rộng.

Mặc dầu chuẩn độ thể tích KF cũng có thể áp dụng đối với các mẫu có hàm lượng nước thấp nhưng nó không chính xác bằng phương pháp chuẩn độ độ dẫn (E 1064), theo quy tắc chung là nếu mẫu có hàm lượng nước thấp hơn 500ppm thì sử dụng chuẩn độ độ dẫn.

Việc áp dụng có thể được chia thành hai phần: (1) các mẫu hợp chất hữu cơ và vô cơ có thể xác định hàm lượng một cách trực tiếp và (2) các mẫu không thể xác định hàm lượng nước một cách trực tiếp nhưng các nhiễu có thể được loại trừ bằng cách sử dụng các phản ứng hóa học hay thay đổi qui trình.

- **Chỉ tiêu chỉ số khúc xạ của dung môi:**

Chỉ số khúc xạ và độ tán xạ là tính chất vật lý cơ bản có thể sử dụng khi kết hợp với các tính chất khác để dự đoán độ tinh khiết của hydrocacbon và hỗn hợp.

2. Giới thiệu các quy định về chất lượng của các sản phẩm phi nhiên liệu thông dụng.
3. Giới thiệu các phương pháp tiến hành thực nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM.
4. Phải làm cho học sinh nắm vững ý nghĩa của các thông số chỉ tiêu của từng sản phẩm phi nhiên liệu.
5. Tiến hành thao tác mẫu cho học sinh quan sát về phương pháp xác định các chỉ tiêu chất lượng của các sản phẩm nhiên liệu như:
 - Xác định đặc tính tách khí
 - Xác định độ xuyên kim của mỡ và bitum
 - Xác định độ chảy mềm của bitum
 - Xác định độ nhớt qui ước của các sản phẩm dầu mỡ
 - Xác định điểm nhỏ giọt của mỡ
 - Xác định hàm lượng không tan trong dầu nhờn đã qua sử dụng
 - Xác định độ nhớt và chỉ số độ nhớt của dầu nhờn
 - Xác định độ tạo bọt của dầu nhờn
 - Xác định khả năng tách nước của dầu nhờn
 - Xác định đặc tính tách khí của dầu nhờn
 - Xác định hàm lượng nước trong dung môi
 - Xác định chỉ số khúc xạ của dung môi
6. Tổ chức thảo luận về ảnh hưởng của các yếu tố bên ngoài đến kết quả thực nghiệm và cách khắc phục những sai số đó.
7. Học sinh phải tiến hành phân tích được các chỉ tiêu của các sản phẩm phi nhiên liệu theo tiêu chuẩn ASTM. Đánh giá được chất lượng của các sản phẩm dựa vào kết quả phân tích thu được.
8. Tổ chức cho học sinh tham quan các thiết bị phân tích chỉ tiêu của các sản phẩm phi nhiên liệu.
9. Hướng dẫn học sinh thiết lập các công thức tính toán kết quả từ kết quả phân tích thô.

10. Phải làm cho học sinh nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả đo. Từ yêu cầu chất lượng của từng loại sản phẩm từ đó dẫn đến các yêu cầu về các chỉ tiêu cho từng loại sản phẩm.
11. Cho học sinh tự thao tác trên các mẫu đối chứng, giáo viên sẽ hiệu chỉnh các thao tác chưa phù hợp.

Cách thức đánh giá- kiểm tra

Đánh giá sự hiểu biết của học sinh thông qua các ví dụ cụ thể, kiểm tra đầu giờ như:

- Kiểm tra nhanh qua bài trắc nghiệm
- Học viên trả lời trực tiếp về ý nghĩa của các thông số chỉ tiêu của các sản phẩm phi nhiên liệu.
- Khả năng đánh giá chất lượng của các sản phẩm dựa vào kết quả phân tích.

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Kỹ năng thao tác tiến hành thực nghiệm xác định các chỉ tiêu theo tiêu chuẩn ASTM.
- Kết quả của các phép đo trên các mẫu đối chứng
- Kết quả giải bài tập, làm bài trắc nghiệm.
- Cách trình bày, bảo vệ các kết quả thu được.
- Cách sử dụng và bố trí các trang thiết bị và dụng cụ trong quá trình làm thực nghiệm.

Bài kiểm tra mẫu, thực hiện trong 15 phút (bài 3)

Sinh viên hãy khoanh tròn vào câu trả lời chính xác nhất

1. Độ xuyên kim đánh giá:
 - a. Độ nhớt của sản phẩm
 - b. Hàm lượng xà phòng có trong mẫu
 - c. Độ cứng của mẫu
 - d. Hàm lượng parafin có trong mẫu
2. Kết quả phân tích độ xuyên kim phụ thuộc vào:
 - a. Nhiệt độ
 - b. Áp suất
 - c. Lượng mẫu
 - d. a và c
3. Điểm nhỏ giọt đánh giá:
 - a. Hàm lượng parafin
 - b. Hàm lượng aromatic
 - c. Hàm lượng các hợp chất xà phòng
 - d. Hàm lượng olefin
4. Khả năng tách nhũ phụ thuộc chủ yếu vào các yếu tố nào sau đây:
 - a. Nhiệt độ
 - b. Áp suất
 - c. Tốc độ sục khí
 - d. a và c
5. Thành phần chính của dầu nhờn là
 - a. Phụ gia
 - b. Parafin
 - c. Dầu gốc
 - d. Naphtta
6. Áp suất hơi bão hòa càng cao thì:
 - a. Hàm lượng các cấu tử nhẹ có trong mẫu càng nhiều
 - b. Hàm lượng các cấu tử nhẹ có trong mẫu ít
 - c. Hàm lượng metan có trong mẫu càng nhiều

- d. Hàm lượng etan có trong mẫu càng nhiều
7. Áp suất hơi bão hòa phụ thuộc vào thông số nào sau đây:
- Thể tích mẫu
 - Thời gian kiểm tra
 - Nhiệt độ
 - Áp suất môi trường
8. Màu saybolt càng lớn thì sản phẩm:
- Càng sáng màu
 - Càng tối màu
 - Tùy thuộc từng chủng loại sản phẩm
 - Hàm lượng parafin càng lớn
9. Chỉ số khúc xạ liên quan đến thông số nào sau đây:
- Hàm lượng parafin
 - Hàm lượng arotatic
 - Hàm lượng cặn
 - Độ tinh khiết của sản phẩm
10. Chỉ số khúc xạ của nước tinh khiết là:
- 100
 - 1
 - 0
 - 10

ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI KIỂM TRA

Bài kiểm tra số 1:

1. a
2. b
3. d
4. d
5. b
6. d
7. a
8. d
9. b
10. d
11. b
12. d

Bài kiểm tra số 2:

1. b
2. b
3. a
4. d
5. d

Bài kiểm tra số 3:

1. c
2. a
3. c
4. d
5. c
6. a
7. c

8. b

9. d

10. c

KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔ ĐUN

Bài tập

Sinh viên phải làm tất cả các bài tập trong mỗi bài thí nghiệm. Đó là cơ sở nền tảng ôn tập cách tiến hành thí nghiệm và đánh giá kết quả thực nghiệm.

Bài kiểm tra:

Sinh viên sẽ làm bài kiểm tra trắc nghiệm 15 phút trước giờ thực hành nhằm xác định mức độ chuẩn bị bài của sinh viên trước khi tiến hành thực nghiệm.

Điểm đánh giá

- Điểm phần trắc nghiệm sẽ tính 20% trong điểm tổng kết của sinh viên.
- Điểm bài thi (dựa trên bài báo cáo) sẽ chiếm 50% số điểm tổng kết
- Thao tác thực hành, các câu trả lời trong khi thí nghiệm, thảo luận chiếm 30% trên tổng số điểm
- Điểm chấm sẽ trên thang 10 điểm và nhân với trọng số của từng phần trong mỗi bài
- Điểm cuối cùng là điểm trung bình của 4 bài


Cách tính điểm

	Điểm thực hành, thảo luận (ĐTH)	Điểm bài kiểm tra (ĐKT)	Điểm bài thi (dựa trên báo cáo, tiểu luận, bản vẽ) (ĐBT)
Trọng số	30%	20%	50%

Ví dụ: Điểm bài 1 = (ĐTH)_{bài 1} x 0,3 + (ĐKT)_{bài 1} x 0,2 + (ĐBT)_{bài 1} x 0,5

Điểm bài 2 = (ĐTH)_{bài 2} x 0,3 + (ĐKT)_{bài 2} x 0,2 + (ĐBT)_{bài 2} x 0,5

.....

Điểm tổng kết = ( điểm bài i)/4

Cách xếp loại điểm của môn học

Điểm	Xếp loại	Đạt	Không đạt
8- 10	Giỏi	X	
7- cận 8	Khá	X	
5- cận 7	Trung bình	X	
3,5-cận 5	Yếu		X
< 3,5	Kém		X

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đinh Thị Ngọc - Hóa học dầu mỏ và khí - Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội 2001.
2. Bộ môn công nghệ hữu cơ hóa dầu trường ĐHBK Hà Nội - Các bài thí nghiệm về hóa dầu, Hà Nội 2000.
3. Oil and chemical processing - Public Affairs Department, Esso UK PLC, Leatherhead, Surrey KT22 8UX, UK.
4. Kiều Đình Kiểm - Các sản phẩm dầu mỏ - Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội 1999.

A decorative border consisting of a grid of yellow stick figures with blue heads, arranged in a rectangular frame around the central text.

Giáo trình

Công nghệ lọc dầu

MỤC LỤC

Nội dung	Trang
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NHÀ MÁY LỌC DẦU	3
Chương 2. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BAN ĐẦU	8
Chương 3. QUÁ TRÌNH CHUNG CẤT DẦU THÔ.....	17
Chương 4. QUÁ TRÌNH CRACKING NHIỆT	38
Chương 5. QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC.....	50
Chương 6. QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING XÚC TÁC.....	71
Chương 7. QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC	83
Chương 8. QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA	119
Chương 9. QUÁ TRÌNH ISOMER HÓA	132
Chương 10. CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BẰNG HYDRO	140
Chương 11. CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH	152
Chương 12. SỰ PHÁT TRIỂN CỦA CÔNG NGHỆ LỌC DẦU	186

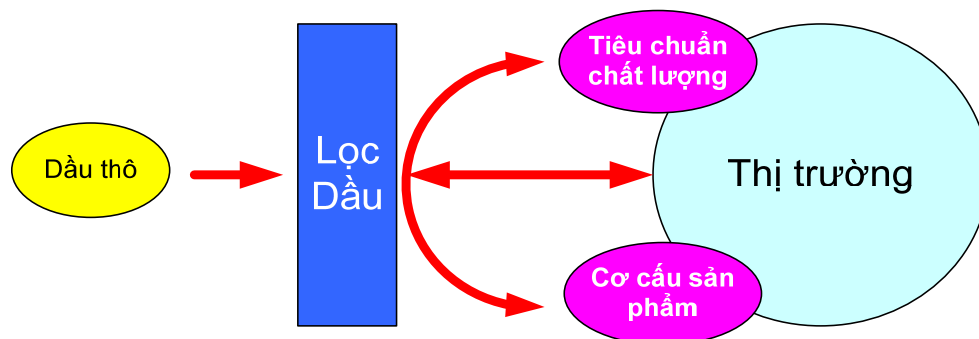
TỔNG QUAN VỀ NHÀ MÁY LỌC DẦU

1. Mục đích của nhà máy lọc dầu.

Nhà máy lọc dầu là nơi thực hiện các quá trình chế biến dầu thô thành các sản phẩm dầu mỏ. Cơ cấu về các sản phẩm dầu mỏ phải đáp ứng được nhu cầu tiêu thụ của thị trường theo từng khu vực và sự phân chia sản xuất trên phạm vi thế giới.

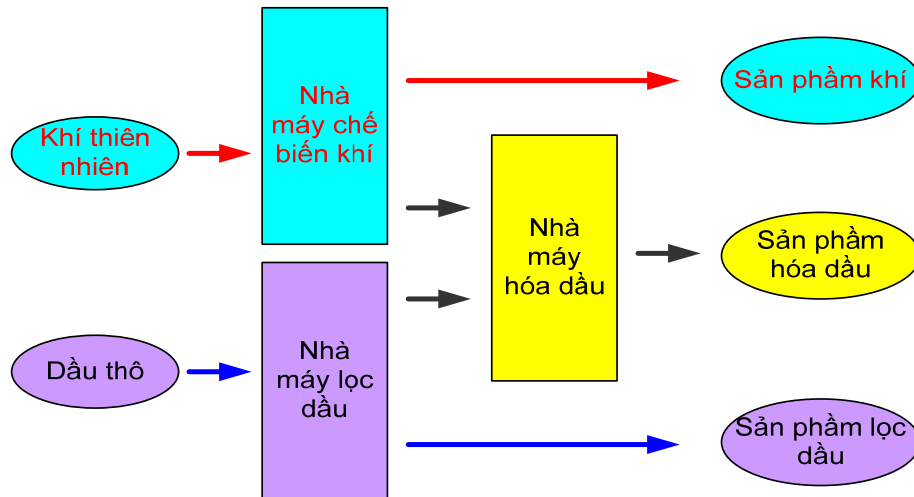
Ngoài ra, nhà máy lọc dầu phải đảm bảo chất lượng cho các sản phẩm sản xuất từ nhà máy theo các tiêu chuẩn chất lượng đã qui định.

Mục đích của nhà máy lọc dầu có thể phát họa theo sơ đồ sau:



Ngoài ra, nhà máy lọc dầu còn cung cấp một lượng nguyên liệu rất lớn cho ngành công nghiệp hóa dầu như: dung môi, sợi nhân tạo, nhựa, hóa chất cơ bản, phân bón, ...

Qui trình chế biến của nhà máy lọc dầu được minh họa trong sơ đồ sau:



2. Nhiệm vụ của nhà máy

2.1 Tiếp nhận và vận chuyển dầu thô

Có thể tiếp nhận một lượng lớn dầu thô về cả số lượng lẫn chủng loại, nhằm tránh sự tác động của sự biến động rộng lớn về nguồn nguyên liệu và có thể cấu thành nguyên liệu phù hợp với chế độ công nghệ của nhà máy nhằm đáp ứng được yêu cầu về cơ cấu sản phẩm dầu mỏ của thị trường. Có thể tiếp nhận bằng cầu cảng hoặc đường ống.

2.2 Chế biến dầu thô

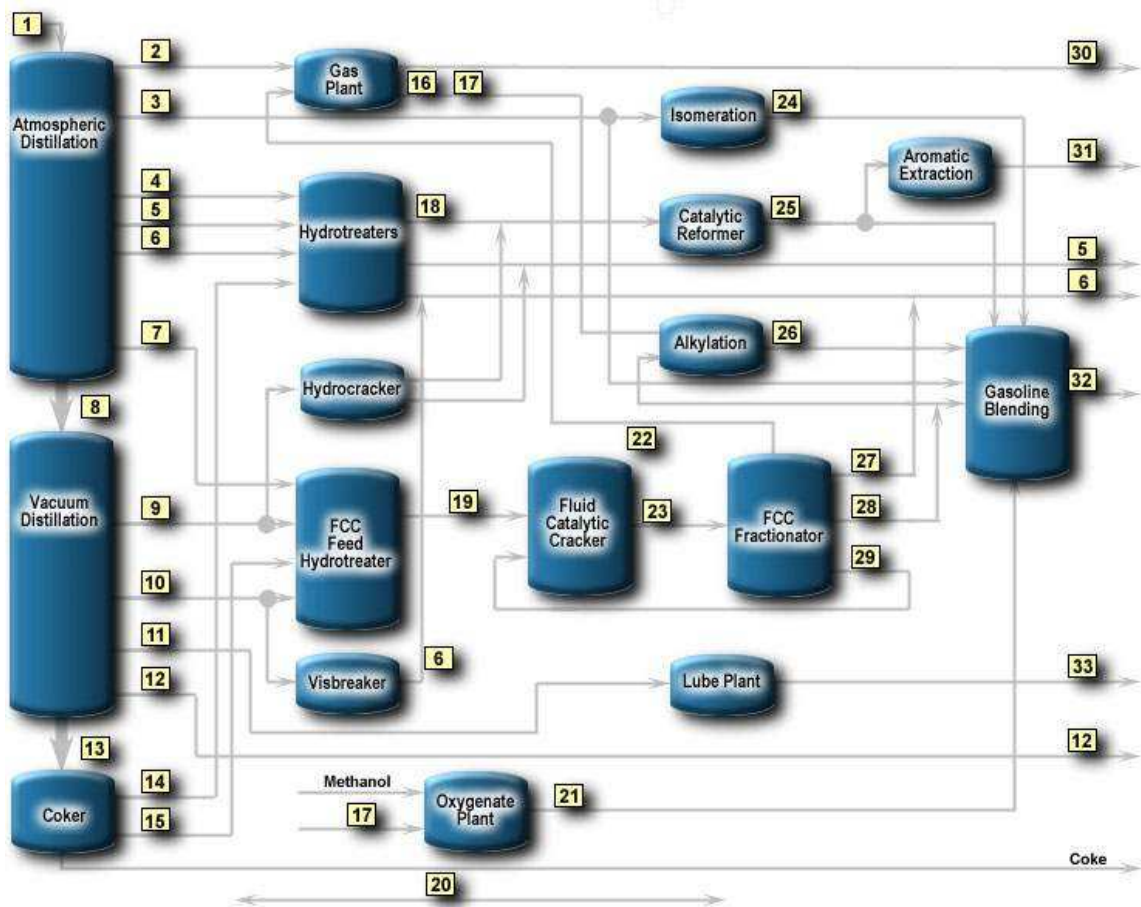
Thực hiện các quá trình chế biến dầu thô thành các sản phẩm dầu mỏ hay chất nền.

2.3 Kiểm tra chất lượng

Thực hiện việc kiểm tra chất lượng các nguyên liệu và sản phẩm của nhà máy nhằm theo dõi các quá trình chế biến và đảm bảo chất lượng cho các sản phẩm tạo thành.

3. Các quá trình chế biến trong nhà máy lọc dầu

Tùy vào nguyên liệu dầu thô và mục đích của nhà máy lọc dầu mà qui trình công nghệ chế biến rất khác nhau. Nhưng nhìn chung, quá trình chế biến tổng thể của nhà máy lọc dầu có thể mô tả như sơ đồ sau:



Sơ đồ chế biến dầu thô

Tuy nhiên, các quá trình chế biến trong các nhà máy lọc dầu luôn bao gồm các bộ phận sau:

3.1 Quá trình phân tách

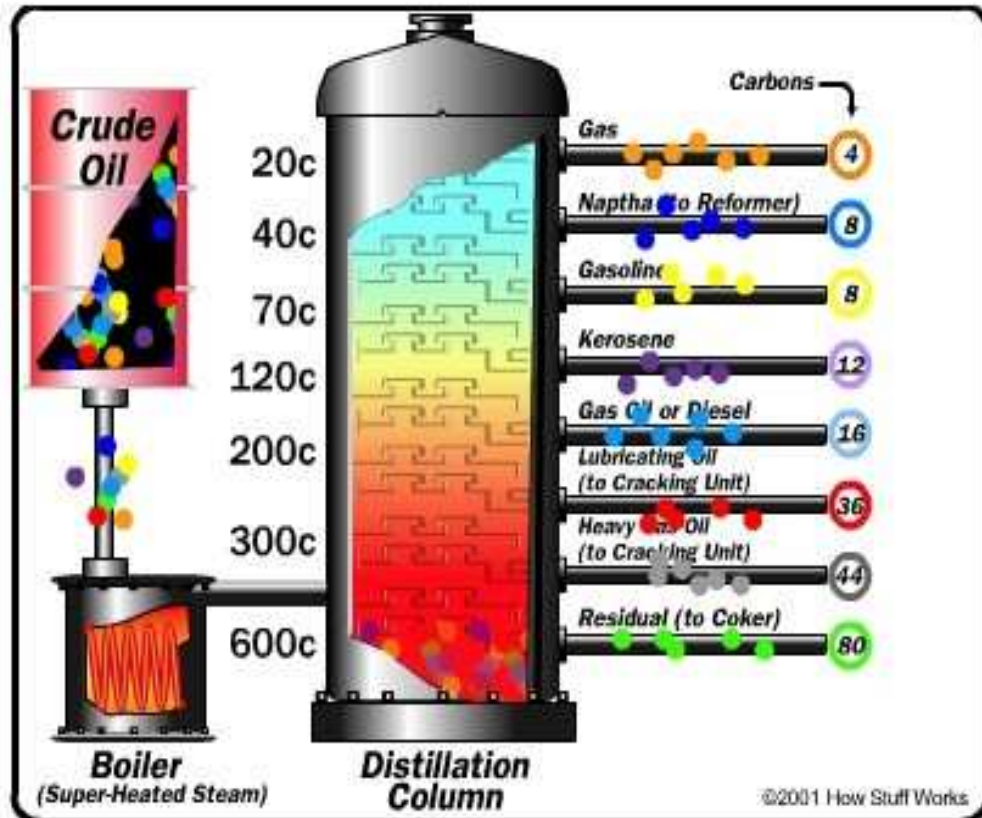
Tạo ra các phân đoạn cơ sở nhằm đáp ứng mục đích sử dụng cho các quá trình chế biến tiếp theo (chưng cất, trích ly...).

3.2 Quá trình chuyển hoá

Nhằm tạo ra các phân tử mới có tính chất phù hợp với sản phẩm sử dụng (alkyl hóa, isomer hóa, reforming, cracking,...).

3.3 Quá trình xử lý

Nhằm loại bỏ các tạp chất không mong muốn có mặt trong thành phần các phân đoạn và sản phẩm, nhằm đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu cho quá trình chế biến tiếp theo hay đạt chất lượng sản phẩm thương phẩm.



Sơ đồ phân tách dầu thô

3.4 Các quá trình bảo vệ môi trường

Bao gồm các quá trình xử lý môi trường nhằm bảo đảm an toàn môi trường làm việc và môi trường tự nhiên xung quanh nhà máy (bao gồm các quá trình xử lý khí, nước thải, chất thải, khí chua ...).

Thang quy đổi giữa các dạng năng lượng

1 tấn dầu thô = 1 TOE (tons oil equivalent)

1 tấn than đá = 0,66 TOE

1000 m³ N.Gas = 0,99 TOE

1000 Kw điện = 0,222 TOE



Nhà máy lọc dầu tại Iraq

CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BAN ĐẦU

1. Ổn định dầu nguyên khai

Sau khi được khai thác từ các giếng áp suất cao, trung bình và thấp dầu chưa ổn định, nghĩa là chưa tách các hợp phần nhẹ (etan, propan, butan và một phần pentan), vận chuyển khó và không kinh tế vì trong quá trình vận chuyển có thể thất thoát các hydrocarbon nhẹ là các nguyên liệu có giá trị. Khí thu hồi có thể được sử dụng làm nguyên liệu bổ sung cho các nhà máy chế biến dầu, do đó cần được thu hồi triệt để. Dầu sau khi khai thác được loại khí nhờ giảm áp suất, đưa vào bể chứa để lắng và tách khỏi nước, sau đó được đưa đi ổn định hóa, nghĩa là tách các hydrocarbon nhẹ (etan, propan, butan và một phần pentan). Dầu ổn định được đưa đi xử lý nhiệt – hóa, sau đó đến cụm công nghệ loại muối bằng điện (EDS).

Trong dầu có chứa khí hòa tan, nước và muối. Hàm lượng khí trong dầu khai thác từ 1÷2 đến 4%. Sự dao động của hàm lượng khí phụ thuộc vào dạng dầu, điều kiện ổn định hóa, hình thức vận chuyển, dạng bồn chứa dầu trong nhà máy và điều kiện khí quyển... Trong quá trình ổn định hóa nhận được nguyên liệu cho công nghiệp hóa dầu; các phân đoạn dầu ổn định tốt khi được chưng cất khiến cho chế độ công nghệ trong tháp sẽ ít dao động hơn, tạo điều kiện ngưng tụ xăng trong thiết bị làm lạnh tốt hơn; loại bỏ khả năng mất mát phân đoạn xăng nhẹ do cuốn theo khí. Loại butan được coi là mức ổn định hóa tối ưu của dầu. Tuy nhiên trong một số trường hợp cần phải loại một phần phân đoạn pentan (loại 40 ÷ 80% hàm lượng của nó trong dầu).

2. Tách muối - nước

Nếu trong dầu có hàm lượng nước và muối cao chế độ công nghệ của các quá trình bị phá hủy, làm tăng áp suất trong thiết bị và giảm công suất. Muối còn có tác hại lớn hơn. Muối đóng trên bề mặt các thiết bị trao đổi nhiệt, làm giảm hệ số truyền nhiệt, dẫn tới tăng chi phí nhiên liệu, giảm công suất thiết bị.

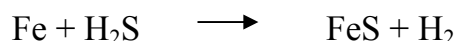
Nước trong dầu thường tạo thành dạng nhũ tương khó phá hủy. Nước trong dầu chứa nhiều muối khoáng khác nhau và một số kim loại hòa tan. Các cation thường gặp trong nước là Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và một lượng Fe^{2+} và K^+ ít hơn. Các anion thường gặp là Cl^- và HCO_3^- , còn SO_4^{2-} và SO_3^{2-} với một lượng ít hơn. Ngoài ra, trong dầu còn có một số oxit không phân ly như Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 . Hàm lượng tổng của muối khoáng (độ khoáng) của nước có thể từ dưới 1% đến 20 ÷ 26%. Một số muối khoáng dễ bị thủy phân (xem trong phần tiếp theo), do đó nước đi kèm theo dầu mỏ là vấn đề được quan tâm.

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



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

Trong chế biến dầu do phân hủy hợp chất lưu huỳnh tạo H_2S là nguyên nhân ăn mòn mạnh, đặc biệt khi kết hợp với HCl. H_2S khi có nước hoặc dưới nhiệt độ cao tác dụng với kim loại của thiết bị tạo sulfur sắt:



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



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

Bụi và muối gây ăn mòn ống dẫn, tích lũy lại trong sản phẩm dầu làm giảm chất lượng của chúng. Trong quá trình loại muối bên cạnh clorua cũng loại 50 ÷ 70% các hợp chất vanadium và niken, phần lớn hợp chất angtimon

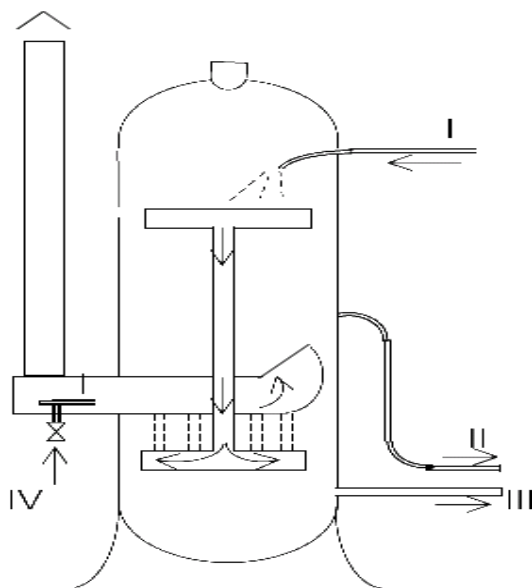
và các tạp chất khác có khả năng đầu độc xúc tác và ăn mòn thiết bị trong các quá trình chế biến tiếp.

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

2.1 Phương pháp cơ học

Lắng: Lắng được ứng dụng cho nhũ tương mới, không bền, có khả năng tách lớp dầu và nước do chúng có trọng lượng riêng khác nhau. Nung nóng làm tăng nhanh quá trình phá nhũ do sự hòa tan của màng bảo vệ nhũ tương vào dầu tăng, giảm độ nhớt môi trường và giảm sự chênh lệch khối lượng riêng. Trong các xí nghiệp loại nước bằng phương pháp lắng được thực hiện trong thiết bị nung nóng-loại nước dạng hình trụ đứng có đường kính $1,5 \div 2$ m và chiều cao $4 \div 5$ m (hình 7). Trong đó dầu được hâm nóng đến 60°C bằng đèn đốt khí lắp dưới đáy thiết bị.

Trong nhà máy chế biến dầu nước được loại tiếp bằng cách gia nhiệt đến $120 \div 160^{\circ}\text{C}$ và để lắng ở áp suất $8 \div 15$ atm (để nước không sôi) trong $2 \div 3$ giờ.



*Sơ đồ thiết bị nung nóng
- lắng nước*

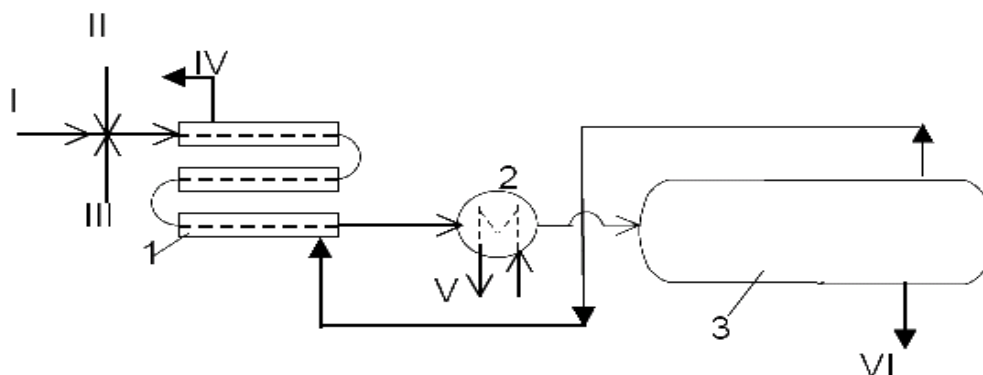
- I - Nhũ tương.
- II - Dầu thô.
- III - Nước.
- IV - Khí nhiên liệu

Lọc: Lọc để tách nước ra khỏi dầu dựa trên tính thấm ướt lựa chọn các chất lỏng khác nhau của các vật liệu. Cát thạch anh dễ thấm ướt nước hơn, còn pirit (FeS_2) thấm ướt dầu tốt hơn. Để làm khan dầu bằng phương pháp lọc sử dụng bông thủy tinh, mùn cưa. Các hạt nước nhỏ li ti bám vào các cạnh nhọn của mùn cưa hoặc sợi bông thủy tinh, liên kết với nhau thành giọt lớn để chảy xuống dưới.

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

2.2 Phương pháp hóa học

Phá hủy nhũ tương trong trường hợp này được thực hiện bằng cách sử dụng các chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) có tác dụng như chất phá nhũ. Phá nhũ bằng phương pháp hóa học được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này có đặc điểm là mềm dẻo và đơn giản. Các chất phá nhũ tốt là các chất phá nhũ hiệu quả cao, liều lượng thấp, sẵn có, không ăn mòn thiết bị, không làm thay đổi tính chất của dầu, không độc hoặc dễ tách ra khỏi nước. Để tăng nhanh phá nhũ cần hâm nóng dầu. Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trình bày trong hình 8.

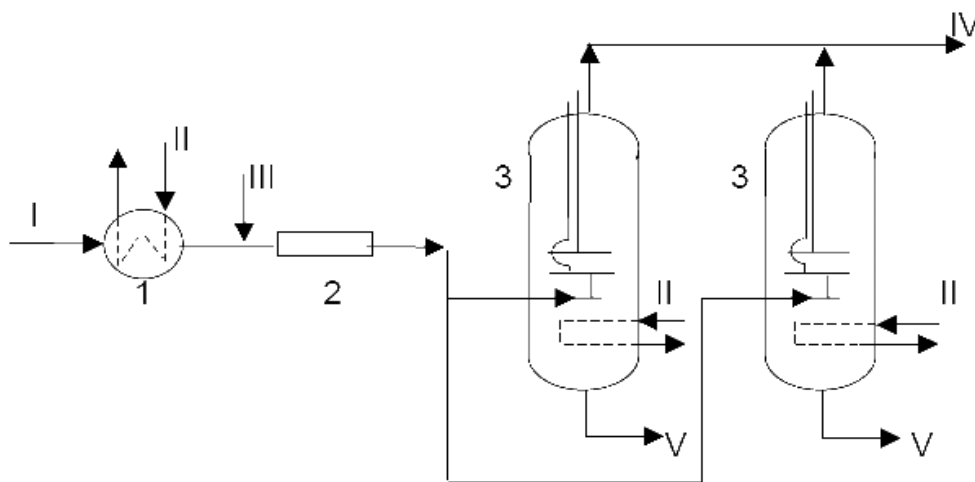


Sơ đồ công nghệ phá nhũ nhiệt hóa trong dầu

- 1- Bộ trao đổi nhiệt; 2- thiết bị nung nóng bằng hơi; 3- bể lắng
 I- Dầu nguyên liệu; II- chất phá nhũ; III- nước mới; IV- dầu loại nước;
 V- hơi nước; VI- nước tách ra.

2.3 Phương pháp phá nhũ tương dầu bằng điện trường

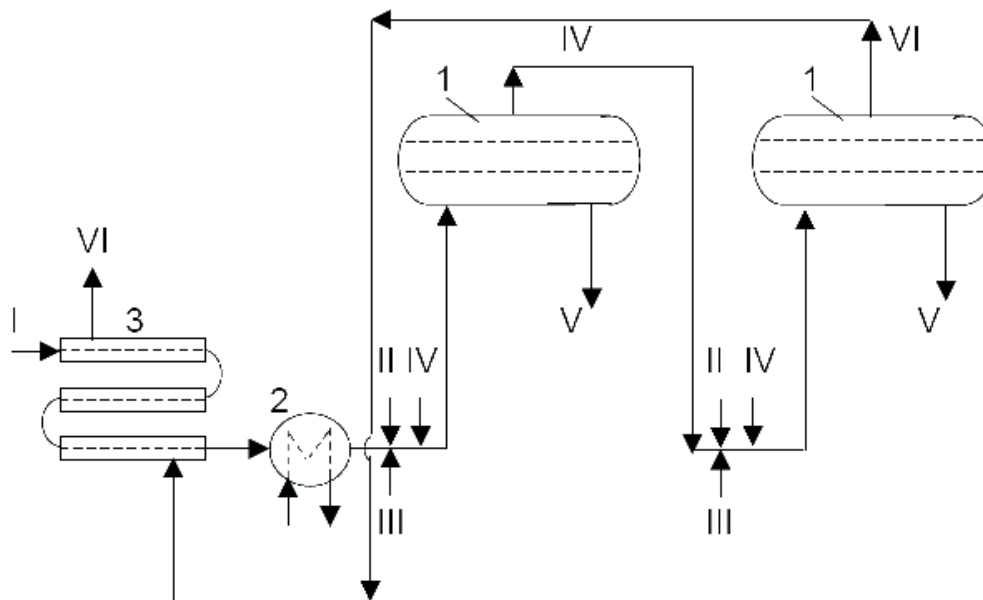
Sử dụng điện trường để làm khan nước được ứng dụng rộng rãi trong các xí nghiệp và nhà máy chế biến dầu từ đầu năm 1990. Khi đưa nhũ tương dầu vào điện trường xoay chiều các hạt nước tích điện âm bắt đầu di chuyển bên trong giọt nước, tạo cho nó dạng hình trái lê, đầu nhọn của quả lê hướng về điện cực. Khi thay đổi cực của điện cực, giọt nước hướng đầu nhọn về hướng ngược lại. Tần số đổi hướng của giọt dầu bằng với tần số thay đổi của điện trường. Dưới tác dụng của lực kéo các hạt nước riêng lẻ hướng về cực dương, chúng va chạm với nhau và trong điện trường đủ mạnh tạo thành các đám mây điện môi, nhờ đó các giọt nước nhỏ sẽ lớn lên, khiến cho chúng dễ lắng xuống trong thùng điện trường.



Sơ đồ cụm làm khan bằng điện

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

I- Dầu nguyên liệu; II- hơi nước; III- chất phá nhũ; IV- dầu khan và đã loại muối; V- nước tách ra



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

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

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

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

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

Ngày nay thiết bị loại nước bằng điện dạng nằm ngang, làm việc ở nhiệt độ 160°C và 18 atm được ứng dụng rộng rãi. Trong hình 10 giới thiệu sơ đồ loại nước bằng điện dạng nằm ngang với bốn thiết bị, một thiết bị để loại nước, ba thiết bị còn lại để loại muối. Sơ đồ có công suất 7 triệu tấn dầu/năm.

Loại muối được thực hiện bằng cách thêm nước và chất phá nhũ. Dầu từ bồn chứa được bơm bằng máy bơm qua hệ trao đổi nhiệt vào các thiết bị loại nước lắp đặt nối tiếp nhau. Đồng thời nạp nước nóng và chất phá nhũ vào dầu. Loại muối diễn ra trong điện trường điện thế $32 \div 33$ kW ở nhiệt độ $120 \div 130^\circ\text{C}$ và áp suất $8 \div 10$ atm. Dầu sau khi xử lý chứa $5 \div 10$ mg muối/l, cho phép cụm chung cất dầu làm việc liên tục trong ít nhất hai năm.

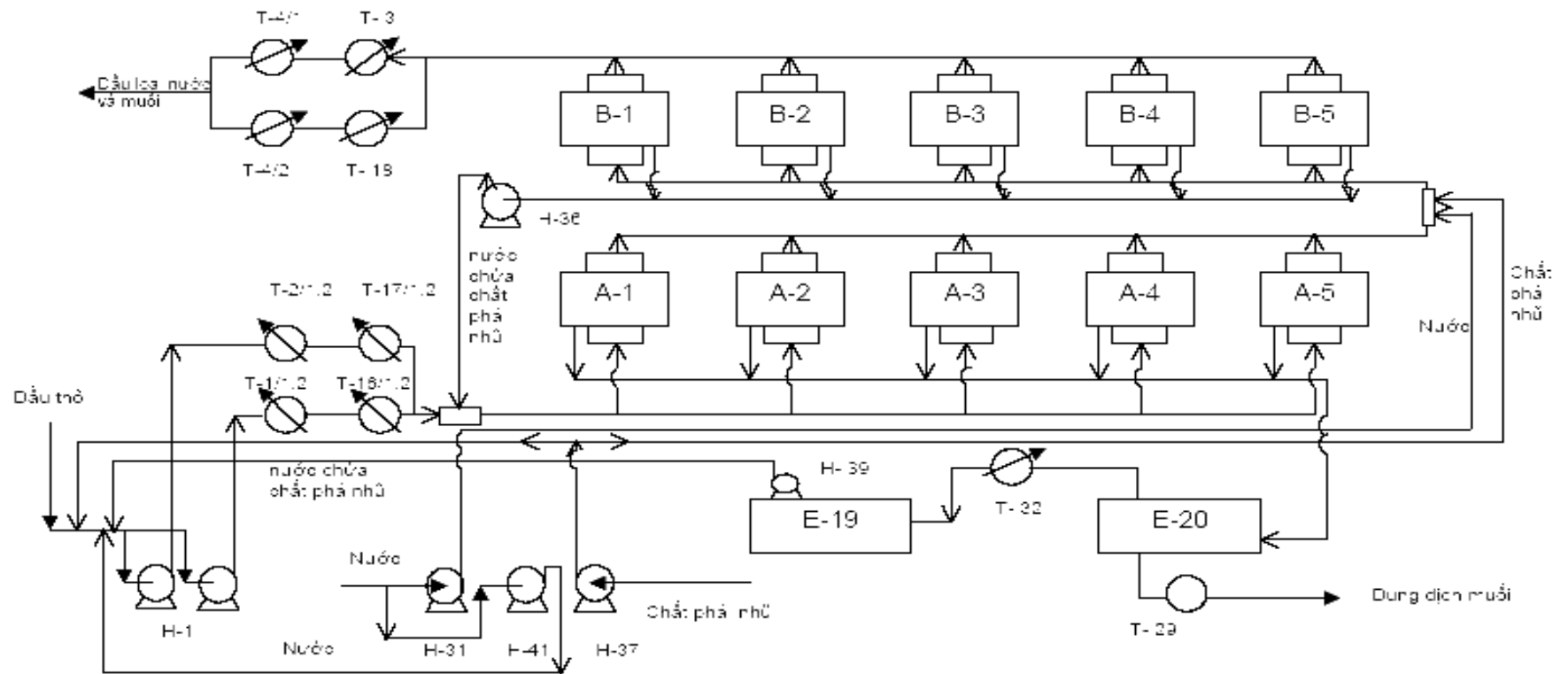
Trước đây trong công nghiệp chế biến dầu lọc dầu chỉ gồm cụm chung cất khí quyển (AR) với công suất khoảng 3 triệu tấn dầu/năm. Với kết quả hoàn thiện công nghệ chế biến sơ cấp một mặt người ta tiến hành tự động hóa các cụm AR và AVR, mặt khác đưa vào ứng dụng cụm loại muối bằng điện (EDS), ổn định phân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

Sơ đồ công nghệ cụm loại muối, nước bằng điện được trình bày trong hình 11. Dầu thô từ ống dẫn đưa trực tiếp vào máy bơm H-1 và bơm qua hai đường song song vào trao đổi nhiệt, trong đó nó được nung nóng đến $140 \div 150^\circ\text{C}$ nhờ nhiệt từ các dòng sản phẩm lấy ra hoặc dòng hồi lưu.

Dòng dầu thô thứ nhất chạy trong không gian của ống trao đổi nhiệt T-2, trong đó nó được nung nóng nhờ nhiệt của dòng tuần hoàn thứ nhất của tháp K-2 (tháp chung cất khí quyển, hình 13), sau đó qua trao đổi nhiệt T-17, trong đó nó được nung nóng nhờ dòng tuần hoàn thứ hai của tháp K-2, và đi vào bộ phận thu gom để đưa vào cụm loại muối nước bậc nhất, rồi sau đó vào thiết bị loại nước bằng điện A1÷A5.

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

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



Sơ đồ công nghệ loại muối, nước bằng điện.

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

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

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

Dung dịch muối từ thiết bị loại nước bậc nhất được đưa vào bể lắng E-18, là bể hình trụ nằm ngang có dung tích 160 m³ và làm việc ở 150°C và 10 atm. Trên bể lắng có thiết bị bẫy dầu, từ đó dầu qua thiết bị làm lạnh T-32 và được đưa vào bể tiêu nước E-19. Dưới bể E-18 dung dịch muối sau khi làm nguội trong máy làm lạnh không khí được đưa vào bộ phận làm sạch.

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

QUÁ TRÌNH CHUNG CẤT DẦU THÔ

1. Cơ sở lý thuyết của quá trình chưng cất

1.1 Sự sôi của dung dịch

Sự sôi của chất nguyên chất: Một chất lỏng sẽ sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất môi trường đè lên mặt thoáng. Ví dụ như nước sẽ sôi ở 100°C tại $P = 1 \text{ atm}$ (760mmHg).

Nhiệt độ sôi của Butan	
Áp suất, atm	Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$
1	0
3.41	36
4.80	50

Ta gọi chất có áp suất hơi bão hoà lớn, có nhiệt độ sôi thấp là chất dễ sôi. Chất khó sôi có áp suất hơi bão hoà bé, có nhiệt độ sôi cao.

Thành phần pha hơi sinh ra khi đun sôi một dung dịch: Pha hơi sinh ra khi chất lỏng nguyên chất sôi là pha hơi đơn chất. Pha hơi sinh ra khi một dung dịch sôi là một hỗn hợp của tất cả các hợp phần của dung dịch và có thành phần phụ thuộc vào thành phần của dung dịch lỏng theo định luật Konovalov.

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A^l = P \cdot x_A^h : \text{áp suất hơi bão hoà riêng phần của A.}$$

$$P_B = P_B^0 \cdot x_B^l = P \cdot x_B^h$$

Gọi $\alpha = \frac{P_B^0}{P_A^0}$ là độ bay hơi tương đối của B so với A.

Nếu $\alpha > 1$: B dễ sôi hơn A

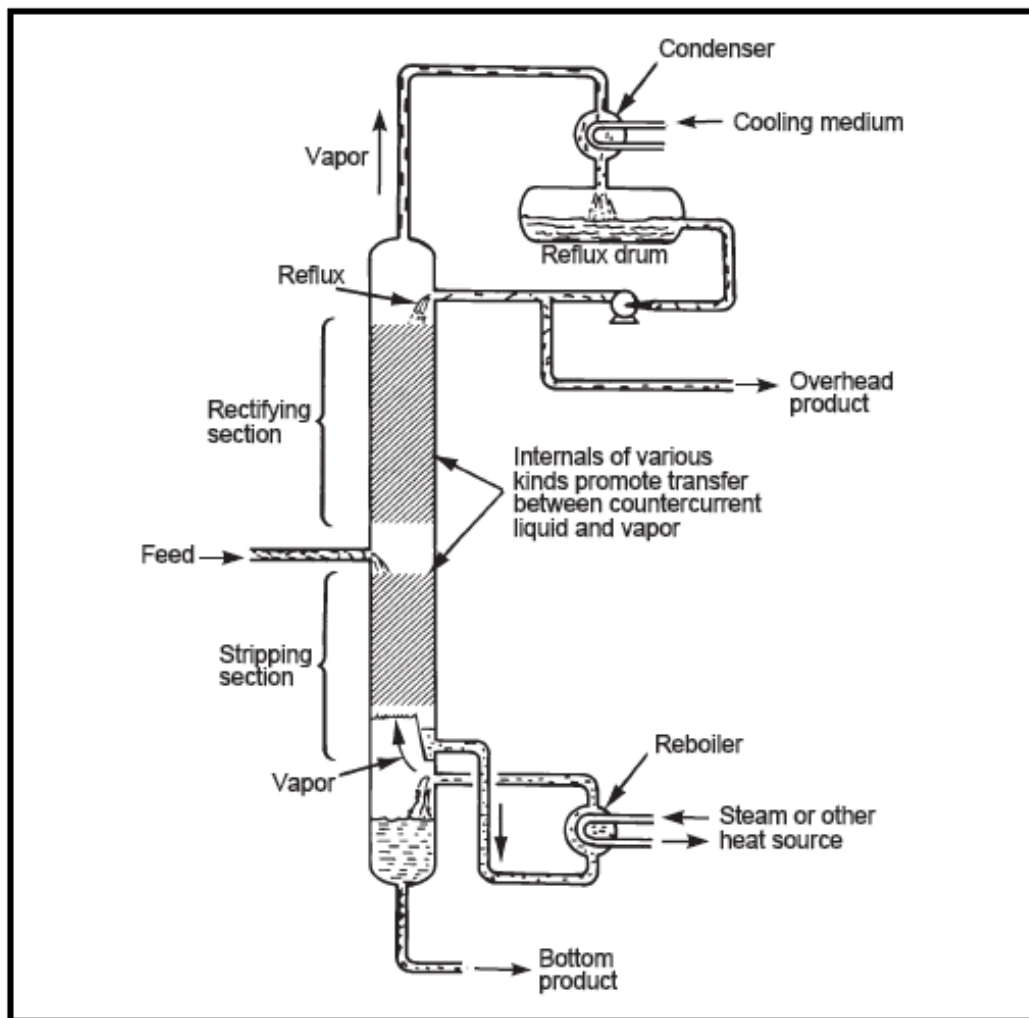
$\alpha < 1$: B khó sôi hơn A

Định luật Konovalov: Khi sôi một dung dịch lỏng cho ra một pha hơi giàu chất dễ sôi hơn so với dung dịch lỏng.

1.2 Nguyên lý của quá trình chưng cất

Chưng cất là quá trình tách một dung dịch bằng cách đun sôi nó, rồi ngưng tụ hơi bay ra để được 2 phần: Phần nhẹ là distillat có nhiệt độ sôi thấp, chứa nhiều chất dễ sôi, còn phần nặng còn lại là cặn chưng cất (redue).

Fractionation Schematic Diagram



Như vậy, phép chưng cất có thể thu được Distillat có thành phần mong muốn bằng cách chưng cất nhiều lần.

Nhưng chưng cất nhiều lần như vậy rất phiền phức, tốn thời gian mà không kinh tế. Để khắc phục nhược điểm này ta dùng hệ thống chưng cất có cột chưng cất.

Cột chưng cất có số đĩa lý thuyết càng lớn, thì có khả năng cho một distillat có thành phần khác càng nhiều so với dung dịch trong bình đun, tức là distillat rất giàu chất dễ bay hơi.

Dùng cột chưng cất có nhiều đĩa lý thuyết có thể thu được distillat là chất dễ bay hơi gần như tinh khiết.

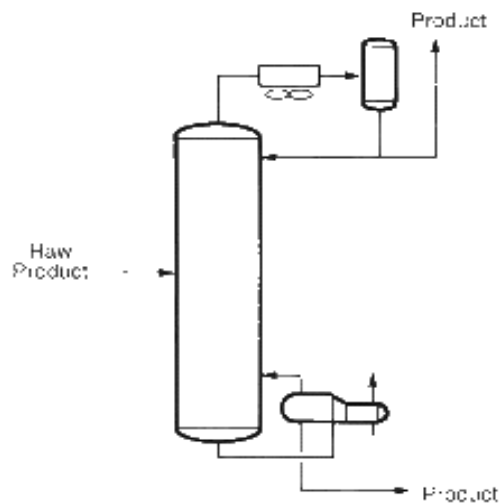
2. Cơ sở lý thuyết chưng cất dầu mỏ

Nhằm phân tách dầu thô thành các phân đoạn thích hợp dựa vào nhiệt độ sôi của các cấu tử và không làm phân huỷ chúng.

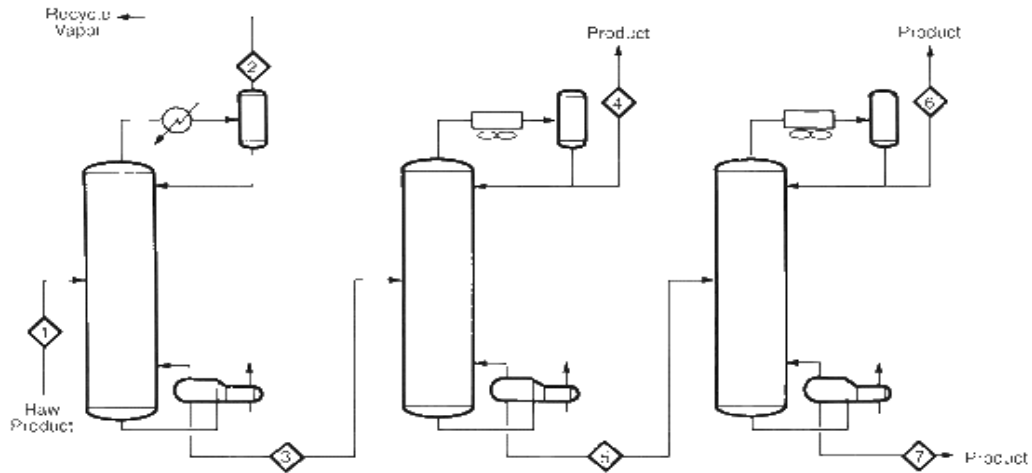
2.1 Chưng cất đơn giản

Chưng cất bay hơi dần dần: Chủ yếu dùng trong phòng thí nghiệm để xác định đường cong chưng cất Englen.

Chưng cất bay hơi một lần: Cho phép nhận được phần chưng cất lớn hơn so với bay hơi một lần.



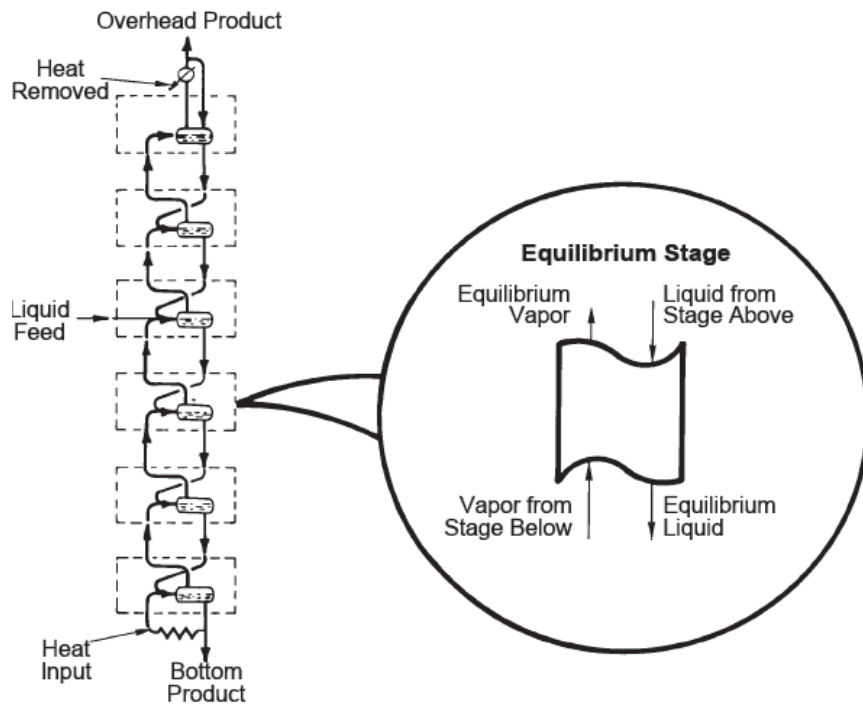
Chưng cất bay hơi nhiều lần: Cho phép quá trình tách các phân đoạn theo mong muốn.



2.2 Chung cất phức tạp

Chung cất có hồi lưu: Để nâng cao khả năng phân chia hỗn hợp lỏng, người ta tiến hành cho hồi lưu một phần sản phẩm đỉnh. Nhờ sự tiếp xúc thêm một lần giữa pha lỏng (hồi lưu) và pha hơi trong tháp được làm giàu thêm cấu tử nhẹ nhờ đó mà độ phân chia cao hơn.

Chung cất có tinh luyện: Dựa vào quá trình trao đổi chất nhiều lần giữa pha lỏng và hơi nhờ vào các đĩa hay đệm. Chung cất sẽ có độ phân chia cao hơn nếu kết hợp với hồi lưu



Sơ đồ tiếp xúc giữa dòng lỏng và hơi trong tháp chưng cất

Chưng cất chân không & chưng cất với hơi nước: Độ bền nhiệt các cấu tử trong dầu phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và thời gian lưu. Đối với các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, người ta cần tránh sự phân huỷ chúng (giảm độ nhớt, độ bền oxy hoá...) bằng cách hạn chế nhiệt độ (320⁰ - 420⁰C) chưng cất. Nếu nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ phân huỷ chúng ta dùng chưng cất chân không hay chưng cất hơi nước. Hơi nước làm giảm áp suất hơi riêng phần làm chúng sôi ở nhiệt độ thấp hơn.

2.3 Đĩa chưng cất (Tray)

Trong công nghệ dầu khí, để chưng cất những lượng khổng lồ (hàng triệu tấn/năm). Người ta dùng những thiết bị chưng cất khổng lồ, hoạt động liên tục.

Hơi nguyên liệu sẽ bay lên đỉnh tháp và phần lỏng sẽ chảy xuống phần dưới tháp. Sự tiếp xúc giữa hai dòng này được thực hiện một cách đặc biệt nhờ các đĩa.

Tại các đĩa xảy ra quá trình trao đổi nhiệt giữa dòng hơi và dòng lỏng. Đồng thời tại đây cũng xảy ra quá trình trao đổi chất, phần nhẹ trong pha lỏng bay hơi theo pha hơi, phần nặng trong pha hơi ngưng tụ theo dòng lỏng.

Như vậy, khi dòng hơi lên đến đỉnh thì rất giàu cấu tử nhẹ, còn dòng lỏng đi xuống đáy lại giàu cấu tử nặng hơn.

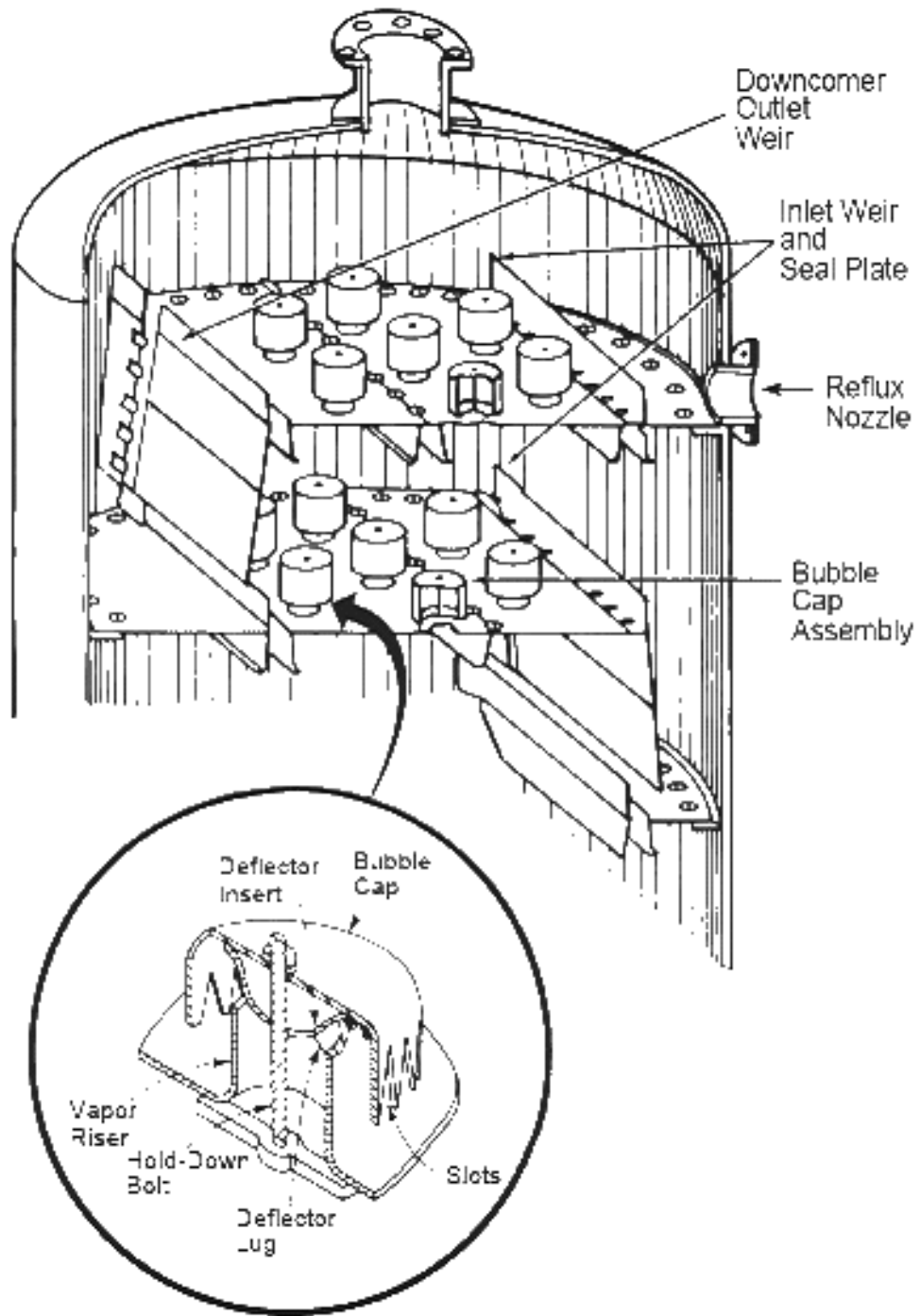
Có rất nhiều dạng đĩa khác nhau được sử dụng tùy vào loại nguyên liệu.

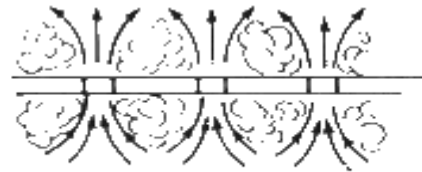
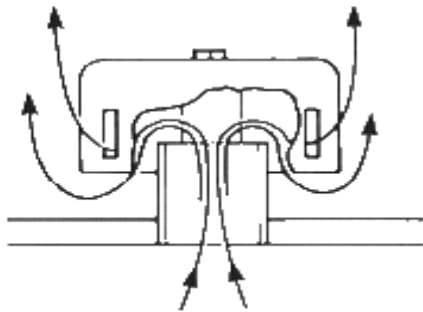
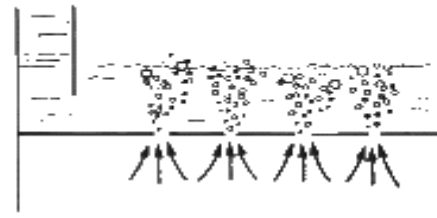
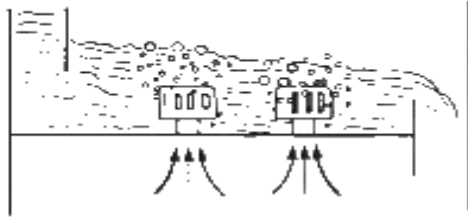
Nhưng mục đích chung nhằm đảm bảo sự tiếp xúc giữa pha lỏng và pha hơi phải lớn để quá trình phân tách hiệu quả.

Hiện nay, sử dụng chủ yếu các dạng đĩa sau:

- Đĩa nhiều lỗ (Sieve Trays)
- Đĩa chụp (Bubble-Cap Trays)
- Đĩa ống khói (Chimmey Trays)
- Đĩa Van (Valve Trays)

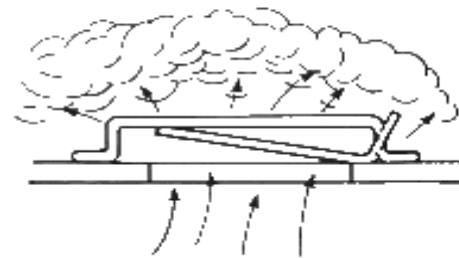
Overhead Vapor Nozzle



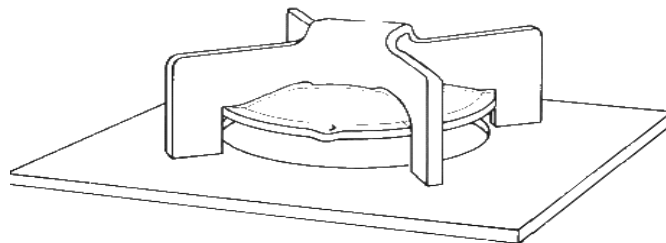
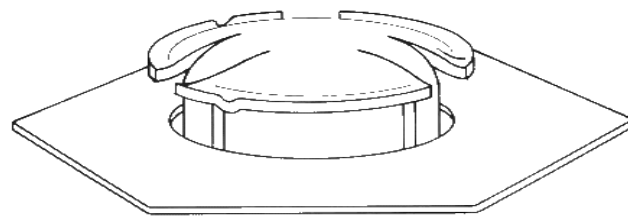


(a) Vapor flow through bubble cap

(b) Vapor flow through perforations

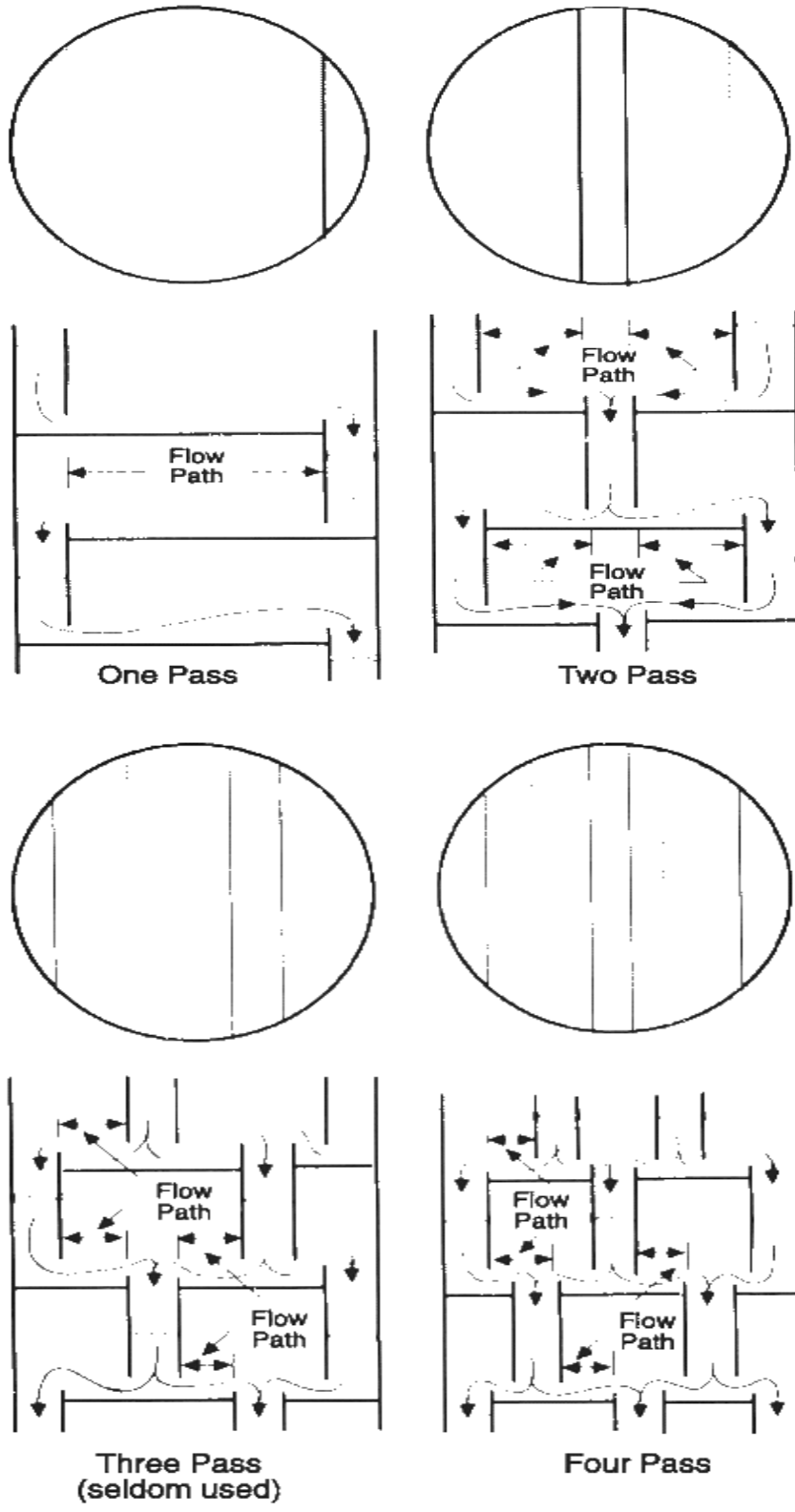


(c) Vapor flow through valves



Mâm kiểu van

Sự phân bố dòng chảy qua van ảnh hưởng rất lớn đến sự tiếp xúc pha và chất lượng các phân đoạn. Một số kiểu phân bố dòng chảy trong tháp được trình bày như sau:

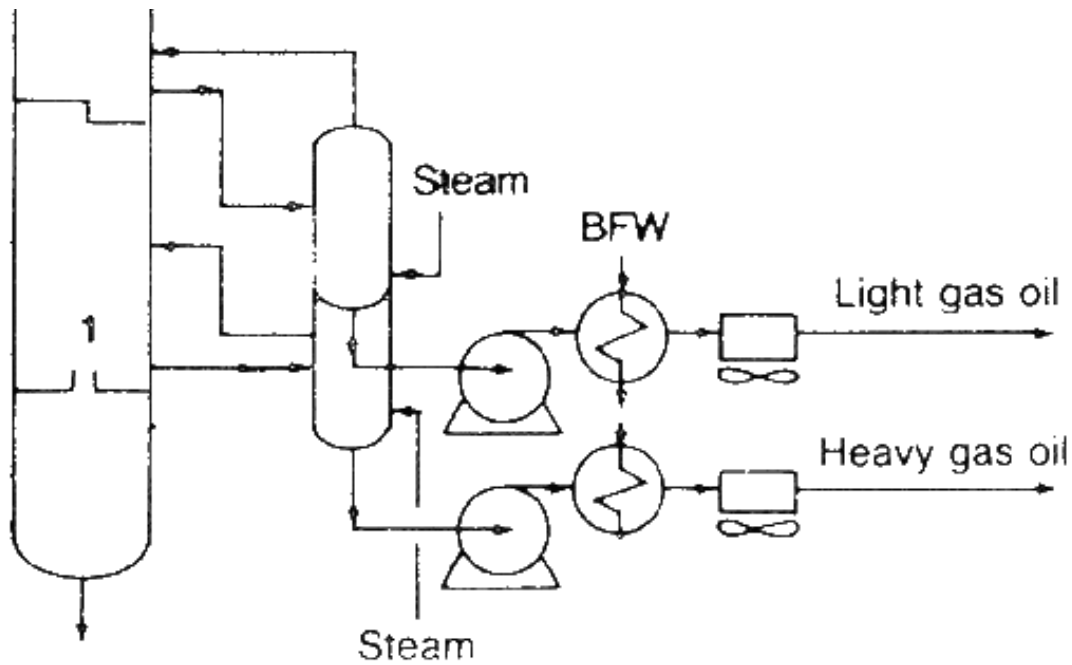


2.4 Sự Stripping

Đối với chưng cất dầu thô, dòng trích ngang luôn có lẫn sản phẩm đỉnh. Để loại bỏ các cấu tử nhẹ này, người ta thực hiện quá trình tái hoá hơi riêng phần các phần nhẹ. Quá trình này gọi là quá trình stripping.

Quá trình này được thực hiện trong những cột nhỏ từ 4-10 đĩa, đặt bên cạnh tháp chưng cất khí quyển và thường dùng hơi nước trực tiếp.

Ngoài ra có thể stripping bằng nhiệt (phân đoạn Kerozen).



2.5 Sự hồi lưu (Relux)

Nhằm tạo ra dòng lỏng có nhiệt độ thấp đi từ đỉnh tháp xuống đáy tháp để trao đổi nhiệt với dòng hơi. Từ đó làm cho quá trình trao đổi chất tách phân đoạn được triệt để và thu được chất lượng distillat mong muốn.

Tỉ lệ dòng hoàn lưu phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó yếu tố kinh tế là bài toán quyết định.

Khi tỉ lệ hoàn lưu tăng, số mâm giảm nhưng đường kính tháp tăng lên.

Chủ yếu có 3 dạng sau:

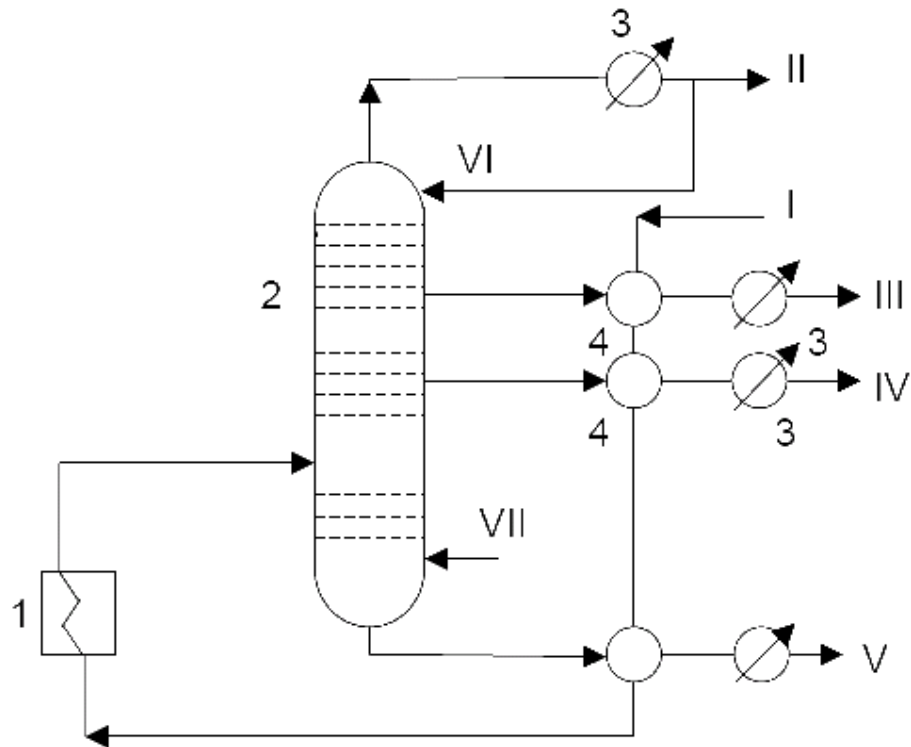
- *Hồi lưu nóng*: Sử dụng dòng hồi lưu ở trạng thái lỏng sôi.
- *Hồi lưu lạnh*: Nhiệt độ dòng hồi lưu ở dưới điểm lỏng-sôi.

- *Hồi lưu vòng*: Lấy các sản phẩm ở các mâm dưới hồi lưu lên các mâm trên sau khi đã làm lạnh.

3. Chung cất dầu thô ở áp suất khí quyển

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

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



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

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

I- Dầu thô; II- sản phẩm trên (xăng); III- Kerosel; IV- dầu diesel; V- cặn chưng cất khí quyển (mazut); VI- hồi lưu; VII- chất cấp nhiệt (hơi nước).

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

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

lưu này bay lên từ mâm cuối cùng và tiếp xúc với pha lỏng chảy xuống và khiến cho pha lỏng giàu các chất có nhiệt độ sôi cao.

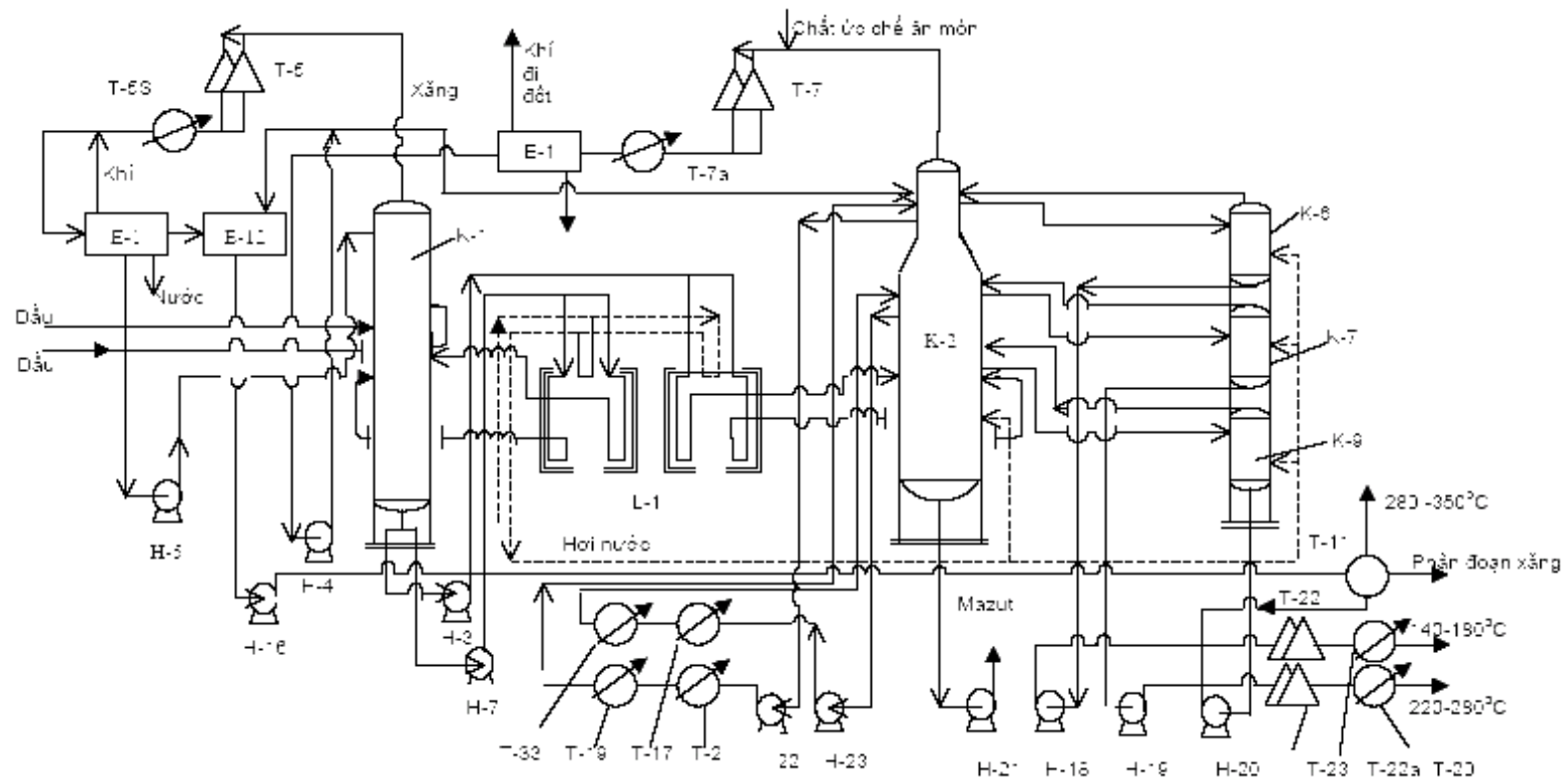
3.1 Chung cất dầu có tác nhân bay hơi

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

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

3.2 Sơ đồ công nghệ cụm chung cất khí quyển

Trong sơ đồ chung cất khí quyển, dầu đã loại nước và loại muối trong cụm EDS được bơm vào mâm số 16 của tháp bay hơi K-1 bằng hai dòng. Từ đỉnh tháp K-1 sản phẩm đỉnh trong pha hơi được dẫn vào thiết bị ngưng tụ bằng không khí T-5, sau đó vào thiết bị làm lạnh bằng nước T-5a và được làm lạnh đến 45°C , rồi đi vào bể chứa E-1. Nước tách từ bể E-1 được dẫn vào kênh thải. Xăng từ bể E-1 được bơm vào tháp K-1 bằng máy bơm H-5 làm dòng hồi lưu, xăng còn lại chảy vào bể E-12. Chế độ nhiệt ở dưới tháp K-1 được duy trì nhờ “dòng nóng”, là phần dầu thô đã loại xăng của tháp K-1 được bơm vào lò nung L-1 bằng 6 dòng nhờ máy bơm H-7. Tất cả các dòng dầu từ lò L-1 nhập lại và được bơm trở lại đáy tháp K-1 bằng 2 dòng.



Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất khí quyển

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

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

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

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

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

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

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

3.3 Chế độ công nghệ

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

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

4. Chung cất dầu thô ở áp suất chân không

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

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

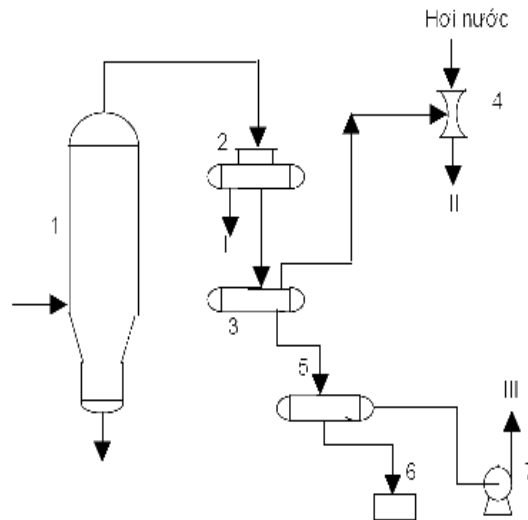
Ngoài ra, để tăng hiệu suất distilat từ mazut đưa vào tháp chân không hơi nước quá nhiệt hoặc chung cất cạn chân không (gudron) với tác nhân bay hơi (phân đoạn ligroin- kerosen).

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

4.1 Hệ thiết bị ngưng tụ khí áp - bơm phun.

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

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



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

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

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

4.2 Hệ bơm phun - thiết bị ngưng tụ khí áp.

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

Sơ đồ tạo chân không sâu.

1- Tháp chân không;

2- thiết bị ngưng tụ;

3- bơm chân không;

4- bơm phun (ejecter)

I- Mazut;

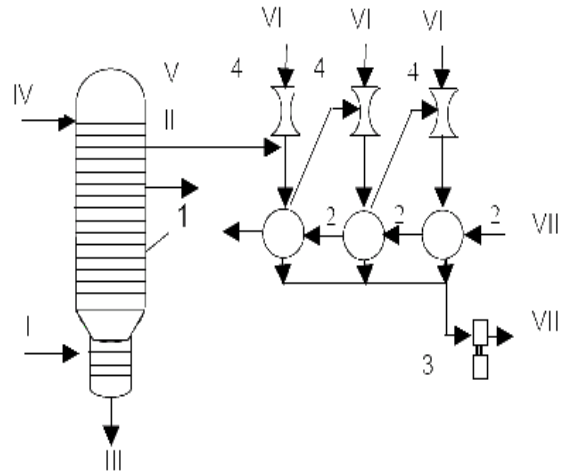
II- gasoin nặng;

III- Gudron; IV- hòi lru;

V- khí không ngưng tụ ;

VI- hơi ;

VII- phần ngưng tụ ; VIII- nước

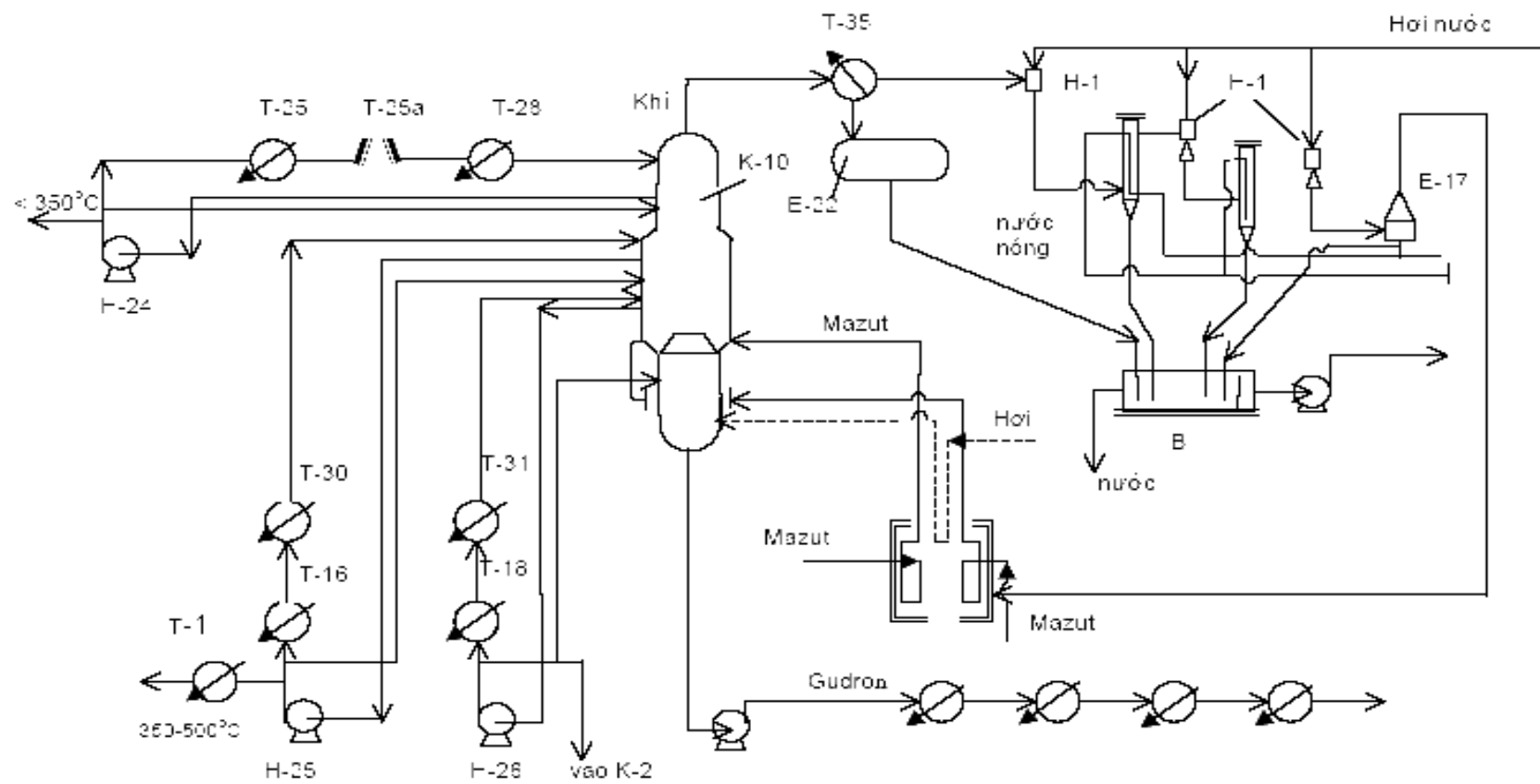


4.3 Đặc điểm chưng cất trong tháp chân không

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

Cấu tạo của tháp chân không khác với tháp chưng cất khí quyển nhằm giảm thời gian lưu của cặn trong tháp để tránh phân hủy nó dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Do lưu lượng các dòng hơi trong tháp chân không lớn, nên đường kính của các tháp này lớn hơn nhiều so với tháp cất khí quyển (8 ÷ 12 m). Do sự phân bố của chất lỏng và bột sỏi không đồng nhất nên hiệu quả của mâm không cao. Để phân bố chất lỏng đồng đều trên các mâm nên sử dụng cấu trúc mâm đặc biệt (mâm lưới, van (xupap) và sàng).

4.4 Sơ đồ công nghệ cụm chưng cất chân không



Sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không

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

Sơ đồ nguyên tắc cụm chưng cất chân không trình bày trong hình 16. Mazut từ dưới tháp K-2 được máy bơm H-21 (không vẽ trong sơ đồ) bơm vào ống xoắn của lò nung L-3 và sau khi nung nóng đến $400 \div 410^{\circ}\text{C}$ được dẫn vào tháp chưng cất chân không K-10. Để giảm sự phân hủy của mazut khi nung nóng ở nhiệt độ cao và tạo cốc trong các ống lò nung và tầng phân cất, thêm hơi nước quá nhiệt vào từng dòng chảy qua lò nung tại cửa vào tháp K-1. Ở đỉnh tháp chưng cất chân không K-10 giữ áp suất không quá 50 mmHg. Khí sinh ra khi phân hủy mazut cùng hơi nước được dẫn sang thiết bị ngưng tụ T-35, trong đó hơi nước ngưng tụ, còn khí được hút bằng máy bơm chân không - phun ba cấp H-1. Phần ngưng tụ từ T-35 được đưa vào bể chứa E-22, từ đó vào bể chứa B, nước từ đó được thải ra còn sản phẩm dầu tích tụ trong bể lắng được máy bơm H-40 bơm vào cửa nạp của máy bơm nguyên liệu.

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

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

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

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

4.5 Chế độ công nghệ

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

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

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

QUÁ TRÌNH CRACKING NHIỆT

1. Giới thiệu

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, các quá trình chế biến thuần túy bởi nhiệt đã được áp dụng từ lâu nhằm chế biến các phân đoạn dầu khác nhau thành các sản phẩm lỏng (xăng, FO), khí và cốc. Các sản phẩm khí có chứa nhiều olefin rất thích hợp cho công nghệ tổng hợp hoá dầu và hoá học.

Dựa vào nguyên liệu, sản phẩm cần thu và điều kiện chính của quá trình (nhiệt độ, áp suất), người ta chia các quá trình chế biến nhiệt thành các quá trình cracking nhiệt, cốc hóa, vibreaking, còn quá trình pyrolise (còn gọi là quá trình cracking hơi).

Cracking nhiệt là quá trình phân hủy dưới tác dụng của nhiệt, thực hiện ở điều kiện nhiệt độ khoảng 470 đến 540⁰C, áp suất 20 đến 70 at. Đây là một quá trình có thể sử dụng nguyên liệu từ phần gasoil đến cặn nặng của dầu, phổ biến hay sử dụng là cặn mazut. Sản phẩm thu được bao gồm khí chứa nhiều olefin và xăng.

Mục đích của quá trình là sử dụng nhiệt nhằm chuyển hoá các phân đoạn nặng thành sản phẩm lỏng có giá trị kinh tế cao (xăng, khí, cốc) nhằm thu hồi xăng từ phần nặng, thu một số olefin sử dụng trong công nghiệp tổng hợp hóa dầu.

Quá trình	Nguyên liệu	Sản phẩm chính	Nhiệt độ , °C	Áp suất, kg/cm ³
Cracking hơi	Etan	Axetylen	1000 – 1400	0,2 – 0,5
Cracking hơi	Etan	Etylen	800 – 850	0,2 – 2
Cracking hơi	Propan – butan	Etylen – propan	770 – 800	0,2 – 2
Cracking hơi	Xăng nhẹ	Etylen – propylen	720 – 770	0,5 – 2
Cracking hơi	Gasoil nhẹ	Etylen – propylen	720 - 750	0,5 – 2
Cracking nhiệt	Gasoil nhẹ	Xăng	469 – 510	20 – 70
Cốc hoá	Cặn nặng	Cốc	480 – 530	1 – 10
Vibreking	Cặn nặng	Giảm tốc nhớt	440 - 480	20 - 70

2. Cơ sở lý thuyết của quá trình Cracking nhiệt

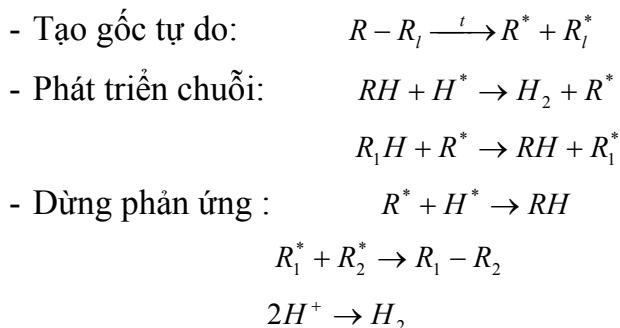
2.1 Sự biến đổi parafin



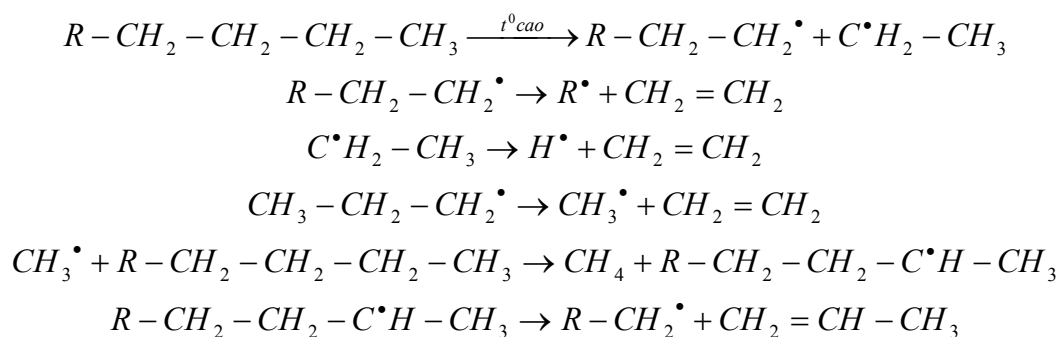
Khi $n \leq 4$ thì liên kết C – C bền hơn C – H \rightarrow xảy ra hiện tượng đứt liên kết C – H tạo H_2

- Nhiệt độ cao, áp thấp \rightarrow nhiều sản phẩm khí.
- Nhiệt độ vừa phải (450 – 530⁰C), áp suất cao \rightarrow đứt giữa mạch \rightarrow nhiều sản phẩm lỏng.

Cơ chế: Theo Rice nó xảy ra theo cơ chế gốc tự do:



Ví dụ:



Như vậy, cracking nhiệt tạo ra một lượng lớn etylen, sản phẩm thu được ít nhánh, không nhiều phản ứng đồng phân hóa, khó thu được sản phẩm vòng, vì vậy mà xăng thu được từ quá trình cracking nhiệt có trị số octan thấp.

2.2 Biến đổi của olefin.

Nhiệt độ thấp, áp suất cao \rightarrow olefin dễ trùng hợp.

Nhiệt độ tăng \rightarrow phản ứng phân huỷ tăng.

Ngoài ra, olefin còn tham gia phản ứng ngưng tụ, ankyli hoá với naphten tạo thành nhựa và cốc.

2.3 Biến đổi của naphten.

Ưu tiên xảy ra các phản ứng sau:

- Khử nhánh ankyl
- Khử hydro → olefin vòng → Aromatic
- Phân huỷ naphten đa vòng → đơn vòng.
- Khử naphten đơn vòng → parafin + olefin / diolefin.

⇒ Tạo nhiều sản phẩm lỏng và “no” hơn so với nguyên liệu và parafin.

2.4 Biến đổi của hydrocacbon thơm.

Ở nhiệt độ cao, theo quy luật sau.

- Khử nhánh ankyl.
- Ngưng tụ vòng → cốc (cacboit)

Tác hại của cốc :

- + Giảm tốc độ truyền nhiệt.
- + Giảm năng suất bơm.
- + Tăng chi phí vận hành.

3. Quá trình Cracking nhiệt

Có 2 vấn đề cần lưu tâm: Ngăn ngừa sự tạo thành cốc trong ống phản ứng hay thiết bị trao đổi nhiệt và đảm bảo hiệu quả sử dụng cao các thiết bị trong dây chuyền.

3.1 Nguyên liệu

Có thể sử dụng phân đoạn mazut của AD, gasoil nặng của FCC hay cặn nặng của quá trình làm sạch (DAO).

3.2 Sản phẩm

Xăng cracking nhiệt: có thành phần khác với xăng chưng cất trực tiếp

Thành phần của một số loại xăng (% trọng lượng)

Loại xăng	Olefin	Aren	Naphten	Parafin
Xăng chưng cất trực tiếp		12	26	62
Xăng cracking nhiệt từ mazut	25 - 35	12-17	5 - 8	40 – 45
Xăng cracking nhiệt từ gasoil	40 - 45	18 - 20	15 - 20	20 – 25
Xăng reforming nhiệt	19 - 20	14 - 16	27 - 32	33 – 37

Từ bảng trên có thể thấy rằng, trong xăng chưng cất trực tiếp, hàm lượng parafin là chủ yếu, còn trong xăng cracking nhiệt có nhiều olefin, trong đó olefin có một nối đôi hoặc aren có nhánh olefin (styren) chiếm đa phần. Do vậy, xăng cracking nhiệt có trị số octan cao hơn so với xăng chưng cất trực tiếp. Xăng cracking thường chứa các thành phần (tính theo % khối lượng): từ 45 -50% parafin, 5 - 10% naphten, 10 -15% benzen và các hydrocacbon không no chiếm từ 25 - 40%. Điều này giải thích tại sao xăng cracking có chỉ số octan cao: MON= 68 - 72 cao hơn xăng của quá trình chưng cất ban đầu (MON = 40 - 45).

Vì xăng cracking nhiệt chứa nhiều olefin nên độ bền kém, dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, các phân tử olefin dễ bị ngưng tụ, polyme hóa, trùng hợp hóa tạo nhựa dẫn đến cháy không hoàn toàn trong xy lanh. Xăng chứa nhiều olefin dễ bị biến đổi thành màu sẫm. Bởi vì sự có mặt của các hợp chất hydrocacbon không no làm tăng chỉ số octan nhưng cũng vì vậy mà chất lượng sản phẩm không tốt do không ổn định dễ bị chuyển hóa (oxi hóa) bởi oxi không khí (khi tồn trữ). Vì vậy, sản phẩm thường được cho thêm chất ức chế. Ngoài ra, chất ức chế còn được cho vào hỗn hợp giữa xăng cracking nhiệt và các nguồn xăng khác để tăng khả năng ổn định cũng như thời gian tồn trữ. Chất ức chế thường dùng: một vài phân đoạn của nhựa (resin) và n-oxidiphenylamin. Tuy nhiên loại xăng này cũng có ưu điểm là dễ khởi động máy.

Hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cracking nhiệt dao động trong khoảng 0,5 đến 1,2% (cao gấp 5 lần cho phép đối với xăng ô tô).

Nói chung xăng cracking nhiệt chưa đảm bảo chất lượng sử dụng cho động cơ xăng; thường phải xử lý làm sạch bằng hydro hoặc cho qua reforming xúc tác để nhận được xăng có độ ổn định và trị số octan cao.

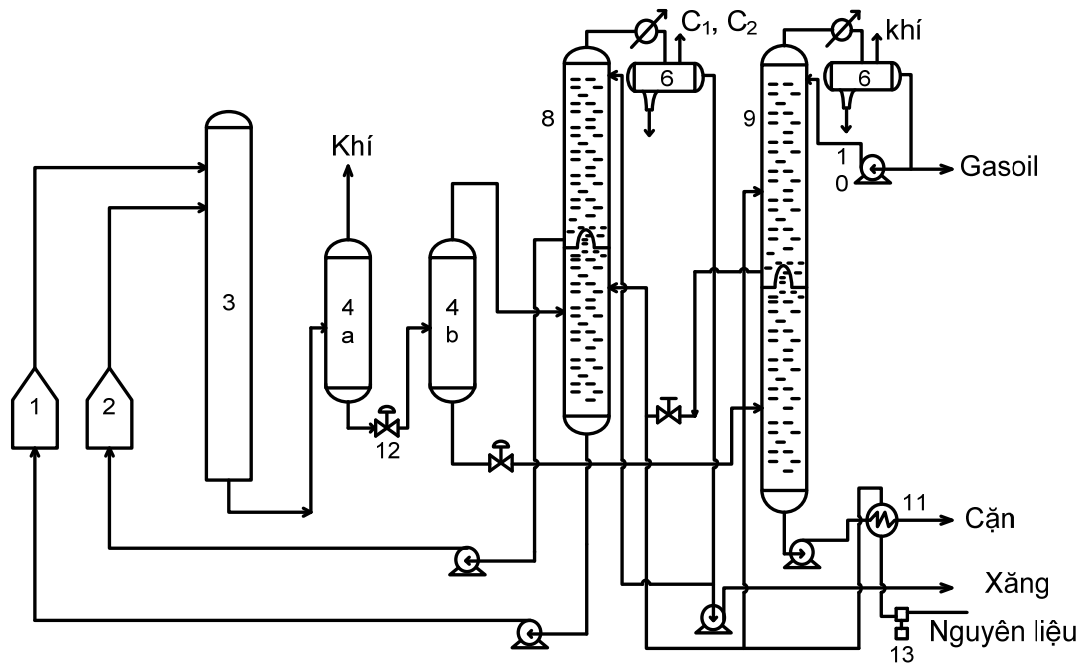
Sản phẩm khí chứa nhiều hydrocacbon olefin và có thể còn có H₂S, sẽ được dẫn vào khối phân tách khí để tách riêng hydrocacbon parafin và olefin dùng thích hợp cho các mục đích khác nhau, như làm nguyên liệu cho tổng hợp hay làm nhiên liệu.

Khí cracking: Còn chứa một lượng lớn những hợp chất không no chủ yếu, cặn của quá trình cracking nhiệt còn được sử dụng làm nhiên liệu đốt lò. Thành phần của nó có thể điều khiển bởi sự khác nhau về điều kiện công nghệ

(chế độ vận hành) của lò hơi. Cặn cracking còn được nhập chung với cặn gurdon và những sản phẩm khác làm nguyên liệu cho lò hơi và nguyên liệu ban đầu cho quá trình coking.

Cân bằng vật chất tiêu biểu của quá trình cracking với hai lò đốt như sau:

Nguyên liệu vào, %	Cracking nhiệt		Vibreking
Phân đoạn > 350°C (dầu Romakinski)	100		100
Phân đoạn > 460°C (dầu Arlanski)	100		
Phân đoạn gasoil của cracking xúc tác			
Sản phẩm ra, %:			
Khí hydrocacbon	3,5	10,7	2,3
LPG	3,6	2,3	3,0
Xăng	19,7	23,3	6,7
Kerosen – gasoil	5,3	28,5	
Cặn cracking	67,9	35,5	88,0
Tổng	100	100	100



Sơ đồ công nghệ Cracking nhiệt

4. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Cracking nhiệt

4.1 Nguyên liệu

Nguyên liệu của cracking nhiệt phổ biến nhất là phân đoạn mazut qua chưng cất trực tiếp, phân đoạn gasoil nặng của quá trình cracking xúc tác hay cặn nặng của quá trình làm sạch. Chất lượng của nguyên liệu là một thông số quan trọng xác định chất lượng của sản phẩm. Khi điều kiện cracking không thay đổi, nếu ta dùng nguyên liệu có thành phần cất khác nhau sẽ cho kết quả khác nhau. Đồng thời hàm lượng các hydrocacbon trong nguyên liệu có ảnh hưởng đến quyết định chất lượng sản phẩm.

Ảnh hưởng giới hạn nhiệt độ sôi của phân đoạn đến hiệu suất xăng khi cracking nhiệt.

Nguyên liệu	Giới hạn sôi (°C)	Hiệu xuất xăng (%khối lượng)
Phân đoạn ligroil	180 - 220	12,1
Phân đoạn karozen	220 - 270	14,9
Phân đoạn gasoil	270 - 300	15,8
Phân đoạn xola	300 - 350	18,0

Nguyên liệu càng nặng (giới hạn sôi cao) thì độ bền nhiệt của nguyên liệu càng kém, quá trình phân hủy xảy ra dễ hơn, dẫn đến tốc độ phân hủy nhanh, cho hiệu suất xăng càng cao. Do vậy, nhiên liệu nặng thì phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiên liệu nhẹ.

4.2 Nhiệt độ

Nếu quá trình tiến hành ở nhiệt độ vừa phải thì quá trình phân hủy xảy ra với sự thay đổi cấu trúc rất ít. Ví dụ, nếu nguyên liệu chứa nhiều parafin, sẽ thu được sản phẩm chứa nhiều parafin, nếu nguyên liệu gasoil có chứa một lượng lớn hydrocacbon vòng thì sản phẩm thu được sẽ có nhiều naphten và aromat.

Trong khoảng nhiệt độ chọn trước, sự thay đổi các thông số về nhiệt độ và thời gian phản ứng có tác dụng tương hỗ lẫn nhau. Để giữ cho độ sâu biến đổi là như nhau, khi tăng nhiệt độ cần thiết phải giảm thời gian phản ứng. Đại lượng nhiệt độ phản ứng là thông số rất quan trọng. Khi tăng nhiệt độ tốc độ phân hủy tăng lên, và ngược lại khi giảm nhiệt độ thì tốc độ phản ứng trùng hợp lại tăng lên. Giảm nhiệt độ cracking sẽ làm giảm tốc độ của các phản ứng đa tụ. Như vậy để tăng hiệu suất các sản phẩm phân hủy (khí, lỏng) và giảm hiệu suất các sản phẩm đa tụ (cặn nhựa, cốc) cần thiết phải giữ nhiệt độ phản ứng cao ứng với thời gian phản ứng thích hợp, đó là nhiệm vụ chính của quá trình cracking nhiệt.

4.3 Áp suất

Áp suất xác định trạng thái pha của hệ cũng như chiều hướng và tốc độ của phản ứng. Áp suất khi cracking phân đoạn gasoil nhẹ cần phải đảm bảo trạng thái lỏng của tác nhân phản ứng, bởi vì trạng thái lỏng tạo điều kiện tốt cho quá trình, không xảy ra sự quá nhiệt cục bộ, sự tạo cốc là cực tiểu còn hiệu suất xăng là cực đại. Nếu cracking cặn nặng, cần phải giữ cho hệ thống ở trạng thái pha hỗn hợp hơi – lỏng.

Khi cracking xảy ra trong pha lỏng với nguyên liệu nặng như mazut, gudron thì áp suất không ảnh hưởng nhiều.

Khi áp suất và nhiệt độ cùng cao, vị trí đứt mạch nghiêng về cuối mạch, điều đó dẫn đến làm tăng hiệu suất sản phẩm khí, sản phẩm lỏng giảm.

Còn nếu chỉ có áp suất cao thì vị trí đứt mạch C - C xảy ra ở giữa mạch, dẫn đến hiệu suất sản phẩm lỏng tăng.

4.4 Thời gian lưu

Thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng càng lâu thì sản phẩm tạo thành dễ bị ngưng tụ, dẫn đến tạo nhựa, tạo cốc, làm giảm hiệu suất xăng và khí.

Như vậy, để tăng hiệu suất sản phẩm khí, xăng, và giảm hiệu suất phản ứng trùng hợp (cặn, cốc) thì ở vùng phản ứng, nhiệt độ duy trì cao và thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng phải ngắn

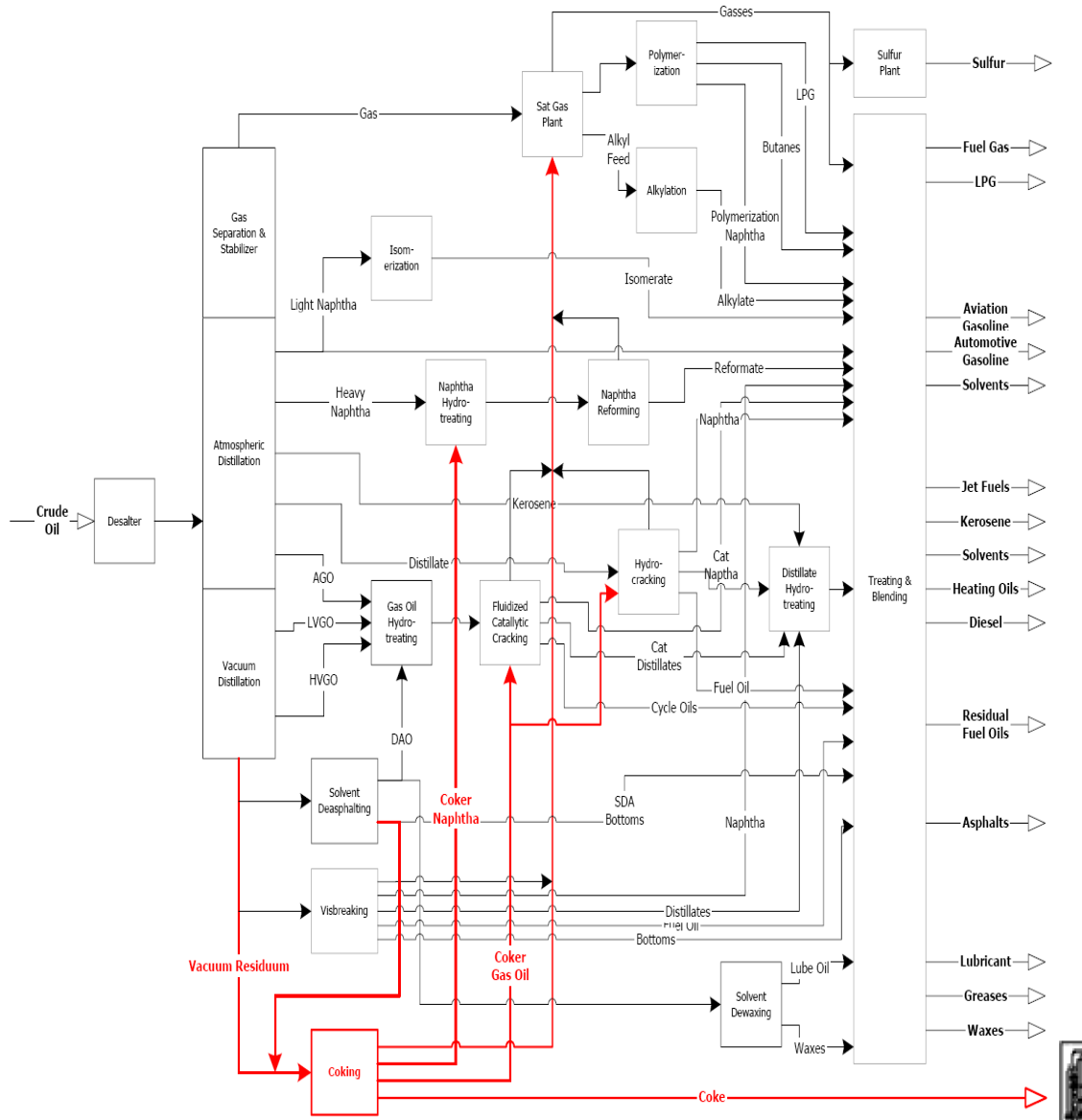
Cracking nhiệt $n-C_{16}H_{34}$

Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	Độ chuyển hoá (%)	Hiệu suất phản ứng (% khối lượng)		Tỷ lệ phân hủy/ trùng hợp
		Sản phẩm phân hủy (xăng khí)	Sản phẩm trùng hợp	
375	55,2	55	44,2	1,26
400	53,5	62,2	37,8	1,65
425	50,8	72,4	27,6	2,26

Từ bảng trên ta thấy, khi nhiệt độ tăng lên, độ chuyển hoá hầu như xấp xỉ nhau, song sản phẩm phân hủy tăng, còn sản phẩm trùng hợp giảm.

Vì vậy đối với mỗi dạng nguyên liệu khác nhau, ta cần nghiên cứu chọn nhiệt độ tối ưu. Thực tế lại cho thấy rằng trong các quá trình cracking nhiệt công nghiệp, sản phẩm cốc chủ yếu tạo thành và lắng đọng ở vùng nhiệt độ vừa phải chứ không phải ở vùng nhiệt độ tối đa.

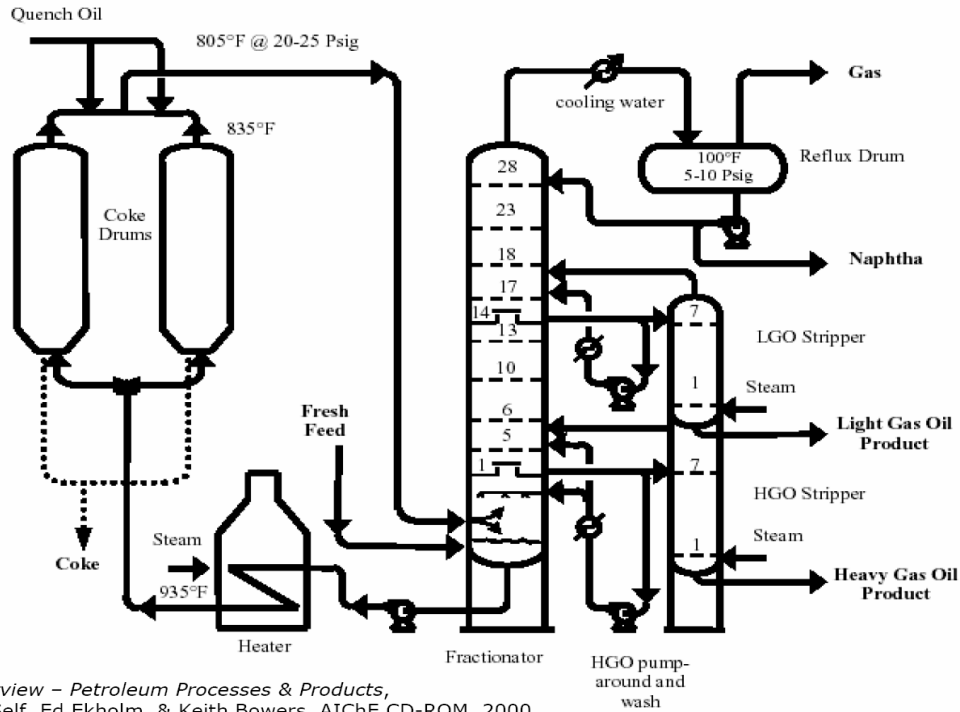
5. Quá trình Cốc hóa



5.1 Quá trình Delayed Coking

Trong quá trình Delayed Coking, phản ứng Cracking diễn ra với thời gian rất ngắn trong thiết bị gia nhiệt đến thiết bị cốc hóa. Cốc được hình thành trong thiết cốc hóa và khi lượng cốc đạt đến mức yêu cầu thì dòng nguyên liệu sẽ được chuyển sang là thứ hai. Trong khi đó cốc sẽ được tháo ra khỏi lò cốc thứ nhất và cứ thế hai lò cốc hóa sẽ hoạt động liên tục thay phiên nhau.

Typical Delayed Coking Unit



Source: *Engineering Overview – Petroleum Processes & Products*, Norman Self, Ed Ekholm, & Keith Bowers, AIChE CD-ROM, 2000

Sơ đồ công nghệ Delayed Coking

Lò cốc hóa hoạt động ở áp suất từ 25 – 30 psi và nhiệt độ từ 480 – 500°C. Lượng hơi hình thành trong thiết bị cốc hóa được dẫn sang thiết bị phân tách và phân chia thành các sản phẩm như khí, naphtha, kerozen và gasoil. Sản phẩm của quá trình Delayed Coking rất khác nhau tùy thuộc vào nhập liệu ban đầu.

Nhập liệu và sản phẩm của quá trình delayed coking được trình bày trong bảng sau:

Operating conditions:			
Heater outlet temperature, °F			900–950
Coke drum pressure, psig			15–30
Recycle ratio, vol/vol feed, %			10–100
Yields:			
Feedstock	Middle East vac. residue	Vacuum residue of hydrotreated bottoms	Coal tar pitch
Gravity, °API	7.4	1.3	–11.0
Sulfur, wt %	4.2	2.3	0.5
Conradson carbon, wt %	20.0	27.6	—
Products, wt %			
Gas + LPG	7.9	9.0	3.9
Naphtha	12.6	11.1	—
Gas oil	50.8	44.0	31.0
Coke	28.7	35.9	65.1

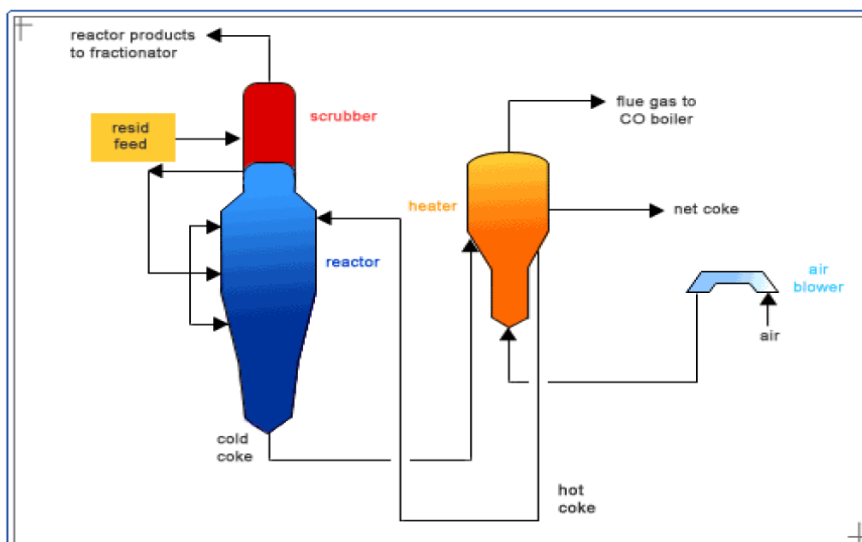
5.2 Quá trình Fluid-Coking và Flexi-Coking

Trong quá trình Fluid Coking, một phần cốc sinh ra được sử dụng là chất gia nhiệt cho quá trình. Phản ứng Cracking xảy ra bên trong thiết bị gia nhiệt và bình phản ứng. Một phần cốc được hình thành trong thiết bị gia nhiệt, với nhiệt độ cao nó được tuần hoàn lại bình phản ứng và cung cấp nhiệt cho phản ứng cracking. Quá trình phản ứng diễn ra ở khoảng nhiệt độ 520°C và sản phẩm cốc được hình thành ngay lập tức. Sản phẩm cốc tạo thành đáp ứng được các yêu cầu của thị trường về cốc dầu mỏ, tuy nhiên hàm lượng lưu huỳnh và kim loại cao.

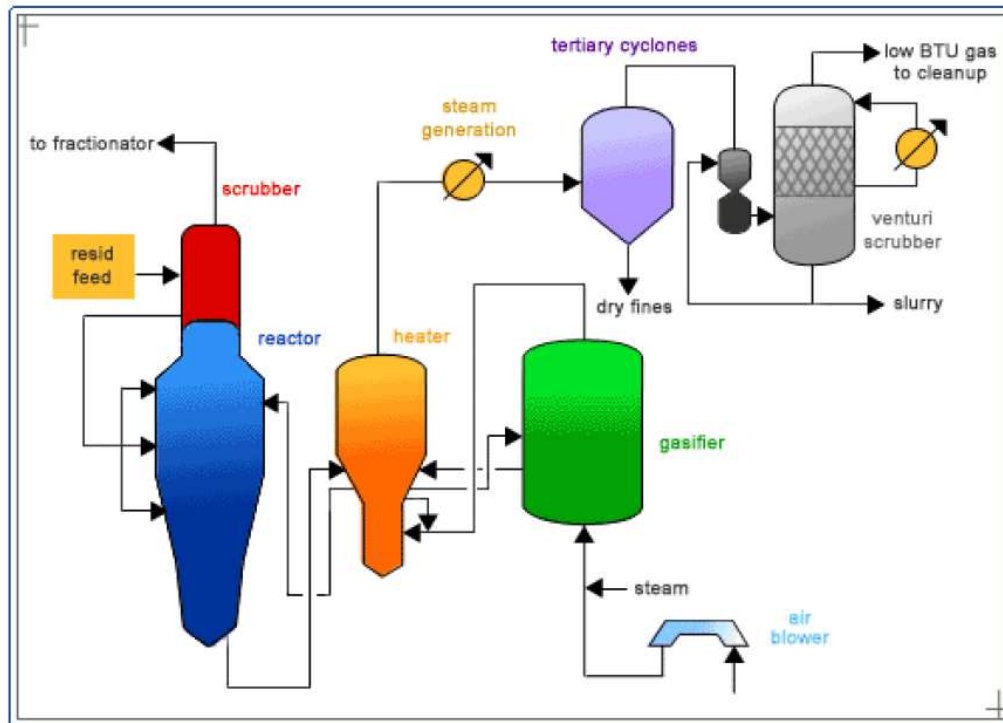
Types of petroleum cokes and their end uses⁹

Application	Type coke	State	End use
Carbon source	Needle	Calcined	Electrodes Synthetic graphite
	Sponge	Calcined	Aluminum anodes TiO ₂ pigments
	Sponge	Green	Carbon raiser Silicon carbide Foundries
Fuel use	Sponge	Green lump	Coke ovens Europe/Japan space heating
	Sponge	Green	Industrial boilers
	Shot	Green	Utilities
	Fluid	Green	Cogeneration
	Flexicoke	Green	Lime Cement

Fluid Bed Coking — Coke Recycled to Extinction



Flexicoking



5.3 Quá trình Vis-Breaking

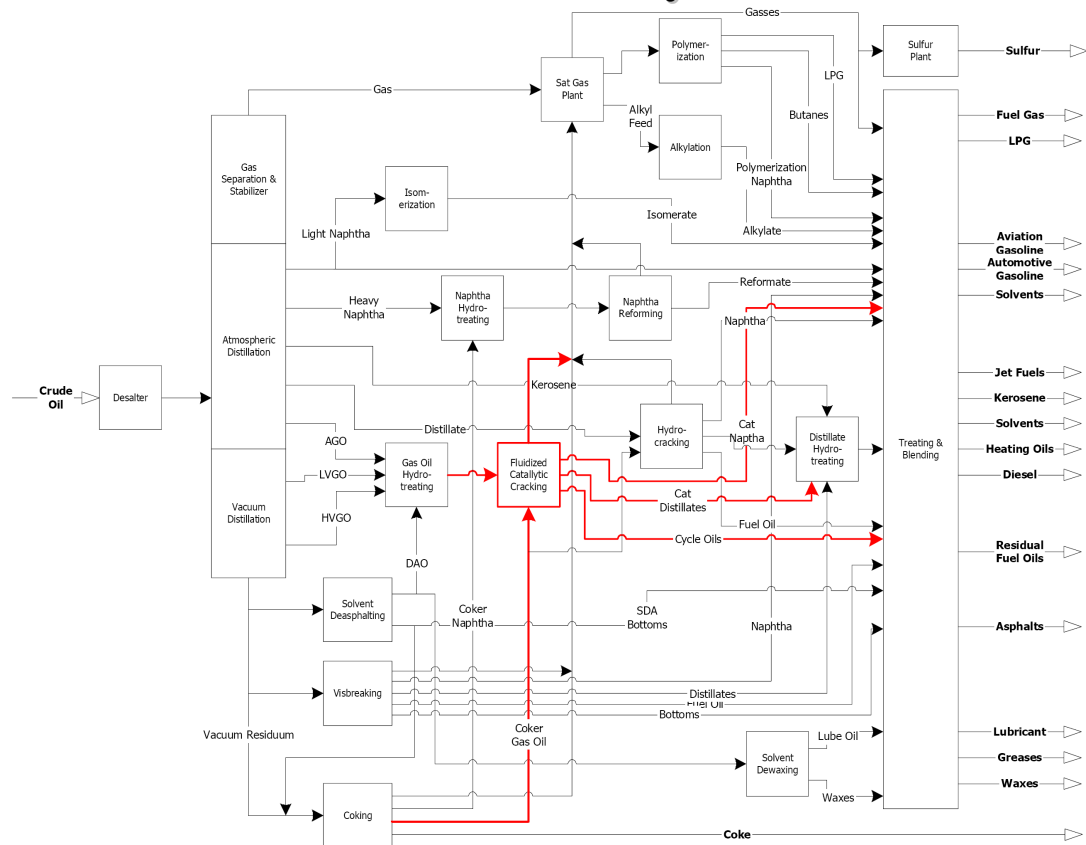
Quá trình Vis-Breaking là quá trình cracking các phân tử mạch dài thành các phân tử mạch ngắn hơn nhằm làm giảm nhớt và điểm đông đặc của sản phẩm. Trong quá trình này, nguyên liệu là dầu nhiên liệu có độ nhớt và điểm đông đặc cao vì thế nó không thể vận chuyển và gây khó khăn cho quá trình sử dụng. Quá trình Vis-Breaking thường bẻ rãy các phân tử ở giữa mạch và xảy ra ở khoảng 450oC trong khoảng thời gian rất ngắn. Các phân tử parafin mạch dài sẽ bị bẻ rãy thành các phân tử có mạch ngắn hơn, phản ứng dealkyl sẽ giúp bẻ rãy các mạch nhánh của các phân tử hydrocacbon thơm.

QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

1. Giới thiệu

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.

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 ⇒ Tính chất xúc tác	<p>Xúc tác FCC</p>
Đất sét Oxyt silic Oxit nhôm	50-90% Pha nền (Matrix) ⇒ Tính chất vật lý, có thể có tính 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	

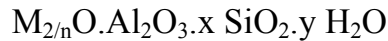
2.2 Điều chế xúc tác FCC

Quy trình sản xuất xúc tác FCC hiện đại được mô tả theo sơ đồ sau (Grace-Davison):

Hợp phân zeolit Y:

Là Alumosilicat tinh thể ngậm nước với cấu trúc kiểu Faujazit vi lỗ xếp 3 chiều đồng nhất và có kích thước cửa sổ ~ 8Å0.

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



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

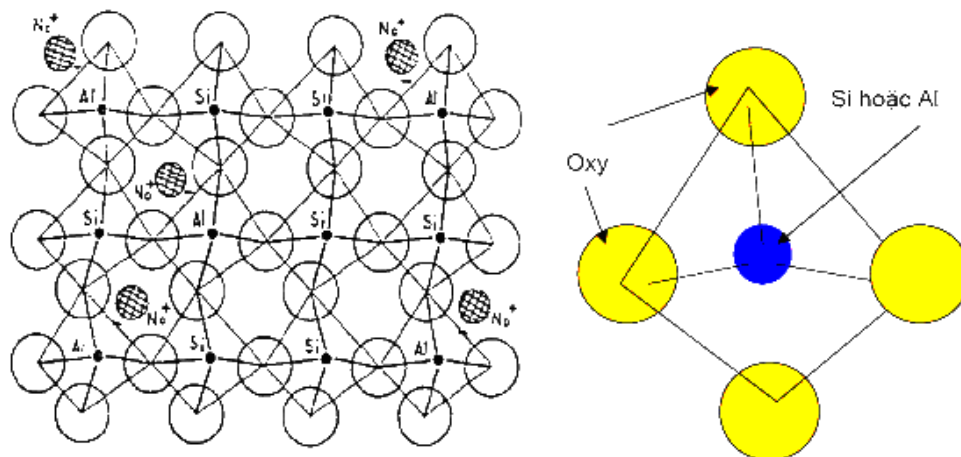
Zeolit được tạo thành từ các đơn vị cấu trúc

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 (Quy trình Engelhard).

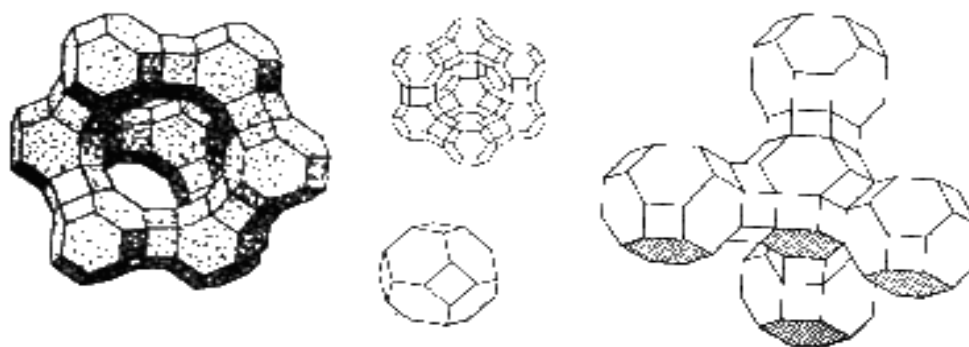
Dạng Na-Zeolit được điều chế bằng phương pháp kết tinh gel alumosilicat natri. Silicat Natri (Thu được khi xử lý oxyt silic với dung dịch xút nóng) cho tác dụng với aluminat natri (thu được khi hòa tan oxyt nhôm ngậm nước trong dung dịch hydroxyt natri) sẽ tạo thành hydrogel vô định hình. Gel này sau 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 SiO₄ hoặc AlO₄. Liên kết -Si-O-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 decaion tạo các dạng REHY hoặc REY.

+ Biến tính bằng phương pháp xử lý nhiệt và (hoặc) xử lý hóa học tạo các dạng zeolit decaion 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 (5.5\AA), 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):

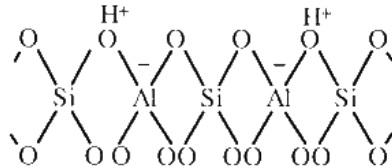
Trong quá trình sản xuất chất xúc tác, hợp phần này đóng vai trò là chất pha loãng và chất kết dính. Chất pha loãng phải là chất trơ như cao lanh, đóng vai trò tải nhiệt, hạn chế sự quá nhiệt của các tinh thể zeolit trong quá trình tái sinh, tăng độ bền cơ học của chất xúc tác, làm giảm lượng Na đầu độ 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.

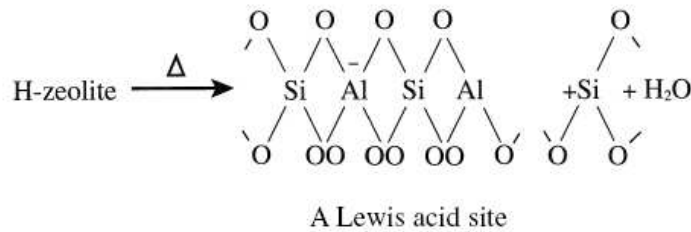
Đặc tính của xúc tác FCC phụ thuộc chủ yếu vào 2 thành phần Zeolit và pha nền hoạt động. Tỷ lệ các hợp phần này được xem xét thận trọng trong quá trình sản xuất nhằm đảm bảo các nhu cầu riêng biệt của nhà máy lọc dầu về hiệu suất và chất lượng sản phẩm.

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^+ , Mg^{2+} hay proton sẽ trung hòa điện tích này và hình thành tâm axit Bronsted



Khi tiến hành xử lý nhiệt ở khoảng nhiệt độ $400 - 500^\circ\text{C}$ thì xuất hiện các tâm axit Lewis theo sơ đồ sau:

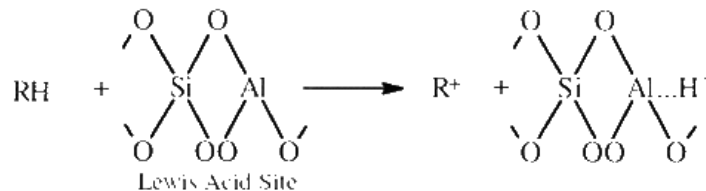


2.4 Các giai đoạn phản ứng cracking khi có mặt chất xúc tác

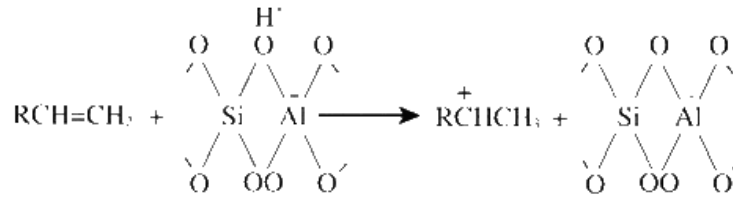
Sự khác nhau cơ bản giữa cracking nhiệt và cracking xúc tác là phản ứng cracking khi có mặt chất xúc tác xảy ra theo những cơ chế nhất định và dễ khống chế. Do đó sản phẩm của cracking xúc tác sẽ có tính chọn lọc cao hơn so với cracking nhiệt.

Các giai đoạn phản ứng cracking khi có mặt chất xúc bao gồm:

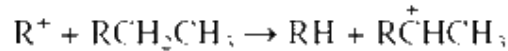
Bước 1. Hấp phụ các ion Hydride trên các tâm Lewis:



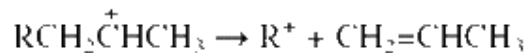
Bước 2. Phản ứng giữa các proton từ Bronsted với các olefin:



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 ankyl gắn trên vòng thơm sẽ bị cắt sát vòng và các nhánh ankyl 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.

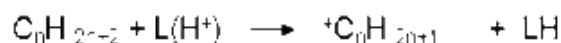
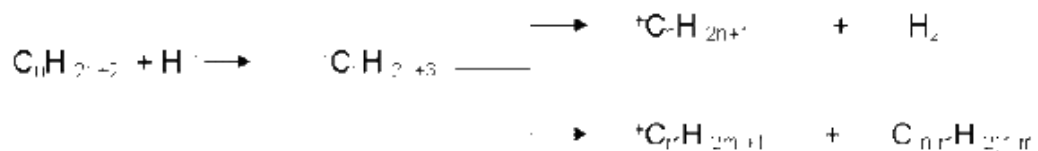
Tâm axit xúc tác có 2 loại: Loại Bronsted (H^+) và Lewis (L).

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:

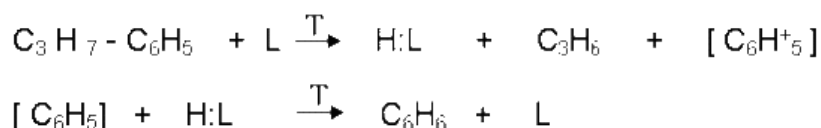
- *Giai đoạn 1: tạo ion cacboni:*

Ví dụ: trong trường hợp đối với các hydrocacbon mạch thẳng (Alcan):

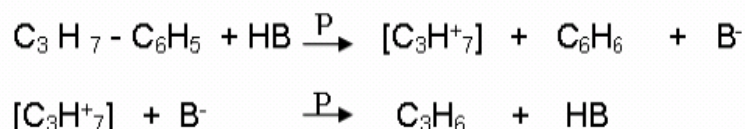


Trường hợp phân hủy izo-propyl-benzen:

Trên tâm axit kiểu xúc tác Lewis:



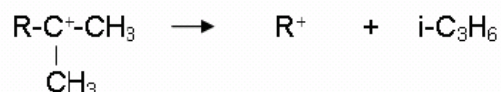
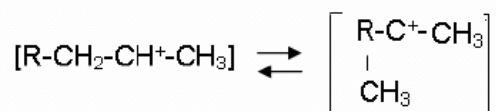
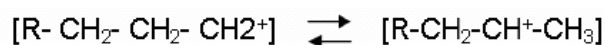
Trên tâm axit kiểu xúc tác Bronsted:



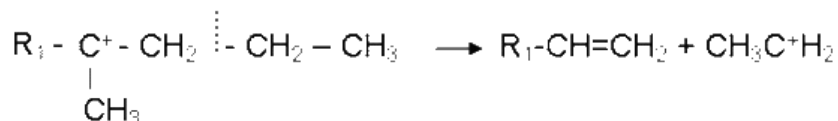
- Giai đoạn 2: Các phản ứng của ion cacboni tạo các sản phẩm:

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.

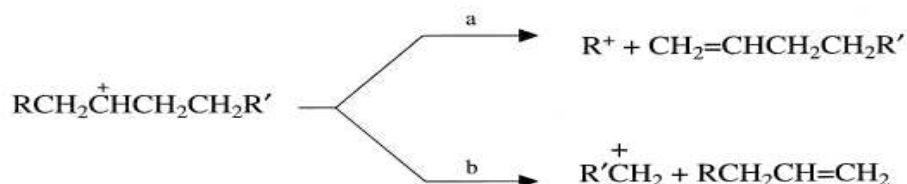
- *Giai đoạn 3: giai đoạn dừng phản ứng*

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.

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:

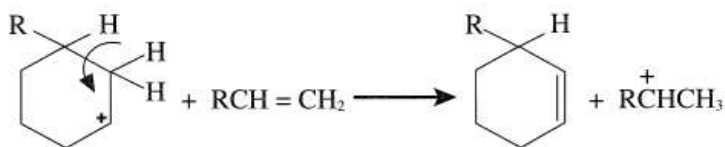
Olefin > Ankyl Aromatic > Ankyl naphten, isoparafin > n-parafin, naphten >> nhân thơm.

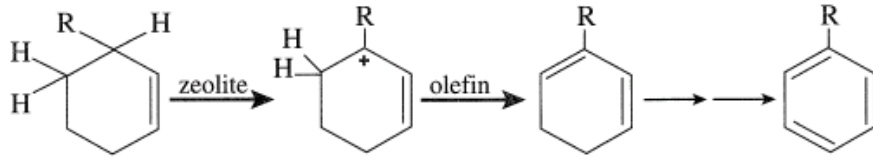
Tốc độ cracking tăng khi số nguyên tử cacbon tăng, độ phân nhánh tăng.

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 phân tử hydro từ một hydrocacbon này sang một hydrocacbon khác (không no) dẫn đến hình thành các hợp chất no và thơm.





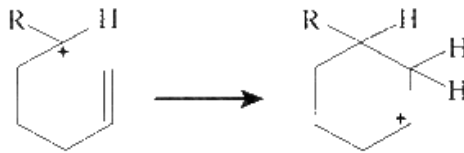
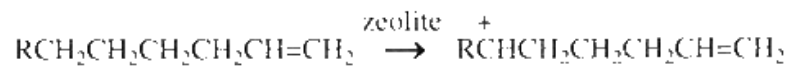
Làm giảm olefin, tăng Aromatic → tăng khả năng tạo cốc.

Làm giảm chỉ số octan xăng (mất olefin).

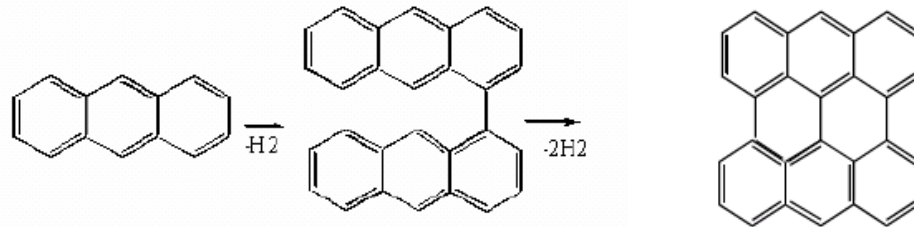
Làm xăng ổn định hơn.

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 300-500⁰C, có thể từ các nguồn như sau:

- Phân đoạn cất chung cất khí quyển của dầu thô, khoảng sôi: 380-410⁰C
- Phân đoạn cất chung cất chân không của dầu thô, khoảng sôi: 380-550⁰C
- Phần cất từ quá trình Coking của dầu thô
- DAO (cặn chân không deasphaltene) (550⁰C)
- Cặn chung cất khí quyển (> 380⁰C) 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- 360⁰C) nhận được từ

chung 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 chung 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 chung cất chân không những chất này sẽ ở lại phần cặn của chung cất chân không, chính vì vậy mà các phân 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 chung cất khí quyển làm nguyên liệu trực tiếp cho quá trình mà không phải qua chung 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 chung cất khí quyển làm nguyên liệu cho quá trình RFCC.

Để tăng nguồn nguyên liệu, ngay cả cặn chung 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 diezen

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.

5. Các công nghệ cracking xúc tác tiêu biểu

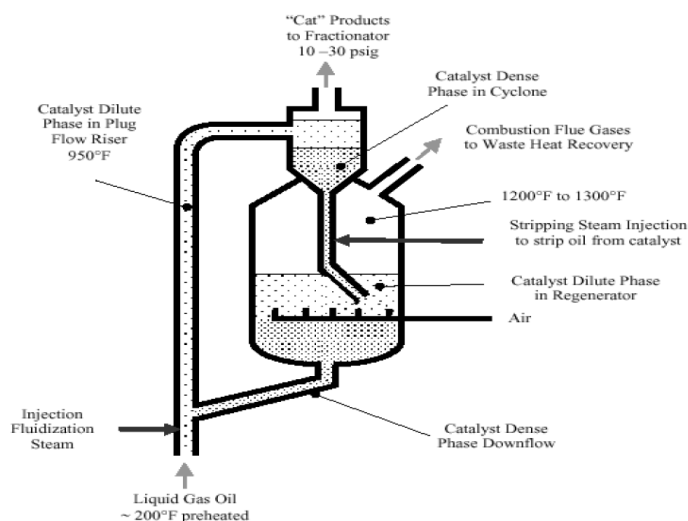
5.1 Cracking với lớp xúc tác cố định

Đây chuyên 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). Đây chuyên 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 cháy 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



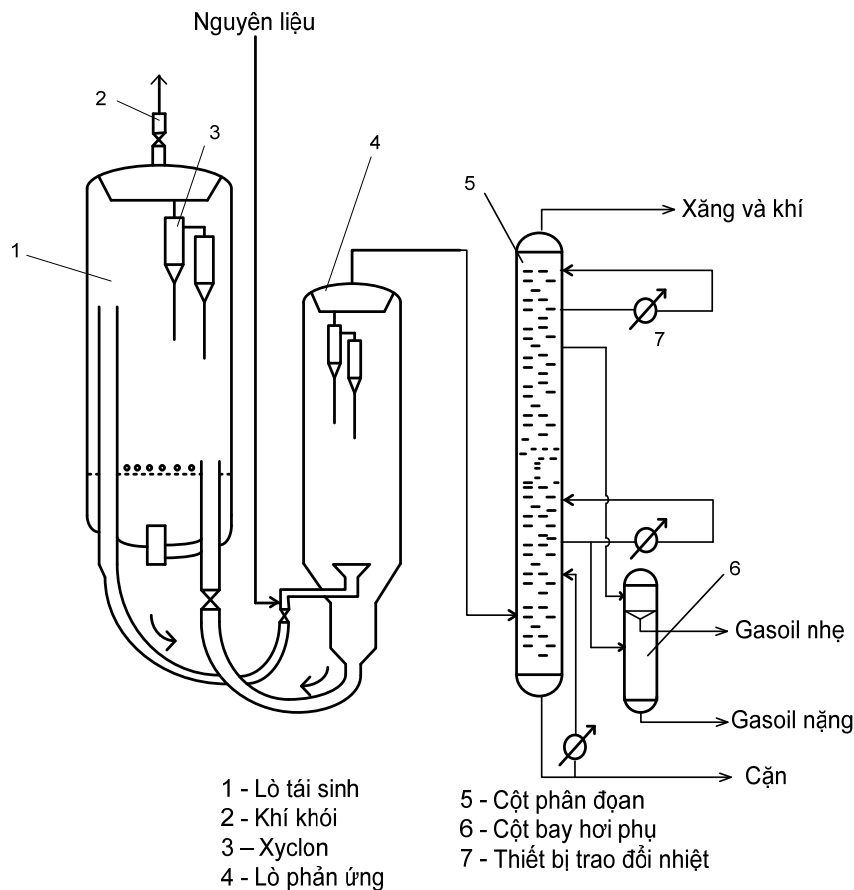
Năm 1944 người ta tăng đường kính của lò phản ứng và lò tái sinh, tách hơi sản phẩm được thực hiện ngay trong lò phản ứng và tái sinh xúc tác ở dạng tầng sôi và quá trình thổi cho xúc tác chuyển động từ phía dưới và lấy ra ngoài ở đáy lò. Dây truyền hoạt động như vậy có tên là Down Flow.

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 ngày nay

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 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.

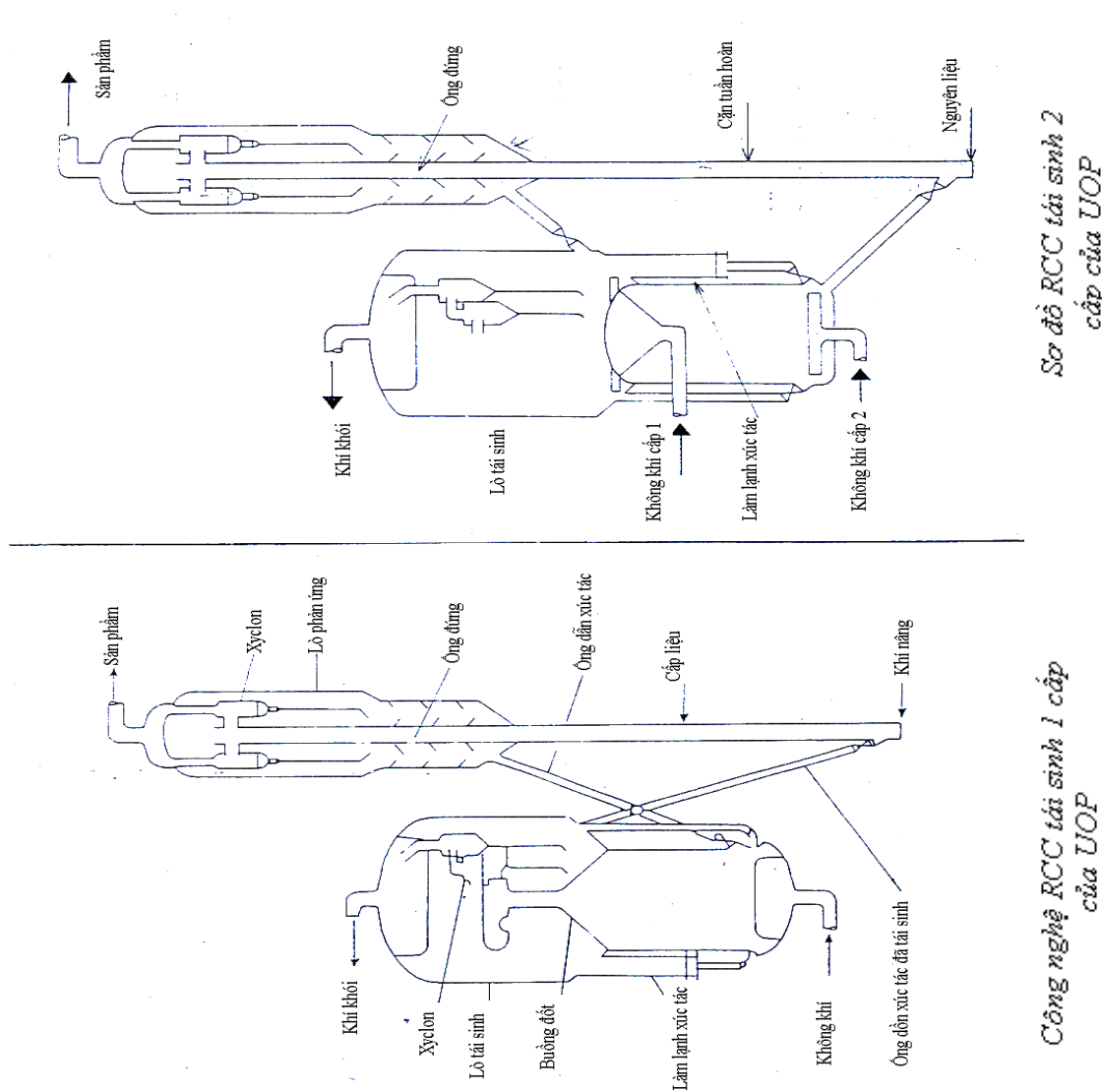
5.4 Công nghệ của Kellog

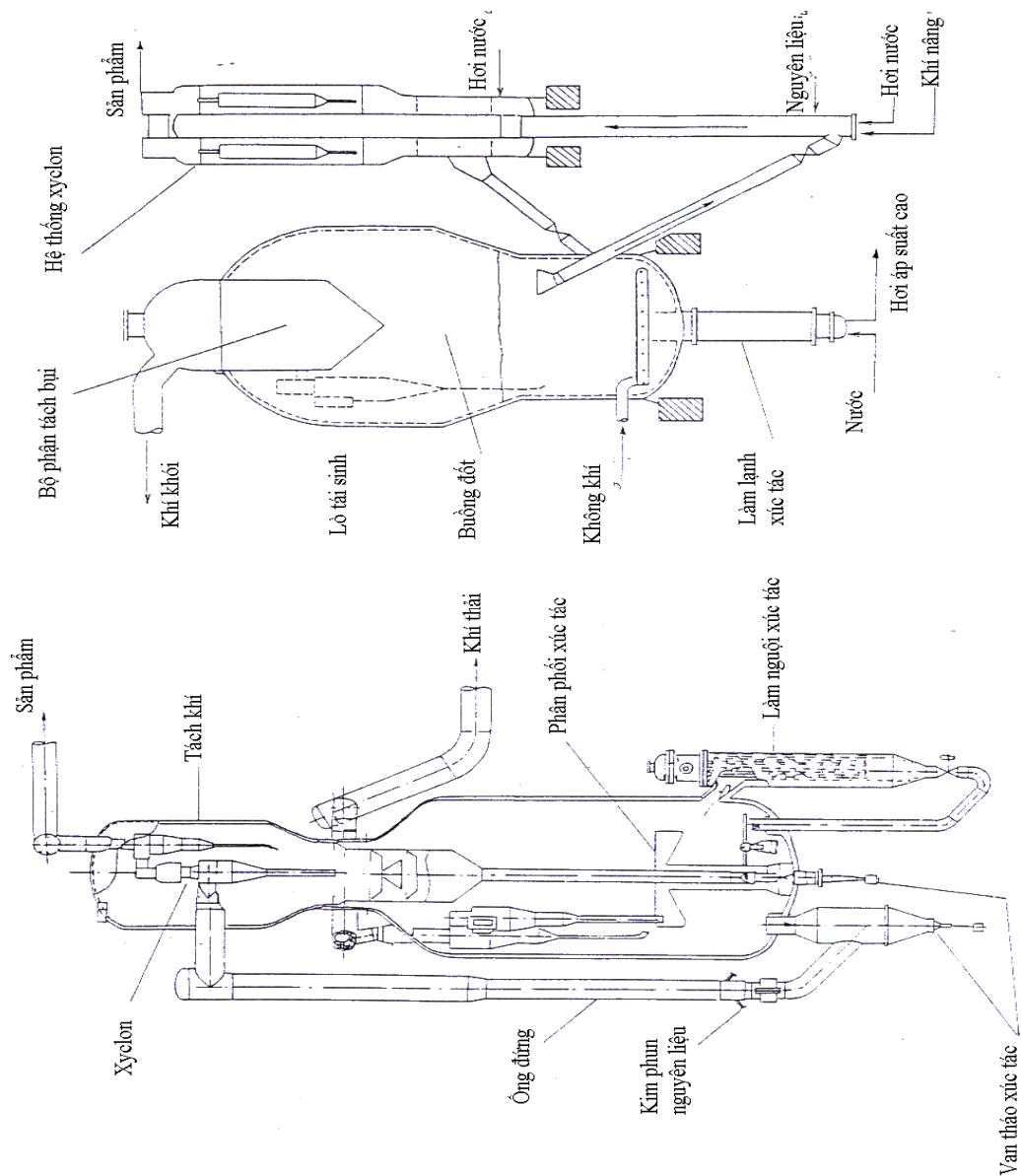
Sự vận chuyển xúc tác được thực hiện theo phương thẳng đứng rất thuận lợi vì có thể dùng van chặn để điều khiển quá trình tuần hoàn của xúc tác. Quá trình cracking được thực hiện hoàn toàn trong lò phản ứng dạng ống đứng (lò ống đứng). Hệ thống xyclon được đặt ngay cửa ra của ống đứng. Trong lò tái sinh xúc tác và không khí tiếp xúc ngược chiều nhau. Kiểu RFCC được trình bày trong hình 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 phân cận nặng (RFCC). Quá trình Shell LRFCC (Long Residue FCC) để cracking xúc tác cận nặng và rộng, có bộ phận làm nguội xúc tác để tránh sự đốt cháy quá nhiệt. Thiết bị trình bày trong hình sau:





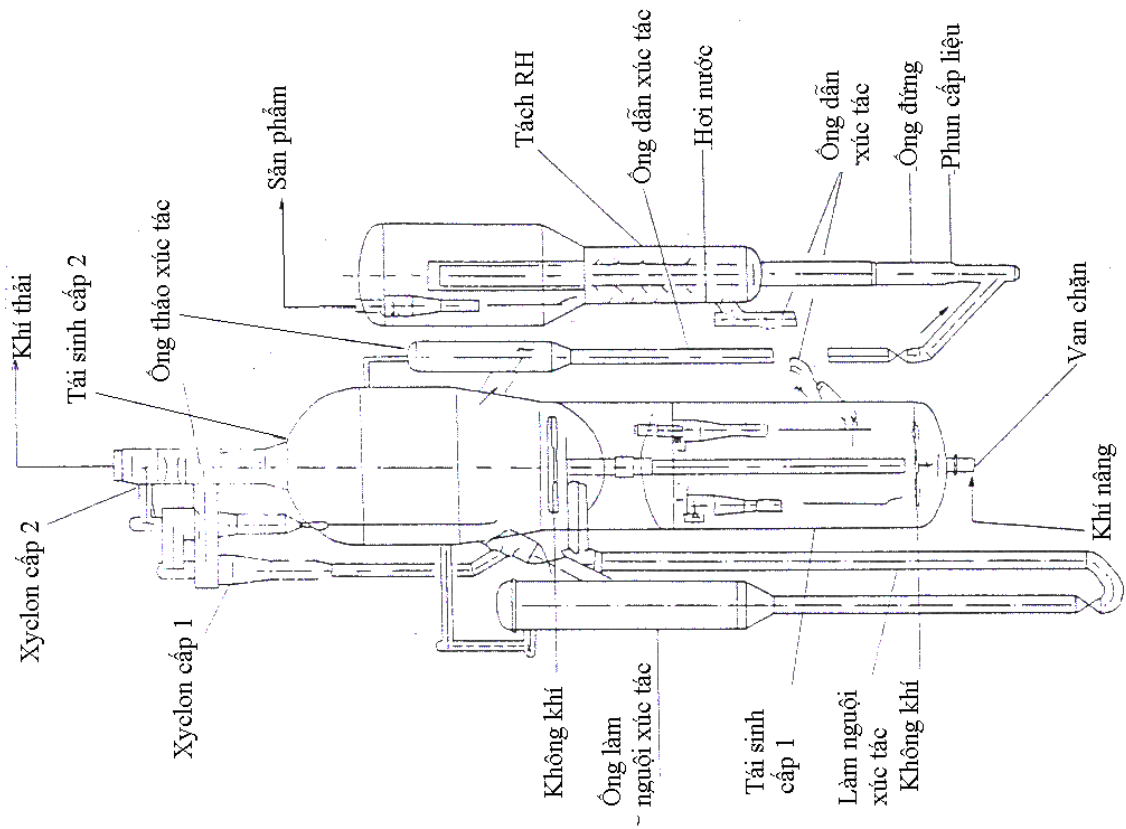
Công nghệ RFCC của Shell

Công nghệ RFCC của Kellogg

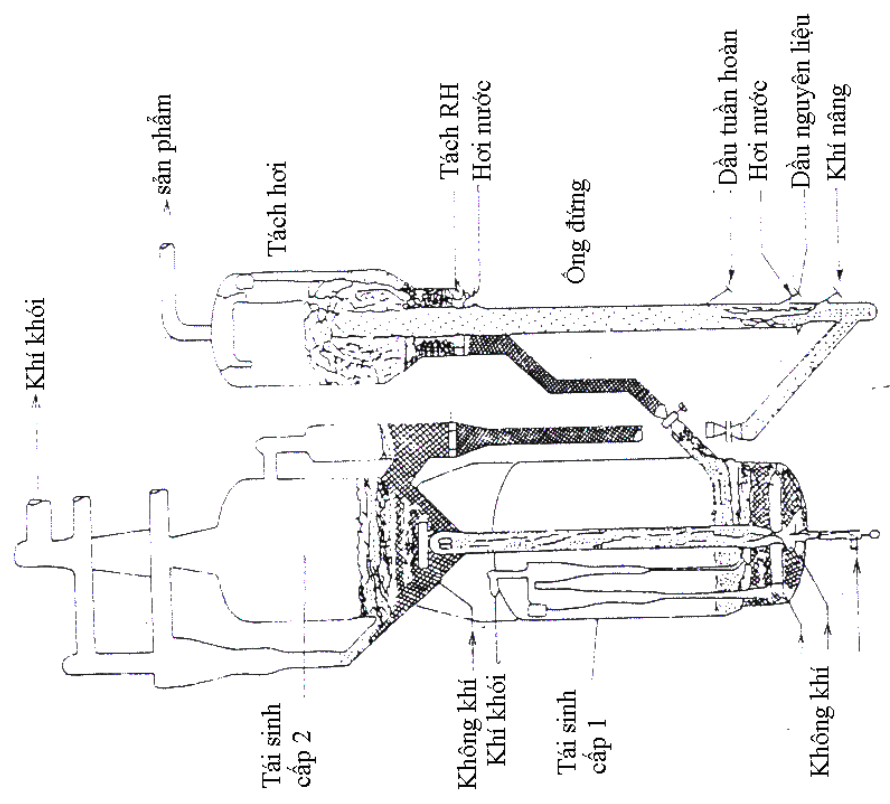
5.6 Công nghệ IFP – Total và Stone & Webster

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 RFCC của Exxon



Công nghệ R.2.R của IFF

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 tính linh hoạt. Có thể sử dụng nguyên liệu khác nhau từ các phần cất chân không đến các loại cặn nặng.

6. Các yếu tố ảnh hưởng đến công nghệ FCC

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.

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

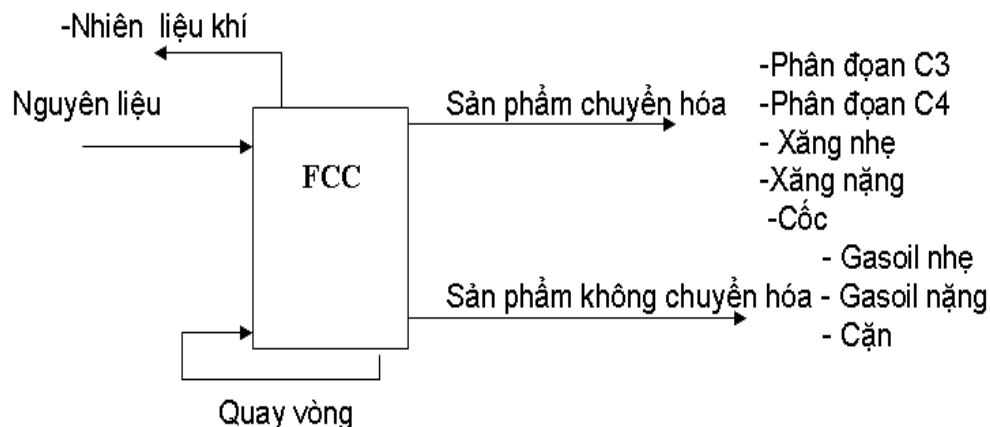
Độ chuyển hóa C được tính bằng:

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

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

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.

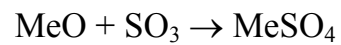
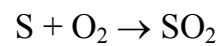
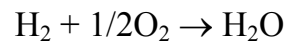
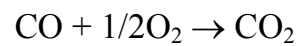
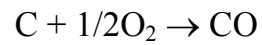
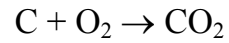
6.5 Áp suất

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.

QUÁ TRÌNH HYDROCRACKING XÚC TÁC

1. Giới thiệu

Hydrocracking là quá trình tương đối mới nhưng phát triển nhanh chóng, là dạng khác của quá trình cracking xúc tác. Nó được tiến hành với sự tham gia của xúc tác, nhưng khác với cracking xúc tác là thực hiện trong môi trường hydro, dưới áp suất cao (đến 30 MPa) và nhiệt độ thấp. Phụ thuộc vào điều kiện quá trình, đặc biệt ở áp suất cao hơn, từ một dạng nguyên liệu có thể thu được các sản phẩm khác nhau - từ khí hóa lỏng đến dầu bôi trơn và cặn dầu với hàm lượng lưu huỳnh thấp, từ isopentan đến phân đoạn nhiên liệu diesel. Phân đoạn xăng thu được có thể chia thành phần nhẹ, có trị số octan cao hơn và phần nặng, được sử dụng làm nguyên liệu cho reforming xúc tác. Hydrocracking không chỉ được ứng dụng trong sản xuất các dạng nhiên liệu khác nhau, nguyên liệu cho hóa dầu, mà còn để sản xuất dầu nhờn 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 cận của chế biến dầu hoặc thu được sản phẩm dầu sáng từ cận này.

Quá trình hydrocracking diễn ra theo một bậc hoặc hai bậc. Trong các sơ đồ một bậc các quá trình làm sạch bằng hydro, hydro hóa và hydrocracking diễn ra trong cùng một hệ phản ứng. Các sơ đồ như vậy được ứng dụng trong các trường hợp khi cần thu được distilat trung bình (dạng phân đoạn diesel) nhiều nhất và khí hóa lỏng hoặc xăng từ nguyên liệu nhẹ với hàm lượng nitơ thấp. Sơ đồ hai bậc được ứng dụng khi cần tiến hành làm sạch bằng hydro, hydro hóa nguyên liệu và hydrocracking tiến hành riêng nhằm gia tăng độ chuyển hóa thành xăng hoặc nhiên liệu diesel từ nguyên liệu có nhiệt độ sôi cao và chứa nhiều nitơ. Trong trường hợp này trong bậc thứ nhất xúc tác được sử dụng là oxit hoặc sulfur niken, coban, volfram, còn trong bậc thứ hai - xúc tác chứa zeolit với platin hoặc kim loại quý khác. Cũng có những quá trình tiến hành trong ba bậc. Trong các sơ đồ hydrocracking công nghiệp nguyên liệu là distilat hoặc cận quá trình được tiến hành trong môi trường hydro (chi phí khoảng từ 1,2 đến 4%k.l) ở áp suất 32 MPa, tốc độ thể tích đến 1,5 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 liệu cho cracking.

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 nhámáy lọc dầu.

Quá trình này còn tận dụng được các phần nặng nhiều Aromatic để chuyển hoá thành xăng, kerozen và gasoil.

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.

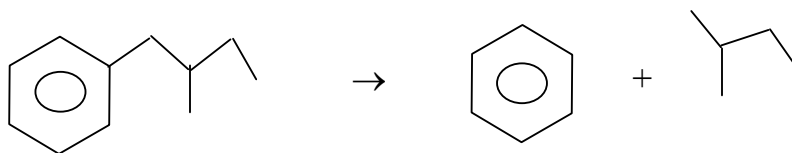
Phản ứng cracking chủ yếu diễn ra trên các hợp chất naphten được tạo ra từ quá trình hydro hóa các hợp chất aromatic.

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 alumino silicat có mang các kim loại đất hiếm. Đây là xúc tác lưỡng chức, chức năng axit được tạo ra bởi thành phần alumino silicat, 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 bẩn 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 khắc khe (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 khắc khe thì 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.

6. Sơ đồ công nghệ Hydrocracking tiêu biểu

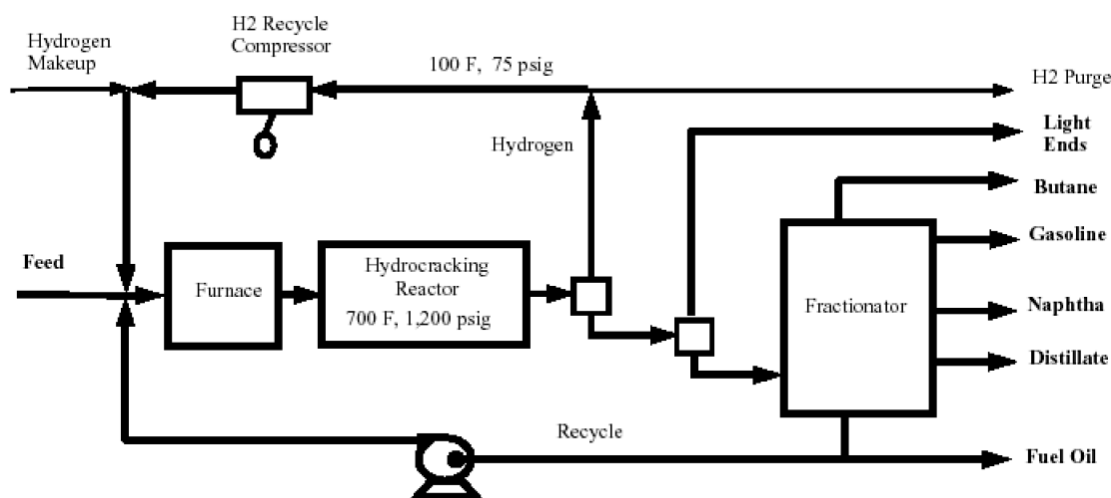
Vì phản ứng chính là cracking xúc tác nên có thể xem như hàm lượng các hợp chất C_1 , C_2 là rất thấp, nếu có thì ta nhập chung với dòng khí H_2S và NH_3 Rửa bằng nước để hoà tan các muối có khả năng tạo thành.



Quá trình cracking hydro không được sử dụng rộng rãi vì lí do kinh tế như áp suất cao đòi hỏi thiết bị lớn, vận hành cần H_2 .

6.1 Quá trình Hydrocracking một cấp

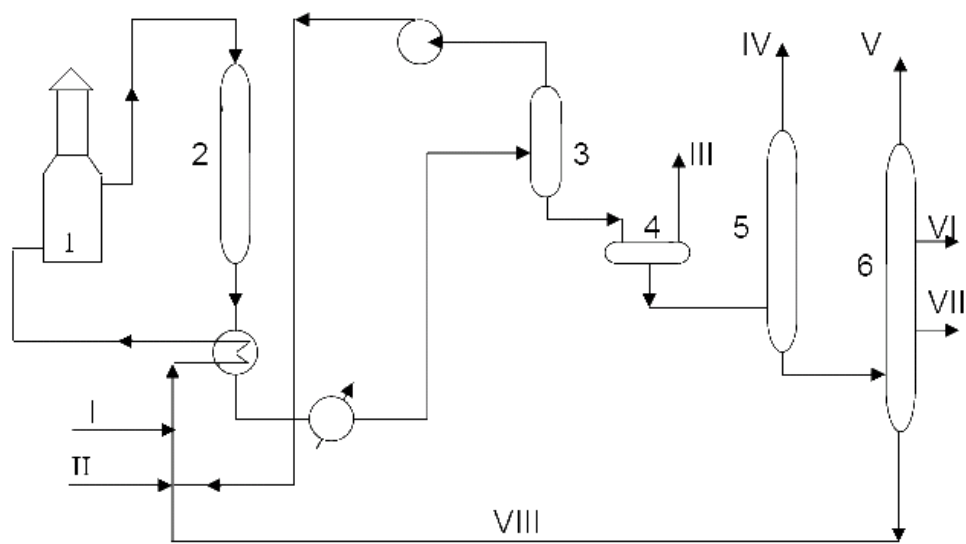
Quá trình Single stage Hydrocracking chỉ có một bình phản ứng, nó thường sử dụng cho các nguồn nhập liệu từ gasoil đến distillat. Quá trình này đòi hỏi phải giới hạn hàm lượng H_2S trong nguyên liệu sao cho không ảnh hưởng đến xúc tác.



Single stage Hydrocracking

Chất xúc tác desulfua thường nằm ở lớp trên trong bình phản ứng và xúc tác hydrocracking nằm ở lớp phía dưới. Các phản ứng ổn định olefin thường là nguyên nhân gây nên quá nhiệt cục bộ, vì thế hydro thường được bổ sung ở giữa của lớp xúc tác nhằm mục đích làm mát.

Phương án hydrocracking một bậc đơn giản, kinh tế và cho phép thu được distilat trung bình tối đa. Tuy nhiên sơ đồ một bậc không cho phép nhận được hiệu suất xăng cao, do đó hạn chế ứng dụng trong thực tế.



Sơ đồ hydrocracking một bậc

1- Lò nung; 2- lò phản ứng; 3- tháp tách áp suất cao; 4- tháp tách áp suất thấp; 5- tháp debutan; 6- tháp chưng cất.

I – Nguyên liệu; II- hydro; III- khí; IV- khí hydrocarbon; V- xăng nhẹ; VI- xăng nặng; VII- distilat trung bình; VIII- cặn tuần hoàn.

Cân bằng vật chất của sơ đồ hydrocracking một bậc nguyên liệu gasoil chân không:

<u>Đầu vào, %k.l.</u>	
<i>Nguyên liệu</i>	100
<i>Hydro</i>	2,69
<hr/>	
Cộng	102,69
<u>Sản phẩm:, %k.l.</u>	
NH_3	0,16
H_2S	2,57
C_1	0,43
C_2	0,60
C_3	1,43
C_4	2,33
C_5	2,09
C_6	3,72
<i>Phân đoạn $C_7 \div 177^\circ C$</i>	16,25
<i>Phân đoạn $177 \div 343^\circ C$</i>	73,11
<hr/>	
Cộng	102,69

Tính chất của nguyên liệu gasoil chân không sử dụng cho hydrocracking như sau:

Khối lượng riêng ở 20°C, kg/m³ 927

Thành phần phân đoạn, °C:

Nhiệt độ sôi đầu 310

10% 371

30% 420

50% 449

90% 513

Nhiệt độ sôi cuối 546

Hàm lượng, %k.l.

Lưu huỳnh 2,42

Nitơ 0,13

Nhiệt độ đông đặc, °C

21

Độ cốc, %k.l.

0,17

Hàm lượng hydrocarbon thơm, %k.l. 50,5

Tính chất của sản phẩm hydrocracking được trình bày trong bảng.

Tính chất của sản phẩm hydrocracking một bậc

Tham số	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel
Tỷ trọng ở 20°C, kg/m ³	661,5	752,3	825,6
Thành phần phân đoạn, °C:			
Nhiệt độ sôi đầu	32	93	177
10% (t.t.)	41	104	202
50% (t.t.)	54	129	256
90% (t.t.)	71	157	318
Nhiệt độ sôi cuối	82	168	343
Hàm lượng, %k.l.			
Hydrocarbon thơm	1	6	-
Naphten	14	52	-
Parafin	85	42	-
Trị số octan (RON)	76	55	-
Trị số cetan	-	-	50
Nhiệt độ đông đặc, °C	-	-	-43

6.2 Quá trình Hydrocracking hai cấp

Sơ đồ công nghệ hydrocracking hai cấp rất cơ động, trong đó có thể chế biến nguyên liệu với hàm lượng tạp chất đầu độc xúc tác hydrocracking cao; thay đổi điều kiện quá trình, cho phép thu được những sản phẩm mong muốn

với hiệu suất cao nhất như xăng, nhiên liệu phản lực hoặc diesel. Trong trường hợp này trong bậc đầu tiên hành làm sạch bằng hydro và cracking một phần, bậc hai – hydrocracking.

Tính chất của sản phẩm hydrocracking hai bậc gasoil chân không, tiến hành không làm sạch sản phẩm của bậc I*

Tham số	Chế độ để nhận được hiệu suất cao nhất sản phẩm		
	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel
<u>Đầu vào</u> , %k.l.			
<i>Nguyên liệu</i>	100,00	100,00	100,00
<i>Hydro</i>	3,94	2,98	2,53
Cộng	103,94	102,98	102,53
<u>Sản phẩm</u> ., %k.l.			
<i>NH₃</i>	0,20	0,20	0,20
<i>H₂S</i>	2,60	2,60	2,60
<i>C₁- C₃</i>	4,20	2,60	2,00
<i>C₄</i>	14,10	8,58	4,67
<i>Xăng nhẹ</i>	24,30	15,56	8,27
<i>Xăng nặng</i>	58,54**	23,82 ^{3*}	26,35 ^{3*}
<i>Nhiên liệu phản lực</i>	-	49,62	-
<i>Nhiên liệu Diesel</i>	-	-	58,44
Cộng	103,94	102,98	102,53

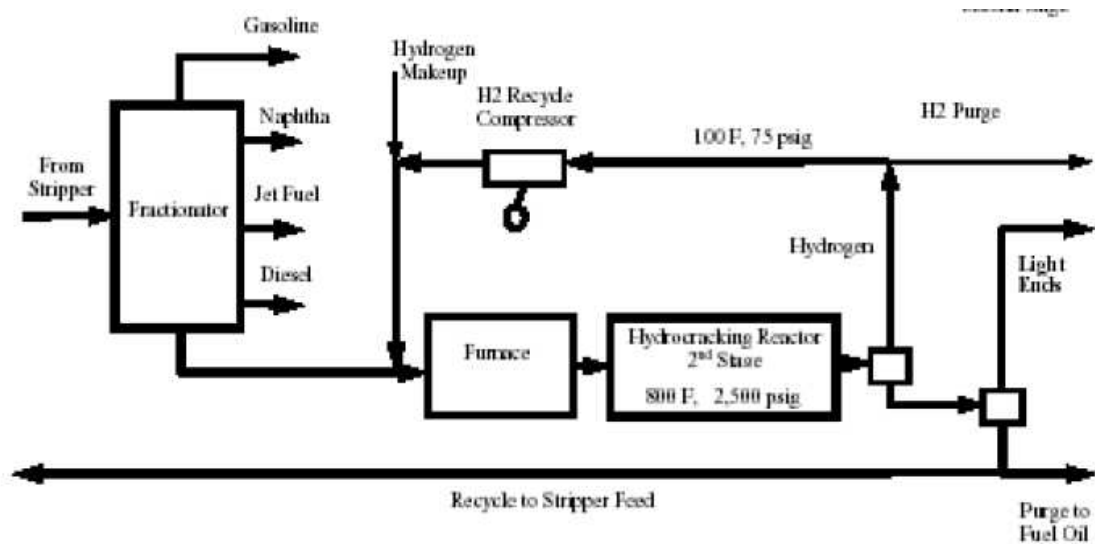
*) Tính chất của Gasoil chân không như trên

***) Nhiệt độ sôi cuối của xăng là 177°C

³*) Nhiệt độ sôi cuối của xăng là 142°C

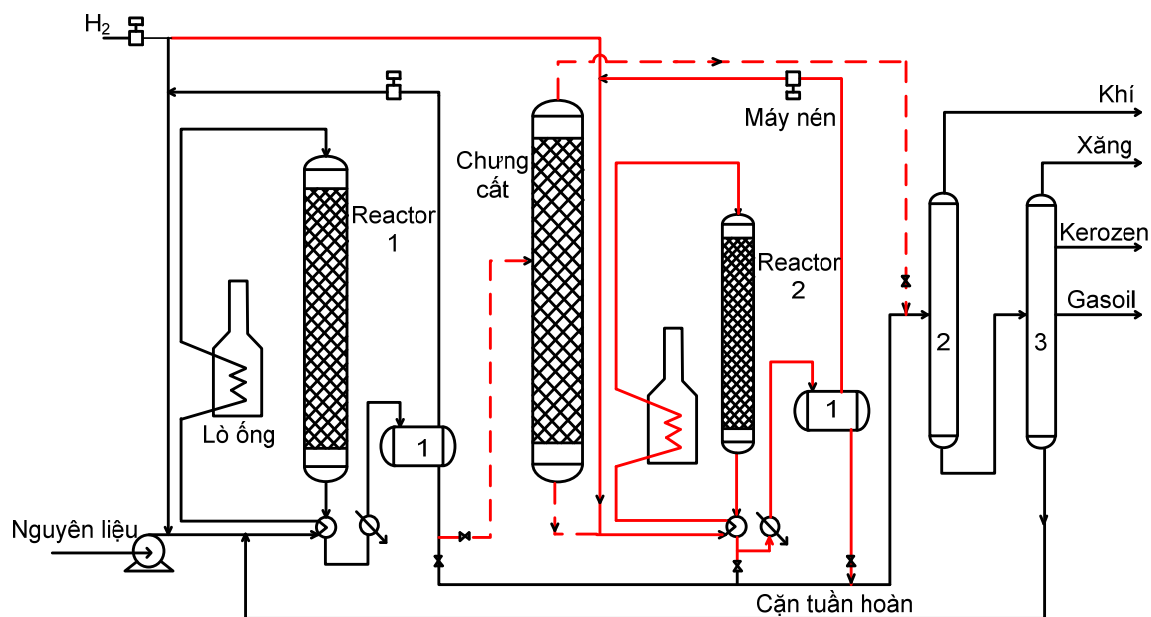
Tính chất của sản phẩm hydrocracking hai bậc ở chế độ sản xuất nhiên liệu diesel với hiệu suất cao nhất

Tham số	Xăng nhẹ	Xăng nặng	Nhiên liệu diesel
Tỷ trọng ở 20°C, kg/m ³	661,5	754,7	825,6
Thành phần phân đoạn, °C:			
<i>Nhiệt độ sôi đầu</i>	35	96	177
10% (t.t.)	44	109	201
50% (t.t.)	59	132	257
90% (t.t.)	74	158	318
<i>Nhiệt độ sôi cuối</i>	84	175	348
Hàm lượng, %k.l.			
Hydrocarbon thơm	1	6	-
Naphten	14	56	-
Parafin	85	38	-
Trị số octan (RON)	80,4	62,5	-
Trị số cetan	-	-	50
Nhiệt độ đông đặc, °C	-	-	-46



Severe Two stage Hydrocracking

Có hai sơ đồ công nghệ dạng này. Trong sơ đồ thứ nhất, sau phản ứng bậc thứ nhất tiến hành làm lạnh và tách sản phẩm phản ứng và tách hydrosulfur, amoniac và các khí hydrocarbon nhẹ ra khỏi sản phẩm. Trong sơ đồ thứ hai, sản phẩm của phản ứng bậc thứ nhất cùng với hydrosulfur, amoniac được đưa trực tiếp vào phản ứng bậc thứ hai, vì hydrosulfur và amoniac không phải là chất đầu độc một số xúc tác cho phản ứng trong bậc thứ hai.



- 1 - Bình tách cao áp
- 2 - Thiết bị tách áp suất thường
- 3 - Cột chưng cất

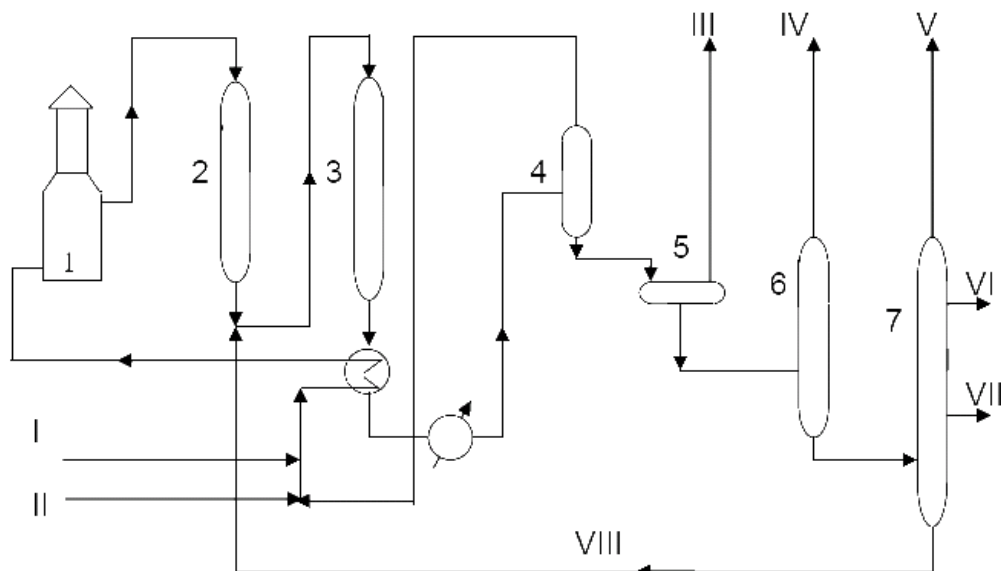
Sơ đồ công nghệ Hydrocracking hai cấp linh hoạt

Quá trình với lớp xúc tác tĩnh tiến hành ở điều kiện sau:

Áp suất, MPa	5 ÷ 20
Nhiệt độ, °C	250 ÷ 450
Tốc độ nạp nguyên liệu, giờ ⁻¹	0,5 ÷ 2,0
Bội số tuần hoàn khí chứa hydro, m ³ /m ³	400 ÷ 1.000

Trong thực tế trong các hệ thống với xúc tác lớp tĩnh có thể thực hiện hoàn nguyên oxy hóa xúc tác trực tiếp trong lò phản ứng. Hoàn nguyên oxy hóa xúc tác hydrocracking tiến hành ở áp suất 36 MPa trong dòng khí tro tuần hoàn có thêm không khí. Lượng không khí thêm vào khí tro được tính toán sao cho khi đốt cốc trên xúc tác nhiệt độ không tăng quá 530 ÷ 550°C. Phương pháp hoàn nguyên oxy hóa như vậy đòi hỏi phải thêm vào các thiết bị

chính của sơ đồ máy nén không khí áp suất cao, các bình chứa đệm áp suất cao và ống dẫn để nạp khí trơ và không khí.



Sơ đồ hydrocracking hai bậc không tiến hành làm sạch sản phẩm của giai đoạn I.

1- Lò nung; 2- lò phản ứng bậc thứ nhất; 3- lò phản ứng bậc thứ hai; 4- tháp tách áp suất cao; 5- tháp tách áp suất thấp; 6- tháp debutan; 7- tháp chưng cất.

I – Nguyên liệu; II- hydro; III- khí; IV- khí hydrocarbon; V- xăng nhẹ; VI- xăng nặng; VII- distilat trung bình; VIII- cặn tuần hoàn.

Để chế biến cặn chân không và nguyên liệu có nhiệt độ sôi rộng (thí dụ, $170 \div 550^{\circ}\text{C}$) đã thiết kế các quá trình với xúc tác tầng sôi (quá trình H-oil, HC..). Mục đích chính của quá trình này là thu được phạm đoạn distilat trung bình.

QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

1. Giới thiệu

Từ sau năm 1900, ô tô ra đời đã thúc đẩy việc sản xuất xăng từ nhà máy lọc dầu. Lúc đó xăng chủ yếu chỉ lấy từ chưng cất trực tiếp. Đến khoảng 1912 thì chưng cất trực tiếp không còn thoả mãn với nhu cầu về xăng ngày một tăng cao. Mặt khác xăng loại này chứa một lượng đáng kể khí “ướt” C_1-C_4 làm cho độ bay hơi của xăng tăng và khả năng chống kích nổ không cao (thể hiện qua chỉ số octan chỉ xấp xỉ 60). 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 . 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 tetraetyl 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 ($t_{sd} < 80^{\circ}C$) 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 ($t_{sd} > 80^{\circ}C$) 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).

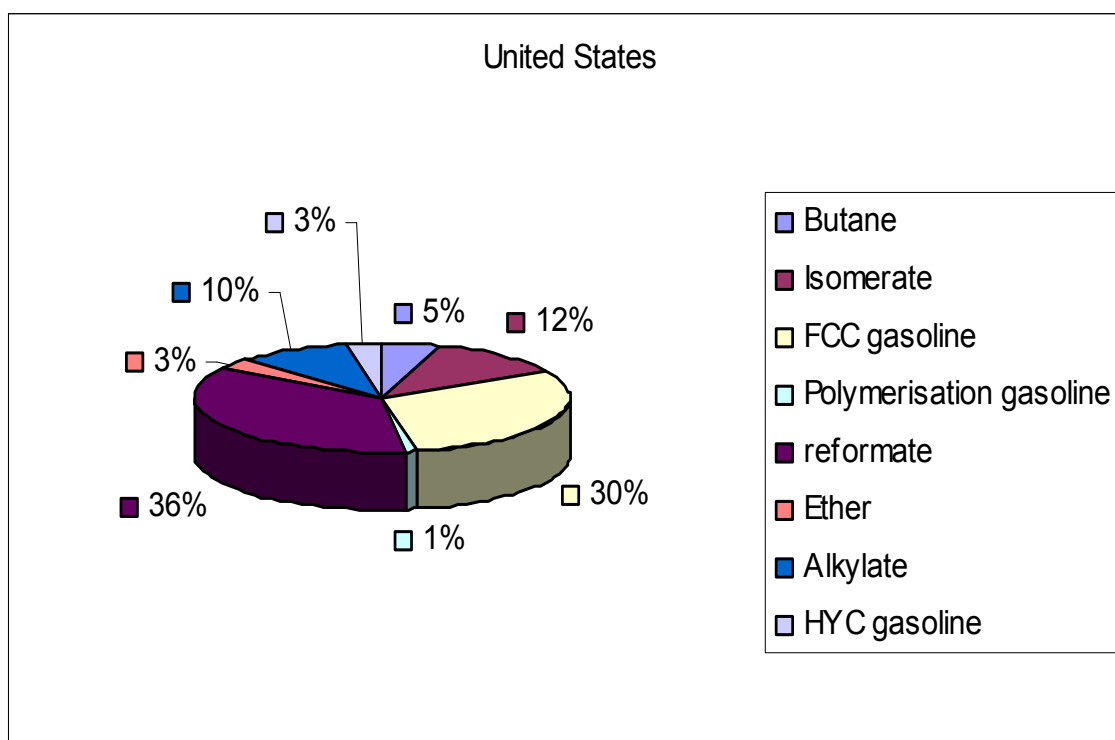
Về mặt bản chất hóa học đây là quá trình chuyển hóa các n-parafin và naphten có mặt trong phân đoạn thành các hydrocarbon thơm. Chính các

hydrocacbon 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.

2. 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

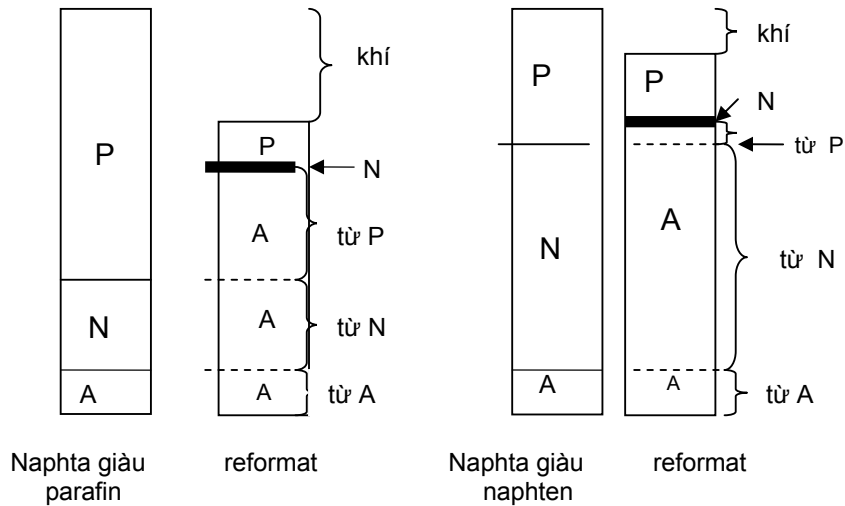
- Metals (Pb, As, Sb, Cu...) < 1ppb

Về nguyên tắc người ta có thể sử dụng phân đoạn naphtha 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 $\geq 80^\circ\text{C}$ để làm nguyên liệu. Giới hạn sôi đầu được thiết lập như vậy nhằm loại bớt các hợp phần C_6 để 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 hydrocacbon 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:



Vi 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 K_{UOP} có liên quan đến chỉ số $N+2A$ theo công thức sau: $K_{UOP} = 12,6 - (N+2A)/100$.

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, oC				
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_{15}^4	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 cắt nguyên liệu phù hợp.

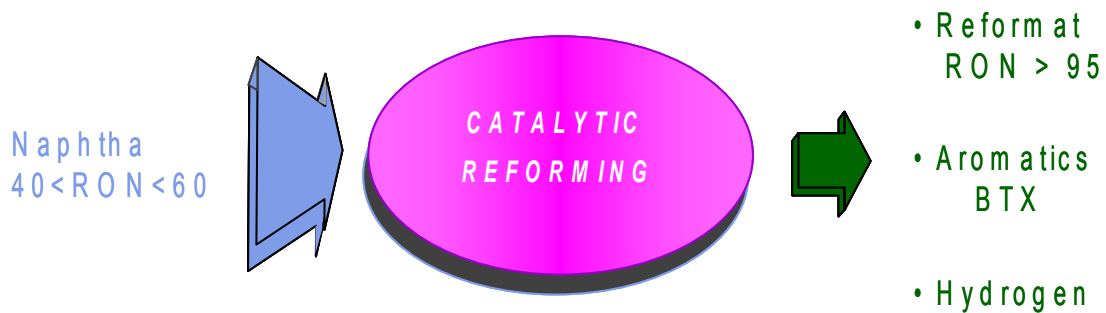
Có thể tóm tắt các bước xử lý sơ bộ nguyên liệu như sau:

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 reforming xúc tác

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 naphtha 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 hydrocarbon 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 35–190°C
- Tỷ trọng: 0,76 – 0,78
- Chỉ số octan RON: 94 – 103
- Thành phần hydrocarbon: 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 naphtha Trung đông và sản phẩm reforming trình bày trên bảng sau.

So sánh Nguyên liệu – Sản phẩm reforming từ dầu thô Trung Đông

	d_{15}^4	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 hóa lỏng LPG

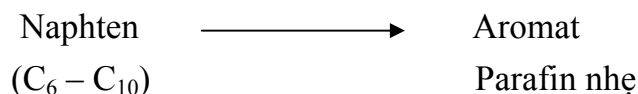
Khí hóa lỏng thu được sau khi cho sản phẩm đi qua tháp ổn định xăng, bao gồm chủ yếu propan và butan. Hiệu suất khí phụ thuộc vào tính chất của chất xúc tác mà trước tiên là độ axit. Đây là sản phẩm không mong muốn trong điều kiện reforming, vì sẽ làm giảm hiệu suất của sản phẩm chính là reformat.

d. Sản phẩm hydrocacbon thơm

Quá trình reforming còn cung cấp nguồn nguyên liệu BTX (benzen-toluen-xylene) 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...

3. Các phản ứng hóa học

Nguyên liệu ban đầu cho reforming chủ yếu là phân đoạn naphtha nặng, có nhiệt độ sôi nằm trong khoảng 80-180°C, chứa nhiều parafin và naphthen, dưới tác động của nhiệt độ cao (khoảng 480-540°C), 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:



Chi tiết hơn, chúng ta chia các phản ứng xảy ra làm 2 nhóm như sau:

3.1 Nhóm các phản ứng chính

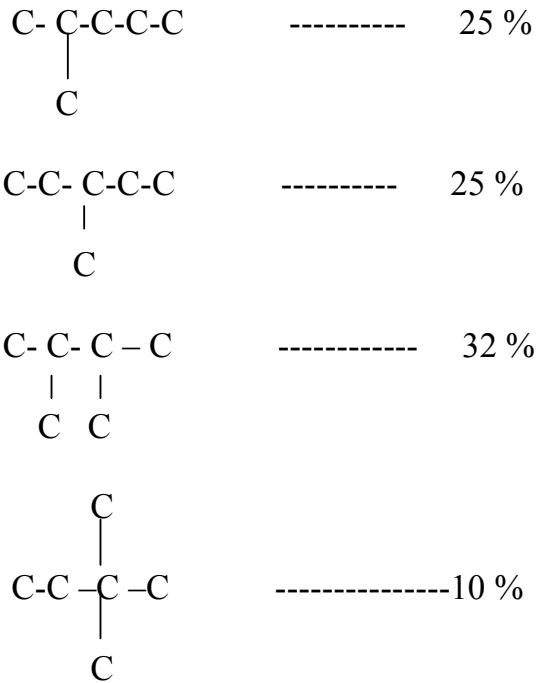
Cracking hydrocacbon parafin

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

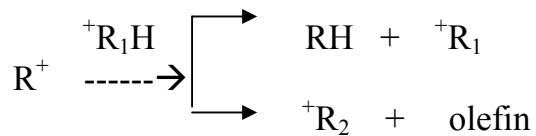
Sự phân nhánh và số lượng nhánh của parafin là rất quan trọng trong quá trình cracking, chúng liên quan đến sự tạo thành ion cacboni và do đó quyết định đến tốc độ tạo thành sản phẩm.

Ví dụ trường hợp chuyển hóa parafin n-C₆ (n-hexan) khi cracking trên xúc tác aluminosilicat:



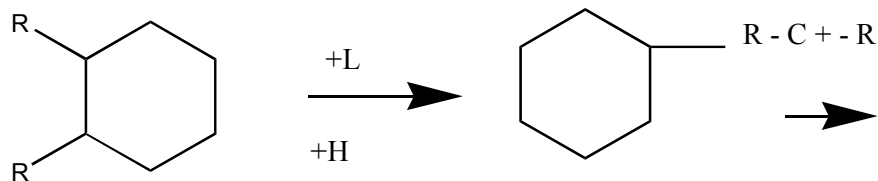


Phản ứng chính tạo sản phẩm phụ thuộc vào sự tương quan giữa phản ứng cracking theo quy tắc β và phản ứng chuyển hydro của ion cacboni.



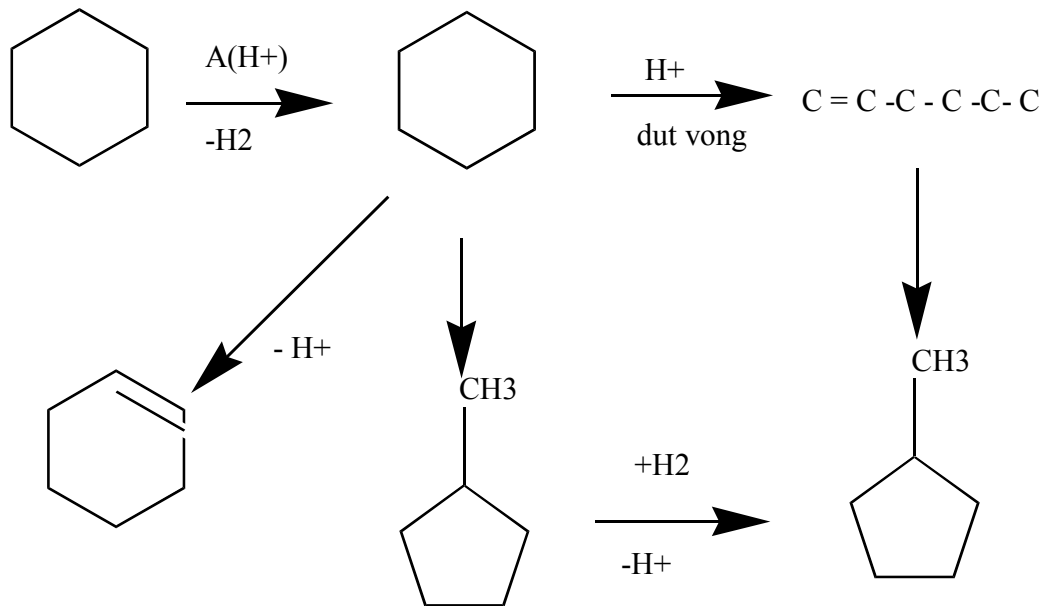
Cracking hydrocacbon Naphten

Trong quá trình cracking xúc tá Naphten chuyển hóa thành olefin C3 và C4. Các naphten có mạch bên dài hơn thường bị cắt nhánh tạo thành cyclohexan và olefin. Vòng naphten tiếp tục có thể bị khử hydro để tạo thành hydrocacbon thơm.



Ion cacboni bị đồng phân và cracking để tạo thành izo-parafin. (L là tâm axit Lewis và H là tâm axit Bronsted).

Cracking cyclohexan

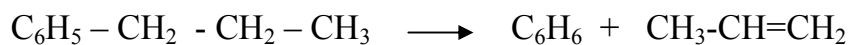


Như vậy qua cracking có thể thu được sản phẩm là vòng nhỏ hơn hoặc vòng đối và cho nhiều sản phẩm lỏng hơn. Do vậy người ta cho rằng naphten là thành phần ưu điểm nhất đối với nguyên liệu cracking xúc tác.

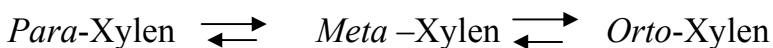
Cracking hydrocacbon thơm (Aromatic)

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

Ví dụ khi cracking xúc tác propylbenzen, phản ứng xảy ra như sau:



Phản ứng đồng phân hóa đối với hydrocacbon thơm



Phản ứng khép vòng tạo ra hydrocacbon thơm đa vòng và cuối cùng hydrocacbon thơm đa vòng tham gia phản ứng ngưng tụ tạo cốc.

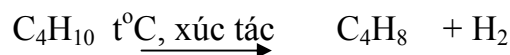
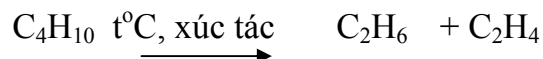
Tóm tắt quá trình cracking xúc tác đối với hydrocacbon riêng lẻ như sau:

Hydrocacbon	Sản phẩm quá trình cracking xúc tác
Parafin	-Olefin và parafin -Olefin và hydro -izo-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.
<i>Phản ứng bậc 2:</i> Naphten+ Olefin	-Hydrocacbon thơm -Parafin
Hydrocacbon thơm + Olefin	-Sản phẩm ngưng tụ và cốc

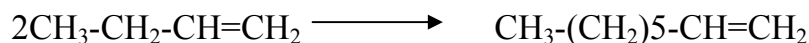
3.2 Nhóm các phản ứng phụ

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

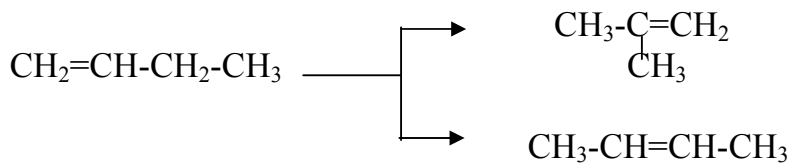
Ví dụ:



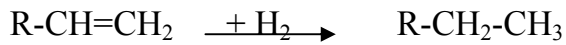
Với nguyên liệu là olefin thì ngoài phản ứng cracking còn có phản ứng trùng hợp:



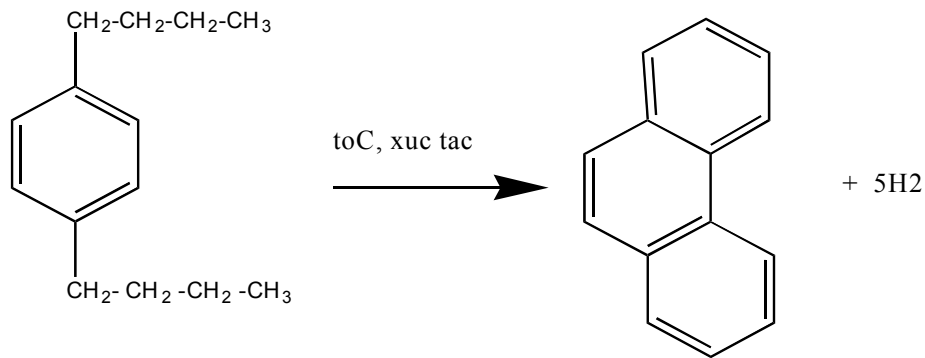
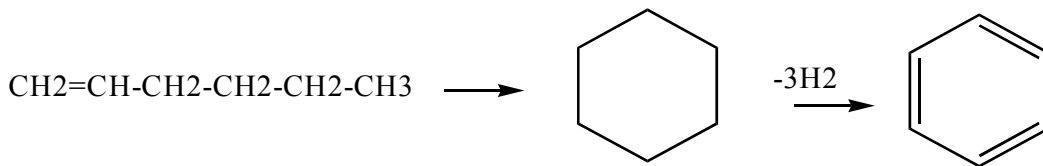
Phản ứng đồng phân hóa:



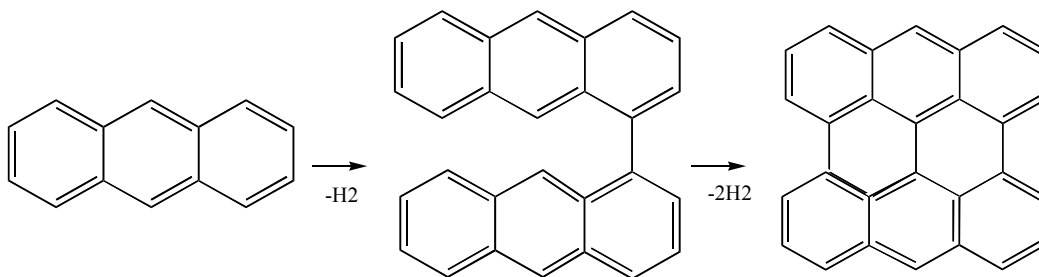
Phản ứng kết hợp Hydro tạo parafin:



Phản ứng khép vòng sau đó có thể bị khử H₂ thành các aromatic:



Ngoài ra còn xảy ra phản ứng ngưng tụ và tạo cốc:



Trong quá trình cracking xúc tác, phản ứng tạo cốc cần tìm giải pháp hạn chế vì chúng làm giảm hoạt tính của chất xúc tác.

Phản ứng tạo khí (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 hydrogen, làm tăng điểm sôi cuối của reformat (do tạo các hydrocarbon thơm đa vòng, các olefin mạch dài và bản thân cốc) và làm giảm hoạt tính xúc tác.

Phản ứng hydrocracking toả nhiệt ($\Delta H = -10$ 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 C_1-C_5 , 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 C_8 với chỉ số octan = 35, trong lúc đó hydrocracking C_8 thành isopentan và propan, cho chỉ số octan xấp xỉ 90 đối với hợp phân C_5 .

3.3 Cơ chế phản ứng reforming và sự tăng chỉ số octan

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

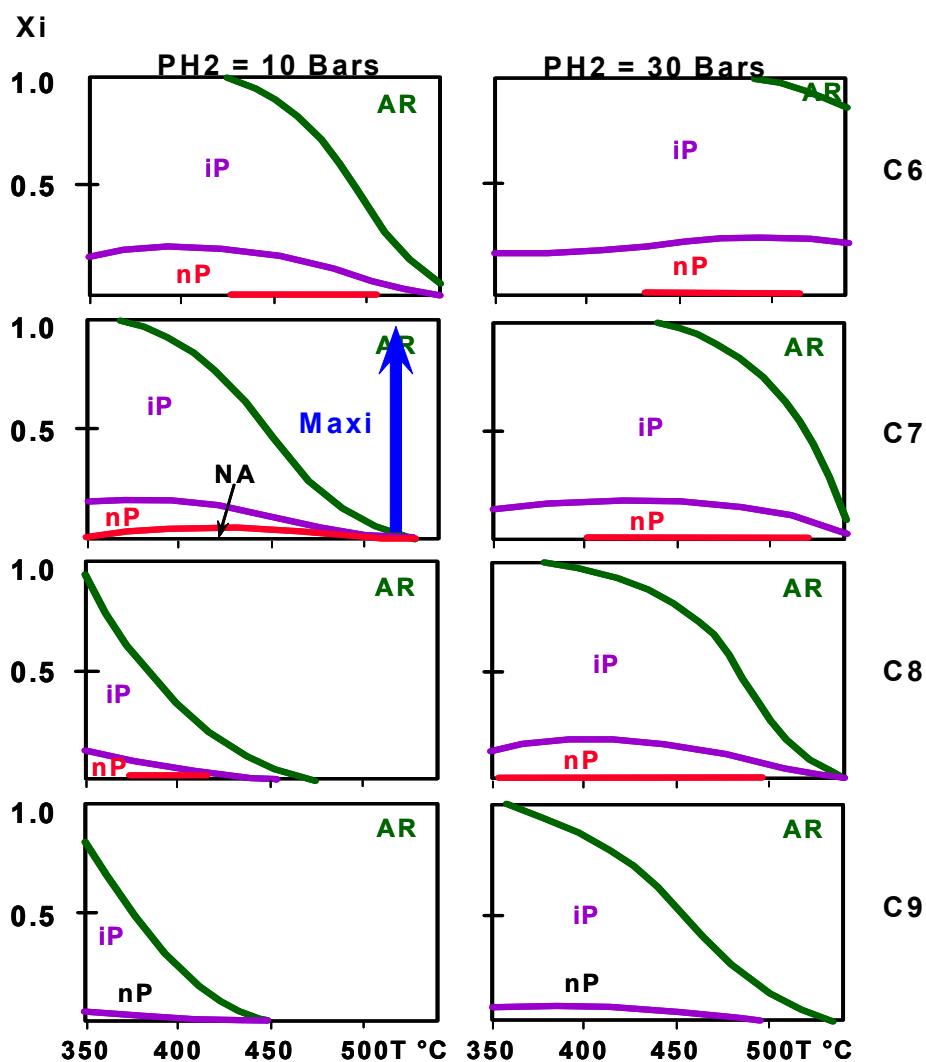
Dehydro hóa naphten và dehydro vòng hóa parafin là các phản ứng thu nhiệt mạnh (endothermic), dehydro hóa parafin thu nhiệt vừa phải, còn đồng phân hóa parafin toả nhiệt nhẹ (exothermic). Ba phản ứng đầu xảy ra thuận nghịch, có sự gia tăng số phân tử trong sản phẩm phản ứng (do hình thành H_2), nên thuận 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%, °C			
	1 atm	10 atm	15 atm	50 atm
1. Dehydro hóa :				
Cyclohexan → Benzene + 3H ₂	294	355	443	487
MethylCyclohexan → Toluene + 3H ₂	315	391	492	540
2. Dehydro vòng hóa :				
n-Hexan → Benzene + 4H ₂	354	487	562	623
n-Heptan → Toluene + 4H ₂	305	428	496	550
3. Dehydro đồng phân hoá :				
MethylCyclopentane → Benzene + 3H ₂	315	391	492	540

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 350°C. 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 H_2 lên quá cao (30atm) sẽ làm giảm hàm lượng các hydrocarbon thơm tạo thành, đặc biệt đối với các hydrocarbon có số C thấp hơn. Chúng ta cũng thấy, đối với hydrocarbon 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 hydrocarbon 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 H_2 và giảm nhiệt độ phản ứng, tốc độ cracking giảm khi giảm áp suất H_2 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 $500^{\circ}C$.

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.

$$\text{RON nguyên liệu} = 40-60 \rightarrow \text{RON sản phẩm} = 95-105$$

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 $\sim 80\%$ thì RON đạt ~ 90 công nghệ tái sinh liên tục cho hiệu suất reformat $\sim 90\%$ cho RON ~ 100 .

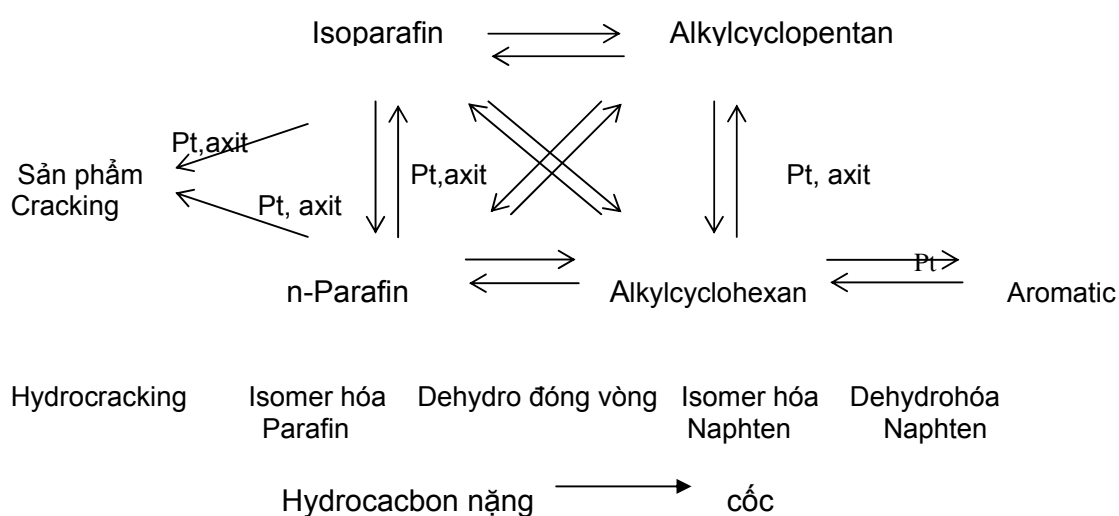
4. Xúc tác sử dụng cho quá trình Reforming

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.

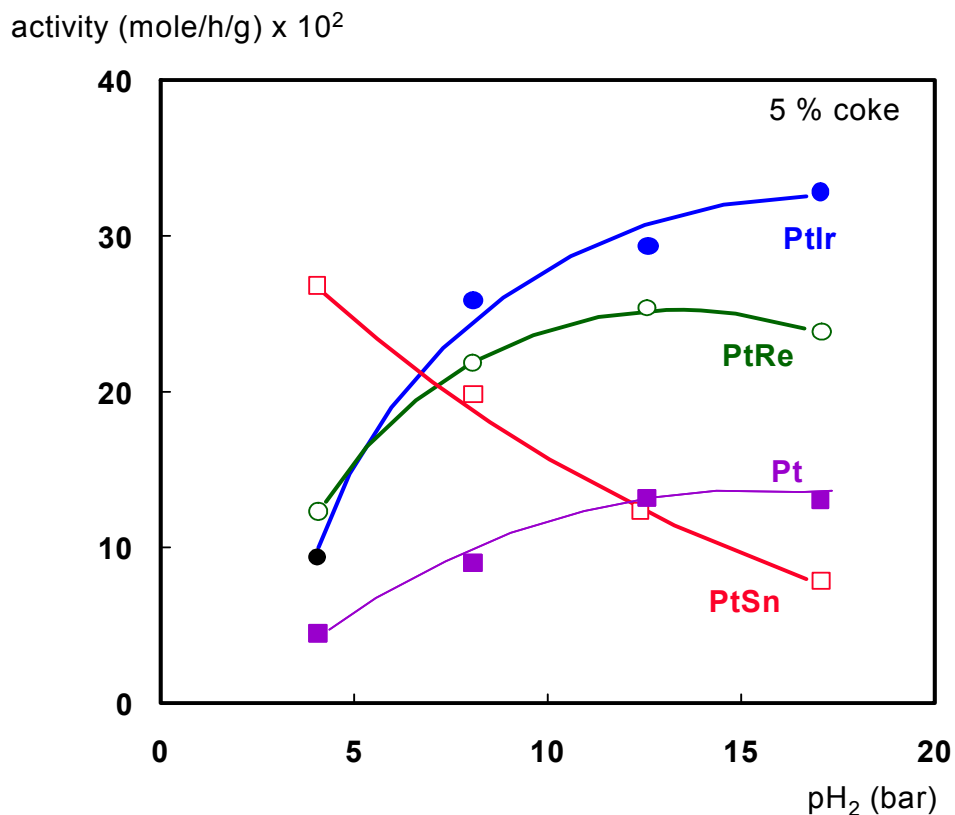
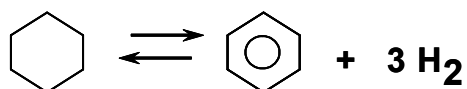
Chức năng kim loại đóng vai trò chính, giúp hình thành các hợp chất hydrocarbon không no và dehydro hoá các naphten. Cần thiết lập được sự cân bằng giữa hai chức năng để có thể có hoạt tính xúc tác cao và độ lựa chọn tốt. Nếu xúc tác quá axit sẽ dễ xảy ra cracking làm giảm nhanh hoạt tính xúc tác. Trong công nghiệp người ta luôn kiểm tra hàm lượng Cl⁻ đưa vào để đảm bảo cân bằng trên luôn ổn định.

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:



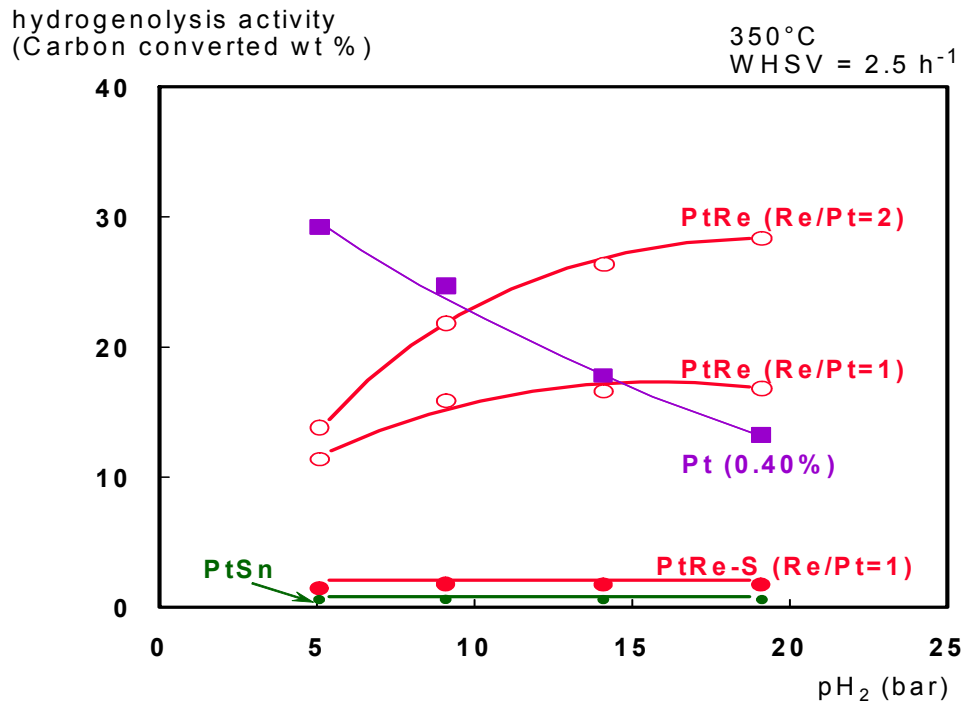
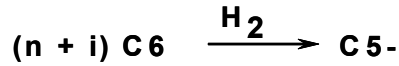
Nghiên cứu các phản ứng dehydro hóa và dehydro đóng vòng hóa các hydrocarbon riêng rẽ như cyclohexan, n-heptan ... người ta thấy việc đưa các kim loại phụ gia như Re, Sn, Ir, Ge (còn gọi là các chất xúc tiến) đã làm tăng tốc độ phản ứng dehydro hóa và dehydro vòng hóa (nhất là ở vùng áp suất thấp) của 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.



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.



Ảnh hưởng của các kim loại phụ gia đến quá trình hydrogenolysis

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 (Renyum) 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 mức 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)	API- 56, API- 64, KP-108, KP-110

4.1 Sự mất hoạt tính xúc tác

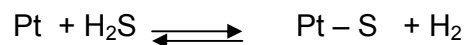
Ảnh hưởng đầu độc xúc tác

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.

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.

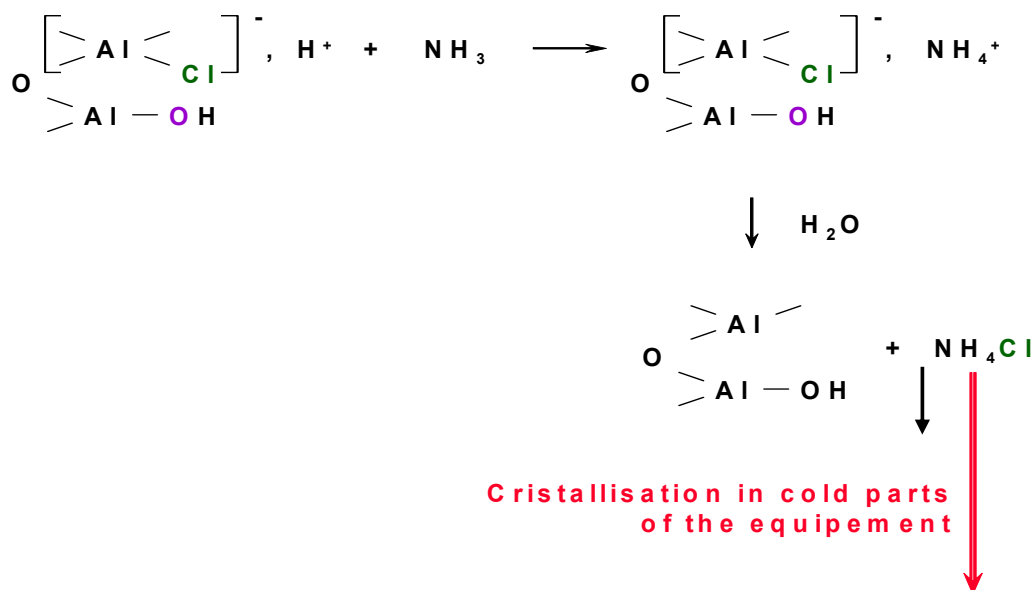
Hợp chất chứa lưu huỳnh: Trong điều kiện reforming sẽ dễ dàng chuyển hóa thành H₂S, đầu độc chức năng kim loại do hình thành sulfua platin:



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 (Al₂O₃), tạo thành hợp chất aluminat khá bền.

b. Các kim loại As, Cu, Pb, Zn, Hg, Si, Fe kết hợp với Pt tạo môi liên kết bền, đầu độc vĩnh viễn tâm kim loại không phục hồi lại được. Từ đó làm mất chức năng chính là hydro-dehydro 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.

4.2 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 :



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 oxit 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°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

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Reforming

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
- Tỷ lệ mol H₂/ nguyên liệu
- Chất lượng nguyên liệu

5.1 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 490-540°C.

5.2 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 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 nạp .
- Để tăng tốc độ thể tích: tăng lưu lượng 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 $V = 1,5 - 2,5 \text{ h}^{-1}$.

5.3 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/Al₂O₃ cho phép vận hành ở áp suất từ 3-5 atm (trước đây cần vài chục atm).

5.4 Tỷ lệ H₂/ 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% tl) 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). Tỷ 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 tỷ 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 tỷ 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	↗	↗	↗

6. 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).

6.1 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.

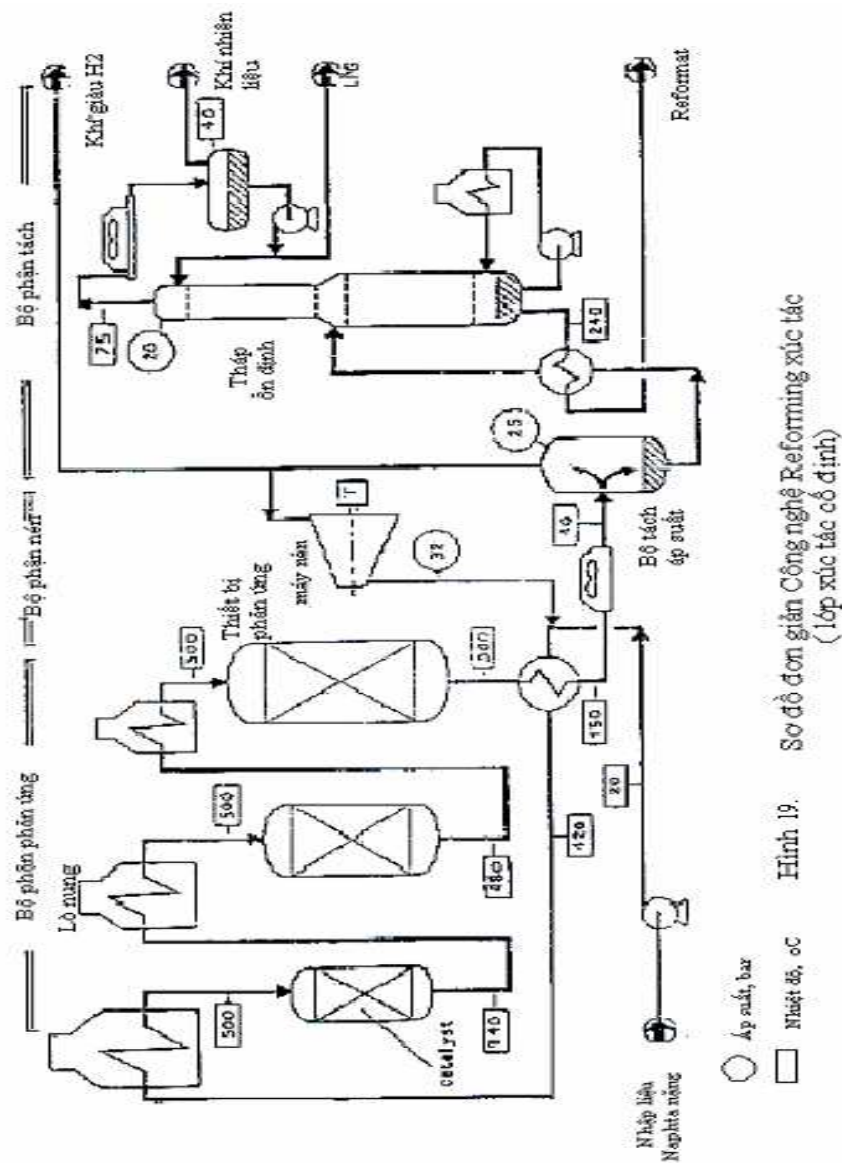
Thường thì chu kỳ làm việc của xúc tác trong khoảng 6 tháng đến 1 năm. Thời gian tái sinh xúc tác mất khoảng 2 tuần lễ. Trong một số công nghệ bán tái sinh người ta sử dụng các thiết bị phản ứng (reactor) có các van đóng mở độc lập, hoặc lắp thêm một thiết bị phản ứng dự trữ, cho phép tái sinh xúc tác 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 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.

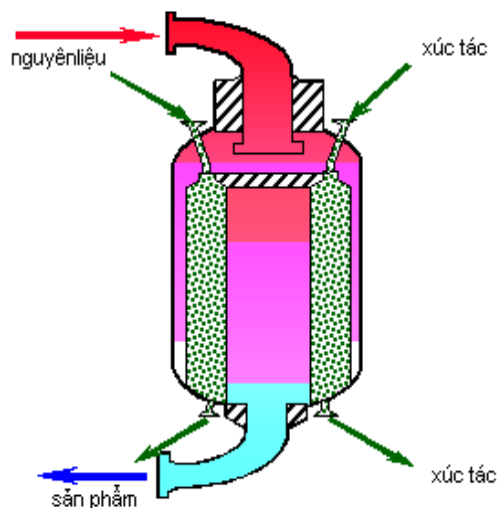
Công nghệ bán tái sinh hiện nay vẫn còn rất thịnh hành ở Pháp và một số nước khác. Ví dụ, Viện dầu mỏ Pháp ((IFP) đã lắp đặt được 600 phân xưởng bán tái sinh trên thế giới so với 120 phân xưởng CCR.

6.2 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:

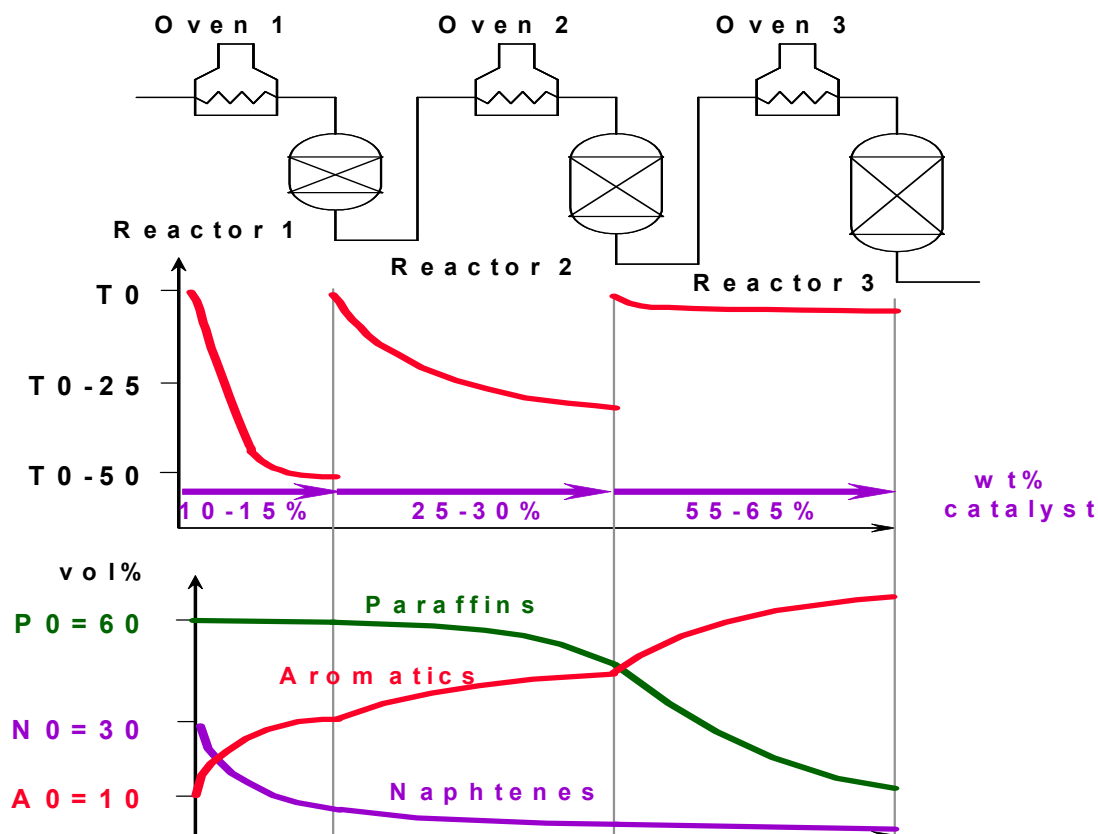


Cấu tạo theo mặt cắt dọc lò phản ứng reforming xúc tác

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.

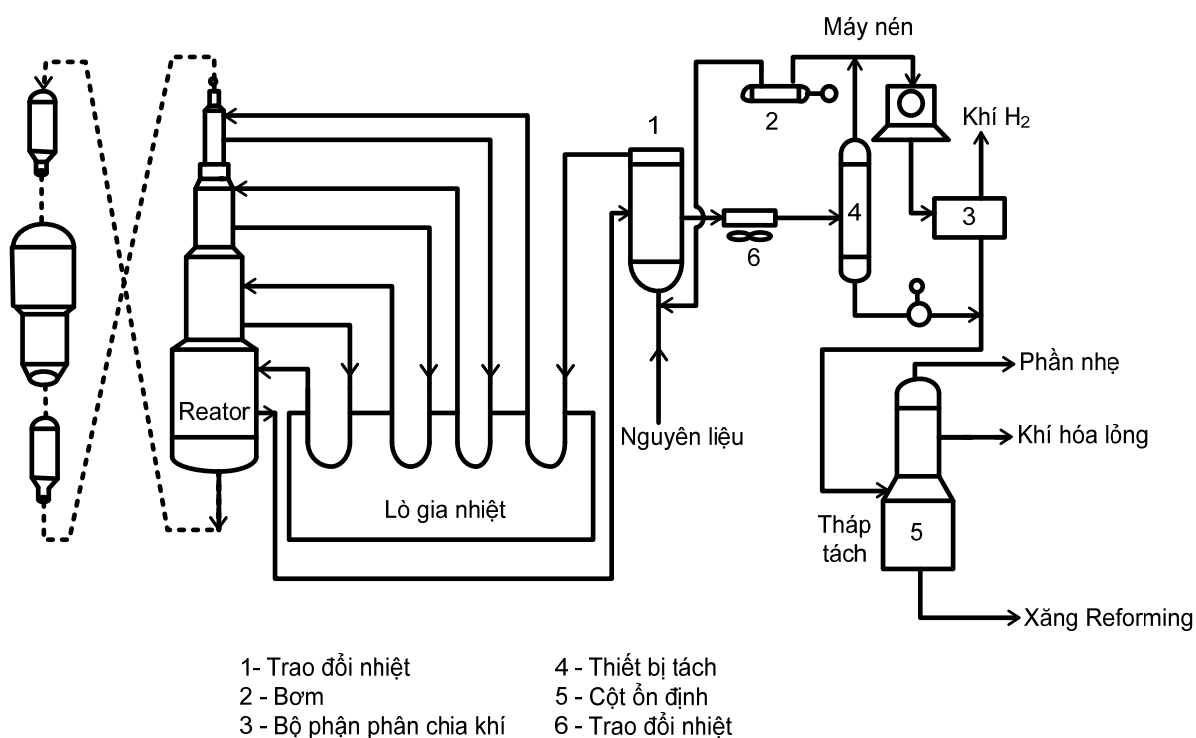
Chi tiết hơn chúng ta thấy cụm hệ thống thiết bị phản ứng bao gồm 3 - 4 lò phản ứng có kích thước, điều kiện vận hành, lượng xúc tác nạp vào không giống nhau, từ đó phân bố thành phần sản phẩm ra từ mỗi lò cũng không giống nhau.

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...



Sự thay đổi thông số vận hành và phân bố sản phẩm theo vị trí lò phản ứng

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.

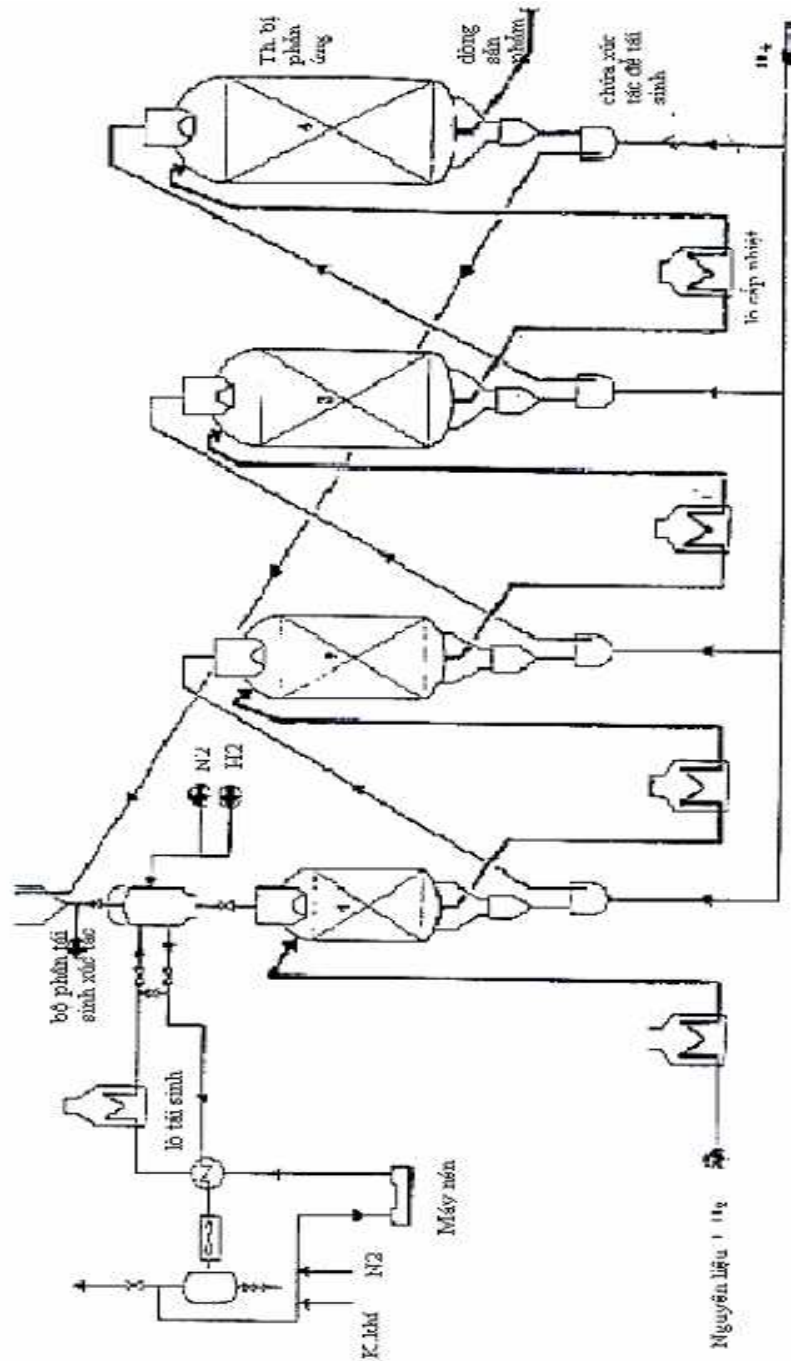


Quá trình Platforming xúc tác chuyển động của UOP

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.

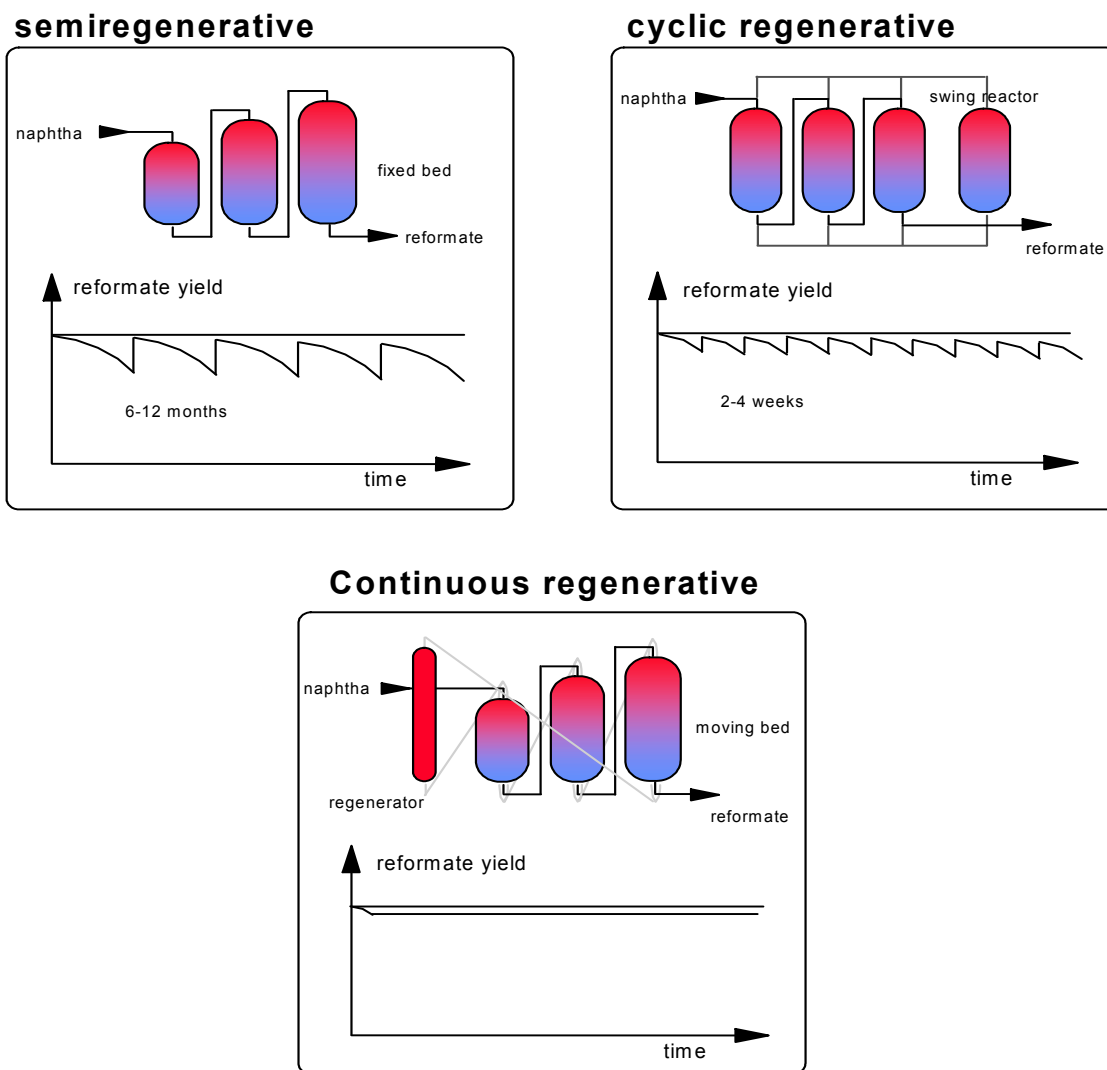
Phân xưởng reforming xúc tác của nhà máy lọc dầu số 1 Dung quất Việt nam được lắp đặt theo công nghệ Platforming của UOP (Mỹ). Phân xưởng này có nhiệm vụ cung cấp hợp phân pha xăng (reformat) chất lượng cao và đáp ứng một phần nguyên liệu (BTX) cho hóa dầu.



Hình 23. Công nghệ tái sinh xúc tác liên tục IFP

6.3 Đặc điểm của thiết bị xúc tác chuyển động và tái sinh liên tục

So với quá trình bán tái sinh hoặc tái sinh tuần hoàn (trong đó lần lượt từng thiết bị phản ứng có thể dừng để tái sinh xúc tác mà không ảnh hưởng đến vận hành chung của hệ thống), thì quá trình tái sinh liên tục cho hiệu suất reformat (xăng C_5+) luôn ổn định theo thời gian.



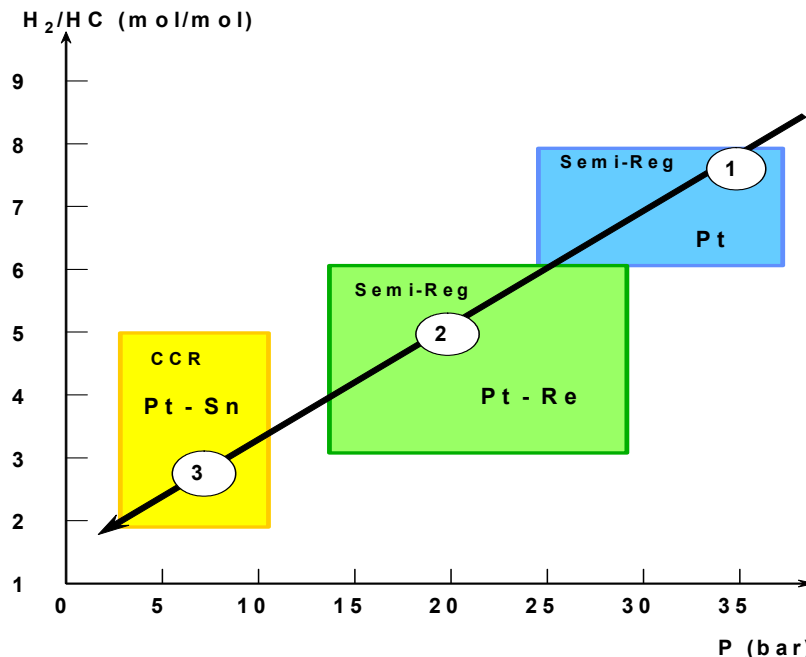
Sơ đồ tương quan giữa đặc thù công nghệ và hiệu suất sản phẩm reformat.

Sự khác biệt về các đặc trưng kỹ thuật (áp suất vận hành, tỉ lệ H_2 /nguyên liệu, loại xúc tác, chu kỳ tái sinh xúc tác) và hiệu suất, chất lượng sản phẩm giữa 2 công nghệ bán tái sinh và tái sinh liên tục được trình bày trên bảng sau. Công nghệ tái sinh liên tục tỏ ra ưu việt hơn về hiệu suất và chất lượng sản phẩm và vận hành ở áp suất thấp hơn.

Xu hướng công nghệ hiện nay trên thế giới thiên về sử dụng công nghệ reforming tái sinh xúc tác liên tục với áp suất thấp nhất. Tuy nhiên công nghệ này cũng có hạn chế là chu kỳ hoạt động ngắn hơn do phải tái sinh xúc tác liên tục, đòi hỏi chi phí năng lượng và chi phí đầu tư cao hơn .

So sánh các đặc trưng công nghệ và chất lượng sản phẩm giữa 2 công nghệ bán tái sinh và tái sinh liên tục

Thông số	Bán tái sinh	Tái sinh liên tục
Áp suất (bar)	12 - 25	3 - 10
H ₂ /HC (mol)	5 - 7	1.5 - 4
Xúc tác	Pt-Re	Pt-Sn
Chu kỳ hoạt động	6 - 15 tháng	3 - 10 ngày
C5+ (wt %)	75 - 84	85 - 92
H ₂ (wt %)	1.5 - 2 %	2 - 3.6 %
RON	95-98	100-102
MON	85-88	90-92



Trương quan giữa các đặc trưng công nghệ và chất xúc tác giữa 2 công nghệ bán tái sinh và tái sinh liên tục.

QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA

1. Mục đích của quá trình

Vào những năm 1920 – 1930 để tăng chỉ số octan cho phân đoạn xăng người ta thường sử dụng các phương pháp như phụ gia Tetra Ethyl Chì, phân đoạn reformat,... Nhưng vào những năm sau 1930 quá trình alkyl hóa đã được phát triển bởi Vladimir Ipatieff dựa trên xúc tác nhôm-clor có khả năng nâng cao chỉ số octan cho nhiên liệu hàng không.

Bên cạnh đó, Từ nhà máy chế biến khí có thể nhận được các hydrocarbon nhẹ như phân đoạn metan - etan, propan, butan và pentan. Để chế biến các hydrocarbon nhẹ có hàng loạt quá trình: polymer hóa, alkyl hóa, đồng phân hóa... Nhờ các phản ứng này có thể nhận được nhiều sản phẩm có giá trị. Bằng Alkyl hóa và polymer hóa nhận được xăng octan cao (xăng alkyl) và nhiều bán sản phẩm khác.

Ngoài ra, việc phát triển của công nghệ Cracking xúc tác làm gia tăng hàm lượng các sản phẩm nhẹ như C_3 , C_4 và C_5 (iso và olefin) cũng góp phần cung cấp nguồn nguyên liệu và thúc đẩy sự phát triển của quá trình Alkyl hóa.

Đây là quá trình dùng sản xuất phân đoạn xăng ($C_5 - C_{12}$) từ các nguyên liệu nhẹ.

Thành phần chủ yếu của sản phẩm là các iso-parafin có độ phân nhánh cao nhờ vào phản ứng alkyl hóa các olefin (butylen) bằng các nhóm alkyl (isobutan).

Phân đoạn sản phẩm này gọi là ankylat có chỉ số octan khá cao (RON 93 – 95).

2. Nguyên liệu và sản phẩm

Nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa bằng xúc tác axit sulfuric là phân đoạn butan-butylen. Trong thành phần của phân đoạn này có 80 ÷ 85% là hydrocarbon C_4 , phần còn lại là hỗn hợp C_3 và C_5 . Phân đoạn butan-butylen thu được từ các cụm phân đoạn khí của các nhà chế biến dầu, trong đó có các quá trình xúc tác nhiệt và cracking xúc tác. Tốt nhất đối với phản ứng là cứ 1% butylen có 1,2% isobutan.

Propan, butan và các hợp chất khác chứa trong nguyên liệu tuy không tham gia vào phản ứng nhưng có ảnh hưởng đến quá trình; chúng chiếm chỗ trong vùng phản ứng và giảm hàm lượng isobutan. Để tạo điều kiện tốt hơn cho alkyl hóa nên loại n-parafin càng triệt để càng tốt. Trong cụm alkyl hóa cũng có tháp chưng cất (tháp butan), trong đó n-butan tách một phần ra khỏi isobutan và tuần hoàn lại trong hệ. Tháp propan cũng được sử dụng để loại propan.

Nguyên liệu cho alkyl hóa không được chứa etylen và butadien, vì khi tiếp xúc với axit sulfuric chúng tạo thành sulphat etyl, butyl và polymer từ olefin, hòa tan trong axit và hòa loãng axit. Trong nguyên liệu cũng không nên chứa hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nước. Nếu trong nguyên liệu có hợp chất lưu huỳnh, nitơ chúng phải được kiềm hóa và trước khi tiếp xúc với axit sulfuric cần loại nước ra khỏi nguyên liệu.

Hàm lượng và thành phần olefin cũng có vai trò quan trọng. Trong alkyl hóa isobutan bằng butylen sự hiện diện của olefin nhẹ trong nguyên liệu làm tăng chi phí axit và giảm trị số octan. Các olefin cao có xu thế tạo polymer, cũng làm giảm trị số octan của alkylat. Nguyên liệu cần chứa lượng isoparafin lớn hơn olefin, do isoparafin mất mát khi tuần hoàn. Để nhận được alkylat chất lượng cao hàm lượng isobutan trong dòng hydrocarbon ra khỏi lò phản ứng không thấp hơn 55 ÷ 60%. Sự phụ thuộc của chất lượng và hiệu suất alkylat vào nguyên liệu olefin C₃-C₅ liệt kê trong bảng. Ta thấy, alkylat chất lượng cao nhận được trong alkyl hóa isobutan bằng butylen.

Số liệu về sản xuất alkylat cho xăng ô tô

Tham số	Nguyên liệu		
	propylen	butylen	amilen
Hiệu suất alkylat so với olefin, % t.t.	175÷187	170÷172	160*
Chi phí isobutan, %t.t. so với olefin nguyên liệu	127÷135	111÷117	96÷140
Trị số octan của alkylat:			
- theo phương pháp động cơ	87÷90	92÷94	87÷89
- theo phương pháp nghiên cứu	89÷91	92÷96	88÷90

(*) hiệu suất alkylat loại pentan

Trong những năm sau này nguồn olefin tăng nhờ nguồn propylen và amilen tăng. Điều kiện để alkyl hóa isobutan diễn ra thuận lợi khi nồng độ

propylen không quá 55% t.t.; nhũ tương axit-hydrocarbon phân bố cao nhờ khuấy trộn; tăng hàm lượng axit trong nhũ tương (đến 60 ÷ 65% t.t.). Các điều kiện khác tương tự như trong alkyl hóa bằng butylen.

Sau đây là số liệu về quá trình alkyl hóa nguyên liệu với nồng độ propylen khác nhau:

Tỷ lệ propylen: butylen	97:3	79:21	55:45	45:55
Tốc độ thể tích (theo olefin), giờ ⁻¹	0,175	0,160	0,300	0,210
Tỷ lệ isobutan: olefin trong nguyên liệu	10	11,7	9,5	11
Nhiệt độ trong lò phản ứng, °C	8	7	6	9
Nồng độ axit trong nhũ tương, %	66	65	60	50
Chi phí axit, kg/tấn alkylat	190	115	120	110
Nồng độ axit được sử dụng	90	90	91,5	90
Tính chất của alkylat:				
- giới hạn sôi, °C	57÷191	56÷184	44÷202	32÷188
- áp suất hơi bão hòa, mm Hg	-	233	300	543
- trị số octan, RON	88,6	91,5	93,5	95

Ngay cả khi sử dụng nguyên liệu với 97% propylen cũng có thể nhận được alkylat có chất lượng đạt tiêu chuẩn. Nhưng khi đó phải thay đổi chế độ, đặc biệt là nhiệt độ và nồng độ axit sulfuric trong nhũ tương và tăng đáng kể chi phí axit.

Chất lượng alkylat phụ thuộc chủ yếu vào thành phần nguyên liệu olefin. Trị số octan của sản phẩm khi sử dụng propylen, butylen và amilen tương ứng là (RON): 89 ÷ 91; 92 ÷ 96 và 86 ÷ 90.

Trong alkyl hóa isobutan bằng butylen trong nguyên liệu luôn có một lượng olefin khác, không thể loại bỏ hoàn toàn, do đó cần chia sản phẩm phản ứng thành alkylat máy bay trị số octan cao nhất và alkylat ô tô trị số octan thấp nhất.

Alkyl hóa bằng axit sulfuric chất lượng alkylat giảm khi giảm độ axit của xúc tác. Giảm độ axit do hai nguyên nhân: bị nước chứa trong nguyên liệu hòa loãng; phản ứng của axit sulfuric với sản phẩm của polymer hóa và các sản phẩm phụ khác.

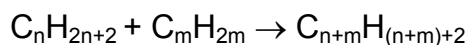
Trong thực tế, trị số octan của alkylat càng cao khi nồng độ isobutan trong pha hydrocarbon trong lò phản ứng càng cao và càng thấp khi tốc độ nạp olefin càng cao. Khuấy trộn cũng đóng vai trò to lớn.

Ngoài sản phẩm lỏng (alkylat) trong quá trình alkylat còn nhận được khí khô (propan, trong một số trường hợp có thể được sử dụng như sản phẩm độc lập), phân đoạn butan-butadien sau phản ứng và axit sulfuric. Các hydrocarbon đó được sử dụng trong các quá trình khác, còn axit sulfuric được hoàn nguyên hoặc sử dụng để làm sạch sản phẩm.

3. Các phản ứng hóa học của quá trình Alkyl hóa

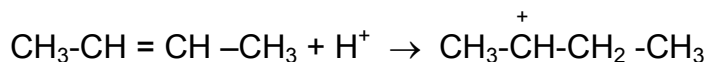
3.1 Cơ chế phản ứng Alkyl hóa

Phản ứng alkyl hóa isoparafin bằng olefin được mô tả bằng phương trình phản ứng:

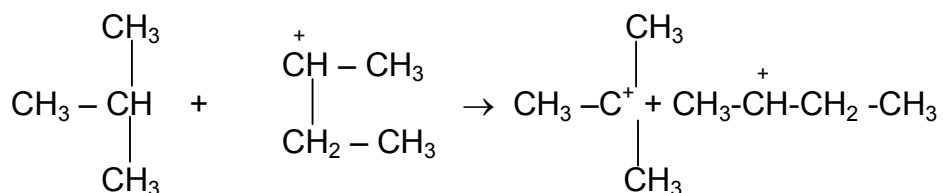


Theo cơ chế của Smerling, phản ứng diễn ra theo 5 bước sau:

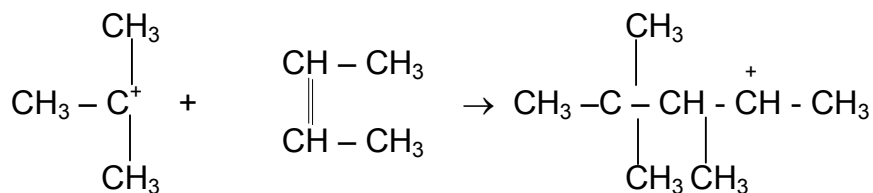
- Olefin kết hợp với proton:



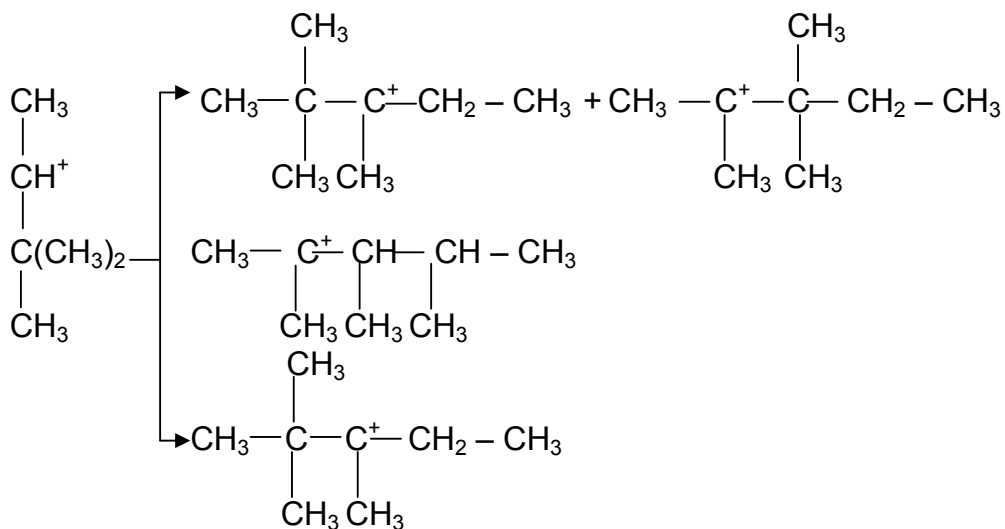
- Ion mới xuất hiện phản ứng với isoparafin nhận được ion mới và parafin:



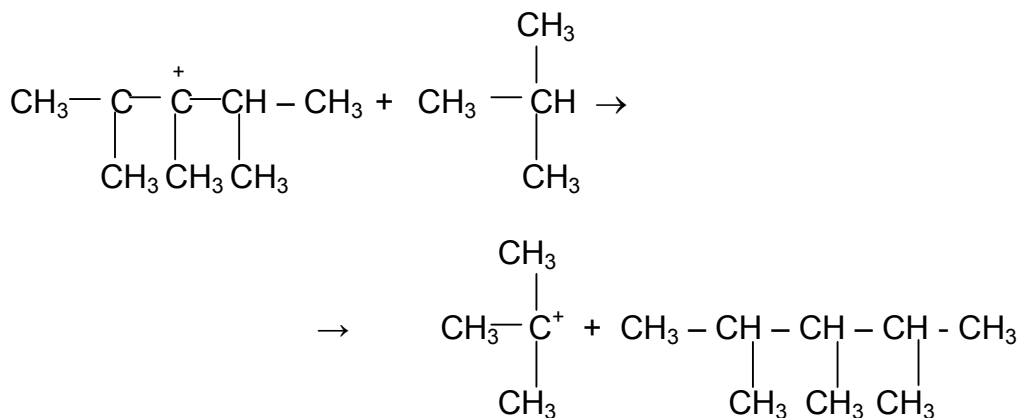
- Liên kết ion mới với phân tử olefin thứ hai, tạo thành ion có phân tử lượng cao hơn



- Chuyển nhóm trong ion mới nhờ chuyển dịch ion dọc theo mạch cacbon:



- Tương tác của ion mới hình thành với isoparafin tại liên kết tam cấp carbon-hydro và tạo thành sản phẩm cuối và ion carboni mới, có khả năng phát triển mạch tiếp:



Ion carboni tam cấp phản ứng trước tiên với isobutan, sau đó đến ion bậc hai.

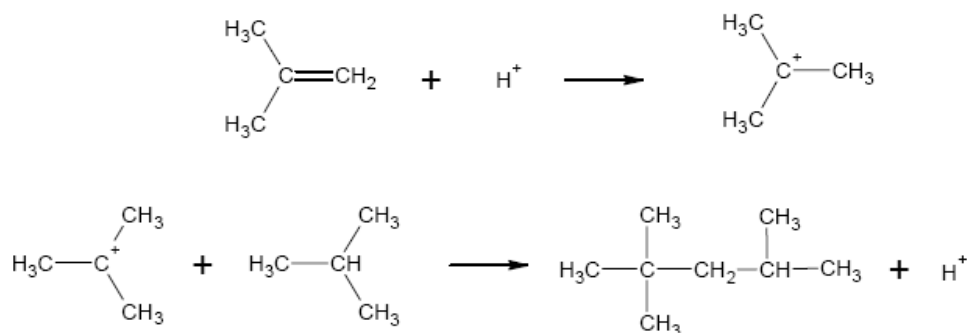
3.2 Các phản ứng mong muốn

Phản ứng chính xảy ra trong quá trình là phản ứng Friedel Crafts. Các chất xúc tác axit Lewis (HF hay H₂SO₄) giúp tạo ra các ion carboni tại carbon bậc ba của các hợp chất iso-parafin và chúng nhanh chóng kết hợp với các nối đôi trên các hợp chất olefin mà chúng tương tác (propylene, butylen và pentylen).

Phản ứng diễn ra trong pha lỏng với pha axit/phản ứng ở trạng thái nhũ tương và ở nhiệt độ vừa phải.

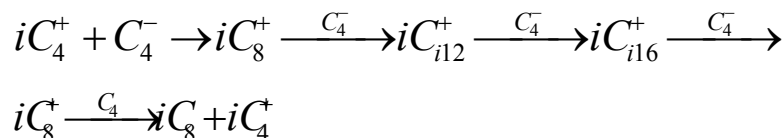
Các olefin như propylene, butylen và pentylen đều có thể sử dụng, nhưng butylen là tốt nhất vì nó tạo ra sản phẩm alkylat có chỉ số octan cao và lượng chất phản ứng tiêu thụ thấp.

Phản ứng Alkyl hóa có cơ chế rất phức tạp và có thể tạo ra rất nhiều sản phẩm khác nhau. Cơ chế phản ứng giữa iso-butylen và butan có thể diễn đạt như sau:



3.3 Các phản ứng không mong muốn

- Phản ứng oligome hoá các olefin (C_{12}):



Đây là phản ứng tạo thành từ 2, 3, 4 monomer có tác dụng làm cho sản phẩm nặng hơn và làm giảm hiệu suất alkylat. Để tránh phản ứng oligomer hoá ta tăng hàm lượng iC_4 trong nguồn nguyên liệu ban đầu, tỷ lệ giữa iC_4 so với các thành phần khác khoảng:

$$\frac{iC_4^+}{C_4^-} = 5 - 18$$

- Phản ứng cracking: xúc tác cho quá trình alkyl hoá là xúc tác axit nên nó xảy ra phản ứng cracking, phản ứng này làm cho hợp chất nhẹ hơn (sự hiện diện của C_5 trong thành phần của sản phẩm là là hiệu quả của cracking)

- Phản ứng oxi hóa: do xúc tác cho quá trình là xúc tác axit rất mạnh nên nó xảy ra quá trình oxi hoá tạo ra các hợp chất nặng, cặn, nhựa...

4. Xúc tác sử dụng cho quá trình Alkyl hóa

Alkyl hóa có thể thực hiện với sự tham gia của xúc tác (axit sulfuric, axit hydrophosphoric, clorua nhôm, fluorua bor...) và không có xúc tác cho phản ứng ở nhiệt độ cao. Alkyl hóa nhiệt có thể diễn ra với hydrocarbon mạch thẳng và nhánh, còn alkyl hóa xúc tác chỉ diễn ra với parafin có chứa nguyên tử cacbon tam cấp. Hiện nay trong công nghiệp ứng dụng alkyl hóa hydrocarbon thơm bằng olefin với sự tham gia của các xúc tác axit sulfuric, axit phosphoric, clorua nhôm và hỗn hợp của fluorua bo với axit hydrophosphoric và các xúc tác khác. Do công nghệ đơn giản, sản lượng alkylbenzen cao và nhu cầu sản phẩm tăng nhanh nên các quá trình phát triển nhanh trong công nghiệp.

Để điều chế alkylbenzen bên cạnh xúc tác công nghiệp clorua nhôm khan có thể sử dụng axit sulfuric, axit phosphoric, fluorua bo alumo-silicat tự nhiên và tổng hợp. Phụ thuộc vào xúc tác quá trình alkyl hóa diễn ra trong hệ đồng thể hoặc dị thể. Lựa chọn xúc tác cũng đồng thời xác định thông số của qui trình công nghệ - nhiệt độ, áp suất, yêu cầu mức làm sạch nguyên liệu. Alkyl hóa có thể diễn ra trong pha hơi hoặc pha lỏng.

4.1 Xúc tác trên cơ sở clorua nhôm

Do có nhiều phản ứng phụ (polymer hóa và alkyl hóa phân hủy) và những nhược điểm (hút ẩm, ăn mòn thiết bị...) của clorua nhôm, đồng thời sản phẩm của phản ứng tương tác với axit clohidric, ftorsulfon, monoflor-phosphor và ftorbor, nên alkyl hóa bằng xúc tác $AlCl_3$ không được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.

Xúc tác axit sulfuric, hydrofloric và phosphoric

Dưới đây là tính chất của xúc tác axit sulfuric, hydrofloric công nghiệp:

	H_2SO_4 (98%)	HF
Phân tử lượng	98,8	20,1
Nhiệt độ sôi, °C	290	19,4
Nhiệt độ đóng băng	+3	-83
Trọng lượng riêng (hàm lượng 98%), g/cm ³	1,84	0,99
Độ nhớt, cPs	33 (15°C)	0,26 (0°C)

Sức căng bề mặt, Dina/cm	50 (20°C)	8,1 (27°C)
Độ axit	9,4	8,9
Độ hòa tan (ở 27°C), % k.l:		
<i>isobutan trong axit (nồng độ 100%)</i>	2,7	-
<i>isobutan trong axit (nồng độ 99,5%)</i>	0,1 (13°C)	-
<i>axit trong isobutan</i>	0,44	-
<i>axit trong propan</i>	0,90	-

Để tránh ảnh hưởng của oxy hóa axit sulfuric cần tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp (thường 5 ÷ 10°C). Lò phản ứng sử dụng axit hydrofloric có nhiệt độ 20 ÷ 40°C. Sản phẩm khi sử dụng axit sulfuric có trị số octan cao hơn trong trường hợp axit hydrofloric.

Hoạt độ của axit sulfuric trong môi trường hữu cơ cao hơn trong nước 450 lần. Do isobutan có độ phân ly rất thấp, nên hoạt độ của axit sulfuric khi tiếp xúc với nó rất cao và tốc độ tương tác của axit và hydrocarbon được xác định bằng độ hòa tan của hydrocarbon trong lớp axit bề mặt. Ở nồng độ axit thấp khả năng hòa tan của isobutan giảm và tốc độ phản ứng alkyl hóa giảm. Do độ axit của axit sulfuric trong dung dịch hydrocarbon cao hơn nhiều so với trong nước, do đó giảm hoạt độ xúc tác trong alkyl hóa trước tiên phụ thuộc vào mức pha loãng axit bởi nước và ít phụ thuộc vào dung dịch của hydrocarbon phân tử lượng cao trong xúc tác. Do đó để giữ hoạt tính cao cần phải làm khan nguyên liệu trước khi đưa vào vùng phản ứng. Trong hệ thường nạp axit có nồng độ 98%. Trong quá trình làm việc nồng độ của axit giảm xuống đến 85%, được lấy ra ngoài. Sử dụng axit đậm đặc hơn không nên vì sẽ diễn ra oxy hóa hydrocarbon và các quá trình phức tạp khác, dẫn tới tạo nhựa từ sản phẩm, tách anhydric lưu huỳnh ra khỏi hỗn hợp phản ứng và hiệu suất alkylat giảm. Cũng cần tránh sử dụng axit loãng vì chúng có khả năng kích hoạt phản ứng polymer hóa olefin và tạo thành alkylsulphat. Thêm một số phụ gia vào axit sulfuric trong điều kiện công nghiệp làm các tham số của quá trình alkyl hóa tốt hơn - hiệu suất alkylat tăng, chi phí isobutan và axit giảm.

Ngoài axit sulfuric còn sử dụng axit hydrofloric làm xúc tác cho quá trình alkyl hóa. Đối với xúc tác axit hydrofloric khan được đặc trưng là không chỉ butylen và amilen mà cả propylen đều alkyl hóa isobutan. Khi có HF, khác với phản ứng với xúc tác axit sulfuric, phản ứng alkyl hóa diễn ra không kèm theo phản ứng phụ ngay ở nhiệt độ cao. Mặc dù vậy, nhưng với khả năng bay

hơi cao và tính độc cao nên HF gặp khó khăn trong việc ứng dụng rộng rãi vào thực tế.

Trong nhiều patent người ta sử dụng xúc tác florua bo hidrat hóa với HF cho phản ứng alkyl hóa isoparafin bằng olefin. Phức $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ khi được hoạt hóa liên tục bằng florua bo có hoạt độ ổn định; 1 thể tích xúc tác cho 88 thể tích alkylat; khi được hoạt hóa bằng florua bo khan – 195 thể tích.

Hỗn hợp florua bo với axit phosphoric cũng được sử dụng làm xúc tác alkyl hóa. Xúc tác hiệu quả nhất được coi là hợp chất phức $\text{BF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ và $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$. Các xúc tác này loại bỏ được các yếu điểm của xúc tác axit sulfuric và hydrofloric, chúng không đòi hỏi thiết bị phức tạp và biện pháp đề phòng như khi sử dụng axit hydrofloric và đặc biệt quan trọng là cho phép thu được alkylat hiệu suất cao và hầu như không có sản phẩm phụ. Hai xúc tác này có thể được sử dụng nhiều lần mà không mất hoạt tính, dẫn tới giảm chi phí xúc tác đến tối thiểu.

Xúc tác chứa zeolit. Hoạt độ của xúc tác zeolit do các tâm axit Bronsted qui định. Trên các tâm axit này tạo thành ion carboni trung gian, có khả năng tham gia vào phản ứng alkyl hóa hydrocarbon thơm. Trong thời gian sau đã xuất hiện quá trình alkyl hóa mới để tăng trị số octan. Sử dụng nguyên liệu là buten-2 hiệu suất alkylat debutan là $180 \div 220\%$ so với olefin, còn trị số octan RON đạt $95,5 \div 98,5$.

4.2 So sánh giữa xúc tác HF và H_2SO_4

- Có hoạt tính tương tự nhau cho phản ứng Alkyl hóa.
- Công nghệ alkyl hóa với xúc tác H_2SO_4 đòi hỏi hoạt động ở nhiệt độ thấp ($0 - 10^\circ\text{C}$), còn công nghệ sử dụng HF hoạt động ở nhiệt độ cao hơn ($10 - 40^\circ\text{C}$).
- Lượng xúc tác tiêu hao vào khoảng $40-100\text{kg } \text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$ alkylat và $1\text{kg HF}/\text{m}^3$ alkylat.
- Về tác động đến môi trường thì nồng độ H_2SO_4 sử dụng là khá cao (90%) nên phương pháp tinh chế rất khó, vì thế hiện nay phương pháp xử lý chủ yếu lượng xúc tác đã qua sử dụng là đem đốt để thu hồi và tái sinh. Còn HF là hợp chất dễ bay hơi ở điều kiện thông thường và có

tính độc hại cao (2–10ppm gây mù mắt, lớn hơn 20ppm gây nguy hiểm đến tính mạng).

Trong hai axit trên thì H_2SO_4 thì thường được sử dụng hơn HF bởi tác động đến môi trường được xem như yếu tố hàng đầu cho việc chọn lựa xúc tác.

5. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình Alkyl hóa

Thước đo chính dùng để đánh giá và so sánh sự thành công của các quá trình Alkyl hóa khác nhau là:

- Chỉ số octan của sản phẩm alkylat.
- Thể tích tiêu thụ của olefin và isobutan trên một thể tích sản phẩm.
- Mức độ xảy ra của các phản ứng phụ.
- Lượng axit tiêu thụ.

Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng mà hiệu quả của các quá trình khác nhau là khác nhau. Nhưng nhìn chung hiệu quả của quá trình alkyl hóa phụ thuộc chủ yếu vào các điều kiện phản ứng sau:

- Nguồn olefin sử dụng (propylene, butylen hoặc penten).
- Nồng độ của isobutan.
- Phương pháp phun và phối trộn olefin.
- Nhiệt độ phản ứng.
- Loại và độ mạnh của chất xúc tác.

5.1 Loại olefin

Khi so sánh sản phẩm của các quá trình alkyl hoá trên các nguồn olefin khác nhau ta nhận thấy nguồn nguyên liệu butylen là tốt nhất cho quá trình này, vì sản phẩm của nó có chỉ số octan cao (RON = 93-95), lượng butylen tiêu thụ thấp và hạn chế được các phản ứng phụ. Propylene thì cho sản phẩm có chỉ số octan không cao (RON = 89-92) và tiêu thụ nhiều propylene và axit. Còn sản phẩm từ olefin penten là một hỗn hợp vì khả năng xảy ra các phản ứng phụ là rất cao.

5.2 Nồng độ của isobutan

Tỷ lệ của thể tích của isobutan/olefin trong nhập liệu thông thường dao động trong khoảng từ 6 –10, khi nồng độ isobutan vượt quá mức yêu cầu thì

nó sẽ hạn chế khả năng tan của isobutan trong pha axit và làm tăng phản ứng polyme hóa các olefin.

5.3 Sự khuấy trộn và phun isobutan/olefin

Sự khuấy trộn và phun nguyên liệu rất quan trọng đối với các hệ thống sử dụng axit sunfuric, bởi vì độ nhớt của nó chịu ảnh hưởng rất nhiều bởi điều kiện nhiệt độ của phản ứng.

Các hệ thống thiết bị mới với thiết kế phun đa điểm có thể giúp tăng tỷ lệ của isobutan/olefin, vì hệ thống phun này giúp tăng khả năng hòa tan của isobutan.

Đối với các hệ thống phun một điểm thì rất dễ xảy ra hiện tượng quá tải olefin trong hệ nhũ tương, điều này làm giảm chất lượng sản phẩm và tăng sự tiêu hao axit do các phản ứng ester hóa.

5.4 Nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ là thông số rất dễ biến đổi trong cả hai bình phản ứng, sự gia tăng nhiệt độ phản ứng tỷ lệ nghịch với chỉ số octan của sản phẩm.

Đối với hệ thống sử dụng HF thường hoạt động ở nhiệt độ 95°F, còn hệ thống sử dụng axit sunfuric thì hoạt động ở nhiệt độ 45°F.

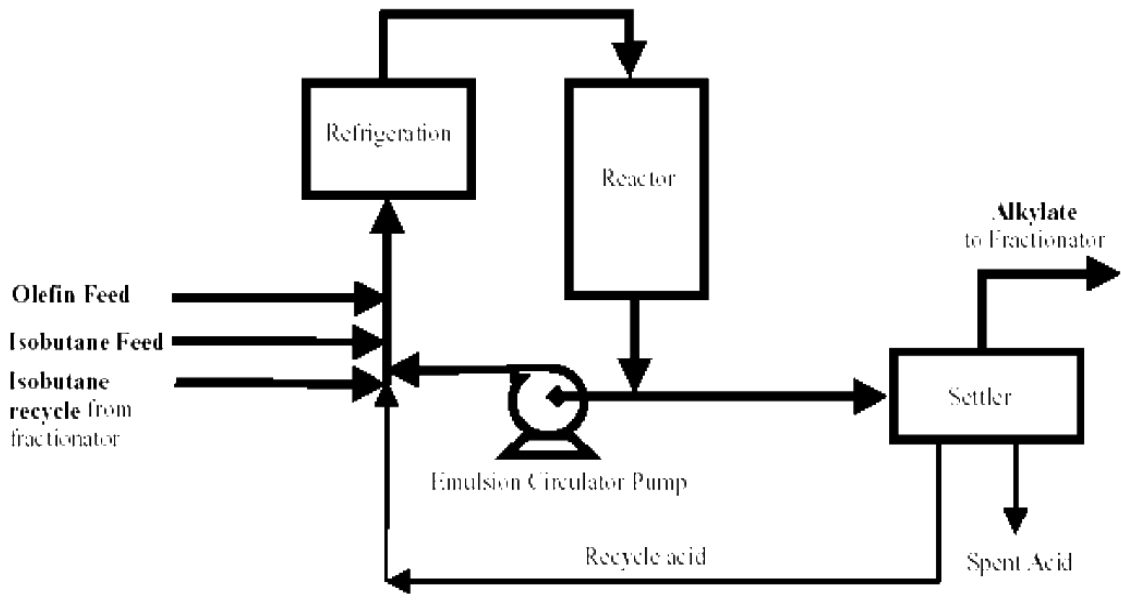
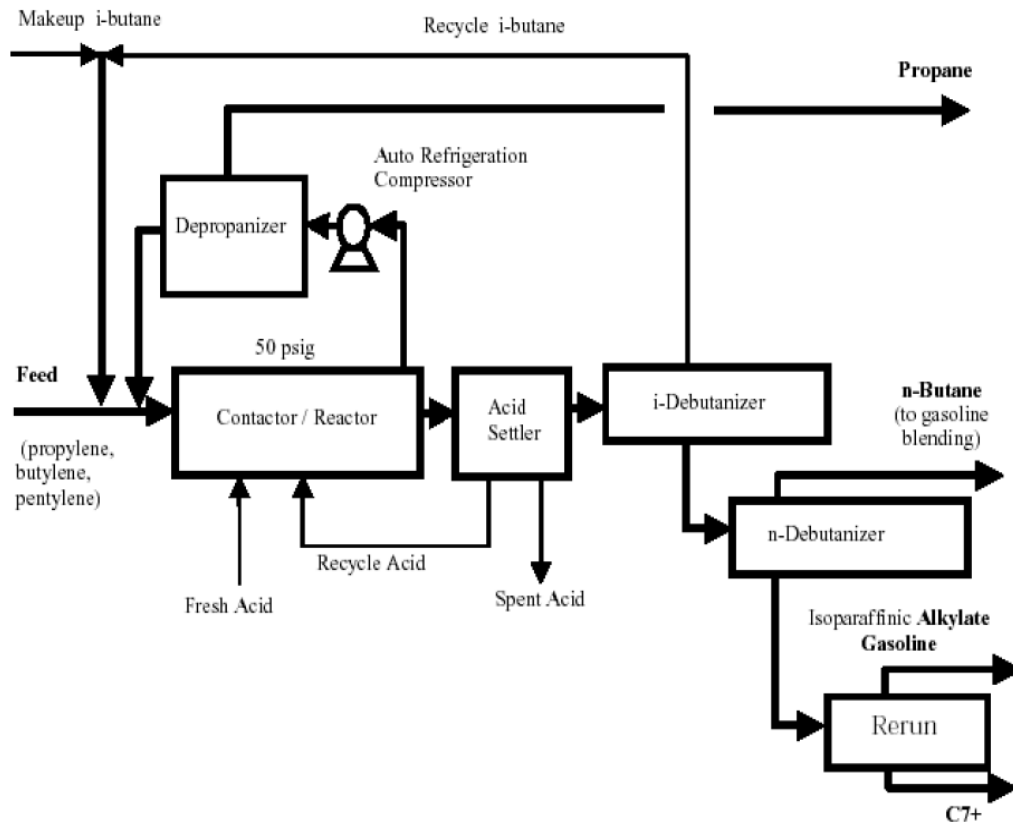
6. Một số công nghệ Alkyl hoá tiêu biểu

6.1 Công nghệ Alkyl hóa với xúc tác H_2SO_4

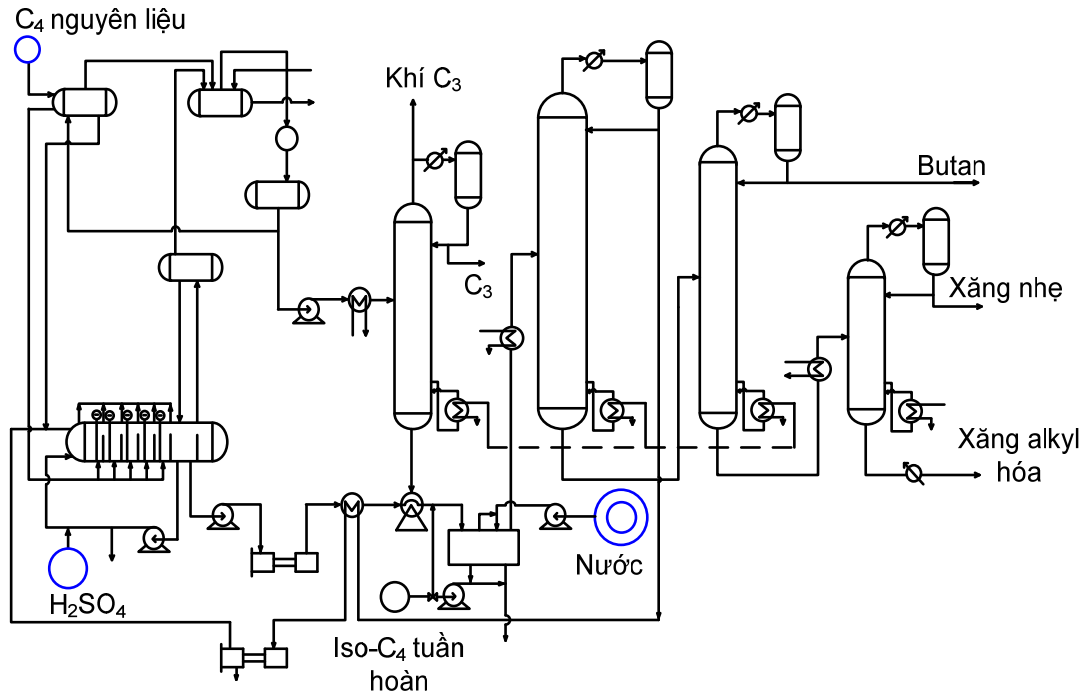
Nhiệt độ được xem là thông số quan trọng nhất của quá trình, trong quá trình phản ứng nó dao động trong khoảng từ 0 – 10°C. Nếu nhiệt độ nhỏ hơn 0°C thì độ nhớt của axit tăng, khả năng phân tán của nó sẽ giảm. Còn khi nhiệt độ lớn hơn 10°C độ chuyển hóa của phản ứng alkyl hóa sẽ giảm.

Thông số áp suất cũng khá quan trọng, nó giúp duy trì để đảm bảo nguyên liệu ở trạng thái lỏng trong bình phản ứng.

Nồng độ axit ban đầu là 98%, khi giảm xuống 90% thì phải thay axit mới. Sơ đồ công nghệ Alkyl hóa bằng axit sulfuric được mô tả như sơ đồ sau:



Sơ đồ thiết bị phản ứng



Sơ đồ công nghệ alkyl hóa với chất xúc tác là H_2SO_4

6.2 Công nghệ Alkyl hóa với xúc tác HF

Quá trình Alkyl hóa bằng xúc tác HF và bằng axit sunfuric cho kết quả tương tự nhau, tuy nhiên công nghệ Alkyl hóa sử dụng HF hoạt động ở nhiệt độ khoảng từ $10 - 40^{\circ}C$, áp suất được duy trì để nguyên liệu vẫn ở trạng thái lỏng trong bình phản ứng.

Sự khuấy trộn ở công nghệ sử dụng HF đòi hỏi không cao bằng khi dùng H_2SO_4 . Nồng độ acid sử dụng tối ưu là từ 83 – 91%.

QUÁ TRÌNH ISOMER HÓA

1. Mục đích của quá trình

Mục đích của quá trình isomer hóa trong chế biến dầu là tăng tính chống kích nổ của xăng máy bay và xăng ô tô. Trong công nghiệp chế biến dầu trước tiên chúng được ứng dụng để sản xuất isobutan từ n-butan. Isobutan sau đó được alkyl hóa bằng butylen để nhận được isooctan. Quá trình isomer hóa công nghiệp phát triển với mục đích là tăng nguồn isobutan - là nguyên liệu để sản xuất alkylat, là thành phần trị số octan cao cho xăng máy bay. Nguyên liệu của quá trình là n-butan tách ra từ khí của nhà máy chế biến dầu. Quá trình đồng phân hóa n-butan đặc biệt được quan tâm trong các nhà máy không có cracking xúc tác (khí cracking xúc tác chứa nhiều isobutan). Xúc tác cho quá trình này là nhôm oxit clo hóa, hoạt hóa bằng HCl và sử dụng trong chế độ nhiệt độ ôn hòa ($90 \div 120^{\circ}\text{C}$) và áp suất cao.

Đồng phân hóa các hydrocarbon xăng nhẹ như n-pentan và hexan ít phổ biến hơn, được ứng dụng để sản xuất các thành phần xăng octan cao.

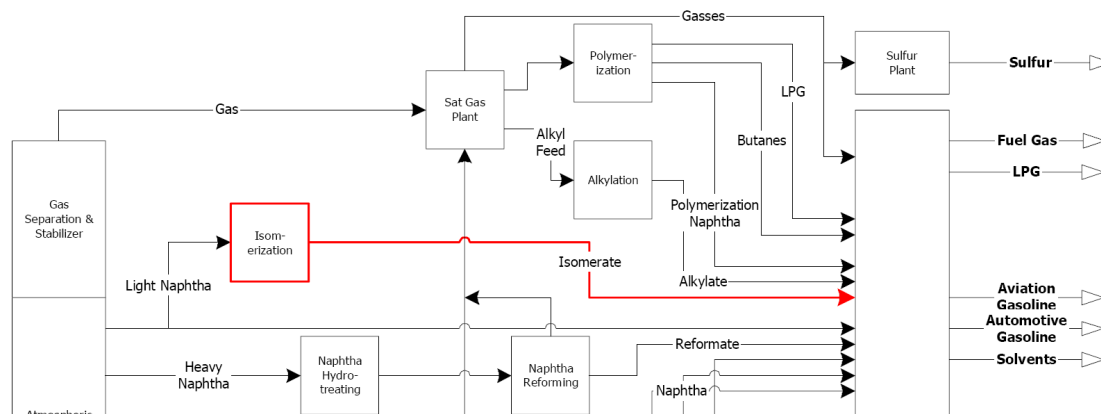
Những năm sau chiến tranh thế giới thứ hai nhu cầu về xăng máy bay giảm nên quá trình isomer hóa trong thời gian này cũng ít được quan tâm hơn. Tuy nhiên sau đó nhu cầu về đồng phân hóa lại tăng do đòi hỏi về chất lượng xăng ô tô tăng. Quá trình reforming xúc tác là thành phần không thể thiếu trong các nhà máy chế biến dầu. Nguyên liệu của quá trình này là xăng có giới hạn sôi $62 \div 85^{\circ}\text{C}$ hoặc $80 \div 180^{\circ}\text{C}$, còn phần nhẹ hơn của xăng chưng cất trực tiếp ở lại trong nhà máy. Nhờ quá trình này nhận được các thành phần octan cao với hàm lượng hydrocarbon thơm cao. Trong xăng ô tô chất lượng cao (RON 93 và RON 98) cần chứa từ 25 đến 45% isoparafin, nhận được trong quá trình alkyl hóa và isomer hóa. Thêm chúng vào các thành phần thơm của xăng cracking xúc tác và reforming cho phép tăng tính ứng dụng của xăng. Nhờ isomer hóa có thể tăng trị số octan của phân đoạn xăng nhẹ (sôi đầu đến 85°C) lên $15 \div 20$ đơn vị. Do đó cùng với sự tăng trưởng sản xuất xăng octan cao thì isomer hóa cũng tăng.

Giá trị to lớn của quá trình isomer hóa là nguyên liệu được sử dụng là các thành phần octan thấp - như phân đoạn từ sôi đầu đến 62°C và rafinat của reforming xúc tác. Trong các nguyên liệu này chứa chủ yếu là phân đoạn pentan và hexan. Các nguyên liệu này được đồng phân hóa trong môi trường có hydro tạo thành isoparafin với trị số octan cao. Tính chống kích nổ cao và độ bay hơi cao của sản phẩm đồng phân hóa các hydrocarbon C₅ ÷ C₆ khiến cho chúng trở thành các cấu tử có giá trị cho xăng chất lượng cao. Thí dụ, n-hexan (có nhiệt độ sôi 69°C) và trị số octan là 26, còn các đồng phân của nó có trị số octan cao:

2 - metylpentan	73,5
3 - metylpentan	74,3
2,2 - dimetylbutan	93,4
2,3 - dimetylbutan	94,3

Trị số octan đặc biệt cao khi pha trộn isomerat với hydrocarbon thơm. Nếu trị số octan của sản phẩm đồng phân hóa các hydrocarbon C₅ ÷ C₆ là 98 thì của hỗn hợp với aromat sẽ là 103 ÷ 104. Do đó về phương diện này isomerat không thua kém sản phẩm của quá trình alkyl hóa isobutan bằng butylen.

Đồng phân hóa không chỉ được quan tâm trong công nghiệp chế biến dầu mà cả trong công nghiệp hóa dầu do isopentan dehydro hóa sẽ tạo thành isopren là nguyên liệu sản xuất cao su tổng hợp. Như vậy, isomer hóa vừa được ứng dụng để sản xuất xăng octan cao và cả cao su tổng hợp.



Sơ đồ một phần của quá trình lọc dầu

Đây là quá trình được phát triển rất mạnh trong những năm gần đây khi nhu cầu về sản phẩm xăng có chỉ số octan cao càng nhiều và giải pháp tăng

chỉ số octan bằng cách pha phụ gia Tetra Etyl Chì đã bị hạn chế sử dụng do tác động đến môi trường.

2. Nguyên liệu và Sản phẩm

2.1 Nguyên liệu

Nhập liệu chính cho quá trình isomer là phân đoạn naphtha nhẹ với thành phần chính là pentan, hexan và một lượng nhỏ heptan.

Nguyên liệu phải được xử lý nhằm loại lưu huỳnh và nitơ trước khi đưa vào bình phản ứng để bảo vệ hoạt tính của chất xúc tác, có thể xử lý bằng các quá trình như Merox, xử lý Clay hay hydrotreating. Thông thường đối với nhập liệu là naphtha nhẹ thì thường chọn quá trình xử lý bằng hydro (hydrotreating).

2.2 Sản phẩm

Sản phẩm của quá trình isomer bao gồm:

- Một lượng nhỏ sản phẩm khí sinh ra do quá trình Cracking.
- Một phần nguyên liệu chưa chuyển hóa.
- Isoparafin và cycloparafin

Nếu tăng tính nghiêm khắc của công nghệ thì cũng nâng cao được chỉ số octan của sản phẩm nhưng cũng làm tăng hiệu suất phân đoạn khí tạo thành.

Hiệu suất chuyển hóa của công nghệ phụ thuộc vào tính chất của nhập liệu và chỉ số octan của sản phẩm. Nếu tính chất của nguyên liệu không tốt thì độ chuyển hóa chỉ khoảng 85% hoặc hiệu suất sản phẩm lỏng sẽ thấp, còn nếu tính chất của nguyên liệu tốt thì độ chuyển hóa có thể đạt đến 97%.

3. Các phản ứng hóa học của quá trình Isomer hóa

3.1 Cơ chế isomer hóa

Phản ứng đồng phân hóa n-parafin diễn ra trong vùng nhiệt độ thấp và ở nhiệt độ thấp tạo thành isomer phân nhánh nhiều hơn. Do parafin cấu trúc phân nhánh có trị số octan cao hơn, do đó nếu phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp nhận được xăng chất lượng tốt hơn.

Nghiên cứu cơ chế phản ứng đồng phân hóa cho thấy, phản ứng này diễn ra theo cơ chế nối tiếp, nghĩa là các đồng phân chứa hai, ba nhóm methyl tạo

Tốc độ đồng phân hóa các parafin mạch thẳng tăng khi phân tử lượng tăng. Thí dụ, tiến hành đồng phân hóa trên xúc tác sulfur wolfram tốc độ đồng phân hóa tương đối của các n-parafin như sau: n-pentan- 1,0; n-hexan – 1,2; n-octan – 4,2. Do đó đối với phản ứng đồng phân hóa phân đoạn xăng nhẹ nên tiến hành ở điều kiện khắc nghiệt hơn.

Đồng phân hóa parafin trên xúc tác rắn diễn ra theo hai hướng: hydro hóa - dehydro hóa và isomer hóa. Khi phân tử hydrocarbon tiếp xúc với xúc tác một trong các nguyên tử hydro của phân tử này hấp phụ trên tâm kim loại, còn nguyên tử cacbon liên kết với nó hấp phụ trên tâm axit. Phân tử bị hấp phụ đồng phân hóa và dưới tác dụng của hydro phân tử nó rời khỏi bề mặt xúc tác.

Phản ứng hóa học chính của quá trình là phản ứng chuyển hóa các paraffin mạch thẳng thành các isoparafin.

Các hợp chất olefin có thể hiện quá trình isomer và chuyển đổi vị trí của liên kết đôi.

Còn các hợp chất cycloparafin (naphten) có thể thực hiện quá trình isomer hóa và thực hiện bẻ gãy vòng thành olefin.

4. Xúc tác cho quá trình isomer hóa

Sự phát triển của quá trình isomer luôn đi kèm và chịu sự chi phối của sự phát triển chất xúc tác, xúc tác cho quá trình isomer hóa phát triển theo bốn giai đoạn sau đây.

4.1 Thế hệ xúc tác thứ nhất

Đó là xúc tác Friedel – Crafts nó là hỗn hợp của $AlCl_3 - HCl$. Xúc tác này có hoạt tính cao vì thế có thể tiến hành ở điều kiện nhiệt độ thấp ($80 - 100^{\circ}C$).

Tuy nhiên, nó lại khó sử dụng vì dễ bị đầu độc và gây ăn mòn rất mạnh.

4.2 Thế hệ xúc tác thứ hai

Là xúc tác Pt/Al_2O_3 , xúc tác này dễ sử dụng, ít nhạy với tạp chất có trong nguyên liệu, không gây ăn mòn. Tuy nhiên, do có hoạt tính kém nên để đảm bảo hiệu quả chuyển hóa nó phải làm việc ở nhiệt độ cao ($350 - 550^{\circ}C$).

4.3 Thế hệ xúc tác thứ ba

Để cải tiến nhược điểm của thế hệ xúc tác thứ hai, người ta có thể nâng cao hoạt tính của xúc tác này bằng cách thực hiện quá trình clor hóa xúc tác

Pt / Al₂O₃ thành Pt/Al₂O₃ clor hóa. Kết quả là tăng độ axit, vì thế giảm nhiệt độ làm việc xuống còn khoảng 150 – 180⁰C.

Tuy nhiên, xúc tác này cũng gặp một số vấn đề khó khăn là dễ bị đầu độc bởi nước.

4.4 Thế hệ xúc tác thứ tư

Đây là thế hệ xúc tác hiệu quả nhất và được sử dụng phổ biến nhất hiện nay. Nó phát triển dựa trên sự ra đời của các cấu trúc zeolite. Tuy nhiên, để tăng hoạt tính cho quá trình isomer hóa người ta thường cho mang các kim loại đất hiếm như Pt lên cấu trúc của zeolit và thường được ký hiệu tắt là Pt/zeolite.

Xúc tác này rất dễ sử dụng, không chịu ảnh hưởng bởi nước. Độ axit tương đối, điều kiện làm việc khoảng 250⁰C.

Hiện nay các nhà máy lọc dầu chủ yếu sử dụng xúc tác thế hệ 3, 4.

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Isomer hóa

5.1 Nhiệt độ

Nhiệt độ được xem như thông số chính điều khiển quá trình Isomer hóa, nhiệt độ cao thì tăng tính nghiêm khắc của quá trình (bao gồm cả quá trình hydrocracking). Ngoài ra quá trình isomer hóa còn chịu ảnh hưởng của các yếu tố khác như sau:

5.2 Áp suất tổng

Áp suất cao có thể làm ăng tuổi thọ của chất xúc tác nhưng cũng làm tăng các phản ứng phụ khác như hydrocracking.

5.3 Áp suất riêng phần của hydro

Áp suất riêng phần của hydro càng cao thì làm tăng hiệu suất phản ứng hydrocracking nhưng cũng có khả năng bảo vệ và kéo dài tuổi thọ của chất xúc tác.

Hiệu suất của quá trình isomer chịu sự tác động tổng hợp của tất cả các yếu tố kể trên, tuy nhiên yếu tố điều khiển chủ yếu là dựa vào sự cân bằng của các phản ứng hóa học trong quá trình isomer hóa. Vì thế để nâng cao hiệu suất của quá trình có thể thực hiện phân tách các hợp chất isoparafin ra khỏi nguyên liệu trước khi đưa vào quá trình isomer.

6. Một số công nghệ Isomer hóa tiêu biểu

Đây là quá trình có sản phẩm với chất lượng cao và tạo ra phân đoạn phục vụ cho quá trình pha chế xăng thương phẩm. Có thể so sánh xăng từ quá trình isomer với các quá trình sản xuất xăng khác như sau:

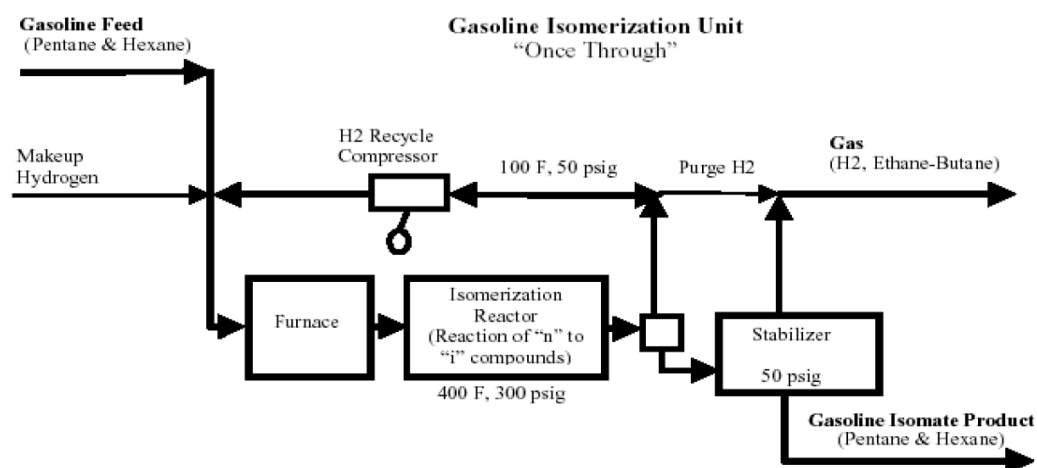
FCCU	35 vol%
Reformer	30 vol%
Alkylation	20 vol%
Isomeration	15 vol%

Hiện nay có rất nhiều công nghệ isomer hóa khác nhau, nhưng nhìn chung chúng đều thuộc hai dạng như sau.

6.1 Công nghệ isomer hóa “One Through”

Đây là quá trình isomer hóa cổ điển, nhập liệu trước khi đưa vào quá trình thường được tách butan và xử lý loại lưu huỳnh và nito. Hydro sạch là rất cần thiết để tăng tính ổn định của các olefin.

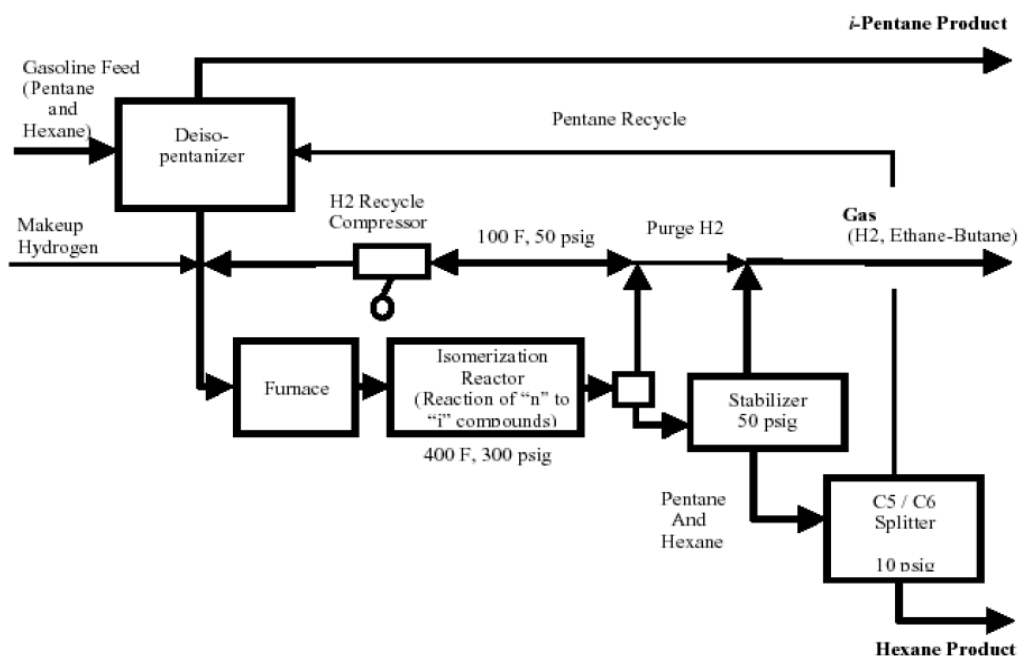
Quá trình isomer hóa này có thể làm tăng chỉ số octan (RON) lên khoảng 70 đến 83.



sơ đồ công nghệ isomer hóa một dòng (One Through)

6.2 Công nghệ isomer hóa cải tiến

Các quá trình cải tiến chủ yếu dựa trên sự kết hợp giữa các thiết bị phân tách và quá trình isomer, thiết bị phân tách giúp tách isopentan ra khỏi nguyên liệu và có thể nâng cao chỉ số octan của sản phẩm lên khoảng 84. Việc kết hợp thêm thiết bị tách pentan trên dòng sản phẩm và tuần hoàn n-pentan giúp làm tăng RON lên khoảng 86. Một số công nghệ hiện nay sử dụng thiết bị phân tách sử dụng “rây phân tử” có thể nâng cao hiệu quả quá trình phân tách và RON của sản phẩm có thể đạt đến 89.



sơ đồ công nghệ isomer hóa có tuần hoàn n-pentan

Quá trình Isomer hóa không đòi hỏi điều kiện nghiêm ngặt như quá trình Reforming xúc tác. Lượng hydro bổ sung khoảng 70 scf/bbl, lượng hydro tuần hoàn 4 trên tỷ lệ mole hydro nhập liệu, nó làm việc ở áp suất khoảng 400 psig và ở nhiệt độ khoảng 400°F.

Còn quá trình isomer hóa n-butan nhằm mục đích chuyển hóa n-butan thành isobutan cung cấp nguyên liệu cho quá trình Alkyl hóa và dùng làm nguồn nguyên liệu sản xuất methyl tertiary butyl ether (MTBE).

CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BẰNG HYDRO

Hydrotreating

1. Mục đích của quá trình

Hầu hết các nhập liệu trước chế biến và sản phẩm tạo thành đều chứa một lượng nhỏ các hợp chất aromatic và các chất bản khác, quá trình Hydrotreating được dùng để xử lý nguyên liệu hoặc hoàn thiện chất lượng các sản phẩm sau chế biến. Nó dựa trên các quá trình loại trừ tạp chất nhờ tác động của tác nhân hydro và bẻ gãy các liên kết của các hợp chất aromatic tạo thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp hơn và nhiều sản phẩm nhẹ hơn. Các quá trình hydrotreating có thể kể đến như:

- Quá trình loại Lưu huỳnh (Hydrodesulfurization).
- Quá trình loại Nitơ (Hydrodenitrogenation).
- Quá trình loại Oxi (Hydrodeoxygenation).
- Quá trình ổn định các hydrocarbon.
- ...

Các quá trình xử lý này rất thuận lợi cho việc xử lý các nguồn nguyên liệu cho các quá trình reforming, cracking xúc tác và hydrocracking.

Quá trình Hydrotreating ra đời dựa trên sự xuất hiện của sản phẩm hydro từ quá trình reforming vào những năm 1940. Ban đầu nguồn hydro này được dùng để xử lý phân đoạn distillat với mục đích chính là loại lưu huỳnh và ổn định các hợp chất vòng nhằm nâng cao chỉ số cetan của Diesel và tăng điểm smoke point của Kerosen.

2. Nguồn cung cấp Hydro trong nhà máy lọc dầu

Nguồn hydro trong nhà máy lọc dầu có ý nghĩa rất quan trọng trong việc bảo vệ các xúc tác kim loại (xúc tác reforming), ngoài ra nó còn có tác dụng xử lý nguyên liệu và hoàn thiện chất lượng các sản phẩm.

2.1 Nguồn hydro từ Reforming

Nguồn hydro sử dụng cho các quá trình hydrotreating chủ yếu được cung cấp từ quá trình Reforming, với quá trình reforming liên tục có thể cung cấp 90% lượng hydro cho nhà máy, còn đối với quá trình bán liên tục thì có thể cung cấp khoảng 80% với áp suất khoảng 50 psig. Nguồn hydro này được sử dụng cho các quá trình như:

- Loại lưu huỳnh trong thiết bị amin.
- Xử lý loại lưu huỳnh cho các sản phẩm như distillat, kerosene, jet fuel, diesel, các quá trình này tiêu thụ khoảng 100-200 csr/bf (một nửa được cung cấp từ reforming).
- Sử dụng lại cho các quá trình hydrotreater và hydrocracking.

2.2 Nguồn hydro từ khí offgas của FCCU

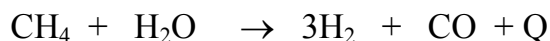
Nguồn khí offgas từ quá trình FCCU chứa khoảng 5% là hydro, còn lại là các khí khác như metan, etan và propan. Một số phương pháp được sử dụng để thu hồi nguồn hydro từ nguồn offgas này như:

- Ngưng tụ nhiệt độ thấp
- Sử dụng chất hấp phụ
- Dùng màng lọc phân tách

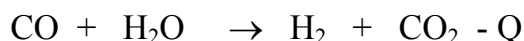
2.3 Nguồn hydro từ quá trình Steam reforming Metan

Đây là phương pháp chung nhất dùng để sản xuất hydro, các nguồn nguyên liệu dùng để sản xuất hydro là metan, etan và các thành phần nặng hơn. Quá trình reforming sẽ chuyển hóa các khí nguyên liệu trên thành hydro, CO₂ và nước theo chuỗi ba phản ứng sau:

- Đầu tiên Metan thực hiện phản ứng dưới tác dụng của chất xúc tác và chuyển hóa thành Hydro, CO và tỏa nhiệt.



- Tiếp đó, CO sẽ tác dụng với hơi nước:



- Sau cùng CO₂ sẽ được tách ra khỏi hỗn hợp khí bằng các quá trình hấp phụ.

Tuy nhiên trong quá trình này cũng xảy ra phản ứng ngược lại, đó là một lượng nhỏ CO và CO₂ sẽ phản ứng với H₂ để tái tạo lại CH₄ và nước.



Sản phẩm hydro thu được từ quá trình này có độ tinh khiết khoảng 90 đến 95%.

2.4 Nguồn hydro từ khí tổng hợp

Quá trình khí hóa là quá trình oxi hóa riêng phần các phân đoạn nặng như asphalt, resid, và các phân đoạn lỏng nặng khác. Sản phẩm khí tổng hợp thu được từ quá trình này chứa chủ yếu là CO và H₂ nằm ở trạng thái cân bằng với nhau, ngoài ra nó còn chứa khoảng 5% CO₂ và một lượng nhỏ các khí khác như metan, nitơ, nước và lưu huỳnh.

Sau đó hydro sẽ được thu hồi từ khí tổng hợp bằng các phương pháp như sử dụng chất hấp phụ, dùng màng lọc phân tách,...

Ưu điểm của quá trình này là có thể tận dụng các phân đoạn nặng có giá trị kinh tế thấp và gây ô nhiễm để chuyển thành các khí có giá trị cao. Tuy nhiên hydro thu hồi từ quá trình này đắt hơn quá trình reforming.

3. Hóa học của quá trình Hydrotreating

Cơ chế chủ yếu của các quá trình hydrotreating là sử dụng lượng hydro để bẻ rẫy liên kết và tách các chất ra khỏi sản phẩm. Phản ứng chủ yếu là phản ứng hydro hóa, nó là phản ứng tỏa nhiệt nên cần phải lưu tâm đến vấn đề an toàn và hoạt động ổn định của thiết bị phản ứng.

3.1 Quá trình tách Lưu huỳnh (Hydrodesulfurization)

Với sự phát triển mạnh mẽ của ngành năng lượng, trong các nhà máy nhiệt điện đã sử dụng các nhiên liệu cặn lưu huỳnh và lưu huỳnh cao, dẫn đến ô nhiễm môi trường.

Cặn dầu được đặc trưng là có trọng lượng riêng và hàm lượng lưu huỳnh cao, hợp chất vòng phân tử lượng cao và có chứa vanady và các kim loại khác. Các tính chất này đặc biệt đặc trưng cho các sản phẩm thu được trong chế biến dầu nhận được trong chế biến dầu lưu huỳnh. Trong công nghiệp chế biến dầu ứng dụng rộng rãi các quá trình làm sạch bằng hydro cho các phân đoạn xăng, kerosen và diesel. Nó cũng được ứng dụng phổ biến để làm sạch

parafin và dầu bôi trơn thay cho làm sạch bằng đất sét. Ngoài ra trên thế giới hiện nay cũng ứng dụng quá trình hydrodesulfur để làm sạch mazut.

Trong làm sạch hydrocarbon phân tử lượng cao dễ bị chất xúc tác hấp phụ, còn kim loại đặc biệt vanady và niken lắng đọng trong lỗ xốp của xúc tác. Mặc dù vậy hydrodesulfur vẫn được ứng dụng cho xử lý cặn dầu. Bên cạnh hydrodesulfur trực tiếp trong công nghiệp còn có các phương pháp khác để chế biến cặn dầu. Các phương pháp này được tóm tắt trong bảng.

Các phương pháp xử lý sản phẩm cặn dầu

Nguyên liệu	Hàm lượng lưu huỳnh trong nhiên liệu đốt lò, %		
	1	0,5	0,3
1) Ít lưu huỳnh (<1,5% lưu huỳnh)	A + HAG	V+HVG	V+VC+HVG
2) Lưu huỳnh trung bình (1,5-3% lưu huỳnh)	V+VC+HVG	V+HVG+HC	-
3) Lưu huỳnh trung bình, kim loại cao	-	V+C+HVG+HD	V+C+HVG+HD
4) Lưu huỳnh cao (> 3% lưu huỳnh)	V+HVG+HC	V+C+HVG+HC	-
5) Lưu huỳnh cao, kim loại cao	V+C+HVG+HD	V+HAG+VC+HC+HVG	V+C+HVG+HD

(Trong đó: A- Chung cất khí quyển; V- chung cất chân không;

HAG- làm sạch bằng hydro Gasoil khí quyển ;

HVG- làm sạch bằng hydro Gasoil chân không;

HD- làm sạch bằng hydro distilat quá trình cốc hóa;

HC- làm sạch bằng hydro cặn dầu;

VC- Visbrakin; C- quá trình cốc hóa.)

Hydrodesulfur trực tiếp cặn dầu có thể tiến hành trong lớp xúc tác tầng sôi hoặc lớp tĩnh có xử lý trước nguyên liệu hoặc không. Việc lựa chọn hệ thống chế biến phụ thuộc vào khả năng duy trì hoạt độ và độ lựa chọn của xúc tác trong thời gian dài. Trong cặn dầu asphalten có hàm lượng kim loại cao, do đó làm tăng mạnh sự đầu độc xúc tác sử dụng trong quá trình HDS cặn dầu. Để tăng độ chuyển hóa HDS cần tăng nhiệt độ và giảm tốc độ nạp nguyên liệu, điều này đồng thời cũng làm tăng tốc độ lắng đọng kim loại, dẫn đến tăng đầu độc xúc tác. Trong trường hợp này có sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ sâu loại lưu huỳnh và kim loại.

Nguyên tố hoạt động cho xúc tác HDS trực tiếp cận đầu là Ni, Co, Mo và W; chất mang là oxit nhôm và silic, alumo-silicat tự nhiên và tổng hợp. Chất mang đóng vai trò quan trọng trong cơ chế tạo cốc và lắng kim loại trên bề mặt xúc tác. Khi tăng bề mặt hoạt động, thể tích và bán kính lỗ xốp tăng, tuy nhiên xúc tác lỗ xốp lớn có độ bền vững kém.

Quá trình làm sạch bằng hydro tiến hành trong môi trường có hydro và sử dụng xúc tác alumo-coban và alumo-niken-molibden ở nhiệt độ $325 \div 455^{\circ}\text{C}$, áp suất $3 \div 7 \text{ MPa}$, tốc độ nạp nguyên liệu $1 \div 10 \text{ giờ}^{-1}$ và bội số tuần hoàn khí chứa hydro (hàm lượng hydro $60 \div 94\%$) $160 \div 900 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nguyên liệu trong pha hơi (xăng từ các quá trình khác nhau) cũng như trong pha lỏng (kerosen, nhiên liệu diesel, dầu bôi trơn và parafin). Trong một số công trình nghiên cứu đã sử dụng thành công xúc tác AHM để xử lý nhiên liệu đốt lò chứa hàm lượng lưu huỳnh dưới 1% (khối lượng) nhận được trong quá trình deasphalten mazut, trong đó đã loại $90 \div 95\%$ niken, vanady, asphalten và tiếp theo là làm sạch bằng hydro deasphatizat ở $15 \div 30 \text{ MPa}$, $360 \div 440^{\circ}\text{C}$, chi phí hydro là 0,45% (k.l.).

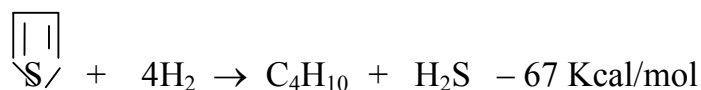
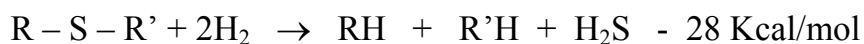
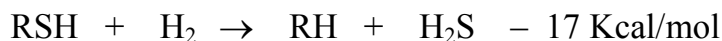
Mục đích chính của làm sạch bằng hydro là tăng chất lượng các phân đoạn dầu nhờ loại hợp chất không mong muốn (lưu huỳnh, nitơ, oxy, nhựa, hydrocarbon không no). Nồng độ còn lại của lưu huỳnh trong sản phẩm sau khi làm sạch bằng hydro không cao, cụ thể:

- Xăng chứa $1,2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6} \%$ lưu huỳnh được sử dụng tiếp trong reforming;
- Nhiên liệu phân lực: $0,002 \div 0,005 \%$;
- Nhiên liệu diesel: $0,02 \div 0,2\%$.

Sản phẩm của làm sạch bằng hydro bên cạnh thương phẩm chính còn nhận được khí, phần cặn (từ phân đoạn kerosen và nặng hơn) và hydrosulfur. Khí chứa hydro, metan và etan được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu trong các nhà máy; phần cặn - phân đoạn xăng trị số octan thấp làm thành phần cho xăng ô tô hoặc phụ gia cho nguyên liệu của reforming; hydrosulfur làm nguyên liệu sản xuất lưu huỳnh và axit sulfuric.

Trong quá trình Hydrodesulfur, lưu huỳnh có trong nguyên liệu được chuyển hóa thành H_2S nhờ vào phản ứng bề rầy liên kết giữa S và mạch

carbon, sau đó hydro sẽ thực hiện phản ứng hydro hóa để ổn định mạch carbon. Như vậy quá trình Hydrodesulfua sẽ tạo ra các sản phẩm nhẹ hơn.



Lưu huỳnh tồn tại trong các nguyên liệu chủ yếu ở các dạng như mercaptan (thio) hay sunfua. Đối với các nguồn nguyên liệu nặng thì lưu huỳnh có thể nằm ở dạng disulfua và thiophen.

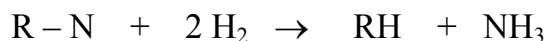
3.2 Quá trình tách Nitơ (Hydrodenitro)

Nitơ có trong dầu thô với hàm lượng nhỏ hơn lưu huỳnh 5 –20 lần, sự có mặt của nitơ có khả năng làm mất hoạt tính của xúc tác một cách nhanh chóng (Nitơ sẽ trung hòa các tâm axit của xúc tác). Ngoài ra phải loại trừ nitơ trong sản phẩm để tăng tính ổn định vì các hợp chất của nitơ có khả năng tạo màu và nhựa trong qua trình tồn trữ và sử dụng. Đây là quá trình có ý nghĩa rất quan trọng đối với các nguyên liệu nặng.

Khi nguyên liệu nặng thêm nồng độ hợp chất nitơ tăng. Các amid vòng có trong dầu là hợp chất nitơ trung hòa. Sự hiện diện của các hợp chất này đầu độc nhiều xúc tác. Do đó mục đích của quá trình hydro hóa là loại các hợp chất nitơ ra khỏi phân đoạn xăng-ligroil (là nguyên liệu cho reforming xúc tác), distilat trung bình và các nguyên liệu nặng cho cracking xúc tác. Nhờ hydro hóa các hợp chất nitơ tạo thành hydrocarbon parafin hoặc thom với các radical alkyl ngắn ($\text{C}_1 \div \text{C}_3$) và amoniac.

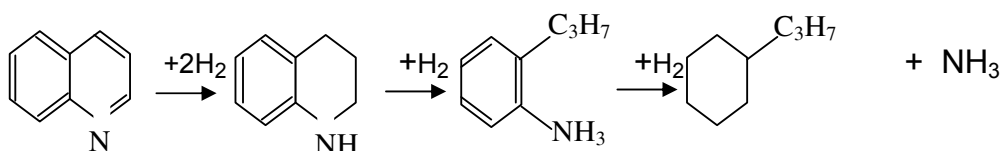
Tăng phân tử lượng của phân đoạn mức loại hoàn toàn hợp chất nitơ giảm. Thành phần xúc tác và chất mang ảnh hưởng đến khả năng loại nitơ. Trong hydrocracking có xúc tác disulfur wolfram trên chất mang alumosilicat sự hiện diện của hợp chất nitơ trong nguyên liệu làm giảm phản ứng đồng phân hóa dẫn đến tạo thành amoniac và amin. Trong các quá trình làm sạch bằng hydro công nghiệp nhiên liệu đốt lò, dầu diesel và dầu bôi trơn có thể loại bỏ hoàn toàn hợp chất nitơ tính kiềm, là nguyên nhân làm giảm độ bền vững của sản phẩm dầu và tạo cặn không hòa tan trong thời gian tồn trữ.

Nitơ được loại trừ ra khỏi nguyên liệu bằng cách chuyển nó thành dạng NH₃ dưới tác dụng của hydro.



Nitơ nằm trong hỗn hợp với các hydrocacbon ở các dạng như Pyridin hay Pyrrol. Để có thể thực hiện quá trình tách nitơ từ các hợp chất này thì phải thực hiện quá trình hydro hóa để chuyển các hợp chất này thành naphten trước, sau đó quá trình denitro mới có thể thực hiện được trên các vòng naphta. Như vậy quá trình hydrodenitro khó khăn hơn so với quá trình hydrodesulfua và tiêu tốn lượng hydro gấp bốn lần quá trình hydrodesulfua.

Các hợp chất nitơ hydro hóa về nguyên tắc như hợp chất lưu huỳnh, nhưng sản phẩm tạo thành là amoniac. Thí dụ, hóa học phản ứng hydro hóa theo sơ đồ sau:



Phản ứng trước tiên bắt đầu bằng no hóa nhân dị vòng, sau đó mở vòng đã hydro hóa ở các vị trí khác nhau và tạo thành amin bậc nhất và bậc hai. Giai đoạn sau là hydro hóa tiếp tạo hydrocarbon thơm với mạch nhánh ngắn, parafin và amoniac tự do. Hợp chất chứa nitơ hydro hóa khó khăn hơn hợp chất lưu huỳnh và hợp chất chứa oxy, cũng như dien và các olefin. Xúc tác sử dụng trong hydro hóa hợp chất nitơ tương tự như trong phản ứng hydrodesulfur.

3.3 Quá trình tách Oxy (Hydrodeoxygen)

Quá trình hydrodeoxygen là quá trình tách loại oxy ra khỏi nguyên liệu dưới dạng H₂O. Oxy hiện diện trong nguyên liệu dưới dạng các hợp chất như phenol và peoxit.

Cũng giống như quá trình tách loại nitơ, để thực hiện quá trình tách loại oxy thì phải thực hiện quá trình hydro hóa các aromatic trước, vì thế quá trình này tiêu tốn nhiều hydro. Lượng hydro cần cho quá trình hydrodeoxygen gấp khoảng hai lần so với quá trình hydrodesulfua.

Ngoài ra một lượng nhỏ hydro còn được dùng để tách loại các hợp chất clor hữu cơ và chuyển hóa thành HCl, cũng như khử các kim loại bám trên bề mặt của xúc tác để tránh làm giảm hoạt tính của chất xúc tác.

3.4 Quá trình ổn định các Hydrocacbon (Saturation of Hydrocarbons)

Bên cạnh việc sử dụng hydro với mục đích tách loại các chất bẩn, hydro còn được sử dụng như tác nhân hydro hóa các olefin nhằm nâng cao tính ổn định của sản phẩm. Lượng hydro tiêu thụ tỷ lệ với số liên kết pi trong các hợp chất.

Các olefin thường có nhiều trong các sản phẩm của các quá trình có xảy ra phản ứng cracking quá trình visbreaking, cracking xúc tác.

Tuy nhiên với các chất xúc tác có tính chọn lọc cao thì dù nó thực hiện phản ứng hydrotreating để loại lưu huỳnh nhưng nó lại không thực hiện được phản ứng ổn định các olefin, vì thế nó vẫn duy trì được chỉ số octan khá cao cho sản phẩm xăng. Nhưng các aromatic thì có thể chuyển hóa thành naphten và sự chuyển hóa này xảy ra thường xuyên trong các quá trình Hydrotreating distillat nặng, gasoil và Hydrocracking.

3.5 Xu hướng phát triển của quá trình Hydrotreating

Trong các nhà máy lọc dầu hiện nay lượng hydro thường thiếu hụt do các quá trình xử lý bằng hydro trở nên phổ biến và sự thiếu hụt này càng tăng. Khi mà nguyên liệu ngày càng xấu đi thì tính nghiêm ngặt của các quá trình xử lý bằng hydro càng tăng và lượng hydro tiêu tốn cũng sẽ càng tăng. Chính vì thế xu hướng phát triển của các quá trình sử dụng hydro chịu sự chi phối của các tác nhân như:

- Dầu thô ngày càng nặng và chứa nhiều lưu huỳnh hơn
- Nhu cầu về các sản phẩm F.O nặng giảm.
- Quá trình Hydrodesulfurization tăng mạnh do yêu cầu về hàm lượng lưu huỳnh trong F.O ngày càng thấp.
- Lượng hydro tiêu tốn nhiều hơn cho việc bảo vệ chất xúc tác.
- Do nhu cầu về các sản phẩm coke phải có chất lượng cao.

4. Xúc tác cho quá trình Hydrotreating

Chất xúc tác sử dụng cho quá trình hydrotreating chủ yếu là xúc tác kim loại, có hai dạng thường được như sau:

- Xúc tác Co-Mo là loại xúc tác rất tốt cho quá trình Hydrodesulfur và ổn định các olefin, nó có ưu điểm là hoạt động ở chế độ rất “mềm” và ít tiêu tốn hydro.
- Loại xúc tác thứ hai là Ni-Mo, có hoạt tính rất cao đối với các phản ứng Hydrodenitro và ổn định các hợp chất aromatic.

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình Hydrotreating

5.1 Nhiệt độ và áp suất

Nhiệt độ và áp suất tại đầu vào của bình phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả của các quá trình hydrotreating. Nếu nhiệt độ của phản ứng tăng thì cũng làm tăng phản ứng hydro hóa nhưng đồng thời làm giảm số tâm hoạt động của chất xúc tác, do đó việc điều khiển nhiệt độ phản ứng dựa vào sự bù đắp lại sự giảm hoạt tính của chất xúc tác. Còn khi tăng áp suất riêng phần của hydro thì đồng nghĩa với việc tăng tính nghiêm ngặt của quá trình hydro hóa.

5.2 Lượng hydro tuần hoàn

Lượng hydro nhập liệu phải nhiều hơn lượng hydro nhu cầu cho phản ứng, vì thế phải tuần hoàn hydro sau cho đảm bảo được áp suất hydro tại đầu ra của bình phản ứng đủ khả năng ngăn chặn quá trình cốc hóa và đầu độc xúc tác. Lượng hydro tuần hoàn này có ý nghĩa quan trọng đối với các nguyên liệu distillat nặng chứa nhiều resin và asphalten.

5.3 Làm sạch hydro

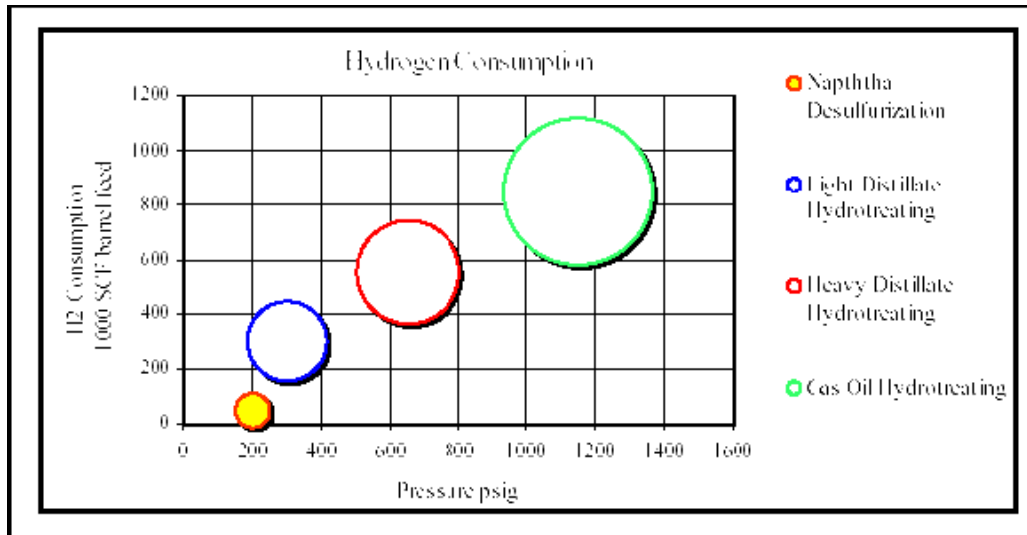
Cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình, vì nó giúp duy trì nồng độ cao của hydro bằng cách tách loại các khí nhẹ.

6. Một số quá trình Hydrotreating tiêu biểu

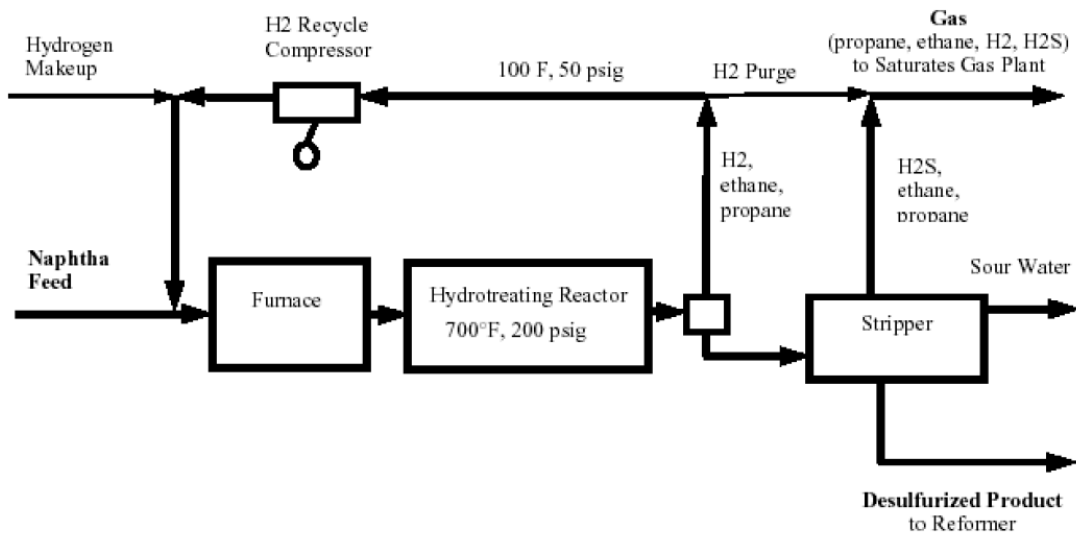
Một số quá trình hydrotreating tiêu biểu trong nhà máy lọc dầu bao gồm:

- Naphtha hydrotreating.
- Distillate (light and heavy) hydrotreating.
- Gas oil hydrotreating.

Chúng ta có thể so sánh mức độ nghiêm ngặt của các quá trình hydrotreating dựa vào biểu đồ sau:



6.1 Naphta Hydrotreating



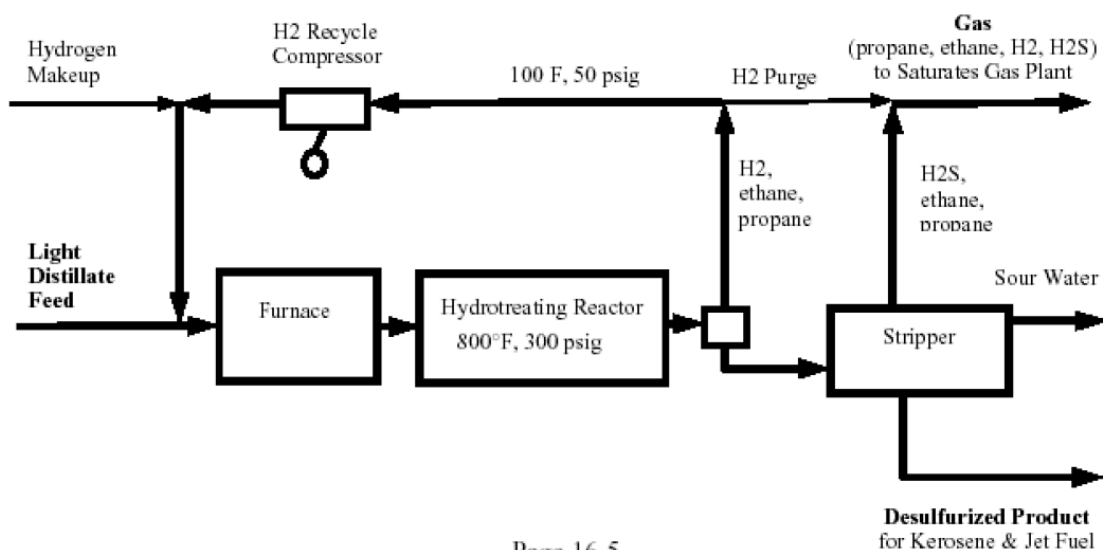
Trước tiên nhập liệu và hydro được đưa qua lò nung và tại đây hỗn hợp này sẽ được nâng lên đến nhiệt độ khoảng 700°F, sau đó được dẫn đến bình chứa xúc tác để thực hiện quá trình phản ứng. Hỗn hợp sản phẩm ở đầu ra của bình phản ứng được làm nguội nhanh đến 100°F để thực hiện quá trình tách các phần nhẹ. Phần sản phẩm lỏng còn lại sẽ được dẫn đến thiết bị stripping để loại hết các phần nhẹ còn lại, H₂S và nước chua ra khỏi sản phẩm.

Điều kiện thực hiện phản ứng hydrotreating naphta là khoảng 700°F và 200psig, điều kiện này có thể thay đổi tùy thuộc vào hoạt tính của chất xúc tác và tính nghiêm ngặt của quá trình xử lý. Lượng hydro tuần hoàn khoảng 2000scf/bbl. Quá trình stripping có tác dụng tách và tuần hoàn hydro, ngoài ra nó còn giúp loại trừ H₂S.

Lượng hydro tiêu thụ cho quá trình này khoảng từ 50–250 scf/bbl, vì quá trình này phải cần đến từ 70-100 scf/bbl để tách hết 1% lưu huỳnh ra khỏi sản phẩm.

6.2 Distillate Hydrotreating

Hầu hết các phân đoạn distillate đều chứa lưu huỳnh, vì thế cần phải loại chúng ra để đảm bảo yêu cầu về chất lượng sản phẩm. Ngoài ra quá trình này còn giúp ổn định các hợp chất olefin để nâng cao chỉ số cetan của diesel.



Các quá trình hydrotreating các phân đoạn distillate nhẹ (Kerosen, jet fuel) tiêu tốn nhiều hydro hơn so với quá trình hydrotreating naphta.

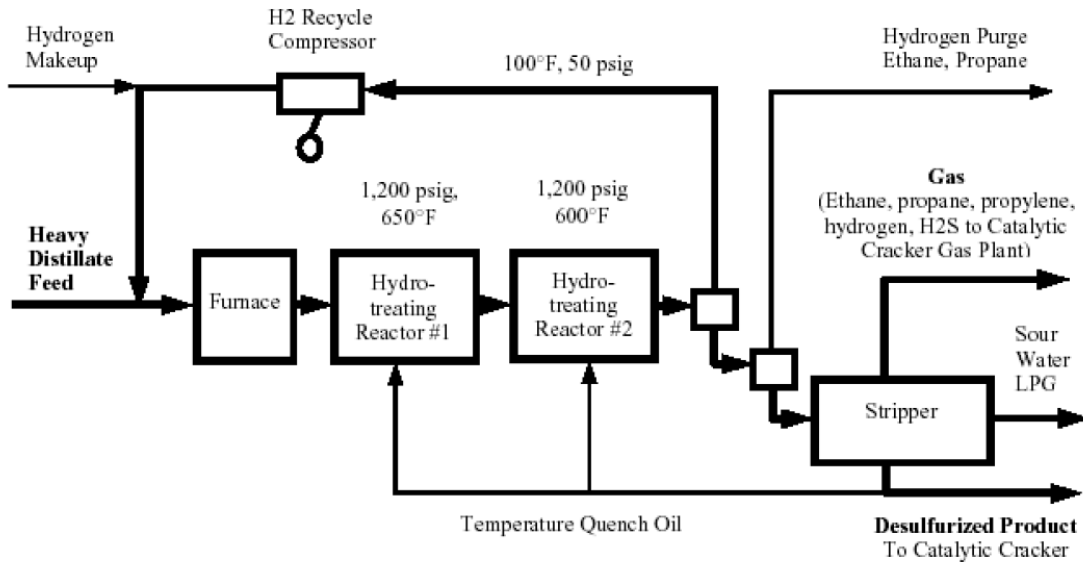
Điều kiện thực hiện các phản ứng này khoảng 600-800°F, 300 psig hoặc cao hơn. Lượng hydro tuần hoàn khoảng 2000 scf/bbl và tiêu thụ khoảng 100-400 scf/bbl. Điều kiện phản ứng phụ thuộc chủ yếu vào tính chất của nhập liệu và tính nghiêm ngặt của công nghệ.

6.3 Gas Oil Hydrotreating

Nhập liệu cho quá trình cracking xúc tác (gas oil khí quyển, gas oil nhẹ chân không, gas oil thu từ quá trình deasphalt) thì yêu cầu phải xử lý rất

nghiêm ngặt nhằm mục đích loại lưu huỳnh, mở vòng thơm, tách các kim loại.

Xúc tác Ni-Mo được xem như xúc tác chủ yếu và hiệu quả nhất được sử dụng cho quá trình hydrotreating.



Bình phản ứng thường có hai lớp, do trong quá trình phản ứng các phản ứng hydro hóa tỏa nhiệt rất lớn và cần phải được bổ sung hydro và làm nguội trung gian. Bình tách áp suất cao có nhiệm vụ tách và tuần hoàn hydro, còn bình tách áp suất thấp có nhiệm vụ phân tách phần nhẹ.

Nhiệt độ lúc ban đầu khoảng 650°F, ở nhiệt độ này áp suất hydro riêng phần sẽ giúp ổn định và thực hiện quá trình tách lưu huỳnh ra khỏi các hợp chất dưới dạng H₂S.

CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH

1. Giới thiệu

Quá trình làm sạch và phân tách phân đoạn dầu có sử dụng dung môi lựa chọn được ứng dụng rộng rãi. Phương pháp này được ứng dụng trong sản xuất nhiên liệu, dầu bôi trơn và hydrocarbon rắn, đồng thời cũng được dùng để phân tách các sản phẩm chế biến dầu với mục đích nhận được nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu, thành phần nguyên liệu và các sản phẩm khác (tách hydrocarbon thơm ra khỏi xăng platforming, khí ngưng tụ, xăng cất trực tiếp...). Trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn từ nguyên liệu tách các chất sau: asphalten, nhựa (smol), hydrocarbon thơm đa vòng và hydrocarbon naphten-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh và nitơ, parafin rắn.

Hiệu quả của quá trình làm sạch và phân tách bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc trước tiên vào khả năng hòa tan và điều kiện của quá trình (dạng dung môi, bội hồi lưu của nó so với nguyên liệu, nhiệt độ làm sạch). Hiện nay có sử dụng các quá trình làm sạch và phân tách sau: loại asphalten, loại asphalten - chia phân đoạn, làm sạch lựa chọn và tách hydrocarbon thơm, loại parafin và tách sáp để nhận được dầu nhờn loại parafin và hydrocarbon rắn. Ứng dụng các quá trình này trong sản xuất dầu nhờn cho phép sau khi làm sạch dầu nhờn loại parafin thu được dầu nhờn gốc, sau khi trộn chúng với dầu nhờn gốc khác và phụ gia thu được dầu nhờn thương phẩm. Các quá trình làm sạch bao gồm:

- Xử lý bằng amin
- Làm sạch bằng axit
- Làm sạch bằng NaOH
- Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh
- Tách hydrocarbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc
- Tách sáp
- Tách asphalten

2. Xử lý bằng amin

Khí dầu mỏ và khí thiên nhiên bên cạnh thành phần chính là hydrocarbon còn chứa các khí chua-khí carbonic, dihydrosunfur và các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ: COS, CS₂, mercaptan (RSH), tiophen và các hỗn hợp khác, làm phức tạp quá trình vận chuyển và sử dụng khí trong điều kiện xác định. Sự hiện diện của CO₂, H₂S, RSH tạo điều kiện xuất hiện ăn mòn kim loại, chúng làm giảm hiệu quả của các quá trình xúc tác và gây đầu độc xúc tác. CO₂, H₂S, RSH là các chất độc. Tăng hàm lượng CO₂ còn làm giảm nhiệt lượng cháy của nhiên liệu khí, giảm hiệu quả sử dụng hệ thống dẫn khí chính do tăng tỷ trọng vô ích.

Để làm sạch H₂S, CO₂ và các hợp chất phụ chứa lưu huỳnh, oxy trong khí thiên nhiên và khí đồng hành ứng dụng phương pháp hấp thụ. Phụ thuộc vào khả năng tương tác của các hợp chất này với dung môi - chất hấp thụ được chia thành các nhóm sau:

2.1 Quá trình hấp phụ hóa học làm sạch khí bằng các dung môi là dung dịch nước alkanamin: monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), diglikolamin (DGE) ...

Đặt cơ sở trên phản ứng hóa học của các hợp chất không mong muốn với alkanamin. Quá trình amin cho phép làm sạch đến mức tinh hydrosunfua và khí carbonic ở các áp suất và hàm lượng của chúng trong nguyên liệu khác nhau; độ hòa tan trong các chất hấp thụ không cao. Công nghệ và thiết bị của các quá trình đơn giản và đáng tin cậy.

Nhược điểm chính của quá trình: không làm sạch hoàn toàn H₂S, CO₂, RSH, COS và CS₂ trong khí; mức độ tách mercaptan và các hợp chất lưu huỳnh thấp; mercaptan, COS và CS₂ tương tác với một số dung môi tạo thành các hợp chất hóa học không thể hoàn nguyên trong điều kiện phản ứng; để quá trình thực hiện được cần có bội số hồi lưu chất hấp thụ cao và chi phí nhiệt năng lớn; chất hấp thụ và sản phẩm tương tác với các hỗn hợp chứa trong nguyên liệu, trong không ít trường hợp tạo thành các chất có hoạt tính ăn mòn cao. Khi tăng hàm lượng hoạt chất và mức độ bão hòa của hydrosunfua và các hợp chất không mong muốn khác trong dung môi hoạt độ ăn mòn của chất hấp phụ alkanamin tăng. Vì vậy, khả năng hấp thụ của chúng

thường không do điều kiện cân bằng nhiệt động hạn chế mà do giới hạn mức bão hòa khí chua cho phép của chất hấp thụ.

2.2 Quá trình làm sạch khí bằng phương pháp hấp thụ vật lý các hỗn hợp tạp chất bằng các dung môi hữu cơ: propylencarbonat, dimetyl terpolyetilenglicol (DMEPEG), N-N-metylpirolidon ...

Chúng đặt cơ sở trên hấp thụ vật lý, chứ không phải phản ứng hóa học. Các dung môi hữu cơ về cơ bản có thể được sử dụng để làm sạch hoàn toàn H_2S , CO_2 , RSH , COS và CS_2 trong khí ở áp suất riêng phần cao trong điều kiện hấp thụ; các chất hấp thụ này không tạo bọt và không ăn mòn thiết bị, nhiều chất hấp thụ có nhiệt độ đóng băng thấp. Với áp suất hỗn hợp tạp chất cao để thực hiện quá trình làm sạch bằng dung môi hữu cơ đòi hỏi đầu tư và chi phí sản xuất thấp hơn so với quá trình hấp phụ hóa học amin, vì khả năng hấp thụ của dung môi hữu cơ tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí chua và các hỗn hợp tạp chất khác. Hoàn nguyên các chất hấp thụ vật lý trong nhiều trường hợp không cần phải gia nhiệt mà nhờ hạ áp suất trong hệ.

Khuyết điểm cơ bản của các quá trình này là: dung môi hấp phụ tốt hydrocarbon; làm sạch tinh khí trong nhiều trường hợp chỉ có thể thực hiện sau khi đã thực hiện các quá trình làm sạch trước bằng dung môi alkanamin .

2.3 Quá trình làm sạch khí bằng dung môi là hỗn hợp dung dịch nước của alkanamin với dung môi hữu cơ - sunfolan, metanol...

Chúng đặt cơ sở trên việc hấp thụ vật lý các hợp chất không mong muốn bằng các dung môi hữu cơ và tương tác hóa học với alkanamin. Các quá trình này có nhiều ưu điểm cả của hấp thụ hóa học và vật lý. Chúng có thể được ứng dụng để làm sạch tinh H_2S , CO_2 , RSH , COS và CS_2 .

Khuyết điểm cơ bản của các quá trình này là: dung môi hấp thụ tốt hydrocarbon (đặc biệt là hydrocarbon thơm), điều này làm hạn chế lĩnh vực ứng dụng của quá trình nhóm hai và ba.

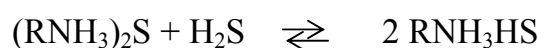
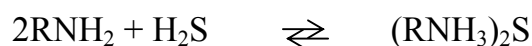
Tất cả các quá trình đều dựa trên hấp thụ hóa học hoặc vật lý của các hợp chất chứa lưu huỳnh-oxy và giải hấp chúng sau đó ra khỏi chất hấp thụ và chuyển khí chua chứa hydrosulfua sang thiết bị sản xuất lưu huỳnh dạng Clause.

2.4 Làm sạch khí bằng dung môi alkanamin

Với áp suất riêng phần của khí chua thấp khả năng hấp thụ của chất hấp thụ alkanamin đối với hydrosulfua và carbonic tăng lên. Trong lĩnh vực này các chất hấp thụ hóa học cạnh tranh được với dung môi vật lý. Dưới đây trình bày tính chất hóa lý của các dung môi alkanamin:

	MEA	DEA	DIPA	DGA
Phân tử lượng	61	105,1	133,2	105,1
Tỷ trọng, kg/m ³	1.018	1.090	989	1.055
Nhiệt độ sôi(°C), ở áp suất (Pa):				
110	171	-	248,7	221
660	100	187	167	-
1320	69	150	133	-
Áp suất hơi bão hòa ở 20°C, Pa	48	1,33	1,33	1,33
Nhiệt độ đóng băng, °C	10,5	28	42	9,5
Độ nhớt tuyệt đối, Pa.giây	0,241	0,38	0,198	0,026
	(ở 20°C)	(ở 30°C)	(ở 45°C)	(ở 24°C)
Độ hòa tan trong nước ở 20°C,% k.l.	Hoàn toàn	96,4	87	Hoàn toàn
Nhiệt hóa hơi ở 105 Pa, J/kg	1486,4	1205,9	722,5	917,4

Quá trình tương tác CO₂ và H₂S với monoetanolamin được viết bằng phương trình tổng quát :



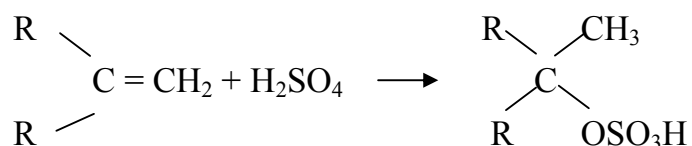
Trong đó R là nhóm -OHCH₂CH₂. Ở nhiệt độ thấp phản ứng diễn ra theo hướng từ trái sang phải, ở nhiệt độ cao-từ phải sang trái: trong trường hợp đầu H₂S và CO₂ "tương tác" với chất hấp thụ, trong trường hợp thứ hai - diễn ra quá trình hoàn nguyên chất hấp thụ và thu hồi khí axit hấp phụ (H₂S và CO₂).

Hiệu ứng tỏa nhiệt của phản ứng như sau: khi tương tác H₂S và CO₂ với dung dịch MEA là 1.905 và 1.917,6 J/kg, khi tương tác H₂S và CO₂ với dung dịch DEA là 1.189 và 1.515,7 J/kg.

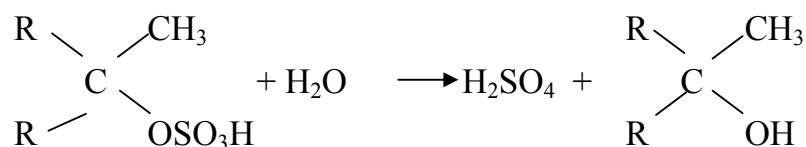
3. Làm sạch bằng axit

Làm sạch phân đoạn dầu bằng axit sulfuric để loại hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa, là những chất khiến cho độ bền của nhiên liệu giảm trong quá trình bảo quản, không bền màu và làm xấu một số tính chất ứng dụng khác. Trong các quá trình làm sạch thông thường axit sulfuric không tác dụng lên parafin và naphten. Tuy nhiên, trong sản phẩm phụ của quá trình hầu như luôn luôn phát hiện thấy các hydrocarbon này, do khi có axit sulfur và eter axit của axit sulfuric các hydrocarbon này tạo thành nhũ tương từ các sản phẩm làm sạch. Các hydrocarbon thơm bị sulfur hóa không như nhau. Mức sulfur hóa của chúng phụ thuộc vào sự phân bố của các nhóm alkyl. Mức khó sulfur hóa của hydrocarbon thơm tăng khi tăng chiều dài và số mạch nhánh. Các hydrocarbon naphten-thơm đa vòng bị sulfur hóa khi có chi phí axit cao.

Các hydrocarbon không no phản ứng với axit sulfuric tạo thành các eter axit và sản phẩm polymer hóa. Eter axit tạo thành dưới tác dụng của axit sulfuric lên hydrocarbon không no và ở nhiệt độ thấp:

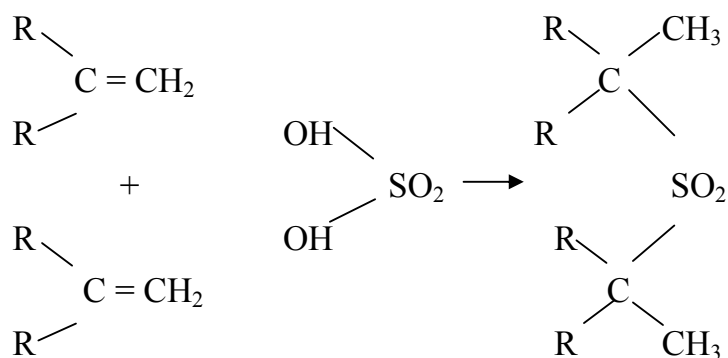


Eter axit của axit sulfuric hòa tan trong nước, khi trung hòa tạo thành muối tương ứng. Dưới tác dụng của nước và đặc biệt là dung dịch nước kiềm chúng dễ dàng hydrat hóa, tạo thành rượu tương ứng:

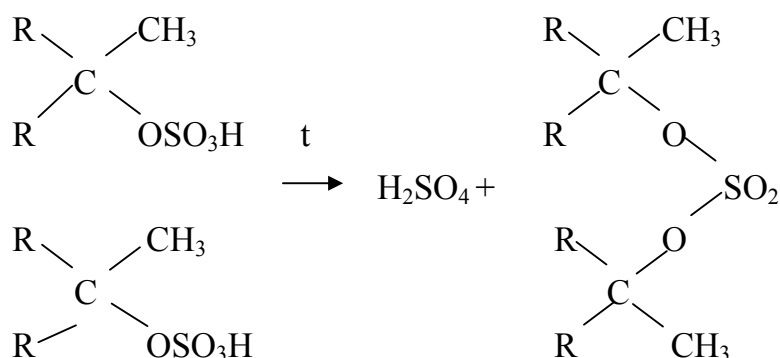


Phản ứng này diễn ra ở nhiệt độ thường. Eter axit của axit sulfuric phản ứng với hydrocarbon thơm ở nhiệt độ thấp, tạo thành hydrocarbon thế alkyl. Khi tương tác với hydrocarbon không no các eter này tạo thành polymer tương ứng - là các chất nhựa sánh. Eter tập trung trong cặn axit chứa các sản phẩm không tan trong distilat sạch của phản ứng axit sulfuric với hydrocarbon và dẫn xuất chứa lưu huỳnh và axit.

Eter trung bình của axit sulfuric được tạo thành khi tương tác giữa axit sulfuric với hydrocarbon không no ở nhiệt độ cao (trên 40oC):

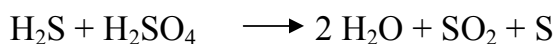


Eter trung bình cũng có thể được tạo thành khi nung nóng eter axit của axit sulfuric:



Eter trung bình của axit sulfuric là chất lỏng đặc không màu, không hòa tan trong nước, nhưng hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ. Lượng đáng kể của eter này dễ dàng hòa tan trong sản phẩm sạch.

Trong các hợp chất chứa lưu huỳnh hydrosulfur, mercaptan và tiophen phản ứng với axit sulfuric. Hydrosulfur khi tương tác với axit sulfuric tạo thành lưu huỳnh, anhydric lưu huỳnh và nước:



Lưu huỳnh hòa tan trong distilat sạch và trong chung cất thứ cấp sản phẩm làm sạch nó phản ứng với hydrocarbon và lại tạo thành hydrosulfur. Do đó trước khi làm sạch bằng axit sulfuric distilat cần phải được loại sạch hydrosulfur bằng cách rửa bằng dung dịch kiềm. Việc loại hoàn toàn hydrosulfur được nhận biết qua việc tạo lưu huỳnh nguyên tố khi oxy hóa bằng oxy không khí.

Phản ứng của mercaptan với axit sulfuric diễn ra theo phản ứng sau:



Disulfur tạo thành dễ dàng hòa tan trong sản phẩm của quá trình làm sạch. Khi tác dụng axit sulfuric đặc với tiophen và đồng đẳng của nó tạo thành tiophensulfoaxit. Disulfur, sulfur, tiophan và sulfon không phản ứng với axit sulfuric, nhưng hòa tan tốt trong nó, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Một phần axit naphten cũng hòa tan trong axit sulfuric và một phần sulfur hóa. Phân tử lượng của axit naphten càng cao nó càng dễ bị sulfur hóa. Hòa tan trong axit sulfuric hoặc tạo thành sản phẩm sulfur hóa axit naphten làm giảm nồng độ của axit và dẫn tới giảm tác dụng của nó. Do đó trước khi làm sạch bằng axit sulfuric cần loại axit naphten. Các chất nhựa phản ứng với axit sulfuric theo ba hướng: một phần nhựa hòa tan trong axit sulfuric, phần khác ngưng tụ và tạo thành chất giống asphalten, phần thứ ba tạo thành sulfoaxit. Tất cả các dạng này đều chuyển vào gudron.

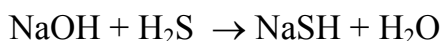
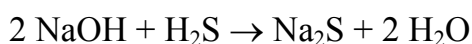
Axit trung bình được ứng dụng trong sản xuất dầu nhớt truyền động và dầu nhớt trắng trong hoàn nguyên dầu nhớt đã sử dụng, đồng thời cũng để làm sạch parafin, sử dụng trong công nghiệp thực phẩm và trong sản xuất protein. Trong làm sạch bằng axit sulfuric từ phân đoạn dầu nhớt loại được hydrocarbon không no và chất nhựa- asphalten. Dạng phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, thời gian tiếp xúc dài, chi phí, nồng độ của axit sulfuric và trình tự tiến hành.

4. Làm sạch bằng NaOH

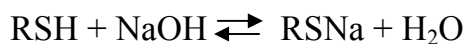
Làm sạch phân đoạn dầu bằng dung dịch kiềm được ứng dụng để loại các chất chứa oxy (axit naphten, phenol) và một số hợp chất chứa lưu huỳnh (hydrosulfur, mercaptan) và để trung hòa axit sulfuric và sản phẩm tương tác của nó với hydrocarbon (sulfoaxit, eter của axit sulfuric) còn lại sau khi làm sạch bằng axit sulfuric.

Dung dịch kiềm trong nước phản ứng với hợp chất axit tạo muối hòa tan trong nước. Một phần trong các hợp chất này có chứa sản phẩm dầu và chúng sẽ bị loại ra bằng cách rửa nước. Muối kiềm của axit naphten cũng như phenolat khi hòa tan trong nước thủy phân và tạo thành axit hữu cơ, phenol và kiềm. Do axit và phenol hòa tan tốt trong sản phẩm sạch, nên thực tế sản phẩm này không loại sạch axit và phenol. Mức độ thủy phân của muối kiềm của axit naphten và phenolat phụ thuộc vào nồng độ kiềm và nhiệt độ: tăng nồng độ thủy phân giảm, còn tăng nhiệt độ thủy phân tăng. Do đó trung hòa tiến hành với dung dịch kiềm đặc (10 ÷ 15%) ở nhiệt độ không cao. Khi làm sạch distilat dầu nhờn sử dụng dung dịch hydroxyt natri loãng (1 ÷ 3%) và quá trình diễn ra ở nhiệt độ cao để tránh tạo nhũ tương khó phá hủy. Các muối của axit naphten và sulfoaxit có khả năng tạo thành nhũ tương.

Do trong distilat sáng có chứa hợp chất lưu huỳnh một phần axit và phenol phản ứng với kiềm và có thể được tách ra. Một trong các hợp chất này là hydrosulfur. H₂S hiện diện trong distilat nhẹ ở dạng dung dịch, đồng thời cũng tạo thành lưu huỳnh nguyên tố khi tương tác với hydrocarbon parafin và naphten và khi phân hủy hợp chất lưu huỳnh có nhiệt độ sôi cao trong quá trình chưng cất dầu thô hoặc crackinh phân đoạn dầu. Hydrosulfur phản ứng với dung dịch hydroxyt natri để tạo thành sulfur natri khi dư kiềm và tạo hydrosulfur natri khi thiếu kiềm:



Mercaptan phản ứng với hydroxyt natri tạo thành mercaptid:



Ngoài ra, cũng diễn ra phản ứng oxy hóa mercaptan tạo thành disulfur khi có oxy không khí:

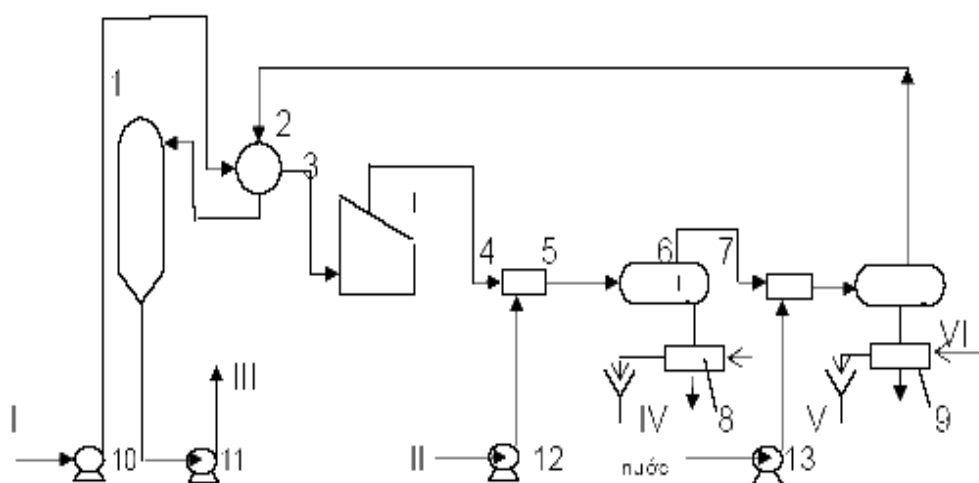


Mức oxy hóa mercaptan tăng khi tăng nhiệt độ và cường độ khuấy trộn hỗn hợp. Disulfur tạo thành không hòa tan trong nước và dễ dàng hòa tan trong distilat sạch, dẫn tới tách mercaptan giảm. Hợp chất lưu huỳnh trung hòa (sulfur, disulfur, tiophen, tiophan) không phản ứng với kiềm.

Như vậy, xử lý distilat dầu thô bằng dung dịch hydroxyt natri đã loại được hydrosulfur và một phần mercaptan, axit naphten và phenol.

4.1 Làm sạch distilat dầu nhòn bằng dung dịch kiềm.

Distilat dầu nhòn được làm sạch bằng dung dịch kiềm theo sơ đồ sau.



Hệ thống sơ đồ công nghệ nguyên tắc của cụm làm sạch distilat dầu nhòn bằng kiềm dưới áp suất.

- 1- Tháp thổi khô, 2- trao đổi nhiệt; 3- lò nung; 4,6- máy khuấy trộn; 5-bể lắng; 8, 9- máy lạnh; 10÷13- máy bơm.
I- Dầu chưa làm sạch; II- dung dịch kiềm; III- dầu nhòn kiềm hóa; IV- kiềm thải; V- nước rửa; VI- không khí.

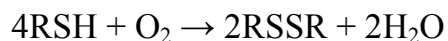
Distilat dầu nhòn được máy bơm 10 bơm vào không gian giữa các ống của trao đổi nhiệt 2, trong đó nó được nâng nhiệt độ đến $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ nhờ nhiệt của distilat kiềm hóa đến từ bể lắng 7. Từ trao đổi nhiệt distilat được đưa vào lò nung 3 có áp suất dư $0,6 \div 1 \text{ MPa}$, trong đó nó được gia nhiệt đến $150 \div 170^{\circ}\text{C}$; sau đó vào thiết bị trộn 4, ở đó dung dịch hydroxyt natri $1,2 \div 2,5\%$ cũng được máy bơm 12 bơm vào. Trong thiết bị trộn diễn ra quá trình kiềm hóa distilat dầu nhòn. Hỗn hợp dầu nhòn với dung dịch kiềm từ thiết bị trộn 4 vào bể lắng 5, trong đó dầu nhòn được tách ra khỏi chất thải kiềm (xà

phòng naphten và kiềm). Chất thải kiềm lấy ra từ đáy bể lắng, được làm lạnh đến $70 \div 80^{\circ}\text{C}$ trong máy lạnh 8 và đi vào bể chứa để tách axit naphten.

Từ trên bể lắng 5 dầu nhờn kiềm hóa với nhiệt độ $130 \div 140^{\circ}\text{C}$ được đưa đi rửa trong thiết bị trộn 6, trong đó nước với nhiệt độ $60 \div 65^{\circ}\text{C}$ được máy bơm 13 bơm vào. Sau khi được rửa trong thiết bị trộn hỗn hợp dầu nhờn với nước được đưa vào bể chứa 7. Nước rửa từ đáy bể lắng được làm lạnh trong máy lạnh 9 đến nhiệt độ $70 \div 80^{\circ}\text{C}$ và đi tiếp vào bể chứa để tách axit naphten. Dầu nhờn kiềm hóa và đã rửa với nhiệt độ $90 \div 100^{\circ}\text{C}$ từ trên bể lắng 7 được đưa vào không gian giữa các ống của trao đổi nhiệt 2, được làm lạnh đến $70 \div 80^{\circ}\text{C}$ và đi vào tháp làm khô 1, trong đó làm khô bằng không khí nén. Dầu nhờn kiềm hóa được máy bơm 11 bơm vào các bể chứa.

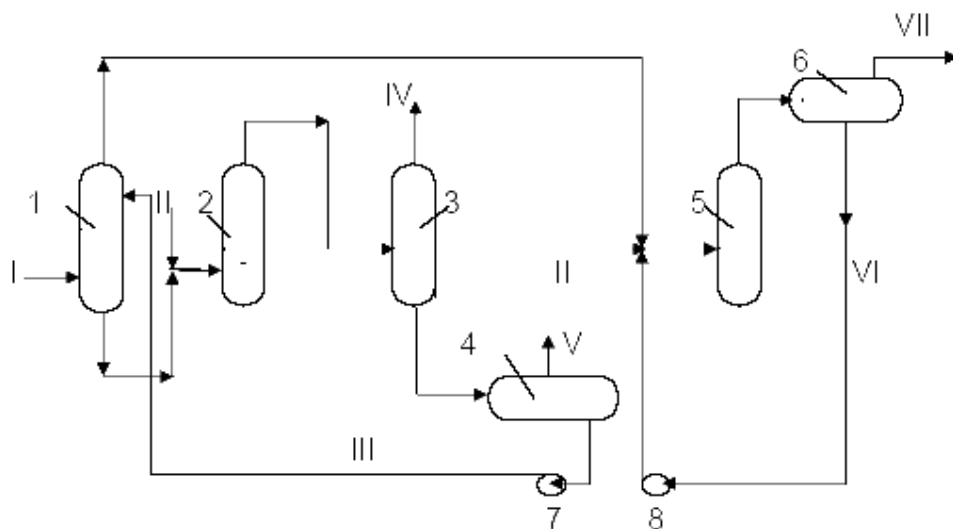
4.2 Làm sạch distilat nhiên liệu bằng dung dịch kiềm với chất tăng cường.

Chế biến dầu lưu huỳnh và dầu lưu huỳnh cao ngày càng tăng nên không thể điều chế được nhiên liệu chất lượng cao mà không có làm sạch đặc biệt các hợp chất lưu huỳnh hoạt tính, trong đó có mercaptan. Mặc dù loại lưu huỳnh sâu các nhiên liệu distilat nhẹ có thể đạt được chỉ nhờ làm sạch bằng hydro nhưng ở các nước còn ứng dụng các phương pháp làm sạch khác. Mercaptan được loại bỏ bằng cách chuyển hóa (oxy hóa xúc tác) thành dạng ít độc hơn như disulfur. Một trong những phương pháp phổ biến được ứng dụng trong loại mercaptan là quá trình tiến hành với xúc tác hợp chất kelat kim loại. Các hợp chất này dưới dạng oxy hóa xúc tiến oxy hóa mercaptan ở nhiệt độ thường và tạo disulfur theo phản ứng sau:



Xúc tác được sử dụng dưới dạng dung dịch nước hoặc trên chất mang rắn. Trong sơ đồ trên xăng được đưa vào lò phản ứng 1, trong đó dung dịch kiềm có chứa xúc tác Merock được máy bơm 7 bơm vào. Nhờ đó đã loại mercaptan phân tử lượng thấp ra khỏi nhiên liệu. Xăng sạch từ đỉnh lò phản ứng 1 được đưa vào lò phản ứng loại mercaptan 5, trong đó nó tương tác với không khí và lượng dung dịch xúc tác Merock bổ sung (để chuyển hóa mercaptan phân tử lượng cao thành disulfur). Sau đó hỗn hợp được phân tách trong bể lắng 6, từ trên bể lắng xăng sạch (VII) được lấy ra, còn từ dưới tháp lấy dung dịch

Merock tuần hoàn (VI). Dung dịch Merock cùng mercaptan được lấy ra từ đáy lò phản ứng 1 qua lò phản ứng 2, trong đó nó được trộn với không khí, vào tháp phân riêng 3. Từ trên tháp phân riêng không khí dư được lấy ra, còn từ đáy – dung dịch Merock. Từ trên bể lắng 4 disulfur được lấy ra, còn từ đáy – dung dịch Merock hoàn nguyên, được tái sử dụng trong lò phản ứng 1.



Sơ đồ Merock

1- Lò phản ứng để loại mercaptan; 2- lò phản ứng oxy hóa dung dịch Merock đã sử dụng; 3- tháp phân riêng; 4- bể lắng để tách disulfur; 5- lò phản ứng để oxy hóa mercaptan thành disulfur; 6- bể lắng để tách dung dịch Merock; 7,8 – máy bơm.

I- Xăng lưu huỳnh; II- không khí; III- dung dịch Merock; IV- không khí dư;
V- disulfur; VI- dung dịch merock tuần hoàn; VII- xăng sạch.

Disulfur ở lại trong phân đoạn sạch mà không làm giảm tính ứng dụng của nhiên liệu.

5. Tách các hợp chất chứa lưu huỳnh

Với mục đích tách các hợp chất lưu huỳnh trong phân đoạn nhiên liệu nhận được trong chế biến dầu lưu huỳnh. Một trong những nhiệm vụ trong làm sạch lưu huỳnh trong nhiên liệu là cải thiện mùi của sản phẩm. Với mục đích này có một số phương pháp xử lý, trước tiên là làm sạch mercaptan trong xăng. Trong các quá trình này cần phải hoặc loại mercaptan ra khỏi nhiên liệu hoặc chuyển hóa nó thành chất có mùi ít khó chịu hơn (như disulfur). Nhiều mercaptan chứa trong xăng có phản ứng yếu và có thể loại ra bằng cách rửa

bằng dung dịch kiềm trong nước. Độ hòa tan của mercaptan trong dung dịch kiềm có thể tăng nếu thêm axit hữu cơ và các hợp chất khác. Rửa kiềm là phương pháp đơn giản và có hiệu quả đủ cao để làm sạch các phân đoạn nhiên liệu. Để chuyển hóa mercaptan thành disulfur trong công nghiệp hiện nay sử dụng quá trình Merox (oxy hóa mercaptan).

Hiện nay trong công nghiệp ứng dụng các công nghệ xử lý hợp chất lưu huỳnh với xúc tác tầng cố định của Hãng Gulf như Gulf HDS, VOP-RCD, Chevron RDS Isomax và quá trình của Shell; các quá trình với xúc tác tầng sôi như H-Oil. Các quá trình nhóm thứ nhất ứng dụng để xử lý nhiên liệu tương đối nhẹ như mazut với hàm lượng lưu huỳnh $3 \div 5\%$ (k.l.), dưới 90 phần triệu niken và vanady. Sản phẩm chứa $0,6 \div 1\%$ lưu huỳnh.

Theo license của Hãng Gulf sơ đồ công nghiệp đầu tiên được xây dựng vào năm 1970 để xử lý mazut tại nhà máy Nyppon Mining. Trong sơ đồ có hai lò phản ứng với công suất tổng là 1,7 triệu tấn/năm. Trong các lò phản ứng xúc tác được xếp thành lớp và hydro lạnh được đưa vào giữa các lớp xúc tác để lấy bớt nhiệt. Hoạt độ xúc tác được duy trì nhờ giữ ở nhiệt độ cao: đầu chu kỳ là 360°C và cuối chu kỳ nhiệt độ cao hơn khoảng $60 \div 70^{\circ}\text{C}$. Hàm lượng lưu huỳnh sau khi xử lý là 1% (k.l.), đồng thời cũng giảm hàm lượng kim loại và hợp chất nitơ. Một hãng khác của Nhật Toa Oil đã xây dựng sơ đồ công suất lớn ($3.300 \text{ m}^3/\text{ngày}$) để hóa khí và loại lưu huỳnh trong cặn chân không hàm lượng lưu huỳnh cao theo quá trình Flexcoking để thu được nhiên liệu đốt lò chứa dưới 1% lưu huỳnh.

Một sơ đồ công suất $43,5$ ngàn $\text{m}^3/\text{năm}$ làm việc theo hai giai đoạn: trong giai đoạn thứ nhất bằng quá trình cốc hóa nguyên liệu (gudron) thu được gasoil và cốc; trong giai đoạn hai cốc được hóa khí và khí, gasoil thu được từ giai đoạn I được loại lưu huỳnh. Trong quá trình này nhận được hiệu suất nhiên liệu đốt lò là 80% . Quá trình Flexcoking được ứng dụng để chế biến nguyên liệu không thuận lợi nhất. Đưa gudron vào lò phản ứng, trong đó nhờ chuyển động của dòng khí xúc tác ở trạng thái tầng sôi, cốc được gia nhiệt trong thiết bị gia nhiệt, một phần cốc được đưa đi tuần hoàn cho lò phản ứng, phần dư được hóa khí bằng không khí và hơi trong thiết bị khác. Số liệu về chế biến gudron có nhiệt độ sôi đầu 565°C , hàm lượng lưu huỳnh $3,6\%$ và kim loại 890 ppm (phần triệu) như sau:

	Hiệu suất, % k.l.	Hàm lượng lưu huỳnh trong sản phẩm, % so với tổng lưu huỳnh trong nguyên liệu
Khí đến C ₄	13	25
Gasoil cốc hóa, °C		
sôi đầu ÷ 160	10	2
160 ÷ 524	44	38
Khí từ khí hóa cốc	32,5	35
Cốc	1,5	-

Trong gasoil cốc hóa (160 ÷ 524°C) chứa 3,1% lưu huỳnh và dưới 5 ppm (phần triệu) vanady; trong cốc có < 2% lưu huỳnh và xấp xỉ 6% vanady.

Bên cạnh hydrodesulfur trực tiếp mazut có thể ứng dụng “hệ thống gián tiếp”, trong đó mazut được chưng cất chân không và distilat sản phẩm được loại lưu huỳnh và trộn với gudron. Sản phẩm cũng có thể loại asphaten và sau đó loại lưu huỳnh cho deasphatizat.

Trong hydrodesulfur của cả deasphatizat và mazut vanady sẽ cắt mạch nhanh hơn hợp chất niken. Tăng độ sâu loại lưu huỳnh phân tử lượng của sản phẩm tạo thành giảm và hàm lượng phân đoạn trên 350°C tăng. Hydrodesulfur distilat chân không đến hàm lượng lưu huỳnh 0,2 ÷ 0,4% được thực hiện ở 5 ÷ 10 MPa, xúc tác có tuổi thọ trên 24 tháng. Hiệu suất nhiên liệu chứa 0,7% lưu huỳnh là 78%, chi phí xúc tác < 0,2kg/tấn sản phẩm.

Nghiên cứu cho thấy ở áp suất thấp loại lưu huỳnh sâu chủ yếu nhờ hydrodesulfur hydrocarbon thơm, còn ở áp suất cao lưu huỳnh được loại ra không chỉ từ các chất thơm và nhựa mà cả từ asphanten. Giảm áp suất chi phí hydro giảm, nhưng tuổi thọ của xúc tác không cao.

Hãng UOP đề xuất quá trình thực hiện trong lò phản ứng với nhiều vùng khác nhau. Xúc tác chứa 4,1% kẽm và 10,4% kim loại nhóm VI (như molibden) có mức giảm hoạt độ thấp trong chế biến nguyên liệu cặn lưu huỳnh cao. Do đó các xúc tác truyền thống như AKM và AHM được sử dụng trong giai đoạn hai, còn xúc tác Zn-Mo hoặc Bi-Mo trong giai đoạn thứ nhất của quá trình loại lưu huỳnh hai giai đoạn.

6. Tách hydrocarbon thơm đa vòng ngưng tụ để sản xuất dầu gốc

Dầu bôi trơn được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau. Hiện nay trên thế giới hàng năm sản xuất trên 30 triệu tấn dầu bôi trơn. Một trong những xu hướng phát triển là tăng thời gian sử dụng của dầu bôi trơn và giảm chi phí cho dịch vụ kỹ thuật. Theo phương pháp làm sạch và tác chất sử dụng trong làm sạch dầu bôi trơn được chia thành nhóm axit-kiềm, axit-tiếp xúc, làm sạch lựa chọn, làm sạch hấp phụ và dầu bôi trơn của các quá trình hydro hóa (làm sạch bằng bằng hydro, hydrocracking...).

Dầu bôi trơn là hỗn hợp hydrocarbon chứa 20 ÷ 60 nguyên tử carbon có phân tử lượng 300 ÷ 750, sôi trong khoảng 300 ÷ 650°C. Quá trình cơ bản trong sản xuất dầu bôi trơn là chưng cất mazut trong chân không, trong đó thu được distilat dầu nhờn và gudron. Tất cả các giai đoạn tiếp theo là loại các nhựa-asphalten, hydrocarbon thơm đa vòng với mạch nhánh ngắn, parafin phân tử lượng cao, các hợp chất lưu huỳnh, nitơ, hợp chất chứa oxy, là những chất làm xấu tính chất ứng dụng của dầu bôi trơn, ra khỏi các sản phẩm này. Phụ thuộc vào thành phần và tính chất của nguyên liệu trong đó có tới 80% sản phẩm không mong muốn cần loại bỏ, do đó nó phải được xử lý bằng các phương pháp khác nhau và với độ sâu tách loại khác nhau. Việc lựa chọn nguyên liệu tối ưu và chi phí cho làm sạch quyết định các chỉ số kỹ thuật – kinh tế cơ bản trong sản xuất dầu bôi trơn.

Sau khi làm sạch ta nhận được dầu gốc là thành phần cơ bản để sản xuất dầu bôi trơn thương phẩm. Dầu thương phẩm là hỗn hợp pha trộn của các thành phần distilat, cặn và thêm một số phụ gia.

Trong distilat dầu nhờn và cặn nhận được trong chưng cất chân không mazut có chứa parafin (cấu trúc thẳng và nhánh); hydrocarbon naphten có các vòng năm và vòng sáu với mạch nhánh parafin với chiều dài khác nhau; các hydrocarbon thơm (đơn và đa vòng) và hydrocarbon naphten - thơm với nhánh parafin; chất nhựa - asphalten; các hợp chất lưu huỳnh, oxy và nitơ hữu cơ.

Loại bỏ parafin và hydrocarbon vòng với mạch nhánh dài, kết tinh khi hạ nhiệt độ nhằm thu được dầu bôi trơn có nhiệt độ đông đặc thấp. Parafin so với các hydrocarbon khác có độ nhớt cao nhất và tính nhiệt nhớt tốt nhất và có chỉ

số độ nhớt cao nhất. Do đó khi loại parafin sẽ làm giảm tính chất nhiệt- nhớt của dầu bôi trơn.

Các hydrocarbon naphten-parafin trong dầu bôi trơn chiếm 50 ÷ 75% phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu. Naphten với lượng tối ưu là thành phần mong muốn trong dầu bôi trơn. Các hydrocarbon thơm hầu như luôn có trong dầu bôi trơn thành phẩm. Loại hydrocarbon thơm (chủ yếu là thơm đa vòng, mạch nhánh ngắn) ra khỏi dầu bôi trơn nguyên liệu trong các quá trình làm sạch lựa chọn và làm sạch hấp phụ, hoặc chuyển hóa chúng thành hydrocarbon naphten và parafin trong các quá trình hydro hóa.

Đặc điểm của hydrocarbon vòng (naphten và thơm) là có độ nhớt cao hơn nhiều so với parafin, là chỉ số quyết định tính linh động của dầu bôi trơn ở nhiệt độ thấp. Do đó để thu được dầu bôi trơn có tính chất nhiệt độ thấp tốt cần phải loại parafin rắn và hydrocarbon thơm đa vòng mạch nhánh ngắn (có chỉ số nhớt thấp). Nhờ đó nhận được dầu có tính chất nhiệt-nhớt tốt (chỉ số nhớt cao). Tuy nhiên loại hoàn toàn các hydrocarbon này làm xấu các tính chất khác của dầu nhờn, thí dụ độ bền oxy hóa. Độ sâu làm sạch tối ưu bằng dung môi lựa chọn phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu dầu.

Các chất nhựa-asphalten nằm trong các phân đoạn sôi cao và gudron là chính. Chúng thuộc nhóm hợp chất đa vòng bên cạnh carbon và hydro còn chứa oxy, lưu huỳnh, nitơ và đôi khi cả các kim loại khác nhau. Các chất nhựa-asphalten là các chất không mong muốn và được loại ra trong quá trình loại asphalten (lượng nhỏ cũng được loại trong làm sạch bằng dung môi lựa chọn và làm sạch hấp phụ). Trong trường hợp không loại bỏ hoàn toàn chất nhựa-asphalten hiệu quả làm sạch bằng dung môi lựa chọn giảm, bội của dung môi so với nguyên liệu tăng, gây khó khăn trong hấp phụ và làm sạch bằng hydro dầu bôi trơn, làm xấu tính chất ứng dụng và sự tiếp nhận phụ gia của dầu bôi trơn.

7. Xử lý bằng dung môi lựa chọn

Để làm sạch và phân tách nguyên liệu dầu ứng dụng rộng rãi các quá trình dựa trên sự hòa tan các thành phần của nguyên liệu trong các dung môi khác nhau. Trong làm sạch lựa chọn tách các chất không mong muốn, có ảnh hưởng xấu đến tính ứng dụng của sản phẩm dầu ra khỏi nguyên liệu (nhiên

liệu, dầu nhòn và các sản phẩm khác). Các chất không mong muốn gồm hydrocarbon thơm đa vòng, hydrocarbon naphthen-thơm với mạch nhánh ngắn, hydrocarbon không no, hợp chất lưu huỳnh, nitơ và nhựa. Nguyên liệu cho quá trình làm sạch lựa chọn là distilat dầu nhòn và deasphanzat và các phân đoạn nhiên liệu diesel. Quá trình làm sạch lựa chọn đặc biệt có ý nghĩa đối với làm sạch dầu nhòn, do nó làm tăng hai tính chất sử dụng quan trọng của dầu nhòn: độ bền chống oxy hóa và tính chất nhiệt-nhớt. Sản phẩm làm sạch (rafinat) có trọng lượng riêng, độ nhớt, độ axit và đặc biệt là độ cốc thấp hơn so với nguyên liệu và nhiệt độ đông đặc cao hơn; trong sản phẩm hàm lượng hợp chất lưu huỳnh và độ nhuộm màu thấp hơn.

Độ sâu làm sạch lựa chọn và phân tách chất mong muốn và không mong muốn phụ thuộc vào độ lựa chọn và khả năng hòa tan của dung môi và bội hồi lưu của nó so với nguyên liệu, nhiệt độ làm sạch... Điều kiện tiên quyết của làm sạch lựa chọn là tồn tại hệ hai pha - pha nhẹ (dung dịch rafinat) và pha nặng (dung dịch chiết), nên giới hạn nhiệt độ trên của quá trình làm sạch được xác định bởi nhiệt độ tới hạn hòa tan (CTS), trên giá trị này ở bất cứ tỷ lệ nào của dung môi và sản phẩm hòa tan tạo thành hệ một pha. Lựa chọn nhiệt làm sạch dựa vào nhiệt độ tới hạn hòa tan và tiến hành làm sạch ở nhiệt độ dưới giá trị này $10 \div 15^{\circ}\text{C}$.

Theo khả năng hòa tan hydrocarbon các dung môi hữu cơ và vô cơ được chia thành hai nhóm chính. Trong nhóm thứ nhất gồm các dung môi, mà ở nhiệt độ thường có thể trộn lẫn với các chất lỏng của nguyên liệu ở mọi tỷ lệ, sự hòa tan của các chất rắn trong các dung môi này tuân theo qui luật chung. Các dung môi này là hợp chất không phân cực - các hydrocarbon parafin lỏng phân tử lượng thấp, khí hóa lỏng và hợp chất với moment lưỡng cực không lớn - tetraclorocarbon, etyl eter, cloroform...

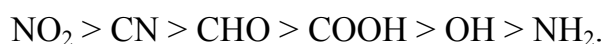
Dung môi nhóm thứ hai là các hợp chất có moment lưỡng cực cao như phenol, phurphurol, xeton aliphatic, dietylenglicol... Sự hòa tan của các thành phần của dầu thô trong các dung môi này phụ thuộc vào tỷ lệ của chúng và nhiệt độ. Các dung môi có khả năng hòa tan khác nhau đối với các chất khác nhau trong dầu nguyên liệu, nên được gọi là dung môi lựa chọn.

Độ hòa tan của các thành phần nguyên liệu trong dung môi nhóm hai phụ thuộc vào thành phần hóa học và bản chất của dung môi. Khi điều kiện không

thay đổi các chất phân cực trong nguyên liệu (nhựa và các chất phi hydrocarbon khác) sẽ hòa tan tốt nhất. Các hydrocarbon của nguyên liệu là hợp chất không phân cực và hòa tan trong dung môi phân cực nhờ tương tác của phần lưỡng cực của phân tử dung môi với lưỡng cực quán tính của hydrocarbon.

Bên cạnh bản chất hóa học cấu trúc phân tử của hydrocarbon cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ tới hạn hòa tan. Khi tăng số vòng trong hydrocarbon nhiệt độ tới hạn hòa tan giảm mạnh và tăng khi tăng chiều dài mạch alkyl. Nghĩa là, trong dung môi phân cực hydrocarbon thơm đa vòng sẽ hòa tan trước tiên. Đối với naphthen và parafin chỉ số này không lớn do độ phân cực của các hợp chất này nhỏ. Do đó ở nhiệt độ xác định các hydrocarbon này hòa tan trong dung môi phân cực chủ yếu dưới ảnh hưởng của lực phân tán.

Độ hòa tan của các nguyên tố trong dầu nguyên liệu nhóm hai phụ thuộc cả vào bản chất của dung môi. Khi đánh giá ảnh hưởng của yếu tố này đến độ hòa tan các chất cần tính đến hai tính chất của dung môi: khả năng hòa tan và độ lựa chọn. Khả năng hòa tan là khả năng hòa tan hoàn toàn các chất cần loại ra. Độ lựa chọn của dung môi đặc trưng cho khả năng tách một chất này ra khỏi các chất khác trong nguyên liệu. Thông thường, moment lưỡng cực càng cao khả năng hòa tan càng cao. Các nhóm chức có ảnh hưởng đến độ lựa chọn của dung môi được sắp xếp theo thứ tự sau:



Trong công nghiệp để tăng khả năng hòa tan thường sử dụng các dung môi hữu cơ không phân cực - benzen và toluen. Khi thêm chúng vào anhydrid, phurphurool, phenol, xeton làm tăng mạnh khả năng hòa tan và giảm nhiệt độ tới hạn hòa tan.

Trong các hydrocarbon của phân đoạn dầu nhờn hydrocarbon rắn nhóm parafin, naphthen, thơm và naphthen-thơm với mạch alkyl thẳng, dài ít hòa tan trong dung môi nhất. Nếu thêm vào dung môi benzen hoặc toluen, có thể chọn được hỗn hợp, trong đó ở nhiệt độ xác định hydrocarbon trong dầu nhờn không bị hòa tan còn tất cả các hydrocarbon còn lại bị hòa tan. Tăng chiều dài radical hydrocarbon trong phân tử dung môi, độ hòa tan tất cả các hợp phần của dầu nhờn tăng. Nhưng độ hòa tan của các chất lỏng tăng nhanh hơn nhiều so với hydrocarbon rắn, nghĩa là có thể đạt được hòa tan hoàn toàn các chất

lỏng ở nhiệt độ thấp, là điều kiện không thuận lợi cho hòa tan chất rắn. Các dung môi này là xeton cao (metyl-n-propyl xeton, metylbutylxeton...). Tăng chiều dài radical hydrocarbon của xeton lực lưỡng cực của dung môi tăng, do đó không cần thêm benzen hoặc toluen vào xeton phân tử lượng cao.

Thêm dung môi thứ hai vào dung môi không phân cực, thí dụ propan hóa lỏng, có thể điều chỉnh khả năng hòa tan của dung môi thứ nhất. Thí dụ, thêm metan, etan và một số alcohol khác vào propan khả năng hòa tan của nó giảm. Butan, pentan, các đồng đẳng của metan, olefin và một số dung môi phân cực làm tăng khả năng hòa tan của propan. Các phụ gia làm tăng khả năng hòa tan của propan là phenol, crezol, furfurol và các dung môi khác.

Như vậy, sử dụng dung môi hỗn hợp để làm sạch và phân tách dầu thô nguyên liệu cho phép điều chỉnh khả năng hòa tan và độ lựa chọn của chúng .

Có nhiều dung môi được ứng dụng trong thực tế. Trong các sơ đồ làm sạch lựa chọn hiện đại các dung môi được sử dụng chính là phenol, phurphurol và dung môi hỗn hợp - hỗn hợp phenol và phurphurol với propan. Ưu thế của phenol so với phurphurol là có khả năng hòa tan cao đối với hydrocarbon thơm đa vòng, nhựa và hợp chất lưu huỳnh, đặc biệt quan trọng trong làm sạch phân đoạn sôi cao và cặn. Bội số của phenol thường thấp hơn phurphurol. Tuy nhiên phenol kém phurphurol về độ lựa chọn, dẫn tới với chi phí như nhau hiệu suất rafinat trong làm sạch bằng phurphurol cao hơn phenol. Để làm sạch phân đoạn dầu nhờn và deasphatizat từ dầu lưu huỳnh phenol có ưu thế hơn; phurphurol hiệu quả hơn trong trường hợp do nhiệt độ tới hạn của dung dịch với nguyên liệu (phân đoạn sôi thấp và phân đoạn giàu hydrocarbon thơm) thấp nên không thể sử dụng phenol. Dung môi hỗn hợp sử dụng trong trường hợp tiến hành đồng thời quá trình deasphanten và làm sạch lựa chọn.

Phurphurol được ứng dụng để làm sạch distilat dầu nhờn và cặn đã loại aspaten lấy từ chưng cất chân không dầu có hàm lượng nhựa thấp hoặc trung bình. Đôi khi nó cũng được sử dụng để làm sạch nhiên liệu diesel cất trực tiếp và gasoil của crackinh xúc tác. Phurphurol có độ hòa tan thấp và để tăng độ hòa tan cần tăng nhiệt độ. Làm sạch bằng phurphurol thường thực hiện ở nhiệt độ từ 60 đến 150°C. Trong điều kiện này không gặp khó khăn khi làm sạch nguyên liệu có nhiệt độ đông đặc cao, làm tăng sự tiếp xúc và phân tách

rafinat và phần chiết. Có nước trong phurphurol làm giảm khả năng hòa tan và độ lựa chọn của nó, do đó hàm lượng nước trong phurphurol không được quá 1%.

Khi làm sạch nhiên liệu diesel có sử dụng phurphurol khan cần phải hạ nhiệt độ chiết do hệ có nhiệt độ tới hạn hòa tan thấp. Sử dụng phurphurol có chứa nước không làm giảm hiệu quả làm sạch, đồng thời, tăng nhiệt độ tới hạn hòa tan, cho phép tiến hành làm sạch ở nhiệt độ $30 \div 50^{\circ}\text{C}$. Bội của phurphurol so với nguyên liệu phụ thuộc vào độ nhớt của nguyên liệu và hàm lượng của các chất không mong muốn.

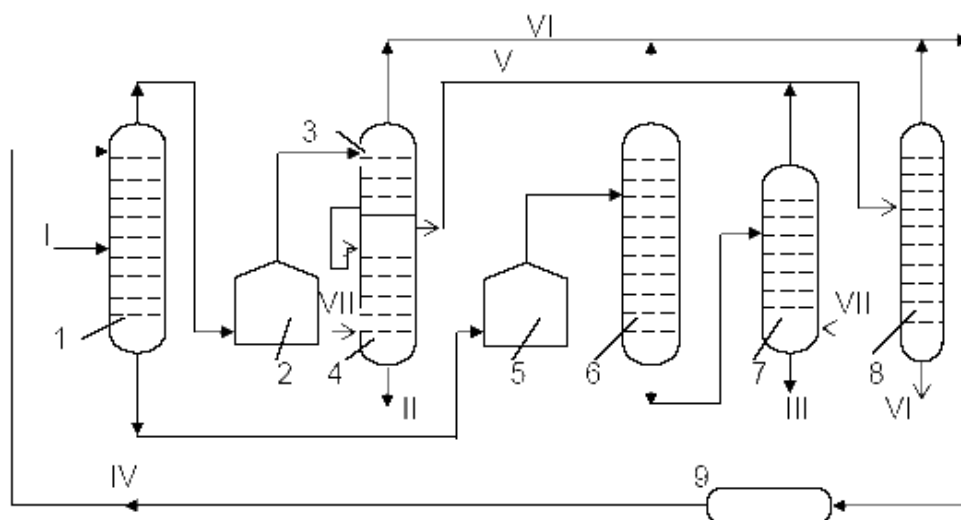
Phenol được sử dụng làm dung môi lựa chọn trong làm sạch distilat dầu nhòn và deasphatizat. Nó hòa tan tốt hydrocarbon thơm mạch nhánh ngắn, đặc biệt là hydrocarbon đa vòng và nhựa trong phân tử giàu vòng thơm. Hợp chất nitơ chuyển hoàn toàn sang phần chiết. Phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu và điều kiện làm sạch hàm lượng lưu huỳnh sau khi làm sạch bằng phenol giảm $30 \div 50\%$. Do khả năng hòa tan của phenol cao nhiệt độ tới hạn hòa tan của hỗn hợp phenol với nguyên liệu tương đối thấp, nên việc ứng dụng nó trong làm sạch distilat dầu nhòn có độ nhớt thấp gặp khó khăn, do nhiệt độ chiết thấp bị hạn chế bởi nhiệt độ kết tinh cao của phenol.

Trong các nhà máy khả năng hòa tan của phenol giảm khi thêm nước vào phenol và độ lựa chọn cũng giảm. Tăng độ ẩm của phenol làm tăng lượng rafinat nhưng chất lượng của nó giảm. Thêm nước vào phenol cũng làm giảm nhiệt độ nóng chảy của nó. Để giảm khả năng hòa tan của phenol cũng có thể thêm các dung môi khác có khả năng hòa tan thấp như etanol, etylen glicol..., nhưng phương pháp này không ứng dụng trong công nghiệp.

Chiết nguyên liệu bằng phenol tiến hành trong tháp đệm, lưới hoặc tháp mâm. Để tách các chất không mong muốn tốt hơn cần phải điều chỉnh chênh lệch nhiệt độ giữa đỉnh và đáy tháp. Chênh lệch nhiệt độ này là $10 \div 15^{\circ}\text{C}$ trong làm sạch phân đoạn distilat và $15 \div 20^{\circ}\text{C}$ khi làm sạch deasphatizat. Nhiệt độ chiết phụ thuộc vào nguyên liệu và thường trong khoảng $45 \div 115^{\circ}\text{C}$. Chi phí phenol cho các nguyên liệu khác nhau như sau: trong làm sạch phân đoạn distilat bội phenol đối với nguyên liệu là $1,5 \div 2 : 1$ (khối lượng), trong làm sạch deasphatizat là $2,5 \div 3,5 : 1$. Khi chế biến dầu bôi trơn có chỉ

số nhớt cao bội phenol so với nguyên liệu đạt $2,5 \div 3,5 : 1$ đối với nguyên liệu distilat và $3,5 \div 4,5 : 1$ cho nguyên liệu cặn.

Làm sạch nguyên liệu dầu bằng dung môi lựa chọn gồm: chiết các thành phần của nguyên liệu bằng dung môi, tạo hệ hai pha trong thiết bị hoạt độ liên tục, hoàn nguyên liên tục dung môi từ dung dịch rafinat và dung dịch chiết bằng cách nung nóng, chưng cất dung môi ra khỏi dung dịch, làm khan nước dung dịch.



Sơ đồ nguyên tắc hệ làm sạch lựa chọn.

- 1- Tháp chiết; 2,5 – lò nung để gia nhiệt rafinat và dung dịch chiết; 3,4- tháp chưng cất dung môi từ dung dịch rafinat; 6,7- tháp chưng cất dung môi từ dung dịch chiết; 8- tháp cất dung môi từ nước; 9- bể chứa dung môi.
 I- Nguyên liệu; II- rafinat; III- phần chiết; IV- dung môi khan; V- hỗn hợp nước và dung môi; VI- nước; VII- hơi nước.

Nguyên liệu I được xử lý bằng dung môi trong tháp chiết 1. Dung dịch rafinat được gia nhiệt trong lò nung 2 và trong tháp 3 phần lớn lượng dung môi khan được tách ra khỏi rafinat; phần dung môi còn lại trong hỗn hợp với nước được cất tiếp trong tháp bay hơi 4. Dung dịch chiết được gia nhiệt trong lò nung 5. Phần lớn dung môi được cất ra khỏi phần chiết trong tháp bay hơi 6, phần còn lại - cất ra trong tháp bay hơi 7, từ tháp này thu được dịch chiết III. Dung môi khan từ đỉnh tháp 3 và 6 sau khi được ngưng tụ đi vào bể chứa 9, từ đó nó lại được đưa vào tháp chiết 1. Trong các tháp 4 và 7 dung môi

được bay hơi hoàn toàn ra khỏi rafinat và phần chiết nhờ hơi nước. Hỗn hợp hơi dung môi và nước thoát ra từ đỉnh tháp được đưa vào cụm làm khan, trong đó dung môi được tách ra khỏi nước. Dung môi khô IV đi vào bể chứa 9, nước VI vào kênh hoặc vào thiết bị xử lý hơi để sản xuất hơi và lại quay về tháp bay hơi.

8. Tách sáp (Dewax)

Một trong các yêu cầu đối với sản phẩm là độ linh động của nó ở nhiệt độ thấp. Sự mất linh động của nhiên liệu và dầu nhờn được giải thích là do khả năng kết tinh của các hydrocarbon rắn (parafin và serezin) trong dung dịch phân đoạn dầu ở nhiệt độ thấp, tạo thành hệ cấu trúc, liên kết với pha lỏng. Để thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc thấp trong công nghệ sản xuất đã sử dụng công đoạn loại sáp (deparafin) với mục đích là loại hydrocarbon rắn. Các hydrocarbon rắn cũng là nguyên liệu để sản xuất parafin, serezin và nhiều sản phẩm có ứng dụng rộng rãi.

Thành phần hóa học của hydrocarbon rắn phụ thuộc vào giới hạn nhiệt độ sôi của phân đoạn. Trong các phân đoạn dầu nhờn nhiệt độ sôi thấp có chứa các parafin rắn cấu trúc thẳng. Tăng giới hạn sôi hàm lượng n-alkan giảm, còn hàm lượng isoparafin và hydrocarbon vòng, đặc biệt là naphten tăng. Thành phần chính của các hydrocarbon rắn (serezin) tập trung trong cặn chung cất mazut, là naphten với mạch nhánh có cấu trúc phân nhánh và lượng nhỏ parafin và hydrocarbon thơm với mạch alkyl dài. Tăng nhiệt độ sôi của phân đoạn hàm lượng hydrocarbon rắn tăng và nhiệt độ nóng chảy tăng.

Bản chất của quá trình loại sáp là tách hydrocarbon rắn ra khỏi pha lỏng, đối với quá trình này hình dạng và kích thước tinh thể đóng vai trò quan trọng. Tinh thể parafin lớn nhất và có cấu trúc lớp. Naphten và đặc biệt là hydrocarbon thơm có tinh thể kích thước nhỏ và có số mặt hình thoi nhỏ.

Loại sáp có thể thực hiện bằng một số phương pháp: kết tinh hydrocarbon rắn nhờ làm lạnh; kết tinh hydrocarbon rắn khi làm lạnh dung dịch của nguyên liệu trong dung môi lựa chọn; tạo phức với carbamid; chuyển hóa xúc tác hydrocarbon rắn thành sản phẩm nhiệt độ đông đặc thấp; hấp phụ phân tách nguyên liệu thành các chất có nhiệt độ đông đặc cao và thấp; tác dụng sinh học. Phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất là sử dụng dung môi lựa

chọn; phương pháp ít sử dụng hơn là quá trình loại sáp bằng carbamid, ứng dụng chủ yếu để giảm nhiệt độ đông đặc distilat nhiên liệu diesel.

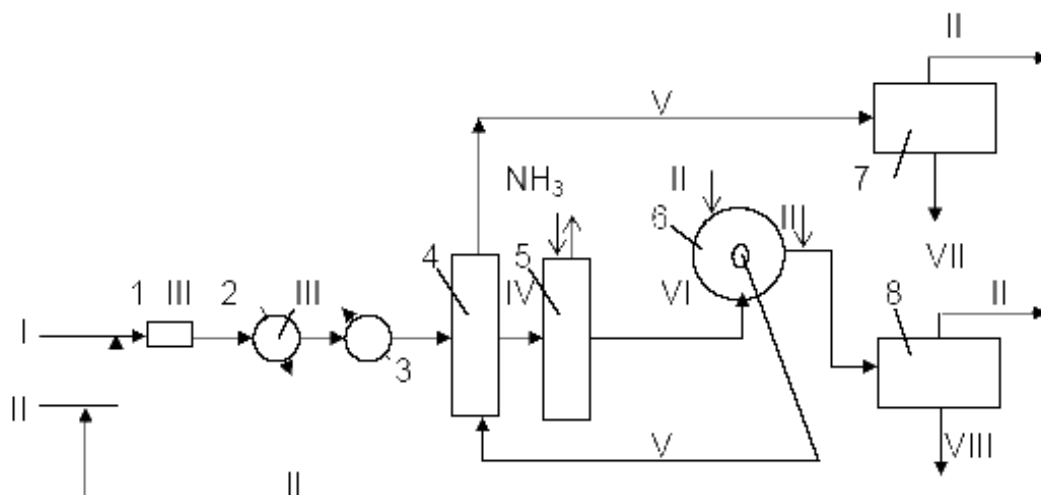
8.1 Loại sáp bằng cách kết tinh có sử dụng dung môi

Quá trình này dựa vào độ hòa tan khác nhau của hydrocarbon rắn và lỏng trong một số dung môi ở nhiệt độ thấp và có thể ứng dụng cho nguyên liệu dầu nhờn với thành phần phân đoạn bất kỳ. Hydrocarbon rắn của phân đoạn dầu nhờn hòa tan giới hạn trong dung môi phân cực và không phân cực. Sự hòa tan của các hydrocarbon này trong dung môi tuân theo qui luật chung của sự hòa tan của chất rắn trong chất lỏng và được đặc trưng bởi những tính chất sau: độ hòa tan hydrocarbon rắn giảm khi khối lượng riêng và nhiệt độ sôi của phân đoạn tăng; đối với các phân đoạn sôi trong cùng một khoảng nhiệt độ độ hòa tan của hydrocarbon rắn của cùng một dãy đồng đẳng giảm khi phân tử lượng tăng; độ hòa tan của hydrocarbon rắn tăng khi tăng nhiệt độ.

Độ hòa tan của hydrocarbon trong dung môi phân cực phụ thuộc vào khả năng phân cực của phân tử của chúng. Do khả năng phân cực của các phân tử thấp nên moment lưỡng cực cảm ứng của các hydrocarbon rắn không lớn, do đó sự hòa tan của chúng trong dung môi phân cực diễn ra dưới tác dụng của lực phân tán là chính. Độ hòa tan của các chất còn lại trong phân đoạn dầu nhờn là do tương tác của lực cảm ứng và định hướng qui định, tuy nhiên tác dụng của lực phân cực cao hơn, nên ngay ở nhiệt độ thấp các chất này nằm lại trong trạng thái dung dịch. Hạ nhiệt độ ảnh hưởng của lực phân tán yếu dần, trong khi đó ảnh hưởng của lực phân cực mạnh lên; dẫn đến ở nhiệt độ đủ thấp hydrocarbon rắn tách ra khỏi dung dịch và nhờ có mạch parafin dài nó gần như kết tinh.

Quá trình loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn tiến hành liên tục và gồm các giai đoạn sau:

- Trộn nguyên liệu với dung môi
- Xử lý nhiệt hỗn hợp
- Làm lạnh dần dung dịch thu được đến nhiệt độ cho trước; tách tinh thể hydrocarbon rắn ra khỏi dung dịch
- Tách pha lỏng - lỏng
- Thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn loại parafin và sáp.



Sơ đồ cụm loại sáp có sử dụng dung môi lựa chọn

1- Máy trộn; 2- thiết bị gia nhiệt bằng hơi; 3- máy lạnh bằng nước; 4- tháp kết tinh; 5- tháp kết tinh bằng amoniac; 6- máy lọc chân không; 7- tách dung môi ra khỏi dung dịch dầu nhờn loại sáp; 8- tách dung môi ra khỏi sáp.

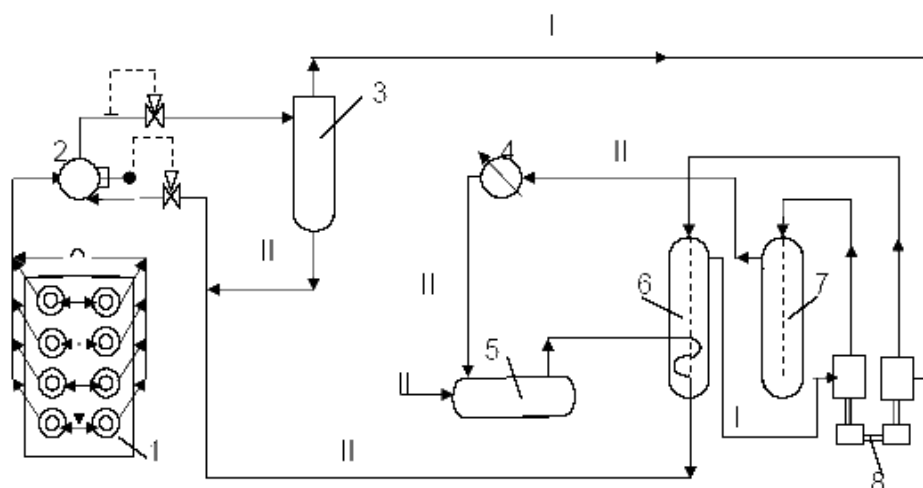
I- Nguyên liệu; II- dung môi; III- dung dịch nguyên liệu; IV- nhũ tương hydrocarbon rắn; V- dung dịch dầu nhờn loại sáp; VI- dung dịch sáp; VII- dầu nhờn loại sáp; VIII- hydrocarbon rắn (sáp).

Nguyên liệu I và dung môi với tỷ lệ cho trước trộn lẫn nhau trong trong thiết bị trộn 1 và được xử lý nhiệt trong thiết bị gia nhiệt bằng hơi 2. Nếu nhiệt độ nguyên liệu nạp vào sơ đồ cao hơn 60°C thì không cần xử lý nhiệt. Tiếp theo dung dịch nguyên liệu III được làm lạnh trước tiên trong máy làm lạnh bằng nước 3, sau đó trong tháp kết tinh 4, trong đó chất làm lạnh là dung dịch dầu nhờn tách sáp (filtrat) V và trong tháp kết tinh bằng amoniac 5 với chất làm lạnh là amoniac. Nếu nhiệt độ sau khi làm lạnh cần thấp hơn -30°C thì sử dụng chất làm lạnh là etan. Nhũ tương lạnh của hydrocarbon rắn trong dung dịch dầu nhờn IV qua bể chứa (không thể hiện trong hình) vào máy lọc 6 để tách pha rắn ra khỏi pha lỏng. Cặn hydrocarbon nặng trên lưới lọc được rửa bằng dung môi lạnh II và đi vào vít trộn, trong đó cũng bổ sung một lượng dung môi II để tạo khả năng trộn cặn. Nhờ lọc nhận được dung dịch dầu loại sáp V, có chứa $75 \div 80\%$ dung môi, và dung dịch hydrocacn rắn VI với hàm lượng dầu nhờn nhỏ. Cả hai dung dịch được đưa vào tháp phục hồi dung môi 7 và 8.

Dầu nhờn loại sáp sau khi thu hồi dung môi VII được đưa đi làm sạch, còn sáp rắn được chế biến tiếp để sản xuất parafin và serezin. Dung môi hoàn nguyên quay trở lại trộn với nguyên liệu, rửa cặn, và một lượng nhỏ đưa vào vít trộn. Phụ thuộc vào thành phần phân loại và thành phần phân đoạn của nguyên liệu dung môi có thể được đưa vào trộn đồng thời hoặc theo từng liều ở những vị trí xác định dọc theo đường làm lạnh nguyên liệu.

8.2 Quá trình loại sáp bằng dung môi làm lạnh

Trong phần lớn các sơ đồ loại sáp và tách dầu sử dụng amoniac và propan làm chất làm lạnh. Sơ đồ nguyên tắc tách sáp lạnh sử dụng amoniac làm chất làm lạnh được thể hiện trong sơ đồ sau:



Sơ đồ nguyên tắc tách sáp và tách dầu lạnh với chất làm lạnh amoniac.

1- Tháp kết tinh; 2- thùng trữ; 3- tháp tách lỏng; 4- máy làm lạnh; 5- bình chứa; 6- thùng trung gian; 7- tách dầu; 8- máy nén.

I- Amoniác hơi; II- amoniác lỏng; III- nước.

Hơi amoniác tách ra từ tháp kết tinh 1, qua thùng trữ 2 đi vào tháp tách lỏng 3, sau đó nén bậc I trong máy nén hai bậc 8 và dưới áp suất $0,25 \div 0,3$ MPa được đưa vào thùng trung gian 6, trong đó nó được làm lạnh nhờ bay hơi amoniác lỏng II đến từ bình chứa 5. Từ thùng trung gian 6 hơi amoniác được đưa vào bình áp suất cao của máy nén 8, trong đó nó được nén đến áp suất ngưng tụ ($1 \div 1,2$ MPa). Sau đó qua tháp tách dầu 7, hơi vào máy làm lạnh dạng ống đứng 4.

Amoniac ngưng tụ II chảy vào thùng chứa 5, từ đó vào thùng trung gian, trong đó hạ nhiệt độ từ $34 \div 36^{\circ}\text{C}$ (nhiệt độ ngưng tụ) xuống đến $0 \div 5^{\circ}\text{C}$ nhờ bay hơi amoniac chứa trong thùng. Amoniac đã làm lạnh đi vào bình trữ 2 và sau đó vào thùng kết tinh 1, trong đó nhờ bay hơi amoniac như tương hydrocarbon rắn trong dầu nhờn được làm lạnh. Amoniac lỏng từ thùng trung gian 6 nạp vào thùng trữ 2 qua van điều chỉnh mức. Nhiệt độ hỗn hợp lạnh tại cửa ra khỏi tháp kết tinh được điều chỉnh nhờ van gắn trên đường xả hơi amoniac từ thùng trữ.

8.3 Loại sáp trong dung dịch xeton - dung môi aromat

Trong công nghiệp các quá trình loại sáp trong dung dịch xeton phân tử lượng thấp (metyletylxeton hoặc acetone) trong hỗn hợp với benzen và toluen được ứng dụng rộng rãi nhất và trong thời gian sau này chỉ sử dụng toluen. Ở một số nơi sử dụng metylisobutylxeton.

Việc sử dụng hỗn hợp dung môi với khả năng hòa tan khác nhau đối với hydrocarbon lỏng và rắn nhờ thay đổi tỷ lệ xeton và aromat trong hỗn hợp, có thể loại sáp nguyên liệu với độ nhớt và thành phần phân đoạn bất kỳ ở nhiệt độ quá trình khác nhau và thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc biến thiên rộng. Hiện nay quá trình này được tiến hành theo hệ hai bậc, trong đó sáp được rửa trong quá trình lọc bậc hai ở nhiệt độ cao hơn. Với sơ đồ như vậy có thể tăng hiệu suất dầu nhờn loại sáp và tốc độ lọc huyền phù, giảm hàm lượng dầu nhờn trong sáp so với quá trình một bậc.

Sơ đồ gồm hai cụm công nghệ: kết tinh, lọc và thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn tách sáp và sáp. Nhiệt độ lọc phụ thuộc vào nhiệt độ đông đặc yêu cầu đối với dầu nhờn sản phẩm và tính chất của dung môi, cụ thể là khả năng hòa tan và độ lựa chọn của nó. Dưới đây dẫn ra nhiệt độ lọc ($^{\circ}\text{C}$) huyền phù của nguyên liệu distilat để sản xuất dầu nhờn loại sáp với nhiệt độ đông đặc từ -15 đến -20°C .

	bậc lọc	
	I	II
Aceton-toluen	từ -25 đến -28	từ -15 đến -16
Metyletylxeton (MEX)-toluen	từ -22 đến -23	từ -12 đến -13

Trong quá trình lọc vải lọc bị nước đá và sáp bít kín, do đó nó được rửa bằng dung môi nóng theo chu kỳ.

Thu hồi dung môi từ dung dịch dầu nhờn loại sáp tiến hành trong 4 bậc, còn từ dung dịch sáp - ba bậc.

8.4 Loại sáp trong dung dịch propan

Trong quá trình loại sáp trong dung dịch propan hóa lỏng có hai phương án làm lạnh dung dịch nguyên liệu: chất làm lạnh thường được sử dụng trong giai đoạn làm lạnh cuối - amoniac và nhờ bay hơi từ dung dịch của chính propan trong thiết bị đứng hoặc nằm ngang hoạt động luân phiên. Tốc độ làm lạnh của dung dịch được điều chỉnh bằng tốc độ giảm áp suất. Do đó, trong thiết bị sự bay hơi của propan phụ thuộc vào việc xả hơi propan, để thực hiện trong sơ đồ sử dụng máy nén khí. Bội của propan so với nguyên liệu được giữ cố định nhờ bổ sung liên tục propan để bù vào lượng bay hơi hoặc thêm propan lạnh vào giai đoạn làm lạnh cuối cùng.

Ưu điểm cơ bản của quá trình này là đơn giản và kinh tế, do propan đồng thời là dung môi và chất làm lạnh. Ngoài ra, hơi propan còn được sử dụng để thổi cặn trong máy lọc. Điều này cho phép bỏ ống dẫn khí trợ trong sơ đồ. Trong quá trình loại sáp bằng propan nhờ độ nhớt của dung dịch nhỏ ở nhiệt độ thấp, nên tốc độ làm lạnh cao hơn nhiều so với khi sử dụng xeton. Trong quá trình làm lạnh, đặc biệt đối với nguyên liệu cặn, sự kết tinh hydrocarbon rắn và chất nhựa diễn ra đồng thời dẫn tới tạo thành tinh thể lớn, cho tốc độ lọc nhanh - đạt 600-1.000 kg/(m².giờ) theo nguyên liệu, tính trên toàn bộ bề mặt lọc.

Loại parafin nguyên liệu distilat có tốc độ lọc giảm 10 ÷ 15 lần do tạo thành hydrocarbon rắn cấu trúc tinh thể nhỏ. Có thể tăng hiệu quả của quá trình trong trường hợp này bằng cách thêm một số phụ gia để tạo thành tinh thể lớn hơn. Do propan có độ hòa tan cao nên bội của nó so với nguyên liệu không lớn - từ 0,8:1 đến 2:1 (thể tích). Trong khi đó độ hòa tan của hydrocarbon rắn trong propan cao đòi hỏi nhiệt độ deparafin thấp để có thể tách hoàn toàn các thành phần kết tinh.

8.5 Loại sáp trong dung dịch dicloetan-metylenclorua

Quá trình này có tên gọi là Di-Me, được ứng dụng để sản xuất dầu nhờn và loại distilat và cần có nhiệt độ đông đặc thấp. Dung môi được dùng là dicloetan (50 ÷ 70%) chất trợ lắng hydrocarbon rắn và metylen clorua (50 ÷ 30%) - là dung môi cho dầu nhờn. Khi ứng dụng dung môi này loại sáp tiến hành ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc gần với nhiệt độ đông đặc parafin của dầu nhờn, do đó tiết kiệm được chất làm lạnh. Bội chung của dung môi so với nguyên liệu là 1:3 - 1:5 (t.t.). Loại sáp một bậc có thể thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc -20oC và parafin với hàm lượng dầu nhờn 2 ÷ 6% (k.l.). Khi sơ đồ hoạt động theo hệ lọc hai bậc cho phép thu được parafin có hàm lượng dầu nhờn dưới 2%. Một trong những ưu điểm của quá trình là tốc độ lọc huyền phù của hydrocarbon rắn cao - đến 200 kg/(m².h) theo nguyên liệu trên toàn bộ bề mặt máy lọc. Dung môi không tạo thành hỗn hợp nổ và không phải là chất dễ cháy, do đó trong sơ đồ không có hệ thống cấp khí trơ.

Nhược điểm của quá trình này là dung môi không bền nhiệt ở 130 ÷ 140oC, tạo thành các sản phẩm ăn mòn. Deparafin trong dung môi dicloetan - metylenclorur cũng được tiến hành trong sơ đồ như của quá trình loại sáp sử dụng dung môi xeton-dung môi aromat.

8.6 Loại sáp sâu (nhiệt độ thấp)

Deparafin sâu ứng dụng để sản xuất dầu nhờn nhớt thấp, nhiệt độ đông đặc thấp. Quá trình này tiến hành trong dung dịch xeton-toluen ở nhiệt độ làm lạnh cuối và lọc huyền phù ở -62 ÷ -64°C. Nhiệt độ làm lạnh thấp như vậy không thể có được nếu sử dụng chất làm lạnh là amoniac, do đó trong quá trình loại sáp sâu trong giai đoạn làm lạnh cuối sử dụng chất làm lạnh là etan hóa lỏng. Deparafin sâu chỉ tiến hành với nguyên liệu là rafinat của phân đoạn dầu nhờn sôi thấp, hydrocarbon rắn của nó chủ yếu là n-alkan, tạo thành tinh thể lớn, cho phép lọc hoàn toàn pha rắn ra khỏi pha lỏng và thu được dầu nhờn có nhiệt độ đông đặc từ -45 đến -55°C.

Kết quả của quá trình này là chỉ số về chất lượng dầu nhờn loại sáp thay đổi mạnh hơn so với loại sáp thông thường. Deparafin sâu thường được tiến hành lọc hai bậc, đôi khi lọc ba bậc, cho phép tăng nhiệt độ lọc.

9. Tách asphalten

Trong cặn chưng cất dầu (gudron, phần cô đặc, semigudron) bên cạnh hydrocarbon phân tử lượng cao còn chứa hàm lượng lớn chất nhựa-asphalten. Nhiều trong số các hydrocarbon kể trên là thành phần không mong muốn cho dầu nhờn, do đó nhiệm vụ là phải làm sạch các phân đoạn dầu này. Hiệu quả làm sạch cặn dầu khỏi chất nhựa bằng dung môi lựa chọn đơn chất là không cao ngay cả khi bội số dung môi cao. Điều này có thể được giải thích là do không phải tất cả các thành phần của nhựa hòa tan tốt trong dung môi lựa chọn. Về cơ bản các chất nhựa-asphalten hòa tan hoặc phân tán trong nguyên liệu có thể được loại ra bằng cách xử lý cặn bằng axit sulfuric, cũng như alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng. Phương pháp loại asphalten bằng axit sulfuric, đặc biệt khi kết hợp với làm sạch tiếp xúc bằng đất sét tiếp theo, phù hợp để sản xuất dầu nhờn cặn từ phần cô dầu thô ít nhựa. Tuy nhiên, do chi phí axit sulfuric cao và tạo thành lượng lớn axit gudron khó sử dụng khiến cho phương pháp này kém hiệu quả.

Quá trình tách asphalten gudron và phần cô bằng alkan phân tử lượng thấp hóa lỏng được ứng dụng trong sản xuất không chỉ dầu nhờn nhớt cao, mà cả nguyên liệu cho crackinh xúc tác và hydrocracking. Dung môi được dùng rộng rãi là propan hóa lỏng, đặc biệt trong sản xuất dầu nhờn, nhưng trong một số nhà máy cũng sử dụng hỗn hợp propan-butan. Viện dầu khí Bacu đã đề xuất quá trình tách asphalten bằng phân đoạn xăng với tên gọi “quá trình Doben”.

Ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn của propan ($96,8^{\circ}\text{C}$), độ hòa tan của các phân trong nguyên liệu dầu nhờn giảm. Điều này diễn ra là do khi nhiệt độ dung dịch gần tới vùng trạng thái tới hạn của dung môi thì khối lượng riêng của nó giảm mạnh, dẫn tới tăng mạnh thể tích mol. Chỉ số này đối với hydrocarbon phân tử lượng cao thay đổi ít. Do lực kéo giữa các phân tử dung môi và hydrocarbon giảm làm giảm độ hòa tan.

Độ hòa tan của hydrocarbon của nguyên liệu dầu nhờn trong propan trong vùng nhiệt độ cao ($75 \div 90^{\circ}\text{C}$) giảm khi khối lượng riêng và phân tử lượng tăng. Nhựa và đặc biệt là asphalten là những chất hòa tan kém nhất trong propan lỏng; trên cơ sở này đã sử dụng propan làm dung môi cho quá trình tách asphalten. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ các hydrocarbon đa vòng phân tử

lượng cao, các hydrocarbon ít vòng với mạch alkyl dài ở lại trong dung dịch. Độ hòa tan của các hydrocarbon đa vòng và nhựa ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn của propan gần đến 0, còn độ hòa tan của hydrocarbon naphten và hydrocarbon thơm nhẹ tiếp tục giảm. Sự phụ thuộc này của khả năng hòa tan của propan vào nhiệt độ (trong vùng gần với nhiệt độ tới hạn của propan) quan sát thấy ở áp suất ứng với áp suất bão hòa của hơi propan ở nhiệt độ xác định. Việc tạo áp suất cao hơn áp suất hơi bão hòa của propan dẫn tới tăng khối lượng riêng và khả năng hòa tan của nó. Do đó, nếu ở hai nhiệt độ khối lượng riêng của propan như nhau (thí dụ, 409 kg/m^3), hiệu suất và tính chất của các hydrocarbon hòa tan trong propan như nhau.

Thông thường quá trình tách asphalten thực hiện ở áp suất cao hơn đôi chút so với áp suất hơi bão hòa của propan hóa lỏng. Trộn phần cô với propan (hoặc butan), các liều lượng đầu tiên của nó hòa tan hoàn toàn trong phần cô. Lượng dung môi cần để bão hòa nguyên liệu phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu và nhiệt độ. Trong nguyên liệu chứa càng nhiều chất nhựa-asphalten và hydrocarbon phân tử lượng cao thì lượng dung môi cần thiết cho bão hòa càng thấp. Nhiệt độ càng thấp, chi phí dung môi cho tạo hỗn hợp bão hòa càng cao.

Khi tiếp tục thêm propan (ở nhiệt độ hỗn hợp cố định) tạo thành pha thứ hai gồm propan và hydrocarbon hòa tan. Như trên đã nói, ở nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn, propan hòa tan một lượng hạn chế hydrocarbon. Dung dịch bão hòa hydrocarbon trong propan tạo thành bằng cách này (lớp trên) cân bằng với dung dịch bitum bão hòa (lớp dưới). Để phân tách tốt nguyên liệu trong hai pha (dầu nhờn và bitum) bội propan so với nguyên liệu tương đối cao - không thấp hơn 3 phần thể tích propan và 1 phần thể tích nguyên liệu. Do hòa tan của hydrocarbon phân tử lượng cao trong propan lỏng giới hạn, để tách các thành phần mong muốn ra khỏi nguyên liệu cần dư nhiều dung môi. Đồng thời cũng cần tiến hành tách naphten ở nhiệt độ cao khi độ hòa tan của hydrocarbon trong propan giảm. Đây là đặc điểm của propan so với nhiều dung môi khác (phenol, furfurol và các chất khác).

Ở nhiệt độ ôn hòa ($40 \div 70^\circ\text{C}$) khi tăng bội propan chất lượng sản phẩm loại asphalten (deasphaltizat) tăng, nhưng hiệu suất giảm. Sau khi đạt được độ hòa loãng tối ưu hiệu suất deasphaltizat tăng, nhưng chất lượng giảm. Ở

nhiệt độ rất gần với nhiệt độ tới hạn của propan không có được bội tối ưu của propan với nguyên liệu; chi phí propan tăng.

Bội cần thiết của propan đối với kết tủa các chất nhựa- asphanten phụ thuộc vào nồng độ hydrocarbon mong muốn trong nguyên liệu. Đối với nguyên liệu ít nhựa có hàm lượng parafin-dầu nhờn cao cần có bội propan cao hơn so với nguyên liệu giàu nhựa- asphanten. Thí dụ, loại asphanten trong phần cô của dầu ít nhựa tỷ lệ tối ưu propan : nguyên liệu là 8:1 (theo thể tích), còn khi loại asphanten trong gudron dầu nhiều nhựa cần tỷ lệ 4 : 1. Điều kiện khác không kém phần quan trọng là nhiệt độ quá trình loại asphanten. Nên tiến hành quá trình ở vùng nhiệt độ tương đối thấp, khoảng $50 \div 85^{\circ}\text{C}$, do dưới $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ nhựa trung hòa hòa tan trong propan tuy không nhiều, ở nhiệt độ 90°C , gần với nhiệt độ tới hạn của propan ($96,8^{\circ}\text{C}$), nhiều hydrocarbon mong muốn không hòa tan trong nó và bị tách ra cùng với nhựa.

Thông số chính của quá trình loại asphanten không chỉ là nhiệt độ, áp suất và bội propan so với nguyên liệu, mà cả dạng dung môi và độ sạch của nó. Butan có độ lựa chọn thấp hơn propan nhưng cao hơn etan. Metan và etan làm cho hơi propan khó cô đọng trong máy lạnh. Với nồng độ etan trong dung môi không đáng kể quá trình loại asphanten diễn ra ở áp suất quá cao, do đó trong propan kỹ thuật chứa không quá 7% (k.l.) các hydrocarbon khác cùng dãy, trong đó không quá 3% etan. Sự hiện diện của propylen và butylen cũng không mong muốn, do chúng làm tăng độ hòa tan nhựa và hydrocarbon thơm đa vòng.

Hiệu quả loại asphanten cũng phụ thuộc vào mức độ loại phân đoạn dầu nhờn trong chưng cất chân không mazut - chứa trong phân đoạn gudron đến 500°C . Như trên đã thấy, phân đoạn phân tử lượng thấp của deasphantizat hòa tan trong propan nhiều hơn phân đoạn phân tử lượng cao ở vùng nhiệt độ gần với nhiệt độ tới hạn. Ngoài ra, do ảnh hưởng của lực phân tán các phân đoạn phân tử lượng thấp hoạt động như dung môi trung gian, làm tăng độ hòa tan của các phân đoạn sôi cao và nhựa trong propan. Điều này khiến cho việc phân tách chúng sẽ khó hơn. Nguyên liệu với thành phần phân đoạn rộng tách asphanten kém hơn nguyên liệu đã loại phân đoạn nhẹ. Loại asphanten dầu nhiều dầu nhờn, nhận được từ nguyên liệu cô đặc (không có phân đoạn dưới 500°C), có độ cốc và độ màu thấp hơn deasphantizat với phân đoạn sôi thấp.

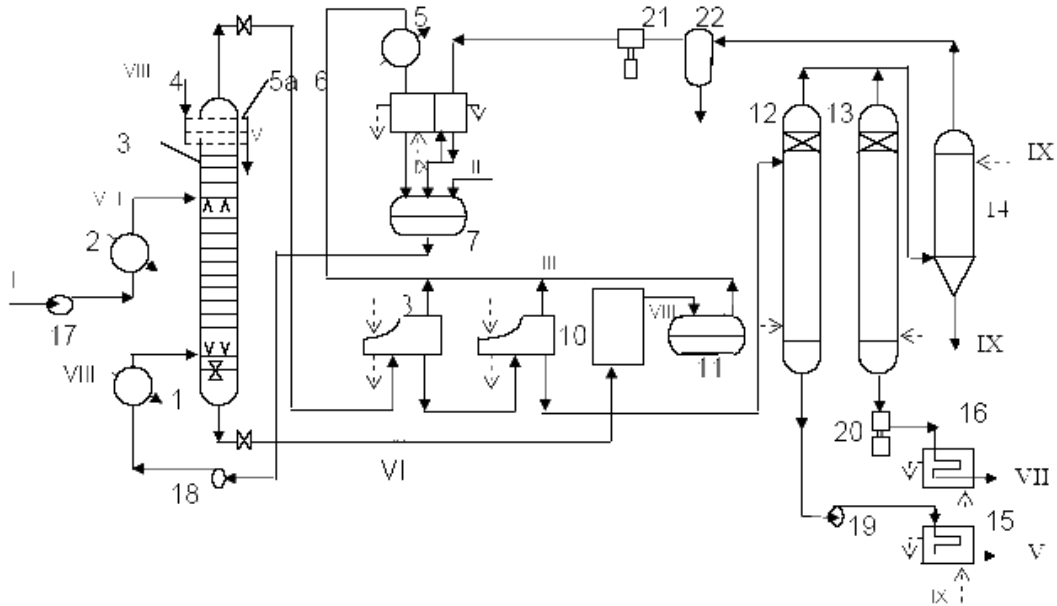
Mức độ loại asphalten ra khỏi nguyên liệu trong tháp được đánh giá trước tiên thông qua độ cốc của deasphatizat, do nhựa và hydrocarbon đa vòng có độ cốc cao. Sau khi loại naphten độ cốc, khối lượng riêng, chỉ số khúc xạ và hàm lượng kim loại (niken và vanady) giảm; các chất này cô đặc trong sản phẩm đáy - bitum loại naphten. Hàm lượng lưu huỳnh trong deasphatizat thấp hơn trong nguyên liệu, nhưng loại lưu huỳnh sâu không diễn ra.

Nhựa và đặc biệt là asphalten được đặc trưng là có khả năng nhuộm màu cao. Gudron với khối lượng riêng lớn có màu đen, còn deasphatizat có màu từ vàng sáng đến xanh-xám tối. Tăng mức làm sạch, cường độ màu của deasphatizat giảm.

Phụ thuộc vào đặc tính của nguyên liệu, yêu cầu về chất lượng và điều kiện quá trình hiệu suất deasphatizat dao động từ 26 đến 90%. Nhìn chung, khi tăng độ cốc của nguyên liệu hiệu suất deasphatizat nhận được trong quá trình loại asphalten bằng propan giảm.

Các sơ đồ công nghệ loại asphalten trong công nghiệp có hai loại: một bậc và hai bậc. Chế biến gudron theo sơ đồ hai bậc có thể thu được deasphatizat có độ nhớt khác nhau; tổng hiệu suất của chúng cao hơn deasphatizat thu được trong sơ đồ một bậc. Hiệu suất theo nguyên liệu của sơ đồ thay đổi từ vài trăm đến vài ngàn tấn/ngày. Trong các sơ đồ công suất lớn loại asphalten tiến hành trong hai tháp hoạt động song song.

Trong sơ đồ loại asphalten một bậc nguyên liệu cặn (gudron, phần cô) nhờ máy bơm 17 bơm qua thiết bị gia nhiệt bằng hơi 2 vào tháp loại asphalten. Trong một số sơ đồ trước khi được gia nhiệt người ta đưa vào nguyên liệu một lượng propan; để tránh va đập thủy lực sử dụng thiết bị trộn. Sử dụng tháp có hai hoặc ba cửa nạp nguyên liệu và propan. Propan hóa lỏng lấy từ bể chứa 7, nhờ máy bơm 18 bơm qua thiết bị gia nhiệt bằng hơi 1 đi vào phần dưới của tháp 3. Trong phần giữa của tháp, propan trong dòng đi lên tiếp xúc với nguyên liệu nóng hơn và dòng tuần hoàn nội.



Sơ đồ công nghệ một bậc loại asphalten trong gudron bằng propan

1- Thiết bị gia nhiệt propan bằng hơi ; 2- thiết bị gia nhiệt nguyên liệu bằng hơi; 3- tháp loại asphanten; 4- thiết bị gia nhiệt nội bằng hơi; 5, 5a, 6- thiết bị ngưng tụ propan; 7- bể chứa propan lỏng; 8, 9- thiết bị bay hơi propan từ dung dịch deasphanzizat; 10- lò nung để gia nhiệt dung dịch bitum; 11- thiết bị tách hơi propan từ dung dịch bitum; 12, 13- tháp bay hơi; 14- thiết bị ngưng tụ; 15- máy làm lạnh deasphanzizat; 16- máy làm lạnh bitum; 17- máy bơm nguyên liệu; 18- máy bơm propan; 19- máy bơm deasphanzizat; 20- máy bơm bitum; 21- máy nén propan; 22- thiết bị lắng giọt lỏng.

I- Nguyên liệu; II- propan; III- hơi propan; IV- dung dịch deasphanzizat; V- deasphanzizat sản phẩm; VI- dung dịch bitum; VII- bitum; VIII- hơi nước; IX- nước

Dung dịch deasphanzizat cùng lượng lớn propan được gia nhiệt trong vùng gia nhiệt bằng hơi 4, lắng và tách ra từ trên đỉnh tháp. Sau khi giảm áp đến khoảng 2,4 MPa dung dịch này đi vào thiết bị bay hơi nằm ngang 8, được gia nhiệt bằng hơi nước áp suất thấp, sau đó vào thiết bị gia nhiệt 8. Một phần propan chuyển sang trạng thái hơi nhờ giảm áp. Deasphanzizat tách ra từ thiết bị gia nhiệt 9 có chứa lượng nhỏ propan (thường không quá 6%), được chế biến tiếp trong tháp bay hơi 12 bằng hơi nước. Từ trên tháp 12 hỗn hợp propan và hơi nước tách ra, còn từ đáy tháp thu được deasphanzizat sản phẩm

và nó được máy bơm 19 bơm qua máy làm lạnh 15, rồi vào bể chứa. Mức loại hoàn toàn propan được điều chỉnh theo nhiệt độ bắt cháy của deasphaltizat.

Dung dịch bitum ra khỏi đáy tháp 3 được gia nhiệt trong ống xoắn của lò nung 10, trong đó phần lớn propan được bay hơi. Hơi propan tách ra khỏi chất lỏng trong tháp tách 11, làm việc dưới áp suất như trong thiết bị bay hơi 9. Cặn propan bay hơi nhờ hơi nước trong tháp bay hơi bitum 13. Bitum của deasphaltizat được bơm ra khỏi đáy tháp bằng máy bơm 20.

Hơi propan áp suất cao từ thiết bị gia nhiệt 8 và 9 và tháp tách 11 đi vào thiết bị làm lạnh 5 và 5a. Propan hóa lỏng được thu gom trong bể chứa 7. Tháp lắng được sử dụng để tách hơi propan ra khỏi những giọt lỏng bị hơi cuốn theo. Trong thiết bị làm lạnh 5 hơi propan ngưng tụ dưới áp suất gần với áp suất trong thiết bị 9 và 11, nghĩa là $1,7 \div 2,1$ MPa. Hơi propan áp suất thấp trong hỗn hợp với hơi nước từ các tháp 12 và 13 tách ra khỏi hơi nước trong thiết bị ngưng tụ 14, sau đó qua tháp lắng giọt lỏng 22, được nén bằng máy nén 21 và đưa vào thiết bị làm lạnh 6. Lượng propan mát mát được bổ sung vào bể chứa 7.

Nếu propan nạp vào tháp 3 qua hai bộ phân phối thì phần propan đi vào bộ phân phối trên được gia nhiệt đến nhiệt độ cao hơn (thí dụ, 75°C) so với phần propan đưa vào bộ phân phối dưới. Một phần hơi propan nén được đưa quay trở lại vùng trên của thiết bị ngưng tụ 14, với mục đích giữ cho áp suất trong đó không thấp hơn áp suất khí quyển và nhờ đó tránh không cho không khí thâm nhập vào thiết bị và tạo thành hỗn hợp nổ. Trong nhiều sơ đồ còn có tháp làm sạch propan bằng dung dịch kiềm. Loại kiềm ra khỏi propan tuần hoàn trong sơ đồ bằng dung dịch hydrosulfur, làm giảm ăn mòn thiết bị và ống dẫn.

Dưới đây là chế độ công nghệ của sơ đồ loại asphalten gudron nhựa thấp:

Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$:

Nguyên liệu vào tháp 3	120÷130
Đỉnh tháp 3	75÷ 85
Đáy tháp 3	50÷ 65
Trong thiết bị bay hơi 8	80÷ 85
Trong thiết bị bay hơi 9	150÷165

Áp suất hoạt động, MPa:

Trong bể chứa propan lỏng	1,7÷1,8
Trong tháp 3	3,7÷4,4
Trong thiết bị bay hơi 8	2,2÷2,4
Trong thiết bị bay hơi 9	1,7÷2,1
Trong các tháp 12, 13 (áp suất tuyệt đối)	≈ 0,12
Tỷ lệ propan:nguyên liệu (thể tích)	4:1÷6:1

Trong bitum loại asphanten thu được trong sơ đồ loại asphanten một bậc phân cô và gudron còn chứa nhiều thành phần có ích như parafin-naphten và hydrocarbon thơm ít vòng. Tách chúng ra khỏi bitum loại asphanten trong quá trình loại asphanten bậc hai có thể tăng đáng kể nguồn nguyên liệu cho sản xuất dầu nhờn cận độ nhớt cao. Ngoài ra, việc phân loại hai deasphanzat có độ nhớt khác nhau (ở 100°C trong bậc I độ nhớt từ 18 đến 23 mm²/giây, trong giai đoạn II: trên 40 mm²/giây), cho phép mở rộng chủng loại dầu nhờn cận thương phẩm. Do đó trong một số nhà máy đã sử dụng quá trình loại asphanten hai bậc. Trong tháp loại asphanten bậc II có áp suất và nhiệt độ thấp hơn trong tháp loại asphanten bậc I; bội propan so với nguyên liệu cao hơn nhiều. Để vận chuyển dung dịch bitum vào tháp thứ hai không cần dùng máy bơm vì áp suất trong tháp loại asphanten bậc I cao hơn. Propan từ dung dịch deasphanzat bậc I và II được hoàn nguyên riêng. Deasphanzat bậc II chứa lượng đáng kể hydrocarbon thơm. Dầu nhờn từ deasphanzat bậc I sau khi làm sạch bằng phenol và tách parafin có chỉ số nhớt 80 ÷ 90 và hàm lượng cốc 0,3 ÷ 0,4 %, dầu nhờn từ deasphanzat bậc II có chỉ số nhớt 7 ÷ 90 và hàm lượng cốc 0,8÷1,2 %.

Mất mát propan trong sơ đồ công nghiệp loại asphanten một bậc là 2 ÷ 3 kg/tấn gudron được chế biến; trong sơ đồ loại asphanten hai bậc - cao hơn. Chi phí nhiên liệu cho lò nung (phụ thuộc vào chất liệu nguyên liệu, độ sâu loại asphanten, hàm lượng propan trong dung dịch bitum, dạng nhiên liệu...) là khoảng 15 ÷ 30 kg/ tấn gudron. Đặc trưng của của sơ đồ loại asphanten là có chi phí hơi nước cao, chiếm 50% tổng chi phí hoạt động.

SỰ PHÁT TRIỂN CỦA CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

1. Giới thiệu

Ngày nay các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn là dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn. Một thách thức khác là tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Do đó việc nghiên cứu và ứng dụng những tiến bộ công nghệ trong lọc và chế biến dầu là đòi hỏi thực tế và được đẩy mạnh. Các tiến bộ này được ứng dụng trong công nghệ, xúc tác và thiết bị chế biến. Các quá trình được chú ý cải tiến nhiều nhất là làm sạch bằng hydro, loại hợp chất lưu huỳnh và hydrocracking và tận dụng phần nguyên liệu nặng.

Dầu khí ngày nay đã trở thành nguồn tài nguyên thiên nhiên vô cùng quý giá, mang tính chiến lược quan trọng, có thể làm thay đổi và khởi sắc nền kinh tế của một quốc gia. Bộ trưởng năng lượng Anh đã từng nói ”Dự trữ dầu mỏ của một nước thật quý như dự trữ vàng và ngoại tệ vậy”. Đã hơn một thế kỷ qua đi và chắc chắn trong nhiều năm tới, dầu mỏ và khí thiên nhiên vẫn được coi là nguồn nhiên liệu, nguyên liệu chủ yếu cho công nghiệp chế biến của nhiều quốc gia trên thế giới. Dầu khí không chỉ có ý nghĩa to lớn về mặt kinh tế mà còn có ý nghĩa chính trị xã hội, tạo ra một lượng vật chất to lớn góp phần ổn định và phát triển kinh tế, xã hội, tạo khả năng cất cánh cho nhiều quốc gia.

Sự tăng trưởng kinh tế thế giới dẫn tới nhu cầu nhiên liệu distilat tăng. Nhiên liệu diesel là nhiên liệu vận tải quan trọng nhất trong một số nước kinh tế phát triển và vùng kinh tế phát triển mạnh để vận chuyển hành khách và hàng hóa. Tiêu thụ nhiên liệu distilat trung bình trong một số nước phát triển dự đoán tăng vài %/năm trong những năm 2000.

Trong giai đoạn tới các nhà chế biến dầu phải đối mặt với thách thức lớn phải sản xuất nhiên liệu sạch hơn đối với môi trường, tiêu chuẩn chất lượng ngày càng cao hơn. Mặt khác các nhà chế biến dầu còn phải đối mặt với xu thế dầu thô ngày càng nặng hơn và chua hơn do nguyên liệu dầu thô nhẹ và ngọt trên thế giới ngày càng cạn dần. Hơn nữa biên giới quốc gia trong thị trường dầu ngày càng xóa nhòa, nên tiêu chuẩn hóa theo chuẩn quốc tế là đòi

hỏi thực tế, tạo điều kiện cho cạnh tranh. Giá dầu thô và sản phẩm dầu tăng trên dưới 30 USD/thùng từ tháng 5/2000 và vẫn đang tiếp tục tăng. Ở bang California, Mỹ cần sử dụng MTBE cho xăng kể từ năm 2002 và áp dụng qui chế mới về xăng reformat. Trong thời gian tới Mỹ sẽ áp dụng tiêu chuẩn xăng và diesel mới có hàm lượng lưu huỳnh cực thấp (150ppm đối với xăng và 350 ppm đối với diesel) và giảm hàm lượng aromat trong xăng. Các nhà chế biến dầu Châu Âu đòi hỏi phải sản xuất nhiên liệu diesel có hàm lượng lưu huỳnh giảm (50 ppm đáp ứng tiêu chuẩn sản phẩm vào năm 2050). Để đáp ứng yêu cầu này cần có công nghệ HDS hiệu quả nhất. Hiện nay, việc sản xuất xăng cháy sạch được tuân thủ tốt hơn nhiên liệu diesel. Trong đó có những qui định về hàm lượng tối đa và tối thiểu đối với một số thành phần chứa trong xăng.

Tăng công suất sản phẩm distilat khiến các nhà chế biến dầu phải đối mặt với sự dư phân đoạn nhiên liệu cần trong lọc dầu và thị trường dầu thô nặng giảm. Còn nhiên liệu lưu huỳnh sẽ được sử dụng trong vận tải biển và sản xuất năng lượng. Trong bối cảnh đó một số nhà chế biến dầu lựa chọn phương án bổ sung thêm cụm hydrocracking để chuyển hóa và loại lưu huỳnh trong phân cận chưa chuyển hóa. Trong khi đó các nhà chế biến dầu khác lại chọn sử dụng cặn dầu vào sản xuất năng lượng kết hợp sản xuất điện với hydro thông qua xây dựng nhà máy turbin khí.

Xu hướng thị trường hiện nay làm cho cách biệt về giá giữa nhiên liệu vận tải tốt và dầu nhiên liệu lưu huỳnh cao ngày càng lớn. Với giá dầu thô tăng khoảng 10\$/thùng như hiện nay các nhà lọc dầu cần tăng cường chuyển hóa nhựa chưng cất chân không để đáp ứng nhu cầu thị trường.

2. Tiến bộ về xúc tác

Trước đây các nhà chế biến dầu dựa vào công nghệ chiết tách lưu huỳnh và làm ngọt như Merox để đáp ứng các tính chất xăng và diesel. Tuy nhiên, ngày nay nhiều nhà chế biến dầu quay sang ứng dụng làm sạch bằng hydro cho sản xuất nhiên liệu giao thông vận tải lưu huỳnh thấp. Với việc tiếp tục cải tiến công nghệ và xúc tác khiến cho Merox trở thành một trong những quá trình thành công nhất của UOP. Phản ứng đặc trưng cho các quá trình Merox là oxi hóa mercaptan (RSH) thành disulfur (RSSR) trong môi trường alkanamin. Trong thực tế người ta tiến hành loại mercaptan trong các nguyên

liệu nhẹ như khí, C₃, C₄, LPG và naphta, sau đó oxi hóa bằng xúc tác Merox. Các phân đoạn hydrocarbon nặng như Naphta, kerosen, nhiên liệu phản lực và diesel chứa các dạng mercaptan không thể chiết ra khỏi hydrocarbon. Trong quá trình làm ngọt Merox với lớp xúc tác cố định mercaptan oxi hóa thành disulfur khi có không khí, xúc tác Merox và trong môi trường kiềm, nhưng hàm lượng lưu huỳnh trong quá trình này không thay đổi. Hơn nữa xúc tác Merox trong trường hợp này được sử dụng ở dạng bột rất bất tiện. Do đó, xúc tác Merox thế hệ thứ hai (Merox WSTM) ra đời, có hoạt độ cao hơn và dễ sử dụng, giao nhận hơn.

Xúc tác Merox No8TM tầng cố định sử dụng trong quá trình làm ngọt là xúc tác Merox FB mang trên than hoạt tính. Với việc sử dụng xúc tác No8 các nhà chế biến dầu không cần tiến hành giai đoạn tẩm xúc tác trong dòng (in situ) và nhờ đó xúc tác tham gia vào phản ứng nhanh hơn. Để nhà máy chế biến dầu có thể làm việc liên tục UOP đã phát triển kích hoạt xúc tác Merox FB và tạo thành xúc tác Merox PlusTM. Chất kích hoạt trong Merox PlusTM giúp cho các tâm xúc tác không bị che phủ trong quá trình phản ứng. Vì vậy sử dụng Merox Plus thời gian làm việc của xúc tác sẽ kéo dài, phù hợp cho quá trình FCC.

Ứng dụng xúc tác dạng mới trên cơ sở zeolit, có ý nghĩa quyết định đối với quá trình cracking xúc tác. Zeolit tổng hợp được ứng dụng rộng rãi làm chất hấp phụ và xúc tác là do trong thành phần của nó có các kim loại có khả năng trao đổi ion trong môi trường nước, tạo ra các thành phần khác nhau. Zeolit “Y” với tỷ lệ mol SiO₂:Al₂O₃ từ 3,1 đến 6 được sử dụng làm xúc tác cracking. Ở một số nước zeolit X (có tỷ lệ mol SiO₂:Al₂O₃ bằng 2,5) tham gia trong thành phần của xúc tác cracking công nghiệp. Xúc tác zeolit có hoạt độ, độ lựa chọn cao và có khả năng chịu được chất đầu độc tốt, bền với hơi nước. Sử dụng zeolit tạo cốc giảm là do hiệu suất sản phẩm khí thấp. Trong công nghiệp zeolit không sử dụng ở dạng thuần túy mà ở dạng phụ gia (từ 3 đến 15% k.l.) thêm vào alumosilicat. Việc ứng dụng xúc tác zeolit vào thực tế chế biến dầu làm tăng chỉ số kinh tế - kỹ thuật của quá trình.

Nhược điểm của xúc tác zeolit là chúng có giá thành cao và chỉ có chỉ số tốt cho nguyên liệu cất trực tiếp, không chứa aromat. Cracking gasoil khi có xúc tác zeolit không có ưu thế.

Xúc tác cracking được điều chế ở dạng hạt vi cầu để ứng dụng trong lớp tầng sôi và viên cầu cho cracking trong lớp tĩnh. Bội xúc tác tuần hoàn trong sơ đồ fluid giảm từ $7 \div 20$ xuống $6 \div 11$, còn trong sơ đồ với xúc tác viên cầu chỉ số này tăng từ $1,5 \div 2,2$ lên đến $3 \div 6$. Bên cạnh sử dụng nguyên liệu nhẹ (distilat), hiện nay người ta chế biến lượng lớn nguyên liệu distilat nặng, trong đó có cả sản phẩm của các quá trình thứ cấp.

Xúc tác là một trong những thay đổi then chốt trong việc xác định đặc tính của sản phẩm polypropylen (PP) và đặc điểm của các quá trình hạ nguồn. Sự tăng trưởng sản xuất polypropylen ở Châu Á - Thái Bình Dương trong 50 năm qua là rất đáng ghi nhận. Sự tăng trưởng này dẫn đến tiêu thụ xúc tác cho sản xuất polyolefin tăng và yêu cầu đổi mới công nghệ. Tuy nhiên việc sản xuất PP dường như đã được tối ưu hóa về qui trình, hiệu quả và công suất. Xúc tác có khả năng tăng tính kinh tế, điều khiển vi cấu trúc polymer, do đó điều khiển phân tử lượng của PP. Nó cũng điều khiển đại cấu trúc, hình thể và phân bố pha của copolymer và/ hoặc bipolymer. Xúc tác quyết định loại sản phẩm gì sẽ được sản xuất.

- Xúc tác Etyl Benzoat (EB) sử dụng trong công nghệ sản xuất PP có phân tử lượng lớn. Xúc tác Etyl Benzoat là xúc tác thể hệ ba có sử dụng EB làm chất cho liên kết. Xúc tác Avant ZN etyl benzoat có một số ưu điểm so với xúc tác EB công nghiệp.
- Xúc tác Phtalat là xúc tác thể hệ bốn, có tuổi thọ dài hơn. Xúc tác Avant ZN Phtalat là xúc tác đa tính chất, có thể sản xuất các sản phẩm khác nhau. Các sản phẩm này được ứng dụng trong sản xuất film, sợi và các ứng dụng khác.
- Xúc tác dieter là xúc tác thể hệ thứ 5, nó sản xuất polymer có kích thước nano. Xúc tác này có khả năng sản xuất các vật liệu dạng lớp mỏng.

3. Tiến bộ về công nghệ

Công nghiệp chế biến dầu thay đổi quan trọng trong xử lý cặn dầu thô trong lịch sử 136 năm của mình. Trong những năm 1960 và 1970 các nhà chế biến dầu lựa chọn phương pháp loại bỏ cacbon để tận dụng cặn dầu vì đây là công nghệ có chi phí thấp nhất. Tiếp theo các quá trình cốc hóa và Visbreaker

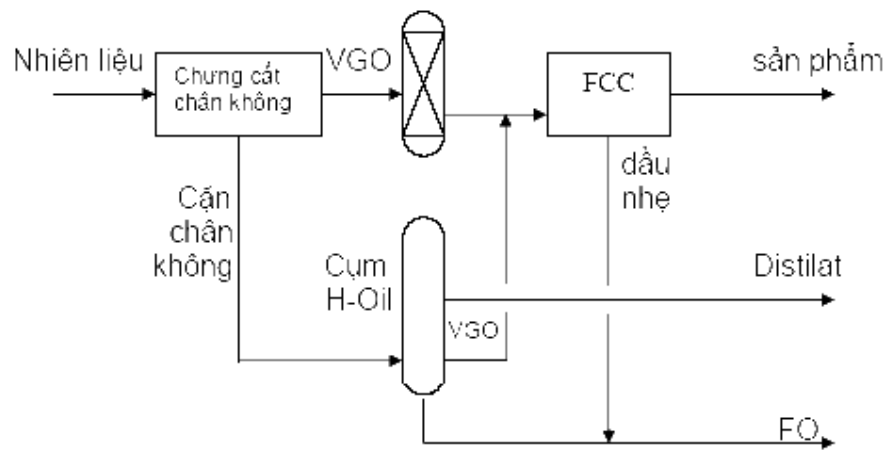
được lựa chọn để cracking nhựa trong một số nhà máy. Để đáp ứng luật môi trường mới các công nghệ xử lý bằng hydro được ứng dụng để làm sạch các sản phẩm cracking sinh ra trong quá trình cốc hóa và Visbreaker. Trong quá trình cốc hóa mới tất cả các sản phẩm được làm sạch bằng hydro, nhờ đó làm thay đổi hình ảnh kinh tế của công nghệ cracking nhiệt cặn dầu. Làm sạch bằng hydro được lựa chọn do ba yếu tố sau:

- Hydro giá thành thấp được sản xuất từ cụm reforming xúc tác;
- Giá dầu thô tăng từ những năm 1970;
- Luật môi trường mới ra đời.

Từ những năm 1980 ở Hoa Kỳ, Châu Âu và các nước Châu Á - Thái Bình Dương đã lựa chọn công nghệ xử lý bằng hydro cặn dầu trong 62% số dự án.

Để chuyển hóa cặn và loại lưu huỳnh trong các nhà máy chế biến dầu công nghệ làm sạch bằng hydro được thực hiện theo hai phương án sau:

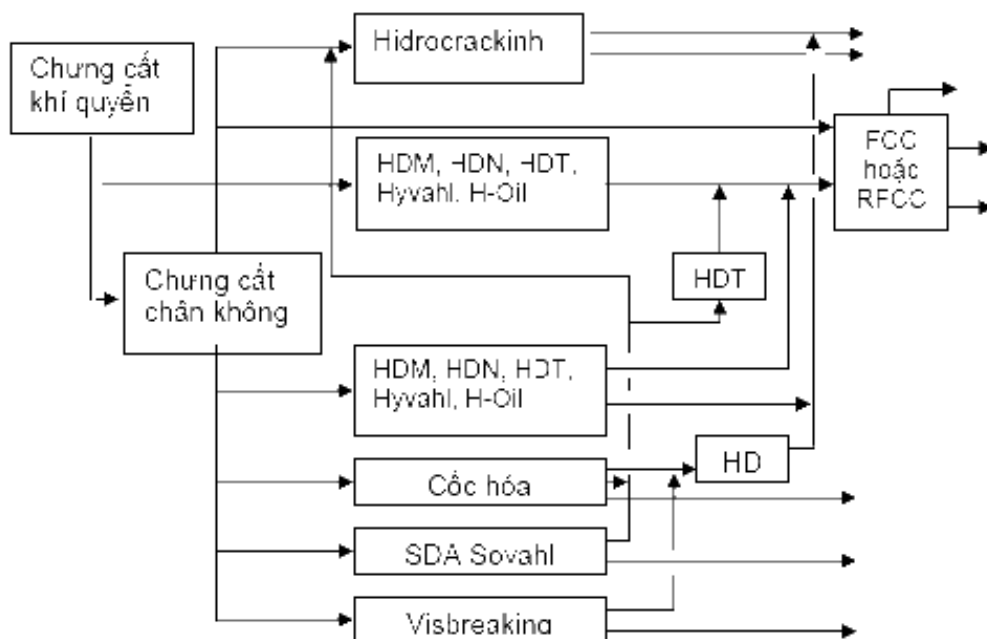
- Loại lưu huỳnh cặn chung cất khí quyển (ARDS), tiếp theo là cracking xúc tác cặn (RFCC) nhằm tăng tối đa hiệu suất sản xuất xăng.
- Ứng dụng quá trình chuyển hóa sử dụng hydro H-oil (hydrocracking cặn chân không) để chế biến cặn chân không kết hợp với FCC hoặc hydrocracking.



Sơ đồ kết hợp H-Oil và FCC

IFP cũng là công nghệ tuyệt vời. Quá trình Hyvahl tầng cố định phù hợp cho việc nâng cấp cặn chưng cất khí quyển và cặn chân không chứa hàm

lượng kim loại thấp để sản xuất FO lưu huỳnh thấp hoặc nguyên liệu cho RFCC.



Sơ đồ IFP

Sơ đồ kết hợp delayed cocker với làm sạch bằng hydro cũng là phương án công nghệ được lựa chọn. Trong trường hợp này tất cả các sản phẩm lỏng cần được xử lý bằng hydro trước khi sản phẩm cuối được sản xuất ra hoặc đi đến các quá trình ở hạ nguồn. Sản phẩm quá trình cốc hóa chứa hàm lượng lưu huỳnh và nitơ cao và các olefin, diolefin và hydrocarbon aromat cần được bão hòa để thỏa mãn về độ bền và chất lượng sản phẩm.

Công nghệ được lựa chọn để đáp ứng các đặc tính của diesel là:

- Hydrocracking để sản xuất diesel và giảm lưu huỳnh. Nhà máy chế biến dầu với cụm hydrocracking là lựa chọn tốt nhất để sản xuất diesel có hàm lượng lưu huỳnh 0,005%k.l. mà không cần tăng đầu tư đáng kể. Tuy nhiên ở Hoa Kỳ cụm hydrocracking thường hoạt động với mục đích thu được xăng nhiều nhất. Việc chuyển sang sản xuất diesel sẽ làm giảm lợi nhuận. Sản xuất diesel với nguyên liệu dầu nhẹ (LCO- light cycle oil) từ FCC cần phải thêm giai đoạn giảm hydrocarbon aromat để đáp ứng yêu cầu hàm lượng của nó là 10%.
- Xử lý bằng hydro để giảm lưu huỳnh. Hiện nay một số nhà máy chế biến dầu ở Hoa Kỳ có cụm xử lý hydro diesel lưu huỳnh thấp. Quá

trình này sẽ sản xuất trực tiếp diesel hoặc phân đoạn để sản xuất nhiên liệu diesel 0,005%k.l. lưu huỳnh. Chi phí đầu tư cho giảm lưu huỳnh bằng xử lý hydro là 2 cent/gallon.

- Bảo hòa aromat để giảm hàm lượng aromat.

Để sản xuất được lượng tối đa diesel và xăng chất lượng cao người ta đã xem xét các phương án công nghệ khác nhau, trong đó bao gồm cả hydrocracking và FCC/alkyl hóa như:

- Trường hợp 1: Delayed coking thông thường
- Trường hợp 2: Delayed coking, công nghệ Conoco
- Trường hợp 3: FCC cặn
- Trường hợp 4: Hydrocracking nhựa kết hợp với coking
- Trường hợp 5: Hydrocracking nhựa kết hợp với loại asphalten bằng dung môi
- Trường hợp 5: Hydrocracking nhựa kết hợp với loại asphalten bằng dung môi và coking

Delayed coking trên cơ sở công nghệ Conoco có thời gian thu hồi vốn ngắn. Để sản xuất xăng cực đại, trong nhà máy chế biến dầu chọn phương án FCC kết hợp với alkyl hóa mà không có hydrocracking.

Loại sáp ra khỏi rafinat chung cất chứa sáp là một giai đoạn quan trọng, trong đó toàn bộ parafin mạch thẳng, parafin mạch nhánh nhẹ và một số hydrocarbon mạch vòng với nhánh alyfatic mạch thẳng được tách ra khỏi nguyên liệu. Phương pháp loại sáp thông thường, trong đó sáp, dầu sánh trộn với dung môi lạnh để lắng sáp. Sáp được tách ra và loại ra khỏi dung môi nhờ quá trình lọc. Phương pháp loại sáp bằng dung môi (SDW) này là công đoạn đắt nhất trong cất dầu nhờn. Dung môi thường được sử dụng trong quá trình SDW là hỗn hợp etyl-keton (MEK)/toluen có khả năng hòa tan dầu và loại sáp tốt.

Loại sáp bằng phương pháp hóa học là quá trình chuyên hóa hóa học, trong đó diễn qua quá trình cracking lựa chọn và (hoặc) đồng phân hóa phân tử sáp với các xúc tác là vật liệu dạng rây phân tử, như zeolit, để hạ nhiệt độ sôi của sản phẩm (sản phẩm cracking) và để tạo cấu trúc nhánh từ parafin (đồng phân hóa). Hiệu suất tạo dầu nhờn và chất lượng được điều chỉnh bằng

cấu trúc xốp của xúc tác và tỷ lệ giữa hoạt tính cracking và đồng phân hóa của xúc tác.

Loại sáp bằng xúc tác là phương pháp thay thế cho loại sáp bằng dung môi do nó có chi phí đầu tư và chi phí sản xuất thấp hơn nhiều so với SDW. Hiện nay trên thế giới phương pháp xúc tác được sử dụng trong 6% các cụm sản xuất dầu nhờn và tỷ lệ này tăng gấp đôi trong năm 2000.

Quá trình MLDW là công nghệ loại sáp bằng xúc tác do Mobil ứng dụng vào những 1970, dựa trên xúc tác zeolit ZSM-5. trong quá trình này ZSM-5 cracking lựa chọn n-parafin ở mạch nhánh, sinh ra naphta và LPG. So với SDW quá trình MLDW loại được nhiều parafin hơn để đạt được cùng nhiệt độ vẫn đục. Khi được thương mại hóa vào năm 1981 quá trình MLDW thay thế thành công và có hiệu quả SDW. Quá trình MLDW dễ hoạt động, chi phí làm việc thấp, đầu tư và yêu cầu năng lượng thấp nên nó tiết kiệm hơn so với SDW là 3-6\$/thùng nguyên liệu. Ngày nay, quá trình MLDW được biến đổi để phù hợp với sự đa dạng của nguyên liệu và đặc thù của chế biến dầu. Nguyên liệu có thể thay đổi từ gasoil chân không và rafinat chế biến bằng dung môi đến sản phẩm hydrocracking dầu nhờn và cặn hydrocracking nhiên liệu.

Trong 14 năm hoạt động của quá trình MLDW, nhiều xúc tác và thiết kế được cải tiến. Cấu trúc xúc tác tiên tiến đã kéo dài chu kỳ làm việc và tăng chất lượng sản phẩm. Mỗi xúc tác được cải tiến khiến cho độ mềm dẻo của quá trình MLDW tăng lên và nó có thể chế biến các nguyên liệu ngày càng khó hơn.

Sản phẩm hydrocracking thuộc nhóm nguyên liệu cần được loại sáp bằng xúc tác. Nguyên liệu này có hàm lượng hợp chất sulfur, nito và cốc thấp so với nguồn nguyên liệu lấy từ chế biến bằng dung môi. Để tận dụng lợi thế của nguồn nguyên liệu “sạch” này hãng Mobil đã phát triển quá trình MLDW và sử dụng zeolit có độ lựa chọn cấu trúc cao hơn so với xúc tác ZSM-5. Kim loại quý được tẩm lên xúc tác MLDW để tạo khả năng đồng phân hóa sáp và cắt mạch lựa chọn, dẫn đến tăng độ lựa chọn của quá trình.

MSDW có ưu thế so với loại sáp bằng dung môi vì xúc tác MSDW chuyển hóa sáp thành dầu nhờn thông qua hydroisomer hóa. So với MLDW, quá trình

MLDW sản xuất ra nhiều distilat trung bình (165 ÷ 321oC) hơn với cùng mức chi phí naphtha, C5 và C4.

Quá trình MWI, bao gồm hydrocracking ôn hòa và đồng phân hóa, được phát triển để chuyển hóa nguyên liệu giàu sáp. Quá trình MWI cho hiệu suất dầu nhờn và sản phẩm nhớt cao hơn ở cùng độ chuyển hóa sáp cho trước. MWI có thể ứng dụng cho các nguyên liệu khác nhau để sản xuất dầu nhờn chất lượng cao.

Công nghệ sản xuất dầu nhờn không ngừng được hoàn thiện, trong đó bao gồm cả thiết kế các sơ đồ phức hợp. Hệ thống phức hợp gồm vài sơ đồ công nghệ và sản xuất một số sản phẩm khác nhau. Việc thay thế các sơ đồ độc lập bằng khu phức hợp làm giảm đầu tư và chi phí sản xuất, giảm diện tích xây dựng và công nhân, tăng công suất lao động. Tăng hiệu suất sản xuất dầu nhờn đạt được bằng cách hoàn thiện và tăng cường các quá trình riêng rẽ.

4. Tiến bộ về thiết bị

Việc đưa quá trình chiết dầu cận trên tới hạn (Residium Oil supercritical Extraction – ROSE) vào ứng dụng trong những năm 1970 đã tạo khả năng xây dựng sơ đồ loại asphanten công suất lớn, hiệu quả cao và tiết kiệm năng lượng. Với sự tiến bộ của công nghệ quá trình loại asphaten bằng dung môi đã trở thành phương pháp chế biến dầu sâu có hiệu quả. Ngày nay công nghệ trên tới hạn được ứng dụng để sản xuất nguyên liệu cho quá trình FCC (Fluid catalytic cracker), dầu nhờn nhẹ, nguyên liệu dầu loại asphanten cho cụm công nghệ xử lý bằng hydro và hydrocracking, đặc biệt là nhựa và nhiên liệu nặng.

Sự tiến bộ trong thiết kế tháp tách trên tới hạn đã dẫn tới sự phát triển mới trong công nghệ loại asphanten kết hợp với quá trình ROSE do Kellogg đề xuất. Công nghệ phân riêng mới cho phép tăng đáng kể công suất của cụm ROSE và hạ chi phí đầu tư và chi phí hoạt động cho nhà máy ROSE tương lai. Có hai sơ đồ công nghệ ROSE được xây dựng vào những năm 1970, một là quá trình loại asphanten bằng dung môi propan để sản xuất dầu nhờn sáng và các thành phần pha trộn asphanten; cụm ROSE thứ hai dùng cho sản xuất nguyên liệu cho FCC và thành phần pha trộn asphanten. Ngày nay các cụm công nghệ ROSE được cải tiến theo ba hướng:

- Hoàn thiện thiết bị phân riêng
- Tối ưu hóa thiết bị trao đổi ROSE
- Tăng khả năng phân tích các tính chất hóa lý của sản phẩm dầu

Theo hướng thứ nhất, trong tháp tách asphalten nguyên liệu cần chưng cất chân không tiếp xúc với dung môi parafin nhẹ và sau đó tiến hành hoàn nguyên dung môi ở điều kiện trên tới hạn trong tháp tách DAO. Ở điều kiện trên tới hạn, phần dầu hòa tan trong dung môi tách ra khỏi dầu mà không cần ứng dụng các phương pháp năng lượng mạnh như hóa hơi bằng flash. Do chi phí năng lượng thấp cho hoàn nguyên dung môi trong quá trình ROSE nên với tỷ lệ dung môi: nguyên liệu cao cho phép có được hiệu quả phân tách cao và chất lượng sản phẩm cao nhất.

Các thiết bị phân tán được ứng dụng trong từng tháp tách đã tạo ra hiệu quả cao trong hoạt động của tháp. Nguyên liệu nhựa được pha loãng trong dung môi tuần hoàn trước khi đi vào tháp tách qua bộ phân phân bố ở đáy tháp.

5. Ảnh hưởng của sự tiến bộ về công nghệ đến chất lượng của sản phẩm lọc dầu

Luật sử dụng Naphta lưu huỳnh thấp ra đời đòi hỏi các nhà lọc dầu tìm cách giảm lưu huỳnh trong sản phẩm với chi phí thấp. Mặc dù toàn bộ hydrocarbon trong dãy sôi của Naphtan có thể được xử lý bằng hydro, nhưng trong quá trình đó chỉ số octan giảm và chi phí hydro tăng. Do đó xu hướng cải tiến là chia nhỏ naphtan thành phân đoạn nhẹ và phân đoạn nặng. Khi đó phân đoạn Naphta nhẹ được phân tách trong sơ đồ chiết lỏng - lỏng Merox ở điều kiện ôn hòa. Còn phân đoạn nặng, chứa nhiều hợp chất lưu huỳnh được đưa đi loại lưu huỳnh thí dụ trong quá trình ISALTM. Trong sơ đồ ISALTM phân đoạn naphta nặng được no hóa olefin tiếp để tăng trị số octan. Bằng cách này có thể loại trên 95% lưu huỳnh trong phân đoạn naphta nhẹ trong sơ đồ chiết lỏng - lỏng Merox mà không làm giảm trị số octan. Như vậy, bằng cách cắt Naphta thành các phân đoạn hợp lý có thể loại lưu huỳnh tối đa trong phân đoạn FCC nhẹ. Do Tiophen có nhiệt độ sôi là 65oC, nên cần cắt phân đoạn naphta sao cho tiophen được giữ lại trong phân đoạn naphtan FCC nặng.

Ngày nay yêu cầu hàm lượng lưu huỳnh trong các sản phẩm dầu ngày càng thấp hơn. Bên cạnh đó cùng với những thành tựu đạt được trong những năm qua trong lĩnh vực công nghệ, thiết kế lò phản ứng, xúc tác, điều chỉnh thành phần hydrocarbon và thiết bị điều khiển tạo điều kiện sản xuất nhiên liệu diesel lưu huỳnh cực thấp (ultra low sulphur diesel- ULSD). Có ba vấn đề then chốt trong sản xuất ULSD là:

- Đặc điểm nguyên liệu và quá trình
- Sự tiến bộ của xúc tác làm tăng tính kinh tế của quá trình sản xuất ULSD
- Công nghệ thiết kế lò phản ứng để tăng hiệu suất của sơ đồ làm sạch bằng hydro

Các xúc tác loại lưu huỳnh truyền thống là CoMo. Nhưng với việc ứng dụng xúc tác này hàm lượng lưu huỳnh trong diesel không thấp. Với yêu cầu sản xuất ULSD với hàm lượng lưu huỳnh 50ppm, cần chọn các xúc tác có hiệu quả hơn. Một khám phá có tính chìa khóa là đề xuất ra xúc tác mới CENTINEL của Criterion Catalysts & Technologies (Criterion). Xúc tác CENTINEL có hoạt độ và độ bền cao. Ngày nay, nhiều quá trình làm sạch bằng hydro distilat sử dụng xúc tác CENTINEL để sản xuất diesel với hàm lượng lưu huỳnh 5-50 ppm, có thời gian làm việc 2-3 năm.

Tiếp tục phát triển Criterion đã cho ra đời xúc tác thế hệ mới cho công nghệ reforming với tên gọi công nghệ CENTINEL GOLD vào tháng 3 năm 2004, tạo điều kiện cho các nhà máy chế biến dầu mềm dẻo hơn và có thể cải tạo điều kiện quá trình. Hai trong các xúc tác reforming nguyên thủy là CENTINEL GOLD DC-2318 và DN-3330, là xúc tác CoMo và NiMo mới nhất của Criterion cho quá trình xử lý hydro distilat. Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 có hoạt độ bằng 150% so với xúc tác hiện đang sử dụng trên thế giới. Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 giúp giảm chi phí đầu tư nhờ giảm kích thước lò phản ứng và các chi phí khác (như làm sạch hydro). Xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 cũng có hoạt tính HDN rất cao. Với hoạt độ HDN cao xúc tác CENTINEL GOLD DC-2318 có thể sử dụng với áp suất riêng phần hydro cao hơn so với áp suất tối ưu khi sử dụng xúc tác CoMo thế hệ trước trong sản xuất ULSD. Ưu thế này cho phép sử dụng xúc tác 100%

CoMo đạt được hoạt độ HDS cực đại với mức tiêu thụ hydro thấp nhất so với khi sử dụng xúc tác NiCo.

Ngày nay với sự phát triển của CENTINEL GOLD Criterion đưa ra công nghệ xúc tác mới với tên gọi ASCENT, sử dụng để điều chế xúc tác mới cho công nghệ xử lý hydro cho distilat áp suất thấp đến trung bình. Công nghệ tăng độ phân tán của pha hoạt động nhờ sử dụng công nghệ mang mới. Xúc tác đầu tiên trong hệ này là ASCENT DC-2531. Đây là xúc tác rất tốt cho quá trình xử lý hydro distilat ở áp suất thấp.

Chất lượng của sản phẩm dầu ngày nay

Chất lượng của nhiên liệu vận tải, đặc biệt là xăng và diesel thay đổi mạnh trên toàn thế giới trong thập niên qua. Ở Châu Á và Nhật Bản hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cần phải xuống đến dưới 10 ppm(k.l.). Ở Hoa Kỳ vào năm 2006, hàm lượng lưu huỳnh trong xăng cần thấp hơn 30ppm [1]. Hiện nay dầu Diesel phải có hàm lượng lưu huỳnh cực đại là 0,05% k.l, trị số xetan tối thiểu là 40 và trong một số nhóm công nghiệp đòi hỏi trị số xetan là 50 và hàm lượng hydrocarbon aromat là 20% [2]. Để giảm hàm lượng hydrocarbon aromat từ 34% xuống đến 10% (t.t.) cần chi phí 10-15 cent/gallon [2]. Chi phí cho việc gia tăng trị số xetan từ 40 lên đến 50 là 2- 2,5 cent/gallon. Điều này có thể thực hiện được nhờ thêm phụ gia hoặc tăng cường quá trình hydrocracking dầu.

BỘ LAO ĐỘNG - THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TỔNG CỤC DẠY NGHỀ
Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)

Logo

Giáo trình

Mô đun: SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ VÀ HOẠT ĐỘNG
CỦA NHÀ MÁY LỌC ĐIỆN HÌNH
Mã số: HD M

Nghề: VẬN HÀNH THIẾT BỊ HÓA DẦU

Trình độ: lành nghề



Hà Nội - 2004

Tuyên bố bản quyền:

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình. Cho nên các nguồn thông tin có thể được phép dùng nguyên bản hoặc trích dùng cho các mục đích về đào tạo và tham khảo.

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan nghênh các thông tin giúp cho chúng tôi sửa chữa, hiệu đính và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp
Tiểu ban Phát triển Chương trình Học liệu

.....

Mã tài liệu

Mã quốc tế ISBN:.....

LỜI TỰA

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Sách hướng dẫn giáo viên là tài liệu hướng dẫn giảng dạy cho từng mô
đơn/môn học trong hệ thống mô đun và môn học đào tạo cho
ngành ở cấp độ

Các thông tin trong tài liệu có giá trị hướng dẫn giáo viên thiết kế và tổ chức các
bài dạy cho mô đun/môn học một cách hợp lý. Giáo viên vẫn có thể thay đổi hoặc
điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và bối cảnh thực tế trong quá trình đào tạo.

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành Sách hướng
dẫn giáo viên chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà Nội, ngày tháng.... năm....
Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
LỜI TỰA	3
MỤC LỤC	4
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN.....	7
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun.....	7
Mục tiêu của mô đun	7
Mục tiêu thực hiện của mô đun	7
Nội dung chính của mô đun.....	8
CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN.....	9
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	11
BÀI 1. MỘT SỐ SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ ĐIỂN HÌNH NHÀ MÁY LỌC DẦU	12
1.1. KHÁI QUÁT CHUNG HOẠT ĐỘNG CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU	12
1.1.2. Quá trình chế biến.	14
1.1.3. Pha trộn, tàng trữ và xuất sản phẩm	17
1.2. CÁC SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ ĐIỂN HÌNH CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU.....	20
1.2.1. Sơ đồ chế biến dầu nhẹ	21
1.2.2. Sơ đồ chế biến dầu nặng	21
1.2.3. Sơ đồ chế biến dầu trung bình	22
1.3. CÁC THÀNH PHẦN CỦA NHÀ MÁY.....	23
1.3.1. Công trình năng lượng, phụ trợ.....	28
1.3.2. Công trình ngoại vi.....	28
1.3.3. Công trình chung.	28
1.4. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	29
BÀI 2. HỆ THỐNG NHẬP DẦU THÔ VÀ BỂ CHỨA DẦU THÔ	30
2.1. NHẬP DẦU THÔ.....	30
2.2.. NHẬP DẦU THÔ CÓ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CAO	32
2.2.1. Phương pháp dùng dầu thay thế.....	33
2.2.2. Phương pháp gia nhiệt đường ống	35
2.3. BỂ CHỨA DẦU THÔ	40
2.3.1. Chức năng khu bể chứa dầu thô	40
2.3.2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động.....	41
2.4. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	42

BÀI 3. SƠ ĐỒ VÀ QUÁ TRÌNH HOẠT ĐỘNG CỦA HỆ THỐNG NĂNG LƯỢNG, PHỤ TRỢ	43
3.1. HỆ THỐNG PHÁT ĐIỆN VÀ HƠI	43
3.1.1. Giới thiệu chung	43
3.1.2. Cấu hình và sơ đồ hệ thống	45
3.1.3. Nâng cao hiệu suất sử dụng năng lượng để bảo vệ môi trường	48
3.2. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NÉN	49
3.2.1. Vai trò hệ thống khí nén.....	49
3.2.2. Hệ thống khí nén trung tâm	50
3.3. HỆ THỐNG NÉN KHÍ CỤC BỘ	56
3.3.1. Đặt vấn đề	56
3.3.2. Hệ thống khí nén cho phân xưởng cracking	57
3.4. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NITƠ	60
3.4.1. Giới thiệu	60
3.4.2. Các phương pháp sản xuất khí ni tơ	61
3.4.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động	61
3.5. HỆ THỐNG NHIÊN LIỆU	66
3.5.1. Hệ thống khí nhiên liệu	66
3.5.2. Hệ thống dầu nhiên liệu.....	70
3.5.3. Các hộ tiêu thụ chính	72
3.6. HỆ THỐNG NƯỚC LÀM MÁT	72
3.6.1. Hệ thống nước làm mát bằng nước biển	73
3.6.2. Hệ thống nước làm mát kiểu tháp bay hơi	78
3.7. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	81
BÀI 4. SƠ ĐỒ VÀ HOẠT ĐỘNG HỆ THỐNG CÔNG TRÌNH NGOẠI VI	82
4.1. BỂ CHỨA SẢN PHẨM.....	82
4.1.1. Vị trí khu bể chứa	82
4.1.2. Sản phẩm và kiểu bể chứa	83
4.1.3. Chức năng khu bể chứa và phương pháp xác định dung tích chứa	84
4.2. BỂ CHỨA TRUNG GIAN.....	86
4.2.1. Bể chứa đệm	86
4.2.2. Bể chứa cầu tử pha trộn	87
4.3. HỆ THỐNG PHA TRỘN VÀ XUẤT SẢN PHẨM	87

4.3.1. Các phương pháp pha trộn sản phẩm.....	88
4.3.2. Xuất sản phẩm.....	93
4.4. HỆ THỐNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI.....	94
4.4.1. Các nguồn nước thải.....	95
4.4.1.1. Nước thải bề mặt lẫn dầu.....	95
4.4.2. Hệ thống xử lý nước thải.....	95
4.5. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP.....	104
BÀI 5. ĐIỀU KHIỂN HOẠT ĐỘNG CỦA NHÀ MÁY.....	105
5.1. HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN VÀ AN TOÀN NHÀ MÁY.....	105
5.2. HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN QUÁ TRÌNH.....	106
5.2.1. Chức năng và thành phần hệ thống điều khiển.....	106
5.2.2. Quá trình điều khiển.....	108
5.3. HỆ THỐNG DỪNG KHẨN CẤP.....	109
5.4. CÁC TIỂU HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN THÀNH PHẦN.....	109
5.4.1. Hệ thống đo mức.....	109
5.4.2. Hệ thống điều khiển van vận hành bằng mô-tơ (MOV).....	110
5.4.3. Hệ thống giám sát máy mức, thiết bị.....	110
5.5. HỆ THỐNG PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ.....	110
5.5.1. Hệ thống cảnh báo.....	110
5.5.2. Hệ thống chống cháy.....	112
5.6. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP.....	113
CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG, NÂNG CAO VÀ GIẢI QUYẾT VẤN ĐỀ.....	114
TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP.....	116
I. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP NÂNG CAO.....	116
II. CÁC CÂU HỎI BÀI TẬP TRONG BÀI.....	119
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN.....	132
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	133

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Học viên của các trường cao đẳng kỹ thuật cũng như sinh viên tại các Trường đại học liên quan đến lĩnh vực chế biến dầu khí thường được đào tạo kỹ về các công nghệ điển hình và sự hoạt động của từng phân xưởng này một cách đơn lẻ. Sự hoạt động của các phân xưởng công nghệ trong mối quan chung với các phân xưởng công nghệ khác cũng như trong mối quan hệ với các phân xưởng năng lượng, phụ trợ, công trình ngoại vi, công trình chung,... chưa được đề cập nhiều trong chương trình dạy và học. Do vậy học viên sau khi ra trường khi tham gia phát triển các Dự án chế biến dầu khí hoặc làm việc trong cơ sở công nghiệp chế biến dầu khí thường bỡ ngỡ và mất nhiều thời gian tìm hiểu tiếp cận thực tế.

Mô đun này nhằm gắn kết sự hiểu biết của học viên thu nhận được từ các môn học công nghệ phân xưởng đơn lẻ đặt chúng trong mối quan hệ tổng thể của Nhà máy trong thực tế.

Mục tiêu của mô đun

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

- Mô tả được một số sơ đồ công nghệ điển hình nhà máy lọc dầu hiện đại.
- Mô tả được tổng thể quá trình hoạt động của nhà máy để hỗ trợ cho việc vận hành các phân xưởng riêng biệt sau này cũng như công tác phối hợp vận hành giữa các phân xưởng có liên quan.
- Mô tả được vai trò và hoạt động của các hệ thống năng lượng, phụ trợ, công trình ngoại vi của nhà máy.
- Mô tả được mối quan hệ giữa các phân xưởng công nghệ trong sơ đồ công nghệ với nhau và với phân xưởng, hệ thống năng lượng, phụ trợ, ngoại vi,... của nhà máy.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Học xong mô đun này, học viên có khả năng:

- Mô tả được sơ đồ khối cấu hình công nghệ điển hình của một nhà máy lọc dầu, mối quan hệ giữa các phân xưởng.
- Mô tả được sơ đồ và quá trình hoạt động của hệ thống năng lượng, phụ trợ: Hệ thống phát điện, hệ thống sản xuất và phân phối hơi, khí nén điều khiển, hệ thống khí nhiên liệu, hệ thống dầu nhiên liệu, hệ thống nước (nước làm mát,...).
- Mô tả được sơ đồ và quá trình hoạt động của hệ thống công trình ngoại vi: Hệ thống nhập dầu thô, hệ thống bể chứa dầu thô, bể chứa sản phẩm, các bể chứa trung gian, hệ thống xuất sản phẩm và hệ thống thu gom xử lý nước thải.
- Trình bày được nguyên lý hoạt động của các sơ đồ nhà máy tương tự.
- Trình bày được nguyên lý điều khiển nhà máy, các hệ thống điều khiển và đảm bảo an toàn chính trong nhà máy.

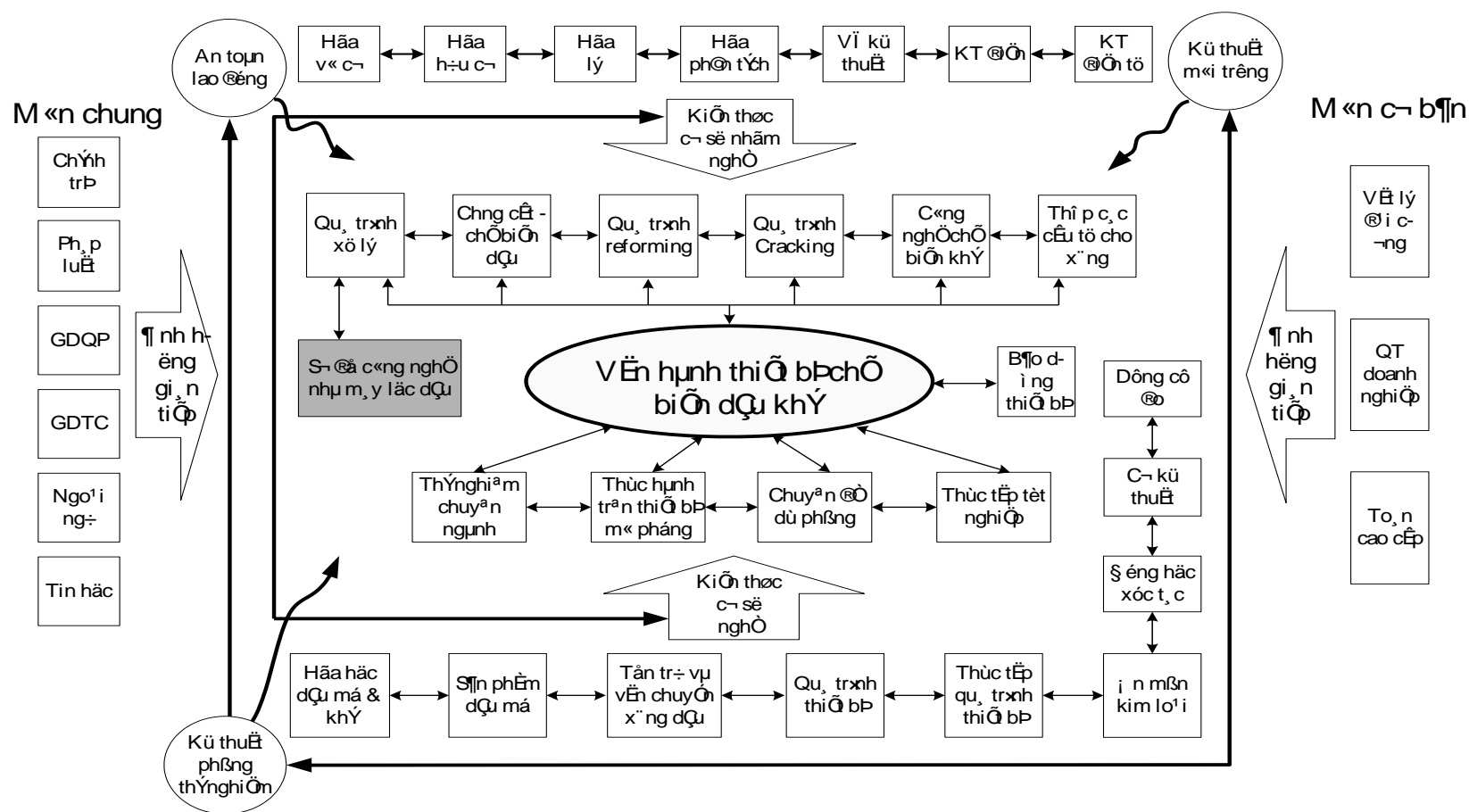
Nội dung chính của mô đun

1. Một số sơ đồ công nghệ điển hình nhà máy lọc dầu.
2. Hệ thống nhập dầu thô và bể chứa dầu thô.
3. Sơ đồ và quá trình hoạt động của hệ thống năng lượng, phụ trợ
4. Sơ đồ và hoạt động hệ thống công trình ngoại vi.
5. Điều khiển hoạt động của nhà máy

CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

1. Học trên lớp về sơ đồ công nghệ điển hình nhà máy lọc hóa dầu, hệ thống nhập dầu thô, sơ đồ và hoạt động hệ thống năng lượng phụ trợ, sơ đồ và hoạt động của hệ thống công trình ngoại vi và hệ thống đo lường, điều khiển tự động nhà máy.
2. Tự nghiên cứu các tài liệu liên quan đến các phân xưởng công nghệ, năng lượng phụ trợ.
3. Thăm quan, thực tập các cơ sở chế biến dầu khí.

Sơ đồ quan hệ theo trình tự học nghề



Ghi chú:

Sơ đồ công nghệ và hoạt động của nhà máy lọc dầu điển hình là mô đun cơ sở của ngành hóa dầu. Mọi học viên phải học và đạt kết quả chấp nhận được đối với các bài kiểm tra đánh giá và thi kết thúc như đã đặt ra trong chương trình đào tạo.

Những học viên qua kiểm tra và thi mà không đạt phải thu xếp cho học lại những phần chưa đạt ngay và phải đạt điểm chuẩn mới được phép học tiếp các mô đun/ môn học tiếp theo. Học viên, khi chuyển trường, chuyển ngành, nếu đã học ở một cơ sở đào tạo khác rồi thì phải xuất trình giấy chứng nhận; Trong một số trường hợp có thể vẫn phải qua sát hạch lại.

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức

- Mô tả được một số sơ đồ công nghệ điển hình Nhà máy lọc dầu hiện đại.
- Mô tả được tổng thể quá trình hoạt động của Nhà máy để hỗ trợ cho việc vận hành các Phân xưởng riêng biệt sau này cũng như công tác phối hợp vận hành giữa các Phân xưởng có liên quan..
- Mô tả được vai trò và hoạt động của các hệ thống năng lượng, phụ trợ, công trình ngoại vi của Nhà máy.
- Mô tả được mối quan hệ giữa các phân xưởng công nghệ trong sơ đồ công nghệ với nhau và với chức năng, nhiệm vụ, hoạt động của các hệ thống năng lượng, phụ trợ, ngoại vi,.. của Nhà máy.

Về kỹ năng:

- Đọc và hiểu được bản vẽ sơ đồ nguyên lý của nhà máy.
- Đọc và hiểu được sơ đồ nguyên lý của các phân xưởng, Hệ thống chính trong nhà máy lọc hóa dầu cơ bản.
- Mô tả được chức năng nhiệm vụ của từng phân xưởng công nghệ, năng lượng phụ trợ và công trình ngoại vi trong nhà máy.
- Mô tả được mối quan hệ giữa các phân xưởng.

Về thái độ

- Nghiêm túc tham gia các buổi học trên lớp.
- Chủ động ôn lại kiến thức các môn học/mô đun đã được học trước đây để phục vụ tốt cho việc tiếp thu mô đun này.
- Tích cực tham khảo tìm hiểu các sơ đồ nhà máy phân tích sự hoạt động của từng hệ thống.

BÀI 1. MỘT SỐ SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ ĐIỂN HÌNH NHÀ MÁY LỌC DẦU

Mã bài: HD M1

Giới thiệu

Sơ đồ công nghệ của Nhà máy lọc dầu hiện nay đi theo hai khuynh hướng:

- Sản xuất ra các loại nhiên liệu phục vụ cho phương tiện giao thông (LPG, nhiên liệu phản lực, xăng, dầu Diesel và dầu đốt lò).
- Ngoài sản xuất ra các loại nhiên liệu phục vụ phương tiện giao thông còn tập trung sản xuất ra các nguyên liệu phục vụ cho hóa dầu (propylene, BTX) hoặc xây dựng kèm theo các phân xưởng hóa dầu như: polypropylene, sợi tổng hợp (PET), LAB...

Tùy theo nguồn nguyên liệu (dầu thô), đặc điểm thị trường tiêu thụ, năng lực tài chính và trên hết là lợi nhuận đem lại, chủ đầu tư các công trình sẽ quyết định lựa chọn sơ đồ công nghệ cho Nhà máy. Sơ đồ công nghệ nhà máy ngoài khả năng sản xuất được sản phẩm có chất lượng đáp ứng được yêu cầu của thị trường cần phải có khả năng linh hoạt trong vận hành nhằm đáp ứng được những yêu cầu ngày càng cao về chất lượng và những biến đổi thất thường của nguyên liệu (dầu thô).

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài học này học viên có đủ năng lực:

- Mô tả được sơ đồ công nghệ điển hình của Nhà máy lọc dầu.
- Nêu được sản phẩm chính của các sơ đồ công nghệ này.
- Mô tả được mối quan hệ giữa các phân xưởng trong sơ đồ.
- Mô tả được các thành phần chính trong Nhà máy.

Nội dung chính

- Tổng thể hoạt động của một Nhà máy lọc dầu điển hình.
- Các sơ đồ công nghệ lọc dầu điển hình.
- Các thành phần chính trong Nhà máy.

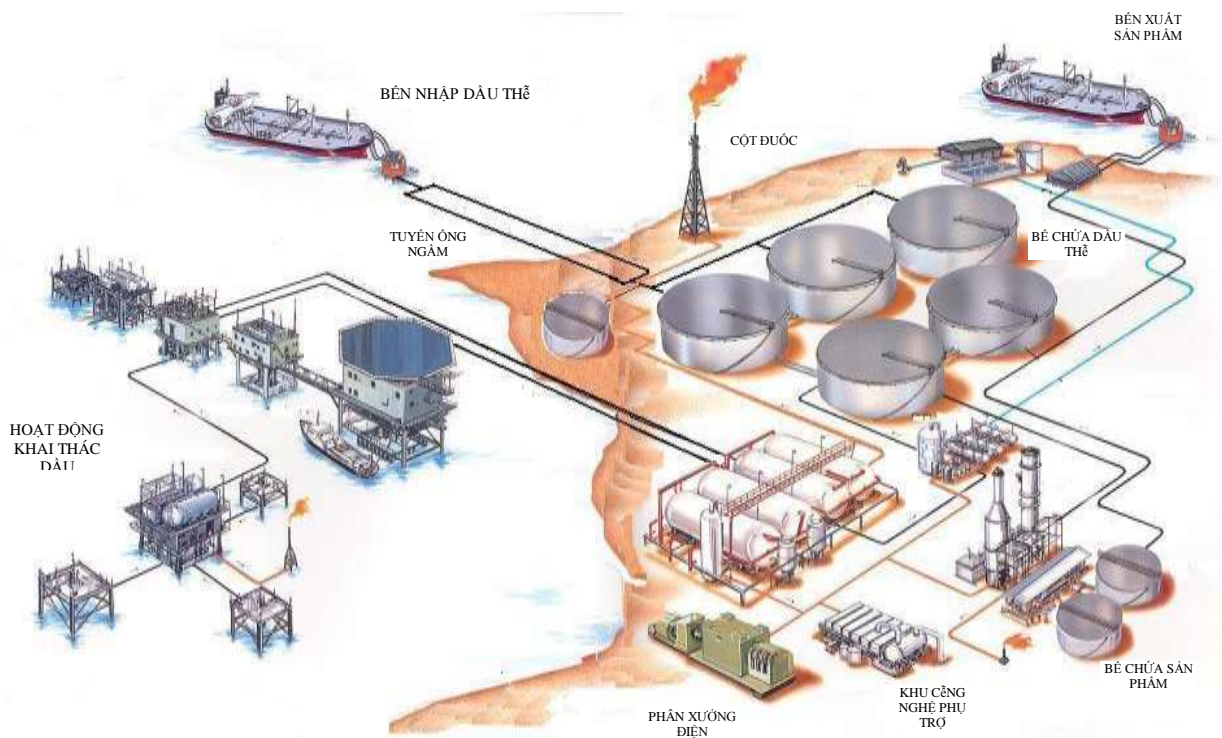
1.1. KHỞI QUÁT CHUNG HOẠT ĐỘNG CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU

Cũng như bất kỳ quá trình sản xuất nào, quá trình chế biến dầu thô cũng trải qua các công đoạn chính: nhập nguyên liệu, chế biến và xuất sản phẩm.

Tuy nhiên, nguyên liệu và sản phẩm của quá trình chế dầu khí có những đặc thù riêng (nguy cơ cháy nổ cao, tính chất lưu biến đặc biệt,..) vì vậy, mà các hoạt động này có những đặc điểm rất riêng biệt so với các quá trình sản xuất khác. Quá trình hoạt động của Nhà máy lọc dầu từ khâu nhập nguyên liệu, chế biến tới xuất sản phẩm được mô tả khởi quát trong hình H-1 A và H-1 B.

1.1.1. Nhập và tàng trữ dầu thô

Công việc đầu tiên của nhà máy lọc dầu là nhập dầu thô, tàng trữ trước khi chế biến. Phần lớn các nhà máy lọc dầu được xây dựng gần biển, do vậy, phương tiện vận chuyển dầu thô chủ yếu là sử dụng tàu dầu. Tùy theo điều kiện tự nhiên của cảng biển và điều kiện đầu tư mà tàu dầu sử dụng vận chuyển dầu thô cho nhà máy có tải trọng khác nhau. Việc sử dụng tàu dầu có tải trọng càng lớn càng cho phép giảm được chi phí vận chuyển, tuy nhiên, sẽ làm tăng chi phí đầu tư ban đầu cho hệ thống bể chứa và chi phí nạo vét luồng lạch. Căn cứ vào kết quả so sánh hiệu quả kinh tế mang lại, chủ đầu tư sẽ phải chọn phương án tối ưu cho việc lựa chọn tải trọng tàu vận chuyển dầu thô.



Hình H-1 A Khởi quát hoạt động của Nhà máy lọc dầu

Trong thực tế, các tàu dầu được sử dụng vận chuyển dầu thô cho nhà máy lọc dầu phổ biến trong khoảng từ 60.000 tấn đến 250.000 tấn. Cá biệt các tàu dầu có tải trọng 500.000 tấn đến 1 triệu tấn được sử dụng để vận chuyển dầu

thô tới các kho trung chuyển hoặc kho dự trữ quốc gia mà ít khi sử dụng cho các nhà máy lọc dầu.

Do tải trọng các tàu dầu lớn nên bến nhập thường xa bờ, vì vậy, dầu thô vận chuyển vào nhà máy thường phải đặt ngầm dưới biển. Hệ thống đường ống nhập được thiết kế để đảm bảo vận chuyển được các loại dầu dự kiến sẽ sử dụng (đặc biệt là dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao cần phải có giải pháp để chống quá trình đông đặc dầu thô trong lòng ống giữa các lần nhập). Dầu thô nhập từ tàu dầu được tàng trữ tại khu bể chứa. Các bể chứa dầu thô ngoài chức năng dự trữ nguyên liệu còn có nhiệm vụ tách một phần nước lẫn trong dầu. Công suất chứa khu bể chứa dầu thô được thiết kế để đủ khả năng chứa được lượng dầu của tàu dầu lớn nhất cộng thêm một số ngày dự trữ vận hành thích hợp. Với các nhà máy đặt sâu trong đất liền gần má dầu hoặc tuyến ống dẫn dầu thì dầu thô được nhập trực tiếp từ tuyến ống dẫn dầu.

1.1.2. Quá trình chế biến.

Dầu thô sau khi được ổn định và tách sơ bộ nước trong khu bể chứa được đưa đi chế biến. Để nhận được các sản phẩm theo yêu cầu của thị trường, dầu thô phải trải qua hàng loạt các công đoạn chế biến và xử lý. Công đoạn đầu tiên là tách dầu thô thành các phân đoạn, dầu thô được đưa tới phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển. Tại tháp chưng cất này, dầu thô được tách thành các phân đoạn khác nhau và sau đó đưa tới các phân xưởng chế biến tiếp theo như: chưng cất chân không, cracking xúc tác cặn, phân xưởng reforming, phân xưởng đồng phân hóa Naphtha nhẹ, alkyle hóa. Để đơn giản hóa, trong khuôn khổ của mô đun này chỉ mô tả quá trình chế biến dựa trên cấu hình công nghệ sử dụng phổ biến nhất hiện nay nhằm cung cấp khởi quát về quá trình chế biến của nhà máy. Các kiến thức sâu về từng quá trình chế biến được trình bày trong các giáo trình của mô-đun/môn học khác của chương trình đào tạo nghề vận hành thiết bị chế biến dầu khí. Quá trình chế biến được mô tả khởi quát trong các mục dưới đây.

Thông thường, dầu thô qua phân xưởng chưng cất ở áp suất thường được phân tách thành các phân đoạn chính: LPG, Naphtha nhẹ, Naphtha nặng, Kerosene, phân đoạn diesel nhẹ (Light Gas Oil), phân đoạn diesel nặng (Heavy Gas Oil) và phân đoạn cặn chưng cất khí quyển. Trong đó, một số phân đoạn được coi là sản phẩm hoặc là cấu tử pha trộn (phân đoạn Kerosene, Naphtha nhẹ, phân đoạn dầu diesel nhẹ và phân đoạn dầu Diesel nặng) mà không cần đưa đi chế biến tiếp ngoài trừ việc đưa qua các thiết bị xử lý để loại bỏ tạp chất (như lưu huỳnh, ni-tơ,...). Các phân đoạn khác thường được đem chế biến tiếp

để thu được các sản phẩm có giá trị cao hơn. Một số hướng chế biến tiếp các phân đoạn dầu thô sau khi được tách ra từ phân xưởng chưng cất dầu thô là:

- Khí hóa lỏng (LPG) được đưa tới phân xưởng thu gom và xử lý khí để sản xuất khí hóa lỏng hoặc nguyên liệu cho quá trình Alkyle hóa.
- Naphtha nhẹ (Light Naphtha): Để nâng cao chất lượng xăng, trong các Nhà máy lọc dầu hiện nay, phân xưởng đồng phân hóa naphtha nhẹ (Isomezation) được lắp đặt để đồng phân hóa naphtha nhẹ nhằm nâng cao chất lượng của xăng (tăng số Octane và giảm hàm lượng benzene trong xăng). Sản phẩm của phân xưởng này (Isomerate) được đưa tới bể chứa cấu tử pha xăng. Tuy nhiên, để naphtha nhẹ phù hợp cho quá trình đồng phân hóa thì trước khi đưa tới phân xưởng Isome, phân đoạn naphtha nhẹ được xử lý bằng hydro để loại bỏ tạp chất. Nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế và đơn giản cho quá trình vận hành, bảo dưỡng, nếu trong Nhà máy lọc dầu có cả phân xưởng Reforming và Isome thì toàn bộ phân đoạn Naphtha (cả Naphtha nặng và Naphtha nhẹ) sẽ được xử lý chung trong phân xưởng xử lý hydro, sau đó mới tiến hành tách riêng ra hai phân đoạn làm nguyên liệu cho quá trình reforming và isome hóa.
- Phân đoạn naphtha nặng (Heavy Naphtha): Với đa số các Nhà máy lọc dầu, để sản xuất xăng có chất lượng cao, phân xưởng Reforming phải được lắp đặt để sản xuất cấu tử pha xăng có trị số Octane cao. Naphtha nặng trước khi đưa vào phân xưởng Reforming được xử lý, làm sạch trong phân xưởng xử lý Naphtha bằng hydro. Sản phẩm của phân xưởng này (reformate) được đưa tới bể chứa cấu tử pha trộn xăng hoặc đưa tới phân xưởng tách BTX để tách Benzene, Toluene, P-Xylene làm nguyên liệu cho hóa dầu, phần còn lại đem đi pha trộn xăng.
- Phân đoạn cặn chưng cất: Cặn chưng cất chiếm một tỷ trọng đối lớn so với nguyên liệu ban đầu (khoảng 50% khối lượng dầu thô), vì vậy, chế biến tiếp phân đoạn cặn là yêu cầu bắt buộc của các Nhà máy lọc dầu hiện nay để nâng cao hiệu quả kinh tế của Nhà máy. Tùy thuộc vào tính chất dầu thô và hiệu quả kinh tế đem lại mà cặn chưng cất được chế biến theo các hướng khác nhau. Hướng thứ nhất (đa số các Nhà máy lọc dầu trước đây áp dụng), cặn chưng cất ở áp suất khí quyển được đưa đến cột chưng cất ở áp suất chân không nhằm tách phân đoạn phù hợp cho quá trình cracking và sản xuất nhựa đường. Hướng

thứ hai là cặn chưng cất được xử lý bằng hydro để đạt chất lượng cho quá trình cracking, hướng chế biến này chỉ phù hợp với các loại dầu trung bình. Hướng thứ ba với các loại dầu nhẹ có hàm lượng lưu huỳnh thấp, cặn chưng cất được đưa thẳng tới phân xưởng cracking mà không cần có quá trình xử lý sơ bộ.

Cho dù cặn chưng cất khí quyển được xử lý sơ bộ bằng phương pháp nào đi chăng nữa thì một phần lớn lượng cặn sẽ được đưa tới phân xưởng cracking để nâng cao hiệu quả kinh tế của phân đoạn nặng. Công nghệ cracking có thể áp dụng là công nghệ cracking xúc tác xúc tác thông thường hoặc hydrocracking. Công nghệ hydrocracking cho phép thu được sản phẩm chất lượng cao, tuy nhiên, cũng có những nhược điểm nhất định là đầu tư lớn, không cho phép phát triển hóa dầu kèm theo. Vì vậy, công nghệ cracking thông thường được sử dụng tương đối phổ biến (trong khuôn khổ giáo trình này không trình bày sơ đồ công nghệ có phân xưởng hydrocracking).

Phân xưởng cracking xúc tác cặn được xem là trái tim của một nhà máy lọc hóa dầu để chuyển hóa hydrocacbon có giá trị kinh tế thấp thành hydrocacbon có giá trị kinh tế cao hơn và là tiền đề cho phát triển các sản phẩm hóa dầu. Các sản phẩm chính của phân xưởng cracking bao gồm: phân đoạn nhẹ (khí nhiên liệu và khí hóa lỏng), xăng, phân đoạn cất trung bình (light cycle Oil) và dầu cặn cracking (decant oil), một phần dầu mát mát do tạo cốc và trong quá trình tái sinh xúc tác. Các sản phẩm của phân xưởng cracking xúc tác lại được chế biến tiếp theo các hướng tương ứng:

Phân đoạn nhẹ được đưa đến phân xưởng thu gom và xử lý khí để thu hồi khí hóa lỏng và khí nhiên liệu cung cấp nhu cầu nhiên liệu nội bộ Nhà máy. Khí hóa lỏng được đem xử lý và phân tách tiếp tùy theo mục đích sử dụng. Phân đoạn nhẹ được chế biến theo các hướng chính sau: Hướng thứ nhất tách propylene để làm nguyên liệu cho hóa dầu (sản xuất polypropylene), phần còn lại sẽ được no hóa để thu sản phẩm LPG, một phần butane cũng được tách ra để làm cấu tử pha xăng. Hướng thứ hai tách propylene riêng để làm nguyên liệu cho hóa dầu, phần còn lại sẽ làm nguyên liệu cho quá trình alkyl hóa.

Xăng cracking: Xăng cracking cần được xử lý tiếp để giảm hàm lượng lưu huỳnh và hàm lượng olefine đáp ứng tiêu chuẩn chất lượng. Xăng cracking có thể chỉ được ngọt hóa (bằng kiềm hoặc phương pháp merox) mà không sử dụng phương pháp xử lý bằng hydro, điều này tùy thuộc vào chỉ tiêu chất lượng sản phẩm về hàm lượng olefine cho phép trong xăng. Với các quốc gia có quy định

ngặt nghèo về hàm lượng olefine trong xăng thì xăng cracking phải được xử lý bằng hydro. Xăng cracking sau khi xử lý được đưa tới bể chứa cấu tử pha trộn xăng.

Phân đoạn cát trung bình (light cycle oil): Tùy theo yêu cầu về chất lượng sản phẩm mà phân đoạn này được đưa thẳng tới bể chứa cấu tử pha trộn diesel chất lượng thấp, dầu đốt lò hoặc được xử lý tiếp bằng hydro để thu được cấu tử có chất lượng cao pha Diesel cao cấp. Hiện nay, do yêu cầu về chất lượng diesel cao và để nâng cao hiệu quả kinh tế, phân đoạn này thường được xử lý tiếp bằng hydro để pha trộn Diesel chất lượng cao.

Cặn cracking: Cặn cracking được sử dụng làm cấu tử pha trộn dầu đốt lò (FO), một phần được sử dụng làm dầu nhiên liệu cho các lò đốt trong nhà máy.

Cặn chưng cất chân không: Cặn chưng cất chân không được đưa đến phân xưởng sản xuất nhựa đường hoặc sản xuất coke dầu.

Các sản phẩm trung gian như reformate, xăng cracking, isomate, butane, các phân đoạn diesel (diesel từ phân xưởng chưng cất và cracking) được tồn trữ trong các bể chứa cấu tử pha trộn trước khi đưa tới hệ thống pha trộn. Quá trình pha trộn, tàng trữ và xuất sản phẩm được giới thiệu một cách khái quát trong các mục dưới đây.

1.1.3. Pha trộn, tàng trữ và xuất sản phẩm

Khâu cuối cùng trong toàn bộ chu trình hoạt động của nhà máy là pha trộn, tàng trữ và xuất sản phẩm. Chi tiết về hoạt động pha trộn, tàng trữ và xuất sản phẩm sẽ được giới thiệu trong bài học khác của giáo trình, trong mục này chỉ giới thiệu một cách nhìn tổng thể về hoạt động này.

1.1.3.1. Pha trộn sản phẩm

Các sản phẩm lọc dầu, đặc biệt, là các sản phẩm nhiên liệu đều là kết quả của quá trình pha trộn nhiều cấu tử thành phần. Các sản phẩm chính của nhà máy như xăng, diesel giao thông, dầu đốt lò đều là kết quả của quá trình pha trộn để đạt được chất lượng sản phẩm theo yêu cầu. Theo quá trình hoạt động của nhà máy, các cấu tử pha trộn từ các phân xưởng công nghệ được đưa về tồn trữ tạm thời trong các bể chứa trung gian. Các cấu tử pha trộn từ các bể chứa này sau đó sẽ được bơm tới hệ thống pha trộn. Tùy theo điều kiện cụ thể mà phương pháp pha trộn nào sẽ được lựa chọn. Hệ thống pha trộn sản phẩm có nhiệm vụ đảm bảo sản phẩm sau khi pha trộn đáp ứng được tiêu chuẩn sản phẩm dựa trên các cấu tử có sẵn, tối đa hóa lợi nhuận trên khối lượng các thành phần cấu tử pha trộn của nhà máy, hạn chế tối đa sản phẩm pha trộn

không đạt chất lượng. Pha trộn một số sản phẩm chính của nhà máy được trình bày trong các mục dưới đây.

a. Pha trộn xăng

Với cấu hình nhà máy lọc dầu điển hình, xăng được pha trộn từ các cấu tử chính là: xăng cracking, reformate, alkylate, isomate/naphtha nhẹ và Butane. Ngoài các cấu tử chính nêu trên, có thể pha thêm các loại phụ gia khác (các phụ gia tăng chỉ số Octane như MTBE, TAME, toluene,...). Việc pha trộn được tính toán tối ưu để thu lợi nhuận cao nhất từ các cấu tử pha trộn sẵn có và nhu cầu của thị trường.

Chất lượng của xăng được quy định bởi nhiều chỉ tiêu, tuy nhiên, trong thực tế chỉ một số các thông số quan trọng được kiểm soát và điều khiển trực tuyến như: chỉ số Octane, khối lượng riêng, hàm lượng benzene, hàm lượng chất thơm, hàm lượng lưu huỳnh. Sau khi hoà trộn, chất lượng sản phẩm được kiểm tra đạt yêu cầu sẽ được bơm tới bể chứa sản phẩm, sản phẩm không đạt yêu cầu được đưa trở lại các phân xưởng công nghệ để chế biến lại.

b. Pha trộn diesel

Với cấu hình nhà máy lọc dầu điển hình, diesel giao thông được pha trộn từ các cấu tử chính là: dầu diesel nhẹ (Light Gas Oil), dầu diesel nặng (Heavy Gas Oil) từ phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, phân đoạn dầu nhẹ (Light Cycle Oil) từ phân xưởng cracking xúc tác cận đã được xử lý bằng hydro và một phần phân đoạn Kerosene. Ngoài các thành phần chính trên, các phân đoạn diesel từ phân xưởng chưng cất chân không, các phân xưởng xử lý cận, gasoil bằng hydro cũng là thành phần pha trộn diesel. Trong thực tế, nhiều nhà máy tất cả các phân đoạn diesel (LGO, HGO, LCO, VDO,...) đều được đưa về phân xưởng xử lý bằng hydro (GO-HDS), vì vậy, thành phần cấu tử pha trộn có thể giảm đi do đã được hoà trộn trước.

Chất lượng của diesel được quy định bởi nhiều chỉ tiêu, tuy nhiên, trong thực tế chỉ một số các thông số quan trọng được kiểm soát và điều khiển trực tuyến như: chỉ số cetane, khối lượng riêng, nhiệt độ điểm đông đặc, hàm lượng lưu huỳnh. Sau khi hoà trộn, chất lượng sản phẩm được kiểm tra đạt yêu cầu sẽ được bơm tới bể chứa sản phẩm, sản phẩm không đạt yêu cầu được đưa trở lại các phân xưởng công nghệ để chế biến lại.

c. Pha trộn dầu đốt lò

Quá trình pha trộn dầu đốt lò đơn giản hơn so với pha trộn xăng và diesel do thành phần chính của dầu đốt lò là dầu cận quá trình cracking, chỉ một lượng nhỏ các cấu tử khác được pha vào cận cracking để điều chỉnh nhiệt độ điểm

đông đặc và khối lượng riêng sản phẩm. Với cấu hình nhà máy lọc dầu điển hình hiện nay, dầu đốt lò được pha trộn từ các cấu tử chính là: dầu cặn của quá trình cracking (Decant Oil), phân đoạn dầu diesel nặng (Heavy Gas Oil) từ phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, phân đoạn dầu diesel (Light Cycle Oil) từ phân xưởng cracking xúc tác cặn và phân đoạn kerosene. Việc lựa chọn cấu tử nào pha trộn với dầu cặn cracking để nhận sản phẩm dầu đốt lò tùy thuộc vào tính chất của dầu cặn và tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm. Hai tính chất cơ bản được kiểm soát trong quá trình pha trộn là khối lượng riêng và nhiệt độ đông đặc.

1.1.3.2. Tàng trữ và xuất sản phẩm

Sản phẩm sau khi pha trộn đáp ứng tiêu chuẩn được đưa tới bể chứa sản phẩm. Tùy theo từng loại sản phẩm, phương thức vận chuyển mà các bể chứa có cấu tạo và tổng thể tích chứa khác nhau. Nguyên tắc chung là các sản phẩm có độ bay hơi lớn như kerosene, xăng, diesel được chứa trong các chế chứa mái nổi, các sản phẩm có độ bay hơi thấp như dầu đốt lò được chứa trong các bể mái cố định có thiết bị gia nhiệt bên trong.

Sản phẩm trong các bể chứa sẽ được kiểm tra chất lượng tổng thể lần cuối trong phòng thí nghiệm trước khi xuất hàng. Đây là công việc cần thiết do yêu cầu về kinh doanh và nguyên tắc kiểm soát chất lượng. Sản phẩm theo tiêu chuẩn chất lượng được đánh giá bằng rất nhiều chỉ tiêu, song trong thực tế sản xuất không nên và không thể kiểm tra trực tuyến tất cả các thông số này bằng dụng cụ đo lường tự động, nhiều chỉ tiêu chỉ có thể xác định trong phòng thí nghiệm, vì vậy, việc kiểm tra lần cuối chất lượng sản phẩm tại bể chứa sản phẩm trước khi xuất hàng là công việc cần thiết. Các bể chứa được kiểm tra chất lượng đạt yêu cầu sẽ được phép xuất cho khách hàng.

Việc xác định tổng dung tích, số lượng bể chứa thích hợp của khu bể chứa cho từng loại sản phẩm là công việc làm quan trọng, có ảnh hưởng đến kinh phí đầu tư và vận hành nhà máy. Số lượng và tổng dung tích bể chứa của một loại sản phẩm phải thỏa mãn một số yêu cầu: Tổng thể tích bể chứa phải ít nhất bằng tải trọng của phương tiện vận chuyển lớn nhất (tải trọng tàu) cộng thêm số ngày dự phòng thích hợp. Số lượng bể chứa phải được xác định sao cho khi xuất hàng thì ngoài các bể đang xuất hàng vẫn còn ít nhất một bể khác đủ sức chứa sản phẩm từ nhà máy chuyển ra. Tàng trữ và xuất sản phẩm là công đoạn cuối cùng trong chu trình hoạt động của nhà máy. Hình ảnh thực về tổng thể hoạt động nhà máy lọc dầu từ khâu nhập đến xuất sản phẩm được minh họa trong hình H-1 B.



Hình H -1 B Hình ảnh tổng thể một nhà máy lọc dầu

1.2. CÁC SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ ĐIỂN HÌNH CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU

Việc thiết kế một nhà máy chế biến mọi loại dầu là phi thực tế về cả khía cạnh kinh tế và vận hành. Sơ đồ công nghệ của một nhà máy lọc dầu trước hết dựa vào sản phẩm nhà máy định sản xuất và sau đó là nguyên liệu sử dụng. Việc định hướng rõ ràng nguồn nguyên liệu và sản phẩm cho phép thiết kế nhà máy hoạt động hiệu quả hơn, vốn đầu tư sẽ thấp hơn, tuy nhiên, việc thiết kế phải đảm bảo một độ linh hoạt nhất định trong vận hành và tính đến việc mở rộng trong tương lai. Ngoài nguyên liệu và chủng loại sản phẩm, tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm và tiêu chuẩn môi trường cũng có ảnh hưởng không nhỏ tới cấu hình công nghệ của nhà máy. Trong thực tế sản xuất cho thấy, trong thời gian qua tiêu chuẩn về môi trường ngày càng được quy định khắt khe hơn thì các nhà máy lọc dầu xây dựng trước đây không ngừng phải nâng cấp để đáp ứng yêu cầu về chất lượng sản phẩm và các nguồn thải.

Việc xác định cấu hình công nghệ của nhà máy có ý nghĩa vô cùng quan trọng để tồn tại và phát triển trong môi trường cạnh tranh gay gắt hiện nay trong lĩnh vực lọc dầu. Tùy theo tính chất của dầu thô, chất lượng và chủng loại sản phẩm mà sơ đồ công nghệ nhà máy được thiết kế có những đặc thù riêng. Tính chất của dầu thô ảnh hưởng nhiều nhất đến sơ đồ chế biến (đặc biệt là phần chế biến phân đoạn nặng) là tỷ trọng của dầu. Theo tỷ trọng, dầu thô được phân ra nhiều loại khác nhau, theo cách phân loại này, dầu thô có tỷ trọng ở điều kiện tiêu chuẩn $d > 0,884$ được coi là dầu nặng, $d = 0,830 - 0,884$ là dầu trung bình và dầu có tỷ trọng $d < 0,830$ là dầu nhẹ. Ngoài ra, người ta cũng phân chia dầu thô chi tiết hơn thành các loại khác nhau theo tỷ trọng. Để chế biến từng loại dầu thô này cần phải có sơ đồ công nghệ tương ứng thích hợp. Các sơ đồ công nghệ điển hình để chế biến các dầu thô này được trình bày trong các mục dưới đây.

1.2.1. Sơ đồ chế biến dầu nhẹ

Trước đây, khi giá dầu thô còn thấp, sản lượng dầu thô nhẹ tương đối lớn các Nhà máy chế biến dầu thô nhẹ có nhiều lợi thế về kinh tế và đầu tư ban đầu thấp hơn. Sơ đồ công nghệ chế biến dầu nhẹ thường chỉ sử dụng quá trình cracking để chế biến cặn mà không sử dụng chưng cất chân không và xử lý cặn để sản xuất nhựa đường hay coke. Sự khác biệt cơ bản giữa sơ đồ chế biến dầu nhẹ và dầu nặng nằm ở công đoạn chế biến cặn chưng cất ở áp suất khí quyển.

Sơ đồ công nghệ điển hình của Nhà máy lọc dầu chế biến dầu nhẹ được mô tả trong hình H - 2. Theo sơ đồ công nghệ này, cặn dầu chưng cất ở áp suất khí quyển được đưa thẳng tới phân xưởng cracking xúc tác cặn mà không cần phải qua quá trình chưng cất chân không do cặn chưng cất của dầu nhẹ có tính chất phù hợp làm nguyên liệu cho quá trình cracking. Tuy nhiên, sơ đồ này chỉ thích hợp cho các loại dầu nhẹ với hàm lượng lưu huỳnh thấp. Trong trường hợp hàm lượng lưu huỳnh cao thì cần phải được xử lý bằng hydro để tách bớt lưu huỳnh trong cặn tới mức độ phù hợp nguyên liệu cho quá trình cracking. Các phân đoạn chưng cất nhẹ như LPG, naphtha, kerosene, gasoil cũng được xử lý tương tự như chế biến các loại dầu thô khác. Các công nghệ sử dụng để chế biến các phân đoạn này điển hình là: reforming, isome hóa, alkyl hóa và quá trình polime. Sơ đồ chế biến dầu nhẹ nhìn chung đơn giản và đầu tư ít hơn so với sơ đồ công nghệ chế biến dầu nặng.

1.2.2. Sơ đồ chế biến dầu nặng

Theo số thống kê về trữ lượng dầu thô trên thế giới, hiện nay, tỷ lệ dầu nặng và dầu trung bình chiếm phần chủ yếu. Mặt khác, trong những năm qua, chênh lệch giữa giá dầu thô nặng và dầu thô nhẹ ngày càng lớn, vì vậy, các nhà máy lọc dầu đã xây dựng trước đây có xu thế được cải tạo, nâng cấp để có thể chế biến được dầu nặng và dầu trung bình nhằm thu lợi nhuận cao hơn và đảm bảo nguồn nguyên liệu cung cấp lâu dài, ổn định cho nhà máy. Cũng nằm trong xu thế sử dụng nguyên liệu này, các nhà máy mới được xây dựng đều được thiết kế ngay từ đầu để chế biến dầu nặng và trung bình, ngoại trừ các trường hợp đặc biệt. Một điểm đáng chú ý là thành phần của các loại dầu thô nặng và trung bình thường cho phép đa dạng hóa sản phẩm nhà máy hơn so với chế biến dầu nhẹ.

Trong sơ đồ công nghệ chế biến dầu nặng, cặn chưng cất ở áp suất khí quyển sẽ được đưa tới tháp chưng cất chân không để tách ra các phân đoạn thích hợp cho quá trình chế biến tiếp theo như quá trình cracking, quá trình

trình coke hóa và sản xuất nhựa đường. Sơ đồ công nghệ điển hình để chế biến dầu nặng được trình bày trong các hình H - 3A và H - 3B.

Theo sơ đồ công nghệ này, cặn chưng cất khí quyển sẽ được đưa tới tháp chưng cất chân không để phân tách cặn chưng cất thành các phân đoạn phù hợp cho quá trình cracking và quá trình sản xuất nhựa đường/coke. Tùy theo tính chất cụ thể của dầu thô và yêu cầu về sản phẩm mà phần cặn chưng cất chân không sẽ được đưa đi sản xuất nhựa đường hay sản xuất coke dầu. Với dầu thô rất nặng cặn chưng cất thường được sử dụng để sản xuất coke dầu (sơ đồ hình H-3B), dầu thô nặng vừa phải, cặn chưng cất chân không thường được sử dụng để sản xuất nhựa đường và một phần để pha trộn dầu đốt lò (sơ đồ hình H-3A). Trình độ công nghệ chế biến dầu hiện tại cho phép sản xuất coke dầu có chất lượng cao, có thể sử dụng trong công nghiệp luyện kim. Tuy nhiên, đầu tư cho dây chuyền sản xuất coke này tương đối cao, vì vậy, khi thị trường tiêu thụ coke cho luyện kim không lớn, vốn đầu hạn hẹp người ta chỉ sản xuất coke dầu làm nhiên liệu. Với một số loại dầu nặng vừa phải (hoặc dầu trung bình) cặn chưng cất chân không sẽ được sử dụng để sản xuất nhựa đường. Sơ đồ công nghệ chế biến dầu nặng với hai sản phẩm khác nhau (coke dầu và nhựa đường được trình bày trong hình H - 3A và H - 3B).

1.2.3. Sơ đồ chế biến dầu trung bình

Ngoài hai sơ đồ chế biến dầu nặng và dầu nhẹ điển hình trình bày ở trên, một số sơ đồ công nghệ trung gian khác được sử dụng để chế biến dầu thô trung bình. Theo sơ đồ công nghệ này, cặn chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển không được đưa tới tháp chưng cất chân không mà đưa tới phân xưởng xử lý cặn bằng hydro. Tại đây, các tạp chất được loại bỏ, một phần nguyên liệu được cracking nhẹ để tạo ra các sản phẩm nhẹ hơn (chủ yếu là phân đoạn diesel), nhờ vậy sản phẩm thu hồi được từ phân xưởng này là phần cặn thích hợp cho quá trình cracking và một phần các phân đoạn nhẹ (Gasoil và Naphtha). Sơ đồ công nghệ chế biến dầu trung bình được trình bày trong hình H-4. Việc đưa công nghệ xử lý cặn bằng hydro cho phép nâng cao được hiệu suất thu hồi các sản phẩm có giá trị kinh tế cao như diesel, naphtha nâng cao chất lượng sản phẩm và giảm bớt được yêu cầu xử lý tạp chất ở các giai đoạn chế biến tiếp theo do cặn chưng cất đã được loại bỏ nhiều tạp chất sau khi qua phân xưởng này.

Tuy nhiên, cần lưu ý, các sơ đồ công nghệ trình bày trong giáo trình chỉ là những sơ đồ hết sức sơ lược và có tính chất điển hình. Trong thực tế tùy theo

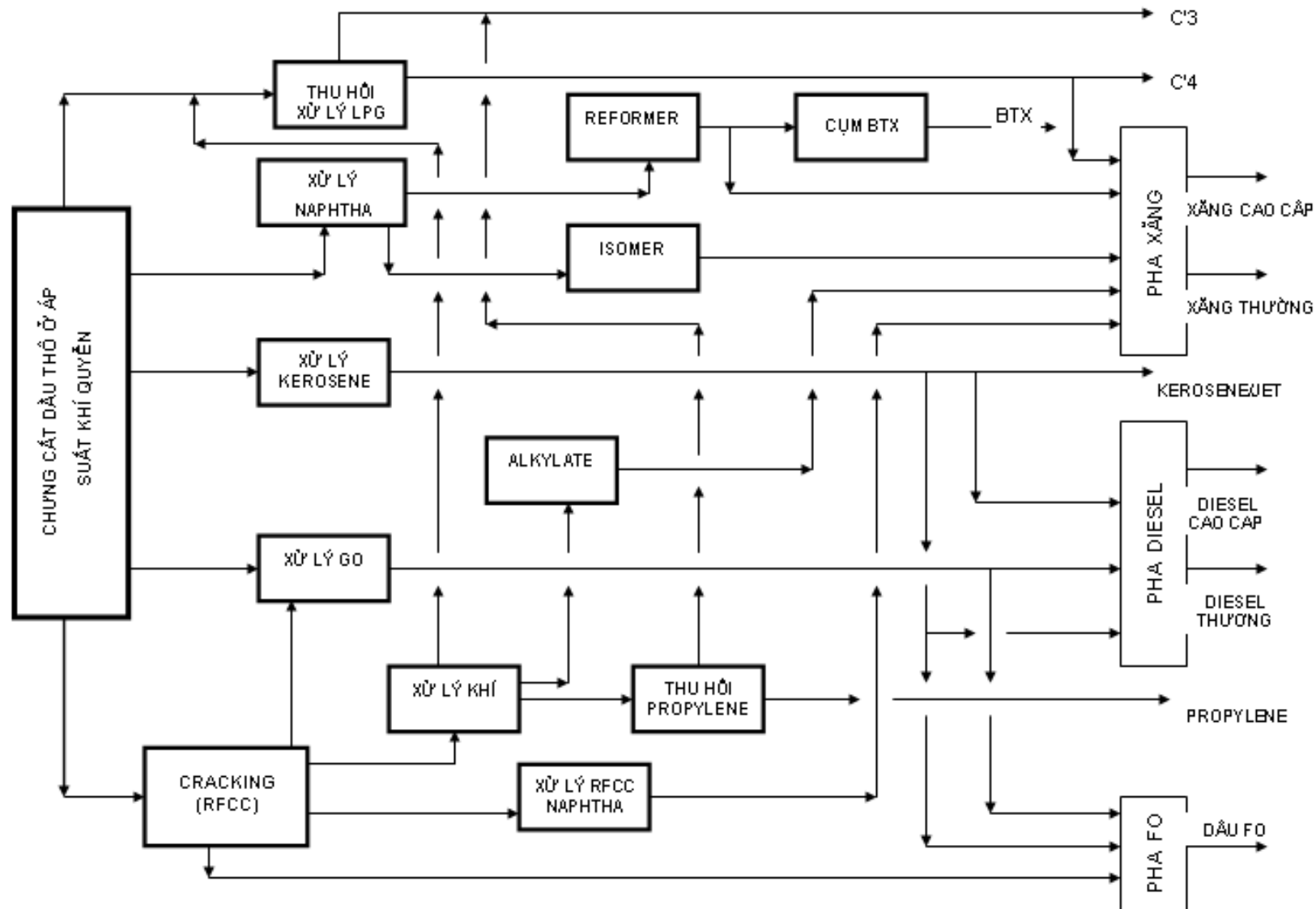
tính chất cụ thể dầu thô và yêu cầu về chất lượng và chủng loại sản phẩm mà có sự thêm bớt một số phân xưởng cho phù hợp yêu cầu.

1.3. CÁC THÀNH PHẦN CỦA NHÀ MÁY

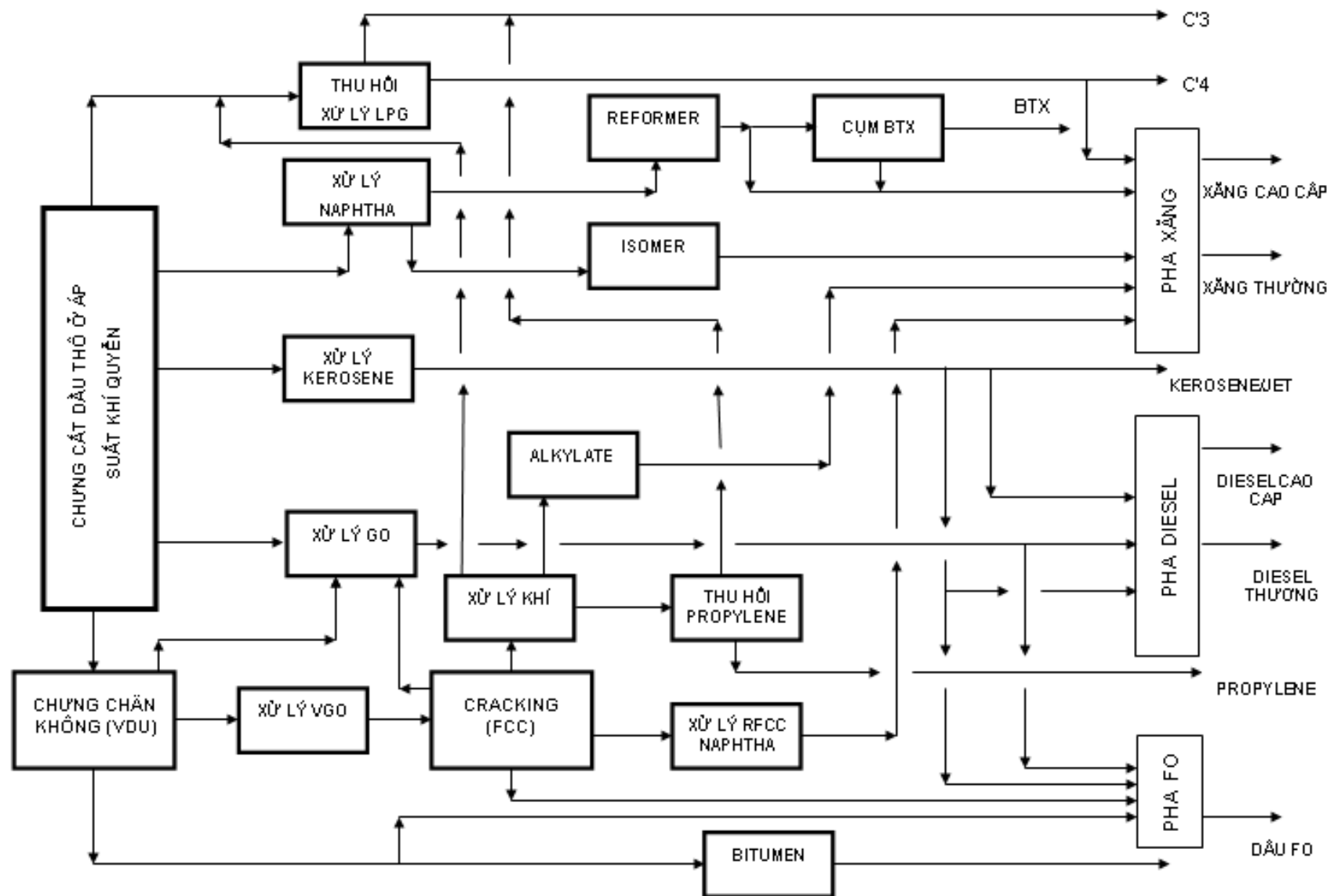
Trong Nhà máy lọc dầu, ngoài các phân xưởng công nghệ được xem là trái tim của nhà máy thì còn các hạng mục công trình quan trọng khác cấu thành lên một nhà máy hoàn chỉnh, đảm bảo sự hoạt động bình thường của nhà máy. Các hạng mục công trình đó là các phân xưởng năng lượng, phụ trợ, công trình ngoại vi và công trình chung. Giữa các phân xưởng công nghệ và các phân xưởng năng lượng, phụ trợ, công trình ngoại vi,... có mối quan hệ khăng khít, gắn bó hữu cơ với nhau không thể xem nhẹ bất cứ một bộ phận nào. Cần nhấn mạnh rằng để các phân xưởng công nghệ hoạt động bình thường cần phải có sự hỗ trợ của các phân xưởng năng lượng, phụ trợ và các hệ thống công trình khác. Trong thực tế, ngoài các phân xưởng công nghệ, một nhà máy lọc hóa dầu điển hình bao gồm các hạng mục công trình chính sau:

- Công trình năng lượng, phụ trợ;
- Công trình ngoại vi;
- Công trình chung.

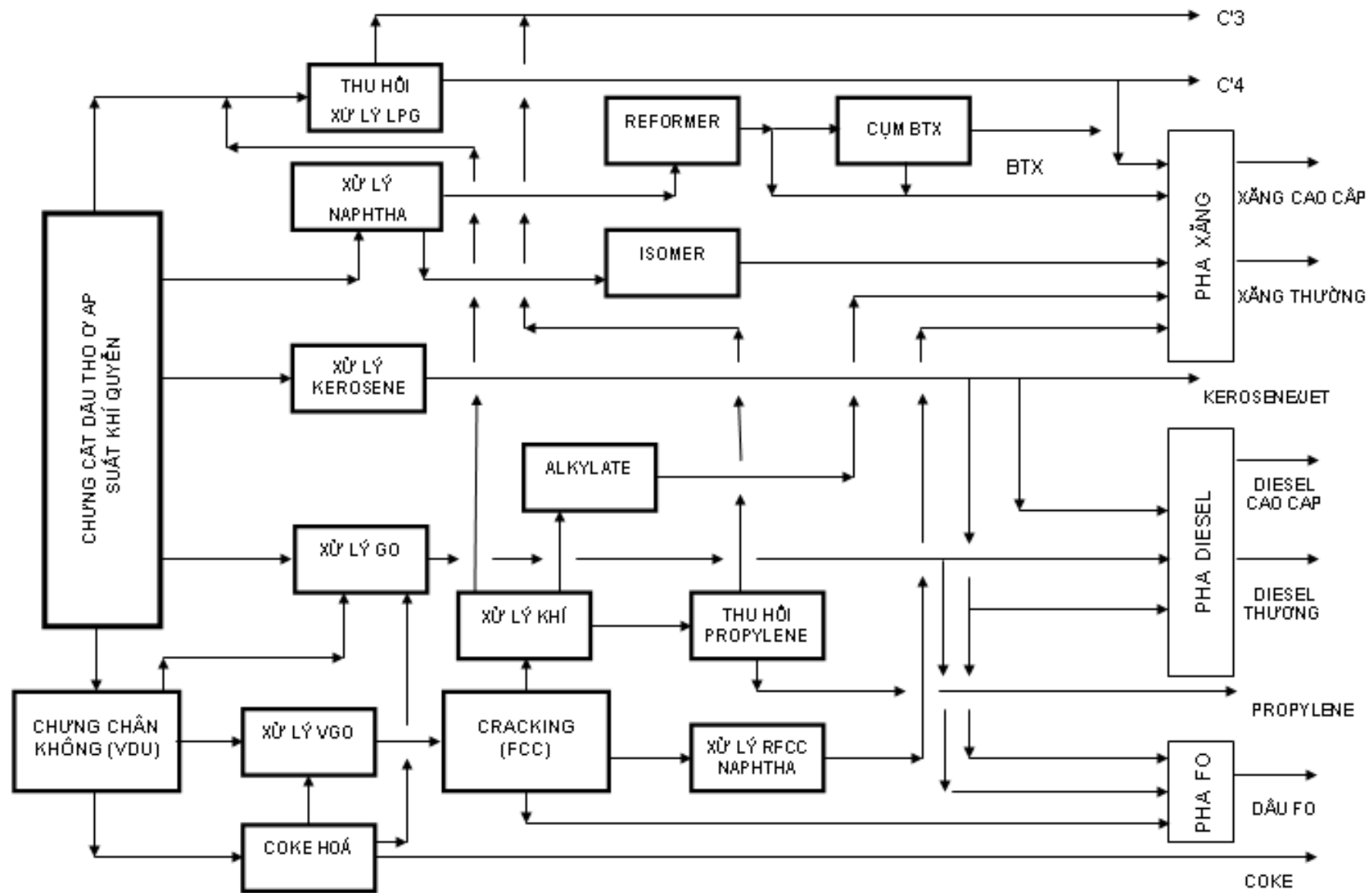
Việc phân chia thành phần các hạng mục này có thể khác nhau đôi chút giữa các nhà thiết kế, tuy nhiên sự khác biệt này không nhiều. Các hạng mục này lại bao gồm nhiều phân xưởng và công trình khác nhau.



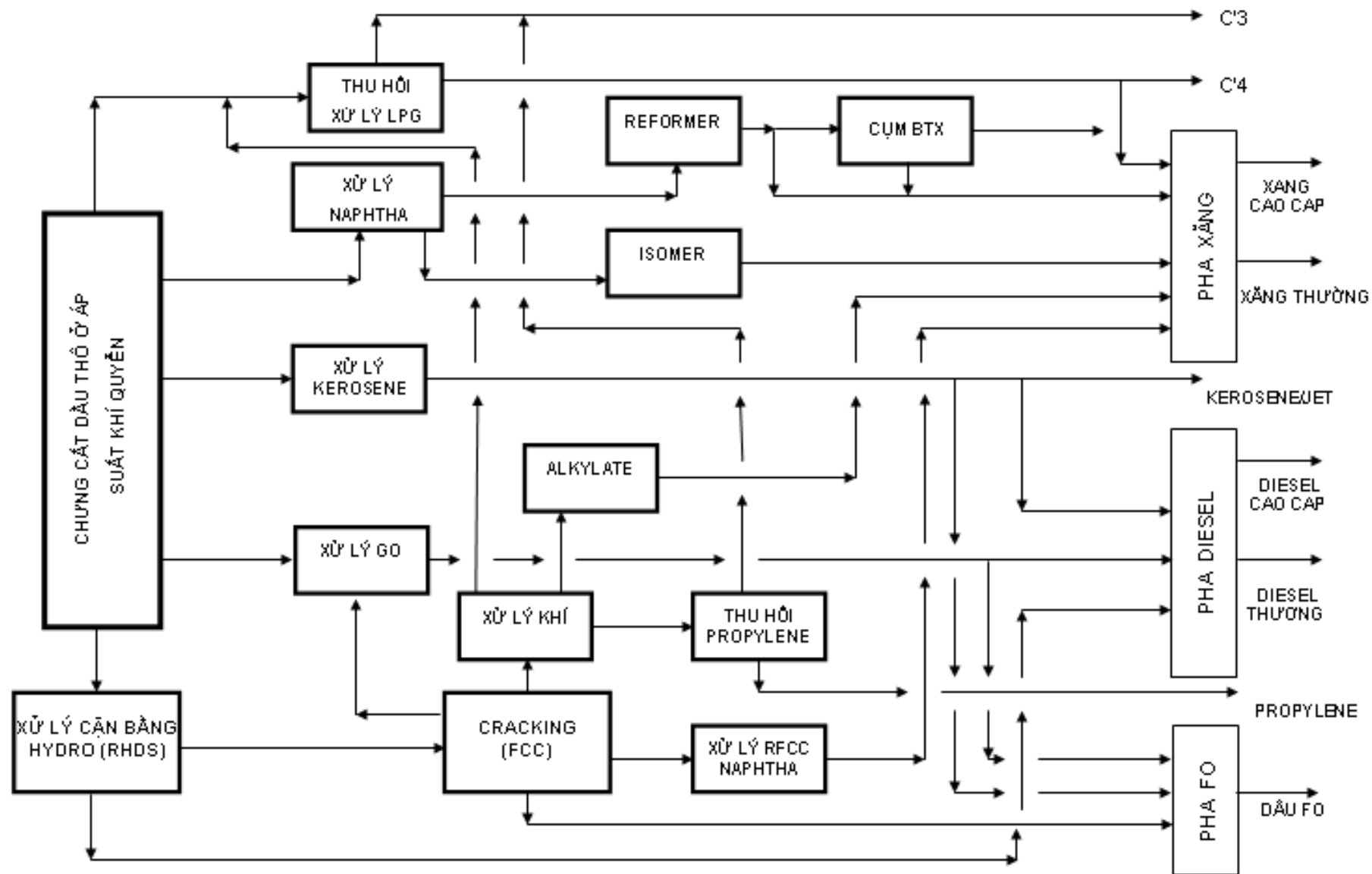
HÌNH H-2 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU NHẸ



HÌNH H-3A SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU NẶNG VỚI SẢN PHẨM NHỰA ĐƯỜNG



HÌNH H -3B SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU NẶNG VỚI SẢN PHẨM COKE ĐƯỜNG



HÌNH H - 4 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU TRUNG BÌNH

1.3.1. Công trình năng lượng, phụ trợ

Các phân xưởng và công trình năng lượng, phụ trợ có chức năng cung cấp năng lượng, các tiện ích cho các phân xưởng công nghệ và toàn nhà máy như điện, hơi nước, nhiên liệu, khí nén, nước công nghệ, nước sinh hoạt,... Đôi khi không có sự phân biệt rạch ròi giữa các phân xưởng công nghệ và các công trình năng lượng, phụ trợ, ví dụ như hệ thống hơi và phát điện, việc cung cấp hơi và phát điện chủ yếu từ phân xưởng điện trong nhà máy và từ các nồi hơi tận dụng nhiệt trong các phân xưởng công nghệ. Hoạt động của hệ thống phát điện và cấp hơi của nhà máy gắn liền với hoạt động của các phân xưởng công nghệ và có tác động tương hỗ với nhau.

Phân xưởng và công trình năng lượng, phụ trợ bao gồm một số các hạng mục chính:

- Hệ thống phát và phân phối điện.
- Hệ thống sản xuất và phân phối hơi.
- Hệ thống khí nén điều khiển.
- Hệ thống cấp khí Ni tơ.
- Hệ thống khí nhiên liệu.
- Hệ thống dầu nhiên liệu.
- Hệ thống nước (nước làm mát,...)

1.3.2. Công trình ngoại vi

Công trình ngoại vi trong nhà máy lọc dầu có chức năng hỗ trợ cho hoạt động của các phân xưởng công nghệ, đảm bảo chất lượng sản phẩm và đảm bảo nguồn thải đáp ứng được tiêu chuẩn môi trường. Công trình ngoại vi bao gồm một số các hạng mục chính:

- Bể chứa trung gian
- Bể chứa sản phẩm
- Hệ thống xuất sản phẩm (đường bộ, đường thủy)
- Hệ thống pha trộn sản phẩm
- Hệ thống đui
- Hệ thống xử lý nước thải
- Khu bể chứa dầu thô

1.3.3. Công trình chung

Các công trình chung trong nhà máy lọc dầu đáp ứng những nhu cầu chung cho toàn nhà máy, hỗ trợ cho quá trình sản xuất, quản lý, điều hành sản xuất và đảm bảo điều kiện làm việc đúng tiêu chuẩn cho cán bộ nhân viên vận hành, quản lý nhà máy. Công trình chung bao gồm một số các hạng mục chính:

- Các công trình xây dựng dân dụng (Nhà hành chính, phòng điều khiển trung tâm, phòng thí nghiệm, xưởng bảo dưỡng, sửa chữa, nhà y tế,...)
- Đường nội bộ và hệ thống chiếu sáng
- Hệ thống phân phối điện
- Hệ thống thông tin liên lạc
- Hệ thống điều khiển tự động.

Tuy nhiên cần lưu ý, việc phân chia nhà máy thành các bộ phận là theo từng quan điểm. Cách phân chia như trình bày trong giáo trình là cách phân chia phổ biến hiện nay trên thế giới trong thiết kế, quản lý công trình lọc hóa dầu. Trong thực tế có thể có cách phân chia khác, tuy nhiên, điều quan trọng là xác định rõ được chức năng nhiệm vụ của từng bộ phận.

1.4. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Cho biết lý do cá nhà máy lọc dầu thường phải đặt tại bờ biển có điều kiện thuận lợi xây dựng cảng nước sâu?
2. Chức năng, nhiệm vụ của khu bể chứa dầu thụ.
3. Hóy cho biết các cơ sở chính quyết định cấu hình công nghệ của nhà máy lọc dầu? Các sơ đồ công nghệ điển hình đang được sử dụng.
4. Thành phần chính của nhà máy lọc dầu, chức năng của các bộ phận này?

BÀI 2. HỆ THỐNG NHẬP DẦU THÔ VÀ BỂ CHỨA DẦU THÔ

Mã bài: HD M2

Giới thiệu

Vấn đề vận chuyển, nhập và tàng trữ dầu thô là một trong nhiệm vụ quan trọng để đảm bảo vận hành liên tục của nhà máy lọc dầu. Nhằm giảm chi phí vận chuyển, hiện nay, các nhà máy lọc dầu thường xây dựng gần các vị trí có thể xây các cảng biển đủ khả năng tiếp nhận các tàu dầu có tải trọng lớn. Đối với các nhà máy đặt tại vị trí không có điều kiện tự nhiên thuận lợi (mực nước biển nông) thì các cảng tiếp nhận dầu thô thường là dạng cảng mềm (phao rót dầu một điểm neo) được đặt ở vị trí xa bờ ở mức nước đủ để tiếp nhận các tàu dầu lớn. Hệ thống nhập và tàng trữ dầu thô là một phần quan trọng của Nhà máy lọc dầu và có nhiều đặc thù riêng so với một cảng nhập hàng hóa hay sản phẩm thông thường khác. Vì vậy, việc thiết kế và vận hành hệ thống nhập, tàng trữ dầu thô là những công việc cần quan tâm để đảm bảo sự vận hành liên tục, an toàn và hiệu quả của nhà máy. Hiểu rõ được quá trình nhập dầu thô và tàng trữ dầu thô tại khu bể chứa là một bước khởi đầu quan trọng trong quá trình vận hành Nhà máy lọc hóa dầu sau này.

Mục tiêu thực hiện

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

- Mô tả được Hệ thống nhập dầu thô vào Nhà máy.
- Mô tả được nguyên tắc và phương thức vận chuyển dầu có nhiệt độ đông đặc cao.
- Mô tả được các chức năng của bể chứa dầu thô và phương thức xác định tổng dung tích bể chứa.

Nội dung chính

- Hệ thống nhập dầu thô qua bến rót dầu một điểm neo (SPM).
- Nguyên lý và phương thức vận chuyển dầu có nhiệt độ đông đặc cao, các phương thức gia nhiệt đường ống điển hình.
- Khu bể chứa dầu thô của nhà máy.

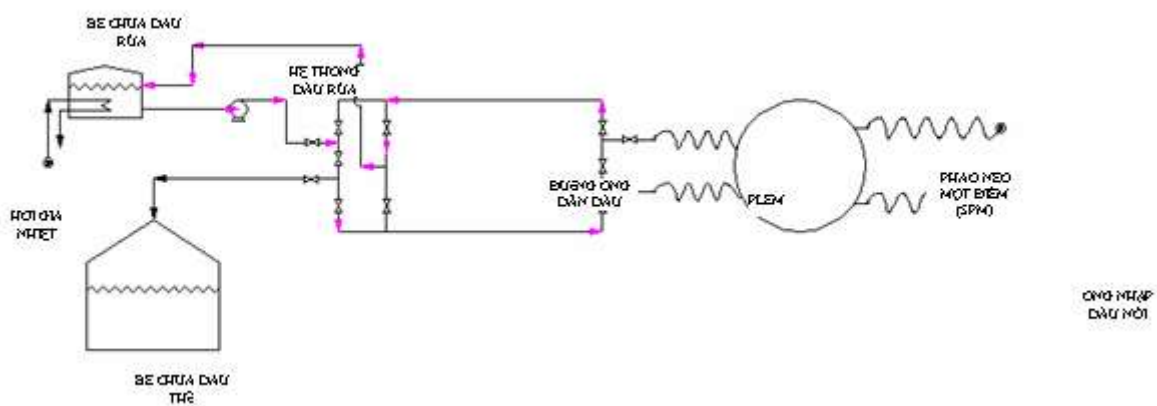
2.1. NHẬP DẦU THÔ

Như đã đề cập, ngoại trừ các nhà máy lọc dầu đặt cạnh các má dầu hoặc tuyến ống dẫn dầu lớn có thể cho phép nhập nguyên liệu bằng đường ống, còn lại đại đa số các nhà máy lọc dầu đều phải nhập dầu thô nguyên liệu từ rất xa. Vì vậy, vấn đề lựa chọn phương tiện vận chuyển để giảm chi phí dầu thô, nâng

cao hiệu quả hoạt động là một trong những vấn đề quan tâm nghiên cứu ngay từ khi triển khai công trình. Phương tiện vận chuyển phù hợp nhất để đáp ứng được yêu cầu là các tàu dầu có tải trọng lớn. Đi theo xu thế lựa chọn phương tiện vận chuyển này là việc lựa chọn vị trí xây dựng nhà máy phải có khả năng tiếp nhận được các tàu dầu có tải trọng lớn. Trong khuôn khổ bài học này chỉ giới thiệu phương thức nhập dầu thô bằng đường thủy, vì đây là phương thức vận chuyển dầu thô chủ yếu cho nhà máy lọc hóa dầu.

Việc vận chuyển dầu thô cho nhà máy thường sử dụng các tàu có tải trọng lớn (trong khoảng từ 60.000 – 250.000 tấn), vì vậy, trong thực tế khó có vùng biển nào có điều kiện tự nhiên có đủ độ sâu để tiếp nhận các tàu dầu có tải trọng lớn như vậy bằng các cảng cứng (do khó khăn cho việc xây dựng, chi phí xây dựng tốn kém). Phần lớn các nhà máy, việc nhập dầu thô nhờ một cảng nhập dầu một điểm neo (Single Point Mooring -SPM). Các cảng nhập dầu một điểm neo thường ở vị trí cách xa bờ, có độ sâu đủ cho phép các tàu dầu có tải trọng lớn cập bến.

Nhập dầu thô bằng cảng SPM có nhiều thuận lợi, cho phép tiếp nhận được tàu dầu có tải trọng lớn mà không cần xây dựng hệ thống cảng cứng có đầu tư lớn, xây dựng khó khăn. Điều quan trọng là phải tìm được một vùng biển có độ sâu và diện tích đủ để tàu dầu cập bến và quay tàu để đặt phao neo và bố trí tuyến ống dẫn dầu.



Hình H-5. Sơ đồ nguyên lý nhập dầu thô qua cảng SPM

Khoảng cách từ vị trí đặt cảng SPM càng gần nhà máy càng tốt để tiếp kiệm chi phí đầu tư, xây dựng đường ống ngầm và giảm chi phí vận hành. Hệ thống nhập dầu thô này bao gồm một phao neo, hệ thống đường ống ngầm dưới biển dẫn dầu thô, ống thu gom (PLEM), hệ thống dầu rửa, hệ thống gia nhiệt, bảo ôn đường ống. Sơ đồ Hệ thống nhập dầu thô bằng SPM đã đơn giản hóa được mô tả trong hình H 5.

Nguyên lý hoạt động của hệ thống này như sau: Sau khi cập bến, neo đậu, tàu chở dầu được nối với hệ thống đường ống nhập dầu qua ống mềm. Dầu thô được bơm từ tàu dầu lên khu bể chứa nhờ bơm trên tàu dầu. Đối với loại dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao, đặc biệt là các loại dầu có hàm lượng parafin lớn, dầu được gia nhiệt trên tàu đến nhiệt độ thích hợp để có thể vận chuyển dễ dàng bằng bơm và đủ nhiệt lượng để sao cho nhiệt lượng mất mát trong quá trình vận chuyển từ tàu tới khu bể chứa không làm nhiệt độ của dầu thô thấp hơn nhiệt cần thiết cho phép vận chuyển trong đường ống (nhiệt độ này tối thiểu thường cao hơn nhiệt độ đông đặc của dầu 5 -10 °C). Dầu thô từ tàu dầu được dẫn tới khu bể chứa nhờ hệ thống đường ống dẫn ngầm dưới biển. Do hệ thống đường ống dẫn dầu được đặt ngầm dưới biển, chênh lệch nhiệt độ giữa nước biển và dầu tương đối lớn, dẫn đến tổn thất nhiệt là lớn nếu ống vận chuyển không được cách nhiệt một cách thích hợp. Vì vậy, các đường ống dẫn dầu được bọc một lớp vật liệu cách nhiệt đặc biệt nhằm giảm tổn thất nhiệt đồng thời có đủ độ bền tồn tại trong môi trường biển.

Tùy thuộc vào loại dầu mà nhà máy sẽ chế biến mà hệ thống nhập dầu thô có thiết kế tương ứng để đáp ứng yêu cầu. Một trong những khó khăn nảy sinh trong quá trình vận hành nhà máy lọc dầu cần phải được xem xét giải quyết ngay từ giai đoạn thiết kế vấn đề đông đặc dầu trong đường ống sau mỗi lần nhập dầu có nhiệt độ đông đặc cao. Sau mỗi lần nhập dầu thô, một lượng dầu đáng kể còn tồn đọng trong đường ống, nếu không có giải pháp thích hợp để xử lý thì dầu thô sẽ nhanh chóng đông đặc trên thành ống gây tắc nghẽn một phần hoặc hoàn toàn đường ống. Việc này có thể gây ra hậu quả nghiêm trọng tới sự tồn tại của hệ thống nhập dầu nói riêng cũng như sự hoạt động an toàn toàn, hiệu quả của toàn bộ nhà máy. Để giải quyết vấn đề đông đặc của dầu thô trong đường ống vận chuyển người ta có các hướng giải quyết chính sau đây:

- Đưa dầu thô ra khỏi đường ống sau mỗi lần nhập dầu và thay thế bằng dầu có nhiệt độ đông đặc thấp hơn;
- Lắp đặt hệ thống gia nhiệt trên đường ống để giữ nhiệt độ dầu luôn cao hơn nhiệt độ đông đặc hoặc lỏng hóa dầu trước mỗi lần nhập;
- Dùng phụ gia để hạ thấp nhiệt độ đông đặc của dầu.

Nguyên lý hoạt động của các giải pháp công nghệ này sẽ được trình bày ở phần dưới đây.

2.2.. NHẬP DẦU THÔ CÓ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CAO

Nhà máy lọc dầu có chế biến dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao thì hệ thống nhập dầu cần phải được thiết kế để tránh hiện tượng đông đặc của dầu

thô trên đường ống giữa hai lần nhập dầu kế tiếp nhau. Chu kỳ giữa hai lần nhập dầu thô tương đối dài (phụ thuộc vào công suất nhà máy và tải trọng tàu vận chuyển), vì vậy, nếu không có giải pháp chống đông đặc cho dầu thô nằm trên đường ống sau mỗi lần nhập thì khả năng dầu đông đặc gây tắc nghẽn đường ống là rất lớn. Việc tắc nghẽn tuyến ống nhập dầu thô không chỉ gây ra hậu quả trực tiếp là phải thay thế sửa chữa tuyến ống mà còn làm đình trệ sản xuất toàn bộ nhà máy do thiếu nguyên liệu. Đây là sự cố nghiêm trọng, gây thiệt hại lớn về kinh tế. Hiện nay, nhờ sự phát triển của khoa học, công nghệ, người ta có nhiều giải pháp để giải quyết vấn đề đông đặc của dầu thô trên đường ống. Các giải pháp công nghệ chính được sử dụng để giải quyết vấn đề này bao gồm: dùng phụ gia để giảm nhiệt độ đông đặc của dầu, dùng hệ thống gia nhiệt đường ống và phương pháp thay thế dầu thô trong đường ống bằng một loại dầu nhẹ có nhiệt độ đông đặc thấp (Flushing Oil). Phương pháp sử dụng phụ gia đơn giản cho hệ thống thiết bị, tuy nhiên, do giá phụ gia tương đối cao làm ảnh hưởng đến hiệu quả kinh tế, ngoài ra, việc sử dụng phụ gia cũng có thể sẽ ảnh hưởng đến quá trình chế biến. Phương pháp gia nhiệt đường ống đảm bảo an toàn vận hành cao, tuy nhiên, chi phí vận hành tương đối cao mặc dù chi phí đầu tư ban đầu thấp hơn so với phương án dùng dầu nhẹ thay thế. Xuất phát từ đánh giá độ tin cậy vận hành, chi phí đầu tư và chi phí vận hành, các nhà máy lọc dầu áp dụng phổ biến là phương pháp dùng dầu nhẹ thay thế dầu thô trong đường ống sau mỗi lần nhập. Một số nhà Nhà máy áp dụng phương án gia nhiệt đường ống bằng điện.

2.2.1. Phương pháp dùng dầu thay thế

Phương pháp dùng dầu thay thế được sử dụng rộng rãi trong các Nhà máy lọc dầu trên thế giới để giải quyết vấn đề đông đặc dầu thô trên đường ống trong quá trình nhập dầu thô. Nguyên lý của phương án này rất đơn giản: sau mỗi lần nhập, dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao được đẩy ra khỏi đường ống và thay thế vào đó bằng loại dầu nhẹ có nhiệt độ đông đặc thấp hơn. Phương pháp này có ưu điểm là dễ dàng vận hành và độ tin cậy hoạt động của hệ thống đã được kiểm nghiệm trong thực tế bằng nhiều công trình. Tuy nhiên, đầu tư ban đầu cho hệ thống này tương đối lớn.

2.2.1.1. Sơ đồ công nghệ

Sơ đồ công nghệ của hệ thống nhập dầu thô sử dụng phương pháp dùng dầu thay thế chống đông đặc dầu thô trong đường ống được trình bày trong hình H-5. Theo sơ đồ công nghệ này, để có thể thay thế dầu thô trong đường ống sau mỗi lần nhập bằng dầu nhẹ và ngược lại đẩy dầu nhẹ ra khỏi hệ thống

khi bắt đầu nhập dầu, hệ thống này được thiết kế bao gồm hai đường ống song song từ khu bể chứa ra ngoài cảng nhập nhằm tạo thành một vòng khép kín. Để thực hiện được nhiệm vụ đặt ra, ngoài tuyến ống khép kín, các van điều khiển tự động cũng được lắp đặt tại các vị trí thích hợp để đưa các dòng thô và dòng dầu nhẹ về các bể chứa theo đúng yêu cầu nhằm hạn chế tối đa thất thoát dầu nhẹ vào dầu thô cũng như sự nhiễm bẩn dầu thô vào dầu nhẹ thay thế.

Tùy theo điều kiện thực tế và quan điểm thiết kế, hai đường ống này có thể được thiết kế giống nhau và có cùng tính năng sử dụng nhằm tăng độ dự phòng hệ thống đường ống hoặc được thiết kế chỉ một đường ống dẫn dầu thô có kích thước lớn hơn và đường ống có kích thước nhỏ hơn (dùng để dẫn dầu nhẹ thay thế).

Việc cung cấp dầu nhẹ thay thế (dầu rửa) dầu thô trong đường ống sau mỗi lần nhập được thực hiện nhờ bộ phận cung cấp dầu rửa (flushing oil). Bộ phận này bao gồm một bể chứa dầu rửa, một bơm dầu và một bơm tăng áp suất. Bể chứa dầu rửa có sức chứa đủ để cấp lượng dầu thay thế dầu thô trong ống và mức dầu trong bể chứa đủ để thực hiện việc tuần hoàn dầu trong đường ống. Trong bể chứa có lắp hệ thống gia nhiệt bằng hơi để duy trì nhiệt độ của dầu rửa ở nhiệt độ thích hợp cho việc gia nhiệt tuyến ống và tẩy rửa phần cặn bám trong lòng ống. Bơm tăng áp có nhiệm vụ thông tuyến ống nếu xảy ra tắc nhẹ.

Để kiểm tra tuyến ống và thông rửa toàn bộ tuyến ống khi cần thiết, trong hệ thống còn lắp một trạm phóng thoi (pig). Động lực để phóng thoi rửa bơm dầu rửa.

2.2.1.2. Nguyên lý hoạt động

Nguyên lý hoạt động của hệ thống này có thể mô tả như sau: Sau mỗi lần nhập dầu thô, dầu rửa có nhiệt độ cao từ bể chứa dầu rửa được bơm vào đường ống dẫn dầu thô để đẩy dần dầu thô chứa trong đường ống về bể chứa dầu thô. Khi dầu thô đã được đẩy ra hết đường ống thì dừng bơm dầu rửa lại. Dầu rửa được giữ trong ống trong suốt thời gian giữa hai lần nhập. Trước khi nhập dầu thô (khoảng 24 giờ) người ta khởi động bơm dầu rửa và cho chạy tuần hoàn dầu rửa từ tuyến ống về bể chứa và ngược lại để nâng nhiệt độ của đường ống dẫn dầu lên giá trị thích hợp nhằm giảm tổn thất nhiệt của dầu thô vào đường ống trong quá trình nhập. Sau khi kết thúc quá trình tuần hoàn dầu rửa, tuyến ống được nung nóng tới nhiệt độ thích hợp thì dừng bơm dầu rửa. Đây là thời điểm sẵn sàng để tiếp nhận dầu thô từ tàu dầu. Khi nhập dầu thô,

dầu thô được chuyển từ tàu dầu vào khu bể chứa nhờ bơm của tàu dầu. Vào thời điểm bắt đầu nhập dầu thô, quá trình di chuyển của dầu rửa và dầu thô trong đường ống ngược lại so với quá trình đẩy dầu thô ra khỏi ống. Quá trình diễn ra như sau: dầu thô từ tàu dầu sẽ đẩy dầu rửa trong đường ống về bể chứa dầu rửa, khi dầu rửa được đẩy hết ra khỏi đường ống, các van điều khiển trên đường ống dẫn về bể chứa dầu rửa được đóng lại, và các van dẫn dầu thô về bể chứa được mở ra để dầu thô dẫn tới các bể chứa thích hợp. Nhờ đường ống được gia nhiệt bằng dầu rửa trước khi nhập và dầu thô được gia nhiệt trên tàu mà nhiệt độ của dầu khi tới bể chứa được duy trì ở mức thích hợp cho vận hành. Tùy theo tính chất của dầu thô mà nhiệt độ của dầu thô và đường ống được gia nhiệt ở nhiệt độ phù hợp. Để tránh tổn nhiệt trên tuyến ống, các ống dẫn dầu ngầm dưới biển được bảo ôn, phần trên bờ được gia nhiệt bằng hơi hoặc bằng điện. Khi quá trình nhập dầu thô kết thúc, dầu dầu rửa lại được bơm vào đường ống để thay thế dầu thô trong đường ống quá trình cứ như vậy lặp lại giữa các lần nhập dầu.

Quá trình vận hành (đóng mở van trên đường ống dẫn dầu thô và dầu rửa) được thực hiện theo nguyên tắc cho phép dầu rửa được lẫn vào dầu thô nhưng không cho dầu thô lẫn vào dầu nhẹ để kéo dài thời gian phục vụ của dầu rửa giảm chi phí vận hành. Việc đóng mở các van thích hợp để tránh nhiễm bẩn dầu rửa dựa vào tín hiệu phát hiện giao diện giữa dầu rửa và dầu thô của các thiết bị lắp trên tuyến ống. Lượng dầu rửa bị hao hụt dần do lượng dầu rửa lẫn vào dầu thô trong quá trình vận hành, lượng dầu rửa thiếu hụt sẽ được bổ sung thường xuyên. Chất lượng dầu rửa được kiểm tra định kỳ, khi dầu không đáp ứng yêu cầu sẽ được thay thế bằng dầu mới, dầu nhiễm bẩn được đưa về các phân xưởng công nghệ để chế biến lại.

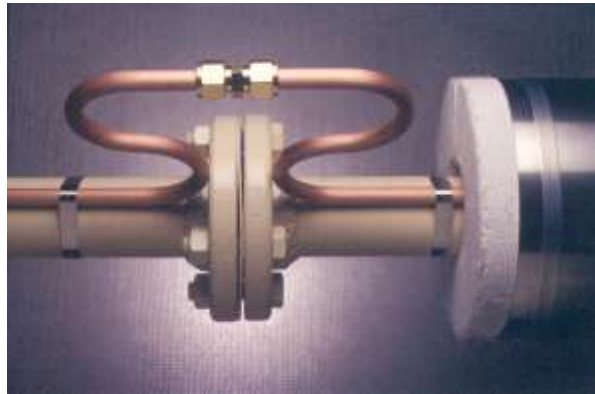
2.2.2. Phương pháp gia nhiệt đường ống

Phương án sử dụng dầu thay thế có nhiều ưu điểm, tuy nhiên có nhược điểm là đầu tư ban đầu cao, vì vậy, trong những năm gần đây người ta phát triển hệ thống gia nhiệt đường ống bằng điện dựa trên tiến bộ công nghệ mới về hiện tượng dòng điện bề mặt ở điện áp cao. Gia nhiệt đường ống có nhiều giải pháp khác như dùng hơi, dùng dây điện trở, tuy nhiên, các giải pháp này đều không áp dụng được cho hệ thống đường ống ngầm dưới biển do yêu cầu về độ tin cậy vận hành cũng như giới hạn kỹ thuật của phương pháp.

2.2.2.1. Gia nhiệt bằng hơi

Phương pháp gia nhiệt bằng hơi (xem hình H6) gặp trở ngại do chiều tuyến ống thường lớn đòi hỏi áp suất hơi cao và rất khó khăn trong việc thu

hồi nước ngưng. Phương pháp này chỉ áp dụng cho gia nhiệt đường ống trên bờ có chiều dài không lớn.



Hình H-6 Gia nhiệt đường ống bằng hơi

2.2.2.2. Gia nhiệt bằng điện

Đường ống có thể gia nhiệt bằng phương pháp dùng dây điện trở truyền thống hoặc phương pháp hiệu ứng dòng điện bề mặt trong điện trường cao áp. Phương pháp gia nhiệt bằng điện trở truyền thống chỉ thích hợp cho các tuyến ống trên bờ. Phương pháp gia nhiệt bằng dòng điện bề mặt trong môi trường điện trường cao áp là công nghệ mới được áp dụng để gia nhiệt đường ống dẫn dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao, đặc biệt là tuyến ống ngầm dưới biển. Trên thế giới hiện nay cũng có nhiều công trình áp dụng công nghệ gia nhiệt này.

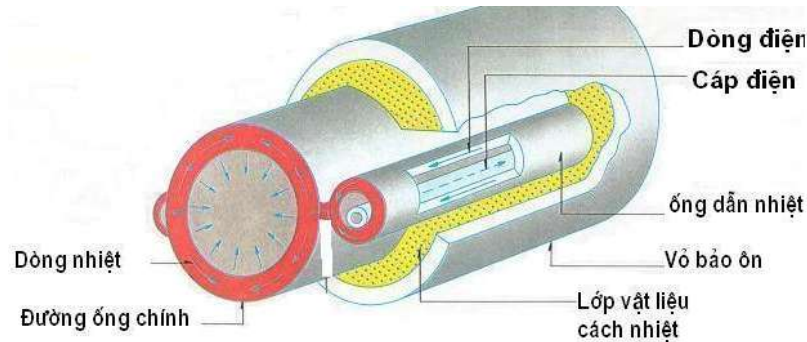
a. Phương pháp dòng điện bề mặt

Phương pháp này có ưu điểm là đầu tư ban đầu thấp hơn so với phương pháp dùng dầu thay thế do chỉ đầu tư một đường ống mà không cần thêm đường ống dẫn dầu rửa. Tuy nhiên, chi phí vận hành của phương pháp này cao hơn so với phương pháp dùng dầu rửa thay thế. Chính vì vậy mà các nhà đầu tư thường cân nhắc giữa phương pháp gia nhiệt bằng điện và phương pháp dùng dầu nhẹ thay thế để quyết định lựa chọn giải pháp thích hợp cho hệ thống nhập dầu thô của nhà máy lọc dầu. Để lựa chọn phương pháp thích hợp phải tiến hành đánh giá, so sánh đầy đủ tính khả thi cả khía cạnh kinh tế và kỹ thuật.

Nguyên lý hoạt động

Gia nhiệt bằng dòng điện bề mặt dựa trên nguyên lý khi có dòng điện cao áp (khoảng 40.000 V) đi qua một dây dẫn thì trên bề mặt của kim loại xuất hiện dòng điện gọi là dòng điện bề mặt (tương tự như hiện tượng dòng điện cao tần). Dưới tác dụng của dòng điện, bề mặt kim loại sẽ bị đốt nóng lên. Dựa vào hiện tượng này, người ta áp dụng vào gia nhiệt đường ống. Sơ đồ nguyên lý quá trình gia nhiệt đường ống sử dụng dòng điện bề mặt cao áp được mô tả trong hình H-7A. Theo sơ đồ nguyên lý này, để thực hiện được quá trình gia

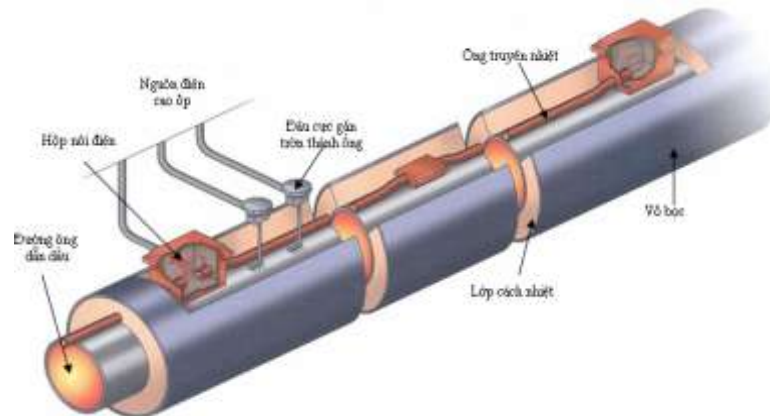
nhiệt, trên bề mặt của đường ống cần gia nhiệt người ta hàn các ống gia nhiệt (heating tube), bên trong các ống gia nhiệt này có đặt các dây điện cho dòng điện cao áp đi qua. Khi có dòng điện cao áp đi qua dây dẫn, trên bề mặt của ống gia nhiệt xuất hiện dòng điện trên bề mặt, dưới tác dụng của dòng điện, ống gia nhiệt bị đốt nóng lên và truyền nhiệt sang đường ống cần gia nhiệt.



Hình H-7 A Nguyên lý gia nhiệt bằng phương pháp dòng điện bề mặt cao áp
Cấu tạo và nguyên tắc vận hành hệ thống gia nhiệt đường ống dẫn dầu

Hệ thống gia nhiệt đường ống dầu thô bao gồm các bộ phận chính: Máy biến áp tạo nguồn điện cao áp, hệ thống dây cáp, các ống gia nhiệt, đường ống và vá cách nhiệt. Sơ đồ tổng thể lắp đặt và cấu tạo hệ thống gia nhiệt bằng phương pháp dòng điện bề mặt cao áp được minh họa trong hình H-7B. Theo sơ đồ này, dọc theo đường ống dẫn dầu thô người ta hàn các ống nhá (gọi là ống gia nhiệt) phía trong lòng các ống gia nhiệt người ta lắp dây dẫn cho dòng điện cao áp chạy qua. Để thuận lợi cho quá trình lắp đặt bảo trì, mỗi một đoạn ống nhất định người ta lắp một hộp nối dây cáp điện. Số ống lượng ống gia nhiệt được lắp đặt phù hợp công suất gia nhiệt và được bố trí sao cho sự phân phối nhiệt đồng đều trên tiết diện ống cần gia nhiệt. Nhằm tăng độ tin cậy của hệ thống, một cáp điện và một ống gia nhiệt dự phòng được lắp đặt bổ sung. Phương pháp gia nhiệt đường ống có nhiều ưu điểm trong vận hành. Theo phương pháp này, dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao sau khi nhập từ tàu dầu phần còn lại trong đường ống không cần phải đẩy ra khỏi đường ống mà vẫn giữ nguyên trong ống. Khi chuẩn bị nhập chuyển dầu thô tiếp theo, thì hệ thống gia nhiệt đường ống được khởi động (thường trước khi nhập dầu 24 tiếng) để đưa phần dầu chứa trong ống về trạng thái lỏng có thể chuyển động được trong đường ống bằng bơm. Khi kết thúc quá trình nhập dầu thô, hệ thống gia nhiệt dừng hoạt động để tiết kiệm chi phí vận hành. Phương pháp dùng điện gia nhiệt chỉ cần một đường ống dẫn mà không cần hai đường ống để tuần hoàn dầu rửa. Phương pháp này có độ tin cậy vận hành cao, khi có sự cố xảy ra (dầu bị

đông đặc trong ống) có thể khôi phục được tuyến ống về trạng thái hoàn toàn như ban đầu khi hệ thống gia nhiệt được khôi phục.



Hình H-7 B Sơ đồ lắp đặt hệ thống gia nhiệt bằng phương pháp dòng điện bề mặt cao áp

b. Phương pháp gia nhiệt bằng điện truyền thống



Hình H-8 A Sơ đồ gia nhiệt đường ống bằng điện trở truyền thống

Phương pháp gia nhiệt bằng điện truyền thống là phương pháp người ta sử dụng dây điện trở để gia nhiệt trực tiếp cho đường ống dẫn dầu. Tuy nhiên, phương thức này cũng chỉ phù hợp cho gia nhiệt phần đường ống trên bờ. Theo phương pháp này, các dây điện trở đặc biệt sẽ được quấn dọc theo đường ống dẫn dầu. Khi dòng điện chạy qua các dây điện trở này sẽ làm nóng thành đường ống và sau đó nhiệt được truyền vào dầu trong đường ống để nâng nhiệt độ của dầu tới giá trị thích hợp cho chế độ vận hành. Sơ đồ minh họa phương pháp gia nhiệt đường ống bằng dây điện trở và cấu tạo của dây điện trở điển hình được trình bày trong các hình H-8 A, B, C.



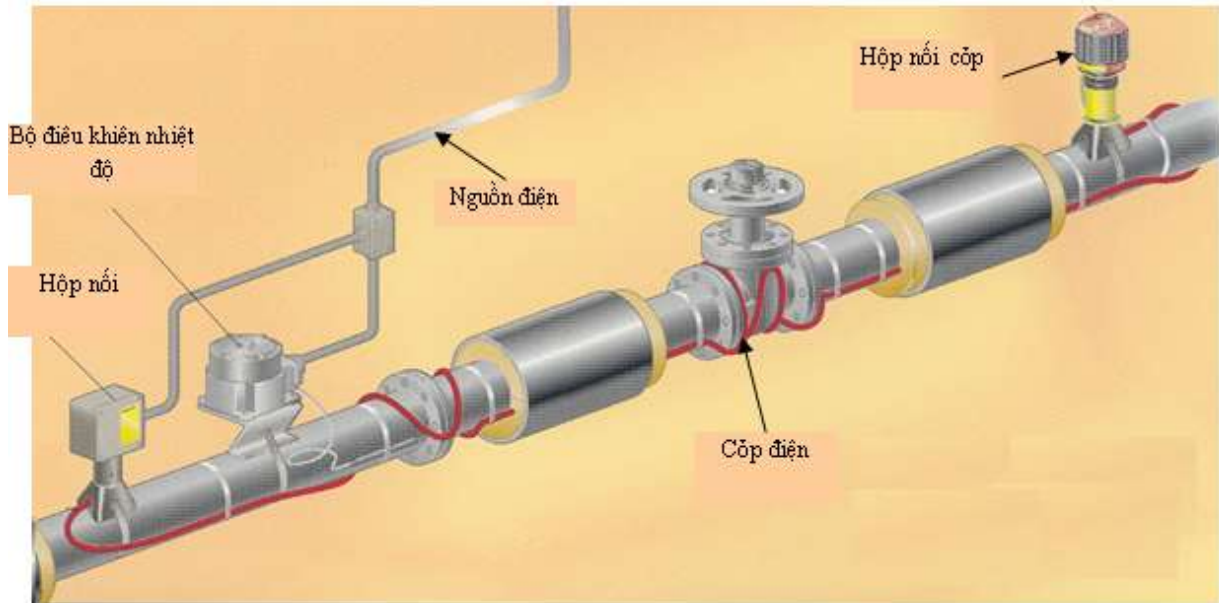
Hình H-8- B - Minh họa đường ống dẫn dầu được gia nhiệt bằng dây điện trở truyền thống

Trong hệ thống đường ống nhập dầu thô, cho dù có sử dụng phương pháp dầu thay thế thì một số phần tuyến ống dầu thô trên bờ vẫn phải gia nhiệt bằng điện, do một số đoạn ống không thể thực hiện được bằng phương pháp gia nhiệt khác.

Việc xem xét lựa chọn phương pháp nào thích hợp để giải quyết vấn đề đông đặc dầu thô trên đường ống nhập được xem xét trên nhiều yếu tố: đầu tư ban đầu, chi phí vận hành, điều kiện cụ thể của từng dự án. Mọi phương án lựa chọn đều cần phải đảm bảo độ tin cậy của hệ thống, hiệu quả kinh tế mang lại hợp lý.



Hình H-8 C- Cấu tạo một dây điện trở điển hình



Hình H-8 D- Sơ đồ lắp đặt hệ thống gia nhiệt bằng điện truyền thống

2.3. BỂ CHỨA DẦU THÔ

2.3.1. Chức năng khu bể chứa dầu thô

Dầu thô sau khi nhập vào nhà máy từ tàu dầu được tồn trữ trong các bể chứa. Khu bể chứa dầu thô được đặt tại vị trí thuận lợi cho việc nhập nguyên liệu cũng như phải phù hợp với đường dòng công nghệ chung của toàn bộ nhà máy trong quá trình chế biến nhằm tối ưu mạng đường ống nối giữa các bộ phận trong phân xưởng. Tổng dung tích khu bể chứa cần phải được thiết kế để tiếp nhận được các tàu dầu có tải trọng lớn nhất được sử dụng để vận chuyển dầu cho nhà máy và đảm bảo được số ngày dự phòng thích hợp. Số ngày dự phòng dầu thô cho nhà máy tùy thuộc vào chiến lược kinh doanh, an toàn vận hành, tính ổn định nguồn dầu cung cấp. Trong thực tế, số ngày dự phòng được chọn trong khoảng từ 11 ngày đến 20 ngày vận hành tùy thuộc vào điều kiện cụ thể như tính ổn định nguồn dầu cung cấp, khoảng cách vận chuyển. Ngoài chức năng tàng trữ và dự phòng nguyên liệu cho nhà máy, khu bể chứa dầu thô còn có chức năng tách sơ bộ nước trong dầu để nâng cao hiệu các quá trình chế biến tiếp theo. Mặt khác, lượng nước trong dầu thô giảm sẽ cho phép giảm được công suất của thiết bị tách muối ở phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển.

Trong một số nhà máy, các bể chứa dầu thô còn được xem xét, thiết kế để chứa cặn của phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển trong những trường hợp phân xưởng cracking xúc tác cặn hoặc phân xưởng chưng cất chân không có sự cố trong thời gian dài để đảm bảo sự hoạt động mềm dẻo và hiệu quả

hoạt động của nhà máy. Hình ảnh của bể chứa dầu thô trong nhà máy được minh họa trong hình H-9.

2.3.2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

Bể chứa dầu thô thường là những bể chứa trụ mái nổi, bên trong có thiết bị gia nhiệt để tránh dầu bị đông đặc và để duy trì dầu thô ở nhiệt độ thích hợp cho quá trình vận chuyển. Hệ thống gia nhiệt sử dụng trong bể chứa dầu thô thường là kiểu gia nhiệt ống ruột gà sử dụng hơi nước thấp áp. Phương pháp gia nhiệt này đơn giản trong thiết kế, chế tạo với chi phí đầu tư và chi phí vận hành thấp nhưng vẫn đảm bảo hiệu quả gia nhiệt. Để tránh tạo coke cục bộ và đảm bảo nhiệt độ đồng đều, bên trong các bể dầu thô người ta lắp các máy khuấy trộn cơ khí.



Hình H-9 Hình ảnh khu bể chứa dầu thụ trong nhà máy

Mỗi bể chứa được lắp hệ thống đo mức tự động để cấp số liệu, tín hiệu phục vụ cho việc thống kê, quản lý và điều khiển quá trình nhập và xuất dầu thô ra khỏi bể chứa. Khi dầu thô trong bể đạt mức cao trong bể thì các van đường ống nhập vào bể sẽ đóng lại, ngược lại khi dầu thô đạt mức thấp nhất trong bể thì ngừng quá trình xuất dầu ra khỏi bể chứa. Để tách nước trong dầu thô, dầu sau khi nhập được ổn định để nước tự do trong dầu lắng xuống phía đáy bể và tháo định kỳ ra ngoài vào hệ thống nước thải lẫn dầu. Nhằm xác định thời điểm thích hợp để tháo nước lắng đọng và tránh khả năng dầu bị tháo ra cùng nước lắng đọng, phía đáy bể người ta lắp đầu đo phát hiện giao diện giữa dầu và nước.

Việc xác định số lượng và tổng thể tích của bể chứa dầu thô có ý nghĩa quan trọng đối hoạt động của nhà máy nói chung cũng như công việc xuất nhập dầu thô nói riêng. Trong thực tế, tổng thể tích khu bể chứa dầu thô được

xác định sơ bộ bằng tổng thể tích của một tàu chở dầu có tải trọng lớn nhất được sử dụng để vận chuyển dầu cho nhà máy và số ngày dự phòng. Về số lượng bể chứa phải đảm bảo phân bổ sao cho kích thước của các bể chứa phù hợp các tiêu chuẩn thiết kế đang áp dụng phổ biến, dễ dàng cho chế tạo, mua sắm vật tư thiết bị,... Các bể chứa dầu thô thường có thể tích rất lớn (thường từ 60.000 m³ - 90.000 m³) có kết cấu kiểu bể chứa mái nổi, vì vậy, vấn đề thiết kế, chế tạo và xây dựng các bể chứa dầu thô tương đối phức tạp. Tiêu chuẩn thiết kế cho các bể chứa thường áp dụng tiêu chuẩn API (Hoa Kỳ).

2.4. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Tại sao trong thực tế người ta hay sử dụng bến nhập dầu một điểm neo (SPM) để tiếp nhận tàu dầu thô cho các Nhà máy lọc dầu. Nguyên lý hoạt động của nhập dầu thô qua bến nhập dầu qua SPM?

2. Trình bày các giải pháp công nghệ để tránh hiện tượng đông đặc dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao trong quá trình vận chuyển. Nguyên lý hoạt động của phương pháp dầu thay thế.

3. Trình bày nguyên lý hoạt động của hệ thống gia nhiệt bằng dòng điện cao áp bề mặt. Ưu, nhược điểm của phương pháp gia nhiệt này.

BÀI 3. SƠ ĐỒ VÀ QUÁ TRÌNH HOẠT ĐỘNG CỦA HỆ THỐNG NĂNG LƯỢNG, PHỤ TRỢ

Mã bài: HD M3

Giới thiệu

Hệ thống năng lượng, phụ trợ đóng một vai trò quan trọng và có mối quan hệ hữu cơ với các phân xưởng công nghệ trong quá trình hoạt động của nhà máy lọc, hóa dầu. Tuy nhiên, vai trò và hoạt động của các phân xưởng năng lượng, phụ trợ trong nhà máy lọc hóa dầu chưa được giới thiệu một cách đầy đủ đặc biệt là mối liên hệ qua lại với các phân xưởng công nghệ. Trong phạm vi bài học này sẽ giới thiệu khái quát về các hệ thống này và nhấn mạnh mối quan hệ của nó đối với toàn bộ hoạt động của nhà máy.

Mục tiêu thực hiện

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

- Mô tả được chức năng nhiệm vụ của hệ thống năng lượng, phụ trợ.
- Mô tả được sơ đồ công nghệ và nguyên lý hoạt động của từng hệ thống: Hệ thống phát điện và phân phối, hệ thống sản xuất và cấp hơi, hệ thống khí nén điều khiển, hệ thống nước làm mát,...

Nội dung chính

- Hệ thống phát và phân phối điện.
- Hệ thống cấp hơi.
- Hệ thống khí nén.
- Hệ thống cấp khí Ni tơ.
- Hệ thống khí nhiên liệu.
- Hệ thống dầu nhiên liệu.
- Hệ thống nước làm mát.

3.1. HỆ THỐNG PHÁT ĐIỆN VÀ HƠI

3.1.1. Giới thiệu chung

Cũng như bất cứ một nhà máy sản xuất nào, điện là một nhu cầu tất yếu đối với nhà máy lọc hóa dầu. Tuy nhiên, việc cung cấp điện đối với nhà máy lọc hóa dầu có những yêu cầu riêng biệt. Sự cố phải dừng nhà máy lọc hóa dầu không có kế hoạch là rất cần hạn chế trong vận hành, vì khi dừng nhà máy bất thường sẽ gây thiệt hại lớn về kinh tế: việc khởi động lại hoạt động nhà máy là công việc rất khó khăn phức tạp, rất nhiều sản phẩm không đạt chất lượng sản sinh ra trong giai đoạn này cần phải chế biến lại. Mặt khác, khi dừng nhà máy bất thường xuất hiện nhiều nguy cơ gây mất an toàn nhà máy và gây ô nhiễm

môi trường. Trong các nguyên nhân phải dừng nhà máy thì nguyên nhân do sự cố điện chiếm tỷ lệ tương đối lớn, đặc biệt là các nước kém phát triển. Vì vậy, nguồn điện ổn định là yêu cầu hàng đầu để giảm thiểu thiệt hại vì lý do nguồn cung cấp năng lượng. Trong thực tế, tùy thuộc vào tiêu chuẩn thiết kế nhà máy, tiêu chuẩn an toàn mà hệ thống cấp điện được thiết kế khác nhau (theo từng quốc gia), đối với đa số các nhà máy, thông thường có ba hệ thống cung cấp điện cho nhà máy: nguồn điện do nhà máy tự sản xuất, nguồn điện lấy từ ngoài hàng rào nhà máy và nguồn điện dự phòng trong trường hợp khẩn cấp (chỉ cấp cho một số hộ tiêu thụ nhất định). Phân xưởng phát điện trong nhà máy được thiết kế để đảm bảo đáp ứng nhu cầu tiêu thụ điện nội tại và cấp một phần hơi bổ sung cho hệ thống cung cấp hơi.

Ngoài nhu cầu về điện năng, trong các nhà máy lọc hóa dầu có nhu cầu lớn về hơi nước ở các mức áp suất khác nhau. Hơi nước được sử dụng cho các mục đích chính là: phát điện, làm động lực cho một số động cơ tuốc bin, gia nhiệt, phục vụ bảo dưỡng,... Hơi nước được sản xuất từ nồi hơi của phân xưởng phát điện, các nồi hơi tận dụng nhiệt trong nhà máy. Nhu cầu hơi trong nhà máy lọc hóa dầu (ở các mức áp suất khác nhau) là rất lớn cho các nhu cầu gia nhiệt, chạy các động cơ (sử dụng động cơ tuốc bin hơi) dẫn động thiết bị có công suất lớn, tải không ổn định. Hơi trong nhà máy được sản xuất ở nhiều cấp khác nhau (được phân chia dựa theo áp suất và nhiệt độ) để đáp ứng các yêu cầu sử dụng đa dạng của các hộ tiêu thụ:

- Hơi có áp suất rất cao: Hơi ở mức áp suất rất cao (trên 100 at) được sử dụng cho mục đích chạy các tuốc-bin hơi của máy phát điện.
- Hơi cao áp: Hơi áp suất cao (áp suất khoảng trên 40 at) dùng để dẫn động các tuốc bin của một số máy nén, máy bơm có công suất lớn và tải không ổn định, ngoài ra hơi cao áp cũng được sử dụng để gia nhiệt trong một số phân xưởng công nghệ.
- Hơi trung áp: Hơi trung áp (áp suất khoảng 12-15 at) được sử dụng để dẫn động một số tuốc bin hơi và cho mục đích gia nhiệt.
- Hơi thấp áp: Hơi thấp áp trong nhà máy thường là dạng hơi thấp áp quá nhiệt (áp suất trong khoảng 4 at) được sử dụng với mục đích chính là gia nhiệt và bảo dưỡng máy móc thiết bị..

Để nguồn hơi cung cấp được ổn định, cũng như tăng cường khả năng điều tiết khả năng cung cấp hơi ở các mức áp suất khác nhau, hơi trong nhà máy được nối kết thành mạng lưới phân phối. Chi tiết hệ thống phát điện và hơi được trình bày trong mục dưới đây.

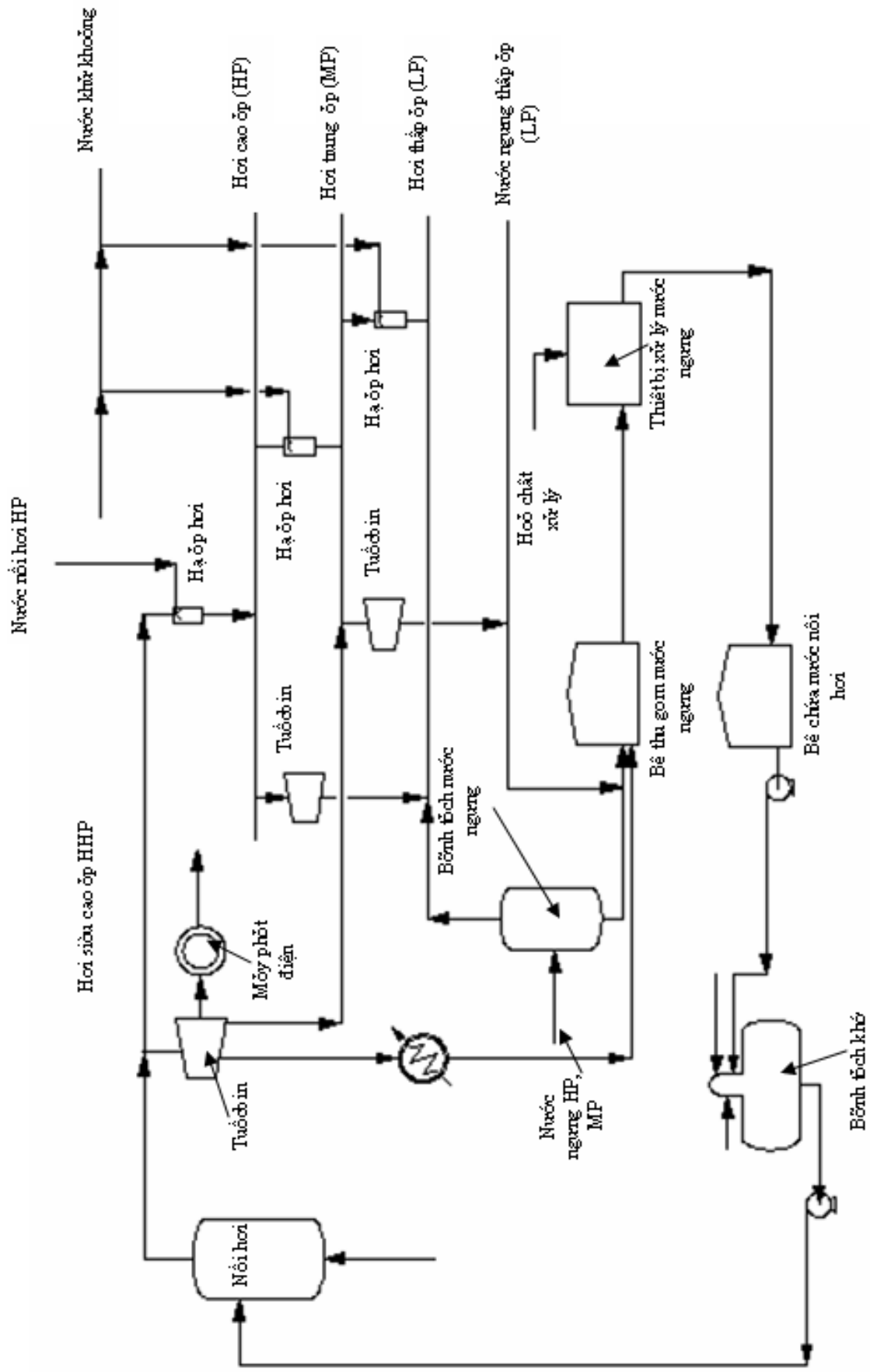
3.1.2. Cấu hình và sơ đồ hệ thống

Trong các nhà máy lọc dầu, thông thường có một phân xưởng phát điện để đáp ứng nhu cầu điện năng nội tại của nhà máy (ngoại trừ các quốc gia như vùng Trung đông nguồn điện lưới quốc gia ổn định và rất rẻ). Việc xây dựng một phân xưởng phát điện bên trong nhà máy lọc hóa dầu không chỉ với mục đích chủ động nguồn cung cấp điện năng, an toàn nguồn điện cung cấp mà còn có ý nghĩa nâng cao được hiệu quả kinh tế chung nhà máy do tận dụng được các nguồn dầu thải, khí thải chất lượng thấp để làm nhiên liệu. Ngoài ra, phân xưởng điện còn có vai trò bổ sung lượng hơi nước cho các hệ tiêu thụ trong nhà máy mà các nồi hơi tận dụng nhiệt trong các phân xưởng công nghệ không đủ công suất để đáp ứng.

Trong thực tế, về nguyên lý, các tua bin dẫn động máy phát điện có thể sử dụng loại tua bin khí hoặc tua bin hơi. Tuy nhiên, do đặc thù của nhà máy lọc dầu mà tuốc bin hơi và đi kèm theo là các lò hơi cao áp được sử dụng phổ biến trong các phân xưởng điện của Nhà máy lọc hóa dầu. Lý do của việc sử dụng cấu hình này là:

- Nhu cầu hơi trong nhà máy lọc hóa dầu là rất lớn, lượng hơi được sản xuất từ các phân xưởng công nghệ do tận dụng các nguồn nhiệt thải và nguồn khí nhiên liệu dư thừa không đáp ứng được nhu, vì vậy, cần phải có nguồn cung cấp hơi bổ sung cho nhu cầu toàn nhà máy. Giải pháp thích hợp về mặt kỹ thuật và kinh tế là phối hợp giữa việc phát điện và cấp hơi cho bổ sung cho hệ thống hơi của nhà máy.
- Sử dụng tuốc bin khí để phát điện có thể đơn giản hóa phân xưởng điện, tuy nhiên, không phù hợp với nhà máy lọc hóa dầu vì nếu dùng tuốc bin khí thì nguồn dầu và khí sử dụng phải sạch trong khi Nhà máy thường tồn tại một lượng lớn dầu thải hoặc dầu cặn có chất lượng thấp cần phải được tận dụng. Nếu sử dụng các nguồn nhiên liệu này cho tuốc bin khí thì cần phải đầu tư thêm một khoản kinh phí không nhỏ cho các thiết bị xử lý để làm sạch nguồn nhiên liệu này.

Chính vì những lý do trên, trong nhà máy lọc hóa dầu, người ta thường phối hợp sản xuất điện với sản xuất hơi để nâng cao hiệu quả quá trình tận dụng năng lượng nhằm tăng cao hiệu quả kinh tế và giảm được lượng khí thải vào môi trường. Sơ đồ tổng quát quá trình sản xuất điện, hơi và chu trình tận dụng năng lượng được đưa ra trong hình H 11.



Hình 11 - SƠ ĐỒ TỔNG QUÁT SẢN XUẤT ĐIỆN VÀ HƠI NƯỚC

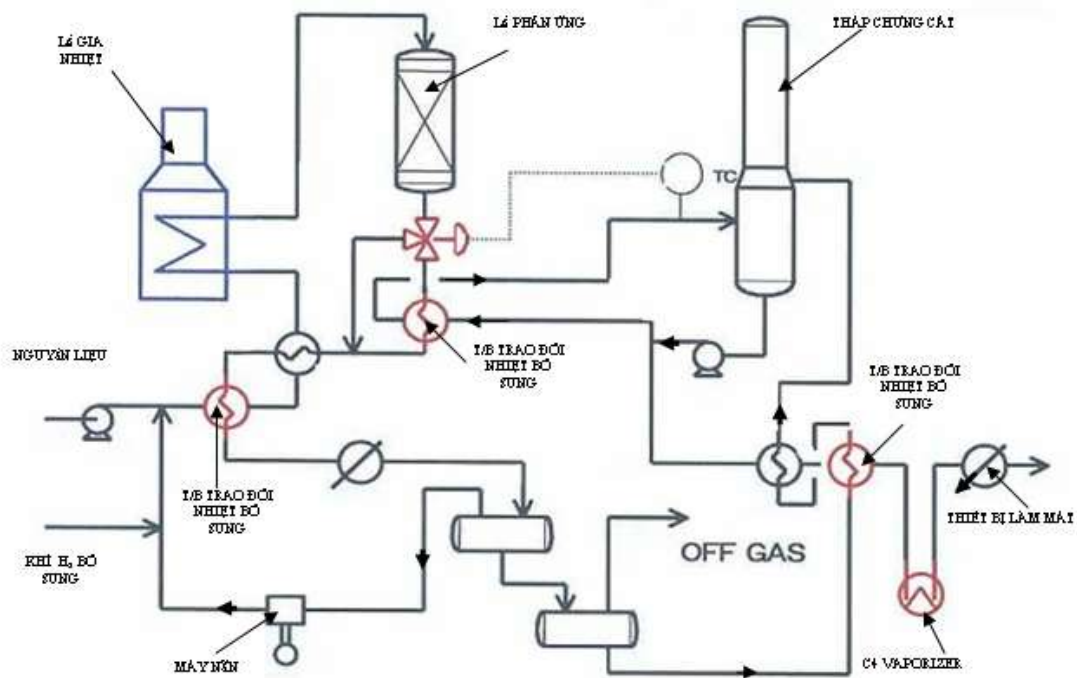
Hệ thống phối hợp sản xuất điện và hơi bao gồm một số nồi hơi thích hợp để sản xuất hơi siêu cao áp để dẫn động tua bin hơi phát điện. Số nồi hơi được xác định trên cơ sở đảm bảo cân bằng hơi trong toàn nhà máy và đảm bảo độ dự phòng nhất định. Với mục đích cân bằng nhu cầu sử dụng hơi ở các mức áp suất khác nhau trong, một hệ thống các thiết bị giảm áp (Let down) được lắp đặt để điều tiết nguồn cung cấp hơi. Điện năng sản xuất từ phân xưởng điện được kết nối với hệ thống phân phối điện của nhà máy. Hơi nước được đưa tới mạng lưới phân phối, thông thường trong Nhà máy lọc dầu có quy mô lớn có bốn cấp hơi: hơi siêu cao áp, hơi cao áp, hơi trung áp và hơi thấp áp. Hơi siêu cao áp (HHP) chỉ được sử dụng để phát điện và một phần giảm áp cho cấp hơi cao áp trong trường hợp lượng hơi cao áp thiếu hụt. Hơi cao áp (HP) và trung áp (MP) được sử dụng để chạy các tuốc bin hơi dẫn động và gia nhiệt. Hơi thấp áp được sử dụng với mục đích chính là gia nhiệt và các hoạt động bảo dưỡng máy móc thiết bị. Hơi được sản xuất từ các phân xưởng công nghệ và phân xưởng điện được đưa tới hệ thống phân phối hơi. Hệ thống cung cấp hơi trong nhà máy được chia thành ba cấp cao, trung và thấp áp. Hơi được cấp tới các hộ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống.

Giữa các cấp hơi có hệ thống điều tiết để đảm bảo cân bằng nhu cầu hơi trong toàn nhà máy. Khi áp suất hệ thống hơi giảm áp (do nhu cầu tiêu thụ cao hơn) các thiết bị sản xuất hơi ở cấp áp suất này không đảm bảo đáp ứng nhu cầu thờ lập tức hơi ở cấp cao hơn sẽ được giảm áp để bổ sung cho nhu cầu đột biến về hơi ở cấp áp suất thấp hơn.

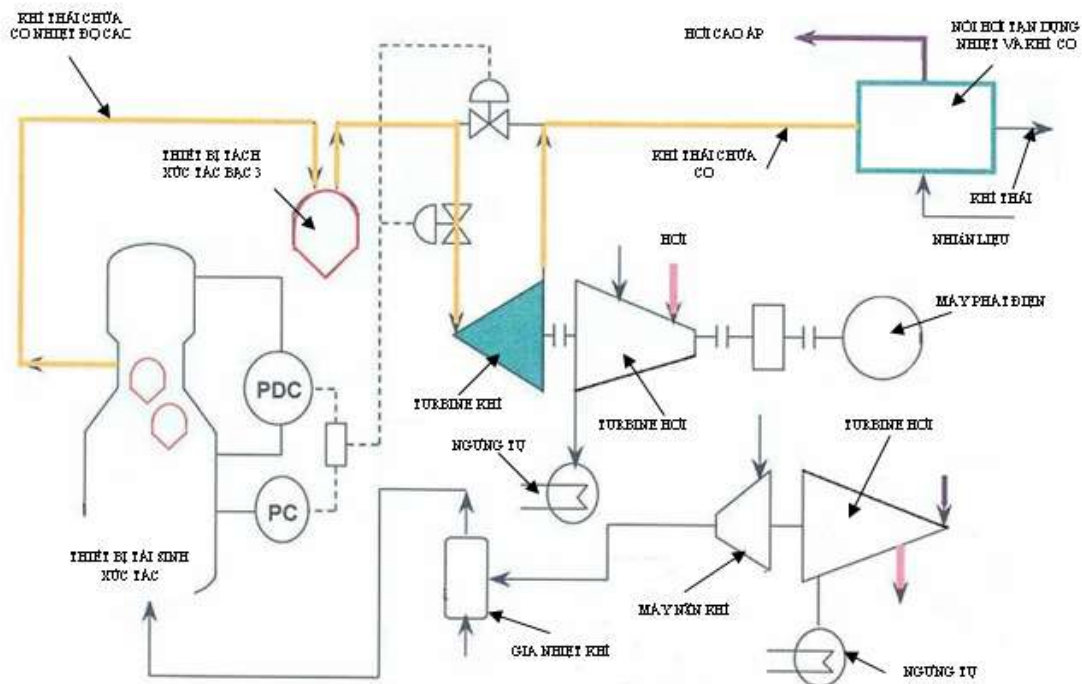
Hơi nước sau khi đi qua các tuốc bin hơi, một phần hơi nước sẽ ngưng tụ, phần hơi không ngưng sẽ được hòa vào hệ thống hơi thấp áp. Nước ngưng cao và trung áp cũng được đưa tới bể phân tách để thu hồi hơi thấp áp và thu hồi nước ngưng đem xử lý, tái sử dụng. Hệ thống phân phối hơi phải được thiết kế trên cơ sở cân bằng giữa cung cầu, tuy nhiên, công suất cung cấp thường phải lớn hơn 10-20% so nhu cầu bình thường để đảm bảo hoạt động ổn định của hệ thống trong trường hợp có những nhu cầu đột biến và tính đến mở rộng trong tương lai. Một điểm cần lưu ý trong quá trình thiết kế, vận hành hệ thống sản xuất và phân phối hơi là phải tính đến hết các tổn hao khi một phân xưởng công nghệ có thiết bị sản xuất hơi gặp sự cố thờ vẫn phải đảm bảo cân bằng cung cầu hơi trong mọi trường hợp, tránh ảnh hưởng tới hoạt động của các phân xưởng khác do thiếu nguồn hơi.

Nhằm giảm chi phí vận hành, nước ngưng từ các hộ tiêu thụ sẽ được thu gom lại, xử lý rồi cấp cho các thiết bị sản xuất hơi. Lượng nước ngưng hao hụt

sẽ được bổ sung bằng nước đã khử khoáng và nước đã xử lý cho nồi hơi siêu cao áp.



Hình H-12 A Tận dụng nhiệt từ các vùng công nghệ trung gian có nhiệt độ cao



Hình H-12 B Tận dụng nhiệt từ các nguồn khí thải có nhiệt độ cao

3.1.3. Nâng cao hiệu suất sử dụng năng lượng để bảo vệ môi trường

Một trong xu thế tận dụng năng lượng phổ biến trong thiết kế, vận hành các nhà máy nói chung cũng như trong nhà máy lọc hóa dầu nói riêng là tận

dụng nguồn nhiệt thải để tái sử dụng trong nội bộ Nhà máy. Có hai nguồn nhiệt thải chính là nguồn nhiệt của các sản phẩm hoặc các sản phẩm trung gian có nhiệt độ cao và khí thải các lò đốt (bao gồm các lò tái sinh xúc tác).

Phương thức tận dụng nhiệt đầu tiên là sử dụng các dòng công nghệ (sản phẩm/sản phẩm trung gian) có nhiệt độ cao để gia nhiệt các dòng nguyên liệu hoặc các dòng trung gian khác (cần phải được nâng cao nhiệt độ). Nhằm thực hiện được ý tưởng này, người ta lắp đặt các thiết bị trao đổi nhiệt để các dòng công nghệ này thực hiện quá trình trao đổi nhiệt cho nhau. Hiện nay, các phần mềm thiết kế ứng dụng (ví dụ phần mềm PINCH) cho phép dễ dàng tìm được các giải pháp tối ưu cho việc tận dụng nhiệt thải theo nguyên tắc này. Một trong ví dụ về phương thức tận dụng nhiệt này được minh họa ở hình vẽ H - 12 A.

Phương thức tận dụng nhiệt thứ hai là tận dụng nguồn nhiệt thải có nhiệt độ cao từ khí thải các lò đốt và các thiết bị tái sinh xúc tác của phân xưởng cracking (FCC). Các nguồn khí này nhiều khi còn chứa thành phần khí nhiên liệu nhưng độc hại với môi trường (ví dụ như khí CO) cần phải được xử lý (đốt để chuyển hóa thành CO₂). Giải pháp công nghệ để tận dụng nguồn nhiệt này là lắp đặt các nồi hơi tận dụng nhiệt để sản xuất ra các loại hơi cao, trung áp và thấp áp. Nguồn hơi này sẽ được hoà vào mạng cấp hơi của toàn Nhà máy để vận hành các tuốc bin hơi hoặc gia nhiệt. Việc tận dụng nguồn nhiệt thải này cho phép giảm bớt được tiêu hao năng lượng, nâng cao hiệu quả kinh tế và góp phần bảo vệ môi trường. Một trong ví dụ về phương thức tận dụng nhiệt này được minh họa ở hình vẽ H-12B.

3.2. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NÉN

3.2.1. Vai trò hệ thống khí nén

Trong công nghiệp chế biến dầu khí, khí nén có ý nghĩa đặc biệt quan trọng do những đặc trưng riêng của ngành công nghiệp này: rủi ro cháy nổ cao, nhiều chất độc hại, quá trình công nghệ phức tạp đòi hỏi phải điều khiển tự động quá trình, yêu cầu an toàn vận hành cao... Chính vì vậy, phần lớn quá trình đều được điều khiển tự động. Trong điều khiển hoạt động nhà máy, việc điều khiển hoạt động các van chiếm một vị trí quan trọng. 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 vì lý do an toàn. Chất lượng của khí nén và độ tin cậy của hệ thống này đóng một vai trò quan trọng trong việc đảm bảo hoạt động bình thường và 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 cũng phục vụ một số quá trình công nghệ, làm động lực cho một số dụng cụ sửa chữa nhá và trong giai đoạn khởi động, bảo dưỡng nhà máy.

Ngoài hệ thống khí nén trung tâm cung cấp khí nén cho nhu cầu chung, trong nhà máy lọc hóa dầu cũng có các hệ thống sản xuất khí nén cục bộ phục vụ cho các nhu cầu riêng biệt.

3.2.2. Hệ thống khí nén trung tâm

Khí nén trong nhà máy lọc hóa dầu gồm hệ thống khí nén trung tâm và các hệ thống khí nén cục bộ. Khí nén trung tâm phục vụ cho nhu cầu khí điều khiển các van và khí nén công nghệ. Trong mục này tập trung vào mô tả hệ thống khí nén trung tâm. Hệ thống khí nén trung tâm 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. Nguyên lý hoạt động và các bộ phận của hệ thống sẽ được trình bày trong các mục dưới đây.

3.2.2.1. Bộ phận sản xuất khí nén

Khí nén phục vụ trong nhà máy là không khí trong khí quyển được nén tới áp suất thích hợp và tách một số tạp cơ học, hơi nước cho mục đích sử dụng (thông thường khí nén có áp suất từ 7-11 Kg/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 độ ẩm trong khí nén. Sơ đồ nguyên lý cấu tạo và hoạt động của hệ thống khí nén trung tâm trong Nhà máy lọc hóa dầu được trình bày trong hình H - 13. Theo sơ đồ này, bộ phận sản xuất khí nén bao gồm các thiết bị chính:

- Máy trộn khí;
- Bình chứa khí ướt;
- Bình sấy khí;
- Bình chứa khí khô.

a. Quá trình hoạt động

Không khí được các máy nén nén tới áp suất thích hợp (thông thường từ 7-11 Kg/cm²), sau đó được làm mát bằng thiết bị trao đổi nhiệt rồi đưa tới bình chứa khí nén ướt. Thiết bị trao đổi nhiệt để làm mát khí nén được sử dụng có thể là kiểu làm mát bằng không khí (gắn kèm theo máy trộn) hoặc kiểu làm mát bằng nước (tùy theo chủng loại máy trộn và nhà chế tạo). Tại thiết bị làm mát, một phần hơi nước trong khí nén được ngưng tụ và tách ra, tuy nhiên, lượng hơi nước trong không khí nén theo yêu cầu rất thấp, vì vậy, lượng ẩm trong không khí nén cần phải tiếp tục được tách ra cho tới khi đạt yêu cầu. Không khí

sau khi ra khỏi thiết bị ngưng tụ được đưa tới bình sấy khô. Tại đây, lượng hơi nước được tách tiếp tới giới hạn yêu cầu. Giới hạn cuối để tách ẩm ra khỏi không khí nén tùy thuộc vào điều kiện khí hậu tại khu vực xây dựng nhà máy và yêu cầu an toàn áp dụng cho nhà máy. Thiết bị sấy khô đồng thời cũng được thiết kế để tách các hạt rắn lẫn trong không khí. 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 trong toàn bộ mạng lưới phân phối 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 sự cố điện năng.

b. Cấu hình công nghệ hệ thống

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: một 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 tởnh trạng dự phòng. Trong thực tế, người ta có thể vận hành theo nguyên tắc chỉ để một máy dự phòng hai máy cũng lại hoạt động ở mức 60% công suất.

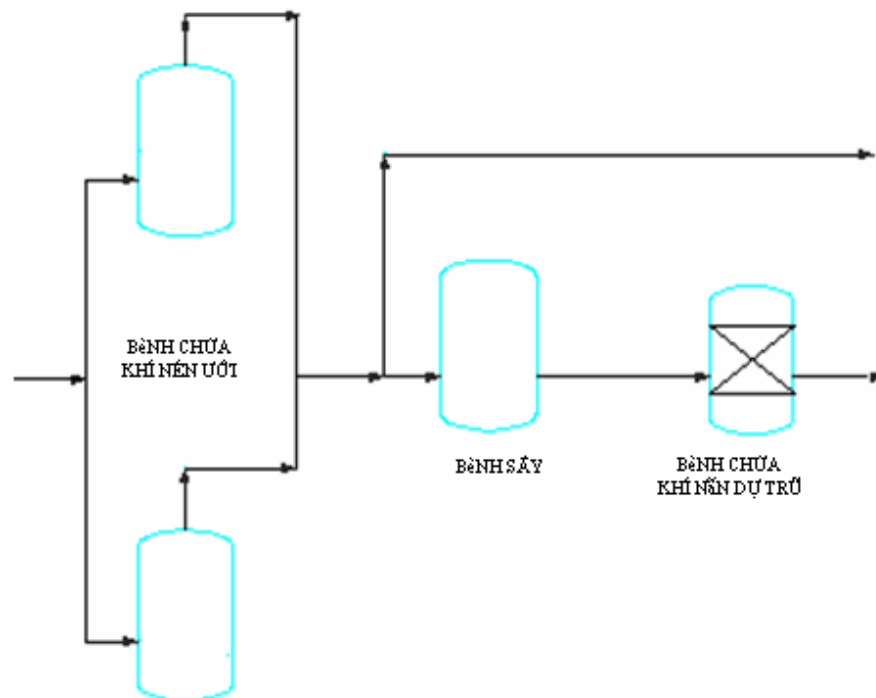
Máy nén lựa chọn có thể là máy nén kiểu trục vít hoặc máy nén ly tâm. Thông thường, nếu công suất máy nén nằm trong dải công suất thông dụng của các nhà chế tạo thì máy trộn trục vít sẽ được ưu tiên lựa chọn do máy nén trục vít có nhiều ưu điểm như độ ổn định cao, hoạt động êm dịu,... Trong trường hợp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

Máy trộn kiểu trục vít: Máy trộn trục vít là dạng máy trộn 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 trộn 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. Hình dạng máy trục vít như trong hình H-14. Máy trộn trục vít có một số ưu điểm so với các dạng máy nén khác:

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 mác 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 ợt rung động hơn nhờ đó chi phí cho nền móng cũng ít hơn.
- Khả năng phục vụ cao, đạt tới 99%.



HÌNH H – 13. Sơ đồ hệ thống sản xuất khí nén

Ưu điểm của máy nén kiểu trục vít so với máy trộn kiểu ly tâm:

- Khí đầu vào 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 của 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.



Hình H-14 Hình dạng ngoài và cấu tạo máy trộn trực vít

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. Nếu trong khí nén có chứa hơi nước, trong quá trình hoạt động khi 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 cũng 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 có nhiệt độ trung bình và nhiệt độ thấp nhất trong năm cao (như vùng xích đạo và nhiệt đới) thì 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 sấy nước. Bình sấy ngoài nhiệm vụ tách ẩm cũng 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  m 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/m³. 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 vùng 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.

3.2.2.2. 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. Khí nén được sử dụng vào các mục đích chính sau: sử dụng cho thiết bị điều khiển và cho các nhu cầu khác trong công nghệ và bảo dưỡng. Trong hai mục đích sử dụng này, khí nén điều khiển sẽ được ưu tiên hơn so với 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 giảm bớt lưu lượng của mạng lưới khí nén công nghệ hoặc dừng hẳn.

Hệ thống đường ống phân phối khí nén trong toàn nhà máy được thiết kế sao cho tổn thất áp suất ở 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).

3.2.2.3. Yêu cầu về 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 ($30 - 40^{\circ}\text{C}$ 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 $7 - 8 \text{ Kg/cm}^2$. Nhiệt độ khí nén cho phép dao động trong khoảng $10 - 45^{\circ}\text{C}$.

3.2.2.4. Yêu cầu về khả năng cung cấp liên tục

Khí nén có ý nghĩa quan trọng đối với hoạt động bình thường cũng như trong trường hợp ngừng khẩn cấp 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 đó 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:

a. Nguồn điện dự phòng

Trong nhà máy chế biến dầu khí, do đặc thù riêng, 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 trong trường hợp 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 cũng tiềm ẩn nguy cơ mất an toàn trong quá trình ngừng máy móc thiết bị chính. Do đó, 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 có thể xảy ra tởnh hướng các nguồn điện cấp cho nhà máy kể cả nguồn dự phòng cũng bị mất thờ 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 hộ 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 thờ 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 thờ một máy trộn phải được nối với nguồn điện khẩn cấp để cung cấp khí nén đáp ứng yêu cầu.

b. 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.

3.3. Hệ thống khí nén cục bộ

3.3.1. Đặt vấn đề

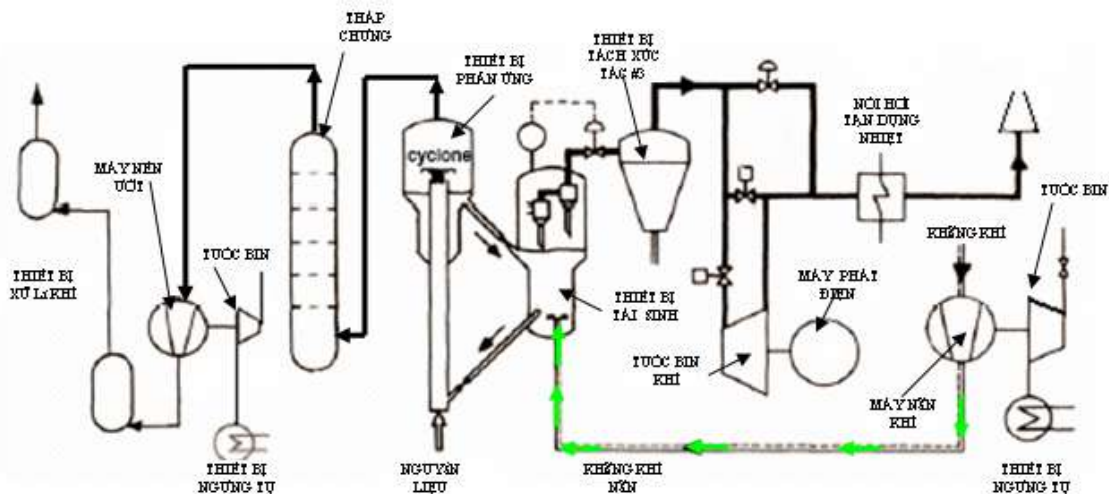
Trong nhà máy lọc hóa dầu, ngoài hệ thống khí nén trung tâm cấp theo mạng lưới cũng có những hệ thống cấp khí nén cục bộ phục vụ cho những yêu cầu sử dụng riêng biệt. Lý do cần có hệ thống khí nén riêng biệt có nhiều, tuy nhiên, những lý do chính có thể tóm lược như sau:

- 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.
- Chất lượng khí nén không yêu cầu cao, lượng sử dụng lớn;
- Hộ tiêu thụ ở nơi quá xa mạng ống phân phối của hệ thống khí nén trung tâm, nếu xây dựng mạng phân phối tới những hộ tiêu thụ này 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, hệ thống khí nén trong hệ thống xử lý nước thải, hệ thống khí nén ở các khu bể chứa xa nhà máy,...

3.3.2. Hệ thống khí nén cho phân xưởng cracking

3.3.2.1. Giới thiệu



Hình H-15 Sơ đồ công nghệ hệ thống khí nén cục bộ trong xưởng cracking

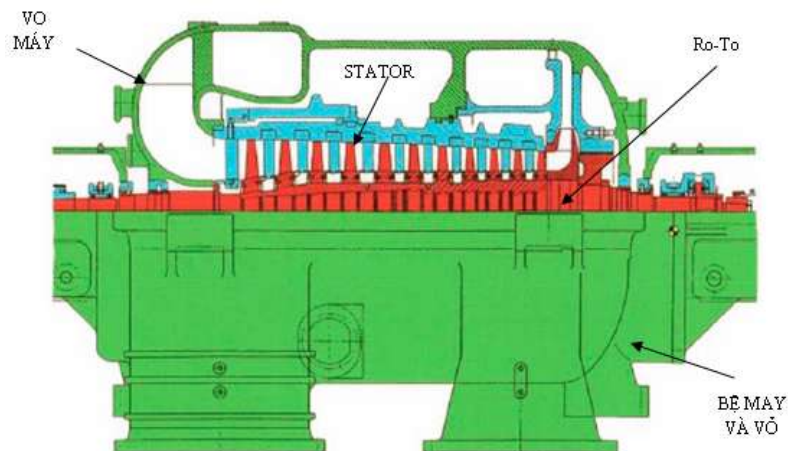
Quá trình cracking là một trong những quá trình công nghệ quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí. Quá trình công nghệ này cần có sự tham gia của xúc tác để nâng cao hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm. Xúc tác tham gia phản ứng bị mất dần hoạt tính do bị coke che phủ bề mặt hoạt động của hạt xúc tác. Để khôi phục hoạt tính của xúc tác 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 nhằm tránh tổn hại cho xúc tác trong quá trình tái sinh. Quá trình đốt coke được thực hiện trong thiết bị tái sinh, tùy theo công nghệ áp dụng và tính chất của dầu thụ 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 không sử dụng khí nén chung của nhà máy. 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-15.

3.3.2.2. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động



Hình H-16 A- Hình dạng ngoài máy trộn hướng trục lắp đặt trong thực tế



Hình H-16B- Cấu tạo máy trộn hướng trục mặt cắt ngang

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. Tuy nhiên, trong thực tế máy trộn 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-16A. Một cách khởi quát, máy nén hướng trục bao gồm các bộ phận chính sau:

- Phần Ro-to (Rotor);
- Phần Stator (Stator);

- Vá máy và các bộ phận phụ.

a. 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 trộn ly tâm;
- Kết cấu gắn cánh trộn với trục;
- Các chi tiết phụ.

Sơ đồ cấu tạo của Rô-to máy nén hướng trục được mô tả trong hình H-17, H16 B và minh họa bằng hình ảnh thực trong hình H-16C.



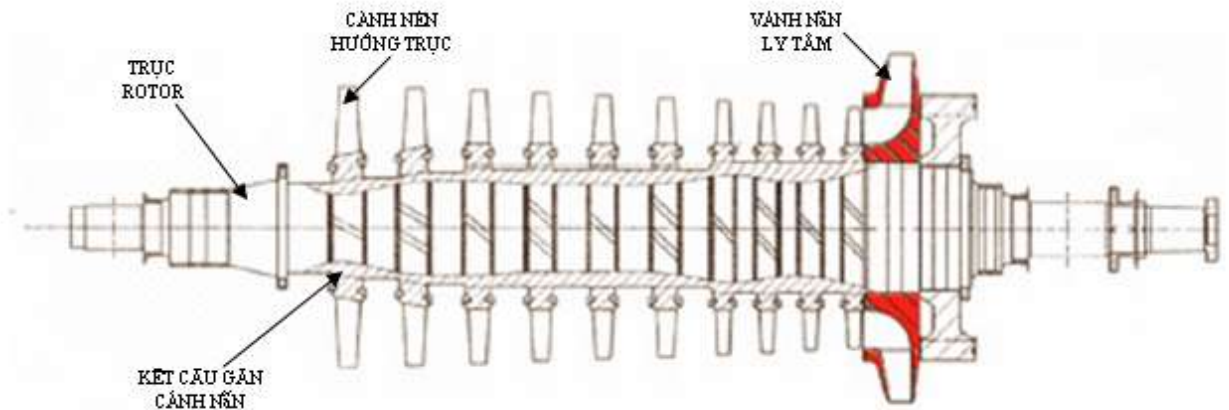
Hình H-16C- Hình ảnh minh họa cấu tạo bên trong máy nén hướng trục

**)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 trộn và hiệu suất máy trộn cao, kích thước (đường kính) và độ nghiêng của cánh nén hướng trục thay đổi dọc theo chiều dài trục rô-to.

**)Vành trộn 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 tởnh 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 hóng sản xuất máy trộn nổi tiếng như MANTURBO.



Hình H-17- Cấu tạo rô-to máy trộn 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.

b. Stato máy nén hướng trục

Stato của máy nén có chức năng cùng với rô - to máy nén tạo dòng khí động phù hợp cho quá trình trộn. Để thực hiện được nhiệm vụ này, stato được lắp một tang trống trên đó gắn các cánh trộn tĩnh. Tang trống lắp các cánh nén tĩnh 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.

c. Vá máy trộn

Vá máy nén có chức năng là kết cấu cơ khí để lắp đặt rô-to và stato. Vá máy cũng có nhiệm vụ tạo ra các khoang hýt và khoang đẩy của máy nén, gắn các cửa hút và cửa đẩy nối với đường ống công nghệ.

3.4. HỆ THỐNG CẤP KHÍ NI-TƠ

3.4.1. Giới thiệu

Khí Ni-tơ có vai trò quan trọng trong công nghiệp chế biến dầu khí, đặc biệt là đối với các nhà máy lọc hóa 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 hóa với môi trường không khí. Ngoài ra, khí Ni-tơ cũng 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 trong khoảng 7 – 11 Kg/cm².

3.4.2. Các phương pháp sản xuất khí ni tơ

Hiện nay, sản xuất Ni-tơ về cơ bản vẫn đi từ không khí trong tự nhiên. Quá trình sản xuất Ni-tơ đi từ không khí cho đến nay có các phương pháp chính sau đây:

- Phương pháp hóa 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).

3.4.2.1. Phương pháp hóa lỏng không khí

Theo phương pháp sản xuất Ni-tơ truyền thống, không khí được nén tới áp suất rất cao và làm mát để thu hồi không khí ở dạng lỏng rồi sau đó tiến hành chưng cất tách riêng biệt các thành phần Ni-tơ, ẽ-xy và 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.

3.4.2.2. 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 (có nhu cầu cả ni-tơ lỏng và khí để điều tiết cung cầu).

3.4.2.3. 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 7-14 Kg/cm²) rồi đưa qua một sàng lọc phân tử (hấp phụ) để tách khí CO₂ 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. Hiện nay, phương pháp sản xuất Ni-tơ này được sử dụng phổ biến trong nhà máy lọc dầu nhờ những tính năng ưu việt:

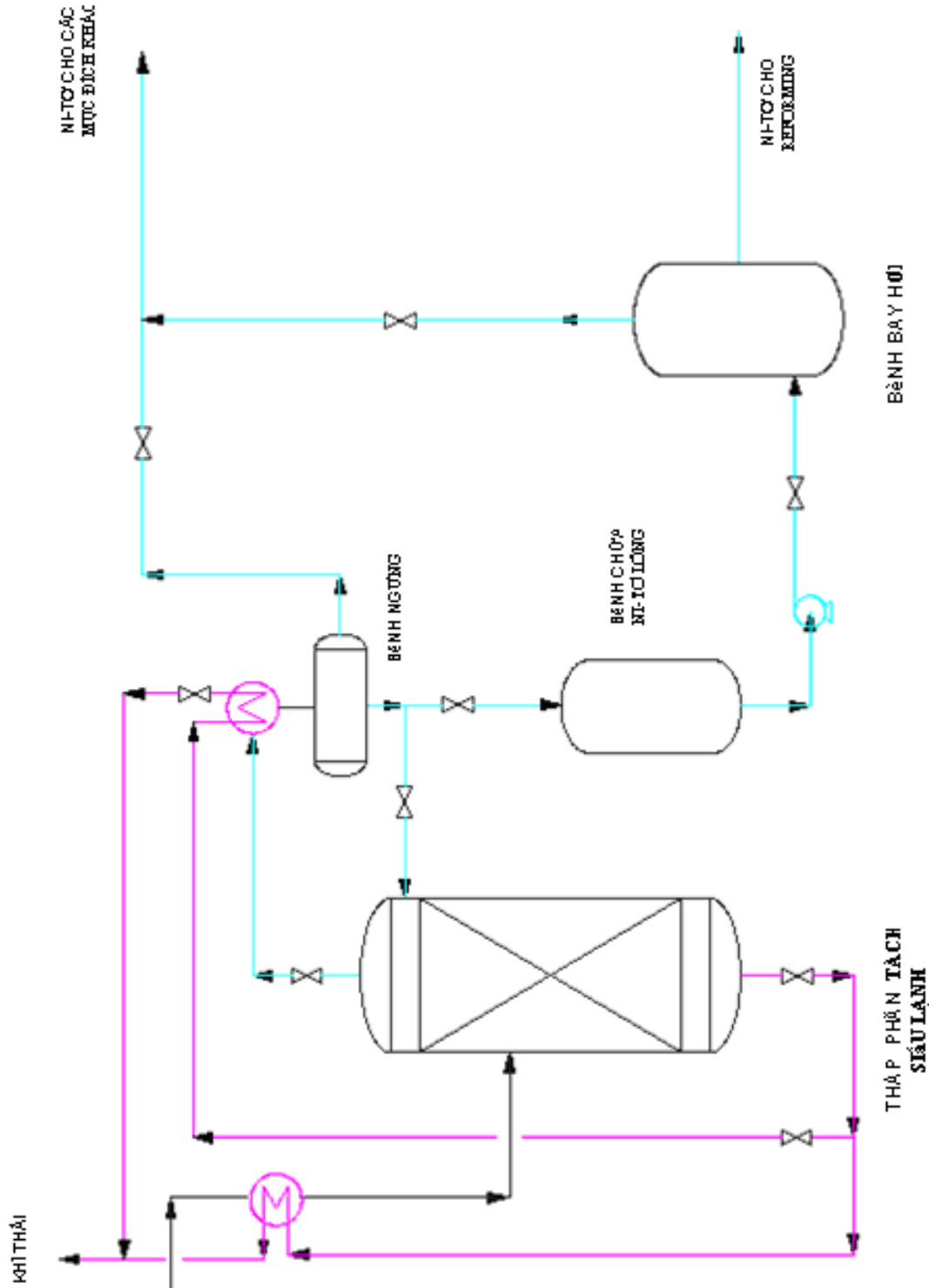
- Sản xuất được cả Ni-tơ lỏng và khí phục hợp yêu cầu sử dụng;
- Hệ thống hoạt động ở áp suất thấp;

- 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.

3.4.3. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động

3.4.3.1. Nguyên lý hoạt động



Hình H - 18 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ HỆ THỐNG SẢN XUẤT NI-TƠ PHỔ BIẾN TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN DẦU KHÍ

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ thống sản xuất Ni-tơ được mô tả trong hình H-18. Theo sơ đồ công nghệ này, không khí được 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 200 °C 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 lạnh. Không khí nén sau thiết bị trao đổi nhiệt ở vào trạng thái gần ngưng tụ. Không khí nén lạnh được đưa vào tháp siêu lạnh, tại 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, cũng 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).

3.4.3.2. 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 siêu lạnh. Dạng máy nén sử dụng cho hệ thống 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.

Các thiết bị trao đổi nhiệt được lắp đặt giữa tháp hấp phụ phân tử và tháp phân tách siêu lạnh nhằm làm lạnh không khí nén (đó tách khí cacbonic và hơi nước) bằng khí Ô-xy lỏng có nhiệt độ thấp đi ra từ đáy tháp siêu lạnh. Các thiết bị trao đổi nhiệt này làm việc theo nguyên tắc trao đổi nhiệt gián tiếp, dòng chảy ngược chiều. Thiết bị trao đổi nhiệt kiểu bo mạch in hoặc dạng tấm bản hàn kín sẽ được sử dụng cho mục đích sử dụng này.

Tháp 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 ẽ-xy từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng. ẽ-xy có nhiệt độ ngưng tụ thấp sẽ ngưng tụ và thu về đáy tháp cũng 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 hóa lỏng thu được từ tháp phân tách siêu lạnh chỉ có Ni-tơ được thu làm sản phẩm, cũng ẽ-xy lỏng sẽ đem đi trao đổi nhiệt (làm lạnh không khí trước khi đưa vào tháp siêu lạnh và ngưng tụ khí Ni-tơ) sau đó bị thải ra môi trường. Phần khí Ni-tơ không ngưng tụ sẽ 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 cũng lại cho hồi lưu lại tháp.

Việc dự trữ Ni-tơ hóa lỏng là yêu cầu bắt buộc vì lý do an toàn vận hành và lý do kinh tế đối với Nhà máy lọc hóa 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 hóa 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 bất thường 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 ở dạng khí

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 ô xy hóa,...) 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 siêu lạnh 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 trạng thái 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 Ni-tơ lỏng vào hệ thống để bù đắp phần thiếu hụt. Ni-tơ được cấp tới các hộ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống.

d. Nhu cầu Ni-tơ trong Nhà máy lọc hóa dầu

Khí Ni-tơ được tiêu thụ chủ yếu cho các mục đích cách ly môi trường như trong bộ phận tái sinh xúc tác phân xưởng reforming, các khu bể chứa sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối dễ bị ô-xy hóa. 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 hóa 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 hóa ở phía trên bề mặt được phủ một lớp khí Ni-tơ nhằm ngăn cản sự tiếp xúc của ô-xy với các sản phẩm này, đặc biệt là các sản phẩm cracking.

3.4.3.3. 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 nhất định để tránh ảnh hưởng đến hoạt động chung của nhà máy. Thông thường, thành phần khí Ni-tơ cung cấp trong nhà máy lọc hóa dầu 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 cũng lại

3.5. HỆ THỐNG NHIÊN LIỆU

Nhiên liệu trong Nhà máy lọc hóa dầu thường sử dụng cả dầu và khí nhiên liệu. Nguồn khí nhiên liệu giữ vai trò quan trọng trong Nhà máy lọc dầu do trong quá trình chế biến một lượng lớn khí nhiên liệu được tạo ra nếu không được tận dụng sẽ phải đưa ra cột đốt không chỉ giảm hiệu suất thu hồi và hiệu quả kinh tế mà còn ảnh hưởng tới môi trường. Việc sử dụng nhiên liệu trong Nhà máy thường dựa trên nguyên tắc ưu tiên sử dụng nguồn khí nhiên liệu trước, phần thiếu hụt sẽ được bù đắp bằng dầu. Để cung cấp nhiên liệu cho các hộ tiêu thụ, thông thường trong Nhà máy lọc hóa dầu người ta kế lắp đặt hệ thống cung cấp khí và dầu nhiên liệu trung tâm.

3.5.1. Hệ thống khí nhiên liệu

Hệ thống khí nhiên liệu trong nhà máy có chức năng thu gom nguồn khí nhiên liệu trong nhà máy để cung cấp cho các hộ tiêu thụ. Trong Nhà máy lọc hóa dầu, nguồn khí nhiên liệu thu chủ yếu từ các phân xưởng cracking, reforming, phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất khí quyển, chưng cất chân không, các phân xưởng xử lý bằng hydro (như xử lý Naphtha, xử lý GO,...). Các hộ tiêu thụ khí nhiên liệu chính trong Nhà máy là các lò đốt trong các phân xưởng công nghệ như: phân xưởng chưng cất áp suất thường, phân xưởng phát điện, phân xưởng reforming, các phân xưởng xử lý bằng hydro,... Việc thu gom khí từ các phân xưởng nhiều khi không ổn định, đặc biệt, khi một số phân xưởng hoạt động không bình thường. Để khắc phục tình trạng này, một thiết bị

bay hơi khí hóa lỏng để cung cấp khí bổ sung hệ thống khí nhiên liệu. Thiết bị bay hơi hoạt động khi áp suất khí nhiên liệu trong hệ thống giảm xuống.

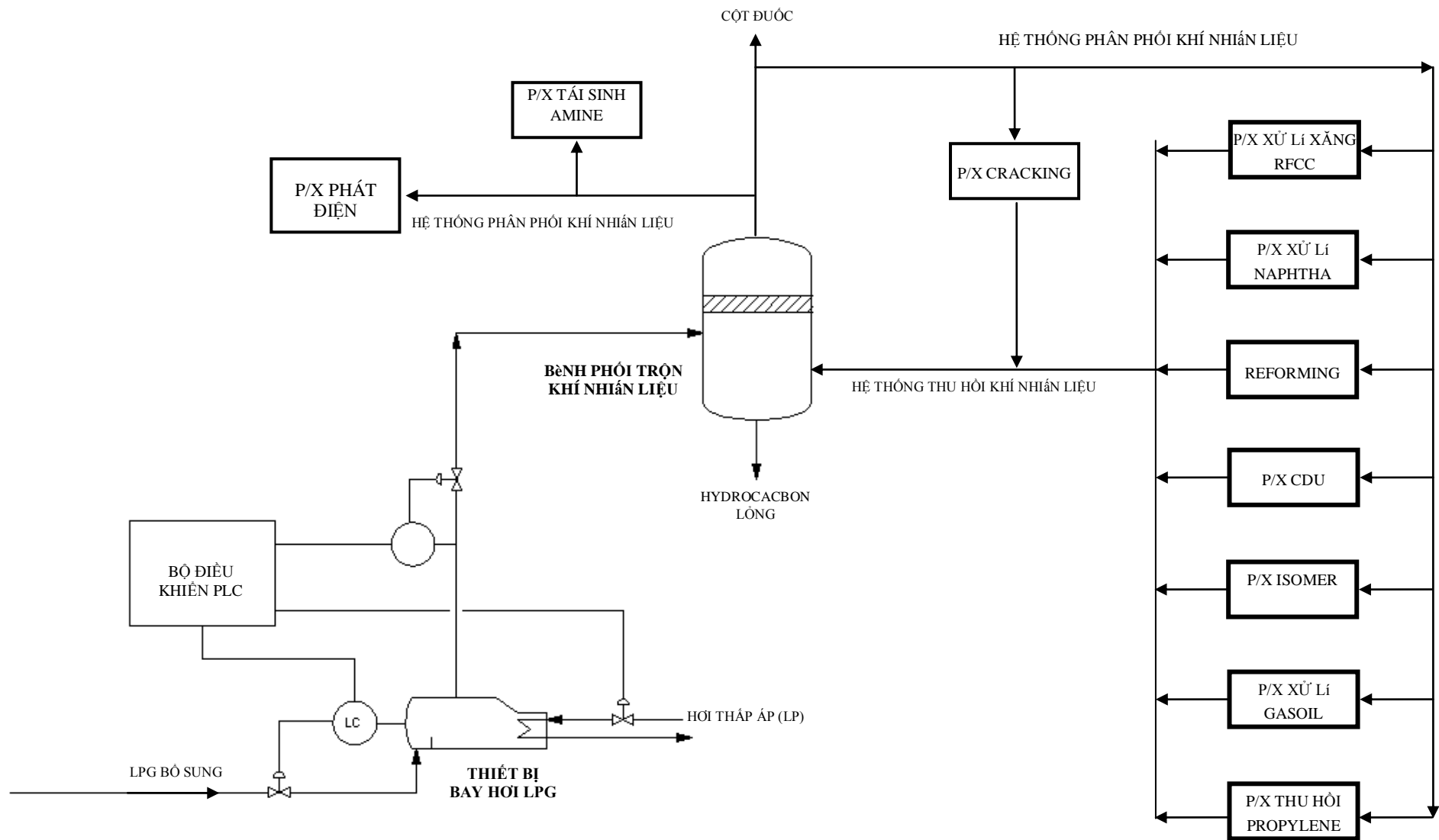
3.5.1.1. Nguyên lý hoạt động

Hệ thống khí nhiên liệu trong Nhà máy lọc hóa dầu hoạt động theo nguyên tắc của hệ thống trung tâm. Khí nhiên liệu từ các phân xưởng công nghệ sẽ được thu gom và phân phối trong một hệ thống duy nhất trong nhà máy mà không có các hệ thống khí nhiên liệu cục bộ. Khí nhiên liệu sản sinh trong các phân xưởng công nghệ sau khi đã xử lý đạt tiêu chuẩn (tạp chất, áp suất thu gom) sẽ được đưa tới bình hoà trộn. Bình hoà trộn khí có chức năng điều hoà áp suất và làm ổn định thành phần khí cung cấp tới các hộ tiêu thụ. Khí từ bình hoà trộn được phân phối bằng đường ống tới các hộ tiêu thụ. Nhu cầu tiêu thụ và lượng khí thu gom không ổn định, vì vậy, hệ thống được lắp đặt thêm một thiết bị bay hơi LPG để cung cấp LPG cho khí nhiên liệu trong trường hợp áp suất hệ thống phân phối sụt giảm dưới áp suất thiết kế. Việc điều tiết áp suất hệ thống thực hiện nhờ hệ thống điều khiển tự động. Sơ đồ công nghệ hệ thống khí nhiên liệu điển hình được trình bày trong hình H-19.

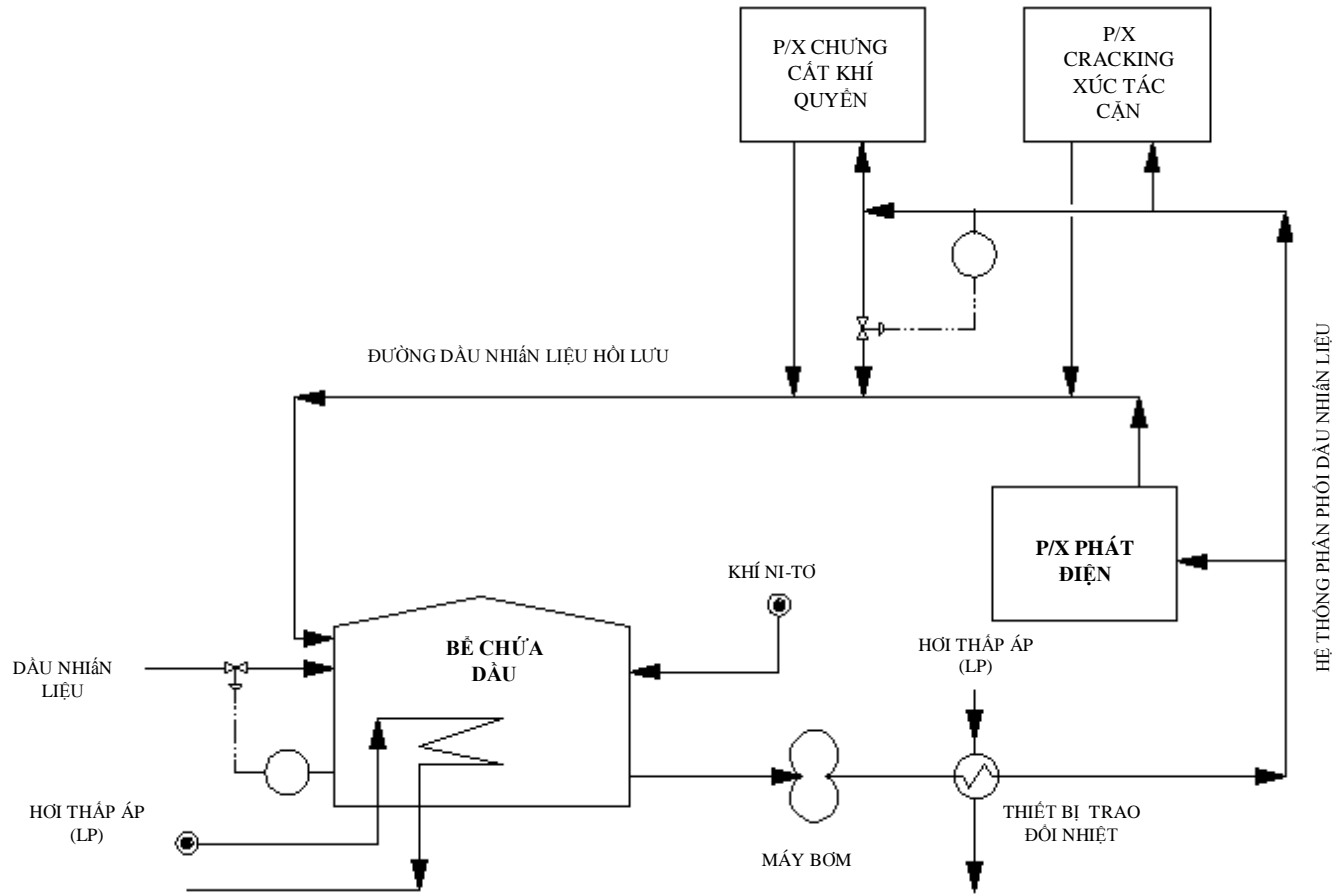
3.5.1.2. Cấu tạo và chức năng hệ các thiết bị trong hệ thống

Hệ thống khí nhiên liệu bao gồm các thành phần chính sau: Hệ thống thu gom, bình trộn khí nhiên liệu, thiết bị bay hơi LPG và hệ thống đường ống phân phối (xem hình H-19). Khí nhiên liệu được thu gom bằng hệ thống đường ống. Để đảm bảo hệ thống thu gom hoạt động ổn định và hiệu quả trong quá trình thiết kế và vận hành, áp suất đầu ra khí nhiên liệu tại các phân xưởng công nghệ phải được xác định thống nhất. Khí nhiên liệu từ các phân xưởng công nghệ được thu về bình phối trộn.

Bình phối trộn khí nhiên liệu có chức năng chống sung áp suất cho các hộ tiêu thụ, tách hydrocacbon kéo theo và làm đồng đều thành phần khí nhiên liệu cung cấp. Thông thường người ta thiết kế hệ thống với hai bình phối trộn hoạt động song song, mỗi bình có công suất 100% yêu cầu. Nguyên tắc thiết kế này cho phép sửa chữa bảo dưỡng, thanh tra một bình phối trộn mà không ảnh hưởng đến hoạt động của Nhà máy. Bình phối trộn thường được đặt tại vị trí trung tâm của các hộ tiêu thụ để tránh tổn thất áp suất giữa hệ thống thu gom và các đầu phân phối.



Hình H-19 Sơ đồ Hệ thống khí nhiên liệu trong Nhà máy lọc dầu



Hình H- 20 Sơ đồ Hệ thống dầu nhiên liệu trong Nhà máy lọc dầu

Thiết bị bay hơi LPG có chức năng làm bay hơi LPG từ trạng thái lỏng sang pha khí để bổ sung cho hệ thống nhiên liệu khi áp suất sụt giảm. Thiết bị bay hơi thường được thiết kế lắp đặt hai bộ song song với 100% công suất yêu cầu cho mục đích dự phòng và an toàn vận hành. Mỗi bộ thiết bị bay hơi gồm một bình chống sung và một thiết bị gia nhiệt sử dụng hơi nước thấp áp. Thiết bị bay hơi LPG vừa có chức năng bổ sung cho hệ thống khí nhiên liệu đồng thời là một đường để tiêu thụ LPG không đạt tiêu chuẩn. Nhiệt độ LPG sau khi bay hơi đạt 35 -40 °C.

3.5.1.3. Thành phần khí nhiên liệu

Thành phần của khí nhiên liệu trong nhà máy phụ thuộc vào nhiều yếu tố như tính chất dầu thô, cấu hình công nghệ nhà máy, công nghệ áp dụng,... Tuy nhiên, thành phần chính của khí nhiên liệu trong Nhà máy lọc dầu sản sinh nội tại trong quá trình chế biến chủ yếu là khí hydrogen, C1, C2 và một phần hydrocacbon C3, C4.

3.5.2. Hệ thống dầu nhiên liệu.

Nhu cầu nhiên liệu trong các Nhà máy lọc hóa dầu cho các quá trình gia nhiệt là rất lớn, vì vậy, nguồn khí nhiên liệu sản sinh trong quá trình chế biến thường cũng chỉ đáp ứng được 50-60% nhu cầu về nhiên liệu. Để bổ sung nguồn nhiên liệu cho Nhà máy, người ta phải sử dụng nguồn nhiên liệu lỏng. Tuy nhiên, nếu sử dụng nhiên liệu lỏng là thành phẩm như dầu diesel hoặc dầu đốt lò sẽ làm tăng chi phí vận hành nhà máy và giảm hiệu suất thu hồi sản phẩm. Trong Nhà máy lọc dầu có một số sản phẩm trung gian có chất lượng thấp (dầu cặn của quá trình cracking, cặn chưng cất khí quyển,...) và các loại dầu thải có thể sử dụng làm nguồn nhiên liệu thay thế nhằm giảm chi phí vận hành Nhà máy. Trong thực tế vận hành, sản lượng khí nhiên liệu không ổn định, vì vậy, một số hộ tiêu thụ đôi lúc không thể tiêu thụ hoàn toàn bằng nguồn khí (như phân xưởng phát điện, phân xưởng chưng cất dầu thô ở áp suất thường,...) mà phải bổ sung nguồn nhiên liệu bằng dầu nhiên liệu. Chính vì vậy, một phần các lò đốt công suất lớn trong Nhà máy lọc hóa dầu đều được thiết kế để có thể sử dụng đồng thời cả khí nhiên liệu và dầu nhiên liệu để tăng tính linh hoạt vận hành mặc dù thiết kế này làm tăng giá thành thiết bị.

3.5.2.1. Nguyên lý hoạt động

Hệ thống dầu nhiên liệu trong Nhà máy lọc dầu được thiết kế, hoạt động theo nguyên tắc hệ thống trung tâm (một mạng lưới cung cấp duy nhất). Theo nguyên tắc này, dầu nhiên liệu được phân phối tới các hộ tiêu thụ bằng một mạng lưới đường ống duy nhất. Dầu nhiên liệu (thường là dầu cặn quá trình

cracking, dầu thải thu gom và dầu nặng quá trình chưng cất ở áp suất khí quyển,...) được đưa tới bể chứa dầu nhiên liệu của hệ thống. Dầu chứa trong bể được cách ly với không khí môi trường nhờ lớp Ni-tơ phủ trên bề mặt và được giữ ở nhiệt độ thích hợp nhờ hệ thống gia nhiệt. Dầu nhiên liệu sau đó được đưa tới mạng lưới đường ống phân phối nhờ bơm có khả năng vận chuyển chất lỏng có độ nhớt cao. Trước khi tới mạng lưới phân phối, dầu nhiên liệu được gia nhiệt tới nhiệt độ thích hợp để giảm độ nhớt và nhờ đó giảm tổn thất áp suất, đồng thời điều chỉnh nhiệt độ dầu thích hợp cho quá trình phối trộn trong lò đốt.

Dầu nhiên liệu chuyển tới các lò đốt trong nhà máy nhờ mạng lưới đường ống. Các đường ống này được bảo ôn và gia nhiệt để giữ dầu nhiên liệu không bị đông đặc trong quá trình vận chuyển. Thông thường, lưu lượng cung cấp được thiết kế lớn hơn nhu cầu tiêu thụ để hồi lưu một phần dầu quay lại bể chứa. Sơ đồ công nghệ hệ thống dầu nhiên liệu điển hình được trình bày trong hình H-20.

3.5.2.2. Cấu tạo và chức năng các thiết bị trong hệ thống

Hệ thống dầu nhiên liệu điển hình của một nhà máy lọc dầu bao gồm các bộ phận chính sau: Bể chứa dầu, bơm vận chuyển, thiết bị gia nhiệt và mạng lưới đường ống phân phối và thu hồi dầu nhiên liệu.

a. Bể chứa dầu nhiên liệu

Bể chứa dầu nhiên liệu thường được thiết kế lắp đặt với số lượng hai bể để đảm bảo linh hoạt trong vận hành. Mỗi bể được thiết kế để đảm bảo 100% công suất vận hành. Dung tích của mỗi bể chứa đảm bảo khả năng cung cấp 7-10 ngày cho các hộ tiêu thụ trong nhà máy tùy vào điều kiện cụ thể. Mỗi bể chứa được lắp đặt một thiết bị gia nhiệt bằng hơi thấp áp để duy trì nhiệt độ dầu ở giá trị thích hợp. Phía đáy bể lắp đặt cửa xả đáy phục vụ cho bảo dưỡng và tách nước định kỳ. Bên trong bể lắp đặt các điểm lấy mẫu để xác định chất lượng của dầu nhiên liệu. Mỗi bể được lắp hệ thống điều khiển/báo động mức dầu trong bể. Bể chứa dầu nhiên liệu là bể chứa kiểu mái côn cố định.

b. Bơm vận chuyển

Bơm vận chuyển có nhiệm vụ đưa dầu nhiên liệu tới các hộ tiêu thụ ở lưu lượng và áp suất thích hợp. Bơm vận chuyển là dạng bơm thích hợp vận chuyển dầu có độ nhớt cao. Công suất của bơm được xác định trên cơ sở đảm bảo nhu cầu cao nhất của các hộ tiêu thụ và đảm bảo lượng dầu nhiên liệu dư thừa hoàn lại bể chứa từ 20-25% lưu lượng.

c. Thiết bị gia nhiệt

Thiết bị gia nhiệt được lắp đặt sau cửa đẩy của bơm vận chuyển dầu nhiên liệu để giảm độ nhớt của dầu xuống giới hạn yêu cầu (khoảng 20 cSt) nhằm tránh tổn thất áp suất. Tùy theo tính chất của dầu nhiên liệu và chế độ hoạt động của nhà máy mà nhiệt độ của dầu nhiên liệu cần phải được gia nhiệt (thông thường trong khoảng 80-95 °C). Hơi thấp áp được sử dụng để gia nhiệt dầu nhiên liệu. Thiết bị trao đổi nhiệt là thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm kiểu ấm (kettle).

3.5.2.3. Chất lượng dầu nhiên liệu

Chất lượng của dầu nhiên liệu trong nhà máy lọc dầu phụ thuộc vào loại dầu thô chế biến, sơ đồ công nghệ và chế độ vận hành. Tuy nhiên, dầu nhiên liệu sử dụng chủ yếu là dầu cận quá trình cracking, một phần là dầu thải và dầu nặng quá trình chưng cất ở áp suất khí quyển. Trong giai đoạn khởi động nhà máy, nguồn nhiên liệu sử dụng chủ yếu là LPG và dầu diesel, khi Nhà máy đi vào hoạt động dầu nhiên liệu mới bắt đầu được sử dụng.

3.5.3. Các hệ tiêu thụ chính

Trong nhà máy lọc dầu các hệ tiêu thụ dầu nhiên liệu chính là phân xưởng phát điện, lò gia nhiệt của phân xưởng chưng cất ở áp suất khí quyển. Lò đốt của các phân xưởng này được thiết kế để có thể sử dụng cả hai dạng nhiên liệu đồng thời để linh động cho hoạt động cũng như dễ dàng điều chỉnh cân bằng nhu cầu nhiên liệu khí và lỏng trong nhà máy. Trong thực tế, lò đốt, lò gia nhiệt sử dụng trong các phân xưởng công nghệ, phụ trợ khác thường được thiết kế chỉ sử dụng khí nhiên liệu.

3.6. HỆ THỐNG NƯỚC LÀM MÁT

Trong nhà máy lọc hóa dầu có rất nhiều các dòng sản phẩm trung gian, sản phẩm cuối cùng cần phải được làm nguội do yêu cầu về công nghệ và an toàn vận hành. Để tiết kiệm năng lượng, các thiết bị trao đổi nhiệt không khí, trao đổi nhiệt giữa các dòng công nghệ được sử dụng tối đa. Tuy nhiên, không phải nơi nào cũng có thể áp dụng thiết bị làm mát bằng không khí được do điều kiện về khí hậu cũng như yêu cầu chế độ công nghệ. Phương thức thông dụng nhất là sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt sử dụng chất tải nhiệt trung gian là nước. Nước làm mát được sử dụng thường là nước ngọt. Các nhà máy đặt cạnh biển thì việc sử dụng nước biển để làm mát cũng được xem xét cho một số thiết bị ngưng tụ của các tuốc bin hơi công suất lớn như các tuốc bin trong phân xưởng phát điện và các máy nén công suất lớn. Song nước biển không được sử dụng làm chất tải nhiệt trong các thiết bị trao đổi nhiệt trong vực công

nghe để giảm chi phí chế tạo thiết bị và đảm bảo an toàn vận hành (trong trường hợp xảy ra rủi ro về rò rỉ).

Nhằm giảm chi phí vận hành, nước làm mát được tuần hoàn thành một chu trình khép kín và được bổ sung thường xuyên lượng hao hụt. Nước ngọt sau khi trao đổi nhiệt sẽ được thu hồi lại rồi được làm mát tới nhiệt độ thích hợp sau đó đưa tới mạng lưới phân phối. Hiện nay, người ta sử dụng hai phương pháp để làm nguội nước làm mát tùy thuộc vào điều kiện cụ thể về hạ tầng cơ sở, điều kiện tự nhiên nơi xây dựng nhà máy và quan điểm thiết kế. Phương pháp truyền thống để làm nguội nước làm mát là cho nước bay hơi tại các tháp bay hơi để tự làm mát. Phương pháp thứ hai là sử dụng nước biển có nhiệt độ thấp hơn để làm mát nước ngọt sau đó sử dụng nước ngọt làm chất tải nhiệt trung gian. Tuy nhiên, phương pháp làm mát bằng nước biển chỉ có thể áp dụng cho những nhà máy xây dựng gần biển. Sơ đồ công nghệ và đặc điểm của các hệ thống nước làm mát này được trình bày trong phần dưới đây.

3.6.1. Hệ thống nước làm mát bằng nước biển

Hệ thống nước làm mát bằng nước biển thường áp dụng cho các nhà máy xây dựng gần bờ biển. Đối với các khu vực có nguồn nước biển sạch (ít chứa các tạp chất cơ học) thì phương thức làm mát bằng nước biển có nhiều ưu điểm so với phương pháp sử dụng tháp bay hơi. Phương pháp làm mát bằng nước biển có một số ưu điểm :

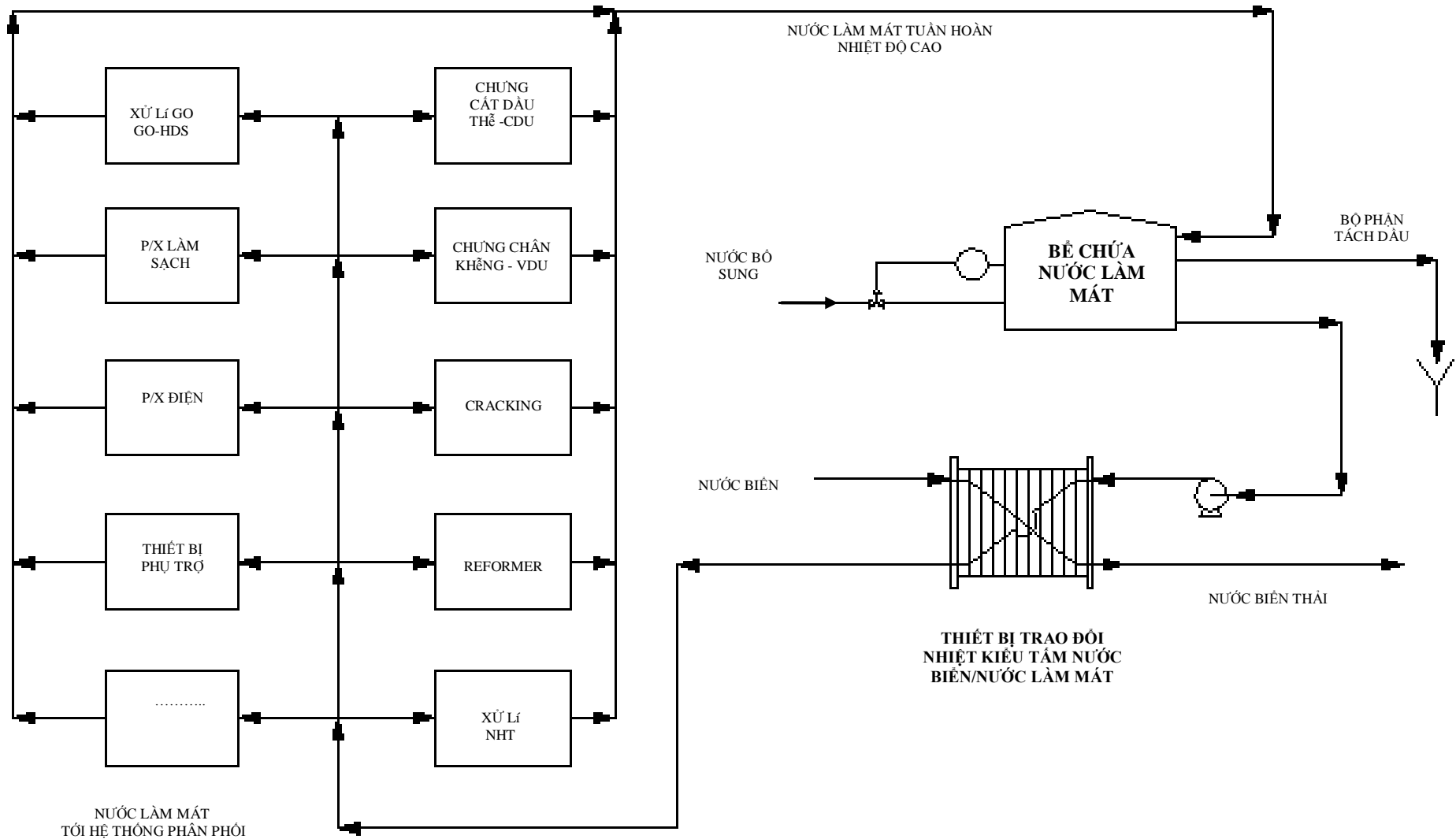
- Giảm được đầu tư thiết bị trao đổi nhiệt toàn nhà máy do nhiệt độ nước làm mát thấp hơn từ 4-6 0C;
- Chi phí vận hành thấp;
- Không bị ảnh hưởng nhiều bởi điều kiện khí hậu theo mùa;
- Không phải dùng nhiều hóa chất cho quá trình xử lý nước;
- Tiết kiệm được lượng nước ngọt bổ sung do hệ thống tuần hoàn kín;
- Cho phép dùng trực tiếp nước biển cho một số thiết bị ngưng tụ công suất lớn nhờ đó nâng cao hiệu suất, giảm kích thước thiết bị trao đổi nhiệt.

3.6.1.1. Nguyên lý hoạt động

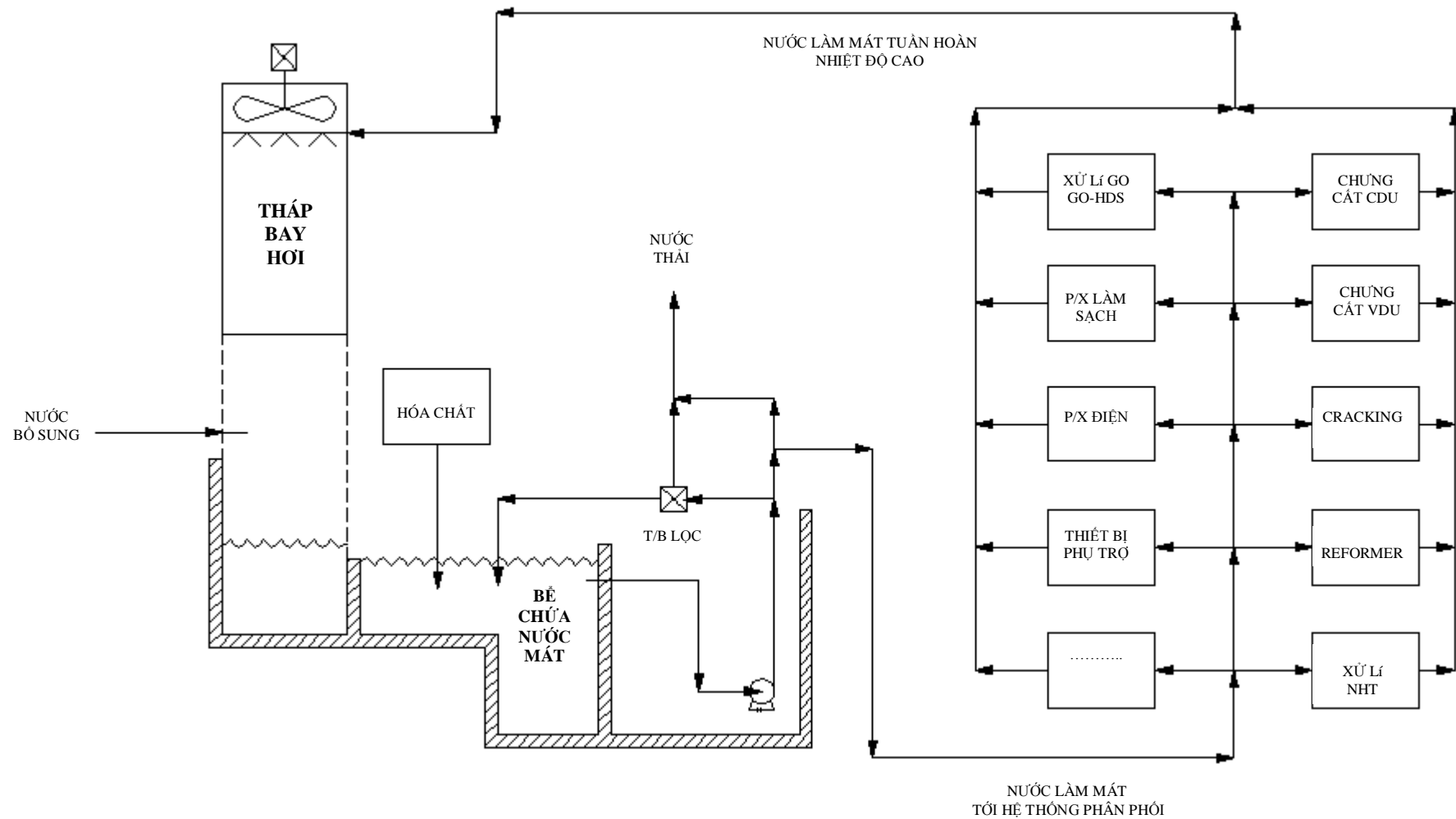
Hệ thống nước làm mát bằng nước biển cũng hoạt động theo nguyên tắc hệ thống trung tâm. Nước làm mát được phân phối tới các thụ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống sau đó được thu gom lại và làm nguội tới nhiệt độ thích hợp rồi bơm tới mạng lưới phân phối thành một chu kỳ khép kín.

Theo phương pháp làm mát bằng nước biển, nước làm mát (nước ngọt) sau khi đi qua các thiết bị trao đổi nhiệt có nhiệt độ cao sẽ được thu gom về một

bể chứa. Tại bể chứa này, dầu lẫn trong nước sẽ được tách ra, đồng thời lượng nước bị mất mát sẽ được bổ sung. Việc sử dụng bể chứa nước có ưu điểm là có khả năng dự phòng nguồn nước làm mát, tuy nhiên, dạng bể hở sẽ không tận dụng được áp dư của nước làm mát hồi lưu. Vì vậy, trong thực tế, đôi khi người ta sử dụng sơ đồ tuần hoàn kín hoàn toàn để tận dụng áp suất dư dòng nước tuần hoàn cho phép dùng bơm có cột áp thấp. Trong trường hợp này bể chứa sẽ là bể chịu áp có dung tích nhá, không có ý nghĩa dự phòng nước làm mát. Nước làm mát chứa trong bể chứa sau khi tách dầu được bơm tới thiết bị trao đổi nhiệt. Tại đây, nước làm mát có nhiệt độ cao trao đổi nhiệt với nước biển có nhiệt độ thấp hơn để hạ nhiệt độ nước làm mát xuống giá trị thích hợp. Tùy điều kiện công nghệ cụ thể mà quy định nhiệt độ nước làm mát sau khi ra khỏi thiết bị trao đổi nhiệt để tối ưu hóa đầu tư và hiệu quả kinh tế. Thông thường nhiệt độ nước làm mát sau thiết bị trao đổi nhiệt không lớn hơn 32- 34 °C. Nước làm mát sau đó được đưa tới mạng đường ống phân phối trong Nhà máy. Nước biển sau khi trao đổi nhiệt sẽ thải trực tiếp ra biển ở vị trí thích hợp tránh ảnh hưởng tới môi trường. Sơ đồ công nghệ điển hình hệ thống nước làm mát bằng nước biển được mô tả trong hình H-21.



Hình H- 21 Sơ đồ Hệ thống nước làm mát bằng nước biển



Hình H- 22 Sơ đồ Hệ thống nước làm mát kiểu tháp bay hơi

3.6.1.2. Cấu tạo và chức năng thiết bị trong hệ thống

Hệ thống làm mát bằng nước biển bao gồm các thiết bị chính sau: Bể chứa nước làm mát nhiệt độ cao, bơm nước làm mát, thiết bị trao đổi nhiệt nước làm mát/nước biển và mạng lưới đường ống thu gom, phân phối nước làm mát (trong khuôn khổ chương trình này không đề cập đến hệ thống lấy nước biển).

a. Bể chứa nước làm mát

Bể chứa nước làm mát là bể hình côn có cửa thông với không khí bên trong có lắp hệ thống thu gom dầu lẫn trong nước. Bể có chức năng thu gom nước làm mát từ các thiết bị trao đổi nhiệt, tách dầu lẫn trong nước, tách hơi hình thành trong quá trình trao đổi nhiệt và bổ sung thêm lượng nước mất mát. Ngoài ra, bể chứa này là nguồn nước làm mát dự phòng trong trường hợp rò rỉ lớn trong mạng lưới đường ống phía trước bể chứa thì hệ thống nước làm mát vẫn duy trì hoạt động trong thời gian nhất định trước khi sự cố được khắc phục.

b. Bơm nước làm mát

Bơm nước làm mát có chức năng tạo động lực cho nước ngọt làm mát đủ áp suất đi qua thiết bị trao đổi nhiệt nước biển/nước làm mát, vượt qua trở lực đường ống và các thiết bị trao đổi nhiệt và tuần hoàn lại bể chứa nước làm mát với lưu lượng đáp ứng yêu cầu. Để đảm bảo an toàn vận hành, người ta sử dụng nhiều bơm hoạt động song song nhau. Số lượng bơm được xác định tùy thuộc vào lưu lượng hệ thống và tối ưu hóa về đầu tư thiết bị.

c. Thiết bị trao đổi nhiệt

Thiết bị trao đổi nhiệt nước biển/nước ngọt làm mát là thiết bị quan trọng nhất của hệ thống nước làm mát. Thiết bị trao đổi nhiệt có nhiệm vụ làm mát nước ngọt có nhiệt độ cao xuống nhiệt độ thích hợp cho quá trình trao đổi nhiệt. Nước biển lạnh được sử dụng làm chất tải nhiệt. Lưu lượng nước trao đổi nhiệt rất lớn, vì vậy, thường loại thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm bản được sử dụng để nâng cao hiệu quả quá trình trao đổi nhiệt và giảm kích thước thiết bị so với sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt truyền thống (ống chùm). Để thuận lợi cho việc bảo dưỡng cũng như dự phòng sự cố, người ta sử dụng nhiều thiết bị trao đổi nhiệt hoạt động song song nhau. Các thiết bị trao đổi nhiệt này thường là loại thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm với vật liệu chế tạo là ti-tan có lắp các thiết bị lọc các hạt rắn lơ lửng trong nước biển để bảo vệ thiết bị. Các hạt rắn chứa trong nước biển nếu không được loại bỏ sẽ làm tắc nghẽn các khe hẹp trao đổi nhiệt làm giảm hiệu suất trao đổi nhiệt và có thể làm hỏng thiết bị do các tấm trao đổi nhiệt bị cong vênh.

d. Mạng lưới phân phối

Nhu cầu nước mát rất lớn trong hầu hết các phân xưởng công nghệ, năng lượng phụ trợ,... vì vậy, trong thực tế nước làm mát được phân phối tới các hộ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống trải rộng trên mặt bằng nhà máy. Nước làm mát sẽ phân chia thành các đường ống chính sau đó được phân nhánh vào từng phân xưởng rồi chia nhánh vào từng thiết bị trao đổi nhiệt. Nước sau khi làm mát được thu gom lại hệ thống đường ống rồi đưa về bể chứa nước làm mát. Nguyên tắc của hệ thống phân phối nước làm mát là hạn chế tối đa sử dụng nước làm mát một lần không thu hồi. Các hộ tiêu thụ có nhu cầu làm mát sử dụng nước một lần sẽ sử dụng nguồn nước làm mát riêng.

3.6.2. Hệ thống nước làm mát kiểu tháp bay hơi

Hệ thống nước làm mát bằng phương pháp bay hơi được áp dụng trong trường hợp Nhà máy đặt tại các vị trí sâu trong đất liền hoặc trong các trường hợp khi so sánh giữa phương pháp làm mát bằng nước biển và phương pháp bay hơi cho thấy phương pháp làm mát bằng bay hơi có lợi thế hơn. Phương pháp làm mát bằng bay hơi được sử dụng ở những nơi mà nguồn nước ngọt cung cấp dồi dào cho phép bổ sung nước ngọt với lượng lớn không gặp khó khăn.

3.6.2.1. Nguyên lý hoạt động

Hệ thống nước làm mát kiểu bay hơi cũng tương tự như phương pháp làm mát bằng nước biển là hoạt động theo nguyên tắc hệ thống trung tâm. Nước làm mát được phân phối tới các hộ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống sau đó được thu gom lại và làm nguội tới nhiệt độ thích hợp rồi bơm tới mạng lưới phân phối thành một chu kỳ khép kín.

Theo phương pháp này, nước làm mát (nước ngọt) sau khi đi qua các thiết bị trao đổi nhiệt có nhiệt độ cao sẽ được đưa thẳng về tháp bay hơi. Tại tháp bay hơi nước được phun chảy từ trên xuống qua lớp đệm, còn khí được quạt hút đi từ dưới lên. Do quá trình phân tán của nước và không khí, nước bay hơi và tự làm mát rồi thu gom xuống phía dưới đáy của tháp bay hơi.

Nước làm mát trong bể chứa sẽ được kiểm tra thành phần hóa học, sinh học và được bổ sung các hóa chất ức chế quá trình ăn mòn, đóng cặn và sự phát triển của vi sinh vật trong nước. Lượng nước hao hụt trong quá trình hoạt động cũng sẽ được bổ sung vào bể chứa này. Do nước bị bay hơi một phần trong tháp làm mát, nồng độ muối trong nước sẽ tăng dần lên, vì vậy, một phần nước làm mát sẽ được loại bỏ định kỳ ra khỏi hệ thống để bổ sung thêm nước mới. Các tạp chất cơ học cũng sinh ra trong quá trình hoạt động, do đó một

phần nước làm mát được lọc liên tục và tuần hoàn lại bể chứa. Nước từ bể chứa sau đó được bơm tới mạng lưới phân phối tới các hộ tiêu thụ trong nhà máy. Sơ đồ công nghệ điển hình hệ thống nước làm mát bằng phương pháp bay hơi được mô tả trong hình H-22.

3.6.2.2. Cấu tạo và chức năng thiết bị trong hệ thống

Hệ thống làm mát bằng phương pháp bay hơi bao gồm các thiết bị chính sau: Tháp làm mát, bể chứa nước làm mát, bơm nước làm mát, thiết bị lọc và mạng lưới đường ống thu gom, phân phối nước làm mát.

a. Tháp làm mát

Tháp làm mát có nhiệm vụ hạ nhiệt độ của nước làm mát có nhiệt độ cao (trở về từ các thiết bị trao đổi nhiệt) xuống nhiệt độ yêu cầu phù hợp cho chất tải nhiệt. Đây là một thiết bị bay hơi kiểu tháp, bên trong có các lớp đệm để tạo điều kiện phân tán, tiếp xúc giữa không khí và nước được tốt (xem hình H-22). Nước làm mát được phun thành các giọt nhỏ từ trên xuống, không khí được thổi từ phía dưới lên nhờ các quạt hút công suất lớn lắp đặt ở đỉnh tháp. Tùy thuộc vào độ ẩm tương đối của không khí, chế độ hoạt động của tháp (tốc độ dòng khí, độ phân tán của nước,...) mà nước bay hơi với lượng nhiều hay ít và tương ứng nhiệt độ của nước sẽ giảm tới mức độ tương ứng. Khi nước bay hơi sẽ làm lạnh nước bản thân, người ta phải tính toán công suất tháp bay hơi (có tính đến điều kiện khí hậu) sao cho nước sau khi làm mát đạt được nhiệt độ yêu cầu. Nước sau khi làm mát được thu gom về bể chứa ở phía dưới tháp bay hơi.

b. Bể chứa nước làm mát

Bể chứa nước làm mát thường là búpôc kết cấu bê tông cốt thép kiểu hở. Bể này có nhiệm vụ chứa nước sau khi làm mát. Tại đây, nước làm mát được kiểm tra chất lượng và hiệu chỉnh để hạn chế tính ăn mòn, khả năng đóng cặn cũng như ức chế sự phát triển của vi sinh vật. Để bổ sung lượng nước hao hụt trong quá trình bay hơi, bể được nối với hệ thống cấp nước ngọt để bổ sung nước ngọt. Một cụm bình chứa hóa chất và các bơm định lượng cũng được lắp đặt kèm theo để bổ sung hóa chất cần thiết hiệu chỉnh chất lượng nước làm mát.

c. Bơm nước làm mát

Bơm nước làm mát có chức năng tạo động lực cho nước ngọt làm mát đủ áp suất để thắng trở lực đường ống mạng lưới phân phối/thu gom và trở lực bên trong các thiết bị trao đổi nhiệt với lưu lượng nước làm mát theo yêu cầu của các hộ tiêu thụ. Để đảm bảo an toàn vận hành, người ta sử dụng nhiều

bơm hoạt động song song nhau. Số lượng bơm được xác định tùy thuộc vào lưu lượng hệ thống và tối ưu hóa về đầu tư thiết bị.

d. Thiết bị lọc

Như đã đề cập, trong quá trình hoạt động sản sinh nhiều tạp chất cơ học trong nước làm mát cần phải được loại bỏ để tránh ảnh hưởng tới các thiết bị trao đổi nhiệt. Trong sơ đồ công nghệ, một thiết bị lọc được lắp đặt để lọc một phần nước làm mát và tuần hoàn lại bể chứa.

e. Mạng lưới phân phối

Cũng giống như phương pháp làm mát bằng nước biển, nước làm mát được phân phối tới các hộ tiêu thụ bằng mạng lưới đường ống trải rộng trên mặt bằng nhà máy. Nước làm mát sẽ phân chia thành các đường ống chính sau đó được phân nhánh vào từng phân xưởng rồi chia nhánh vào từng thiết bị trao đổi nhiệt. Nước sau khi làm mát được thu gom lại hệ thống đường ống rồi đưa về tháp bay hơi. Nguyên tắc của hệ thống phân phối nước làm mát là hạn chế tối đa sử dụng nước làm mát một lần không thu hồi.

3.6.3. Các hộ tiêu thụ chính và chất lượng nước làm mát

Các hộ tiêu thụ nước làm mát chính trong Nhà máy lọc hóa dầu là các thiết bị trao đổi nhiệt (các thiết bị làm mát), các thiết bị ngưng tụ của các tuốc bin hơi, các máy nén có công suất lớn. Đối với thiết bị ngưng tụ cho các tuốc bin hơi, ngoại trừ một số dạng thiết bị ngưng tụ trong phân xưởng phát điện và máy nén khí thường sử dụng làm mát trực tiếp bằng nước biển (trong sơ đồ nước làm mát bằng nước biển) các thiết bị khác đều sử dụng chất tải nhiệt là nước ngọt. Chất lượng nước làm mát không chỉ ảnh hưởng tới hiệu quả làm việc của các thiết bị trao đổi nhiệt mà còn ảnh hưởng tới tuổi thọ và chu kỳ bảo dưỡng thiết bị, vì vậy, chất lượng nước làm mát cần phải được kiểm soát chặt chẽ. Các thông số chất lượng của nước làm mát cần phải được kiểm soát chính bao gồm:

- Nhiệt độ nước làm mát tới các hộ tiêu thụ;
- Nhiệt độ nước làm mát sau thiết bị trao đổi nhiệt;
- Giá trị PH;
- Độ dẫn điện
- Hàm lượng Ca (tính theo CaCO_3);
- Hàm lượng SiO_2 ;
- Nồng độ muối

Căn cứ vào điều kiện cụ thể và các tiêu chuẩn thiết kế mà người ta quy định cụ thể giá trị của các thông số chất lượng của nước làm mát.

3.7. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hóy cho biết lý do tại sao trong các nhà máy lọc dầu thường xây dựng một phân xưởng phát điện riêng? Việc xây dựng một phân xưởng phát điện riêng trong Nhà máy có ưu điểm gỡ?
2. Hóy cho biết tại sao phân xưởng phát điện trong Nhà máy lọc hóa dầu thường sử dụng kiểu tuốc bin hơi?
3. Trình bày các nguồn nhiệt và phương thức tận dụng trong các Nhà máy lọc hóa dầu.
4. Trình bày vai trò của hệ thống khí nén trong nhà máy chế biến dầu khí;
5. Trình bày sơ đồ công nghệ và nguyên lý hoạt động của hệ thống khí nén;
6. 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;
7. Trình bày vai trò của khí Ni-tơ trong hoạt động nhà máy chế biến dầu khí;
8. Trình bày cấu tạo hệ thống sản xuất Ni-tơ, chức năng của các thiết bị trong hệ thống
9. Vai trò Hệ thống nhiên liệu trong Nhà máy lọc hóa dầu.
10. Trong hai nguồn nhiên liệu (nhiên liệu khí và nhiên liệu lỏng), nguồn nào ưu tiên sử dụng trước? Tại sao một số lữ đốt có công suất lớn cần phải được thiết kế để sử dụng được cả khí và dầu nhiên liệu?
11. Vai trò nước làm mát trong Nhà máy lọc hóa dầu? Tại sao nước làm mát (chất tải nhiệt) sử dụng trong các phân xưởng công nghệ thường phải dùng nước ngọt?
12. Trình bày nguyên lý hoạt động chung của hệ thống nước làm mát. Hiện tại có mấy sơ đồ nước làm mát chính, ưu điểm của sơ đồ làm mát bằng nước biển.

BÀI 4. SƠ ĐỒ VÀ HOẠT ĐỘNG HỆ THỐNG CÔNG TRÌNH NGOẠI VI

Mã bài: HD M4

Giới thiệu

Cũng như hệ thống năng lượng phụ trợ, hệ thống công trình ngoại vi có một vai trò quan trọng và có mối quan hệ hữu cơ với các phân xưởng công nghệ trong quá trình hoạt động của nhà máy lọc hóa dầu. Để có kỹ năng vận hành nhà máy tốt, cần phải hiểu biết vững vàng về hệ thống các công trình ngoại vi. Trong phạm vi của bài học này chỉ đề cập đến các hạng mục công trình chính và những nét cơ bản của từng hạng mục, đặc biệt là mối quan hệ của các hạng mục này với quá trình hoạt động chung toàn bộ nhà máy.

Mục tiêu thực hiện

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

- Mô tả được sơ đồ các hạng mục công trình ngoại vi.
- Mô tả được chức năng, nguyên lý hoạt động của từng hệ thống.
- Mô tả được hoạt động của từng hệ thống.

Nội dung chính

- Khu bể chứa sản phẩm.
- Khu bể chứa trung gian.
- Hệ thống pha trộn và xuất sản phẩm
- Hệ thống xử lý nước thải.

4.1. BỂ CHỨA SẢN PHẨM

Các sản phẩm của nhà máy lọc dầu trước khi xuất được chứa trong bể chứa (đối với các sản phẩm lỏng) hoặc các kho chứa (đối với các sản phẩm dạng rắn) nhằm mục đích kiểm tra chất lượng sản phẩm lần cuối, đảm bảo sự an toàn vận hành và linh động trong quá trình kinh doanh. Trong khuôn khổ của phần này chỉ đề cập đến các bể chứa các sản phẩm dạng lỏng.

4.1.1. Vị trí khu bể chứa

Vị trí khu bể chứa sản phẩm có ý nghĩa quan trọng đối với quá trình vận hành nhà máy về tính tiện lợi, an toàn vận hành, chi phí vận hành,... Vị trí khu bể chứa sản phẩm phải hài hòa sao cho không quá xa khu vực công nghệ nhưng cũng không quá xa bến xuất sản phẩm để đảm bảo không ảnh hưởng đến đầu tư, chi phí vận hành và an toàn vận hành. Đối với các nhà máy có khu vực bến xuất sản phẩm không quá xa thì khu bể chứa được đặt trong hàng rào nhà máy. Tuy nhiên, đối với các nhà máy có khu bến xuất sản phẩm quá xa so nhà máy thì bể chứa sản phẩm được xem xét đặt ở khu vực lân cận bến xuất

sản phẩm. Phương án này cũng gây nhiều bất lợi cho quá trình vận hành (đặc biệt trong việc xử lý các sản phẩm không đạt chất lượng,...), tuy nhiên tiết kiệm được đầu tư cho tuyến ống xuất sản phẩm. Chính vì vậy, trừ các trường hợp bất khả kháng nhà máy càng gần khu vực bến xuất sản phẩm càng thuận lợi cho vận hành và giảm được đầu tư.

4.1.2. Sản phẩm và kiểu bể chứa

Các sản phẩm lỏng chính của Nhà máy lọc dầu điển hình bao gồm: Khí hóa lỏng (LPG), propylene, dầu hoả/nhiên liệu phản lực, xăng, dầu diesel, dầu đốt lữ, nhựa đường. Để đảm bảo an toàn, tương ứng với mỗi loại sản phẩm có kiểu bể chứa khác nhau. Các loại bể chứa khí hóa lỏng (LPG, Propylene) thường là loại bể chứa hình cầu, hình viền đạn (bể nổi) hoặc kiểu bể chỡm để chịu được áp suất lớn. Các dạng bể chứa khí hóa lỏng được minh hoạ trong hình H-23 A và H-23 B.

Các chất lỏng có khả năng bay hơi lớn như naphtha, xăng, kerosen, dầu diesel thường được chứa trong các bể chứa mái phao nổi (xem hình 24 A) để hạn chế tối đa mất mát trong quá trình tàng trữ. Các chất lỏng có tính bay hơi kém như dầu FO, nhựa đường, được chứa trong các bể chứa mái nón cố định bên trong có hệ thống gia nhiệt để duy trữ chất lỏng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ đông đặc của sản phẩm (xem hình 24 B).



Hình H 23 A- Bể chứa khí hóa lỏng hình cầu



Hình H-23B Bể chứa khí hóa lỏng chớm



Hình 24 A- Bể chứa mái phao nổi



Hình 24 B- Bể chứa mái cố định

4.1.3. Chức năng khu bể chứa và phương pháp xác định dung tích chứa

Trong thực tế, việc xuất sản phẩm không liên tục, vì vậy, sản phẩm cần phải được tồn trữ để đảm bảo đồng bộ giữa quá trình sản xuất và kinh doanh. Mặt khác, mặc dù các quá trình kiểm soát chất lượng bằng phương pháp điều

khiến tự động được áp dụng để đảm bảo đáp ứng tiêu chuẩn, nhưng các chỉ tiêu chất lượng được kiểm tra trực tuyến thường chỉ là những thông số quan trọng nhất. Trong khi đó, rất nhiều các chỉ tiêu chất lượng khác không thể xác định trực tuyến trong quá trình sản xuất, pha trộn, các chỉ tiêu này chỉ được xác định trong phòng thử nghiệm. Vì vậy mà sản phẩm sau khi sản xuất vẫn cần phải được lưu kho để kiểm tra chất lượng trước khi xuất hàng. Bể chứa cũng có chức năng dự phòng trong sản xuất và kinh doanh, nhiều khi do điều kiện thời tiết, biến động thị trường một số sản phẩm không thể xuất xưởng đúng với công suất của nhà máy, do đó, bể chứa sản phẩm phải có sức chứa để tiếp nhận sản phẩm từ nhà máy trong một thời gian nhất định mà không phải dừng hoạt động, ngược lại, khi thị trường có nhu cầu cao hơn công suất bình thường của nhà máy thử vẫn có khả năng đáp ứng nhu cầu thị trường trong một giai đoạn nhất định.

Số lượng và dung tích bể chứa cho một loại sản phẩm phải đảm bảo sao cho đủ để cấp cho phương tiện vận chuyển có tải trọng lớn nhất (tải trọng tàu lớn nhất cho phép cập bến) đồng thời đảm bảo phải có ít nhất một bể chứa ngoài các bể đang xuất hàng có khả năng tiếp nhận sản phẩm từ nhà máy một cách liên tục. Tùy theo từng loại sản phẩm mà số ngày dự phòng tối thiểu khác nhau. Tổng thể tích bể chứa của một loại sản phẩm thùng thường được xác định theo nguyên tắc: Tổng thể tích bể ít nhất bằng tải trọng lớn nhất phương tiện vận chuyển cộng thêm số ngày dự phòng sản xuất (tùy theo từng loại sản phẩm). Thông thường, sản phẩm có khả năng tiêu thụ lớn trên thị trường thời gian lưu kho thấp hơn các sản phẩm có nhu cầu thấp trên thị trường.

Nói cách khác, dung tích của khu bể chứa được thiết kế để đảm bảo tồn chứa được một số ngày vận hành nhất định của nhà máy phòng trường hợp việc xuất sản phẩm gặp khó khăn do điều kiện thời tiết và đảm bảo khả năng dự phòng trong kinh doanh đồng thời đáp ứng được yêu cầu về nguyên tắc xuất hàng hóa. Ngoài ra, khu bể chứa còn phải tính đến khả năng đáp ứng được các phương tiện vận chuyển khác nhau đặc biệt là khi xuất sản phẩm cho các tàu có tải trọng lớn. Sử dụng các phương tiện vận chuyển có tải trọng càng lớn thì càng đòi hỏi phải đầu tư khu bể chứa có dung tích càng lớn. Chính vì vậy trong thực tế, xây dựng nhà máy người ta phải lựa chọn phương tiện vận chuyển sản phẩm một cách thích hợp vừa đảm bảo khả năng vận hành linh động của nhà máy đồng thời đảm bảo mức đầu tư cho bể chứa ở mức chấp nhận được.

4.2. BỂ CHỨA TRUNG GIAN

Để đảm bảo an toàn vận hành nhà máy trong điều kiện hoạt động bình thường, chạy thử cũng như khi xảy ra sự cố, trong nhà máy lọc hóa dầu người ta thiết kế và lắp đặt các bể chứa trung gian. Bể chứa trung gian còn có nhiệm vụ giảm bớt ảnh hưởng của các phân xưởng với nhau khi một một phân xưởng gặp sự cố và đảm bảo sự linh động trong vận hành. Theo chức năng, bể chứa thường chia ra làm hai loại: bể chứa đệm (giữa các phân xưởng công nghệ) và bể chứa các cấu tử pha trộn.

4.2.1. Bể chứa đệm

4.2.1.1. Chức năng và nguyên lý hoạt động

Bể chứa đệm được bố trí giữa các phân xưởng công nghệ kế tiếp nhau, có nhiệm vụ dự trữ nguyên liệu cho các phân xưởng phía sau và nhằm đảm bảo phân xưởng phía trước vẫn hoạt động bình thường nếu các phân xưởng phía sau có sự cố tạm ngừng hoạt động hoặc ngược lại khi phân xưởng phía trước có sự cố thì phân xưởng phía sau vẫn có nguyên liệu vận hành ở công suất tối thiểu trong một giai đoạn nhất định. Nguyên lý hoạt động của các bể chứa trung gian này tóm tắt một cách đơn giản như sau: khi phân xưởng phía sau xảy ra sự cố phải tạm ngừng hoạt động để khắc phục sự cố thì sản phẩm trung gian đi từ các phân xưởng công nghệ phía trước được tồn trữ vào các bể chứa đệm trước phân xưởng sự cố, ngược lại phân xưởng công nghệ phía sau sẽ sử dụng nguyên liệu dự phòng trong bể chứa hoặc chạy tuần hoàn nguyên liệu ở công suất thấp (tùy vào công nghệ cụ thể) nếu phân xưởng phía trước gặp sự cố. Việc lắp đặt các bể chứa đệm phải được xem xét kỹ để vừa đảm bảo vận hành an toàn và tính linh động của nhà máy nhưng cũng không làm tăng quá chi phí đầu tư. Tùy theo mục đích sử dụng, nguyên lý vận hành mà các bể chứa đệm ở trạng thái thường xuyên trống rỗng (để chứa sản phẩm trung gian phân xưởng công nghệ phía trước nếu phân xưởng sau gặp sự cố) hay ở trạng thái luôn đầy (dự trữ nguyên liệu đề phòng phân xưởng phía trước gặp sự cố) hoặc phương án tàng trữ phối hợp (một số bể đầy một số bể rỗng).

Bể chứa đệm có một ý nghĩa quan trọng trong việc đảm bảo vận hành an toàn nhà máy ở mọi chế độ vận hành, tránh việc ngừng nhà máy chỉ vì một sự cố ở một vài phân xưởng nhỏ lẻ. Việc bố trí số lượng, thể tích các bể chứa đệm thích hợp cho phép nhà máy vẫn có thể hoạt động khi một vài phân xưởng có sự cố phải ngừng hoạt động để khắc phục sự cố trong thời gian ngắn, nhờ đó tránh tổn thất kinh tế sau mỗi một lần dừng toàn bộ nhà máy.

Dung tích và số lượng bể chứa phải căn cứ vào từng trường hợp cụ thể, tuy nhiên, trong thực tế người ta thường xác định tổng dung tích bể chứa đệm phải đảm bảo khả năng tồn trữ để các phân xưởng không gặp sự cố có thể vận hành 3-4 ngày ở công suất thiết kế. Đây là khoảng thời gian có thể khắc phục được các sự cố thông thường các phân xưởng công nghệ.

4.2.1.2. Các bể chứa đệm trong Nhà máy lọc dầu

Trong Nhà máy lọc dầu, thông thường giữa các phân xưởng công nghệ đều lắp đặt các bể chứa đệm để đảm bảo an toàn và linh động trong vận hành. Các bể chứa đệm điển hình là bể chứa chặn chưng cất khí quyển giữa phân xưởng chưng cất dầu thụ và phân xưởng chưng chân không (hoặc phân xưởng cracking), bể chứa phân đoạn naphtha giữa phân xưởng chưng cất dầu thô và phân xưởng xử lý naphtha bằng hydro, bể chứa LCO/HGO trước phân xưởng xử lý GO, bể chứa xăng craking giữa phân xưởng cracking và phân xưởng xử lý, bể chứa sản phẩm LPG không đạt chất lượng yêu cầu,...

Số lượng và chủng loại bể chứa đệm tùy thuộc vào quan điểm vận hành nhà máy mà không có một nguyên tắc chung cho tất cả các nhà máy.

4.2.2. Bể chứa cấu tử pha trộn

Hầu như tất cả các sản phẩm lọc dầu đều là kết quả pha trộn của nhiều cấu tử được sản xuất trong nội tại nhà máy (một số cấu tử có thể nhập từ bên ngoài). Thông thường, các cấu tử pha trộn được chứa trong các bể chứa trước khi đưa tới thiết bị pha trộn.

Chức năng của các bể chứa cấu tử pha trộn bao gồm: Đảm bảo khả năng dự trữ của nhà máy, tăng tính linh động trong việc pha trộn sản phẩm có chất lượng khác nhau theo yêu cầu thị trường, điều hoà được tỷ lệ pha trộn các chủng loại sản phẩm, giúp hệ thống pha trộn không phải ngừng hoạt động khi có sự cố một số phân xưởng. Trong nhà máy lọc dầu, các bể chứa cấu tử pha trộn chủ yếu cho pha trộn các sản phẩm xăng và diesel. Đối với nhà máy lọc dầu có cấu hình công nghệ điển hình thì các bể chứa các cấu tử pha trộn gồm có: bể chứa butan, bể chứa reformate, bể chứa isomate, bể chứa xăng cracking, bể chứa alkylate, bể chứa GO/LCO, bể chứa Kerosene.

4.3. HỆ THỐNG PHA TRỘN VÀ XUẤT SẢN PHẨM

Như đã trình bày ở trên, đa phần các sản phẩm cuối cùng của nhà máy lọc dầu là kết quả của quá trình pha trộn nhiều cấu tử thành phần. Việc pha trộn các cấu tử để nhận được sản phẩm cuối có chất lượng đáp ứng đúng yêu cầu chất lượng được thực hiện nhờ hệ thống pha trộn. Có nhiều phương thức pha trộn sản phẩm khác nhau, tùy thuộc vào điều kiện cụ thể mà lựa chọn phương

pháp nào. Trong thực tế, phương pháp pha trộn tự động trong đường ống bằng thiết bị trộn tĩnh được sử dụng rộng rãi, phương pháp này dần thay thế cho phương pháp pha trộn bằng bể hòa trộn.

4.3.1. Các phương pháp pha trộn sản phẩm

Theo phương thức pha trộn truyền thống, các cấu tử được bơm theo một tỷ lệ xác định vào một bể pha trộn. Bể này có trang bị máy khuấy để đảm bảo sự đồng đều các cấu tử. Sản phẩm trong bể chứa được kiểm tra và hiệu chỉnh trước khi đưa ra khu bể chứa sản phẩm. Phương pháp này có ưu điểm là chất lượng sản phẩm được kiểm tra trực tiếp tại phòng thí nghiệm trước khi chuyển sang khu bể chứa sản phẩm. Tuy nhiên, phương pháp này làm tăng chi phí đầu tư và chi phí vận hành.

4.3.1.1. Phương pháp pha trộn bằng bể

Phương pháp pha trộn bằng bể là phương pháp pha trộn truyền thống được sử dụng trong các nhà máy lọc dầu trước đây hoặc các nhà máy đầu tư cho các thiết bị tự động ở mức thấp. Nguyên lý hoạt động của phương pháp này là: các cấu tử pha trộn từ bể chứa trung gian được bơm vào bể hòa trộn theo khối lượng được tính toán trước để đảm bảo chất lượng theo yêu cầu. Trong bể hòa trộn, các cấu tử được khuấy đồng nhất sau đó kiểm tra chất lượng, nếu sản phẩm pha trộn đạt yêu cầu sẽ được chuyển tới bể chứa sản phẩm, nếu sản phẩm không đạt yêu cầu sẽ tiến hành hiệu chỉnh cho tới khi đạt yêu cầu chất lượng. Trong trường hợp xấu nhất, sản phẩm pha trộn không đạt được chất lượng thì sẽ được bơm về bể chứa dầu thải để chế biến lại. Sơ đồ công nghệ phương pháp pha trộn sản phẩm bể hòa trộn được mô tả trong hình H-25 A.

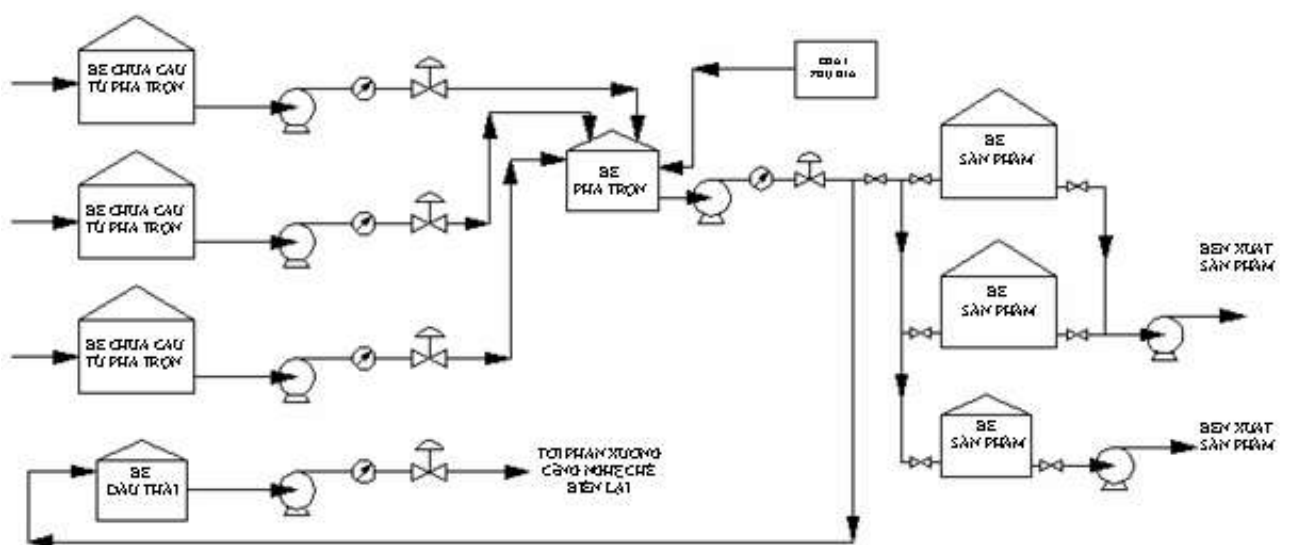
Phương pháp này có ưu điểm nhất định như: Chất lượng sản phẩm chuyển ra bể chứa được kiểm tra được bằng cả thiết bị phân tích trực tuyến và trong phòng thí nghiệm, vì vậy, ít khi sản phẩm ở các bể chứa sản phẩm cuối cùng không đạt yêu cầu, đầu tư về thiết bị tự động thấp. Tuy nhiên, phương pháp này có nhiều nhược điểm như: đầu tư thiết bị cơ khí cao (thêm bể chứa, thiết bị khuấy trộn, đường ống, bơm), pha trộn sản phẩm thực hiện theo mẻ, không liên tục, mức độ tự động hóa thấp.

4.3.1.2. Phương pháp pha trộn trực tiếp trong đường ống

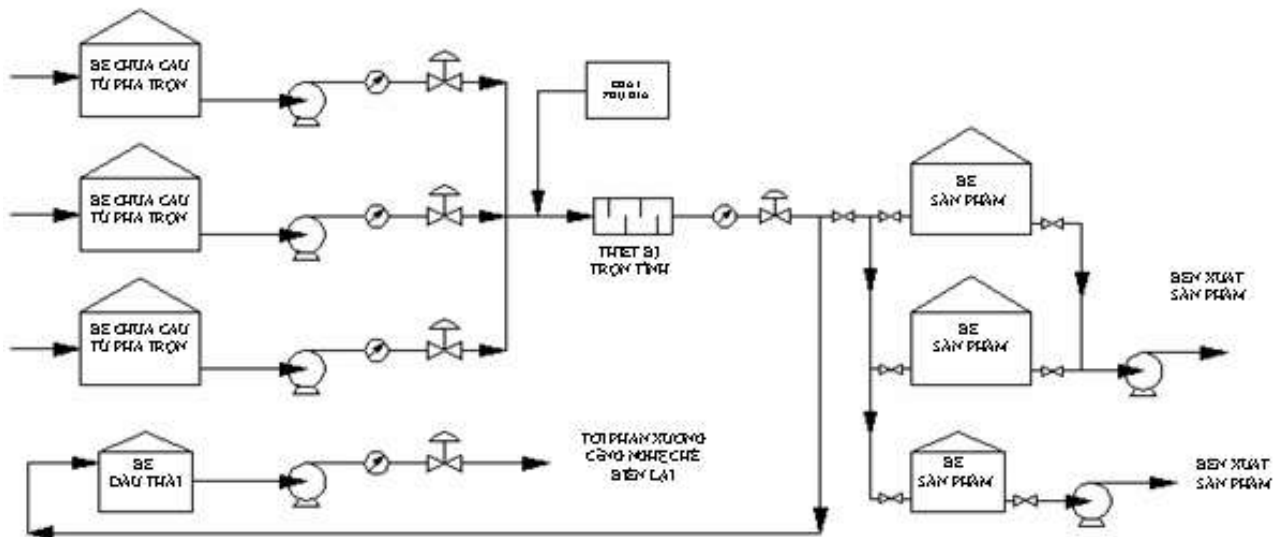
Ngày nay, cùng với tiến bộ trong lĩnh vực đo lường điều khiển, đặc biệt là các thiết bị đo và phân tích trực tuyến (online), công đoạn pha trộn sản phẩm được nâng thêm một bước về mức độ điều khiển và kiểm soát quá trình để đảm bảo chất lượng sản phẩm pha trộn nhằm giảm chi phí đầu tư, vận hành. Nhờ

tiến bộ thiết bị đo lường điều khiển, đa phần các quá trình pha trộn sản phẩm nhiên liệu lỏng trong nhà máy lọc dầu được thực hiện trực tiếp trên đường ống và chuyển thẳng ra bể chứa sản phẩm mà không cần một bể hòa trộn sản phẩm trung gian.

Theo phương pháp này, tất cả các cấu tử pha trộn được bơm đồng thời hoà vào đường ống trong đó có gắn các bộ phận đổi dòng đặc biệt để trộn đều các cấu tử (thiết bị trộn tĩnh). Sản phẩm nhận được sau khi pha trộn trực tiếp trong đường ống được đưa thẳng tới khu bể chứa sản phẩm mà không cần đưa tới một bể chứa trung gian nào. Để đảm bảo chất lượng sản phẩm, các đầu đo phân tích được lắp đặt trên từng dòng cấu tử riêng biệt và thường xuyên cung cấp số liệu về hệ thống điều khiển. Căn cứ trên tính chất của các dòng cấu tử máy tính sẽ tính toán để điều chỉnh tỷ pha trộn giữa các cấu tử và điều khiển các van để thiết lập tỷ lệ dòng pha trộn của các cấu tử thành phần. Việc pha trộn sản phẩm hoàn toàn tự động. Phía sau thiết bị trộn tĩnh người ta lắp đặt đầu đo kiểm tra chất lượng sản phẩm, nếu sản phẩm không đạt chất lượng sẽ tự động chuyển về bể chứa dầu thải để đưa tới các phân xưởng công nghệ chế biến lại. Phương pháp này đơn giản về mặt cơ khí và cho phép giảm được các bể chứa pha trộn trung gian. Tuy nhiên, áp dụng phương pháp pha trộn này phải đầu tư thích đáng cho hệ thống tự động hóa. Trong trường hợp các thiết bị đo hoạt động không chuẩn xác vẫn xảy ra trường hợp sản phẩm không đạt yêu cầu được đưa ra khu bể chứa gây tăng chi phí sản xuất, tuy nhiên, các trường hợp này là hiếm hữu xảy ra. Sơ đồ công nghệ pha trộn sản phẩm trực tiếp trên đường ống được mô tả trong hình H-25 B.



Hình 25 A Sơ đồ công nghệ Hệ thống pha trộn sản phẩm sử dụng bể hoà trộn



Hình 25 B Sơ đồ công nghệ Hệ thống pha trộn sản phẩm trực tiếp trong đường ống

4.3.1.3. Pha trộn các sản phẩm lọc dầu

Sản phẩm lọc dầu chủ yếu là ở dạng nhiên liệu lỏng (LPG, dầu hóa/nhiên liệu phản lực, xăng, dầu diesel và dầu đốt lữ). Ngoại trừ nhiên liệu phản lực, các sản phẩm khác đều cần pha trộn (LPG đôi khi tách riêng C3, C4, việc pha trộn LPG là nhiệm vụ nhà phân phối kinh doanh), trong đó quá trình pha trộn xăng và diesel là phức tạp hơn cả do có nhiều cấu tử pha trộn và nhiều chủng loại sản phẩm. Vì vậy, trong khuôn khổ chương trình chỉ giới thiệu hệ thống pha trộn xăng và diesel trong nhà máy lọc dầu.

a. Pha trộn xăng

Các cấu tử pha trộn chính

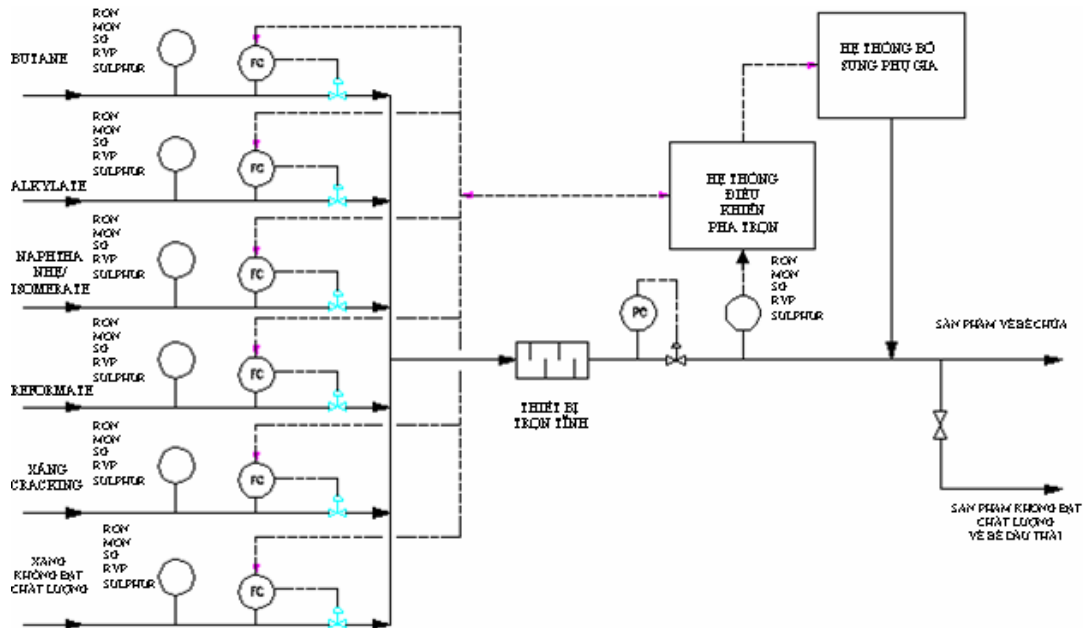
Tùy thuộc vào cấu hình công nghệ nhà máy mà cấu tử pha trộn xăng có khác nhau. Các cấu tử pha trộn xăng chính là: Xăng cracking, reformate, isomerase, alkylate, naphtha nhẹ, butan,... và cấu tử tăng trị số octan (MTBE, TAME, Toluene,...) nếu như các cấu tử pha trộn được sản xuất nội tại trong nhà máy không đáp ứng được trị số octan của xăng sau khi pha trộn.

Yêu cầu về chất lượng và sơ đồ công nghệ pha trộn

Tùy theo trình độ kinh tế, xó hội, mỗi quốc gia có tiêu chuẩn về chất lượng sản phẩm dầu má khác nhau. Sản phẩm xăng được xác định bởi rất nhiều các chỉ tiêu, trong đó các chỉ tiêu quan trọng là: trị số octane, khối lượng riêng, hàm lượng lưu huỳnh, áp suất hơi bão hòa, hàm lượng olefin, benzene, aromatics,... Trong thực tế, chỉ một số thông số quan trọng được kiểm soát liên tục trong quá trình vận hành vì một số tính chất sản phẩm không thể xác định trực tiếp bằng dụng cụ đo. Mặt khác, có rất nhiều chỉ tiêu chất lượng chắc

chấn đạt được với cấu hình công nghệ của nhà máy mà không cần phải kiểm soát. Các chỉ tiêu xăng thường xuyên được kiểm soát trong quá trình pha trộn là: Trị số Octane, khối lượng riêng, hàm lượng lưu huỳnh, áp suất hơi bão hòa. Các chỉ tiêu cũng lại của xăng được xác định nhờ phân tích tại phòng thí nghiệm trước khi xuất hàng.

Sơ đồ công nghệ pha trộn xăng (theo phương pháp pha trộn trực tiếp trong đường ống) được trình bày trong hình H-26 A. Theo sơ đồ này, các cấu tử pha trộn xăng chính (Butane, Alkylate, Reformate, Isomate/naphtha nhẹ, xăng cracking, xăng không đạt chất lượng và phụ gia tăng chỉ số Octane) được bơm từ bể chứa tới thiết bị trộn tĩnh trên đường ống. Nhờ thiết bị trộn tĩnh, các cấu tử được pha trộn đồng đều ngay trên đường ống rồi đưa thẳng tới bể chứa sản phẩm. Quá trình pha trộn hoàn toàn tự động và điều khiển từ phòng điều khiển trung tâm. Sản phẩm không đạt chất lượng được đưa về bể chứa dầu thải để pha trộn hoặc chế biến lại.



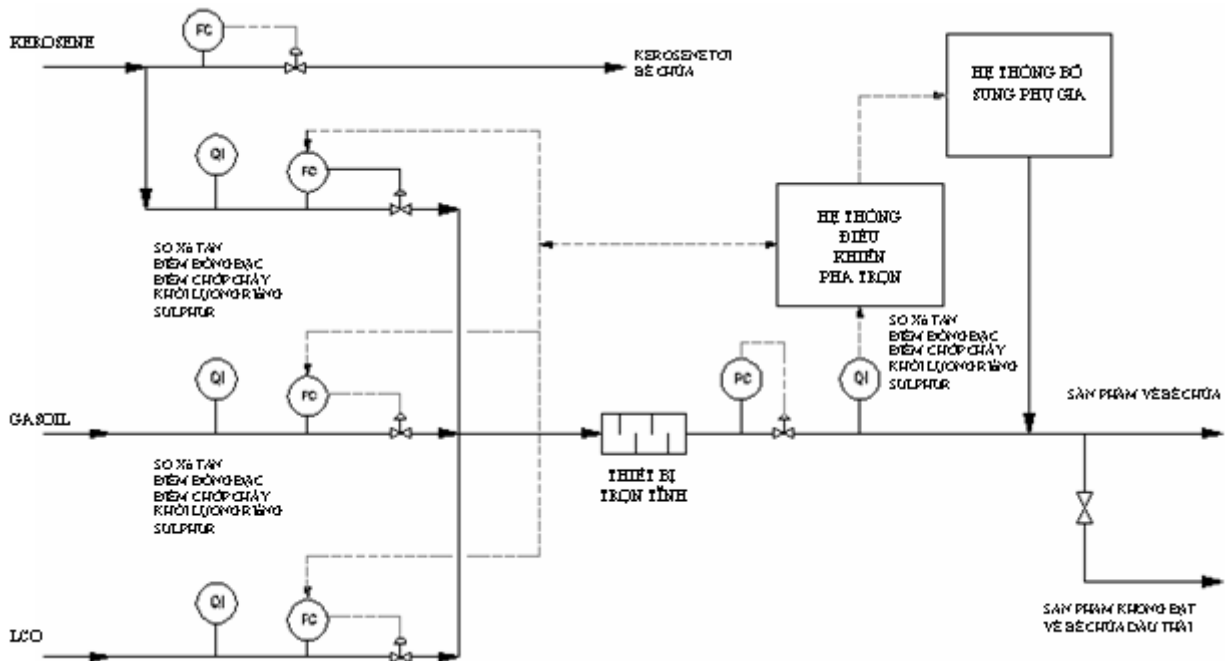
Hình 26 A- Sơ đồ công nghệ Hệ thống pha trộn xăng

b. Pha trộn dầu diesel

Các cấu tử pha trộn chính

Tùy thuộc vào cấu hình công nghệ nhà máy mà cấu tử pha trộn dầu diesel có khác nhau. Các cấu tử pha trộn diesel chính là: Phân đoạn dầu diesel nhẹ chưng cất trực tiếp từ phân xưởng CDU, dầu diesel từ các phân đoạn được xử lý bằng hydro (GO), phân đoạn dầu diesel cracking (LCO), dầu phân đoạn chưng cất chân không và Kerosene. Trong thực tế, có thể tất cả các phân đoạn diesel

trong nhà máy được thu về phân xưởng xử lý bằng hydro (GO-HDS), vì vậy, số dòng pha trộn diesel có thể giảm đi ở mức tối thiểu.



Hình 26 B- Sơ đồ công nghệ Hệ thống pha trộn dầu diesel

Yêu cầu về chất lượng và sơ đồ công nghệ pha trộn

Cũng như sản phẩm xăng, dầu diesel sau khi pha trộn phải đáp ứng được tiêu chuẩn thiết kế của nhà máy và đáp ứng yêu cầu thị trường tiêu thụ. Tùy theo thị trường tiêu thụ mà tiêu chuẩn thiết kế cần phải đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia, tiêu chuẩn khu vực hay tiêu chuẩn quốc tế. Nhìn chung tiêu chuẩn quy định chất lượng diesel có rất nhiều chỉ tiêu, tuy nhiên, các chỉ tiêu chính được kiểm soát trực tuyến trong sản xuất là: Chỉ số xê-tan, khối lượng riêng, điểm đông đặc, hàm lượng lưu huỳnh và điểm chớp cháy. Các chỉ tiêu khác được xác định trong phòng thử nghiệm khi xuất hàng hóa. Các chỉ tiêu không được xác định trực tuyến phần lớn đó được tính toán trước sẽ đạt được yêu cầu với cấu hình công nghệ của nhà máy. Việc xác định các chỉ tiêu chất lượng này chỉ thực hiện ở khâu kiểm tra chất lượng cuối cùng trong phòng thử nghiệm.

Sơ đồ công nghệ Hệ thống pha trộn dầu diesel trong nhà máy lọc dầu (theo phương pháp pha trộn trực tiếp trong đường ống) được mô tả trong hình H-26 B. Theo sơ đồ công nghệ này, các cấu tử pha trộn chính như gasoil (GO), dầu cracking (LCO) và kerosene được bơm từ bể chứa tới đầu pha trộn. Các cấu tử sẽ được trộn đồng đều nhờ thiết bị trộn tĩnh. Thành phần chính của diesel là GO và LCO (nếu hàm lượng lưu huỳnh và tạp chất trong LCO lớn thờ

một phần LCO đó được xử lý trong phân xưởng GO-HDS), dòng kerosene chỉ có ý nghĩa trong việc điều chỉnh nhiệt độ điểm đông đặc và tỷ trọng của dầu sản phẩm.

4.3.2. Xuất sản phẩm

Sản phẩm sau khi pha trộn được tàng trữ tại khu bể chứa sản phẩm trước khi xuất cho khách hàng. Sản phẩm có thể được xuất ra khỏi nhà máy bằng đường thủy, đường bộ (bao gồm cả đường sắt và xe bồn) và đường ống. Các nhà máy lọc dầu thường có công suất lớn, vì vậy, việc xuất hàng thường phải phối hợp đồng thời bằng nhiều phương tiện vận chuyển để có thể giải phóng được lượng hàng hóa lớn như vậy. Do hạn chế về tải trọng của phương tiện vận chuyển, phương pháp xuất bằng đường bộ chỉ đáp ứng cho nhu cầu tiêu thụ vùng lân cận nhà máy.



Hình H-27 - Bến xuất sản phẩm lỏng bằng đường thủy của Nhà máy lọc dầu

Phương thức vận chuyển bằng đường ống có nhiều ưu điểm, tuy nhiên, đầu tư cho hệ thống lớn, việc quản lý, vận hành mạng đường ống từ nhà máy tới khách hàng phức tạp, phương thức này chỉ phù hợp với các nước có trình độ phát triển cao hoặc trong trường hợp bất khả kháng (nhà máy nằm sâu trong đất liền). Trong thực tế, phương thức xuất sản phẩm bằng đường thủy sử dụng rộng rãi nhất do có nhiều ưu điểm: chi phí vận chuyển thấp, tải trọng phương tiện vận chuyển lớn, có thể vận chuyển mọi khoảng cách trong phạm vi quốc gia hoặc toàn cầu nhờ đó mở rộng khả năng phân phối sản phẩm,... Chính vì vậy, ngoại trừ những trường hợp đặc biệt, hầu hết các nhà máy lọc dầu được đặt tại vị trí thuận lợi cho việc xuất bằng đường thủy (ngoài ra để thuận lợi cho nhập nguyên liệu dầu thô).

4.3.2.1. Xuất bằng đường thủy

Đa phần các nhà máy lọc dầu được đặt tại vị trí thuận lợi cho việc vận chuyển bằng đường thủy (đặc biệt là gần các cảng biển nước sâu) để đáp ứng được yêu cầu xuất một lượng lớn sản phẩm. Để xuất hàng hóa bằng đường thủy, người ta phải thiết kế, xây dựng, lắp đặt các bến tiếp nhận tàu cùng với các phương tiện xuất hàng phù hợp với công suất nhà máy và điều kiện luồng lạch khu vực.

Một trong việc quan trọng là xác định được khả năng tiếp nhận được tàu có tải trọng lớn nhất, các loại tàu dự kiến sử dụng để làm cơ sở thiết kế bến xuất sản phẩm. Từ loại tàu dự kiến sử dụng để xuất sản phẩm sẽ định được số bến cần thiết để công suất các bến đủ đáp ứng yêu cầu mà không gây ra hiện tượng kẹt bến.

Để xuất các sản phẩm bằng đường thủy, người ta phải xây dựng tuyến đường ống từ khu bể chứa ra tới cầu cảng cùng với các máy móc, phương tiện kèm theo như bơm, cần xuất, bộ phận chống sốc thủy lực,... Kích thước đường ống xuất, công suất và số lượng bơm phải được thiết kế sao cho đáp ứng được tất cả các loại tàu có tải trọng khác nhau dự kiến sẽ được sử dụng để đảm bảo sự hoạt động linh hoạt của bến xuất. Bến xuất sản phẩm nhà máy lọc dầu bằng đường thủy được minh họa trong hình H-27.

4.3.2.2. Xuất bằng đường bộ

Để đáp ứng nhu cầu sản phẩm của khu vực lân cận quanh nhà máy và chia sẻ một phần nhiệm vụ xuất sản phẩm, thông thường, trong nhà máy người ta xây dựng một trạm xuất sản phẩm bằng đường bộ. Do tải trọng phương tiện vận tải đường bộ khá nặng nên hệ thống bể chứa sản phẩm và các phương tiện kèm theo được tách riêng với hệ thống xuất sản phẩm bằng đường thủy nhằm đảm bảo an toàn vận hành và đơn giản trong quản lý. Với vị trí thuận lợi, khu vực xuất đường bộ có thể bao gồm cả trạm xuất xe bồn và trạm xuất đường sắt.

4.4. HỆ THỐNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

Trong nhà máy lọc hóa dầu có nhiều nguồn thải lỏng cần phải được xử lý trước khi xả vào môi trường theo quy định tiêu chuẩn môi trường. Nguồn thải lỏng chủ yếu là các nguồn nước thải từ các phân xưởng công nghệ, năng lượng phụ trợ, nguồn nước thải sinh hoạt và nước mưa nhiễm bẩn. Để nước thải ra môi trường đạt tiêu chuẩn theo quy định, trong các nhà máy lọc hóa dầu phải xây dựng hệ thống xử lý nước thải.

4.4.1. Các nguồn nước thải

Để hiệu quả quá trình xử lý cao, người ta phải tiến hành đánh giá, phân loại các nguồn nước thải và xử lý sơ bộ trước khi đưa đến hệ thống xử lý nước thải trung tâm của nhà máy. Các nguồn nước thải chính trong nhà máy lọc hóa dầu bao gồm:

- Nước thải bề mặt lẫn dầu;
- Nước thải nhiễm dầu từ khu công nghệ;
- Nước thải sinh hoạt;
- Các dạng bùn thải lẫn nước.

4.4.1.1. Nước thải bề mặt lẫn dầu

Nước thải bề mặt nhiễm dầu là nước thu gom từ bề mặt các khu vực có nguy cơ nhiễm dầu cao như nước bề mặt thải từ khu vực vỉa hè, mặt sàn khu phân xưởng công nghệ, khu vực xuất hàng bằng đường biển, đường bộ. Nước thải ra từ hệ thống nước làm mát, từ thiết bị lọc của hệ thống xử lý nước ngọt và nước ngưng cũng được thu gom về hệ thống nước bề mặt nhiễm dầu.

4.4.1.2. Nước thải nhiễm dầu từ khu công nghệ

Nước thải nhiễm dầu từ khu công nghệ từ các nguồn như: nước xả đáy, nước rửa thiết bị, bồn bể, nước thải từ thiết bị tách muối, nước tách ra từ bể chứa dầu thô, nước tách từ các bể chứa dầu thải,... Ngoài ra, các dòng nước thải của phân xưởng trung hòa kiềm, phân xưởng sục nước chua cũng được đưa về hệ thống xử lý nước thải trước khi xả ra môi trường.

4.4.1.3. Nước thải sinh hoạt

Nước thải sinh hoạt từ khi nhà ăn, nhà vệ sinh, các dịch vụ được thu gom về hệ thống nước thải sinh hoạt sau đó thu về khu xử lý.

4.4.1.4. Bùn thải lẫn nước

Bùn thải lẫn nước có nguồn gốc chủ yếu từ các thiết bị xử lý nước thải (bùn hoạt tính), từ các hố ga và bùn cặn từ quá trình vệ sinh bồn bể chứa.

4.4.2. Hệ thống xử lý nước thải

Do nước thải của nhà máy lọc hóa dầu chứa nhiều loại tạp chất, vì vậy, hệ thống xử lý nước thải được phân chia ra nhiều bộ phận xử lý chuyên biệt và nhiều cấp xử lý để loại các tạp chất một cách có hiệu quả và có chọn lọc. Sơ đồ khối hệ thống xử lý nước thải điển hình của nhà máy lọc hóa dầu điển hình được mô tả trong hình H-28. Tùy theo sơ đồ chế biến, công nghệ áp dụng mà nguồn thải có thể có những khác biệt đôi chút và do đó hệ thống xử lý trong thực tế có những khác biệt. Nhìn chung, tất cả các hệ thống xử lý nước thải

trong nhà máy lọc hóa dầu đều phân ra các cấp xử lý khác nhau nhằm đạt được hiệu quả cao.

4.4.2.1. Sơ đồ công nghệ

a. Phân loại nước thải và xử lý ban đầu

Tất cả các nguồn nước thải trong nhà máy đều được phân loại và xử lý sơ bộ trước khi đưa vào hệ thống thiết bị xử lý chung. Các dòng nước thải được phân loại và thu gom thành các nhóm sau:

Nước nhiễm dầu bề mặt: Bao gồm nước mưa khu vực có nguy cơ nhiễm dầu, nước rửa ở các khu vực phân xưởng công nghệ, nước thải ra từ hệ thống nước làm mát, từ thiết bị lọc của hệ thống xử lý nước ngọt và nước ngưng,... Nước nhiễm dầu bề mặt được thu gom về bể chứa, được tách váng dầu sơ bộ rồi chuyển sang thiết bị lắng dầu (CPI). Dầu tách ra được chuyển tới bể chứa dầu ẩm, cũng nước được đưa tới bể kiểm tra chất lượng nước thải trước khi xả ra môi trường.

Nước lẫn dầu: Nước lẫn dầu tách ra từ các phân xưởng công nghệ, khu bể chứa và bể chứa dầu thải,... được đưa tới bể lắng dầu. Tại đây một phần dầu được tách ra rồi đưa tới bể chứa dầu ẩm, cũng nước thải được bơm tới bể hòa trộn các dòng nước đó qua xử lý sơ bộ.

Nước thải sinh hoạt: Nước thải sinh hoạt thu gom từ các nguồn như khu nhà hành chính, nhà ăn, nhà vệ sinh,... được thu về bể chứa nước thải sinh hoạt. Tại đây, các tạp chất cơ học được có kích thước lớn được loại bỏ, cũng nước thải được bơm sang thiết bị xử lý sinh học.

Nước có lẫn Phenol: Phenol là chất độc hại với sức khỏe con người, vì vậy, các tiêu chuẩn về chất lượng nước thải quy định rất ngặt nghèo về hàm lượng của hóa chất này. Để hiệu quả quá trình tách phenol được cao, nguồn nước nhiễm phenol được tách xử lý riêng trước khi hòa vào hệ thống xử lý chung toàn nhà máy. Nguồn nước chứa phenol (chủ yếu là nước từ phân xưởng sục nước chua) được đưa tới bể thu gom sau đó đưa đến thiết bị xử lý phenol. Qua thiết bị xử lý, phenol bị chuyển hóa sang dạng hóa chất không độc hại khác hoặc bị hấp phụ lại tùy theo phương pháp xử lý. Nước thải sau khi xử lý sẽ được chuyển tới bể hòa trộn. Hiện nay, có ba phương pháp chính để xử lý phenol trong nước thải là: phương pháp sinh học, phương pháp hóa học (ô-xy hóa) và phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính. Tùy theo yêu cầu cụ thể về

tiêu chuẩn môi trường và sơ đồ công nghệ, yếu tố kinh tế mà phương án xử lý cụ thể sẽ được xác định cho phù hợp.

Nước thải sau khi được xử lý sơ bộ sẽ được đưa vào hệ thống xử lý chung. Quá trình xử lý trải qua các công đoạn sau đây.

b. Xử lý bậc một

Các nguồn nước thải sau khi phân loại và xử lý sơ bộ được đưa tới bể hòa trộn. Tại đây các dòng nước thải được hòa trộn đồng nhất để xử lý theo các công đoạn tiếp theo. Bể hòa trộn có sức chứa thiết kế phù hợp với đặc điểm các dòng thải không ổn định. Các dòng nước thải thu gom về bể hòa trộn bao gồm các dòng chính sau:

- Dòng nước thải từ bể lắng dầu (CPI) của dòng nước thải lẫn dầu khu vực công nghệ;
- Dòng nước thải từ bể lắng dầu (CPI) của dòng nước lẫn dầu khu bể chứa;
- Nước tách từ bể chứa dầu ẩm;
- Nước từ phân xưởng trung hòa;
- Nước từ thiết bị xử lý phenol;
- Nước thải tuần hoàn trong hệ thống.

Nước thải từ bể hòa trộn được bơm tới bể khuấy trộn để điều chỉnh PH, bổ các chất tạo keo tụ nhằm điều chỉnh môi trường nước thải phù hợp để tách các hạt rắn lơ lửng có kích thước nhỏ, phá vỡ hỗn hợp nhũ tương và hệ phân tán giữa dầu/nước trong thiết bị tuyển nổi phía sau. Để tăng cường hòa trộn, trong bể lắp đặt cả hệ thống khuấy tĩnh và máy khuấy cơ học. Nước từ bể khuấy trộn sẽ tự chảy vào bể tuyển nổi khí. Bể tuyển nổi khí có nhiệm vụ tách nốt dầu tự do và các chất rắn trong nước thải bằng phương pháp tuyển nổi để thu nước thải có điều kiện thích hợp cho xử lý sinh học tiếp theo. Nước thải sau khi tuyển nổi được bơm qua thiết bị làm mát nhằm điều chỉnh nhiệt độ tối ưu cho quá trình xử lý bậc hai (xử lý sinh học).

c. Xử lý bậc hai

Xử lý bậc hai có mục đích chuyển hóa phần các hợp chất hữu cơ hòa tan trong nước thải tới giới hạn theo yêu cầu tiêu chuẩn môi trường. Nước thải từ hệ thống xử lý cấp một và nước thải sinh hoạt (đó được xử lý sơ bộ ban đầu) được đưa tới thiết bị xử lý sinh học. Để điều chỉnh chất lượng nước thải, một phần nước thải từ bể kiểm tra chất nước trước khi xả ra môi trường cũng được tuần hoàn lại thiết bị xử lý sinh học. Xử lý bậc hai thường là hệ thống xử

lý lọc sinh học hai giai đoạn. Nước thải trước khi đi vào các thiết bị lọc sinh học được bổ sung dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển vi sinh vật.

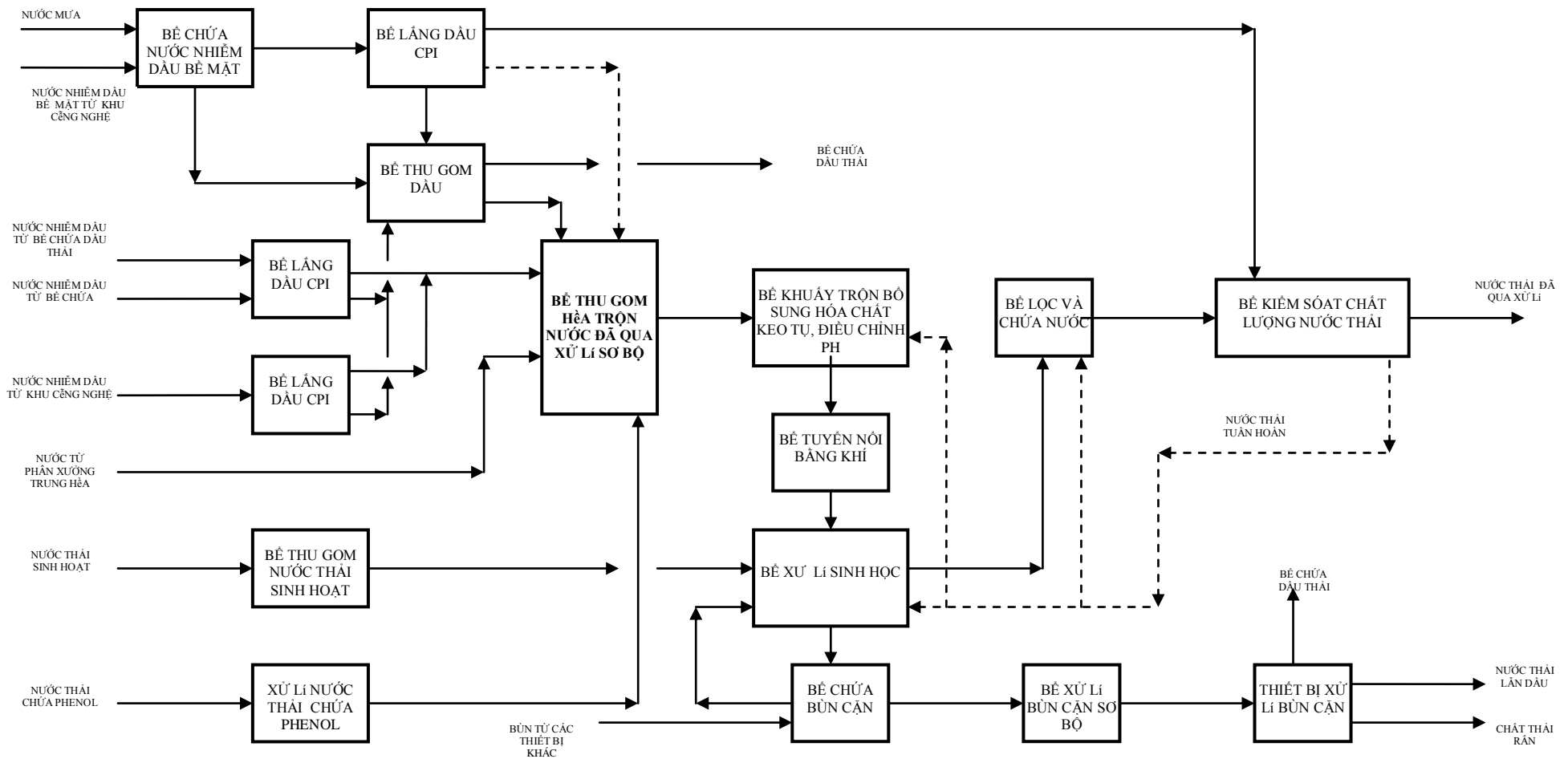
Mỗi một giai đoạn xử lý bao gồm một bể chứa nước thải, một bình lọc sinh học (thiết bị phản ứng sinh học), một thiết bị phân tách, thu gom bùn và bể chứa nước bơm tuần hoàn. Ngoài ra, mỗi giai đoạn cũng trang bị một số thiết bị kèm theo: hệ thống định lượng hóa chất, dinh dưỡng bổ sung, hệ thống cấp không khí cần thiết cho sự phát triển của vi sinh. Nước thải sau khi xử lý sinh học sẽ được đưa tới thiết bị xử lý bậc ba, cùng bản cặn được đưa tới thiết bị xử lý sơ bộ bùn thải.

d. Xử lý bậc ba

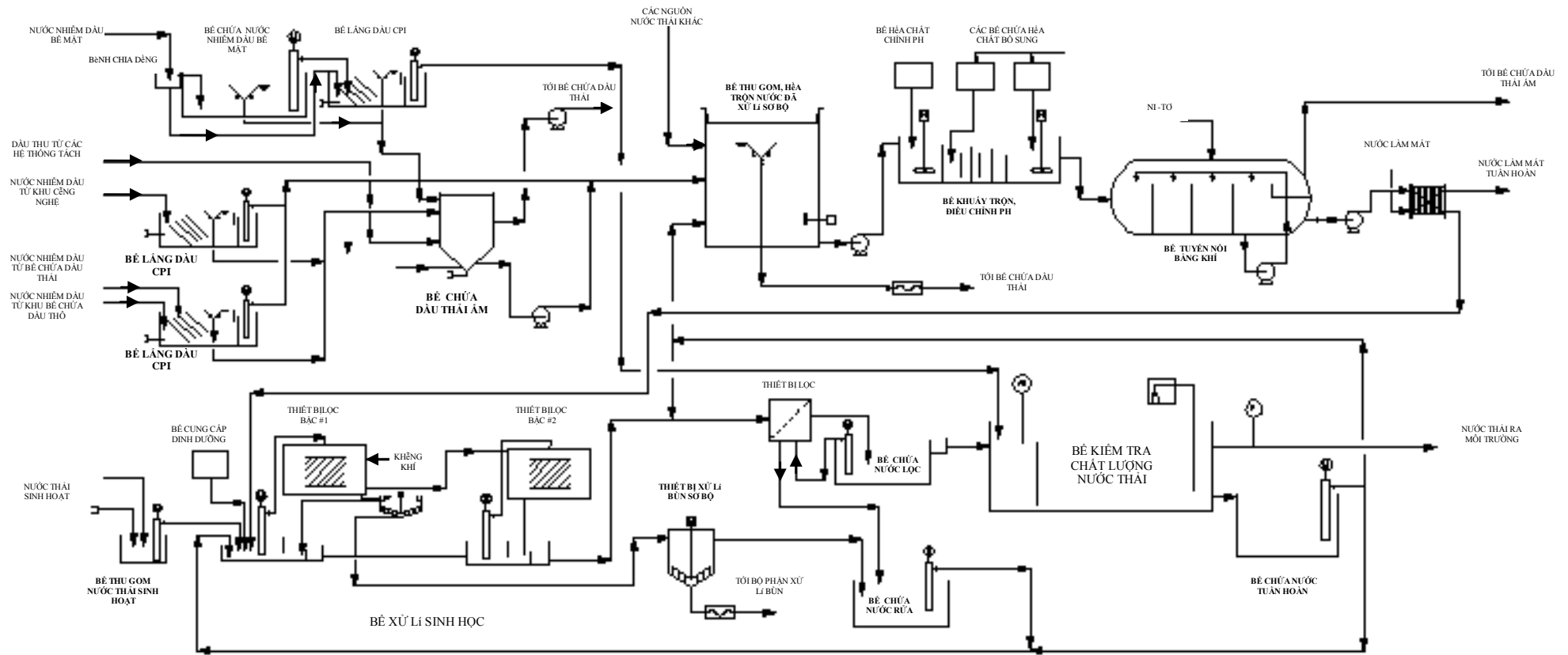
Nước thải sau khi ra khỏi thiết bị xử lý bậc hai được đưa tới thiết bị lọc để tách nốt các tạp chất rắn lơ lửng cũng sót lại. Thiết bị lọc thường được sử dụng là thiết bị lọc cát nhanh có hệ thống rửa ngược. Nước thải lọc được thu gom về một bể chứa. Nước thải từ bể chứa nước lọc sau đó tự chảy vào bể kiểm tra chất lượng nước thải trước khi thải vào môi trường nhờ độ dốc. Tại bể chứa này có hệ thống kiểm tra lần cuối chất lượng nước thải, nếu nước thải đáp ứng tiêu chuẩn môi trường sẽ được thải ra môi trường. Trong trường hợp nước thải không đáp ứng yêu cầu thì một phần nước thải sẽ được bơm tuần hoàn lại các thiết bị xử lý phía trước để xử lý. Nước thải không đạt yêu cầu được bơm tới thiết bị xử lý bậc hai hoặc bậc ba tùy thuộc vào chỉ tiêu nào của nước thải chưa đạt yêu cầu.

4.4.2.2. Các thiết bị xử lý

Thiết bị xử lý nước thải trong nhà máy lọc hóa dầu được chia thành bốn nhóm: Thiết bị phân loại và xử lý sơ bộ ban đầu, thiết bị xử lý bậc một, thiết bị xử lý bậc hai và thiết bị xử lý bậc ba. Sơ đồ công nghệ tóm tắt hệ thống xử lý nước điển hình với các loại thiết bị sử dụng được trình bày trong hình H-29.



Hình H-28 Sơ đồ khối Hệ thống xử lý nước thải trong Nhà máy lọc dầu



Hình H-29 Sơ đồ công nghệ Hệ thống xử lý nước thải trong Nhà máy lọc dầu

a. Thiết bị phân loại và xử lý sơ bộ.

Thiết bị xử lý sơ bộ nước nhiễm dầu bề mặt

Xử lý nước nhiễm dầu bề mặt bao gồm các thiết bị chính sau: Bể phân phối dòng, bể chứa nước mưa, bể lắng dầu CPI. Nước nhiễm dầu bề mặt được thu gom về bình phân chia dòng rồi chảy tới bể chứa và xử lý sơ bộ. Bể chứa và xử lý sơ bộ là dạng bể lắng dầu (CPI) có nhiệm vụ tách các chất thải rắn kộ theo và tách dầu nổi trên bề mặt ra khỏi nước thải. Để nâng cao hiệu quả quá trình tách dầu, trong bể có gắn các tấm đập nhằm để tăng cường quá trình phân tách dầu và nước. Phía trên bề mặt thoáng của bể có lắp hệ thống thu gom dầu nổi. Dầu tách ra được chuyển tới bể chứa dầu ảm, cũng nước được chuyển tới bể kiểm tra chất lượng nước thải trước khi xả ra môi trường. Nếu nguồn nước thải này bị nhiễm dầu nặng trong thời gian dài thì nước thải không được đưa trực tiếp tới bể kiểm tra chất lượng trước khi thải mà đưa tới hệ thống nước nhiễm dầu để xử lý. Khi lượng nước thải lớn (khi mưa) nước từ bình phân dòng sẽ chảy tràn vào bể chứa nước mưa.

Thiết bị xử lý sơ bộ nước lẫn dầu

Thiết bị xử lý sơ bộ nước nhiễm dầu bao gồm hai bể lắng dầu xử lý nước nhiễm dầu từ khu công nghệ và khu bể chứa. Nước nhiễm dầu được phân loại và đưa về các bể lắng dầu tương ứng để xử lý sơ bộ. Đây là dạng bể lắng dầu (CPI) có nhiệm vụ tách các chất thải rắn kộ theo và tách dầu nổi trên bề mặt ra khỏi nước thải. Cấu tạo, nguyên lý hoạt động của bộ thu gom và xử lý sơ bộ này tương tự như bể lắng nước nhiễm dầu bề mặt. Có điểm khác biệt so với nước thải nhiễm dầu bề mặt là nước thải nhiễm dầu từ khu công nghệ và bể chứa sau khi xử lý sơ bộ được đưa tới bể hoà trộn của xử lý bậc một mà không đưa thẳng tới bể kiểm tra chất lượng nước trước khi thải.

Thiết bị xử lý sơ bộ nước thải sinh hoạt

Thiết bị xử lý sơ bộ nước thải sinh hoạt chỉ bao gồm các bể thu gom nước thải. Để đơn linh động vận hành thông thường, có hai bể chứa nước thải hoạt động song song. Nước thải sinh hoạt thu gom về các bể chứa này được xử lý sơ bộ. Tại đây, các tạp chất cơ học được loại bỏ, nước thải sau đó được bơm sang thiết bị xử lý sinh học (xử lý bậc hai).

Thiết bị xử lý Phenol

Thiết bị xử lý nước thải chứa phenol rất đa dạng, tùy thuộc vào công nghệ xử lý được áp dụng. Hiện nay, trong thực tế người ta sử dụng ba phương pháp xử lý phenol chính là phương pháp sinh học, phương pháp hóa học (ô-xy hóa) và phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính. Phương pháp sinh học được sử

dụng tương đối rộng rãi do thân thiện với môi trường, đáp ứng được yêu cầu ngặt nghèo về hàm lượng phenol trong nước thải. Thiết bị chính của phương pháp xử lý phenol bằng sinh học là các bình phản ứng sinh học. Các bình phản ứng này có dạng trụ tròn chứa các lớp đệm thấm vi sinh vật có khả năng phân hủy phenol chứa trong nước thải.

Nước thải chứa phenol sau khi xử lý sẽ được chuyển tới bể hòa trộn trước khi đưa tới thiết bị xử lý bậc một.

Bể chứa dầu ẩm

Bể chứa dầu ẩm có nhiệm vụ chứa dầu tách ra từ khu vực xử lý nước thải, xử lý sơ bộ trước khi đưa tới bể chứa dầu thải trong nhà máy. Thông thường, có hai bể chứa dầu thải ẩm. Trong mỗi bể thu gom dầu thải ẩm này có trang bị gia nhiệt kiểu ống ruột gà (gia nhiệt bằng hơi thấp áp) để tăng cường phân chia pha dầu và nước. Tại các bình thu gom này, dầu được tách ra ở trên và được bơm tới bể chứa dầu thải của nhà máy, nước thải được bơm tới bể hòa trộn.

b. Thiết bị xử lý bậc một

Cụm xử lý nước thải bậc một bao gồm các thiết bị chính sau: Bể hòa trộn, bể khuấy trộn điều chỉnh pH & bổ sung hóa chất và bể tuyển nổi khí.

Bể hòa trộn

Bể hòa trộn là bể chứa được thiết kế để tàng trữ và hoà trộn tất cả các nguồn nước thải đó được xử lý sơ bộ. Bể hoà trộn phải có dung tích đủ lớn để dung hoà sự không ổn định lưu lượng của các dòng thải. Chức năng của bể chứa này là điều hoà lưu lượng dòng chảy vào các thiết bị xử lý phía sau, làm đồng đều thành phần nước thải xử lý. Bồn trong bể thường được trang bị một máy khuấy trộn. Nước thải sau khi hoà trộn được đưa tới bể khuấy trộn.

Bể khuấy trộn

Bể khuấy trộn có nhiệm vụ điều hoà môi trường nước thải phù hợp với điều kiện cho các giai đoạn xử lý tiếp theo. Nước thải trước hết được điều chỉnh độ pH, thông thường trong nhà máy lọc dầu, nguồn nước thải có tính kiềm, vì vậy, giá trị pH của nước thải được điều chỉnh bằng dung dịch a-xít. Nước sau khi điều chỉnh pH được chuyển sang khoang bổ sung chất tạo keo và chất polime nhằm mục đích tạo lớp keo tụ để tách các hạt rắn lơ lửng, dầu ở dạng nhũ tương và phân tán trong nước thải khi chuyển sang thiết bị tuyển nổi khí ở phía sau. Bể khuấy trộn được chia thành ba khoang: khoang điều chỉnh pH, khoang bổ sung hóa chất keo tụ và khoang bổ sung polime. Các khoang này đều được lắp đặt thiết bị khuấy trộn tĩnh hay máy khuấy tùy theo điều kiện cụ

thể. Nước thải sau khi được điều chỉnh độ pH và bổ sung hóa chất được chuyển sang thiết bị tuyển nổi khí.

Thiết bị tuyển nổi khí

Nước thải sau khi được bổ sung hóa chất sẽ hình thành lớp kết tủa, dầu phân tán và nhũ tương được tách ra ở dạng dầu tự do. Nước thải từ bể khuấy trộn sẽ được chảy sang bể tuyển nổi nhờ trọng lực. Bể tuyển nổi có nhiệm vụ làm các pha chứa dầu tự do và chất rắn nổi lên phía bề mặt lỏng để dễ dàng tách ra khỏi pha lỏng nhằm mục đích thu được nước phù hợp cho quá trình xử lý sinh học ở giai đoạn tiếp theo. Thiết bị tuyển nổi thường là thiết bị kiểu nằm ngang, được chia thành nhiều ngăn nối tiếp nhau, ở ngăn cuối cùng có lắp bơm tuần hoàn nhằm tăng cường hiệu quả quá trình phân tách pha. Phần cuối thiết bị có lắp máng thu lớp nổi phía trên mặt nước và đưa về bể chứa dầu thải ẩm. Nước thải qua thiết bị tuyển nổi sẽ được đưa tới thiết bị xử lý bậc hai (xử lý sinh học).

c. Thiết bị xử lý bậc hai

Thiết bị xử lý bậc hai thường được sử dụng là thiết bị xử lý sinh học hai giai đoạn truyền thống. Nhiệm vụ của thiết bị xử lý bậc hai là chuyển hóa các hợp chất hữu cơ hoà tan trong nước thải xuống dưới mức yêu cầu. Mỗi giai đoạn xử lý sinh học bao gồm một thiết bị lọc sinh học (thiết bị phản ứng sinh học) cộng với hệ thống tách bùn, bể chứa nước sau khi qua thiết bị lọc sinh học. Phía trước thiết bị lọc sinh học có hệ thống để cung cấp dinh dưỡng cho sự phát triển vi sinh vật phục vụ cho quá trình xử lý. Thiết bị lọc sinh học là thiết bị thiết bị quan trọng nhất, bản chất đây là thiết bị phản ứng sinh học. Phía trong thiết bị là các đệm plastic có thấm các vi sinh có khả năng phân huỷ các chất hữu cơ hoà tan trong nước thải. Để thúc đẩy quá trình phản ứng, không khí được đưa vào cộng với dòng nước thải để cấp ô-xy cho quá trình ự-xy hóa sinh học.

Bùn tạo ra trong quá trình xử lý sinh học được phân tách và chuyển tới bình xử lý bùn sơ bộ trước khi chuyển tới hệ thống xử lý bùn và hệ thống xử lý chất thải rắn. Nước thải sau khi xử lý được đưa tiếp tới thiết bị xử lý bậc ba.

d. Thiết bị xử lý bậc ba

Hệ thống thiết bị xử lý bậc ba bao gồm các thiết bị chính sau: Thiết bị lọc, bể chứa nước lọc, bể chứa và kiểm tra chất lượng nước trước khi thải vào môi trường và khoang chứa nước bơm tuần hoàn. Hệ thống xử lý bậc ba có nhiệm vụ tách nốt các tạp chất cặn lại trong nước thải, kiểm tra và điều chỉnh chất lượng nước thải trước khi xả vào môi trường.

Thiết bị lọc

Thiết bị lọc có nhiệm vụ tách nốt các hạt rắn có kích thước nhỏ cũng kộ theo nước thải. Đây là dạng thiết bị lọc cát nhanh có hệ thống rửa ngược để hoàn nguyên lớp cát lọc. Nước sau lọc cát được chuyển tới bể chứa nước lọc. Nước rửa tái sinh lớp đệm cát được thu về bể chứa nước rửa để thu hồi xử lý.

Bể chứa nước lọc

Bể chứa nước lọc đơn thuần có chức năng chứa nước sau khi lọc nhằm điều hoà hoạt động chung của hệ thống thiết bị (dòng thải không ổn định), vì vậy, các bể chứa có chức năng điều hoà các dòng chảy để ổn định công suất các thiết bị xử lý. Bể chứa nước thải có thể làm bằng bê tông cốt thép hoặc bể thép tùy theo điều kiện cụ thể.

Bể chứa kiểm tra và hiệu chỉnh chất lượng nước thải

Nước thải từ bể chứa nước lọc được chảy tự nhiên vào bể chứa kiểm tra và hiệu chỉnh chất lượng nước thải. Bể này được thiết kế để thực hiện nhiệm vụ kiểm tra chất lượng nước lần cuối trước khi thải vào môi trường. Khi chất lượng nước không đáp ứng yêu cầu thì một phần nước từ bể chứa được bơm ngược lại các thiết bị xử lý phía trước để xử lý lại. Nước thải đáp ứng tiêu chuẩn môi trường được xả ra môi trường kết thúc quá trình xử lý.

4.5. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày các kiểu bể chứa sản phẩm, phạm vi áp dụng các dạng bể chứa này cho các sản phẩm nhà máy lọc dầu. Mục đích của việc sử dụng bể chứa mái nổi.
2. Trình bày các loại bể chứa trung gian và chức năng nhiệm vụ của các bể chứa này trong nhà máy lọc dầu.
3. Trình bày các phương pháp pha trộn sản phẩm đang sử dụng hiện nay, nguyên lý hoạt động và ưu, nhược điểm của các phương pháp này.
4. Các nguồn nước thải chính trong nhà máy lọc dầu. Tại sao phải phân loại và xử lý riêng các nguồn nước thải?
5. Mục đích của quá trình tuyển nổi khí trong hệ thống xử lý nước thải, trình bày quá trình hoạt động của thiết bị tuyển nổi.

BÀI 5. ĐIỀU KHIỂN HOẠT ĐỘNG CỦA NHÀ MÁY

Mã bài: HD M5

Giới thiệu

Các phân xưởng công nghệ được xem như trái tim còn hệ thống điều khiển tự động như là bộ óc của một nhà máy lọc hóa dầu hiện đại. Hệ thống điều khiển nhà máy là phản ánh tính hiện đại của công trình. An toàn, độ hoạt động tin cậy và hiệu quả kinh tế của nhà máy phụ thuộc nhiều vào hệ thống điều khiển, tự động.

Trong khuôn khổ của bài học này chỉ đưa ra một bức tranh tổng quát về điều khiển tự động Nhà máy thông qua hệ thống điều khiển phân tán (DCS), hệ thống dừng khẩn cấp và các hệ thống hỗ trợ điều khiển khác.

Mục tiêu thực hiện

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

- Mô tả được phương thức điều khiển Nhà máy.
- Mô tả được quá trình vận hành Nhà máy.
- Mô tả được hệ thống dừng khẩn cấp.
- Mô tả Hệ thống cảnh báo cháy nổ.

Nội dung chính

- Hệ thống điều khiển Nhà máy.
- Hệ thống điều khiển phân tán (DCS).
- Hệ thống ngừng khẩn cấp (ESD).
- Hệ thống cảnh báo cháy nổ (Fire and Gas System).

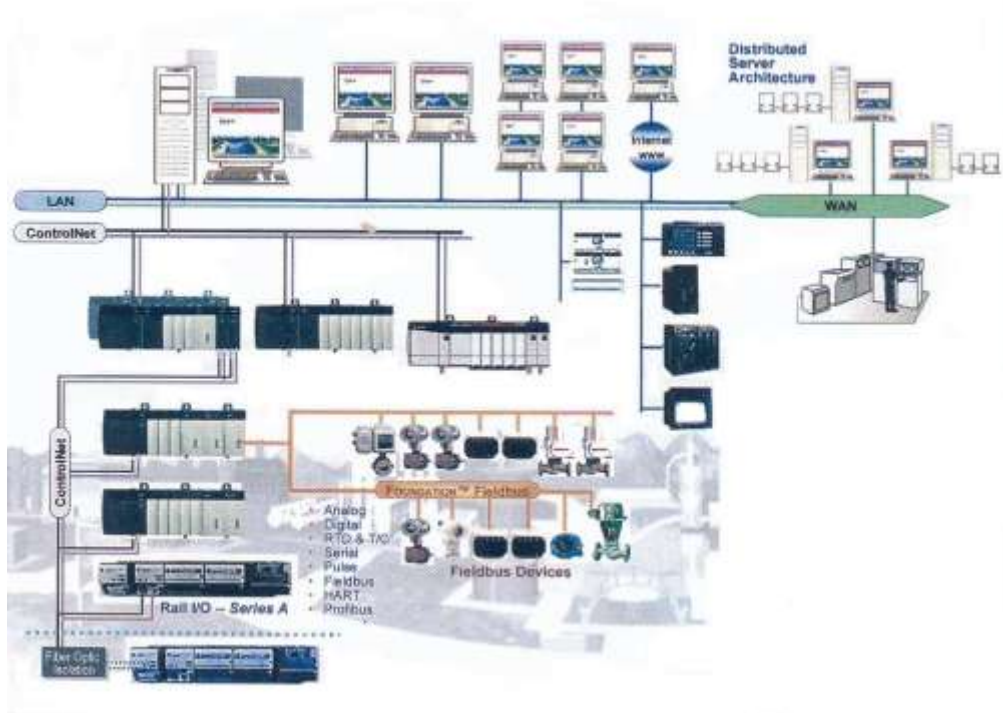
5.1. HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN VÀ AN TOÀN NHÀ MÁY

Hệ thống điều khiển và đảm bảo an toàn nhà máy một cách khời quát có thể chia ra ba hệ thống thành phần chính:

- Hệ thống điều khiển các quá trình công nghệ trong nhà máy.
- Hệ thống điều khiển quá trình ngừng khẩn cấp nhà máy.
- Hệ thống cảnh báo và phòng, chống cháy nổ.

Hệ thống điều khiển quá trình công nghệ: Bộ phận này có chức năng điều khiển tự động quá trình hoạt động của nhà máy trong vận hành bình thường. Hiện nay, đa số các nhà máy áp dụng ở mức điều khiển phân tán (DCS), một số công nghệ điều khiển mới bắt đầu áp dụng ở từng các phân xưởng riêng biệt.

Hệ thống dừng khẩn cấp (ESD): Đây là hệ thống hoàn toàn độc lập với hệ thống điều khiển công nghệ của nhà máy. Hệ thống dừng khẩn cấp có chức năng dừng thiết bị, phân xưởng khi các thông số vượt ra khỏi giới hạn cho phép. Hệ thống này sẽ điều khiển hệ thống van, thiết bị chấp hành để dừng thiết bị theo đúng trình tự và nguyên tắc an toàn khi có sự cố. Hệ thống dừng khẩn cấp được nối với hệ thống điều khiển (DCS). Việc dừng khẩn cấp có thể thực hiện từ bàn điều khiển hoặc hoàn toàn tự động.



Hình H-30 Sơ đồ khởi quát hệ thống điều khiển nhà máy.

Hệ thống cảnh báo và phòng chống cháy nổ: Hệ thống này độc lập tương đối với hệ thống điều khiển tự động. Hệ thống cảnh báo và phòng chống cháy nổ có chức năng đưa ra các tín hiệu báo động tới trung tâm điều khiển và các bảng hiện thị cảnh báo cháy nổ đặt tại trạm cứu hoả. Trong một số trường hợp, các cảm biến hiện trường đồng thời cũng đưa ra tín hiệu để khởi động hệ thống chống cháy, nổ tự động. Các hệ thống trên hình thành một thể thống nhất để đảm bảo sự hoạt động hiệu quả và an toàn của Nhà máy trong mọi tình huống. Sơ đồ tổng quát hệ thống điều khiển nhà máy điển hình minh họa trong hình H-30.

5.2. HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN QUÁ TRÌNH

5.2.1. Chức năng và thành phần hệ thống điều khiển

Hệ thống điều khiển quá trình nhà máy dựa trên một bộ vi xử lý để thực hiện quá trình điều khiển tự động. Hệ thống điều khiển phân tán được áp dụng

để đảm bảo độ tin cậy và an toàn vận hành. Với hệ thống điều khiển phân tán, nếu xảy ra sự cố của một bộ phận trong hệ thống sẽ không làm ảnh hưởng đến toàn bộ hoạt động của hệ thống như hệ thống điều khiển tập trung.

Chức năng của hệ thống DCS là điều khiển và giám sát hoạt động của nhà máy để sản xuất sản phẩm đạt chất lượng theo tiêu chuẩn một cách liên tục. Các thao tác điều khiển và giám sát hoạt động của nhà máy được thực hiện từ bàn điều khiển đặt ở phòng điều khiển trung tâm. Từ bàn điều khiển này cho phép người vận hành thực hiện tất cả các công việc giám sát, điều khiển thông qua giao diện màn hình, bàn phím tại bàn điều khiển. Các thiết bị điều khiển và lưu trữ dữ liệu được lắp đặt bảo quản trong nhà lắp đặt thiết bị riêng biệt phân tán theo các khu vực trong mặt bằng nhà máy. Các thiết bị điều khiển này kết nối với phòng điều khiển trung tâm bằng hệ thống cáp quang. Để đảm bảo tuổi thọ thiết bị, các thiết bị của hệ thống điều khiển phân tán phải được đặt trong môi trường điều hoà không khí. Các nhân viên vận hành tại phòng điều khiển trung tâm kiểm soát hoạt động của nhà máy thông qua giao diện màn hình, bàn phím của các bàn điều khiển. Mỗi một phân xưởng hay một cụm phân xưởng sẽ được bố trí một số màn hình theo dõi chế độ hoạt động của máy móc thiết bị. Các chương trình điều khiển đã được cài đặt sẵn, người điều khiển chỉ can thiệp khi các thông số vượt ra ngoài thông số cho phép. Trong những trường hợp như vậy, hệ thống sẽ đưa ra tín hiệu cảnh báo tới bàn điều khiển (hiện thị trên màn hình,...).



Hình H-31 Hình ảnh phòng điều khiển trung tâm nhà máy lọc dầu.

Phòng điều khiển trung tâm được lắp đặt nhiều bàn điều khiển, mỗi bàn điều khiển được trang bị một số màn hình, bàn phím và các thiết bị ngoại vi khác như máy in,... (xem ảnh minh hoạ một phòng điều khiển trung tâm ở hình

H-31). Phòng điều khiển trung tâm chịu trách nhiệm giám sát và điều khiển hoạt động của toàn bộ nhà máy. Trong nhà máy, ngoài phòng điều khiển trung tâm, một số phòng điều khiển để phục vụ cho các mục đích chuyên biệt như xuất hàng hoặc nhà máy phát điện được xây dựng để thuận lợi cho việc giám sát, quản lý. Tuy nhiên, các phòng điều khiển này vẫn được kết nối với nhau để đảm bảo mọi hoạt động có thể được giám sát được từ phòng điều khiển trung tâm. Tùy theo tầm quan trọng mà người ta sẽ phân cấp điều khiển, có một số thông số chỉ có thể hiển thị ở phòng điều khiển trung tâm mà không cho phép can thiệp.

5.2.2. Quá trình điều khiển

Toàn bộ hoạt động của nhà máy được điều khiển từ các bàn điều khiển trong phòng điều khiển trung tâm. Từ phòng điều khiển trung tâm các lệnh điều khiển, hiệu chỉnh quá trình hoạt động được đưa ra. Hoạt động của các trạm điều khiển vệ tinh khác trong nhà máy cũng được giám sát bởi phòng điều khiển trung tâm. Các thiết bị xử lý được đặt gần các phân xưởng công nghệ trong nhà chứa thiết bị riêng. Hệ thống điều khiển DCS kết nối với hệ thống thiết bị đo lường (thiết bị hiện trường) qua mạng điều khiển, nối bằng dây cứng hoặc phối hợp cả hai phương pháp.

Hệ thống đo mức sẽ được nối dây cứng với hệ thống DCS, các số liệu về thống kê và dòng công nghệ sẽ được gửi về và xử lý ở hệ thống điều khiển DCS.

Các tín hiệu từ các đầu đo, thiết bị phân tích được chuyển về hệ thống thu thập xử lý số liệu, hệ thống này cũng được nối với hệ thống điều khiển DCS.

Hệ thống kiểm soát máy móc như thiết bị theo dõi hoạt động tuốc-bin, bộ điều khiển chống sung và rung động sẽ theo dõi sự hoạt động của một số bộ phận quan trọng của các thiết bị quan trọng. Các tín hiệu từ cảm biến theo dõi hoạt động sẽ chuyển về hệ thống giám sát máy móc (MMS), hệ thống này cũng được nối với hệ thống điều khiển DCS.

Hệ thống dừng khẩn cấp là hệ thống biệt lập, hoạt động trên cơ sở của bộ vi xử lý có độ tin cậy và khả năng tồn tại cao, các thiết bị có khả năng tự kiểm tra và tự chuẩn đoán. Hệ thống dừng khẩn cấp (ESD) có thể hoạt động ở chế độ tự động hoặc khởi động tay. Hệ thống dừng khẩn cấp chỉ giám sát một số thông số chọn lọc của nhà máy và sẽ tự động dừng nhà máy hoặc thiết bị trong trường hợp chế độ hoạt động bất bình thường không thể khôi phục lại trạng thái

an toàn, đồng thời ngăn chặn việc khởi động máy móc thiết bị khi điều kiện hoạt động chưa đảm bảo an toàn. Chức năng đảm bảo an toàn cho nhà máy mức và thiết bị được tích hợp trong cả hệ thống DCS và ESD. Tuy nhiên, hệ thống DCS được sử dụng để bảo vệ máy móc, thiết bị ở mức độ thấp hơn.

Hệ thống phòng chống cháy (F&G) tích hợp nhiều tiểu hệ thống thành phần để thu hồi, xử lý các tín hiệu về cháy nổ trong toàn bộ nhà máy. Một tín hiệu cảnh báo, báo động về cháy nổ sẽ được chuyển tới hệ thống quản lý cháy nổ của khu vực và sau đó chuyển tới phòng điều khiển trung tâm. Tín hiệu cảnh báo sẽ được hiện thị trên màn hình cảnh báo cháy nổ, và màn hình ở phòng điều khiển trung tâm. Các bảng hiện thị toàn cảnh về cảnh báo cháy nổ cũng được lắp đặt tại các trạm cứu hoả để có hành động ứng cứu kịp thời nếu cháy nổ xảy ra. Một số tín hiệu về cảnh báo cháy nổ có thể khởi động tín hiệu để ngắt thiết bị hoặc khởi động thiết bị chữa cháy. Các tín hiệu cảnh báo sẽ liên tục gửi tới hệ thống DCS.

5.3. HỆ THỐNG DỪNG KHẨN CẤP

Việc bảo đảm an toàn vận hành là nhiệm vụ quan trọng hàng đầu của Nhà máy lọc hóa dầu. Một sự cố gây ra trong nhà máy có thể gây ra tổn thất khổng lồ đặc biệt là khi xảy ra cháy nổ. Ngoài các hệ thống an toàn cục bộ được lắp đặt trên các thiết bị và các phân xưởng, nhà máy còn được lắp đặt một thống ngừng khẩn cấp trong tình trạng một số thiết bị hay phân xưởng ở trong tình trạng nguy hiểm không thể khôi phục lại hoạt động bình thường. Hệ thống ngừng khẩn cấp có nhiệm vụ ngừng các phân xưởng theo một trình tự đã định sẵn theo quy trình an toàn để đảm bảo an toàn cho thiết bị, hạn chế tối đa khả năng gây cháy nổ.

Hệ thống ngừng khẩn cấp là một hệ thống độc lập với hệ thống điều khiển DCS, dựa trên công nghệ PLC.

5.4. CÁC TIỂU HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN THÀNH PHẦN

Để điều khiển hoạt động nhà máy, ngoài hệ thống DCS xem như là xương sống của toàn bộ hệ thống điều khiển, trong nhà máy cũng có rất nhiều các hệ thống điều khiển thành phần được kết nối với hệ điều khiển chung nhà máy.

5.4.1. Hệ thống đo mức

Trong nhà máy, một hệ thống đo mức tự động được trang bị để đo mức tất cả các bể chứa trong nhà máy phục vụ cho quản lý và điều khiển hoạt động xuất, nhập (nguyên liệu, sản phẩm) và pha trộn sản phẩm. Hệ thống đo mức được trang bị một bộ xử lý riêng và nối với hệ thống điều khiển DCS tại phòng

điều khiển trung tâm. Tùy theo yêu cầu cụ thể (cho mục đích thống kê, tàng trữ hay cho mục đích xuất hàng) mà cấp chính xác của thiết bị được xác định phù hợp. Với mục đích thông kê sai số cho phép hệ thống đo mức là không quá $\pm 5\text{mm}$, nếu hệ thống đo lường được sử dụng cho xuất hàng thì sai số không vượt quá $\pm 1\text{mm}$.

5.4.2. Hệ thống điều khiển van vận hành bằng mô-tơ (MOV)

Hệ thống điều khiển van vận hành bằng mô-tơ được kiểm tra, điều khiển nhờ một bộ vi xử lý riêng biệt. Máy tính trang bị cho hệ thống này cung cấp cả chức năng vận hành và thiết kế. Hệ thống này được kết nối với hệ thống điều khiển DCS và cho phép điều khiển và kiểm tra từ hệ thống điều khiển DCS. Các thiết bị xử lý thông tin được lắp đặt tại phòng điều khiển trung tâm nhà máy. Nhiệm vụ của hệ thống điều khiển van là giám sát, điều khiển các van vận hành mô-tơ theo lệnh phát ra từ phòng điều khiển trung tâm, đảm bảo các van đóng mở theo đúng quy trình vận hành.

5.4.3. Hệ thống giám sát máy mức, thiết bị

Trong nhà máy lọc hóa dầu có nhiều máy mức, thiết bị có tải trọng, công suất lớn với nhiều bộ phận như các ổ đỡ thủy lực, ổ đỡ cần phải được theo dõi giám sát về độ rung, nhiệt độ..., để ngăn ngừa các sự cố xảy ra. Hệ thống giám sát máy mức cũng hoạt động dựa trên bộ vi xử lý riêng và được kết nối với hệ thống điều khiển DCS nhằm kiểm soát các thông số quan trọng của máy mức thiết bị, ngăn ngừa sự cố.

5.5. HỆ THỐNG PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ

5.5.1. Hệ thống cảnh báo

Để phát hiện, ngăn chặn từ đầu các nguồn cháy, nổ ở các vị trí nhạy cảm, trong nhà máy lắp đặt các bộ cảm biến để phát hiện các nguồn gây cháy, nổ như khí rò rỉ, các nguồn nhiệt cao,...

Các loại cảm biến được sử dụng bao gồm:

5.5.1.1. Đầu dò khói

Các đầu dò khói được lắp đặt chủ yếu tại khu vực nhà hành chính, nhà kho. Trong khu vực hành chính, đầu dò khói được lắp đặt tại các toà nhà, hành lang, phòng làm việc, phòng máy tính, trạm biến áp, kho xúc tác hóa phẩm, xưởng bảo dưỡng, nhà kho,... Khi sự cố xảy ra các đầu dò này sẽ khởi động hệ thống âm thanh báo động và chuyển tín hiệu báo động tới bàn theo dõi và chống cháy nổ của khu vực và phòng điều khiển trung tâm. Tùy theo mức độ quan trọng của khu vực mà người ta lắp đặt các đầu dò khói kiểu khác nhau,

tuy nhiên, trong các nhà máy lọc hóa dầu, thường loại dò khói hồng ngoại được sử dụng để tăng mức độ an toàn.

5.5.1.2. Đầu dò nhiệt

Tùy theo mức độ nguy hiểm của từng khu vực mà các đầu dò nhiệt được lắp đặt ở các vị trí khác nhau. Đối với khu dịch vụ, các đầu dò nhiệt được lắp đặt tại các vị trí có nguy cơ cháy cao như khu vực nhà bếp, nhà ăn. Đối với khu bể chứa: tất cả các bể chứa dạng mái phao nổi đều lắp đặt các đầu dò nhiệt. Trong khu vực các phân xưởng công nghệ: tất cả các bơm vận chuyển hydrocacbon ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn nhiệt độ tự đánh lửa của chất lỏng do bơm vận chuyển sẽ được gắn các đầu dò nhiệt. Các đầu dò này sẽ đưa tín hiệu báo động tới bàn điều khiển cảnh báo cháy nổ và/hoặc chuyển tín hiệu khí động hệ thống chữa cháy cố định.

5.5.1.3. Đầu dò lửa

Đầu dò lửa được lắp đặt tại các khu vực nhạy cảm, dễ bị rò rỉ chất gây cháy và nếu xảy ra cháy nổ sẽ gây ra thảm họa lớn. Các khu vực được lắp các đầu dò lửa bao gồm khu bến xuất sản phẩm, các bơm vận chuyển hydrocacbon ở khu bể chứa sản phẩm và khu công nghệ. Khi các đầu dò phát hiện thấy nguồn lửa sẽ phát tín hiệu để khởi động hệ thống báo động bằng âm thanh hoặc chuyển tín hiệu khởi động hệ thống chống cháy (được thiết kế tùy thuộc vào mỗi khu vực trong nhà máy).

5.5.1.4. Đầu dò khí

Các đầu dò khí cháy được lắp đặt ở các vị trí có nguy cơ cao về rò rỉ nguồn khí như khu vực xuất sản phẩm, các bơm vận chuyển sản phẩm ở khu vực bể chứa sản phẩm và trong các phân xưởng công nghệ. Các đầu dò khí cháy cũng được lắp đặt tại các cửa lấy gió của hệ thống điều hoà trung tâm để đảm bảo an toàn sức khỏe cho con người cũng như an toàn cho các thiết bị lắp đặt trong các toà nhà (đặc biệt là các nhà chứa thiết bị đo lường điều khiển).

Ngoài các đầu dò khí cháy, trong nhà máy còn lắp đặt các đầu dò các nguồn khí độc hại sản sinh trong nhà máy như khí H_2S . Các đầu dò khí H_2S được lắp đặt tại các khu vực có nguy cơ ô nhiễm khí H_2S cao và tại các cửa lấy gió của hệ thống điều hoà trung tâm của các toà nhà. Các đầu dò sẽ chuyển tín hiệu báo động về bảng cảnh báo cháy nổ cục bộ và bàn điều khiển. Tín hiệu cảnh báo cũng được chuyển tới phòng điều khiển trung tâm. Trong một số trường hợp các cảm biến này đồng thời cũng truyền tín hiệu tự động khởi động hệ thống chống cháy (các van chảy tràn, đầu phun nước,..).

5.5.2. Hệ thống chống cháy

Trong nhà máy lọc hóa dầu, hệ thống chống cháy được thiết kế để đảm bảo có thể dập được một đám cháy lớn nhất có thể xảy ra trong nhà máy (thường là khu bể chứa) mà không cần đến sự hỗ trợ từ các phương tiện cứu hoả bên ngoài nhà máy.

Các phương tiện chữa cháy lưu động như xe cứu hoả, xe chở bọt tiếp cận được hệ thống đòi hỏi phải mất thời gian, do vậy, các hệ thống chữa cháy cố định (trụ nước, lăng phun, hộp cứu hoả, hệ thống van tràn và các bình chữa cháy bằng tay) phải được thiết kế và lắp đặt đủ khả năng dập tắt nguồn lửa ngay từ khi khởi phát. Các thành phần chính hệ thống chống cháy trong nhà máy bao gồm:

5.5.2.1. Hệ thống nước cứu hoả

Hệ thống nước cứu hoả bao gồm các thành phần chính sau:

a. Mạng đường ống nước cứu hoả

Hệ thống đường nước cứu hoả trong nhà máy được phân bố thành mạng lưới để đảm bảo cấp nước chữa cháy tới vị trí xa nhất của nhà máy ở áp suất cần thiết. Kích thước của đường ống được xác định để đáp ứng được nhu cầu nước cấp cho việc chữa cháy và tốc độ nước trong đường ống phù hợp với các tiêu chuẩn về phòng chống cháy.

b. Trụ nước cứu hoả

Các trụ nước cứu hoả được bố trí trong tất cả các khu công nghệ của nhà máy, khoảng cách giữa các trụ nước phụ thuộc vào từng khu vực trong nhà máy. Mỗi trụ nước cứu hoả tối thiểu phải có từ hai đến bốn họng nước. Kích thước và tiêu chuẩn nối của các họng nước và các phương tiện chữa cháy phải được tiêu chuẩn hóa và đồng nhất trong toàn bộ nhà máy để đảm bảo kết nối chuẩn xác, dễ dàng khi xảy ra sự cố.

c. Bơm nước cứu hoả

Bơm nước cứu hoả được lắp đặt cả hai loại dẫn động bằng động cơ diesel và mô tơ điện để đề phòng sự cố mất điện toàn bộ nhà máy khi cháy xảy ra nhưng hệ thống bơm cứu hoả vẫn có thể hoạt động bình thường. Tuy nhiên bơm cứu hoả chỉ được khởi động khi sự cố hoả hoạn xảy ra. Bình thường, mạng đường ống nước cứu hoả vẫn được duy trì ở áp suất nhất định để đảm bảo khi cháy xảy ra ngay tức thời có thể cấp nước cho hệ thống chữa cháy tự động ở áp suất thích hợp. áp suất của hệ thống được duy trì bằng các bơm bù áp. Các bơm duy trì áp suất mạng ống gọi là bơm bù áp. Các bơm này sẽ ngừng hoạt động khi bơm cứu hoả khởi động.

5.5.2.2. Hệ thống bọt chữa cháy

Trong nhà máy lọc hóa dầu, để chống các đám cháy xăng dầu thường phải dùng các loại bọt đặc biệt mà không thể sử dụng nước để chữa cháy. Nước chỉ được sử dụng để làm giảm bức xạ nhiệt từ đám cháy sang các nguồn cháy khác. Tùy theo tiêu chuẩn phòng chống cháy của từng quốc gia mà hệ thống chữa cháy bằng bọt được thiết kế cố định hay bán cố định. Với hệ thống bọt cố định tất cả bình chứa bọt và đường ống nước trộn bọt được lắp cố định tại các vị trí cần thiết. Với hệ thống bọt bán cố định chỉ các đường ống được lắp cố định, khi có sự cố xảy ra các xe chở bọt sẽ tiếp cận các điểm nối để cấp bọt vào hệ thống. Mỗi hệ thống có ưu nhược điểm riêng.

5.5.2.3. Hệ thống chữa cháy xách tay và di động

Ngoài hệ thống chữa cháy kể trên trong Nhà máy còn trang bị các thiết bị chữa cháy bằng tay và di động. Đó là các bình bọt, bình chứa khí CO₂.

5.6. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Trình bày các hệ thống điều khiển, an toàn trong nhà máy lọc dầu, chức năng nhiệm vụ của các Hệ thống này.
2. Trình bày các tiểu hệ thống điều khiển thành phần, chức năng nguyên lý hoạt động.

CÁC BÀI TẬP MỞ RỘNG, NÂNG CAO VÀ GIẢI QUYẾT VẤN ĐỀ

1. Hãy tính dung tích cần thiết cho bể chứa xăng của Nhà máy khi biết một số thông số sau đây: Sản lượng xăng là 5000 tấn/ngày, phương tiện vận chuyển sử dụng tàu có tải trọng tối đa là 20000 DWT, thời gian dự phòng là 5 ngày. Cho biết khối lượng riêng xăng của Nhà máy sản xuất ra là 740Kg/m^3
2. Hãy tính dung tích cần thiết cho bể chứa dầu diesel của nhà máy khi biết một số thông số sau đây: Sản lượng diesel là 7000 tấn/ngày, phương tiện vận chuyển sử dụng tàu có tải trọng tối đa là 30000 DWT, thời gian dự phòng là 10 ngày. Cho biết khối lượng riêng của diesel do nhà máy sản xuất ra là 830 Kg/m^3 .
3. Hãy tính dung tích cần thiết cho bể chứa dầu thô của nhà máy khi biết một số thông số sau đây: Công suất nhà máy 15000 tấn/ngày, phương tiện vận chuyển sử dụng tàu có tải trọng tối đa là 150000 DWT, thời gian dự phòng là 15 ngày. Cho biết khối lượng riêng của dầu thô là 850 Kg/m^3 .
4. Tính toán chất lượng xăng pha trộn từ các thành phần cấu tử sau: Butane, Reformat, Naphtha nhẹ và xăng cracking dựa trên tính chất và lưu lượng các cấu tử cho ở bảng dưới đây:

Bảng 1. Thành phần các cấu tử pha trộn xăng

Các cấu tử		Butane	Naphtha nhẹ	Reformat	Xăng Cracking
Lưu lượng	tấn/ngày	250	320.8	1123.8	3166
	Barrel/ngày	2646	3100	8630	27244
RON		99.5	60.0	100	90.0
MON		90.1	60.0	90.0	79.0
Hàm lượng lưu hùynh	wt%	0	0.001	0	0.001
Khối lượng riêng	kg/m^3	594	651	819	731
RVP	kPa	420.0	76	23	37
Olefins	Vol%	50.0	0	2	32

Các cấu tử		Butane	Naphtha nhẹ	Reformat	Xăng Cracking
Benzene	Vol%	0	8	6	1
Aromactics	Vol%	0	7.8	68	26

5. Tính toán chất lượng của dầu diesel được pha trộn từ dầu nhẹ (LGO), dầu nặng (HGO), kerosene và phân đoạn diesel nhẹ từ phân xưởng RFCC (LCO), dựa trên thành phần và lưu lượng dòng các cấu tử cho ở bảng dưới đây:

Bảng 2. Thành phần các cấu tử pha trộn dầu Diesel

Các cấu tử pha trộn		Kerosene	Dầu nhẹ (LGO)	Dầu nặng (HGO)	Dầu nhẹ cracking
Lưu lượng	tấn/ngày	30	2568	1032	928
	Barrel/ngày	242	19722	7824	6457
Khối lượng riêng	kg/m ³	780	815	835	900
Hàm lượng lưu huỳnh	wt%	0.005	0.02	0.029	0.004
Chỉ số Xê tan (Cetane Index)		53	62.7	64.1	32

TRẢ LỜI CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

I. CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP NÂNG CAO

1. Để xác định được tổng thể tích yêu cầu khu bể chứa xăng của Nhà máy trước hết phải xác định được thể tích của tàu chứa lớn nhất sử dụng để vận chuyển xăng và thể tích của lượng xăng tương ứng số ngày vận hành cần dự trữ. Tổng thể tích của tàu vận chuyển có tải trọng lớn nhất và thể tích dự phòng cho hoạt động liên tục là thể tích bể chứa cần thiết để đảm bảo sự hoạt động sản xuất và xuất sản phẩm của nhà máy.

Thể tích sản phẩm tương ứng với tải trọng lớn nhất của tàu chở được xác định:

$$V_{\text{tàu}} = \text{Tải trọng tàu} / \text{khối lượng riêng của sản phẩm.}$$

Thể tích này được tính toán bằng 27027m^3

Thể tích bể chứa cần thiết cho số ngày dự phòng được xác định bằng:

$$V_{\text{dự phòng}} = \text{Sản lượng} \times \text{số ngày dự phòng} / \text{khối lượng riêng của sản phẩm.}$$

Thể tích bể chứa dự phòng được xác định bằng 33784m^3 .

Dựa trên các cơ sở phân tích và tính toán trên, dung tích thiết của các bể chứa dầu Diesel của nhà máy được xác định tối thiểu là 60811 m^3 . Tóm tắt các tính toán được đưa ra ở bảng 3 dưới đây.

Bảng 3. Tính toán thể tích bể chứa Xăng

Sản phẩm	Sản lượng (tấn/ngày)	Khối lượng riêng (kg/m^3)	Tải trọng tàu (tấn)	Ngày dự phòng (ngày)	Thể tích theo tàu (m^3)	Thể tích dự phòng (m^3)	Tổng thể tích
Xăng	5000	740	20000	5	27027	33784	60811

2. Để xác định được tổng thể tích của khu bể chứa dầu diesel cho nhà máy, trước hết phải xác định được thể tích của tàu chứa lớn nhất được sử dụng để vận chuyển diesel và thể tích của lượng dầu diesel tương ứng số ngày vận hành cần dự phòng. Tổng thể tích của tàu vận chuyển có tải trọng lớn nhất và thể tích cần dự trữ là thể tích bể chứa cần thiết để đảm bảo vận hành bình thường của nhà máy và quá trình xuất sản phẩm.

Thể tích sản phẩm tương ứng với tải trọng lớn nhất của tàu chở được xác định:

$$V_{\text{tàu}} = \text{Tải trọng tàu} / \text{khối lượng riêng của sản phẩm.}$$

Thể tích này được tính toán bằng 36144 m^3

Thể tích bể chứa cần thiết cho số ngày dự phòng được xác định bằng:

$V_{\text{dự phòng}} = \text{Sản lượng} \times \text{số ngày dự phòng} / \text{khối lượng riêng của sản phẩm}$.
 Thể tích bể chứa dự phòng được xác định bằng 84337 m³.

Dựa trên các cơ sở phân tích và tính toán trên, dung tích thiết của các bể chứa dầu diesel của nhà máy được xác định tối thiểu là 120481 m³. Tóm tắt các tính toán được đưa ra ở bảng 4 dưới đây.

Bảng 4. Tính toán thể tích bể chứa Diesel

Sản phẩm	Sản lượng (tấn/ngày)	Khối lượng riêng (kg/m ³)	Tải trọng tàu (tấn)	Ngày dự phòng (ngày)	Thể tích tàu (m ³)	Thể tích dự phòng (m ³)	Tổng thể tích
Diesel	7000	830	30000	10	36144	84337	120481

3. Để xác định được tổng thể tích khu bể chứa dầu thô nhà máy, trước hết phải xác định được thể tích của tàu chứa lớn nhất được sử dụng để vận chuyển dầu thô và thể tích của lượng dầu dầu thô tương ứng số ngày vận hành cần dự phòng. Tổng thể tích của tàu vận chuyển có tải trọng lớn nhất và thể tích cần dự trữ là thể tích bể chứa cần thiết để đảm bảo vận hành bình thường của nhà máy và quá trình xuất sản phẩm.

Thể tích sản phẩm tương ứng với tải trọng lớn nhất của tàu chở được xác định:

$$V_{\text{tàu}} = \text{Tải trọng tàu} / \text{khối lượng riêng của dầu thô}$$

Thể tích này được tính toán bằng 176470,6 m³

Thể tích bể chứa cần thiết cho số ngày dự phòng được xác định bằng:

$$V_{\text{dự phòng}} = \text{Sản lượng} \times \text{số ngày dự phòng} / \text{khối lượng riêng của dầu thô}$$

Thể tích bể chứa dự phòng được xác định bằng 264705,9 m³.

Dựa trên các cơ sở phân tích và tính toán trên, dung tích thiết của các bể chứa dầu dầu thô của nhà máy được xác định tối thiểu là 441176,5 m³.

Tóm tắt các tính toán được đưa ra ở bảng 5 dưới đây.

Bảng 5. Tính toán thể tích bể chứa Dầu thô

Sản phẩm	Sản lượng (tấn/ngày)	Khối lượng riêng (kg/m ³)	Tải trọng tàu (tấn)	Ngày dự phòng (ngày)	Thể tích tàu (m ³)	Thể tích dự phòng (m ³)	Tổng thể tích (m ³)
Dầu thô	15000	850.0	150000	15.0	176470.6	264705.9	441176.5

4. Tính chất lượng xăng pha trộn từ các thành phần cấu tử sau: Butane, Reformat, Naphtha nhẹ và xăng Cracking. Kết quả tính toán được đưa ra ở bảng dưới đây dựa trên tính chất và lưu lượng các cấu tử cho ở bảng dưới đây:

Bảng 6. Kết quả tính toán pha trộn xăng

Các cấu tử		Butane	Naphtha nhẹ	Reformat	Xăng Cracking	Xăng pha trộn
Lưu lượng	tấn/ngày	250	320.8	1123.8	3166	4860.6
	Barrel/ngày	2646	3100	8630	27244	41620
RON		99.5	60.0	100	90.0	90.4
MON		90.1	60.0	90.0	79.0	80.6
Hàm lượng lưu huỳnh	wt%	0	0.001	0	0.001	0.001
Khối lượng riêng	kg/m ³	594	651	819	731	734.6
RVP	kPa	420.0	76	23	37	71.5
Olefins	Vol%	50.0	0	2	32	25.6
Benzene	Vol%	0	8	6	1	2.5
Aromatics	Vol%	0	7.8	68	26	31.7

5. Tính chất lượng của dầu diesel được pha trộn từ dầu nhẹ (LGO), Dầu nặng (HGO), Kerosene và phân đoạn Diesel nhẹ từ phân xưởng RFCC (LCO). Kết quả tính toán đưa ra bảng dưới đây:

Bảng 7. Kết quả tính toán pha trộn dầu Diesel.

Các cấu tử pha trộn		Kerosene	Dầu nhẹ (LGO)	Dầu nặng (HGO)	Dầu nhẹ cracking (LCO)	Sản phẩm
Lưu lượng	tấn/ngày	30	2568	1032	928	4558
	Barel/ngày	242	19722	7824	6457	34245
Khối lượng riêng	kg/m ³	780	815	835	900	835.3

Các cấu tử pha trộn		Kerosene	Dầu nhẹ (LGO)	Dầu nặng(HGO)	Dầu nhẹ cracking (LCO)	Sản phẩm
Hàm lượng lưu huỳnh	wt%	0.005	0.02	0.029	0.004	0.019
Chỉ số Xê tan (Cetane Index)		53	62.7	64.1	32	57.2

II. CÁC CÂU HỎI BÀI TẬP TRONG BÀI.

Bài 1

1. Đa phần các nhà máy lọc dầu đều xa các má dầu, dầu thô phải nhập từ rất xa (chủ yếu từ Trung đông, Chỗ phi và biển bắc), vì vậy, phương tiện vận chuyển có chi phí thấp nhất và khả thi nhất là sử dụng đường biển. Các nhà máy lọc dầu đặt cạnh biển có điều kiện tự nhiên tốt để tiếp nhận các tàu dầu lớn sẽ tạo điều kiện nhập dầu thô nguyên liệu dễ dàng với chi phí thấp hơn so với các nhà máy đặt sâu trong đất liền. Ngoài ra, một lượng lớn sản phẩm (tương đương với lượng nguyên liệu nhập vào) cần phải xuất ra khỏi nhà máy, nếu sử dụng các phương tiện vận chuyển đường bộ và đường thủy với công suất bến nhá thờ quy mụ bến xuất rất lớn dẫn đến hiệu quả hoạt động thấp. Nếu nhà máy đặt cạnh biển có cảng nước sâu thờ việc xuất hàng hóa từ nhà máy cũngg thuận lợi và hiệu quả hơn do có thể sử dụng được các tàu vận chuyển có tải trọng lớn.

2. Khu bể chứa dầu thô có nhiệm vụ tồn trữ dầu thô cho nhà máy, đảm bảo đủ công suất cho nhà máy hoạt động bình thường giữa các lần nhập hàng và có khả năng dự trữ được một lượng dầu thô dự phòng cho nhà máy trong một gia đoạn nhất định. Bể chứa dầu thô cũng có nhiệm vụ tách sơ bộ nước tự do lẫn trong dầu thô, duy trữ nhiệt độ dầu phù hợp cho quá trình vận chuyển.

3. Cấu hình công nghệ của nhà máy lọc dầu được quyết định bởi nhiều yếu tố, song các yếu tố quyết định là: Chủng loại và chất lượng sản phẩm nhà máy cần sản xuất, nguyên liệu sử dụng và tiêu chuẩn về môi trường.

Hiện nay, theo tớnh chất của dầu thụ có thể tạm thời chia ra ba sơ đồ công nghệ điển hình để chế biến dầu nhẹ, dầu nặng và sơ đồ công nghệ trung gian chế biến dầu trung bình. Các sơ đồ trình bày như trong hình H-2, H-3 và H-4 trong giáo trình.

4. Một nhà máy lọc dầu điển hình bao gồm các hạng mục chính:

- Các phân xưởng công nghệ;
- Phân xưởng và hạng mục năng lượng, phụ trợ;
- Các hạng mục công trình ngoại vi;
- Công trình chung.

Các phân xưởng công nghệ: Các phân xưởng công nghệ có nhiệm vụ chế biến dầu thô bằng các phương pháp vật lý, hóa học để thu được sản phẩm đạt tiêu chuẩn theo yêu cầu thiết kế.

Các phân xưởng và hạng mục năng lượng phụ trợ: Công trình năng lượng và phụ trợ có nhiệm vụ cung cấp năng lượng và tiện ích phục vụ cho nhu cầu của các phân xưởng công nghệ và toàn nhà máy như điện, hơi nước, khí nén,...

Các công trình ngoại vi: Công trình ngoại vi có nhiệm vụ hỗ trợ cho sự hoạt động của các phân xưởng công nghệ trong mọi chế độ hoạt động (khởi động, hoạt động bình thường và khi gặp sự cố), đảm bảo sản phẩm thu được đúng tiêu chuẩn, các nguồn thải đáp ứng tiêu chuẩn môi trường.

Công trình chung: Các hạng mục công trình chung có nhiệm vụ phục vụ cho nhu cầu chung của nhà máy hỗ trợ cho công tác quản lý, vận hành, điều khiển nhà máy và đảm bảo tiêu chuẩn về môi trường làm việc cho các bộ nhân viên.

Bài 2

1. Các nhà máy lọc dầu hiện nay thường có công suất chế biến lớn (thường lớn hơn 7 triệu tấn/năm), vì vậy, chi phí vận chuyển dầu thô có ảnh hưởng không nhỏ tới hiệu quả kinh tế của nhà máy. Do đó, phương tiện vận chuyển dầu thô là vấn đề hết sức quan tâm. Để giảm chi phí vận chuyển, các tàu dầu có tải trọng lớn thường được lựa chọn. Để tiếp nhận các tàu dầu có tải trọng lớn thì nơi nào có điều kiện tự nhiên đáp ứng được khả năng tiếp nhận được các tàu dầu này với các cảng cứng thông thường, vì vậy, phương án tiếp nhận dầu thô qua cảng SPM được xem là khả thi nhất.

Nguyên lý hoạt động của bến nhập SPM rất đơn giản: Sau khi cập bến, neo đậu, tàu chở dầu được nối với hệ thống đường ống nhập ngầm dưới biển qua đường ống nối mềm. Dầu thô được bơm từ tàu dầu lên bể chứa dầu thô nhờ bơm trên tàu dầu. Để giảm thiểu tổn thất nhiệt qua đường ống trong quá trình nhập, đường ống ngầm dưới biển được bảo ôn. Dầu thô được gai nhiệt trên tàu tới nhiệt độ thích hợp để thuận lợi cho việc vận chuyển bằng bơm và đủ nhiệt lượng bù vào tổn thất trong quá trình vận chuyển. Để chống hiện

tượng đông đặc dầu thô trong đường ống sau mỗi lần nhập, người ta sử dụng các biện pháp công nghệ thích hợp như gia nhiệt hoặc sử dụng dầu thay thế.

2. Để tránh hiện tượng dầu thô có nhiệt độ đông đặc cao đông đặc trong đường ống vận chuyển sau mỗi lần nhập, người ta áp dụng các giải pháp công nghệ sau:

- Phương pháp dùng dầu thay thế;
- Phương pháp gia nhiệt bằng điện;
- Phương pháp bổ sung phụ gia vào dầu thô để nâng cao nhiệt độ điểm đông đặc.

Nguyên lý hoạt động của phương pháp dùng dầu thay thế như sau: Sau mỗi lần nhập dầu thô người ta sử dụng dầu có nhiệt độ đông đặc thấp (dầu rửa -flushing oil) để thay thế toàn bộ lượng dầu thô chứa trong đường ống. Trước khi nhập dầu thô chuyển tiếp theo, người ta tiến hành gia nhiệt và tuần hoàn dầu rửa trong hệ thống đường ống để nâng nhiệt độ của toàn bộ hệ thống tới nhiệt độ thích hợp. Sau khi công tác gia nhiệt tuyến ống hoàn thành, dầu thô được bơm từ dầu vào hệ thống đường ống, dầu thô sẽ đẩy dầu rửa chứa trong tuyến ống về một bể chứa dầu rửa riêng biệt. Nhờ đầu cảm biến phát hiện vị trí giao diện giữa dầu thô/dầu rửa, hệ thống điều khiển sẽ đóng mở các van điều khiển tự động thích hợp để dầu thô được dẫn về khu bể chứa và sao cho dầu thô không lẫn vào dầu rửa. Sau khi nhập xong, người ta lại tiến hành thay thế dầu thô trong ống bằng dầu rửa hoàn thành một chu trình nhập dầu, quá trình cứ như vậy tiếp diễn.

3. Nguyên lý hoạt động của phương pháp gia nhiệt bằng dòng điện bề mặt cao áp là dựa vào nguyên lý phát sinh dòng điện trên bề mặt ống kim loại khi có dòng điện cao áp chạy trong lòng ống (tương tự như dòng điện cao tần). Do dòng điện bề mặt sẽ làm ống nóng lên làm nguồn nhiệt để gia nhiệt đường ống. Tận dụng hiện tượng này, người ta hàn dọc đường ống dẫn dầu thô những ống kim loại (ống gia nhiệt) bên trong lắp các dây dẫn dòng điện cao áp. Khi có dòng điện cao áp đi qua các dây dẫn này, sẽ xuất hiện dòng điện trên bề mặt của ống gia nhiệt. Dòng điện bề mặt sẽ làm nóng ống gia nhiệt và do đó làm nóng ống dẫn dầu thụ.

Phương pháp gia nhiệt đường ống này có nhiều ưu điểm: Khi áp dụng gia nhiệt cho tuyến dầu thô thì chỉ cần một đường ống do đó giảm được vốn đầu tư đáng kể, độ tin cậy vận hành cao, khi xảy ra sự cố có thể khôi phục lại gần như hoàn toàn trạng thái ban đầu của tuyến ống (nếu dùng phương pháp

dùng dầu thay thế, khi dầu thô đó đông đặc trong ống thờ không thể khôi phục lại tuyến ống). Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là chi phí vận hành cao hơn so phương pháp dùng dầu thay thế.

Bài 3

1. Sự hoạt động liên tục và ổn định của Nhà máy lọc hóa dầu có ý nghĩa quan trọng đối với hiệu quả kinh tế và an toàn vận hành. Nếu Nhà máy phải dừng vì sự cố sẽ gây tổn thất lớn về kinh tế vì các sản phẩm trong khi dừng Nhà máy sẽ không đạt chất lượng phải chế biến lại. Việc khởi động các phân xưởng rất phức tạp, mất nhiều công sức làm tăng chi phí vận hành. Mặt khác, đứng về khía cạnh an toàn vận hành, vào thời điểm dừng nhà máy là thời điểm nhạy cảm dễ xảy ra các sự cố do sự biến đổi đột ngột về áp suất, nhiệt độ các thiết bị phải tuân thủ theo quy trình dừng thiết bị nếu không rất dễ xảy ra sự cố cháy nổ. Trong thời gian ngừng khẩn cấp nhiều sản phẩm hydrocacbon phải đưa ra cột đui, điều này không chỉ gây tổn thất về kinh tế mà cũng gây ô nhiễm môi trường. Để hạn chế nguyên nhân ngừng nhà máy ngoài kế hoạch do nguồn điện, đa số các nhà máy lọc dầu trên Thế giới xây dựng riêng một phân xưởng phát điện trong Nhà máy, ngoại trừ các quốc gia phát triển có nguồn điện ổn định giá rẻ (như vùng Trung đông). Việc xây dựng phân xưởng phát điện trong Nhà máy lọc dầu, về mặt kinh tế cho phép sử dụng nguồn điện giá rẻ hơn do tận dụng được nguồn nhiên liệu dư thừa sản sinh trong nhà máy (khí nhiên liệu và dầu thải).

Việc xây dựng phân xưởng phát điện trong Nhà máy có nhiều ưu điểm như: Chủ động nguồn năng lượng, tăng nguồn năng lượng điện dự phòng, tận dụng được nguồn khí nhiên liệu và dầu thải trong Nhà máy. Điều đặc biệt quan trọng là trong Nhà máy lọc hóa dầu sử dụng nhiều hơi nước ở các cấp áp suất khác nhau, tuy nhiên, lượng hơi sản xuất trong các phân xưởng công nghệ (tận dụng nhiệt) đôi khi không đáp ứng được nhu cầu nội tại của Nhà máy. Trong trường hợp này phân xưởng điện (dùng tuốc bin hơi) được xem như một nguồn bổ sung hơi quan trọng để điều tiết cung cầu hơi trong toàn bộ nhà máy.

2. Về nguyên tắc các tổ máy phát điện trong phân xưởng phát điện của Nhà máy lọc dầu có thể sử dụng các tuốc bin khí. Tuy nhiên, như đã trình bày, lượng khí nhiên liệu trong Nhà máy không đủ để cung cấp 100% cho nhu cầu phát điện, vì vậy, dầu nhiên liệu được sử dụng bổ sung. Để nâng cao hiệu quả kinh tế dầu sử dụng cho nhu cầu phát điện thường có chất lượng thấp, để đáp ứng được yêu cầu là nhiên liệu cho các tuốc bin khí thờ cần phải đầu tư thiết bị xử lý dầu nhiên liệu làm tăng chi phí đầu tư và chi phí vận hành. Mặt khác như

đó biết, phân xưởng điện phát điện không chỉ có chức năng cung cấp điện năng cho Nhà máy mà cũng có nhiệm vụ cung cấp hơi cho nhu cầu của Nhà máy, vì vậy, cấu hình nồi hơi kết hợp với tuốc bin hơi là thích hợp cho phân xưởng điện trong Nhà máy lọc dầu.

3. Trong Nhà máy lọc hóa dầu có rất nhiều nguồn nhiệt cao như các dòng sản phẩm, sản phẩm trung gian đi ra từ các phân xưởng chế biến, các dòng khí từ các lữ đốt, lữ tái sinh xúc tác (điển hình là lữ tái sinh xúc tác phân xưởng cracking). Các dòng công nghệ có nhiệt độ cao và các dòng khí thải có nhiệt độ cao này thường phải được làm mát tới nhiệt độ thích hợp trước khi đưa về bể chứa hay thải vào môi trường. Như vậy, nếu không có giải pháp thích hợp thỡ các nguồn nhiệt này không những được tận dụng mà cũng phải chi thồm năng lượng, thiết bị để giảm nhiệt độ các nguồn nhiệt đáp ứng yêu cầu công nghệ và tiêu chuẩn môi trường. Chính vì vậy, việc tận dụng các nguồn nhiệt cao được quan tâm vì không chỉ mang lại hiệu quả kinh tế mà cũng có ý nghĩa bảo vệ môi trường do giảm được tiêu hao năng lượng chung.

Đối với các dòng công nghệ có nhiệt độ cao phương thức tận dụng nhiệt phổ biến là cho các dòng công nghệ có nhiệt độ cao trao đổi nhiệt với các dòng công nghệ có nhiệt độ thấp cần phải nâng cao nhiệt độ (nguyên liệu vào các lữ gia nhiệt). Sơ đồ công nghệ tận dụng dòng công nghệ có nhiệt độ cao có thể minh họa như hình H-12A của giáo trình.

Đối với các nguồn khí thải có nhiệt độ cao (một số dòng cũng chứa các cấu tử có nhiệt lượng cháy cao như khí thải từ lữ tái sinh xúc tác phân xưởng cracking) thường dùng các tuốc bin khí và các lữ hơi để tận dụng nhiệt thừa. Các nguồn khí thải có nhiệt độ cao này trước hết được đưa qua tua bin khí (dùng dẫn động động cơ hoặc máy phát điện), sau đó đưa vào lữ đốt của nồi hơi tận dụng nhiệt. Khí thải sau đó được xử lý rồi đưa ra ống khói chung của Nhà máy. Sơ đồ tận dụng nguồn khí có nhiệt độ cao cần minh họa như hình H-12B trong giáo trình.

4. 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 cũng cung cấp dòng công nghệ quan trọng cho một số quá trình (đốt coke,...).

5. Sơ đồ công nghệ hệ thống khí nén trình bày như hình vẽ H-13. Theo sơ đồ này, không khí được các máy nén nén tới áp suất thích hợp (thông thường từ

7-11 Kg/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.

6. 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 trộn kiểu pittong:

- Không có bộ phận chịu tác dụng của ứng suất mác 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 ớt rung động hơn nhờ đó chi phí cho nền móng cũng ít hơn.
- Khả năng phục vụ cao đạt tới 99%.
- So với máy trộn 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 của 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.

7. 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 cũng có tác dụng bảo vệ các chất dễ bị ọ-xi hóa 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 hóa). Ngoài ra ni-tơ cũng 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.

8. 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 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 biến 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.

9. Trong Nhà máy lọc hóa dầu nhu cầu về nhiên liệu tương đối lớn cho các lữ đốt trong các phân xưởng công nghệ và phân xưởng điện. Hệ thống nhiên liệu trong Nhà máy lọc hóa dầu có những đặc thù riêng do bản thân nội tại nhà máy đó sản sinh ra một nguồn lớn khí nhiên liệu và dầu nhiên liệu. Khí nhiên liệu nếu không được sử dụng thường đưa đi đốt tại cột đuốc, vì vậy, hệ thống khí ngoài ý nghĩa cung cấp nhu cầu nhiên liệu cũng có ý nghĩa nông cao hiệu quả kinh tế của Nhà máy và bảo vệ môi trường. Hệ thống nhiên liệu trong Nhà máy được chia thành hai hệ thống riêng biệt nhưng có mối quan hệ mật thiết với

nhau là hệ thống khí nhiên liệu và hệ thống dầu nhiên liệu. Hệ thống dầu nhiên liệu cho phép tận dụng các nguồn dầu chất lượng thấp trong Nhà máy.

10. Trong Nhà máy lọc dầu sử dụng cả hai nguồn nhiên liệu khí và dầu do nguồn khí nhiên liệu không thể đáp ứng đủ nhu cầu nội tại của Nhà máy. Nguồn khí luôn luôn được ưu tiên sử dụng trước, phần thiếu hụt sẽ được bù đắp bằng dầu nhiên liệu do khí nhiên liệu sạch hơn ít ảnh hưởng tới môi trường khi cháy. Mặt khác, khí nhiên liệu không sử dụng cũng bị đốt bỏ ở cột đuốc.

Do nguồn khí không đáp ứng được nhu cầu về nhiên liệu của Nhà máy nên một số lò đốt có công suất lớn (như lò gia nhiệt trong phân xưởng chưng cất, lò đốt trong phân xưởng điện) phải được thiết kế để sử dụng được đồng thời cả khí và dầu nhiên liệu nhằm đảm bảo độ linh động vận hành. Với các lò đốt này có thể sử dụng 100% khí nhiên liệu hoặc 100% dầu nhiên liệu. Tuy nhiên, trong vận hành, nguồn khí được sử dụng trước, phần thiếu hụt được bổ sung bằng dầu nhiên liệu.

11. Trong Nhà máy lọc hóa dầu nhiều dòng công nghệ cần phải được làm mát xuống nhiệt độ thích hợp theo yêu cầu công nghệ và an toàn vận hành. Ngoài ra, nhiều thiết bị cần nhu cầu làm mát như thiết bị ngưng tụ của tuốc bin hơi,... Yêu cầu về làm mát và ngưng tụ trong nhiều trường hợp không thể sử dụng các phương pháp làm mát bằng không khí do giới hạn về công nghệ, kỹ thuật. Phương thức phổ biến nhất là sử dụng nước lạnh làm chất tải nhiệt (nước làm mát). Hệ thống nước làm mát được lắp đặt để cung cấp nhu cầu về chất tải nhiệt cho các thiết bị làm nguội, ngưng tụ gián tiếp sử dụng nước lạnh.

Trong các phân xưởng công nghệ, các thiết bị trao đổi nhiệt để làm mát các dòng công nghệ thường sử dụng chất tải nhiệt là nước ngọt vì nếu sử dụng nước biển làm mát trực tiếp sẽ tiềm ẩn rủi ro nhiễm bẩn nước biển vào các dòng công nghệ khi xảy ra sự cố rỉ rỉ thiết bị. Việc lẫn nước biển (chứa nhiều tạp chất) vào hydrocarbon gây khó khăn cho việc tái chế hơn so với sự cố nhiễm bẩn nước ngọt vào dầu (trong trường hợp này thể sử dụng phương pháp đơn giản như triết, lắng để xử lý).

12. Nguyên lý hoạt động chung của hệ thống làm mát bằng nước là tuần hoàn khép kín nước làm mát, hạn chế tối đa sử dụng nước làm mát một lần. Hệ thống làm việc theo nguyên tắc hệ thống trung tâm. Nước làm mát sử dụng là nước ngọt. Quá trình hoạt động của hệ thống có thể tóm tắt sơ lược: Nước làm mát sau khi trao đổi nhiệt có nhiệt độ cao sẽ được thu gom lại rồi sau đó được làm lạnh tới nhiệt độ thích hợp cho chất tải nhiệt. Sau khi hiệu chỉnh chất lượng, nước làm mát lại bơm tới hệ thống phân phối tới các hộ tiêu thụ hoàn thành chu

trình khớp kín. Các sơ đồ công nghệ hệ thống nước làm mát về cơ bản chỉ khác nhau ở một điểm sử dụng phương pháp nào để làm mát nước có nhiệt cao sau khi trao đổi nhiệt.

Căn cứ vào phương pháp làm lạnh nước làm mát hiện nay có hai sơ đồ công nghệ nước làm mát cơ bản: Sơ đồ nước làm mát bằng nước biển và sơ đồ nước làm mát sử dụng tháp bay hơi. Phương pháp làm mát bằng nước biển chỉ áp dụng được cho các Nhà máy có vị trí gần với bờ biển. Phương pháp sử dụng tháp làm mát có thể sử dụng ở mọi nơi mà nguồn nước ngọt đủ cung cấp cho các nhu cầu trong đó có nước làm mát bổ sung. Phương pháp làm mát bằng nước biển có một số ưu điểm sau:

- Giảm được chi phí đầu tư thiết bị trao đổi nhiệt do tiết kiệm được diện tích trao đổi nhiệt (nhiệt độ nước làm mát thấp hơn 4-60C);
- Chi phí vận hành thấp;
- Ít bị ảnh hưởng nhiều bởi điều kiện khí hậu;
- Công nghệ thân thiện với môi trường do hóa chất sử dụng ít hơn vì hệ thống kín;
- Tiết kiệm được nước ngọt bổ sung;
- Sẵn có nguồn nước biển cho phép sử dụng một số quá trình ngưng tụ công suất lớn trực tiếp bằng nước biển nhờ đó nâng cao hiệu suất trao đổi nhiệt, giảm kích thước thiết bị.

Bài 4

1. Các dạng bể chứa thường sử dụng trong các Nhà máy lọc dầu là bể chứa hình cầu, bể chứa dạng hình vòm đạn, bể chứa trụ mái cố định, bể chứa trụ mái nổi. Các bể chứa hình cầu và hình vòm đạn được sử dụng để chứa các khí hóa lỏng có áp suất cao như LPG, propylene. Các bể chứa trụ mái cố định được sử dụng để chứa các sản phẩm lỏng có độ bay hơi thấp như dầu đốt lữ, các loại dầu cặn nặng. Bể chứa mái nổi được sử dụng để chứa các sản phẩm lỏng có độ bay hơi cao như dầu hỏa/nhiên liệu phản lực, xăng, dầu diesel.

Trong quá trình tàng trữ, các sản phẩm lỏng có độ bay hơi lớn sẽ bay hơi vào phần không gian trong bể chứa, phần không gian càng lớn thì lượng sản phẩm bay hơi càng nhiều và do vậy lượng sản phẩm bị hao hụt trong quá trình tàng trữ càng lớn. Để hạn chế không gian bay hơi (nhờ đó giảm được hao hụt) người ta thiết kế bể chứa mái nổi có khả năng duy chuyển tương ứng với bề mặt chất lỏng trong bể chứa. Các bể chứa mái nổi ngoài mục đích giảm được hao hụt trong tàng trữ cũng giảm nguy cơ cháy nổ cho các bể chứa.

2. Để sự liên kết giữa các phân xưởng công nghệ trong nhà máy lọc dầu chặt chẽ nhưng có tính linh động trong mọi điều kiện hoạt động của nhà máy, đặc biệt là khi xảy ra sự cố hoặc khi khởi động, người ta bố trí các bể chứa trung gian trong nhà máy. Bể chứa trung gian về cơ bản được chia làm hai loại: Bể chứa đệm và bể chứa cấu tử pha trộn.

Bể chứa đệm: Là các bể chứa được bố trí giữa các phân xưởng công nghệ. Nhiệm vụ của các bể chứa đệm là dự trữ nguyên liệu hoặc tàng trữ sản phẩm của một phân xưởng công nghệ khi xảy ra sự cố của phân xưởng phía trước hoặc phía sau nhằm duy trở hoạt động liên tục của nhà máy tránh ngừng nhà máy không có kế hoạch gây thiệt hại về kinh tế và nguy cơ mất an toàn. Tùy theo từng đặc điểm công nghệ của từng phân xưởng, yêu cầu an toàn vận hành mà bể chứa đệm ở trạng thái đầy (khi giữ vai trò dự trữ) hoặc ở trạng thái rỗng (khi giữ vai trò chứa dự phòng). Dung tích của các bể chứa này được xác định đảm bảo vận hành phân xưởng 3-4 ngày ở 100% công suất thiết kế.

Bể chứa cấu tử pha trộn: Để quá trình pha trộn sản phẩm nhà máy được linh động, đa dạng hóa các loại sản phẩm và điều quan trọng là chất lượng sản phẩm được đảm bảo ổn định các cấu tử pha trộn được tàng trữ trong các bể chứa trước khi đem đi pha trộn.

3. Trong thực tế hiện nay sử dụng hai phương pháp pha trộn sản phẩm chính: phương pháp pha trộn truyền thống bằng bể pha trộn và phương pháp pha trộn trực tiếp trên đường ống. Hai phương pháp pha trộn này về cơ bản khác nhau ở phương pháp pha trộn và hệ thống điều khiển.

Phương pháp pha trộn bằng bể hoà trộn: Theo phương pháp này các cấu tử pha trộn được bơm tới bể hoà trộn theo tỷ lệ xác định theo công thức pha trộn tính trước. Các cấu tử pha trộn được khuấy trộn đồng nhất, kiểm tra chất lượng sản phẩm (thường xác định trong phòng thử nghiệm). Nếu sản phẩm đạt yêu cầu sẽ được chuyển tới bể chứa sản phẩm, sản phẩm không đạt yêu cầu sẽ được hiệu chỉnh cho tới khi đạt chất lượng. Trường hợp không thể điều chỉnh được chất lượng, sản phẩm háng sẽ được đưa về bể chứa dầu thải để chế biến lại. Phương pháp pha trộn này không liên tục, vì vậy, người ta thường lắp đặt ít nhất hai bể hoà trộn cho một loại sản phẩm để một bể thực hiện quá trình pha trộn, bể khác đang trong giai đoạn kiểm tra hiệu chỉnh và chuyển sản ra khỏi bể hoà trộn. Phương pháp này có ưu điểm là vận hành đơn giản, chất lượng sản phẩm được kiểm tra chắc chắn trước khi chuyển tới bể chứa sản phẩm. Tuy nhiên, phương pháp hoà trộn này phải đầu tư rất nhiều bể pha trộn

trong nhà máy, mức độ tự động hóa sản xuất không cao. Sơ đồ công nghệ của phương pha trộn bằng bể cần trình bày như hình H-25 A của giáo trình.

Phương pháp pha trộn trực tiếp trong đường ống: Theo phương pháp này, các cấu tử pha trộn được bơm theo lưu lượng tương ứng tỷ lệ pha trộn theo công thức tính toán sẵn trong chương trình điều khiển. Các cấu tử được pha trộn trực tiếp trong đường ống lợi dụng năng lượng các dòng cấu tử và thiết bị trộn tĩnh lắp trong đường ống. Sản phẩm pha trộn được đưa thẳng tới bể chứa sản phẩm. Chất lượng sản phẩm pha trộn được kiểm soát bằng các đầu đo trực tuyến và truyền tín hiệu về trung tâm điều khiển. Sản phẩm không đạt yêu cầu sẽ được chuyển về bể chứa dầu thải để chế biến lại. Phương pháp này có ưu điểm là quá trình pha trộn hoàn toàn tự động, không phải đầu tư các bể chứa hoà trộn tiết kiệm chi phí đầu tư và mặt bằng, chất lượng sản phẩm được kiểm soát chặt chẽ bằng các thiết bị đo lường điều khiển. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là đầu tư cho hệ thống thiết bị đo lường điều khiển trực tuyến lớn, việc căn chỉnh vận hành ban đầu mất nhiều công sức. Tuy nhiên do có nhiều ưu điểm đa số các nhà máy lọc dầu hiện nay sử dụng phương pháp pha trộn này. Sơ đồ công nghệ của phương pha trộn trực tiếp trong đường ống cần trình bày như hình H -25 B của giáo trình.

4. Các nguồn nước thải chính trong nhà máy lọc dầu là: Nước nhiễm dầu bề mặt, nước nhiễm dầu và nguồn nước nhiễm các chất độc hại (phenol) và nước thải sinh hoạt. Các nguồn nước thải này được thu gom và xử lý sơ bộ riêng trước khi đưa tới hệ thống xử lý chung. Mục đích việc thu gom và xử lý sơ bộ nhằm nâng cao hiệu quả quá trình xử lý và giảm chi phí vận hành. Mỗi dòng nước thải có tính chất riêng cần phải có biện pháp xử lý sơ bộ riêng biệt thích hợp trước khi hoà trung vào hệ thống.

5. Mục đích của quá trình tuyển nổi là tách dầu tự do và dầu ở dạng nhũ tương trong nước thải và các chất rắn cũng lẫn trong nước thải nhằm đáp ứng yêu cầu giai đoạn xử lý bằng sinh học tiếp theo.

Nước thải sau khi được bổ sung hóa chất sẽ hình thành lớp kết tủa, dầu phân tán và nhũ tương được tách ra ở dạng dầu tự do. Bể tuyển nổi có nhiệm vụ làm các pha chứa dầu tự do và chất rắn nổi lên phía bề mặt lỏng để dễ dàng tách ra khỏi pha lỏng nhằm mục đích thu được nước phù hợp cho quá trình xử lý sinh học ở giai đoạn tiếp theo. Thiết bị tuyển nổi thường là thiết bị kiểu nằm ngang, được chia thành nhiều ngăn nối tiếp nhau, ở ngăn cuối cùng có lắp bơm tuần hoàn nhằm tăng cường hiệu quả quá trình phân tách pha. Phần cuối thiết bị có

lắp máng thu lớp nổi phía trên mặt nước và đưa về bể chứa dầu thải ẩm. Nước qua xử lý tuyển nổi sẽ được đưa tới thiết bị xử lý sinh học.

Bài 5

1. Trong nhà máy lọc hóa dầu có các hệ thống điều khiển và an toàn chính sau:

- Hệ thống điều khiển tự động quá trình;
- Hệ thống dừng khẩn cấp (ESD);
- Hệ thống cảnh báo và phòng chống cháy nổ (F&G).

Hệ thống điều khiển quá trình: Hệ thống điều khiển quá trình hiện nay đang sử dụng là hệ thống điều khiển phân tán (DCS). Hệ thống này có nhiệm vụ giám sát, điều khiển hoạt động của toàn bộ nhà máy. Để thực hiện nhiệm vụ này, hệ thống điều khiển kết nối với nhiều hệ thống điều khiển thành phần trong nhà máy như hệ thống đo mức, hệ thống giám sát máy móc, hệ thống điều khiển van tự động, hệ thống thu thập xử lý số liệu từ các đầu đo phân tích,... Hệ thống DCS cũng có chức năng bảo đảm an toàn máy móc thiết bị ở mức thấp.

Hệ thống dừng khẩn cấp (ESD): Hệ thống dừng khẩn cấp có nhiệm vụ giám sát một số thông số công nghệ có lựa chọn của nhà máy quyết định đến vận hành an toàn toàn. Hệ thống sẽ dừng khẩn cấp phân xưởng hay nhà máy khi có sự cố vượt ra ngoài giới hạn cho phép có thể khôi phục lại hoạt động bình thường. Hệ thống này cũng có nhiệm vụ ngăn chặn sự khởi động của máy móc, phân xưởng khi điều kiện vận hành chưa về chế độ cho phép. Hệ thống dừng khẩn cấp có thể hoạt động tự động hoặc khởi động trực tiếp bằng tay từ phòng điều khiển trung tâm.

Hệ thống cảnh báo và phòng, chống cháy nổ (F&G): Hệ thống cảnh báo và phòng chống cháy nổ có nhiệm vụ thu thập các thông tin về nguy cơ cháy nổ (nồng độ các chất trong không khí, nhiệt độ,...) để đưa ra cảnh báo sớm, báo động tới phòng điều khiển trung tâm và các trạm cứu hỏa trong nhà máy. Trong một số trường hợp, các tín hiệu từ hệ thống này sẽ khởi động trực tiếp các thiết bị chữa cháy hoặc dừng hoạt động của máy móc, thiết bị.

2. Trong nhà máy lọc hóa dầu để thực hiện nhiệm vụ giám sát điều khiển, hệ thống điều khiển quá trình được kết nối với nhiều hệ thống điều khiển thành phần như: Hệ thống điều khiển van vận hành bằng mô tơ, hệ thống đo mức bể chứa, hệ thống giám sát hoạt động của máy móc, thiết bị, hệ thống xuất nhập sản phẩm, nguyên liệu tự động,...

- *Hệ thống đo mức:* Trong nhà máy một hệ thống đo mức tự động được trang bị để đo mức tất cả các bể chứa trong nhà máy phục vụ cho quản lý và

điều khiển hoạt động xuất, nhập (nguyên liệu, sản phẩm) và pha trộn sản phẩm. Hệ thống đo mức được trang bị một bộ vi xử lý riêng và nối với hệ thống điều khiển DCS tại phòng điều khiển trung tâm. Tùy theo yêu cầu mà cụ thể (cho mục đích thống kê, tàng trữ hay cho mục đích xuất hàng) mà cấp chính xác của thiết bị được xác định phù hợp. Với mục đích thống kê sai số cho phép là $\pm 5\text{mm}$, nếu hệ thống đo lường được sử dụng cho xuất hàng thì sai số không vượt quá $\pm 1\text{mm}$.

- *Hệ thống điều khiển van vận hành bằng mô-tơ (MOV)*: Hệ thống điều khiển van vận hành bằng mô-tơ được kiểm tra, điều khiển nhờ một bộ vi xử lý riêng biệt. Máy tính trang bị cho hệ thống này cung cấp cả chức năng vận hành và thiết kế. Hệ thống này được kết nối với hệ thống DCS và cho phép điều khiển và kiểm tra từ hệ thống điều khiển DCS. Các thiết bị xử lý thông tin được lắp đặt tại phòng điều khiển trung tâm nhà máy. Hệ thống này có nhiệm vụ thực hiện điều khiển các van vận hành theo lệnh từ phòng điều khiển trung tâm, đảm bảo các van đóng mở theo đúng quy trình vận hành.

- *Hệ thống giám sát máy móc, thiết bị*: Hệ thống giám sát máy móc thiết bị có nhiệm vụ giám sát chế độ hoạt động một số bộ phận làm việc nặng tải của một số thiết bị quan trọng có công suất, tải trọng lớn trong nhà máy như tuốc bin các máy nén trong phân xưởng cracking, các máy bơm công suất lớn. Các bộ phận cần được theo dõi là các ổ đỡ thủy lực. Độ rung, nhiệt độ,... của các bộ phận này được chuyển về hệ thống xử lý và phòng điều khiển trung tâm để kịp thời hiệu chỉnh chế độ hoạt động hoặc đưa ra các giải pháp cần thiết để ngăn ngừa các sự cố xảy ra. Hệ thống giám sát máy móc cũng được trang bị bộ vi xử lý riêng và được kết nối với hệ thống điều khiển DCS để giám sát.

CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN.

Hệ thống điều khiển phân tán (DCS): Distributed Control System.

Hệ thống ngừng khẩn cấp (ESD): Emergency Shutdown

LPG (Liquefied Petroleum Gas): Khí hóa lỏng

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, McGraw-Hill Companies, Inc, 2003.
- [4]. Handbook of Petroleum Refining Processes, Robert A. Meyers, PhD, McGraw-Hill Book Companies, Inc, 1986.
- [5]. PGS.TS Đinh Thị Ngọc - Hóa học dầu má & khí, Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà nội 2001.

1. Chuyên gia tư vấn nội dung : PGS.TS Đinh Thị Ngọc
 2. Chuyên gia phát triển sách : Trần Ngọc Chuyên
 3. Trưởng tiểu ban CDC Hóa dầu: Lê Thị Thanh Hương
 4. Giáo viên biên soạn sách : Lê Thị Thanh Hương
- cùng nhất trí cấu trúc bài và mẫu định dạng này.

Chuyên gia phát triển sách	Chuyên gia tư vấn nội dung	Trưởng tiểu ban CDC	Giáo viên biên soạn sách
Trần Ngọc Chuyên	PGS.TS Đinh Thị Ngọc	Lê Thị Thanh Hương	Lê Xuân Huyền

BỘ LAO ĐỘNG–THƯƠNG BINH VÀ XÃ HỘI
TỔNG CỤC DẠY NGHỀ
Dự án giáo dục kỹ thuật và dạy nghề (VTEP)

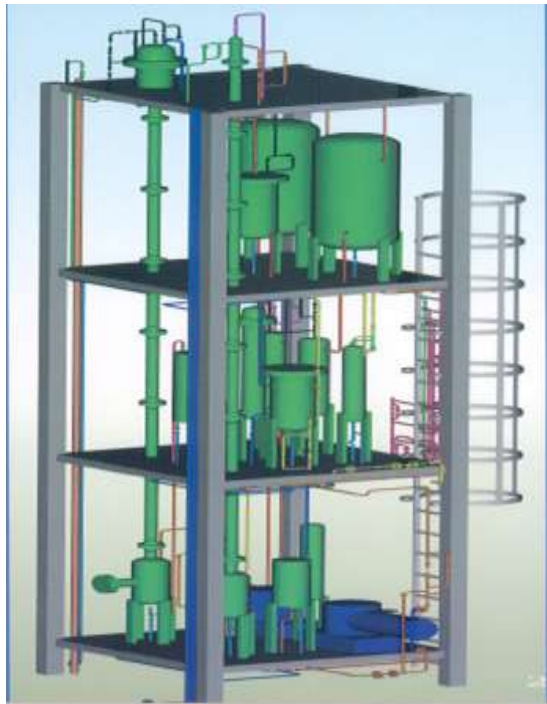
Logo

Sách hướng dẫn giáo viên

Mô đun: THÍ NGHIỆM CHUYÊN NGÀNH
Mã số: HD H

Nghề: SẢN XUẤT CÁC SẢN PHẨM LỌC DẦU

Trình độ: lành nghề



Hà Nội–2004

Tuyên bố bản quyền:

Tài liệu này thuộc loại sách giáo trình
Cho nên các nguồn thông tin có thể
được phép dùng nguyên bản hoặc trích
dùng cho các mục đích về đào tạo và
tham khảo.

Mọi mục đích khác có ý đồ lệch lạc hoặc
sử dụng với mục đích kinh doanh thiếu
lành mạnh sẽ bị nghiêm cấm.

Tổng cục Dạy nghề sẽ làm mọi cách để
bảo vệ bản quyền của mình.

Tổng cục Dạy Nghề cảm ơn và hoan
ngênh các thông tin giúp cho việc tu sửa
và hoàn thiện tốt hơn tài liệu này.

Địa chỉ liên hệ:

Dự án giáo dục kỹ thuật và nghề nghiệp
Tiểu ban Phát triển Chương trình Học
liệu

.....

.....

Mã tài liệu:.....

Mã quốc tế ISBN:.....

Lời tựa

(Vài nét giới thiệu xuất xứ của chương trình và tài liệu)

Tài liệu này là một trong các kết quả của Dự án GDKT-DN

(Tóm tắt nội dung của Dự án)

(Vài nét giới thiệu quá trình hình thành tài liệu và các thành phần tham gia)

(Lời cảm ơn các cơ quan liên quan, các đơn vị và cá nhân đã tham gia ...)

(Giới thiệu tài liệu và thực trạng)

Sách hướng dẫn giáo viên là tài liệu hướng dẫn giảng dạy cho từng mô đun.môn học trong hệ thống mô đun và môn học đào tạo cho

nghềở cấp độ

Các thông tin trong tài liệu có giá trị hướng dẫn giáo viên thiết kế và tổ chức các bài dạy cho mô đun.môn học một cách hợp lý. Giáo viên vẫn có thể thay đổi hoặc điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và bối cảnh thực tế trong quá trình đào tạo.

Đây là tài liệu thử nghiệm sẽ được hoàn chỉnh để trở thành Sách hướng dẫn giáo viên chính thức trong hệ thống dạy nghề.

Hà nội, ngày tháng..... năm....

Giám đốc Dự án quốc gia

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
Lời tựa	3
MỤC LỤC	4
CÁC HOẠT ĐỘNG HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN	7
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	8
LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT	9
BÀI 1. LÝ THUYẾT CHƯNG CẮT DẦU THÔ	10
BÀI 2. THÍ NGHIỆM CRACKING DẦU NẶNG.....	22
BÀI 3. PHA CHẾ SẢN PHẨM DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM.....	27
BÀI 4. ISOME HÓA N-HEXAN	33
BÀI 5. ALKYL HÓA ISOBUTAN.....	39
BÀI 6. LÀM SẠCH LƯU HUỖNH TỪ DẦU DIESEL.....	42
BÀI 7. THÍ NGHIỆM TỔNG HỢP REFORMING	46
ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU.....	50
ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	60
NHỮNG GỢI Ý VỀ TÀI LIỆU PHÁT TAY	78
KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔĐUN.....	79

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Các phòng thí nghiệm luôn có một vai trò quan trọng trong nghiên cứu và sản xuất thuộc các ngành kinh tế quốc dân. Với tính chất phổ biến và yêu cầu về khoa học cũng như mức độ an toàn, đặc biệt trong lĩnh vực hoá chất, cho nên những kiến thức và kỹ năng trong phòng thí nghiệm rất cần thiết không những cho những ai hoạt động trong ngành Hoá dầu mà còn cần cho bất kỳ nhân viên thí nghiệm nào để đảm bảo kết quả đặt khi thí nghiệm và an toàn lao động.

Mục tiêu của mô đun

Mô đun nhằm đào tạo cho học viên có đủ kiến thức, kỹ năng và phong cách thực hành các thí nghiệm chuyên ngành của nghề sản xuất dầu mỏ để:

1. Hiểu được tất cả các thí nghiệm chuyên ngành của nghề sản xuất các sản phẩm dầu mỏ.
2. Thực hiện được các thí nghiệm chuyên ngành theo tiêu chuẩn ASTM hoặc TCVN.
3. Áp dụng được kiến thức trong nhà trường để thực hành trong công nghiệp nhằm thực hiện được các thí nghiệm như chưng cất dầu thô, chế biến dầu thô, làm sạch các sản phẩm dầu, kiểm tra chất lượng của các sản phẩm dầu mỏ.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Khi hoàn thành mô đun này, học sinh có khả năng:

1. Chưng cất dầu thô ở áp suất thường và chân không.
2. Thực hiện được quá trình cracking xúc tác, reforming xúc tác và các quá trình khác trong điều kiện công nghiệp.
3. Làm sạch dầu thô và các sản phẩm dầu.
4. Thực hiện thí nghiệm tổng hợp.
5. Kiểm tra chất lượng các sản phẩm dầu mỏ.
6. Thực hiện các thí nghiệm làm trong PTN hóa dầu.

Nội dung chính các bài của mô đun

Bài 1: Thí nghiệm chưng cất dầu thô ở áp suất thường và chân không.

Bài 2: Thí nghiệm cracking xúc tác phân đoạn dầu nặng.

Bài 3: Pha chế sản phẩm dầu nhờn thương phẩm.

Bài 4: Thí nghiệm isome hóa n-hexan.

Bài 5: Thí nghiệm alkyl hóa isobutan bằng isobutylene.

Bài 6: Thí nghiệm làm sạch lưu huỳnh từ dầu diesel.

Bài 7: Thí nghiệm tổng hợp reforming.

CÁC HOẠT ĐỘNG HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

Hoạt động 1:

Học trên lớp về:

- Thành phần của dầu thô, phương pháp chưng cất dầu thô và phương pháp xác định tính chất của sản phẩm đã chưng cất, cách pha chế dầu nhờn thương phẩm.
- Bản chất hóa học và cơ chế phản ứng, cách điều chế xúc tác, phương pháp phân tích sản phẩm của các quá trình: cracking xúc tác, isome hóa, alkyl hóa isobutan, khử lưu huỳnh trong dầu diesel, reforming tổng hợp.

Hoạt động 2:

Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến các sơ đồ và quy trình điều chế xúc tác và thí nghiệm do giáo viên hướng dẫn.

Hoạt động 3:

Xem trình diễn và thực hành trên các sơ đồ thí nghiệm.

Hoạt động 4:

Thực hành tự sơ cứu. sơ cứu với trường hợp nhiễm độc và bỏng hoá thông thường.

Hoạt động 5:

Tham quan về trang bị, cách bố trí và các chuẩn mực về hành vi trong quá trình thí nghiệm trong một phòng thí nghiệm chuyên ngành Lọc Hóa Dầu hay phòng thí nghiệm ở một Nhà máy Chế biến Dầu khí.

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức

- Hiểu được cơ sở lý thuyết và xúc tác (nếu có) của các quá trình thí nghiệm.
- Thao tác đúng và đầy đủ theo các quy trình thí nghiệm.
- Mô tả chính xác các sơ đồ thí nghiệm.
- Giải thích đúng các nguyên nhân gây tai nạn trong phòng thí nghiệm.

Về kỹ năng

- Phân tích chính xác các sản phẩm của các sơ đồ thí nghiệm.
- Sử dụng thành thạo và đúng kỹ thuật các dụng cụ và thiết bị cho các sơ đồ thí nghiệm.
- Bảo quản và bảo dưỡng các sơ đồ thí nghiệm.
- Sử dụng hóa chất an toàn.
- Tính toán dự trữ vật tư, nguyên liệu cho các sơ đồ thí nghiệm.

Về thái độ

- Nghiêm túc trong việc sử dụng và bảo dưỡng các sơ đồ thí nghiệm.
- Luôn chủ động kiểm tra và đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.
- Chủ động xem xét tình trạng dụng cụ, thiết bị và hóa chất trong phòng thí nghiệm.
- Nhắc nhở đồng nghiệp đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.

LIỆT KÊ CÁC NGUỒN LỰC CẦN THIẾT

1. Trang bị, dụng cụ

- 1 cân phân tích điện tử(độ chính xác 0.001g), 1 tủ sấy, 1 bình hút ẩm
- Bình thủy tinh 20ml(chứa sản phẩm lỏng)
- Máy nén khí,
- Bộ chưng cất kiểu D-86
- Thiết bị Microactivity test
- Sơ đồ alkyl hóa
- Sơ đồ quá trình đồng phân hóa.
- Máy phân tích sắc ký khí GC, kim lấy sản phẩm khí
- Máy sắc ký chưng cất mô phỏng DGC
- Thiết bị sinh khí hydro

2. Vật tư, hóa chất

- Khí Argon, chất lượng 99,999
- Khí Nitơ chất lượng 99,999
- Khí He chất lượng 99,999
- Dung dịch NaCl bão hòa
- Aceton tráng rửa hệ thống
- Nguyên liệu: 100 ml phân đoạn xăng $T_{sd}-80^{\circ}\text{C}$ (isomer). VGO(cracking). phân đoạn xăng $80-180^{\circ}\text{C}$ (reforming).
- Bình khí Iso butan công nghiệp. Bình khí butylen công nghiệp. Axít Sunfuric. Oxit nhôm. NaOH(alkyl hóa).
- Hạt thạch anh hoặc silion carbide. Bông thạch anh
- Xúc tác: 4 g xúc tác Pt. Al_2O_3 (isomer). Xúc tác FCC. xúc tác reforming

GỢI Ý CÁC NỘI DUNG CHO TỪNG BÀI

BÀI 1. LÝ THUYẾT CHƯNG CẮT DẦU THÔ

Mã bài: HD H1

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ CÁC KIẾN THỨC CƠ BẢN CỦA DẦU THÔ

- Thành phần của dầu thô
- Ảnh hưởng của bản chất dầu thô đến quá trình chưng cất

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

1. Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản về thành phần của dầu thô:

Thành phần của dầu thô tuy rất phức tạp nhưng chúng chứa chủ yếu 2 nguyên tố chính là C và H, ngoài ra còn chứa các nguyên tố S, O, N, kim loại. Các nguyên tố này thuộc về hai nhóm hydrocacbon và phi hydrocacbon.

Hợp chất hydrocacbon trong dầu thô gồm có: parafin (n-parafin và iso-parafin), napthen, aromat. Lưu ý dầu thô không chứa olefin.

Hợp chất phi hydrocacbon trong dầu thô: các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy, các phức cơ kim của vanadi, niken, hợp chất nhựa và asphalten.

2. Giảng cho học viên hiểu đặc điểm của từng thành phần trong dầu thô

Cần lưu ý một số vấn đề sau:

Phân loại dầu thô theo thành phần hydrocacbon.

Thành phần của các họ hydrocacbon trong những loại dầu thô khác nhau là khác nhau nhưng thành phần các nguyên tố C, H là gần như giống nhau.

“Dầu ngọt” là dầu thô có hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 0,5% khối lượng có giá trị kinh tế cao.

Các hợp chất phi hydrocacbon ảnh hưởng xấu đến chất lượng của dầu vì tốn thêm chi phí xử lý do gây ngộ độc xúc tác trong các quá trình chế biến thứ cấp và ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

3. Giảng cho học viên nắm vững được ảnh hưởng của bản chất dầu thô đến quá trình chưng cất

Việc lựa chọn công nghệ cho nhà máy lọc dầu nói chung và phân xưởng chưng cất nói riêng phụ thuộc vào hai yếu tố kinh tế kỹ thuật như vốn đầu tư, chi phí vận hành, bảo dưỡng, bản chất nguyên liệu dầu thô, cơ cấu sản phẩm và công suất chế biến... là những thông số đầu vào quan trọng.

Bản chất dầu thô và định hướng sản phẩm của nhà máy có ảnh hưởng quyết định đến việc thiết kế một phân xưởng chưng cất, ví dụ như có hay không có cụm chưng cất chân không.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng những câu hỏi cụ thể, ví dụ:

Theo cách phân loại dựa vào thành phần hydrocacbon thì có bao nhiêu loại dầu thô?

Dầu thô có chứa olefin không?

Dầu thô Việt Nam thuộc loại dầu gì? Giải thích.

Hợp chất phi hydrocacbon có trong dầu thô có tác hại như thế nào?

Bản chất dầu thô ảnh hưởng như thế nào đến quá trình chưng cất?

Đánh giá học viên qua thái độ khi nghe giảng, phát biểu xây dựng bài, trả lời câu hỏi, tham gia thảo luận và đưa ra ý kiến nhận xét khi xem 2 phụ lục.

HOẠT ĐỘNG II: GIẢNG VỀ NHỮNG KIẾN THỨC CƠ BẢN TRONG CHƯNG CẤT DẦU THÔ

- Cơ sở của quá trình chưng cất
- Nguyên lý hoạt động của tháp chưng cất
- Các loại tháp chưng cất

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Học viên phải nắm vững những nội dung sau:

- Cơ sở của quá trình chưng cất dầu thô.
- Nguyên lý làm việc của tháp chưng cất
- Tháp chưng cất: các loại tháp chưng cất và ưu nhược điểm của từng loại
- Việc chọn tháp chưng cất là quá trình tính toán tối ưu hai yếu tố kinh tế kỹ thuật như: vốn đầu tư thiết bị, chi phí vận hành, bảo trì, công suất chế biến...

Cách thức kiểm tra đánh giá

Trong khi giảng bài, giáo viên có thể đặt câu hỏi để đánh giá sự hiểu biết của học viên.

- Đường kính và chiều cao của tháp ảnh hưởng như thế nào đến quá trình chưng cất ?
- Sự thay đổi nhiệt độ trong tháp chưng cất?
- Chỉ số hồi lưu: Cách xác định, ý nghĩa của chỉ số hồi lưu?

HOẠT ĐỘNG III: GIẢNG VỀ CHƯNG CẤT KHÍ QUYỀN

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản về chưng cất khí quyển:

- Mục đích của quá trình chưng cất khí quyển.
- Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chưng cất khí quyển và ảnh hưởng của chúng đến hiệu suất, chất lượng của các phân đoạn sản phẩm (hình vẽ trong giáo trình học viên là sơ đồ minh họa một phân xưởng chưng cất khí quyển).
- Trao đổi nhiệt trong phân xưởng chưng cất.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài, mức độ hiểu biết của học viên về sơ đồ chưng cất như trong giáo trình và giải pháp tận dụng nhiệt cho sơ đồ đó.

Một số câu hỏi:

- Các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất khí quyển?
- Các chỉ tiêu kiểm soát chất lượng các phân đoạn sản phẩm?
- Mục đích của việc sử dụng thiết bị stripper và vai trò của hơi nước trong thiết bị đó?

HOẠT ĐỘNG IV: GIẢNG VỀ CHƯNG CẤT CHÂN KHÔNG

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản về chưng cất chân không:

- Mục đích, ý nghĩa của quá trình chưng cất chân không. Lưu ý đặc tính đa dạng sản phẩm của quá trình chưng cất chân không: làm nguyên liệu cho cracking xúc tác, hydrocracking hay thu các phân đoạn dầu nhờn.
- Các chỉ tiêu kiểm soát chất lượng của các phân đoạn sản phẩm.
- Quá trình chưng cất chân không.
- Các công nghệ chưng cất chân không. Lưu ý vai trò của hơi nước trong chưng cất chân không ướt.
- Đặc điểm của quá trình chưng cất chân không.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài, mức độ hiểu biết của học viên về sơ đồ chưng cất chân không của phụ lục 2 và 3.

Một số câu hỏi:

- Tại sao phải dùng quá trình chưng cất chân không trong nhà máy lọc dầu?
- Các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất chân không?
- Các chỉ tiêu kiểm soát chất lượng các phân đoạn sản phẩm?
- Vai trò của hơi nước trong quá trình chưng cất chân không?

HOẠT ĐỘNG V: GIẢNG VỀ SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH CHƯNG CẤT

- Các phân đoạn sản phẩm từ quá trình chưng cất
- Ứng dụng của các phân đoạn sản phẩm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Giúp học viên nắm vững các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất khí quyển và chưng cất chân không: khoảng nhiệt độ sôi, thành phần, ứng dụng.
- Giúp học viên hiểu được khoảng nhiệt độ sôi (điểm cất giữa các phân đoạn), thành phần của một phân đoạn có thể thay đổi phụ thuộc vào bản chất dầu thô, yêu cầu chất lượng của sản phẩm...
- Sản phẩm của quá trình chưng cất có thể khác nhau phụ thuộc vào bản chất dầu thô và công nghệ chế biến.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bài, mức độ hiểu biết của học viên về các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất phụ thuộc vào bản chất dầu thô và công nghệ chế biến.

Một số câu hỏi:

- Năng lượng cung cấp cho nhà máy lọc dầu được lấy từ đâu?
- “Bất kỳ một nhà máy lọc dầu nào cũng có cặn chưng cất chân không”: phát biểu đó đúng hay sai?
- Phân biệt khái niệm naphta và xăng?

HOẠT ĐỘNG VI: GIẢNG VỀ CÁC THIẾT BỊ ĐI KÈM TRONG CHƯNG CẤT DẦU THÔ

- Thiết bị chưng cất tiêu chuẩn
- Lò nung
- Thiết bị làm lạnh, thiết bị trao đổi nhiệt
- Bơm
- Máy nén
- Máy sắc ký khí

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Giúp học viên nắm vững những kiến thức cơ bản của thiết bị:

- + Cấu tạo
- + Nguyên lý hoạt động
- + Ứng dụng của thiết bị trong công nghiệp dầu khí
- Học viên phải phân biệt được các loại bơm dùng trong công nghiệp dầu khí.
- Giúp học viên hiểu: hai bộ phận quan trọng nhất của máy sắc ký là cột và đầu dò. Trong công nghiệp dầu khí thường sử dụng sắc ký khí cột mao quản, đầu dò ion hoá ngọn lửa (FID).

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá học viên qua việc trả lời các câu hỏi mà giáo viên đặt ra trong khi giảng bà Một số câu hỏi:

- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của bơm ly tâm, máy nén pittong?
- Phân biệt bơm ly tâm và bơm thể tích?
- Đặc điểm của phương pháp sắc ký?
- Nguyên lý hoạt động của hệ thống sắc ký khí?
- Ứng dụng của phương pháp sắc ký khí?

HOẠT ĐỘNG VII: GIẢNG VỀ MỘT SỐ THUẬT NGỮ CƠ BẢN DÙNG TRONG CHƯNG CÁT DẦU THÔ

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Giúp học viên nắm vững một số thuật ngữ cơ bản dùng trong thí nghiệm chưng cất dầu thô.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên qua việc chuẩn bị bài, trả lời các câu hỏi Cần lưu ý rằng một số thuật ngữ trong bài mà các học viên đã học trong bài giảng lý thuyết chưng cất.

HOẠT ĐỘNG VIII: THÍ NGHIỆM CHƯNG CÁT DẦU MỎ THEO TIÊU CHUẨN ASTM D2892

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải nhắc nhở học viên thực hiện nội qui an toàn lao động trong phòng thí nghiệm.
- Học viên phải nắm vững những kiến thức tổng quan của phương pháp
 - + Phạm vi áp dụng: phương pháp này được dùng để chưng cất dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ (trừ khí hoá lỏng, naptha cực nhẹ và các phân đoạn có nhiệt độ sôi đầu lớn hơn 400⁰C) tới nhiệt độ 400⁰C, sử dụng cột chưng cất phân đoạn 14-18 đĩa lý thuyết, tỷ số hồi lưu 5:1.

- + Tóm tắt phương pháp.
 - + Ý nghĩa và ứng dụng.
 - Học viên phải nắm vững qui trình thí nghiệm trước khi tiến hành thí nghiệm
 - + Chuẩn bị mẫu: mẫu dầu thô phải được đựng trong bình kín và giữ ở nhiệt độ thấp để tránh bay hơi, sau đó đun nóng đến nhiệt độ lớn hơn điểm chảy 5°C và lắc đều. Mẫu phải được loại nước trước (hàm lượng nước không quá 0,3% thể tích)
 - + Chuẩn bị thiết bị:
 - + Các dụng cụ phải đầy đủ, sạch, khô.
 - + Kiểm tra tất cả các thiết bị, đảm bảo vận hành an toàn, ổn định, hệ thống chưng cất phải đảm bảo kín.
 - + Tiến hành chưng cất: gồm các bước chính sau:
 - + Nạp nguyên liệu: lưu ý việc xác định lượng nguyên liệu cần nạp dựa vào thể tích bình cất và cột chưng cất được sử dụng.
 - + Tách loại khí: thu phân đoạn khí hoà tan trong dầu thô, lượng khí hoà tan coi như đã tách hết ra khi nhiệt độ hơi ổn định ở 15°C trong một thời gian sau đó tăng lên. Các bể chứa khí hoà tan được làm lạnh bằng CO_2 rắn. Dùng bình chứa sau khi đã lau khô, hút chân không để chứa khí hoà tan (ở dạng khí hóa lỏng), bình chứa cũng được làm lạnh bằng CO_2 rắn. Dem bình chứa khí hóa lỏng đi phân tích thành phần bằng sắc ký.
 - + Chưng cất ở áp suất khí quyển: tiến hành chưng cất dầu thô đến nhiệt độ 310°C (tương đương với nhiệt độ hơi ở đỉnh là 210°C)
 - + Chưng cất ở áp suất 13,3 kPa: tiến hành chưng cất dầu thô đến nhiệt độ 310°C ở áp suất 13,3 Kpa.
 - + Chưng cất ở áp suất thấp hơn: tiến hành chưng cất dầu thô ở áp suất thấp để đạt điểm cắt cuối
- Học viên phải biết điều chỉnh nhiệt cung cấp để đảm bảo thiết lập được trạng thái làm việc của tháp như mong muốn.
- Học viên phải biết cách xác định thể tích của mẫu thông qua đo tỷ trọng, cân mẫu chính xác.
- Học viên ghi lại các thông số trong quá trình thí nghiệm
 - + Thông số quá trình: áp suất, độ giảm áp, nhiệt độ..
 - + Thông số của phân đoạn: khoảng nhiệt độ, khối lượng...

Học viên biết cách chuyển nhiệt độ ở áp suất thấp về nhiệt độ ở áp suất khí quyển (xem Phụ lục 1, 2).

Học viên biết cách tính toán và báo cáo kết quả theo yêu cầu trong giáo trình.

1.1 Chưng cất khí quyển

1.1.1 Bình chưng cất

Phải có kích cỡ lớn hơn thể tích mẫu ít nhất 50%, có cổ nhánh que thăm nhiệt. Khi dùng bình thủy tinh để dễ quan sát, để đảm bảo an toàn, thể tích bình không lớn hơn 10L.

Cổ nhánh que thăm phải được sử dụng như một ống thăm nhiệt, cách đáy bình khoảng 5mm để đảm bảo rằng vào cuối quá trình chưng cất nó vẫn được nhúng trong mẫu. Nếu có thêm cổ nhánh thứ hai, nó có thể được dùng để đo độ giảm áp bằng dòng nitơ hay dùng cho thanh khuấy cơ học hoặc cả hai.

Nếu dùng một bình cầu có khuấy từ, đáy bình phải hơi phẳng hay có hình lõng chảo để khuấy từ có thể quay tự do mà không mài mòn thủy tinh. Khi đó, que thăm nhiệt phải cách xa thanh khuấy từ 40 ± 5 mm.

1.1.2 Hệ thống cấp nhiệt

Phải duy trì được sự sôi hoàn toàn với tốc độ ổn định ở tất cả các mức áp suất khác nhau.

Một lớp vỏ cấp nhiệt điện bao phủ phần nửa dưới của bình. Mật độ toả nhiệt vào khoảng $0,5 - 0,6 \text{ W.cm}^2$ là đủ. Cần sử dụng vải thạch anh có gia cố sợi niken để bảo đảm tuổi thọ hợp lý.

Nửa trên của bình được phủ bằng một áo bảo ôn để tránh thất thoát nhiệt và được cấp nhiệt vào khoảng $0,25 \text{ W.cm}^2$.

1.1.3 Cột chưng cất phân đoạn

Có thể là cột nhồi hay cột tầng đĩa thực, có đặc điểm như trong Bảng 1.1 giáo trình học viên, thỏa mãn các đặc điểm sau:

Đường kính của cột nằm trong khoảng 25 – 70mm.

Hiệu lực tách phải nằm trong khoảng 14 – 18 đĩa lý thuyết khi hồi lưu hoàn toàn.

Cột chưng cất gồm một cột thủy tinh và thiết bị hồi lưu, được phủ toàn bộ trong một vỏ chân không tráng thủy có độ chân không vĩnh cửu nhỏ hơn $0,1 \text{ mPa}$ (10^{-6} mmHg).

Cột phải được gắn một lớp vỏ bảo ôn cách nhiệt, có khả năng duy trì nhiệt độ thành ngoài lớp vỏ thủy tinh chân không cân bằng với nhiệt độ hơi bên trong.

Thiết bị chia dòng hồi lưu được định vị theo đường kính của cột nằm trên phần được nhồi hay tầng đĩa trên cùng, có khả năng phân dòng ngưng tụ chính xác.

1.1.4 Sinh hàn

Phải có công suất vừa đủ để ngưng tụ toàn bộ lượng hơi $C_4 - C_5$ trong dầu thoát ra bằng tác nhân làm lạnh có nhiệt độ khoảng -20°C .

1.1.5 Các bể lạnh

Hai bể lạnh có tác nhân lạnh là đá khô và hỗn hợp cần được nối liên tiếp với nhau để ngưng tụ các cấu tử nhẹ thoát ra (nếu có) như khi bắt đầu quá trình chưng cất. Khi chưng cất chân không, dùng một bể kiểu Dewar được làm lạnh bằng đá khô để bảo vệ thiết bị đo chân không khỏi các hơi bay lên.

1.1.6 Bộ thu khí

Được nối với đầu ra của bể lạnh sau khi qua thiết bị hút ẩm bằng CaCl_2 khan, nhằm thu các khí không ngưng tụ được.

1.1.7 Bộ thu phân đoạn

Cho phép thu phần cất mà không có gián đoạn trong lúc thu hồi sản phẩm từ ống thu ở áp suất khí quyển hay ở áp suất thấp hơn.

1.1.8 Các bình chứa sản phẩm

Phải có kích cỡ thích hợp với lượng dầu thô đem chưng cất, khoảng 100 – 500ml.

1.2 CHƯNG CẤT Ở ÁP SUẤT THẤP

Ngoài các thiết bị trong chưng cất khí quyển phải còn bao gồm:

1.2.1 Bơm chân không

Phải có khả năng duy trì áp suất ổn định trên toàn bộ áp suất làm việc, phải có công suất đủ lớn để giảm áp suất trong ống thu từ áp suất khí quyển xuống 0,25 kPa (2mmHg) ít 30 giây mà không làm xáo trộn hệ thống trong quá trình hút hết các ống thu ở áp suất chân không.

1.2.2 Thiết bị đo chân không

Toàn bộ hệ thống đo áp suất phải được bảo vệ bằng bể đá lạnh và duy trì nhiệt độ bằng đá khô CO_2 để tránh hơi ngưng tụ, đặc biệt là hơi nước.

1.2.3 Bộ điều khiển áp suất

Phải có khả năng duy trì áp suất của hệ thống ổn định ở tất cả các áp suất làm việc. Sự điều khiển tự động có thể làm việc nhờ một dụng cụ điều hoà nguồn chân không. Thiết bị thích hợp là một van solenoid điều tiết (solenoid valve) được gắn giữa bơm chân không và một thùng dự trữ có dung tích ít nhất 10l.

1.3 Thiết bị đo và ghi dữ liệu.

1.4 Thiết bị đi kèm

Giáo viên có thể dùng Excel tính trước nhiệt độ qui đổi ở 3 mức áp suất 100 mmHg, 10 mmHg và 2 mmHg, sau đó in thành các bảng cho học viên.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên qua việc chuẩn bị bài, trả lời các câu hỏi, thao tác thí nghiệm, báo cáo kết quả thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG IX: TIẾN HÀNH THÍ NGHIỆM CHƯNG CẤT HYDROCACBON NẶNG THEO TIÊU CHUẨN ASTM D2892

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải nhắc nhở học viên thực hiện nội qui an toàn lao động trong phòng thí nghiệm.

Học viên phải nắm vững những kiến thức tổng quan của phương pháp

- + Phạm vi áp dụng:
- + Chưng cất hỗn hợp hydrocacbon nặng có nhiệt độ sôi đầu lớn hơn 150⁰C, sử dụng cột chưng cất chân không có độ chênh áp nhỏ, sản phẩm được lấy ra hoàn toàn (không có hồi lưu).
- + Nhiệt độ làm việc tối đa là 565⁰C (nhiệt độ qui đổi về áp suất khí quyển).
- + Thông thường, phương pháp này dùng để chưng cất cặn dầu thô từ chưng cất ASTM D2892 (có nhiệt độ làm việc tối đa qui đổi về áp suất khí quyển không quá 400⁰C). Tuy nhiên đường cong chưng cất và tính chất của các phân đoạn thu được từ hai phân đoạn này là không giống nhau.
- + Tóm tắt phương pháp.
 - + Ý nghĩa và ứng dụng.
- Học viên phải thuộc qui trình làm thí nghiệm trước khi tiến hành thí nghiệm:
 - + Chuẩn bị mẫu: mẫu phải được đựng trong bình kín không có dấu hiệu rò rỉ, cần làm nóng vừa đủ để mẫu chảy lỏng trước khi sử dụng khi quan sát thấy mẫu có nhiều sáp hoặc đông đặc.

- + Chuẩn bị thiết bị:
- + Các dụng cụ phải đầy đủ, sạch, khô.
- + Kiểm tra tất cả các thiết bị, đảm bảo vận hành an toàn, ổn định.
- + Kiểm tra độ kín của hệ thống chưng cất.
- + Tiến hành thử nghiệm
- Học viên phải biết cách đo tỷ trọng, cân mẫu, đo thể tích chính xác.
- khi lấy các ống thu sản phẩm phải đảm bảo áp suất hệ thống không đổi
- - Học viên biết cách chuyển nhiệt độ ở áp suất chân không về nhiệt độ ở áp suất khí quyển (xem phụ lục 1, 2).
- Học viên biết cách tính toán và báo cáo kết quả theo yêu cầu trong giáo trình.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên qua việc chuẩn bị bài, trả lời các câu hỏi, thao tác thí nghiệm, báo cáo kết quả thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên trả lời các câu hỏi về lý thuyết thực hành.
- Điểm từ phần thực hành.

Cần chú ý đến trong số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Bản chất dầu thô ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Câu 2 (2 đ). Đường kính và chiều cao của tháp ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Câu 3 (2 đ). Sự thay đổi nhiệt độ trong tháp chưng cất? Các phân đoạn sản phẩm trong quá trình chưng cất khí quyển?

Câu 4 (4 đ) Chuyển đổi các nhiệt độ sau đây ở áp suất 13,3 kPa (100 mmHg) về nhiệt độ ở áp suất thường, 1atm (760 mmHg): 50⁰C, 52⁰C, 54⁰C, 56⁰C.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Bản chất dầu thô ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Đáp án:Bản chất dầu thô ảnh hưởng nhiều đến công nghệ chế biến, chất lượng sản phẩm, vốn đầu tư. Ví dụ như dầu thô Việt Nam, dầu nhẹ, sạch, ít lưu huỳnh, hàm lượng kim loại thấp nên trong thiết kế công nghệ không có cụm xử lý lưu huỳnh trong nguyên liệu, không có cụm chưng cất chân không, hiệu suất sản phẩm trắng cao.

Câu 2 (2 đ). Đường kính và chiều cao của tháp ảnh hưởng thế nào đến quá trình chưng cất?

Đáp án:Đường kính và chiều cao của tháp chưng cất ảnh hưởng đến công suất chế biến, chất lượng sản phẩm và vốn đầu tư. Tháp có đường kính lớn sẽ cho công suất chế biến lớn, tháp có chiều cao lớn sẽ tách tốt hơn. Tuy nhiên vốn đầu tư lại lớn và ngược lại Vì vậy trong thực tế, khi thiết kế, phải tối ưu hóa chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật với mục đích đạt hiệu quả cao.

Câu 3 (2 đ). Sự thay đổi nhiệt độ trong tháp chưng cất? Các phân đoạn sản phẩm trong quá trình chưng cất áp suất khí quyển?

Đáp án: Nhiệt độ trong tháp sẽ giảm dần từ đáy tháp đến đỉnh tháp. Đáy tháp có nhiệt độ cao nhất và đỉnh có nhiệt độ thấp nhất. Tuy nhiên nhiệt độ của đáy tháp không được vượt quá nhiệt độ phân huỷ của dầu thô.

Quá trình chưng cất khí quyển thu được các phân đoạn sau: Phân đoạn khí (C₁-C₄), phân đoạn naphtha (T_{sôi cuối} < 180⁰C, C₅-C₁₁), phân đoạn kerosen (180 – 250, C₁₁ – C₁₆), phân đoạn diesel (250 – 350, C₁₆ C₂₁) và cặn khí quyển (> 360⁰C, từ C₂₂ trở đi).

Câu 4 (4 đ). Chuyển đổi các nhiệt độ sau đây ở áp suất 13,3 kPa (100 mmHg) về nhiệt độ ở áp suất thường, 1atm (760 mmHg): 50⁰C, 52⁰C, 54⁰C, 56⁰C.

Đáp án: Dựa vào Phụ lục 1 hoặc công thức (1) và (2) của Phụ lục 2 thu được các kết quả tương ứng: $108,5^{\circ}\text{C}$, $110,8^{\circ}\text{C}$, $113,1^{\circ}\text{C}$ và $115,4^{\circ}\text{C}$

BÀI 2. THÍ NGHIỆM CRACKING DẦU NẶNG

Mã bài: HD H2

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ Ý NGHĨA CỦA VIỆC CRACKING DẦU NẶNG, THIẾT BỊ, PHƯƠNG PHÁP, THIẾT BỊ ĐÁNH GIÁ NGUYÊN LIỆU & SẢN PHẨM.

- Cơ sở hóa học của quá trình cracking xúc tác
- Động, nhiệt động học quá trình, các thông số ảnh hưởng đến quá trình cracking xúc tác.
- Cơ chế phản ứng
- Nguyên liệu cho quá trình cracking, xúc tác cho quá trình
- Công nghệ cracking dầu nặng trong nhà máy lọc dầu, thiết bị MAT trong phòng thí nghiệm.
- Sản phẩm của quá trình, phương pháp phân tích và đánh giá.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững vai trò, tầm quan trọng của quá trình cracking trong công nghiệp lọc dầu. bản chất hóa học cũng như cơ chế phản ứng.
- Phải làm cho học viên nắm công nghệ chế biến, Thiết bị thí nghiệm cracking dầu nặng, xúc tác của quá trình.
- Phải làm cho học viên nắm vững phương pháp đánh giá nguyên liệu và sản phẩm sau khi xử lý.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên đối với bài thí nghiệm bằng các ví dụ, câu hỏi cụ thể như:

- Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?
- Cơ sở hóa học, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking?
- Tại sao trước khi tiến hành thí nghiệm, phải kiểm tra độ kín của thiết bị MAT?
- Tại sao sử dụng nước muối bão hòa thay cho nước cất trong cột thu gom khí cracking của thiết bị MAT?

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU THIẾT BỊ DÙNG ĐỂ CRACKING DẦU NẶNG TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM (THIẾT BỊ MAT)

- Tổ chức thảo luận về sơ đồ công nghệ của thiết bị xử lý và nguyên tắc hoạt động từng bộ phận cũng như tổng thể.

- Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ thực tế và nhận biết được các bộ phận của thiết bị.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm vững về công nghệ cracking trong công nghiệp cũng như thiết bị MAT trong phòng thí nghiệm.

Các học viên phải phân biệt được các bộ phận và nắm được tính năng của mỗi loại cũng như tổng thể của sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên nhận xét về từng bộ phận.
- Cho học viên xác định tính năng, mô tả hoạt động của các bộ phận trên sơ đồ xử lý cũng như vận hành tổng thể.

HOẠT ĐỘNG 3: THẢO LUẬN ĐẶC ĐIỂM VÀ CÁCH SỬ DỤNG THIẾT BỊ MAT, GC, DGC.

- Tổ chức thảo luận về đặc điểm của từng bộ phận của thiết bị như MAT, GC, DGC
- Hướng dẫn học viên cách sử dụng, điều khiển hoạt động các bộ phận, vận hành các thiết bị.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững đặc điểm chính, nguyên tắc hoạt động của thiết bị MAT (cracking dầu nặng trong phòng thí nghiệm) cũng như GC, DGC.
- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thực hành, phân tích sản phẩm cracking thu được.
- Các học viên phải hiểu, biết cách vận hành sơ đồ MAT, GC, DGC.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc xác định các số đo thể hiện trên bảng điều khiển như nhiệt độ, lưu lượng khí, áp suất...
- Cho học viên phân biệt mức giới hạn của mỗi bộ phận cũng như của sơ đồ
- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm., Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

HOẠT ĐỘNG 4: THỰC HÀNH CRACKING DẦU NẶNG VÀ PHÂN TÍCH, ĐÁNH GIÁ SẢN PHẨM CRACKING

- Tổ chức thành nhóm 5 – 10 sinh viên và cho thực hành thí nghiệm cracking dầu nặng theo hướng dẫn trong giáo trình giành cho sinh viên.

- Hướng dẫn học viên ghi nhận kết quả đúng và chính xác trong nhật kí khi vận hành thiết bị MAT.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả cracking dầu nặng (Các thông số vận hành).
- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích sản phẩm khí (GC), sản phẩm lỏng (DGC).
- Học viên phải biết cách thao tác chính xác các thiết bị, vật dụng trong suốt quá trình xử lý.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của mỗi số đo thể hiện trên các bộ phận của thiết bị MAT, GC, DGC. Nhận biết được các yếu tố ảnh hưởng đến số đo này.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của việc ghi chép nhật kí vận hành trong suốt quá trình thí nghiệm

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc và nhận xét về các thông số của thiết bị
- Cho học viên đọc và ghi chép các thông số vào nhật kí vận hành
- Cho học viên tính toán kết quả và cho điểm.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên làm ví dụ, làm bài tập tính toán kết quả.
- Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?

Câu 2 (2 đ). Cơ sở hóa học, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking?

Câu 3 (2 đ). Vì sao phải thải bỏ nguyên liệu trong 20 giây đầu tiên của quá trình thí nghiệm?

Câu 4 (4 đ). Nêu cách xác định đường chuẩn của bơm nguyên liệu cho thiết bị MAT. Ví dụ minh họa.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?

Đáp án: Quá trình cracking dầu nặng luôn có vai trò quan trọng trong nhà máy lọc dầu, chính những quá trình này biến những sản phẩm có giá trị thấp (dầu nặng) thành những sản phẩm có giá trị cao hơn (Xăng, LCO, HCO) đem lại lợi ích rất lớn trong ngành lọc dầu. Trong các nhà máy lọc dầu, cracking dầu nặng đóng vai trò quan trọng nhất trong việc sản xuất xăng có chất lượng, suất lượng cao phục vụ cho nhu cầu sử dụng

Câu 2 (2 đ). Cơ sở hóa học, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking?

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

- Nhiệt độ: 470-550°C,
- Áp suất: 2-3 Mpa
- Tốc độ không gian thể tích: từ 1-20 m³.m³.h (tùy theo dây chuyền công nghệ).

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

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

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

Câu 3 (2 đ). Vì sao phải thải bỏ nguyên liệu trong 20 giây đầu tiên của quá trình thí nghiệm?

Đáp án: Trong thí nghiệm này cần đảm bảo chắc chắn là các thời gian bắt đầu phản ứng thì nguyên liệu phải vào lò phản ứng, có như vậy mới đảm bảo kết quả tính toán hiệu suất chính xác, vì vậy 20 giây đầu tiên dùng để lấp đầy đường ống dẫn vào lò phản ứng và loại bỏ những bọt khí trong ống Xylanh nếu có trong quá trình nạp liệu và dần chúng ra theo đường xả

Câu 4 (4 đ). Nêu cách xác định đường chuẩn của bơm nguyên liệu. Ví dụ minh họa.

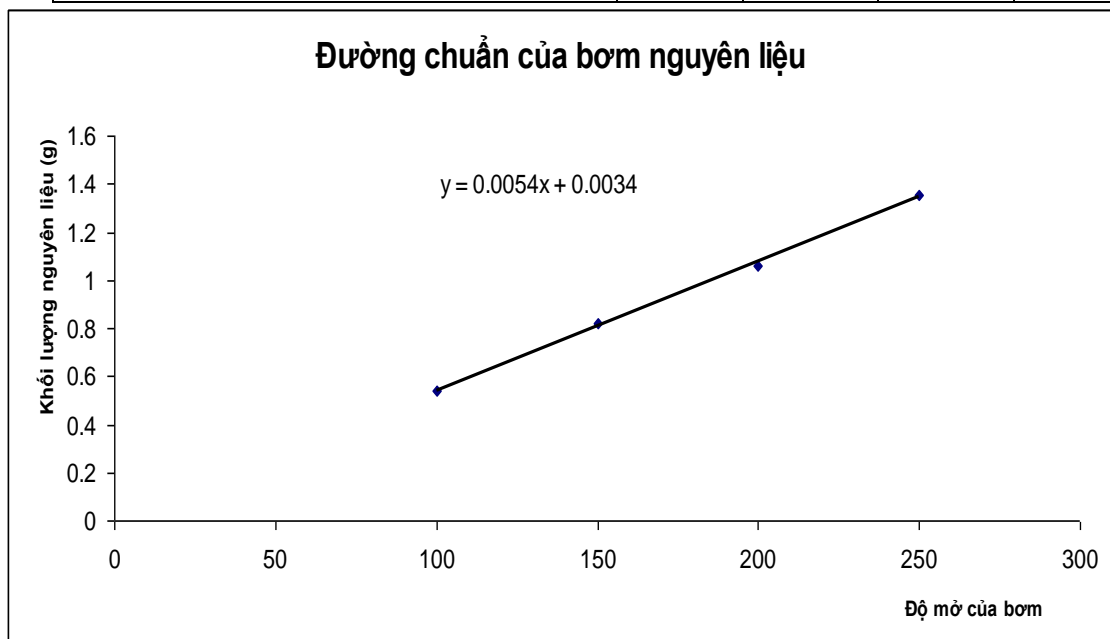
Đáp án: Bơm nguyên liệu hoạt động như một pittong – Xylanh. Lượng nguyên liệu vào ống phản ứng nhiều hay ít phụ thuộc vào tốc độ di chuyển của pittong và tốc độ này được cài đặt theo độ mở của bơm, vì vậy đường chuẩn được xây dựng dựa vào độ mở và lượng nguyên liệu thu được.

Tương ứng với một loại nguyên liệu, chúng ta nên xây dựng đường chuẩn riêng trong quá trình sử dụng. Tháo đường dẫn nguyên liệu vào ống

phản ứng và đưa ra ngoài hững trong một cái cốc. Cài đặt độ mở 100, 150, 200, 250 bơm nguyên liệu trong 75 giây và lần lượt cân khối lượng nguyên liệu thu được trong cốc. Từ bảng số liệu đó dùng phương pháp bình phương cực tiểu xác định được phương trình của đường chuẩn.

Ví dụ:

Độ mở của bơm	100	150	200	250
Khối lượng nguyên liệu thu được (g)	0.537	0.823	1.0613	1.353



Trong đó: y: khối lượng nguyên liệu thu được. x: độ mở của bơm

BÀI 3. PHA CHẾ SẢN PHẨM DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM

Mã bài: HD H3

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ PHA CHẾ SẢN PHẨM DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM

Các kiến thức cơ bản về dầu nhờn.

Tổ chức thảo luận về các hợp phần của dầu nhờn: dầu gốc, phụ gia.

Giúp học viên hiểu được qui trình pha chế dầu nhờn trong nhà máy và qui trình pha chế mẫu thử nghiệm trong phòng thí nghiệm nhà máy.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Học viên phải nắm vững kiến thức sau:

1. Dầu nhờn

Khái niệm, công dụng của dầu nhờn.

Các cách phân loại dầu nhờn

Cách phân loại dầu nhờn động cơ.

2. Thành phần của dầu nhờn

a. Dầu gốc:

Nguồn gốc của dầu gốc.

Khái niệm dầu gốc khoáng và dầu gốc tổng hợp

Phân loại dầu gốc khoáng và dầu gốc tổng hợp.

b. Phụ gia trong dầu nhờn:

Khái niệm.

Hàm lượng phụ gia trong dầu nhờn.

Mục đích.

Chức năng.

Những tính chất chung.

3. Qui trình pha chế dầu nhờn thương phẩm

Những công việc chính trong quá trình pha chế.

Các thông số của quá trình pha chế.

Những yêu cầu đặt ra đối với việc thiết kế, chế tạo dây chuyền pha chế.

Qui trình pha chế mẫu dầu nhờn trong phòng hoá nghiệm.

Qui trình pha chế dầu nhờn trong nhà máy.

Cách thức kiểm tra, đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng những câu hỏi cụ thể, ví dụ:

Công dụng của dầu nhờn là gì?

Hãy kể tên một số loại dầu nhờn tiêu biểu?

Giải thích ý nghĩa các thông tin ghi trên bao bì sản phẩm sau: dầu động cơ ô tô API CD.SF, SAE 50?

Những ưu điểm và hạn chế của dầu nhớt tổng hợp so với dầu gốc khoáng?

Hàm lượng phụ gia trong dầu nhớt là bao nhiêu?

Phụ gia đóng gói là gì?

Vai trò của KCS trong qui trình pha chế dầu nhớt thương phẩm?

Kể tên các cụm thiết bị chính trong nhà máy pha chế?

Đánh giá học viên qua thái độ khi nghe giảng, phát biểu xây dựng bài, trả lời câu hỏi

HOẠT ĐỘNG 2: THỰC HÀNH PHA CHẾ DẦU NHỚT TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Xác lập đơn pha chế mẫu dầu máy nén lạnh.

Pha chế mẫu.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

1. Phải nhắc nhở học viên thực hiện nội qui an toàn lao động trong phòng thí nghiệm.

2. Chọn mẫu dầu nhớt cần pha chế là dầu máy nén lạnh vì loại dầu này số chỉ tiêu chính cần phân tích đánh giá chất lượng không nhiều (cụ thể: độ nhớt, nhiệt độ đông đặc).

3. Xác lập đơn pha chế.

a. Pha chế dầu gốc:

Trong thực tế để pha chế một loại dầu gốc có một độ nhớt xác định người ta thường trộn nhiều loại dầu gốc có độ nhớt khác nhau (trong giáo trình thực nghiệm này gồm 2 loại).

Tỷ lệ phối trộn của các loại dầu gốc được xác định dựa vào biểu đồ xác định độ nhớt hỗn hợp 2 loại dầu gốc.

Cách làm: Kẻ đường thẳng (a) nối hai điểm trên hai trục đứng chỉ độ nhớt của 2 loại dầu gốc thành phần. Trên một trục đứng tìm đúng điểm độ nhớt yêu cầu của hỗn hợp, từ đó kẻ đường thẳng song song với trục nằm ngang.

Đường thẳng này sẽ cắt đường thẳng (a) tại một giao điểm. Từ giao điểm này kẻ một đường thẳng song song với trục đứng cắt trục nằm ngang tại một điểm, từ điểm đó ta sẽ tìm ra tỷ lệ phần trăm khối lượng của hai dầu gốc thành phần cần pha trộn.

b. Pha chế phụ gia:

Lượng phụ gia cần pha trộn được tính theo phương pháp nội suy dựa vào bảng đặc tính phụ gia Ethyl HiTEC 623 như trong giáo trình học viên.

4. Thực hành pha chế:

Hướng dẫn học viên cân lượng dầu gốc và phụ gia đảm bảo chính xác.

Khi phối trộn dầu gốc cũng như phụ gia phải chú ý các thông số pha chế: nhiệt độ, tốc độ gia nhiệt, tốc độ khuấy, thời gian khuấy để đảm bảo phối trộn mẫu dầu được đồng nhất.

Cách thức kiểm tra, đánh giá

Kiểm tra đánh giá học viên qua:

Giải thích được cách lập công thức pha chế.

Kỹ năng làm thí nghiệm: an toàn, đúng, chính xác...

Thái độ nghiêm túc, ham hiểu biết khi làm thí nghiệm.

Cách trình bày, bảo vệ kết quả thu được.

HOẠT ĐỘNG 3: XÁC ĐỊNH CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM PHA CHẾ ĐƯỢC

Đo độ nhớt động học ở 40⁰C.

Đo độ đông đặc.

Đánh giá nhận xét mẫu dầu nhờn pha chế được.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

1. Đo độ nhớt động học ở 40⁰C

Nguyên tắc: đo thời gian chảy của dầu. Độ nhớt động học của dầu được xác định dựa vào thời gian chảy đo được và hằng số nhớt kế.

Qui trình: chú ý

- + Chuẩn bị đầy đủ dụng cụ thí nghiệm.
- + Chọn nhớt kế phù hợp, nhớt kế phải sạch.
- + Khi đã cho nhớt kế chứa mẫu vào bể ổn định nhiệt thì không được thêm hoặc rút bớt nhớt kế để tránh thay đổi nhiệt độ.
- + Đo thời gian chảy của dầu từ vạch thứ nhất đến vạch thứ hai bằng đồng hồ bấm giây.

Đánh giá: so sánh kết quả đo được với yêu cầu đặt ra.

2. Đo điểm đông đặc

Nguyên tắc: mẫu dầu được đun nóng, sau đó được làm lạnh theo một tốc độ qui định, cứ sau một khoảng nhiệt độ là 3⁰C lại kiểm tra tính linh động của mẫu một lần. Nhiệt độ đông đặc của dầu là nhiệt độ mà tại đó dầu không chảy nữa khi ta nghiêng bình đựng nó.

Qui trình: xem giáo trình học viên. Chú ý:

- + Thời gian lấy mẫu ra quan sát không được quá 3s

+ Khi để ống nghiệm nằm ngang mà mẫu vẫn chảy thì phải tiến hành thí nghiệm lại từ đầu.

Đánh giá: so sánh kết quả đo được với yêu cầu đặt ra.

Cách thức kiểm tra, đánh giá

Kiểm tra đánh giá học viên qua:

Giải thích được cách chọn các chỉ tiêu của một loại dầu nhờn xác định để đo.

Biết cách đánh giá chất lượng dầu nhờn.

Kỹ năng làm thí nghiệm: an toàn, đúng, chính xác...

Thái độ nghiêm túc, ham hiểu biết khi làm thí nghiệm.

Cách trình bày, bảo vệ kết quả thu được.

HOẠT ĐỘNG 4: ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG DẦU NHỜN THƯƠNG PHẨM

Những qui định về chất lượng dầu nhờn.

Những chỉ tiêu cần kiểm tra theo qui định của:

- + Dầu gốc.
- + Phụ gia.
- + Thành phẩm trong bể pha chế.
- + Sản phẩm xuất xưởng.

Cho học viên xem các thông tư, các nghị định hướng dẫn của Bộ khoa học công nghệ, Bộ thương mại và thảo luận.

Giúp học viên hiểu rõ: không như các sản phẩm nhiên liệu như xăng, diesel... hiện nay ở nước ta chưa có TCVN qui định chất lượng dầu nhờn.

Giải thích các tiêu chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn ASTM đã dùng trong giáo trình.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

Học viên làm ví dụ, làm bài tập được giao.

Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ). Nêu quy trình pha chế dầu nhờn và các yêu cầu kỹ thuật?

Câu 2 (3 đ). Các chỉ tiêu đánh giá chất lượng đối với dầu gốc và đối với phụ gia?

Câu 3 (4 đ). Lập công thức pha chế sản phẩm dầu nhờn có các đặc trưng kỹ thuật sau:

- + Độ nhớt động học ở 40⁰C: 68 mm.s² (cSt)
- + Nhiệt độ đông đặc : 30⁰C

Hướng dẫn:

- + Sử dụng hai loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500.
- + Phụ lục 1: Biểu đồ để tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn hai loại dầu nhờn.
- + Phụ lục 2: Đặc tính kỹ thuật của phụ gia HiTEC 623.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ). Nêu quy trình pha chế dầu nhờn và các yêu cầu kỹ thuật?

Đáp án: Hiện nay, do dầu gốc có nhiều loại với cấp độ nhớt khác nhau cũng như các loại phụ gia đều được đóng gói chuyên dùng. Nên tùy vào yêu cầu của từng chủng loại dầu, việc pha chế dầu bôi trơn chỉ bao gồm:

- Lựa chọn dầu gốc thích hợp, thông thường là 2-3 loại có độ nhớt khác nhau cho một đơn pha chế.
- Lựa chọn phụ gia đóng gói và một số phụ gia rời cần thiết theo đơn pha chế của các hãng phụ gia hướng dẫn để đạt được một loại dầu có các tính chất và cấp phẩm chất yêu cầu.
- Việc pha chế chỉ là quá trình khuấy trộn, làm phân tán đồng nhất các loại phụ gia và dầu gốc với nhau.

Để đạt được sự phân tán đồng nhất, quan trọng nhất là chọn được các thông số của quá trình pha chế: nhiệt độ pha chế, thời gian khuấy trộn, tốc độ khuấy.

Tất cả các dây chuyền pha chế hiện nay đều được thiết kế và chế tạo để đảm bảo:

- Cân đong nguyên liệu (dầu gốc và phụ gia) chính xác để đảm bảo dầu thành phẩm có độ nhớt và tỷ lệ phụ gia nằm trong một khoảng sai số cho phép.
- Tăng cường hiệu quả khuấy trộn để thời gian trộn ngắn nhất, gia nhiệt ít nhất (giảm chi phí).
- Hệ thống pha chế phải đảm bảo riêng biệt, không được lẫn khi pha các loại dầu có các phụ gia không tương thích.

- Các thông số của chế độ pha chế được thiết kế và kiểm định trước khi sản xuất hàng loạt cho một loại dầu để đạt được dầu thành phẩm đồng nhất hoàn toàn.
- Khi sản xuất một loại dầu nhờn nào đó phải pha chế thử và kiểm tra trước trong phòng thí nghiệm.
- Các mẻ pha chế đều được kiểm tra những thông số cần thiết để đảm bảo độ đồng nhất.
- Đóng gói thành phẩm vào bao bì, đảm bảo đủ khối lượng hoặc thể tích.
- Đảm bảo an toàn vệ sinh môi trường.

Câu 2 (3 đ). Các chỉ tiêu đánh giá chất lượng đối với dầu gốc và đối với phụ gia?

Đáp án: a. Đối với dầu gốc

Việc kiểm tra tiến hành theo lô sản phẩm, phải kiểm tra được các chỉ tiêu:

- + Độ nhớt.
- + Chỉ số độ nhớt.
- + Nhiệt độ chớp cháy cốc hở.
- + Chỉ số axít.

b. Đối với phụ gia

Việc kiểm tra tiến hành theo lô hàng nhập, phải kiểm tra các chỉ tiêu theo chào hàng của hãng sản xuất để khẳng định lại tỷ lệ pha chế của công thức đã chọn:

- + Độ nhớt.
- + Nhiệt độ chớp cháy.
- + Hàm lượng nguyên tố kim loại

Câu 3 (4 đ). Lập công thức pha chế sản phẩm dầu nhờn có các đặc trưng kỹ thuật sau:

- + Độ nhớt động học ở 40⁰C: 68 mm.s² (cSt)
- + Nhiệt độ đông đặc : 30⁰C

Hướng dẫn:

- + Sử dụng hai loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500.
- + Phụ lục 1: Biểu đồ để tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn hai loại dầu nhờn.
- + Phụ lục 2: Đặc tính kỹ thuật của phụ gia HiTEC 623.

Đáp án: Đơn pha chế: Dầu gốc 150 SPN: 28,8% kl. Dầu gốc 500 SPN: 71,2% kl. Phụ gia HiTEC 623: 0,12% kl (Vì lượng phụ gia qua nhỏ nên ta xem như sai số).

BÀI 4. ISOME HÓA N-HEXAN

Mã bài: HD H5

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG GIẢI MỤC ĐÍCH Ý NGHĨA VÀ CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH ĐỒNG PHÂN HÓA

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Dạy về mục đích của quá trình đồng phân hóa trong công nghiệp lọc hóa dầu, vị trí của tổ hợp này trong nhà máy.

Trình bày cơ sở lý thuyết: cơ chế phản ứng, những chuyển hóa của từng nhóm hydrocacbon trong điều kiện phản ứng.

Trình bày các thể hệ xúc tác cho quá trình đồng phân hóa

Trình bày phương pháp điều chế một loại xúc tác

Giới thiệu một số công nghệ đồng phân hóa

Cách chọn nguyên liệu phù hợp cho quá trình đồng phân hóa và những yêu cầu về thành phần hydrocacbon, các tạp chất...

Ảnh hưởng các thông số vận hành (nhiệt độ, áp suất, tuần hoàn khí hydro, vận tốc thể tích) đến chất lượng sản phẩm thu được.

Chất lượng xăng đồng phân hóa

Giới thiệu sơ lược về quy trình điều chế xúc tác đồng phân

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

Việc trả lời câu hỏi trên bài giảng, trong lúc thảo luận nhóm.

Kết quả bài báo cáo tổng kết.

Kết quả giải bài tập và trả lời câu hỏi trong giáo trình.

Có thể hỏi các câu hỏi cụ thể như sau:

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU SƠ ĐỒ THÍ NGHIỆM ĐỒNG PHÂN HÓA

Hỏi kiểm tra kiến thức cơ bản của sinh viên về quá trình thí nghiệm

Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ khối và so sánh trên sơ đồ thực nghiệm. Nhận biết được các bộ phận của thiết bị trên hình vẽ và trên sơ đồ.

Giảng về chức năng và nguyên lý hoạt động của các bộ phận trong sơ đồ.

Giảng giải cách điều khiển các thông số vận hành trên từng thiết bị cụ thể.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên nắm vững nguyên lý hoạt động và sử dụng thành thạo các thiết bị.

Học viên phải đọc được giá trị thang đo và điều chỉnh đúng theo yêu cầu.

- Các học viên phải phân biệt được các bộ phận và nắm được tính năng

của mỗi loại cũng như tổng thể của sơ đồ.

Học viên biết kiểm tra và xử lý những sự cố trong quá trình vận hành sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá hiểu biết của học viên qua:

Thái độ tiếp thu bài giảng.

Thao tác sử dụng các thiết bị. sử dụng thiết bị an toàn.

Trong suốt thời gian giảng giải, yêu cầu học viên trả lời những vấn đề liên quan.

HOẠT ĐỘNG 3: GIỚI THIỆU NGUYÊN LIỆU, XÚC TÁC VÀ CÁC THÔNG SỐ VẬN HÀNH

Giải thích cách lựa chọn nguyên liệu phù hợp với mục đích của quá trình đồng phân hóa trong thí nghiệm này.

Giới thiệu loại xúc tác được sử dụng cho sơ đồ, nêu một vài đặc trưng cơ bản của xúc tác.

Nêu các thông số vận hành.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên hiểu cơ sở để lựa chọn nguyên liệu.

Các học viên được quan sát hình dạng ngoài và biết những đặc tính cơ bản của loại xúc tác dùng trong thí nghiệm.

Cho học viên biết các thông số vận hành trong thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Yêu cầu học viên giải thích sự lựa chọn nguyên liệu cho thí nghiệm.

Cho học viên trả lời những câu hỏi về loại xúc tác sử dụng và các thông số vận hành của sơ đồ.

HOẠT ĐỘNG 4: TRÌNH BÀY CÁC BƯỚC CHUẨN BỊ TRƯỚC KHI VẬN HÀNH SƠ ĐỒ

Hướng dẫn học viên:

Phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng.

Kiểm tra và khởi động các nguồn cấp khí.

Cách nạp liệu nhờ bơm vi lượng

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên biết được phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng, ý nghĩa của các thao tác.

Các học viên phải biết cách đóng mở bình nén khí an toàn, biết khởi động máy sinh khí hydro.

Học viên phải biết gắn nạp nguyên liệu vào bơm vi lượng và điều chỉnh chính xác vận tốc nạp liệu trên thang đo của máy.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Cho học viên thao tác, giáo viên quan sát và đánh giá.

Hỏi học viên ý nghĩa của một vài thao tác nào đó.

Yêu cầu học viên đọc giá trị trên thang đo của thiết bị.

HOẠT ĐỘNG 5: TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG ĐỒNG PHÂN HÓA TRONG ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM

Hướng dẫn học viên trình tự các bước khởi động hệ thống.

Tiến hành phản ứng theo các thông số vận hành đã chọn.

Hướng dẫn học viên cách đóng mở các van và chọn đường dẫn theo đúng các bước trong quy trình thí nghiệm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ:

Phải làm cho từng học viên nắm vững thứ tự các bước khởi động sơ đồ đúng quy trình.

Phải cho học viên thuần thục cách đóng mở các van và kiểm tra đường ống dẫn đúng kỹ thuật.

Học viên biết tiến hành phản ứng đúng theo những thông số đã chọn.

Học viên cần hiểu rõ đường đi của các dòng khí và cách vận hành của các dòng khí ở các chế độ vận hành khác nhau (phản ứng, đốt cốc, hoàn nguyên)

Học viên biết xử lý những sự cố trong quá trình phản ứng, điều chỉnh các thiết bị trong giới hạn an toàn.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

Thao tác khởi động sơ đồ.

Điều chỉnh thông số vận hành đúng.

Thao tác đóng mở các van, thứ tự mở các đường ống dẫn đúng trình tự đảm bảo an toàn.

Trả lời câu hỏi của giáo viên trong suốt quá trình thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG 6: KẾT THÚC PHẢN ỨNG. THU SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH ĐỒNG PHÂN HÓA

Hướng dẫn học viên trình tự các thao tác khi thời gian phản ứng kết thúc.

Phương pháp thu sản phẩm lỏng và sản phẩm khí.

Đọc chính xác giá trị trên các thiết bị đo (đồng hồ đo lưu lượng khí sản phẩm, ...).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm vững và thao tác thuần thục các công đoạn khi thời gian phản ứng kết thúc.

Học viên biết cách thu sản phẩm lỏng, sản phẩm khí đúng kỹ thuật, đảm bảo không thất thoát.

Học viên phải đọc được giá trị trên các thiết bị đo đầu ra.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Trình tự thao tác, Đọc chính xác kết quả của thiết bị đo.

Trả lời câu hỏi của giáo viên:

- 1.Mục đích của quá trình đồng phân hoá?
- 2.Các thể hệ xúc tác cho quá trình đồng phân hóa ?
- 3.Nguyên liệu của quá trình đồng phân hoá?

HOẠT ĐỘNG 7: TÁI SINH XÚC TÁC

Giảng cho học viên cơ chế tạo cốc trong quá trình đồng phân hóa và ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác.

Hướng dẫn học viên các bước tiến hành tái sinh xúc tác.

Gợi ý khía cạnh và mức độ

Dạy về cơ chế tạo cốc trên bề mặt xúc tác trong quá trình phản ứng và ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác.

Học viên phải biết phương pháp tái sinh dùng trong thí nghiệm này và trình tự các bước thực hiện.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Thao tác thực hành trên sơ đồ.

Trả lời câu hỏi của giáo viên.

HOẠT ĐỘNG 8: PHÂN TÍCH SẢN PHẨM BẰNG MÁY SẮC KÝ KHÍ.

ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THU ĐƯỢC.

- Phải làm cho học viên nắm vững nguyên tắc sắc ký khí.
- Học viên cần nắm được thông số vận hành thiết bị sắc ký khí HP 6890 Plus
- Học viên cần nắm được các bước tiến hành khi sử dụng máy sắc ký khí.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Dạy nguyên tắc phân tích bằng máy sắc ký khí.
- Học viên cần nắm các thông số vận hành thiết bị sắc ký khí.

- Học viên hiểu và biết sử dụng phần mềm xử lý kết quả
- Học viên biết đọc và ứng dụng kết quả phân tích. Đánh giá kết quả thu được.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Hỏi học viên về nguyên lý hoạt động máy sắc ký khí.
- Cho học viên thao tác bơm mẫu và phân tích kết quả trên máy.
- Từng học viên ghi nhận kết quả phân tích theo bảng ở Bảng 4.1 (Giáo trình học viên). Nhận xét kết quả thu được.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên làm ví dụ, làm bài tập được giao.
- Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích của quá trình đồng phân hóa?

Câu 2 (4 đ). Ảnh hưởng của sự tạo cốc? Vì sao phải đốt cốc sau thí nghiệm? Giải thích ý nghĩa các bước trong quá trình đốt cốc?

Câu 3 (4 đ). Tính thể tích nguyên liệu (phân đoạn C₅-C₆) cần cho thí nghiệm đồng phân hóa nếu các thông số vận hành của sơ đồ thí nghiệm như sau: khối lượng xúc tác Pt.Al₂O₃ là 2 g, tốc độ nạp liệu 1,2 h⁻¹, tỷ trọng khối của xúc tác (compacted bulk density) là 600 kg.m³. Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 2h.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Mục đích của quá trình đồng phân hóa?

Đáp án: Công nghệ đồng phân hoá nhằm chuyển hoá các parafin mạch thẳng của phân đoạn xăng nhẹ thành các parafin mạch nhánh (các *iso*-parafin) để nâng cao trị số octan của xăng, đồng thời cũng cho phép thu các *iso*-parafin riêng biệt như isopentan làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp cao su isopren là nguyên liệu tốt cho quá trình alkyl hoá hoặc tổng hợp MTBE.

Câu 2 (4 đ). Ảnh hưởng của sự tạo cốc? Vì sao phải đốt cốc sau thí nghiệm? Giải thích ý nghĩa các bước trong quá trình đốt cốc?

Đáp án: Cốc tạo ra trong quá trình phản ứng sẽ phủ lên bề mặt xúc tác, che mất các tâm hoạt động, kết quả là hoạt tính của xúc tác sẽ giảm. Vì thế sau thí

thí nghiệm phải đốt cốc, hoàn nguyên xúc tác bằng khí Hydro để trả lại hoạt tính gần như ban đầu cho xúc tác.

Ý nghĩa các bước trong quá trình đốt cốc:

- Cài đặt nhiệt độ 400°C: cốc tạo ra trên bề mặt xúc tác chỉ bị đốt cháy hoàn toàn ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ phản ứng (280°C), phản ứng đốt cốc xảy ra chậm và chỉ một phần lượng cốc bị đốt cháy, vì thế phải nâng nhiệt độ lên 400°C.

- Thổi khí Nitơ trong vòng 5 phút: nhằm đuổi hết khí Hydro trong hệ thống sau khi phản ứng kết thúc tránh hiện tượng cháy nổ khi dùng dòng không khí để đốt cốc.

- Ngưng cấp khí trơ, cấp không khí: thực hiện đốt cốc nhờ oxy trong không khí.

- Tiến hành đốt cốc trong thời gian 1h: Với nguyên liệu và loại xúc tác cụ thể trong thí nghiệm này đây là thời gian tối ưu, đảm bảo lượng cốc được đốt cháy hoàn toàn, sau quá trình hoàn nguyên thì hoạt tính xúc tác sẽ trở lại gần như ban đầu.

Câu 3 (4 đ). Tính thể tích nguyên liệu (phân đoạn C₅-C₆) cần cho thí nghiệm đồng phân hóa nếu các thông số vận hành của sơ đồ thí nghiệm như sau: khối lượng xúc tác Pt.Al₂O₃ là 2 g, tốc độ nạp liệu 1,2 h⁻¹, tỷ trọng khối của xúc tác (compacted bulk density) là 600 kg.m³. Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 2h.

Đáp án: Tốc độ nạp liệu là tỷ lệ của thể tích nguyên liệu trên một 1 m³ xúc tác trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} \Rightarrow V_{nl} = VVH \cdot V_{xt} \cdot t$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h⁻¹). V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m³). V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m³). t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác:

$$V_{xt} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,002}{600} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3\text{)}$$

Thể tích nguyên liệu cần cho phản ứng là: V_{nl} = 2.3.3.10⁻⁶.2 = 7,9.10⁻⁶ = 8 (m³) hoặc 8 ml.

BÀI 5. ALKYL HÓA ISOBUTAN

Mã bài: HD H5

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ MỤC ĐÍCH, Ý NGHĨA, VAI TRÒ QUÁ TRÌNH, BẢN CHẤT HÓA HỌC & CƠ CHẾ PHẢN ỨNG, THIẾT BỊ, PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ SẢN PHẨM THU ĐƯỢC

Sơ đồ phản ứng, cách lắp đặt sơ đồ thí nghiệm

Kiểm tra bình khí butane và butylen

Chọn và điều chế xúc tác

Bản chất hóa học và cơ chế phản ứng

Phương pháp kiểm tra chất lượng sản phẩm sau khi làm sạch

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Giảng về mục đích, ý nghĩa của quá trình alkyl hóa trong công nghiệp lọc dầu, vị trí của tổ hợp này trong nhà máy lọc dầu.
- Bản chất hóa học và cơ chế phản ứng
- Các thể hệ xúc tác của quá trình, ưu nhược điểm của từng loại
- Công nghệ alkyl hóa trong công nghiệp, thiết bị alkyl hóa trong phòng thí nghiệm lọc-hóa dầu, Các thông số vận hành
- Chất lượng sản phẩm xăng alkylat, phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm trong phòng thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi cụ thể như:

- Trình bày chỉ số octane (RON & MON) của các cấu tử chính trong xăng alkylat ?
- Các thông số vận hành của quá trình ?
- Tại sao phải kiểm tra bình khí butan, butylen trước khi tiến hành thí nghiệm?

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU THIẾT BỊ ALKYL HÓA ISO BUTANE, ĐẶC ĐIỂM VÀ CÁCH SỬ DỤNG THIẾT BỊ ALKYL HÓA TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

- Giới thiệu, sau đó tổ chức thảo luận về sơ đồ công nghệ alkyl hóa trong công nghiệp, sơ đồ thí nghiệm.
- Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ thực tế và nhận biết được các bộ phận của thiết bị, giúp các học viên mô tả hoạt động của quá trình.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về công nghệ alkyl hóa trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm.
- Các học viên phải biết cách thao tác lắp ráp sơ đồ, kiểm tra an toàn các bình khí, cách thức tiến hành thí nghiệm trên sơ đồ.
- Các học viên phải biết phương pháp phân tích, đánh giá sản phẩm alkylat thu được.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên nhận xét về từng bộ phận.
- Cho học viên mô tả cách thức tiến hành thí nghiệm trên sơ đồ.

HOẠT ĐỘNG 3: THỰC HÀNH ALKYL HÓA ISOBUTAN, PHÂN TÍCH CÁC SẢN PHẨM THU ĐƯỢC.

Tổ chức thành nhóm 5 sinh viên và cho thực hành alkyl hóa iso butan theo hướng dẫn trong giáo trình giành cho học viên cũng như phân tích các sản phẩm thu được.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm.
- Học viên phải biết cách thao tác chính xác các thiết bị, vật dụng trong suốt quá trình xử lý.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho điểm học viên cách thức lắp ráp sơ đồ thí nghiệm
- Cho điểm học viên cách thức kiểm tra các bình khí trước khi tiến hành thí nghiệm.
- Cho điểm học viên dựa trên kết quả thí nghiệm thu được.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên trả lời các câu hỏi về lý thuyết thực hành.
- Điểm từ phần thực hành.

Cần chú ý đến trong số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (1 đ). Mục đích của quá trình ankylation trong nhà máy lọc dầu?

Câu 2 (3 đ). Thông số vận hành của quá trình đối với hai loại xúc tác phổ biến H_2SO_4 và HF?

Câu 3 (2 đ) Tại sao lượng isobutan phải dùng nhiều hơn gấp nhiều lần lượng butylen trong phản ứng ankyl hóa?

Câu 4 (4 đ). Xác định khối lượng isobutan hòa tan trong 2,5 lít axit sunfuric (đậm đặc 99,5%) ở điều kiện khuấy trộn lý tưởng. 0°C. Tỷ trọng axit là 1,84 kg/l

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (1 đ). Mục đích của quá trình ankyl hóa trong nhà máy lọc dầu?

Đáp án: Nhằm sản xuất ankylate cấu tử pha xăng có chỉ số RON cao, ngoài ra còn thu nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ và hóa dầu

Câu 2 (3 đ). Thông số vận hành của quá trình đối với hai loại xúc tác phổ biến H₂SO₄ và HF?

Đáp án: Các thông số vận hành:

+ Xúc tác axit sunfuric:

Nhiệt độ: 0-10°C

Áp suất: 1 -3 atm

Tỷ lệ axit. Hydrocacbon: 1-1,5

Tỷ lệ isobutan.butylen: 5.1 8.1

Thời gian lưu: 10-60 phút

+ Xúc tác axit HF:

Nhiệt độ: < 45°C

Áp suất: 10-14 atm

Tỷ lệ axit. Hydrocacbon: 1-4

Tỷ lệ isobutan.butylen: 10.1 15.1

Thời gian lưu: 20 -40 giây

Câu 3 (2 đ) Tại sao lượng isobutan phải dùng nhiều hơn gấp nhiều lần lượng butylen trong phản ứng ankyl hóa?

Đáp án: Nhằm hạn chế phản ứng polyme hóa butylen không mong muốn.

Câu 4 (4 đ). Xác định khối lượng isobutan hòa tan trong 2,5 lít axit sunfuric (đậm đặc 99,5%) ở điều kiện khuấy trộn lý tưởng. 0°C. Tỷ trọng axit là 1,84 kg/l

Đáp án: Lượng iso butan hòa tan trong axit H₂SO₄ ở điều kiện trên là: 0,1 % khối lượng.

Khối lượng axit sử dụng:

$$m = V \times d$$

d: tỷ trọng axit = 1,84

do vậy: $m = 2,5 \times 1,84 = 4,6 \text{ kg}$

Lượng iso butan hòa tan trong axit H₂SO₄: $m_{iC_4} = (0,1 \times 4,6 \times 1000) / 100 = 4,6$

BÀI 6. LÀM SẠCH LƯU HUỖNH TỪ DẦU DIESELI

Mã bài: HD H6

Việc thực hành xử lý lưu huỳnh cho dầu diesel được thực hiện trên sơ đồ hydroprocessing theo qui trình hết sức nghiêm ngặt về mặt an toàn. Đòi hỏi các kĩ thuật viên phải thao tác chính xác, tuân thủ nghiêm ngặt các qui định về an toàn, phòng chống cháy nổ. Các thông số vận hành phải được ghi chép cẩn thận để phục vụ cho quá trình kiểm soát hoạt động, tính toán, xử lý kết quả sau này

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG VỀ Ý NGHĨA CỦA VIỆC XỬ LÝ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL, THIẾT BỊ XỬ LÝ VÀ ĐÁNH GIÁ SẢN PHẨM.

- Lựa chọn dầu diesel cần làm sạch
- Chọn thiết bị làm sạch
- Phương pháp điều chế xúc tác xử lý lưu huỳnh
- Kiểm tra các nguồn khí, cách thức kiểm tra độ kín của pilot
- Phương pháp vận hành theo sơ đồ pilot
- Kiểm tra chất lượng sản phẩm sau khi làm sạch

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững ý nghĩa của việc xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel, bản chất hóa học cũng như cơ chế phản ứng.
- Phải làm cho học viên nắm công nghệ, xúc tác xử lý
- Phải làm cho học viên nắm vững phương pháp đánh giá nguyên liệu và sản phẩm sau khi xử lý.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá sự hiểu biết của học viên bằng các câu hỏi, cụ thể như:

- Giới hạn cho phép của hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel hiện nay và sắp đến ở Việt nam và trên thế giới là bao nhiêu?
- Tại sao phải ghi chép cẩn thận nhật ký thí nghiệm trong suốt quá trình vận hành thiết bị?
- Tại sao phải kiểm tra bình khí hydro, độ kín, độ an toàn của thiết bị trước khi vận hành?

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU THIẾT BỊ DÙNG ĐỂ XỬ LÝ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL

- Tổ chức thảo luận về sơ đồ công nghệ của thiết bị xử lý cũng như nguyên tắc hoạt động từng bộ phận cũng như tổng thể.

- Hướng dẫn học viên quan sát trên sơ đồ thực tế và nhận biết được các bộ phận của thiết bị.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững về công nghệ xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm.

- Các học viên phải phân biệt được các bộ phận và nắm được tính năng của mỗi loại cũng như tổng thể của sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên nhận xét về từng bộ phận.

- Cho học viên xác định tính năng của các bộ phận trên sơ đồ xử lý.

HOẠT ĐỘNG 3: THẢO LUẬN ĐẶC ĐIỂM VÀ CÁCH SỬ DỤNG THIẾT BỊ XỬ LÝ LƯU HUỖNH BẰNG HYDRO.

- Tổ chức thảo luận về đặc điểm của từng bộ phận của thiết bị.

- Hướng dẫn học viên cách sử dụng, điều khiển hoạt động các bộ phận.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm vững đặc điểm chính của thiết bị xử lý

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thực hành.

- Các học viên phải biết cách vận hành sơ đồ pilot.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc xác định các số đo thể hiện trên các thiết bị đo lường.

- Cho học viên phân biệt mức giới hạn của mỗi bộ phận cũng như của sơ đồ

- Cho từng nhóm lên trình bày vấn đề vừa thảo luận, các nhóm khác hỏi lại và cho điểm., Dựa vào kết quả trung bình để tính điểm cho từng cá nhân.

HOẠT ĐỘNG 4: THỰC HÀNH XỬ LÝ LƯU HUỖNH TRONG DẦU DIESEL

- Tổ chức thành nhóm 5 – 10 sinh viên và cho thực hành xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel theo hướng dẫn trong giáo trình giành cho sinh viên.

- Hướng dẫn học viên ghi nhận kết quả đúng và chính xác trong nhật kí thí vận hành thiết bị pilot

Gợi ý các khía cạnh và mức độ:

- Phải làm cho học viên nắm vững các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả xử lý lưu huỳnh trong dầu diesel.
- Học viên phải biết cách thao tác chính xác các thiết bị, vật dụng trong suốt quá trình xử lý.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của mỗi số đo thể hiện trên các bộ phận của thiết bị xử lý lưu huỳnh. Nhận biết được các yếu tố ảnh hưởng đến số đo này.
- Các học viên phải nhận biết được ý nghĩa của việc ghi chép nhật kí vận hành trong suốt quá trình thí nghiệm

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Cho học viên đọc và nhận xét về các thông số của thiết bị
- Cho học viên đọc và ghi chép các thông số vào nhật kí vận hành
- Cho học viên tính toán kết quả và cho điểm.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

- Học viên trả lời các câu hỏi về lý thuyết thực hành.
- Điểm từ phần thực hành.

Cần chú ý đến trong số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Nêu các nguyên liệu dùng cho quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro?

Câu 2 (2 đ). Mục đích các công đoạn sản xuất xúc tác cho quá trình xử lý lưu huỳnh?

Câu 3 (2 đ). Tại sao phải kiểm tra bình khí hydro, độ kín, độ an toàn của thiết bị trước khi vận hành?

Câu 4 (4 đ). Xác định lượng khí hydro còn dư sau phản ứng khử lưu huỳnh. Thời gian phản ứng 8 giờ, hàm lượng hydro trong khí sau phản ứng là 87,29 % mol và lượng khí đo được sau phản ứng 14,53 ft³.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (2 đ). Nêu các nguyên liệu dùng cho quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro?

Đáp án: Nguyên liệu cho quá trình xử lý lưu huỳnh cũng như các hợp chất nitơ... trong công nghiệp thường là:

- + Phân đoạn dầu DO từ chưng cất khí quyển
- + LCO (Light Cycle Oil) từ quá trình cracking xúc tác
- + Phân đoạn DO từ quá trình cracking nhiệt...

Câu 2 (2 đ). Mục đích các công đoạn sản xuất xúc tác cho quá trình xử lý lưu huỳnh?

Đáp án: Mục đích của các công đoạn của quá trình sản xuất xúc tác như sau:

- + Nghiền: Ảnh hưởng đến cấu trúc lỗ xốp, diện tích bề mặt xúc tác ...
- + Tạo hình: Ảnh hưởng đến việc tiếp xúc, độ giảm áp của lớp xúc tác..
- + Sấy sơ bộ: Tránh hiện tượng kết dính các hạt xúc tác sau khi tạo hình
- + Nung: Loại nước trong xúc tác, tạo hoạt tính cho chất mang
- + Tẩm: Tẩm muối các kim loại cần thiết lên chất mang
- + Sấy: Loại nước trong xúc tác
- + Nung: Loại hoàn nước, tạo ổn định cho xúc tác.

Câu 3 (2 đ). Tại sao phải kiểm tra bình khí hydro, độ kín, độ an toàn của thiết bị trước khi vận hành?

Đáp án: Thiết bị dùng để làm sạch lưu huỳnh trong dầu diesel còn có tên gọi là thiết bị hydroprocessing. Đặc điểm chính của thiết bị này là phải có tính an toàn cao khi thao tác ở áp suất, nhiệt độ cao và khí hydro rất dễ rò rỉ, gây cháy nổ.

Câu 4 (4 đ). Xác định lượng khí hydro còn dư sau phản ứng khử lưu huỳnh. Thời gian phản ứng 8 giờ, hàm lượng hydro trong khí sau phản ứng là 87,29 % mol và lượng khí đo được sau phản ứng 14,53 ft³.

Đáp án: Thể tích hydro dư sau phản ứng

$$V_i = \frac{N_i \cdot V_t}{100}$$

trong đó:

V_i = thể tích chất i trong sản phẩm khí (ml)

N_i = phần trăm mol của các chất trong sản phẩm khí (%mol)

Do đó:

$$V_{\text{hydro}} = (87,29 \times 14,53 \times 28,317) \cdot 100 = 359,151 \text{ lít}$$

BÀI 7. THÍ NGHIỆM TỔNG HỢP REFORMING

Mã bài: HD H7

HOẠT ĐỘNG 1: GIẢNG GIẢI NHỮNG HIỂU BIẾT CƠ BẢN VỀ QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC.

- Giảng về mục đích của quá trình reforming trong công nghiệp Lọc hóa dầu, vị trí của tổ hợp này trong nhà máy.
- Trình bày cơ sở lý thuyết: cơ chế phản ứng, những chuyển hóa của từng nhóm hydrocacbon trong điều kiện reforming.
- Cách chọn nguyên liệu phù hợp mục đích của quá trình và những yêu cầu về thành phần hydrocacbon, các tạp chất...
- Nêu các thể hệ xúc tác đã và đang được áp dụng cho Công nghệ reforming.
- Phương pháp điều chế loại xúc tác lưỡng chức Pt.Al₂O₃.
- Ảnh hưởng các thông số vận hành (nhiệt độ, áp suất, tuần hoàn khí hydro, vận tốc thể tích) đến chất lượng sản phẩm thu được.
- Chất lượng xăng reforming (reformat).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải làm cho học viên nắm được những kiến thức cơ bản nhất về quá trình reforming.
- Học viên phải hiểu và phân tích đúng ảnh hưởng các thông số vận hành đến chất lượng sản phẩm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

- Việc trả lời câu hỏi trên bài giảng, trong lúc thảo luận nhóm.
- Kết quả bài báo cáo tổng kết.
- Kết quả giải bài tập và trả lời câu hỏi trong giáo trình.

HOẠT ĐỘNG 2: GIỚI THIỆU SƠ ĐỒ THÍ NGHIỆM REFORMING XÚC TÁC

- Giảng cho học viên cách thiết lập mô hình thí nghiệm reforming trên cơ sở lý thuyết của quá trình.
- Giảng về chức năng và nguyên lý hoạt động của các bộ phận trong sơ đồ.
- Giảng giải cách điều khiển các thông số vận hành trên từng thiết bị cụ thể.

Gợi ý các khía cạnh và mức đ:

- Phải cho học viên nắm vững nguyên lý hoạt động và sử dụng thành thạo các thiết bị.
- Học viên phải đọc được giá trị thang đo và điều chỉnh đúng theo yêu cầu.
- Học viên biết kiểm tra và xử lý những sự cố trong quá trình vận hành sơ đồ.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá hiểu biết của học viên qua:

- Thái độ tiếp thu bài giảng.
- Thao tác sử dụng các thiết bị.
- Trả lời các câu hỏi

HOẠT ĐỘNG 3: GIỚI THIỆU VỀ NGUYÊN LIỆU, XÚC TÁC VÀ CÁC THÔNG SỐ VẬN HÀNH

- Giải thích cách lựa chọn nguyên liệu phù hợp với mục đích của quá trình reforming xúc tác trong thí nghiệm này.
- Giới thiệu loại xúc tác được sử dụng cho sơ đồ, nêu một vài đặc trưng cơ bản của xúc tác.
- Nêu các thông số vận hành.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

- Phải cho học viên hiểu cơ sở để lựa chọn nguyên liệu.
- Các học viên được quan sát hình dạng ngoài và biết những đặc tính cơ bản của loại xúc tác dùng trong thí nghiệm.
- Cho học viên biết các thông số vận hành trong thí nghiệm.

Cách thức kiểm tra đánh giá

- Yêu cầu học viên giải thích sự lựa chọn nguyên liệu cho thí nghiệm.
- Cho học viên trả lời những câu hỏi về loại xúc tác sử dụng và các thông số vận hành của sơ đồ reforming.

HOẠT ĐỘNG 4: CÁC BƯỚC CHUẨN BỊ TRƯỚC KHI VẬN HÀNH SƠ ĐỒ

Hướng dẫn học viên:

- Phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng.
- Kiểm tra và khởi động các nguồn cấp khí.
- Cách nạp liệu nhờ bơm cao áp.
- Kiểm tra độ kín của hệ.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên biết được phương pháp nạp xúc tác vào lò phản ứng, ý nghĩa của các thao tác.

Các học viên phải biết cách đóng mở bình nén khí an toàn, biết khởi động máy sinh khí hydro.

Học viên phải biết gắn bình chứa nguyên liệu vào bơm cao áp và điều chỉnh chính xác vận tốc nạp liệu trên thang đo của máy.

Học viên hiểu nguyên tắc kiểm tra độ kín của hệ và tự thao tác đúng kỹ thuật.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Cho học viên thao tác, giáo viên quan sát và đánh giá.

Hỏi học viên ý nghĩa của một vài thao tác nào đó.

Yêu cầu học viên đọc giá trị trên thang đo của thiết bị.

HOẠT ĐỘNG 5: TIẾN HÀNH PHẢN ỨNG REFORMING TRONG ĐIỀU KIỆN PHÒNG THÍ NGHIỆM

Hướng dẫn học viên trình tự các bước khởi động hệ thống.

Tiến hành phản ứng theo các thông số vận hành đã chọn.

Hướng dẫn học viên cách đóng mở các van và chọn đường dẫn theo đúng các bước trong quy trình thí nghiệm.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho từng học viên nắm vững thứ tự các bước khởi động sơ đồ đúng quy trình.

Phải cho học viên thuần thục cách đóng mở các van và kiểm tra đường ống dẫn đúng kỹ thuật.

Học viên biết tiến hành phản ứng đúng theo những thông số đã chọn.

Học viên biết điều chỉnh các thiết bị trong giới hạn an toàn.

Cách thức kiểm tra đánh giá

Đánh giá kiến thức của học viên qua:

Thao tác khởi động sơ đồ.

Điều chỉnh thông số vận hành đúng.

Thao tác đóng mở các van, kiểm tra đường ống dẫn đúng kỹ thuật.

Trả lời câu hỏi của giáo viên trong suốt quá trình thí nghiệm.

HOẠT ĐỘNG 6: KẾT THÚC PHẢN ỨNG. THU SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING.

Hướng dẫn học viên trình tự các thao tác khi thời gian phản ứng kết thúc.

Phương pháp thu sản phẩm lỏng và sản phẩm khí.

Đọc chính xác giá trị trên các thiết bị đo (áp suất của các xyclon, đồng hồ đo lưu lượng khí sản phẩm, dung tích chứa reformat).

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm vững và thao tác thuần thục các công đoạn khi thời gian phản ứng kết thúc.

Học viên biết cách thu sản phẩm lỏng, sản phẩm khí đúng kỹ thuật, đảm bảo không thất thoát.

Học viên phải đọc được giá trị trên các thiết bị đo đầu ra.

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Trình tự thao tác.

Đọc chính xác kết quả của thiết bị đo.

Trả lời câu hỏi của giáo viên.

HOẠT ĐỘNG 7: TÁI SINH XÚC TÁC

Giảng cho học viên cơ chế tạo cốc trong quá trình reforming và ảnh hưởng của cốc đến hoạt tính xúc tác.

Hướng dẫn học viên các bước tiến hành tái sinh xúc tác.

Gợi ý khía cạnh và mức độ

Phải cho học viên hiểu cơ chế tạo cốc trên bề mặt xúc tác trong quá trình reforming và ảnh hưởng của nó đến hoạt tính xúc tác.

Học viên phải biết phương pháp tái sinh dùng trong thí nghiệm này và trình tự các bước thực hiện.

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Đánh giá kiến thức học viên qua:

Thao tác thực hành trên sơ đồ.

Trả lời câu hỏi của giáo viên:

1. Sự cần thiết của quá trình reforming xúc tác trong sản xuất xăng ?
2. Nguyên lý quá trình reforming xúc tác ?
3. Đặc trưng xúc tác reforming ?

HOẠT ĐỘNG 8: PHÂN TÍCH SẢN PHẨM BẰNG MÁY SẮC KÝ KHÍ.

ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THU ĐƯỢC.

Phải làm cho học viên nắm vững nguyên tắc sắc ký khí.

Học viên cần nắm được thông số vận hành thiết bị sắc ký khí HP 6890

Plus

Học viên cần nắm được các bước tiến hành khi sử dụng máy sắc ký khí.

Gợi ý các khía cạnh và mức độ

Phải làm cho học viên nắm được phương pháp phân tích bằng máy sắc ký khí.

Học viên phải nắm các thông số vận hành thiết bị sắc ký khí HP 6890 Plus

Học viên phải thuần sử dụng thuần thực phần mềm tính toán kết quả

Học viên phải đọc chính xác và biết đánh giá kết quả thu được.

Cách thức kiểm tra đánh giá:

Hỏi học viên về nguyên lý hoạt động máy sắc ký khí.

Cho học viên thao tác trên máy.

Từng học viên lên ghi và đánh giá kết quả phân tích.

HOẠT ĐỘNG ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP CỦA TOÀN BÀI:

Trong quá trình đào tạo đã có các dạng bài tập, kiểm tra đánh giá sau:

Học viên làm ví dụ, làm bài tập được giao.

Bài thảo luận nhóm

Cần chú ý đến trọng số điểm của mỗi thể loại và nhận biết được sự cố gắng riêng biệt của mỗi học viên để từ đó cho điểm được chính xác.

Đối với những bài có kết quả cụ thể thì lưu kết quả điểm. Còn những bài khác yêu cầu học viên hoàn thiện theo yêu cầu nhưng không lấy điểm.

BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ) Sự cần thiết của quá trình reforming xúc tác trong sản xuất xăng ?

Câu 2 (2 đ) Đặc trưng xúc tác reforming ?

Câu 3 (1 đ) Có thể thay thế dòng khí Nitơ bằng khí Hydro hay Oxy trong quá trình kiểm tra độ kín của hệ được không? Giải thích.

Câu 4 (4 đ). Sau 1 h tiến hành thí nghiệm reforming xúc tác, người sử dụng 12 ml phân đoạn 80-180⁰C. Lò phản ứng là một ống thép hình trụ có đường kính ngoài 20mm và dày 2mm. Lớp xúc tác chứa Pt-Re.Al₂O₃ (ρ=750 kg.m³) cao 30 cm. Tính vận tốc nạp liệu của thí nghiệm trên và nhận xét kết quả thu được.

ĐÁP ÁN BÀI KIỂM TRA MẪU

Câu 1 (3 đ) Sự cần thiết của quá trình reforming xúc tác trong sản xuất xăng ?

Đáp án: Định nghĩa: 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).

Bản chất hóa học: quá trình chuyển hóa các n-parafin và naphten có mặt trong phân đoạn thành các hydrocacbon thơm. Chính các hydrocacbon 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:

Xăng cracking xúc tác (mà chủ yếu là xăng FCC):	35% t.t
Xăng reforming xúc tác	: 30% t.t
Xăng alkyl hóa	: 20% t.t
Xăng isomer hóa	: 15% t.t

Câu 2 (2 đ) Đặc trưng xúc tác reforming ?

Đáp án:

- Xúc tác reforming: xúc tác lưỡng chức năng

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 hydro hoá các naphten.

Câu 3 (1 đ) Có thể thay thế dòng khí Nitơ bằng khí Hydro hay Oxy trong quá trình kiểm tra độ kín của hệ được không? Giải thích.

Đáp án:

- Không thể thay thế được
- Do nếu thay dòng khí bằng khí hydro hay oxy trong quá trình kiểm tra độ kín của hệ thì không an toàn: do hệ chưa biết có kín hay không. Trong trường hợp nếu hệ đó hở thì hydro hay oxy có thể gây ra cháy nổ khi bị rò rỉ.

Câu 4 (4 đ). Sau 1 h tiến hành thí nghiệm reforming xúc tác, người sử dụng 12 ml phân đoạn 80-180°C. Lò phản ứng là một ống thép hình trụ có đường kính ngoài 20mm và dày 2mm. Lớp xúc tác chứa Pt-Re.Al₂O₃ (ρ=750 kg.m³) cao 30 cm. Tính vận tốc nạp liệu của thí nghiệm trên và nhận xét kết quả thu được.

Đáp án: Tốc độ nạp liệu (tốc độ thể tích) được xác định bằng tỷ số giữa thể tích nguyên liệu và thể tích xúc tác sử dụng trong thiết bị phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} \quad (1)$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h^{-1}).

V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m^3).

V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m^3).

t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác trong lò phản ứng:

$$V_{xt} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h + \frac{\pi d^2}{4} \cdot h$$

Ở đây, D – đường kính ngoài của lò phản ứng (m).

d – đường kính trong của lò phản ứng (m).

σ – độ dày của thành lò phản ứng (m).

h – chiều cao lớp xúc tác (m).

Theo điều kiện bài toán, thể tích lớp xúc tác là:

$$V_{xt} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot h + \frac{\pi d^2}{4} \cdot h = 3,14 \cdot \frac{(0,02)^2}{4} \cdot 0,03 + 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot h \quad (m^3)$$

Từ (1), tốc độ nạp liệu đã tiến hành trong thí nghiệm là:

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 1,58 \quad h^{-1}$$

Theo lý thuyết vận tốc nạp liệu tối ưu cho phép thu sản phẩm lỏng cao nhất với chỉ số octane mong muốn nằm trong khoảng $1,5 \text{ h}^{-1}$. Giảm tốc độ thể tích sẽ dẫn đến giảm hiệu suất xăng, tăng lượng sản phẩm khí và tăng tốc độ tạo cốc. Khi hoạt động không được phép giảm tốc độ thể tích thấp hơn $\frac{1}{2}$ so với thiết kế hay nhỏ hơn $0,75 \text{ h}^{-1}$. Thí nghiệm trên đã tiến hành với $VVH = 1,58 \text{ h}^{-1} > 0,75 \text{ h}^{-1}$, như vậy đảm bảo yêu cầu.

CÁC TÀI LIỆU ĐI KÈM CHO BÀI THỰC HÀNH

1. Sơ đồ quan hệ theo trình tự học nghề

Bảng 1.1: Tính chất cơ bản của dầu thô Bạch Hổ và Đại Hùng

Tính chất cơ bản của dầu thô	Dầu Bạch Hổ	Dầu Đại Hùng
Tỷ trọng, ⁰ API	40,20	30,25
Khối lượng riêng ở 15 ⁰ C, g.ml	0,8236	0,8742
Điểm chảy, ⁰ C	+36	+22
Hằng số đặc trưng K _{UOP}	12,39	12,01
Độ nhớt ở		
50 ⁰ C, cSt	5,29	6,89
70 ⁰ C, cSt	3,43	4,51
Phân tử lượng, đvC	240	259
Hàm lượng parafin rắn, % kl	27	15
Hàm lượng lưu huỳnh, % kl	0,04	0,09
Hàm lượng nitơ, % kl	0,03	0,05
Hàm lượng cacbon, % kl	86,19	86,90
Hàm lượng hydro, % kl	13,73	12,80
Chỉ số axit, mg KOH.g	0,037	0,62
Chỉ số COK Conradson, %kl	0,82	3,83
Hàm lượng nhựa, % kl	1,88	7,4
Hàm lượng asphalten, % kl	0,50	2,56
Hàm lượng niken, ppm	1	5
Hàm lượng vanadi, ppm	<1	<1
Thành phần chưng cất ASTM D2892 đến:		
200 ⁰ C, % kl	20,11	14,58
350 ⁰ C, % kl	49,19	45,32
500 ⁰ C, % kl	78,25	74,42

Nguồn: Hội nghị Khoa học Công nghệ 2000 “Ngành dầu khí trước thềm thế kỷ 21”

Bảng 1.2: Bảng ghi kết quả chưng cất mẫu

Khối lượng dầu thô: $M = \dots\dots\dots$ g

Tỷ trọng dầu thô: $d_4^{15} = \dots\dots\dots$

Thể tích dầu thô: $V = \dots\dots\dots$ ml

STT	Nhiệt độ °C	Khối lượng, g	%Khối lượng	%Klượng Cộn độn	Tỷ trọng ở 15°C	%Thể tích	%T. tích cộn độn
1	C ₁ – C ₄						
2	C ₅ – 70						
3	80						
4	90						
...	...						
...	...						
...	>360						
	Thu hồi						
	Dính						
	ướt						
	Mất mát						

Bảng 4.1: KẾT QUẢ ĐỒNG PHẦN HÓA

Nguyên liệu:		Ngày:	
Xúc tác		Nhóm thí nghiệm:	
1. Thông số thí nghiệm:			
Nhiệt độ phản ứng(°C)			
Vận tốc nạp liệu(h ⁻¹):			
Tỷ lệ mol H ₂ .NL:			

2. Các đại lượng theo thời gian phản ứng:

	Sau 30 ph	Sau 60 ph
Thể tích nguyên liệu(ml):		
Tổng lưu lượng khí		

3. Kết quả thí nghiệm:

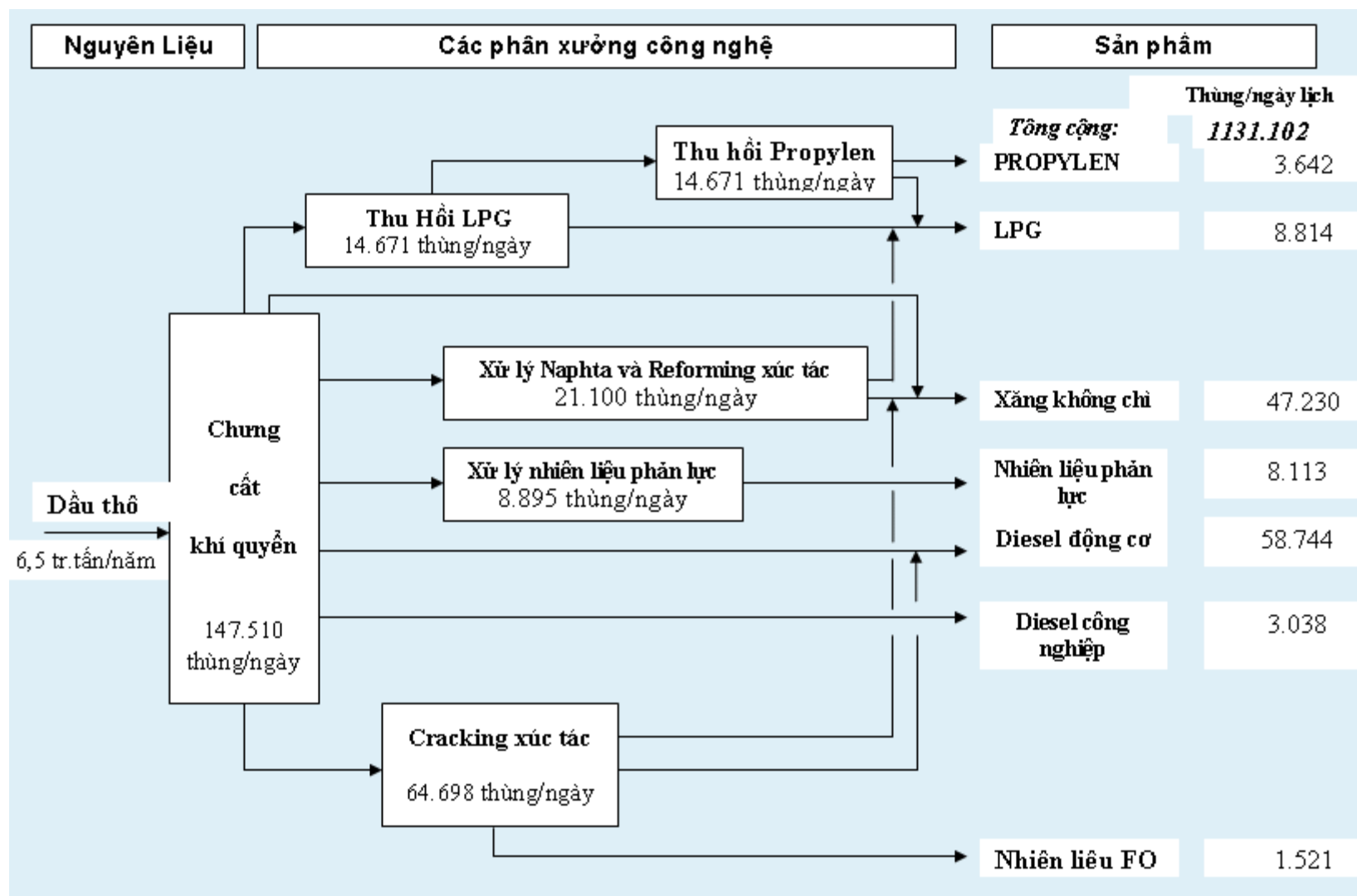
Thành phần,% tl	Nguyên liệu	Sản phẩm 30ph	Sản phẩm 60ph
C1			
C2			
C3			
iC4			
nC4			
iC5			
nC5			
22DMC4			
CyC5			
23DMC4			
nC6			
22DMC5			
Benzen			
iC4.(nC4+iC4)			
iC5. (nC5+iC5)			
iC6. (nC6+iC6)			
22DMC4. (nC6+iC6)			
23DMC4. (nC6+iC6)			
RON			
d15			

Bảng 7.1: THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT NGUYÊN LIỆU
REFORMING

Thành phần và tính chất nguyên liệu					
Thành phần .Tính chất	n-paraffin	Iso-paraffin	Naphthene	Aromatic	Tổng
C ₆					
C ₇					
C ₈					
C ₉					
C ₁₀					

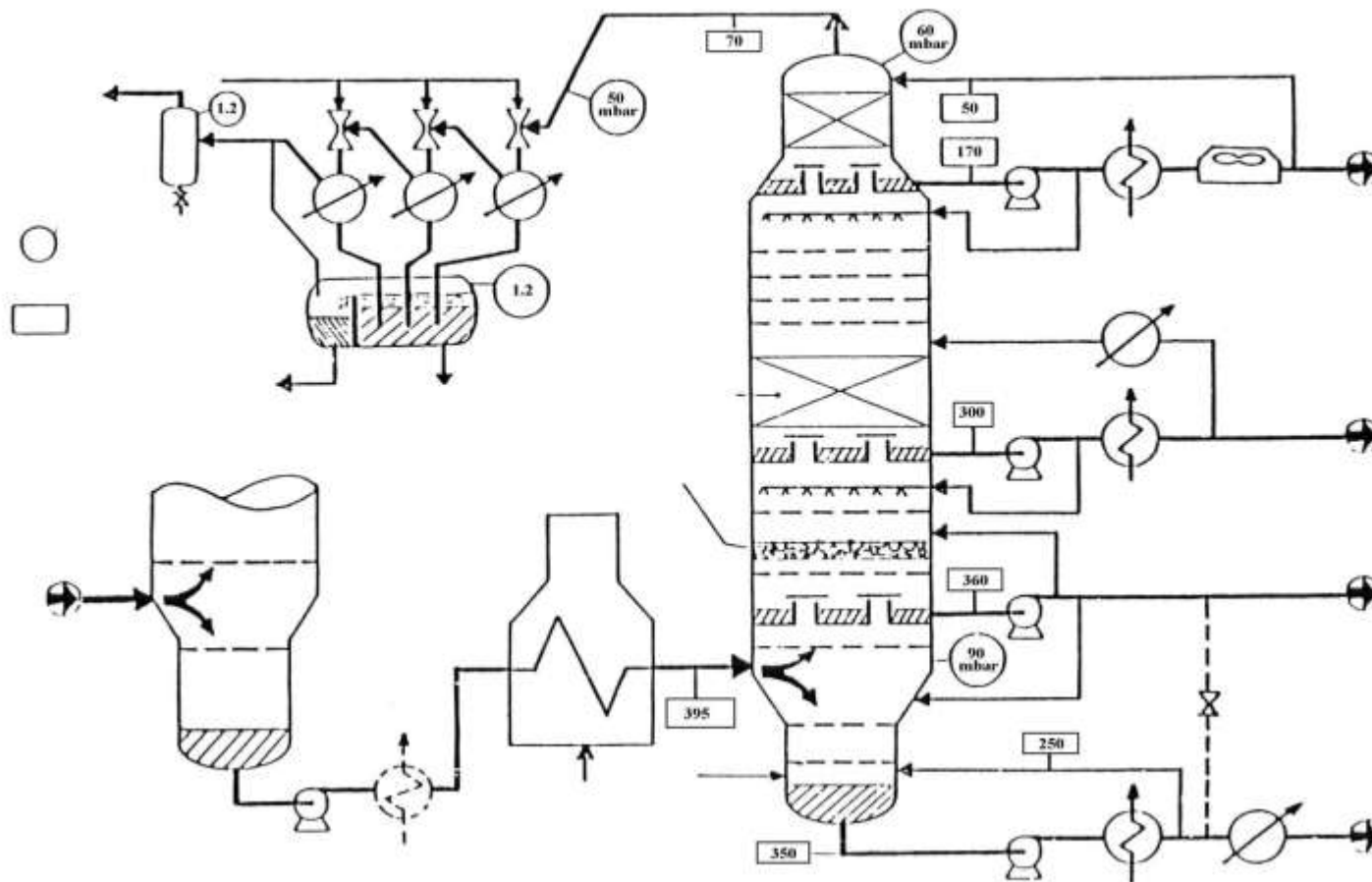
C_{11+}					
<i>Tổng, % tl</i>					
N + 2A					
Tỉ trọng					
KLPT _{trung bình}					
RON					

Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ nhà máy lọc dầu số 1



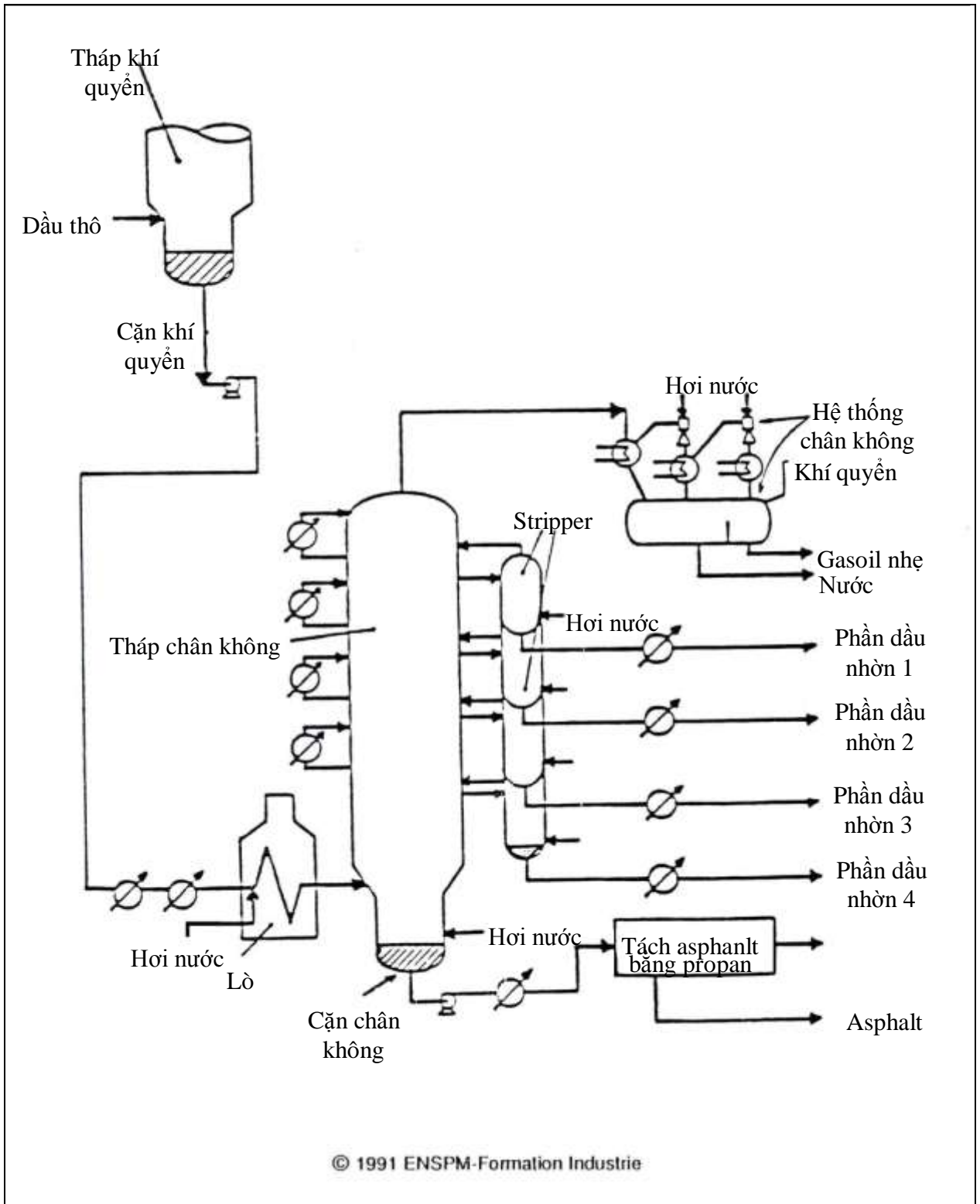
Hình 1.2: Chưng cất chân không để nhận nguyên liệu cho cracking xúc tác

enspm
FORMATION
INDUSTRIE



© 1991 ENSPM-Formation Industrie

Hình 1.3: Chưng cất chân không để nhận dầu nhờn



ĐÁP ÁN CÁC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

ĐÁP ÁN CÂU HỎI LÝ THUYẾT

Chưng cất dầu thô

Câu 1. Dầu thô có những thành phần nào? Trong dầu thô có chứa olefin không? Tại sao?

Đáp án:

+ Thành phần của dầu thô bao gồm thành phần hydrocacbon và thành phần phi hydrocacbon. Trong đó thành phần hydrocacbon chiếm chủ yếu, Cacbon: 84-87%, hydro: 11-14%

+ Dầu thô không chứa olefin vì trong điều kiện áp suất cao, các quá trình bẻ gãy mạch không thể xảy ra.

Câu 2. Ảnh hưởng của thành phần phi hydrocacbon trong dầu thô đến quá trình chế biến dầu khí?

Đáp án: Thành phần phi hydrocacbon trong dầu thô có những tác hại sau:

- + Gây ăn mòn thiết bị
- + Ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm
- + Tốn kém cho xử lý nguyên liệu

Câu 3. Vì sao phải dùng quá trình chưng cất chân không trong nhà máy lọc dầu? Các phân đoạn sản phẩm của quá trình này?

Đáp án: Mục đích của quá trình chưng cất chân không là để tách tiếp các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao mà không làm phân huỷ.

- Các phân đoạn sản phẩm của quá trình chưng cất chân không:
 - + Phân đoạn vacuum gasoil làm nhiên liệu diesel
 - + Phân đoạn distillate làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác
 - + Phân đoạn distillate làm dầu gốc

+ Cặn làm bitum:

Cracking dầu nặng:

Câu 4. Mục đích, ý nghĩa quá trình cracking dầu nặng ?

Đáp án: Quá trình cracking dầu nặng luôn có vai trò quan trọng trong nhà máy lọc dầu, chính những quá trình này biến những sản phẩm có giá trị thấp (dầu nặng) thành những sản phẩm có giá trị cao hơn (Xăng, LCO, HCO) đem lại lợi ích rất lớn trong ngành lọc dầu. Trong các nhà máy lọc dầu, cracking dầu nặng đóng vai trò quan trọng nhất trong việc sản xuất xăng có chất lượng, suất lượng cao phục vụ cho nhu cầu sử dụng

Câu 5. Tại sao trước khi tiến hành thí nghiệm, phải kiểm tra độ kín của thiết bị MAT?

Đáp án: Trước khi tiến hành thí nghiệm, phải kiểm tra độ kín của thiết bị MAT, bởi vì nếu thiết bị bị hở:

+ Sản phẩm cracking sẽ thoát ra ngoài không khí, sản phẩm khí, lỏng thu được sau phản ứng không đặc trưng, thí nghiệm không chính xác.

+ Sản phẩm cracking sẽ thoát ra ngoài không khí sẽ rất nguy hiểm, vì nó chất cháy, rất dễ gây ra cháy nổ, ngoài ra trong sản phẩm cracking còn có các yếu tố ảnh hưởng đến sức khỏe khác như H_2S , Mercaptane, các hợp chất thơm...

Câu 6. Vì sao sau 15 phút phải thay bể làm lạnh sâu bằng nước thường?

Đáp án: Trong quá trình thí nghiệm, dùng bể làm lạnh sâu để ngưng hoàn toàn các cấu tử C_5^+ , nhưng đồng thời quá trình này cũng dễ dàng ngưng tụ một ít C_4^+ , vì vậy thay đổi bể làm lạnh sâu bằng nước thường khoảng $15^\circ C$, với nhiệt độ này lượng khí C_4^+ hòa tan trong sản phẩm lỏng tiếp tục bay hơi, lúc đó thành phần sản phẩm khí chính xác hơn.

Pha chế dầu nhờn thương phẩm

Câu 7. Nêu những công dụng chính của dầu nhờn?

Đáp án: Công dụng chủ yếu của dầu nhờn:

Bôi trơn các bề mặt.

Giảm mài mòn.

Chống ăn mòn kim loại

Làm mát máy.

Làm kín máy.

Làm sạch máy.

Ngoài ra, tùy thuộc mục đích sử dụng mà còn có nhiều sản phẩm dầu nhờn khác có công dụng riêng: hoạt động bề mặt, cách điện, môi trường truyền năng lượng....

Câu 8. Các thành phần pha chế dầu nhờn thương phẩm? Chức năng của phụ gia?

Đáp án: Thành phần pha chế dầu nhờn thương phẩm gồm có dầu nhờn gốc và phụ gia.

+ Dầu gốc

Dầu gốc được sử dụng nhiều nhất là các phân đoạn dầu khoáng gốc dầu mỏ, được chế biến theo công nghệ truyền thống. Ngoài ra còn có thể dùng một số loại dầu gốc tổng hợp hay dầu gốc động thực vật.

+ Phụ gia

Phụ gia là những hợp chất hữu cơ, cơ kim, vô cơ, thậm chí là các nguyên tố hóa học được pha vào các chất bôi trơn như dầu mỡ nhờn, chất lỏng chuyên dụng với nồng độ thông thường từ 0,01 – 5% khối lượng, trong một số trường hợp có thể vài phần triệu tới trên 10% khối lượng, để nâng cao các tính chất riêng biệt cho sản phẩm cuối cùng.

Phụ gia được đưa vào dầu bôi trơn nhằm mục đích: Giảm những đặc tính không tốt, tăng những đặc tính tốt của dầu gốc, thêm những đặc tính tốt theo yêu cầu của thiết bị, phương tiện đòi hỏi mà dầu gốc không có.

Chức năng của phụ gia:

- Làm tăng độ bền ô xy hóa (chất ức chế ô xy hóa hoặc phụ gia chống ô xy hóa).
- Ngăn chặn hiệu ứng xúc tác của kim loại trong quá trình ô xy hóa và ăn mòn (chất khử hoạt tính kim loại).
- Chống ăn mòn (chất ức chế ăn mòn).
- Chống sự tạo cặn bám và cặn bùn (phụ gia tẩy rửa).
- Chống gỉ (chất ức chế gỉ).
- Giữ các tạp bẩn ở dạng huyền phù (phụ gia phân tán).
- Tăng chỉ số độ nhớt (phụ gia tăng chỉ số độ nhớt).
- Giảm nhiệt độ đông đặc (phụ gia làm giảm nhiệt độ đông đặc).
- Làm dầu có thể trộn lẫn với nước (phụ gia tạo nhũ).
- Chống tạo bọt (phụ gia chống tạo bọt).
- Ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật (phụ gia diệt khuẩn).
- Làm cho dầu có khả năng bám dính tốt (phụ gia tăng độ bám dính).
- Tăng khả năng làm kín (phụ gia làm kín).
- Giảm ma sát (phụ gia giảm ma sát).
- Chống sự kẹt xước các bề mặt kim loại (phụ gia chịu cực áp).
- Làm giảm và ngăn chặn sự mài mòn (phụ gia chống mài mòn).

Câu 9. Tại sao phải xác định điểm đông đặc của dầu nhờn?

Đáp án: Nhằm đánh giá khả năng bảo quản, vận chuyển, sử dụng dầu nhờn trong điều kiện nhiệt độ thấp.

Đồng phân hóa

Câu 10. Mục đích của quá trình Đồng phân hóa?

Đáp án: Công nghệ đồng phân hoá nhằm chuyển hoá các parafin mạch thẳng của phân đoạn xăng nhẹ thành các parafin mạch nhánh (các *iso*-parafin) để nâng cao trị số octan của xăng, đồng thời cũng cho phép thu các *iso*-parafin riêng biệt như isopentan làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp cao su isopren là nguyên liệu tốt cho quá trình alkyl hoá hoặc tổng hợp MTBE.

Câu 11. Các thế hệ xúc tác cho quá trình đồng phân hóa?

Đáp án: Song song với cải tiến công nghệ các chất xúc tác cũng được cải tiến nhiều để đáp ứng các yêu cầu công nghệ. Cho đến nay đã có 4 thế hệ xúc tác đồng phân hóa ra đời:

Xúc tác kiểu Friedel Kraft, chủ yếu là $AlCl_3$. Đây là xúc tác pha lỏng, có ưu điểm làm việc ở nhiệt độ thấp ($80-100^\circ C$). Xúc tác là axit mạnh nên dễ ăn mòn thiết bị và dễ bị đầu độc bởi các tạp chất có trong nguyên liệu như S, N và hơi nước. Do đó đòi hỏi phải làm sạch nguyên liệu trước khi đưa vào đồng phân hóa. Ngày nay loại xúc tác này được dùng chủ yếu để sản xuất isobutan do n-butan dễ làm sạch.

Xúc tác đa chức năng Pt .oxyt nhôm (hoặc Pt (Pd).Al-SiO₂). Hệ xúc tác này ít bị đầu độc bởi các tạp chất trong nguyên liệu và không gây ăn mòn thiết bị. Tuy nhiên phải làm việc ở nhiệt độ cao ($350-500^\circ C$), không thuận lợi về nhiệt động học nên hiệu suất sản phẩm đồng phân không cao.

Xúc tác thế hệ 3 được gọi chung là hệ xúc tác “ Pt.Alumine được Clo hóa ”, nhằm khắc phục nhược điểm làm việc ở nhiệt độ cao của hệ xúc tác trên bằng cách đưa các tác nhân chứa Cl (giống như xúc tác Friedel Kraft) vào hệ. Kết quả thu được hệ xúc tác làm việc ở nhiệt độ thấp hơn (khoảng $150^\circ C$). hiệu suất sản phẩm đạt cao hơn, RON cao hơn. Tuy nhiên chế độ vận hành khắc nghiệt hơn do phải làm sạch nguyên liệu, và việc đưa Cl vào hệ không đơn giản. Ngoài ra đây là loại xúc tác không tái sinh, vấn đề chất thải xúc tác cần lưu ý

Xúc tác đa chức năng chứa zeolit (chủ yếu loại mordenit). Xúc tác được đặc trưng bởi chức năng axit của chất mang zeolit và chức năng hydro-dehydro hóa của Pt (hoặc Pd) được phân tán trên bề mặt zeolit. Cho phép làm việc ở nhiệt độ không quá cao ($250^\circ C$), ít nhạy với các chất đầu độc có trong nguyên liệu, điều kiện vận hành dễ hơn hệ trên, xúc tác được tái sinh để làm việc lại nên không gặp khó khăn vấn đề chất thải Nhược điểm là giá thành xúc tác cao hơn và nhiệt độ làm việc vẫn còn khá cao nên chất lượng sản phẩm (chỉ số RON) thấp hơn.

Hiện nay chủ yếu thế giới sử dụng các xúc tác của 2 thế hệ cuối Trên các bảng dưới đây nêu ví dụ về chất lượng sản phẩm đồng phân hóa thu được từ 2 loại xúc tác trên.

Câu 12. Vai trò của khí Nitơ trong thí nghiệm? Có thể thay thế dòng không khí trong quá trình đốt cốc bằng khí Nitơ được không? Giải thích.

Đáp án: Vai trò của khí Nitơ trong thí nghiệm:

- Làm sạch hệ thống trước khi tiến hành phản ứng.
- Đuổi khí Hydro ra khỏi lò phản ứng trước khi tiến hành đốt cốc bằng không khí.

Không thể thay thế được vì:

Đốt cốc là quá trình oxy hóa các hợp chất cao phân tử (cốc) ở nhiệt độ cao nhờ oxy trong dòng không khí. Khí Nitơ không thể đốt cốc được.

Ankyl hóa:

Câu 13. Các loại xúc tác dùng trong công nghệ ankyl hóa? Đặc điểm của thế hệ xúc tác mới (axit rắn)?

Đáp án: Xúc tác cho quá trình alkyl hóa isobutan phổ biến hiện nay trên thế giới là H_2SO_4 , HF, hiện nay người ta đang nghiên cứu thế hệ xúc tác axit rắn nhằm khắc phục những điểm yếu khi dùng axit dạng lỏng nhưng vẫn còn một số hạn chế so với hệ xúc tác axit lỏng. Về mặt công nghệ thì chỉ có Haldor Topsoe tạo ra công nghệ sử dụng xúc tác rắn, nhưng mức độ sử dụng công nghệ mới chưa được các nhà lọc dầu quan tâm. Trên bảng sau trình bày công nghệ alkyl hóa isobutan với xúc tác HF và H_2SO_4 hiện nay trên thế giới đang sử dụng.

Các loại xúc tác rắn đang được nghiên cứu hiện nay trên thế giới như: Zeolit (MCM-22, HY), nhựa Nafion (Nhựa perfluorinat), Nhựa Styrene-divinylbenzene + BF_3 , HF- SbF_5 , Al_2O_3 , SiO_2-BF_3 , Kẽm sunfat...

Các loại axit rắn này có đặc điểm chung thuận lợi khi phản ứng ở nhiệt độ thấp, RON cao, nhưng độ ổn định của xúc tác kém, khó tái sinh.

Câu 14. Vì sao phải lấy tỷ lệ isobutan.butylen rất cao trong quá trình quá trình này?

Đáp án: Nhằm giảm thiểu phản ứng polyme hóa butylen.

Câu 15. Mục đích việc kiểm tra bình khí butan và butylen trước khi tiến hành thí nghiệm?

Đáp án: Phải kiểm tra các bình khí butan, butylen trước khi tiến hành thí nghiệm để đảm bảo các công tác an toàn phòng chống cháy nổ và đủ lượng nguyên liệu cần thiết cho phản ứng (tỷ lệ isobutan.butylen).

Làm sạch lưu huỳnh từ dầu diesel

Câu 16. Vì sao phải loại bỏ lưu huỳnh ra khỏi dầu diesel?

Đáp án: Trong thành phần diesel luôn luôn tồn tại lưu huỳnh, chủ yếu dưới dạng mercaptane. Nó cần được phải xử lý để:

- + Giảm thiểu ô nhiễm môi trường
- + Giảm thiểu quá trình ăn mòn thiết bị
- + Nâng cao chất lượng sản phẩm

Câu 17. Hàm lượng lưu huỳnh tối đa cho phép trong dầu diesel hiện nay trên thế giới là bao nhiêu?

Đáp án:Giới hạn cho phép của hàm lượng lưu huỳnh trong dầu diesel hiện nay và sắp đến trên thế giới là bao nhiêu?

Năm	trước 6.1997	Sau 6.1997	2005	2008
Giới hạn tối đa cho phép (ppm)	2000	500	50	5

Câu 18. Tại sao phải ghi chép cẩn thận nhật ký thí nghiệm trong suốt quá trình vận hành thiết bị?

Việc thực hành xử lý lưu huỳnh cho dầu diesel được thực hiện trên sơ đồ hydroprocessing theo qui trình hết sức nghiêm ngặt về mặt an toàn. Đòi hỏi các kĩ thuật viên phải thao tác chính xác, tuân thủ nghiêm ngặt các qui định về an toàn, phòng chống cháy nổ. Các thông số vận hành phải được ghi chép cẩn thận để phục vụ cho qua trình kiểm soát hoạt động, tính toán, xử lý kết quả sau này cũng như việc đánh giá năng lực của người vận hành.

Reforming tổng hợp:

Câu 19. Mục đích của quá trình reforming xúc tác?

Đáp án: Reforming xúc tác là một trong các quá trình quan trọng của công nghiệp lọc và hoá dầu hiện đại, được sử dụng để nâng cao chất lượng xăng và thu nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu. Ngoài ra quá trình này còn cho phép nhận được khí hydro kĩ thuật cho các phân xưởng làm sạch nguyên liệu và xử lý hydro các sản phẩm dầu mỏ.

Câu 20. Nêu các phản ứng chính (có lợi) trong quá trình reforming xúc tác?

Đáp án: Để đạt được những mục đích chính của quá trình reforming xúc tác thì trên xúc tác reforming phải xảy ra các phản ứng sau:

- phản ứng khử hydro(dehydro hoá) naphten thành hydrocacbon thơm.
- phản ứng dehydro vòng hoá n-parafin.
- phản ứng izome hoá n-parafin.
- phản ứng dehydroizome hoá các alkyl xyclopentan.

Câu 21. Tác dụng của việc sử dụng khí Hydro trong thí nghiệm? Ảnh hưởng của khí Hydro đến chất lượng và hiệu suất thu sản phẩm chính của quá trình?

Đáp án:

+ Tác dụng:

- Giảm hiện tượng tạo cốc
- Giúp hoàn nguyên xúc tác

+ Ảnh hưởng: khi các điều kiện khác không đổi, tăng áp suất riêng phần của hydro sẽ làm giảm hiệu suất và chất lượng xăng (giảm RON).

ĐÁP ÁN CÁC BÀI TẬP

Bài 1. Chuyển đổi các nhiệt độ sau đây ở áp suất 13,3 kPa (100 mmHg) về nhiệt độ ở áp suất thường, 1atm (760 mmHg): 50⁰C, 52⁰C, 54⁰C, 56⁰C.

Gợi ý: Dựa vào Phụ lục 1 hoặc công thức (1) và (2) của Phụ lục 2

Đáp án: 108,5⁰C, 110,8⁰C, 113,1⁰C và 115,4⁰C

Bài 2. Dựa vào đồ thị Hình 3, với áp suất làm việc là 10 kPa, nếu sử dụng cột Propack có đường kính là 25 mm và 50 mm thì tốc độ lấy sản phẩm mong muốn là bao nhiêu?

Gợi ý: Đồ thị thiết lập mối quan hệ giữa tốc độ lấy sản phẩm và áp suất làm việc của cột chưng cất cho một dải áp suất làm việc khác nhau và với các cột có đường kính khác nhau.

Đáp án: 50 ml.giờ và 200 300 ml.giờ

Bài 3. Tiến hành một thí nghiệm trên thiết bị MAT, nguyên liệu tham gia quá trình phản ứng là 0.8286gam. Sản phẩm lỏng thu được là 0.4792 gam. Phân tích sắc ký chưng cất mô phỏng sản phẩm lỏng thu được ta có kết quả sau:

Thành phần lỏng thu được

Số thứ tự	phân đoạn	(%)
1	Gasoline (C5~216 ⁰ C) (q)	80
2	LCO (216~360 ⁰ C) (r)	16
3	HCO (360 ⁰ C+) (s)	4

Coi như thí nghiệm có độ thu hồi 100% (không có sự mất mát trong quá trình thí nghiệm) và lượng C₅⁺ trong sản phẩm khí bằng 0

Tính toán:

1. Tính hiệu suất xăng
2. Tính hiệu suất LCO
3. Tính hiệu suất HCO
4. Độ chuyển hóa

Bài giải

1. Hiệu suất xăng

$$Y_g = \frac{(X_g \cdot V_L \cdot \gamma(C_5))}{W_F} = \frac{(0.8 \cdot 0.4792 \cdot 100\%)}{0.8286} = 46.26\%$$

2. Hiệu suất LCO

$$Y_l = \frac{X_l \cdot V_L \cdot 100\%}{W_F} = \frac{0.16 \cdot 0.4792 \cdot 100\%}{0.8286} = 9.253\%$$

3. Hiệu suất HCO

$$Y_h = \frac{X_h \cdot V_L \cdot 100\%}{W_F} = \frac{0.04 \cdot 0.4792 \cdot 100\%}{0.8286} = 2.313\%$$

4. Độ chuyển hóa

$$\begin{aligned} \text{Độ chuyển hóa thô (\% khối lượng)} &= 100\% (Y_l + Y_h) \\ &= 100 - (9.253 + 2.313) = 88.434\% \end{aligned}$$

Bài 4. Giải thích ý nghĩa của các thông số ghi trên vỏ bao bì dầu nhớt động cơ xe gắn máy: API SG. SAE 20W50?

Hướng dẫn:

“API SG” là thông số chỉ đặc tính chất lượng của dầu nhớt của Viện Dầu mỏ Hoa Kỳ (API): dầu nhớt dùng cho động cơ chạy bằng xăng, có cấp chất lượng SG.

“SAE 20W50” là thông số chỉ đặc tính độ nhớt của dầu nhớt của Hiệp hội Kỹ sư Ô tô Hoa Kỳ (SAE): dầu này khi sử dụng ở môi trường nhiệt độ thấp thì có độ nhớt tương đương với dầu SAE 20W nhưng ở môi trường nhiệt độ cao thì có độ nhớt tương đương với dầu SAE 50.

Bài 5. Xác định độ nhớt động học ở 40⁰C của dầu nhớt hỗn hợp phối trộn từ 2 loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500 với tỷ lệ tương ứng là 60%kl và 40%kl.

Hướng dẫn: sử dụng biểu đồ tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn từ hai loại dầu nhớt.

Kết quả: độ nhớt động học ở 40⁰C của dầu nhớt hỗn hợp: 47,4 cSt.

Bài 6. Tính thể tích nguyên liệu (phân đoạn C₅-C₆) cần cho thí nghiệm đồng phân hóa nếu các thông số vận hành của sơ đồ thí nghiệm như sau: khối lượng xúc tác Pt.Al₂O₃ là 2,5 g, tốc độ nạp liệu 1,5 h⁻¹, tỷ trọng khối của xúc tác

(compacted bulk density) là 650 kg.m^3 . Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 1h.

Bài giải: Tốc độ nạp liệu là tỷ lệ của thể tích nguyên liệu trên một 1 m^3 xúc tác trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt} \cdot t} = VVH \cdot V_{xt} \cdot t$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h^{-1}).

V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m^3).

V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m^3).

t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác:

$$V_{xt} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,0025}{650} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3\text{)}$$

Thể tích nguyên liệu cần cho phản ứng là:

$$V_{nl} = 5,3 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot 1 = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3\text{)} \text{ hoặc } 5,7 \text{ ml.}$$

Đáp số: 5,7 ml.

Bài 7. Tính tỷ lệ isobutan.butylen. tỷ lệ axit.hydrocacbon của thí nghiệm alkyl hóa iso butan.

- Tỷ lệ isobutan.butylen = $4 \cdot 0,5 = 8 \cdot 1$
- Tỷ lệ axit.hydrocacbon = $2 \cdot (2 + 0,25) = 0,89$

Bài 8. Xác định tốc độ thể tích khối (PPH) trong bài thí nghiệm làm sạch dầu DO

$$PPH = (\text{khối lượng nguyên liệu. khối lượng xúc tác}). 1 \text{ giờ}$$

Khối lượng xúc tác: 10,0 gam

Khối lượng nguyên liệu: 23,0 gam

$$\text{Do vậy: } PPH = 23 \cdot 10 = 2,3 \text{ h}^{-1}$$

Bài 9. Sau 1,5 h tiến hành thí nghiệm reforming xúc tác, người sử dụng 8 ml phân đoạn $80-180^\circ\text{C}$. Lò phản ứng là một ống thép hình trụ có đường kính ngoài 20mm và dày 2mm. Lớp xúc tác chứa Pt-Re. Al_2O_3 ($\rho=750 \text{ kg.m}^3$) cao 30 cm. Tính vận tốc nạp liệu của thí nghiệm trên và nhận xét kết quả thu được.

Bài giải: Tốc độ nạp liệu (tốc độ thể tích) được xác định bằng tỷ số giữa thể tích nguyên liệu và thể tích xúc tác sử dụng trong thiết bị phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt}.t} \quad (1)$$

Trong đó, VVH – vận tốc nạp liệu (h^{-1}).

V_{nl} – thể tích nguyên liệu (m^3).

V_{xt} – thể tích lớp xúc tác (m^3).

t – thời gian phản ứng (h).

Thể tích lớp xúc tác trong lò phản ứng:

$$V_{xt} = \frac{\pi D^2}{4} . h + \frac{\pi (D - 2\sigma)^2}{4} . h$$

Ở đây, D – đường kính ngoài của lò phản ứng (m).

d – đường kính trong của lò phản ứng (m).

σ – độ dày của thành lò phản ứng (m).

h – chiều cao lớp xúc tác (m).

Theo điều kiện bài toán, thể tích lớp xúc tác là:

$$V_{xt} = \frac{\pi (0,2)^2}{4} . h + \frac{\pi (0,02)^2}{4} . h = 3,14 . (0,02)^2 . 0,03 = 7,6 . 10^{-6} \quad (m^3)$$

Từ (1), tốc độ nạp liệu đã tiến hành trong thí nghiệm là:

$$VVH = \frac{V_{nl}}{V_{xt}.t} = \frac{8.10^{-6}}{7,6.10^{-6} . 1,5} = 0,7 \quad h^{-1}$$

Theo lý thuyết vận tốc nạp liệu tối ưu cho phép thu sản phẩm lỏng cao nhất với chỉ số octane mong muốn nằm trong khoảng $1,5 \text{ h}^{-1}$. Giảm tốc độ thể tích sẽ dẫn đến giảm hiệu suất xăng, tăng lượng sản phẩm khí và tăng tốc độ tạo cốc. Khi hoạt động không được phép giảm tốc độ thể tích thấp hơn $\frac{1}{2}$ so với thiết kế hay nhỏ hơn $0,75 \text{ h}^{-1}$. Thí nghiệm trên đã tiến hành với $VVH=0,7h^{-1} < 0,75h^{-1}$, như vậy không đảm bảo yêu cầu.

B10. Dựa vào số liệu sau:

Khối lượng dầu thô: $M= 3236 \text{ g}$

Tỷ trọng: $D_4^{15} = 0,8397$

Số liệu chưng cất:

TT	Nhiệt độ $^{\circ}\text{C}$	Khối lượng, g	% trọng lượng	% trọng lượng cộng dồn	Tỷ trọng ở 15°C	% thể tích	% thể tích cộng dồn
1	$T_{sđ} 70$	64.8			0.6655		
2	70-80	22.5			0.6928		

3	80-90	27.1			0.7090		
4	90-100	31.6			0.7163		
5	100-110	28.4			0.7241		
6	110-120	25.8			0.7286		
7	120-130	25.8			0.7314		
8	130-140	27.7			0.7359		
9	140-150	32.3			0.7405		
10	150-160	36.5			0.7454		
11	160-170	42.7			0.7496		
12	170-180	46.9			0.7512		
13	180-190	48.6			0.7522		
14	190-200	47.6			0.7523		
15	200-210	46.3			0.7537		
16	210-220	48.2			0.7556		
17	220-230	51.5			0.7624		
18	230-240	56.1			0.7702		
19	240-250	61.0			0.7769		
20	250-260	67.2			0.7823		
21	260-270	72.7			0.7869		
22	270-280	75.6			0.7909		
23	280-290	74.0			0.7949		
24	290-300	67.2			0.7991		
25	300-310	59.3			0.8028		
26	310-320	56.1			0.8060		
27	320-330	58.7			0.8093		
28	330-340	64.5			0.8128		
29	340-350	67.8			0.8170		
30	350-360	59.0			0.8289		
31	> 360	1752			0.9789		
	Thu hồi	12.0			--		
	Dính ước	2.0			--		
	Mất mát				--		

Yêu cầu tính toán:

1. Tính thể tích dầu thô

Thể tích dầu thô được tính theo công thức: $V = M.D$

(i) Gợi ý

Trong đó: M là khối lượng dầu thô

D là tỷ trọng của dầu thô

Đáp án: $V=3882$ ml

2. Tính % trọng lượng, % trọng lượng cộng dồn, % thể tích, % thể tích cộng dồn.

(ii) Gợi ý

% trọng lượng = $m.M$

Trong đó:

m là khối lượng của phân đoạn, ví dụ phân đoạn $T_{sđ} - 70$ có $m= 64,8$ gam

M là khối lượng của dầu thô đem chưng cất

% trọng lượng cộng dồn= \sum % trọng lượng các phân đoạn, ví dụ: % trọng lượng phân đoạn $T_{sđ} - 80 =$ % trọng lượng phân đoạn $T_{sđ} - 70 +$ % trọng lượng phân đoạn $70 - 80$.

% thể tích = $v.V$

Trong đó: V là thể tích của mẫu dầu thô

v là thể tích của phân đoạn, v được tính theo công thức sau

$v=m.d$ (m: khối lượng phân đoạn, d là tỷ trọng của phân đoạn)

% thể tích cộng dồn = \sum % thể tích các phân đoạn

(Ví dụ: % trọng lượng phân đoạn $T_{sđ} - 80 =$ % thể tích phân đoạn $T_{sđ} - 70 +$ % thể tích phân đoạn $70 - 80$)

Đáp án:

Sau đây là đáp án tính cho một số phân đoạn, học viên tự tính tiếp các phân đoạn còn lại từ 90°C trở đi

TT	Nhiệt độ $^{\circ}\text{C}$	Khối lượng, g	% trọng lượng	% trọng lượng cộng dồn	Tỷ trọng ở 15°C	% thể tích	% thể tích cộng dồn
1	$T_{sđ} 70$	64,8	1,99	1,99	0,6655	2,54	2,54
2	70-80	22,5	0,69	2,68	0,6928	0,84	3,38
3	80-90	27,1	0,83	3,15	0,7090	0,98	4,36

3. Vẽ đồng thời 2 đường cong chưng cất điểm sôi thực mô tả mối quan hệ giữa nhiệt độ sôi % trọng lượng và nhiệt độ sôi % thể tích.

Gợi ý: Trục tung (trục thẳng đứng) chỉ giá trị nhiệt độ sôi

Trục hoành (trục nằm ngang) chỉ giá trị % khối lượng hoặc thể tích

Bài 11. Tiến hành một thí nghiệm trên thiết bị MAT, nguyên liệu tham gia quá trình phản ứng là 0,8286gam, sau thí nghiệm thu được 770 ml khí ở nhiệt độ 27°C và áp suất bằng 765.2 mmHg.

Với thành phần khí thu được từ sắc ký khí như sau:

Số thứ tự	Tên sản phẩm khí	% Mole từ sắc ký đồ
1	N2 (b)	80,571
2	H2 (a)	1,713
3	CH4 (c)	1,573
4	C2H6 (d)	0,588
5	C2H4 (e)	1,143
6	C3H8 (f)	3,482
7	C3H6 (g)	2,104
8	I-C4H10 (h)	4,980
9	n-C4H10 (i)	1,327
10	1-C4H8 (j)	0,171
11	i-C4H8 (k)	0,137
12	t-2-C4H8 (l)	0,182
13	c-2-C4H8 (m)	0,138
14	1,3-C4H6 (n)	1,891
15	C5+	0,000

Coi như thí nghiệm có độ thu hồi 100% (không có sự mất mát trong quá trình thí nghiệm)

Tính toán:

1. Khối lượng sản phẩm khí thu được
2. Tính hiệu suất khí

Bài giải

Thành phần khí thu được bao gồm khí sản phẩm và cả khí Nitơ thổi sản phẩm và làm sạch. Vì vậy phải loại khí Nitơ trong quá trình tính toán.

Bảng phân tích sản phẩm khí quy đổi lại thành phần khí (không có Nitơ)

Thể tích sản phẩm khí

$$V_t^o \frac{100}{100} V_{N_2} V_t = \frac{100}{100} \cdot 80,571 \cdot 70 = 137.54 \text{ ml}$$

N_{N_2} : phần mol khí Nitơ trong khí thu được

V_t : thể tích tổng khí thu được trong thí nghiệm (bao gồm cả Nitơ)

Từ bảng phân tích sắc ký khí thu được ta quy đổi thành phần các khí sản phẩm (không có Nitơ)

Số thứ tự	Tên sản phẩm khí	% Mole
2	H ₂ (a)	8,815
3	CH ₄ (c)	8,098
4	C ₂ H ₆ (d)	3,027
5	C ₂ H ₄ (e)	5,880
6	C ₃ H ₈ (f)	17,91
7	C ₃ H ₆ (g)	10,82
8	i-C ₄ H ₁₀ (h)	25,63
9	n-C ₄ H ₁₀ (i)	6,831
10	1-C ₄ H ₈ (j)	0,880
11	i-C ₄ H ₈ (k)	0,706
12	t-2-C ₄ H ₈ (l)	0,934
13	c-2-C ₄ H ₈ (m)	0,711
14	1,3-C ₄ H ₆ (n)	9,734
15	C ₅ +	0

1. Khối lượng khí sản phẩm

Thể tích từng khí sản phẩm được tính theo công thức sau:

$$V_i = \frac{N_i \cdot \gamma_i^o}{100}$$

Khối lượng từng khí sản phẩm được tính theo công thức

$$W_i = \frac{Y_i \cdot M_i}{22412} \text{ g}$$

Số thứ tự	Tên	% Mole	Phân lượng (g.mol)	tử	V _i	W _i
1	H ₂ (a)	8,815	2		12,0	0,001071
2	CH ₄ (c)	8,098	16		11,0	0,007874
3	C ₂ H ₆ (d)	3,027	30		4,12	0,005519
4	C ₂ H ₄ (e)	5,880	28		8,00	0,010006
5	C ₃ H ₈ (f)	17,91	44		24,4	0,047913

6	C3H6 (g)	10,82	42	14,7	0,027632
7	i-C4H10 (h)	25,63	58	34,9	0,09034
8	n-C4H10 (i)	6,831	58	9,30	0,024079
9	1-C4H8 (j)	0,880	56	1,19	0,002996
10	i-C4H8 (k)	0,706	56	0,96	0,002404
11	t-2-C4H8 (l)	0,934	56	1,27	0,003181
12	c-2-C4H8 (m)	0,711	56	0,96	0,002423
13	1,3-C4H6 (n)	9,734	54	13,2	0,031942
14	C5+	0	75	0	0

Tổng khối lượng khí:

$$W_g \sum z_i = 0,2574$$

2. Hiệu suất khí

$$Y_k = \frac{W_g \sum z_i}{W_F} = \frac{0,2574}{0,8286} = 31,1\%$$

Bài 12. Lập công thức pha chế sản phẩm dầu nhờn có các đặc trưng kỹ thuật sau:

- + Độ nhớt động học ở 40°C: 68 mm.s² (cSt)
- + Nhiệt độ đông đặc: 30°C

Hướng dẫn:

- + Sử dụng hai loại dầu gốc SPN 150 và SPN 500.
- + Phụ lục 1: Biểu đồ để tính độ nhớt của hỗn hợp phối trộn từ hai loại dầu nhờn.
- + Phụ lục 2: Đặc tính kỹ thuật của phụ gia HiTEC 623.

Kết quả:

Đơn pha chế:

- Dầu gốc 150 SPN: 28,8% kl
- Dầu gốc 500 SPN: 71,2% kl
- Phụ gia HiTEC 623: 0,12% kl

(Vì lượng phụ gia quá nhỏ nên ta xem như sai số)

Bài 13. Trong công nghiệp, quá trình đồng phân hóa n-hexan được thực hiện trong lò phản ứng chứa nhiều ống nhỏ nạp xúc tác Pt.Al₂O₃. Kích thước của mỗi ống như sau: đường kính trong 50 mm, chiều dài 6m. Tính số ống cần thiết cho lò phản ứng theo điều kiện vận hành dưới đây: công suất của tổ hợp

tính theo nguyên liệu lỏng $V_{nl} = 150 \text{ m}^3 \cdot \text{ngày}$, tốc độ nạp liệu $VVH = 2 \text{ h}^{-1}$, hiệu suất chuyển hóa của nguyên liệu trong một vòng tuần hoàn là $X = 60\%$.

Gợi ý: 1) hệ số tải trọng của lò phản ứng được tính theo công thức:

$$K_{tt} = \frac{1}{1 - X}$$

Trong đó X phần nguyên liệu chưa được phản ứng.

2) thể tích vùng phản ứng (m^3):

$$V_{pu} = \frac{V_{nl}}{VVH} K_{tt}$$

Bài giải:

Trước hết tính hệ số tải trọng của lò phản ứng:

$$K_{tt} = \frac{1}{1 - X} = \frac{1}{1 - 0,4} = 1,67$$

ở đây 0,4 – phần nguyên liệu chưa được phản ứng (1-0,6).

Thể tích vùng phản ứng:

$$V_{pu} = \frac{V_{nl}}{VVH} K_{tt} = \frac{150}{24 \cdot 2} \cdot 1,67 = 5,22 \text{ (m}^3\text{)}$$

Thể tích của một ống đựng xúc tác:

$$V_{oxl} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot l = \frac{3,14 \cdot (0,05)^2}{4} \cdot 6 = 0,012 \text{ (m}^3\text{)}$$

Tổng số ống cần thiết cho lò phản ứng là:

$$N = \frac{V_{pu}}{V_{oxl}} = \frac{5,22}{0,012} = 435 \text{ (ống)}$$

Đáp số: 435 ống.

Bài 14. Xác định khối lượng iso butan hòa tan trong 2 lít axit sunfuric (đậm đặc 99,5%) ở điều kiện khuấy trộn lý tưởng. 0°C . Tỷ trọng của axit là 1,84 kg.l

Lượng iso butan hòa tan trong axit H_2SO_4 ở điều kiện trên là: 0,1 % khối lượng.

Khối lượng axit sử dụng:

$$m = V \times d$$

d : tỷ trọng axit = 1,84

do vậy: $m = 2 \times 1,84 = 3,68 \text{ kg}$

Lượng iso butan hòa tan trong axit H_2SO_4 :

$$m_{iC4} = (0,1 \times 3,68 \times 1000) : 100 = 3,68 \text{ g}$$

Bài 15. Xác định lượng khí hydro còn dư sau phản ứng. Thời gian phản ứng 8 giờ, hàm lượng hydro trong khí sau phản ứng là 89.136 % mol và lượng khí đo được sau phản ứng 15,17 ft³.

Thể tích hydro thu được sau phản ứng

$$V_i = \frac{N_i \cdot V_t^0}{100}$$

trong đó:

V_i = thể tích chất i trong sản phẩm khí (ml)

N_i = phần trăm mol của các chất trong sản phẩm khí (%mol)

Do đó:

$$V_{\text{hydro}} = (89,136 \times 15,17 \times 28,317) \cdot 100 = 382,900 \text{ lít}$$

Bài 16. Tính đường kính lò phản ứng của tổ hợp reforming xúc tác công suất 850 tấn.ngày, biết rằng: nguyên liệu là phân đoạn 80-180⁰C ($d_4^{20} = 0,725$, M=109), nhiệt độ và áp suất trong lò phản ứng là 500⁰C và 3,5MPa, tốc độ thể tích nạp liệu VVH=1,5h⁻¹, bội số tuần hoàn hydro là w=1000 m³.m³ nguyên liệu. Hệ số nén của hơi nguyên liệu và của hydro lần lượt là 0,8 và 1. Vận tốc chuyển động của hỗn hợp hơi trong lò phản ứng là v=0,45 m.s.

Gợi ý:

Thể tích hơi nguyên liệu tại nhiệt độ T và áp suất P được xác định bằng công thức:

$$V_{nl}^T = \frac{G_{nl}}{M \cdot 24} \cdot 22,4 \cdot \frac{(T + 273) \cdot 0,101}{273 \cdot P \cdot 3600} \cdot Z_{nl}$$

Trong đó, V_{nl}^T thể tích hơi nguyên liệu tại điều kiện phản ứng, (m³.s).

G_{nl} – công suất của tổ hợp, (tấn.ngày).

M – khối lượng phân tử trung bình của nguyên liệu (kg.kmol).

Z_{nl} – hệ số nén đối với hơi nguyên liệu.

Thể tích của hydro tuần hoàn:

$$V_{th}^T = \frac{G_{nl}}{24 \cdot d_4^{20}} \cdot \frac{(T + 273)}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z_{hydro}$$

Trong đó, w bội số tuần hoàn hydro, (m³.m³).

Bài giải:

Thể tích hơi nguyên liệu tại điều kiện phản ứng (T=500⁰C, P=3,5MPa):

$$V_{nl}^{500} = \frac{G_{nl}}{24 \cdot M} \cdot 22,4 \cdot \frac{(T - 273) \cdot 0,101}{273 \cdot P \cdot 3600} \cdot Z \cdot \frac{850000}{24 \cdot 109} \cdot 22,4 \cdot \frac{(500 - 273) \cdot 0,101}{273 \cdot 3,5 \cdot 3600} \cdot 0,8 \cdot 0,132 \quad (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

Thể tích khí hydro tuần hoàn:

$$V_{th}^T = \frac{G_{nl}}{24 \cdot d_4^{20}} \cdot \frac{(T - 273)}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z_{hydro}$$

$$= \frac{850000}{24 \cdot 725} \cdot 1000 \cdot \frac{(500 - 273)}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{3,5} \cdot 1 \cdot 1,11 \quad (\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

Thể tích xúc tác trong các lò phản ứng:

$$V_{xt} = \frac{V_{nl}}{V_{VH}} = \frac{850}{24 \cdot 0,725 \cdot 1,5} = 82,57 \quad (\text{m}^3)$$

Tiết diện của lò phản ứng:

$$F = \frac{V_{nl}^{500}}{v} = \frac{V_{th}^{500}}{0,45} = 0,132 \cdot 1,11 = 2,76 \quad (\text{m}^2)$$

Đường kính của lò phản ứng:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,76}{3,14}} = 1,9 \quad (\text{m})$$

Đáp số: 1,9 m

NHỮNG GỢI Ý VỀ TÀI LIỆU PHÁT TAY

1. Các bài kiểm tra, tính toán kết quả (giáo viên tự chuẩn bị)
2. Các bài tập về tính hiệu suất, tốc độ thể tích, khối lượng, công thức pha chế (dựa vào bài mẫu giáo viên soạn thêm cho học viên)
2. Các hướng dẫn sử dụng thiết bị hỗ trợ trong thực hành như cân, các dụng cụ thể tích. (giáo viên tự chuẩn bị).
3. Tài liệu giới thiệu về các dạng thiết bị, dụng cụ của các nhà cung cấp khác nhau (giáo viên liên hệ với các nhà cung cấp để có tài liệu, hoặc tra trên mạng internet để cập nhật các tài liệu mới).
4. Các bảng nội quy phòng thí nghiệm (giáo viên liên hệ với các phòng thí nghiệm để có mẫu tham khảo).
5. Sơ đồ bố trí phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị).
6. Sơ đồ thiết kế phòng thí nghiệm: bàn, hệ thống thoát nước, hệ thống điện,... (giáo viên tự chuẩn bị)
7. Sơ đồ phòng cháy, chữa cháy cho phòng thí nghiệm (giáo viên tự chuẩn bị)

KẾ HOẠCH VÀ CÁCH THỨC ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ HỌC TẬP MÔĐUN

Trong khi chấm điểm các hoạt động trong bài thực hành, giáo viên cần dành ra một tỷ lệ phần trăm điểm nhất định cho việc đánh giá về hành vi, ứng xử, thao tác, sự tuân thủ nội quy, qui chế trong phòng thí nghiệm.

Đánh giá, cho điểm:

Đối với mỗi bài học: *tổng số điểm là 10*

- Kiểm tra cá nhân trước lớp về kiến thức bài thực hành (3 điểm)
- Qua bài thực hành. (5 điểm)
- Qua ý thức chấp hành nội quy phòng thí nghiệm. (2 điểm)

Đối với toàn bộ mô-đun: tổng điểm 100 (trong đó 70 điểm tối đa cho 7 bài học và 30 điểm tối đa cho một bài kiểm tra tổng hợp cuối kỳ)

Tổng điểm	Kết quả
50-100	Đạt
40-49	Thi lại lần hai
<40	Không đạt, học lại

Việc đánh giá kết quả cuối cùng theo đúng quy chế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ASTM D 2892 99a: Standard test method for distillation of crude petroleum (15 Theoretical plate column)
2. ASTM D 5236 99a: Standard test method for distillation of heavy hydrocarbon mixture (vacuum potstill method).
3. P.Vaxcixenxk, Kỹ thuật phòng thí nghiệm I, II, III. Nhà xuất bản đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1979.
4. Giáo trình thí nghiệm hóa đại cương. Trường đại học kỹ thuật tp HCM, 1994
5. A.P.Kreskov (người dịch: Từ Vọng Nghi, Trần Tứ Hiếu). Cơ sở hóa học phân tích, tập I, II, Nhà xuất bản đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội, 1990
6. Douglas A. Skoog. Analytical Chemistry, USA, 1963
7. Nguyễn Quang Huỳnh, Doãn Học Phòng, Sổ tay công nhân thí nghiệm hóa chất. Nhà xuất bản công nhân kỹ thuật, Hà nội, 1985
8. F.Elizabeth Prichard, Quality in the analytical chemistry laboratory, Published on behalf of ACOL, USA, 1995
9. Nguyễn Dương, Hướng dẫn công tác phòng cháy, chữa cháy ở nhà máy xí nghiệp. Nhà xuất bản công an nhân dân, Hà nội, 1983
10. Laboratory design, USA, 1982

BÀI GIẢNG

QUÁ TRÌNH LỌC TÁCH VẬT LÝ

Giảng viên biên soạn: GVC. ThS. Trần Văn Tiến

Tên môn học : Quá trình Lọc tách vật lý

Số ĐVHT : 5 (75 tiết)

Tài liệu học tập: + *Sách, giáo trình chính:*

1. **Bài giảng QUÁ TRÌNH LỌC TÁCH VẬT LÝ**, Trần Văn Tiến
2. **Tập Các hình vẽ, sơ đồ, cấu tạo thiết bị chỉ định trong Bài giảng**, Trần Văn Tiến
3. ***Procédés de Séparation***, tập 2, 655 trang, Jean-Pierre Wauquier NXB TECHNIP - Paris, 1998.

(Chú ý: Bài giảng này được biên soạn theo cuốn *Procédés de Séparation*. Các hình vẽ, sơ đồ, cấu tạo thiết bị chỉ định trong Bài giảng, sinh viên tra trực tiếp theo số thứ tự của hình trong cuốn *Procédés de Séparation*.)

+ *Sách tham khảo:*

1. Nguyễn Bin. Các Quá trình, Thiết bị trong Công nghệ Hóa chất và Thực phẩm, tập 4: Chung luyện, Hấp thụ, Trích ly, Kết tinh, Hấp phụ, Sấy. NXB KH&KT Hà Nội, 2002.
2. Nguyễn Bin. Tính toán Quá trình, Thiết bị trong Công nghệ Hóa chất và Thực phẩm, tập 1&2. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2001.
3. Nguyễn Bin, Đỗ Văn Đài, Long Thanh Hùng, Đinh Văn Huỳnh, Nguyễn Trọng Khuông, Phan Văn Thom, Phạm Xuân Toàn, Trần Xoa. Sổ tay Quá trình và Thiết bị Công nghệ Hóa chất, tập 1&2. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2004.

Chương mở đầu :

TỔNG QUAN VỀ MÔN HỌC QUÁ TRÌNH LỌC TÁCH VẬT LÝ

1. Sơ đồ tất cả các loại quá trình trong nhà máy lọc dầu

(Hình 1.1a)

2. Sơ đồ tất cả các loại phân xưởng trong nhà máy lọc dầu

(Hình 1.2)

3. Vai trò của Công nghệ Lọc dầu trong nhà máy lọc dầu

Dầu thô được tạo thành từ hỗn hợp phức tạp gồm rất nhiều các hợp chất, phần lớn là hydrocarbon. Để thu được các sản phẩm dầu mỏ đáp ứng được các tiêu chuẩn kỹ thuật thương mại, đầu tiên cần phải thực hiện một quá trình phân riêng dầu mỏ nguyên khai thành nhiều phân đoạn khác nhau. Các phân đoạn này, tiếp sau đó phải được tinh luyện làm sạch, hay phải trải qua các quá trình chuyển hóa hóa học, đặc biệt là nhằm phục vụ cho các nhu cầu của ngành hóa dầu sau này. Nguyên lý cơ sở của một công đoạn phân riêng được minh họa trong **Hình 1.1**.

Hỗn hợp ban đầu (dầu thô hoặc hỗn hợp khác, A, B, C...) được phân riêng ra thành các cấu tử khác nhau hay các phân đoạn khác nhau nhờ những tính chất đặc trưng, ví dụ bằng khoảng nhiệt độ sôi. Một công đoạn như vậy thông thường đòi hỏi sự tiêu tốn năng lượng (đun sôi trong chưng luyện hay làm lạnh trong kết tinh) hay đòi hỏi sự trợ giúp của một tác nhân phân riêng chọn lọc (dung môi trích ly, hấp thụ, chất hấp phụ).

Trong các trường hợp nói riêng của lọc dầu thô, các quá trình lọc tách vật lý bảo đảm được 3 chức năng chính sau:

- **Các quá trình phân đoạn**

Quá trình chưng cất khí quyển cho phép phân đoạn dầu thô thành các phân đoạn khác nhau: khí dầu hóa lỏng LPG, xăng, kerosen, gazol, fuel... được cho ví dụ trên **Hình 1.2**. Với các quá trình chuyển hoá hoá học, trong hầu hết các trường hợp, sau khi thực hiện quá trình, dòng sản phẩm thường phải trải qua một công đoạn phân đoạn nhằm mục đích thu được các sản phẩm có chất lượng đáp ứng các tiêu chuẩn kỹ thuật nghiên cứu.

- **Các quá trình tuần hoàn lại**

Hầu hết các công đoạn chuyển hóa hóa học đều được đặc trưng bởi sự chuyển hóa từng chặng không hoàn toàn, tiếp đó lại là một công đoạn phân riêng để tách riêng và tuần hoàn lại các cấu tử chưa được chuyển hóa, vì hệ số chuyển hoá tùy thuộc quá trình thường nằm trong khoảng 10-90% (**Hình 1.3**). Như vậy, sự cần thiết gia tăng chỉ số octan IO của các nguồn xăng cơ sở nhằm sản xuất ra các loại xăng không chì, dẫn đến việc phải tiến hành các quá trình đồng phân hóa các n-parafin thành các iso-C₅ và C₆. Các n-parafin không được chuyển hóa khi đi ra khỏi quá trình đồng phân hóa sẽ được tách ra bởi các rây phân tử có kích thước 5A^o và được tái tuần hoàn, nhằm đạt kết quả đồng phân hóa hoàn toàn các parafin này.

- **Các quá trình làm sạch**

- Làm sạch cho nguyên liệu trước khi phản ứng: tách các loại tạp chất (như H₂S, mercaptan có trong hỗn hợp khí trên rây phân tử 13X) mà chúng có phản ứng phụ với xúc tác trong nguyên liệu đầu là rất cần thiết cho các công đoạn hạ lưu, vì trong các công đoạn có xúc tác, chất xúc tác rất nhạy phản ứng với các tạp chất có trong nguyên liệu.

- Làm sạch để hoàn thiện chất lượng tạo sản phẩm (tách aromatic, parafin để sản xuất dầu nhờn, tách aromatic cho nhiên liệu).

- Làm sạch để đáp ứng yêu cầu là một vài sản phẩm thu được phải có độ tinh khiết cao để ứng dụng cho các nhu cầu của hóa dầu (ví dụ sản xuất H₂, i/n-parafin, BTX ... tinh khiết).

- Làm sạch nhằm tách triệt để các tạp chất độc hại có trong các chất thải là khí, nước từ nhà máy ra môi trường (như hấp thụ H₂S bằng dung môi amin).

Giáo trình này đề cập chủ yếu đến quá trình phân riêng các hỗn hợp đồng nhất. Các hỗn hợp này cần được tách thành các nhóm cấu tử hay thậm chí thành các cấu tử tinh khiết nhờ các quá trình lọc tách vật lý (hay quá trình truyền chất) khá phức tạp. Các quá trình này, tùy từng trường hợp, sẽ đòi hỏi từ một hay một tập hợp các công đoạn tinh chế lại một cách chọn lọc một vài cấu tử trong phân đoạn ban đầu.

Chương 1 : ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH CHUNG CÁT, HẤP THỤ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

1.1. CHUNG CÁT KHÍ QUYỀN DẦU THÔ

1.1.1. Các quy trình công nghệ của phân xưởng chung cát khí quyền dầu thô

1.1.1.1. Quy trình công nghệ thông dụng

Chung cát khí quyền là 1 công đoạn căn bản của quy trình công nghệ lọc dầu, công đoạn này ra đời từ cuối thế kỷ XIX. Vì nó là công đoạn đầu tiên trong quy trình công nghệ lọc dầu, nên chung cát khí quyền luôn phải xử lý lượng lớn nhất nguyên liệu và nó đóng vai trò quyết định trong vận hành nhà máy lọc dầu. Năng suất của công đoạn thay đổi từ 300.000 đến hơn 10 triệu tấn dầu thô/năm. Giá thành của 1 phân xưởng chung cát khí quyền năng suất 10 triệu tấn dầu thô/năm vào thời điểm năm 1994 là khoảng 120-150 triệu USD. Trên phương diện tổng quát, từ nguyên liệu là dầu thô, qua phân xưởng chung cát khí quyền, ta sẽ thu được các phân đoạn sản phẩm dầu thô như sau:

a. Một phân đoạn khí (C_1-C_4) và xăng ($C_5-C_{10,11}$, $ts=30-180^\circ C$)

phân đoạn hỗn hợp khí-xăng này, thông thường sau khi được xử lý hydro (để tách S, N, O...), và sau khi được tách riêng khí ra khỏi xăng, chúng sẽ là nguyên liệu cho các công đoạn:

- a.1. Xử lý khí: -tách riêng C_1-C_2 làm khí đốt dùng trong nhà máy
- tách riêng C_3 và riêng C_4 là các dạng khí hoá lỏng (v. 5.3).

a.2. Sản xuất xăng: tùy thuộc yêu cầu mà phân đoạn xăng có thể được phân đoạn nhằm mục đích sản xuất các sản phẩm sau:

+ **Xăng động cơ ô tô:** Phân đoạn xăng lấy trực tiếp từ dầu mỏ có trị số octan rất thấp: từ 30-60, trong khi đó yêu cầu về trị số octan cho xăng động cơ ít nhất phải lớn hơn 70. Do vậy phải dùng 4 biện pháp khác nhau để nâng cao chất lượng xăng như sau:

- Dùng các phụ gia chì: tetrametyl chì hoặc tetraetyl chì có tác dụng phá huỷ các hợp chất trung gian hoạt động (peroxyt, hydroperoxyt) và do đó làm giảm khả năng bị cháy kích nổ tức là làm tăng khả năng cháy điều hoà, kết quả là trị số octan của xăng được nâng cao. Tuy nhiên, lượng phụ gia chì khi cho vào xăng cũng chỉ làm tăng nhiều nhất từ 6 đến 12 đơn vị octan, trong khi nó lại rất độc, do vậy biện pháp này hiện nay đã bị loại bỏ.

- Dùng các phụ gia không chứa chì như các hợp chất chứa oxy (giải pháp tạm thời): metanol (RON=127-136, rất độc, không dùng nữa), etanol (RON=120-135), MTBE (Metyl Tert-Butyl Ete, RON=115-123), ETBE (Etyl Tert-Butyl Ete, RON=110-119), TAME (Tert-Amyl Metyl Ete, RON=111-116), ... Trong các loại trên, etanol được sử dụng nhiều nhất ở châu Mỹ (10-22%), tiếp đến là MTBE (tối 15%). Ví dụ: chỉ với 10% etanol hoà với 90% một loại xăng có RON=87, sẽ cho hỗn hợp xăng mới có RON=90-92; còn với 15% MTBE hoà với 85% cũng với loại xăng có RON=87, sẽ cho hỗn hợp xăng mới có RON=91-92.

- Pha trộn xăng có trị số octan cao như xăng alkyl hoá, izome hoá, ... vào xăng có trị số octan thấp.

- Hiện đại hoá các nhà máy lọc dầu (giải pháp lâu dài) bằng việc trang bị các phân xưởng sản xuất xăng có trị số octan cao như phân xưởng RC (xăng tái tạo xúc tác, IO=95), FCC (xăng cracking xúc tác, IO=92), ...

+ **Xăng động cơ máy bay:** đây là loại xăng cao cấp, có trị số octan bằng 100 trở lên. Thường nó là hỗn hợp xăng pha trộn của xăng cracking xúc tác với các thành phần có trị số octan cao.

+ **Xăng làm dung môi:** dùng làm dung môi hoà tan trong công nghiệp sơn, cao su, keo dán...; ngoài ra còn dùng làm dung môi trích ly chất béo (dầu mỡ động thực vật) trong công nghiệp hương liệu, dược liệu...

Thông thường xăng dung môi được lấy trực tiếp từ dầu mỏ là xăng parafin (hexan, heptan, octan...) có hàm lượng aromatic thấp (<5%). Còn loại xăng dung môi aromatic (benzen, toluen, xylen,... từ 40 đến 99%) phải lấy từ phân đoạn nặng của quá trình reforming.

+ **Xăng làm nguyên liệu cho tổng hợp hoá dầu:** gọi là phân đoạn naphta.

* Phân đoạn naphta của dầu họ naphtenic (chứa nhiều naphten và aromatic), được dùng để sản xuất các loại hydrocarbon thơm (BTX). Thông thường naphta là các phân đoạn hẹp để sản xuất một chất tinh khiết:

- Phân đoạn 60-85°C chứa nhiều metyl cyclopentan, cyclohexan sẽ cho hiệu suất thu benzen cao nhất.

- Phân đoạn 80-100°C chứa nhiều naphten C₇ sẽ cho hiệu suất thu toluen cao nhất.

- Phân đoạn 105-140°C chứa nhiều naphten C₈ sẽ cho hiệu suất thu xylen cao nhất.

* Ngược lại, phân đoạn naphta của dầu họ parafin (chứa nhiều parafin), lại được dùng rất tốt để làm nguyên liệu sản xuất các loại hydrocarbon olefin: etylen, propylen, butadien...

b. Một phân đoạn kerosen hoặc dầu hoả (C₁₁-C_{15,16}, ts=180-250°C)

Phân đoạn kerosen, tùy thuộc mục đích sản xuất loại sản phẩm nào mà khoảng phân đoạn có thể là hẹp hay rất rộng (ts=140-300°C). Thông thường nó được sử dụng chủ yếu cho 2 mục đích:

- Dùng làm nguyên liệu sản xuất nhiên liệu phản lực (ts=160-300°C, C₁₁-C_{17,18}, là ứng dụng chính)

- Dầu hoả dân dụng (ts=144-277°C, loại ít lưu huỳnh).

c. Một hoặc hai phân đoạn gasoil hay diesel (C₁₆-C_{20,30}, ts=250-350°C)

Tùy thuộc mục đích sản xuất loại sản phẩm nào mà khoảng phân đoạn có thể là hẹp hay rất rộng (ts=230-380°C). Thông thường nó được sử dụng chủ yếu cho 2 mục đích:

- Dùng làm nguyên liệu sản xuất nhiên liệu cho động cơ diesel (ts=230-310°C, C₁₅-C_{20,21} cho diesel nhẹ. Với diesel nặng, ts=310-380°C, có thể lên tới C₃₀).

- Ngoài ra còn dùng làm nhiên liệu dầu đốt dân dụng FOD.

d. Một phân đoạn mazut là cặn của tháp chưng cất khí quyển (C₂₀₊, ts=350⁺ °C) tách ở dưới đáy tháp

Phân đoạn này có thể được sử dụng:

- Hoặc làm nhiên liệu đốt trực tiếp cho các lò đốt công nghiệp,

- Hoặc làm nguyên liệu cho tháp chưng cất chân không tiếp theo với mục đích tách triệt để phân đoạn gasoil nặng ra khỏi phân đoạn gudron.

e. Một phân đoạn gasoil chân không (hay dầu nhờn C₂₁-C_{35,40}, ts=350-500,600°C) tách ở đỉnh và gần đỉnh tháp chưng cất chân không

Phân đoạn này có thể được sử dụng để:

- Sản xuất các sản phẩm trắng bằng các phương pháp hiện đại như caracking (thu xăng), hydrocracking (thu kerosen, diesel).
- Sản xuất dầu nhờn.

f. Một phân đoạn gudron ($C_{35,40}-C_{60,80}$, $ts=500,600^+ \text{ } ^\circ\text{C}$) tách ở đáy tháp chưng cất không

Phân đoạn này có thể được dùng để sản xuất nhựa đường (bitum, là ứng dụng quan trọng nhất), than cốc, bồ hóng, nhiên liệu đốt lò.

Một phân xưởng chưng cất khí quyển thường được thiết kế sao cho nó có khả năng xử lý được nhiều loại dầu thô có tính chất gần nhau như:

- nguồn nguyên liệu dầu thô thường xuyên của nhà máy;
- nguồn dầu nhẹ hơn chút ít, mà vì nó người ta phải tính đến việc thiết kế các vùng đỉnh tháp và lò cấp nhiệt có kích thước lớn hơn (do lượng hơi nhiều hơn);
- nguồn dầu nặng hơn, mà nhờ nó ta sẽ tính thiết kế đáy tháp và bộ phận trao đổi nhiệt có kích thước lớn hơn (vì lượng hơi ít).

Trong cả 3 trường hợp, năng suất xử lý chế biến thực tế cho mỗi trường hợp sẽ không như nhau nhằm giảm thiểu thiết kế dư (nâng cao hiệu năng của tháp). Cùng một loại lò, năng suất xử lý đối với dầu nặng sẽ lớn hơn và với dầu nhẹ sẽ nhỏ hơn.

Công đoạn chưng cất khí quyển cần được thiết kế sao cho trong trường hợp cần thiết vẫn có thể hoạt động được một cách hoàn hảo ở năng suất bằng khoảng 60% năng suất thiết kế danh nghĩa.

Hình 5.1. biểu diễn sơ đồ phân xưởng chưng cất khí quyển dầu thô.

Quá trình phân riêng thường diễn ra ở duy nhất 1 tháp, hoạt động dưới áp suất từ 1-3 bar, áp suất làm việc càng thấp càng tốt. Việc trích dòng sản phẩm được thực hiện nhờ thiết bị stripper. Các tháp stripper được đun sôi gián tiếp (khi ta muốn thu sản phẩm khô không chứa nước) hay thông thường hơn, chúng được đun bốc hơi bằng hơi nước trực tiếp, các phân nhẹ bốc hơi được quay trở lại tháp chính tại vị trí phía trên đĩa trích dòng lỏng.

Tháp chưng cất khí quyển, trong thực tế hoạt động như một tháp hấp thụ có hồi lưu, nó có từ 1-3 dòng hồi lưu tuần hoàn cho phép ta thu hồi được 1 lượng nhiệt khá cao.

Dầu thô được đun nóng sơ bộ trong chuỗi thiết bị trao đổi nhiệt thứ nhất nhờ sử dụng nhiệt thu hồi từ các sản phẩm và từ dòng hồi lưu tuần hoàn đến nhiệt độ khoảng $120-160^\circ\text{C}$, tại nhiệt độ này dầu thô sẽ được khử muối. Công đoạn này được thực hiện ở áp suất khá lớn (khoảng 12 bar) nhằm để hỗn hợp dầu thô và nước vẫn còn ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ mong muốn. Dầu thô đã tách muối được đun tiếp trong chuỗi thiết bị gia nhiệt thứ hai rồi được đưa vào lò đun để đạt được nhiệt độ khoảng $330-390^\circ\text{C}$ để cấp liệu ở trạng thái hóa hơi một phần cho tháp chính.

Dòng nguyên liệu vào tháp theo kiểu tiếp tuyến hoặc kiểu trực cánh nhằm tạo thuận lợi cho việc phân giải phần hơi.

Các quy trình công nghệ sử dụng trong phân xưởng chưng cất khí quyển là khá giống nhau. Tháp chưng cất khí quyển (tháp chính) cao khoảng 50m, thường có khoảng từ 20-50 đĩa chóp quy ước (vì có cả phần đĩa đệm), còn thiết bị stripper có từ 4-10 đĩa cùng loại với tháp chính. Đa số thiết bị đều được chế tạo từ thép carbone thường, ngoại trừ các vùng bị đốt nóng ở nhiệt độ cao phải chế tạo bằng hợp kim. Một phần của tháp thông thường được phủ lớp thép có 12% crom. Trong các vùng chịu ăn mòn ở trạng thái lạnh như đỉnh tháp, thiết bị hồi lưu phải chế tạo bằng vật liệu quý hoặc phải phủ các hợp kim đặc biệt.

Tháp thường được thiết kế với các đĩa cô điển kiểu chóp. Số ống hoặc vách chảy chuyên được xác định tùy theo tầm quan trọng của lưu thông lỏng-hơi trong vùng xem xét. Hiệu suất trao đổi chất của đĩa thường là tốt nhất ở vùng đỉnh tháp và trung bình trong vùng nằm giữa vùng trích gazol và vùng nhập liệu (sự phân đoạn được tinh luyện kỹ nhất nằm ở phía đỉnh tháp). Đĩa thường được chế tạo từ thép hợp kim (12% Crom). Trong các vùng phân đoạn hoặc vùng rửa ngày nay đôi khi người ta sử dụng đĩa kết cấu dạng đệm.

Thiết bị gia nhiệt sơ bộ bằng không khí nóng có thể được thực hiện bằng trao đổi nhiệt với khói lò. Khói lò có thể đi ra ở trạng thái tương đối lạnh nếu chất đốt đã được khử lưu huỳnh. Một phần gia nhiệt sơ bộ cũng có thể thực hiện được nhờ dòng tác nhân nóng không phải hydrocarbon (nước ngưng, nước muối). Hiệu suất gia nhiệt đạt được từ 80-90% khi sử dụng nhiệt của tháp và từ 90-95% khi sử dụng nhiệt của lò.

Đường kính của tháp thay đổi tùy theo từng vùng xem xét. Vùng đỉnh và đáy tháp có đường kính nhỏ nhất còn các vùng trao đổi nhiệt thường có đường kính lớn nhất để đảm bảo có 1 lượng lỏng lớn cho bơm và cho hồi lưu. Đường kính trung bình khoảng 9m đối với tháp xử lý 1000 t/h (tương ứng 8 triệu t/n với 11 tháng hoạt động).

1.1.1.2. Kết cấu ngưng tụ đỉnh tháp

Vấn đề tiết kiệm năng lượng là rất quan trọng trong quá trình chưng cất. Trước hết cần phải tận dụng hết lượng nhiệt do sản phẩm đỉnh tháp mang ra bằng cách cho nó trao đổi nhiệt với dầu thô lạnh. Các thiết bị trao đổi nhiệt ở đỉnh tháp thường được gọi là "Thiết bị trao đổi nhiệt dầu thô/hơi đỉnh tháp", chúng đòi hỏi kỹ thuật và sự giám sát rất đặc biệt, sự rò rỉ dầu thô trong ống truyền nhiệt sẽ dẫn đến làm giảm chất lượng sản phẩm đỉnh.

Quá trình ngưng tụ đơn ở đỉnh tháp được mô tả trong **Hình 5.1**:

Quá trình ngưng tụ kép ở đỉnh tháp được tiến hành như sau (**Hình 5.5**):

- Quá trình ngưng tụ thứ nhất được thực hiện bằng cách trao đổi nhiệt với dầu thô sao cho chỉ ngưng tụ đúng một lượng sản phẩm (hydrocacbon nhẹ) cần thiết để hồi lưu, chứ không ngưng tụ nước. Khi đó lượng hồi lưu là ở trạng thái nóng, không chứa nước (vì nó có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ ngưng tụ hơi nước) nhờ đó vấn đề ăn mòn trong đỉnh tháp được không chế.

- Quá trình ngưng tụ thứ hai được thực hiện với không khí hoặc với nước làm lạnh. Nhờ vậy naphta được tạo thành và nước acid được thu hồi riêng biệt sau khi lắng. Trong một vài trường hợp, quá trình ngưng tụ thứ hai này được thực hiện bằng cách trao đổi nhiệt với dầu thô lạnh theo phương pháp ngược dòng toàn bộ lượng hơi cần ngưng tụ.

1.1.1.3. Các quy trình công nghệ khác

Mỗi sơ đồ được sử dụng tùy thuộc vào lượng và chất sản phẩm mong muốn và vào khả năng cung cấp dầu thô.

Ở Pháp, sau chiến tranh thế giới thứ hai, các nhà máy lọc dầu thường sử dụng các loại dầu thô cố định, ít pha trộn (dầu Hassi-Messaoud, dầu Zarzaitine của Algérie). Từ sau năm 1960, nguồn cung cấp dầu thô đã phải thay đổi nhiều (dầu của Trung Đông), và do vậy dầu thô sử dụng bắt đầu được pha trộn. Trong những năm 1970-1980, nguồn cung cấp dầu thô được mở rộng thêm từ nguồn dầu thô biển Bắc và dầu thô của các nước Liên Xô cũ. Sự biến đổi này dẫn đến sự mềm dẻo, uyển chuyển hơn trong việc thiết kế và khai thác sử dụng các phân xưởng chế biến dầu.

Bên cạnh đó, do nhu cầu sản phẩm không ngừng gia tăng ở các nước công nghiệp phát triển, năng suất nhà máy đã thay đổi từ 1-3 triệu t/năm lên đến 5 triệu t/năm rồi đến tận 10

triệu t/năm (điều này tương ứng với tháp chưng cất có đường kính đến 10m). Tuy nhiên trong các nước chậm phát triển thì vẫn còn có các phân xưởng với năng suất thấp, chừng 300.000-500.000 t/năm.

Với tất cả những điều đó, dẫn đến việc có xu hướng sáp nhập một cách có hệ thống tháp chưng cất chân không vào cùng công đoạn chưng cất khí quyển dầu thô và sẽ tiến tới việc sát nhập các dây chuyền của hai bộ phận lại với nhau thành một. Các công đoạn sản xuất khí, chưng cất xăng và stripper hơi nước cũng sẽ được sáp nhập luôn vào trong công đoạn chưng cất khí quyển.

Hiện nay, một dạng sơ đồ dây chuyền công nghệ tiên tiến có các tháp chưng cất tiền bốc hơi (kiểu preflash) đã được áp dụng ở một số nhà máy lọc dầu. Tháp tiền bốc hơi có mục đích làm bốc hơi trước các phần nhẹ nhất và nhất là làm bốc hơi hơi nước, nguồn gốc gây ăn mòn đỉnh tháp.

Như vậy tháp tiền bốc hơi đã làm giảm nhẹ nhiệm vụ của lò đốt bằng cách làm bay hơi trước trong tháp tiền bốc hơi 1 lượng xăng, và nhiệm vụ của tháp chính cũng nhẹ nhàng hơn khi không có lượng xăng trên đi qua.

Sẽ thật là lãng phí nhiệt, thật là thừa khi các sản phẩm rất nhẹ như xăng đòi hỏi điều kiện sôi bay hơi chỉ ở nhiệt độ 150°C vậy mà lại gộp tất cả từ cấu tử rất nhẹ đến rất nặng thành 1 hỗn hợp để đun sôi chúng trong lò đến 350°C rồi vào tháp chính, tiếp đó tháp chính lại phải làm việc phân riêng hàng trăm cấu tử ra thành nhiều phân đoạn. Nay nhờ tháp tiền bốc hơi, với 2 chế độ nhiệt khác nhau, việc tiết kiệm nhiệt và tách lọc dễ dàng các phân đoạn sẽ thuận lợi hơn sơ đồ 1 tháp chính rất nhiều.

Một số sơ đồ khác đã phát huy lợi ích trên bằng cách lắp đặt đan xen vào trong chuỗi thiết bị trao đổi nhiệt một số tháp tiền bốc hơi, nhờ đó có thể tách loại trước được nhiều phân đoạn xăng (bằng sáng chế của Elf/Technip)

Vấn đề thu hồi năng lượng đã dẫn đến nhiều cải tiến quan trọng, đặc biệt người ta chú ý nhiều đến việc gia tăng bề mặt trao đổi nhiệt của các thiết bị trao đổi nhiệt và thực tế nó đã được tăng gấp 2 kể từ những năm của thập kỷ 70 khi xảy ra các cơn khủng hoảng dầu mỏ trên thế giới. **Hình 5.6.**

1.1.2. Ăn mòn và mài mòn

Dầu thô xử lý trong các phân xưởng chưng cất khí quyển có chứa một lượng quan trọng các tác nhân ăn mòn như:

- Muối khoáng.
- Các hợp chất lưu huỳnh.
- Acid hữu cơ (acid naphtenic).

Chúng ta sẽ quan tâm lần lượt đến các loại ăn mòn khác nhau xảy ra trong các công đoạn chưng cất khí quyển dầu thô, đồng thời nêu rõ nguyên nhân, hậu quả và phương pháp xử lý.

1.1.2.1. Ăn mòn hoá học do muối

Cần phân biệt hai loại ăn mòn: Ăn mòn do muối tinh thể và ăn mòn do acid HCl hoặc H₂S sinh ra do sự thủy phân muối.

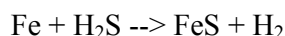
a. Ăn mòn do muối tinh thể

Từ năm 1975, các quá trình lưu trữ dầu thô khác nhau đã quan tâm đến việc xử lý dầu thô có hàm lượng muối cao. Ngày nay, hàm lượng muối trong dầu thô khi nhập về nhà máy

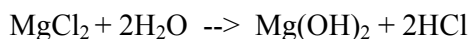
thường trong khoảng 100-300ppm (0,01-0,03%). Sự gia tăng của hàm lượng muối, thường kèm theo hiện tượng làm giảm hiệu năng hoạt động của các công đoạn chưng cất, dẫn đến việc tạo thành các cặn muối trong đường ống và trong thiết bị trao đổi nhiệt đun nóng sơ bộ ở trước thiết bị tách muối. Các cặn muối này dẫn đến ăn mòn bên trong. Phương pháp xử lý là bơm một phần nước của quá trình tách muối lên phía trước thiết bị gia nhiệt sơ bộ để hòa tan muối.

b. Ăn mòn do acid từ thủy phân muối

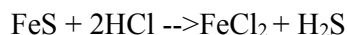
Mặc dầu cải tiến hiệu quả của quá trình tách muối, hàm lượng cặn clorua khi ra khỏi thiết bị tách muối là nguồn tạo ra HCl do hiện tượng thủy phân hóa muối ở nhiệt độ cao trong lò (điều đó là do S bị phân hủy tạo thành H₂S, khi có lẫn nước và ở nhiệt độ cao nó sẽ tác dụng với sắt theo phản ứng:



Sulfure sắt tạo thành 1 lớp phủ bề mặt bảo vệ thiết bị, nhưng khi có HCl do muối tạo thành khi thủy phân:



nó sẽ tác dụng với HCl:



và H₂S lại tiếp tục phá hủy Fe. Lượng HCl sinh ra phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng cặn MgCl₂ mà nó chiếm từ 10-20% tổng khối lượng muối. Cặn clorua này trong thực tế sẽ bị thủy phân đến 95% ở 350°C, trong khi cặn CaCl₂ (10%) cũng ở nhiệt độ này chỉ bị thủy phân 10%.

1.1.2.2. Ăn mòn do S ở nhiệt độ cao

S tồn tại dưới dạng hợp chất vô cơ và hữu cơ có trong dầu thô và sinh ra trong quá trình xử lý. Sự ăn mòn thép C thông thường do S xảy ra rất mạnh trong vùng nhiệt độ khoảng 300-420°C và tốc độ ăn mòn tương ứng có thể vượt quá 1mm/năm. Khi tốc độ ăn mòn đạt đến 0,3mm/năm, sẽ có các nguy cơ về nghẽn tắc do cặn FeS, kèm theo khả năng cháy nổ thiết bị. Phương pháp bảo vệ là dùng các loại thép hợp kim trong vùng nhiệt độ trên với thành phần 5%Cr và 0,5%Mo nhất là đối với các ống truyền nhiệt trong lò đốt. Ở vùng có tốc độ cháy cao, sự ăn mòn càng được gia tăng, do đó phải sử dụng thép hợp kim 12% Cr và thậm chí có thể dùng đến 15%.

1.1.2.3. Ăn mòn do acid naphtenic (nhóm COOH với vòng C₅, C₆)

Các acid naphten là các hợp chất có khối lượng phân tử thay đổi, chúng rất ăn mòn trong khoảng nhiệt độ 220-420°C. Từ nhiệt độ 420 trở lên, chúng bị phân hủy và hiện tượng ăn mòn cũng biến mất. Sự ăn mòn trở nên kém ở nhiệt độ dưới 300°C và trở nên nghiêm trọng kể từ 350°C. Vì vậy sự ăn mòn diễn ra trong toàn bộ lò, trong các đường ống trao đổi nhiệt và ở đáy tháp. Nó càng rõ nét hơn khi tốc độ luân chuyển lưu chất tăng cao. Để xử lý, nên dùng loại thép hợp kim Cr và Mo.

1.1.2.4. Sự mài mòn

Sự mài mòn chủ yếu diễn ra trong các đường ống vận chuyển lưu chất và các đường ống phía đỉnh tháp khi tốc độ luân chuyển lưu chất trở nên cao và khi có nhiều khuỷu ống trên đường ống.

1.1.3. Tách muối trong dầu thô

1.1.3.1. Những tác hại của muối: ăn mòn hoá học và ăn mòn cơ học

a. Độ muối của dầu thô, sự nhiễm mặn từ nước biển

Quá trình tách muối trong dầu thô là một phân đoạn rất quan trọng trong nhà máy lọc dầu vì nó sẽ quyết định đến sự hoạt động tốt hay không tốt của các quá trình xử lý sau này.

Phần lớn các giếng dầu khi khai thác sẽ cho dầu thô có lẫn muối, chủ yếu là muối NaCl, nhưng chúng cũng có kèm theo các muối kim loại kiềm thổ. Độ muối này được mang đến từ nước của vỉa hay từ nước thấm nhiễm; độ muối phụ thuộc vào vị trí cấu trúc của giếng dầu và vào tính chất vật lý của đá chứa. Hơn nữa độ muối còn thay đổi theo tuổi của giếng dầu

Mặt khác việc xuất nhập, vận chuyển dầu thô sẽ làm độ muối của dầu thô tăng lên. Trong suốt quá trình vận chuyển, sự giàu thêm về muối biển có thể lên đến 10-18 ppm (**Bảng 5.4**).

Như vậy, nước biển là nguyên nhân chính gây nên độ muối trong dầu thô. Dầu thô sau khi trải qua quá trình xử lý tách muối một phần tại mỏ dầu, rồi lại bị giàu thêm về độ muối trong suốt quá trình vận chuyển trên biển, sẽ được đưa về nhà máy lọc dầu. Tại đây nó sẽ trải qua phân đoạn tách muối trước khi đưa vào công đoạn chưng cất khí quyển.

Ngoài ra còn các chất nhiễm khác hiện diện trong dầu thô là cặn khoáng chất, chất han gỉ, sulfur sắt,...tác hại chủ yếu của những chất nhiễm bẩn này là chúng có thể gây ra các hệ nhũ tương bền vững rất khó phá hủy.

Muối trong dầu thô chủ yếu là muối Chlorure mà sự phân bố chúng gần đúng như sau:

NaCl:	70-80% khối lượng
MgCl ₂ :	20-10% khối lượng
CaCl ₂ :	10% khối lượng

Các muối này hiện diện dưới dạng tinh thể hoặc dưới dạng ion hóa trong nước có trong dầu thô (khi đến nhà máy lọc dầu, hàm lượng nước trong dầu thô là <1% khối lượng).

Bằng cách lắng gạn đơn giản ta có thể thải loại được “một cách lý thuyết” tất cả các muối bị ion hóa, nhưng do độ nhớt của một vài loại dầu thô, 1 phần muối sẽ vẫn tồn tại trong dầu sau khi lắng gạn.

Đối với muối tinh thể, việc tách chúng có thể tiến hành bằng cách rửa nước: các tinh thể sẽ bị ion hóa sau đó bị hydrat hóa; thuận lợi của các muối bị hydrat hóa là ở chỗ chúng có độ hòa tan cao trong nước. Điều này chứng tỏ tầm quan trọng của việc thêm nước khi ta muốn tách muối trong một loại dầu thô.

b. Những tác hại của muối

1. Muối làm đóng cáu các thiết bị gia nhiệt sơ bộ. Khi hàm lượng muối vượt quá 40ppm, sau khi ra khỏi thiết bị tách muối và bắt đầu vào các TB gia nhiệt, ta có thể quan sát thấy sự gia tăng cặn trong các chùm ống.

2. Thông thường hàm lượng HCl trong dầu thô đã xử lý khoảng 15-20ppm (tuy nhiên nó có thể thay đổi từ 3ppm đối với dầu biển Bắc đến 60ppm đối với một số loại dầu Ai cập, với hiệu suất quá trình tách muối không đổi). Các muối Chlorure của kim loại kiềm thổ (MgCl₂, CaCl₂) tự thủy phân tạo thành HCl, gây ra hiện tượng ăn mòn trong đường ống phía đỉnh tháp chưng cất khí quyển. Người ta thấy rằng nồng độ Cl trong nước ở đỉnh tháp không được vượt quá 10ppm, nếu không thì sẽ bị ăn mòn mạnh. Phương pháp xử lý là trung hòa acid bằng dung dịch xút loãng. Xút có thể trung hòa đến 90-95% acid, phần còn lại được trung hòa bằng ammoniac được bơm vào phía trên đỉnh tháp, và hoàn toàn trung hòa hết acid khi cho thêm

chất ức chế ăn mòn. Chất ức chế ăn mòn này gồm có hai phần: một phần tạo màng đóng vai trò ngăn cản sự tiếp xúc cơ học giữa kim loại và nước ăn mòn, một phần trung hòa nhằm hoàn tất tác động hóa học của ammoniac. Các chất ức chế tan trong hydrocarbon (bơm vào trong dòng xăng đỉnh) thường được dùng hơn các chất ức chế hòa tan trong nước có khuynh hướng ngược lại là gia tăng sự tiếp xúc nước/kim loại.

Mặt khác, cần phải tránh làm ngưng tụ H_2S , vì khi đó sẽ có sự tạo thành bùn đen (sulfua sắt). Quá trình này đặc biệt hay xảy ra trong môi trường nước kiềm nhẹ (pH=8-9). Cũng cần phải tránh sự tạo thành nước acid (pH=4-5). Giá trị pH tốt nhất là trong khoảng $6 \pm 0,3$ (**H. 5.7 và 15**).

Bên cạnh các biện pháp chống ăn mòn thông thường (thêm xút vào trong dầu thô sau khi đã khử muối để tạo môi trường kiềm chống ăn mòn và thêm chất ức chế chống ăn mòn vào đỉnh tháp), quá trình tách muối sẽ là quá trình chính yếu loại trừ sự ăn mòn TB.

3. Quá trình tách muối không tốt sẽ làm cạn chung cất khí quyển có nhiều Na. Na còn do bơm thêm NaOH vào để trung hoà khi quá trình tách muối không tốt. Từ đó sẽ dẫn đến các hậu quả như:

- + Gia tăng vận tốc đóng cáu ở lò đốt của cụm chưng chân không và trong các phân xưởng cracking nhiệt, làm giảm thời gian hoạt động.

- + Dầu độc chất xúc tác trong các quá trình xúc tác, đặc biệt khi cracking các nguyên liệu nặng.

4. Nếu xử lý tách muối không tốt, sẽ làm thất thoát 1 lượng lớn hydrocarbon vào trong nước thải của thiết bị tách muối, gây ra ô nhiễm môi trường.

1.1.3.2. Cơ chế của quá trình tách muối

Để loại bỏ tất cả các tạp chất mà chúng ta vừa nêu trên, ta rửa dầu thô bằng nước và phân riêng nước rửa này bằng quá trình tách muối tĩnh điện. Quá trình tách muối bao gồm 3 giai đoạn như sau: Khuếch tán muối trong dầu thô vào trong nước (quá trình rửa: dùng nước lấy muối ra khỏi dầu); Kết tụ các giọt nước (bằng thiết bị kết tụ tĩnh điện); Gạn lắng.

a. Khuếch tán muối

Đó là quá trình khuếch tán các tinh thể muối có trong dầu thô vào trong nước. Mục tiêu này có thể thực hiện được với tất cả các loại tinh thể muối; yêu cầu là nhũ tương nước-dầu thô phải đủ mịn (**Hình 5.8**).

Hỗn hợp nước-dầu thô thường được tạo thành khi đi qua vanne trộn đặt ở đầu vào thiết bị tách muối. Để tăng cường khuếch tán các tinh thể muối vào trong nước người ta thường phun một phần nước vào trong vanne phối trộn và một phần nước vào trong ống đẩy của bơm nguyên liệu.

b. Kết tụ

Nhũ tương nước-dầu thô, hỗn hợp của hai chất lỏng không hòa tan vào nhau, được tạo thành từ 1 pha liên tục (dầu thô) và một pha phân tán (nước ở dạng giọt có kích thước từ 1-10 μ m). Asphalt và các hạt rắn rất nhỏ (ví dụ sulfur sắt) bị hấp phụ lên bề mặt tiếp xúc nước-dầu tạo thành một lớp film có thể quan sát được dưới kính hiển vi. Chính các tác nhân này làm ổn định nhũ tương. **Hình 5.9** biểu diễn mặt cắt của một thiết bị tách muối với sự phân bố của nhũ tương nước-dầu thô và sự phân bố điện trường trong thiết bị với:

- Điện trường khoảng 200 V/cm, gọi là điện trường chính, hoạt động giữa bề mặt tiếp xúc nước-dầu thô và điện cực thứ nhất, E1;

- Điện trường phụ hoạt động giữa điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai có cường độ khá cao (khoảng chừng 1000 V/cm), E2. Như vậy, sự khó khăn của quá trình kết tụ nước liên quan đến hàm lượng asphalt của dầu thô đã được xử lý, và đến sự hiện diện của các chất bẩn và cặn.

Quá trình kết tụ xảy ra nhờ trường tĩnh điện. Quá trình được thực hiện nhờ lực hấp dẫn giữa các giọt nước với nhau, do có độ phân cực của các phân tử nước và sự khuấy trộn tạo ra bởi điện trường. Ngoài ra, các tác nhân phá nhũ tương cho thêm vào cũng giúp thêm quá trình kết tụ.

c. Gạn lắng

Quá trình lắng được quy định bởi định luật Stock:

$$V_d = \frac{2}{9} \left\{ \frac{r^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{\mu_2} \right\}$$

- V_d : vận tốc lắng (m/s); r: đường kính giọt nước (m)
- ρ_1 : khối lượng riêng của pha phân tán, nước, (kg/m^3)
- ρ_2 : khối lượng riêng của pha liên tục, dầu thô, (kg/m^3)
- μ_2 : độ nhớt động lực của pha liên tục (Pa.s); g: gia tốc trọng trường, m/s^2

Thiết bị tách muối thường được tính với độ nhớt động lực khoảng 2 mPa.s và với thời gian lắng từ 20-30 phút.

1.1.3.3. Các tiến bộ kỹ thuật tách muối hiện đại

Hình 5.10.a mô tả sơ đồ công nghệ đơn giản một thiết bị tách muối bằng phương pháp tĩnh điện (quá trình, điều khiển, kiểm tra). Tùy theo lượng muối có trong dầu cần xử lý và hiệu năng đạt được của TB, ta có thể kết hợp thêm giai đoạn tách muối thứ hai tạo thành dây tách muối. (**Hình 5.10.b**). Một dây chuyên công nghệ như vậy có ba lợi điểm:

- Thiết bị tách muối đòi hỏi thời gian bảo trì đáng kể (phải tiến hành chùi rửa thường kỳ do cặn lắng xuống đáy thiết bị), giải pháp hai giai đoạn cho phép vẫn hoạt động ở một giai đoạn trong suốt thời gian làm vệ sinh này.
- Lưu lượng nước có thể giảm đáng kể tương ứng với quá trình tách một giai đoạn ($F=1000$ t/h, nước bơm chiếm 3-8% là gần 30-80 t/h nước)
- Tách rất triệt để muối trong dầu.

1.1.3.4. Các thông số điều chỉnh thiết bị tách muối

Dưới đây là 7 thông số điều chỉnh chính để thiết bị hoạt động trong điều kiện áp suất trong pha lỏng khoảng 10-12 bar:

Mức bề mặt tiếp xúc nước/dầu thô; Nhiệt độ tách muối; Tỷ lệ nước rửa; Điểm phun nước rửa; Bản chất nước rửa; Sự giảm áp suất trong vanne trộn; Bản chất và tỷ lệ phá nhũ tương.

a. Mức bề mặt tiếp xúc nước/dầu thô

Mức nước lắng biểu thị trong thực tế là 1 điện cực có điện thế 0 kết hợp với điện cực thấp nhất của thiết bị trở thành 1 điện trường chính E1. Mọi dao động đáng kể của mức nước sẽ làm thay đổi điện trường sơ cấp và làm rối loạn sự kết tụ điện. Vì vậy ta nên giữ mực bề mặt tiếp xúc nước/dầu thô luôn không đổi theo quy định của nhà chế tạo.

b. Nhiệt độ tách muối

Tùy thuộc bản chất dầu thô, mỗi loại dầu khác nhau sẽ có những nhiệt độ tách muối khác nhau.

Bảng 5.6 giới thiệu một vài giá trị nhiệt độ tách muối của 1 số loại dầu thô mà chúng có cùng 1 giá trị tiêu chuẩn lắng. Chẳng hạn dầu nhẹ Saharien có nhiệt độ tách muối chỉ là 50°C còn dầu Arabe nhẹ hoặc dầu Forcados lại phải tiến hành tách muối ở nhiệt độ chừng 140-150°C.

c. Tỷ lệ nước rửa

Lực kết tụ điện phụ thuộc vào độ nhớt của dầu tức là phụ thuộc vào tỷ lệ nước rửa. Đối với dầu thô nặng có °API < 30, để gia tăng lực kết tụ điện ta cần phải tăng lượng nước rửa. Tỷ lệ nước rửa thay đổi theo bản chất của dầu thô và nhiệt độ của quá trình tách muối (**Bảng 5.7**). Trong thực tế người ta chỉ điều chỉnh nhiệt độ tách muối và tỷ lệ nước rửa cho các loại dầu thô rất nhớt và chúng thường xuyên là nguyên liệu chế biến của công đoạn. **Bảng 5.8** giới thiệu 1 số giá trị nhiệt độ tách muối và tỷ lệ nước rửa ứng với các khoảng khối lượng riêng khác nhau. **Bảng 5.7 VÀ 5.8**.

d. Điểm phun nước rửa

Thông thường nước rửa được phun toàn bộ hoặc một phần vào bộ phận đáy của bơm nguyên liệu, vào trước các thiết bị gia nhiệt sơ bộ đặt ở phía trước thiết bị tách muối, nhằm gia nhiệt trước dầu thô, và vào van trộn (**Hình 5.7**). Điều này là rất cần thiết khi tiến hành tách muối ở nhiệt độ cao vì nếu không nó dễ có nguy cơ bị đóng cặn trong thiết bị gia nhiệt sơ bộ dầu thô phía trước của thiết bị tách muối). Một vài nhà máy lọc dầu đã áp dụng thành công việc phun nước vào ống hút của bơm dầu thô lạnh.

e. Bản chất của nước rửa

Người ta thường sử dụng nước rửa cho quá trình tách muối là nước ngưng của tháp chưng cất khí quyển và chưng cất chân không, các loại nước ngưng này trước đó đã chịu quá trình stripping hơi nhằm loại các khí NH₃ và H₂S trong nước.

Nước của quá trình cracking xúc tác đã tách loại hơi cũng có thể được sử dụng. Loại nước này thông thường chứa rất nhiều phenol (nồng độ phenol trong nước thay đổi từ 100-300ppm). Tuy nhiên điều này lại có nhược điểm là phenol sẽ tuần hoàn lại vào dầu thô.

Nước mềm có thể được sử dụng bổ sung. Nhưng vì nó có nhiều oxy nên chỉ sử dụng tốt sau khi trộn với nước của quá trình. Điều này cho phép thải loại oxy nhờ phản ứng với các sulfure có trong nước của quá trình.

Lưu ý rằng nước biển không bị bão hòa muối nghĩa là nó cũng có thể rửa được muối trong dầu và vì vậy theo lý thuyết nó cũng có thể là một loại nước rửa. Nhưng do các nguy cơ về ăn mòn của nó quá lớn nên người ta không sử dụng nó. (Nhật vẫn sử dụng nước biển làm tác nhân lạnh cho thiết bị trao đổi nhiệt).

f. Độ giảm áp trong van trộn

Việc điều chỉnh nghiêm ngặt vanne trộn là điều khó. Trong thực tế, một sự gia tăng đáng kể áp suất từng phần có thể gây ra nguy cơ tạo các nhũ tương bền rất khó xử lý. Nhưng theo lý thuyết, quá trình rửa dầu thô là tốt chừng nào sự phân tán nước càng mịn, nghĩa là độ giảm áp càng nhiều. Vì vậy cần phải kết hợp thích ứng giữa: độ giảm áp, nhiệt độ và tỷ lệ

nước sẵn có. Trong thực tế, độ giảm áp tối ưu được xác định theo thực nghiệm từ 1,5 bar đối với dầu thô nhẹ đến <0,5 bar đối với dầu thô nhớt.

g. Bản chất và tỷ lệ chất phá nhũ tương

Để hoàn thiện công đoạn tách muối tinh điện người ta phải sử dụng thêm 1 chất gọi là phụ gia giải nhũ tương. Tỷ lệ sử dụng thường 3-10 ppm tùy thuộc loại dầu thô: tỷ lệ lớn nhất được sử dụng cho dầu thô nhớt hay dầu thô asphalt, nhưng cũng có thể dùng cho một số loại dầu acid (chua). Cuối cùng, để đề phòng việc xảy ra các rối loạn có thể dự kiến trước (việc thay đổi loại dầu thô, xử lý lại dầu thu hồi do bị nhũ tương hóa quá nhiều ...), người ta cần phải gia tăng tỷ lệ chất giải nhũ tương nhằm đảm bảo độ an toàn.

1.1.3.5. Hiệu quả của thiết bị khử muối

a. Tách loại muối cho dầu thông thường

Hiệu quả của quá trình tách muối trung bình khoảng 85-95%. Hàm lượng nước trong dầu đã tách muối thông thường nhỏ hơn 0,2%V, với dầu nặng có thể lên tới 0,4-0,5%V. Hàm lượng hydrocarbon trong nước thải của thiết bị tách muối theo tiêu chuẩn không được vượt quá 200ppm (200g hydrocarbon/tấn).

Trong quá trình thu hồi dầu có thể xảy ra quá trình tạo các nhũ tương bền, hậu quả dẫn đến làm giảm hiệu suất tách muối và giảm chất lượng nước thải do mất hydrocarbon. Cần tăng cường hàm lượng các chất phụ gia giải nhũ tương để giảm sự mất mát hiệu suất của thiết bị. Kết luận ta cần phải không chế hiệu năng của quá trình theo các thông số đo sau, sao cho chúng càng thấp càng tốt:

- Hàm lượng nước trong dầu trước tách muối <1%,
- Hàm lượng muối trong dầu trước tách muối <100-300ppm,
- Hàm lượng nước trong dầu đã tách muối <2000 ppm (0,2%),
- Hàm lượng muối trong dầu đã tách muối <40 ppm,
- Hàm lượng clorua trong nước ở đỉnh tháp DA <10 ppm,
- Hàm lượng hydrocarbon trong nước thải <200 ppm (0,02%).
- Hàm lượng Na trong phần cặn tháp DA min.

b. Tách loại muối cho dầu nặng

Các đặc tính chính của dầu nặng

- Độ nhớt: thông số cơ bản của dầu nặng. $\mu_{\text{dầu nặng ở } 20^{\circ}\text{C}} > 150-34.000 \text{ cSt}$, $\mu_{\text{dầu nhờn ở } 40^{\circ}\text{C}} > 140 \text{ cP}$, $\mu_{\text{diesel ở } 20^{\circ}\text{C}} > 5,16 \text{ cP}$.
- Tỷ trọng: dầu thô được xem là dầu nặng khi $^{\circ}\text{API} < 20$ ($0,932 \text{ kg/m}^3$).
- Hàm lượng thành phần nhẹ là rất thấp: phần cặn ở 200°C thường chiếm khoảng 95% (chỉ có 5% hàm lượng các cấu tử nhẹ).
- Hàm lượng asphalt: ví dụ với dầu Venezuela, khoảng 11%.
- Hàm lượng S: hàm lượng này rất cao và thường ở khoảng $> 5\%$ khối lượng. **Bảng 5.9**

Do dầu nặng tỷ trọng xấp xỉ 1 nên quá trình tách muối và khử nước cho dầu nặng đòi hỏi các công đoạn xử lý thích hợp, rất phức tạp và tốn kém.

Độ nhớt của dầu nặng khá cao do đó cần phải bảo quản chúng ở nhiệt độ rất cao trong suốt quá trình xử lý, điều này khiến cho giá thành xử lý tăng cao. Một điều nữa là cần phải làm cho dầu nặng chảy được bằng cách trộn với xăng, hay gazol với nồng độ tương đối cao, trong một vài trường hợp có thể đạt tới 30%.

thực hiện bởi các phần mềm máy tính. Các phần mềm này thường được lắp đặt trong hệ thống kiểm tra trung tâm.

Trong số các chức năng quan trọng cần không chế là:

- Không chế chất lượng sản phẩm. Chất lượng sản phẩm được điều khiển nhờ các thiết bị phân tích liên tục và chúng tác động trực tiếp lên lưu lượng của sản phẩm và tỉ lệ hơi dùng cho stripping.

- Không chế dòng hồi lưu nội bằng dòng hồi lưu tuần hoàn. Cho phép thu hồi 1 lượng nhiệt thích hợp đủ cho một quá trình phân đoạn khác, đồng thời tối ưu hóa lượng nhiệt lấy ra với các mức nhiệt khác nhau.

- Không chế quá trình đóng cấu trong thiết bị trao đổi nhiệt. Bằng cách đo nhiệt độ vào/ra của các thiết bị. Phép không chế này cho phép ta dò tìm các thiết bị bị đóng cấu và tối ưu hóa quá trình thu hồi nhiệt từ các phân xưởng.

1.1.4.4. Bảo trì

Các phân xưởng mới nhất gần đây thường được thiết kế làm việc 2-3 năm liên tục không nghỉ. Trong suốt thời gian này, cần phải theo dõi, kiểm tra chặt chẽ sự ăn mòn và sự đóng cấu trong các thiết bị trao đổi nhiệt. Các kết cấu rời cho phép ta tiến hành vệ sinh, bảo dưỡng thiết bị trao đổi nhiệt hoặc sửa chữa nó.

Đối với các phân xưởng có năng suất lớn hơn 8 triệu t/năm, thiết bị trao đổi nhiệt cũng như thiết bị tách muối đôi khi bị phân chia thành hai cụm giống nhau kèm theo hai lò đốt riêng biệt. Các cụm thiết bị như vậy cho phép phân xưởng vẫn hoạt động với năng suất thấp hơn trong khi vẫn có thể chùi rửa và sửa chữa cụm còn lại.

1.2. CHUNG CÁT CHÂN KHÔNG PHẦN CẶN CỦA CHUNG CÁT KHÍ QUYỀN

Chung cát chân không nhằm mục đích phân riêng phần cặn chung cát khí quyền ở đáy tháp chung cát khí quyền thành:

1. Các phân đoạn cát dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chuyển hóa khác, sản xuất các sản phẩm có giá trị cao hơn (xăng FCC).

2. Do không có các quá trình chuyển hóa phía hạ nguồn, các phân đoạn này được dùng làm nhiên liệu Fuel nặng, ngoại trừ phần nhẹ nhất được đưa về các kho chứa để phối trộn sản phẩm gazol, còn phần cặn chung cát chân không có thể được dùng làm nguyên liệu sản xuất bitum.

3. Ngoài ra, với mục đích đặc biệt, chung cát chân không dầu thô cho phép thu được các dầu cơ sở dùng để sản xuất dầu nhờn.

- Chung cát chân không được áp dụng cho quá trình phân đoạn các nguyên liệu có nhiệt độ sôi quá cao ở áp suất khí quyền.

- Năng suất của quá trình chung cát chân không giảm 50-70% so với quá trình chung cát khí quyền (**Hình 5.1: 44,33%**).

- Tùy thuộc vào hướng sử dụng tiếp theo của phần cát mà tháp chung cát chân không có thể có hoặc không có các vùng phân đoạn.

- Có nhiều công nghệ được áp dụng tùy theo việc có sử dụng hơi nước hay không để làm giảm áp suất hơi riêng phần của hydrocarbon ($P=P_a+P_b$, nếu có thêm hơi nước (P_{vap}) thì P_a hoặc P_b sẽ giảm) :

* Chung cát chân không "khô": là quá trình chung cát chân không không sử dụng hơi nước. Do đó nó phải hoạt động ở dưới áp suất rất thấp (10-15mmHg ở đỉnh) và cần thiết phải sử dụng bơm phụt (ejecteur) kích thích (booster) đặt trước thiết bị ngưng tụ đầu tiên (do P

tháp, khó ngưng tụ, nhờ hơi nước của ejecteur, P tăng cao. **Hình 5.20**). Thường dùng để sản xuất dầu nhờn và có thể cả để sản xuất nguyên liệu cho FCC, HDC.

* Chung cất chân không "ướt": là quá trình chung cất chân không có kèm theo bơm hơi nước vào trong nguyên liệu trong lò đun và bơm hơi stripping vào đáy tháp, có tác dụng hạn chế quá trình tạo cốc. Áp suất toàn phần đáng kể hơn (40-60 mmHg ở đỉnh, do có hơi nước, P lớn dễ ngưng tụ hơn). Một thiết bị tiền ngưng tụ được đặt trước hệ thống tạo chân không. (**Hình 5.21**). Thường dùng để sản xuất nguyên liệu cho FCC, HDC.

* Chung cất chân không "bán ướt": là quá trình chung cất chân không chỉ có sử dụng bơm hơi vào đáy tháp, không có stripper. Thường cũng cần sử dụng bơm phụt ejecteur đặt ở trước thiết bị ngưng tụ đầu tiên phía đỉnh, điều này cho phép nâng cao áp suất của quá trình nhờ có thêm hơi nước đến giá trị thích hợp để thực hiện quá trình ngưng tụ. Các quá trình điều chế bitum thường sử dụng trường hợp này.

1.2.1. Các phân đoạn sản phẩm

Các định nghĩa đặc trưng dùng trong chung cất chân không (**H.5.20, 22**):

- Các chất không ngưng tụ: là các hợp chất không ngưng tụ được cho dù đi qua hệ thống tạo chân không.
- Hydrocarbon nhẹ của quá trình craquage: là các hydrocarbon tạo thành từ quá trình craquage nguyên liệu trong lò. Ta tìm thấy chúng ở phía đỉnh tháp cùng với các sản phẩm không ngưng tụ và hơi nước bơm vào trong quá trình.
- LVGO (light vacuum gas oil): gazol chân không nhẹ: 350-390°C
- MVGO (medium vacuum gas oil): phần cất chân không trung bình: 390-450°C
- HVGO (heavy vacuum gas oil): phần cất chân không nặng: 450-550°C

Nguyên liệu sau khi qua các thiết bị trao đổi nhiệt và lò đốt, khi vào tháp gồm có các thành phần như sau:

* Phần hơi, gồm các cấu tử nhẹ, dễ dàng bay lên trên, sục vào lỏng trên các đĩa.

* Phần lỏng quá bốc hơi, (chiếm 3-5 % nguyên liệu) gồm các cấu tử khá nặng bị cuốn theo, khi gặp lượng hồi lưu lỏng ngay trên đĩa tiếp liệu, nó ngưng tụ lại và một phần lớn, được cho:

- Tuần hoàn trở lại dưới vùng nhập liệu, ngay phía trên đĩa stripping đầu tiên, hoặc tùy trường hợp có thể được tuần hoàn lại về lò, gọi là overflash.

- Tuần hoàn lại phần dầu cặn này lên phía trên vùng rửa nhằm để bảo đảm tốt lưu lượng lỏng tưới ướt đệm (đôi khi đệm được sử dụng). Giải pháp này ngày càng bị loại bỏ vì nó hỗ trợ cho quá trình đóng cặn trong vùng này.

- Nó có thể được lấy ra như 1 phân đoạn cất với mục đích tái trộn vào trong cặn chung cất khí quyển hoặc được sử dụng như là chất trợ chảy của nhiên liệu nặng, gọi là slop cut.

* Phần lỏng nặng không bay hơi chảy xuống đáy tháp (là cặn chân không: RSV).

- Lưu ý rằng xu hướng hiện đại là làm sao đó để giảm tối đa lượng cặn chân không, có nghĩa là phải tăng đến tối đa phần cất chân không nặng, muốn vậy điểm cuối phần chung có thể phải vượt quá 585°C.

- Quá trình sản xuất các loại dầu nhờn cơ sở đòi hỏi phải thực hiện việc phân thành nhiều đoạn (4 đoạn) và phải phân đoạn thật tốt để thu được các phân đoạn khác nhau rõ rệt, có các khoảng độ nhớt thật phân biệt.

- Quá trình sản xuất bitum được thực hiện với các loại dầu thô đặc chủng.

1.2.2. Phân xưởng chung cất chân không

Hình 5.22 giới thiệu sơ đồ công đoạn chưng cất chân không ướt phân cận của chưng cất khí quyển có các điều kiện làm việc kèm theo.

Cặn khí quyển (RDA) được lưu trữ ở khoảng 150°C nhằm để bảo đảm độ nhớt để không bị đóng vón (đó là khi 2 tháp chưng cất khí quyển (DA) và chưng cất chân không (DSV) không làm việc liên tục). Sau đó đun nóng cặn trong các thiết bị trao đổi nhiệt và trong lò lên đến nhiệt độ tối đa khoảng 365-415°C trước khi đi vào tháp.

Trong trường hợp chưng cất chân không ướt, chùm ống của lò thường được trang bị bộ phận bơm phụt hơi nước làm loãng nhằm hạn chế độ đậm đặc, độ nhớt do đó giảm được quá trình cốc hóa.

Số lượng trích dòng được cố định bởi sự đòi hỏi của các công đoạn phía hạ nguồn. Thường có 3 phân đoạn được trích ra từ tháp:

- LVGO (gazol chưng cất chân không nhẹ), sáp nhập với gazol chưng cất khí quyển để sản xuất ra các sản phẩm thương mại.
- MVGO (phần cất chân không trung bình) và
- HVGO (phần cất chân không nặng),

Những phân đoạn này tạo thành nguyên liệu cho các công đoạn hạ nguồn. Ngoài ra việc trích MVGO và HVGO còn nhằm để thu hồi nhiệt lượng có giá trị nhiệt độ đáng kể từ dòng hồi lưu tuần hoàn. Thực tế việc thu hồi nhiệt ở đây chỉ có ý nghĩa: nhờ nhiệt độ của các dòng trích ngang thân tháp là khác nhau và khá lớn so với nhiệt độ đỉnh tháp, chúng được dùng làm tác nhân nóng thích hợp để đun nóng các lưu thể khác (dầu thô nguyên liệu chẳng hạn). Do vậy chúng sẽ nguội đi và khi trở lại tháp và sẽ là chất lỏng hồi lưu.

Nếu các công đoạn hạ nguồn là các công đoạn chuyển hóa (chuyển hóa nhiệt hoặc chuyển hóa xúc tác), thì số lượng của dòng trích thường là 3 (vì sau đó còn làm nguyên liệu). số lượng dòng trích là 4 nếu các phần cất được dùng để sản xuất dầu nhằm có được nhiều sản phẩm dầu gốc có độ nhớt khác nhau. **Hình 5.23; 5.24**

1.2.3. Các sơ đồ tháp chưng cất chân không cho các mục đích khác nhau

1.2.3.1. Chưng cất chân không chuẩn bị nguyên liệu cho các công đoạn xúc tác kiểu FCC hoặc hydrocraquage

a. Tháp không có vùng phân đoạn

Trong trường hợp đặc biệt tháp có thể không bao gồm vùng phân đoạn, nghĩa là không xác định điểm đầu và điểm cuối của chưng cất chân không, do vậy không có các đĩa đầu và cuối của đoạn có các nhiệt độ tương ứng với các điểm đó. Tháp có hình dạng như **Hình 5.20 và 5.21**:

- 1 hoặc 2 vùng rửa được nhập liệu bởi dòng hồi lưu nội của đĩa trích dòng HVGO và đôi khi còn bởi sự hồi lưu từng phần của phân đoạn dầu cận và quá bốc hơi (slop cut và overflash)
- 1 vùng trao đổi nhiệt phía trên trích dòng HVGO
- 1 vùng trao đổi nhiệt phía trên trích dòng LVGO

Ở đỉnh tháp có một lớp đệm lọc tách có thể được tưới bởi một phần của dòng hồi lưu tuần hoàn lạnh LVGO.

b. Tháp có các vùng phân đoạn (Hình 5.25)

Các cấu hình có thể có thì rất nhiều và phụ thuộc vào mục đích của giai đoạn hạ nguồn (không dùng tháp này để sản xuất nguyên liệu chuyển hoá). Khi một công đoạn hạ nguồn đặt ra các điều kiện về điểm cuối của phần cất là lớn hơn điểm cuối của phân đoạn HVGO, ta

phải dự đoán vùng phân đoạn nằm khoảng giữa dòng trích HVGO và phân đoạn đầu cặn (vùng đáy). Nhập liệu cho vùng này khi đó được tạo thành bởi dòng hồi lưu nội dưới HVGO. Cũng như vậy, nếu gazol có trong nguyên liệu cần phải cải thiện giá trị hoặc nếu công đoạn hạ nguồn đặt ra hàm lượng thành phần nhẹ hay điểm đầu của chưng cất chân không thì vùng phân đoạn giữa dòng trích LVGO và MVGO cần phải được xác định vị trí (vùng đỉnh). Cuối cùng, đôi khi tháp chưng cất cũng được trang bị vùng phân đoạn giữa MVGO và HVGO (MVGO hướng đến công đoạn hydrocraquage còn HVGO hướng đến công đoạn FCC) (vùng giữa).

c. Đáy tháp

Đáy của tháp được trang bị từ 4-6 đĩa qui ước dạng clapet đối với chưng cất chân không ướt nhằm để đảm bảo cho quá trình stripping. Đối với chưng cất chân không khô, đáy tháp được trang bị các chican nằm ngang (đĩa tạo lối đi chữ chi). Thời gian lưu ở đáy tháp của cặn chưng cất chân không phải được giảm thiểu theo khả năng có thể được nhằm để tránh khỏi quá trình tạo cốc. Điều này cũng đúng đối với đĩa trích dòng HVGO.

d. Chưng cất chân không hai giai đoạn

Trong một vài trường hợp, nhằm thu được các phân đoạn rất nặng, người ta có thể dự kiến đến giải pháp chưng cất chân không hai giai đoạn. Tháp chưng cất đầu tiên thường là tháp khô, còn tháp thứ hai là tháp ướt vì do độ đậm đặc của lưu thể đáy tháp nên phải bơm hơi nước nhằm vừa cấp nhiệt, vừa làm loãng cặn đáy tháp đầu tiên. Sản phẩm từ đáy tháp thứ nhất sẽ làm nhập liệu cho tháp thứ hai.

1.2.3.2. Chưng cất chân không sản xuất các loại dầu cơ sở

Các tháp chưng cất chân không sản xuất các loại dầu nhờn cơ sở được trang bị các thiết bị stripper cho trích dòng các phân cắt. Tháp chưng cất được bổ sung các vùng phân đoạn ở giữa mỗi dòng trích. Thường là dạng tháp ướt, có 4 phân đoạn trích ngang. (**Hình 5.24 và 5.25**)

1.2.3.3. Chưng cất chân không sản xuất bitum

Các tháp chưng cất chân không sản xuất bitum có bố trí công đoạn stripping ở đáy tháp và do vậy được xem như ít nhất là bán ướt. Các tháp này hoạt động ở độ chân không lớn vì chúng rất nặng và nhớt nên dễ bị phân hủy vì nhiệt.

1.2.4. Cấu tạo một số bộ phận quan trọng của tháp chưng cất chân không

1.2.4.1. Đệm và bộ phân phối lỏng

Tháp chưng cất chân không trong thực tế hiện nay tất cả đều trang bị đệm cho các vùng phân đoạn và vùng trao đổi nhiệt, nhằm hạn chế tổn thất áp suất. Vùng đáy tháp được trang bị các đĩa kiểu van cổ điển.

Có hai loại đệm được sử dụng.

- Loại đệm vrac (xếp đệm ngẫu nhiên) tạo thành từ các vòng và lưới kim loại. Loại đệm này được sử dụng cho các vùng trao đổi nhiệt (**photo 5.5, 6, 7, 8**)
- Loại đệm cấu trúc (xếp đệm theo cấu trúc trật tự) được tạo thành từ chồng các lưới kim loại uốn cong và đục lỗ (**photo 5.9**). Loại đệm này hữu hiệu hơn và đắt tiền hơn và nhất là được sử dụng trong các vùng phân đoạn, tuy nhiên việc sử dụng chúng ngày nay có khuynh hướng phổ biến cho toàn bộ phần tháp ở phía trên vùng rửa. Các

vùng rửa có thể được tạo thành từ các loại lưới kim loại thô hơn (**photo 5.10**).

1.2.4.2. Bơm chân không và thiết bị ngưng tụ kiểu bơm phụt

Trong chung cất chân không có một hệ thống tạo chân không nhờ các bơm phụt. Các thiết bị bơm phụt có chức năng hút và nén lại khí bằng cách tăng tốc dòng hơi nước (chất lỏng phát động) có áp suất trung bình hoặc áp suất thấp (thường >6 bar) khi nó phụt qua ống tuye. (**Hình 5.26**).

Pha hơi khi ra khỏi bơm phụt, nó bị ngưng tụ một phần trong thiết bị trao đổi nhiệt với nước làm lạnh. Phần khí không ngưng đi qua tiếp các éjecteurs nối tiếp phía sau và cuối cùng đi về lò đốt. (**Hình 5.27**).

Pha lỏng được thu hồi lại trong các chân ống của các tháp baromet, sau đó sẽ đi đến bình lắng gạn để tách hydrocarbon ra khỏi nước acid bằng phương pháp lắng gạn. hydrocarbon được sử dụng lại còn nước acid được đưa về thiết bị strippeur để loại nước acid đậm đặc, còn nước đã xử lý acid sẽ được sử dụng lại.

1.2.5. Các điểm lưu ý đặc biệt đối với chung cất chân không

1.2.5.1. Các khí không ngưng

Các chất khí không ngưng là hỗn hợp của không khí và các hydrocarbon nhẹ (C_1 , C_2) hòa tan trong nguyên liệu hoặc trong các sản phẩm craquage, chúng là khí có giá trị thấp, được thu hồi ở áp suất thấp (áp suất của bình lắng gạn của chung cất chân không là từ 0,1-0,2 bar). Sự thâm nhập của không khí tỉ lệ với diện tích bề mặt xung quanh tháp, với số lượng các khớp nối, mặt bích, lỗ đột ... với quá trình lưu trữ nguyên liệu (bể kín khí, áp suất, nhiệt độ bảo quản... Cuối cùng, lượng các chất không ngưng của quá trình craquage phụ thuộc trực tiếp đến chất lượng của nguyên liệu và của nhiệt độ làm việc trong thiết bị craquage (425-540°C).

Các khí không ngưng này được sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu đốt cho lò đun sôi cặn khí quyển. Chúng được đốt cháy trực tiếp trong khoang của lò đốt nhờ các mỏ đốt đặc biệt ít làm tổn thất áp suất. Lượng khí đốt thay đổi và tăng cùng với sự tăng nhiệt độ cháy của lò và với sự tăng kích thước của tháp. Như vậy có thể trong một giờ ta đốt đến 1 tấn khí đối với một quá trình xử lý khoảng 500 tấn cặn chung cất khí quyển một giờ, điều này thể hiện một phần không nhỏ lượng nhiên liệu cung cấp cho lò, cho dù khả năng sinh nhiệt (nhiệt trị) của khí này nhỏ. Lưu ý đặc biệt là khi khí bị lẫn H_2S , cần phải xử lý khí không ngưng này trước khi sử dụng chúng làm nhiên liệu đốt lò.

1.2.5.2. Các chất thải

Phân xưởng chung cất chân không cũng tương tự như phân xưởng chung cất khí quyển, nó sản sinh ra ít dòng chất thải và việc xử lý chúng không gặp khó khăn nào đặc biệt.

a. *Dòng lỏng*: nước acid từ ngưng tụ hơi stripping

b. *Dòng khí*: khí thải duy nhất là khói lò

1.2.5.3. Ăn mòn

Các lưu ý đã nêu trước đây đối với công đoạn chung cất khí quyển vẫn có giá trị đối với quá trình chung cất chân không, cho dù sự ăn mòn trong quá trình chung cất chân không là ít quan trọng hơn do tháp làm việc ở điều kiện chân không khá cao. Việc sử dụng thép hợp kim cho các ống trao đổi nhiệt và bọc lớp phủ cũng bằng thép hợp kim cho đáy tháp là vì nhiệt độ

làm việc cao hơn 260-300°C. Cũng như vậy, lượng ammoniac bơm vào đỉnh tháp (chỉ chừng 1-10 ppm của nguyên liệu) nhằm làm giảm độ acid của nước ở đỉnh tháp.

1.2.6. Công đoạn chưng cất khí quyển và chưng cất chân không kết hợp

Các công đoạn chưng cất khí quyển và chưng cất chân không kết hợp đồng bộ ngày càng được áp dụng. Phần cặn đi ra khỏi đáy của tháp khí quyển, sau khi đi qua lò đốt, sẽ là nguyên liệu trực tiếp cho tháp chưng cất chân không. Thiết bị như vậy sẽ tránh được các công đoạn làm lạnh, đưa về bể lura trữ, sau đó lại bơm, rồi đun nóng lại phần cặn khí quyển trước khi vào tháp. Tổng bề mặt trao đổi nhiệt và từ đó là giá đầu tư sẽ được giảm xuống. Điều đó sẽ làm lợi được về mặt năng lượng khoảng 20% so với sử dụng 2 phân xưởng riêng rẽ.

Tuy nhiên, dựa trên quan điểm lý thuyết, sự vận hành các công đoạn chưng cất khí quyển và chưng cất chân không là thường xuyên với nhau (không có lý do để vận hành cụm này mà không có cụm khác) cũng có điều bất lợi. Một hệ thống các công đoạn như vậy dẫn đến sự phụ thuộc lẫn nhau giữa hai công đoạn, điều này có thể dẫn đến bất lợi khi ta khử cốc cho lò của công đoạn chưng cất chân không (ngưng hoạt động khi khử cốc) trong khi mà lò chưng cất khí quyển, lại không cần khử cốc (nhưng cũng phải ngừng hoạt động theo).

Tuy vậy, đối với các công đoạn có năng suất lớn, mà trong đó có nhiều thiết bị kép được lắp đặt nhằm làm dễ dàng quá trình bảo dưỡng, làm vệ sinh luôn trong lúc vận hành, thì việc hoạt động liên tục nhiều năm của công đoạn, không cần nghỉ vì lý do bảo dưỡng, là có thể được thực hiện.

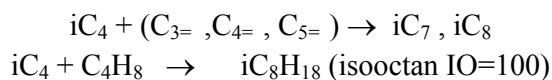
1.3. CHƯNG CÁT XĂNG VÀ PHÂN ĐOẠN CÁC HỖN HỢP KHÍ

1.3.1. Các phân đoạn sản phẩm

- Phân xưởng này thực hiện quá trình phân tách naphta tổng (hoặc xăng tổng) đến từ phân xưởng chưng cất khí quyển và có nhiều sản phẩm khác nhau như sau: (**H 5.29**)

- Khí đốt (fuel gas: C₁ et C₂),
- Khí hóa lỏng (C₃ và C₄: nhiên liệu hoặc chất đốt),
- Xăng nhẹ đưa về bể chứa xăng phối trộn (khi có nhiều iC₅ và iC₆ có IO cao) hoặc đưa đến phân xưởng đồng phân hóa (chuyển hóa nC_{5,6} thành iC_{5,6}),
- Xăng nặng (có IO~40) đưa về phân xưởng réformage xúc tác.

- Phân xưởng này cũng cho phép thu được, tùy thuộc bản chất Dầu thô và điều kiện làm việc, hợp chất iC₄ đáng quan tâm như Isobutan dùng làm nguyên liệu cho phân xưởng alkyl hóa:



- Phân xưởng này cũng được xử lý trước bằng quá trình xử lý hydro, nhằm để loại bỏ các hợp chất lưu huỳnh có trong xăng tổng.

- Phân xưởng này phân đoạn các hỗn hợp khí của phân xưởng chưng cất khí quyển (mà nó có một lượng rất nhỏ: 1-2% khí/100% dầu thô), nhưng đồng thời nó cũng có thể được sử dụng để xử lý các khí và xăng đến từ các phân xưởng khác như các phân xưởng xử lý bằng hydro, phân xưởng hydrocraquage và phân xưởng réformage xúc tác. Tuy nhiên thông thường, các phân xưởng này đều có các phân xưởng ổn định riêng khi năng suất phân xưởng đủ lớn.

Còn về phần phân xưởng craquage xúc tác tầng sôi (FCC), sau khi thực hiện FCC xong, nó luôn có một công đoạn hoàn chỉnh chưng cất xăng và phân đoạn khí vì số lượng các chất này là khá nhiều.

1.3.2. Phân xưởng chưng cất xăng và phân đoạn khí

1.3.2.1. Sơ đồ công nghệ thông dụng

(H 5.29)

Sơ đồ này thường được chọn lựa trong trường hợp phân xưởng này chỉ xử lý xăng tổng của phân xưởng chưng cất khí quyển dầu thô. Phân xưởng bao gồm một dãy các tháp hoạt động ở các áp suất khác nhau. Các áp suất này được chọn lựa theo cách sao đó để quá trình ngưng tụ có thể được thực hiện nhờ thiết bị làm lạnh bằng không khí hay làm lạnh bằng nước. Sơ đồ này bao gồm 4 tháp như sau:

- Tháp đầu tiên của phân xưởng là tháp ổn định hóa hay là tháp tách butan. Tháp này thu được phân đoạn đỉnh bao gồm tất cả các hợp chất nhẹ hơn butan, kể cả butan, còn phân đoạn đáy gọi là xăng tổng đã được ổn định. Phân đoạn đáy này có áp suất hơi vừa đủ thấp để có thể lưu trữ được.

- Phân đoạn đỉnh sau khi được rửa bằng amine, sẽ đến tháp thứ hai gọi là tháp tách ethan, tháp này sẽ tách các khí dầu hóa lỏng (GPL: propan và butan) thu được ở đáy ra khỏi các thành phần dễ bay hơi nhất (methan, ethan, H₂S, v.v.).

- Khí dầu hóa lỏng được phân đoạn trong thiết bị tách propan, để tách propan thu được ở đỉnh ra khỏi butan thu được ở đáy tháp. Với khí hóa lỏng của phân xưởng réformage xúc tác, do nó có nhiều C₂₊ nên nó thường được hòa trộn với nguyên liệu của thiết bị tách ethan.

- Cuối cùng, xăng tổng đã được ổn định thường được phân đoạn thành 2 phân đoạn xăng nhẹ và xăng nặng trong thiết bị phân đoạn xăng.

Các điều kiện làm việc chủ yếu

Tháp	Nhiệt độ sôi ở Pa, °C	Số đĩa	Chỉ số hồi lưu	Áp suất đỉnh, bar	Nhiệt độ, °C đỉnh/đáy
Tách butan	-0.5	30-40	3-6	14	75/200
Tách propan	-42.1	30-50	4-5	15	45/95
Tách ethan	-88.5	10-20	0.2-0.5	25	50/100
Phân đoạn xăng	36.1 (C ₅)	20-30	1-4	0.2	80/140

1.3.2.2. Sơ đồ có thiết bị hấp thụ và thiết bị tách hơi

(H 5.30)

- Sơ đồ công nghệ cổ điển (H 5.29) mà chúng không có các phân xưởng chuyển hóa, thường hay gặp nhất trong các nhà máy lọc dầu đơn giản là kiểu **hydroskimming** (quá trình chưng cất trực tiếp đơn giản).

- Đối với các nhà máy lọc dầu phức tạp hơn, cần phải quan tâm đến việc thu hồi propan và butan (trong đó propan chiếm rất ít, chủ yếu là butan) trong các dòng khí thải của các phân xưởng chuyển hóa hay phân xưởng xử lý bằng hydro của nhà máy lọc dầu. Sơ đồ công nghệ loại này rất đa dạng. Một trong những sơ đồ đó được mô tả trong **Hình 5.30**. Nguyên lý vận hành là hấp thụ propan và butan có trong các hỗn hợp khí khác nhau nhờ vào xăng làm dung môi.

1.3.2.3. Các kiểu sơ đồ khác

Các kiểu sơ đồ dưới đây có thể có thêm một vài tháp có chức năng chuyên biệt đôi khi cũng được sử dụng:

- Sơ đồ công nghệ có làm lạnh (cryogénique), được ứng dụng cho việc thu hồi các olefin có chứa trong các khí đến từ các phân xưởng chuyển hóa.
- Sơ đồ công nghệ có thiết bị tách isobutan (thu hồi isobutan cho phân xưởng alkyl

hóa), thiết bị tách isopentan, thiết bị tách isohexan nhằm bổ xung IO cao cho xăng khi phối liệu xăng thương phẩm v.v.

- Các tháp trích ly các hợp chất thơm hoặc trích ly các chất dùng để sản xuất hợp chất thơm (mà chúng đã được chuyển hóa thành aromatic trong phân xưởng réformage xúc tác) đôi khi cũng được lắp đặt nhằm thỏa mãn nhu cầu về aromatic để pha xăng ở một số nước. Cần phải lưu ý rằng các hợp chất thơm này có chỉ số octan rất cao và rằng công thức pha chế xăng vì vậy sẽ khó khăn hơn vì phải pha chế giữa cái rất cao với cái rất thấp là khó đạt được chỉ số octan yêu cầu (trái lại đối với gazol, việc giảm hàm lượng aromatic lại sẽ cải thiện được chỉ số cétan).

- Cuối cùng, phân xưởng xử lý khí có thể được trang bị thêm các công đoạn phụ như rửa khí (hấp thụ H_2S) bằng diethylamine (DEA), làm mềm khí GPL (chuyển hóa mercaptan R-SH thành disulfure R-S-S-R), bẫy loại lưu huỳnh và thiết bị sấy (tách ẩm H_2O) nhằm để thỏa mãn nhu cầu về các tiêu chuẩn kỹ thuật thương mại.

1.4. CẤU TRÚC BÊN TRONG CỦA THÁP CHUNG CÁT, HẤP THỤ

Quá trình chung cát thực hiện trong nhà máy lọc dầu trong thực tế sử dụng rất đa dạng các thiết bị loại tháp. Đó là do các điều kiện làm việc rất khác nhau:

- Áp suất trải dài trong khoảng từ áp suất chân không khoảng $1,33 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ (10 mmHg hay 0,013 at) trong các tháp sản xuất asphalt (chưng chân không bán ướt sản xuất bitum) cho đến vài chục bar trong các công đoạn xử lý khí.

- Nhiệt độ thay đổi rõ nét từ dưới 0°C trong các công đoạn thu hồi có làm lạnh khí dầu hóa lỏng và vượt quá 500°C ở đầu vào các tháp phân đoạn của quá trình craquage xúc tác (FCC).

- Các đòi hỏi của quá trình phân đoạn đôi khi không nhiều, chỉ cần vài đĩa lý thuyết trong các thiết bị strippeur trong phân xưởng chưng cất khí quyển, nhưng cũng có thể đạt đến hàng trăm đĩa lý thuyết trong các công đoạn thu hồi propylen trong các hỗn hợp khí bị cracking.

Cho dù các sản phẩm tất cả hầu như đều là hydrocarbon, nhưng sự hiện diện của 1 số tạp chất như H_2S , acid cặn, đưa đến việc cần thiết phải sử dụng các hợp kim đặc biệt để chống lại sự ăn mòn. Việc chọn lựa các vật liệu chế tạo có vai trò rất quan trọng, đặc biệt với các kết cấu bên trong tháp như là các loại đệm cấu trúc có bề dày nhỏ khoảng chừng 1/10-2/10 mm. Các loại vật liệu thường được dùng là thép thông thường, thép hợp kim có 11-13 % Cr, các loại thép không bị oxy hóa có Ni, Cr v.v.

Hai loại cấu tạo quan trọng bên trong tháp phân đoạn là đệm và đĩa.

1.4.1. Đĩa

Trong suốt một thời gian dài xuất phát từ khởi điểm của ngành công nghiệp lọc dầu cho đến cuối những năm 1970, đĩa là cấu tạo bên trong duy nhất được thiết kế cho tháp chưng cất. Hoạt động của đĩa dựa trên nguyên tắc thực hiện tiếp xúc giữa dòng hơi đi lên phía đỉnh tháp với pha lỏng nằm ở bề mặt khu vực hoạt động của đĩa.

Tùy theo sự lưu thông của các pha, ta phân biệt 3 nhóm đĩa chính:

- đĩa loại chảy ngược dòng
- đĩa vách ngăn hay đĩa loại chảy màng
- đĩa loại chảy chéo dòng có ống chảy chuyên, được sử dụng rộng rãi nhất.

1.4.1.1. Đĩa loại chảy ngược dòng không có ống chảy chuyên

Các đĩa loại này không có ống chảy chuyên, trong đó sự lưu thông của các dòng được thực hiện ngược dòng, tương đối ít được dùng. Nguyên lý hoạt động của chúng là: lỏng và hơi lần lượt xen kẽ đi qua các lỗ đục trong khu vực hoạt động của đĩa. Các loại đĩa lỗ đục như vậy có thể có hiệu suất rất tốt khi hoạt động ở năng suất thiết kế nhưng có độ linh động rất nhỏ (khi hoạt động không đúng với năng suất thiết kế)

- Ở chế độ nguyên liệu ít (lưu lượng hơi nhỏ), tất cả lỏng có xu hướng chảy trực tiếp qua lỗ đục mà không lưu lại trên bề mặt của đĩa, điều này làm giảm thời gian tiếp xúc giữa các pha và do đó tác hại đến hiệu suất đĩa.

- Ở chế độ nguyên liệu nhiều (lưu lượng hơi lớn), lỏng có mặt ở bề mặt đĩa bị thổi đi và không thể chảy qua lỗ đục được nữa, điều này được thể hiện bởi hiện tượng ngập lụt tháp.

Các đĩa loại chảy ngược dòng bị chỉ được trang bị cho các tháp có đường kính tương đối nhỏ (<1,8m) do các nguy cơ bất ổn định liên quan đến sự phân bố lỏng trên bề mặt đĩa kém.

1.4.1.2. Đĩa vách ngăn hay đĩa loại chảy màng

Các đĩa vách ngăn cực kỳ đơn giản, được dành cho các trường hợp nguyên liệu rất bẩn, dễ đóng cặn và cho phép làm việc với lưu lượng lớn.

Quá trình tiếp xúc pha là nhờ sự đi lên của pha hơi qua giữa một màng chất lỏng chảy xuống từ vách ngăn góp. Tùy theo hình dạng của vách ngăn, màng lỏng có thể là mặt phẳng thẳng đứng hoặc là hình trụ.

Hiệu suất của các đĩa loại này rất kém (khoảng 15%-50% hiệu suất của đĩa có ống chảy chuyên cổ điển) vì tác dụng tương hỗ giữa pha lỏng và hơi giảm, nhưng độ linh động lại là lớn nhất.

1.4.1.3. Đĩa loại chảy chéo dòng có ống chảy chuyên

Trong các đĩa kiểu cổ điển có trang bị ống chảy chuyên, sự tiếp xúc được thực hiện chéo dòng giữa lỏng chuyên động ngang qua bề mặt khu vực hoạt động và hơi đi từ dưới lên xuyên qua các lỗ đĩa. Lỏng sau khi được tiếp xúc với hơi sẽ chảy xuống ống chảy chuyên, ống này có hai chức năng:

- Bảo đảm sự giải phóng pha hơi tiếp tục di chuyển lên đĩa phía trên,
- Hướng pha lỏng xuống đĩa phía dưới và bảo đảm nhập liệu đều đặn cho đĩa tiếp sau.

Ống chảy chuyên cắm xuống gần sát đĩa phía dưới, sao cho ngăn cản hơi đi vào trong ống. Độ cao của đầu vào của ống chảy chuyên bảo đảm mực chất lỏng trên đĩa, nhờ vậy cho phép sự tiếp xúc tốt giữa pha lỏng và pha khí trên đĩa.

Ta phân biệt 3 loại đĩa chảy chéo dòng có ống chảy chuyên

a. Đĩa chóp (photo 5.1).

Trong các đĩa này, các ống hơi được cố định trên khu vực hoạt động. Phía trên mỗi ống hơi được phủ một chóp mà thân chóp chìm trong lỏng. Điều này khiến cho hơi đi qua đĩa phải sục vào trong lỏng. Sự tiếp xúc này được bảo đảm bởi chiều cao của miệng ống chảy chuyên phía trên so với chân của thân chóp. Ngay cả chân chóp cũng ở dưới miệng của ống hơi.

Các đĩa loại này được ưa chuộng vì có độ linh động lớn cho phép sử dụng không gặp phải rủi ro. Tuy nhiên giá cả chế tạo cao hơn nhiều so với các loại đĩa chóp khác (mức hơn 70-100%, song vẫn rẻ hơn đĩa đệm cấu trúc). Do vậy ngày nay các đĩa chóp chỉ được dành riêng sử dụng cho các khu vực rất đặc biệt mà luôn cần phải bảo đảm được tính thường xuyên của quá trình tiếp xúc lỏng-hơi. Từ lâu đĩa chóp đã là loại đĩa chính được sử dụng trong nhà máy

lọc dầu. Nhưng ngày nay loại đĩa này ta chỉ còn gặp trong các loại thiết bị cũ nhất. Hiện chúng không còn được chọn lựa khi thiết kế mới hay khi cần cải tiến lại các phân xưởng lọc dầu.

b. Đĩa đục lỗ

(photo 5.2a)

Đĩa là 1 tập hợp các lỗ đục. Nó là loại đơn giản nhất, dễ làm sạch nhất, có năng suất cao và hiệu quả tốt do bề mặt hoạt động là lớn nhất đồng thời cũng là loại rẻ nhất. Tuy nhiên, độ linh động của nó lại rất thấp (dễ bị ngập lụt, mặc dù vẫn có ống chảy chuyên) vì rất khó ổn định áp suất trong tháp. Ngày nay chúng ta gặp các đĩa này trong các công đoạn không yêu cầu độ linh động cao.

c. Đĩa van

(photo 5.2b)

Đĩa có cấu tạo nhằm giữ cho được các ưu điểm của đĩa đục lỗ, đặc biệt ưu điểm có năng suất cao và hiệu quả tốt, đồng thời khắc phục tính linh động kém của đĩa đục lỗ. Đĩa này có các bộ phận làm bít các lỗ khi lưu lượng hơi không còn đủ để tránh khỏi hiện tượng rò rỉ lỏng qua lỗ ở chế độ thấp. Người ta chia đĩa van thành hai loại:

- Đĩa van có chân: sự di chuyển của chúng bị khống chế, giới hạn bởi các vấu hay bởi hình dạng máng, móc ở rìa các chân nằm trong lỗ. Đĩa chỉ có một chi tiết lắp trên mỗi lỗ, điều này khiến giá thành giảm. **Photo 5.3.**

- Đĩa van có hộp: ở đó nắp lỗ chỉ di chuyển được ở bên trong 1 cái hộp được bắt cố định. Nó có ưu điểm hơn vì hạn chế được sự ma sát của các chi tiết (chân hay vấu ma sát với lỗ đĩa) nhờ vậy tránh được sự biến dạng của lỗ **Photo 5.4.** Với năng suất như nhau, các đĩa van thường có giá đắt hơn 20-50% so với đĩa đục lỗ.

Xu hướng hiện nay là phải tận dụng tối đa các khoảng trống của vật liệu, đặc biệt là thiết kế các khu vực hoạt động ở tại các bề mặt lớn nhất và tối đa hóa năng suất của khu vực hoạt động này bằng cách cải thiện lưu thông lỏng và phân phối dòng hơi. **Hình 5.31.**

1.4.2. Đệm

Cùng với sự giảm dần nhu cầu về nhiên liệu nặng, để nhằm mục đích gia tăng nguyên liệu cho công đoạn FCC (tức là làm sao thu được tối đa lượng DSV và giảm tối thiểu lượng RSV), khi đó kỹ thuật về phần chưng đòi hỏi phải được nghiên cứu sâu hơn việc chưng chân không phần cận chưng cất khí quyển. Khi đó đệm mới được chú ý nghiên cứu và phát triển từ cuối những năm 70.

Nhiệt độ ở vùng nhập liệu của các tháp chưng cất chân không càng thấp càng tốt để tránh bị phân hủy nhiệt của nguyên liệu. Do vậy phải giảm áp suất làm việc trong vùng nhập liệu. Muốn vậy phải giảm áp suất đỉnh tháp nhờ hệ thống thiết bị tạo chân không đỉnh. Tuy nhiên khi áp suất đỉnh quá thấp thì lại khó ngưng tụ sản phẩm đỉnh, do vậy áp suất đỉnh thấp nhất phải được giới hạn tới 10mmHg (0,013 at). Do vậy, muốn áp suất trong vùng nhập liệu thấp thì biện pháp còn lại là phải làm giảm tổn thất áp suất ngay trong chính tháp chưng cất.

Phương án tốt nhất để giảm tổn thất áp suất bên trong tháp là hạn chế tối đa việc lắp đặt các bộ phận không thật cần thiết bên trong tháp. Cấu hình đĩa trong thực tế gây tổn thất áp suất khá lớn trong khi đệm lại hạn chế được nhiều sự mất mát áp suất. Do vậy, ngày nay đệm là cấu hình trao đổi pha hay được sử dụng nhất, nhằm mục đích tăng bề mặt trao đổi giữa pha lỏng và pha khí (tức là sẽ nâng cao được hiệu năng trao đổi pha) và giảm được tổn thất áp suất bên trong tháp. So với các loại tháp khác, độ linh động trong tháp đệm là hợp lý. Tuy nhiên giá thành của đệm lại là cao nhất.

Đệm làm việc chỉ có hiệu quả trong phạm vi giữa lượng nguyên liệu tối thiểu và tối đa (độ linh động nằm giữa 2 giá trị này)

- Lượng nguyên liệu tối thiểu. Nếu dưới giá trị này hiệu suất sẽ giảm, vì sự chảy rớt yếu sẽ không đủ để bảo đảm tốt hiệu quả quá trình trao đổi pha.
- Lượng nguyên liệu tối đa. Khi vượt quá giá trị này, đệm sẽ không để cho lượng lỏng tự chảy được nữa, điều này sẽ nhanh chóng dẫn đến hiện tượng ngập lụt tháp.

Đệm được phân chia thành 2 nhóm tùy theo cấu tạo của chúng:

- Loại đệm vrac, được sắp xếp ngẫu nhiên trong tháp,
- Loại đệm cấu trúc được sắp xếp trật tự theo thiết kế.

1.4.2.1. Đệm vrac

Đệm vrac đã được sử dụng rộng rãi từ lâu trong công nghiệp lọc dầu. Chúng được chia thành hai nhóm phụ: đệm vòng và đệm yên ngựa.

Loại đệm vòng thông thường nhất là đệm Raschig, vật liệu bằng kim loại, không khoét lỗ rãnh, dạng hình trụ có đường kính bằng với chiều cao. Nhược điểm chính của đệm này là sự phân bố kém pha lỏng và pha hơi giữa các bề mặt trong và ngoài. Nó không còn được sử dụng trong các thiết kế hiện đại vì nhược điểm này đã được khắc phục bởi đệm vòng Pall (**photo 5.5**). Bề mặt của các đệm vòng Pall được khoét các rãnh lõm ở giữa thân đệm, cho phép sự lưu thông tốt hơn của các pha và tăng được năng suất và hiệu suất đối với cùng một lượng vật liệu đệm sử dụng. Các đệm vòng này còn được cải tiến bằng cách giảm tỷ lệ chiều cao/đường kính (đệm vòng CMR, **photo 5.6**), điều này cho phép định hướng ưu tiên trục của đệm theo hướng thẳng đứng (đệm ở vị trí đứng hơn nằm) và do đó đối với một hiệu suất đã cho, năng suất sẽ tăng lên (mặc dù sắp xếp ngẫu nhiên nhưng các vòng đệm để ở vị trí đứng hơn vị trí nằm, sẽ dễ lưu thông lỏng hơi hơn).

Loại đệm yên ngựa Berl và nhất là đệm yên ngựa Flexisadle (**photo 5.7**) đôi khi cũng được sử dụng. Vật liệu chế tạo chúng là gốm, điều đó sẽ làm tăng phần rỗng của đệm, nghĩa là vừa làm tăng bề mặt tiếp xúc lại vừa làm giảm khối lượng đệm, dẫn đến tăng hiệu suất trao đổi pha. Hình dạng thông thường của loại đệm yên ngựa còn được cải tiến thành các loại đệm yên ngựa kim loại (đệm IMTP) có hiệu năng gần bằng với hiệu năng của đệm CMR. (**photo 5.8**).

1.4.2.2. Đệm cấu trúc (photo 5.9)

Các loại đệm cấu trúc thường được cấu tạo từ các lá kim loại nổi, uốn nếp gọn, gò có bề mặt được xử lý sao cho tăng được tính thấm ướt. Điều này làm tăng bề mặt tiếp xúc và sự chảy rớt của pha lỏng và hơi, cho phép đạt hệ số chuyển khối tốt hơn. Bề dày của chúng rất nhỏ (0,1-0,2 mm) khiến chúng rất dễ bị ăn mòn nếu vật liệu chế tạo không tốt. Một trong những nhược điểm chính gặp phải khi sử dụng các loại đệm cấu trúc là hầu như không có khả năng chùi rửa chúng và đặc biệt là không khử cốc được cho chúng. Đối với tháp loại đĩa người ta có thể dùng tác động cơ học, hóa học hay dùng việc đốt để chùi rửa, làm sạch đĩa, nhưng các ứng dụng này lại không dùng được cho đệm cấu trúc vì cấu tạo và độ mỏng của các lá kim loại của chúng không cho phép. Khi các điều kiện làm việc được không chế tốt nhằm tránh các nguy cơ đóng cặn hay tạo cốc, thì đệm, đặc biệt là loại đệm cấu trúc, sẽ có ưu thế hơn về năng suất và hiệu suất và cho dù giá thành của chúng cao, chúng vẫn là giải pháp tốt nhất nên dùng.

1.4.2.3. Các loại đệm lưới (photo 5.10)

Đệm lưới là một kiểu đệm cấu trúc đặc biệt. Đó là sự lắp ghép vững chắc các thanh kim loại được dập và lắp ráp sao cho tạo thành một mạng lưới. Các thanh này thường dày từ 1-2mm, cho phép tăng cường rất lớn sức bền của chúng đối với sự ăn mòn và sự mài mòn so với các lá đệm cấu trúc cổ điển. Nhược điểm chủ yếu của đệm lưới này là bề mặt tiếp xúc tương đối nhỏ và hầu như không thể xử lý bề mặt của chúng nhằm tăng cường các quá trình chuyển khối giữa pha lỏng và pha hơi. Đệm lưới chỉ cho hiệu suất trung bình và được sử dụng cho những vùng làm việc dễ đóng cáu hay dễ bị mài mòn mà các loại đệm cấu trúc cổ điển không xử lý được.

1.4.2.4. Các bộ phận phụ: bộ phân phối, giá đỡ, bộ tách giọt lỏng kéo theo

Bộ phân phối: Sự vận hành tốt của một loại đệm phụ thuộc rất lớn vào sự đều đặn của quá trình phân bố pha hơi đi từ dưới lên và pha lỏng đi từ trên xuống. Do trở lực ở giữa đệm là lớn nhất nên lỏng luôn có xu hướng chảy ra thành tháp, còn hơi lại đi lên ở tâm tháp (do sức căng bề mặt tại thành tháp của lỏng là lớn hơn của hơi nên lỏng dễ bám vào thành hơn hơi và chúng đẩy hơi vào giữa tháp). Như vậy, càng ở dưới tháp, hiệu suất tiếp xúc lỏng hơi lại càng giảm. Do vậy cần phải chia đệm thành nhiều tầng và cuối mỗi tầng cần phải có các thiết bị phân phối lại lỏng và hơi. Các bộ phân phối lỏng có hai loại:

* Bộ phân phối lỏng trọng lực (**photo 5.11**) Với chất lỏng chảy tự do qua các lỗ mà mỗi lỗ là một điểm phân bố nằm phía trên tầng đệm.

* Bộ phân phối lỏng có áp suất (**photo 5.12**) Nhờ các ống phun sương mà chúng phân chia đều lỏng trên đệm. Thiết bị phân phối kiểu này ít hiệu quả hơn về tính đều đặn phân bố cũng như về độ linh động.

Giá đỡ: (**photo 5.13**) Đệm được đỡ bằng nhiều cách khác nhau tùy theo chúng là đệm vrac hay đệm cấu trúc.

Bộ tách giọt lỏng kéo theo hơi: (**photo 5.14**) Chức năng của chúng là giảm lượng lỏng cuốn theo trong dòng hơi. Chức năng của chúng là rất quan trọng khi cần bảo vệ hệ thống chân không, máy nén hay đơn giản để tránh ô nhiễm, tránh sự pha tạp, làm mất tinh khiết một phân đoạn nhẹ bởi các giọt lỏng nặng bị kéo theo.

Chú ý: Cho dù các bộ phận phụ trên đây có những chức năng hữu ích vì chúng loại trừ những tác động xấu cho tháp, nhưng cũng nên hạn chế việc lắp đặt các bộ phận phụ càng ít càng tốt vì tính chất phức tạp (trong tháo lắp, sửa chữa), vì làm tăng tổn thất áp suất cũng như sẽ làm giá cả của cả hệ thống tăng.

1.5. ỨNG DỤNG CÁC LOẠI THÁP CHUNG CÁT TRONG CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

1.5.1. Chung cất khí quyển

Từ khá lâu nay các nhà máy lọc dầu đã xử lý ngày càng nhiều các loại dầu thô khác nhau như: dầu thô nặng, dầu thô thu hồi, dầu thô nhẹ và hỗn hợp lỏng ngưng ... Đó là vì thị trường dầu thô ngày càng rộng. Chất lượng và giá cả khác nhau dẫn đến việc phải chọn lựa và nhập nhiều loại khác nhau. Và đôi khi do các vấn đề về ăn mòn hoặc do sự đóng cáu khi xử lý cần dẫn đến việc cần phải phối trộn nhiều nguồn dầu thô khác nhau. Do vậy việc thiết kế, chế tạo và vận hành của nhà máy đòi hỏi các thiết bị phải có độ linh động cao.

Các loại tháp chung cất khí quyển thông thường có từ 30 đến 50 tầng đĩa và cấu tạo thân của chúng thường bao gồm 5 vùng (**Hình 5.32**).

1.5.1.1. Vùng tách hơi đáy tháp

Vùng stripping ở đáy tháp có chức năng loại bỏ triệt để các thành phần nhẹ mà chúng còn tồn tại trong phần cặn chung cất khí quyển. Dòng lỏng vào vùng stripping được tạo thành chủ yếu từ phần không hóa hơi của nguyên liệu, thêm vào đó là phần dầu cặn đi xuống từ vùng rửa. Hiệu suất của vùng stripping là rất quan trọng để vận hành tốt quá trình chung cất chân không. Trong thực tế, có trường hợp tháp chung cất chân không bị nhập liệu quá nhiều phần nhẹ, đó là do tháp chung cất khí quyển không tách triệt để phần sản phẩm trắng của nó.

Trong mọi trường hợp, cần dùng hơi quá nhiệt (stripping khô chứa ít hơi nước), nhằm tránh sự hóa hơi quá dữ dội của hơi nước nếu là hơi nước bão hòa, do nhiệt độ hơi stripping luôn nhỏ hơn nhiệt độ đáy 370°C (làm hại đến các kết cấu bên trong tháp). Vùng này hoạt động theo nguyên tắc giảm áp suất riêng phần của hydrocarbon bằng cách bơm phụt hơi nước quá nhiệt vào tháp (bình thường chỉ có hơi hydrocarbon nhẹ, gây nên áp suất riêng phần lớn nên hydrocarbon dễ bị tan trong cặn RDA, làm thất thoát hydrocarbon nhẹ. Khi bơm hơi nước quá nhiệt có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đáy, hơi nước sẽ nhận thêm nhiệt của cặn đáy và trở nên quá nhiệt thêm nữa (hơi quá nhiệt là hơi khô, chứa ít hơi nước nên dễ kéo hơi hydrocarbon nhẹ theo), đồng thời do nó tạo thành hỗn hợp chất lỏng không tan lẫn với hydrocarbon, hơi nước quá quá nhiệt này sẽ kéo phần lớn hơi hydrocarbon nhẹ bay lên đĩa trên, làm giảm lượng hydrocarbon có mặt trên tầng đĩa đó, vì vậy sẽ làm giảm áp suất riêng phần của hơi hydrocarbon, từ đó lượng hydrocarbon bị tan trong cặn đáy giảm đi, dẫn tới giảm hẳn lượng sản phẩm nhẹ thất thoát theo cặn đáy.

Lưu lượng pha hơi biến thiên rất lớn giữa phần đáy vùng (nơi chỉ có ít hơi: chủ yếu là hơi nước quá nhiệt khô) và phần đỉnh vùng (nơi có nhiều hơi: hơi hydrocarbon bị tách ra khỏi cặn đáy và toàn bộ lượng hơi nước có trong vùng).

Vùng stripping thường được trang bị 3-6 đĩa. Các đĩa đục lỗ không được dùng do nó có nhược điểm thiếu độ linh động, nên nó không thích hợp với sự biến đổi mạnh của dòng hơi. Các đĩa chóp ngày nay được thay thế bởi các đĩa van. Nguy cơ đóng cáu không nhiều vì cặn không quá nhớt như ở đáy tháp chung cất chân không.

1.5.1.2. Vùng nhập liệu

Nhập liệu cho tháp chung cất được thực hiện trong vùng này dưới dạng hai pha. Vùng này được thiết kế sao cho quá trình phân tách riêng 2 pha là tốt nhất với sự giảm áp suất là ít nhất (nguyên liệu vào do bơm nên có áp suất lớn, trong tháp lại có áp suất thấp, sẽ làm hoá hơi dữ dội 1 phần lỏng, làm mất cân bằng của tháp). Các vùng nhập liệu khai thác, tận dụng năng lượng động học của chính dòng nguyên liệu (nhờ vận tốc lớn) bằng cách tạo dòng xoáy cho dòng nguyên liệu. Có hai kiểu nhập liệu:

- Kiểu cổ điển nhất là bơm dầu thô vào theo phương tiếp tuyến với thân tháp,
- Một giải pháp khác là sử dụng các bộ phận phân phối có cánh dẫn liệu đi vào tháp theo phương hướng trục, điều này cho kết quả rất tốt.

Trong mọi trường hợp, cần phải sử dụng các kết cấu vững chắc, bền với sự va đập, chống được hiện tượng rung và chống bị mài mòn.

1.5.1.3. Vùng rửa

Vùng này nhằm mục đích rửa, thu hồi lại vào pha lỏng được nhiều nhất các cấu tử nặng, bản có trong nguyên liệu vào tháp. Nhiệm vụ này được thực hiện bởi sự tiếp xúc giữa dầu rửa GO nặng trích từ đĩa phía trên với pha hơi đi lên từ vùng nhập liệu. Loại đệmovac trước kia thường được sử dụng nhưng ngày nay, đệm cấu trúc kiểu lưới lại là sự chọn lựa tốt nhất.

1.5.1.4. Vùng phân đoạn

Hiệu năng của tháp phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc của các vùng phân đoạn. Trước kia, cấu trúc kiểu đĩa thường được dùng hơn vì giá cả của chúng khá hợp lý. Việc sử dụng đệm trong thực tế bị hạn chế vì chi phí cho các bộ phận phụ như bộ phân bố và thu góp phần lỏng là khá lớn (nhiều tầng đệm). Tuy nhiên ngày nay người ta sử dụng đệm cấu trúc nhiều hơn vì hiệu năng trao đổi pha của đệm rất tốt. Khi tân trang lại 1 tháp chung cất khí quyển bằng cách sử dụng đệm, năng suất của 1 số vùng phân đoạn có thể tăng lên tới 20-50%.

1.5.1.5. Vùng hồi lưu tuần hoàn

Trong vùng này cần phải chú ý chọn điểm trích dòng hồi lưu tuần hoàn trung gian giữa một vài dòng trích sản phẩm tại khu vực có nhiệt độ cao để thu hồi nhiệt lượng có hiệu quả nhất. Các vùng hồi lưu tuần hoàn được đặc trưng bởi các lượng lỏng rất lớn, và bởi sự biến đổi lớn về dòng hơi: giảm mạnh từ vị trí thấp lên cao (dòng hơi lớn nhất ở vùng thấp do có nhiệt độ cao và nhỏ nhất ở vùng cao). Các vùng này thông thường có số lượng đĩa lý thuyết nhỏ (2 đến 3) và có khoảng cách giữa các đĩa rất lớn (0,65-0,90m) vì mục đích của vùng này không phải là trao đổi pha mà là thu hồi nhiệt nên cần phải có 1 lượng lỏng lớn tập trung tại vùng này. Vùng này là khu vực lý tưởng để sử dụng các đệm cấu trúc kiểu lưới có năng suất lớn.

1.5.1.6. Thiết bị tách hơi trích dòng

Các thiết bị stripper thường là các tháp có kích thước nhỏ có 4-6 đĩa. Chức năng của chúng là hiệu chỉnh điểm chớp cháy của sản phẩm trích dòng (khi sản phẩm trích dòng mang theo nhiều cấu tử nhẹ, điểm chớp cháy sẽ thấp và trong quá trình bảo quản, cấu tử nhẹ sẽ dễ bay hơi làm mất chất lượng sản phẩm. Do vậy nếu loại triệt để được các cấu tử quá nhẹ thì điểm chớp cháy thực tế sẽ luôn cao hơn, đúng hơn và ít bị thay đổi hơn khi bảo quản. Hơn nữa nó sẽ nâng cao hiệu suất thu hồi sản phẩm nhẹ trong tháp chung cất khí quyển).

Ngoại trừ thiết bị stripper kerosen, được tái đun sôi bằng hơi nước gián tiếp do sản phẩm dễ bị nhiễm nước nếu đun trực tiếp (vì nhiệt độ sôi của chúng là gần nhau hơn so với các sản phẩm nặng khác). Các thiết bị stripper khác thường được cấp nhiệt trực tiếp bằng hơi sống, điều đó làm cho hiệu suất tách chỉ tương đối trung bình do có thể lẫn nước trong sản phẩm.

1.5.2. Chung cất chân không để sản xuất nguyên liệu cho quá trình FCC

Tháp chung cất chân không dùng cho mục đích này thuộc loại ướt, không stripping bằng hơi nước, **Hình 5.33**. Nó cho phép ta nhận biết dễ dàng các tháp chung cất chân không thực tế trong nhà máy lọc dầu, đó là các tháp có đường kính lớn nhất, thường từ 6-11m ở giữa thân tháp và nhỏ đi ở đỉnh và đáy.

Ngoại trừ các phân xưởng sản xuất dầu nhờn cơ sở, mục đích của tháp chung cất chân không thông thường là thu được tối đa các phần cất trung từ phần cặn chung cất khí quyển để làm nguyên liệu cho các phân xưởng craquage xúc tác. Do vậy hiệu năng của quá trình chung cất chân không đòi hỏi phải đảm bảo thu được phần cặn có một vài đặc tính đặc trưng nhất định (độ nhớt, độ xuyên kim, v.v.) và phần cất không tách được (phần mà nó còn nằm lại trong cặn chung cất chân) phải là ít nhất có thể được, khi đó phân đoạn cặn chung cất chân không sẽ là 1 phân đoạn sản phẩm được tinh lọc tối đa.

Đối với một chất lượng nguyên liệu đã cho, phần bị hóa hơi (phần cất trung đáng quan tâm) là hàm số của nhiệt độ và của áp suất trong vùng hoá hơi:

- Nhiệt độ trong tháp bị hạn chế bởi các hiện tượng craquage nhiệt do có thể tạo ra cốc trong các ống của lò đun và còn sinh ra các hỗn hợp khí quá nhẹ không ngưng tụ được. Vì vậy người ta tìm cách tối thiểu hóa áp suất trong vùng hoá hơi để hạ thấp nhiệt độ làm việc.

- Tuy nhiên áp suất ở đỉnh cũng phải được khống chế không quá thấp để nhiệt độ ngưng tụ khí không ngưng không quá thấp theo nhằm ngưng tụ được khí không ngưng. Do vậy hệ thống tạo chân không đỉnh tháp phải đảm bảo tạo được áp suất tối thiểu là ~10 mmHg. Như vậy để giảm đến tối thiểu áp suất trong vùng hoá hơi, phương án còn lại là phải giảm thiểu phần tổn thất áp suất của các cấu trúc bên trong tháp.

Các tháp chân không thường có nhiều bộ phận trích dòng. Các bộ phận này trước hết là nhằm tối ưu hóa việc thu hồi nhiệt năng của các dòng hồi lưu tuần hoàn và còn nhằm thu được các sản phẩm riêng biệt. Chất lượng phân đoạn các sản phẩm trong tháp này không đòi hỏi nghiêm ngặt hơn so với trong chưng cất khí quyển và trong chưng cất chân không dầu nhờn vì sản phẩm sẽ là nguyên liệu cho các phân xưởng craquage tiếp sau. Các công đoạn chưng cất chân không loại này thường gồm có một vùng stripping đáy tháp, một vùng hoá hơi, một vùng rửa và 2 hoặc 3 vùng hồi lưu tuần hoàn tùy thuộc vào số lượng phân cắt định lấy (L, M, HVG0).

1.5.2.1. Vùng tách hơi đáy tháp

Vùng này khá giống như trong tháp chưng cất khí quyển. Chất lượng của hơi stripping (hơi nước quá nhiệt) phải đặc biệt được lưu ý bởi vì áp suất nhỏ trong vùng hoá hơi sẽ làm tăng hiện tượng hóa hơi đột ngột nếu có nhiều nước trong hơi stripping. Chỉ cần vài chục lít nước cũng đã đủ làm tổn hại nghiêm trọng các cấu trúc bên trong của vùng này. Nhằm giảm thiểu các sự cố như vậy, cần phải sử dụng loại đĩa van có trang bị các bẫy nổi lật, bẫy bênh cho phép đi qua 1 lượng hơi lớn bất thường.

Nguy cơ về đóng cáu trong vùng này là rất cao do nhiệt độ đáy rất cao, do vậy vùng stripping đôi khi cũng được trang bị một bơm tuần hoàn bơm trực tiếp cặn đáy tháp vào vùng này nhằm giữ nhiệt độ ở chừng 340°C để hạn chế hiện tượng craquage nhiệt. Ngoài ra thời gian lưu ở đáy tháp phải được hạn chế. Lưu lượng hơi stripping thường trong khoảng 0,15 đến 0,20 kg hơi cho 1kg cặn chưng cất chân không.

1.5.2.2. Vùng nhập liệu

Cũng như các tháp chưng cất khí quyển, ta cần phải dự kiến một bộ phận tăng cường quá trình phân tách pha lỏng và hơi. Tuy nhiên tổn thất áp suất gây nên bởi bộ phận này phải càng nhỏ càng tốt nhằm tránh tăng cao áp suất dẫn đến tăng nhiệt độ trong vùng này tạo nguy cơ thúc đẩy quá trình cốc hóa trong tháp.

1.5.2.3. Vùng rửa

Mục đích cũng giống như trong tháp chưng cất khí quyển. Điều kiện vận hành của vùng này là khá nghiêm ngặt vì nguy cơ tạo cốc là rất dễ xảy ra. Chất lượng của phần cát chân không sẽ phụ thuộc vào hiệu năng của vùng này, đặc biệt hàm lượng kim loại (Ni, V), nếu bị kéo theo DSV, sẽ ảnh hưởng đến sự lão hóa của xúc tác của công đoạn FCC.

Việc sử dụng loại đệm cấu trúc kiểu lưới rất được quan tâm cho vùng này nhờ vào khả năng lưu giữ kém chất lỏng của chúng (lượng dầu rửa luôn phải đảm bảo làm ướt đều đệm nhưng nó phải chảy nhanh, để thời gian lưu của chất lỏng trên đệm là thấp nhất, điều đó sẽ hạn chế được quá trình tạo cốc (cốc tạo thành chủ yếu là do sự có mặt của các hydrocarbon nặng có trong pha lỏng bị cháy).

Chiều cao của tầng đệm thường nằm trong khoảng 0,6-1,5m.

1.5.2.4. Các vùng hồi lưu tuần hoàn

Các vùng này được đặc trưng bởi nhập liệu lỏng rất nhiều và sự biến đổi lưu lượng hơi lớn. Vì vậy nên phân chia chúng ra thành nhiều vùng, nhằm thu được hiệu quả thu hồi nhiệt tối đa và tổn thất áp suất là nhỏ nhất (vì ít đĩa). Các vùng hồi lưu tuần hoàn luôn luôn được trang bị đệm nhằm hạn chế tổn thất áp suất. Các tầng đệm có kết cấu kết hợp: lớp lưới rồi đến lớp đệm vòng (**Hình 5.35**), điều này cho phép tối ưu hóa đồng thời 2 yếu tố trao đổi nhiệt tốt/tổn thất áp suất nhỏ.

Đôi khi các phần cát nặng và nhẹ có các ứng dụng khác nhau, khi đó cần phải chú ý đến việc tách chúng ra khỏi nhau càng triệt để càng tốt và do vậy cần phải thiết kế lắp đặt thêm một vùng phân đoạn giữa hai dòng hồi lưu tuần hoàn (**Hình 5.37**).

1.5.3. Phân xưởng phân đoạn cơ sở FCC

Tháp phân đoạn này (**Hình 5.38**) tương tự như tháp chưng cất khí quyển dầu thô nhưng có 2 điểm khác biệt chủ yếu:

- Nhập liệu được hóa hơi hoàn toàn, quá nhiệt ở 480-540°C, đến trực tiếp từ thiết bị phản ứng FCC,
- Một phân đoạn khí lớn đi qua tháp cùng với hơi xăng chưa ngưng tụ.

Cho dù có sử dụng các cyclone có hiệu quả phân tách cao, nhưng trong nguyên liệu luôn luôn có chứa các vết bụi xúc tác, mà chúng có thể tăng ngày càng nhiều khi có bất trắc về vận hành thiết bị.

Cho dù chất lượng quá trình phân đoạn này không đòi hỏi nghiêm ngặt nhưng sự tổn thất áp suất trong tháp lại là một tiêu chuẩn quan trọng khi mà sự tổn thất này có ảnh hưởng đến áp suất của thiết bị phản ứng FCC và do đó ảnh hưởng đến độ chọn lọc của phản ứng.

Các loại sản phẩm thông thường bao gồm:

- Các sản phẩm hơi đỉnh thường được tạo thành từ các khí (C_2 , C_3 , C_4) và xăng nhẹ.
- Một dòng trích xăng phụ trung gian đôi khi được lấy ra phía trên phân đoạn naphta nặng.
- Một phân đoạn naphta nặng
- Một phân đoạn gazol nhẹ (LCO, light cycle oil)
- Một phân đoạn gazol nặng (HCO, high cycle oil)
- Một phân đoạn cặn dầu Slurry

Stripping nước acid

Nước ngưng tụ phía đỉnh tháp phân đoạn khí quyển (**Hình 5.1**), đặc biệt với nước trong tháp phân đoạn cơ sở FCC, cần phải được tách loại H_2S và NH_3 , trước khi chuyển đến công đoạn xử lý sinh học. Quá trình xử lý này thường được tiến hành trong tháp stripping nhập liệu bằng hơi sống ở đáy tháp (**Hình 5.27**).

1.5.3.1. Vùng khử quá nhiệt

Tháp này có điểm đặc biệt là sử dụng vùng khử quá nhiệt hay vùng làm lạnh nhanh. Vùng này làm lạnh nhanh nguyên liệu đã hóa hơi bằng cách cho tiếp xúc với dòng dầu quá lạnh có lưu lượng lớn để làm lạnh.

Vùng khử quá nhiệt phải được thiết kế rất chắc chắn để bền vững trước các hiện tượng mài mòn (do các hạt xúc tác bị kéo theo) và nguy cơ tạo cốc (do nhiệt độ rất cao) nếu như có một phần nguyên liệu không bị làm lạnh triệt để. Vùng này sử dụng 1 tầng lưới (độ dày nhỏ

nhất là 1,5 mm) được tưới bằng thiết bị phân bố trọng lực chắc chắn, có ưu điểm là tổn thất áp suất sẽ nhỏ. Trong quá trình vận hành, nếu sự cung cấp dòng dầu làm lạnh không ổn định, sẽ gây ra quá trình tạo cốc nhanh chóng trong toàn vùng. Vì vậy cần phải có 1 thiết bị an toàn dự phòng tự động bơm trong trường hợp lưu lượng dòng dầu bị giảm.

Đôi khi một phần nhỏ cặn bùn (slurry) đã được làm lạnh sẽ được bơm lại trực tiếp vào đáy của tháp như là dầu làm lạnh.

1.5.3.2. Vùng nhập liệu, vùng rửa, vùng phân đoạn và vùng hồi lưu tuần hoàn

Về cơ bản, các chức năng, nhiệm vụ và các yêu cầu về vận hành của các vùng này cũng giống như các vùng tương tự trong tháp chưng cất khí quyển.

Các vùng phân đoạn, vùng rửa và vùng hồi lưu tuần hoàn của các tháp hiện đại hoặc đã cải tiến, ngày càng được trang bị toàn bộ bằng đệm.

1.5.4. Phân xưởng xử lý khí của quá trình FCC

Phân xưởng này có nhiệm vụ phân riêng triệt để các phân đoạn khí nhẹ và xăng nhẹ sinh ra từ quá trình FCC đi ra khỏi đỉnh tháp phân đoạn cơ sở (**Hình 5.40**). Nó thường bao gồm các tháp sau:

- Thiết bị kép: tháp hấp thụ cơ sở/tháp stripper hay là tháp tách ethan được kết hợp với nhau trong cùng một tháp.
- Tháp tách butan,
- Tháp phân đoạn C₃/C₄.

Các tháp này làm việc dưới áp suất tương đối cao. Các điều kiện làm việc trong tháp là phù hợp với tháp đĩa vì nó cho hiệu suất cao. Đệm cấu trúc có nhiều nhược điểm trong ứng dụng này (do lá đệm mỏng lại làm việc ở P cao).

Trong trường hợp phân xưởng này có thêm tháp phân đoạn xăng nặng khỏi xăng nhẹ thì khi đó nó là tháp duy nhất có thể được trang bị loại đệm cấu trúc (áp suất làm việc xấp xỉ p_a).

1.5.4.1. Tháp hấp thụ cơ sở

Thiết bị hấp thụ cơ sở nhằm mục đích hấp thụ (cùng với xăng là chất hấp thụ) một lượng chủ yếu khí GPL trong hỗn hợp khí đến từ thiết bị phân tách hơi áp suất cao HP. Tháp thường được trang bị khoảng 30 đĩa. Tháp có 1 hoặc 2 dòng hồi lưu tuần hoàn nhằm mục đích thu nhiệt hấp thụ. Nhập liệu vào gần đỉnh tháp bằng xăng FCC đã khử butan trong bể ngưng tụ đỉnh tháp phân đoạn cơ sở FCC và xăng nhẹ thu được ở đáy tháp khử butan sẽ cho phép cải thiện việc thu hồi khí GPL và chỉ cần sử dụng một dòng hồi lưu tuần hoàn.

1.5.4.2. Tháp tách hơi

Thiết bị stripper loại bỏ các phân đoạn nhẹ nhất (ethan, hydrogen) và H₂S từ xăng chưa ổn định. Nó thường được trang bị khoảng 30 đĩa làm bằng vật liệu 410S. Khu vực này thường được đun sôi lại bằng gazol nhẹ (LCO-là tác nhân nóng) đến từ tháp phân đoạn cơ sở FCC.

1.5.4.3. Tháp hấp thụ phụ

Hỗn hợp khí ra khỏi đỉnh của thiết bị hấp thụ vẫn còn chứa một lượng không nhỏ khí GPL (C_{3,4}). Nhằm thu hồi lượng khí này, người ta tiến hành rửa bằng dầu hấp thụ gọi là dầu nghèo (nghèo GPL), thông thường là gazol nhẹ LCO, trong thiết bị hấp thụ phụ. Tháp này thường được lắp loại đệm vrac.

1.5.4.4. Tháp tách butan

Tháp tách butan cho phép điều chỉnh áp suất hơi của xăng FCC. Tháp này được trang bị khoảng 40 đĩa. Tháp khử butan được đun sôi lại bằng gazol nặng HCO đến từ tháp phân đoạn cơ sở FCC.

Một số ứng dụng khác của tháp chưng cất

1.5.5. Phân xưởng phân đoạn cơ sở của quá trình tạo cốc

Tháp phân đoạn cơ sở của quá trình tạo cốc (**Hình 5.41**) rất giống với tháp phân đoạn cơ sở FCC.

1.5.6. Phân xưởng phân đoạn cơ sở của quá trình giảm nhớt

1.5.7. Phân xưởng phân đoạn các dòng thải của quá trình alkyl hóa

1.5.8. Phân xưởng phân đoạn xử lý các dòng thải của quá trình reforming

Chương 2 : ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH TRÍCH LY TRONG CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

Nguyên tắc trích ly : Trích ly lỏng-lỏng là một kỹ thuật phân tách dựa vào độ hòa tan khác nhau (hay còn gọi là sự hòa tan có chọn lọc) của các cấu tử trong nguyên liệu lỏng đồng nhất vào trong một dung môi thích hợp.

Nguyên liệu là một chất lỏng chứa các cấu tử cần tách. Dung môi mới là một chất lỏng thứ hai có tác dụng kéo các cấu tử cần tách mà chúng là các cấu tử dễ hòa tan vào dung môi mới nhất. Như vậy trong nguyên liệu chỉ còn lại các cấu tử không thể hòa tan vào trong dung môi mới.

Sau quá trình trích ly, hệ tồn tại hai pha không tan lẫn. Việc phân tách hai pha được thực hiện bởi quá trình gạn lắng. Tiếp theo đó là quá trình tách dung môi ra khỏi các pha chứa nó hay còn gọi là quá trình hoàn nguyên dung môi. Một quá trình trích ly bằng dung môi thường đòi hỏi hai giai đoạn chính hỗ trợ lẫn nhau: giai đoạn trích ly nói riêng và giai đoạn hoàn nguyên hoặc tái sinh dung môi thường bằng quá trình chưng cất.

Các trường hợp phải sử dụng quá trình trích ly: Thông thường chúng ta phải sử dụng đến quá trình trích ly khi quá trình chưng cất không đảm bảo được về mặt kỹ thuật:

- Trường hợp các dung dịch đẳng phí
- Trường hợp các dung dịch có nhiệt độ sôi rất gần nhau.
- Mặt khác do mối liên hệ chặt chẽ giữa độ hòa tan và bản chất hóa học, trích ly bằng dung môi đặc biệt đáp ứng tốt đối với trường hợp phân tách các cấu tử theo các họ hóa học vì độ hòa tan của các họ khác nhau là khác nhau (Ví dụ khử aromatic để sản xuất dầu nhờn, sản xuất nhiên liệu; khử asphalt để sản xuất dầu DAO).

Các phương thức trích ly: Quá trình trích ly có thể được áp dụng theo nhiều phương thức khác nhau:

- Trích ly một giai đoạn, giống như quá trình hoá hơi trong chưng cất và chỉ cho phép phân tách sơ bộ, đơn giản, độ tinh khiết của các sản phẩm không cao.
- Trích ly chéo dòng cũng như trích ly ngược dòng đơn giản thường được quan tâm hơn do tiết kiệm được dung môi nhiều hơn, và có thể cho pha rafinat có các chỉ tiêu kỹ thuật yêu cầu nhưng có hiệu suất giới hạn.
- Quá trình trích ly ngược dòng có hồi lưu, ngoại hoặc nội, đạt tới được các độ tinh khiết và hiệu suất mong muốn đối với cả hai pha rafinat và extract.

Các ứng dụng trích ly trong công nghiệp dầu khí: Trong lĩnh vực dầu mỏ, quá trình trích ly được áp dụng từ lâu và ở một mức độ rất lớn. Chúng ta sẽ tìm hiểu trong chương này 3 ứng dụng quan trọng của kỹ thuật trích ly, đó là:

- Quá trình trích ly các hợp chất thơm tồn tại trong dầu cơ sở có tính nhờn nhằm điều chế các loại dầu nhờn
- Quá trình khử asphalt của phần cặn chưng cất chân không, để thu hồi triệt để các loại hydrocarbon (gọi là dầu DAO) mà chúng không bay hơi được trong tháp chưng cất chân không (do chúng có nhiệt độ sôi cao hơn dầu DSV chút ít). (tiếp đó dầu DAO nếu dùng để chế biến dầu nhờn thì cũng sẽ phải trải qua công đoạn trích ly các hợp chất thơm đã nêu ở trên).
- Quá trình trích ly các hợp chất thơm BTX (Benzen, Toluen, Xylen) trong các loại nhiên liệu như trích ly Aromatic từ xăng, kerosen để đảm bảo các quy định hiện hành và trong tương lai của nhiên liệu và chất đốt.

2.1. TRÍCH LY KHỬ AROMATIC TỪ DẦU CÓ TÍNH NHỜN ĐỂ SẢN XUẤT DẦU GỐC

Dầu cơ sở là các loại dầu nhờn có tính nhờn được dùng làm nguyên liệu để sản xuất dầu gốc. Các loại dầu cơ sở này có thể là:

- Phần cất distilat của quá trình chưng cất chân không,
- Dầu trích từ cặn chưng cất chân không (dầu DAO-Des-Aphalt-Oil) là dầu đã được khử asphalt bằng trích ly với dung môi C_3 , C_4 , C_5 .

Dầu gốc là các loại sản phẩm dầu nhờn của nhà máy lọc dầu đã qua các quá trình chế biến và đã có đầy đủ các tính chất nhớt.

Dầu nhờn thương phẩm là các loại sản phẩm dầu nhờn của nhà máy phối trộn dầu nhờn. Chúng được phối trộn từ các loại dầu gốc và phụ gia theo nhu cầu thị trường, nhằm đáp ứng một số tiêu chuẩn thiết yếu nào đó của động cơ.

Các họ hydrocarbon cấu thành các loại dầu cơ sở là:

- Các hợp chất parafin (n-parafin có mạch thẳng),
- Các hợp chất parafin mạch nhánh và parafin có 1 vòng naphten (i-parafin và naphten 1 vòng) là các loại hydrocarbon cần cho dầu thương phẩm,
- Các hợp chất polynaphten (naphten đa vòng),
- Các hợp chất aromatic.

Mối liên hệ giữa các tính chất dùng làm dầu gốc và cấu trúc của các hydrocarbon có trong các phân đoạn dầu cơ sở được nêu trong **Tableau 7.1**.

Một đặc tính cơ bản rất quan trọng của dầu nhớt là tính ổn định ít bị thay đổi của độ nhớt khi nhiệt độ thay đổi. Để đo đặc tính này, người ta sử dụng chỉ số độ nhớt VI, là một thang đo quy ước đặc trưng cho sự thay đổi độ nhớt động học của một phân đoạn dầu mỏ theo nhiệt độ. Chỉ số độ nhớt VI càng cao, sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ càng nhỏ, dầu nhờn làm việc càng tốt.

Chỉ số độ nhớt VI của các họ hydrocarbon cấu thành các phân đoạn dầu cơ sở được dùng cho quá trình sản xuất các loại dầu gốc nhờ các quá trình trích ly thông thường bằng dung môi là:

Hydrocarbon	VI
Parafin	140-180
Rafinat (dung dịch lọc đã tách aromatic, naphten)	105-120
Dầu đã khử parafin	95-105
Phần cất Distilat	75-95
Dầu naphten	40-65
Extrait (dung dịch trích chứa chủ yếu aromatic)	<30

Nhằm mục đích sản xuất các loại dầu nhờn có chất lượng cao, người ta cần phải tách các hydrocarbon naphten nhiều vòng và các aromatic có chỉ số độ nhớt thấp ra khỏi các hợp chất n-parafin mạch thẳng, mạch nhánh và parafin có 1 vòng naphten có chỉ số độ nhớt VI cao. Các hydrocarbon khác nhau này có các nhiệt độ sôi xấp xỉ nhau và không thể phân tách được chúng bằng quá trình chưng cất, mà phải dùng quá trình trích ly lỏng/lỏng nhờ sự giúp đỡ của dung môi chọn lọc.

Sản phẩm quý có chỉ số độ nhớt cao do chứa nhiều n-parafin và i-parafin, naphten 1 vòng được gọi là dầu lọc (rafinat), chúng là phần lớn dầu còn lại sau khi đã tách gần hết naphten đa vòng và aromatic. Sản phẩm thứ hai gồm phần lớn naphten đa vòng và aromatic có chỉ số độ nhớt nhỏ gọi là dầu trích (extrait).

Nguyên liệu: Các phân cắt distilat đến từ các công đoạn chưng cất chân không hoặc dầu DAO đã khử asphalt đến từ công đoạn khử asphalt.

Dung môi được cho tiếp xúc với nguyên liệu trong tháp trích ly trong đó hỗn hợp nguyên liệu/dung môi được chia vào 3 vùng:

- Vùng trên (vùng trên đầu vào của dung môi), được tạo thành từ rafinat hỗn hợp có chứa khoảng 15-20% dung môi
- Vùng trích ly (bao gồm vùng giữa đầu vào nguyên liệu với đầu vào của dung môi), nó được tạo thành từ hỗn hợp của extrait hỗn hợp (95%) với rafinat hỗn hợp (5%)
- Vùng dưới (vùng dưới đầu vào của nguyên liệu), được tạo thành từ extrait hỗn hợp mà thành phần của nó có khoảng 80-85% dung môi với 15-20% extrait

Dung môi chứa trong rafinat và extrait hỗn hợp được tách ra bằng chưng cất và chúng được tuần hoàn lại về thiết bị trích ly. Dầu lọc Rafinat đã loại trừ dung môi sẽ đi tiếp qua các quá trình xử lý cần thiết nhằm thu được dầu gốc. Dầu trích Extrait đã loại trừ dung môi có thể được đem bán ở nguyên trạng thái cho các ứng dụng đặc biệt, hoặc được chuyển về các bể chứa fuel, hoặc được dùng làm nguyên liệu cho cracking.

Hiệu suất của quá trình trích ly tính theo dung dịch lọc thay đổi trong khoảng 50-85% thể tích nguyên liệu, tùy theo loại dung môi sử dụng, nguyên liệu, thiết bị trích ly và độ nghiêm ngặt của quá trình xử lý.

Bảng 7.2 cho ta biết đặc tính tiêu chuẩn của distilat (nguyên liệu), rafinat và extraits thu được. Bảng này minh họa cho ta độ giàu các hợp chất aromatic của dầu trích extrait so với dầu lọc rafinat (84% aromatic trong extrait so với 25% aromatic trong rafinat). Độ thơm của các sản phẩm được đo bằng điểm aniline (điểm aniline đo được càng nhỏ thì sản phẩm càng có nhiều hợp chất aromatic).

Rafinat và extrait cũng được phân biệt với nhau bởi:

- Tỷ trọng: extrait có tỷ trọng xấp xỉ bằng 1,0 (extrait được thu hồi ở đáy của tháp trích ly) trong khi tỷ trọng của rafinat khoảng 0,85
- Độ nhớt: rafinat được tạo thành chủ yếu từ các mạch parafin do đó ít nhớt hơn so với các vòng aromatic phức hợp của extrait
- Nhiệt độ điểm chảy: các hợp chất parafin tạo nên rafinat có điểm chảy cao
- Lưu huỳnh: hàm lượng lưu huỳnh trong rafinat nhỏ hơn trong extrait, bao gồm các hợp chất lưu huỳnh loại benzothiophénique
- Màu sắc: rafinat có màu vàng còn extrait có màu xanh lá cây sáng (màu của extrait thể hiện tính dễ bị oxy hoá của Aromatic).

Bằng cách loại các hợp chất aromatic, quá trình trích ly bằng dung môi do đó cải thiện rõ ràng chất lượng của dầu cơ sở dùng cho sản xuất dầu nhờn.

2.1.1. Các thông số ảnh hưởng đến quá trình trích ly

Hiệu quả của quá trình trích ly thường phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, thông số mà chúng ta có thể gộp chúng thành 2 nhóm:

Nhóm các thông số bên ngoài quá trình có ảnh hưởng gián tiếp

- Ảnh hưởng của loại dung môi
- Ảnh hưởng của phương thức và loại thiết bị trích ly

- Ảnh hưởng của bản chất nguyên liệu

Nhóm các thông số bên trong quá trình có ảnh hưởng trực tiếp

- Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi
- Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly
- Ảnh hưởng của gradient nhiệt độ

2.1.1.1. Nhóm các thông số bên ngoài quá trình có ảnh hưởng gián tiếp đến hiệu quả của quá trình trích ly

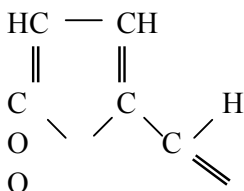
a. Loại dung môi

Bảng 7.3 liệt kê các loại dung môi được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp. Trong đó, các dung môi được dùng nhiều nhất cho trích ly aromatic là các dung môi sau: furfural, phenol, N-methyl-2-pyrrolidon hay còn gọi là NMP

Bảng 7.4 cho tần số sử dụng các loại dung môi khác nhau trong 50 năm vừa qua. Các tiêu chuẩn về môi trường và về tính độc hại trong những năm gần đây đã dẫn đến giảm mạnh việc sử dụng dung môi phenol (mà nó đã từng được sử dụng rất mạnh mẽ vào những năm 1930).

Bảng 7.5 thiết lập sự so sánh giữa 3 dung môi chính và chỉ rõ furfural và NMP đáp ứng các tiêu chuẩn về đặc tính kỹ thuật của một dung môi tốt dùng cho trích ly các hợp chất aromatic.

Đa số các dung môi muốn có độ chọn lọc cao để hòa tan dễ dàng aromatic thì cấu trúc phân tử của dung môi phải gần giống với cấu trúc phân tử của aromatic, nghĩa là nó có chứa 1 vòng benzen hoặc cyclopentan như sau:



Hai đặc tính quan trọng nhất của một dung môi trích ly là độ chọn lọc và khả năng hòa tan của nó.

Độ chọn lọc cao của 1 dung môi là khả năng chọn lọc chỉ trích ly 1 họ hydrocarbon duy nhất (aromatic) từ trong 1 hỗn hợp nguyên liệu nhiều họ hydrocarbon (parafin-naphten-aromatic).

Ví dụ: Furfural và NMP đều trích ly chọn lọc aromatic nhưng: Furfural có độ chọn lọc cao hơn NMP vì nó chỉ trích ly riêng aromatic, còn NMP thì ngoài aromatic, nó còn trích ly cả naphten và parafin.

Khả năng hòa tan của 1 dung môi là lượng cấu tử cần tách lớn nhất (aromatic) được trích ly (hòa tan) bởi một đơn vị khối lượng dung môi.

Ví dụ: Furfural và NMP đều trích ly hòa tan aromatic nhưng: Furfural có khả năng hòa tan thấp hơn NMP vì lượng aromatic mà 1kg Furfural hòa tan được là thấp hơn lượng aromatic mà 1kg NMP hòa tan được (do NMP hòa tan kém chọn lọc, nó hòa tan cả 1 phần parafin và naphten).

Một dung môi trích ly tốt là vừa phải có độ chọn lọc cao: chỉ trích ly riêng các cấu tử aromatic (không trích ly naphthen và parafin nhằm tránh mất mát dầu gốc theo dung môi) và vừa phải có khả năng hòa tan lớn: để hòa tan được nhiều lượng cấu tử aromatic này, nhằm giảm lượng dung môi tiêu tốn.

Ngoài 2 đặc tính quan trọng trên, dung môi còn phải đáp ứng một số yêu cầu sau:

1. Nhiệt độ trích ly phải cao để dung môi hòa tan được càng nhiều aromatic (và 1 ít naphthen)
2. Thu hồi dung môi một cách dễ dàng bằng phương pháp chưng cất (dung môi thường nặng hơn dầu nhưng nhiệt độ sôi lại thấp hơn)
3. Dung môi dễ bay hơi, có áp suất hơi nhỏ nhằm tránh sử dụng thiết bị làm việc ở áp suất cao
4. Dung môi có tỷ trọng lớn để phân tách nhanh chóng pha dầu gốc nhẹ (pha R chứa naphthen 1 vòng và parafin) với pha dung môi nặng (pha E chứa naphthen đa vòng và aromatic)
5. Dung môi không tạo nhũ tương để phân tách nhanh chóng pha dầu gốc nhẹ với pha dung môi nặng
6. Dung môi phải ổn định để không bị phân hủy nhiệt hoặc phân hủy hóa học
7. Dung môi phải có tính thích ứng, có thể làm việc tốt với nhiều loại dầu gốc
8. Dung môi phải dễ tìm với giá cả chấp nhận được
9. Dung môi phải không ăn mòn các kim loại thông dụng chế tạo thiết bị
10. Dung môi phải không độc đối với môi trường và phải an toàn.

b. Phương thức trích ly và loại thiết bị trích ly

Hình 7.2 thể hiện hiệu năng (thông qua chỉ số độ nhớt VI) đạt được nhờ các phương thức trích ly khác nhau. Ta thấy phương pháp trích ly ngược dòng luôn cho hiệu năng cao nhất và vì vậy nó được sử dụng rất thông dụng.

Hình 7.3 trình bày các kiểu thiết bị trích ly được sử dụng thường xuyên nhất trong công nghiệp

Trước đây, quá trình trích ly bằng furfural thường được thực hiện trong các thiết bị loại tháp đệm. Khuyết điểm hiện nay là sử dụng tháp trích ly tiếp xúc đĩa quay RDC (Rotating Disc Contactor **Hình 7.5**) do nó có hiệu quả cao, có nhiều ưu điểm hơn so với các thiết bị trích ly khác:

- Số bậc lý thuyết cao (lên đến 10, so với từ 5-7 đối với các tháp thông thường) dẫn đến hiệu quả trích ly cao sẽ cho chất lượng 2 pha rất cao
- Bề mặt phân pha giữa 2 pha lọc (còn gọi là pha dầu gốc) và pha trích (còn gọi là pha dung môi) là rất phân biệt
- Hiệu suất thu hồi pha lọc (lưu lượng pha lọc thu được) lớn hơn từ 3-5% so với loại tháp đệm

c. Bản chất nguyên liệu

Bản chất của nguyên liệu có ảnh hưởng rất quan trọng đến quá trình trích ly. Nói chung, nguyên liệu càng nhớt và có tỷ trọng càng cao thì quá trình trích ly sẽ càng khó khăn, hiệu quả của quá trình trích ly càng thấp. Đó là do nguyên liệu nhớt chứa nhiều các phân tử mạch vòng phức tạp làm cho việc xâm nhập của dung môi vào trong nguyên liệu bị hạn chế. Và nữa, khi tỷ trọng của các nguyên liệu càng cao sẽ càng gần với tỷ trọng của furfural, điều đó làm cho tốc độ phân tách giữa pha dầu và pha dung môi bị yếu đi.

Một ví dụ minh họa: với tỷ lệ dung môi khoảng 290%V so với nguyên liệu (2,9/1) và với nhiệt độ trích ly giống nhau, ta thu được các kết quả như sau (so sánh: μ nước ở $20^{\circ}\text{C} = 1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s} = 1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$):

Độ nhớt của nguyên liệu	VI của sản phẩm
20 mm ² /s ở 40°C	110
60 mm ² /s ở 40°C	107
140 mm ² /s ở 40°C	97

2.1.1.2. Nhóm các thông số bên trong quá trình (liên quan đến chế độ, điều kiện làm việc) có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả của quá trình trích ly

d. Tỷ lệ dung môi

Tỷ lệ dung môi được định nghĩa là %V dung môi/100%V nhập liệu cho thiết bị trích ly. Tỷ lệ dung môi càng tăng, càng tách triệt để lượng aromatic, hiệu quả trích ly càng tăng, điều này được thể hiện bởi (**Bảng 7.6 và Hình 7.6**):

- Chỉ số độ nhớt của pha dầu sẽ tăng, đó là do sự giảm các phân tử aromatic và naphten đa vòng bị lượng dung môi lớn tách triệt để ra khỏi pha dầu
- Lượng pha dầu sẽ giảm (do aromatic và naphten đa vòng bị tách nhiều)
- Sự gia tăng hàm lượng aromatic của pha trích (được đo bằng điểm aniline)

Trong thực tế, người ta phải quan tâm đến việc giảm tỷ lệ dung môi đến mức tối thiểu, do giá năng lượng liên quan đến việc hoàn nguyên dung môi.

e. Nhiệt độ trích ly

Gia tăng nhiệt độ trích ly sẽ làm tăng độ hòa tan các phân tử aromatic vào trong furfural và nó có các hiệu quả giống như khi tăng tỷ lệ dung môi. Tuy nhiên nếu tăng nhiệt độ trích ly lên nhiều, sẽ làm cả naphten và thậm chí parafin cũng hòa tan vào dung môi, làm giảm lượng pha dầu thu được.

Chú ý là tăng nhiệt độ trích ly có tác dụng kém chọn lọc hơn so với tăng tỷ lệ dung môi. Điều này được thể hiện rõ khi so sánh hai **Hình 7.6 và 7.7**

Trên **Hình 7.7** độ dốc của đường chia cắt giữa pha lọc và pha trích là rất lớn khi tăng nhiệt độ trích ly so với khi tăng tỷ lệ dung môi trên **Hình 7.6**. Điều này thể hiện sự giảm độ chọn lọc của furfural khi nhiệt độ tăng lên.

Sự gia tăng nhiệt độ trong quá trình trích ly còn bị hạn chế bởi nhiệt độ trộn lẫn, đó là giá trị nhiệt độ khi cả 2 pha tan hoàn toàn vào nhau, trở thành hệ đồng nhất. Ở nhiệt độ trộn lẫn, quá trình trích ly không còn ý nghĩa nữa. Nhiệt độ trộn lẫn ở vào khoảng 120-145 °C phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu.

Hiệu quả của sự gia tăng tỷ lệ dung môi và tăng nhiệt độ trích ly khá giống nhau, do vậy cần phải tối ưu hóa việc sử dụng hai thông số này cho những trường hợp sau:

Nhiệt độ cao/tỷ lệ dung môi thấp	Nhiệt độ thấp/tỷ lệ dung môi lớn
<p>Được sử dụng khi:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Chỉ được sử dụng một lượng dung môi tuần hoàn thấp • khi lượng nguyên liệu lại khá nhiều <p>Kết quả:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hiệu suất trích ly kém hơn 	<p>Được sử dụng khi:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cho phép được sử dụng một lượng dung môi tuần hoàn lớn • với 1 lượng nguyên liệu ít hơn <p>Kết quả</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hiệu suất trích ly cao hơn

• nhưng tiêu thụ năng lượng lại thấp	• nhưng tiêu thụ năng lượng lớn
--------------------------------------	---------------------------------

f. Gradient nhiệt độ

Gradient nhiệt độ trong tháp trích ly hay là chênh lệch nhiệt độ giữa đáy và đỉnh của thiết bị trích ly có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả của quá trình.

Thông thường chúng tuân theo quy luật như sau:

- Nhiệt độ đỉnh tháp nên cao để cho phép dung môi hòa tan tốt aromatic và naphten đa vòng trong pha dầu, nhờ đó làm tăng được VI của pha dầu đi ra đỉnh,
- Nhiệt độ đáy tháp nên thấp hơn đỉnh vì độ chọn lọc của furfural đối với các phân tử aromatic tăng khi nhiệt độ giảm, furfural sẽ chỉ hòa tan chọn lọc aromatic mà không kéo naphten 1 vòng, nhờ vậy không bị mất mát naphten 1 vòng đi ra theo dung môi.

Các nhiệt độ trích ly thay đổi rất nhiều theo loại dầu thô, độ nhớt của nguyên liệu xử lý và chất lượng mong muốn. Chúng có thể là 100°C ở đỉnh tháp và 60°C ở đáy tháp đối với nguyên liệu là phần cất distilat từ dầu Arabe nhẹ và là 135 °C ở đỉnh và 105 °C ở đáy đối với nguyên liệu là phần cất distilat nặng của dầu thô biển Bắc.

2.1.2. Sơ đồ công nghệ phân xưởng trích ly bằng furfural

Hình 7.9 trình bày sơ đồ với các thiết bị chính như sau:

- C₁: Tháp tách loại không khí cho nguyên liệu
- C₂: Tháp trích ly
- C₃: Tháp thu hồi dung môi có trong pha lọc (để thu dầu gốc)
- C_{4,5,6,8}: Các tháp thu hồi dung môi có trong pha trích (để thu dầu trích)
- C_{7,9}: Các tháp chưng cất đẳng phí và tách loại nước

2.1.2.1. C₁-Tháp tách loại không khí cho nguyên liệu

Nguyên liệu là phần cất distilat hay DAO đến từ kho lưu trữ được bơm đến tháp tách loại không khí C₁ sau khi đã được đưa đến nhiệt độ khoảng 100°C bằng cách cho trao đổi nhiệt với phần trích đi ra khỏi tháp C₆. Tháp C₁ được nối với hệ thống tạo chân không và hoạt động ở P_{td}=0,1 bar (P_{ck}=0,9 bar). Tháp có mục đích tách ẩm và không khí có trong nguyên liệu (furfural rất nhạy với sự oxy hóa và với sự có mặt của nước là những tác nhân làm giảm rõ rệt hiệu năng của quá trình trích ly).

2.1.2.2. C₂-Tháp trích ly

Nguyên liệu vào khoảng giữa tháp, có tỷ trọng chừng 0,85. Nhiệt độ của nguyên liệu được hiệu chỉnh nhờ vào thiết bị trao đổi nhiệt E₁₈. Dung môi vào ở đỉnh, do có tỷ trọng lớn (1,1598 ở 20°C) dung môi đi xuống sẽ gặp dòng dầu nhớt đi lên. Để điều chỉnh đáy tháp đến nhiệt độ mong ước, ta cho tuần hoàn lại một phần pha trích: dòng trích ở đáy tháp được làm lạnh trong thiết bị trao đổi nhiệt E₁₅ và được quay lại tháp.

Tháp trích ly C₂ hoạt động dưới áp suất dư 6 bar ở đỉnh tháp để pha dầu ra ở đỉnh tự di chuyển đến tháp C₃. Áp suất đáy tháp gần bằng 10 bar (6bar + chiều cao cột lỏng) cho phép tháo phần trích hỗn hợp mà không cần dùng bơm. Áp suất hoạt động trong tháp trích ly thực tế không có ảnh hưởng đến chất lượng của quá trình trích ly lỏng-lỏng.

2.1.2.3. C₃-Tháp thu hồi dung môi có trong pha dầu

Phần dầu hỗn hợp được chuyển về lò F_1 đi qua thiết bị trao đổi nhiệt E_{30} (trao đổi giữa dầu hỗn hợp với dầu gốc đi ra khỏi công đoạn). Nó được nâng lên nhiệt độ khoảng chừng 200°C khi ra khỏi lò để hóa hơi hầu như tất cả furfural trong vùng bốc hơi của tháp C_3 . Furfural được tách loại trong vùng tinh cất bằng hơi của tháp C_3 . Dung môi khô (chứa ít nước) được thu hồi trong bình B_2 (bình khô). Dung môi ướt bị thấm nhiễm nước từ vùng tinh luyện bằng hơi của C_3 được chuyển về bình B_1 (bình ướt). Tháp C_3 được tạo chân không và làm việc ở áp suất tuyệt đối khoảng 0,2 bar ở đỉnh tháp.

2.1.2.4. $C_{4,5,6,8}$ -Các tháp thu hồi dung môi có trong pha dung môi

Gần giống như dòng dầu, dòng dung môi di chuyển cũng khá phức tạp với mục đích giảm sự tiêu thụ năng lượng liên quan đến việc hóa hơi hoàn nguyên furfural. Để thực hiện điều này, dòng dung môi được tạo thành từ 4 giai đoạn hóa hơi kế tiếp nhau và được kết thúc bằng quá trình tinh cất bằng hơi nước.

Dung môi hỗn hợp, có chứa từ 85-90% furfural được tháo ra khỏi đáy của tháp trích ly nhờ trọng lực. Nó được nâng lên đến nhiệt độ khoảng 165°C nhờ 2 thiết bị trao đổi nhiệt E_{10} và E_{11} nhằm thu hồi nhiệt lượng của dung dịch trích (Ar) ra khỏi tháp C_6 và của hơi đỉnh của tháp C_5 rồi vào hóa hơi trong tháp C_4 . Hơi furfural ở đỉnh C_4 chỉ được ngưng tụ một phần trong E_9 và sau đó được chuyển đến đáy tháp furfural C_9 (khoảng 20% furfural có trong dung môi hỗn hợp được thu hồi trong C_4). Phần dung môi hỗn hợp ở đáy C_4 sau đó được bơm đến lò F_2 , ở đây dung môi được đun đến khoảng 225°C để bốc hơi trong tháp C_5 .

Hơi dung môi ở đỉnh C_5 được ngưng tụ trong E_{11} và đưa về tháp furfural C_9 (khoảng 60% furfural có trong dung môi hỗn hợp ban đầu được thu hồi ở đỉnh tháp C_5). Phần dung môi hỗn hợp ở đáy C_5 sau đó được hóa hơi trong C_8 mà tháp này được nối với hệ thống tạo chân không và có Ptd ở đỉnh khoảng 0,3bar.

Nhiệt độ trong C_8 khoảng 170°C . Furfural từ đỉnh C_8 (khoảng 10%) sau khi ngưng tụ được đưa về bình B_2 để cung cấp cho hồi lưu về tháp furfural C_9

Quá trình thu hồi furfural trong dung môi kết thúc trong C_6 , nó vận hành giống như tháp C_3 . Hơi furfural đến từ vùng hóa hơi của C_6 được chuyển về bình B_2 sau khi ngưng tụ. Hơi đã bị thấm nhiễm nước đến từ vùng tinh cất bằng hơi của C_6 được ngưng tụ và thu gom trong bình B_1 .

2.1.2.5. $C_{7,9}$ -Các tháp chưng cất đẳng phí và tách loại nước

Furfural (thu hồi ở đỉnh tháp C_4) bị nhiễm nước do độ hòa tan một phần furfural vào nước. Nước có mặt trong furfural có hiệu quả âm đối với chất lượng của quá trình trích ly, do đó nên tách loại chúng khỏi dung môi.

Sơ đồ của quá trình phân tách nước/furfural được trình bày trong **Hình 7.10** và hoàn tất bằng giản đồ cân bằng lỏng-hơi của nước/furfural (**Hình 7.11**)

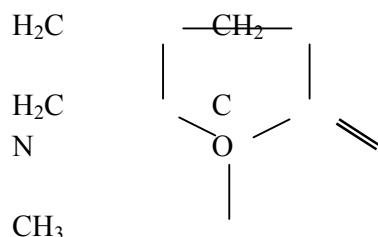
Dung môi cần tái sinh chứa trong B_2 có hàm lượng khoảng 95% furfural và 5% nước, được chưng cất trong tháp C_9 . Furfural tinh khiết thu hồi ở đáy tháp. Ở đỉnh tháp hỗn hợp đẳng phí (35% furfural/65% nước) được làm lạnh, ngưng tụ rồi vào lắng gạn trong bình B_4 . Nhiệt độ của bình B_4 (40°C) là rất quan trọng và phải khá thấp nhằm thu được kết quả lắng tốt giữa pha nước và furfural.

Pha furfural (90% furfural/10% nước) từ B_4 được quay lại tháp C_9 để làm dòng hồi lưu ướt. Pha nước (10% furfural/90% nước) trong bình B_4 , được chuyển về tháp tách loại nước C_7 . Hỗn hợp đẳng phí ở đỉnh C_7 được lắng gạn trong bình B_4 cùng một cách như hỗn hợp đến

từ tháp C₉. Nước còn chứa furfural < 25 ppm ra ở đáy tháp C₇ sẽ được đưa đi xử lý tiếp. Tháp C₇ làm việc ở 100°C và ở Pa.

2.1.3. Sơ đồ công nghệ phân xưởng trích ly bằng NMP

Các tính chất vật lý cơ bản của N-methylpyrrolidon hay NMP được nêu trong **Bảng 7.5**, còn công thức hóa học khai triển như sau: C₄H₆ONCH₃



NMP có các ưu điểm so với furfural như sau:

- Ổn định hóa học hơn, do vậy không bị phân hủy vì nhiệt và hóa học
- Bền oxy hóa hơn, chất lượng dung môi ổn định hơn do có ít liên kết kép
- Ít bị lôi cuốn vào trong pha lọc và pha trích vì ĐCL kém hơn Furfural
- Khả năng hòa tan tốt hơn đối với các aromatic vì thể tích dung môi hơn
- Nhờ vậy nhiệt độ trích ly thấp hơn, sẽ tiết kiệm được năng lượng
- Độc tính ít hơn

Nhưng nó cũng có các nhược điểm sau đây:

- Tỷ trọng thấp hơn: 1,040/1,162 do vậy Δρ(dmôi-dnhờn) sẽ nhỏ, khó phân riêng
- Độ chọn lọc kém hơn, nên hiệu suất tách Aromatic là thấp hơn
- Nhiệt độ sôi cao hơn: 202/162, tổn nhiệt hoàn nguyên và Δts(dnhờn-dmôi) nhỏ hơn

Sơ đồ công nghệ trích ly bằng NMP được cho trong **Hình 7.12**, chúng ta sẽ nêu một số điểm khác nhau của nó đối với phân xưởng trích ly bằng furfural.

2.1.3.1. Khu vực nhập liệu nguyên liệu

Do NMP ổn định hơn nhiều so với furfural, vì vậy giai đoạn tách không khí cho nguyên liệu là không cần thiết và nguyên liệu distilat được nhập trực tiếp vào trong tháp trích ly dưới sự điều chỉnh nhiệt độ và lưu lượng.

2.1.3.2. Khu vực nhập liệu dung môi

Khả năng hòa tan của NMP là rất đáng kể đối với các hợp chất aromatic, nhưng cũng đáng kể đối với các hợp chất parafin vì ĐCL của nó kém furfural nên nó hòa tan cả naphthen và parafin, điều này có hậu quả làm giảm hiệu suất phân dầu lọc. Để điều chỉnh khả năng hòa tan của NMP, ta thêm vào đó một lượng nhỏ nước (0,8-3,2 %) và dung môi lưu chuyển trong công đoạn thực tế là hỗn hợp NMP và nước.

Để đạt được sự vận hành tốt, cần phải làm việc ở chế độ nồng độ nước không đổi, điều này có nghĩa là phải kiểm tra thường xuyên nồng độ nước trong dung môi, bởi vì nước đi theo trong nguyên liệu cũng sẽ đi theo trong dung môi. Một khu vực sấy làm việc gián đoạn có nhiệm vụ loại định kỳ lượng nước dư có trong dung môi.

Độ nhạy của nước đối với dung môi đã dẫn đến việc phải thay thế hơi stripping (đối với các phân xưởng sử dụng furfural) trong các khu vực thu hồi dung môi bằng khí N₂ đối với các phân xưởng sử dụng NMP.

Dung môi được bơm phun vào ở đỉnh tháp theo lưu lượng và nhiệt độ:

- Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu sử dụng trong trích ly bằng NMP là 1,5 là nhỏ hơn so với trường hợp trích ly bằng furfural (3-12) do khả năng hòa tan lớn hơn của NMP
- Nhiệt độ bơm phun dung môi thấp hơn từ 10-20°C so với khi dùng furfural (tiết kiệm năng lượng) để có cùng một chỉ số độ nhớt VI cần tìm và ở cùng một hiệu suất thu dầu lọc.

2.1.3.3. Khu vực thu hồi dung môi trong dầu lọc và trong dung môi trích

Nhiệt độ sôi và nhiệt hóa hơi cao hơn của NMP có hậu quả là nhiệt độ trong các khu vực thu hồi dung môi (310-340°C) là cao hơn so với trường hợp sử dụng furfural (200-225 °C), do vậy tiêu thụ năng lượng đáng kể hơn so với sử dụng furfural.

2.1.3.4. Khu vực sấy NMP

Sau quá trình làm lạnh đến khoảng 50°C, NMP còn chứa chừng 30% nước được tạm thời lưu trữ trong bể chứa. Khi bể chứa đã đạt được đủ mức quy định, khu vực khử nước sẽ được khởi động.

Hệ thống thiết bị khử nước bao gồm chủ yếu một tháp chưng cất. Nguyên liệu cho tháp này (NMP chứa từ 15-30% nước) được gia nhiệt sơ bộ đến 170°C để đạt được sự phân tách tốt nước-NMP. Nước có chứa vài chục ppm NMP được thu hồi ở đỉnh tháp. NMP có chứa 15-20% nước được thu hồi ở đáy tháp và được chuyển đến lại bể lưu trữ. Điều này giải thích rằng hàm lượng NMP của bể lưu trữ NMP ẩm có thể thay đổi từ 15-30% nước. Vì lưu lượng nước bị pyrolle hóa là rất nhỏ (0,1kg/m³ nguyên liệu distilat xử lý) và vì hàm lượng NMP của nước nhỏ hơn 50 ppm, nên dòng nước này được chuyển đến công đoạn xử lý nước cặn của nhà máy lọc dầu mà không có tác động đáng kể đến DCO (demande chimique en oxygen).

2.2. TRÍCH LY KHỬ ASPHALT TỪ CẶN CHUNG CÁT CHÂN KHÔNG ĐỂ THU HỒI DẦU DAO

2.2.1. Cấu trúc nguyên liệu, mục đích, nguyên lý quá trình

2.2.1.1. Cấu trúc nguyên liệu

Nguyên liệu của công đoạn khử asphalt là cặn của tháp chưng cất chân không. Cặn chưng cất chân không được xem như một hệ keo của các hợp chất có khối lượng phân tử lớn mà các hợp chất này được xếp thành 3 họ phân biệt gần như tan lẫn trong nhau:

- **Phân đoạn môi trường dầu** là pha nhẹ nhất của phân cặn và bao gồm các hợp chất parafin, cycloparafin, và aromatic nhẹ. Khối lượng phân tử trung bình của chúng khoảng 700. Các phân tử này thường gồm chừng 50 nguyên tử C và cả các nguyên tử S và N, trừ kim loại ra.

- **Phân đoạn nhựa** có cấu trúc phân tử được tạo thành từ các hợp chất aromatic ngưng tụ có mạch vòng béo (cycloaliphatique) dài bảo đảm được độ hòa tan của chúng trong môi trường dầu. Khối lượng phân tử trung bình của nhựa khoảng 1000. Các phân tử này thường gồm chừng 100 nguyên tử C và cả các nguyên tử S, N, Ni và V. Môi trường dầu và nhựa thường được nhóm lại dưới tên gọi là **malten**.

- **Phân đoạn Asphalt** có cấu trúc thơm đa vòng ngưng tụ, có dạng phẳng, chứa khoảng chừng từ 6-20 vòng aromatic. Khối lượng phân tử trung bình của nó khoảng 1000 đến 2000. Phân tử của chúng thường chứa trên 100 nguyên tử C và cả các nguyên tử S, N và kim loại (Ni và V dưới dạng porphyrine). Các mạch nhánh của asphalt rất ngắn để bảo đảm sự giả hòa tan của asphalt trong môi trường dầu qua trung gian của nhựa, sao cho về mặt tổng thể ta có

thể nói là asphalt hòa tan trong môi trường dầu, nhưng thực chất trên phương diện vĩ mô thì asphalt lại tồn tại dưới dạng các hạt nhỏ (có kích thước khoảng vài Å) được bao bọc bởi nhựa và lơ lửng trong môi trường dầu.

Như vậy cặn chung cất chân không là 1 hỗn hợp gồm 3 chất kể trên và trên phương diện vĩ mô, nó là một hỗn hợp đồng nhất, ổn định vì tất cả các hợp chất asphalt của chúng đều được (giả) hòa tan, không để lại bất kỳ cặn nào qua lọc. Do vậy không thể tách asphalt và cả nhựa ra khỏi môi trường dầu bằng phương pháp lắng lọc mà phải sử dụng phương pháp trích ly.

2.2.1.2. Mục đích của quá trình

Mục đích của công đoạn khử asphalt là tách các hợp chất asphalt và các loại nhựa có trong cặn chung cất chân không ra khỏi môi trường dầu nhờn.

Quá trình khử asphalt phải luôn luôn được xem như là một công đoạn lọc dầu trung gian, nhất thiết phải có, nó đồng bộ trong sơ đồ công nghệ lọc dầu vì nó làm tăng giá trị cho các sản phẩm của quá trình đó là các phân đoạn asphalt+nhựa và phân đoạn dầu nhờn.

- Làm tăng giá trị các phân đoạn dầu nhờn:
 - Sản xuất dầu gốc (Bright stock-dầu sáng), parafin và xi (cire). Hiện thời là ứng dụng quan trọng nhất.
 - Điều chế nguyên liệu (các phân cất trung bình có chất lượng cao) cho công đoạn cracking xúc tác, nhằm gia tăng các sản phẩm nhiên liệu nhẹ.
- Làm tăng giá trị các phân đoạn asphalt:
 - Sản xuất nhựa đường
 - Sử dụng như là thành phần của chất đốt rắn trong công nghiệp
 - Làm nguyên liệu cho các công đoạn chuyển hóa như công đoạn giảm nhớt, công đoạn tạo cốc...

2.2.1.3. Nguyên lý của quá trình khử asphalt

Công đoạn khử asphalt được thực hiện trong thiết bị trích ly. Trong đó dung môi là các khí hydrocarbon nhẹ hóa lỏng ($C_{3,4,5}$), ở nhiệt độ môi trường và áp suất khí quyển, trong khi tiếp xúc trực tiếp với nguyên liệu, nó sẽ hòa tan tốt môi trường dầu và nhờ đó giúp cho sự kết tủa của phân đoạn asphalt trong nguyên liệu được dễ dàng. Nhưng tùy theo các mục đích khác nhau mà dung môi được sử dụng cũng khác nhau (**H 7.15**):

- Để sản xuất dầu nhờn chất lượng cao: khi không có công đoạn xử lý tạp chất bằng hydro cho dầu đã khử asphalt thì propan là dung môi tốt nhất vì nó cho dầu có chất lượng cao tuy nhiên hiệu suất thu hồi dầu (lượng dầu) không cao. Đó là do propan hòa tan rất chọn lọc chỉ môi trường dầu điều đó còn có nghĩa asphalt và nhựa sẽ tự kết tủa rất thuận lợi, rất nhiều.
- Để nâng cao sản lượng dầu nhờn: cần phải có thêm công đoạn bổ trợ xử lý tạp chất bằng hydro cho dầu đã khử asphalt thì sử dụng pentan làm dung môi là tốt nhất (vì do pentan hòa tan không chọn lọc, nó hòa tan toàn bộ dầu và cả nhựa nghĩa là sẽ cho lượng dầu nhiều mặc dù dầu kém chất lượng. Nhưng tiếp đó dầu sẽ còn qua công đoạn xử lý tạp chất để nâng cao chất lượng, nhờ vậy thu được rất nhiều dầu).

- Để điều chế nguyên liệu (là dầu đã khử asphalt) cho công đoạn cracking FCC hay cracking hydro HDC (hydrocraquage), khi không có công đoạn xử lý bằng hydro cho dầu đã khử asphalt, thì sử dụng hỗn hợp propan và butan làm dung môi để khử asphalt là tốt nhất vì ta cần nhiều lượng nguyên liệu đồng thời chỉ cần chất lượng của nguyên liệu là trung bình cũng được.

Chúng ta phân biệt 3 giai đoạn cơ bản sau đây trong quá trình trích ly khử asphalt

(Hình 7.20):

- Khử asphalt (kết tủa asphalt): vùng giữa
- Khử nhựa (kết tủa nhựa): vùng cao
- Lắng gạn asphalt: vùng thấp

a. Khử asphalt

Tại khu vực giữa tháp, khi dung môi tiếp xúc với nguyên liệu, dung môi sẽ hòa tan dầu và 1 phần nhựa (tùy độ chọn lọc của dung môi) tạo thành pha dung môi-dầu-nhựa, tách ra khỏi pha asphalt rồi đi lên trên. Như vậy là dung môi đã phá vỡ cân bằng tồn tại bên trong hệ keo giữa môi trường malten (dầu và nhựa) và pha asphalt bằng cách hòa tan maltene, còn lại pha asphalt sẽ tự kết tủa lại và lắng xuống dưới.

b. Khử nhựa

Quá trình khử nhựa ra khỏi dầu sản phẩm dựa trên việc tạo ra dòng hồi lưu nội (bằng tạo chênh lệch lớn nhiệt độ giữa vùng đỉnh và vùng giữa tháp: $\sim 20^{\circ}\text{C}$, tạo chênh lệch khối lượng riêng, dẫn đến đối lưu của 2 dòng bên tháp) cho phép cải thiện việc tách pha dung môi-dầu ra khỏi các hợp chất nhựa từ pha dung môi-dầu-nhựa đi lên từ vùng khử asphalt.

Hỗn hợp dung môi-dầu-nhựa được đun nóng ở đỉnh thiết bị bằng các ống xoắn ruột gà. Dưới tác dụng của sự gia tăng nhiệt độ, dung môi sẽ hòa tan rất tốt vào dầu rồi đi ra khỏi đỉnh thành sản phẩm dầu gốc. Còn các thành phần nhựa bị kết tủa ở trạng thái lơ lửng trong môi trường dung môi-dầu sẽ lắng xuống.

c. Lắng

Quá trình lắng asphalt gồm quá trình rửa ngược dòng bằng dung môi tinh khiết đi từ dưới lên. Vùng lắng nằm giữa vùng nhập liệu và đáy của tháp trích ly. Quá trình lắng asphalt càng thuận lợi khi dòng hồi lưu nội là nhỏ nhất. Điều này thực hiện được bằng cách giảm thiểu chênh lệch nhiệt độ vùng nhập liệu và vùng đáy tháp trích ly.

2.2.2. Ưu điểm của trích ly khử asphalt so với chưng chân không

Để sản xuất dầu nhờn, người ta có thể sử dụng 2 loại nguyên liệu là dầu đã khử asphalt bằng phương pháp trích ly hoặc dầu là phần cất chân không thu được bằng phương pháp chưng chân không. Để so sánh chất lượng của 2 loại dầu nguyên liệu này, trong **Bảng 7.8** ta có số liệu phân tích của các phân đoạn thu được bằng quá trình chưng cất chân không-DSV, với quá trình khử asphalt bằng pentan phần cận chân không dầu Kirkuk-DAO.

Với hiệu suất đã cho (ví dụ 21,6~21,9 %khối lượng), phần cất chưng chân không nhiều tạp chất ($\text{Ni}+\text{V}=6$ ppm khối lượng; $C_{\text{Conradson}}=4\%$ khối lượng) hơn nhiều so với dầu khử asphalt tương ứng ($\text{Ni}+\text{V}<1$ ppm khối lượng; $C_{\text{Conradson}}=0,8\%$ khối lượng) và cũng nặng hơn (ρ lớn hơn).

Với cùng hàm lượng tạp chất (ví dụ $\text{Ni}+\text{V}=24-29$ ppm khối lượng), hiệu suất dầu khử asphalt cao hơn khoảng 50% khối lượng so với hiệu suất của phần cất chân không tương ứng (**Bảng 7.8** và **Hình 7.16**).

Sự so sánh các phân tích cấu trúc thu được bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân của dầu khử asphalt bằng butan, có nguồn gốc từ dầu thô Arabe nhẹ với phần cất chân không của cùng một loại dầu thô cho thấy (trong **Bảng 7.9**) rằng trong dầu đã khử asphalt có độ nhớt cao hơn do chứa nhiều hydrocarbon no hơn và ít aromatic hơn so với phần cất chân không.

Bằng việc phân tích (nhờ phương pháp sắc ký lỏng) nguyên liệu và các sản phẩm của quá trình khử asphalt bằng propan phần cận chung cất chân không dầu Arabe nhẹ, ta thấy rằng các hợp chất parafin, naphten và các cấu trúc aromatic nhẹ tập trung hầu hết trong dầu khử asphalt, trong khi nhựa và asphalt lại nằm nhiều trong nhựa hắc ín, điều đó làm cho 2 sản phẩm có độ ổn định rất cao. Đồng thời còn có thể làm tăng giá trị của nhựa hắc ín khi dùng nó làm nguyên liệu cho các công đoạn cracking nhiệt như công đoạn giảm nhớt (**Bảng 7.10 và Hình 7.17**)

Tóm lại, qua các số liệu phân tích ở trên, ta thấy là dầu đã khử asphalt bằng phương pháp trích ly là nguyên liệu tốt để sản xuất dầu nhờn tinh khiết.

2.2.3. Các thông số ảnh hưởng đến quá trình khử asphalt

Đó là cấp độ chung cạn kiệt, bản chất dung môi, tỷ lệ dung môi, nhiệt độ trích ly

2.2.3.1. Cấp độ chung cạn kiệt

Cấp độ chung cạn kiệt trong tháp chung chân không của cùng 1 loại nguyên liệu cận khí quyển được thể hiện bằng hiệu suất phần cận chân không thu được ở đáy tháp, được minh họa trong **Bảng 7.12** (và **Bảng 7.13**). Trong trường hợp 1, hiệu suất phần cận chân không là 18,2 %V là lớn hơn so với trường hợp 2: 16,5 %V, điều đó có nghĩa trường hợp 2 có cấp độ chung cạn kiệt là lớn hơn, nó tách phần dầu nhẹ triệt để hơn do vậy lượng cận đáy của nó chỉ còn ít hơn, còn khối lượng riêng và cận Carbone Conradson lại cao hơn.

Ngoại trừ bản chất nguyên liệu, cấp độ chung cạn kiệt của nguyên liệu cũng có ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng sản phẩm dầu khử asphalt. Ở cùng điều kiện vận hành (bản chất và tỷ lệ dung môi, gradient nhiệt độ trong tháp trích ly), khi cấp độ chung cạn kiệt càng lớn nghĩa là nguyên liệu đầu có hàm lượng thành phần nhẹ trong cận thấp (16,5/18,2), điều đó sẽ làm giảm hiệu suất thu dầu khử asphalt (27/38), nó sẽ làm giảm chất lượng dầu khử do có khối lượng riêng thấp (22,4), độ nhớt cao (33,5) (cận CC giảm đi nhiều (0,8) là do hiệu suất thấp).

2.2.3.2. Bản chất dung môi

Thông số có ảnh hưởng nhất đến quá trình là bản chất dung môi. Nó quyết định rất lớn đến hiệu suất và chất lượng của pha dầu nhờn trích ly được. Dung môi parafin càng nặng (C_7) thì hiệu suất pha malten càng cao, hậu quả là dầu khử sẽ chứa nhiều nhựa làm giảm chất lượng dầu. Như vậy, butan và pentan có khả năng hòa tan nhựa mềm và cứng, trong khi đó propan kết tủa (nghĩa là không hòa tan) không chỉ asphalt và nhựa mà còn một phần đáng kể môi trường dầu, do vậy propan được xác nhận là dung môi tốt cho quá trình sản xuất dầu nhờn. Ảnh hưởng của bản chất dung môi đến quá trình được sơ đồ hóa trong **Hình 7.18**, **Bảng 7.11** và **Bảng 7.14** giới thiệu các hiệu năng đạt được khi dùng dung môi propan và pentan tinh khiết, đối với nguyên liệu có hàm lượng asphalt trong khoảng 1-18 % khối lượng.

Cũng tương tự, **Hình 7.19** minh họa ảnh hưởng của bản chất các loại dung môi từ C_2 đến C_7 đến hiệu suất pha malten khi nguyên liệu là cận chung cất khí quyển dầu Poso Creek và cận chung cất chân không dầu Arabe nhẹ (với tỷ lệ dung môi/nguyên liệu=10 ở 27°C). Việc lựa chọn loại dung môi nhẹ hay nặng dẫn đến áp suất làm việc sẽ khác nhau (khoảng 30/40 bar đối với C_3/C_4 và 20/40 bar đối với C_5/C_6), áp suất này được cố định và không phải là một biến số hoạt động (ít tác động đến độ chọn lọc của quá trình).

2.2.3.3. Tỷ lệ dung môi

Độ chọn lọc của công đoạn khử asphalt sẽ được cải thiện đáng kể bằng cách tăng tỷ lệ dung môi. Đây là 1 biến số cơ bản làm tăng chất lượng của dầu. Càng nhiều lượng dung môi thì lượng dầu hòa tan trong dung môi sẽ càng nhiều, hiệu suất thu hồi lần chất lượng dầu khử sẽ càng tăng.

Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi đến độ chọn lọc của quá trình trích ly được sơ đồ hóa trong **Hình 7.23**.

2.2.3.4. Nhiệt độ trích ly

Tác động của nhiệt độ trích ly đến độ chọn lọc của quá trình là liên quan đến khả năng hòa tan của dung môi. Sự gia tăng nhiệt độ sẽ làm tăng khả năng hòa tan của dung môi vào trong Asphalt (**Hình 7.24**), làm cho hiệu suất thu hồi dầu khử bị giảm nhưng chất lượng dầu lại tăng. Trong **Bảng 7.15** minh họa tác động của nhiệt độ làm việc đến độ chọn lọc của quá trình trích ly trong trường hợp sử dụng cặn Rospomare ở cùng tỷ lệ dung môi.

Để có được độ chọn lọc tối ưu cho quá trình trích ly, một gradient nhiệt độ như sau cần phải được chú ý:

- Nhằm mục đích tạo dòng hồi lưu nội đáng kể trong vùng giữa tháp đến đỉnh để gia tăng hiệu suất thu hồi dầu khử asphalt, do vậy khoảng chênh lệch nhiệt độ đỉnh-nhiệt độ nguyên liệu phải $>20^{\circ}\text{C}$)
- Nhằm tạo thuận lợi cho quá trình lắng asphalt, nhiệt độ của vùng lắng phải là thấp nhất và là gần bằng nhiệt độ của nguyên liệu, do vậy khoảng chênh lệch nhiệt độ nguyên liệu-nhiệt độ đáy phải $<5^{\circ}\text{C}$)

2.2.4. Sơ đồ công nghệ phân xưởng khử asphalt để sản xuất dầu nhờn

Cho dù tổng lượng các loại sản phẩm dầu mỡ chỉ chiếm chừng 2% tổng lượng các sản phẩm tạo ra từ dầu thô, nhưng các tiêu chuẩn kỹ thuật về chất lượng yêu cầu đối với dầu nhờn đòi hỏi kỹ thuật sản xuất rất cao và phức tạp. Để thu được dầu nhờn từ dầu thô, ta phải thực hiện một loạt từ 5-6 công đoạn. Hai công đoạn đầu tiên là các quá trình chưng cất khí quyển và chưng cất chân không. Phần cặn chưng cất chân không sau đó được xử lý bằng công đoạn khử asphalt (bằng dung môi C_3), từ đây ta có được dầu đã khử asphalt rất nhớt. Tiếp đó dầu này phải trải qua công đoạn trích ly (dùng dung môi furfural hoặc NMP) để tách loại các hợp chất aromatic để thu được dầu có chỉ số độ nhớt thích hợp. Sau đó dầu phải trải qua quá trình khử parafin (bằng dung môi MEK-toluen) cho phép ta thu được chỉ tiêu yêu cầu về điểm chảy. Giai đoạn cuối cùng là giai đoạn hoàn thiện bằng hydro để chỉnh màu và mùi cho dầu bằng cách tách loại các tạp chất như các hợp chất lưu huỳnh, oxy và nitơ) **H 7.14**.

Nhựa hắc ín, sản phẩm phụ của quá trình khử asphalt có thể dùng để phối trộn bitum (trộn với cặn chưng cất chân không hoặc với phần trích có aromatic). Chất lượng của bitum có thể đạt được bằng quá trình pha loãng và oxy hóa (thổi không khí).

Chúng ta sẽ mô tả chi tiết một công đoạn khử asphalt công nghiệp nhằm sản xuất dầu gốc Bright Stock và nhựa đường bằng cách pha loãng nhựa hắc ín.

2.2.4.1. Sự lưu chuyển của dòng dầu đã khử asphalt: Hình 7.25, 7.26

2.2.4.2. Sự lưu chuyển của dòng nhựa hắc ín: Hình 7.25, 7.27

2.2.5. Quá trình khử asphalt để cung cấp nguyên liệu cho các công đoạn chuyển hóa

Việc ứng dụng quá trình khử asphalt cho cặn chân không nhằm thu được dầu khử mà dầu khử này sẽ dùng làm nguyên liệu cho các công đoạn chuyển hóa cracking xúc tác FCC hay cho công đoạn cracking bằng hydro đã ngày càng được phát triển.

Hình 7.15 giới thiệu một số ứng dụng của quá trình khử asphalt. Tùy thuộc loại dung môi sử dụng mà 2 sản phẩm của quá trình: dầu đã khử asphalt và nhựa hắc ín sẽ có những ứng dụng khác nhau.

2.3. TRÍCH LY KHỬ AROMATIC TỪ CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ NHẸ ĐỂ HOÀN THIỆN CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM

2.3.1. Mục đích

Quá trình trích ly các hợp chất aromatic cho các phân đoạn dầu mỏ nhẹ nhằm:

- Hoặc là để làm tăng chất lượng, giá trị của phân đoạn (lọc dầu)
- Hoặc là để thu hồi, sản xuất các hợp chất aromatic (hóa dầu).

Trường hợp thứ nhất:

Quá trình loại các hợp chất aromatic nhằm mục đích sản xuất nhiên liệu nhẹ có chất lượng được cải thiện hơn, ví dụ:

- * Sản xuất kerosen có điểm khói cao
- * Sản xuất gazol có chỉ số cetan cao
- * Sản xuất dầu nhờn có chỉ số độ nhớt cao.

Trong trường hợp này, các hợp chất aromatic được tách ra không có ứng dụng cho hóa dầu do lượng của chúng nhỏ và cũng do vậy, việc hoàn nguyên dung môi là nhằm thu hồi dung môi để sử dụng lại chứ không nhằm nâng cao độ tinh khiết của aromatic.

Trường hợp thứ hai:

Quá trình trích ly nhằm mục đích chính là sản xuất các hợp chất aromatic tinh khiết. Quá trình trích ly này liên quan chủ yếu đến các sản phẩm như benzen, toluen, các hợp chất đồng phân xylen và ethyl benzen. Tập hợp các hợp chất aromatic này về sau được gọi là BTX.

Để làm tinh khiết các hợp chất aromatic này ở trạng thái hỗn hợp với các hợp chất parafin và naphthen, quá trình chưng cất không thực hiện được, do sự gần nhau về nhiệt độ sôi của các cấu tử và do sự hiện diện của các hỗn hợp đẳng phí. Chính quá trình trích ly bằng dung môi được xác nhận như là kỹ thuật phân tách thích hợp tốt nhất và kinh tế nhất.

Trong chương này, chúng ta quan tâm chủ yếu đến trường hợp thứ hai: đó là quá trình trích ly nhằm mục đích chính là sản xuất các hợp chất aromatic tinh khiết

2.3.2. Các nguồn nguyên liệu chứa nhiều BTX

Hơn 90% sản phẩm BTX trên thế giới có nguồn gốc từ các công đoạn chuyển hóa các phân đoạn dầu mỏ và chủ yếu có từ quá trình reforming xúc tác và từ quá trình cracking hơi các phân đoạn naphtha.

2.3.2.1. Nguồn BTX từ quá trình reforming xúc tác

Một phân đoạn C_6-C_8 của dòng sản phẩm quá trình reforming xúc tác có thành phần cấu tạo thường nằm trong các giới hạn cho trong bảng sau:

Họ hydrocarbon	Cấu tử	T.sôi °C ở P.kq	% khối lượng
	C_6 Benzen	80.1	1-8

Aromatic	C ₇ Toluen	110.6	8-24
	C ₈ Xylen (O-M-P)		30-50
	Orto-Xylen	144.4	
	Meta-Xylen	139	
	Para-Xylen	138.3	
	EthylBenzen	136.2	
	C ₉ (mesitylen)	150-160	0,1-6
Parafin	C ₅	36	0,6-6
	C ₆	50-68	1,5-11
	C ₇	80-98	1-7
	C ₈	110-125	0,5-2
	C ₉	140-150	0-1
Naphten+Olefin			0,5-2

Ta thấy lượng các hợp chất aromatic chiếm từ 80% đến 90% khối lượng của phân đoạn. Chỉ riêng các hợp chất xylen (ortho, meta và para) đã chiếm hơn một nửa và hàm lượng aromatic tăng dần từ C₆ đến C₈.

Các tạp chất cơ bản của aromatic là các hợp chất parafin, còn các hợp chất naphten và olefin chỉ chiếm rất ít. Khảo sát sự phân bố các tạp chất theo số nguyên tử C, ta thấy nồng độ của chúng giảm đáng kể khi đi từ C₆ đến C₈.

Một vài công đoạn reforming hiện đại sản xuất ra nhiều dòng sản phẩm mà từ đó ta có thể tách biệt ra bằng phương pháp chưng cất đơn giản một phân đoạn C₈ bao gồm chủ yếu các hợp chất xylen mà sau khi xử lý hoàn thiện, chúng sẽ đạt độ tinh khiết mong đợi. Còn trong trường hợp nếu benzen và toluen được dự kiến làm sản phẩm tinh khiết, quá trình trích ly bằng dung môi lại dùng phân đoạn C₆-C₇ làm nguyên liệu.

2.3.2.2. Nguồn BTX từ quá trình cracking hơi

Sau giai đoạn khử lưu huỳnh bằng hydro và hydro hóa sơ bộ các hợp chất olefin, thành phần phân đoạn C₆-C₈ của dòng sản phẩm cracking hơi nằm trong giới hạn mô tả trong bảng sau:

Họ hydrocarbon	Cấu tử	% khối lượng
Aromatic	Benzen	25-50
	Toluen	14-23
	Xylen	10-17
	C ₉ (mesitylen)	0,1-6
Parafin+naphten	C ₅	0,2-2
	C ₆	6-27
	C ₇	1-6
	C ₈	0,5-4
	C ₉	0-1

Ta thấy các hợp chất aromatic cũng là các cấu tử chủ yếu nhưng ngược lại với dòng sản phẩm của reforming xúc tác, nồng độ của chúng giảm dần từ benzen đến xylen. Các tạp chất đi kèm theo các hợp chất aromatic cũng là các hợp chất parafin và naphten.

Lưu ý rằng khi mục đích chỉ là nhằm làm tăng giá trị của benzen thì quá trình chưng cất trích ly phân đoạn C₆ để tách riêng benzen sẽ là có lợi hơn so với quá trình trích ly thông thường.

2.3.3. Tính chất của dung môi

Các dung môi thông dụng dùng cho ứng dụng này là các dung môi hữu hiệu hơn các dung môi dùng cho quá trình tách loại các hợp chất aromatic đơn giản (như đã trình bày trong mục 2.1), đó là: **B 7.26**

* Hoặc là các hợp chất glycol như di-, tri-, và tetra-ethylenglycol (viết tắt DEG, TEG và TETRA),

* Hoặc là các hợp chất amide như N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), N-formylmorpholine (NFM),

* Hoặc là các dẫn xuất oxy của các phân tử lưu huỳnh như dimethylsulfoxyde (DMSO) hay tetramethylensulfone (sulfolan).

Các loại dung môi trên có các tính chất thông thường của các loại dung môi công nghiệp như: độ ổn định nhiệt và hóa cao, độ ăn mòn và tính độc nhỏ, tính sẵn dùng cao và giá cả hợp lý (5-35 F/kg).

2.3.3.1. Khả năng hòa tan và độ chọn lọc

Các dung môi có cấu trúc phân tử được cấu thành từ một gốc hay một vòng hydrocarbon khá ngán và từ một nhóm phân cực. Cấu trúc này tạo cho dung môi một mặt: có tính chất trộn lẫn giữa chúng với nước nhờ nhóm phân cực và mặt khác: có tính chất chọn lọc đối với các hydrocarbon aromatic nhờ gốc hay vòng hydrocarbon.

Trong thực tế đối với một hydrocarbon cho trước, dung môi có độ hòa tan ngoài việc phụ thuộc chủ yếu vào bản chất hóa học của hydrocarbon, mà chúng còn phụ thuộc vào kích thước phân tử của hydrocarbon. Cụ thể khi xét đến:

* Các họ hóa học khác nhau của hydrocarbon, đối với các cấu tử có cùng số nguyên tử C ta luôn có độ hòa tan trong dung môi của chúng giảm dần theo thứ tự sau:

aromatic>diolefin>olefin>naphten>parafin

* Còn trong cùng một họ hóa học, độ hòa tan giảm khi khối lượng phân tử của hydrocarbon tăng lên.

Để so sánh hiệu quả của các dung môi khác nhau, ta đặt chúng trên giản đồ: độ chọn lọc-khả năng hòa tan, **Hình 7.30**, cho hệ 3 cấu tử dung môi-benzen-hexan ở 25°C. Trên hoành độ, khả năng hòa tan của dung môi được diễn tả bằng hệ số phân bố của benzen ban đầu, phần %V. Trên tung độ, độ chọn lọc được diễn tả bằng tỷ lệ hệ số phân bố của benzen và hexan. Ta thấy có sự phân tán khá rộng của các điểm, với khuynh hướng rõ nét tuân theo quy luật nghịch biến giữa độ chọn lọc và khả năng hòa tan. Hai dung môi có sự hài hòa của 2 tính chất đó là DMSO và sulfolan. Hoặc một hỗn hợp của hai dung môi, ví dụ NMP và EG cũng có các tính chất trung gian của các cấu tử này vì chúng nằm trên đường chéo của 2 tính chất.

Các mũi tên có trên giản đồ chỉ ra rằng hai tiêu chuẩn trên của dung môi có thể bị thay đổi:

- Hoặc bởi sự gia thêm nước: sự thêm nước vào dung môi sẽ làm giảm khả năng hòa tan của dung môi và làm tăng độ chọn lọc của dung môi,
- Hoặc bởi sự thay đổi nhiệt độ: tăng nhiệt độ sẽ cải thiện khả năng hòa tan của dung

môi nhưng lại làm giảm tính chọn lọc của nó.

Trong quá trình trích ly, nhiệt độ và hàm lượng nước trong dung môi là hai thông số có ảnh hưởng quyết định đối với giai đoạn trích ly nói riêng và cũng có ảnh hưởng quan trọng đối với các công đoạn hạ nguồn (hoàn nguyên). Vì vậy chúng cần được tối ưu hóa cho mỗi quá trình. Các điều kiện vận hành của các loại dung môi chính trong tháp trích ly được giới thiệu trong **Bảng 7.27**.

2.3.3.2. Các tính chất vật lý khác

Theo như các tính chất vật lý chính được nêu trong **Bảng 7.26**, ta có thể nhận thấy nói chung các dung môi đều cần các tính chất sau:

1. Nhiệt độ kết tinh khá thấp để trong quá trình bảo quản chúng không bị kết tinh. Đối với các dung môi như sulfolan, DMSO và NFM có nhiệt độ kết tinh cao, đòi hỏi phải có các đường ống hơi trong các thùng chứa lưu trữ.

2. Nhiệt độ sôi cao hơn rõ rệt nhiệt độ sôi của xylene ($\approx 140^{\circ}\text{C}$), là chất thường ít bay hơi nhất trong các hợp chất aromatic được trích ly. Nhờ vậy, quá trình tái sinh dung môi từ phần trích được thực hiện bằng phương pháp chưng cất tự nhiên và do đó rất tiết kiệm.

3. Tỷ trọng gần hoặc cao hơn 1,1, điều này bảo đảm sự khác biệt về tỷ trọng với các hydrocarbon của nguyên liệu (khối lượng riêng ở 20°C khoảng $0,660\text{-}0,880\text{ g/cm}^3$), tạo điều kiện tốt cho sự đối lưu các dòng trong tháp trích ly và quá trình lắng phân riêng các pha.

4. Độ nhớt có thể là cao ở nhiệt độ thường, đặc biệt đối với các dung môi glycol ($61,9\text{ mPa}\cdot\text{s}/20^{\circ}\text{C}$), tuy nhiên luôn luôn nhỏ hơn $2,5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ở nhiệt độ sử dụng trong tháp trích ly và do đó độ nhớt này tạo điều kiện cho quá trình động học truyền khối diễn ra nhanh chóng.

2.3.4. Sơ đồ tổng quát của quá trình trích ly

Quá trình trích ly các hợp chất aromatic BTX công nghiệp luôn là quá trình liên tục. Nó bao gồm 7 công đoạn tiêu biểu nhất được mô tả trên **Hình 7.31**. (Tuy nhiên tùy từng quá trình, số lượng các công đoạn có thể thay đổi).

- a. Trích ly thực thụ
- b. Làm sạch cho các hợp chất aromatic
- c. Tái sinh dung môi hay phân tách BTX/dung môi
- d. Rửa phân lọc
- e. Tách dung môi khỏi nước rửa
- f. Làm sạch dung môi
- g. Phân đoạn hỗn hợp BTX thành các cấu tử tinh khiết

2.3.4.1. Công đoạn trích ly thực thụ

Có chức năng nâng cao hiệu suất tách các hợp chất aromatic ra khỏi nguyên liệu, nghĩa là cung cấp pha lọc gần như không có aromatic. Đó là quá trình trích ly ngược dòng đơn giản của nguyên liệu và dung môi. Phần pha trích thô thu được có thể chưa được loại bỏ hết các tạp chất parafin và naphten và cần phải trải qua quá trình làm sạch bổ sung.

2.3.4.2. Công đoạn làm sạch cho các hợp chất aromatic

Có nhiệm vụ làm cho các hợp chất aromatic đạt được các chỉ tiêu kỹ thuật cuối cùng về độ tinh khiết cao của chúng và hàm lượng các tạp chất không phải là aromatic là thấp nhất. Nó được thực hiện hoặc bởi quá trình trích ly lại (réextraction) hoặc bởi chưng cất trích ly cho pha trích thô.

2.3.4.3. Công đoạn tái sinh dung môi

Hay là làm tinh khiết hợp chất aromatic là công đoạn tách dung môi ra khỏi các hợp chất aromatic. Nó bao gồm một quá trình chưng cất đơn giản hay quá trình stripping bằng hơi nước ở Pa. Đôi lúc ở áp suất chân không khi mà độ ổn định nhiệt của dung môi đòi hỏi. Đây là 1 công đoạn quan trọng vì khi dung môi hòa tan có chọn lọc aromatic dễ dàng bao nhiêu thì khi tách dung môi ra khỏi aromatic lại sẽ khó khăn bấy nhiêu.

2.3.4.4. Công đoạn rửa phân lọc thô

Của quá trình trích ly bằng nước cũng là cần thiết, để tách dung môi bị cuốn theo pha lọc, do độ hòa tan của dung môi vào trong các hợp chất parafin và naphten là rất nhỏ nhưng không phải bằng không. Nước là 1 dung môi mới sẽ hòa tan triệt để dung môi bị cuốn theo, sẽ cho ta pha lọc tinh khiết chứa các hợp chất parafin và naphten. Tuy nhiên công đoạn này dễ thực hiện hơn công đoạn trên nhiều.

2.3.4.5. Công đoạn tách dung môi khỏi nước rửa

Bằng phương pháp chưng cất. Dung môi thu hồi sẽ được tuần hoàn trở lại công đoạn trích ly.

2.3.4.6. Công đoạn làm sạch dung môi

Trong toàn bộ các công đoạn của quá trình trích ly, các sản phẩm nặng có thể được hình thành ở các công đoạn khác nhau (do polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa, phân hủy dung môi hay các phản ứng hóa học khác không mong muốn), vì vậy hầu hết các quá trình trích ly các hợp chất thơm còn có một công đoạn nhỏ để làm sạch dung môi khỏi các sản phẩm nặng. Thông thường một công đoạn chưng cất chân không xử lý liên tục hoặc gián đoạn chỉ khoảng 1% dung môi trong quá trình tuần hoàn.

2.3.4.7. Công đoạn phân đoạn hỗn hợp BTX thành các cấu tử tinh khiết

Cuối cùng, hỗn hợp các hợp chất BTX tinh khiết phải được phân đoạn thành các cấu tử riêng biệt là: benzen, toluen và xylen. Quá trình phân đoạn này không có khó khăn nào đặc biệt và được thực hiện bởi hai quá trình chưng cất thông thường (có thể là 3 nếu có nhiễm nước trong xylen).

2.3.5. Các quá trình trích ly hợp chất thơm trong công nghiệp lọc dầu

Ta có thể phân loại các quá trình công nghiệp thành hai nhóm, tùy theo chúng hoạt động với một dòng dung môi duy nhất (là dung môi tinh khiết hoặc dung môi hỗn hợp đồng nhất của vài dung môi), hay với hai dòng dung môi không trộn lẫn nhau giữa chúng.

Phương pháp 1 dung môi được ứng dụng trong trường hợp:

- Dung môi có độ ổn định nhiệt cao nên không bị phân hủy trong quá trình hoàn nguyên bằng chưng cất trích ly.

- Độ chọn lọc của dung môi sulfolan cao nên chỉ cần 1 tháp trích ly, dung môi cũng kéo hết aromatic ra khỏi pha lọc (parafin-naphten),

- Việc tách dung môi sulfolan ra khỏi pha lọc rất dễ dàng nhờ nước hòa tan tốt với dung môi mà không hòa tan với parafin-naphten.

Phương pháp 2 dung môi được ứng dụng trong trường hợp:

- Dung môi DMSO có độ ổn định nhiệt thấp, dễ bị phân hủy trong quá trình hoàn nguyên bằng chưng cất trích ly (hoàn nguyên cũng ở Pck)

- Độ chọn lọc của dung môi DMSO thấp hơn, nó có thể hòa tan cả parafin-naphten nên phải có thêm dung môi thứ 2: C₄ để C₄ kéo hết parafin-naphten ra khỏi pha trích (aromatic-S),

- Việc tách dung môi DMSO ra khỏi pha lọc rất dễ dàng nhờ nước hòa tan tốt với dung môi mà không hòa tan với parafin-naphten-aromatic và C₄,

Độ chọn lọc của 2 loại dung môi giảm dần theo trật tự sau:

- C₄ (hòa tan tốt) parafin-naphten>aromatic>DMSO và nước

- DMSO>nước>aromatic>C₄.

2.3.5.1. Các quá trình chỉ sử dụng một dung môi, Quá trình Shell/UOP

Năm 1961, công ty Hoàng gia Hà Lan Shell cộng tác với hãng UOP Mỹ đã phát minh ra 1 quá trình chỉ sử dụng một dung môi sulfolan. So sánh với dung môi glycol, dung môi sulfolan có năng suất lớn hơn đối với các hợp chất aromatic, nhiệt độ sôi cao hơn, độ ổn định nhiệt tốt nhất và độ nhạy kém hơn đối với sự oxy hóa. Sơ đồ quá trình Shell/UOP được trình bày trong **Hình 7.32**.

Các quá trình sử dụng một dung môi duy nhất một cách tổng quát bao gồm 4 công đoạn chính sau:

1. Trích ly các hợp chất aromatic bằng dung môi sulfolan,
2. Tách nước và parafin-naphten ra khỏi phần trích bằng chưng cất trích ly,
3. Tái sinh dung môi cho phần trích bằng chưng cất thông thường,
4. Tái sinh dung môi cho phần lọc bằng việc dùng nước rửa kéo dung môi ra.

Nguyên liệu được nhập vào ở mức thấp của tháp trích ly, tháp này cũng nhận dung môi sulfolan có kèm theo khoảng 1% nước ở đỉnh tháp, và ở đáy các hydrocarbon được tuần hoàn lại. Thiết bị trích ly là thiết bị tiếp xúc bằng đĩa quay RDC, hay là một tháp mâm xuyên lỗ tương ứng với khoảng chục bậc lý thuyết. Nó hoạt động ở nhiệt độ khoảng 100°C, dưới áp suất từ 2-4 bar. Tỷ lệ dung môi được điều chỉnh sao cho thỏa mãn với các tiêu chuẩn kỹ thuật về hiệu suất thu aromatic và thường nằm trong khoảng 3/1 đến 5/1 theo khối lượng.

Phần trích thô có từ tháp trích ly được chuyển về đỉnh tháp chưng cất trích ly có khoảng ba chục mâm, hoạt động ở áp suất khí quyển với tỷ số đun sôi tuần hoàn phù hợp để cho các hợp chất aromatic ở đáy tháp đạt được các chỉ tiêu kỹ thuật về hàm lượng các hợp chất không aromatic. Hơi đỉnh bao gồm các hợp chất không aromatic, một phần các hợp chất aromatic nhẹ nhất và nước bị lôi cuốn theo do đẳng phí (có cùng nhiệt độ sôi) với các hydrocarbon. Sau khi ngưng tụ, pha hydrocarbon được lắng và chuyển trở lại về tháp trích ly.

Phần trích đã được làm sạch hết các chất không phải aromatic (chỉ còn Ar và dung môi) được chuyển về tháp bốc hơi các hợp chất aromatic (cũng có khoảng ba chục mâm), nó được sục hơi nước ở chân tháp. Tháp hoạt động ở áp suất thấp (300-400mmHg) để nhiệt độ đáy đảm bảo độ ổn định nhiệt của dung môi, khoảng 180°C. Quá trình điều khiển tháp được thực hiện sao cho ở đỉnh thu được hợp chất aromatic có các tiêu chuẩn kỹ thuật thích hợp, và ở đáy dung môi tái sinh được tuần hoàn về lại tháp trích ly.

Nước thu hồi ở thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp bốc hơi sẽ qua công đoạn rửa phần lọc thô để kéo hết dung môi sulfolan ra khỏi phần lọc, sau đó được xử lý sao cho tách loại các vết hợp chất hydrocarbon không aromatic bị hòa tan và được tuần hoàn trở lại trong tháp bốc hơi.

2.3.5.2. Các quá trình sử dụng 2 dung môi

Các quá trình sử dụng hai dung môi, một cách tổng quát bao gồm 5 công đoạn

chính sau:

1. Trích ly (lần 1) các hợp chất aromatic, dùng 2 dung môi đồng thời (DMSO và C_4): lợi dụng tính chọn lọc của DMSO-aromatic và của C_4 -naphten và parafin mà tách được aromatic ra khỏi naphten và parafin

2. Trích ly lại (lần 2), chỉ dùng 1 dung môi C_4 : lợi dụng tính chọn lọc của C_4 -aromatic mà tách được aromatic ra khỏi DMSO (thu được phần lớn DMSO tinh khiết)

3. Tách DMSO bị kéo theo các phần lọc ra ở đỉnh của 2 tháp trích ly: lợi dụng tính chọn lọc của nước-DMSO mà tách được DMSO ra khỏi các phần lọc đó.

4. Tách hỗn hợp nước-DMSO bằng chưng cất chân không nhằm thu hồi triệt để DMSO (0,3 bar do DMSO dễ bị phân hủy vì nhiệt)

5. Thu hồi dung môi C_4 từ 2 phần lọc ra khỏi tháp rửa bằng 2 tháp chưng cất ở áp suất cao: Đỉnh các tháp thu được C_4 cho tuần hoàn trở lại, còn đáy các tháp ta thu được các dung dịch trích và lọc tinh khiết.

Các quá trình sử dụng 2 dung môi khác biệt với các quá trình trên do các giai đoạn làm sạch các hợp chất thơm và tái sinh dung môi không được thực hiện bằng chưng cất trích ly và stripping mà bằng trích ly lại với một dung môi phụ. Dung môi phụ phải ít bị trộn lẫn với dung môi chính và dễ dàng phân tách được với các hợp chất hydrocarbon của nguyên liệu bằng phương pháp chưng cất.

Các quá trình khác nhau đã được đề nghị, nổi bật nhất là với các dung môi tetraethylglycol (Union Carbide), NFM (Snam Progetti), DMSO (IFP) được sử dụng như dung môi trích ly và một parafin có thể hoặc dễ bay hơi hơn hoặc ít bay hơi hơn các hợp chất hydrocarbon của nguyên liệu, được sử dụng như dung môi trích ly lại.

Quá trình DMSO-Butan, sơ đồ công nghệ được trình bày trong **Hình 7.33**, đã được phát triển bởi IFP từ đầu những năm 1960 và được công nghiệp hóa vào năm 1967.

Nguyên liệu được nhập vào trong tháp trích ly ở khu vực trung gian. DMSO, được gia thêm 4-6 % nước được đưa vào ở đỉnh và Butan được đưa vào đáy tháp. Quá trình trích ly được thực hiện ở nhiệt độ trung bình khoảng 30°C và ở áp suất 4-6 bar tuyệt đối nhằm giữ cho butan ở thể lỏng. Tỷ lệ dung môi (DMSO/nguyên liệu) được khống chế sao cho bảo đảm được hiệu suất thu aromatic tùy theo thành phần nguyên liệu. Thường tỷ lệ này trong khoảng 3/1 đến 6/1. Tỷ lệ Butan/nguyên liệu được điều chỉnh tùy theo các chỉ tiêu kỹ thuật độ tinh khiết của các hợp chất aromatic; tỷ lệ này thường khoảng 0,15/1.

Phần lọc thô đến từ thiết bị trích ly được rửa bằng nước để tách loại DMSO hòa tan trong đó, sau đó được chưng cất để phân tách butan, butan được tuần hoàn. Phần trích được đưa đến thiết bị trích ly lại cho tiếp xúc ngược dòng với butan ở cùng một điều kiện áp suất và nhiệt độ như trong tháp trích ly. Tỷ lệ lưu lượng butan/trích được xác định sao cho trích ly lại được hoàn toàn các hợp chất aromatic và trung bình bằng 0,31/1 theo khối lượng.

DMSO được tái sinh như vậy được cho tuần hoàn trực tiếp về tháp trích ly. Butan, có mang theo aromatic được rửa bằng nước để loại DMSO bão hòa có trong đó rồi được chưng cất và được tuần hoàn về tháp trích ly lại. Nước rửa các hydrocarbon có chứa DMSO được chưng cất chân không (200 mmHg) và được tuần hoàn về thiết bị rửa bằng nước, nằm ở đỉnh các tháp trích ly. DMSO được thu hồi và được tái nhập vào trong dòng dung môi.

Hiệu quả của sơ đồ này là dùng DMSO mà không sợ có nguy cơ phân hủy nó. Một thuận lợi khác của sơ đồ này là nó có khả năng trích ly các hợp chất aromatic của một phân đoạn rộng, do đó việc phân tách aromatic/dung môi bằng chưng cất không còn là vấn đề nữa. Tuy nhiên cần lưu ý rằng phân đoạn càng rộng thì lưu lượng dung môi trích ly và trích ly lại càng đáng kể đối với một đơn vị aromatic được trích ly. Vì vậy có một giới hạn kinh tế về xử

lý các phân đoạn rộng và nếu vượt quá giới hạn của phân đoạn rộng cho phép thì không thể áp dụng mang tính công nghiệp đối với trích ly các hợp chất BTX.

2.3.5.3. Các quá trình công nghệ điển hình

a. Quá trình Udex

Quá trình Udex đã được phát triển kết hợp bởi các hãng UOP và Dow Chemical Co., bằng dung môi có cơ sở DEG và được áp dụng từ năm 1952. Trong khoảng chục năm, nó là quá trình duy nhất sản xuất aromatic có nguồn gốc từ dầu mỏ với độ tinh khiết lớn hơn 99,8% và hiệu suất trung bình dư 95%.

Ngày nay nó không còn được quan tâm như là một quá trình có tính cạnh tranh nữa. DEG trong thực tế cho năng suất aromatic tương đối thấp, dẫn đến sử dụng các tỷ lệ dung môi lớn trong quá trình trích ly, từ 6 -20, tùy theo nguyên liệu. Các dung môi hiệu năng cao hơn đã thay thế nó.

b. Quá trình Arosolvan của Lurgi

Quá trình này thực hiện với dung môi cơ sở là NMP. Trong thế hệ đầu tiên được công nghiệp hóa vào năm 1962, NMP được cộng thêm nước (12-14 %) để tối ưu hóa hiệu quả trích ly của nó. Sau đó, xuất hiện một dung môi hỗn hợp NMP-glycol dẫn đến một quá trình tiết kiệm hơn về năng lượng, do nó tránh được sự hóa hơi nước dư cùng với các hydrocarbon trong giai đoạn làm sạch phần trích bằng chưng cất trích ly. Tỷ lệ của glycol phụ thuộc vào hàm lượng aromatic của nguyên liệu và thường nằm trong biên độ 40-50%.

Một đặc điểm của quá trình là thiết bị trích ly Lurgi, được thiết kế trên nguyên lý chống chất các thiết bị khuấy trộn-lắng và có thuận lợi là dễ dàng được ngoại suy cho đến đường kính tháp khoảng 8m. Các tính chất tan của NMP dẫn đến việc tiến hành quá trình trích ly ở nhiệt độ gần với môi trường, khoảng 50°C.

c. Quá trình Tetra của Union Carbide

Quá trình này lấy tên gọi của dung môi mà nó sử dụng: đó là dung môi tetraethylen glycol cộng với 4% nước. Nó được biết đến vào năm 1968. Sự thay thế DEG bằng TETRA có khả năng hòa tan lớn hơn cho phép chia hai tỷ lệ dung môi và như vậy làm tăng lên 80% năng suất xử lý. Với các thiết bị mới, Union Carbide đưa ra các cấu trúc bên trong đặc biệt của tháp. Đó là các mâm xuyên lỗ có nhiều ống chảy chuyển kiểu MU (Multiple Upcomer) đối với tháp trích ly và chúng cho phép các lưu lượng lớn hơn các mâm thông thường, và các mâm có ống chảy chuyển kiểu MD (Multiple Downcomer) đối với các tháp stripping các hợp chất không aromatic. Tháp này trong thực tế cần phải có các cấu trúc bên trong tỷ lệ với các lưu lượng lỏng/hơi cao, để mà có hiệu quả. Đường nước rửa các hợp chất aromatic và phân lọc, cũng như quá trình làm sạch dung môi bằng hấp thụ, thì phù hợp với quá trình Tetra.

d. Quá trình Morphylex của Krupp-Koppers

Quá trình này được hoạt động với dung môi NFM có 4% nước. Quá trình trích ly được thực hiện trong tháp có mâm xuyên lỗ kiểu thông dụng ở nhiệt độ cao khoảng 180°C. Sơ đồ chung của quá trình có hai điểm cùng nguồn gốc so với các sơ đồ trước. Một nguồn gốc liên quan đến tháp stripping các hợp chất không aromatic được biết như là tháp chưng cất trích ly hoàn toàn, nghĩa là bởi sự nhập dung môi tinh khiết vào đỉnh và do đó có một khu vực cất và một khu vực chưng. Ưu điểm của sự bố trí này là giới hạn được sự đi lên của các hợp chất aromatic trong phần cất distilat, một mặt điều này cũng giới hạn lượng nước được hóa hơi

cùng với các hợp chất aromatic này do đẳng phí, và mặt khác giới hạn sự tuần hoàn hydrocarbon về tháp trích ly. Một nguồn gốc khác nằm ở đường nước rửa các hợp chất hydrocarbon: nước đi qua đỉnh của 2 thiết bị stripping được sử dụng cho rửa phần lọc, rồi thì nước được nối lại với dung môi đã được tái sinh đến từ đáy tháp stripping các hợp chất aromatic nhằm để hydrate hóa lại dung môi trước khi tuần hoàn về tháp trích ly.

2.3.6. Tỷ lệ thu hồi và độ tinh khiết của các hợp chất aromatic

Tất cả các quá trình đã trình bày đều có thể sản xuất các hợp chất aromatic có các chỉ tiêu kỹ thuật về độ tinh khiết nghiêm ngặt nhất, tùy theo tình hình xử lý hoàn thiện tại mặt đất nhằm loại các hợp chất hydrocarbon chưa bão hòa là các hợp chất khó phân tách nhất khỏi aromatic.

Các dữ liệu đã cho theo ví dụ trong **Bảng 7.28** đối với các trường hợp làm việc của các quá trình Udex, Sulfolan, Arosolvan và DMSO, cho thấy rằng tỷ lệ thu hồi mỗi một hợp chất aromatic gần như nhau đối với quá trình này so với quá trình khác. Ngược lại, đối với tất cả các quá trình, tỷ lệ thu hồi giảm khá nhanh từ benzen (>99,5%) đến xylen (95-96%). Tỷ lệ này trở nên nhỏ (trung bình 70%) đối với các hợp chất aromatic có 9 nguyên tử C.

2.3.7. Các dữ liệu kinh tế

Sự so sánh về kinh tế chính xác các quá trình là không thể thực hiện được, do các thông tin đã ban hành không bao giờ có liên quan đến cùng một trường hợp cơ sở. Chúng ta vì vậy sẽ giới hạn trình bày trong **Bảng 7.29** các dữ kiện đầu tư và tiêu thụ mà chúng có thể có ích trong việc đánh giá kinh tế sơ bộ một dự án. Các dữ kiện này có liên quan với cả ứng dụng đã giới thiệu trong **Bảng 7.28**. Chỉ có một hướng dẫn đáng nói mà ta có thể rút ra từ đây là: quá trình Udex không có tính cạnh tranh, như chúng ta đã nêu.

Để kết luận, quá trình sản xuất Benzen và toluen, hay sản xuất Benzen, Toluene và Xylen từ một phân đoạn C₆-C₇ hay phân đoạn C₆-C₈ của dòng sản phẩm cracking hơi hay của dòng sản phẩm reforming xúc tác cần đến các quá trình đã được trải qua chấn chỉnh tốt trong công nghiệp, có khả năng cấp cho các hợp chất aromatic các chỉ tiêu kỹ thuật nghiêm ngặt nhất cùng với hiệu suất tốt nhất. Các quá trình này được phân biệt với nhau do bản chất của dung môi trích ly, chính dung môi quyết định đến một khía cạnh khoảng thay đổi áp dụng và các điều kiện làm việc. Tuy nhiên thật khó khăn phân biệt được chúng trong lần phân tích thứ nhất trên kế hoạch kinh tế. Sự lựa chọn một quá trình cho một áp dụng đặc biệt, vì vậy, phải được dựa trên sự nghiên cứu sâu sắc, đặc biệt phải lưu ý đến tất cả các thông số địa phương.

2.4. THIẾT BỊ TRÍCH LY LỎNG LỎNG

2.4.1. Tổng quan

Nhằm đạt được hiệu quả cao, cấu tạo thiết bị trích ly cần phải thỏa mãn:

- Diện tích tiếp xúc lớn nhất giữa các pha (khu vực bề mặt tiếp xúc), nhằm làm cho các quá trình trao đổi pha dễ dàng

Đối với một dạng hình học nhất định, các điều kiện vận hành, đặc biệt là nhiệt độ, có ảnh hưởng trực tiếp (thông qua các hệ số phân bố) hoặc gián tiếp (tỷ trọng, độ nhớt...) đến hiệu quả trích ly.

Việc lựa chọn công nghệ và thiết kế các cấu trúc bên trong cho một hệ trích ly lỏng-lỏng được định hướng bởi nhiều tiêu chuẩn như sau:

- Lưu lượng tổng (quyết định đến đường kính tháp D)
- Chất lượng sản phẩm (quyết định đến chiều cao tháp H)

- Sự khác nhau về tỷ trọng giữa 2 pha (quyết định đến tốc độ chuyển khối, H)
- Tỷ lệ các pha (lượng pha nhẹ/lượng pha nặng, H)
- Đặc trưng của sự phân tán (độ ổn định, sự tạo thành nhũ tương bền..., quyết định đến sự phân pha)
- Sự có mặt của các chất rắn (sản phẩm của sự phân hủy, cặn..., quyết định đến sự phân pha)
- Các điều kiện vận hành (nhiệt độ, áp suất..., quyết định đến cấu tạo tháp)
- Khuynh hướng đóng cáu (quyết định đến thời hạn vệ sinh tháp)
- Thời gian lưu (quyết định đến nguy cơ phân hủy các sản phẩm)
- Tính ăn mòn (quyết định đến độ bền TB)
- Tính bắt cháy của một trong các sản phẩm (quyết định đến độ an toàn)
- Diện tích và chiều cao của TB trích ly (quyết định đến mặt bằng phân xưởng)
- Các quy chế đặc biệt về vận hành và an toàn...

Hiện tượng trộn ngược

Sự trộn ngược là một hiện tượng diễn ra dọc trục có khuynh hướng kéo dài thời gian lưu của pha liên quan. Trong thực tế, khi hiện tượng này xảy ra, một phần pha liên quan có khuynh hướng quay tròn trong thiết bị trích ly, điều này làm kéo dài thời gian lưu của pha trong khi một phần khác của pha sẽ bị bắt buộc phải vận chuyển nhanh hơn, vị trí của phần pha này bị chiếm bởi vị trí của phần pha bị trộn ngược. Sự trộn ngược có hai hậu quả tai hại đến hiệu năng của thiết bị trích ly:

- Giảm sút hiệu quả do sự trộn ngược một phần của một hoặc cả hai pha
- Giảm năng suất biểu kiến của thiết bị trích ly, một phần của dòng quay vòng và do đó nhập liệu một cách vô ích cho thiết bị

Trong trường hợp của các sản phẩm nhạy cảm, sự gia tăng thời gian lưu của một phần sản phẩm có thể gây nên sự phân hủy của nó. Các nhà chế tạo thiết bị thường chú trọng vào sự giảm thiểu hiện tượng trộn ngược. (**Hình 7.34a**)

2.4.2. Hệ thống thiết bị trích ly

Các loại thiết bị trích ly được gộp lại thành 2 nhóm theo cơ chế tiếp xúc pha có hay không có tác động của năng lượng cơ học (khuấy trộn, đĩa quay ...) trực tiếp lên hỗn hợp các pha đang tiếp xúc với nhau. Nhóm không có tác động của năng lượng cơ học gọi là thiết bị trích ly loại tĩnh, nhóm có tác động của năng lượng cơ học gọi là thiết bị trích ly loại động.

Các thiết bị trích ly loại tĩnh trong đó động lực để 2 pha tiếp xúc với nhau đó là nhờ chênh lệch khối lượng riêng. Pha có lưu lượng nhỏ phân tán vào trong lòng pha liên tục. Tháp này có thuận lợi là có năng suất lớn song hiệu quả chuyển khối lại thấp do bị hiện tượng trộn ngược mạnh. Loại này thường được dùng khi quá trình trích ly là đơn giản, dung môi dễ dàng kéo cẩu từ cần tách ra khỏi pha lọc.

Nhằm mục đích cải thiện quá trình phân tán của các pha (tức là tăng hiệu quả chuyển khối) bằng cách hạn chế tối đa hiện tượng trộn ngược, gia tăng thời gian lưu của pha phân tán đồng thời cải thiện chất lượng của sự phân tán, các thiết bị trích ly được trang bị thêm các kết cấu bên trong như cánh khuấy, đĩa quay hay các cơ cấu dao động nhận năng lượng cơ học từ bên ngoài, đó là các thiết bị trích ly loại động.

2.4.2.1. Hệ thống thiết bị trích ly loại tĩnh

a. Máy trộn dòng (Hình 7.35)

Các máy trộn dòng, còn gọi là máy trộn tĩnh cho phép khuấy trộn các pha trong một hệ thống dòng dòng. Dòng được trộn là do cấu trúc zig zac bên trong chứ không phải do năng lượng bên ngoài tác động. Chúng có thể được sử dụng như các máy trộn trong các hệ thống trộn lắng. Chúng cho phép sự phân tán khá tốt, tổn thất áp suất nhỏ và nhờ vậy vận tốc chảy trong ống sẽ rất đều đặn, điều này sẽ làm giảm thời gian lưu. Các thiết bị loại này thường được ứng dụng trong các quá trình trích ly đơn giản.

b. Tháp phun tạo sương (Hình 7.36)

Đó là một hệ thống đơn giản nhất, trong đó pha liên tục chảy tự do và được cho tiếp xúc với pha phân tán, pha này đi ngược dòng qua pha liên tục.

Các hệ thống phun tạo sương đơn giản (không có bộ phận tái phân phối pha phân tán) được dành cho các quá trình trích ly dễ dàng nhất, vì hiệu quả chuyển khối của chúng nhỏ.

c. Tháp so le (Hình 7.37)

Tháp so le nhằm cải thiện hiệu quả các tháp phun tạo sương. Các tấm so le dạng đĩa tròn, kế tiếp một đĩa hình vành khăn hoặc các đĩa hình viên phân lắp ngược nhau. Sự tiếp xúc giữa pha nặng và pha nhẹ được thực hiện chéo dòng. Các tấm so le này thực hiện sự khuấy trộn lại của pha phân tán.

Hiệu quả của một hệ thống như vậy cũng không cao lắm (0,05-0,2 bậc lý thuyết một đĩa thực tế, giá trị này càng lớn nghĩa là hiệu suất trích ly của tháp loại này càng cao, nghĩa là để đảm bảo một số bậc trích ly nhất định, tháp sẽ không cần cao, chi phí đầu tư cho tháp sẽ nhỏ), nhưng chúng có các khu vực chuyển tiếp lớn và các cấu trúc đĩa đơn giản là lý do để ứng dụng chúng cho các hệ thống có thể đóng cấu và ăn mòn.

d. Tháp mâm đục lỗ (Hình 7.38)

Các dạng tháp không ngăn hoặc ngăn đơn giản (a, b, c), trong đó các dòng pha chuyển động liên tục từ đầu này đến đầu kia tháp, do vậy hiệu quả tiếp xúc trộn lẫn rất thấp. Với các tháp loại mâm, sau mỗi ngăn các pha lại tiếp xúc lại với nhau, như vậy tăng số lượng các giai đoạn tiếp xúc qua mỗi ngăn: tiếp xúc-lắng phân pha-tiếp xúc-lắng phân pha nhờ vậy, hiệu quả trao đổi khối tăng lên nhiều.

Các mâm của tháp trích ly này bảo đảm được các chức năng thu góp, tái trộn sau đó tái phân tán pha phân tán. Hiệu quả của các tháp trích ly này được cải thiện rõ ràng (khoảng 0,7 bậc lý thuyết một mâm) và cho dù hiện tượng đóng cấu và ăn mòn dễ xảy ra, chúng vẫn thường được ưu tiên chọn hơn là các tháp loại tháp so le.

e. Tháp đệm (Hình 7.39)

Vật liệu đệm chỉ có tác dụng làm tăng bề mặt tiếp xúc của 2 pha. Tất cả các loại đệm như: đệm vòng, yên ngựa, đệm cấu trúc đều có thể được sử dụng tùy theo trường hợp.

Trong thời gian đầu, các loại đệm yên ngựa (selle) bằng céramique được sử dụng rộng rãi nhưng hiện nay chúng không còn được sử dụng nữa trong các trường hợp đặc biệt cho dù chúng có ưu điểm chống ăn mòn đệm tốt nhưng chúng lại có hạn chế là:

- Tổn thất áp suất lớn và năng suất giảm (do hệ số trống nhỏ, vì đệm dày chiếm nhiều chỗ)
- Tính dễ gãy vỡ khi sản xuất (gãy vỡ khi có sự giãn nở các tầng đệm) và khi lắp đặt

Các đệm yên ngựa và đệm vòng bằng céramique đã được thay thế bởi các đệm yên ngựa và đệm vòng bằng kim loại (IMPT của Norton, vòng Pall, CMR của Glitsch, v.v.), chúng dễ sử dụng hơn, vững chắc hơn và cho phép giảm thiểu kích thước tháp.

Khuynh hướng hiện nay là sử dụng các loại đệm cấu trúc nhằm cải thiện hơn nữa hiệu năng chuyển khối, tuy nhiên việc sử dụng cũng bị hạn chế do:

- Giá thành khá lớn
- Có độ bền ăn mòn yếu hơn (đệm cấu trúc có cấu tạo mảnh mai hơn đệm yên ngựa và đệm vòng)
- Khó khăn trong việc tháo dỡ làm vệ sinh.

Đệm có kích thước càng nhỏ (đường kính đệm nhỏ) thì hiệu quả càng cao nhưng năng suất càng giảm và khả năng đóng cáu càng gia tăng. Hiệu suất chuyển khối của tháp đệm thường khá cao: bằng 0,5-4 bậc lý thuyết/1m đệm.

Tháp đệm thường được sử dụng trong các trường hợp sau đây:

- Xử lý các phân đoạn đầu nhòn bằng furfural
- Tách loại H_2S khỏi các phân đoạn đầu mỏ
- Trích ly các hợp chất aromatic từ các phân đoạn C_6-C_8 (quá trình Duosol)
- Trích ly các hợp chất phenol từ các dòng thải của nhà máy lọc dầu và của quá trình cốc hóa (quá trình Phénosolvant)

2.4.2.2. Hệ thống thiết bị trích ly loại động

a. Thiết bị trộn-lắng (Hình 7.40)

Trong các hệ thống này, giai đoạn 1 là quá trình khuếch tán pha này vào pha kia được thực hiện nhờ năng lượng bên ngoài (cánh khuấy) trong 1 thiết bị trộn, sau đó đến giai đoạn lắng phân pha được thực hiện trong 1 thiết bị lắng riêng. Hiệu quả của mỗi giai đoạn của thiết bị loại này có thể đạt đến 90%. Các thiết bị trộn-lắng cổ điển mà 2 giai đoạn là tách biệt nhau, sử dụng đơn giản nhưng chiếm diện tích mặt bằng lớn. Chúng được gặp nhiều nhất trong các nhà máy có lưu lượng xử lý lớn. Các thiết bị là tách biệt, dễ vận hành cho từng quá trình riêng, nhờ vậy vận tốc khuấy trộn lớn và vận tốc lắng cũng lớn vì ở trong môi trường tĩnh.

Một dạng thiết bị trộn-lắng đặc biệt dùng cho quá trình trích ly các hợp chất aromatic, trong đó các thiết bị trộn-lắng được chồng chất cái này lên cái khác trong cùng một tháp (tháp trích ly Mehner, **Hình 7.41**).

Các thiết bị trộn-lắng được đánh giá cao vì hiệu quả từng giai đoạn cao và có độ linh động cao (có thể ứng dụng cho nhiều loại nguyên liệu). Tuy nhiên chúng lại có nhược điểm là giá cả cao đối với các hệ thống nhiều giai đoạn và thông thường đòi hỏi phải có mặt bằng lớn.

b. Các hệ thống quay

b.1. RDC và ARDC (Thiết bị tiếp xúc đĩa quay và thiết bị tiếp xúc đĩa quay không đối xứng-Rotating Disc Contactor và Asymmetric Rotating Disc Contactor)

Thiết bị RDC (**Hình 7.42**) là 1 tháp hình trụ trong đó có gắn các đĩa cố định hình vành khăn. Giữa tháp là 1 trục quay có gắn các đĩa tròn. Vùng hoạt động được tạo thành ở khoảng giữa đĩa quay và đĩa cố định. Ở gần đỉnh và đáy tháp là các vùng lắng (nơi tháo sản phẩm) được phân cách khỏi vùng hoạt động giữa tháp bởi một tấm lưới nhằm mục đích hạn chế sự khuấy trong các vùng lắng.

Thiết bị ARDC (**Hình 7.43a**) là một sự phát triển của thiết bị RDC, trong đó trục được đặt lệch tâm nhằm tạo 1 vùng lắng từng phần cho các pha ở từng tầng đĩa. Phần

nhẹ đi vào trong RDC từ vùng phía dưới và đi qua RDC ngược dòng với pha nặng được đưa vào từ vùng phía trên. Một trong các pha được phân tán vào trong mỗi ngăn nằm giữa hai vòng cố định và kích thước của các giọt lỏng được điều khiển bởi vận tốc quay của đĩa.

Trong thiết bị RDC, ngoại trừ các vùng ngoài rìa, không có sự nối tiếp của quá trình phân tán và quá trình kết dính. Sự chuyển động của chất lỏng được tạo thành từ hai thành phần, sự quay và chuyển động dọc chậm, được điều khiển bởi các đĩa quay và các đĩa vành khăn.

Ngày nay, lại có một số tháp RDC được sử dụng ở các trạng thái tĩnh khi đó RDC hoạt động giống tháp so le. Đó là vì các lý do chủ yếu sau:

- Cần gia tăng cực đại năng suất
- Tiết kiệm năng lượng trong sản xuất

Trong trường hợp hiệu quả trích ly của tháp RDC cố định là không thỏa mãn yêu cầu, người ta có thể lắp thêm một tháp bổ sung, thường là tháp đệm, để hoàn tất cho tháp RDC cố định hơn là dùng tháp RDC quay.

b.2. Các tháp trích ly quay khác (Hình 7.43b, c, d)

Các loại tháp trích ly khác đã được thiết kế nhằm mục đích:

- Đạt được hiệu quả trích ly cao
- Giảm thiểu sự trộn ngược
- Cải thiện sự tái trộn pha phân tán trong các bậc

Các tháp trích ly quay được sử dụng trong rất nhiều ứng dụng quan trọng:

- Đối với tháp RDC: trích ly các hợp chất aromatic (quá trình Shell, Sulfolan)
- Đối với tháp Kuhni: trích ly các hợp chất aromatic (quá trình IFP, DMSO)

Các tháp trích ly khác như tháp Kuhni cũng được sử dụng trong công nghiệp hóa chất, được phẩm, xử lý nước thải, ...

c. Các tháp trích ly luân phiên

Trong các tháp trích ly luân phiên, sự phân tán được bảo đảm bởi quá trình khuấy nhờ các tác động trực tiếp đến khối lượng của chất lỏng và nhờ tác dụng của các mâm đục lỗ.

Chúng ta phân biệt hai nhóm thiết bị theo phân động là:

- Các thiết bị trong đó các mâm ở trạng thái động
- Các thiết bị trong đó các mâm là cố định còn khối chất lỏng được khuấy bởi các xung động đều đặn.

c.1. Các thiết bị có mâm động

Thiết bị trích ly Karr (**Hình 7.44**) được cấu tạo bởi một dãy các mâm đục lỗ (55-60% khu vực tự do, lỗ đường kính từ 7-14mm) được mắc vào nhau nhờ một trục khuấy chuyển động dọc luân phiên. Ở các khoảng đều đặn, có một vòng được gài vào nhằm giảm hiện tượng trộn ngược. Nhằm để hướng bộ cơ cấu này di động dọc và tránh sự tiếp xúc kim loại với kim loại giữa bộ cơ cấu với tháp, các vòng bằng PTFE (vật liệu polyme) có đường kính ngoài lớn hơn so với các mâm kim loại được đặt ở ngoài cùng.

Các tháp trích ly mâm động được sử dụng để:

- Trích ly các hợp chất aromatic (quá trình Union Carbide bằng TEG)
- Trích ly các hợp chất phenol có trong nước thải nhà máy lọc dầu (quá trình Chempro)

c.2. Các tháp xung

Trong các tháp trích ly xung, các cấu trúc bên trong được cố định còn khối chất lỏng có trong tháp được khuấy bởi các xung đều đặn. Cấu hình này có lợi điểm lớn vì nó giảm thiểu được số lượng các chi tiết cơ khí chuyển động.

Các tháp xung được phân biệt với nhau chủ yếu bởi:

- Bộ phận bên trong tháp có thể được tạo thành từ: các mâm tĩnh (mâm đục lỗ chiếm toàn bộ khu vực tháp, hoặc có các đĩa và vòng **Hình 7.45.a**) hoặc đệm (**Hình 7.45.b**)
- Phương cách tạo xung cho khối chất lỏng: cơ học (ví dụ bởi một ống thổi ở chân tháp **Hình 7.45.a**) hoặc khí động (**Hình 7.45.b**)

Trong khi ở trong các tháp có mâm tĩnh (trừ tháp xung) chỉ có một pha chuyển qua các lỗ của mâm còn pha kia đi qua các ống chảy chuyển, thì trong các tháp xung cả hai pha đều chuyển luân phiên qua cùng các lỗ. Điều này bảo đảm cho sự phân tán của một trong các pha và bảo đảm sự khuấy, do đó bảo đảm sự đồng thể hóa của pha liên tục giữa hai bậc.

Ngày nay các tháp xung ngày càng được sử dụng cho nhiều ứng dụng khác nhau như xử lý dòng thải, công nghiệp dược phẩm...

d. Các tháp trích ly ly tâm

Nhằm dễ dàng phân tách các pha, một vài nhà thiết kế đã đưa ra các tháp trích ly có tạo ra một trường trọng lực nhân tạo được gia tốc.

Các thiết bị này có rất nhiều lợi điểm:

- Khả năng xử lý các pha có tỷ trọng gần nhau
- Thời gian lưu nhỏ (áp dụng cho các sản phẩm không bền)
- Thể tích thiết bị nhỏ

Chúng ít được sử dụng trong công nghệ dầu mỏ do các nhược điểm sau:

- Các hệ thống cơ khí có vận tốc lớn (độ tin cậy, bảo trì kém)
- Giá cao
- Lưu lượng thấp

Kết luận

Một cách tổng quát, việc chọn lựa một thiết bị trích ly chịu ảnh hưởng lớn bởi kinh nghiệm tích lũy được đối với mỗi ứng dụng. Điều này đặc biệt rõ ràng khi thiết kế một công đoạn mới của một quá trình đã được kiểm chứng hoặc khi thay thế một thiết bị của một công đoạn đang tồn tại.

Việc áp dụng đúng một quá trình mới thường bắt đầu từ các giai đoạn thử ở các pilote (unité-pilote), trong phòng thí nghiệm sau đó ở mức độ bán công nghiệp. Việc lựa chọn các thiết bị này để áp dụng ở mức độ công nghiệp phải được tiến hành theo các quy trình nêu trên vì các quy tắc ngoại suy từ các thiết bị trích ly thường đáng tin cậy. Các nhà công nghiệp vì vậy sẽ có khuynh hướng dựa vào những kinh nghiệm thu được từ các pilote và chỉ sẽ gặp rất ít rủi ro khi thử một kiểu thiết bị trích ly mới cho một công đoạn công nghiệp.

Chương 3 : ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH KẾT TINH TRONG CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

3.1. TỔNG QUAN

3.1.1. Mục đích của quá trình khử parafin

Khi ra khỏi công đoạn trích ly bằng dung môi, dung dịch lọc (hay chính là dầu gốc trong tương lai), đã được tách loại hầu hết các hợp chất thơm có trong nó. Do vậy chỉ số độ nhớt của nó đã được nâng lên đến giá trị yêu cầu.

Dung dịch lọc chủ yếu bao gồm các phân tử: Hợp chất parafin có mạch thẳng, dài, ít nhiều phân nhánh và các hợp chất naphten. Trong đó, các hợp chất parafin mạch thẳng ít phân nhánh có khuynh hướng kết tinh ngay ở nhiệt độ thường sẽ cản trở sự chảy của dầu bôi trơn. Trong khi đó, dầu nhờn cần thoả mãn khả năng lưu biến trong hộp carter ở nhiệt độ thấp (-20°C chẳng hạn). Như vậy, cần phải loại bỏ các phân tử parafin có điểm kết tinh cao trong hầu hết các loại dầu gốc.

Mục đích của quá trình tách parafin là làm giảm điểm vẩn đục (cloud point) và điểm chảy (pour point) của dầu gốc nhận được từ quá trình trích ly các hợp chất thơm bằng cách loại bỏ các phân tử parafin có nhiệt độ kết tinh cao. Để thực hiện điều đó, phương pháp được sử dụng là kết tinh các phân tử parafin thành dạng rắn bằng cách làm lạnh, sau đó tách chúng ra khỏi dầu (ở trạng thái lỏng) bằng phương pháp lọc. Đây rõ ràng là lĩnh vực có ưu thế của quá trình kết tinh so với các phương pháp lọc tách vật lý khác và do đó trong thực tế quá trình này đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất các loại dầu gốc có chất lượng cao.

3.1.2. Nguyên liệu và sản phẩm

Nguyên liệu của công đoạn khử parafin là dung dịch lọc đến từ phân xưởng trích ly các hợp chất thơm.

Sản phẩm từ công đoạn tách parafin bao gồm:

- Dầu gốc đã khử parafin
- Sản phẩm có tính parafin có tên gọi là "Gatsch" hay "Slack War".

Gatsch có thể được bán ngay (mà không cần tinh chế) cho một số ứng dụng đặc biệt (chẳng hạn như để sản xuất các vật liệu chống thấm). Tuy nhiên, thường thì hàm lượng dầu còn lại trong gatsch là khá cao (10-25%) đối với hầu hết các ứng dụng của parafin. Vì vậy, nó cần được trải qua các công đoạn xử lý bổ sung để không chế hàm lượng dầu còn lại trong parafin sản phẩm phải nhỏ hơn 0,5-2%V. Đây là công đoạn có tên gọi là khử dầu mềm (désuilage) mà nó có cùng một nguyên lý như quá trình khử parafin, đó chính là quá trình kết tinh. Sau đó đến công đoạn tách parafin rắn bằng phương pháp lọc. Sự khác nhau giữa hai quá trình là ở nhiệt độ vận hành. Thực vậy, nhiệt độ sẽ vào khoảng từ -15 đến -25 °C (tùy thuộc vào yêu cầu điểm chảy cần đạt được. Nhiệt độ thấp để kết tinh cả phần dầu mềm, còn nếu chỉ cần kết tinh parafin thì +2 đến +5 là đủ) đối với quá trình tách parafin trong khi đó quá trình khử dầu mềm được thực hiện trong khoảng từ +2 đến +15 °C (nhiệt độ cao hơn để kết tinh parafin ra khỏi dầu mềm lỏng).

Sau quá trình khử dầu mềm ta nhận được các sản phẩm sau:

- Sản phẩm trung gian giữa dầu khử và parafin có tên gọi là dầu mềm (base molle).
- Parafin (tên gọi chung). Sau đó, sản phẩm này có thể còn phải trải qua 1 quá trình tách

lọc nữa để phân thành cire và parafin (tên gọi riêng).

Tỷ lệ của các sản phẩm thu được từ 2 quá trình trên, thông thường là:

dầu khử parafin : 75%; dầu mềm : 13%; parafin : 12%

Sự khác biệt giữa Cire và parafin có thể tóm tắt như sau:

- Parafin là một chất rắn cứng, đại tinh thể (tinh thể có kích lớn) có màu trắng, tùy theo chất lượng mà có thể nóng chảy ở các nhiệt độ khác nhau và luôn lớn hơn 50°C.

- Cire là một chất rắn dễ dát mỏng thuộc loại vi tinh thể (tinh thể có kích thước nhỏ) có màu từ trắng đến vàng sẫm, nóng chảy ở trên 70°C. Thường thì các parafin được tạo thành từ các phân đoạn nhẹ (có độ nhớt ở 100°C nhỏ hơn 20 mm²/s). Trong khi đó, Cire là sản phẩm từ các cặn nặng (có độ nhớt ở 100°C và khoảng 35 mm²/s).

Cire và parafin có rất nhiều ứng dụng thực tế như:

- Tráng lên giấy carton, lên hộp, lên bề chứa...;-Cách nhiệt;-Sản xuất nến;-Làm chất chống thấm;-Sản xuất keo dán;-Sản xuất xi đánh đồ gỗ .v.v.

Hình 9.1 mô tả các sản phẩm thu được từ quá trình khử parafin. Đường thẳng chéo chia biểu đồ thành 2 miền. Miền phía trên biểu diễn thành phần và hiệu suất parafin, miền phía dưới-của dầu khử. Độ nghiêng của đường thẳng phân pha sẽ càng bé khi độ chọn lọc (của dung môi) càng cao. Trong thực tế, đường cắt phân pha là đường cong chầm chầm, điều đó có nghĩa là sản phẩm sẽ chứa nhiều tạp chất hơn.

Bảng 9.1 nêu lên các tính chất vật lý của dầu khử, gatsch, parafin và dầu mềm thu được từ quá trình khử parafin mà nguyên liệu là dầu lọc nhẹ (đã trích ly aromatic) của dầu thô Biển Bắc.

Sau quá trình khử parafin, dầu khử còn phải trải qua quá trình hoàn thiện khử màu, mùi mới đạt được các tiêu chuẩn của dầu nhờn gốc. Dầu gốc có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong nhiều lĩnh vực được liệt kê trong **Bảng 9.2**.

3.2. KẾT TINH KHỬ PARAFIN BẰNG DUNG MÔI

Quá trình khử parafin trong dầu nhờn được sử dụng nhiều nhất hiện nay dựa trên phương pháp kết tinh với sự có mặt của một dung môi. Dung môi này, tồn tại ở dạng lỏng, sẽ cải thiện đáng kể các điều kiện cân bằng nhiệt động của hệ.

Một dung môi lý tưởng phải hoà tan tốt dầu nhờn (phần dầu không chứa parafin) và kết tủa hoàn toàn parafin có trong dầu nguyên liệu. Mặt khác, parafin khi kết tủa phải tự tạo thành mạng tinh thể không quá chặt chẽ nhằm tạo điều kiện cho dầu nhờn (phần dầu không chứa parafin) ở dạng lỏng có thể đi qua trong quá trình lọc về sau. Do đó, biến số hoạt động đầu tiên của quá trình tách parafin chính là kiểu loại dung môi được sử dụng. Một dung môi tốt cho quá trình khử parafin cần có các tính chất:

- Độ hoà tan và độ chọn lọc: có độ hoà tan tốt đối với dầu nhờn và có độ chọn lọc kết tủa tốt đối với parafin trong quá trình kết tinh.

- Có điểm sôi thấp: sau khi tách parafin dung môi cần được loại khỏi các sản phẩm bằng phương pháp chưng cất. Điểm sôi thấp cho phép tiết kiệm được năng lượng tiêu tốn trong công đoạn này.

- Nhiệt hoá hơi và nhiệt dung riêng nhỏ với cùng một lý do như trên.

- Điểm đông đặc thấp: dung môi cần giữ được trạng thái lỏng trong suốt thời gian lọc.

- Không độc hại, không ăn mòn, rêu và sần có.

* Có rất nhiều dung môi hoặc hỗn hợp dung môi đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật đã nêu ở trên, trong đó có 1 số quá trình ra đời từ xa xưa nhưng do các nguyên nhân về môi trường mà hiện không còn được sử dụng nữa như: Hỗn hợp của acéton và benzen, ra đời năm 1927; Hỗn hợp của chlorure-ethylen và benzen, ra đời năm 1930, hiện cả 2 quá trình này không còn được sử dụng nữa do độc; Propan, ra đời năm 1932, hiện không còn được sử dụng do thiết bị phải làm việc dưới áp suất để propan hóa lỏng.

* Một số loại dung môi còn đang được sử dụng như các hỗn hợp của Methyl-isobutyl-céton; Tricloro-éthylen; Dichloro-methan và hỗn hợp của methyl-ethyl-céton và toluen (MEK-Toluen).

Benzen (hiện nay đã không còn được sử dụng do độc tính cao) và toluen là những dung môi tuyệt vời cho dầu nhờn vì chúng hòa tan rất tốt dầu nhờn (phần naphten và aromatic) nhưng đồng thời chúng cũng hoà tan khá tốt parafin (ít kết tủa được parafin) và do đó chúng ít được sử dụng như một dung môi riêng rẽ.

Ngược lại, Acéton và Céton bậc cao (methyl-ethyl-céton, methyl-propyl-céton) chúng không hoà tan tốt đối với dầu nhờn và lại càng không hòa tan parafin nên sẽ kết tủa tốt parafin (và do đó có tính chọn lọc tốt là không hòa tan parafin). Hơn nữa, mạng lưới tinh thể parafin kết tủa được nhờ loại dung môi này lại phù hợp tốt cho quá trình lọc vì ít lưu giữ dầu nhờn trong các ô tinh thể của chúng. Ta gọi chúng là các anti-solvent do khi ở trong hỗn hợp với toluen, chúng có tác dụng làm giảm các đặc tính của dung môi Toluene (là hoà tan parafin). Các hợp chất này có khả năng hoà tan trung bình nhưng bù lại chúng lại có độ chọn lọc kết tủa parafin cực kỳ tốt.

Ta nhận thấy rằng hỗn hợp của hai dạng dung môi trên cho phép ta tiến gần đến một dung môi lý tưởng. Trong thực tế, ta thường dùng nhất là hỗn hợp của methyl-ethyl-céton và Toluene.

Dung môi methyl-ethyl-céton thường được viết tắt là MEK (Methyl-Ethyl-Keton). Trong tổng số các quá trình tách parafin hiện nay, hỗn hợp dung môi MEK-Toluene chiếm tới 80%, do đó trong phần tiếp theo ta chỉ nghiên cứu loại dung môi này. Các đặc tính của MEK và Toluene được cho trong **Bảng 9.3**.

3.2.1 Quá trình khử parafin bằng dung môi MEK-Toluene (Hình 9.2)

Ta phân biệt 3 giai đoạn sau:

- Giai đoạn kết tinh hay giai đoạn làm lạnh bằng dung môi: thực hiện quá trình khử parafin bằng cách làm lạnh cho hỗn hợp dầu gồm nguyên liệu (là dầu đã khử aromatic từ quá trình trích ly trước đó) và dung môi MEK-Toluene. Kết thúc giai đoạn này, hỗn hợp đi ra là 1 hỗn hợp lỏng-rắn (còn gọi là Slurry) bao gồm 2 pha:

- 1 pha lỏng đồng nhất chứa phần lớn dầu khử (~90% lượng dầu khử) và 1 lượng lớn dung môi.

- 1 pha rắn dạng tinh thể chứa nhiều parafin và ngậm 1 lượng nhỏ dầu khử (~10%) và lượng nhỏ dung môi còn lại.

- Giai đoạn lọc bằng thiết bị lọc chân không thùng quay: tách pha rắn dạng tinh thể ra khỏi pha lỏng đồng nhất chứa phần lớn dầu khử

- Giai đoạn chưng 2 pha thu được để hoàn nguyên dung môi

Trước khi đi sâu vào việc phân tích sơ đồ quá trình khử parafin, chúng ta xem xét một vài thông số có ảnh hưởng đến quá trình như: bản chất nguyên liệu, thành phần dung môi, nhiệt độ làm lạnh lúc cuối, tỷ lệ dung môi-nguyên liệu, tốc độ làm lạnh.

3.2.2. Ảnh hưởng của bản chất nguyên liệu

Bản chất nguyên liệu có ảnh hưởng rất rõ ràng đến quá trình khử parafin. Cụ thể là hiệu quả của quá trình lọc phụ thuộc trực tiếp vào hình dạng, cấu trúc tinh thể parafin được tạo thành trong giai đoạn kết tinh, mà cấu trúc này lại hoàn toàn phụ thuộc vào bản chất (tính chất vật lý) của nguyên liệu.

Thật vậy, nguyên liệu càng nhớt bao nhiêu thì tinh thể tạo thành càng có dạng vi tinh thể bấy nhiêu (kích thước rất nhỏ), điều đó sẽ làm cho giai đoạn lọc càng khó khăn. Vì vậy, các phân đoạn cát nặng, nhớt thu được ở tháp chưng chân không khi dùng làm nguyên liệu cho quá trình khử parafin thì hiệu quả kết tinh parafin và năng suất lọc đạt được sẽ thấp hơn so với khi nguyên liệu là phân đoạn nhẹ.

Các phần cát nhẹ có độ nhớt thấp, lấy ở phía đỉnh tháp chưng chân không, gọi là dầu "Light Neutral". Các phần cát nặng có độ nhớt cao hơn, lấy ở phía thấp (dầu DSV), gọi là "Heavy Neutral". Còn dầu chân không (dầu DAO) thu được từ quá trình khử asphalt bằng dung môi của cặn RSV gọi là "Bright Stock" hoặc "BSS" (Bright Stock Solvent).

Hình 9.3 minh họa điều này bằng việc biểu diễn sự phụ thuộc của vận tốc lọc vào độ nhớt của nguyên liệu.

Bảng 9.5 liệt kê các điều kiện làm việc của quá trình khử parafin cho một số loại nguyên liệu đầu khác nhau.

3.2.3. Ảnh hưởng của thành phần dung môi MEK-Toluen

Không chỉ bản chất của dung môi có ảnh hưởng đến quá trình kết tinh, khi sử dụng dung môi hỗn hợp, thành phần các hợp chất tạo nên dung môi cũng đóng vai trò rất quan trọng. Thật vậy, như đã trình bày trong phần trên, dung môi MEK có khả năng hoà tan nhỏ đối với dầu nhờn (phần naphthen và aromatic) và lại càng không hoà tan parafin nên sẽ kết tủa tốt parafin (và do đó có tính chọn lọc tốt là không hoà tan parafin). Trong khi đó, Toluen lại hoà tan tốt dầu nhờn đồng thời cũng hoà tan thêm cả một phần parafin. Vì vậy, cần phải tối ưu hoá tỷ lệ hai dung môi này trong hỗn hợp dung môi để đạt được hiệu quả cao nhất khi sử dụng là: hoà tan tốt nhất dầu nhờn và kết tủa tốt nhất parafin.

Bảng 9.6 minh họa cho ảnh hưởng của thành phần dung môi khi xử lý cùng một loại phân đoạn có độ nhớt ở 40°C là 30mm²/s.

Ta nhận thấy khi tăng tỷ lệ MEK thì:

- Nhiệt độ cuối của giai đoạn kết tinh sẽ không quá thấp (-12 °C so với -17 °C mà vẫn đạt được điểm chảy không đổi là -7 °C như trường hợp đầu). Điều này sẽ làm giảm đáng kể tiêu tốn năng lượng trong quá trình kết tinh.

- Tốc độ lọc tăng rất nhiều (từ 80 lên đến 172 l/m².h), nhờ vậy ta có thể giảm thiểu bề mặt lọc. Đây là điểm hết sức quan trọng vì các thiết bị lọc thùng quay có mức đầu tư và bảo trì rất lớn (20 MF cho 1 thiết bị lọc 120 m²).

- Hàm lượng dầu bị lưu giữ trong parafin nhiều hơn, nghĩa là hiệu suất thu hồi dầu khử parafin càng thấp. Tuy nhiên, trong khoảng tỷ lệ MEK thường dùng (50 đến 75%), ảnh hưởng này là không đáng kể lắm.

Ta thấy rằng đường như là có lợi hơn khi tăng tỷ lệ MEK tuy nhiên trong thực tế khi tỷ lệ MEK quá cao sẽ làm xuất hiện thêm một pha thứ ba là pha dầu mới bị kết tủa (gồm chủ yếu là parafin) ngoài hai pha dầu/dung môi và parafin/dung môi đã có. Sự xuất hiện của pha thứ ba sẽ gây ra:

- Tụt giảm hiệu suất thu hồi dầu.
- Hạ thấp chỉ số độ nhớt của dầu khử (do mất nhiều parafin trong pha dầu kết tủa).
- Nhanh chóng bít kín lưới lọc do sự có mặt của pha dầu kết tủa.

Để xác định nồng độ giới hạn của MEK trong dung môi, ta trộn dầu đã tách parafin với dung môi hỗn hợp có chứa các tỷ lệ khác nhau của MEK, sau đó làm lạnh chúng, rồi ghi lại các nhiệt độ tại đó bắt đầu xuất hiện pha thứ ba. Kết quả nhận được khi tiến hành thí nghiệm trên với dầu có độ nhớt ở 100°C là 20mm²/s và điểm chảy là -6°C cho ta đường cong phân pha trên giản đồ **Hình 9.4**

Trên giản đồ có xây dựng một đường thẳng tên gọi đường "lọc". Đường thẳng này cho phép xác định nhiệt độ lọc cần thiết để đạt được sản phẩm có điểm chảy là -6°C theo tỷ lệ MEK có trong dung môi. Đường cong "Phân pha" giới hạn vùng có xuất hiện pha thứ ba. Ví dụ: đối với hỗn hợp dung môi có chứa 40% MEK, cần phải lọc ở -19°C để đạt được sản phẩm có điểm chảy -6 °C (chênh lệch nhiệt độ là 13°C, tốn nhiều năng lượng). Cũng với hỗn hợp dung môi có thành phần đó, hiện tượng phân pha sẽ xảy ra ở -28°C.

Tỷ lệ MEK cho phép lớn nhất là 75% (giao điểm giữa đường lọc và đường phân tách pha). Ở tỷ lệ này, nhiệt độ lọc là -12°C và chênh lệch nhiệt độ là 6°C.

3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ làm lạnh lúc cuối (hay là nhiệt độ lọc)

Mục đích của quá trình khử parafin là nhằm hạ thấp điểm chảy của dầu khử bằng cách hạ thấp nhiệt độ làm lạnh lúc cuối. Cần chú ý rằng việc hạ quá thấp nhiệt độ làm lạnh lúc cuối sẽ có nhược điểm là tiêu tốn năng lượng, đồng thời lại còn làm giảm ít nhiều chỉ số độ nhớt và hiệu suất thu hồi dầu khử. Và với nguyên liệu có độ nhớt khác nhau thì độ giảm của 2 thông số trên cũng khác nhau như được trình bày trong **Bảng 9.7**.

Điều này lại càng được thấy rõ trong **Hình 9.9**. Khi điểm chảy được hạ thấp đến -13°C (so với -10°C) thì lượng parafin kết tinh tách được sẽ nhiều lên, lượng dầu khử còn lại sẽ ít đi và đồng thời chỉ số độ nhớt cũng bị giảm.

Như vậy, giá trị nhiệt độ làm lạnh lúc cuối mà quá trình khử parafin cần phải thực hiện hoàn toàn phụ thuộc vào giá trị điểm chảy của sản phẩm dầu khử thu được. Cần lưu ý rằng tiêu chuẩn kỹ thuật về điểm chảy của dầu nhờn ở mỗi vùng khí hậu trên thế giới là khác nhau và thông thường ở xứ ôn đới, điểm chảy là thấp và ở xứ nhiệt đới là cao.

3.2.5. Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi-nguyên liệu

Do tác dụng của hỗn hợp dung môi là hòa tan tốt dầu khử (Toluen) và kết tủa tốt parafin (MEK), điều đó có nghĩa là dung môi sẽ tách tốt parafin ra khỏi dầu khử. Vì vậy tỷ lệ dung môi-nguyên liệu càng lớn thì hiệu quả quá trình càng cao như được thể hiện trên **Hình 9.10**.

Ta thấy khi tỷ lệ dung môi-nguyên liệu càng lớn thì: hiệu suất thu hồi dầu khử càng tăng (không nhiều lắm); hàm lượng dầu khử bị ngậm bởi parafin giảm rất nhiều; tốc độ lọc tăng khá nhiều lúc ban đầu, sau đó giảm nhẹ.

3.2.6. Ảnh hưởng của tốc độ làm lạnh

Tốc độ làm lạnh trong giai đoạn làm lạnh có ảnh hưởng đến kích thước của tinh thể và do vậy sẽ ảnh hưởng đến giai đoạn lọc tách dầu khử ra khỏi parafin. Thực nghiệm chỉ ra rằng: * khi tốc độ làm lạnh là quá chậm sẽ gây nên sự hình thành các tinh thể dạng “hình xoắn ốc nhiều lớp” dễ làm bít tắc không cho dầu khử đi qua lớp tinh thể sắp lớp này; * khi tốc độ làm lạnh là quá nhanh sẽ gây nên sự hình thành các tinh thể dạng “hình kim” có kích thước rất nhỏ, chúng dễ làm bít tắc lưới lọc dẫn đến không cho dầu khử đi qua lưới. Như vậy, một khoảng giá trị tốc độ làm lạnh thích hợp cần được xác định và nó thường nằm trong khoảng từ 3-5°C/phút tùy theo bản chất nguyên liệu.

3.3. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ KẾT TINH KHỬ PARAFIN

3.3.1. Sơ đồ nguyên lý phân xưởng tách parafin không khử dầu mềm

(Hình 9.16)

3.3.2. Sơ đồ nguyên lý phân xưởng tách parafin có khử dầu mềm

Sản phẩm của quá trình khử parafin gồm có dầu đã khử parafin và parafin chứa lượng dầu khá lớn (10 đến 25%) thường gọi là gastch hay slack wax. Gastch không đảm bảo độ sạch khi làm nguyên liệu cho một số chu trình sản xuất hạ nguồn, do đó cần phải được tiếp tục xử lý nhằm giảm hàm lượng dầu xuống còn chừng 0,5 đến 2% thể tích. Điều này được thực hiện trong phân xưởng khử dầu mềm **Hình 9.17**.

Mục đích của phân xưởng khử dầu mềm là để sản xuất parafin sản phẩm thương phẩm, còn dầu mềm chỉ là thứ phẩm. Đây là phân xưởng hoạt động cũng dựa trên nguyên tắc kết tinh có nhiệt độ làm việc cao hơn nhiệt độ trong phân xưởng khử parafin. Sản phẩm cuối là parafin và dầu mềm.

Thực nghiệm cho thấy khi nhiệt độ lọc càng cao, parafin nhận được sẽ có điểm chảy càng cao, parafin càng cứng nhưng hiệu suất thu hồi parafin sản phẩm lại giảm. Về mặt kinh tế sẽ có lợi hơn khi tiến hành khử dầu mềm ngay khi bán tinh thể vừa đi ra khỏi bộ phận lọc parafin do trong bán tinh thể vẫn còn chứa một lượng dung môi khá lớn và giảm được phần chi phí đầu tư cho phân xưởng chưng cất dung môi. Công đoạn này có tên gọi là công đoạn tách parafin có khử dầu mềm với sơ đồ nguyên lý như trên **Hình 9.17**.

Trong cả 2 sơ đồ trên ta thấy một phân xưởng tách parafin bao gồm các cụm chính sau:

- Cụm kết tinh có nhiệm vụ làm lạnh hỗn hợp nguyên liệu và dung môi nhằm kết tinh parafin.
- Cụm lọc đầu tiên có nhiệm vụ loại dầu khử ra khỏi bán tinh thể parafin (gastch), cụm lọc thứ hai có nhiệm vụ loại dầu mềm ra khỏi parafin.
- Cụm chưng cất gồm hai nhóm tháp chưng cất đối với phân xưởng tách parafin không khử dầu và ba nhóm tháp với phân xưởng tách parafin có khử dầu. Cụm chưng cất đảm trách việc tách dung môi khỏi dầu khử, khỏi dầu mềm và khỏi parafin.
- Hệ thống dung môi có nhiệm vụ: thu hồi dung môi đi ra từ các tháp chưng cất và cung cấp dung môi cho các hỗn hợp nguyên liệu.

Ngoài ra, cần phải tính đến cụm thiết bị làm lạnh đảm bảo khả năng làm lạnh cho quá trình kết tinh.

Bảng 9.8 giới thiệu thông số vận hành của phân xưởng khử dầu mềm để sản xuất parafin. Qua bảng này ta thấy rõ ảnh hưởng của nhiệt độ lọc lên hiệu suất thu hồi cũng như lên chất lượng sản phẩm parafin nhận được.

Chương 4 : ỨNG DỤNG QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ TRONG CÔNG NGHỆ LỌC DẦU

4.1. TỔNG QUAN

Công nghiệp lọc dầu và xử lý khí ứng dụng rất nhiều quá trình hấp phụ, nhằm 2 mục đích chính như sau:

- Làm sạch và sấy khí (tách nước, tách CO₂, tách lưu huỳnh...)
- Thu hồi các cấu tử khí quý và tách các hỗn hợp khí thành các cấu tử riêng biệt (sản xuất hydro, tách i/n Parafin, O₂/N₂, ...)

Bảng 10.1 giới thiệu các ứng dụng chính của quá trình hấp phụ trong công nghiệp lọc dầu và xử lý khí.

Chất được gọi là sản phẩm chính đó là những chất có giá trị, là đối tượng quan tâm của quá trình, thông thường chúng có lưu lượng lớn và chúng là các chất không bị hấp phụ để giảm chi phí nhà (các chất 1,2,3,4 trong **Bảng 10.1**). Nhưng đôi khi, cho dù nó chỉ có rất ít, nhưng là sản phẩm quý hiếm cần phải thu hồi, khi đó nó vừa là sản phẩm chính vừa là chất bị hấp phụ (các chất 5,6,7,8,9 trong **Bảng 10.1**).

Chất bị hấp phụ luôn luôn là chất có lưu lượng nhỏ.

Các loại chất hấp phụ thường được sử dụng trong công nghiệp dầu khí, về hình dạng là các chất rắn có cấu trúc vi mao quản, được tổng hợp từ quá trình sản xuất, đó là: than hoạt tính, rây phân tử carbon, oxyt nhôm hoạt tính (Al₂O₃), silicagel, sét khử màu và đặc biệt là các loại zeolit.

Zeolit thường tồn tại ở dạng kết tụ đóng bánh nhờ chất gắn kết và được chế tạo có hình dạng các viên bi, viên thỏi trụ có kích thước phù hợp với các ứng dụng công nghiệp. Về cấu tạo vật lý, nó là 1 dạng tinh thể có cấu trúc vi mao quản, đường kính lỗ mao quản rất nhỏ và mỗi loại zeolit lại có các đường kính khác nhau nhằm giữ lại (hấp phụ) hoặc cho đi qua (không hấp phụ) các phân tử có các đường kính phân tử khác nhau. Về công thức hóa học, zeolit là phức chất của oxyt nhôm (AlO₂), oxyt silic (SiO₂) và kim loại kiềm (Na, K) hoặc kiềm thổ (Ca, Ba), có ngậm nước.

Công thức tổng quát của zeolit là: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$

M là 1 trong các cation Na, K, Ca, Ba; n là hóa trị của M; x, y là các số nguyên với $y/x \geq 1$; w là số phân tử nước có trong mạng.

Bảng 10.2 giới thiệu các loại chất hấp phụ thường được sử dụng với các tính chất đặc trưng của chúng.

Một chất hấp phụ được gọi là tốt khi nó có:

- Bề mặt hoạt động (F) lớn, dẫn đến bề mặt tiếp xúc K-R sẽ lớn,
- Thể tích (V) của các lỗ vi mao quản nhỏ, tức tổng thể tích các khoảng không gian trống, không tiếp xúc K-R sẽ nhỏ, tức là bề mặt hoạt động lớn (V ngược với F)
- Đường kính lỗ vi mao quản nhỏ, điều này cho phép tách được phân tử có kích thước rất nhỏ ra khỏi phân tử có kích thước lớn hơn.

Dựa trên đường kính lỗ người ta phân ra loại lỗ mao quản lớn (>500Å), lỗ mao quản trung (20-500Å), vi lỗ mao quản (<20Å),

Sau đây chúng ta sẽ xem xét một số ứng dụng tiêu biểu:

4.2. QUÁ TRÌNH TÁCH ẨM (NƯỚC)

Hình 11.1 Sơ đồ nguyên lý quá trình sấy khô khí tự nhiên.

Khí tự nhiên là sản phẩm chính có lưu lượng rất lớn và không bị hấp phụ. Nước là chất bị hấp phụ có lưu lượng nhỏ.

Bằng các đường thẳng liền và chấm chấm, sơ đồ là hệ 3 tháp, làm việc gián đoạn, mỗi chu kỳ thực hiện 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1: hấp phụ trong tháp 1: khí nguyên liệu vào tháp 1, nước bị giữ lại, khí khô đi ra là sản phẩm.

Giai đoạn 2: Làm lạnh tháp 3 và nhả nước trong tháp 2: dùng khí nguyên liệu cho qua tháp làm lạnh (là tháp vừa thực hiện quá trình nhả xong) để làm lạnh chất hấp phụ để chuẩn bị cho giai đoạn hấp phụ tiếp sau, rồi qua bộ phận sưởi, nó được nóng lên để sau đó qua tháp nhả 2 để kéo nước bị hấp phụ ra. Sau đó hỗn hợp được làm lạnh trong thiết ngưng tụ, phần lớn hơi nước bị ngưng tụ lại, được tách ra khỏi hỗn hợp, còn khí ẩm quay lại tháp 1 thực hiện lại giai đoạn 1.

	Tháp 1	Tháp 2	Tháp 3
Chu kỳ 1	Hấp phụ	Nhả	Làm lạnh
Chu kỳ 2	Nhả	Làm lạnh	Hấp phụ
Chu kỳ 3	Làm lạnh	Hấp phụ	Nhả
Chu kỳ 4=1	Hấp phụ	Nhả	Làm lạnh

Trong hỗn hợp khí ẩm, nước sẽ bị hấp phụ mạnh nhất so với tất cả các cấu tử khác có trong nguyên liệu (hydrocarbon, H₂S, CO₂...) Theo độ tiến triển của quá trình hấp phụ, nước sẽ thay thế dần dần các chất bị hấp phụ khác và khả năng hấp phụ của nước bị ảnh hưởng rất ít bởi quá trình đồng hấp phụ tức hấp phụ nhiều cấu tử đồng thời. Với mục đích tách nước cho khí, giai đoạn hấp phụ có thể kéo dài cho đến khi nước xuất hiện ở đầu ra lớp chất hấp phụ. Tiếp đó là quá trình nhả nước loại TSA (nâng nhiệt độ) riêng biệt hoặc kết hợp PSA-TSA (giảm P và nâng T). Thời gian một chu kỳ khoảng vài giờ.

Silicagel, oxyt nhôm hoạt tính, zeolit có thể được sử dụng để sấy khô (tách nước) cho hydrocarbon khí và lỏng. Việc chọn lựa chất hấp phụ cần phải cân đối giữa giá cả và yêu cầu công nghệ. Khả năng "đồng hấp phụ" của một vài cấu tử và khả năng chấp hấp phụ mất đi hoạt tính là không thể tránh khỏi. Zeolit là một giải pháp tốt nhất vì nó cho phép tách nước triệt để nhất, nhờ vào khả năng chọn lọc của đường kính lỗ, tránh được hiện tượng "đồng hấp phụ" của các cấu tử làm hoạt tính của chất hấp phụ mất đi nhanh chóng. Tuy nhiên, giải pháp này lại tốn kém nhất do giá của chất hấp phụ cao và tiêu tốn năng lượng cho quá trình hoàn nguyên là rất lớn. Zeolit thường được dùng khi đòi hỏi việc tách nước thật triệt để, hoặc khi muốn hấp phụ tách nước đồng thời với hấp phụ để khử lưu huỳnh cho nguyên liệu như trình bày trên **Hình 11.6**.

Một số ứng dụng của hấp phụ để tách nước từ các hỗn hợp:

- + Khí chứa H₂: sử dụng oxyt nhôm hay rây 4A
- + Nguyên liệu cho phân xưởng tái tạo xăng xúc tác-RC và đồng phân hóa: thường sử dụng rây 4A cho phép tránh được hiện tượng "đồng hấp phụ" của các hydrocarbon.
- + Nguyên liệu cho phân xưởng alkyl hoá: dùng rây 4A, hay thông dụng hơn là 3A do sự có mặt của các olefin.

+ Khí của quá trình cracking trước khi phân riêng bằng quá trình làm lạnh: dùng oxyt nhôm, hay thông dụng hơn là rây 3A để hạn chế tạo cốc khi tái sinh.

+ Các sản phẩm cuối, LPG, dung môi, kerosen, BTX, olefin: sử dụng rây 4A, 3A.

+ Khí thiên nhiên: dùng silicagel, rây 4A, 5A. Khi muốn sản xuất khí thiên nhiên hoá lỏng hay muốn thu hồi triệt để methan, ta phải sử dụng zeolit. Nếu muốn tách nước và H₂S cùng lúc thì loại 5A được sử dụng ưu tiên hơn là loại 4A. Rây 13X được sử dụng khi muốn tách mercaptan hay CO₂.

4.3. TÁCH LOẠI LƯU HUỖNH

Nhờ vào ái lực đối với sản phẩm phân cực, rây phân tử được sử dụng để tách loại một số sản phẩm chứa S (H₂S, COS, mercaptan...) có trong hydrocacbon lỏng và khí. Một số ứng dụng chủ yếu:

+ Xử lý nguyên liệu lỏng cho một số quá trình xúc tác rất nhạy cảm với S (như đồng phân hoá, oligomer hoá...) và LPG. Các nguyên liệu này có chứa các hợp chất lưu huỳnh (Sulfure, mercaptan nặng...), hàm lượng bé, cần phải được xử lý trước bằng quá trình khử S bằng H₂, tiếp theo là quá trình tách loại H₂S bằng hấp phụ trên rây 5A. Quá trình hấp phụ này có hiệu quả hơn quá trình hấp thụ rửa bằng amine và cho phép thu trực tiếp loại nguyên liệu đã được tách S và cả H₂O. Các loại nguyên liệu chỉ chứa H₂S và mercaptan nhẹ được xử lý trực tiếp bằng quá trình hấp phụ trên rây 13X. COS chỉ bị tách loại một phần trên rây phân tử. Khi một quá trình làm sạch có yêu cầu độ tinh khiết cao (COS <ppmV), thì ưu tiên sử dụng oxyt nhôm hoạt tính được kích thích bởi xút, nó sẽ thủy phân COS và thu được H₂S.

+ Làm sạch hợp chất S trong khí H₂ của nhà máy lọc dầu: bằng cách sử dụng rây 5A thì các vết H₂S được tách loại cùng với H₂O.

+ Khí thiên nhiên: Quá trình tách S của các khí có chứa lượng đáng kể H₂S thường được thực hiện bằng quá trình hấp thụ nhờ sự có mặt của dung môi, quá trình hấp phụ đem lại một giải pháp hữu hiệu nhất để xử lý khí thiên nhiên chứa lượng bé H₂S (khoảng vài nghìn ppmV) và mercaptan nhẹ mà một lượng đáng kể CO₂ vẫn được giữ lại trong khí. Việc sử dụng rây 5A hay 13X cho phép hấp phụ chọn lọc tốt H₂S (<4ppmV) và mercaptan so với CO₂ và ta thu được đồng thời khí đã tách nước.

Thông thường quá trình tách loại S gần giống với quá trình tách nước tức là có sự kết hợp TSA-PSA và rửa (hay làm lạnh). Tuy nhiên quá trình hoàn nguyên không thể thực hiện nhờ vào khí nguyên liệu như trong quá trình tách nước (vì có chứa S) mà cần phải sử dụng khí sản phẩm (đã tách S). Các rây phân tử (có hiệu quả hơn nhiều so với khi dùng than hoạt tính) được sử dụng để tách loại tất cả các hợp chất chứa S (đến <0,5ppmV) có trong nguyên liệu của khí thiên nhiên, của các phân xưởng tổng hợp NH₃, CH₃OH.

Hình 11.6: Sơ đồ kết hợp hấp phụ và hấp thụ để tách nước đồng thời khử lưu huỳnh cho nguyên liệu.

Thực chất, hệ thống gồm 2 tháp hấp phụ đầu tiên, chúng làm việc gián đoạn, luân phiên như sau: lúc đầu tháp này hấp phụ thì tháp kia xả, sau đó đổi lại. Tháp thứ 3 về bản chất là tháp chung và tháp thứ 4 chỉ có việc tách riêng dòng khí và lỏng. Tháp thứ 5 là tháp hấp thụ. Các giai đoạn là như sau:

Giai đoạn 1: hấp phụ trong tháp 1, nước và H₂S bị giữ lại, khí hydrocarbon sạch ra 1 phần,

Giai đoạn 2: xả nước và H₂S bị hấp phụ trước đó trong tháp 2, dùng 1 phần khí hydrocarbon sạch kéo hỗn hợp bị hấp phụ trong tháp 2 ra. Ở đây, 1 phần sản phẩm đi qua thiết

bị trao đổi nhiệt ở đỉnh tháp chưng để cấp nhiệt cho sản phẩm đỉnh, bị hạ thấp nhiệt độ rồi quay lại hòa chung với phần còn lại ra ở đáy tháp 2 rồi vào thiết bị đun sôi đáy tháp, vào tháp chưng để luyện, phân riêng H_2S và khí không ngưng ra khỏi nước ngưng và hydrocarbon bị kéo theo, rồi qua tháp tách riêng H_2S và khí không ngưng ra ở đỉnh, ở đáy là nước ngưng và hydrocarbon bị kéo theo. Hỗn hợp khí H_2S và khí không ngưng ra ở đỉnh tháp tách riêng sẽ qua tháp hấp thụ tiếp xúc với dung môi amin, khí acid chứa nhiều H_2S bị dung môi kéo ra ở đáy, vào bình hoàn nguyên dung môi, tách H_2S ra ngoài, còn dung môi tuần hoàn trở lại đỉnh tháp hấp thụ. Một phần khí không ngưng ra ở đỉnh tháp hấp thụ được thải ra ngoài, 1 phần quay lại hòa trộn với nguyên liệu đầu.

4.4. TÁCH CO_2 CHO KHÍ TỰ NHIÊN

Rây phân tử 4A, 5A, 13X được sử dụng để tách loại đồng thời CO_2 và hơi nước của khí tự nhiên trước khi qua công đoạn hóa lỏng khí. Để tránh hiện tượng tạo tinh thể nước đá trên bề mặt thiết bị trao đổi nhiệt, hàm lượng CO_2 và H_2O còn lại trong khí đã xử lý phải nhỏ hơn 1ppmV. Quá trình tái sinh chất hấp phụ được thực hiện bằng chu trình TSA và rửa bằng phần khí không hoá lỏng trong công đoạn hoá lỏng khí. Quá trình tách CO_2 trong khí bằng quá trình hấp phụ cũng được sử dụng để tinh chế H_2 . **Hình 11.7** trình bày sơ đồ hấp phụ CO_2 và tách ẩm cho khí tự nhiên để sản xuất khí hóa lỏng.

4.5. TÁCH CÁC HỢP CHẤT CHỨA OXY

Tách các hợp chất chứa Oxy (MeOH hay EtOH) của phân đoạn hydrocacbon C_4 ra khỏi phân xưởng Ether hoá với mục đích làm nguyên liệu cho phân xưởng Alkyl hoá. Hấp phụ trên rây phân tử 4A, 13X được sử dụng để làm sạch các hợp chất chứa oxy có trong phân đoạn C_4 còn lại sau khi ra khỏi phân xưởng ether hoá (MTBE). Phân đoạn C_4 này còn chứa nhiều isobutan, chừng 35%, là nguyên liệu thứ 2 cho quá trình Alkyl hóa: $C_3=$, $C_4=$, $C_5=$ + isobutan \rightarrow xăng alkylat, và 1 lượng nhỏ các isobuten còn dư chưa phản ứng của quá trình ether hóa trước đó: Isobuten + MeOH hoặc EtOH \rightarrow ether (MTBE hoặc ETBE). Phân đoạn C_4 này sẽ qua quá trình hydro hóa chọn lọc để chuyển hóa isobuten thành isobutan. Tiếp sau đó hỗn hợp này sẽ đi vào phân xưởng alkyl hóa.

Do quá trình alkyl hóa được xúc tác bởi các acid mạnh: H_2SO_4 , HF mà các acid này rất nhạy cảm với sự có mặt của các hợp chất oxy (làm giảm hoạt tính xúc tác của các acid), vì vậy hỗn hợp nguyên liệu isobutan sau khi ra khỏi phân xưởng Ether hoá, có chứa MeOH hay EtOH chưa phản ứng cần phải qua quá trình hấp phụ để tách triệt để hợp chất này.

Hình 10.3 (tập 1: Petrole Brut) trong đó phân xưởng hấp phụ (MRU-Methanol Removal Unit) sẽ nằm sát sau phân xưởng ether hóa với chức năng đã trình bày ở trên. Methanol còn lại trong phân đoạn C_4 được hấp phụ trên rây phân tử, ở pha lỏng, $40^\circ C$. Quá trình tái sinh rây phân tử được tiến hành bằng cách rửa rây bằng dòng nguyên liệu lỏng isobuten của công đoạn tổng hợp MTBE. Dòng nguyên liệu isobuten này sẽ kéo MeOH ra khỏi rây, sau đó hỗn hợp vào lại phân xưởng ether hóa.

4.6. SẢN XUẤT H_2 TINH KHIẾT BẰNG CÁCH LÀM SẠCH CÁC TẠP CHẤT

Ngoài các quá trình tách nước và khử S cho H_2 nêu trên, quá trình hấp phụ còn được sử dụng để sản xuất H_2 với độ tinh khiết cao, từ các dòng khí khác nhau bằng quá trình PSA. Tùy theo nguồn gốc (Reforming hơi, RC, Cracking hơi, khử lưu huỳnh,...), nguyên liệu có thể

chứa nhiều tạp chất: N_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O . Để quá trình đạt hiệu quả kinh tế cao thì nguyên liệu xử lý cần có ít nhất 60% thể tích H_2 .

Thông thường ta sử dụng lớp chất hấp phụ hỗn hợp than hoạt tính-zeolite 5A, than hoạt tính lấp cạnh cửa vào của dòng khí thô, đóng vai trò như lớp bảo vệ, cho phép hấp phụ và nhả hấp phụ các chất như H_2O và CO_2 . Khi hỗn hợp khí chứa H_2S hay NH_3 thì cần thiết phải có công đoạn tiền xử lý. Áp suất hấp phụ thường 15-30 bar, áp suất giải hấp khoảng 1-5 bar thời gian của một chu kỳ là chừng 12 phút. Độ tinh khiết của hydro có thể đạt 99,9-99,999% nhưng tỷ lệ thu hồi chỉ khoảng 70-75% do yêu cầu một lượng H_2 đáng kể cho công đoạn điều áp cuối. Tỷ lệ thu hồi có thể tăng lên 90% bằng cách tăng số lớp chất hấp phụ. Quá trình Polybed của Union Carbide sử dụng đến 10 lớp chất hấp phụ và được áp dụng để sản xuất H_2 năng suất 5000-50.000 Nm^3/h .

4.7. TÁCH i/n-PARAFIN

Quá trình tách các n-parafin có trong các phân đoạn khác nhau ra khỏi các hydrocarbon phân nhánh và đa vòng rất cần thiết đối với rất nhiều ứng dụng: sản xuất dung môi, cải thiện chỉ số octan cho các nhiên liệu cơ sở, sản xuất các n-parafin để sản xuất các chất tẩy rửa, phân huỷ sinh học.

Quá trình tách này có thể thực hiện bằng quá trình hấp phụ chọn lọc n-parafin trên rây 5A, rây phân tử sẽ loại bỏ các hydrocarbon phân nhánh và vòng do hiệu ứng kích thước. Rất nhiều quá trình áp dụng quá trình tái sinh PSA, rửa hoặc thay thế, chu kỳ có thể gián đoạn hay liên tục, ví dụ như các quá trình: Molex (UOP), Isosiv (Union Carbide), Ensorb (Exxon)...

4.7.1. Sản xuất n-Parafin làm dung môi

Quá trình Isosiv (Union Carbide) áp dụng để phân tách phân đoạn C_5-C_8 có chứa 20-40% n-parafin, ở pha hơi, theo quá trình chu kỳ PSA. Đầu tiên là công đoạn hấp phụ n-parafin. Tiếp sau là công đoạn khử điều áp (áp suất thấp), đồng dòng để giải hấp lượng cực đại i-parafin có trong lớp hấp phụ. Sau đó là quá trình giải hấp phụ n-parafin ở áp suất thấp bằng quá trình ngược dòng. Ta thu được phân đoạn n-parafin có độ tinh khiết khoảng 95% và pha rafinat (pha chứa nhiều isoparafin không bị hấp phụ) chứa ít hơn 2% n-parafin có chỉ số octan cao.

4.7.2. Cải thiện chỉ số octan cho nhiên liệu cơ sở

Việc giảm lượng phụ gia chì trong xăng yêu cầu các phối liệu cơ sở tạo xăng phải có IO đạt giá trị cao nhất có thể. Điều này có thể đạt được bằng cách tách loại các parafin mạch thẳng của phân đoạn naphta nhẹ như đã miêu tả ở phần trước. Một số quá trình hấp phụ nhất là quá trình Isosiv đã được ứng dụng để cải thiện IO cho naphta nhẹ. Phân đoạn giàu n-parafin này còn là nguyên liệu rất tốt cho quá trình cracking hơi.

Xu hướng hiện nay tốt nhất là sử dụng quá trình đồng phân hoá phân đoạn C_5-C_6 . Quá trình đồng phân hoá cho phép đạt chỉ số RON của naphta có thể đạt đến 79-82 (trong khi nguyên liệu đầu có IO là 65-70). Bằng cách chuyển đổi một phần n-parafin sang isoparafin. Quá trình chuyển hoá này xảy ra không hoàn toàn, vì ở trạng thái cân bằng nhiệt động học thì còn khoảng 14-20% n-parafin trong thành phần của sản phẩm, tùy theo nhiệt độ của quá trình thực hiện. Quá trình hấp phụ những n-parafin không chuyển hoá trong sản phẩm quá trình đồng phân hoá và hồi lưu n-parafin về lại nguyên liệu cho quá trình đồng phân hoá cho phép

thu được độ chuyển hoá gần như hoàn toàn n-parafin sang isoparafin và chỉ số RON có thể đạt được 89-92 tùy theo xúc tác sử dụng cho quá trình.

Quá trình TIP (Total Isomerization Process) đồng phân hoá kết hợp với hấp phụ để tách n-parafin chưa phản ứng (để cho tuần hoàn lại) ra khỏi isoparafin sản phẩm, phát triển trong những năm 1970 được trình bày trong **Hình 11.9**.

Sơ đồ này khá đơn giản vì không có tháp tách i ra khỏi n-parafin trước khi vào phân xưởng đồng phân hoá, do vậy hiệu suất phân xưởng đồng phân hoá không được cao.

Nguyên liệu naphta cùng H_2 vào thiết bị đồng phân hoá. Sau phản ứng chuyển hóa phần lớn n-parafin thành isoparafin, hỗn hợp tạo thành vào tháp chưng cất để tách H_2 còn dư ra khỏi hỗn hợp iso và n-parafin. Cũng tương tự như **Hình 11.6**, hệ thống gồm 2 tháp hấp phụ làm việc gián đoạn, luân phiên. Quá trình hấp phụ thực hiện ở pha hơi, nhiệt độ 250-350°C áp suất 15-20 bars. Hỗn hợp hơi hydrocarbon nhẹ và hơi iso và n-parafin ra ở đáy tháp chưng sẽ vào tháp hấp phụ 2, chỉ có n-parafin bị giữ lại, hơi hydrocarbon nhẹ và isoparafin lại vào 1 tháp chưng thứ 2 để tách phần hơi hydrocarbon nhẹ ra ở đỉnh, còn nhiên liệu chứa nhiều isoparafin có IO cao sẽ ra ở đáy. Quá trình nhả hấp phụ được thực hiện trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất bằng cách sục khí H_2 hồi lưu của quá trình đồng phân hóa vào tháp hấp phụ thứ nhất (có chứa n-parafin bị giữ lại từ giai đoạn trước). Lưu lượng H_2 hồi lưu đủ để làm nhả lượng n-parafin bị hấp phụ mà không cần thiết phải giảm áp suất. Như vậy ta có thể hồi lưu trực tiếp n-parafin về quá trình đồng phân hoá mà không cần làm lạnh và sử dụng lượng nhiệt của nó để bốc hơi nguyên liệu. Sự kết hợp lượng nhiệt của hai công đoạn là ưu điểm chính của quá trình TIP. Trong thực tế, trong vùng hấp phụ thường có 4 thiết bị hấp phụ hoạt động theo chu kỳ với thời gian tổng của một chu kỳ từ 6-8 phút.

Viện dầu khí Pháp (Institut Francais du petrole) mới đây đã đưa ra quá trình Ipsorb, **Hình 11.10** bao gồm tháp 1: tháp tách isopentan; thiết bị đồng phân hóa 2; tháp chưng ổn định hóa 3; các tháp hấp phụ 4.

Sơ đồ này nhờ có tháp đầu tiên nên nguyên liệu vào tháp thứ 2 rất là tinh khiết n- C_4 , nhờ đó nâng cao được hiệu suất phân xưởng đồng phân hoá. Ngoài ra còn có tháp ổn định số 3, để tách hydrocarbon nhẹ, nhằm nâng cao hiệu quả cho quá trình hấp phụ.

Hỗn hợp nguyên liệu naphta nhẹ gồm n- iC_{5-6} vào tháp 1 chưng cất áp suất cao với mục đích tách riêng iC_5 .

1. Dòng iC_5 (vẫn còn chứa 1 lượng nhỏ n C_{5-6}) có nhiệt độ cao ra ở đỉnh, qua thiết bị trao đổi nhiệt để hạ nhiệt độ phù hợp với nhiệt độ hấp phụ trong các tháp hấp phụ 4. Chất hấp phụ sẽ giữ lại n C_{5-6} (để sau đó trong giai đoạn nhả cũng tại tháp 4, lượng n C_{5-6} sẽ quay trở lại tháp 1). Còn iC_5 không bị hấp phụ sẽ là sản phẩm xăng isomerat có chỉ số octan cao.

2. Dòng n C_{5-6} ra ở đáy tháp 1, hòa cùng H_2 vào thiết bị phản ứng đồng phân hóa. Sản phẩm thu được ra ở đáy chứa phần lớn là iC_{5-6} (còn chừng 14-20% n C_{5-6}) lại hòa cùng với 1 phần iC_5 ở đỉnh tháp 1 để qua tháp ổn định hóa 3 nhằm tách ở đỉnh các hydrocarbon nhẹ (C_4) sinh ra trong quá trình phản ứng đồng phân hóa, còn sản phẩm đáy qua hệ thống giảm nhiệt độ, vào các tháp hấp phụ để giữ lại n C_{5-6} , qua quá trình nhả sau đó sẽ tách n C_{5-6} cho quay về tháp 1 tách iC_5 . Sản phẩm không bị hấp phụ sẽ là xăng isomerat có chỉ số octan cao.

Quá trình hấp phụ thực hiện ở pha hơi loại PSA, kết hợp hệ thống tách isopentan-đồng phân hoá và quá trình hấp phụ. Quá trình hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ 250-300°C. Quá trình nhả được thực hiện bằng quá trình giảm áp và rửa thiết bị hấp phụ bằng dòng iC_5 lấy ở đỉnh tháp tách iC_5 . Khu vực hấp phụ gồm ba thiết bị hấp phụ cho phép thực hiện quá trình điều áp trước khi tiến hành hoàn nguyên. Thời gian tổng của một chu kỳ là 10-20 phút. Một

hình thức khác của quá trình này gọi là Hexorb, sử dụng tác nhân làm sạch thiết bị hấp phụ là một phân đoạn giàu methylpentan thay cho iC_5 . Điều này cho phép tăng độ chuyển hoá methylpentan thành dimethylbutan nhờ quá trình hồi lưu trong quá trình đồng phân hoá và như vậy chỉ số IO của sản phẩm cuối tăng lên.

4.7.3. Sản xuất n-parafin trong phân đoạn C_{10} - C_{17}

Ứng dụng này phát triển một cách nhanh chóng trong công nghiệp hoá dầu. Quá trình tổng hợp các chất tẩy rửa có khả năng phân huỷ sinh học cần thiết phải phân tách từ kerosen phân đoạn n-parafin C_{10} - C_{14} hay C_{10} - C_{17} . Phân đoạn này được khử hydro hoá và chuyển thành phân đoạn Olefin tương ứng làm nguyên liệu cho quá trình Alkyl hoá benzen.

Các n-parafin bị hấp phụ càng mạnh trên rây 5A khi khối lượng phân tử của chúng càng lớn. Đối với các cấu tử nặng nhất, không thể khử hấp phụ những cấu tử này một cách hữu hiệu bằng cách giảm áp suất riêng phần hay bằng quá trình cấp nhiệt do xuất hiện nguy cơ tạo cốc. Thường ta dùng phương pháp thay thế trong pha lỏng hoặc hơi.

4.8. TÁCH OLEFIN RA KHỎI PARAFIN

Các loại zeolit cũng như các chất hấp phụ phân cực khác có độ chọn lọc đối với các olefin gấp 10 lần so với các parafin. Rất nhiều công trình đã được công nhận, như các quá trình phân tách olefin/parafin như: $C_2=/C_2-$, $C_4=/C_4-$, $C_{10}=-C_{14}=/$ parafin hay các quá trình phân tách olefin/olefin như: $isoC_4=/nC_4-$, khó khăn chính là sự tạo cốc trên chất hấp phụ, điều này đã giới hạn rất nhiều ứng dụng các quá trình này về phương diện thương mại. Các biện pháp sử dụng để khắc phục là: xử lý bazơ các chất hấp phụ để giảm hoạt tính polymer hoá và sử dụng kỹ thuật thay thế, trong điều kiện không khắc nghiệt để tái sinh chất hấp phụ.

4.9. TÁCH HỢP CHẤT AROMATIC RA KHỎI XĂNG, KEROSEN

Độ chọn lọc hấp phụ của các aromatic so với các hydrocacbon no trên zeolit X, Y hay silicagel cho phép sử dụng quá trình hấp phụ cho quá trình tách các hợp chất thơm có trong xăng hay kerosen. Than hoạt tính và silicagel cũng cho phép hấp phụ chọn lọc các polyaromatic có trong phân đoạn nặng của quá trình hydrocracking. Tuy nhiên những quá trình này vẫn chưa được sử dụng do giá thành cao và sự cạnh tranh của một số kỹ thuật khác như trích ly lỏng hay chưng trích ly.

Ngược lại quá trình hấp phụ đã trở thành một kỹ thuật tách ưu tiên cho các quá trình phân riêng các hỗn hợp khó phân tách như: hỗn hợp đồng phân, nhất là quá trình tách paraxylene của phân đoạn C_8 aromatic, hấp phụ được thay cho kết tinh.

4.10. THU HỒI HƠI HYDROCACBON

Ứng dụng này nhằm các mục đích:

- Hiệu chỉnh chính xác điểm sương (nhiệt độ bắt đầu ngưng tụ ở trạng thái bão hòa) của khí thiên nhiên,
- Thu hồi tối đa các hydrocacbon lỏng trong quá trình sản xuất chúng hay trong các quá trình xử lý chúng,
- Các vấn đề liên quan đến môi trường để hạn chế việc thải các hydrocacbon vào không khí.

Các loại zeolit, silicagel và nhất là than hoạt tính được sử dụng cho các ứng dụng này và thường sử dụng các chu trình TSA-rửa bằng khí trơ. Trong lĩnh vực khí thiên nhiên, khí đồng hành và khí từ nhà máy lọc dầu thì quá trình làm lạnh và quá trình hấp thụ-lạnh cạnh tranh quyết liệt với quá trình hấp phụ. Tuy nhiên, 2 quá trình đầu bị hạn chế sử dụng do vấn đề giá cả, trong khi đó quá trình hấp phụ đường như là có lợi để thu hồi chọn lọc các sản phẩm hydrocacbon nặng nhất có trong khí đồng hành, thu hồi chọn lọc tối đa các sản phẩm dầu mà không gặp các vấn đề về áp suất hơi. Quá trình thu hồi hơi xăng trong những trạm phát xăng cho ô tô cistern đã được thực hiện bằng rất nhiều phân xưởng hấp phụ. Không khí vào 1 lớp chất hấp phụ (là than hoạt tính) cùng với hơi xăng, và lớp than hoạt tính chỉ giữ lại hơi xăng. Trong thời gian này, một lớp chất hấp phụ khác lại được hoàn nguyên bằng cách nâng nhiệt độ và rửa bằng N₂.

4.11. XỬ LÝ BẰNG SÉT KHỬ MAU

Quá trình xử lý bằng sét đã được sử dụng để khử màu và ổn định dầu nhờn và parafin. Quá trình này sẽ tách các cấu tử màu, các axit hữu cơ và các hợp chất dễ bị oxy hoá bằng việc hấp phụ chúng trên sét đã được xử lý hoạt hoá (có thể xử lý hoạt hoá ít hoặc nhiều). Quá trình thường được sử dụng nhất là quá trình tiếp xúc: dầu và sét dưới dạng hạt được hoà trộn liên tục, hỗn hợp được tách khí bằng cách hạ áp suất chân không, đun nóng trong lò ống rồi đưa vào thiết bị khuấy trong vòng 10-30 phút trước khi lọc. Những quá trình này có xu hướng được thay thế bằng quá trình hydorraffinage. Tuy nhiên nó vẫn còn được sử dụng cho quá trình tái sản xuất dầu nhờn.