

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

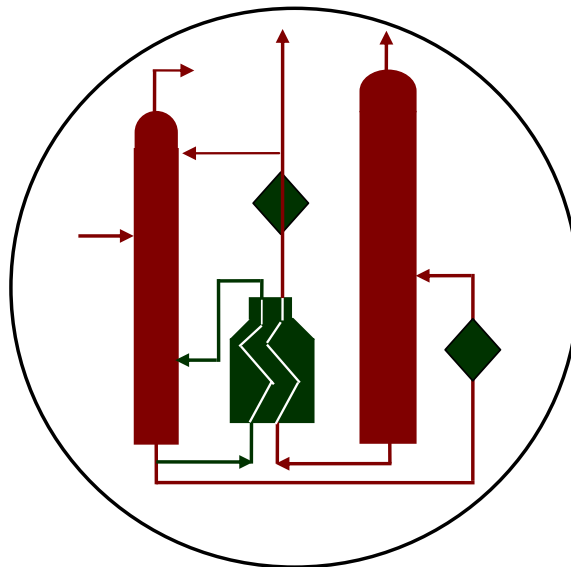
Logo

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 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/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

<b>Đề mục</b>	<b>Trang</b>
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  $350^{\circ}\text{C}$ ), 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 C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> 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 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. (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 C<sub>17</sub>

#### **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  $\nu_{50} = 10$  cst (dầu nhờn công nghiệp) và  $\nu_{100} = 7$  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  $\rho_4^{20}$ : 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:

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

- 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 asphaten

- Hướng dẫn xác định hàm lượng asphaten 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 asphaten, 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  $350^{\circ}\text{C}$ , bao gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon  $20 \div 50$ , được sử dụng để điều chế nhiên liệu nặng như dầu FO (Fuel Oil), dầu nhờn, nhựa đường hoặc làm nhiên liệu cho quá trình cracking và hydrocracking.

Dầu thô cũng có thể 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  $95^\circ\text{C}$  đến  $175^\circ\text{C}$ .
- Phân đoạn kerosen có nhiệt độ sôi từ  $149^\circ\text{C}$  đến  $232^\circ\text{C}$ .
- Phân đoạn Gas Oil có nhiệt độ sôi từ  $232^\circ\text{C}$  đến  $342^\circ\text{C}$ .
- Cặn chưng cất khí quyển có nhiệt độ sôi từ  $342^\circ\text{C}$  trở lên.
- Cặn chưng cất chân không có nhiệt độ sôi trên  $550^\circ\text{C}$ .

### **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 cặn 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):

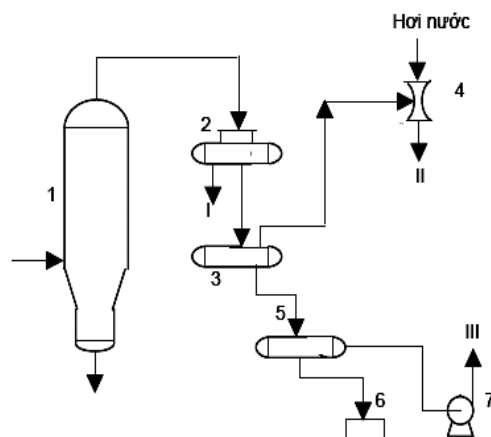
- Giảm phân huỷ và phản ứng crackinh, tăng các phân đoạn dầu nhờn và cặn gudron.
- Thu được distilat dầu nhờn cho cụm sản xuất dầu nhờn, hoặc gasoil chân không - là nguyên liệu cho cracking xúc tác.

- 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):



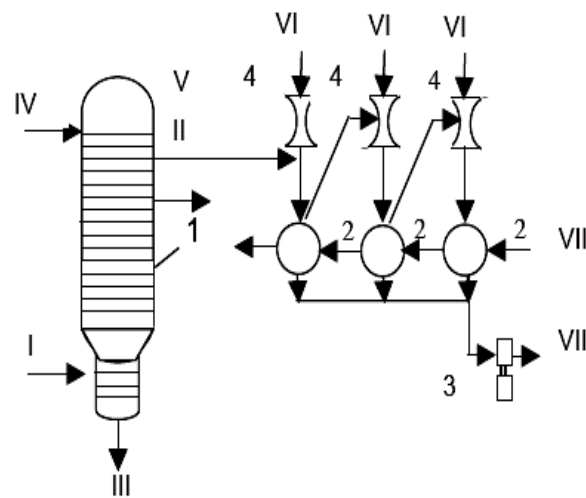
Hình 3.11. Sơ đồ công nghệ tạo chân không bằng hệ thiết bị ngưng tụ khí áp- bơm phun.

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 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> (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/cm<sup>3</sup>. Xăng cracking xúc tác đã loại butan có khối lượng riêng cao hơn, thành phần phân đoạn nặng hơn và áp suất

hơi bão hòa thấp hơn (270-360 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  $Me \frac{x}{n} [(Al_2O_3)_x \cdot (SiO_2)_y]_z \cdot H_2O$
- 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 xuất 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 alumo - 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  $100^{\circ}\text{C}$ . Khối lượng riêng của xăng là  $0,730 \div 0,745$  g/cm<sup>3</sup>. (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

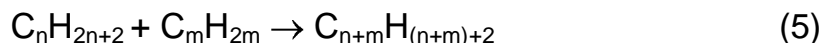
- Nhận xăng alkyl và nhiều bán sản phẩm khác
- Các quá trình alkyl hóa

- 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 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>
- 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-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>) 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 C<sub>5</sub> ÷ C<sub>6</sub> 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-C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>) 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  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $C_5$  đến  $C_{16}$
- Các hydrocacbon parafin mạch thẳng chứa trong dầu thô.
- Các alcan  $C_6-C_8$
- Các hydrocacbon  $C_{11}-C_{16}$
- 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 alken: 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 cacbon 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  $\text{CH}_4$  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  $\text{C}_5$  đến  $\text{C}_{16}$  ở trạng thái lỏng và từ  $\text{C}_{17}$  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  $C_6 \div C_8$  trong phân đoạn  $60 \div 75^\circ\text{C}$  và  $95 \div 122^\circ\text{C}$  ở dạng n-parafin và dạng cấu trúc phân nhánh yếu. Có khoảng một nửa số đồng phân  $C_5$ - $C_{10}$  đã tìm thấy trong dầu.
- Các hydrocacbon  $C_{11} \div C_{16}$ : 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  $10 \div 70\%$ .

#### Hydrocacbon parafin rắn.

- Hexadecan  $C_{16}H_{34}$  nóng chảy ở  $18,1^\circ\text{C}$ . 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  $C_{36} \div C_{53}$ . 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  $45 \div 54^\circ C$ , còn của serezin là  $65 \div 88^\circ C$ . Parafin dễ dàng kết tinh ở dạng bản mỏng hoặc sợi phẳng; serezin có cấu trúc mịn và khó kết tinh. Nhiệt độ sôi của parafin là đến  $550^\circ C$ , còn của serezin – trên  $600^\circ C$ . Phân tử lượng của parafin thấp hơn 500, còn của serezin là  $500 \div 700$ . Về tính chất hóa học serezin ít trơ hơn parafin. 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( $-CH_2-CH_2-$ )<sub>n</sub>; Polypropylen ( $-CH_2-CH_2-$ )<sub>n</sub>, Polyvinylclorua (PVC) ( $-CH-CH_2-$ )<sub>n</sub> 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  $0,941 \div 0,965$ . 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  $80^{\circ}\text{C}$ ). 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 giãn 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 xóc, 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 ÷ 120°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<sup>o</sup>8<sup>TM</sup> 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 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> (đặc biệt là iso-butan), hydrocacbon thơm, iso-olefin và iso-parafin.

Các loại xúc tác ứng dụng:

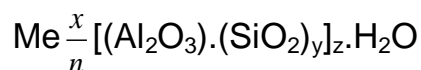
- Xúc tác alumo-silicat vô định hình: Các xúc tác alumo-silicat tổng hợp vô định hình thường có chỉ số hoạt độ trong khoảng 32 ÷ 42, còn xúc tác chứa zeolit tinh thể: 43 ÷ 55.  
Đường kính lỗ xốp dao động từ vài angstrom đến vài trăm angstrom.
- Hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào tính chất hóa lý của chúng: 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 m<sup>2</sup>/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-lipden 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 molipden.

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  $200^{\circ}\text{C}$ , 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  $350^{\circ}\text{C}$ , bao gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon  $20 \div 50$ , được sử dụng để điều chế nhiên liệu nặng như dầu FO (Fuel Oil), dầu nhờn, nhựa đường hoặc làm nhiên liệu cho quá trình cracking và hydrocracking. (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  $95^{\circ}\text{C}$  đến  $175^{\circ}\text{C}$ . (0,2 điểm)
- Phân đoạn kerosen có nhiệt độ sôi từ  $149^{\circ}\text{C}$  đến  $232^{\circ}\text{C}$ . (0,15 điểm)
- Phân đoạn Gas Oil có nhiệt độ sôi từ  $232^{\circ}\text{C}$  đến  $342^{\circ}\text{C}$ . (0,15 điểm)
- Cặn chưng cất khí quyển có nhiệt độ sôi từ  $342^{\circ}\text{C}$  trở lên. (0,2 điểm)
- cặn chưng cất chân không có nhiệt độ sôi trên  $550^{\circ}\text{C}$ . (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