

# **Đồ án môn học**

## **Thiết kế phân xưởng alkyl hóa xúc tác**

---

## LỜI CẢM ƠN

Trong thời gian học tập tại Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội, em đã được sự dạy bảo, giúp đỡ tận tình của các thầy cô giáo. Đặc biệt trong thời gian thiết kế đồ án tốt nghiệp, em nhận được sự hướng dẫn tận tình của thầy giáo PGS.TS Trần Công Khanh, giúp em hoàn thành bản đồ án đúng thời gian quy định.

Qua việc hoàn thành bản đồ án giúp em hiểu sâu thêm các kiến thức cơ bản trong chuyên ngành Hữu Cơ - Hoá Dầu cũng như các vấn đề cần thiết khi thiết kế một phân xưởng sản xuất trong công nghệ hoá dầu. Tuy nhiên với khối lượng công việc hoàn thành trong thời gian có hạn nên em không thể tránh khỏi những sai sót và vướng mắc nhất định. Vậy kính mong các thầy cô giáo dạy bảo và bỏ qua cho em.

Em xin chân thành cảm ơn PGS.TS Trần Công Khanh đã tận tình giúp đỡ và hướng dẫn trong suốt thời gian em hoàn thành bản đồ án.

Em xin chân thành cảm ơn quý thầy cô giáo Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ trong suốt thời gian em học tập tại trường.

Bằng tấm lòng chân thành em xin kính chúc quý thầy cô và gia đình mạnh khoẻ và hạnh phúc.

*Hà Nội, tháng 6 năm 2004*

**Sinh viên**

**Lê Hữu Cảnh**

---

## LỜI NÓI ĐẦU

Hiện nay dầu mỏ trở thành nguồn năng lượng quan trọng nhất của mọi quốc gia trên thế giới. Hiệu quả sử dụng của dầu mỏ phụ thuộc vào chất lượng của các quá trình chế biến, trong đó các quá trình xúc tác giữ vai trò quan trọng. Việc đưa dầu mỏ qua các quá trình chế biến sẽ nâng cao được hiệu quả sử dụng và tiết kiệm được nguồn tài nguyên quý hiếm này.

Xăng là hỗn hợp các hydrocacbon từ C<sub>5</sub> đến C<sub>10</sub> có nhiệt độ sôi từ 35°C đến 200°C, dễ bay hơi và có tính tự cháy kém. Được dùng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong là chủ yếu, ngoài ra còn dùng làm dung môi cho công nghiệp trích ly dầu và pha chế mỹ phẩm.

Trong công nghiệp sản xuất xăng, nhìn chung các quốc gia đều có xu hướng cải thiện và nâng cao chất lượng xăng nhằm đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của động cơ và bảo vệ môi trường trong sạch. Vì vậy việc nâng cao chất lượng xăng trong đó quan trọng nhất là nâng cao trị số octan, giảm hàm lượng benzen, hàm lượng các hợp chất chứa oxy, hàm lượng olefin đang là vấn đề đặt lên hàng đầu.

Trong các loại xăng công nghệ thì xăng alkyl hoá, đặc biệt là xăng alkyl hoá xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đáp ứng được các yêu cầu trên: có trị số octan cao (trên 95), độ nhớt thấp, không chứa benzen, có độ ổn định hoá học cao, áp suất hơi bão hoà thấp, hàm lượng độc trong khí thải thấp nên đáp ứng được yêu cầu về kỹ thuật của động cơ và góp phần bảo vệ môi trường trong sạch.

Nguyên liệu của quá trình là các hydrocacbon ở dạng khí lấy từ phân xưởng cracking. Như vậy quá trình alkyl hoá là một công nghệ rất quan trọng trong nhà máy chế biến dầu mỏ, vì ngoài những ưu điểm của sản phẩm, đây còn là hướng sử dụng hợp lý nguyên liệu, tiết kiệm được nguồn năng lượng dầu mỏ ngày càng cạn kiệt. Do vậy việc phát triển và nâng cao công nghệ alkyl hoá trong các nhà máy chế biến dầu sẽ nâng cao tính kinh tế kỹ thuật và bảo vệ môi trường trong sạch.

## PHẦN I

### TỔNG QUAN VỀ NHIÊN LIỆU XĂNG

#### I. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ NHIÊN LIỆU XĂNG:

Để mua bán trao đổi trên thị trường, cũng như vận chuyển, tồn trữ và sử dụng nhiên liệu xăng một cách hợp lý và có hiệu quả cao, ta phải nắm được thành phần, tính chất và những yêu cầu về chất lượng của xăng.

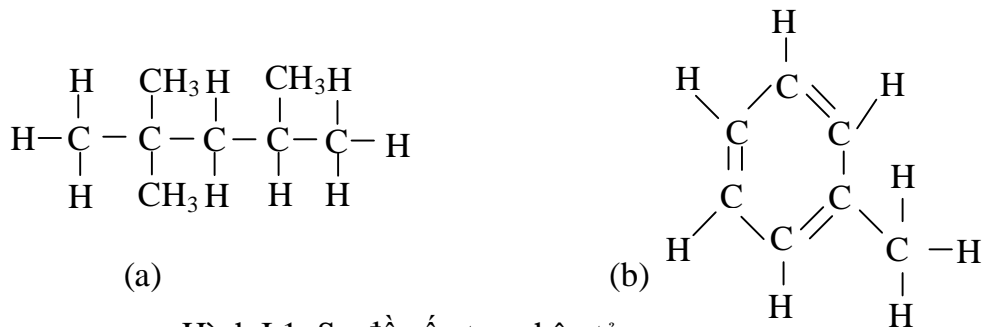
##### I.1. Thành phần hóa học của xăng:

Xăng là loại nhiên liệu nhẹ, có  $\rho = 0,65 \div 0,8 \text{ g/cm}^3$ , dễ bay hơi và có tính tự cháy kém [ 9- 10] .

Với khoảng nhiệt độ sôi dưới 180<sup>0</sup>C, phân đoạn xăng bao gồm các hydrocarbon từ C<sub>5</sub> ÷ C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>. Cả ba loại hydrocarbon parafinic, naphtenic, arômatic, đều có mặt trong phân đoạn. Tuy nhiên thành phần số lượng các hydrocarbon rất khác nhau, phụ thuộc vào điều kiện ban đầu và công nghệ chế biến. Trong đó xăng alkyl hóa có thành phần chủ yếu là izo-parafin, có trị số octan cao ( trên 95). Thường sử dụng alkylat để pha vào các loại xăng khác nhằm nâng cao chất lượng.

Ngoài hydrocarbon là thành phần chủ yếu, trong phân đoạn xăng còn có các hợp chất chứa lưu huỳnh ôxi và nitơ.

Sở dĩ xăng có tính tự cháy kém vì thành phần của xăng gồm nhiều hydrocarbon no nhưng có dạng mạch nhánh và hydrocarbon thơm nhân benzen là các kết cấu bền vững, ví dụ như izo-octan và metyl-benzen ( hình I.1).



Hình I.1. Sơ đồ cấu tạo phân tử

a) izo- octan C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>;

b) Metyl benzen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>

## I.2. Xăng làm nhiên liệu:

Để sử dụng xăng làm nhiên liệu một cách có hiệu quả nhất, ta phải nắm vững nguyên lý làm việc của động cơ xăng.

### I.2.1. Động cơ xăng: [33-2].

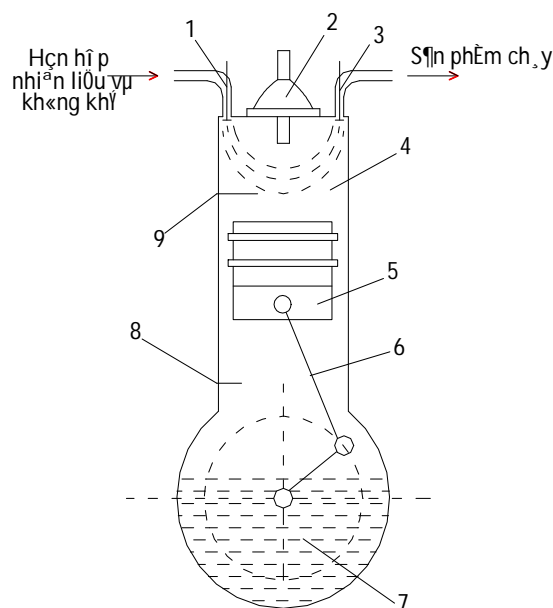
Động cơ xăng là một kiểu động cơ đốt trong, nhằm thực hiện sự chuyển hóa năng lượng hóa học của nhiên liệu khi cháy thành năng lượng cơ học dưới dạng chuyển động quay. Động cơ xăng gồm động cơ 2 kỳ và động cơ 4 kỳ, trong đó động cơ 4 kỳ phổ biến hơn cả. Chu trình làm việc của động cơ 4 kỳ được thể hiện trên hình I.2.

#### **Chu kỳ 1:** Chu kỳ hút.

Piston đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới, van hút mở ra để hút hỗn hợp công tác vào xy lanh (hỗn hợp công tác là hỗn hợp xăng và không khí đã được điều chế trước ở bộ phận chế hòa khí). Lúc này van thải đóng.

#### **Chu kỳ 2:** Chu kỳ nén.

Piston đi từ điểm chết dưới đến điểm chết trên, nén hỗn hợp công tác. Khi bị nén áp suất tăng, dẫn đến nhiệt độ tăng chuẩn bị cho quá trình cháy tiếp theo.



1. Van nạp
2. Nén điện
3. Van thải
4. Xy lanh
5. Piston
6. Thanh truyền
7. Dầu nhờn
8. Điểm chết dưới
9. Điểm chết trên

---

Hình I.2 Chu trình làm việc của động cơ 4 kỳ

**Chu kỳ 3:** Chu kỳ cháy.

Khi nên điện điễm lửa, sẽ đốt cháy hỗn hợp xăng và không khí. Khi cháy nhiệt năng biến thành cơ năng đẩy piston xuống điễm chết dưới, đồng thời truyền chuyển động qua thanh truyền làm chạy máy.

**Chu kỳ 4:** Chu kỳ xả.

Piston lại đi từ điễm chết dưới đến điễm chết trên, đẩy sản phẩm cháy ra ngoài và động cơ lại bắt đầu một hành trình mới.

**1.2.2. Hiện tượng cháy bình thường và cháy kích nổ. [37-6]**

Quá trình cháy của hơi xăng trong buồng đốt của động cơ xăng là một quá trình cháy cưỡng bức, được thực hiện nhờ tia lửa điện của bugi. Quá trình cháy như vậy diễn ra rất nhanh, nhưng không phải xảy ra tức khắc trong toàn bộ thể tích xy lanh , mà bắt đầu cháy từ bugi, sau đó lan dần ra toàn bộ thể tích xy lanh, lúc đó chu trình cháy kết thúc.

Tốc độ lan truyền của mặt cầu lửa như vậy, áp suất hơi trong xy lanh tăng đều đặn, động cơ hoạt động bình thường .

Vì một lí do khách quan nào đó như dùng xăng không đúng chất lượng yêu cầu hoặc cấu tạo động cơ không chính xác, hoặc điều kiện làm việc của động cơ không thuận lợi (góc đánh lửa đặt sớm, thành phần hỗn hợp khi thay đổi áp suất, nhiệt độ máy cao...) sẽ tạo điều kiện cháy không bình thường trong động cơ. khi đó sẽ xuất hiện cháy kích nổ, tức là tại một điễm nào đó trong xy lanh dù mặt cầu lửa chưa lan truyền tới, hơi nhiên liệu đã bốc cháy đột ngột với tốc độ lan truyền nhanh gấp trăm lần cháy bình thường. Tốc độ cháy lan truyền khi cháy kích nổ lên tới 1500 ÷ 2500 m/s. áp suất trong xy lanh vọt tăng tới 160 kG/cm<sup>2</sup> , tạo ra sóng hơi xung động va đập vào vách xy lanh, piston phát ra tiếng kêu lách cách, máy nổ rung giật và nóng hơn bình

thường rất nhiều. Cháy kích nổ trong động cơ phá vỡ chế độ làm việc bình thường, làm giảm công suất máy, tiêu tốn nhiên liệu, giảm tuổi thọ động cơ.

### ***1.2.3. Tính chống kích nổ và trị số octan [34-2]***

#### ***1) Tính chống kích nổ.***

Tính chống kích nổ của xăng là khả năng chống lại hiện tượng cháy kích nổ và được biểu thị qua giá trị của trị số octan. Trị số octan của xăng càng lớn thì sự kích nổ do nó gây nên trong khi động cơ làm việc càng nhỏ.

#### ***2) Định nghĩa trị số octan.***

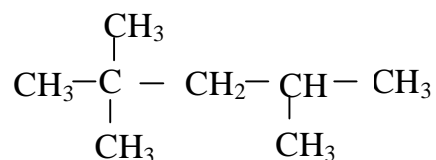
Trị số octan là một đơn vị đo qui ước, dùng để đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của nhiên liệu, được đo bằng phần trăm thể tích của izo-octan(2,2,4-trimethylpentan - C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), trong hỗn hợp chuẩn với n-heptan (n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), tương đương với khả năng chống kích nổ của nhiên liệu thử nghiệm ở điều kiện chuẩn.

+ Công thức cấu tạo của n-heptan:



Quy ước n-heptan có trị số octan bằng 0

+ Công thức cấu tạo phân tử izo-octan:



Quy ước izo-octan có trị số octan bằng 100

Khi pha chế hai hợp phần này với nhau theo tỷ lệ thể tích nhất định, sẽ suy ra được trị số octan của nhiên liệu hỗn hợp đó. Ví dụ nhiên liệu tiêu chuẩn có 30% thể tích n-heptan và 70% thể tích izo-octan thì nhiên liệu có trị số octan bằng 70.

#### ***3) Phương pháp xác định trị số octan.***

Có hai phương pháp xác định trị số octan:

+ Phương pháp nghiên cứu (RON): Số vòng quay của mô tơ thử nghiệm là 600 vòng/phút. Trị số RON thể hiện đặc tính của xăng dùng cho động cơ hoạt động trong thành phố, tốc độ thấp lại hay tăng giảm đột ngột.

+ Phương pháp mô tơ (MON): Số vòng quay của mô tơ thử nghiệm là 900 vòng/phút. Trị số MON thể hiện đặc tính của xăng dùng cho động cơ trong điều kiện hoạt động trên xa lộ, tốc độ cao, đều đặn hay chuyên chở nặng.

Điểm khác nhau của hai phương pháp chủ yếu là do số vòng quay của mô tơ thử nghiệm. Cùng một mẫu xăng, trị số RON bao giờ cũng cao hơn MON. Sự chênh lệch này gọi là độ nhạy của nhiên liệu đối với chế độ làm việc thay đổi của động cơ (nghĩa là ở một mức độ nào đó tính chất của nhiên liệu thay đổi, khi chế độ làm việc của động cơ thay đổi). Mức độ chênh lệch giữa RON và MON càng thấp càng tốt, thông thường độ nhạy thay đổi từ 8÷10 đơn vị.

#### **4) Các phương pháp nâng cao chất lượng xăng.**

Người ta thường làm tăng trị số octan của xăng bằng các cách sau :

- Chế luyện lại xăng có trị số octan thấp bằng các quá trình reforming, izome.

- Dùng phân đoạn xăng gốc có trị số octan cao.

- Dùng phụ gia pha vào xăng.

- Dùng các cấu tử có trị số octan cao pha vào xăng.

#### **Các phụ gia trong xăng :**

+ Phụ gia chì: bao gồm các chất như tetrametyl chì (TML)-Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; tetraetyl chì (TEL)-Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Phụ gia cho xăng động cơ được sử dụng nhất vẫn là TEL. Sự có mặt của hàm lượng chì trong xăng và trong khí thải có hại đến sức khỏe con người, gây ô nhiễm môi trường, chì có tính tích tụ, nên xu hướng giảm chì và loại bỏ hoàn toàn phụ gia chì trong xăng đã được thống nhất giữa nhiều quốc gia từ những năm 70.[38-2].

Nước ta bắt đầu dùng xăng không chì từ tháng 7 năm 2001.



+ Phụ gia không chì : với sự loại bỏ phụ gia chì, để đảm bảo cho xăng có trị số octan cao và đạt yêu cầu, vấn đề phụ gia cho xăng không chì thương phẩm là hết sức cần thiết.

Đối với xăng không chì phụ gia chủ yếu bao gồm: metanol, etanol, tert-butylalcol (TBA), metyl tert-butyl ete (MTBE). Có thể thấy rõ trị số octan của một số chất chứa oxy điểm hình trong bảng I.2[39-2].

Bảng I.1. Trị số octan của các phụ gia chứa ôxy

Phụ gia chứa ôxy	Trị số octan	
	RON	MON
Metanol	127 ÷ 136	99 ÷ 104
Tert-butanol(TBA)	104 ÷ 110	90 ÷ 98
Etanol	120 ÷ 135	100 ÷ 106
Metanol/TBA(50/50)	115 ÷ 123	96 ÷ 104
Metyl-tert-butyl ete(MTBE)	115 ÷ 123	98 ÷ 105
Tert-Amyl metyl ete(TAME)	111 ÷ 116	98 ÷ 103
Etyl tert- butyl ete(ETBE)	110 ÷ 119	95 ÷ 104

Ngoài các phụ gia kể trên, để đáp ứng được các yêu cầu của động cơ người ta còn pha vào xăng các phụ gia như: phụ gia chống ôxi hóa, phụ gia tẩy rửa tăng cường khả năng, phụ gia biến đổi cặn, các loại phẩm màu

##### 5) Xăng thương phẩm :

Xăng thương phẩm được pha chế từ các nguồn xăng sau: xăng chưng cất trực tiếp, xăng cracking xúc tác, xăng reforming, xăng alkyl hóa, xăng izome .

Chất lượng của xăng thương phẩm phụ thuộc vào tính chất của các loại xăng thành phần đó.

Xăng thương phẩm vừa đảm bảo tính bay hơi và tính ổn định tốt của xăng chưng cất, vừa có trị số octan cao như các loại xăng chế biến sâu. Trong các nhà máy chế biến dầu mỏ hiện đại, việc pha chế các loại xăng khác nhau

đều đã được điện toán hóa toàn diện, nhằm sử dụng chương trình tối ưu pha chế ra các loại xăng có phẩm chất như mong muốn. Tùy theo công nghệ lọc dầu và thị trường tiêu thụ của từng quốc gia, từng địa phương mà các nhà sản xuất đề suất phương án pha trộn thích hợp nhằm bảo đảm chất lượng xăng và mang lại hiệu quả kinh tế cao. Hiện nay, ở Việt Nam đã sử dụng xăng không chì. Theo TCVN 6776-2000 qui định các chỉ tiêu chất lượng về xăng không chì dùng làm nhiên liệu cho động cơ xăng như ở bảng I.5 [13-4].

Bảng I.2 Các chỉ chất lượng của xăng không chì Việt Nam

Tên chỉ tiêu	Xăng không chì			Phương pháp thử
	90	92	95	
1. Trị số octan theo phương pháp nghiên cứu (RON), không nhỏ hơn	90	92	95	ASTM D 2699
2. Hàm lượng chì, g/l, không lớn hơn	0,013			TCVN 6704-2000 (ASTM D5059) / ASTM D 3237
3. Thành phần cất phân đoạn: - Điểm sôi đầu, °C. - 10 % thể tích, °C, không lớn hơn - 50% thể tích, °C, không lớn hơn - 90% thể tích, °C, không lớn hơn - Điểm sôi cuối, °C, không lớn hơn - Cặn cuối, % thể tích, không lớn hơn	Báo cáo 70 120 190 215 2,0			
4. Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C/3h, không lớn hơn	1			TCVN 2694-2000 (ASTM D130)
5. Hàm lượng nhựa thực tế (đã rửa dung môi) mg/100ml, không lớn hơn	5			TCVN 6593-2000 (ASTM D 381)
6. Độ ổn định ôxy hóa, phút, không nhỏ hơn	240			TCVN 6778-2000 (ASTM D525)
7. Hàm lượng lưu huỳnh, % khối lượng	0,15			ASTM D 1266
8. áp suất hơi (Reid) ở 37,8°C, Kpa	43-80			TCVN 5731-2000 (ASTM D 323) / ASTM D 4953

9. Hàm lượng benzen, % thể tích, không lớn hơn	5	TCVN 6703-2000 (ASTM D 3606)
10. khối lượng riêng (ở 15 <sup>0</sup> C), kg/m <sup>3</sup>	Báo cáo	TCVN 6594-2000 (ASTM D 1298)
11. Ngoại quan	Trong suốt không có tạp chất lơ lửng	Kiểm tra bằng mắt thường

---

## II. CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG CỦA XĂNG NHIÊN LIỆU :

Để đảm bảo cho động cơ hoạt động bình thường, xăng phải đạt được những yêu cầu sau :

- Có độ bay hơi thích hợp để động cơ dễ khởi động và vận hành một cách đều đặn nhịp nhàng, không tạo ra các nghẽn hơi, đặc biệt vào mùa hè, nhiệt độ môi trường cao.

- Có tính chống kích nổ cao, đảm bảo cho động cơ làm việc phụ tải lớn mà không bị kích nổ.

- Có tính ổn định hóa học cao, không tạo ra các hợp chất keo nhựa khi tồn chứa, khi cháy không để lại nhiều chất muội than trong buồng đốt, không ăn mòn chi tiết trong động cơ.

- Không bị đóng đặc khi nhiệt độ hạ thấp, không hút nước và không tạo ra các tinh thể nước đá khi gặp lạnh.

Chỉ tiêu chất lượng của xăng là một vấn đề mà nhiều nước đang nghiên cứu, không ngừng nâng cao chất lượng của xăng. Ở mỗi nước tùy thuộc đặc điểm khí hậu, nhu cầu xã hội, điều kiện kinh tế và và tình trạng thiết bị mà định ra các tiêu chuẩn quốc gia đều có xu hướng phát triển hoàn thiện chất lượng của xăng nhiên liệu nhằm đáp ứng yêu cầu phát triển của ngành công nghiệp ô tô, không gây ô nhiễm môi trường do chính sản phẩm và sản vật cháy của xăng tạo ra, không độc hại và xăng phải sạch. Đó là tiêu chuẩn đặt ra của ngành sản xuất , kinh doanh xăng dầu là phải cho ra thị trường những sản phẩm có tiêu chuẩn chất lượng như đã quy chuẩn. Dưới đây sẽ cho những phân tích chi tiết hơn về những yêu cầu chất lượng của xăng [46-6].

### II.1. Tính hóa hơi của xăng :

Tính bay hơi của xăng : nhiên liệu luôn có hiện tượng chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi.

---

Khả năng để thực hiện hiện tượng chuyển trạng thái đó gọi là tính bay hơi. Quá trình cháy của nhiên liệu xăng trong buồng đốt phụ thuộc vào tính hóa hơi của nó.

Tính hóa hơi của xăng được đánh giá bằng các chỉ tiêu phẩm chất :

- Thành phần điểm sôi.
- Áp suất hơi bão hòa.
- Tỷ trọng hay khối lượng riêng.

### ***II.1.1 Thành phần điểm sôi của xăng: [47-6]***

Đối với xăng cần xác định thành phần điểm sôi như sau :

- Điểm sôi đầu đầu ( $t_{sd}$  hay IBP).
- Điểm sôi 10% thể tích.
- Điểm sôi 50% thể tích.
- Điểm sôi 90% thể tích.
- Điểm sôi cuối ( $t_{sc}$  hay FBP).

ý nghĩa của thành phần điểm sôi :

a) Điểm sôi đầu và điểm sôi 10% đặc trưng cho tính khởi động của máy, khả năng gây nghẽn hơi và hao hụt tự nhiên. Khoảng nhiệt sôi đó càng thấp, động cơ càng dễ khởi động khi máy nguội. Nên nhiệt sôi đầu không nên vượt quá 70<sup>0</sup>C.

b) Điểm sôi 50% biểu thị khả năng thay đổi tốc độ của máy. Nếu nhiệt độ sôi cất 50% càng thấp càng tốt vì dễ dàng tăng số vòng quay của động cơ lên mức tối đa trong thời gian ngắn nhất. Tuy vậy, nếu thấp quá dễ tạo nút hơi và gây thất thoát nhiên liệu (không nên vượt quá 140<sup>0</sup>C).

c) Điểm sôi 90% và điểm sôi cuối biểu thị độ bay hơi hoàn toàn của xăng. Nếu điểm sôi này lớn quá qui định thì xăng khó bay hơi hoàn toàn gây

hiện tượng pha loãng dầu nhờn, làm máy dễ bị mài mòn cũng như lãng phí nhiên liệu. Để xăng cháy hết hoàn toàn trong động cơ, yêu cầu ở 180 ÷ 190<sup>0</sup>C xăng phải bay hơi được 90% thể tích và ở 195 ÷ 200<sup>0</sup>C phải bay hơi hoàn toàn

### **II.1.2. Áp suất hơi bão hòa Reid : [48-6]**

Áp suất hơi bão hòa là một tính chất lý học quan trọng của chất lỏng dễ bay hơi. Đây chính là áp suất hơi xăng ở trạng thái cân bằng với thể lỏng trong bom Ried được đo ở nhiệt độ xác định là 37,8 °C (hay 100°F). Áp suất hơi bão hòa Reid có thể biểu diễn bằng nhiều đơn vị đo áp suất khác nhau như: psi, bar kPa, mmHg, kG/cm<sup>2</sup>...

Áp suất hơi bão hòa Reid là một trong các chỉ tiêu về tính bay hơi của các loại xăng. Dựa vào áp suất hơi bão hòa Reid có thể đánh giá nhiên liệu về tính khởi động, khả năng tạo nút hơi, hao hụt do bay hơi trong bảo quản và mức độ nguy hiểm do cháy. Áp suất hơi bão hòa Reid càng cao thì khả năng bay hơi càng mạnh. Yêu cầu các loại xăng phải có áp suất hơi bão hòa Reid phù hợp, không quá cao và quá thấp.

Ở Việt Nam hiện nay sử dụng phổ biến các loại xăng:

- Mogas 83 có áp suất hơi bão hòa ở 37,8<sup>0</sup>C là 70 kPa.
- Mogas 92 có áp suất hơi bão hòa ở 37,8<sup>0</sup>C là 75 kPa.
- A.76 có áp suất bão hòa ở 37,8<sup>0</sup>C là 70 kPa.
- Xăng không chì có RON = 90 ÷ 95, có P<sub>bh</sub> = 43 ÷ 80 kPa (ở 37,8<sup>0</sup>C).

### **II.1.3. Khối lượng riêng và tỷ trọng: [49-6]**

Khối lượng riêng đo bằng g/cm<sup>3</sup> hay kg/cm<sup>3</sup> là khối lượng của một đơn vị thể tích.

Tỷ trọng là tỷ số khối lượng riêng của một chất ở nhiệt độ nào đó so với khối lượng riêng của nước ở 4<sup>0</sup>C. Ký hiệu d<sub>t</sub><sup>t</sup>, trong đó t (°C) là nhiệt độ tại

---

đó xác định tỷ trọng. Thông thường dùng tỷ trọng tiêu chuẩn ở 20°C, ký hiệu là  $d_4^{20}$  hoặc tỷ trọng tiêu chuẩn ở 15°C, ký hiệu  $d_4^{15}$ .

Để chuyển tỷ trọng từ các nhiệt độ khác nhau về tỷ trọng tiêu chuẩn có công thức tính:

$$d_4^{20} = d_4^t + \gamma(t - 20)$$

Trong đó:  $t$  : là nhiệt độ bất kỳ.

$\gamma$  : là hệ số hiệu chỉnh tỷ trọng.

## II.2. Tính cháy của xăng.

Các loại xăng khi cháy trong động cơ không xảy ra hiện tượng kích nổ, nghĩa là phải có tính chống kích nổ tốt. Tính chống kích nổ của các loại xăng biểu hiện ở trị số octan. Để tăng trị số octan cho xăng, các nhà sản xuất sử dụng các dây chuyền công nghệ ngày càng hoàn chỉnh hơn để tạo ra các hợp phần có trị số octan cao. Tuy vậy vẫn chưa giải quyết được vấn đề, do đó trên thực tế người ta còn pha vào xăng những loại phụ gia thích hợp làm tăng trị số octan của xăng, đó là nước chì và các phụ gia chứa ôxy.

Tóm lại để đánh giá tính chống kích nổ của xăng, cần xác định các chỉ tiêu chất lượng là trị số octan, hàm lượng chì và hàm lượng phụ gia chứa oxy.[50-6]

### II.1.2. Hàm lượng chì.

Nước chì có tác dụng tăng tính chống kích nổ của xăng rõ rệt, song nó là chất độc gây tổn hại cho hệ thần kinh đối với người bị nhiễm. Vì thế, nồng độ giới hạn của bụi chì trong không khí không cho phép vượt quá 0,005 mg/cm<sup>3</sup>.

### II.2.2. Các hợp chất chứa oxy.

Việc sử dụng các hợp chất chứa oxy như alcol, ete có hạn chế vì nhiệt lượng cháy của chúng thấp. Áp suất hơi bão hòa quá cao, một số chất dễ gây tách lớp trong xăng khi bị lẫn nước, do đó chỉ được pha một lượng có hạn vào xăng.

---

### **II.3. Tính ổn định hóa học của xăng.**

Tính ổn định hóa học của xăng biểu thị ở khả năng xăng duy trì được chất lượng ban đầu trong quá trình bơm hút, vận chuyển tồn chứa bảo quản. Đánh giá tính ổn định hóa học của xăng bằng các chỉ tiêu chất lượng: hàm lượng nhựa thực tế và độ bền oxy hóa.[52-6]

#### **II.3.1. Hàm lượng nhựa thực tế.**

Nhựa và tạp chất không bay hơi trong xăng, tạo thành do biến đổi của thành phần hydrocacbon không ổn định của xăng như olefin dưới tác dụng của nhiệt độ, ánh sáng, không khí. Hàm lượng nhựa của các loại xăng không vượt quá quy định 4 ÷ 5 mg/100 ml tại nơi xuất và 8 mg/100 ml tại nơi tồn chứa.

#### **II.3.2. Tính ổn định oxy hóa.**

Tính ổn định oxy hóa được đánh giá bằng phương pháp đo chu kỳ cảm ứng. Chu kỳ cảm ứng là khoảng thời gian (đo bằng phút) mà trong xăng không xảy ra sự kết tủa và vẫn đục khi bị oxy hóa bởi oxy không khí tại áp suất và nhiệt độ xác định. Chu kỳ cảm ứng của mẫu xăng thí nghiệm càng dài thì tính ổn định oxy hóa của xăng càng tốt. Quy định chu kỳ cảm ứng của xăng ô tô không vượt quá 240 phút.

Ở một số nước còn quy và không chế chỉ tiêu và hàm lượng olefin(% kl) để biểu hiện cho tính ổn định hóa học của xăng có hàm lượng olefin cao thì có tính ổn định hóa học kém.

### **III. XU HƯỚNG HOÀN THIỆN CHẤT LƯỢNG XĂNG.**

#### **III.1. Xăng sạch.**

Các yếu tố gây nên ô nhiễm môi trường, độc hại cho người sử dụng và các giải pháp công nghệ được trình bày ở bảng I.6.

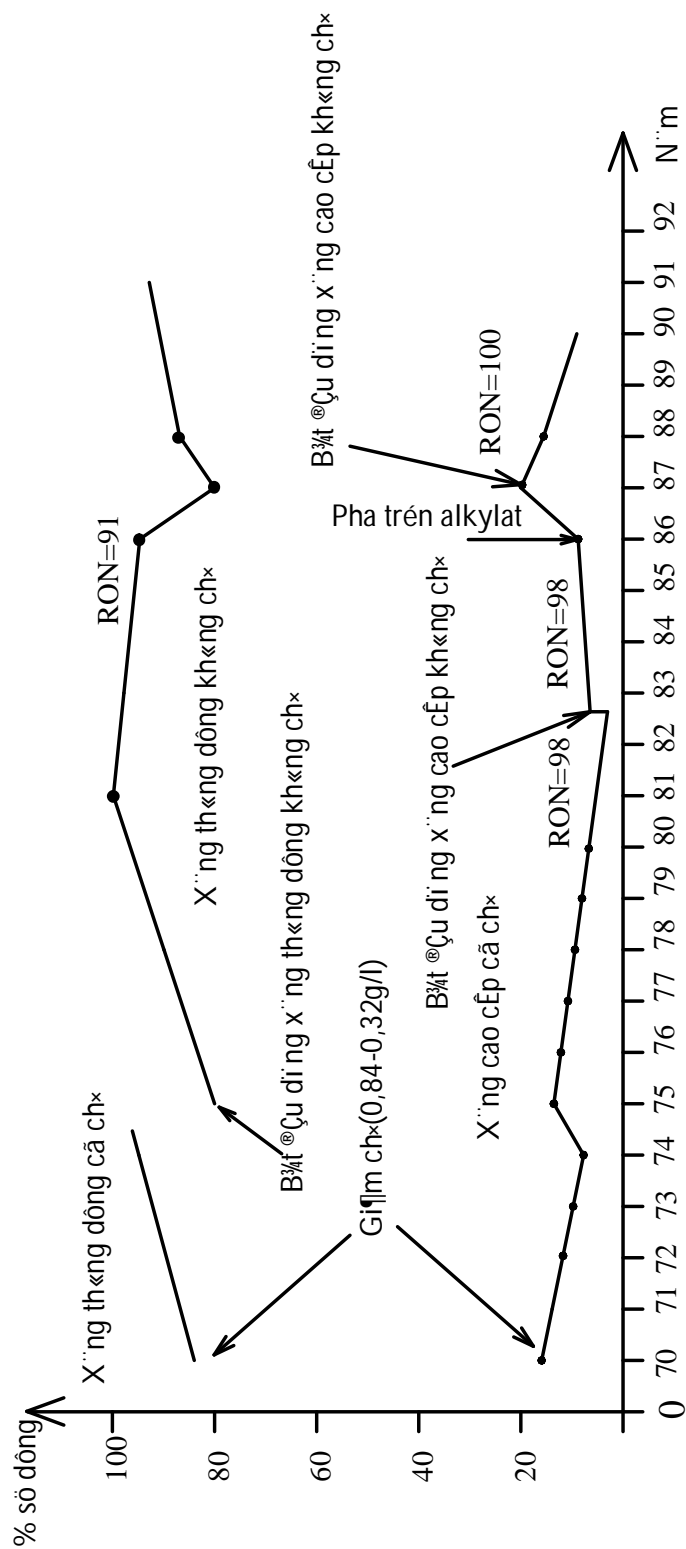


Bảng I.3. ảnh hưởng của các nhân tố và giải pháp công nghệ.

Các nhân tố	Vật liệu ô nhiễm	Tình trạng	Giải pháp công nghệ
Hàm lượng chì	Chì trong xăng và khí thải độc.	- Mỹ: không dùng chì từ năm 1994 - Không dùng chì từ năm 1975 (Hình I.3) - Các nước khác giảm chì.	-Thêm MTBE -Dùng xăng alkyl hóa -Dùng xăng izome hóa
Áp suất h <sub>2</sub>	Hydrocacbon bay h <sub>2</sub> độc	- Mü: 63÷70% kP - Nhệt: 45 ÷ 95 kP	- Dùng x <sub>2</sub> ng oligome hóa. - Dùng x <sub>2</sub> ng reforming kiểu m <sub>2</sub> i
Hàm lượng benzen	Benzen r <sub>2</sub> t <sub>2</sub> độc gây ho <sub>2</sub> t t <sub>2</sub> nh ung thư	- Mü:<1% t <sub>2</sub> 1994 - Các nước khác chưa có công nghệ -Việt Nam: max 5% khối lượng	- C <sub>2</sub> ng ngh <sub>2</sub> khô benzen trong x <sub>2</sub> ng. - Dùng x <sub>2</sub> ng <sub>2</sub> ang ph <sub>2</sub> n hóa v <sub>2</sub> alkyl hóa
Hàm lượng CO trong kh <sub>2</sub> th <sub>2</sub> i.	CO trong kh <sub>2</sub> th <sub>2</sub> i	- Mỹ: hàm lượng oxy trong >2% kh <sub>2</sub> i lượng t <sub>2</sub> n <sub>2</sub> m 1995. - Các nước khác chưa có định.	- Pha v <sub>2</sub> o x <sub>2</sub> ng c <sub>2</sub> c ch <sub>2</sub> t ch <sub>2</sub> a oxy. - Chuyển hóa xúc t <sub>2</sub> c CO trong kh <sub>2</sub> th <sub>2</sub> i th <sub>2</sub> nh CO <sub>2</sub> .

Từ hình I.3 ta thấy xăng thông dụng được sử dụng rộng rãi (80%) nên mức <sub>2</sub>é « nhiễm cao h<sub>2</sub>-n, m<sub>2</sub>t kh<sub>2</sub>c y<sub>2</sub>u c<sub>2</sub>u tr<sub>2</sub> s<sub>2</sub>e octan kh<sub>2</sub>ng cao nên được thay th<sub>2</sub> b<sub>2</sub>ng x<sub>2</sub>ng kh<sub>2</sub>ng ch<sub>2</sub> Nh<sub>2</sub>t v<sub>2</sub>o n<sub>2</sub>m 1975, x<sub>2</sub>ng cao c<sub>2</sub>ep s<sub>2</sub>o d<sub>2</sub>ng kho<sub>2</sub>ng 20% m<sub>2</sub> i <sub>2</sub>õn 1983 m<sub>2</sub>i b<sub>2</sub>t <sub>2</sub>u thay th<sub>2</sub> b<sub>2</sub>ng x<sub>2</sub>ng kh<sub>2</sub>ng ch<sub>2</sub> v<sub>2</sub>u mét trong nh<sub>2</sub>ng bi<sub>2</sub>õn ph<sub>2</sub>p <sub>2</sub>õm b<sub>2</sub>lo tr<sub>2</sub> s<sub>2</sub>e octan l<sub>2</sub>u pha alkylat v<sub>2</sub>o.

Từ đầu những năm 1970, ở Mỹ người ta b<sub>2</sub>t <sub>2</sub>u s<sub>2</sub>o d<sub>2</sub>ng <sub>2</sub>ng x<sub>2</sub>ng xúc t<sub>2</sub>c cho những loại ô tô mới và xăng không chì bắt đầu thương mại hóa từ 1974. Tiếp theo đó, các nước khác cũng áp dụng kỹ thuật xử lý khí thải bằng xúc tác trên đường xả và do vậy cũng phải xử dụng xăng không chì: Nhật Bản(1975), Canada(1977).



Hình 1.3: Tiến trình thay đổi chất lượng của xăng ở Nhật

+ Áp suất hơi: Liên quan đến lượng hydrocarbon thoát ra gây ô nhiễm môi trường trong quá trình tồn trữ, vận chuyển và phân phối. Nguyên nhân chính của việc tăng áp suất hơi là do việc phối trộn butan và propan vào trong xăng để tăng hiệu quả kinh tế của các cơ sở sản xuất, áp suất hơi giới hạn khoảng 0,48 ÷ 0,5 bar (6,96 ÷ 7.25 psi).

+ Benzen và các hydrocarbon thơm khác, cũng là thành phần làm tăng trị số octan của xăng, nhưng cũng gây ô nhiễm môi trường. Hàm lượng benzen trong xăng ở Mỹ từ 1 ÷ 5%, Châu Âu từ 2 ÷ 3%, tại Nhật Bản khoảng 1%.

+ Các hợp chất chứa oxy: Các hợp chất này cải thiện sự cháy và thải ra lượng khí CO và chỉ số NO<sub>x</sub> tối thiểu. Tại Mỹ hàm lượng oxy chiếm từ 2 ÷ 2,7%, MTBE từ 10 ÷ 15% khối lượng. Trong các hợp chất chứa oxy, MTBE được dùng nhiều nhất do đó chỉ số octan cao và áp suất hơi bão hòa thấp (P = 0,55 bar).

Nói chung thì nhu cầu về xăng chất lượng cao thỏa mãn các chỉ tiêu kỹ thuật và vấn đề ô nhiễm môi trường đòi hỏi các nhà công nghệ phải phát triển các công nghệ chế biến sâu.

### **III.2. Khí thải và vấn đề ô nhiễm môi trường.**

Khí thải của động cơ đốt trong là một trong những nguồn chủ yếu gây ô nhiễm môi trường. Ngày nay vấn đề bảo vệ môi trường được quan tâm ở mọi nơi trên thế giới nói chung và ở nước ta nói riêng.

#### **III.2.1. Thành phần độc hại của khí thải:** [156- 10].

Bản chất của quá trình cháy là quá trình ôxy hóa nhiên liệu. Sản vật cháy trong khí thải của động cơ đốt trong có rất nhiều thành phần khác nhau. Trong đó các thành phần sau đây gây ô nhiễm nhiều nhất đối với môi trường: oxyt cacbon (CO), các loại ôxyt nitơ gọi tắt là (NO<sub>x</sub>), các thành phần hydrocarbon không cháy hoặc chưa cháy hết gọi tắt là (C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>), các hợp chất thải ở dạng hạt (Particulate Matter), các hợp chất có chứa chì.

+ Oxyt cacbon là một chất khí không màu, không mùi nhưng rất độc với con người. Khí oxyt cacbon kết hợp với sắt có trong sắc tố của máu sẽ tạo thành hợp chất ngăn cản quá trình hấp thụ oxy của hemoglobin trong máu. làm giảm khả năng cung cấp oxy cho các tế bào trong cơ thể.

Nồng độ CO tối đa cho phép trong không khí nơi sản xuất là 0,02mg/l.

+ Oxyt nitơ trong khí thải chủ yếu là dạng NO, khi ở trong khí quyển sẽ có dạng NO<sub>2</sub>, nói chung NO có màu nâu đỏ, rất độc đối với đường hô hấp. Ngoài ra NO<sub>2</sub> là nguyên nhân gây ra các trận “mưa axit”.

+ Đối với hydrocacbon thì khó có thể đánh giá tác hại trực tiếp. Ví dụ như parafin và naphlen có thể coi là vô hại. Trái lại các loại hydrocacbon thơm rất độc, là tác nhân gây ung thư. Tuy vậy, để đơn giản khi đưa ra tiêu chuẩn về môi trường, người ta chỉ đưa ra thành phần C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> tổng cộng trong khí thải. Hydrocacbon của khí thải khi tồn tại trong khí quyển còn là tác nhân gây ra sương mù, gây tác hại cho niêm mạc mắt và đường hô hấp.

+ Các chất thải ở dạng hạt bao gồm các chất rắn và lỏng (trừ nước) ở nhiệt độ nhỏ hơn 52<sup>0</sup>C. Các chất thải rắn chủ yếu là muội than sinh ra do phân hủy nhiên liệu và dầu bôi trơn. Muội than gây độc hại đối với cơ thể con người vì có chứa các loại hydrocacbon độc hại như đã trình bày ở trên.

+ Hiện nay, chì sẽ không được pha vào xăng để tăng khả năng chống kích nổ. Vì thế ở đây không xét các hợp chất độc hại chứa chì có trong khí thải động cơ xăng.

+ Các thành phần độc hại chính trong khí thải phụ thuộc vào động cơ xăng thể hiện rõ thông qua các số liệu trong các bảng sau:

Bảng I.7

Thành phần	(g/kw.h)
CO	70 ÷ 80
NO <sub>x</sub>	12
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	10 ÷ 100

Muội than	0,4
-----------	-----

Bảng I.8

Thành phần	Động cơ xăng	
	Không tải	Toàn tải
CO (% thể tích)	2 ÷ 8	1 ÷ 6
NO <sub>x</sub> (phần triệu)	10 ÷ 100	200 ÷ 1500
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> (phần triệu)	300 ÷ 8000	200 ÷ 2000

### III.2.2. Các phương pháp giảm nồng độ độc hại trong khí thải của động cơ xăng:

Ở Mỹ năm 1990 đã đề ra các quy định đòi hỏi nhiên liệu xăng cải thiện giảm CO và hydrocacabon trong khí thải và đến năm 1995 thì áp dụng. Các chỉ tiêu xăng cải thiện ở Mỹ như sau[8-23].

- Trị số octan : MON = 85 ÷ 90 ; RON = 95 ÷ 100
- Hàm lượng oxi : >2% khối lượng (ứng với 11% V MTBE).
- Áp suất hơi bão hòa : 63 ÷ 70 kPa.
- Hàm lượng chất thơm : max 25% thể tích
- Hàm lượng Benzen : max 1% thể tích.

Hiện nay có nhiều phương pháp giảm hàm lượng benzen trong xăng nhưng thông dụng nhất là các phương pháp sau đây :

- Phương pháp tách hydrocacabon C<sub>6</sub> trước khi vào reforming.
- Phương pháp trích ly benzen trong xăng reforming.
- Phương pháp hydro hóa benzen.

Muốn giảm hàm lượng chì và benzen mà vẫn đảm bảo trị số octan thì ta phải tăng các cấu tử khác có trị số octan cao như :

- Dùng phụ gia chứa oxi như : etanol, MTBE, TAME, MTBA...
- Pha trộn xăng có trị số octan cao như xăng alkyl hóa, izomer hóa vào nhiên liệu có trị số octan thấp.

---

- Nâng cấp và đưa thêm các thiết bị lọc dầu để sản xuất hỗn hợp xăng có trị số octan cao.

## PHẦN II

### QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA SẢN XUẤT XĂNG.

Quá trình alkyl hóa là một quá trình quan trọng trong nhà máy lọc dầu nhằm chế biến các olefin nhẹ và izo-butan thành cấu tử xăng có trị số octan cao nhất đó là izo-parafin mà chủ yếu là izo-octan. Alkylat nhận được là cấu tử tốt nhất để pha trộn tạo xăng cao cấp cho nhà máy lọc dầu vì nó có trị số octan cao và độ nhạy nhỏ (RON  $\geq$  96, MON  $\geq$  94), áp suất hơi thấp. Điều đó cho phép chế tạo được xăng theo bất kỳ công thức pha trộn nào. Ngoài ra, khi alkyl hóa benzen bằng olefin nhẹ ta cũng sẽ thu được alkyl benzen có trị số octan cao dùng để pha chế xăng. [244-1]

#### I. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA IZO-BUTAN BẰNG BUTEN VỚI XÚC TÁC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

##### I.1 Nguyên liệu của quá trình. [227-1]

Nguyên liệu alkyl hóa công nghiệp là phân đoạn butan, butylen nhận được từ quá trình hấp phụ phân chia khí của khí cracking xúc tác là chủ yếu. Phân đoạn này chứa 80 ÷ 85% C<sub>4</sub>, phần còn lại là C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>. Propan và n-butan chứa trong nguyên liệu mặc dù không tham gia vào phản ứng nhưng nó lại ảnh hưởng đến quá trình bởi vì chúng chiếm thể tích vùng phản ứng và làm giảm nồng độ izo-butan, làm giảm nồng độ xúc tác. Để cải thiện điều kiện alkyl hóa cần thiết phải tách sâu hơn các n-parafin nhờ các cột tinh cất propan và n-butan. Trong nguyên liệu cũng cần chứa ít etylen và nhất là butadien, vì khi tiếp xúc với axit (đặc biệt là H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) chúng sẽ tạo thành các polyme hòa tan trong axit và làm giảm nồng độ axit. Ngoài ra, các hơi của oxi, nitơ, lưu huỳnh trong nguyên liệu cũng dễ tác dụng với axit và tăng tiêu hao axit. Hàm lượng và thành phần của olefin trong nguyên liệu có ảnh hưởng quyết định

chất lượng sản phẩm. Khi alkyl hóa iso-butan bằng olefin, sự ảnh hưởng của chúng đến các chỉ tiêu của quá trình được trình bày ở bảng II.1

Bảng II.1 ảnh hưởng của nguyên liệu đến hiệu suất alkylat

Chỉ tiêu	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (40%) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (80%)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
Hiệu suất alkylat so với olefin % V	178	174	172	160
Tiêu hao Izo-butan, % V	127	117	111	96
RON( alkylat sạch)	89÷92	92÷95	94 ÷97	90 ÷93
RON(+ 0,8 ml TEP/l)	101,5 ÷103	103,5 ÷105	104,2 ÷106,3	103÷103,6
MON	87 ÷90	90 ÷93	92 ÷94	90 ÷92

### I.1.1 Tính chất hóa lý, phương pháp điều chế của nguyên liệu .

a). iso-butan:

Công thức phân tử : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

Công thức cấu tạo : 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

- Một số tính chất vật lý của iso-butan.[273-29]:

- + Nhiệt độ nóng chảy : -145,0°C
- + Nhiệt độ sôi : -11,72°C
- + Tỷ khối  $d_4^{20}$  : - 0,6030
- + Nhiệt độ tới hạn : 134,5°C
- + Áp suất tới hạn : 3,58 MPa
- + Giới hạn nồng độ hỗn hợp nổ với không khí (%):
  - Giới hạn trên : 8,4%
  - Giới hạn dưới : 1,8%
- + Trị số octan : RON = 100 ; MON = 99

Ở nhiệt độ thường iso-butan là chất khí, trong suốt không màu, không mùi, tỷ trọng nhỏ hơn nước. iso-Butan không có tính chất hydrophyl, nghĩa là

không trộn lẫn được với nước. Mặt khác do hòa tan dễ dàng các chất mỡ và tan được trong đó số các chất lipophyl điển hình. izo-Butan dễ bị hấp thụ bởi những hydrocacbon khác và những chất hấp phụ rắn (than hoạt tính). Người ta dùng tính chất này để tách C<sub>4</sub> bằng phương pháp hấp thụ và hấp phụ.

Sự độc hại của izo-butan lớn hơn so với hợp chất hữu cơ khác, việc hít thở khí và hơi của chúng gây hiện tượng mê man và có tác hại lâu dài về sau.

- *Tính chất hóa học của izo-butan.*[28-14]

Tính chất hóa học của izo-butan được xác định bởi các đặc điểm cấu trúc dưới đây:

+ Trong izo-butan chỉ chứa các liên kết σ<sub>i</sub>

Phân tử izo-butan chỉ chứa các liên kết C - C và C - H là loại liên kết không phân cực hoặc rất ít phân cực. Vì vậy ở izo-butan phản ứng xảy ra chủ yếu qua con đường phân cắt liên kết theo kiểu đồng li, nghĩa là qua hình thành các gốc tự do.

Trong các phản ứng ở izo-butan chất phản ứng có thể tấn công vào liên kết C - H (phản ứng thế) hoặc vào liên kết C - C (cắt mạnh cacbon).

- *Ứng dụng:*

Izo-butan được dùng làm nguyên liệu sản xuất xăng alkylat và cao su tổng hợp...

b) Buten.

- Công thức cấu tạo phân tử: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

- Công thức cấu tạo:

+ Buten 1 : CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

+ Buten 2 : CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub>

+ izo-buten : CH<sub>2</sub>= $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ -CH<sub>3</sub>

Bảng II.2. Một số tính chất hóa lý của olefin

Olefin	Nhiệt độ nóng	Nhiệt độ	Nhiệt độ tới hạn(°C)	áp suất tới hạn(MPa)	Giới hạn nổ với
--------	---------------	----------	----------------------	----------------------	-----------------



	chảy(°C)	sôi(°C)			không khí(% V)
Buten-1	-130,0	-5,0	146,2	3,89	1,6 ÷ 9,4
cis-Buten-2	-139,0	+3,5	151,0	4,02	1,6 ÷ 9,4
Trans-Buten-2	-105,0	+1,0	-	-	1,6 ÷ 9,4
izo-Buten	-140,0	-6,0	144,7	3,85	1,8 ÷ 9,6

Ở nhiệt độ thường buten là chất khí, không tan trong nước mà chỉ tan trong các dung môi hữu cơ và cũng độc hại.[51-14]

***-Tính chất hóa học của buten.***

+ Bản chất đặc điểm của liên kết đôi C = C .[52-14]

Liên kết đôi C = C được tạo nên bởi 2 nguyên tử cacbon ở trạng thái lai tạo sp<sup>2</sup> tức là kiểu lai tạo tam giác.

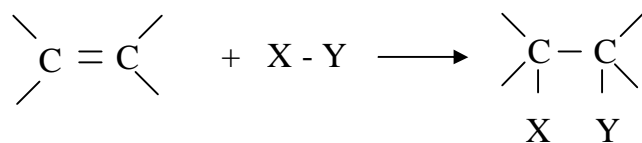
Trong liên kết đôi có một liên kết σ do sự xen phủ trực của 2 electron lai tạo và một liên kết π do sự xen phủ bên của 2 electron p.

Liên kết đôi có độ dài liên kết bằng 1,34 Å ngắn hơn so với liên kết đơn (1,54 Å) . Năng lượng liên kết đôi C = C bằng 145,8 kcal/mol, trong khi đó năng lượng liên kết đơn C - C bằng 82,6 kcal/mol; giả thiết năng lượng liên kết σ lớn hơn năng lượng liên kết π bằng 145,8 - 82,6 = 63,2 kcal/mol. Như vậy liên kết σ lớn hơn năng lượng liên kết π, độ chênh lệch vào khoảng 20 kcal/mol, điều này giải thích tính kém bền của liên kết π và khả năng phản ứng cao của liên kết đôi. Thực vậy, so với alcan, alken có khả năng phản ứng cao hơn nhiều. Các phản ứng của alken thường tập trung vào liên kết đôi, do đó nối đôi được coi là trung tâm phản ứng của alken.

Các phản ứng quan trọng nhất đối với alken là phản ứng cộng phản ứng oxy hóa và phản ứng trùng hợp.

+ Phản ứng cộng. [52-14]

Các phản ứng cộng đặc trưng nhất đối với alken là phản ứng cộng vào liên kết đôi. Trong các phản ứng này, liên kết đôi thực chất là liên kết π bị bẻ gãy và kết hợp với hai nguyên tử hoặc hai nhóm nguyên tử mới tạo ra hợp chất no. Sơ đồ chung của phản ứng cộng vào liên kết như sau:



Khả năng phản ứng cao của alken so với alkan còn có thể giải thích là do trong liên kết đôi của alken mật độ electron được trải rộng hơn trong liên kết đơn của alkan.

Các electron trong liên kết đôi bị gãy ra xa do sức đẩy nhau của chúng. Do đó, những vị trí của liên kết đôi có mật độ electron bằng với chỗ có mật độ electron như thể của liên kết đơn thì ở xa trục liên kết đơn (hình II.1)

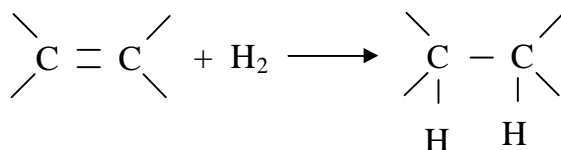


Hình II.1

- a) Vùng có mật độ electron cao ở liên kết đơn C - C  
b) Vùng có mật độ electron cao ở liên kết đơn C = C

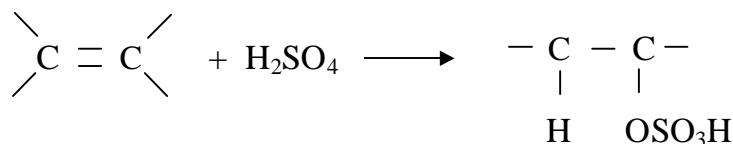
*Cộng hydro:*

Kết quả phản ứng cộng hydro vào vùng buten cho ta butan tương ứng. Sơ đồ chung của phản ứng cộng hydro vào nối đôi của buten như sau:



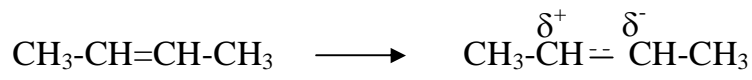
*Cộng electrophyl (A<sub>E</sub>) vào butan . [55-14].*

Quá trình có thể được biểu diễn bằng sơ đồ chung như sau:



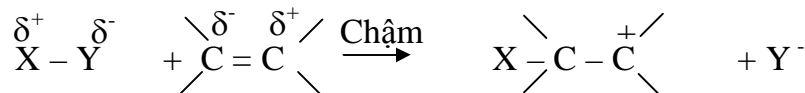
Phản ứng trên có cơ chế cộng electrophyl (tức cơ chế cộng ái điện tử, ký hiệu A<sub>E</sub>), vì các tác nhân điều là electrophyl.

Khi tác nhân electrophyl tiến lại gần phân tử benzen, trong phân tử benzen có sự chuyển mật độ electron π của liên kết đôi, làm phân cực hóa liên kết đôi :

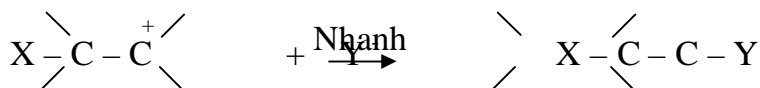


Cơ chế cộng electrophyl tiến hành qua hai giai đoạn. Ở giai đoạn một, tác nhân electrophyl sẽ kết hợp với cacbon mang nối đôi giàu electron π hơn, tạo ra ion cacboni. Sau đó giai đoạn hai, ion cacboni sẽ kết hợp với phần còn lại của các tác nhân mang điện tích âm :

Giai đoạn 1 :



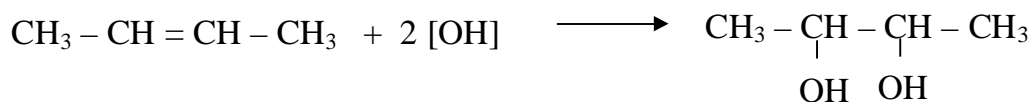
Giai đoạn 2 :



+ Phản ứng oxy hóa: [62-14]

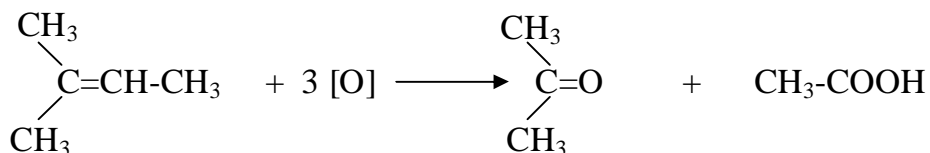
Các hydrocacbon chứa liên kết đôi nhạy cảm hơn nhiều đối với các chất oxy hóa. Khi điều kiện tiến hành phản ứng tác nhân oxy hóa khác nhau thì sản phẩm phản ứng tạo ra cũng khác nhau.

Nhờ tác dụng của KMnO<sub>4</sub> trong dung dịch trung tính hoặc dung dịch kiềm, liên kết đôi của buten sẽ kết hợp với hai nhóm hydroxyl, như khi cộng với hydro peroxyt HO-OH tạo ra 1,2- diol :



Phản ứng này dùng trong phân tích để nhận ra nối đôi. Cho buten tác dụng với dung dịch KMnO<sub>4</sub> trong dung môi kiềm, dung dịch sẽ mất màu.

Axit cromic được sử dụng rộng rãi để oxy hóa liên kết đôi hoặc dưới dạng dung dịch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong axit axetic đậm đặc, có mặt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hoặc không, hoặc dưới dạng dung dịch natri hoặc kali bicromat. Phản ứng bẻ gãy liên kết đôi tạo ra xeton chứng tỏ sự có mặt nhóm R<sub>2</sub>C=, còn sự tạo thành axit cacboxylic chứng tỏ sự có mặt của nhóm R-CH= :

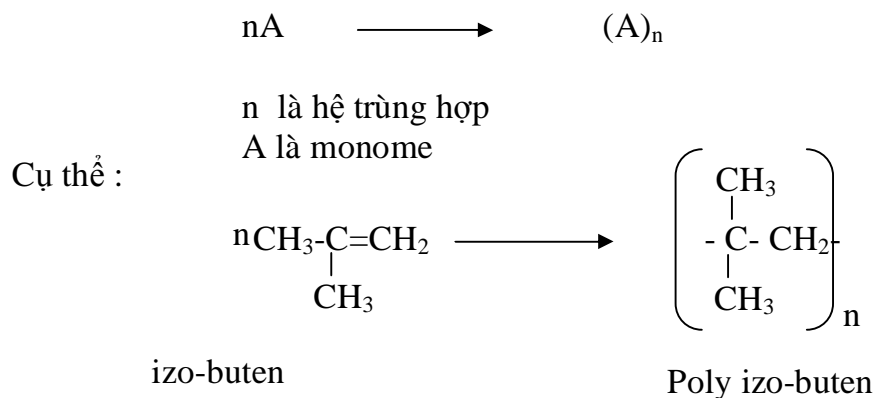


Nhờ phản này có thể xác định vị trí của liên kết đôi trong buten.

+ Phản ứng trùng hợp [66-14].

Một trong những phản ứng quan trọng bậc nhất trong kỹ thuật hiện nay của các hợp chất chưa no là phản ứng trùng hợp tạo ra sản phẩm polyme. Quá trình trùng hợp tỏa nhiệt rất lớn, izo- buten là 228 cal/g (trùng hợp trong dung dịch).

Sơ đồ chung của phản ứng trùng hợp như sau :



Tùy theo bản chất, đặc điểm của monome, tùy theo điều kiện tiến hành phản ứng, quá trình trùng hợp sẽ xảy ra theo cơ chế khác nhau, cho polyme có cấu tạo khác nhau và hệ số trùng hợp khác nhau.

**- Phương pháp điều chế buten.** [31-7]

Phương pháp điều chế olefin trong công nghiệp là quá trình cắt mạch carbon của phân đoạn dầu mỏ và khí hydrocarbon như quá trình cracking xúc

tác để sản xuất xăng và olefin thu được như sản phẩm phụ. Ngoài ra còn có olefin thu được từ quá trình dehydro hóa của parafin tương ứng và olefin thu được nhờ các phản ứng chuyển hóa qua lại (oligome hóa và quá trình chuyển không cân đối).

- **Ứng dụng:**

Buten-1 và buten-2 được dùng chủ yếu để điều chế butadien, buten - 1 có thể trùng hợp thành các polyme có cấu hình đồng phía, các sản phẩm này dai và có sức chịu kéo cao nên được dùng làm ống và cán thành lá.

Trùng hợp izo-buten cho các sản phẩm có thể dùng làm dầu nhờn hoặc làm vật liệu cách điện và làm các màng mỏng. Đồng trùng hợp izo-buten với một lượng nhỏ izopren hoặc butadien cho loại cao su butyl có thể lưu hóa được và rất ít thoát khí, vì vậy dùng để sản xuất các loại săm cho xe vận tải.

Ngoài ra các phương pháp tổng hợp izopren từ buten và điều chế anhydric maleic từ các hỗn hợp n- buten được dùng điều chế dibuten và một số hydro cacbon khác dùng làm nhiên liệu động cơ.

**c) Xúc tác axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cùng với HF là các xúc tác chủ yếu cho quá trình alkyl tạo xăng có chất lượng cao. (xem hình I.1)

- *Tính chất hóa lý của xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :* [106-15]

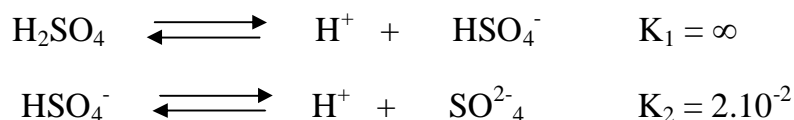
Axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là một chất lỏng không màu, không mùi, nhớt như dầu (t<sub>nc</sub>= 10,4<sup>0</sup>C), khối lượng riêng của H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% là 1,84 g/cm<sup>3</sup>.

Dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có nồng độ 98,2% là hỗn hợp đẳng phí, dưới áp suất thường nó sôi ở 336,6<sup>0</sup>C

- *Tính chất hóa học của H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :* [107-15]

Axit sunfuric có hai đặc điểm lớn : Khi loãng, nó là một axit mạnh, khi đặc và nóng nó là một chất oxy hóa mạnh. Axit nguyên chất 100% không thể hiện tính axit.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là axit hai lần, trong dung dịch nó phân ly thành hai nấc: nấc thứ nhất phân ly hoàn toàn nhưng nấc thứ hai thì kém hơn nhiều.

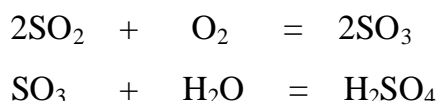


H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc thụ động hóa Fe, Al, Cr nên người ta dùng bình bằng thép để đựng và chuyên chở H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc, nguội.

- Sản xuất H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [110-15]

Axit sunfuric là một loại hóa chất cơ bản nên hàng năm nó được sản xuất với lượng lớn trên thế giới.

Nguyên tắc chung của các phương pháp điều chế H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong công nghiệp là oxy hóa SO<sub>2</sub> thành SO<sub>3</sub> rồi cho hợp với nước.



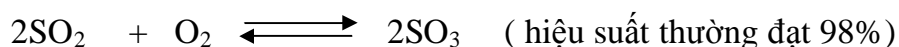
Hiện nay người ta thường điều chế H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bằng hai phương pháp: Phương pháp tiếp xúc và phương pháp thắp.

Phương pháp tiếp xúc là phương pháp hiện đại, được áp dụng ở nhiều nước trên thế giới. Tuy nhiên thực hiện phương pháp này khó khăn hơn những phương pháp cổ điển vì nó đòi hỏi kỹ thuật cao.

Quá trình điều chế gồm 4 giai đoạn:

+ Điều chế anhydrit sunfuro SO<sub>2</sub> : Lọc sạch hỗn hợp khí SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, khử thật sạch bụi và các tạp chất làm hại xúc tác (như SeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O...).

+ Oxy hóa SO<sub>2</sub>: hỗn hợp khí đã được lọc sạch, được đốt nóng lên 450°C rồi cho qua chất xúc tác (Pt hoặc V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Suốt giai đoạn oxy hóa nhiệt độ đó không được thay đổi:



---

+ Giai đoạn hấp thụ SO<sub>3</sub>: hỗn hợp khí SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> được làm nguội xuống khoảng 50°C, rồi cho tan trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98,2% (giữ nhiệt độ không đổi ở 50°C). Sản phẩm thu được là oleum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.xSO<sub>3</sub>. Muốn có axit loãng hơn người ta pha oleum bằng nước.

Axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đã làm việc trong các nhà máy hiện đại thường được tái sinh bằng phương pháp phân hủy nhiệt độ cao. Hiệu quả của quá trình alkyl hóa tăng lên khi thêm vào xúc tác các chất kích hoạt đặc biệt, nó làm thay đổi sức căng bề mặt của giới hạn phân chia pha hoặc tạo thành nhũ tương trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## I.2. Sản phẩm chính của quá trình.

Sản phẩm thu được gồm:

- Alkylat nhẹ dùng làm hợp phân pha chế xăng có chất lượng cao.
- Alkylat nặng (t<sub>s</sub> = 170 ÷ 300°C) dùng làm nhiên liệu diezen.
- Hỗn hợp khí hydrocacbon no dùng làm nhiên liệu.

Sản phẩm chính của quá trình là iso-octan chiếm 75 ÷ 80% thể tích sản phẩm.

Thông thường người ta dùng n-buten để alkyl hóa iso-butan tạo thành các hydrocacbon C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> vì sản phẩm này có nhiệt độ sôi thích hợp nhất khi sử dụng làm thành phần của nhiên liệu động cơ.

Cấu tạo của sản phẩm thu được trong quá trình alkyl hóa iso-butan bằng n-buten, sẽ thu được hỗn hợp 2,2,4; 2,3,4 và 2,3,3-trimetyl pentan, đây là chất chỉ tiêu dùng trong thang đo chỉ số octan của nhiên liệu.

+ Chất lượng xăng alkyl hóa:

Xăng thu được từ quá trình alkyl hóa có chất lượng rất cao: trị số octan trên 95, chứa rất ít olefin và hydrocacbon thơm, thành phần chứa chủ yếu là các iso-octan. Thường sử dụng alkylat để pha vào các loại xăng để nâng cao chất lượng.

Trong các alkylat thu được có mặt các parafin thấp và cao phân tử với số nguyên tử cacbon không là bội số so với số nguyên tử cacbon trong nguyên liệu ban đầu. Ví dụ, khi alkyl hóa iso-butan bằng các buten thì alkylat chứa 6÷

10% hydrocarbon C<sub>5</sub> ÷ C<sub>7</sub> và 5 ÷ 10% hydrocarbon C<sub>8</sub> hoặc cao hơn. Những sản phẩm này chỉ có thể sinh ra bởi các quá trình phân hủy, nhất là khi tăng nhiệt độ, đồng thời có một lượng nhỏ olefin và aromatic.[119-7]

Bảng II.3. Trị số octan của một số sản phẩm chính của quá trình alkyl hóa iso-butan bằng buten.[7-23]

	Buten	RON	MON
Izo-buten	2,2,4-trimetyl pentan	100	100
Buten-2	2,3,4-trimetyl pentan	103	96
	2,2,4-trimetyl pentan	100	100
	2,3,3-trimetyl pentan	106	99
Buten-1	2,3-dimetyl hexan	71	79
	2,4-dimetyl hexan	65	70



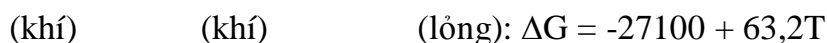
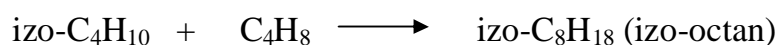
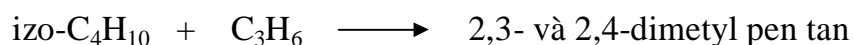
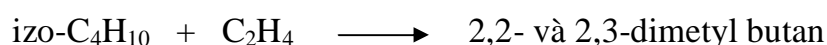
Bảng II.4. Trị số octan của sản phẩm của quá trình alkyl hóa  
khi dùng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[13-11]

Xúc tác	Phương pháp xác định	Buten-1	Buten-2	Izo-buten
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RON	98,5	98,5	90,5
	MON	94,5	94,5	88,5

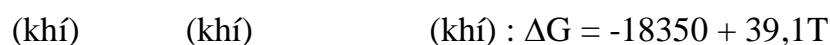
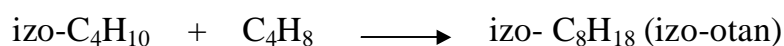
### I.3. Cơ sở hóa lý của quá trình.

#### I.3.1. Đặc trưng nhiệt động học của phản ứng. [224-1]

Alkyl hóa izo- butan bằng nguyên liệu olefin nhẹ khi có mặt xúc tác axit mạnh, từ đó tạo thành izo-octan. Các phản ứng cơ bản gồm:



$$\Delta G < 0 \text{ khi } T \leq 156^\circ\text{C}$$



$$\Delta G < 0 \text{ khi } T \leq 196^\circ\text{C}$$

Alkyl hóa izo-butan bằng buten là một quá trình tỏa nhiệt co kèm theo giảm số lượng phân tử. Do vậy, khi giảm nhiệt độ và tăng áp suất sẽ thuận lợi cho quá trình, nghĩa là quá trình chuyển dịch về phía tạo thành sản phẩm.

Theo số liệu thực nghiệm ta thấy, nhiệt của phản ứng như sau:

Với propen                      :                      195 kcal/kg alkylat

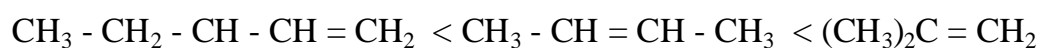
Với buten                        :                      175 kcal/kg alkylat

Với penten                      :                      140 kcal/kg alkylat

***1.3.2. Cơ sở của quá trình alkyl hóa iso-butan bằng butylen. [225-1]***

Alkyl hóa iso-butan bằng butylen, phản ứng xảy ra theo cơ chế ion qua giai đoạn trung gian hình thành cacbocation và được xúc tác bởi axit proton. Khả năng phản ứng của các olefin trong trường hợp này được đánh giá bằng mức độ tạo ra cacbocation.

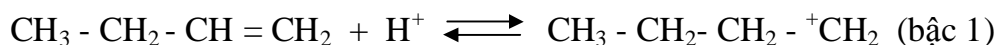
Với sự tăng chiều dài mạch, cũng như độ phân nhánh của dây hydrocacbon trong buten sẽ dẫn đến tăng khả năng phản ứng của nó với quá trình alkyl hóa:



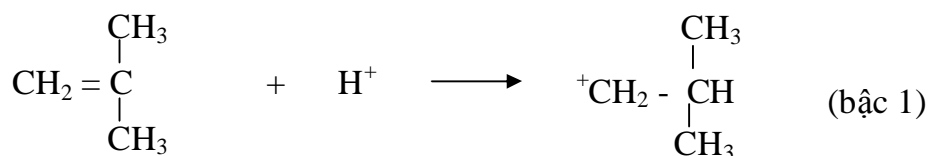
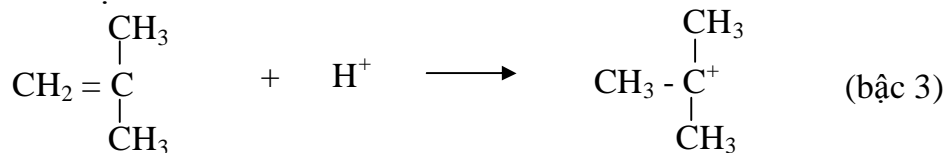
Cơ chế thế ái điện tử đặc trưng chủ yếu cho sự alkyl hóa theo nguyên tử cacbon.

Thời gian tồn tại của cacbocation dao động trong khoảng thời gian nhất định, phụ thuộc vào cấu trúc, các hiệu ứng riêng và khả năng solvat hóa của nó.

Sự tạo thành cacbocation cũng tuân theo qui tắc nhất định. Khi tác dụng của H<sup>+</sup> với buten thẳng thì ưu tiên tạo thành cacbocation bậc 2 hơn là bậc 1, ví dụ:



Nếu buten có cấu trúc nhánh với liên đôi ở vị trí β sẽ cho cacbocation bậc 3 nhiều hơn bậc 1:



Điều này được chứng minh bằng các số liệu nhiệt tạo thành của cacbocation,  $\Delta H$ (kJ/mol) ở bảng II.5

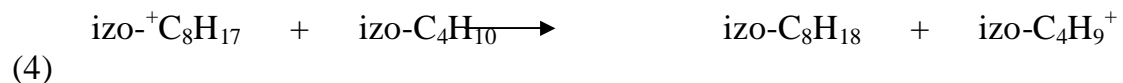
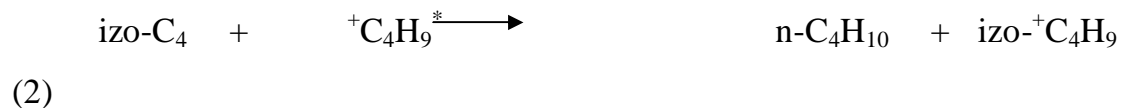
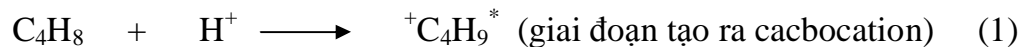
Độ bền của cacbocation có thể xếp theo thứ tự giảm dần như sau:

ion bậc 3 > ion bậc 2 > ion bậc 1.

Bảng II.5. Nhiệt tạo thành của cacbocation

Cacbocation	$\Delta H$ , kJ/mol
... <sup>+</sup> CH <sub>4</sub> ...	1100
CH <sub>3</sub> - <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> ...	941
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> ...	907
CH <sub>3</sub> - <sup>+</sup> CH - CH <sub>2</sub>	798
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - <sup>+</sup> CH <sub>2</sub>	869
CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>	760
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	697

Áp dụng trong công nghiệp alkyl hóa izo-butan bằng buten, ta có các phản ứng xảy ra theo cơ chế cacbocation như sau:



izo-<sup>+</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> lại tiếp tục tham gia phản ứng (3), trong đó ion izo-<sup>+</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>\*</sup> là loại có cấu trúc bất kỳ.

Về cơ bản phản ứng alkyl hóa izo-butan bằng buten sử dụng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bao gồm ba giai đoạn: [45-21]

- Giai đoạn hình thành cacbocation.

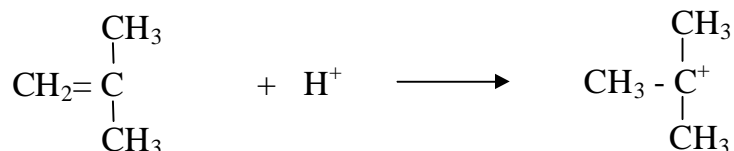
- Giai đoạn phát triển mạch.
- Giai đoạn tạo sản phẩm alkylat.

**1) Giai đoạn hình thành cacbocation:**

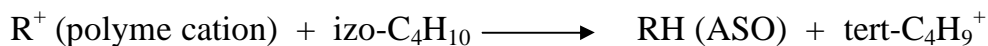
Trong công nghiệp, để sản xuất xăng alkyl hóa người ta sử dụng phân đoạn butan-butylen của FCC cũng như phân đoạn C<sub>4</sub> từ quá trình cracking hóa sau khi đã tách butadien và izo-buten bằng quá trình tổng hợp MTBE, trong đó có propylen và hỗn hợp ba đồng phân của butylen.

Các học thuyết về sự khởi đầu chuỗi cho rằng các cacbocation được tạo ra bằng cách cộng proton H<sup>+</sup> vào một phân tử buten với sự có mặt của xúc tác axit. Theo thuyết này, chỉ có cacbocation tert-butyl mới có thể tạo ra phản ứng chuỗi trong quá trình alkyl hóa izo-butan.

Từ izo-buten ta có:

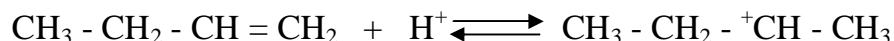


Các bước tạo ban đầu cùng với xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tạo thành axit hòa tan (ASO) hoặc các polyme. Tuy nhiên vai trò của ASO trong quá trình alkyl hóa không được xác định rõ. Rất nhiều hydrocacbon axit hòa tan được sinh ra nhưng chỉ một số quá trình alkyl hóa xảy ra trong chu kỳ này. Các hydrocacbon axit hòa tan này bị ion hóa cao và chúng có thể nhận ion hydrit từ izo-butan.



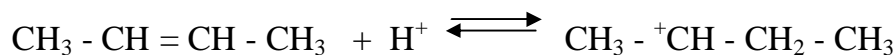
Khi bắt đầu bằng các n-buten và propylen, bước thứ hai tạo ra cacbocation tert-butyl. Do đó ion hydrit được lấy từ phân tử izo-butan và n-alcan được tạo thành:

Với n-buten:



Buten-1

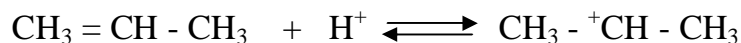
cacbocation bậc 2



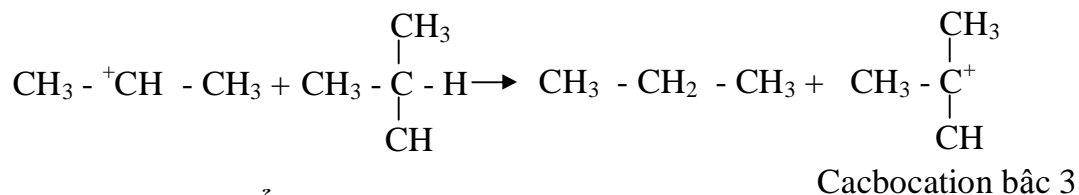
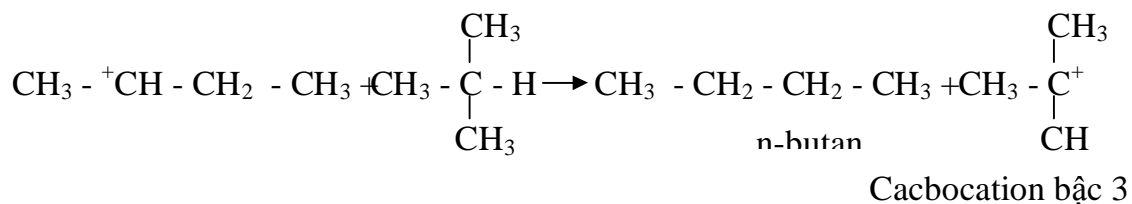
Buten-2

cacbocation bậc 2

Với Propylen:



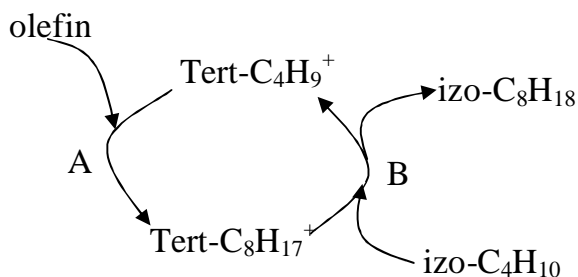
+ Phản ứng chuyển ion hydrit:



## 2) Giai đoạn phát triển mạch.

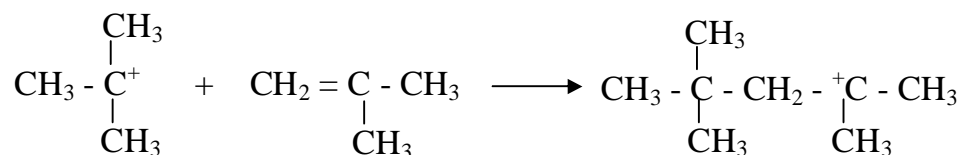
Trong các bước phát triển mạch, các phân tử olefin phản ứng với cacbocation tert-butyl (phản ứng A), phản ứng này sinh ra cacbocation có khối lượng phân tử nặng hơn, sau đó xảy ra đồng phân hóa hoặc tách ra ion hydrit từ phân tử izo-butan (phản ứng B). Trong một vài trường hợp, cacbocation phân tử cao hơn tiếp tục kết hợp với phân tử olefin khác như cơ chế quá trình polyme hóa. Sự chuyển hóa ion hydrit (phản ứng B) tái tạo các cacbocation bậc 3, chuỗi được tiếp tục và tạo thành phân tử izo-parafin.

Quá trình được mô tả bằng sơ đồ sau:

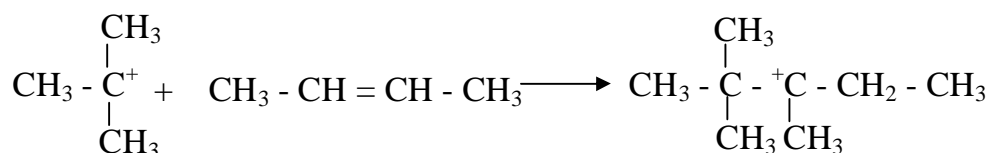


+ Phản ứng A với các đồng phân của butylen có thể như sau:

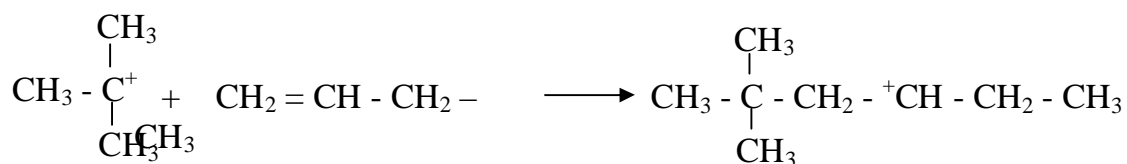
Với izo-buten:



Với buten -2:

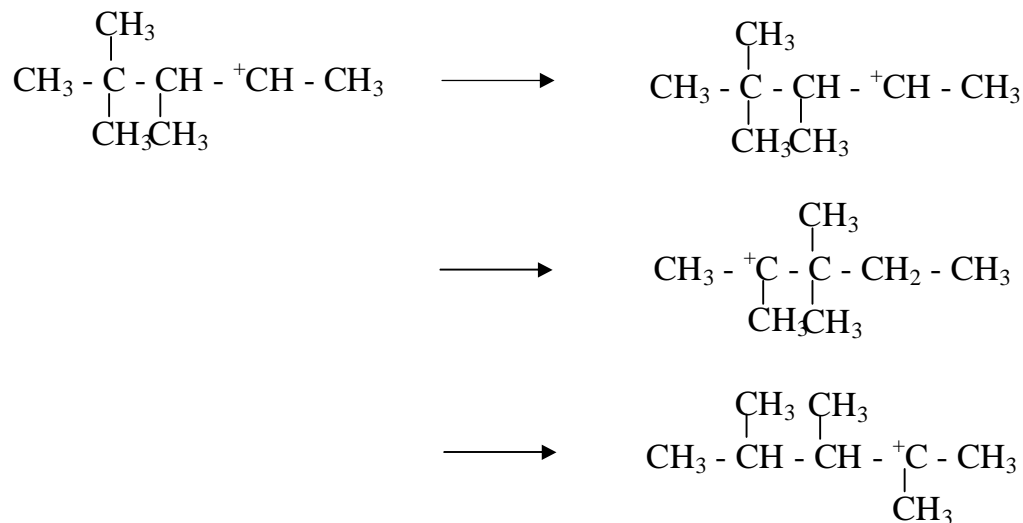


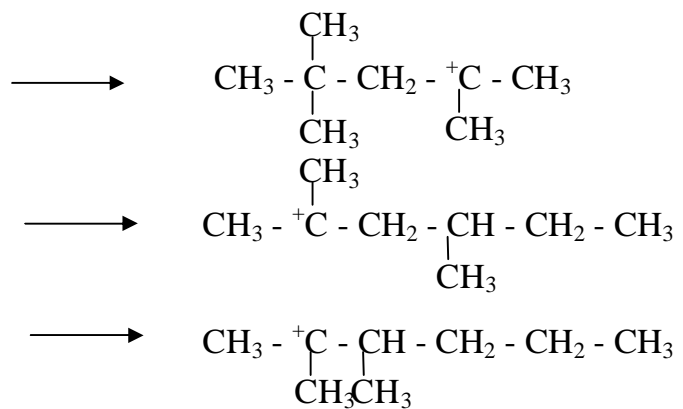
Với buten - 1:



+ Đồng phân hóa cacbocation:

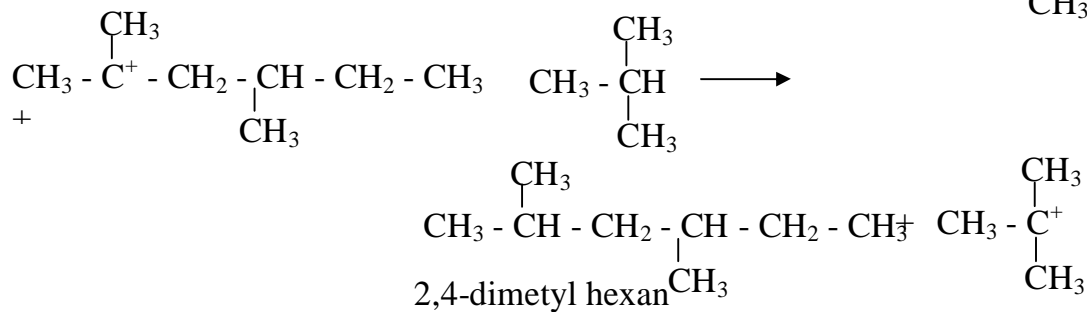
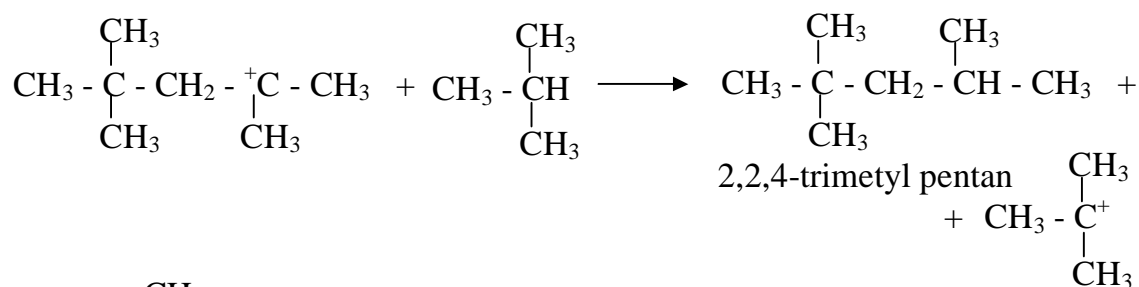
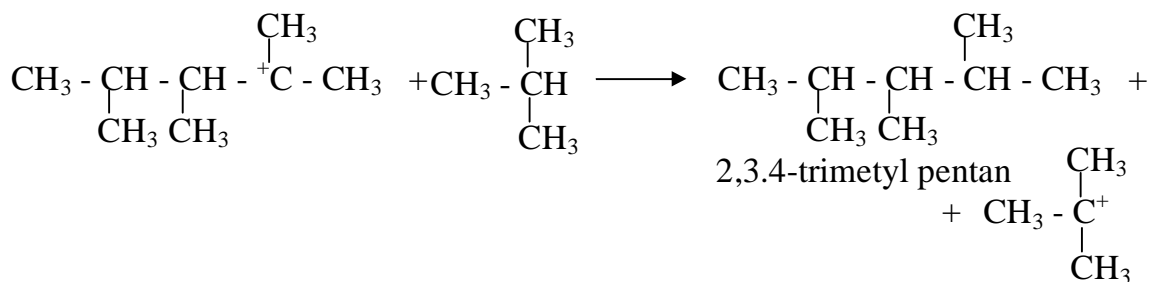
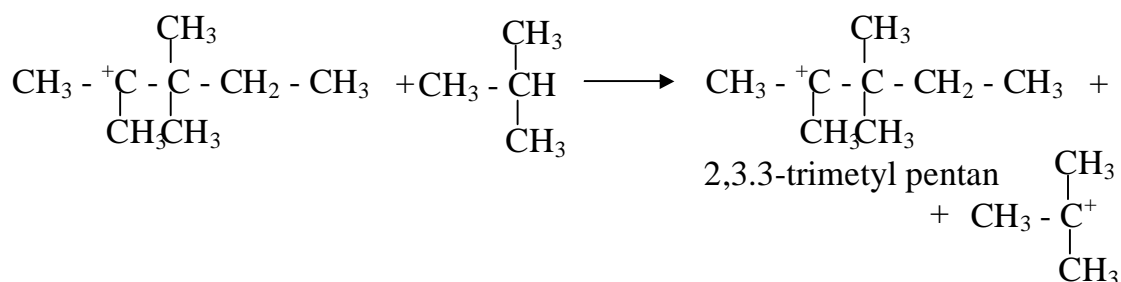
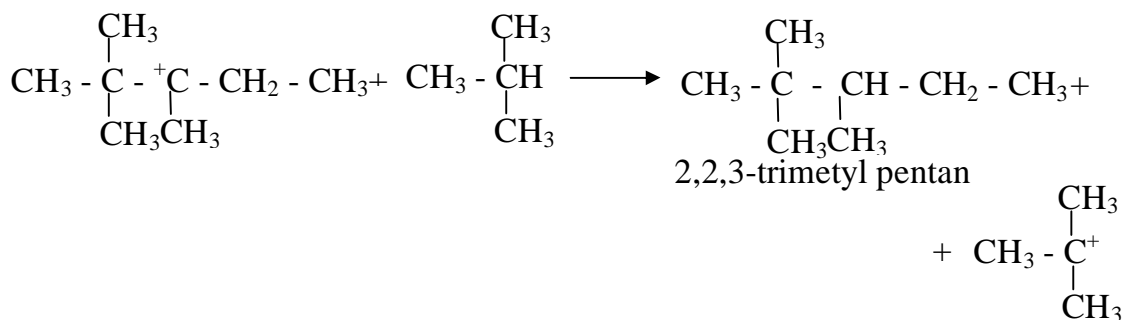
Cacbocation bậc 2 mới tạo thành nhìn chung dễ bị chuyển vị nội phân tử với sự di chuyển vị trí của hydro và các nhóm methyl để tạo thành cacbocation bậc 3 bền hơn.



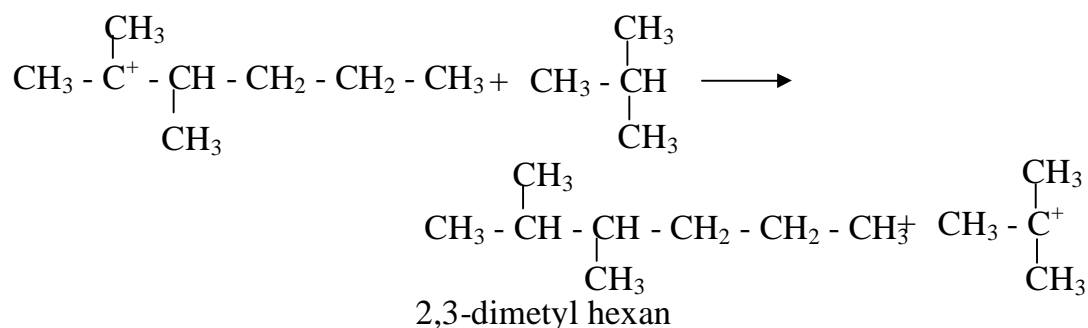


**3. Phản ứng B và sự tạo thành alkylat:**

Các cacbocation trên tác dụng với izo-butan sẽ tạo ra hydrocacbon C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> và tert-butyl cation:





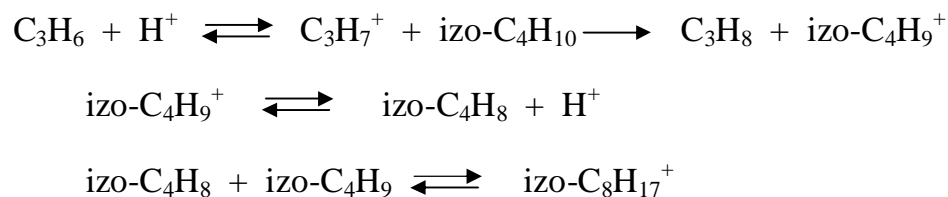


#### 4) Các phản ứng phụ xảy ra trong quá trình alkyl hóa:

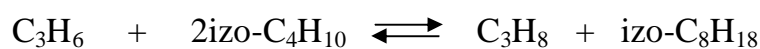
Một số lượng lớn các phản ứng phụ xảy ra trong điều kiện của quá trình alkyl hóa như phản ứng dịch chuyển hydro, phản ứng polyme hóa, phản ứng phân bố lại, phản ứng cracking, phản ứng oxy hóa, phản ứng tạo este... Các phản ứng này thường không mong muốn vì nó làm giảm chất lượng alkylat và làm tăng tiêu hao xúc tác axit.

+ Phản ứng chuyển hydro: [48-21]

Hai phân tử izo-butan và một phân tử olefin tác dụng với nhau tạo nên một phân tử izo-parafin C<sub>8</sub> (thường là TMP) và một phân tử parafin với số nguyên tử bằng số nguyên tử cacbon của olefin. Sau đây là những minh họa về phản ứng chuyển đổi hydro giữa một propylen - izo-butan trong hỗn hợp:

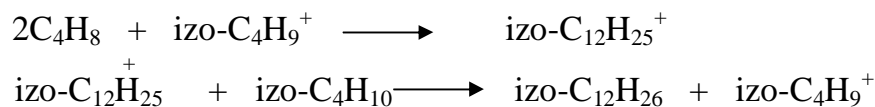


Vì vậy tất cả phản ứng diễn ra như sau:



+ Phản ứng polyme hóa olefin: [49-21]

Một lượng nhỏ trong phần còn lại của quá trình alkyl hóa ở nhiệt độ sôi cao, điều kiện thích hợp cho phản ứng alkyl hóa xảy ra. Một phân tử polyme bao gồm hai hoặc nhiều phân tử olefin cộng với một phân tử izo-butan, phản ứng xảy ra như sau:

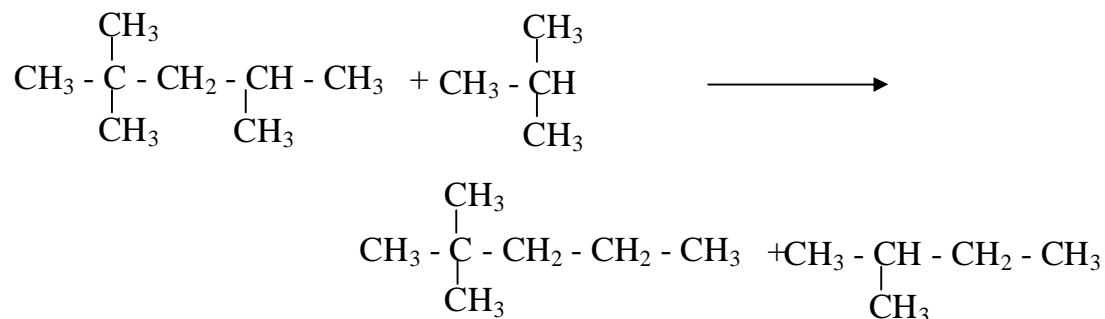


Phản ứng polyme hóa có thể giảm tới mức tối thiểu bởi duy trì một tỷ lệ giữa izo-butan với olefin cao, một tỷ lệ hydrocacbon với xúc tác cao, độ hoạt động xúc tác thích hợp, chuyển khối đều, và tỷ trọng của alkylat trong vùng phản ứng là nhỏ nhất.

+ Phản ứng phân bố lại:

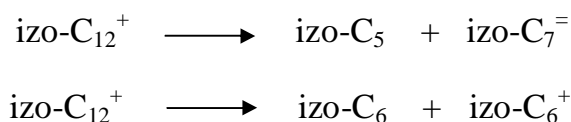
Phản ứng phân bố lại đóng vai trò bé trong quá trình alkyl hóa. Nó có thể giải thích về sự hình thành cả izo-pentan, izo-hexan và các izo-heptan.

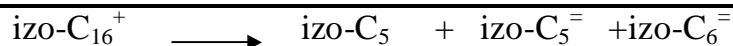
Một ví dụ về loại phản ứng này như sau:



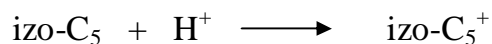
+ Phản ứng cracking :

Rất nhiều izo-butan và C<sub>5</sub> phân nhánh được tạo ra thông qua quá trình cracking để tạo nên cacbocation có phân tử thấp hơn cộng với phân tử olefin, trong khi đó buten-1, butan-2, propylen và amylen thì không có. Trong trường hợp izo-buten, sự phân đoạn lại quan trọng hơn trong quá trình alkyl hóa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



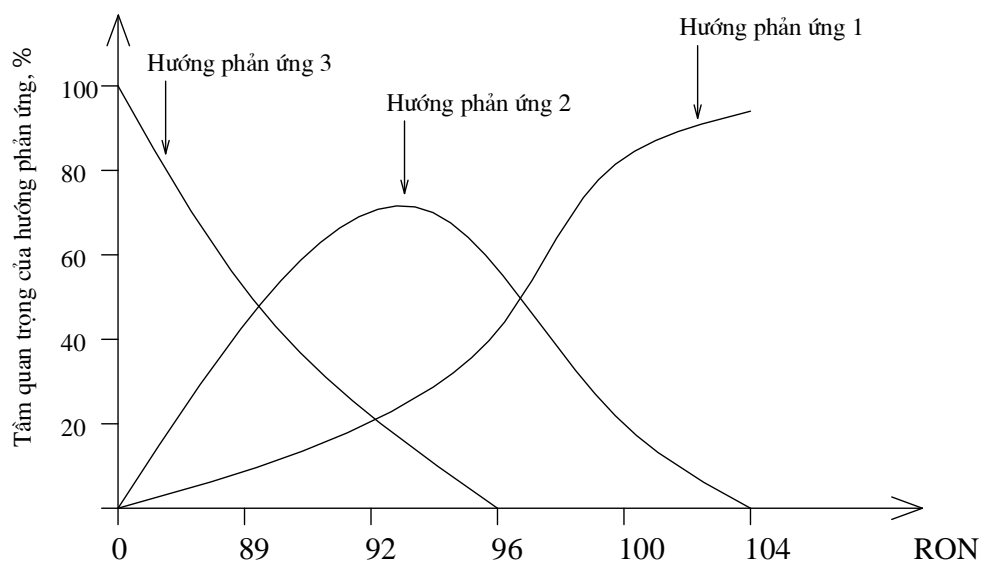


Các olefin nhanh chóng proton hóa tạo nên alkyl cation:



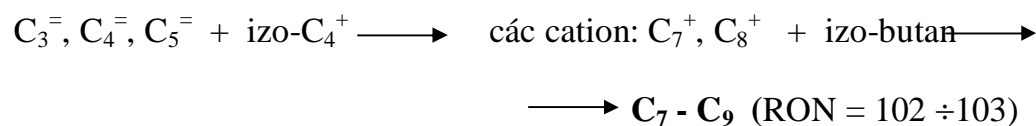
Từ cơ sở hóa học của quá trình alkyl hóa iso-butan bằng buten, ta thấy rõ thực chất của quá trình là phải tạo ra ion iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> mà phản ứng chính đó là sự chuyển ion hydrit ở iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Chỉ có các axit mạnh mới có hoạt tính xúc tác thúc đẩy tốc độ vận chuyển ion hydrit. Do vậy xúc tác alkyl hóa trong công nghiệp thường là H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tốc độ vận chuyển H<sup>+</sup> giảm khi nồng độ axit giảm. Trong công nghiệp vẫn phổ biến các quá trình ứng với xúc tác trên.

**Ảnh hưởng của các hướng phản ứng đến trị số octan của alkylat:** [29-23]

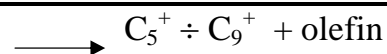


Hình II.2. Đồ thị miêu tả sự ảnh hưởng của các hướng phản ứng đến trị số octan của alkylat

+ Hướng 1:

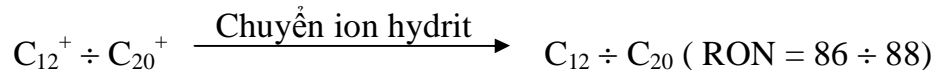


+ Hướng 2: Oligome hóa  $\longrightarrow$  C<sub>12</sub><sup>+</sup> ÷ C<sub>20</sub><sup>+</sup> (RON = 88 ÷ 89)  $\xrightarrow{\text{cracking}}$



Phần nhẹ và phần nặng cuối được sản xuất bởi hướng phản ứng này.

+ Hướng 3. Những cation nặng:



### II.3.3. Xúc tác cho phản ứng alkyl hóa:

Chất xúc tác sử dụng cho phản ứng alkyl hóa như: HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>. Hiện nay trong các nhà máy alkyl hóa trên thế giới sử dụng phổ biến hai loại xúc tác lỏng là H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HF. Ngoài ra, chất xúc tác AlCl<sub>3</sub> được sử dụng trong quá trình alkyl hóa hợp chất vòng thơm.

UOP đã phát minh ra chất xúc tác HF dạng rắn và xúc tác zeolit. Ưu điểm của loại xúc tác này là dị thể hóa hệ phản ứng, dễ tách sản phẩm, dễ tái sinh xúc tác, giảm độc hại và giảm ăn mòn thiết bị. Đối với xúc tác zeolit còn cho độ chọn lọc cao.

Nhưng xúc tác rắn chưa được ứng dụng phổ biến trong các quá trình alkyl hóa công nghiệp cũng như trên thị trường thế giới.

Khi alkyl hóa iso-butan bằng buten sử dụng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> thu được sản phẩm alkylat có chất lượng cao hơn khi dùng xúc tác HF. Kết quả thực nghiệm đã chứng minh điều này.

Bảng II.6. Trị số octan (R+M)/2 cho bởi loại xúc tác và olefin nguyên liệu

Nguyên liệu olefin	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
--------------------	----	--------------------------------

1-Buten	92 ÷ 94	95 ÷ 97
2-Buten	94 ÷ 96	95 ÷ 97
izo-Buten	91 ÷ 93	88 ÷ 90
Buten(trung bình)	92 ÷ 94	93 ÷ 95

Khi so sánh hai quá trình alkyl hóa sử dụng xúc tác HF và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> người ta tổng kết được một số điểm sau:

Bảng II.7. So sánh quá trình alkyl hóa khi sử dụng xúc tác HF và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
+ Chất xúc tác có thể tái sinh bằng chưng phân đoạn.	+ Quá trình tái sinh xúc tác đòi hỏi một phân xưởng xử lý riêng.
+ Vùng phản ứng có thể hoạt động ở khoảng nhiệt độ 30 ÷ 45°C và thiết bị phản ứng có thể làm lạnh bằng nước lạnh.	+ Vùng phản ứng hoạt động ở nhiệt độ thấp khoảng 5 ÷ 10°C, cần phải làm lạnh thiết bị phản ứng ở nhiệt độ phản ứng dưới 10°C.
+ Yêu cầu khuấy trộn vùng phản ứng thấp hơn, bởi vì HF hòa tan iso-butan cao hơn (khoảng 0.3% iso-butan trong axit).	+ Yêu cầu khuấy trộn vùng phản ứng cao hơn vì H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> hòa tan iso-butan thấp hơn so với HF (0,1%).
+ Trị số octan của alkylat thu được với nguyên liệu buten trung bình: 92 - 94 .	+ Trị số octan của alkylat thu được với nguyên liệu buten cao hơn: 93 - 95.
+ Tiêu thụ iso-butan cao hơn.	+ Tiêu thụ iso-butan thấp hơn.
+ HF có xu hướng ăn mòn mạnh hơn.	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cũng có xu hướng ăn mòn nhưng không bằng HF.
+ ở các điều kiện phản ứng HF hóa hơi và có tính độc hại cao, gây nguy hiểm cho con người.	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cũng rất độc, nhưng ở điều kiện thường nó ở thể lỏng và việc xử lý an toàn và dễ dàng hơn nhiều.

## II. ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH ALKYL HÓA.

---

Hiệu suất và chất lượng alkylat được xác định không chỉ không chỉ do tính chất của nguyên liệu và xúc tác mà còn do ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ của quá trình alkyl hóa đó là các thông số chính sau:

- Nhiệt độ phản ứng.
- Thời gian phản ứng.
- Tỷ lệ iso-butan/buten.
- Nồng độ axit.
- Nồng độ iso-butan trong vùng phản ứng.
- Với áp suất chỉ chọn sao cho tiến hành công nghiệp thuận lợi với nghĩa duy trì trạng thái nào đó thích hợp của tác nhân mà thôi.

Chế độ công nghệ ở các dây chuyền khác nhau sẽ được điều chỉnh khác nhau. Bây giờ chúng ta sẽ xét kỹ các yếu tố này (xem hình II.3).

### **II.1. Nhiệt độ phản ứng.** [212-4]

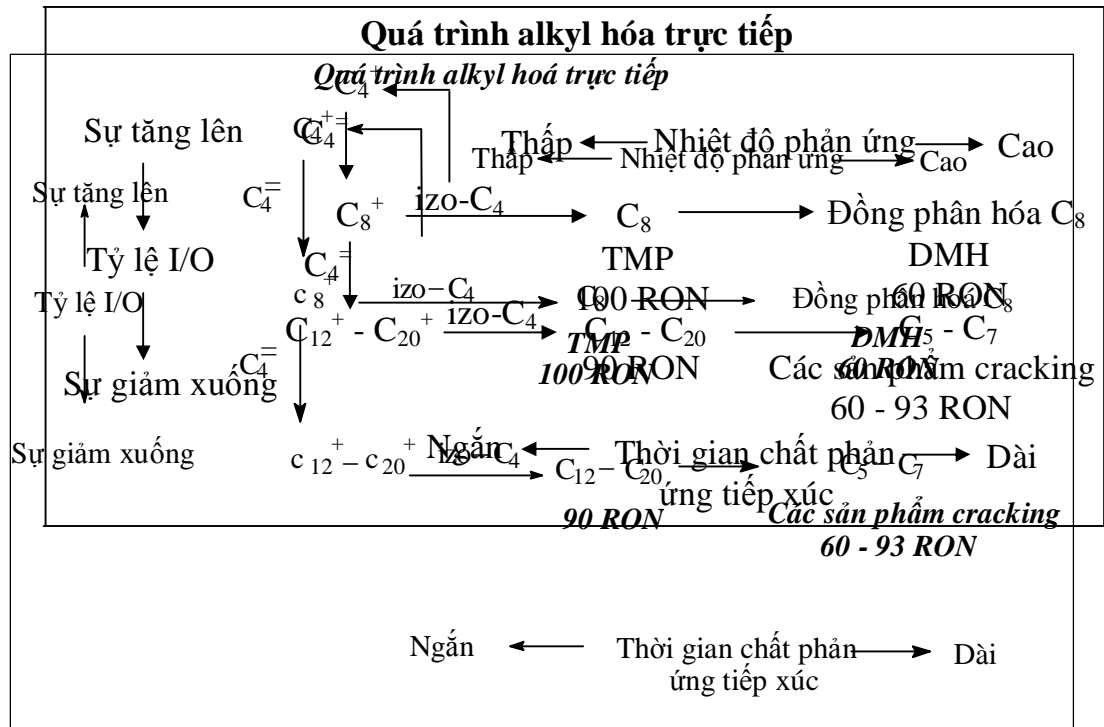
Nhiệt độ là thông số rất quan trọng của quá trình alkyl hóa, có ảnh hưởng khá phức tạp đến quá trình này. Khi nhiệt độ tăng, độ nhớt của các tác nhân giảm xuống, điều đó cho phép tăng cường khuấy trộn làm cho các tác nhân phản ứng tiếp xúc với nhau tốt hơn, nhờ vậy giảm được năng lượng khuấy trộn. Song khi tăng nhiệt độ, các phản ứng phụ như polyme hoá, oligome hoá và oxi hóa lại tăng lên và có tốc độ mạnh tương đương với tốc độ phản ứng alkyl hóa. Vì thế độ chọn lọc của quá trình giảm xuống, giảm nồng độ axit và tăng tiêu hao axit, làm giảm chất lượng alkylat (trị số octan giảm, độ ổn định thấp).

Nếu hạ thấp nhiệt độ đến một giới hạn nhất định nào đó, sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình alkyl hóa, làm cho độ chọn lọc tăng, giảm tiêu hao xúc tác và hiệu suất cũng như chất lượng alkylat tăng lên. Yếu tố hạn chế khi giảm nhiệt độ là làm tăng độ nhớt của các tác nhân và axit, làm tiêu tốn năng lượng

khuấy trộn và chất tải nhiệt. Trong trường hợp này cũng khó tạo thành nhũ tương tốt thích hợp cho phản ứng alkyl hóa.

Trong công nghiệp alkyl hóa, nhiệt độ thích hợp đối với xúc tác axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là nhiệt độ từ 4 ÷ 10°C.

Giá trị cụ thể nhiệt độ phản ứng được chọn cần phân tích đến ảnh hưởng của các thông số khác và các chỉ tiêu kinh tế của quá trình, sao cho đảm bảo chỉ tiêu chất lượng và hiệu suất alkylat. Ví dụ theo thời gian phản ứng, nồng độ xúc tác giảm, hoạt tính xúc tác giảm người ta có thể tăng nhiệt độ lên 2 ÷ 3°C trong khoảng cho phép để bù lại hoạt tính của xúc tác nhằm duy trì hiệu suất không đổi của alkylat.



Hình II.3. Quá trình alkyl hóa trực tiếp ảnh hưởng bởi các yếu tố

## II.2. Thời gian phản ứng.[213-4]

Thời gian phản ứng của quá trình alkyl hóa xác định bởi hai yếu tố cơ bản:



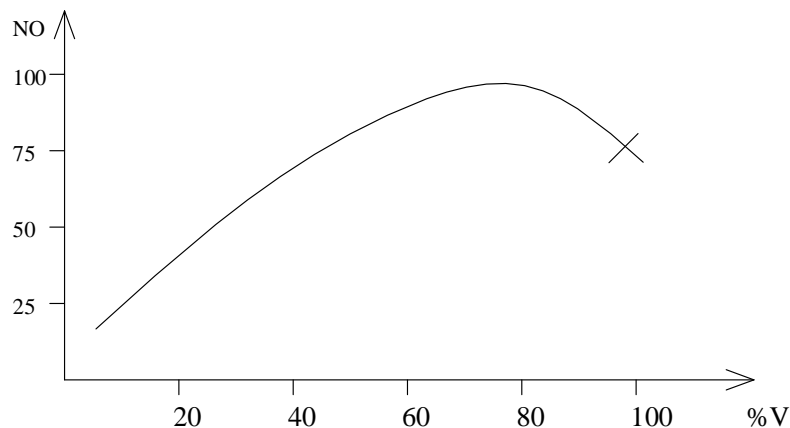
+ Tốc độ lấy nhiệt khỏi vùng phản ứng đủ để điều chỉnh nhiệt độ của phản ứng.

+ Thời gian cần thiết đủ để izo-butan hòa tan vào pha axit tạo nhũ tương.

Nhờ thế sẽ đảm bảo tiến hành như mong muốn và hạn chế các phản phụ.

Do thiết bị hoạt động liên tục, để khống chế thời gian phản ứng người ta khống chế qua tỷ lệ giữa axit và hydrocacbon trong vùng phản ứng của reactor. Thông thường tỷ số này được chọn bằng 1/1 đến 2/1, tại đó chất lượng alkylat là tốt nhất.

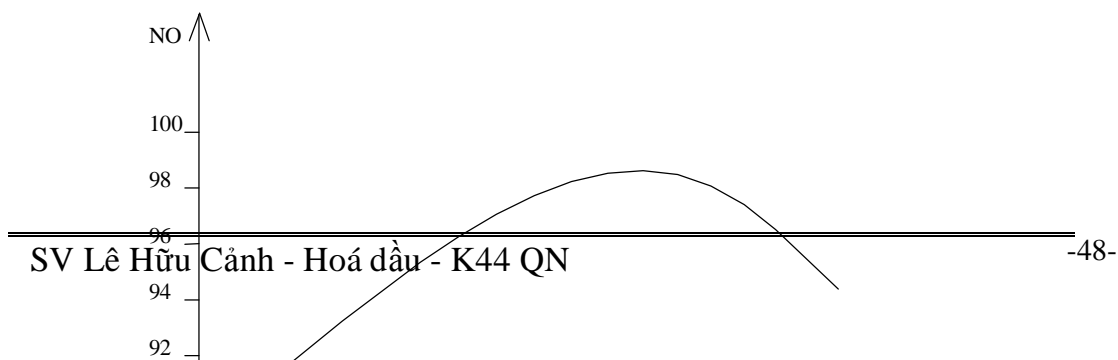
Trong thực tế, để đạt hiệu suất cực đại, thời gian tiếp xúc trong reactor với xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> thường từ 20 đến 30 phút.



Hình. II.4 ảnh hưởng của tỷ lệ axit/RH đến chất lượng của alkylat

### II.3. Nồng độ axit.[214-4]

Để alkyl hóa phân đoạn C<sub>4</sub>, người ta thường dùng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có nồng độ từ 90 ÷ 98,5%. Nâng cao nồng độ của axit trong giới hạn này sẽ tạo điều kiện hoàn thiện tính chất của alkylat mà trước hết là tính chất chống kích nổ của nó.



Hình II.5. Sự phụ thuộc giữa nồng độ axit và chất lượng alkylat

Đường cong phụ thuộc giữa trị số octan của alkylat vào nồng độ của axit chuyển qua cực đại rất rõ ràng ở nồng độ axit 95 ÷ 96%.

Người ta giải thích điều đó có thể do ở nồng độ này sẽ thuận lợi cho quá trình vừa alkyl hóa vừa đồng phân hóa để cho nhiều 2,2,4-trimetyl pentan là cấu tử có trị số octan cao. Và như trên chúng ta đã thấy axit đặc tạo điều kiện vận chuyển ion hydrit nên nồng độ của axit phải đảm bảo yêu cầu.

Để alkyl hóa izo-butan bằng buten, quá trình dùng xúc tác rộng rãi với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có nồng độ 96 ÷ 98% khối lượng. Nồng độ axit lớn hơn không mong muốn vì tính chất oxy hóa mạnh của nó, tính chất này làm phức tạp thêm quá trình như dễ tạo nhựa, dễ tạo SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S và giảm hiệu suất alkylat. Khi nồng độ axit thấp nó xúc tác cho quá trình polyme hóa và dễ tạo thành các alkyl sunfat tương ứng và khi đốt nóng bị phân hủy thành các hợp chất ăn mòn và làm loãng nhanh axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Vì thế hệ thống sẽ đạt được khả năng phản ứng cực đại trong trường hợp khi nồng độ olefin hòa tan vào bằng đúng lượng ion cacboni.

Trong quá trình làm việc nồng độ axit giảm xuống do hai nguyên nhân chính sau: [215-8]

- Do tích lũy trong axit các hợp chất cao phân tử (este phức tạp của H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hydrocacbon cao phân tử...)

- Do pha loãng bởi nước được tạo ra từ các phản ứng phụ hay có sẵn trong nguyên liệu tích lũy lại. Chẳng hạn một phân tử olefin có thể tác dụng với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc tạo ra một lượng nước theo phương trình:



Do đó một phần xúc tác phải lấy ra khỏi hỗn hợp phản ứng và bù vào đó một lượng mới có nồng độ cao. Lượng axit tiêu hao là 5 ÷ 7 kg / 100 lít alkyl.[120-7]

Trong thiết bị phản ứng, tỷ lệ thể tích giữa axit và hydrocacbon vào khoảng 1 : 1, thậm chí có thể đến 70% (thể tích) axit. Lượng xúc tác dư sẽ được tách ra trong thiết bị tách và đưa trở lại thiết bị phản ứng.

Hỗn hợp phản ứng là hệ hai pha phân tán vào nhau nhờ cánh khuấy hay hệ thống bơm phân tán cũng gây ảnh hưởng đến nồng độ axit, vì rằng nếu các bộ phận này không đủ khả năng cho phép nhận nhũ tương tốt sẽ tạo điều kiện tiến hành các phản ứng phụ không mong muốn và như vậy sẽ làm giảm nồng độ axit cũng như hiệu suất và chất lượng alkylat. [120-7]

Bảng II.8. Độ hòa tan của izo-butan trong axit

Axit	Nồng độ axit	Độ hòa tan(% khối lượng)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,5	0,1
	cân bằng	0,4

#### II.4. Nồng độ izo-butan trong vùng phản ứng.[215-4]

Do khả năng hòa tan izo-butan trong pha axit rất nhỏ (H<sub>2</sub>SO là 0,1%), nên muốn tăng tốc độ phản ứng, nồng độ izo-butan cần phải đạt cực đại trong vùng phản ứng. Độ hòa tan cũng còn phụ thuộc vào độ khuấy trộn đặc biệt trong reactor.

Olefin hầu như hòa tan tức thời trong axit nên lượng olefin đưa vào cần phải chia nhỏ để hạn chế phản ứng phụ. Điều này được khống chế qua tỷ lệ giữa izeo-butan/buten. Trong công nghiệp, tỷ lệ này thay đổi từ 5/1 đến 15/1, nghĩa là sử dụng một lượng dư rất lớn izeo-butan.

Khi sử dụng lượng dư izeo-butan so với buten sẽ hạn chế toàn bộ các phản ứng phụ và có ảnh hưởng tốt đến hiệu suất alkylat, tăng hàm lượng sản phẩm mong muốn, tăng trị số octan và giảm tiêu hao xúc tác. Tuy vậy không nên dùng lượng dư quá lớn izeo-butan vì khi đó chi phí tái sinh nó sau phản ứng sẽ rất cao. Tỷ lệ mol tối ưu trong trường hợp này là từ 4/1 đến 6/1. Ngoài ra khi quan sát mối quan hệ giữa nồng độ izeo-butan trong dòng sản phẩm ra khỏi reactor và chất lượng alkylat, người ta thấy rằng chất lượng của alkylat mà cụ thể là tính chống kích nổ của sản phẩm tăng lên hầu như tỷ lệ thuận với nồng độ izeo-butan trong dòng chất ra khỏi reactor. Vì vậy, hàm lượng izeo-butan khi đó được dùng để đánh giá chất lượng alkylat.

Sự phụ thuộc giữa tính chống kích nổ của alkylat vào nồng độ izeo-butan trong dòng sản phẩm ra khỏi reactor được xác định theo bảng II.9 thông qua chỉ số F, trong đó F được tính theo phương trình của Smith và Pinkerton như sau:

$$F = \frac{C_{1s} \cdot (I/O)}{100 \cdot (V.S)_o}$$

Trong đó:

$C_{1s}$  : % V của izeo- butan trong sản phẩm alkylat.

I/O : tỷ lệ izeo-butan/olefin trong nguyên liệu nạp vào reactor.

$(V.S)_o$  : tốc độ nạp nguyên liệu riêng của olefin.

Bảng II.9. Giá trị RON của alkylat phụ thuộc vào F nguyên liệu. [233-1]

Tác nhân alkyl hóa	F = 4	F = 10	F = 20	F = 40	F = 200
--------------------	-------	--------	--------	--------	---------

Propylen	88	88,8	89,6	90,3	92,0
Penten	89,6	90,7	91,6	92,5	90,4
Butylen	94,2	94,8	95,9	95,8	97,0

### III. CÁC CÔNG NGHỆ ALKYL HÓA IZO-BUTAN BẰNG OLEFIN

#### III.1. Đặc điểm chung:

Công nghệ alkyl hóa izo-butan bằng các olefin bắt đầu xuất hiện từ trước chiến tranh thế giới lần thứ hai, nhưng phải đến những năm gần đây mới đạt được mức độ hoàn thiện. Ban đầu xúc tác được sử dụng là AlCl<sub>3</sub> nhưng hiện nay người ta đã thay thế bằng xúc tác lỏng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và HF, thế hệ dùng xúc tác AlCl<sub>3</sub> hầu như không còn tồn tại.

- Các quá trình thương mại: [52-21]

Trong 15 năm qua sự phát triển của quá trình alkyl hóa axit sunfuric tập trung vào việc giảm chi phí đầu tư, tăng cường sự tiếp xúc giữa các chất phản ứng và xúc tác. Ba hệ thống lò phản ứng được sử dụng trong quá trình alkyl hóa xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là: lò tiếp xúc, lò phản ứng nhiều giai đoạn và thùng định giờ. Những điểm khác nhau giữa các loại lò là phương pháp, cường độ tiếp xúc với các chất phản ứng cũng như với chất xúc tác và phương pháp làm lạnh, tuy nhiên sản phẩm thu được từ các hệ thống lại rất tương đồng.

Trong báo cáo này, sẽ giới thiệu ba hệ thống được sử dụng rộng rãi nhất là: Lò phản ứng nhiều giai đoạn của M.W. Kellogg Corp với hệ thống làm lạnh tự động, sau này được Exxon nâng cấp và lò phản ứng của Stratco do hãng Stratford Engineering Co's Stratco thiết kế với hệ thống làm lạnh dòng chảy (dùng đường ống). Mặc dù một vài nhà tinh chế vẫn sử dụng lò phản ứng kiểu thùng định giờ, nhưng trong 25 năm qua loại này đã không còn sản xuất nữa.

- Công nghệ alkyl hóa iso-butan bằng các olefin dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có những ưu điểm sau: [217-4]

Đặc điểm nổi bật của quá trình dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là tiến hành ở nhiệt độ thấp, do đó để lấy nhiệt khỏi vùng phản ứng người ta có hai phương pháp chính:

+ Làm lạnh bằng dòng sản phẩm ra khỏi reactor hay bằng các tác nhân lạnh khác như: NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH...

+ Cho bay hơi một phần iso-butan bên trong reactor.

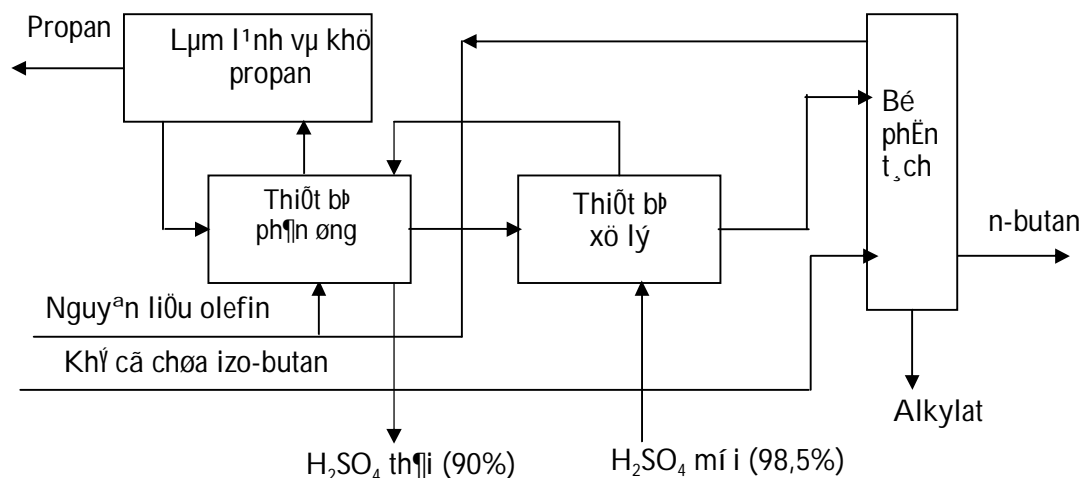
Sản phẩm phản ứng được tách axit một cách đơn giản, axit bị tiêu hao được thay thế bằng axit mới.

Dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong quá trình alkyl hóa thì không cần quan tâm đặc biệt đến an toàn và môi trường.

### III.2. Các quá trình công nghệ alkyl hóa iso-butan bằng olefin.

#### III.2.1 Công nghệ alkyl hóa iso-butan bằng olefin nhẹ dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Sơ đồ công nghệ gồm các bộ phận chính:



Hình II.6. Sơ đồ khối của quá trình alkyl hóa dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Nguyên liệu olefin trước tiên được trộn lẫn với izeo-butan rồi đưa vào thiết bị phản ứng. Nhiệt phản ứng được lấy ra bằng cách làm lạnh dòng sản phẩm ra hoặc cho bay hơi trực tiếp một phần izeo-butan. Hỗn hợp phản ứng sau khi xử lý H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> được tách ra ở tháp chưng thành izeo-butan và alkylat, phần đỉnh cho quay trở lại phản ứng.

### **III.2.2 Công nghệ alkyl hóa dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Kellogg. [55-25]**

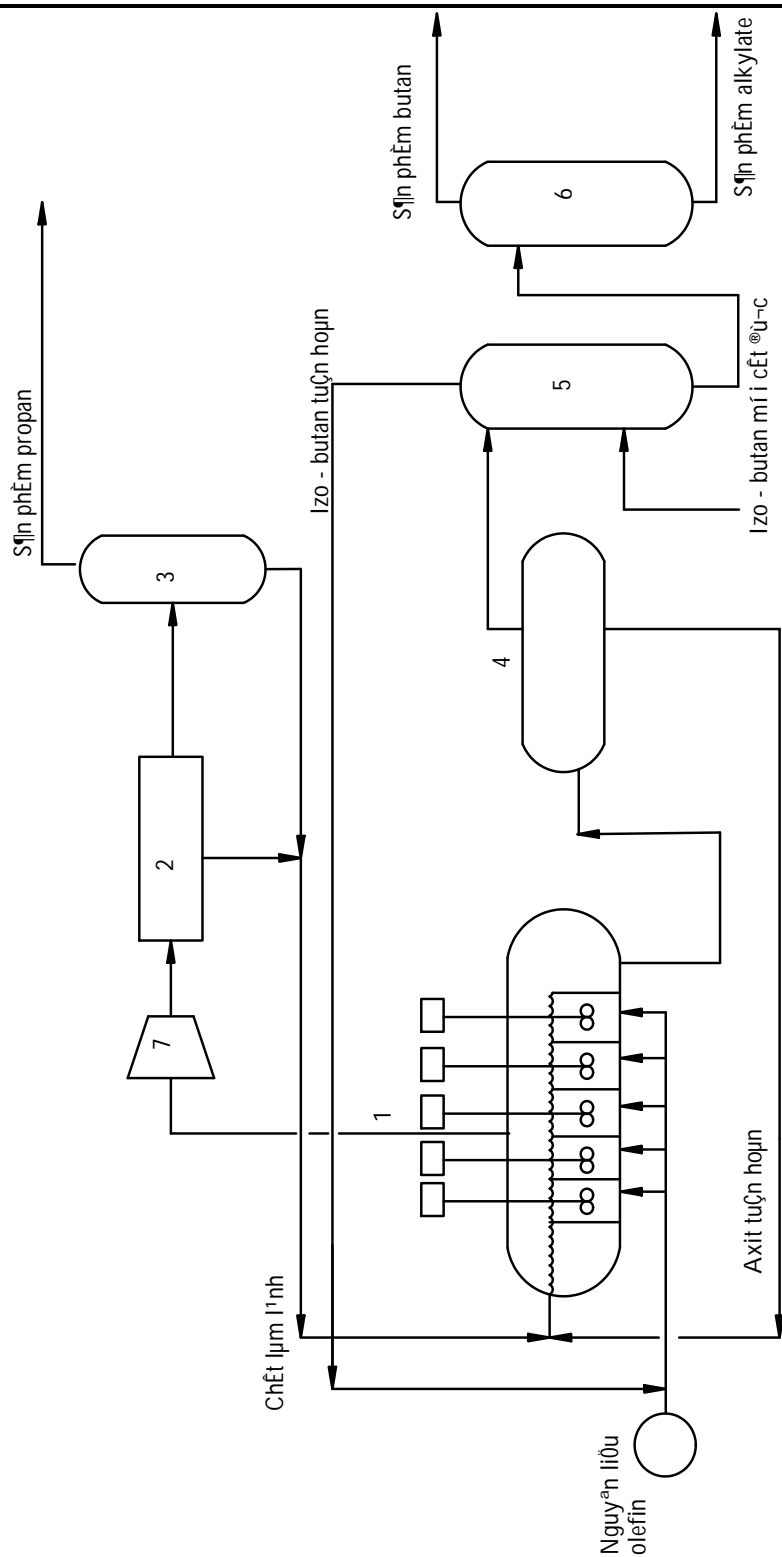
Sơ đồ công nghệ alkyl hóa dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Kellogg được mô tả trên hình II.9. Với công nghệ dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Kellogg alkyl hóa izeo-butan được tiến hành với propylen, butylen, pentylen thành xăng Mogas có trị số octan cao và áp suất hơi bão hòa thấp.

#### ***Nguyên lý hoạt động của quá trình:***

Nguyên liệu olefin và izeo-butan tuần hoàn đi vào thiết bị phản ứng (1). Hỗn hợp được khuấy trộn kỹ và có sự tiếp xúc với H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> được cho vào từ bên trái của hệ thống và đi qua lần lượt từng thiết bị. Nhiệt của phản ứng được lấy ra bằng cách cho bay hơi một phần hydrocacbon có trong hỗn hợp phản ứng để giữ cho nhiệt độ phản ứng ở 40°F (khoảng 4 ÷ 5°C). Phần hydrocacbon bay hơi được đưa đến thiết bị làm lạnh nén ép (2) và phần ngưng được trở lại thiết bị phản ứng (1). Propan được tách ra ở đỉnh tháp (3), ở đây một phần propan được chuyển hóa tiếp tục làm nguyên liệu cho nhà máy. Sản phẩm phản ứng được đưa đến thiết bị phân ly (4), ở đó hydrocacbon được tách ra khỏi xúc tác axit sunfuric và axit được đưa đi tái sinh. Hydrocacbon mới tách ra được đưa đến tháp tách izeo-butan (5) cùng với một phần izeo-butan mới được cất. Phần cất ở đỉnh tháp (5) giàu izeo-butan được đưa trở lại phản ứng (1). Phần đáy được đưa đến thiết bị tách butan (6) để lấy ra phần đáy là sản phẩm alkylat. Phần đỉnh của tháp (6) là sản phẩm butan.







- 1. Thiết bị alkyl hoá
- 2. Thiết bị lọc rắn
- 3. Thiết bị tách propane
- 4. Thiết bị phân ly
- 5. Thiết bị tách isobutane
- 6. Thiết bị tách butane
- 7. Máy nén

Hình 11.9 : Sơ đồ công nghệ alkyl hoá, dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Kellogg

**Cấu trúc lò phản ứng:** [236-1]

Reactor thường có 5 bậc, trong mỗi bậc đều có bộ phận khuấy trộn mạnh nên tạo được nhũ tương thích hợp cho phản ứng. Các bậc được cách nhau bằng tấm chắn hình chữ L. Cuối cùng là phòng lấn gồm hai vùng, vùng 1 là vùng chứa axit vùng 2 là vùng chứa alkylat. Olefin được dẫn đồng thời vào 5 bậc với tỷ lệ đã chọn trước (hình II.10). Với reactor loại này phản ứng giải nhiệt nhờ sự bốc hơi của izeo-butan dư có hiệu quả hơn do việc điều khiển nhiệt độ dễ dàng hơn.

Điều kiện làm việc của thiết bị alkyl hóa như sau:

- Nhiệt độ: 4 ÷ 10°C
- Áp suất 1 ÷ 3 kG/cm<sup>2</sup>.

Sự thay đổi nồng độ của các cấu tử tham gia vào nồng độ phản ứng trong reactor như sau:

Bảng II.10. Sự thay đổi nồng độ của các cấu tử vào nồng độ phản ứng trong reactor. [234-1]

Bậc N <sub>o</sub>	% izeo-butan	Tỷ lệ izeo-butan/olefin
1	83	30,5
2	76	28,2
3	68,5	22,1
4	59,8	18,1
5	50,5	14,3
Trung bình	67,6	22,2

Đặc tính chủ yếu của quá trình:

+ Sử dụng công nghệ tự làm lạnh với hiệu quả cao. Nó cho phép làm lạnh cho nhiệt độ thấp hơn để cho sản phẩm có chất lượng cao hơn nhưng năng suất thấp hơn.

+ Sử dụng hệ thống làm lạnh từng bậc với nồng độ izo-butan trung bình.

+ Sử dụng vận tốc bề mặt thấp trong phản ứng để thu được sản phẩm chất lượng cao, loại trừ vấn đề ăn mòn trong thiết bị cất phân đoạn và sự tạo thành este

+ Lò phản ứng hoạt động ở áp suất thấp, độ tin cậy của thiết bị cao, nhất là ở những van của thiết bị khuấy trộn.

+ Sử dụng 5 lò phản ứng đơn liên kết với nhau bên trong một thiết bị chính để làm hạ giá thành của dây chuyền công nghệ.

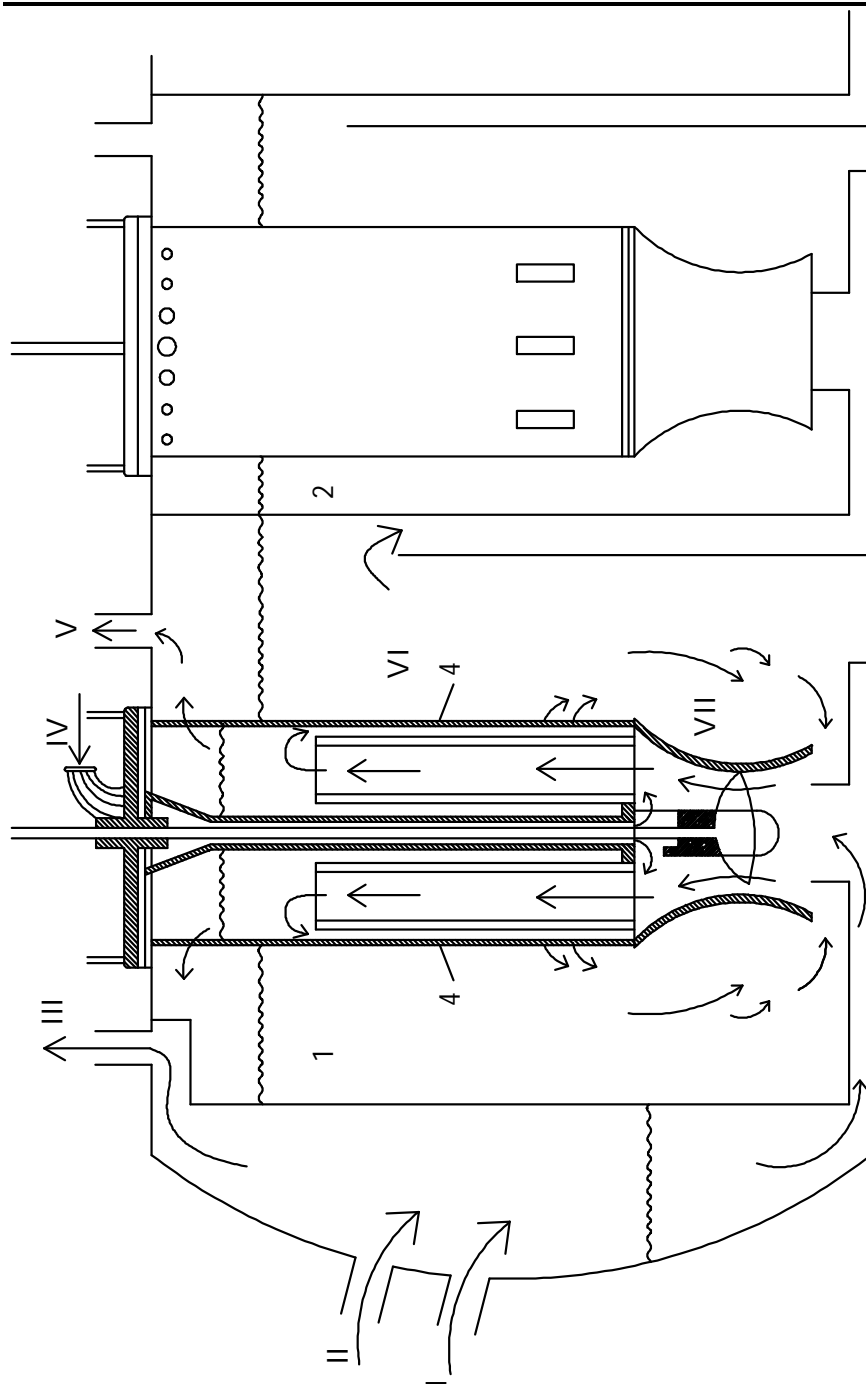
Sản lượng thu được của quá trình:

- Alkylat : 1,78 bbl C<sub>5</sub><sup>+</sup>/ bbl nguyên liệu buten.
- izo-butan lỏng: 1,17 bbl/ bbl nguyên liệu buten.
- Chất lượng alkylat: RON = 96, MON = 94.

Những tiêu tốn cho một barrel alkylat:

- Nước làm lạnh (20°F): 1,000 gal	2,1
- Năng lượng điện, kWh	10,5
- Hơi nước; 60 psi, 1b	200
- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1b	19
- NaOH, 100 ; 1b	0,1





**Hình II.10: Cấu trúc của bể phản ứng**

1,2. Các vị trí phản ứng; 3. Các khuỷu; 4. Các trục khuấy;

I - Axít; II - Izo - butan; III, V - RH lượng lớn; IV - Olefin; VI - Sản phẩm chuyển  
Sang buồng sau; VII - Hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn mạnh

### III.2.3. Công nghệ alkyl hóa dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Exxon: [58-21]

---

Hiện tại Exxon sử dụng công nghệ alkyl hóa làm lạnh tự động giống như của M.W.Kellogg. Công nghệ Exxon có công suất khoảng 80.000 thùng/ngày.

***Lò phản ứng kiểu làm lạnh:***

Exxon cho rằng họ đã có một số thay đổi đáng kể trong công đoạn phản ứng của làm lạnh tự động alkyl hóa so với thiết kế cũ của Kellogg.

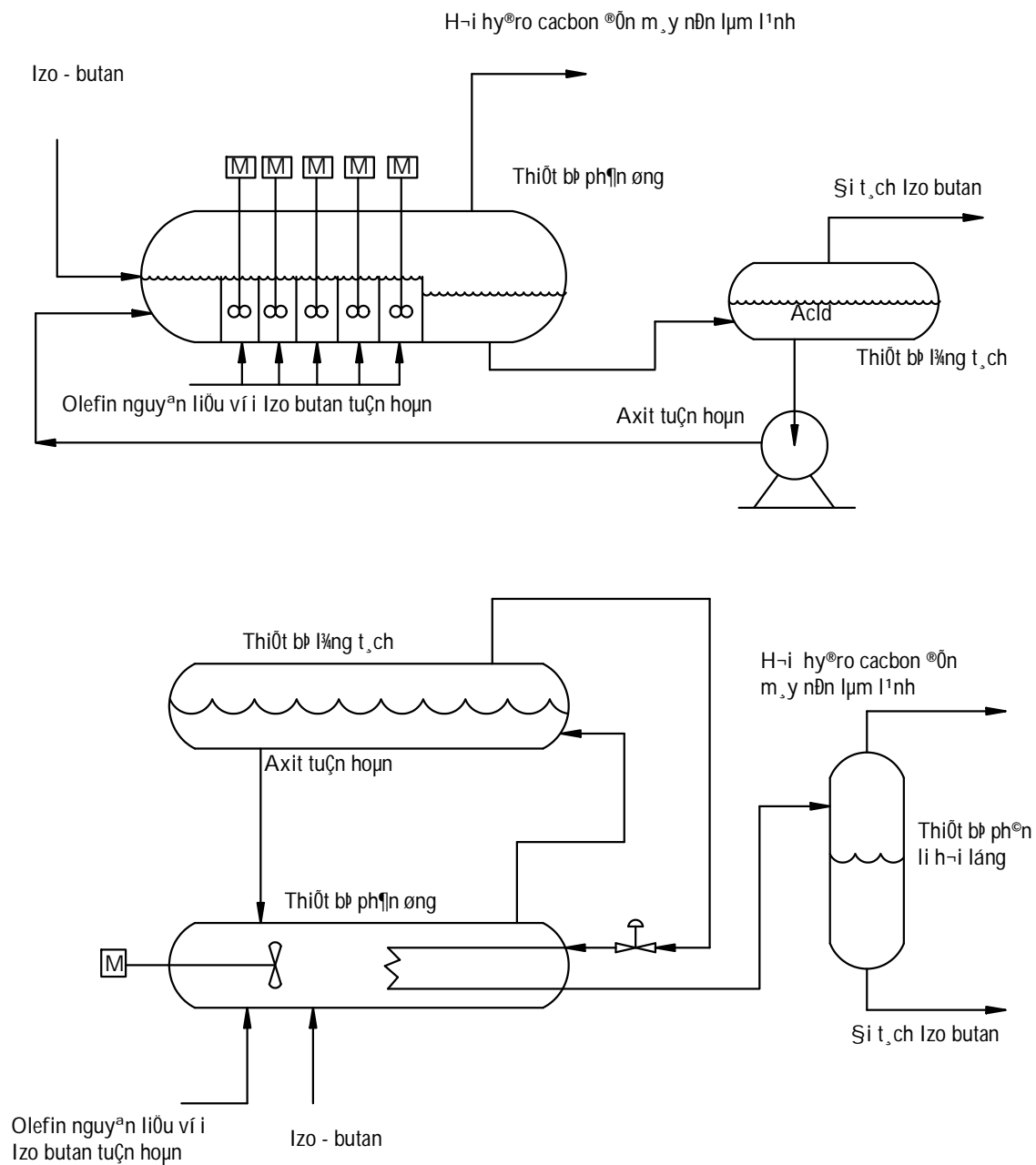
Những thay đổi độc quyền này thể hiện ở các đặc điểm sau:

- Sự tiếp xúc giữa hydrocarbon và các phân đoạn axit
- Việc phun olefin vào vùng phản ứng
- Tốc độ không gian

Lò phản ứng làm lạnh tự động của Exxon gồm một thùng rộng thẳng đứng có nhiều vách ngăn vận hành ở áp suất 0,07 kG/cm<sup>2</sup> (10psi) và một bể lắng axit riêng biệt (hình II.11).

Nguyên liệu olefin hòa lẫn với iso-butan tuần hoàn từ tháp tách iso-butan và dẫn vào từng thiết bị phản ứng. Việc hòa lẫn này làm giảm các phản ứng trùng hợp. Việc khuấy trộn trong từng thiết bị tạo ra một nhũ tương trong đó axit là pha liên tục.

Nhiệt độ trung bình trong từng thiết bị được duy trì khoảng 4,5°C (45°F) bằng cách bay hơi một phần hydrocarbon dễ bay hơi để lấy nhiệt phản ứng (chủ yếu là iso-butan). Các chất bay hơi bị loại trừ khỏi đỉnh lò phản ứng và được chuyển đến thiết bị lắng tách trước khi vào máy nén làm lạnh. Do vậy không có sự bằng nhau nhiệt độ khối phản ứng và chất làm lạnh. Nhiệt độ cao hơn ở thiết bị phản ứng làm lạnh tự động so với alkyl hóa làm lạnh bằng dòng chảy, cho phép đầu hút của máy nén vận hành ở áp suất cao hơn, làm giảm năng lượng cần thiết cho máy nén làm lạnh.



Hình II.11: Hồ thàng l<sup>u</sup>m l<sup>o</sup>nh từ <sup>o</sup>éng của Exxon

Hình II.11 cũng cho thấy tại sao nồng độ izo-butan và trị số octan của alkylat giảm khi phản ứng của chất nhũ tương chuyển động qua lò phản ứng. Vì tất cả izo-butan được cho vào ở thiết bị đầu tiên và chỉ một số ít olefin bị ăn mòn ở từng ngăn nên tỷ lệ izo-butan so với olefin cao hơn so với trong thiết kế ở một thiết bị phản ứng. Vì nhũ tương tham gia phản ứng chuyển động từ ngăn này sang ngăn khác nên khi olefin phun vào nhiều hơn càng có nhiều izo-butan bị bay hơi và trị số octan giảm xuống. Từ đó chất lượng alkylat cao nhất thu được trong ngăn đầu tiên và chất lượng này giảm xuống trong các ngăn tiếp theo.

Nồng độ izo-butan trung bình cần thiết cho thiết bị phản ứng một hay nhiều ngăn là như nhau tại cùng một mức tuần hoàn izo-butan. Từ đó chất lượng sản phẩm cần phải như nhau trong cùng các điều kiện vận hành. Exxon cho rằng vận tốc không gian và nhiệt độ thấp hơn của hệ thống thiết bị phản ứng làm lạnh tự động sẽ cho chất lượng alkylat cao hơn.

#### **III.2.4. Công nghệ alkyl hóa dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Straco: [56-25]**

Với công nghệ dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Straco, alkyl hóa izo-butan được tiến hành với propylen, butylen, amylen thành các hydrocacbon mạch nhánh có trị số octan cao mà chủ yếu là izo-octan. Quá trình sử dụng phương pháp làm lạnh dòng chảy. Sản phẩm là xăng Mogas có trị số octan cao và xăng máy bay(hình II.12).

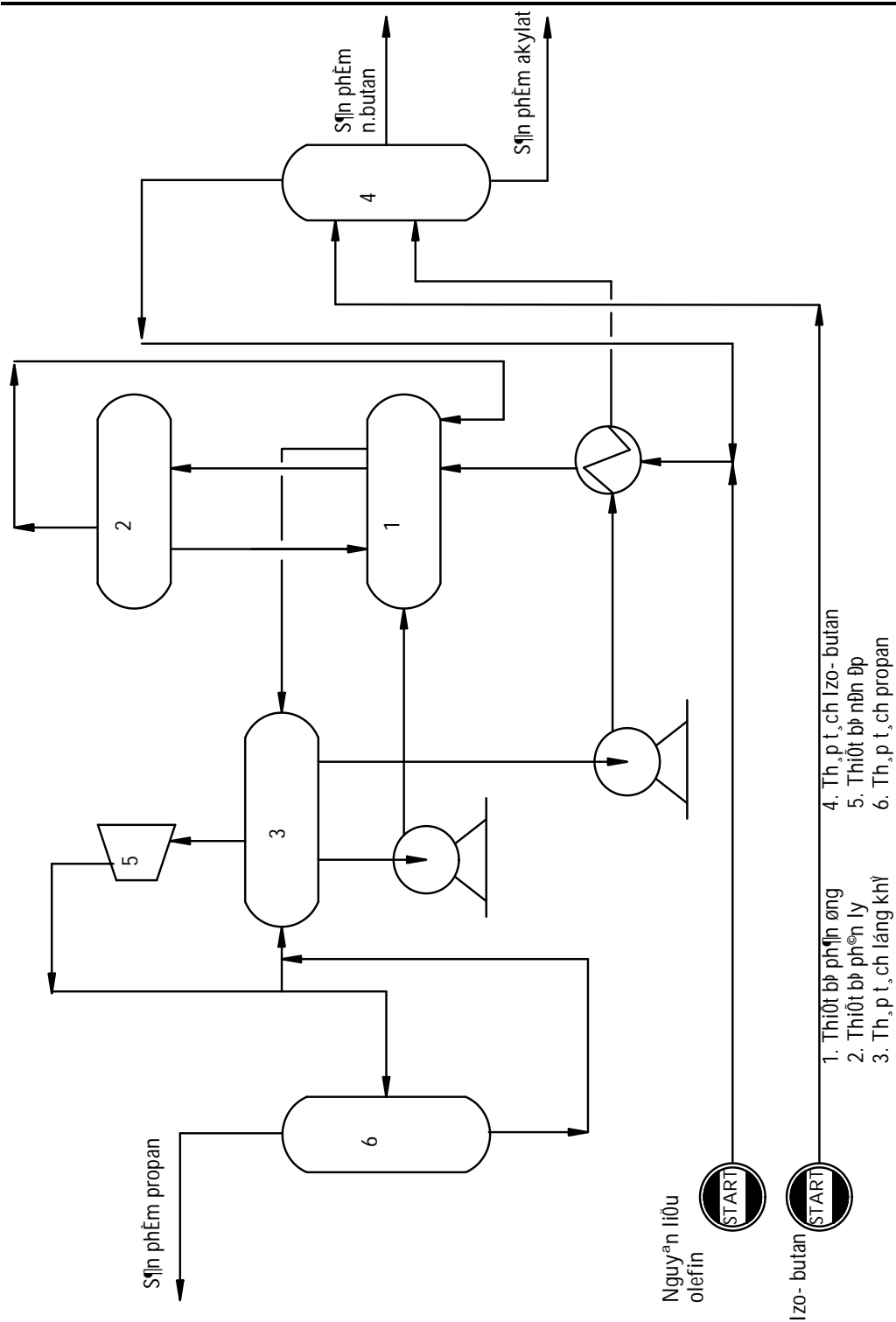
##### **Nguyên lý hoạt động của quá trình:**

Nguyên liệu olefin, izo-butan và xúc tác được trộn lẫn và khuấy trộn đều trước khi tới thiết bị phản ứng (1). Ở đây chất lỏng được tuần hoàn trở lại với mức độ cao để tăng cường sự tiếp xúc giữa hydrocacbon với xúc tác axit từ thiết bị phân ly(2) đến. Toàn bộ thể tích của dung dịch trong thiết bị phản ứng một được duy trì ở nhiệt độ đều nhau. Nhiệt độ bên trong khối phản ứng khoảng 1°F. Sản phẩm đi ra khỏi thiết bị phản ứng được đưa qua nồi chưng



---

(3) và tháp tách izo-butan (4). Phần bay hơi của nồi chưng (3) được đưa đến thiết bị nén ép (5), ở đây có các thiết bị làm lạnh tại chỗ, sau đó qua thiết bị tách propan (6).



Hình II.12: Công nghệ alkyl hoá xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của hãng Stratco. Inc

Phần cất từ tháp tách iso-butan (4), dòng chất làm lạnh tái sinh (6) và toàn bộ lượng iso-butan tái sinh được đưa trở lại thiết bị phản ứng. Hàm lượng iso-butan và hầu hết các hydrocacbon khác được duy trì xuyên suốt trong pha lỏng của thiết bị phản ứng, đó là quá trình hoạt hóa cho phản ứng alkyl hóa. Công nghệ tái sinh xúc tác tại chỗ cũng được sử dụng.

Sản phẩm alkylat thu được có RON = 92 ÷ 96 và MON = 90 ÷ 94. Nếu nguyên liệu đầu chỉ có iso-butan và butylen thì alkylat thu được có RON cao và bằng khoảng 98.

Những tiêu tốn cho 1 bbl alkylat:

- Năng lượng điện, kWh	13,5
- Hơi nước, 150 psi, 1b	180
- Nước làm lạnh (20°F), 103 gal	1,85
- Axit, 1b	15
- NaOH, 1b	0,1

**a) Quá trình làm lạnh bằng dòng chảy(Stratco):** [53-21]

Hệ thống làm lạnh bằng dòng chảy Stratco thiết kế cho 75% công suất alkyl hóa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trên toàn thế giới với tổng công suất gần 55.900 tấn/ ngày.

**Lò phản ứng** (Hình II.13) :

Lò phản ứng là một bình áp lực chứa một hệ thống trao đổi nhiệt, một ống lưu thông bên trong và một dụng cụ đẩy hỗn hợp. Công đoạn phản ứng được thực hiện ở áp lực từ 3,5 ÷ 4,9 kG/cm<sup>2</sup> (50 ÷ 70 psi) để tránh sự bay hơi. Trong những năm 40 lò phản ứng được đặt theo chiều thẳng đứng, nhưng đến cuối những năm 50 được đặt nằm ngang. Sự thay đổi này phù hợp với việc tiết kiệm chi phí xây dựng cũng như chi phí bảo dưỡng.

Các điều kiện sử dụng đặc thù và tối ưu:

Bảng II.10. Các điều kiện sử dụng của lò phản ứng Stratco

Các thông số	Dãy đặc thù	Tối ưu
Nhiệt độ vùng phản ứng (°C)	5,6 ÷ 18,3	5,6 ÷ 10
Tốc độ không gian (hr <sup>-1</sup> )	0,2 ÷ 0,5	0,2 ÷ 0,3
izo-butan trong dòng phản ứng	55 ÷ 75	62 ÷ 70
Độ axit trong lò phản ứng	40 ÷ 60	50 ÷ 60

Nguyên liệu hydrocarbon và sự tuần hoàn nhũ tương của axit được đưa vào trong lò, phía đầu hút của cánh khuấy.

Nhũ tương hydrocarbon axit được hình thành khi chúng đi qua cánh khuấy. Nhũ tương lưu thông liên tục ở mức độ cao xung quanh vách ngoài và ngược trở lại thông qua ống thay đổi nhiệt độ nơi mà sự phát triển của alkyl hóa và năng lượng được cung cấp bởi cánh khuấy bị loại bỏ. Nhờ sự tuần hoàn cao này tránh được bất kỳ sự thay đổi nhiệt độ đáng kể nào giữa các điểm khác nhau của lò phản ứng.

Trong một năm trước đây thiết kế của lò phản ứng đã có những sự thay đổi làm nâng cao chất lượng alkylat và giảm giá thành vận hành:

- ống thay đổi nhiệt độ dài hơn, nhằm tăng bề mặt trao đổi nhiệt.
- Việc hoàn thiện hơn vị trí của ống thay đổi nhiệt độ làm tăng 50% hệ số trao đổi nhiệt.
- Đầu thủy động được đặt dưới tâm của ống dẫn để giảm tối đa axit bị lắng dưới đáy lò phản ứng.
- Việc tiếp liệu hydrocarbon và hệ thống phun axit được nâng cấp.

---

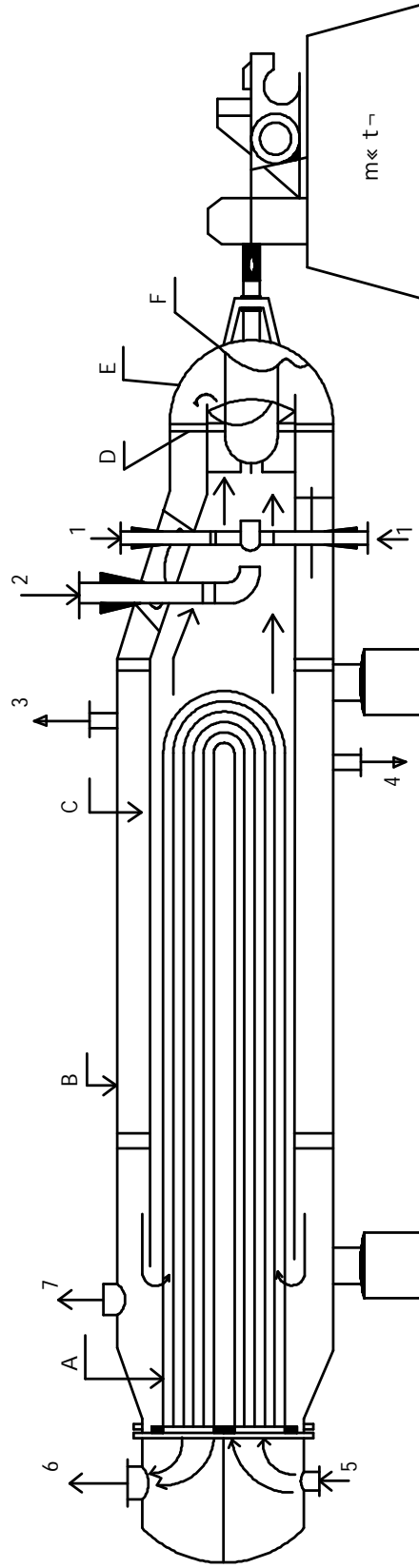
- Với dáng hình lệch tâm, khác với lò phản ứng kiểu củ, làm cho việc trộn hydrocarbon và axit được tốt hơn và loại trừ các vùng chết nơi các phản ứng trùng hợp có thể xảy ra.

### Hình II.13

Thiết bị phản ứng Alkyl hoá xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dùng ngang của hãng Stratco

1. Nguyên liệu lỏng hydracarbon
2. axit vụn
3. Cửa nạp suýt
4. Cửa tháo hết
5. Tắc nhớt làm sạch
6. Tắc nhớt làm sạch
7. Hộp hít áp suất chân không

- A. Ống trao đổi nhiệt
- B. Vá thiếc bít
- C. Ống tuôn hợp
- D. Máy khuấy tuộc bin
- E. Sứ chịu thuộ lùc
- F. Cửa khuấy



Một tỷ lệ nhũ tương trong lò phản ứng được lấy ra từ phía đáy của bộ phận khuấy và được chuyển đến bộ phận lắng axit. Axit được chuyển về lò phản ứng và hydrocacbon được chuyển về hệ thống làm sạch. Tùy thuộc vào kiểu vận hành, axit sạch hoặc nhũ tương được tái sinh trở về lò phản ứng. Trong kiểu axit sạch, sự tuần hoàn từ 85 ÷ 90% axit, trong khi đó trong kiểu nhũ tương tuần hoàn chứa khoảng 65% axit. Sự tuần hoàn nhũ tương (kiểu vận hành khuyến dùng) có thể đạt được bằng cách giảm thời gian lắng axit cho nên hydrocacbon không được lắng xuống hoàn toàn. Việc rút ngắn thời gian làm cho chất lượng alkylat tốt hơn và giảm sự tiêu thụ axit do có ít các phản ứng phụ như polyme hóa có thể xảy ra. Các phản ứng phụ không mong muốn sinh nhiệt phụ có thể phát hiện bởi sự khác biệt về nhiệt độ giữa đường ống từ lò phản ứng đến bể lắng và đường tuần hoàn.

Hydrocacbon từ bể lắng axit ở nhiệt độ khoảng 10°C (50°F) chạy qua van giảm áp. Trong quá trình chạy qua van, áp suất bị giảm xuống còn 0,14 ÷ 0,35 kG/cm<sup>2</sup> (2 ÷ 5 psi). Kết quả là một số hydrocacbon dễ bay hơi (propan và izo-butan) bị bay hơi và nhiệt độ của chất lỏng giảm xuống còn 0°C (32°F). Sau đó hai phân đoạn này chạy qua hệ thống ống của lò phản ứng ở đó sẽ tiếp tục san hơi và nhiệt tỏa ra từ phản ứng hóa học bị loại trừ khỏi khối phản ứng. Và dòng chảy đổ về một khoang hút nơi mà các chất bay hơi bị tách khỏi dòng chảy của thiết bị phản ứng.

***b) Dây chuyền công nghệ alkyl izo-butan bằng các olefin nhẹ, dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> với 4 thiết bị nằm ngang (hình II.14):***

Để nâng cao năng suất trong các nhà máy lớn, người ta thường bố trí 4 thiết bị nằm ngang với dòng hydrocacbon và axit ngược chiều. Cách bố trí này không những cho năng suất cao mà còn cho chất lượng tốt, đồng thời giảm chi phí do tiêu hao xúc tác.

Nguyên lý hoạt động của dây chuyền như sau:

Hỗn hợp hydrocacbon có chứa olefin từ thùng chứa (18) được bơm (20) qua thiết bị trao đổi nhiệt (22) với alkylat để làm lạnh xuống khoảng 7°C và

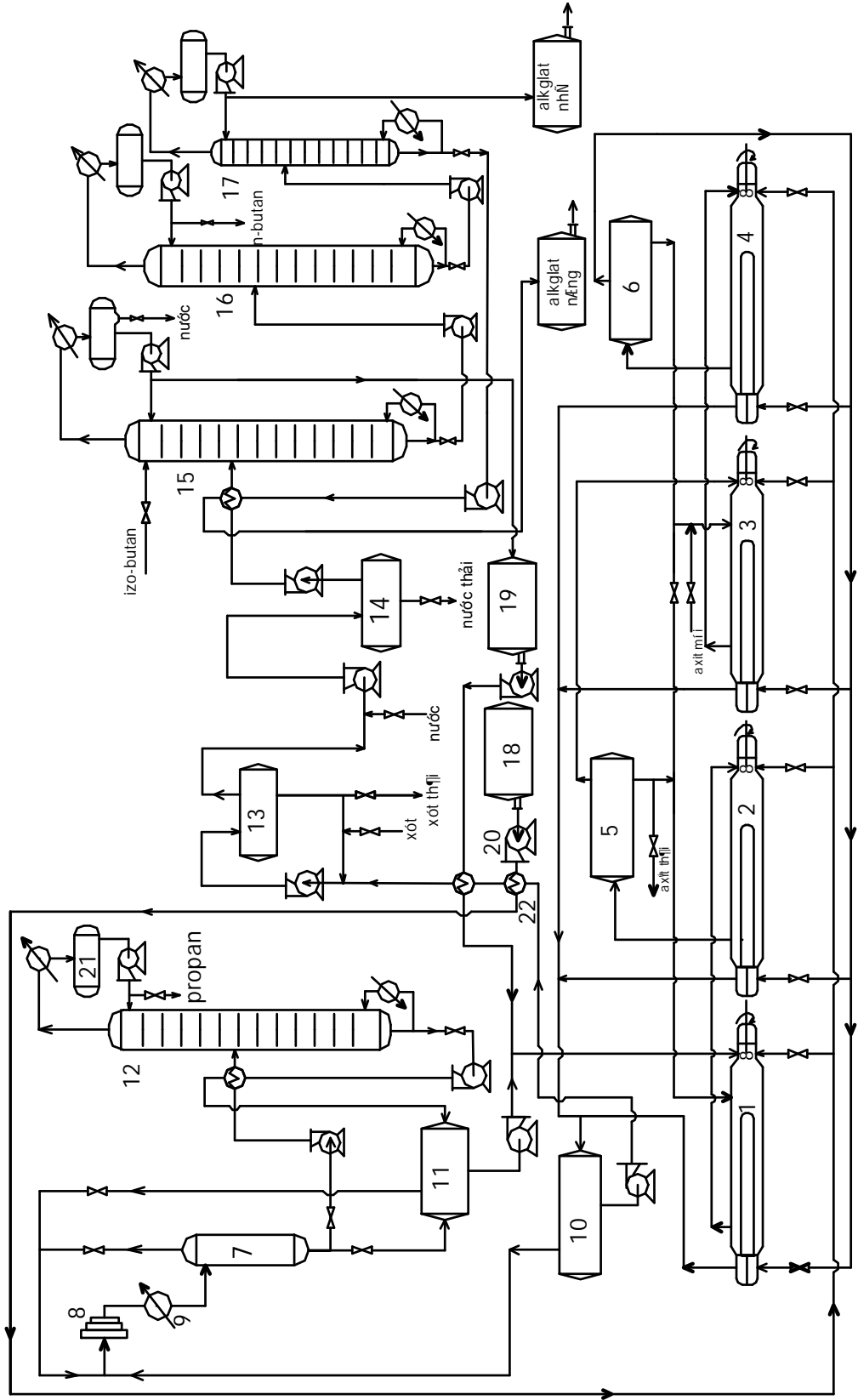
được chia làm 4 phần bằng nhau nạp vào 4 thiết bị phản ứng. Izo-Butan từ thùng chứa (19) cũng được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt với alkylat để làm lạnh xuống khoảng 7°C và cùng với Izo-Butan từ thùng chứa (11) tuần hoàn vào thiết bị phản ứng (1). Xúc tác axit từ thiết bị phân ly (5) và (6) được tuần hoàn vào thiết bị phản ứng (1). Trong thiết bị phản ứng (1) xảy ra quá trình alkyl hóa; hỗn hợp từ thiết bị phản (1) bao gồm alkylat tạo thành, Izo-Butan dư, xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Propan và n-Butan được đưa sang thiết bị phản ứng (2) cùng với lượng hydrocarbon mới có chứa olefin để tiếp tục phản ứng. Hỗn hợp từ thiết bị phản ứng (2) có thành phần hoá học như ở thiết bị phản ứng (1) được đưa sang thiết bị phân ly (5) để tách xúc tác (do nồng độ giảm dưới 90%), axit tách ra một phần tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng (1) một phần thải ra ngoài để tái sinh. Phần còn lại ở thiết bị (5) được đưa sang thiết bị phản ứng (3) cùng với lượng axit tuần hoàn từ thiết bị phân ly (6), lượng axit mới và lượng hydrocarbon mới có chứa olefin vào để tiếp tục phản ứng. Hỗn hợp từ thiết bị phản ứng (3) được đưa sang thiết bị phản ứng (4) cùng với lượng hydrocarbon mới có chứa olefin vào để tiếp tục phản ứng, tại đây ta thu được alkylat có chất lượng cao nhất. Hỗn hợp từ thiết bị phản ứng (4) được đưa sang thiết bị phân ly (6), tại đây axit được tách ra và tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng (3). Phần còn lại ở thiết bị (6) được chia làm 4 phần bằng nhau để làm lạnh cho 4 thiết bị phản ứng, sau đó được đưa vào thiết bị tách lỏng hơi (10), tại thiết bị (10) phần hơi bay lên (gồm Propan và Izo-Butan) qua máy nén (8), qua thiết bị làm lạnh (9) rồi ngưng tụ vào thiết bị chứa sản phẩm ngưng (7), phần hơi còn sót lại trong (7) được quay trở lại (8), qua (9) rồi vào (7). Phần lỏng ở đáy thiết bị (7), một phần được bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt để đun nóng rồi nạp vào tháp tách Propan (12), một phần đưa vào thùng chứa (11) cùng với lượng Izo-Butan ở đáy tháp (12). Tại thiết bị (11) phần hơi còn sót lại được quay trở lại (8), qua (9), vào (7) rồi tiếp tục như trên, còn phần lỏng được nạp vào thiết bị phản ứng (1). Phần lỏng từ thiết bị (10) được bơm qua các thiết bị trao đổi nhiệt để làm lạnh cho dòng hydrocarbon vào thiết bị



---

phản ứng, sau khi ra khỏi các thiết bị trao đổi nhiệt ta cho xút vào để trung hòa lượng axit còn sót lại trong hỗn hợp rồi nạp vào thiết bị lắng tách (13), tại đây xút được tách ra và

Hình II.14: Sơ đồ công nghệ sản xuất alkyl hoá xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, n<sup>o</sup>ng suất 80.000 tấn/n<sup>o</sup>m.



---

một phân tuần hoàn trở lại còn một phần thải ra ngoài. Hỗn hợp còn lại ở thiết bị (13) được bơm rửa bằng nước rồi nạp vào thiết bị lắng tách (14), tại đây nước thải được tách ra, hỗn hợp còn lại được bơm qua trao đổi nhiệt để đun nóng rồi nạp vào tháp tách izo-butan (15) cùng với phân đoạn izo-butan (có lẫn n-butan). Tại thiết bị (15) izo-butan tách ra được nạp vào thùng chứa (19), nước tách ra được thải ra ngoài. Sản phẩm ở đáy tháp (15) được đưa sang tháp (16) để tách n-butan, sản phẩm ở đáy tháp (16) được đưa sang tháp chưng cất lại (17) để tách thành alkylat nặng và alkylat nhẹ.

---

### PHẦN III

## TÍNH TOÁN CÔNG NGHỆ

### I. LỰA CHỌN CÔNG NGHỆ VÀ CÁC SỐ LIỆU BAN ĐẦU

#### I.1. Lựa chọn công nghệ.

Qua phần giới thiệu trên về các công nghệ sản xuất xăng alkyl hóa dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> của các hãng. Ta chọn sơ đồ công nghệ của hãng Stratco dùng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gồm 4 thiết bị phản ứng nối tiếp nằm ngang, trao đổi nhiệt bằng cách cho bay hơi một phần propan và izeo-butan trong hỗn hợp phản ứng. Ưu điểm của loại dây chuyền công nghệ này là sử dụng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nên ít độc hại cho môi trường. Thiết bị phản ứng nằm ngang nên dễ dàng cho quá trình khuấy trộn, hạn chế sự phân ly nhũ tương trong thiết bị phản ứng nên hiệu suất phản ứng cao và hạn chế được các phản ứng phụ. Axit đã làm việc được đưa qua thiết bị lắng, tái sinh và tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng đầu tiên nên tiết kiệm được nhiều chi phí cho xúc tác.

#### I.2. Các số liệu ban đầu.

- Năng suất của dây chuyền: 80.000 tấn/năm.
- Số ngày làm việc trong năm: 335 ngày.
- Nhiệt độ phản ứng: 5 ÷ 10°C.
- Xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có C<sub>o</sub> = 98,5% ; C<sub>c</sub> = 90%.
- Khối lượng riêng của alkylat là: 0,7 kg/dm<sup>3</sup>.
- Tỷ lệ izeo-butan/buten bằng: 8,5/1 khối lượng.
- Tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/RH = 1,1/1.
- Khí nguyên liệu có thành phần như sau:

Bảng III.1 Thành phần nguyên liệu

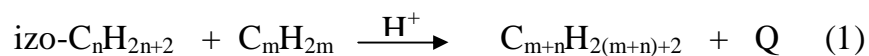
Hydroacbon	Khối lượng phân tử (M)	Hàm lượng (% khối lượng)	Hàm lượng (% mol)
Propan (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	44	12,9	14,46
izo-Butan (izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	58	22,8	19,96
n-Butan (n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	58	6,6	5,38
Propylen (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	42	25,9	31,52
izo-Buten (izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	56	8,6	7,74
Buten-1 (1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	56	7,4	6,55
Buten-2 (2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	56	15,8	14,39
<b>TỔNG CỘNG</b>		100	100

## II. TÍNH CÂN BẰNG VẬT CHẤT CHO CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG.

Để đơn giản cho quá trình tính, chúng ta chấp nhận các điều kiện sau:

- Lượng propan và n-butan không tham gia phản ứng trong suốt quá trình.
- Lượng olefin hòa tan vào pha axit (khoảng 2 ÷ 3%), và mất đi không đáng kể nên có thể bỏ qua sự tiêu hao này.
- Nhiệt độ trong reactor lấy bằng 7°C.
- Toàn bộ olefin đưa vào đều tạo thành alkylat.

Phương trình phản ứng tạo sản phẩm chính của quá trình như sau:



Khối lượng phân tử trung bình của olefin:

$$\begin{aligned} M_{olefinTB} &= \frac{\% \text{propen} \times M_{propen} + \% \text{buten} \times M_{buten}}{\% \text{propen} + \% \text{buten}} \\ &= \frac{31,52 \times 42 + 26,68 \times 56}{31,52 + 26,68} = 46,8 \end{aligned}$$

Khối lượng phân tử trung bình của alkylat:

$$\begin{aligned} M_{alkylTB} &= M_{olefinTB} + M_{izo-butan} \\ &= 46,8 + 58 \end{aligned}$$

$$= 104,8$$

Số kg sản phẩm alkylat tạo thành trong 1 giờ:

$$G_{al} = \frac{80.000 \times 10^3}{335 \times 24} = 9950,25 \text{ kg/h.}$$

Số mol sản phẩm alkylat tạo thành trong một giờ:

$$n_{al} = \frac{G_{al}}{M_{al}} = \frac{9.950,25}{104,8} = 94,94 \text{ kmol/h.}$$

### II.1. Tính cân bằng vật chất cho thiết bị phản ứng thứ nhất.

Từ phương trình phản ứng (1), ta thấy cứ 1 mol olefin tham gia phản ứng với 1 mol izo-butan thì tạo thành 1 mol sản phẩm alkylat.

Vậy ta có:

$$n_{olefin} = n_{izo-butan} = n_{alkylat} = 94,94 \text{ kmol/h.}$$

Do đó lượng olefin tham gia phản ứng trong 1 giờ là:

$$G_{ol} = n_{ol} \times M_{ol} = 94,94 \times 46,8 = 4.443,19 \text{ kg/h.}$$

Lượng hydrocacon có chứa olefin vào hệ thống thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G = \frac{G_{ol}}{\%olefin} = \frac{4.443,19}{57,7} = 7.700,5 \text{ kg/h.}$$

Vậy ta có:

Bảng III.2. Khối lượng các cấu tử nguyên liệu đi vào hệ thống thiết bị phản ứng trong 1 giờ.

Cấu tử	Khối lượng phân tử M	% khối lượng	Kg/h
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	12,9	993,36
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	58	22,8	1.755,71
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	6,6	508,23
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	25,9	1.994,42
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	8,6	662,24
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	7,4	569,83
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	15,8	1.216,67
Tổng cộng		100	7.700,46

Để đảm bảo tỷ lệ izo-butan/olefin = 8,5/1, thì lượng izo-butan đưa vào hệ thống thiết bị phản ứng trong 1 giờ là:

$$\frac{G_{i-bu\ tan}}{M_{i-bu\ tan}} : \frac{G_{ol}}{M_{ol}} = 8,5 : 1$$

$$\begin{aligned} \text{Suy ra: } G_{i-bu\ tan} &= 8,5 \times \frac{M_{i-bu\ tan}}{M_{ol}} \times G_{ol} \\ &= 8,5 \times \frac{58}{46,8} \times 4.443,19 = 46.805,42 \text{ kg/h.} \end{aligned}$$

Lượng izo-butan tuần hoàn trong 1 giờ:

$$\begin{aligned} G_{i-bu\ tan\ TH} &= G_{i-bu\ tan} - G_{i-bu\ tan\ NL} \\ &= 46.805,42 - 1.755,71 = 45.049,71 \text{ kg/h.} \end{aligned}$$

Vậy ta có:

Bảng III.3. Thành phần các cấu tử đi vào hệ thống thiết bị phản ứng trong 1 giờ :

Cấu tử	Khối lượng riêng ở 7°C (kg/m <sup>3</sup> )	Lượng nguyên liệu vào			
		Kg/h	Kmol/h	m <sup>3</sup> /h	Nồng độ mol
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	515	993,36	22,57	1,93	0,0209
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	569	1.755,71	31,35	3,08	0,0336
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	569	45.049,71	776,72	79,17	0.8346
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	590	508,23	8,6	0,86	0,0074
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	627	1.994,42	47,48	3,18	0,0490
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	606	662,24	11,82	1,09	0,0127
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	606	569,83	10,17	0,94	0,0109
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	634	1.216,67	21,72	1,92	0,0233
Tổng cộng		52.750,17	930,59	92,16	1,0005

Thể tích xúc tác đi vào hệ thống thiết bị trong một giờ:

$$\frac{V_{acid}}{V_{RH}} = \frac{1,1}{1} \Rightarrow V_{acid} = 1,1 \times V_{RH}$$

$$V_{acid} = 1,1 \times 92,16 = 101,38 \quad (\text{m}^3/\text{h}).$$

Khối lượng axit đi vào hệ thống thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{acid} = V_{acid} \cdot \rho_{acid} \quad (\text{ở } 7^\circ\text{C } \rho_{acid} = 1812).$$

$$G_{acid} = 101,38 \times 1812 = 183.700,56 \quad \text{kg/h.}$$

Tất cả lượng izo-butan tuần hoàn đều đi vào thiết bị phản ứng (1).

Nguyên liệu hydrocacbon chia làm 4 phần bằng nhau đi vào 4 thiết bị phản ứng. Từ bảng III.2 ta có:

Lượng propan trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong một giờ:

$$G_{propan} = \frac{993,36}{4} = 248,34 \quad \text{kg/h.}$$

Lượng izo-butan trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{izo-butan} = \frac{1.755,71}{4} = 438,93 \quad \text{kg/h.}$$

Lượng n-butan trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{n-butan} = \frac{508,23}{24} = 127,05 \quad \text{kg/h.}$$

Lượng propylen trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{propylen} = \frac{1.994,42}{4} = 498,61 \quad \text{kg/h.}$$

Lượng izo-buten trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{izo-buten} = \frac{662,24}{4} = 165,56 \quad \text{kg/h.}$$



Lượng buten-1 trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{buten-1} = \frac{569,83}{4} = 142,45 \quad \text{kg/h.}$$

Lượng buten-2 trong nguyên liệu đi vào mỗi thiết bị phản ứng trong 1 giờ:

$$G_{buten-2} = \frac{1.216,67}{4} = 304,16 \quad \text{kg/h.}$$

Từ các số liệu trên ta có:

Bảng III.4. Thành phần nguyên liệu đi vào thiết bị phản ứng 1.

Cấu tử	Khối lượng phân tử M	Khối lượng riêng ở 7 <sup>0</sup> C (kg/m <sup>3</sup> )	Lượng nguyên liệu vào		
			Kg/h	Kmol/h	m <sup>3</sup> /h
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	515	248,34	5,64	0,482
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	58	569	438,93	7,57	0,771
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	58	569	45.049,71	776,72	79,173
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	590	127,05	2,19	0,215
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	627	498,61	12,11	0,795
izo- C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	606	165,56	3,19	0,273
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	606	142,45	2,77	0,235
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	634	304,16	5,66	0,479
Tổng cộng			46.974,81	814,92	82,433

Giả sử lượng olefin tham gia phản ứng hết, khi đó lượng izo-butan tham gia phản ứng ở thiết bị phản ứng thứ nhất là:

$$\begin{aligned} n_{ol}^{(1)} &= n_{Propen} + n_{izo-buten} + n_{buten-1} + n_{buten-2} \\ &= 12,11 + 3,19 + 2,77 + 5,66 = 23,73 \quad \text{kmol/h.} \end{aligned}$$

$$n_{izo-butan}^{(1)} = n_{ol}^{(1)} = 23,73 \quad \text{kmol/h.}$$

$$G_{izo-bu\ tan}^{(1)} = M_{izo-bu\ tan} \times n_{izo-bu\ tan}^{(1)} = 58 \times 23,73 = 1.376,78 \text{ kg/h.}$$

Lượng alkylat tạo thành ở thiết bị phản ứng 1:

$$G_{al}^{(1)} = G_{ol}^{(1)} + G_{izo-bu\ tan\ PU}^{(1)}$$

$$G_{ol}^{(1)} = G_{propen} + G_{izo-buten} + G_{buten-1} + G_{buten-2} = 1.110,78 \text{ kg/h.}$$

$$G_{al}^{(1)} = 1.110,78 + 1.376,78 = 2.487,56 \text{ kg/h.}$$

Lượng izo-butan trong nguyên liệu vào thiết bị phản ứng 1 phải bù là:

$$G_{izo-bu\ tan\ BU}^{(1)} = G_{izo-bu\ tan\ PU}^{(1)} - G_{izo-bu\ tan\ NL}^{(1)} = 1.322,4 - 438,93 = 883,47 \text{ kg/h.}$$

Để đảm bảo tỷ lệ thể tích axit/ hydrocacbon vào thiết bị phản ứng cuối cùng là 1,1/1 thì giả sử ở bậc 1 ta lấy tỷ lệ này là 1,4/1 (vì lượng hydrocacbon ngày càng nhiều, hàm lượng axit ngày càng giảm đi).

Do đó thể tích axit dùng ở phản ứng (1) là:

$$V_{acid}^{(1)} = 1,4 \cdot V_{RH} = 1,4 \times 82,433 = 115,39 \text{ m}^3/\text{h.}$$

Lượng axit vào thiết bị phản ứng trong một giờ:

$$G_{acid}^{(1)} = V_{acid}^{(1)} \cdot \rho_{acid} = 115,39 \times 1812 = 209.086,68 \text{ kg/h.}$$

Từ các số liệu trên ta có:

Bảng III.5. Cân bằng vật chất ở thiết bị phản ứng thứ nhất:

Cấu tử	Lượng nguyên liệu vào		Lượng nguyên liệu ra	
	Kg/h	m <sup>3</sup> /h	Kg/h	m <sup>3</sup> /h
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	248,34	0,482	248,34	0,482
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	438,93	0,771	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	45.049,71	79,173	44.166,24	77,62
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	127,05	0,215	127,05	0,215
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	498,61	0,795	0	0

izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	165,56	0,273	0	0
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	142,45	0,235	0	0
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	304,16	0,479	0	0
Alkylat	0	0	2.487,56	3,47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	209.086,68	115,39	209.086,68	115,39
Tổng cộng	256.061,49	197,812	256.061,49	197,107

Kiểm tra tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/RH:

$$V_{RH} = V - V_{acid} = 197,107 - 115,39 = 81,717 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$\frac{V_{acid}}{V_{RH}} = \frac{115,39}{81,717} = 1,4 \Rightarrow \text{đạt yêu cầu đề ra.}$$

## II.2. Tính cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ hai.

Dòng vật chất đi vào thiết bị phản ứng thứ hai gồm tất cả lượng đi ra ở thiết bị phản ứng 1 và nguyên liệu hydrocarbon mới vào.

Tương tự như ở thiết bị phản ứng 1 ta có:

Bảng III.6. Thành phần nguyên liệu đi vào thiết bị phản ứng thứ 2

Cấu tử	Khối lượng phân tử M	Khối lượng riêng ở 7°C(kg/m <sup>3</sup> )	Lượng nguyên liệu vào		
			Kg/h	Kmol/h	m <sup>3</sup> /h
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	515	496,68	11,28	0,964
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	58	569	428,93	7,57	0,771
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	58	569	44.166,24	761,48	77,62
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	590	254,1	4,38	0,43
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	627	498,61	12,11	0,795
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	606	165,56	3,19	0,273
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	606	142,45	2,77	0,235

2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	634	304,16	5,66	0,479
Alkylat	104,8	715	2.487,56	23,73	3,47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	1812	209.086,68	2.133,53	115,3
Tổng cộng			257.986,59	2.964,26	200,36

Lượng alkylat tạo thành ở thiết bị phản ứng 2 bằng ở thiết bị phản ứng 1.

Vì vậy ta có:

Bảng III.7. Cân bằng vật chất ở thiết bị phản ứng thứ 2

Cấu tử	Lượng nguyên liệu vào		Lượng nguyên liệu ra	
	Kg/h	m <sup>3</sup> /h	Kg/h	m <sup>3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	496,68	0,964	496,68	0,94
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	438,93	0,771	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	44.166,24	77,62	43.282,77	76,02
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	254,1	0,43	254,1	0,43
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	498,61	0,795	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	165,56	0,273	0	0
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	142,45	0,235	0	0
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	304,16	0,479	0	0
Akylat	2.487,56	3,47	4.975,12	6,95
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	209.086,68	115,39	209.086,68	115,39
Tổng cộng	257.986,59	200,36	257.986,59	199,762

Kiểm tra tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/RH trong thiết bị phản ứng 2:

$$V_{RH} = V - V_{acid} = 199,764 - 115,39 = 84,374 \text{ m}^3/\text{h.}$$

$$\frac{V_{acid}}{V_{RH}} = \frac{115,39}{84,374} = 1,36$$

Đạt yêu cầu đề ra và phản ứng tiếp tục xảy ra ở thiết bị phản ứng thứ (3)

### II.3. Tính cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ 3.

Ở thiết bị phản ứng (3), hỗn hợp hydrocarbon từ thiết bị lắng tách (5) cùng với lượng hydrocarbon nguyên liệu mới đi vào thiết bị. Xúc tác axit tuần hoàn từ thiết bị lắng tách (6) và được bổ xung thêm lượng axit mới để đảm bảo nồng độ axit là 98,5% trước khi vào thiết bị phản ứng (3).

Tương tự như ở thiết bị phản ứng (1) ta có:

Bảng III.8. Cân bằng vật chất ở thiết bị phản ứng thứ 3

Cấu tử	Lượng nguyên liệu vào		Lượng nguyên liệu ra	
	Kg/h	m <sup>3</sup> /h	Kg/h	m <sup>3</sup> /h
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	745,02	1,446	745,02	1,446
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	438,93	0,711	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	43.282,77	76,02	42.399,3	74,515
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	381,15	0,645	381,15	0,645
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	498,61	0,795	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	165,56	0,273	0	0
1-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	142,45	0,235	0	0
2-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	304,16	0,479	0	0
Alkylat	4.975,12	6,95	7.462,68	10,41
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	209.086,68	115,39	209.086,68	115,39
Tổng cộng	259.911,69	202,854	259.911,69	202,406

Kiểm tra tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/RH trong thiết bị phản ứng (3)

$$V_{RH} = V - V_{acid} = 202,406 - 115,39 = 87,016 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$\frac{V_{acid}}{V_{RH}} = \frac{115,39}{87,016} = 1,32$$

Đạt yêu cầu đề ra và phản ứng tiếp tục xảy ra ở thiết bị phản ứng thứ (4)

#### II.4. Tính cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ 4.

Dòng chất đi vào thiết bị phản ứng thứ (4) gồm tất cả lượng đi ra ở thiết bị phản ứng (3) và lượng nguyên liệu hydrocacbon mới cho vào.

Tương tự như ở thiết bị phản ứng (1) ta có:

Bảng III.9. Cân bằng vật chất ở thiết bị phản ứng thứ 4

Cấu tử	Lượng nguyên liệu vào		Lượng nguyên liệu ra	
	Kg/h	m <sup>3</sup> /h	Kg/h	m <sup>3</sup> /h
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	993,36	1,93	993,36	1,93
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NL	438,93	0,771	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> TH	42.399,3	74,515	41.515,83	72,96
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	508,23	0,86	508,23	0,86
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	498,61	0,795	0	0
izo-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	165,56	0,273	0	0
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	142,45	0,235	0	0
2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	304,106	0,479	0	0
Alkylat	7.462,68	10,41	9.950,24	13,88
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	209.086,68	115,39	209.086,68	115,39
Tổng cộng	261.836,14	205,448	261.836,14	205,02

Kiểm tra tỷ lệ thể tích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/RH ở thiết bị phản ứng thứ 4:

$$V_{RH} = V - V_{acid} = 205,02 - 115,39 = 89,63 \quad \text{m}^3/\text{h}.$$

$$\frac{V_{acid}}{V_{RH}} = \frac{115,39}{89,63} = 1,28. \quad \text{Đạt yêu cầu đề ra.}$$

Như vậy khi tỷ lệ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/RH ở thiết bị phản ứng thứ nhất là 1,4/1 thì sẽ bảo đảm được ở thiết bị cuối cùng tỷ lệ là 1,1/1.

### III. TÍNH TOÁN THIẾT BỊ PHẢN ỨNG.

#### III.1. Tính thể tích thiết bị phản ứng

Trên cơ sở yêu cầu thời gian lưu (như ở mục thời gian phản ứng) là 20 ÷ 30 phút, ở thiết bị nằm ngang có khuấy trộn tốt, ta chọn thời gian lưu trong thiết bị là 20 phút.

Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng loại thùng có khuấy được tính theo công thức:

$$\tau = \frac{V_r}{\phi_v} \quad \text{phút.}$$

Vì dung dịch phản ứng có tính ăn mòn mạnh nên phải cộng thêm hệ số ăn mòn và hao hụt.

$$\text{Nên ta có:} \quad \tau = \frac{V_r}{\phi_v(1+z)} \quad \text{phút.} \quad (2)$$

Trong đó:

$V_r$  là thể tích phản ứng của một thiết bị phản ứng (m<sup>3</sup>).

$\phi_v$  là lưu lượng dòng chảy trung bình (m<sup>3</sup>/h).

$z$  là hệ số dự trữ lấy  $z = 0,25$ .

Từ các bảng số liệu cân bằng vật chất của các thiết bị phản ứng, ta thấy dòng chất phản ứng tăng lên từ thiết bị phản ứng (1) đến thiết bị phản ứng 4. Nhưng trong sơ đồ công nghệ này ta dùng các thiết bị có kích thước như nhau.

Từ (2) ta có thể tích của thiết bị phản ứng (1) là:

$$V_r = \tau \cdot \phi_v \cdot (1+z)$$

$$\begin{aligned} \text{Mà: } \phi_v &= \frac{\phi_{V_1} + \phi_{V_2} + \phi_{V_3} + \phi_{V_4}}{4} \\ &= \frac{197,107 + 199,762 + 202,406 + 205,02}{4} = 201,1 \text{ m}^3/\text{h}. \end{aligned}$$

$$\text{Nên: } V_r = \frac{20 \times 201,1 \times (1 + 0,25)}{60} = 83,78 \text{ m}^3.$$

Giả thiết thể tích của 4 thiết bị phản ứng là bằng nhau và bằng:

$$V_r^{(1)} = V_r^{(2)} = V_r^{(3)} = V_r^{(4)} = V_r = 83,78 \text{ m}^3.$$

Với thể tích trên ta kiểm tra thời gian lưu của các thiết bị phản ứng:

$$\tau_1 = \frac{V_r \times 60}{\phi_{V_1} \cdot (1+z)} = \frac{83,78 \times 60}{197,107 \times (1+0,25)} = 20,4 \text{ phút.}$$

$$\tau_2 = \frac{V_r \times 60}{\phi_{V_2} \cdot (1+z)} = \frac{83,78 \times 60}{199,762 \times (1+0,25)} = 20,13 \text{ phút.}$$

$$\tau_3 = \frac{V_r \times 60}{\phi_{V_3} \cdot (1+z)} = \frac{83,78 \times 60}{202,406 \times (1+0,25)} = 19,86 \text{ phút.}$$

$$\tau_4 = \frac{V_r \times 60}{\phi_{V_4} \cdot (1+z)} = \frac{83,78 \times 60}{205,02 \times (1+0,25)} = 19,61 \text{ phút.}$$

Như vậy thời gian lưu trong các thiết bị phản ứng dao động trong khoảng 19 đến 20 phút, phù hợp với khoảng thời gian cho phép.

### III.2. Tính đường kính thiết bị phản ứng.

- Chọn chiều dài của một thiết bị là:  $L_{TB} = 10 \text{ m}$ .
- Thể tích thiết bị:  $V_r = 83,78 \text{ m}^3$ .
- Ta có công thức:



$$V_r = \frac{\pi \cdot D_{TB}^2 \cdot L_{TB}}{4} = 0,785 \cdot D_{TB}^2 \cdot L_{TB}$$

Suy ra: 
$$D_{TB} = \sqrt{\frac{V_r}{0,785 \cdot L_{TB}}} = \sqrt{\frac{83,78}{0,785 \times 10}} = 3,26 \text{ m.}$$

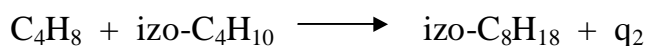
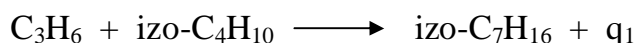
Vậy đường kính của mỗi thiết bị là:  $D_{TB} = 3,26 \text{ m.}$

Quy chuẩn:  $D_{TB} = 3,3 \text{ m}$

### III.3. Tính cân bằng nhiệt lượng của hệ thống thiết bị phản ứng.

#### III.3.1. Tính nhiệt phản ứng.

Phương trình phản ứng chính:



Theo [224-1] ta có:

$$q_1 = 195 \text{ kcal/kg alkylat}$$

$$q_2 = 175 \text{ kcal/kg alkylat}$$

Vậy lượng nhiệt tỏa ra do các phản ứng chính của quá trình là:

$$q = q_1 + q_2 = 195 + 175 = 370 \text{ kcal/kg.}$$

Tổng nhiệt lượng do các phản ứng chính của quá trình tỏa ra  $q_c$  chiếm khoảng 75 ÷ 80% nhiệt tỏa ra trong toàn bộ thiết bị phản ứng. Phần còn lại (10 ÷ 15) là lượng nhiệt do các phản ứng phụ tỏa ra.

Nếu lấy  $q_c = 0,8(80\%)$  thì lượng nhiệt toàn bộ tỏa ra trong thiết bị phản ứng (1) là:

$$Q_1 = \frac{G_1 \cdot q}{q_c}$$

Với  $G_1 = 2487,56 \text{ kg/h}$  là lượng alkylat tạo thành trong thiết bị phản ứng 1.

Vậy :

$$Q_1 = \frac{2.487,56 \times 370}{0,8} = 1.150.496,5 \text{ kcal/h.}$$

Nhưng vì thiết bị phản ứng làm việc ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ môi trường nên có sự truyền nhiệt từ môi trường vào bên trong khối phản ứng. Nếu chọn hệ số truyền nhiệt này bằng  $0,05Q_1$  thì ta có tổng nhiệt lượng thu được ở thiết bị phản ứng (1) là:

$$\begin{aligned} Q_{T_1} &= 0,05 \cdot Q_1 + Q_1 \\ &= 0,005 \times 1.150.496,5 + 1.150.496,5 = 1.208.021,33 \text{ kcal/h.} \end{aligned}$$

Như phần trên đã tính, lượng alkylat tạo ra ở cả 4 thiết bị là như nhau. Do vậy nhiệt lượng tổng ở các thiết bị là như nhau và bằng:

$$Q_{T_1} = Q_{T_2} = Q_{T_3} = Q_{T_4} = 1.208.021,33 \text{ kcal/h.}$$

### III.3.2. Tính lượng hydrocacbon bay hơi trong thiết bị phản ứng.

Để đảm bảo nhiệt độ trung bình trong thiết bị phản ứng là  $7 \div 10^\circ\text{C}$  và áp suất hơi trung bình trong thiết bị phản ứng là  $3,5 \div 4,9 \text{ kG/cm}^2$  thì một phần hydrocacbon sẽ bay hơi để lấy đi nhiệt lượng  $Q_m$ .

Phần lớn nhiệt dư được lấy đi chủ yếu nhờ sự bay hơi của izeo-butan. Lượng izeo-butan bay hơi được tính theo công thức:

$$Q_m = G_{\text{izeo-butan}} \cdot r_{\text{izeo-butan}}$$

$$\text{Suy ra: } G_{\text{izeo-bu tan}} = \frac{Q_m}{r_{\text{izeo-bu tan}}} \text{ kg/h.}$$

Trong thiết bị phản ứng (1) thì:

$G_{\text{izeo-butan}}$  là lượng izeo-butan cần bay hơi, kg/h.

$r_{\text{izeo-butan}}$  là ẩn nhiệt hóa hơi của izeo-butan ở  $7^\circ\text{C}$ , kcal/kg.

$Q_m$  là lượng nhiệt cần lấy đi,  $Q_m = Q_T$  kcal/h.

Theo [307-16] thì ẩn nhiệt hóa hơi của izeo-butan ở  $7^\circ\text{C}$  là  $r = 98 \text{ kcal/kg}$ .

Lượng izeo-butan được bay hơi ở thiết bị phản ứng (1) là:

$$G_{\text{izo-bu tan}}^{(1)} = \frac{Q_{T_1}}{r_{\text{izo-bu tan}}} = \frac{1.208.021,33}{98} = 12.326,75 \text{ kg/h.}$$

Vì ở cả 4 thiết bị phản ứng đều có lượng nhiệt lấy đi là như nhau:

$$Q_{T_1} = Q_{T_2} = Q_{T_3} = Q_{T_4}$$

Nên lượng izo-butan cần bay hơi ở cả 4 thiết bị là như nhau và bằng:

$$G^{(1)} = G^{(2)} = G^{(3)} = G^{(4)} = 12.326,75 \text{ kg/h.}$$

#### IV. TÍNH TOÁN DÀN TRAO ĐỔI NHIỆT CỦA THIẾT BỊ PHẢN ỨNG.

Dàn trao đổi nhiệt trong thiết bị phản ứng có dạng hình chữ U, tác nhân làm lạnh là hỗn hợp hydrocacbon ra khỏi thiết bị phản ứng thứ (4) đi trong ống và bên ngoài ống là nhũ tương của RH và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nhiệt độ ở thành ống phía trước tác nhân làm lạnh là 0°C, do bay hơi một phần izo-butan và propan và nhiệt độ bên trong thành ống phía hỗn hợp phản ứng là 7°C.

Theo [233-18] thì tổng lượng nhiệt thu được ở phản ứng chính là:

$$Q = \alpha.F.\Delta T \quad \text{kcal/kg.}$$

Trong đó:

$\alpha$ - là hệ số cấp nhiệt.

Theo [189-29] chọn  $\alpha = 100 \text{ (kcal/m}^2\text{.h.}^\circ\text{C)} = 4,18 \times 100 \text{ (kj/m}^2\text{.h.}^\circ\text{C)}$ .

F - là bề mặt trao đổi nhiệt m<sup>2</sup>.

$\Delta T$  - là chênh lệch nhiệt độ giữa thành ống và hỗn hợp phản ứng.

$$\Delta T = 7^\circ\text{C}$$

Vậy ta có:

$$\begin{aligned} F &= \frac{Q}{\alpha.\Delta T} = \frac{Q_T}{\alpha.\Delta T} \\ &= \frac{1.208.021,33 \times 4,18}{4,18 \times 100 \times 7} = 1.725,74 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Chọn đường kính ống truyền nhiệt là  $d = 0,05$  m, chiều dài của ống là  $l = 8$  m.

Vậy số ống trong một mặt sàng của thiết bị là:

$$N = \frac{F}{L_{TB} \cdot d \cdot \pi} = \frac{1.725,74}{10 \times 0,05 \times 3,14} = 1.099,2 \text{ ống.}$$

Theo [17-48] thì số ống theo quy chuẩn là 1.459 ống. Trong đó số ống theo đường kính mặt sàng là 41 ống. Số ống còn lại phân bố đều trên mặt sàng theo hình lục giác đều là  $1.459 - 41 = 1.418$  ống. Vậy số ống trao đổi nhiệt hình chữ U là  $1.418/2 = 709$  ống.

Đường kính mặt sàng được tính theo công thức:

$$D_{ms} = n \cdot 1,5 \cdot d + 2 \cdot d \quad \text{m.}$$

Trong đó:

$n$  - là số ống trao đổi nhiệt.

$1,5d$  - là tính luôn cho khoảng cách giữa 2 ống, khoảng cách này bằng  $0,5d$ .

$2d$  - là cộng thêm khoảng trống ở hai đầu dãy ống với thành thiết bị.

Vậy ta có:

$$D_{ms} = 41 \times 1,5 \times 0,05 + 2 \times 0,05 = 3,2 \quad \text{m.}$$

Suy ngược lại ta có bề mặt truyền nhiệt theo số ống đã quy chuẩn là:

$$\begin{aligned} F &= N \cdot l \cdot d \cdot \pi \\ &= 1.459 \times 8 \times 0,05 \times 3,14 = 1.832,5 \quad \text{m}^2. \end{aligned}$$

Khi đó với thể tích thiết bị là  $V_T = 83,78 \text{ m}^3$ , chiều dài thiết bị là  $L_{TB} = 10$  m, số ống trao đổi nhiệt là 1.459 ống, thì thể tích chung của cả thiết bị phản ứng là:

$$\begin{aligned} V_{TB} &= V_T + V_{\text{ống}} \\ V_{\text{ống}} &= N \cdot l \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = 1.459 \times 8 \times \frac{3,14 \times 0,05^2}{4} = 22,9 \quad \text{m}^3. \end{aligned}$$

$$\text{Suy ra:} \quad V_{TB} = 83,78 + 22,9 = 106,7 \quad \text{m}^3.$$

Đường kính của thiết bị khi đó là:

$$D_{TB} = \sqrt{\frac{V_{TB}}{0,785 \times L_{TB}}} = \sqrt{\frac{106,7}{0,785 \times 10}} = 3,68 \quad \text{m}^3.$$

Quy chuẩn:  $D_{TB} = 3,7 \text{ m}$

Vậy ta chọn đường kính thiết bị phản ứng chỗ lớn nhất là 3,7 m, chỗ nhỏ nhất là 3,3 m.

### V.TÍNH TOÁN THIẾT BỊ LẮNG TRONG DÂY CHUYỀN.

Trong dây chuyền công nghệ ta chọn, có hai thiết bị lắng (5) và (6). Đây là hai thiết bị lắng có dạng hình trụ và hoàn toàn kín, làm việc dựa vào sự chênh lệch về khối lượng của các cấu tử trong dung dịch. Axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> có khối lượng riêng lớn hơn rất nhiều so với alkylat nên H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lắng một cách dễ dàng mà không cần một biện pháp hỗ trợ nào. Do vậy mà bên trong thiết bị lắng hoàn toàn rỗng không.

#### V.1. Thiết bị lắng 5.

Hỗn hợp ra khỏi thiết bị phản ứng (2) được đưa đến thiết bị lắng (5), để tách xúc tác axit ra khỏi alkylat.

Từ bảng II.7 ta có tổng lượng các chất đi đến thiết bị lắng tách (5) trong một giờ là:

$$G_5 = 257.986,59 \quad \text{kg/h.}$$

$$V_5 = 199,762 \quad \text{m}^3/\text{h.}$$

Năng suất của thiết bị lắng được tính theo công thức:

$$V_L^{(5)} = \frac{F_o^{(5)} \cdot h}{\tau} \quad (3)$$

Trong đó:

$F_o^{(5)}$  là bề mặt lắng, m<sup>2</sup>.

h là chiều cao cột chất lỏng trong thiết bị, chọn h = 3 m.

---

$\tau$  là thời gian lắng, chọn  $\tau = 60$  phút.

Năng suất lắng  $V_L^{(5)}$  đúng bằng lượng hydrocarbon tách ra khỏi xúc tác axit trong 1 giờ:

$$V_L^{(5)} = V_5 - V_{acid} = 199,762 - 115,39 = 84,372 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Từ (3) ta suy ra:

$$F_o^{(5)} = \frac{V_L^{(5)} \cdot \tau}{h} = \frac{84,372 \times 60}{3 \times 60} = 28,12 \text{ m}^2.$$

Thể tích thiết bị lắng (5) chọn bằng  $V_5$  tức là bằng 199,762 m<sup>3</sup>. Nếu chọn đường kính thiết bị lắng là  $d_L = 5$  m, thì chiều dài thiết bị lắng được tính như sau:

$$L_L^{(5)} = \frac{V_5}{0,785 \cdot d_L^2} = \frac{199,762}{0,785 \times 5^2} = 10,18 \text{ m}.$$

Quy chuẩn:  $L_L^{(5)} = 11$  m.

Vậy ta chọn thiết bị lắng (5) có:

$$L_L^{(5)} = 11 \text{ m}.$$

$$d_L^{(5)} = 5 \text{ m}.$$

$$V_L^{(5)} = 199,76 \text{ m}^3.$$

## V.2. Thiết bị lắng (6).

Hỗn hợp ra khỏi thiết bị phản ứng (4) được đưa đến thiết bị lắng (6) để tách xúc tác axit ra khỏi alkylat.

Từ bảng III.9 ta có tổng lượng các chất đến thiết bị lắng tách (6) trong một giờ là:

$$G_6 = 261.836,14 \text{ kg/h}.$$

$$V_6 = 205,02 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Tương tự như ở thiết bị lắng (5) ta có công thức tính năng suất lắng.

$$V_L^6 = \frac{F_L^6 \times h}{\tau} \quad \text{m}^3/\text{h}. \quad (4)$$

Năng suất  $V_L^6$  đúng bằng lượng hydrocacbon tách ra khỏi hỗn hợp với axit trong 1 giờ.

$$V_L^6 = V_5 - V_{acid} = 205,02 - 115,39 = 89,63 \quad \text{m}^3/\text{h}.$$

Chọn chiều cao cột chất lỏng  $h^6 = 3$  m và thời gian lắng  $\tau = 60$  phút. Từ (4) ta suy ra bề mặt lắng của thiết bị lắng (6) là:

$$F_0^6 = \frac{V_L^6 \times \tau}{h} = \frac{89,63 \times 60}{3 \times 60} = 29,88 \quad \text{m}^2.$$

Thể tích thiết bị lắng (6) chọn bằng  $V_6$  tức là bằng 205,02 m<sup>3</sup>, nếu chọn đường kính thiết bị lắng (6)  $d_L = 5$  m thì chiều dài thiết bị lắng được tính:

$$L_L^6 = \frac{V_6}{0,785 \times d_L^2} = \frac{205,02}{0,785 \times 5^2} = 10,45 \quad \text{m}.$$

Quy chuẩn  $L_L^{(6)} = 11$  m.

Vậy ta chọn thiết bị lắng (6) có:

$$L_L^6 = 11 \quad \text{m}.$$

$$d_L^6 = 5 \quad \text{m}.$$

$$V_L^6 = 205,02 \quad \text{m}^3.$$

Mặt dù ở thiết bị lắng (6) có nhiều alkylat hơn ở thiết bị lắng (5), nhưng để đơn giản và tiện lợi ta chọn kích thước của hai thiết bị lắng là như nhau.





---

## PHẦN IV

### XÂY DỰNG PHÂN XƯỞNG

#### I. ĐẶC ĐIỂM XÂY DỰNG.

##### 1. Yêu cầu chung.

Khi lựa chọn địa điểm xây dựng phân xưởng sản xuất xăng alkyl hoá cũng như các phân xưởng hoá chất khác đều phải dựa trên các cơ sở sau đây:

- Về quy hoạch: Địa điểm xây dựng phải phù hợp với quy hoạch lãnh thổ, quy hoạch vùng, quy hoạch cụm kinh tế đã được các cấp có thẩm quyền phê duyệt.

- Về điều kiện tổ chức sản xuất: địa điểm phải gần nguồn cung cấp năng lượng như điện, hơi nước, khí, than... để hạn chế tối đa chi phí vận chuyển, góp phần giảm giá thành sản phẩm.

- Về điều kiện hạ tầng kỹ thuật: địa điểm phải đảm bảo sự hoạt động liên tục của phân xưởng như tận dụng tối đa hệ thống giao thông quốc gia, hệ thống mạng lưới cung cấp điện, thông tin liên lạc, các mạng lưới kỹ thuật khác. Nếu chưa có sẵn các điều kiện ấy thì phải xét đến khả năng xây dựng nó trước mắt và trong tương lai.

- Về điều kiện xây lắp và vận hành máy: địa điểm cần lưu ý đến khả năng cung cấp vật liệu, vật tư xây dựng để giảm giá thành đầu tư. Đồng thời phải tính đến khả năng cung cấp nhân công trong quá trình xây dựng cũng như vận hành máy của địa phương.

- Về kỹ thuật xây dựng:

+ Địa hình: khu đất có kích thước, hình dáng thuận lợi cho việc xây dựng trước mắt cũng như việc mở rộng nhà máy trong tương lai. Khu đất phải cao ráo, chống được ngập lụt trong mùa mưa lũ, có mực nước ngầm thấp, tạo điều kiện cho việc thoát nước thải và nước mặt dễ dàng. Khu đất phải tương đối bằng phẳng và có độ dốc tự nhiên để hạn chế tối đa kinh phí san lấp mặt bằng.

---

+ Địa chất: khu đất không được nằm trên các vùng mỏ, khoáng sản hoặc địa chất không ổn định như động đất, xói mòn hay hiện tượng cát chảy.

- Về yêu cầu vệ sinh công nghiệp: Địa điểm xây dựng phải xét đến mối quan hệ mật thiết giữa khu dân cư và khu công nghiệp. Trong quá trình sản xuất phân xưởng thải ra các chất độc hại như khí độc, nước bẩn, khói bụi...hoặc các yếu tố gây bất lợi như cháy nổ, ô nhiễm môi trường...vì vậy phải đảm bảo khoảng cách vệ sinh công nghiệp kỹ thuật, phải xây dựng ở cuối hướng gió chủ đạo, cuối hướng nước sử dụng, phải trồng cây xanh để hạn chế tác hại của khu công nghiệp.

## **2. Địa điểm xây dựng.**

Địa điểm xây dựng phân xưởng sản xuất xăng alkyl hoá được chọn tại Bà Rịa- Vũng Tàu, bên cạnh phân xưởng cracking xúc tác. Ở đây thuận lợi cho nguồn nguyên liệu, nguồn cung cấp nhân lực cũng như thuận tiện cho quá trình vận chuyển và tiêu thụ sản phẩm, phù hợp theo quy định chung của nhà nước.

## **II. GIẢI PHÁP THIẾT KẾ.**

Mặt bằng của phân xưởng được thiết kế lấy hướng gió chủ đạo là Đông Bắc-Tây Nam và chia thành ba khu vực chính sau:

- Kho nguyên liệu và sản phẩm.
- Khu sản xuất chính và phụ trợ.
- Khu điều khiển.

+ Kho nguyên liệu và sản phẩm: Đặt cách xa khu sản xuất, có thể nằm trong phân xưởng hoặc trong cụm kho của nhà máy. Do các thiết bị hoạt động ở áp suất cao, có các chất dễ cháy nổ, nên được đặt trong khu kho của nhà máy. Khi đó độ an toàn cao nhưng tiêu tốn nhiều cho chi phí và vận chuyển.

+ Khu sản xuất chính và phụ trợ: Do đặc điểm thiết bị sản xuất chủ yếu có dạng hình trụ cao (bằng kim loại chống ăn mòn) nên bố trí trong nhà khung thép hai tầng .

+ Nhà điều khiển: Đặt phân cách với khu sản xuất. Điều khiển quá trình sản xuất trên cơ sở tự động hoá. Trong nhà điều khiển bao gồm: Phòng đặt các tủ điện, phòng điều khiển, phòng hội họp của các bộ công nghệ.

Ngoài ra do đặc điểm phân xưởng sử dụng xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, đây là loại xúc tác có nồng độ rất mạnh, ăn mòn cao nên ngoài việc bố trí thường trực các hệ thống cứu hoả, cần phải có một phòng nghỉ ngơi của công nhân và y tế chăm sóc khi cần thiết.

Mặt bằng phân xưởng bị chia cắt bởi hệ thống đường ống: ống dẫn sản phẩm, nguyên liệu, ống dẫn nước lạnh, ống dẫn nước cứu hoả và ống dẫn khí nén, nên trong khu vực sản xuất không bố trí đường đi riêng biệt, hệ thống đường ống phải bố trí phù hợp, nền bê tông trải nhựa.

### III. CÁC THÔNG SỐ CHÍNH CỦA PHÂN XƯỞNG.

- Các thông số chính của phân xưởng được trình bày trong các thiết bị được đặt trong nhà khung thép 2 tầng: Gồm các thiết bị phản ứng, tháp chưng cất, các thiết bị trao đổi nhiệt, lò đốt.

- Các thiết bị phụ trợ như máy nén, lò hơi và các thiết bị khác như quạt gió, bình hồi lưu, bơm, cũng được đặt trong nhà khung thép.

- Máy nén đặt dưới sàn bê tông trong nhà khung thép.

Bảng IV.1. Các thông số chính của phân xưởng thống kê các hạng mục công trình.

ST T	Các hạng mục công trình	Chiều dài (m)	Chiều rộng (m)	Diện tích (m <sup>2</sup> )
1	Nhà hành chính	24	12	288
2	Nhà để xe máy, xe đạp	18	9	108
3	Hội trường, nhà ăn	24	12	288
4	Xưởng cơ điện	12	9	108
5	Khu xử lý nước thải	12	6	72
6	Trạm cứu hỏa	18	6	108
7	Nhà điều khiển	12	6	72
8	Khu chứa máy nén và bơm	24	12	288
9	Khu chứa thiết bị phản ứng	38	18	648
10	Khu tách sản phẩm	24	12	288
11	Khu sản xuất chính	60	36	2160
12	Phòng bảo vệ	6	3	18
13	Kho chứa nguyên liệu thô	36	12	432
14	Kho chứa axit và kiềm	24	12	288
15	Kho chứa sản phẩm	24	6	288
16	Bể chứa nước	6	6	36
17	Nhà tắm, vệ sinh, thay quần áo	12	6	72
18	Khu đất dự trữ			2.750
19	Phòng thí nghiệm	6	6	36
20	Nhà để xe ô tô	18	9	162

- Tổng mặt bằng nhà máy được xây dựng với diện tích 14.000 m<sup>2</sup> có hệ số xây dựng là 25%, hệ số sử dụng là 55%.

Thiết kế theo nguyên tắc này có ưu điểm là dễ quản lý theo từng công đoạn của quá trình sản xuất và bảo đảm yêu cầu vệ sinh công nghiệp, dễ bố trí hệ thống giao thông trong phân xưởng, thuận tiện cho việc mở rộng trong tương lai đồng thời phù hợp với đặc điểm khí hậu nước ta. Nhưng cũng có nhược điểm là tốn đường ống kỹ thuật, mạng lưới giao thông tăng, dẫn đến hệ số xây dựng và hệ số sử dụng thấp.

---

## PHẦN V

### AN TOÀN LAO ĐỘNG VÀ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

#### I. KHÁI QUÁT.

Trong quá trình sản xuất ở các nhà máy hoá chất nói chung và nhà máy lọc dầu nói riêng thì vấn đề an toàn lao động và bảo vệ môi trường là hết sức quan trọng. Chi phí dành cho công tác này có thể chiếm đến 40% chi phí vận hành. Một trong những vấn đề quan tâm nhất là an toàn cháy nổ. Tất nhiên còn có những nguyên nhân gây tai nạn khác, có thể phân chia chúng thành 3 nhóm sau:

- Nguyên nhân do kỹ thuật.
- Nguyên nhân do tổ chức.
- Nguyên nhân do vệ sinh.

#### *1.1. Nguyên nhân do kỹ thuật.*

Nguyên nhân này phụ thuộc chủ yếu vào tình trạng máy móc, thiết bị, đường ống, nơi làm việc...bao gồm:

- Sự hư hỏng các máy móc chính và dụng cụ phụ tùng.
- Sự hư hỏng các đường ống.
- Các kết cấu thiết bị, dụng cụ, phụ tùng không hoàn chỉnh.
- Không đảm bảo khoảng cách an toàn giữa các máy móc.
- Thiếu rào chắn, ngăn che.

#### *1.2. Nguyên nhân do tổ chức.*

Nguyên nhân này phụ thuộc vào việc tổ chức hoặc giao nhận công việc không đúng quy định, bao gồm:

- Vi phạm quy tắc quy trình kỹ thuật.
- Tổ chức lao động, chỗ làm việc không đúng yêu cầu.
- Giám sát kỹ thuật không đầy đủ.
- Vi phạm chế độ làm việc.
- Sử dụng lao động không đúng ngành nghề, chuyên môn.

- 
- Người lao động chưa nắm vững điều lệ, quy tắc an toàn trong lao động.

### ***I.3. Nguyên nhân do vệ sinh.***

- Môi trường không khí bị ô nhiễm.
- Điều kiện khí hậu không thích nghi.
- Công tác chiếu sáng và thông gió không được tốt.
- Tiếng ồn và chấn động mạnh.
- Vi phạm điều lệ vệ sinh cá nhân.

## **II. NHỮNG YÊU CẦU VỀ PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ.**

Như chúng ta đã biết nguyên liệu cũng như sản phẩm của quá trình alkyl hoá đều dễ bị cháy nổ. Vì vậy vấn đề cần quan tâm là phòng chống cháy nổ. Dưới đây là những yêu cầu về phòng chống cháy nổ.

### ***II.1. Phòng chống cháy.***

Để phòng chống cháy cần phải thực hiện các biện pháp sau đây:

- Ngăn ngừa những khả năng tạo ra môi trường cháy.
- Ngăn ngừa những khả năng xuất hiện những nguồn cháy trong môi trường có khả năng cháy được.
- Duy trì nhiệt độ của môi trường thấp hơn nhiệt độ cho phép lớn nhất có thể cháy được.
- Duy trì áp suất của môi trường thấp hơn áp suất cho phép lớn nhất có thể cháy được.

### ***II.2. Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy.***

Để ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy trong môi trường cháy phải tuân theo những quy tắc sau:

- Nồng độ cho phép của các chất cháy ở dạng khí, hơi ở dạng lơ lửng trong không khí. Nói cách khác là phải tiến hành ngoài giới hạn cháy nổ của hỗn hợp hydrocarbon với không khí và oxy.
- Nồng độ cần thiết của các chất giảm độ nhạy trong chất cháy ở dạng khí, hơi hoặc lỏng.

---

- Tính dễ cháy của các chất, vật liệu, thiết bị và kết cấu.

### **II.3. Những biện pháp tổ chức để đảm bảo an toàn cháy nổ.**

Để đảm bảo an toàn cháy nổ cần thực hiện những biện pháp sau:

- Trước khi giao việc phải tổ chức cho công nhân và những người có liên quan học tập về công tác an toàn cháy nổ. Đối với những môi trường làm việc đặc biệt nguy hiểm về cháy nổ thì cán bộ và công nhân cần được cấp giấy chứng nhận và định kỳ kiểm tra lại.

- Mỗi phân xưởng, xí nghiệp phải xây dựng được các tiêu chuẩn quy phạm, nội quy an toàn phòng và chữa cháy thích hợp.

- Định kỳ tổ chức kiểm tra việc thực hiện các quy định về phòng chống cháy, chữa cháy và bảo quản các phương tiện phòng cháy chữa cháy.

- Trang bị phương tiện phòng cháy, chữa cháy và sắp xếp thời gian tập dượt cho cán bộ công nhân và đội chữa cháy.

- Xây dựng các phương án chữa cháy cụ thể, có kế hoạch phân công cho từng người, từng bộ phận.

- Cách ly môi trường cháy với các nguồn gây cháy phải được thực hiện bằng các biện pháp sau:

+ Cơ khí hoá, tự động hoá các quá trình công nghệ có liên quan đến sử dụng vận chuyển những chất dễ cháy.

+ Sử dụng những thiết bị sản xuất, bao bì kín cho những chất dễ cháy nổ.

+ Sử dụng những ngăn, khoan, buồn cách ly cho những quá trình dễ cháy nổ.

Bên cạnh những tai nạn có thể xảy ra do cháy nổ thì còn một vấn đề cần được quan tâm đó là “độc tính của các hoá chất và cách phòng chống”. Như chúng ta đã biết hầu hết các hoá chất trong những điều kiện nhất định đều có thể gây tác hại đến cơ thể con người. Có thể phân chia các nhóm hoá chất như sau:

---

+ Nhóm 1: gồm các chất có tác dụng làm cháy hoặc kích thích chủ yếu lên da và niêm mạc như : amoniac, vôi...

+ Nhóm 2: gồm những chất kích thích khả năng hô hấp.

- Những chất tan được trong nước: NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>...

- Những chất không tan được trong nước: NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>...

+ Nhóm 3: Những chất gây độc hại cho máu, làm biến đổi động mạch, tuỷ xương, làm giảm các quá trình sinh bạch cầu như benzen, toluen, xylen... Những chất biến đổi hàng cầu thành những sắc tố không bình thường như các amin, CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>...

+ Nhóm 4: Các chất độc đối với hệ thần kinh như xăng, H<sub>2</sub>S, anilin, benzen...

Qua quá trình nghiên cứu người ta đề ra các phương pháp phòng tránh sau:

- Trong quá trình sản xuất phải chú ý đảm bảo an toàn cho các khâu đặc biệt là tháo nạp, sản phẩm, lọc, sấy nghiền là những khâu mà công nhân thường phải tiếp xúc trực tiếp.

- Duy trì độ ẩm không trong sản xuất.

- Thay những chất độc được sử dụng trong quá trình bằng những chất ít độc hại hơn nếu có thể.

- Tự động hoá, bán tự động những quá trình sử dụng nhiều hoá chất độc hại.

- Bên cạnh những biện pháp kỹ thuật người lao động cần được học tập về an toàn và có ý thức tự giác cao.





---

## KẾT LUẬN

Sau một thời gian làm việc nỗ lực và khẩn trương, được sự hướng dẫn tận tình của PGS.TS Trần Công Khanh, em đã hoàn thành bản đồ án tốt nghiệp với đề tài “**Thiết kế phân xưởng sản xuất xăng alkyl hoá xúc tác axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, năng xuất 80.000 Tấn/Năm**”. Qua đó em có thể rút ra một số kết luận sau:

Quá trình alkyl hoá là một quá trình rất quan trọng trong công nghiệp sản xuất xăng sạch vì sản phẩm đáp ứng được các yêu cầu về kỹ thuật của động cơ đốt trong, góp phần tích cực bảo vệ môi trường với các ưu điểm sau:

- Trị số octan cao, độ chênh lệch trị số octan của hai phương pháp RON và MON thấp ( $RON = 95 \div 97$ ,  $MON = 92 \div 94$ ).

- Hàm lượng các hợp chất thơm và olefin nhỏ.

- Độ ổn định hoá học cao.

- Cháy hoàn toàn và hàm lượng CO trong khí thải thấp.

- Áp suất hơi bão hoà thấp ( $0,74 \text{ kG/cm}^2$ ).

Đặc biệt với quá trình alkyl hoá xúc tác H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nguyên liệu của quá trình là các hydrocarbon ở dạng khí lấy từ phân xưởng cracking, trong đó chủ yếu là iso-butan và buten, do vậy sản phẩm tạo ra chủ yếu là iso-octan (2,2,4-trimetyl pentan) đây là cấu tử có trị số octan cao (RON=100) cho phép pha vào xăng theo bất kỳ công thức pha trộn nào nhằm nâng cao chất lượng của xăng, không có hợp chất thơm, quá trình được tiến hành ở áp suất và nhiệt độ thấp, không thải ra khí độc nên có độ an toàn cao. Mặt khác thời gian lưu trong thiết bị ngắn và đồng đều nên hạn chế tối đa các phản ứng phụ, do vậy sản phẩm sạch và có độ ổn định hoá học cao, cháy hoàn toàn nên đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của động cơ, bảo vệ môi trường trong sạch.

Có thể nói quá trình alkyl hoá iso-butan bằng các olefin nhẹ là công nghệ không thể thiếu trong tổ hợp chế biến dầu mỏ, vì ngoài những ưu điểm của sản phẩm alkyl hoá ra, đây còn là hướng sử dụng hợp lý sản phẩm khí của quá trình chế biến khác, tiết kiệm được nguồn dầu mỏ quý hiếm ngày càng kiệt.

---

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TS. Lê Văn Hiếu. Công nghệ chế biến dầu mỏ. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2000.
2. PGS.TS. Đinh Thị Ngọc. Hoá học dầu mỏ và khí. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2001.
3. Trần Mạnh Trí. Hoá học dầu mỏ và khí. Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội, 1974.
4. Tập thể tác giả. Công nghệ chế biến dầu mỏ và khí. Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội, 1983.
5. Kiều Đình Kiểm. Các sản phẩm dầu mỏ và hoá dầu. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2000.
6. TS. Vũ Tam Huệ, Nguyễn Phương Tùng. Hướng dẫn sử dụng nhiên liệu. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2000.
7. Phan Minh Tân. Tổng hợp hữu cơ hoá dầu, tập 1. Trường Đại Học Bách Khoa Thành Phố Hồ Chí Minh, 1993.
8. Võ Thị Liên. Công nghệ chế biến dầu mỏ và khí. Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội, 1980.
9. Đoàn Thiên Tích. Dầu khí Việt Nam. Trường Đại Học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh, 2001.
10. Phan Minh Tân. Động cơ đốt trong, nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2001.
11. Tổng công ty xăng dầu-Petrolimex. Xăng dầu tiêu chuẩn quốc gia – Chỉ tiêu chất lượng sản phẩm, 1996.
12. Tổng công ty Xăng dầu- Petrolimex. Thuyết minh kỹ thuật tiêu chuẩn Việt Nam. Các chỉ tiêu chất lượng sản phẩm xăng ô tô.
13. Tiểu ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC28/SC1 “Nhiên liệu lỏng” TCVN 6776, 2001. Xăng không chì- Yêu cầu kỹ thuật Hà Nội, 2000.
14. GS. TSKH. Hoàng Trọng Yêm. Hoá Học Hữu Cơ, tập 2. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 1999.

15. GS.TS Nguyễn Đình Soa. Hoá Vô Cơ. Trường Đại Học Bách Khoa Thành Phố Hồ Chí Minh, 1994.
16. Tập thể tác giả. Sổ tay quá trình và thiết bị công nghệ hoá chất. Tập 1. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 1992.
17. Tập thể tác giả. Sổ tay quá trình và thiết bị công nghệ hoá chất. Tập 2. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 1999.
18. Tập thể tác giả. Cơ sở các quá trình và công nghệ hoá chất. Tập 1. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, 1999.
19. Bùi Văn Gia. Sử dụng xăng không pha chì Việt Nam. Tạp chí chí giao thông vận tải, 3/2000.
20. PGS. Ngô Bình. Cơ sở xây dựng nhà công nghiệp. Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội, 1997.
21. UOP Alkylation Technology into the 21 st century, 1995.
22. American chemical society Washington D. C. Origin and and Refining of Petroleum, 2000.
23. Formation industrie ENPM, 1991.
24. International petroleum, 1992.
25. Refining processes, 2002.
26. Ind. Eng. Chem. Reds 1998.
27. Ind. Eng. Chem. Reds, 2000.
28. В. М. Татевский. Физико - Химические свойства углеводородов. Москва, 1960
29. А. З. Дорогинйт, А. В. Луитер, Е. Г. Волнрова. Алкилирование изопафина олефилами с катализом сернокислого кислота. Изд. "Химия", Москва, 1970

---

## MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<b>Lời nói đầu</b> .....	1
<b>Phần I: Tổng quan về nhiên liệu xăng</b> .....	2
I. Giới thiệu chung về nhiên liệu xăng .....	2
I.1. Thành phần hoá học của xăng .....	2
I.2. Xăng làm nhiên liệu.....	3
II. Chỉ tiêu chất lượng của xăng nhiên liệu .....	9
II.1. Tính hoá hơi của xăng.....	9
II.2. Tính cháy của xăng .....	12
II.3. Tính ổn định hoá học của xăng .....	12
III. Xu hướng hoàn thiện chất lượng xăng.....	13
III.1. Xăng sạch.....	13
III.2. Khí thải và vấn đề ô nhiễm môi trường.....	16
<b>Phần II: Quá trình Alkyl hoá sản xuất xăng</b> .....	19
I. Cơ sở lý thuyết của quá trình alkyl hoá iso-butan bằng buten với xúc tác H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	19
I.1. Nguyên liệu của quá trình.....	19
I.2. Sản phẩm chính của quá trình .....	28
I.3. Cơ sở hoá lý của quá trình.....	29
II. Điều kiện công nghệ của quá trình Alkyl hoá.....	40
II.1. Nhiệt độ phản ứng .....	41
II.2. Thời gian phản ứng .....	42
II.3. Nồng độ axit .....	43
II.4. Nồng độ iso-butan trong vùng phản ứng .....	45
III. Các công nghệ alkyl hoá Izo-butan bằng Olefin.....	46
III.1. Đặc điểm chung .....	46
III.2. Các quá trình công nghệ alkyl hoá iso-butan bằng olefin .....	48
<b>Phần III: Tính toán công nghệ</b> .....	65
I. Lựa chọn công nghệ và các số liệu ban đầu .....	65
I.1. Lựa chọn công nghệ và các số liệu ban đầu.....	65

I.2. Các số liệu ban đầu.....	65
II. Tính cân bằng vật chất cho các thiết bị phản ứng .....	66
II.1. Tính cân bằng vật chất cho thiết bị phản ứng thứ nhất.....	67
II.2. Tính cân bằng vật chất cho thiết bị phản ứng thứ hai .....	72
II.3. Tính cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ 3 .....	73
II.4. Tính cân bằng vật chất của thiết bị phản ứng thứ 4 .....	74
III. Tính toán thiết bị phản ứng .....	75
III.1. Tính thể tích thiết bị phản ứng .....	75
III.2. Tính đường kính thiết bị phản ứng .....	77
III.3. Tính cân bằng nhiệt lượng của hệ thống thiết bị phản ứng .....	77
IV. Tính toán dàn trao đổi nhiệt của thiết bị phản ứng .....	79
V. Tính toán thiết bị lắng trong dây chuyền .....	81
V.1. Thiết bị lắng 5 .....	81
V.2. Thiết bị lắng 6 .....	83
<b>Phần IV: Xây dựng phân xưởng .....</b>	<b>85</b>
I. Đặc điểm xây dựng .....	85
1. Yêu cầu chung .....	85
2. Địa điểm xây dựng .....	86
II. Giải pháp thiết kế.....	86
III. Các thông số chính của phân xưởng .....	87
<b>Phần V: An toàn lao động .....</b>	<b>89</b>
I. Khái quát.....	89
I.1. Nguyên nhân do kỹ thuật.....	89
I.2. Nguyên nhân do tổ chức.....	89
I.3. Nguyên nhân do vệ sinh .....	90
II. Những yêu cầu về phòng cháy nổ .....	90
II.1. Phòng chống cháy .....	90
II.2. Ngăn ngừa khả năng xuất hiện những nguồn gây cháy.....	90
II.3. Những biện pháp tổ chức để đảm bảo an toàn cháy nổ .....	91
<b>Kết luận.....</b>	<b>93</b>

---

<b>Tài liệu tham khảo .....</b>	<b>94</b>
---------------------------------	-----------