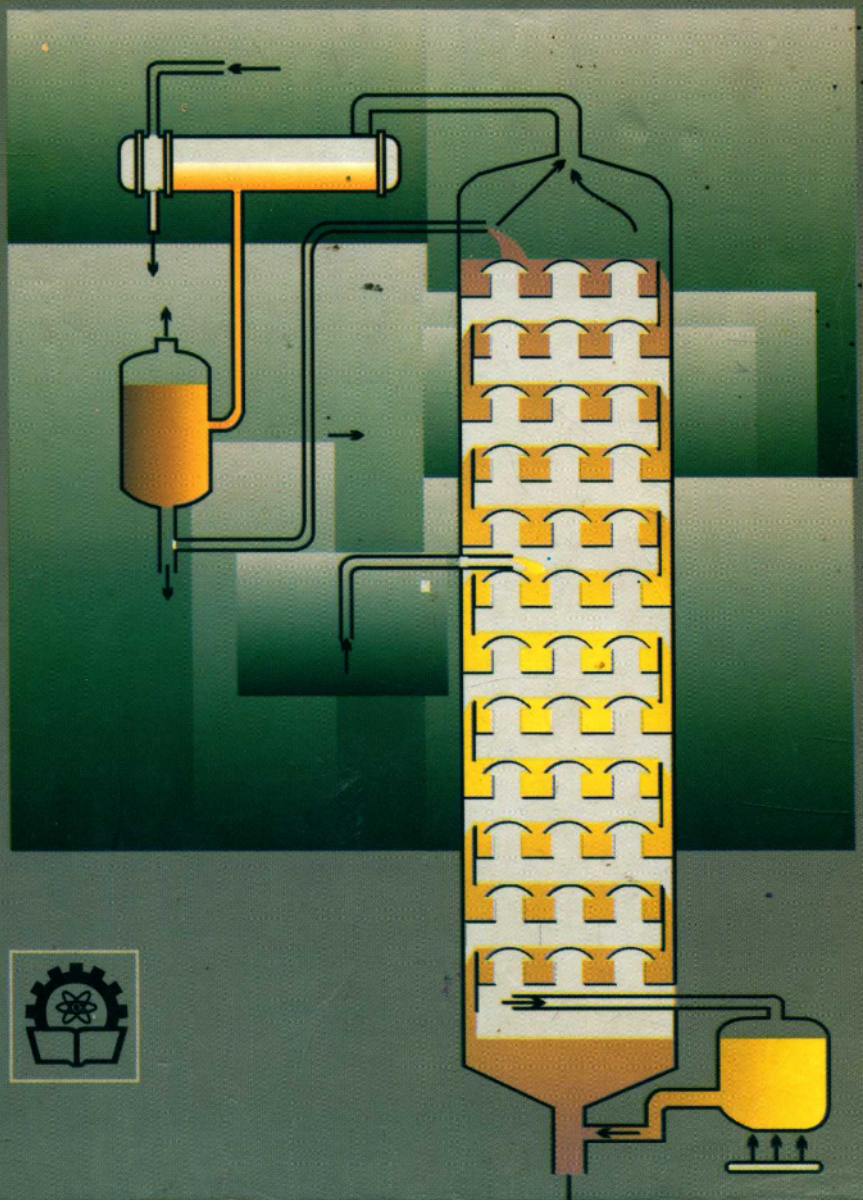
LÊ VĂN HIẾU

CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU MỎ



CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN DẦU MỎ

(Giáo trình dùng cho sinh viên trường Đại học Bách khoa và các trường khác)

(In lần thứ hai có sửa chữa)

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI - 2001

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGs. Ts. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập: NGUYỄN NGỌC – PHẠM VĂN
Sửa bản in: BÙI THỊ HƯƠNG
Vẽ bìa: TRẦN THẮNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70- Trần Hưng Đạo – Hà Nội

In 800 cuốn khổ 16 x 24 cm, tại Công ty in Hàng không.
Giấy phép xuất bản số: 72 – 2005/CXB/12-39/KHKT,.cấp ngày 7/11/2005
In xong và nộp lưu chiểu tháng 11 / 2005.

MỞ ĐẦU

Công nghệ chế biến dầu mỏ được xem như bắt đầu ra đời vào năm 1859 khi mà Edwin Drake (Mỹ) khai thác được dầu thô. Lúc bấy giờ lượng dầu thô khai thác được còn rất ít, chỉ một vài nghìn lít ngày và chỉ phục vụ cho mục đích thắp sáng. Nhưng chỉ một năm sau đó, không chỉ riêng ở Mỹ mà ở cả các nước khác người ta cũng đã tìm thấy dầu. Từ đó sản lượng dầu khai thác ngày càng được tăng lên rất nhanh. Chúng ta có thể thấy rõ điều này từ các số liệu cho dưới đây.

Lượng dầu thô (không kể khí đốt) đã khai thác được trên thế giới

Năm	*Sản lượng (triệu tấn)*
1860	*0,1*
1880	*4,2*
1900	*19,9*
1920	*96,9*
1930	*296,5*
1945	*354,6*
1950	*524,8*
1955	*770,1*
1960	*1051,5*
1965	*1503,2*
1970	*2336,2*
1975	*2709,1*
1980	*3067,1*
1985	*3624,0*
1990	*3700*
1994	*3003,4*
1995	*2982,5*
1997 riêng ở Việt Nam	*10,1*

Từ các số liệu trên cho thấy, thế giới đã khai thác và chế biến một số lượng dầu khổng lồ và với tốc độ tăng trưởng hàng thập niên rất nhanh (tăng

gấp đôi trong khoảng 10 năm cho đến năm 1980).

Ngành công nghiệp dầu do tăng trưởng nhanh đã trở thành ngành công nghiệp mũi nhọn của thế kỷ 20. Đặc biệt từ sau Đại chiến Thế giới II, công nghiệp dầu khí phát triển nhằm đáp ứng hai mục tiêu chính là:

- Cung cấp các "sản phẩm năng lượng" cho nhu cầu về nhiên liệu động cơ, nhiên liệu công nghiệp và các sản phẩm về dầu mỡ bôi trơn.

- Cung cấp các hóa chất cơ bản cho ngành tổng hợp hóa dầu và hóa học, tạo ra sự thay đổi lớn về cơ cấu phát triển các chủng loại sản phẩm của ngành hóa chất, vật liệu. Hóa dầu đã thay thế dần hóa than đá và vượt lên công nghiệp chế biến than.

Công nghiệp chế biến dầu phát triển mạnh là nhờ các đặc tính quý riêng của nguyên liệu dầu mỏ mà nguyên liệu từ than hoặc các khoáng chất khác không thể có, đó là giá thành thấp, thuận tiện cho qúa trình tự động hóa, dễ khống chế các điều kiện công nghệ và có công suất chế biến lớn, sản phẩm thu được có chất lượng cao, ít tạp chất và dễ tinh chế, dễ tạo ra nhiều chủng loại sản phẩm đáp ứng mọi nhu cầu của các ngành kinh tế quốc dân.

Những sản phẩm năng lượng từ dầu khí dễ sử dụng, dễ điều khiển tự động, lại sạch sẽ, hầu như không có tro xỉ. Do vậy, ngày nay sản phẩm năng lượng dầu mỏ đã chiếm tới 70% tổng số năng lượng tiêu thụ trên thế giới. Trong tương lai gần, tỷ trọng năng lượng do dầu khí cung cấp có giảm đi một chút (còn khoảng 60 đến 65%), một phần do người ta đã tìm kiếm và áp dụng các nguồn năng lượng mới như năng lượng hạt nhân, một phần do xu thế tăng mục tiêu chế biến dầu cho sản xuất các hóa chất cơ bản, nhưng dầu khí hiện vẫn là nguồn nguyên liệu chủ yếu cung cấp năng lượng cho thế giới.

Trong số các sản phẩm năng lượng dầu mỏ, trước hết phải kể tới nhiên liệu xăng. Xăng cho động cơ ngày nay đã được nâng cấp rất nhiều về chất lượng, hoàn toàn đáp ứng được các yêu cầu của động cơ có tỷ số nén cao, hoạt động ổn định trong mọi điều kiện, không có hoặc rất ít độc tố có hại cho người sử dụng và môi trường. Tiếp theo là các nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel. Các dạng nhiên liệu này đã góp phần phát triển các động cơ có kích thước gọn nhưng lại có công suất lớn, có tải trọng cao, hiệu suất nhiệt hiệu dụng cao hơn nhiều so với động cơ xăng trước đây có cùng kích thước.

Nhiên liệu công nghiệp từ dầu khí cũng có nhiều đặc tính quý mà các dạng nhiên liệu khác như than đá không thể có được, đó là giá thành rẻ, dễ

vận chuyển và bảo quản, để hiện đại hóa và tự động hóa trong sử dụng, ít tạp chất và có nhiệt năng cao.

Bên cạnh các sản phẩm năng lượng, các sản phẩm phi năng lượng như các loại dầu mỡ bôi trơn và các loại dầu công nghiệp cũng chiếm phần quan trọng không kém. Tất cả các máy móc hay nói đúng hơn là mọi chi tiết chuyển động từ rất nhỏ (các chi tiết trong đồng hồ) đến các chi tiết khổng lồ trong máy nâng cần cẩu đều cần có dầu bôi trơn. Người ta ví dầu mỡ bôi trơn như là nguồn máu nóng trong động cơ, thiếu nó các động cơ không thể làm việc bình thường được. Đa số các sản phẩm dầu mỡ bôi trơn đều được chế tạo từ dầu mỏ.

Các sản phẩm hóa chất cơ bản từ công nghiệp dầu có độ tinh khiết cao, giá thành hạ, nên có chỉ số kinh tế cao. Chúng đã góp phần làm tăng nhanh các mặt hàng nhu yếu phẩm cho các nền kinh tế quốc dân, từ các vật dụng hàng ngày như vải sợi, chất dẻo, nhựa, đến các loại thuốc nhuộm, phân bón, thuốc nổ, thuốc trừ sâu... đều được chế ra từ dầu khí và ngày nay đã chiếm tới 90% tổng số các hợp chất hữu cơ trong công nghiệp hóa chất.

Ở Việt Nam, dầu khí đã được phát hiện và ngày 26/6/1986, tấn dầu đầu tiên đã khai thác được từ mỏ dầu Bạch Hổ. Tiếp theo nhiều mỏ dầu khí ở thềm lục địa phía Nam đã đi vào khai thác như mỏ Đại Hùng, mỏ Rồng, mỏ Rạng Đông, các mỏ khí như Lan Tây, Lan Đỏ... Năm 1994, chúng ta đã khai thác được 6,7 triệu tấn dầu, năm 1995 đã khai thác được 7,5 triệu tấn, năm 1997 chúng ta đã khai thác tới 10,1 triệu tấn dầu không kể khí và dự kiến năm 2000, sản lượng dầu khí của chúng ta có thể đạt 25 đến 30 triệu tấn dầu quy đổi (kể cả khí).

Nhà nước ta đã bắt đầu tiến hành xây dựng nhà máy chế biến dầu đầu tiên với công suất 6 triệu tấn năm. Đồng thời hàng loạt các dự án về sử dụng và chế biến khí đồng hành cũng như chuẩn bị xây dựng nhà máy chế biến dầu thứ 2 đang được phê duyệt. Như vậy ngành công nghiệp chế biến dầu khí nước ta đang bước vào thời kỳ mới, thời kỳ mà cả nước ta đang thực hiện mục tiêu công nghiệp hóa, hiện đại hóa. Chắc chắn sự đóng góp của ngành dầu khí trong công cuộc công nghiệp hóa đất nước sẽ rất có ý nghĩa, không những chỉ bằng các chỉ tiêu kinh tế cụ thể mà ngành công nghiệp mũi nhọn này còn là nguồn động viên tinh thần của toàn Đảng, toàn dân ta và nhất là các thành viên đang hoạt động trong ngành dầu khí, hăng hái lao động sáng tạo, góp phần xây dựng đất nước để sau vài thập niên tới sánh ngang

các nước tiên tiến trong khu vực và trên thế giới.

Công nghệ dầu khí trên thế giới ngày càng phát triển và luôn luôn được cải tiến. Để đáp ứng nhu cầu đào tạo và cập nhật công nghệ chế biến dầu khí cho sinh viên, chúng tôi biên soạn tập giáo trình này. Tuy đã có nhiều cố gắng, song không tránh khỏi những thiếu sót. Vì vậy tác giả rất cám ơn sự đóng góp chân thành của quí bạn đọc để khi tái bản giáo trình sẽ được hoàn chỉnh hơn.

Tác giả

Phần thứ nhất

DẦU KHÍ - NGUỒN NGUYÊN LIỆU CHỨA HYDROCABON QUAN TRỌNG CHO CÔNG NGHIỆP

Chương 1

TÍNH CHẤT HÓA LÝ CỦA DẦU KHÍ

Trong thiên nhiên, dầu mỏ nằm ở dạng chất lỏng nhờn, dễ bắt cháy. Khi khai thác, ở nhiệt độ thường nó có thể ở dạng lỏng hoặc đông đặc, có màu từ vàng đến đen; còn khí hydrocacbon thường ở dạng hòa tan trong dầu (khí đồng hành), hay ở dạng bị nén ép trong các mỏ khí (khí thiên nhiên).

Dầu khí không phải là một đơn chất mà là một hỗn hợp rất phức tạp của nhiều chất (có tới hàng trăm chất). Sự khác nhau về số lượng cũng như hàm lượng của các hợp chất có trong dầu khí dẫn đến sự khác nhau về thành phần của dầu ở các mỏ khác nhau và so với các khoáng cháy khác.

1.1. THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA DẦU KHÍ

1.1.1. Thành phần nguyên tố của dầu khí

Tuy trong dầu có chứa tới hàng trăm hợp chất khác nhau, nhưng các nguyên tố cơ bản chứa trong dầu khí phần lớn là cacbon C và hydro H (C chiếm 82-87%, H chiếm 11-14%). Ngoài các nguyên tố chính trên, trong dầu khí còn có mặt các nguyên tố khác như lưu huỳnh S chiếm 0,1 đến 7%, nitơ N chiếm 0,001đến 1,8%, oxy O chiếm 0,05 đến 1,0%, và một lượng rất nhỏ (tính bằng phần triệu) các nguyên tố khác như halogen (clo, iod), các kim loại như niken, vanadi, volfram... So sánh với các khoáng cháy khác như than đá thì hàm lượng của C và H trong dầu khí cao hơn nhiều (bảng 1-1).

Bảng 1-1. **Thành phần nguyên tố của một số khoáng cháy**

Nguyên tố / Khoáng cháy	C, %	H, %
Dầu khí	82 – 87	11 – 14
Đá dầu	70 – 76	9
Than bùn	55 – 60	6
Than nâu	74 – 75	5
Than đá	80 – 81	5,5

1.1.2. Thành phần hóa học của dầu khí

Các hợp chất có trong dầu khí chủ yếu là các hợp chất hữu cơ, đó là những hydrocacbon của thiên nhiên. Bên cạnh các hợp chất chính này còn có các hợp chất không thuộc hydrocacbon, đó là các chất ngoài C, H trong phân tử còn có mặt các nguyên tố khác như S, O, N hay cả kim loại.

1.1.2.1 Hydrocacbon - thành phần chủ yếu của dầu khí

Thành phần cơ bản của dầu khí là các hợp chất hydrocacbon. Trong dầu thô, các hợp chất này có thể chiếm tới 90% trọng lượng của dầu, còn trong khí thiên nhiên có thể tới 98% ÷ 99%. Hầu như tất cả các loại hợp chất hydrocacbon đều có mặt trong dầu, chỉ trừ hydrocacbon olefinic là không có trong hầu hết các loại dầu thô hoặc nếu có thì hàm lượng cũng rất nhỏ. Số nguyên tử cacbon có trong mạch có từ 1 cho tới 60 hoặc có thể cao hơn. Sau đây là những trình bày sơ lược về các loại hydrocacbon phổ biến nhất trong thành phần dầu khí.

a. Hydrocacbon parafin RH_p

Các hydrocacbon parafin có công thức tổng quát là C_nH_{2n+2}, trong đó n là số nguyên tử cacbon có trong mạch. Các hydrocacbon này là loại hydrocacbon no và có tên gọi tận cùng bằng -an. Ví dụ như metan CH_4, etan C_2H_6, propan C_3H_8, butan C_4H_{10}, hexan C_6H_{14}, heptan C_7H_{16}... Về cấu trúc, hydrocacbon parafin có hai loại, loại cấu trúc mạch thẳng còn gọi là *n*-parafin và loại có cấu trúc mạch nhánh còn gọi là *iso*-parafin. Ở điều kiện bình thường (nhiệt độ 25°C, áp suất khí quyển), các parafin mạch thẳng chứa từ 1 tới 4 nguyên tử cacbon trong phân tử đều nằm ở thể khí.

Các *n*-parafin mà phân tử chứa từ 5 tới 17 nguyên tử cacbon nằm ở thể lỏng, còn các parafin chứa từ 18 nguyên tử cacbon trở lên nằm ở dạng tinh thể rắn. Như vậy trong dầu mỏ, các hydrocacbon parafin có tồn tại ở cả ba dạng: khí, lỏng và rắn.

Những hydrocacbon parafin ở thể khí, khi nằm trong mỏ dầu, do áp suất cao, chúng hòa tan trong dầu. Sau khi lấy ra khỏi mỏ dầu, do giảm áp suất, chúng thoát ra khỏi dầu tạo nên khí đồng hành (với nghĩa là khí đi cùng theo dầu), có thành phần gồm metan, etan, propan, butan và một lượng nhỏ pentan, trong đó hydrocacbon C_3 và C_4 chiếm phần chủ yếu. Đối với khí thiên nhiên thì thành phần cũng bao gồm các cấu tử trên nhưng phần C_1 lại chiếm chủ yếu, còn C_2 đến C_4 có rất ít.

Các hydrocacbon parafin $C_5 \div C_{10}$ nằm trong phần nhẹ (trong xăng) của dầu, với cấu trúc nhánh là những cấu tử tốt của nhiên liệu xăng, vì làm cho xăng có khả năng chống kích nổ cao. Trong khi đó, các *n*-parafin lại có tác dụng xấu cho khả năng chống kích nổ (*n*-C_7 đã có trị số octan bằng 0). Những hydrocacbon parafin có số nguyên tử các bon từ C_{10} đến C_{16} nằm trong phần nhiên liệu phản lực và nhiên liệu diezel, khi có cấu trúc thẳng lại là các cấu tử có ích cho nhiên liệu vì chúng có khả năng tự bốc cháy tốt khi trộn với không khí bị nén trong động cơ. Trong chế biến hóa dầu, những hydrocacbon parafin chứa trong phần nhẹ của dầu hay trong khí đồng hành lại là nguyên liệu rất tốt cho quá trình sản xuất olefin thấp như etylen, propylen, butylen và butadien, đó là những nguyên liệu "cơ sở" cho tổng hợp hóa học để sản xuất chất dẻo, sợi hóa học, cao su nhân tạo.... Những *n*-parafin có số nguyên tử cacbon cao từ C_{17} trở lên ở nhiệt độ thường thường ở dạng tinh thể rắn trong dầu. Nếu hàm lượng của các hydrocacbon loại này đủ lớn, chúng có thể làm cho toàn bộ dầu thô bị đông đặc, mất hẳn tính linh động, gây khó khăn việc khai thác, vận chuyển và bảo quản. Khi đó người ta phải áp dụng các biện pháp kỹ thuật chuyên biệt và công nghệ phức tạp để xử lý nhằm mục đích loại các parafin rắn đến mức độ cần thiết, sao cho sản phẩm có đủ độ linh động trong điều kiện sử dụng. Các parafin rắn tách ra này, rất may chúng lại là nguyên liệu quý cho các quá trình chế biến, sản xuất các sản phẩm tiêu dùng như nến, giấy sáp, diêm hay các vật liệu chống thấm. Nếu đem oxy hóa chúng, người ta nhận được các axit béo và alcol cao, đó là các nguyên liệu quý để tổng hợp các chất hoạt động bề mặt là loại chất có nhiều ứng dụng trong thực tế công nghiệp.