

# NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ ĐỒNG PHÂN HOÁ NGUỒN CONDENSATE VIỆT NAM NHẪM SẢN XUẤT XĂNG CÓ TRỊ SỐ OCTAN CAO VÀ GIẢM THIỂU Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

## *STUDY ON THE ISOMERIZATION PROCESS OF THE VIETNAMESE CONDENSATE TO PRODUCE HIGH OCTANE NUMBER GASOLINE AND REDUCE POLLUTION*

LÊ HẢI TUẤN – NGUYỄN ĐÌNH LÂM  
*Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng*

### **TÓM TẮT**

Nguồn condensate của nước ta là khá dồi dào. Hiện nay, nó được sử dụng chủ yếu để sản xuất xăng có chỉ số octane thấp (Mogas 83) sau khi phối trộn với các phối liệu tạo xăng khác như là reformate, MTBE... Trong vài năm đến, xăng Mogas 83 sẽ không được lưu thông trên thị trường nước ta nữa, do đó cần phải nghiên cứu các quá trình biến đổi nhằm nâng cao chỉ số octane của nguồn condensate này. Đó là công nghệ isome hoá. Trong đề tài này, chúng tôi đã phân tích các công nghệ đồng phân hoá hiện hành và đề xuất một quy trình công nghệ isome hoá tối ưu cho nguồn condensate Việt Nam. Chúng tôi cũng đã mô hình hoá quy trình này và thu được các thông số làm việc cũng như các đặc tính của sản phẩm thu được. Sản phẩm thu được từ quy trình sẽ là một nguyên liệu rất tốt để sản xuất xăng và góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường so với thành phần của phối liệu tạo xăng truyền thống.

### **ABSTRACT**

The resource of Vietnamese condensate is practically significant. It is currently used to produce the low octane number gasoline (Mogas 83) by mixing it with other high octane number bases: reformate, MTBE, and so on. In the near future, Mogas 83 will be forbidden in Vietnam; therefore, it is essential to conduct research on the process to increase the octane number of this gasoline pool. It is the isomerization process. In this project, we analyze the existing processes and propose the isomerization scheme for Vietnamese condensate. The modelling of this scheme has also been achieved. All the operative parameters and the properties of the products have been recorded. The application of isomerate in gasoline will reduce the pollution from the benzene, the aromatics, and the sulfur.

Keywords: Vietnamese condensate, isomerization process, modelling.

## **1. Thành phần và trữ lượng condensate Việt Nam**

Condensate còn gọi là khí ngưng tụ hay lỏng đồng hành, là dạng trung gian giữa dầu và khí có màu vàng rom. Trong quá trình khai thác dầu và khí, condensate bị lôi cuốn theo khí đồng hành hay khí thiên nhiên, được ngưng tụ và thu hồi sau khi qua các bước xử lý, tách khí bằng các phương pháp làm lạnh ngưng tụ, chưng cất nhiệt độ thấp, hấp phụ hay hấp thụ bằng dầu.

Thành phần cơ bản của condensate là các hydrocacbon no có phân tử lượng và tỷ trọng lớn hơn butan như pentane, hexane, heptane... Ngoài ra còn chứa các hydrocacbon mạch vòng, các nhân thơm, và một số tạp chất khác. Chất lượng của nó phụ thuộc vào mỏ khai thác, công nghệ và chế độ vận hành của quá trình tách khí. Thành phần condensate Việt Nam của nhà máy chế biến khí Dinh Cố được trình bày ở bảng 1.

Cấu tử	% mol	Cấu tử	% mol	Cấu tử	% mol
propane	0.00	n-hexane	20.95	cyclopentane	1.94
isobutane	0.04	heptane	10.50	MeC <sub>5</sub>	2.02
n-butane	0.96	octane	7.27	cyclohexane	1.61
isopentane	19.99	nonane	3.23	MeC <sub>6</sub>	2.02
n-pentane	26.65	decane	1.21	benzen	1.61

Bảng 1: Thành phần condensate Việt Nam (Dinh Cố) [1]

Một số đặc tính kỹ thuật của condensate Việt Nam [2]:

+ Áp suất hơi bão hoà (psi): 12 + Tỷ trọng: 0.7352

+ Độ nhớt ở 20 °C (cSt): 0.796 + °API: 12

+ Trọng lượng phân tử: 107 + Chỉ số octan: 65

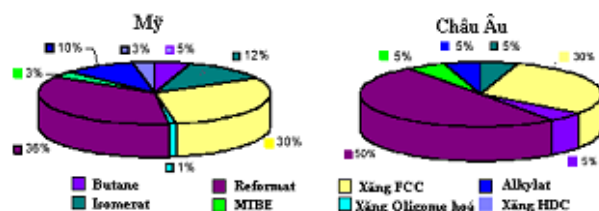
Trữ lượng dầu và khí của Việt Nam được đánh giá có tiềm năng lớn (0.9 ÷ 1,2 tỷ m<sup>3</sup> dầu, 2.100 ÷ 2.800 tỷ m<sup>3</sup> khí). Nằm trong các bể trầm tích: Cửu Long, Nam Côn Sơn, Malay\_Thổ Chu, Vùng Tư Chính\_Vũng Mây, Sông Hồng, Phú Khánh... Năm 2004, sản lượng khai thác dầu khí đạt trên 20 triệu tấn dầu thô quy đổi. Dự kiến đến năm 2010, ngành dầu khí nước ta sẽ khai thác từ 30 ÷ 32 triệu tấn dầu quy đổi [3].

Hiện nay, condensate chủ yếu thu nhận từ hai nhà máy xử lý và chế biến khí Dinh Cố (150.000 tấn /năm) và Nam Côn Sơn (90.000 tấn /năm). Dự kiến đến năm 2005 sẽ đưa vào khai thác mỏ Rồng Đồi sản lượng condensate đạt 90.000 tấn /năm. Năm 2008, mỏ Hải Thạch 730.000 tấn /năm. Như vậy trong 10 năm tới, với các mỏ hiện có và các mỏ sắp đưa vào khai thác, sản lượng condensate của chúng ta khá phong phú.

## 2. Tình hình sử dụng Condensate tại Việt Nam hiện nay

Ngoài một lượng nhỏ condensate được sử dụng trong việc sản xuất xăng dung môi dùng trong công nghệ hoá học, condensate Việt Nam được sử dụng chủ yếu cho mục đích sản xuất xăng nhiên liệu như là một cấu tử phối liệu xăng sau khi đã qua quá trình chế biến như đang thực hiện ở nhà máy lọc dầu Cát Lái. Thực chất là xử lý condensate rồi phối trộn với xăng có chỉ số octan cao và phụ gia nhập ngoại (Reformat, MTBE...). Tuy nhiên, từ tháng 7/2001 chính phủ đã ban hành nghị định cấm nhập khẩu và lưu thông xăng pha chì và đưa ra tiêu chuẩn về xăng không chì gồm M-90, M-92, M-95. Vì vậy, việc sử dụng condensate làm cấu tử phối trộn trực tiếp để sản xuất xăng không mang lại hiệu quả kinh tế và không thoả mãn các tiêu chuẩn kỹ thuật của xăng thương phẩm.

Để xử lý tốt hơn condensate nhằm nâng cao hiệu quả sử dụng nguồn nguyên liệu này, trên thế giới, người ta đã áp dụng công nghệ isome hoá nhằm chuyển hoá các n-parafine thành các parafine mạch nhánh có chỉ số octane cao hơn nhiều và đáp ứng các yêu cầu của xăng động cơ ngày càng khắt khe hơn về chất lượng và bảo vệ môi trường: giảm hàm lượng chất thơm, MTBE,... các phối tử có chỉ số octane cao trong phối liệu tạo xăng. Hiện nay, xăng thương phẩm thu được là do phối trộn các bán sản phẩm từ nhiều nguồn khác nhau như được trình bày trong hình 1 [4].



Hình 1: Phối liệu xăng thương phẩm ở Mỹ và Châu Âu năm 2005

### 3. Quá trình isome hoá sản xuất xăng có chất lượng cao trong công nghiệp

#### 3.1. Ưu điểm của xăng isomere

Xăng của quá trình isome hoá gọi là isomere. Ưu điểm nổi bật của nó: chênh lệch giữa chỉ số octan nghiên cứu (NOR) và chỉ số octan động cơ (NOM) bé,  $\Delta S = 1 \div 2$ , hàm lượng lưu huỳnh, các hợp chất thơm, olefin chỉ tồn tại ở trạng thái vết. Nó có thể làm tăng NOR của xăng tổng thêm  $0.7 \div 1.5$  đơn vị (isomere NOR =  $79 \div 83$ ) [5]. Trong nhà máy lọc dầu, khi sử dụng công nghệ tuần hoàn (NOR =  $87 \div 92$ ) giá trị đạt được còn cao hơn nhiều.

#### 3.2. Quá trình isome hoá phân đoạn C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> trong công nghiệp

Nhằm chuyển hoá các parafine mạch thẳng có chỉ số octan thấp (nC<sub>5</sub>, nC<sub>6</sub>) thành các parafine mạch nhánh có chỉ số octan cao hơn. Nguyên liệu là các phân đoạn xăng nhẹ sử dụng các công nghệ chuyển hoá một giai đoạn, không tuần hoàn: Penex, Par-Isom (UOP), Hysomer (Shell), Axens One-Through... (NOR ≤ 84) hoặc các công nghệ chuyển hoá có hồi lưu tuần hoàn các n-parafine, thậm chí cả metylpentan: TIP, DIP/Penex/SuperDIH, Penex/DIP (UOP), Ipsorb, Hexorb (IFP). Với quá trình hồi lưu, NOR của sản phẩm có thể đạt đến 92.

Phản ứng xảy ra dưới áp suất riêng phần của H<sub>2</sub> với sự có mặt của xúc tác hai chức kim loại/axit. Tùy theo bản chất của xúc tác mà yêu cầu hàm lượng tạp chất trong nguyên liệu, điều kiện vận hành, NOR của isomere thu được khác nhau như trình bày trong bảng 3 (quá trình isome hoá không hồi lưu) [6, 7].

Xúc tác	T (°C)	P (bar)	VVH (h <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /HC	S (ppm)	H <sub>2</sub> O(ppm)	NOR
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cl)	120-180	20-30	1-2	0.1-2	< 0.1	< 0.1	83-84
Pt/zeolit	250-270	15-30	1-2	2-4	< 20	< 30	78-80
Pt/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	180-240	15-30	3	1-2	< 20	< 30	80-82

Bảng 3: Điều kiện vận hành và NOR của sản phẩm khi sử dụng các loại xúc tác khác nhau

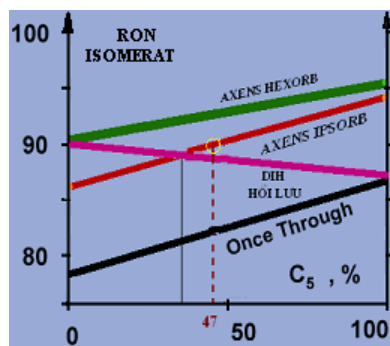
### 4. Lựa chọn công nghệ, chất xúc tác và chất hấp phụ cho quá trình isome hoá condensate Việt Nam

#### 4.1. Lựa chọn công nghệ

Quá trình chuyển hoá một giai đoạn có chi phí đầu tư và vận hành thấp, nhưng cho NOR thấp, trong tương lai quá trình này không còn phù hợp nữa.

Công nghệ Penex/DIP, TIP đều có NOR = 87-89. Công nghệ Penex/DIP có chi phí đầu tư ban đầu thấp hơn nhưng chi phí vận hành cao hơn nhiều do sử dụng tháp DIH có số đĩa ≥ 80 và chỉ số hồi lưu lớn (3 ÷ 4). Do đó, công nghệ TIP vẫn hiệu quả hơn [8].

Công nghệ DIP/Penex/DIH (UOP), Hexorb (IFP) cho isomere có NOR rất cao  $91.5 \div 92$  nhưng chi phí đầu tư và chi phí vận hành rất lớn, không có hiệu quả kinh tế.



Hình 2: Chỉ số octan của sản phẩm theo thành phần của pentan trong nguyên liệu

So với Công nghệ TIP, quá trình Ipsorb (IFP) có NOR cao hơn  $89 \div 90$ , chi phí đầu tư bằng quá trình Penex/DIP và chi phí vận hành chấp nhận được. Theo đánh giá của nhiều nhà chuyên môn thì đây là quá trình mang lại hiệu quả kinh tế cao [8].

Thành phần condensate Việt Nam có hàm lượng  $iC_5$  rất cao chiếm đến 19.99 %. Điều này rất thuận lợi khi sử dụng công nghệ Ipsorb vì quá trình này dùng dòng  $iC_5$  từ tháp DIP để tiến hành giải hấp phụ các n-parafine, tránh được phân huỷ rây phân tử khi dùng  $H_2$ . Một phần  $iC_5$  được lấy ra tại đỉnh tháp DIP nên làm giảm lưu lượng nguyên liệu vào thiết bị phản ứng, tăng độ chuyển hoá  $nC_5 \rightarrow iC_5$  do phản ứng isome hoá là phản ứng cân bằng, nhờ đó sẽ góp phần nâng cao hiệu suất của quá trình...

Hơn nữa, từ đồ thị biểu diễn chỉ số octan của sản phẩm theo thành phần pentane (i và n) trong nguyên liệu (hình 2) [9], việc lựa chọn công nghệ Ipsorb để isome hoá condensate Việt Nam có hàm lượng pentan chiếm 47% là hợp lý nhất, cho NOR cao nhất chỉ sau công nghệ Hexorb có chi phí vận hành cao đã được loại trừ.

#### 4.2. Lựa chọn chất xúc tác

Chất xúc tác lựa chọn cho công nghệ này là  $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$  (UOP) do có ưu điểm sau: Có tất cả ưu điểm của xúc tác Pt/zeolit như bền đối với các chất gây ngộ độc, độ ổn định cao, không cần có quá trình tách  $H_2O$  cho dòng  $H_2$  và nguyên liệu, không cần xử lý S cho nguyên liệu khi hàm lượng thấp, tái sinh dễ dàng. Nhưng hoạt tính cao hơn, vận hành ở nhiệt độ thấp hơn. NOR của sản phẩm thu được cao hơn 3 đơn vị. Tuổi thọ của xúc tác loại này khá lớn từ 5 ÷ 6 năm [7].

Xúc tác  $Pt/Al_2O_3$  (Cl) có hoạt tính cao hơn nhưng dễ bị ngộ độc, bắt buộc phải có quá trình tách  $H_2O$  và khử S cho nguyên liệu. Ngoài ra do bổ sung liên tục các hợp chất của Clo nhằm duy trì hoạt tính của xúc tác nên gây ăn mòn thiết bị và phải có quá trình khử axit cho khí, xúc tác này không thể tái sinh được và giá thành đắt hơn xúc tác  $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ . Hiệu quả sử dụng của ba loại xúc tác vừa nêu được so sánh trên hình 3.

#### 4.3. Lựa chọn chất hấp phụ

Chất hấp phụ được sử dụng là zeolit rây phân tử có đường kính 5 Å (MSE-5A-SP, IFP). Khả năng thu hồi n-parafin đạt 95-98%, tuổi thọ > 10 năm.

Những phân tích ở trên đã giúp chúng tôi lựa chọn một cách khoa học các yếu tố công nghệ quan trọng nhất cho quá trình isome hoá condensate Việt Nam, đó là: công nghệ Ipsorb, chất xúc tác  $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$  và chất hấp phụ zeolit 5A.

### 5. Sơ đồ công nghệ và xác định điều kiện vận hành quá trình isome hoá condensate Việt Nam

Từ những biện luận nêu trên kết hợp với các đặc điểm của nguyên liệu condensate Việt Nam, chúng tôi đã đưa ra sơ đồ công nghệ isome hoá loại nguyên liệu này. Sơ đồ này là công nghệ Ipsorb có thay đổi với các điều kiện vận hành của thiết bị phản ứng và thiết bị hấp phụ như sau:

Thiết bị phản ứng:

- + Nhiệt độ: 180 °C
- + Áp suất: 1.6 MPa
- + Tỷ lệ  $H_2/HC = 1$

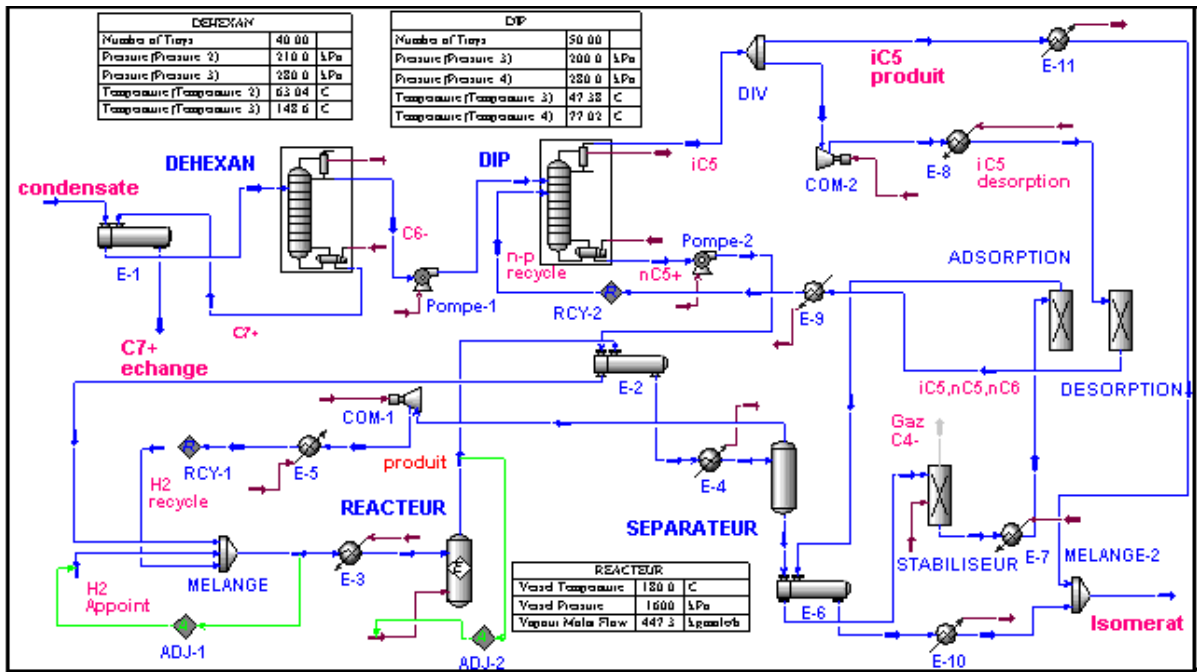
Áp suất làm việc của thiết bị phản ứng được lựa chọn dựa vào áp suất của quá trình hấp phụ.

Thiết bị hấp phụ: [10]

Thiết bị	Hấp phụ	Giải hấp
Nhiệt độ (°C)	250	250
Áp suất (MPa)	1.4	0.3

Tỷ lệ  $iC_5/n$ -parafin để giải hấp phụ là 1.5

Việc xác định tất cả các thông số làm việc của sơ đồ công nghệ đã chọn được thực hiện nhờ quá trình mô phỏng sử dụng phần mềm Hysys. Các điều kiện làm việc chính và sơ đồ công nghệ được trình bày trong hình 3.



Hình 3: Sơ đồ công nghệ mô phỏng bằng phần mềm Hysys

## 6. Kết quả của quá trình mô phỏng

Dựa vào kết quả của quá trình mô phỏng, nguyên liệu là condensate thu được từ nhà máy Dinh Cố (thành phần nguyên liệu đã cho trong bảng 1) với năng suất 500 tấn/ngày (20833.3 kg/h). Sản phẩm thu được gồm phân đoạn  $C_7^+$  và isomerat được trình bày trong bảng 4. Phân đoạn  $C_7^+$  chiếm khoảng 25.3 % m so với nguyên liệu ban đầu (5265.7kg/h), phân đoạn này có hàm lượng n-parafin lớn có thể được sử dụng để sản xuất xăng dung môi hay làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu.

	Nguyên liệu	Phân đoạn $C_7^+$	Sản phẩm isomerate
Lưu lượng (kgmol/h)	254.4	48.99	205.5
Lưu lượng (kg/h)	20833.3	5265.7	15601
% khối lượng	100.0	25.3	74.7

Bảng 4: Sản phẩm thu được từ quá trình isome hoá condensate của nhà máy Dinh Cố

## 7. Đánh giá chất lượng sản phẩm (isomerate)

Kết quả của quá trình mô phỏng và các số liệu nêu trên cho phép chúng tôi tính toán và so sánh các tính chất của sản phẩm isomerate thu được và nguyên liệu condensate Việt Nam. Chỉ số octane và hàm lượng benzen của isomerate được cải thiện đáng kể như được trình bày trong bảng 5.

Tính chất	NOR	NOM	RVP (psi)	Benzen (%mol)	Tỷ trọng
Condensate	65	-	12	1.61	0.7352
Isomerat	89.3	87.3	15.38	0.00	0.6432

*Bảng 5: So sánh các tính chất của sản phẩm isomerate thu được và condensate Việt nam*

## 8. Kết luận

Quá trình mô phỏng sự vận hành của sơ đồ công nghệ đã chọn có độ tin cậy cao cho phép tính toán chính xác được cân bằng vật chất, cân bằng năng lượng và xác định được tất cả các tính chất vật lý và hoá lý của các dòng sản phẩm. Với quá trình mô phỏng này chúng tôi đã thiết lập được tất cả các thông số vận hành của công nghệ isome hoá nguồn condensate Việt Nam theo sơ đồ được lựa chọn tối ưu được trình bày ở hình 3.

Trong quá trình tính toán đã giả thuyết không xảy ra phản ứng cracking tạo thành các sản phẩm nhẹ như methane, ethane...do không có đầy đủ số liệu về phản ứng này. Trong thực tế, với điều kiện vận hành như trên thì phản ứng cracking xảy ra rất nhỏ và có thể bỏ qua.

Kết quả thu được từ đề tài này cho phép chúng tôi lựa chọn được một công nghệ phù hợp cho việc sử dụng có hiệu quả hơn nguồn condensate Việt Nam. Với công nghệ isome hoá chúng ta sẽ đảm bảo được chỉ số octan của xăng thương phẩm trong khi vẫn giảm thiểu được ô nhiễm môi trường gây ra do các hợp chất thơm, benzen và lưu huỳnh. Có được điều này là nhờ vào isomerate thu được từ sơ đồ của chúng tôi có NOR cao  $89 \div 90$ , không chứa các hợp chất thơm, hàm lượng S gần như không có...

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bạch Hồ condensate properties, Tổng Cục Dầu Khí Việt Nam, 2001
- [2] Trương Đình Hợi, Chất lượng và khả năng sử dụng condensate Bạch Hồ, Tạp chí dầu khí 4, 1996
- [3] Lịch sử phát triển dầu khí Việt Nam, Báo Công nghiệp Việt Nam (2005)
- [4] C. TRAVERS (IFP), Ecole franco-vietnamienne sur la cinétique, catalyse et raffinage, Ha noi 2005
- [5] C. Gosling, R. Rosin, P. Bullen, PTQ WINTER (1998) 55
- [6] P. LEPRINCE, Procédés de transformation, IFP, Vol.687 (1998) p.245
- [7] T. Kimura, Catal. Today 81 (2003) 57
- [8] R. Meyers, Handbook of petroleum refining processes (1996).
- [9] [www.Axens.com](http://www.Axens.com)
- [10] [www.Patentstorm](http://www.Patentstorm)