

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của các ngành khoa học công nghệ nói chung, ngành công nghệ dầu mỏ và khí cũng không nằm ngoài sự phát triển đó. Đây là một ngành công nghiệp có một vị trí quan trọng trong nền kinh tế thế giới, nó tạo ra một nguồn năng lượng lớn cung cấp cho chúng ta. Ngành công nghiệp phát triển này ngày một tạo ra nhiều hơn các sản phẩm dầu mỏ, đồng thời chất lượng của chúng cũng được nâng cấp lên nhiều đáp ứng được hoàn toàn yêu cầu kỹ thuật của các loại động cơ cũng như các loại máy móc công nghiệp và dân dụng.

Với sản phẩm xăng nói riêng, xăng lấy từ phân đoạn xăng chưng cất trực tiếp thì không đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật cần thiết, trị số octan của xăng này chỉ đạt khoảng 30 đến 60, do trong thành phần chứa chủ yếu là các cấu tử n-parafin, rất ít iso-parafin và thơm. Mà hiện nay các nhà chế tạo động cơ không ngừng nâng cao công suất, chất lượng động cơ. Như vậy chất lượng nhiên liệu dùng cho động cơ cũng phải được nâng lên cho phù hợp. Động cơ càng có công suất cao thì tức là nó phải có tỷ số nén cao, động cơ có tỷ số nén cao thì xăng phải có trị số octan cao mới đảm bảo được công suất của động cơ, để nhiên liệu cháy tốt trong động cơ, cháy không bị kích nổ, cháy hoàn toàn, đảm bảo được độ bền tuổi thọ cho động cơ. Vì vậy yêu cầu về trị số octan phải đạt trên 80. Để nâng cao chất lượng của xăng, đảm bảo được đúng yêu cầu về chất lượng của nhiên liệu này người ta đã sử dụng nhiều biện pháp khác nhau trong khi sản xuất như:

+ Dùng phương pháp hóa học: tức là áp dụng các phương pháp lọc dầu tiên tiến hiện đại để biến đổi thành phần của xăng, chuyển các hydrocarbon mạch thẳng thành các hydrocarbon mạch nhánh, thành các hydrocarbon vòng no hoặc vòng thơm. Đó là các công nghệ cracking xúc tác, reforming xúc tác, isome hóa, alkyl hóa... Và để có được xăng thành phẩm thì người ta phải pha trộn các loại xăng trên với nhau và pha thêm phụ gia.

+ Phương pháp dùng phụ gia: bản chất của phương pháp này là dùng một số hóa chất có tác dụng hạn chế quá trình oxy hóa các hydrocarbon ở không gian trước mặt lửa khi cháy trong động cơ như: Tetra etyl chì (C_2H_5)₄Pb, Tetra

<http://www.ebook.edu.vn>

metyl chì $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$. Hoặc pha thêm các cấu tử cao octan vào xăng để nâng cao trị số octan của xăng như: etanol, MTBE (metyl tert butyl ete) MTBA (metyl tert butyl alcol), TAME (tert amyl metyl ete)...

Trong các phương pháp trên nếu dùng phụ gia chì thì có lợi là sẽ tăng được trị số octan lên khá cao và có giá thành rẻ, tuy nhiên phụ gia chì là một chất rất độc hại và hiện nay phụ gia này đã bị cấm không được sử dụng ở đa số các nước trên thế giới. Dùng phương pháp chế biến là phương pháp cơ bản và lâu dài, tuy nhiên phải đầu tư vốn ban đầu lớn, mặc dù vậy đây vẫn là biện pháp bắt buộc đối với các nhà máy lọc dầu hiện đại. Dùng phụ gia không chứa chì là một biện pháp tốt, kèm theo, phụ trợ, cùng với phương pháp chế biến nhằm nâng cao chất lượng của xăng nhiên liệu, nó đem lại giá trị kinh tế cao, chất lượng xăng tốt, hoàn toàn có thể đáp ứng được yêu cầu của động cơ, đồng thời nó còn làm tăng thêm một lượng xăng đáng kể. Trong các loại phụ gia được sử dụng thì phụ gia MTBE được sử dụng với số lượng rất lớn nhất và phổ biến nhất, bởi tính ưu việt của nó, người ta có thể pha vào xăng với một lớn MTBE, tới 15% khối lượng. Dùng phụ gia MTBE nói chung là khá an toàn về mặt sử dụng cũng như bảo quản, vận chuyển. Hiện nay nhu cầu về MTBE trên thế giới cũng như ở Việt Nam là rất lớn, do vậy việc thiết kế một phân xưởng sản xuất MTBE là cần thiết và rất có ý nghĩa, nhất là khi mà yêu cầu về xăng chất lượng cao ngày một tăng nhanh như hiện nay.

Đồ án này thực hiện việc thiết kế một phân xưởng sản xuất MTBE đi từ nguồn nguyên liệu là iso butan.

Nội dung bản đồ án dự kiến bao gồm các phần như sau:

- Mở đầu
- Phần 1 Giới thiệu tổng quan
- Phần 2 Tính toán thiết kế
- Kết luận

PHẦN I

TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

CHƯƠNG I GIỚI THIỆU CHUNG

I. MỤC ĐÍCH, Ý NGHĨA

MTBE là một cấu tử có trị số octan cao và có khả năng tan lẫn hoàn toàn vào xăng, phân bố đều trong toàn bộ thể tích của xăng, là một chất khá an toàn với người sử dụng. Hiện nay các nhà chế tạo động cơ không ngừng cải tiến công nghệ, cho ra đời các loại động cơ công suất lớn, có tỷ số nén cao. Những động cơ này đòi hỏi nhiên liệu cho chúng phải có chất lượng cao, trị số octan cao, để nhiên liệu cháy trong động cơ được bảo đảm không bị cháy kích nổ, đồng thời đảm bảo đạt công suất thiết kế, độ bền cho động cơ và không hao tổn nhiên liệu.

Để sản xuất ra sản phẩm xăng đạt chất lượng theo yêu cầu đó, ngoài việc lựa chọn các công nghệ chế biến dầu hiện đại thì một hướng đi khá quan trọng khác, đó là tạo ra các cấu tử cao octan để pha vào xăng với mục đích nâng cao chất lượng của xăng. Một trong những cấu tử có trị số octan cao được sử dụng nhiều nhất đó là MTBE. Khi sử dụng MTBE thì người ta thấy rằng nó có những ưu điểm sau:

- + Không cần bất cứ thay đổi nào đối với động cơ hiện hành.
- + áp suất hơi của nhiên liệu giảm, do vậy tổn thất bay hơi khi bơm rót, bảo quản nhiên liệu giảm.
- + Giảm khí thải độc hại, đặc biệt là CO và các hydrocacbon chưa cháy.
- + Thêm 15% thể tích MTBE vẫn không có hại tới công suất động cơ cũng như tăng sự tiêu tốn nhiên liệu, trong điều kiện lạnh khả năng khởi động của động cơ cũng dễ dàng, ngăn cản sự đóng băng trong bộ chế hoà khí.
- + MTBE tan tốt với H₂O nên điểm đông đặc của nhiên liệu giảm đáng kể.
- + MTBE không ảnh hưởng đến hệ bài tiết, là thuốc mê yếu.

<http://www.ebook.edu.vn>

+ Nhiên liệu trộn MTBE tương thích với tất cả các vật liệu sử dụng để sản xuất ô tô như: đệm cao su, các kim loại trong bộ chế hoà khí, bơm phun...

Ngoài những ưu điểm trên của MTBE trong sử dụng làm phụ gia cho xăng thì MTBE còn có những ứng dụng khác trong đời sống và trong công nghiệp: trong công nghiệp lọc hoá dầu, làm nguyên liệu trong quá trình tổng hợp hữu cơ như thu izo-buten từ quá trình phân huỷ MTBE. Từ rất nhiều nguyên liệu có nồng độ izo-buten khác nhau có thể tạo thành MTBE, sau đó MTBE được phân huỷ thành izo-butylen và metanol với sự có mặt của xúc tác axit tại nhiệt độ lớn hơn 100⁰C. Metanol thu được như một sản phẩm phụ được tuần hoàn lại cho tổng hợp MTBE, trong tổng hợp hoá học. Ví dụ như, tổng hợp Metacrolein, Metacrylic và izopren. MTBE là dung môi thích hợp cho một số phản ứng hoá học như, làm dung môi cho các phản ứng Grinha. MTBE cũng là một dung môi tốt sử dụng cho việc phân tích. Nó được sử dụng như một chất chiết tách, ví dụ như trong quá trình chiết tách báp của các dầu có chứa Hydrocacbon mạch thẳng.

Như vậy sản phẩm MTBE là một phụ gia khá quan trọng được sử dụng trong xăng hiện nay nhằm nâng cao chất lượng của xăng thương phẩm, cụ thể là nó được pha vào xăng để nâng cao trị số octan của xăng thương phẩm. Như vậy thiết kế một phân xưởng sản xuất MTBE là việc làm cần thiết và quan trọng trong tình hình hiện nay. Với mục đích là tạo ra một lượng lớn cấu tử có trị số octan cao để pha vào xăng nhằm nâng cao trị số octan của xăng thương phẩm, đảm bảo yêu cầu kỹ thuật của xăng thương phẩm dùng cho động cơ xăng hiện nay.

Việc thiết kế phân xưởng sản xuất MTBE còn có một ý nghĩa rất quan trọng trong tình hình hiện nay, nó không chỉ là tạo ra một cấu tử có trị số octan cao pha vào xăng để nâng cao chất lượng của xăng khi mà yêu cầu về xăng sạch ngày một cao, nó còn làm tăng thêm một lượng xăng đáng kể khi mà nguồn nhiên liệu hiện nay ngày một cạn kiệt, đồng thời nó cũng góp một phần không nhỏ vào việc bảo vệ môi trường vì nó hạn chế được một phần rất lớn lượng khí CO và các hydrocacbon không cháy hết ra ngoài môi trường.

II. SƠ LƯỢC VỀ SỰ PHÁT TRIỂN CỦA MTBE.

Metyl Tert Butyl Ete (MTBE) là hợp chất chứa oxi thuộc họ ete, được tổng hợp lần đầu tiên vào năm 1904 bởi Williamson. Trong thế chiến thứ hai nó đã được nghiên cứu rất nhiều và được biết đến như là một cấu tử cao octan. Tuy nhiên khi đó nhu cầu về phụ gia này chưa thực sự lớn do vậy mãi cho đến năm 1970 thì nhà máy công nghiệp sản xuất MTBE mới được ra đời và đi vào hoạt động tại Italia. Bắt đầu từ đây nó đã được phát triển rất mạnh trên toàn thế giới với nhiều công nghệ mới ra đời, đặc biệt khi người ta thấy phụ gia chì là một chất rất độc hại cho con người.

Hiện nay, các công nghệ sản xuất MTBE được lắp đặt nhiều nơi trên thế giới với tổng công suất vào khoảng 25275 nghìn tấn/ năm. Các xưởng này được lắp đặt, sử dụng các quá trình công nghệ của các hãng khác nhau. Công nghệ của hãng Snamprogetti (Mỹ) sử dụng nguyên liệu FCC – BB và thiết bị đoạn nhiệt, đã có 21 xưởng được xây dựng ở nhiều nơi (Mỹ, vùng Vịnh ...) cùng với một số dự án đang được thi công. Công nghệ của Hills AG cũng đã được áp dụng nhiều trong các xưởng của CHLB Đức. Những quá trình công nghệ gần đây như công nghệ ARCO của Texaco đang được áp dụng sản xuất MTBE ở các nước Mỹ và Tây Âu. Công nghệ của CD Tech (ABB Lummus) cũng được sử dụng với hơn 60 xưởng và gần 30 dự án. Công nghệ sản xuất MTBE của UOP với 11 xưởng có công suất 30000 thùng/ngày, sử dụng nguyên liệu là khí Butan từ mỏ khí. Hơn 26 xưởng sản xuất dựa trên công nghệ của hãng IFP, 7 phân xưởng sản xuất dựa trên công nghệ của hãng Philip, công nghệ của hãng Shell và các hãng khác đang được xây dựng và hoạt động ở khắp nơi. Ở Nhật Bản, các xưởng sản xuất của hãng Sumimoto cũng đã được xây dựng.

Gần đây, ở Ả rập xêút, Venezuela và các vùng khác người ta cũng đã xây dựng các xưởng sản xuất MTBE từ nguyên liệu là khí Butan từ mỏ khí sử dụng công nghệ của hãng UOP.

III. NHU CẦU VÀ SẢN LƯỢNG MTBE TRÊN THẾ GIỚI

Ngày nay xã hội phát triển không ngừng, đời sống người dân được nâng cao, các phương tiện giao thông tăng nhanh do đó ở các đô thị lớn tình trạng ô

<http://www.ebook.edu.vn>

nhiễm môi trường ngày một gia tăng. Trong đó có một nguyên nhân do khí thải từ các phương tiện giao thông, như vậy cần phải giảm nguồn khí thải độc hại từ các phương tiện giao thông, và người ta đã phải nâng cấp nhiên liệu xăng cho động cơ. Để thực hiện được việc đó cần phải nâng cao trị số octan của xăng, MTBE là một cấu tử có trị số octan cao được sử dụng phổ biến nhất hiện nay làm phụ gia nâng cao trị số octan của xăng. Vì thế nhu cầu về sản phẩm này trên thế giới là rất lớn, người ta đã tính được hàng năm tăng khoảng 20% trong giai đoạn 1989 đến 1994. Trong giai đoạn từ năm 1994 đến 2000 tốc độ tăng khoảng 8% và 2000 đến 2010 dự đoán sẽ giảm xuống còn 1,7%/năm.

Dưới đây là bảng số liệu về nhu cầu phụ gia MTBE của một số quốc gia qua nhiều năm:

Bảng 1: Nhu cầu MTBE trên thế giới (đơn vị 1000t)

Nước/ năm	1994	1995	1996	1998	2000	2005	2010
Mỹ	7990	10174	12174	12246	12477	13111	13361
Canada	183	283	286	292	297	313	329
Mỹ la tinh	538	1065	1115	1186	1262	1478	1735
Nhật	388	427	434	444	471	534	581
Trung đông	0	0	0	147	200	236	276
Châu Phi	70	70	70	70	70	85	104
Tây âu	2259	2064	2419	2449	2478	2553	2631
Đông âu	388	505	542	594	624	812	1024
Những vùng khác	1312	1669	2472	3015	3805	4722	149
Tổng	13128	17003	19003	19898	20895	22929	24763

Qua bảng trên ta thấy nhu cầu về MTBE trên thế giới là rất lớn và tại mỗi khu vực thì mức độ tiêu thụ MTBE cũng khác nhau.

Ở Việt Nam hiện nay nhu cầu về loại sản phẩm này cũng rất lớn đặc biệt khi chúng ta đang xây dựng nhà máy lọc dầu Dung Quất với công suất 6,5 triệu tấn/năm. Việc thiết kế phân xưởng sản xuất MTBE này cho phép chúng ta hoàn toàn có thể sản xuất được xăng có chất lượng cao đáp ứng được nhu cầu thị

<http://www.ebook.edu.vn>

trường, không phải phụ thuộc vào nguồn cung thị trường đem lại lợi ích kinh tế cao.

IV. YÊU CẦU VỀ CHẤT LƯỢNG MTBE THƯƠNG PHẨM

Do tính chất của sản phẩm chủ yếu được sử dụng làm phụ gia trong cầu về độ tinh khiết của MTBE thương phẩm là 98 4 99% Wt, còn lại 1÷2% bao gồm các sản phẩm phụ như tert butanol và di-isobuten, metanol dư là cấu tử ảnh hưởng không đáng kể đến trị số octan của MTBE trong xăng khi nó được dùng để thay thế phụ gia chì, mà chỉ phụ thuộc vào hỗn hợp các hydro các bon C₄, và các hydrocacbon C₅ và C₆, những cấu tử này không có nhiều lắm trong sản phẩm và là phần nhẹ khi được pha vào xăng đảm bảo áp suất hơi cho xăng, do vậy không cần loại bỏ một cách khắt khe.

Một sản phẩm MTBE thương phẩm thông thường có thành phần như sau:

Bảng 2: Thành phần MTBE thương phẩm

MTBE	98 → 99%Wt
Alcol (CH ₃ OH, Tert butanol)	0,5 → 1,5% Wt
Các hydrocacbon (C ₅ và C ₆)	0,1 → 1% Wt
Nước	50 4 1500 ppm
Tổng Sunfua	Max 10ppm
Chất dư thừa trong hệ bay hơi	Max 10ppm

CHƯƠNG II**GIỚI THIỆU VỀ NGUYÊN LIỆU VÀ SẢN PHẨM****I. SẢN PHẨM MTBE****I.1. Tính chất vật lý**

Ở điều kiện thường, MTBE là một chất lỏng không màu và linh động, có độ nhớt thấp, tan rất ít trong nước (1,4% thể tích) nên lượng nước lẫn vào ít, khả năng phân chia pha hầu như không xảy ra. MTBE tan vô hạn trong tất cả các dung môi hữu cơ thông thường và trong tất cả các hydrocacbon. Một số tính chất vật lý đặc trưng của MTBE như sau:

Bảng 3: Một số tính chất vật lý của MTBE

Khối lượng phân tử, M	88,15	Kg/Kmol
Nhiệt độ sôi, t_s	55,3	°C
Nhiệt độ nóng chảy	-108,6	°C
Hằng số điện môi (20°C)	4,5	
Độ nhớt (20°C)	0,36	mPa.s
Sức căng bề mặt	20	mN/m
Nhiệt dung riêng (20°C)	2,18	Kj/Kg.K
Nhiệt hoá hơi	337	Kj/Kg
Nhiệt hình thành	-314	Kj/mol
Nhiệt cháy	-34,88	Mj/Kg
Nhiệt độ chớp cháy	-28	°C
Nhiệt độ bắt lửa	460	°C
Giới hạn nổ trong không khí	1,65 – 8,4	% thể tích
áp suất tới hạn, P_{cr}	3,43	Mpa
Nhiệt độ tới hạn, T_{cr}	224,0	°C

Tỷ trọng, áp suất hơi và độ hoà tan trong nước cũng như thành phần và điểm sôi của hỗn hợp đẳng phí giữa MTBE với nước và metanol được đưa ra trong bảng

Bảng 4 : Tỷ trọng, áp suất hơi bão hoà và độ hoà tan của MTBE

Nhiệt độ °C	áp suất hơi KPa	Độ hoà tan		Tỷ trọng G/cm ²
		Nước trong MTBE, %kl	MTBE trong Nước, %kl	
0	10,8	1,19	7,3	0,7613
10	17,4	1,22	5,0	0,7510
12	-	-	-	0,7489
15	-	-	-	0,7458
20	26,8	1,28	3,3	0,7407
30	40,6	1,36	2,2	0,7304
40	60,5	1,47	1,5	-

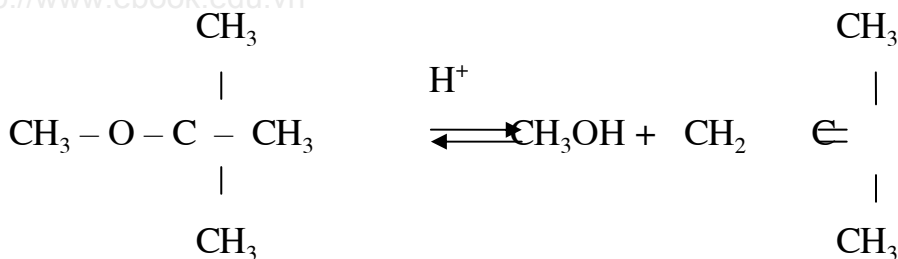
MTBE có thể tạo hỗn hợp đẳng phí với nước, hoặc với metanol (xem bảng 5).

Bảng 5: Hỗn hợp đẳng phí của MTBE

Hỗn hợp đẳng phí	Điểm sôi, °C	Hàm lượng MTBE, %kl
MTBE - nước	52,6	96
MTBE - Metanol	51,6	86
MTBE - Metanol (1,0MP _a)	130	68
MTBE - Metanol (2,5MP _a)	175	54

1.2. Tính chất hoá học

MTBE là chất khá ổn định trong môi trường kiềm, trung tính và axit yếu. Khi có mặt axit mạnh thì nó bị phân huỷ thành metanol và iso-buten phản ứng như sau:

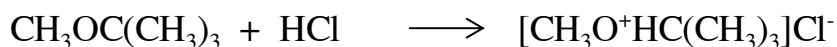


Nguyên tử oxy trong phân tử MTBE còn có một cặp điện tử không chia và các gốc alkyl có hiệu ứng dương làm cho MTBE mang tính của một bazơ yếu.

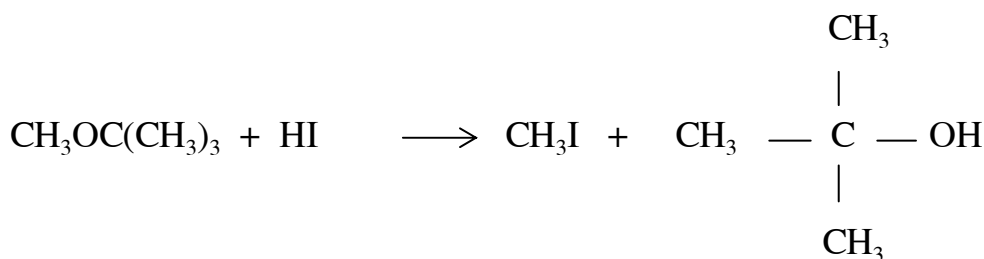
❖ **Một số phản ứng của MTBE :**

- Phản ứng với các axit vô cơ mạnh

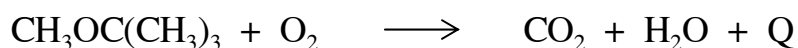
MTBE phản ứng với các axit vô cơ mạnh như : HCl, H₂SO₄ tạo muối.



- Phản ứng với HI



- Phản ứng với oxy ở nhiệt độ cao :



I.3. Vận chuyển và bảo quản

MTBE là một hợp chất khá an toàn khi sử dụng và bảo quản, đây là hợp chất không gây ăn mòn, áp suất hơi bão hòa thấp, rất dễ bảo quản trong các bể chứa thông thường, tuy nhiên cần loại bỏ các nguồn phát sinh nhiệt do đây là một chất dễ cháy.

<http://www.ebook.edu.vn>

Có thể vận chuyển MTBE bằng các đường ống như các nhiên liệu khác, cần chú ý trong quá trình vận chuyển, bơm rót, bảo quản tránh rò rỉ bởi nó có thể gây ô nhiễm nguồn nước.

I.4. Ứng dụng của MTBE

MTBE được sử dụng chủ yếu làm phụ gia trong xăng, có tới hơn 95% lượng MTBE sản xuất ra được dùng cho mục đích này. Với trị số RON của MTBE vào khoảng $115 \div 123$, do đó hỗn hợp 15% MTBE trong xăng có trị số octan gốc là 87 sẽ tạo lên một hỗn hợp có trị số RON nằm trong khoảng $91 \div 92$, làm tăng từ 4 đến 5 đơn vị octan, tương đương với hàm lượng chì từ 0,1 đến 0,15 g/l.

Ngoài ra MTBE còn có một số ứng dụng khác trong công nghiệp và đời sống như trong tổng hợp hóa học để tổng hợp metacrolein, metacrylic axit và isopren, Hiện nay MTBE cũng được sử dụng để sản xuất iso buten, tuy nhiên đây là một phương pháp không kinh tế, chủ yếu được dùng trong phòng thí nghiệm, dụng cuối cùng của MTBE là làm dung môi nhờ xu hướng tạo peroxyt, có nhiệt độ bắt lửa cao và giới hạn nổ hẹp.

II. METANOL

Metanol còn gọi là metyl ancol hay carbinol, là rượu đơn giản nhất trong dãy đồng đẳng ancol. Nó có công thức hóa học là CH_3OH và khối lượng phân tử là 32,042. Metanol được coi là nhiên liệu lý tưởng trong lĩnh vực năng lượng vì cháy hoàn toàn và không gây ô nhiễm môi trường. Metanol được sử dụng làm nguyên liệu đầu cho các quá trình sản xuất formaldehit, clorometan, amin, metyl metacrylat, MTBE..và làm dung môi.

II.1. Tính chất vật lý

Metanol là một chất lỏng không màu, linh động, dễ cháy và tan nhiều trong nước, rượu, este và trong hầu hết các dung môi hữu cơ nhưng tan ít trong chất béo và dầu. Vì là chất phân cực nên metanol tan nhiều trong các chất vô cơ phân cực, đặc biệt là các muối. Metanol tạo hỗn hợp đẳng phí với nhiều chất như MTBE, Acrylonitrile, hydrocacbon (n-pentan, benzen, toluen...), Metyl acetat, Metyl metacrylat...

Một số tính chất vật lý quan trọng của metanol như sau:

Bảng 6: Một số tính chất vật lý của Metanol

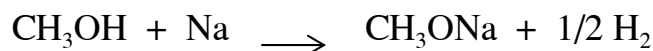
Đại lượng vật lý	Điều kiện	Giá trị	Đơn vị
Tỷ trọng, 101,3kPa	0°C	0,8100	g/cm ³
	25°C	0,78664	g/cm ³
	50°C	0,7637	g/cm ³
Nhiệt độ sôi		64,70	°C
Nhiệt độ nóng chảy		-97,68	°C
Nhiệt độ tới hạn		239,49	°C
Áp suất tới hạn		8,097	Mpa
Nhiệt dung riêng, 25°C và 101,3kPa	khí	44,06	J/mol.K
	lỏng	81,08	J/mol.K
Nhiệt hóa hơi, 101,3kPa		1128,8	Kj/kg
Độ nhớt, 25°C	lỏng	0,5513	mPa.s
	hơi	9,68.10 ³	mPa.s
Giới hạn nổ trong không khí		5,5- 44	%TT

II.2. Tính chất hóa học

Khả năng phản ứng hóa học của metanol được quyết định bởi nhóm chức hydroxit (-OH). Các phản ứng xảy ra ở các liên kết C-O hoặc O-H và được đặc trưng bởi sự thay thế các gốc -H và gốc -OH.

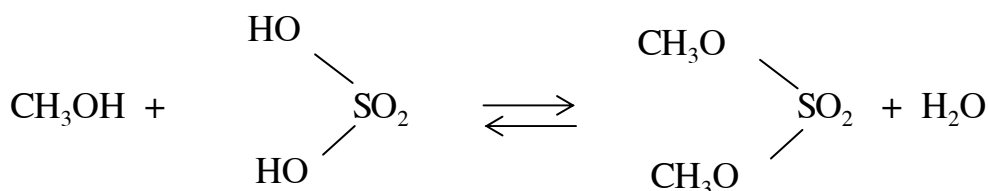
a. Phản ứng ở liên kết O-H

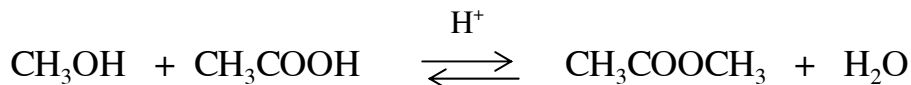
- Tác dụng với kim loại kiềm tạo muối ancolat:



- Phản ứng este hóa:

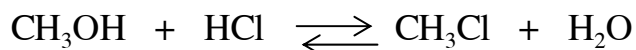
Metanol tác dụng với các axit hữu cơ và vô cơ để tạo thành este, phản ứng thuận nghịch và xảy ra trong môi trường axit H₂SO₄ đặc:



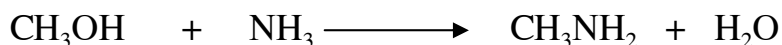


b. Phản ứng ở liên kết C-O

- Tác dụng với HX:



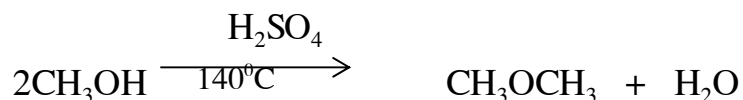
- Tác dụng với NH_3



- Phản ứng đề hydro hóa:

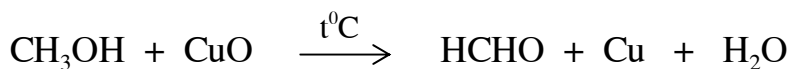
Metanol không bị tách nước ở 170°C và có mặt H_2SO_4 đặc để tạo olefin như các đồng đẳng của nó.

Ở 140°C và H_2SO_4 đặc làm xúc tác thì xảy ra sự tách nước giữa 2 phân tử metanol tạo ete

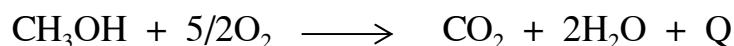


c. Phản ứng oxy hóa

Metanol có thể bị oxy hóa bởi CuO hoặc dung dịch KMnO_4 tạo thành formaldehyt:

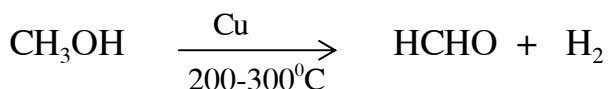


Trong không khí, metanol cháy tạo thành CO_2 và H_2O đồng thời toả nhiệt:



d. Phản ứng dehydro hóa

Khi cho hơi metanol đi qua ống nung ở $200 - 300^\circ\text{C}$ có mặt xúc tác Cu thì xảy ra phản ứng dehydro hóa tạo thành formaldehyt:

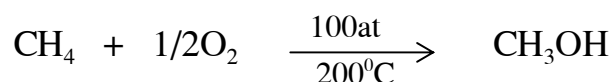


II.3. Phương pháp tổng hợp metanol

Trong công nghiệp, metanol được điều chế bằng nhiều phương pháp. Trước đây, nó được điều chế bằng cách chưng than gỗ. Sản phẩm thu được ngoài metanol còn có CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, CH₃COOH, CH₃OCH₃ và các xeton cao. Bằng phương pháp xử lý thích hợp, người ta tách riêng được từng hợp chất.

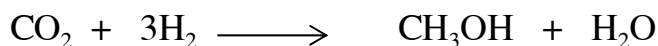
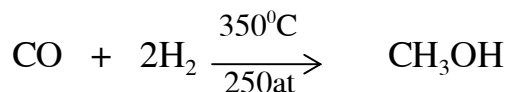
Ngày nay, metanol được tổng hợp bằng một trong hai phương pháp sau:

▪ **Oxy hóa trực tiếp metan**



Tỷ lệ CH₄ : O₂ = 9 : 1 (tính theo thể tích), xúc tác là Cu, Fe hoặc Ni,...

▪ **Tổng hợp metanol từ khí tổng hợp**



Tỷ lệ CO : H₂ = 1 : 2 (theo thể tích), xúc tác là ZnO-CrO₃. Hiệu suất sản phẩm đạt trên 90%, độ tinh khiết của metanol là 99%. Khi thay đổi tỷ lệ CO/H₂ và xúc tác, ta thu được hỗn hợp các rượu từ C₁ đến C₄. Hiện nay đây là phương pháp sản xuất chính để tạo ra metanol trong công nghiệp

III. ISO-BUTEN

III.1. Tính chất vật lý

Iso-buten là chất khí không màu, có thể cháy ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Nó có thể hoà tan vô hạn trong rượu, ete và hydro cacbon nhưng ít tan trong nước. Một số tính chất vật lý đặc trưng của iso-buten được thể hiện qua bảng.

Bảng 7: Một số tính chất vật lý của isobuten

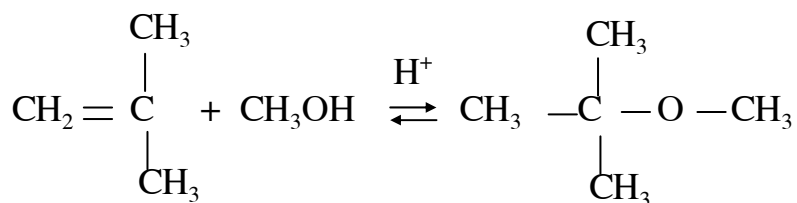
Đại lượng vật lý	Điều kiện	Giá trị	Đơn vị
Nhiệt độ sôi	101,3kPa	-6,90	⁰ C
Nhiệt độ nóng chảy	101,3kPa	-140,34	⁰ C
Nhiệt độ tới hạn		144,75	⁰ C
Áp suất tới hạn		4,00	Mpa
Tỷ trọng tới hạn		0,239	g/cm ³
Tỷ trọng của lỏng		0,5879	g/cm ³
Tỷ trọng của khí	0 ⁰ C; 101,3kPa	2,582	kg/m ³
Nhiệt hoá hơi ở áp suất bão	25 ⁰ C	366,9	J/g
	t _s ⁰	394,2	J/g
Nhiệt dung riêng	khí lý tưởng	1589	J/kg.K
	lỏng; 101,3kPa	2336	J/kg.K
Nhiệt cháy	25 ⁰ C, P=const	-2702,3	KJ/mol
Giới hạn nổ với không khí	20 ⁰ C; 101,3kPa	1,8÷8,8	%TT

III.2. Tính chất hóa học

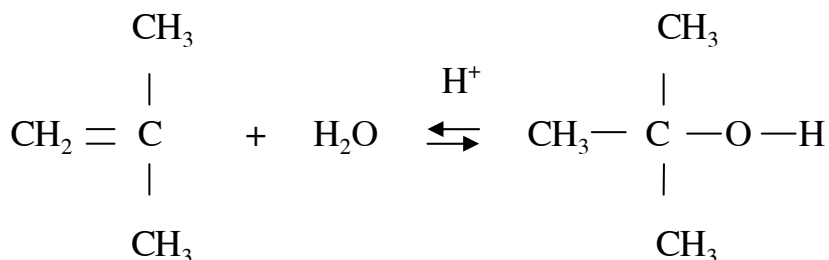
Iso-buten có đầy đủ các tính chất của một olefin điển hình, đó là tham gia các phản ứng cộng, oxy hóa, phản ứng trùng hợp tạo polyme. Sau đây là một số phản ứng thường gặp:

▪ Phản ứng cộng:

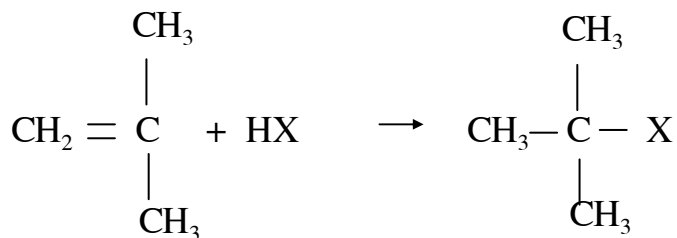
+Cộng rượu tạo ete:



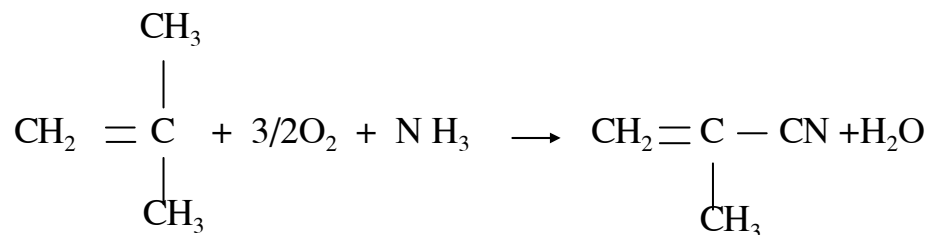
+Cộng nước tạo TBA:



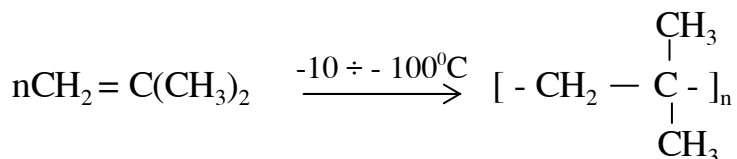
+ Cộng hydro halogenua (HX):



▪ Phản ứng oxy hóa:



▪ Phản ứng polyme hóa:



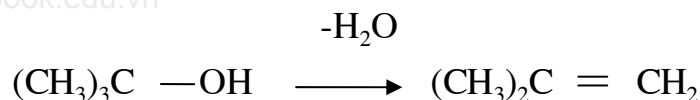
III. 3. Các nguồn iso-buten hiện nay

Hiện nay, iso-buten nguyên liệu dùng để sản xuất MTBE có thể nhận được từ các nguồn sau:

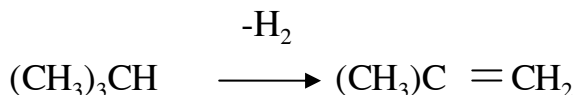
▪ Iso-buten lấy từ hỗn hợp Raffinat-1, là hỗn hợp khí thu được từ xưởng sản xuất etylen bằng quá trình cracking hơi nước. Nguồn nguyên liệu này có ưu điểm là nồng độ iso-buten tương đối cao (khoảng 44%) và có thể dùng trực tiếp để sản xuất MTBE.

▪ Iso-buten từ phân đoạn C₄ của quá trình cracking xúc tác tầng sôi (FCC-BB). So với phân đoạn C₄ của cracking hơi nước thì nồng độ iso-buten trong nguồn này thấp hơn nhiều, trong khi đó lượng butan và iso-butan lại chiếm tỷ lệ lớn hơn nhiều. Do đó, nếu sử dụng nguồn nguyên liệu này để sản xuất MTBE thì vốn đầu tư và giá thành sản xuất sẽ cao hơn khi dùng nguồn cracking hơi.

▪ Iso-buten từ quá trình đề hydrat hoá Tert butyl Alcohol (TBA), trong đó TBA thu được như là đồng sản phẩm của quá trình tổng hợp propylen oxit.



▪ Iso-buten từ quá trình dehydro hóa iso-butan, trong đó iso-butan có thể nhận được từ các quá trình lọc dầu hoặc từ quá trình isome hoá khí mỏ n-butan. Đây là nguồn nguyên liệu hứa hẹn sẽ đáp ứng được nhu cầu MTBE và là hướng phát triển có triển vọng. Mặc dù đầu tư cho sản xuất đòi hỏi cao hơn.



Bảng 8: Hàm lượng các cấu tử trong phân đoạn C₄ (% thể tích)

Cấu tử	Cracking hơi nước	FFC-BB
Propan/propen	1	1
n-butan	6	11
iso-butan	2	33
iso-buten	44	15
buten-1	26	13
buten-2	20	26
1,3-butadien	1	1
Tổng	100	100

Trong 4 nguồn trên thì cracking hơi nước cung cấp 24% iso-buten cho quá trình sản xuất MTBE; FCC-BB cung cấp 28%; iso-buten lấy từ TBA chiếm 36% và từ iso-butan là 12%. Bảng 9 đưa ra giá cả của các nguồn cung cấp iso-buten.

Bảng 9: Giá của các nguồn nguyên liệu sản xuất MTBE

(ĐV: cents/pound)

Iso-buten từ quá trình cracking hơi nước	9,5
Iso-buten từ quá trình FCC	9,5
Iso-buten từ TBA	11,1
Iso-buten từ iso-butan	7,5
Metanol	5,0

IV. ISO-BUTAN

Iso-butan hay trimetyl metan là loại hydrocacbon no mạch hở có nhánh, trong phân tử chỉ có các liên kết đơn C-C và C-H. Nó là đồng phân về mạch cacbon của n-butan, C_4H_{10} với công thức phân tử như sau:

**IV.1. Tính chất vật lý**

Ở nhiệt độ thường, iso-butan là một chất khí, có điểm sôi thấp hơn n-butan ($-10,2^0C$), có nhiệt độ nóng chảy là $-145,0^0C$, tỷ khối là 0,6030. Iso-butan không tan trong nước, trong ancol thì nó dễ tan hơn. Ngoài ra, nó còn dễ tan trong ete, các dẫn xuất halogen và các hydrocacbon khác.

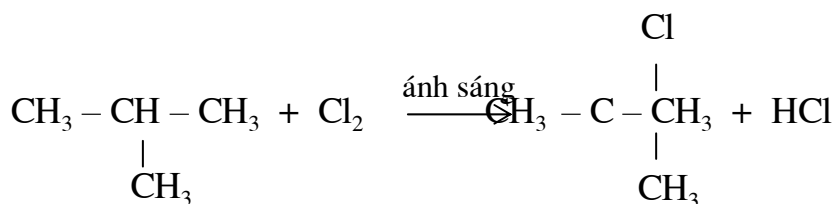
IV. 2. Tính chất hóa học

Iso-butan có đầy đủ những tính chất của một ankan, tức là khả năng hoạt động của nó kém. Tuy nhiên, iso-butan cũng như các ankan chỉ trơ đối với các tác nhân ion như axit, bazơ, chất oxy hóa trong dung dịch nước, chúng lại dễ dàng tham gia phản ứng thế với nguyên tử và gốc tự do... Phản ứng đặc trưng là phản ứng thế.

a. Phản ứng của nhóm C-H (Phản ứng thế)

- Tác dụng với halogen

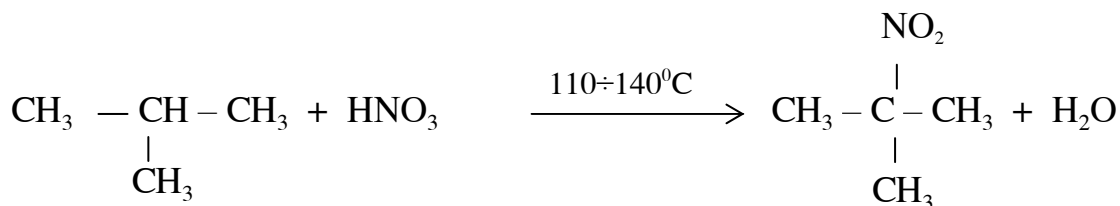
Phản ứng halogen hóa iso-butan tạo thành một hỗn hợp sản phẩm khá phức tạp. Phản ứng xảy ra theo cơ chế chuỗi gốc. Trong điều kiện có ánh sáng, xúc tác hoặc ở nhiệt độ cao, cho Cl_2 hoặc Br_2 tiếp xúc với iso-butan thì sẽ xảy ra phản ứng thế nguyên tử H trong iso-butan bằng nguyên tử halogen. Phản ứng xảy ra với tốc độ lớn nhất đối với nguyên tử H ở C bậc 3 rồi đến H ở C bậc 2 và yếu nhất là H ở C bậc 1.



<http://www.ebook.edu.vn>

▪ Tác dụng với HNO_3

Iso-butan không phản ứng với HNO_3 đặc ở nhiệt độ thường. Khi nâng nhiệt độ lên, HNO_3 đặc sẽ oxy hóa chậm iso-butan, bẻ gãy liên kết C-C tạo sản phẩm chính là axit cacboxylic. Nếu dùng HNO_3 loãng, tiến hành ở nhiệt độ cao và áp suất thì có thể nitro hóa được iso-butan:



Nitro hóa thường xảy ra ở C bậc cao.

▪ Tác dụng với H_2SO_4

Iso-butan không phản ứng với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ thường. Trong thực tế, người ta không sunfo hóa trực tiếp bằng H_2SO_4 đặc mà hay dùng phản ứng sunfoclo hóa hoặc sunfo oxy hóa.

b. Phản ứng của nhóm C-C (Phản ứng oxy hóa)

Ở nhiệt độ thường, O_2 và những chất oxy hóa khác kể cả những chất oxy hóa mạnh như axit cromic và kali pemanganat đều không tác dụng với iso-butan.

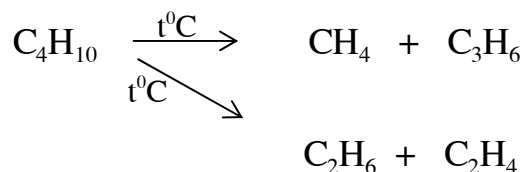
Ở nhiệt độ cao, iso-butan bốc cháy trong không khí tạo CO_2 và H_2O , toả nhiều nhiệt và phát sáng:



Trong những điều kiện thích hợp, có thể thực hiện phản ứng oxy hóa iso-butan bằng O_2 không khí hoặc O_2 nguyên chất thu được những hợp chất hữu cơ chứa O_2 như ancol, aldehyt, axit cacboxylic,...

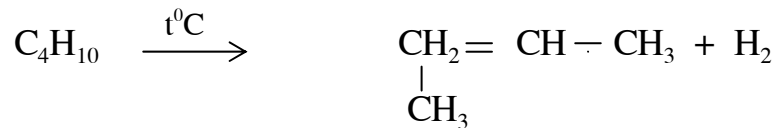
Một số phản ứng khác như:

+Phản ứng cracking dưới tác dụng nhiệt:



<http://www.ebook.edu.vn>

+Phản ứng dehydro hóa tạo iso-buten:



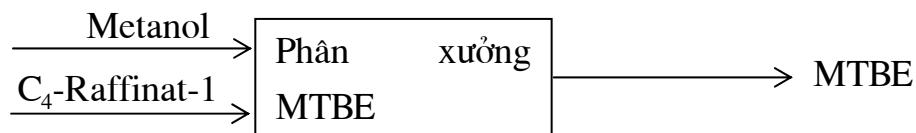
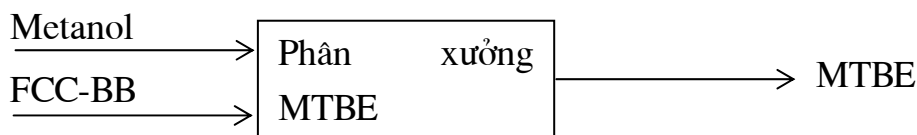
Iso-butan được tách ra từ khí thiên nhiên, dầu mỏ và các khí cracking. Lượng iso-butan thu được từ các khí của quá trình cracking xúc tác cao hơn so với cracking nhiệt. Iso-butan cũng được tạo thành từ quá trình isome hóa n-butan.

CHƯƠNG III**LÝ THUYẾT VỀ TỔNG HỢP MTBE****I. CÁC HƯỚNG SẢN XUẤT MTBE**

Từ các nguồn thu iso-butan khác nhau mà ta có hướng sản xuất MTBE khác nhau:

▪ Hướng 1:

Đi từ phân đoạn C_4 của quá trình crackinh hơi nước sau khi đã tách butadien(Raffinat-1)

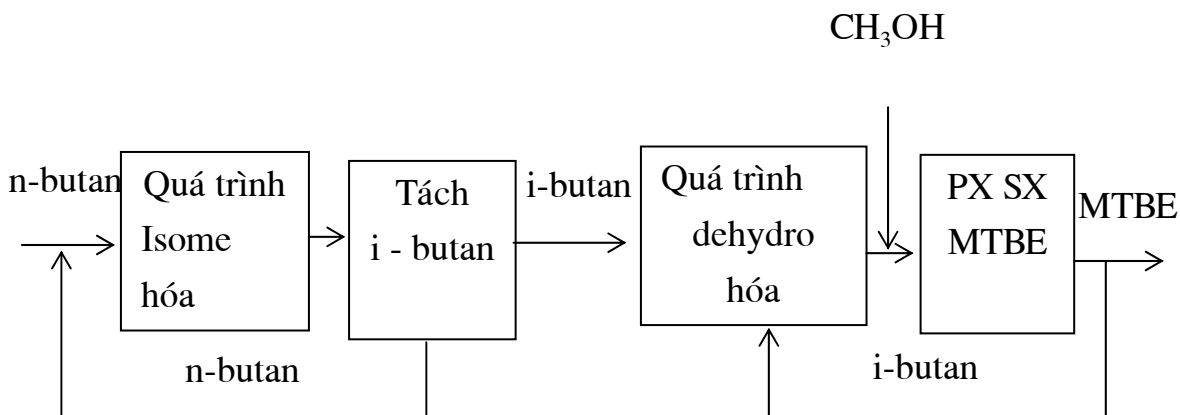
**▪ Hướng 2: Từ hỗn hợp C_4 của quá trình FCC**

Hỗn hợp C_4 từ pha Raffinat-1 của quá trình cracking hơi nước và từ quá trình FCC là các nguồn nguyên liệu truyền thống, được sử dụng khá phổ biến trong các phân xưởng sản xuất MTBE trên thế giới do giá thành sản xuất rẻ, nguyên liệu là sản phẩm thứ yếu của các quá trình lọc dầu và có thể sử dụng làm nguyên liệu trực tiếp để sản xuất MTBE. Tuy vậy, do sự hạn chế về kỹ thuật và số lượng nguyên liệu mà phương pháp này đang dần bị thay thế.

Một số công nghệ dùng nguồn nguyên liệu này là:

- + Công nghệ của hãng CD-Tech
- + Công nghệ của hãng Phillips
- + Công nghệ của hãng Snamprogetti
- + Công nghệ của hãng IPF, hãng Hills

▪ **Hướng 3:** Từ n-butan tách ra từ khí tự nhiên



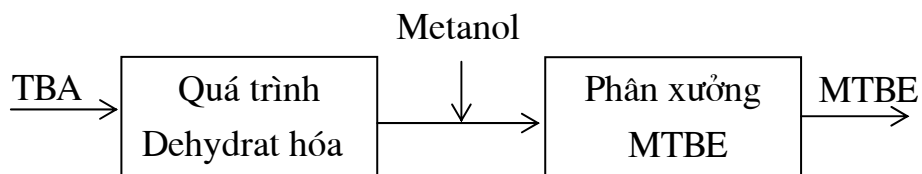
Trong thành phần khí thu được từ các mỏ khí thiên nhiên có chứa một lượng khí butan khá lớn. Vì thế, người ta đưa ra phương pháp sản xuất mới sử dụng nguyên liệu là n-butan tách ra từ khí tự nhiên với trữ lượng lớn. Quá trình này gồm 3 bước cơ bản được tiến hành bởi nhiều công nghệ của các hãng khác nhau:

+Isome hóa n-butan thành iso-butan: Công nghệ ABB của Lummus và công nghệ Butamer của UOP.

+Dehydro hóa iso-butan thành iso-buten: Công nghệ Catofin của Lummus, công nghệ Oleflex của UOP, công nghệ STAR của Phillips, quá trình FBD-4 của Snamprogetti.

+Ete hóa: Công nghệ CD-Tech của Lummus, Ethermax của UOP, Phillips Etherfication process của Phillips,...

▪ **Hướng 4:** Từ tert butyl alcol



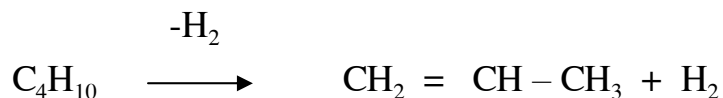
II. QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP MTBE TỪ ISO BUTAN

Từ các nguồn nguyên liệu khác nhau người ta tổng hợp MTBE theo các hướng khác nhau. Ở đây đề cập đến quá trình sản xuất MTBE từ Metanol và i-butan. Quá trình này được tiến hành qua hai giai đoạn :

- Dehydro hoá i-butan thành i-buten.
- Quá trình ete hoá

Như vậy, để xét động học của quá trình ta xét từng giai đoạn như sau :

II.1. Giai đoạn dehydro hoá i-butan



Đây là phản ứng thu nhiệt thuận nghịch do vậy khi tiến hành ở nhiệt độ cao sẽ có lợi cho quá trình.

Xúc tác cho quá trình dehydro hoá : đầu tiên là Crom có tính bazơ sau đó đến kim loại quý, nhưng với xúc tác kim loại quý tính bazơ có xu hướng tạo các sản phẩm izome hoá.

Một số xúc tác thường dùng là :

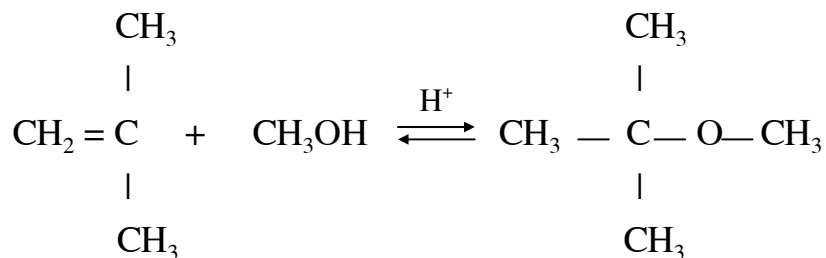
+Cr₂O₃ , Al₂O₃ dưới dạng hạt rất nhỏ (<100μ)

+Pt, Sn, Th/ Al₂O₃ của hãng UOP

Gần đây người ta tìm ra loại xúc tác mới Pt.In/silicalit. Sự có mặt của các hạt hợp kim rất nhỏ Pt.In(φ<10Å^o) nằm trong các hốc của Silicalit (ZSM-5 không nhôm) sẽ làm cho mao quản của Zeolit bị nhỏ đi, không gian hẹp xung quanh các hạt kim loại cản trở sự hình thành cốc vì vậy đây là loại xúc tác có độ chọn lọc cao nhất.

II.2. Cơ sở hoá học của quá trình ete hóa:

MTBE thu được từ quá trình ete hoá isobuten với metanol. Phản ứng như sau:



<http://www.ebook.edu.vn>

Quá trình phản ứng xảy ra trong pha lỏng. Nhiệt độ phản ứng trong khoảng 50-90°C và áp suất từ 1-1,5MPa (áp suất đủ để duy trì phản ứng ở trạng thái lỏng). Đây là phản ứng tỏa nhiệt nhẹ ($\Delta H = -37\text{KJ/mol}$), thuận nghịch, xúc tác thích hợp cho phản ứng là xúc tác acid rắn, thường là nhựa trao đổi ion cationit. Như vậy trình tổng hợp MTBE là quá trình dị thể lỏng - rắn.

Trong công nghiệp người ta thường dùng dư metanol so với lượng yêu cầu theo tỉ lượng, đồng thời tìm cách lấy MTBE ra khỏi môi trường phản ứng.

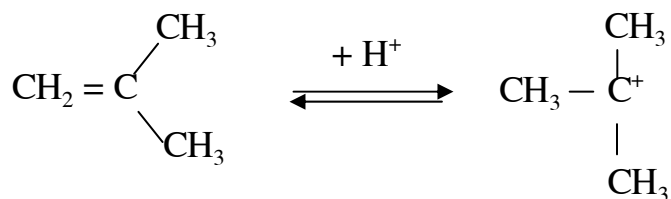
Sự vận hành với lượng dư metanol chẳng những làm cho cân bằng chuyển dịch theo hướng tạo MTBE tăng độ chuyển hoá của isobuten mà còn hạn chế được phản ứng phụ tạo dime hoá của isobuten, nhiệt độ của quá trình được điều khiển dễ dàng và an toàn hơn vì quá trình dime hoá tỏa nhiệt và phản ứng xảy ra với tốc độ lớn.

II.3. Động học và cơ chế của quá trình

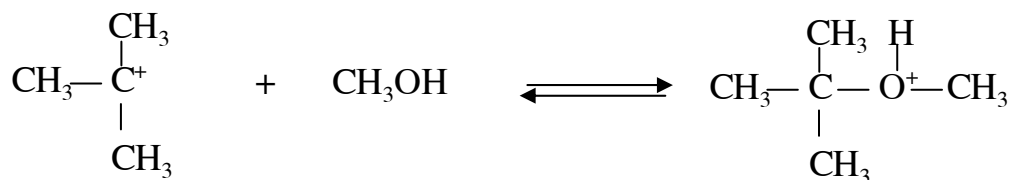
Phản ứng xảy ra với sự có mặt của xúc tác axit có thể xem phản ứng xảy ra theo cơ chế ion với sự proton hoá isobuten trước

▪ Cơ chế ion:

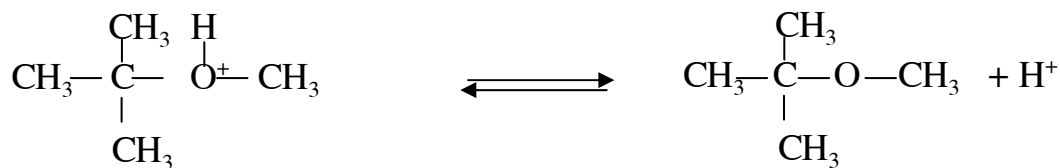
Phản ứng tổng hợp MTBE xảy ra theo cơ chế ion với sự proton hoá isobuten trước:



Sau đó ion cacboni sẽ tương tác với metanol:



Và cuối cùng



Theo cơ chế này, thì isobuten sẽ hấp thụ lên bề mặt xúc tác, dưới tác dụng của proton sẽ tạo ra cacbocation hoạt động. Sau đó kết hợp với metanol tạo ra bán sản phẩm là ion oxonium, ion này trả lại H^+ cho môi trường hoặc kết hợp với isobuten khác tạo cacbocation mới và sản phẩm là MTBE.

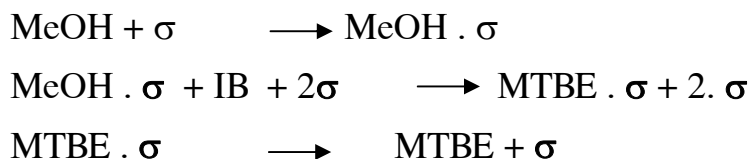
Với môi trường phản ứng khác nhau, ta có động học và cơ chế của quá trình cũng khác nhau. Động học và cơ chế phản ứng phụ thuộc vào môi trường phản ứng, điều này có nghĩa là phụ thuộc vào tỷ lệ R

$$R = \frac{\text{Isobuten}}{\text{Metanol}} \text{ (tỉ lệ mol)}$$

Bằng cách thay đổi tỷ lệ này với những khoảng giá trị khác nhau ta có các cơ chế sau:

▪ **Cơ chế Eley-Rideal:**

Khi $R \leq 0,7$ thì lượng metanol là chủ yếu trong môi trường phản ứng, do đó, metanol có xu hướng bị hấp phụ lên trên bề mặt xúc tác nhựa trao đổi ion. Sau đó, iso-buten từ môi trường phản ứng sẽ phản ứng với metanol được giữ trên bề mặt xúc tác để tạo ra MTBE. Quá trình như sau:



Phản ứng bề mặt là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng và tốc độ phản ứng sẽ được xác định:

$$r = \frac{K_f \cdot K_{M_e} (C_{IB} C_{M_e} - C_{MT} / K)}{(1 + K_{M_e} \cdot C_{M_e} + K_{MT} \cdot C_{MT})^2}$$

Trong đó:

r: Tốc độ phản ứng

K_f : Hằng số tốc độ phản ứng thuận

<http://www.ebook.edu.vn>

K_{Me} : Hằng số cân bằng hấp phụ của Metanol

K : Hằng số cân bằng nhiệt động

C_i : Nồng độ của cấu tử i , mol/l với i = iso-buten (IB); Metanol (Me); MTBE (MT)

K_{MT} : Hằng số cân bằng hấp phụ của MTBE

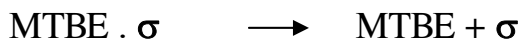
Khi bị hấp phụ, Metanol được nối hydro theo 3 kích thước mạng lưới của 3 nhóm SO_3H và phản ứng với iso-buten từ dung dịch trong các mao quản và ở pha tạo gel. Sự hoạt động đồng tác dụng của cả 3 nhóm SO_3H sẽ tạo ra nhóm tert-butyl có cấu trúc giống cation và sự trao đổi phối hợp proton xảy ra.

Cũng theo cơ chế này có thể xảy ra sự tạo thành methyl-sec butyl ete giống như tạo ra MTBE, song sự tạo thành này ở mức độ nhỏ bởi vì khả năng phản ứng thấp của alken thẳng, buten-1 hầu như không hấp phụ ở $R < 0,7$.

Ngoài ra cũng có sự tạo thành Dimethyl ete (DME) do phản ứng của 2 phân tử Metanol hấp phụ trên 2 nhóm SO_3H cạnh nhau.

▪ Cơ chế Langmuir-Hinshelwood:

Khi $0,7 < R < 0,8$ tức là nồng độ iso-buten đáng kể thì metanol và iso-buten được giữ gần nhau trên bề mặt xúc tác phản ứng tạo MTBE. Lúc này, phản ứng xảy ra theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood:



Phản ứng bề mặt cũng quyết định tốc độ chung.

Động học theo cơ chế này sẽ theo phương trình:

$$r = \frac{K_f \cdot K_{IB} \cdot K_{Me} \cdot (C_{IB} \cdot C_{Me} - C_{MT}/K)}{(1 + K_{IB} \cdot C_{IB} + K_{Me} \cdot C_{Me} + K_{MT} \cdot C_{MT})^2}$$

Trên quan điểm phân tử, có thể suy ra rằng sự trao đổi phối hợp proton mà có liên quan đến sự hấp phụ iso-buten là có tác dụng. Sự hấp phụ iso-buten dẫn đến sự giữ cố định cấu trúc giống cation của tert-butyl vào nhóm SO_3H ,

<http://www.ebook.edu.vn>

nhóm mà phản ứng với nối hydro của metanol với SO_3H bên cạnh. Sự đồng tác dụng của 3 nhóm SO_3H là cần thiết để ổn định cấu trúc của tert-butyl và sự trao đổi proton xảy ra. MTBE được tạo ra và nối hydro với nhóm SO_3H và làm giảm tốc độ phản ứng, nếu quá trình phản ứng không làm cho các hạt nhựa co lại cơ chế L-H có thể xảy ra nhanh hơn cơ chế E-R vì tốc độ phản ứng tăng dần. Chậm ở $R=0,7$ và mạnh mẽ khi $R=1,7$. Khi C_{IB} đủ lớn, iso-buten trong dung dịch, trong các mao quản và trong các thể gel phản ứng với các phân tử iso-buten đã được ổn định trên nhựa theo cơ chế E-R để tạo ra di-isobuten (DIB), Metyl Sec-butyl Ete (MSBE) là các sản phẩm phụ.

Khi $R = 1,7$ thì có sự tăng đột ngột tốc độ phản ứng khơi mào của phản ứng isome hoá buten-1, điều này có thể là do ở giá trị này hàm lượng mol buten-1 trong pha lỏng lớn (khoảng 25%) nên sự hấp phụ thuận nghịch buten-1 lên nhựa đã khá lớn.

Khi $R=3,5$, hàm lượng CH_3OH trong pha lỏng còn ít hơn 15% mol trong khi đó hàm lượng iso-buten là 50% (nếu nguyên liệu là phân đoạn C_4 từ quá trình cracking hơi nước), lúc này hạt nhựa polime bị co lại và mạng lưới SO_3H trở nên dày đặc, cơ chế L-H bắt đầu chiếm ưu thế và phản ứng tổng hợp MTBE xảy ra theo cơ chế L-H là chủ yếu. Đồng thời DIB cũng được tạo thành.

Khi $R=10$ thì phản ứng chỉ xảy ra theo cơ chế L-H. Cuối cùng, khi tổng hợp MTBE đạt cân bằng hoá học thì một cơ chế chuyển tiếp có thể xảy ra. ở $R \leq 1$, quá trình phản ứng chủ yếu xảy ra theo cơ chế E-R và tốc độ phản ứng khơi mào giảm dần. ở $R < 1$ tiến hành phản ứng bắt đầu theo cả 2 cơ chế. Trong quá trình phản ứng xảy ra phản ứng tổng hợp MTBE chuyển sang cơ chế L-H và tốc độ phản ứng tăng dần và đạt cân bằng hoá học.

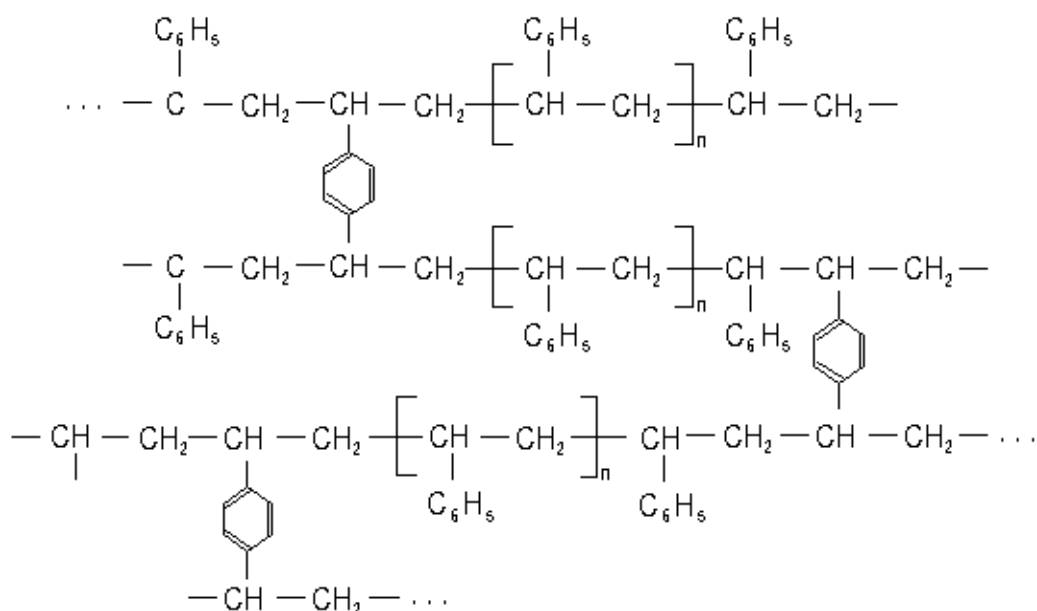
III. XÚC TÁC CHO QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP MTBE

Xúc tác được sử dụng cho quá trình tổng hợp MTBE là xúc tác nhựa trao đổi ion dạng cationit có mao quản lớn. Nhựa trao đổi ion là polyme đồng trùng hợp có nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$. Nó có tính axit mạnh (do nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ quyết định) và có các mao quản lớn. Xúc tác này ngoài việc xúc tiến cho phản ứng xảy ra nhanh hơn nó còn có độ chọn lọc sản phẩm cao, làm việc trong môi trường có cực và dễ dàng tách ra để tái sinh

<http://www.ebook.edu.vn>

Nhựa trao đổi ion được tổng hợp bằng phản ứng copolyme hoá của styren và divinyl benzen với hàm lượng khoảng 5-10% ,divinyl benzen với vai trò là tác nhân tạo liên kết ngang giữa các mạch polyme(styren) tạo nên mạng liên kết không gian, nhờ vậy sau khi đính gốc $-SO_3$ vào, mạch polyme không tan trong có cực, tạo nên cấu trúc bền vững. Cấu trúc của cationit này phụ thuộc vào số liên kết ngang tức là hàm lượng của divinyl benzen. Hàm lượng này càng lớn thì số liên kết ngang càng dày, mạch càng ít trương nở, độ xốp thấp và độ bền càng cao.

Cấu trúc của mạch như sau:



Độ acid càng mạnh thì hoạt tính xúc tác càng cao. Độ acid phụ thuộc vào kiểu loại và số nhóm axit trên nhựa và ít bị ảnh hưởng bởi độ nối ngang (liên kết ngang). Độ hoạt động của xúc tác nhựa phụ thuộc chủ yếu vào hình thái ban đầu của nó và vào tương tác của nó với pha phản ứng gồm cả dung môi và những chất khác trong hệ thống phản ứng.

Hình thái của nhựa trao đổi ion liên quan đến cách tiếp cận của các phân tử vào nhóm Sulfonic. Nó có thể bị ảnh hưởng bởi tương tác của dung môi và những phân tử hấp phụ với nhóm định chức.

<http://www.ebook.edu.vn>

Độ axit trên bề mặt xúc tác ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình tổng hợp MTBE. Ngoài ra, đường kính mao quản phải lớn để các phân tử iso-buten, metanol và MTBE khuếch tán vào và ra dễ dàng. Tuy vậy cũng không được lớn quá vì sẽ làm giảm bề mặt riêng của xúc tác nghĩa là giảm tâm hoạt tính của xúc tác.

Một số loại xúc tác nhựa trao đổi ion và tính chất của chúng được đưa ở bảng sau.

Bảng 10 : Một số loại xúc tác nhựa trao đổi ion đang được sử dụng

Tên xúc tác	Độ acid C	Bề mặt riêng theo BET, m ² /g	Bề mặt riêng theo ISEC, m ² /g	Thể tích mao quản, mL/g	Đường kính mao quản, Å°	Kích thước hạt tb, nm
Bayer K2631	4,83	41,5		0,67	650	0,63
Bayer OC-1501	5,47	25,0	163,8	0,52	832	0,66
Ambalyst 15	4,75	42,0	156,9	0,36	343	0,74
Ambalyst 35	5,32	34,0	165,7	0,28	329	0,51
Dowex M32	4,78	29,0		0,33	455	0,63
Purolite CT 151	5,40	25,0	151,2	0,30	252	0,43
Purolite CT 165	5,00	6,2		0,16	1148	0,43
Purolite CT 169	4,90	48,1		0,38	342	0,43
Purolite CT 171	4,94	31,0		0,47	597	0,40
Purolite CT 175	4,98	29,0		0,48	662	0,40
Purolite CT 179	5,25	35,0	220,1	0,33	386	0,43

Qua bảng trên ta thấy CT165 có trạng thái riêng biệt, diện tích bề mặt theo BET, thể tích mao quản là nhỏ nhất nhưng lại có độ axit cao, đường kính mao quản là lớn nhất.

Theo trên ta cũng có khi tăng tỉ trọng nhóm -SO₃H tức là thêm nhóm thứ hai vào vòng thơm thì hoạt tính của xúc tác cũng tăng lên. Chẳng hạn như xúc tác cải tiến của bayer k2631 và amberly15 là bayer oc1501 và amberly 35 có hoạt tính cao hơn.

<http://www.ebook.edu.vn>

Vì xúc tác có tính axit nên trong quá trình làm việc dễ bị ngộ độc bởi các ion khác có trong nguyên liệu có tính bazơ như : Fe(III), ion amoni (NH_4^+).

▪ Xúc tác mới

Hiện nay, MTBE được sản xuất trên xúc tác nhựa trao đổi ion. Tuy nhiên với loại xúc tác này thì cho độ chọn lọc chưa cao do còn có những sản phẩm phụ từ quá trình dime hóa, polyme hóa của iso-buten. Gần đây, người ta đã tìm ra một loại xúc tác mới là ZSM-5 với nhiều ưu điểm như: hoạt tính cao, độ chọn lọc cao, độ bền cơ nhiệt cao, không có sự kết tụ và mất đi các kim loại hoạt động, không có phản ứng phụ,... Hình dạng, kích thước và sự sắp xếp các lỗ mao quản trong zeolit đóng vai trò quan trọng trong việc khống chế các phản ứng phụ như dime hóa, polyme hóa.

Ngoài ra còn có loại xúc tác Ti-ZSM 5 là loại xúc tác chứa 2 chức năng dùng cho việc tổng hợp trực tiếp MTBE từ iso-butan do một số quá trình dehydro hóa iso-butan thành iso-buten có nhiều hạn chế.

IV. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH

IV.1 Nhiệt độ

Phản ứng tổng hợp MTBE là phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt nên nhiệt độ cao không có lợi cho quá trình còn nhiệt độ thấp thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo hướng tạo MTBE. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ thấp quá cũng sẽ gây bất lợi vì khi đó vận tốc phản ứng sẽ giảm. Trong khoảng nhiệt độ $40\div 90^\circ\text{C}$ thì các loại xúc tác đều có thể cho độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao.

IV.2.áp suất

Để duy trì phản ứng ở pha lỏng, thông thường người ta điều chỉnh áp suất của quá trình vào khoảng 1-1,5 Mpa. áp suất ít ảnh hưởng đến quá trình.

IV.3. Tỷ lệ iso-buten/metanol

Khi tăng tỷ số IB/MeOH tức là tăng hàm lượng iso-buten trong hỗn hợp phản ứng thì sẽ làm giảm hàng số tốc độ phản ứng tổng hợp là iso-buten khá hoạt động nên nếu để dư sẽ dẫn đến việc xảy ra các phản ứng phụ (dime hóa, polyme hóa).

Vì vậy, trong công nghệ cần điều chỉnh tỷ lệ này phù hợp để tránh làm giảm tốc độ phản ứng tổng hợp,

IV.4. Xúc tác

Xúc tác ảnh hưởng lớn đến quá trình tổng hợp MTBE vì mức độ chuyển hóa phụ thuộc vào hoạt tính xúc tác. Hoạt tính xúc tác được quyết định bởi số tâm hoạt động (số tâm axit trên bề mặt xúc tác). Do đó, độ axit của xúc tác và sự phân tán các tâm axit trên bề mặt xúc tác ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp MTBE.

IV.5. ảnh hưởng của sự có mặt của nước

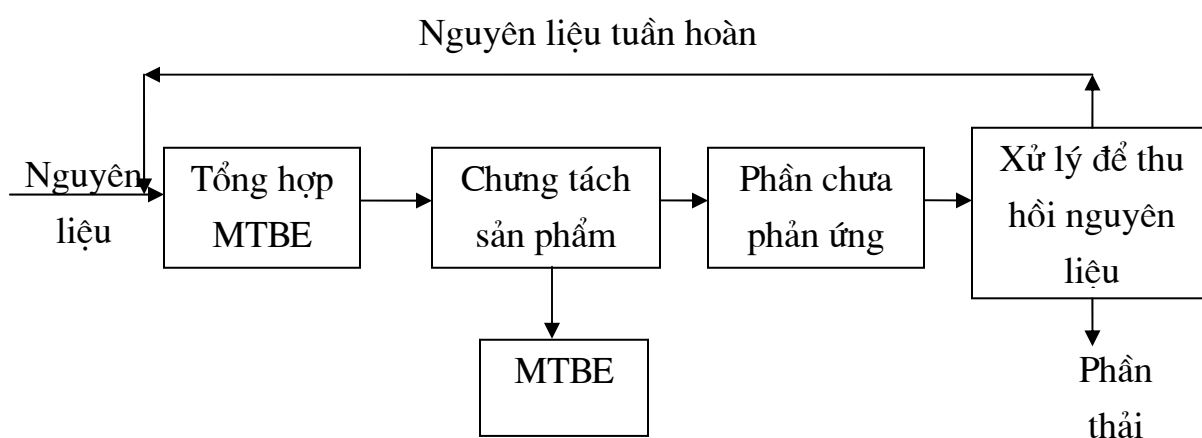
Sự có mặt của nước với một lượng nhỏ, bằng hoặc ít hơn so với trong hỗn hợp đẳng phí với metanol không ảnh hưởng nhiều đến hằng số cân bằng của MTBE, thậm chí có thể làm tăng độ chuyển hoá iso buten.

Tuy nhiên, nước có trong nguyên liệu cũng có ảnh hưởng ức chế và làm giảm tốc độ tạo ra MTBE, đặc biệt là ở phần đầu (phần trên) của thiết bị đoạn nhiệt hoặc thiết bị ống chùm. ảnh hưởng ức chế sẽ mất đi khi nước bị tiêu thụ để tạo ra TBA. TBA được tạo thành rất nhanh. Cân bằng TBA đạt được nhanh chóng hơn so với etc. Vì vậy, sự có mặt của nước sẽ dẫn đến sự tạo ra phản ứng phụ.

CHƯƠNG V

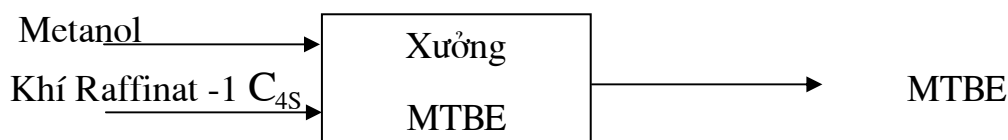
CÁC QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT MTBE HIỆN ĐANG SỬ DỤNG TRÊN THẾ GIỚI

I.1. SƠ ĐỒ KHỐI CỦA QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP MTBE.

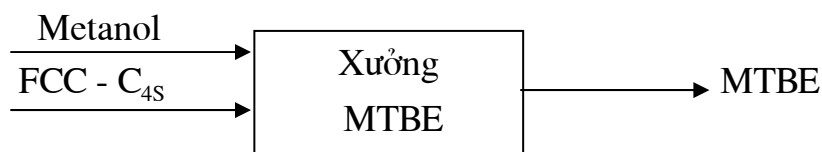


I.2. SẢN XUẤT MTBE TỪ HỖN HỢP KHÍ C₄ RAFFINAT-1 (TỪ PHÂN XỬNG ETYLEN VÀ TỪ HỖN HỢP FCC-BB TỪ QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC)

Sơ đồ khối của quá trình sản xuất MTBE từ khí C₄ từ xưởng etylen.



Sơ đồ khối của quá trình sản xuất MTBE từ hỗn hợp C₄ của quá trình cracking xúc tác:



Một số công nghệ dùng nguồn nguyên liệu là hỗn hợp Raffinal-1 hoặc FCC-BB gồm có:

The diagram illustrates a five-stage distillation process. It begins with a feed stream labeled 'Nguyên liệu C₄ giàu iso-buten' entering a reboiler (stage 1) from the bottom. A 'Metanol' stream is added to the top of stage 1. The vapor from stage 1 goes to a condenser (stage 2). The liquid from stage 2 flows to stage 3. The vapor from stage 3 goes to another condenser (stage 4). The liquid from stage 4 flows to stage 5. The vapor from stage 5 goes to a final condenser (stage 6). The liquid from stage 6 is the 'C4 - Raffinat-2' product. The 'MTBE' stream is added to the bottom of stage 5.

1. Thiết bị phản ứng ống chùm
2. Thiết bị phản ứng đoạn nhiệt
3. Tháp tách MTBE
4. Tháp hấp thụ Metanol
5. Tháp tách Metanol

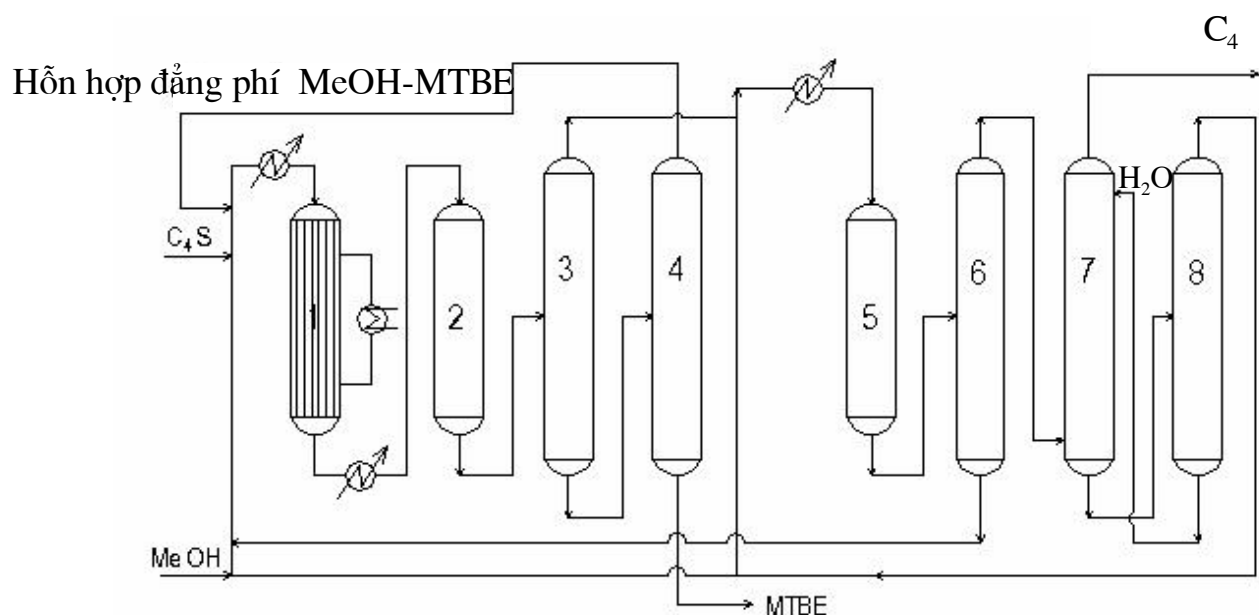
Nguyên liệu đầu gồm metanol và hỗn hợp khí C_4 giàu iso-buten được đưa vào thiết bị phản ứng ống chùm (1). Thiết bị này cho phép tiến hành phản ứng ở chế độ đẳng nhiệt. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được đưa sang thiết bị (2) để tiếp

<http://www.ebook.edu.vn>

tục phản ứng theo chế độ đoạn nhiệt. Sản phẩm từ đáy (2) được dẫn vào tháp tách (3), MTBE lấy ra ở đáy còn lại là metanol và hỗn hợp C_4 chưa phản ứng được đưa qua tháp hấp thụ bằng nước (4) để tách hỗn hợp C_4 ở trên đỉnh. Dung dịch hấp thụ metanol được đưa qua tháp (5) để thu hồi metanol cho tuần hoàn trở lại cùng dòng nguyên liệu đầu đi vào thiết bị phản ứng (1).

I.2.2. Công nghệ sản xuất MTBE của Hiils sử dụng nguyên liệu là hỗn hợp khí Raffinal-1

Quá trình tổng hợp MTBE theo công nghệ này độ chuyển hóa iso-buten 99,9% mol. (Sơ đồ xem hình 2)



Hình 2: Công nghệ sản xuất Hiils-MTBE hai giai đoạn

Giai đoạn đầu 1:

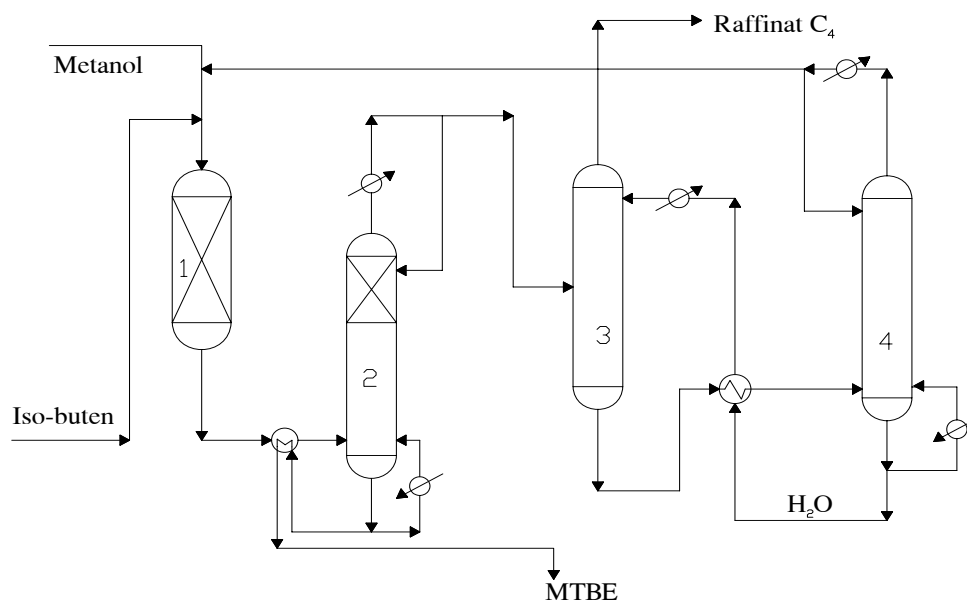
- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Lò phản ứng dạng ống (ống chùm) | 2. Lò phản ứng đoạn nhiệt |
| 3. Tháp chưng cất C_4 thứ nhất | 4. Tháp chưng cất hỗn hợp đẳng phí MTBE-Metanol . |

Giai đoạn 2:

- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 5. Lò phản ứng thứ cấp | 6. Tháp chưng cất C_4 thứ 2 |
| 7. Tháp hấp thụ Metanol | 8. Tháp tách Metanol. |

I.2.3. Công nghệ CD-Tech

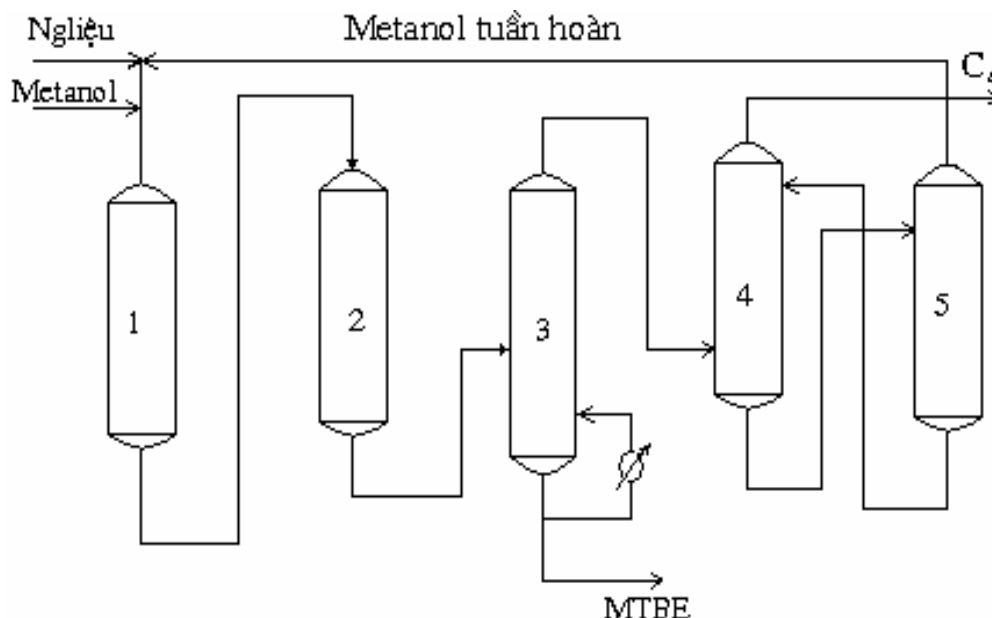
Công nghệ này có thể sử dụng nguyên liệu là hỗn hợp hydrocacbon C_4 hoặc iso-buten từ quá trình dehydro hoá iso-butan. Công nghệ CD-Tech sử dụng 2 thiết bị phản ứng. Thiết bị phản ứng thứ nhất(1) là thiết bị phản ứng đoạn nhiệt, thiết bị phản ứng thứ 2 là thiết bị chưng tách. Thiết bị này vừa thực hiện phản ứng vừa chưng tách. Trong thiết bị phản ứng chưng tách (2) người ta bố trí những khoảng để chưng tách và những khoảng chứa xúc tác để thực hiện phản ứng nhằm tăng độ chuyển hoá. Đây là công nghệ mới sử dụng kỹ thuật phản ứng chưng tách, tháp (3) là tháp tách C_4 chưa phản ứng ứng khối metanol, (4) là tháp tách Metanol- H_2O , công nghệ cho ta độ chuyển hoá iso-buten tới 99,9% mol. Nhiệt mang vào cột chưng tách được tiết kiệm nhờ nhiệt từ thiết bị phản ứng thứ nhất. Ngoài ra còn có các công nghệ khác cũng sử dụng nguyên liệu hỗn hợp C_4 như công nghệ IFB, công nghệ Phillip xem hình3).



Hình 3: Sơ đồ công nghệ sản xuất MTBE của hãng CD-Tech.

1. Thiết bị phản ứng có lớp xúc tác cố định
2. Thiết bị phản ứng chưng tách xúc tác
3. Tháp hấp thụ metanol
4. Tháp chưng cất Metanol.

I.2.4. Công nghệ của hãng Phillip



Hình 4: Sơ đồ công nghệ của Phillip.

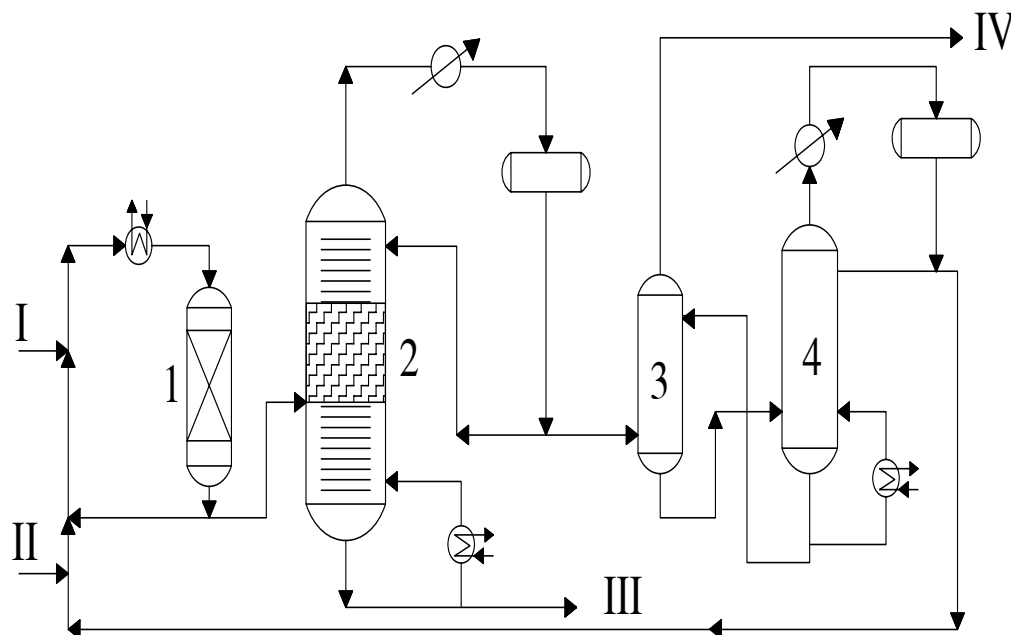
- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1,2. Thiết bị phản ứng | 3. Tháp tách MTBE |
| 4. Tháp hấp thụ Metanol | 5. Tháp tái sinh Metanol. |

Quá trình này được tiến hành như sau:

Iso-buten cùng với metanol nguyên liệu và metanol tuần hoàn đã được làm giàu tới bộ phận lò phản ứng (1,2) chứa đựng nhựa trao đổi ion axit. Ở thiết bị (1) dưới xúc tác cố định ở giai đoạn 1 được làm lạnh bên ngoài. Công nghệ này cho phép chất xúc tác dễ thay đổi mà không ngừng hoạt động và đồng thời cho sản phẩm MTBE chất lượng cao.

MTBE từ đáy tháp RWD được làm lạnh trước khi vào bể chứa. Phần lỏng ra khỏi đỉnh có chứa C₄S, Metanol dư và các hydrocacbon nhẹ khác được bay hơi qua van tiết lưu sau đó đi vào tháp rửa bằng nước, tại đây Metanol được tách ra theo nước vào tháp chưng cất để thu Metanol hồi lưu lại quá trình ete hóa còn nước quay trở lại tháp rửa khí. Phần khí ra khỏi tháp rửa được xử lý để hồi lưu lại iso-buten tới nhà máy để dehydro hóa.

I.2.5. Công nghệ Ethermax



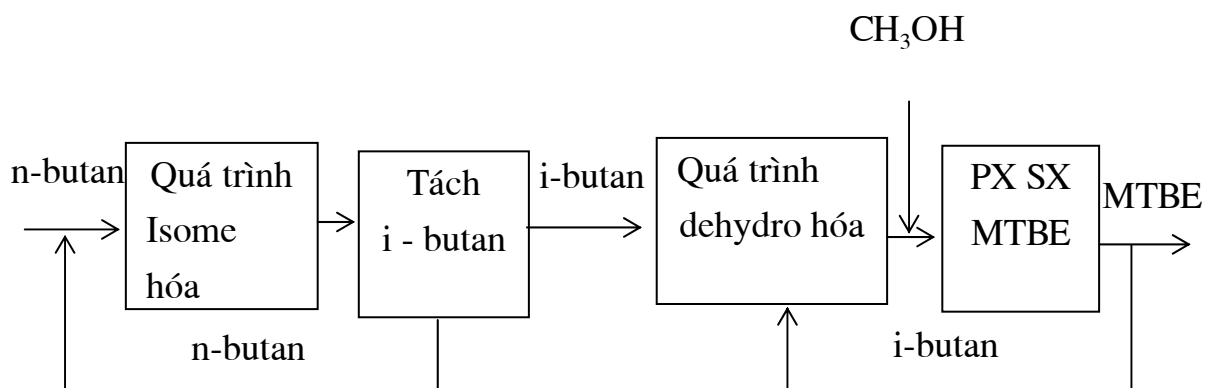
Hình 5: Sơ đồ công nghệ Ethermax của UOP.

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. Thiết bị phản ứng | 2. Tháp chưng cất |
| 3. Tháp rửa khí bằng nước | 4. Tháp chưng cất rượu-nước |
| I.iso buten | II. metanol |
| III. MTBE | IV.raffinat C ₄ |

I.3. SẢN XUẤT MTBE TỪ KHÍ N-BUTAN

Đây là hướng sản xuất mới sử dụng nguyên liệu là phân butan tách từ khí tự nhiên với trữ lượng lớn.

Sơ đồ quá trình sản xuất MTBE từ khí n- butan như sau:



<http://www.ebook.edu.vn>

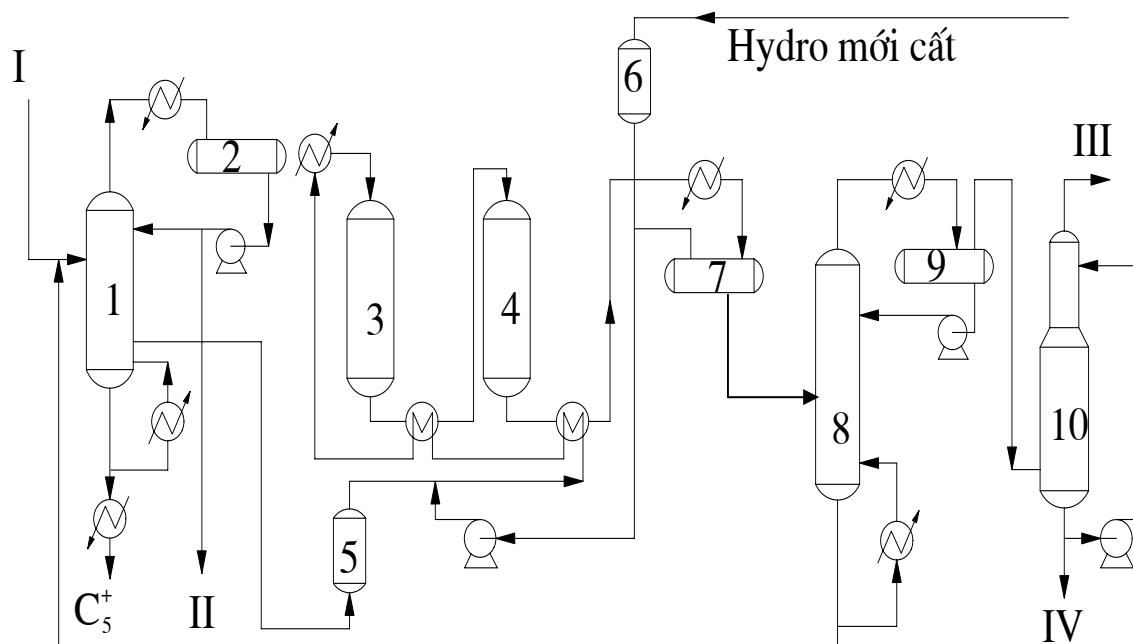
Đây là xu hướng sản xuất mới sử dụng nguyên liệu là phần butan tách ra từ khí tự nhiên với trữ lượng lớn.

Quá trình sản xuất MTBE từ khí butan mở gồm 3 giai đoạn:

I.3.1. Isome hóa khí mở n-butan thành iso-butan

Isome hóa khí mở n-butan tạo thành iso-butan quá trình xảy ra ở nhiệt độ thấp ($150^{\circ}\text{C} \div 200^{\circ}\text{C}$) và áp suất là $200 \div 400$ psia và chúng xảy ra trong pha hơi. xúc tác cho quá trình là Pt hoặc Al_2O_3 hoặc $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ có tẩm một lượng hợp chất hữu cơ dẫn xuất clo để thúc đẩy mạnh phản ứng isome hóa.

Khí n-butan đưa vào sẽ chuyển hóa iso-butan ở gần điểm cân bằng. Một số quá trình isome hoá để thực hiện isome n- butan tạo thành iso-butan đó là quá trình isome hoá của Lummus, quá trình butamer(UOP)... .



Hình 6: Quá trình isome hóa butamer của (UOP).

1. Tháp tách

3,4. Lò phản ứng

7. Thiết bị lắng

10. Tháp rửa

II. Iso-butan

IV. Na_2CO_3

2,9. Thiết bị lắng

5,6. Thiết bị sấy

8. Thiết bị chưng tách

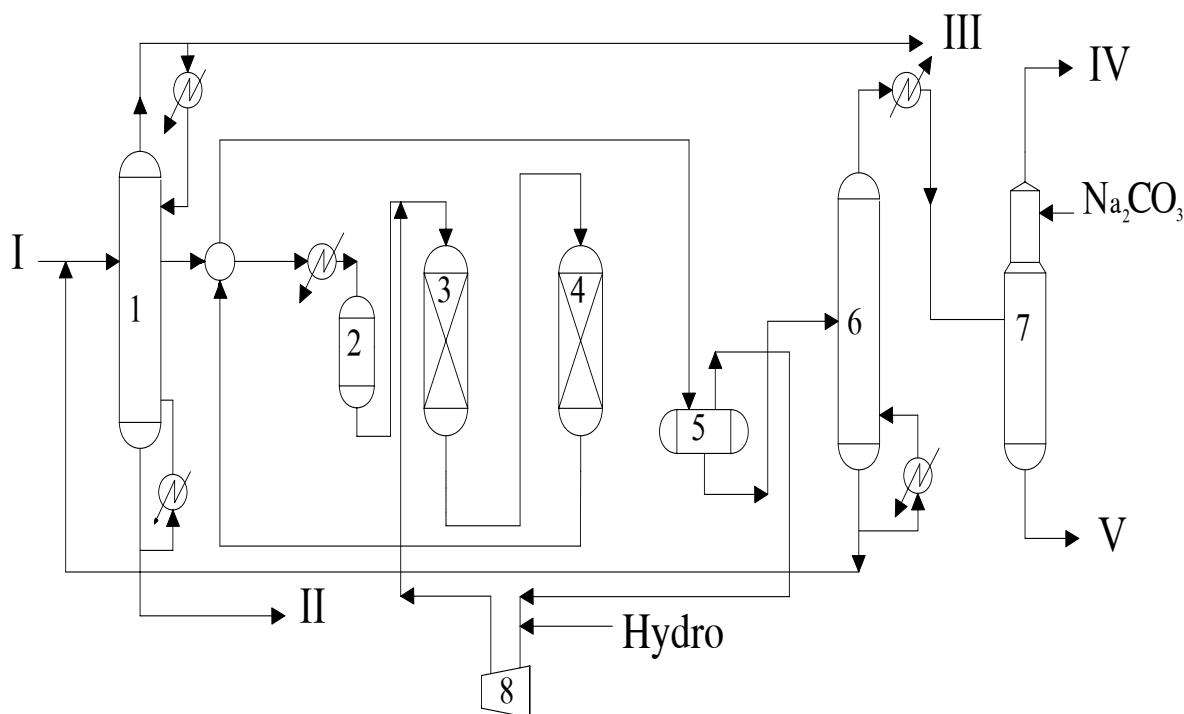
I. Nguyên liệu butan

III. Nhiên liệu khí

Quá trình isome hóa đã sử dụng xúc tác AlCl_3 trong thời gian từ năm 1940 trở lại đây. Vào năm 1959, một quá trình isome hóa butan sử dụng xúc tác Pt/Al . Quá trình nghiên cứu liên tục đến công thức hoạt độ xúc tác ở nhiệt độ thấp.

Khi dùng xúc tác không tái sinh hai lò phản ứng đã sử dụng với thời gian làm việc của xúc tác 1÷2 năm. Sự khử hoạt tính xúc tác xảy ra trong một thiết bị tái sinh xúc tác liên tục. Cấu hình phản ứng này xúc tác được tháo ra liên tục không đòi hỏi dùng để thay thế xúc tác.

Mặt khác, xúc tác cho quá trình isome hóa có thể dùng là Pt hoặc Al_2O_3 hoặc Pt/ Al_2O_3 có thêm một lượng hợp chất hữu cơ dẫn xuất clo. Khí n-butan đưa vào sẽ chuyển hóa thành iso-butan ở gần điểm cân bằng. Ngoài ra còn có quá trình isome hóa để thực hiện isome hóa n-butan thành iso-butan như quá trình isome hóa của hãng Lummus (hình 7),



Hình 7: Quá trình isome hóa của Lummus.

1. Tháp tách iso-butan
2. Tháp sấy
- 3,4. Lò phản ứng
5. Thiết bị chưng cất
6. Tháp ổn định
7. Tháp rửa khí
8. Máy nén

<http://www.ebook.edu.vn>

I. Nguyên liệu n-butan

II. C_5^+ và hydrocacbon

III. Sản phẩm iso-butan

IV. Khí nhiên liệu

V. Na_2CO_3 đã sử dụng

VI. Na_2CO_3 .

Quá trình đồng phân hóa với một tầng xúc tác chứa Pt cố định, n-butan được đồng phân hóa thành iso-butan ở nhiệt độ và áp suất thấp. Tháp tách (1) sản xuất 99% trọng lượng iso-butan như là một sản phẩm chưng cất lỏng.

I.3.2. Quá trình dehydro hóa iso-butan thành iso-buten

Iso-buten tạo ra từ quá trình dehydro hóa iso-butan ở nhiệt độ khoảng $540 \div 650^\circ C$ và áp suất thấp, xúc tác cho quá trình là Cr/Al_2O_3 hoặc Pt/Al_2O_3 . Sản phẩm thu được là $75 \div 85\%$ iso-buten và iso-butan, còn lại là các sản phẩm phụ khác như Propan, Propylen, Etylen, Metan, Propan...

Hiện nay, trên thị trường thương mại có sử dụng 4 loại công nghệ khác với các loại xúc tác khác nhau nhằm nâng cao chất lượng cũng như năng suất iso-buten.

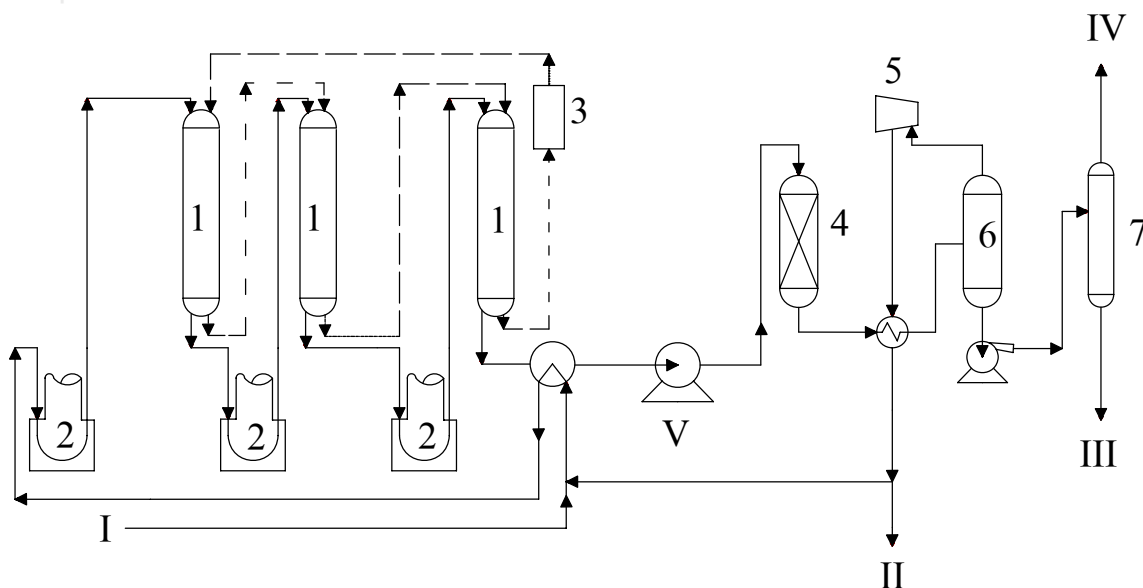
Bảng 11: Các công nghệ dehydro hóa.

Tên công nghệ	Hãng	Xúc tác
Oleflex	UOP	Kim loại hiếm
Catofin	ABB Lummust Crest Inc	Crom-Nhôm
STAR	Phillips Petroleum Co	Kim loại hiếm
FBD-4	Sanmprogetti SPA	Crom-Nhôm

I.3.2.1. Sơ đồ công nghệ dehydro hoá iso-butan của Oleflex.(UOP)

Quá trình oleflex sử dụng xúc tác là Pt/Al_2O_3 (khoảng 2% Pt) trong quá trình này song song với việc thực hiện dehydro hóa (thiết bị tầng sôi) việc thực hiện tái sinh xúc tác là liên tục.

Quá trình dehydro hóa các Alkal từ $C_1 \div C_4$ và công nghệ tái sinh xúc tác liên tục CCR đã sử dụng trong sự liên kết với reforming xúc tác của Naphta (hình 8 và 9).



Hình 8: Sơ đồ quá trình Oleflex.

- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 1. Thiết bị phản ứng | 2. Thiết bị đốt nóng (gia nhiệt) |
| 3. Lò tái sinh xúc tác | 4. Tháp sấy |
| 5. Tuabin giãn nở khí | 6. Tháp tách hydro |
| 7. Tháp cất phân sản phẩm nhẹ | |

I. Nguyên liệu iso-butan kỹ thuật và iso-butan tuần hoàn

II. Khí thải

III. Sản phẩm iso-buten

IV. Phân cất sản phẩm nhẹ

V. Hydro tuần hoàn.

Thiết bị tái sinh xúc tác của nhà máy dehydro hóa Oleflex có cấu tạo như hình 9.

Nhiệt cấp cho phản ứng được thực hiện bằng các thiết bị gia nhiệt ở từng giai đoạn và nhờ dòng H_2 tuần hoàn mang nhiệt vào.

Khu vực tái sinh xúc tác thực hiện 4 chức năng

+ Đốt cốc trên bề mặt xúc tác.

+ Phân phối lại Pt trên chất mang.

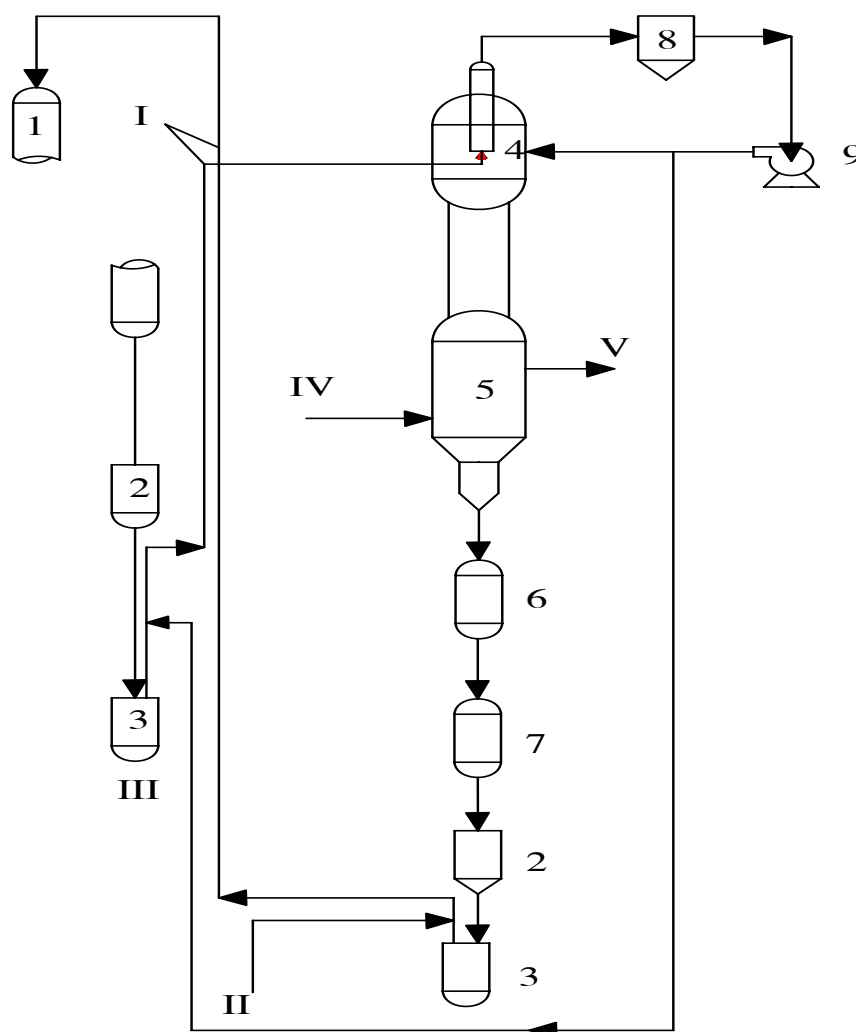
+ Tách hơi ẩm.

+ Hoàn thiện và nâng nhiệt độ xúc tác lên khoảng $700^{\circ}C$.

<http://www.ebook.edu.vn>

▪ **Công nghệ oleflex(UOP) có những ưu điểm sau**

- Độ chọn lọc của quá trình cao.
- Quá trình làm việc liên tục có thể tự động hoá và cơ giới hoá dễ dàng.
- Năng suất của thiết bị rất lớn.
- Độ bền cơ bền nhiệt của xúc tác cao, vận chuyển xúc tác dễ dàng
- Sản phẩm phụ được tận dụng triệt để.
- Xúc tác lâu mất hoạt tính, hoạt tính của xúc tác giảm chậm do đó đảm bảo được độ chuyển hoá cao.
- Nguồn nguyên liệu của quá trình có sẵn trong các mỏ khí tự nhiên các khí dầu mỏ, khí thừa từ các phân xưởng nhà máy lọc dầu.



Hình 9: Sơ đồ tái sinh xúc tác dehydro hóa UOP/Oleflex.

<http://www.ebook.edu.vn>

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Thiết bị phản ứng Oleflex | 2. Thùng chứa |
| 3. Thùng chứa dòng khí nén để vận chuyển | 4. Thùng tách |
| 5. Tháp tái sinh | 6. Bộ phận điều chỉnh dòng |
| 7. Thùng trung gian | 8. Thùng chứa bụi |
| 9. Bơm khí nâng | |

I. Khí nâng xúc tác

II. Dòng hydro làm khí nâng

III. Dòng nitơ làm khí nâng

IV. Khí tái sinh

V. Khí thải tái sinh.

Tái sinh xúc tác trong thiết bị CCR thì tương tự như trong thiết bị CCR đã dùng cho quá trình reforming Naphta.

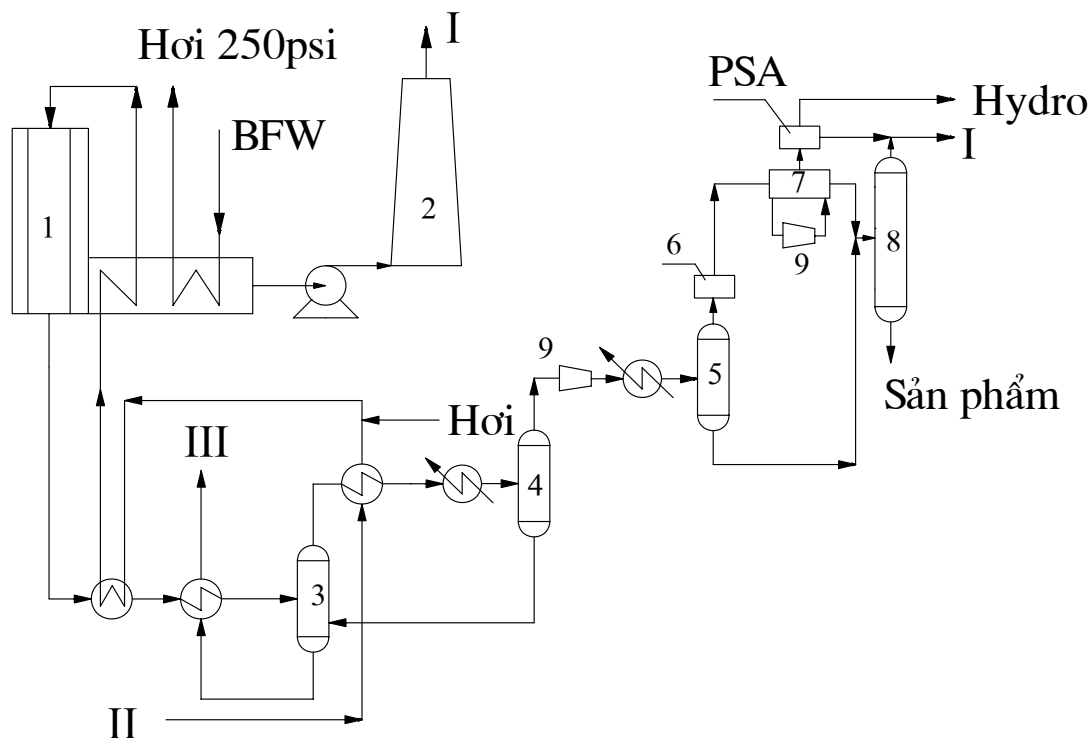
▪ **Tuy nhiên công nghệ này có nhược điểm:**

- Tiêu hao nhiệt năng là rất lớn
- Xúc tác Pt đắt tiền, dễ bị ngộ độc với lưu huỳnh.
- Số lượng thiết bị nhiều do đó đòi hỏi diện tích xây dựng lớn.
- Mức độ an toàn cháy nổ phải đảm bảo một cách nghiêm ngặt

I.3.2.2. Quá trình STAR

Quá trình dehydro hóa xúc tác phát triển vào khoảng cuối những năm 1970 và đầu 1980. Sơ đồ công nghệ đầu tiên sử dụng công nghệ cho quá trình này (Hình 10).

Quá trình STAR là quá trình đẳng nhiệt, thiết bị phản ứng gồm nhiều ống đựng xúc tác nằm trong lò nung, lò nung là nơi cung cấp nhiệt cho phản ứng. Quá trình này sử dụng xúc tác là kim loại quý Pt mang trên chất mang Al_2O_3 . Phản ứng tiến hành trong pha hơi trên lớp xúc tác cố định.



Hình 10. Quá trình STAR.

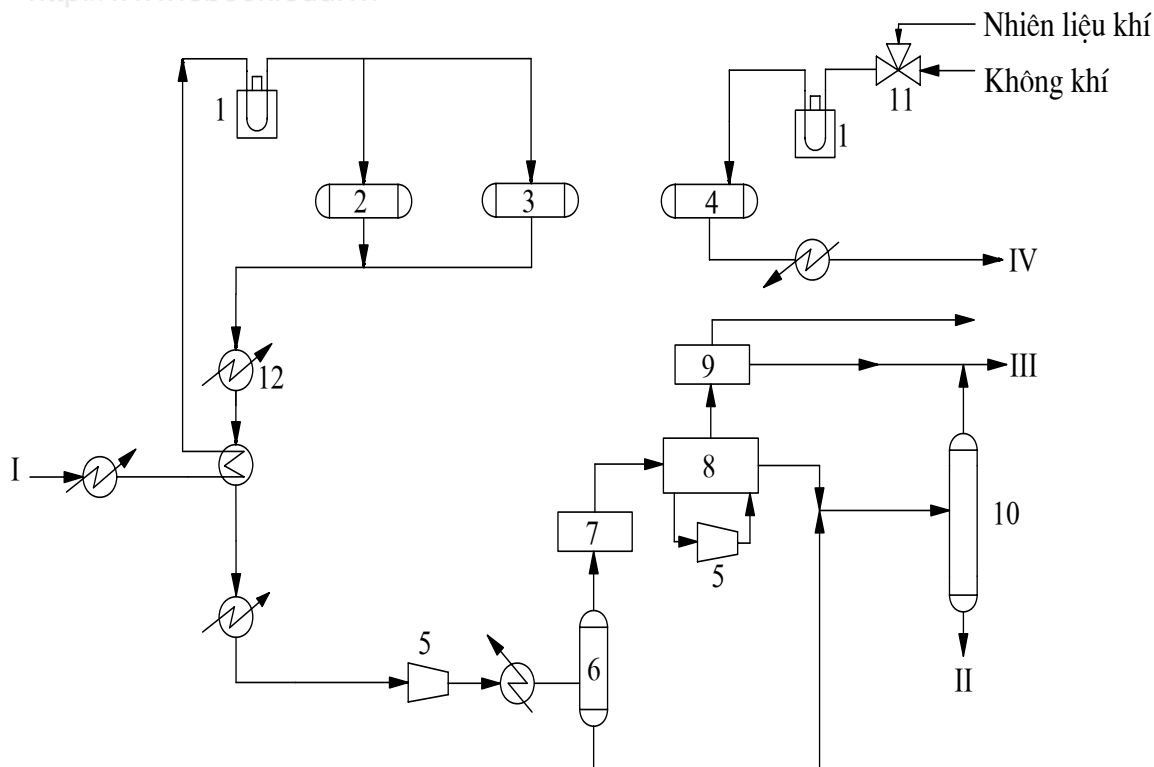
- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Lò phản ứng | 2. Ống khói |
| 3,4,5. Tháp chưng | 6. Tháp sấy khô |
| 7. Thiết bị làm lạnh | 8. Tháp tách sản phẩm |
| | 9. Máy nén |

I. Khí nhiên liệu II. Nguyên liệu iso-butan III. BFW.

I.3.2.3. Quá trình Catofin

Quá trình này là quá trình dehydro hóa các ankan từ $C_3 \div C_5$ thành các olefin trên cơ sở Catadien kỹ thuật cho sự điều chế butadiene từ butan đã phát triển năm 1940. Từ năm 1940 trở lại đây có 18 đơn vị Catadien đã có kết quả trong sự vận hành và 6 Catofin đã hoạt động.

Trong quá trình Catofin (hình 11) nguyên liệu iso-butan đã hóa hơi với hơi nước, quá trình này sử dụng xúc tác crom oxit, nhiệt cung cấp cho phản ứng này thực hiện ở áp suất chân không, không khí nóng ở nhiệt độ $25 \div 500^\circ F$, cao hơn nhiệt độ nguyên liệu hydrocarbon. Phản ứng dehydro hóa là phản ứng thu nhiệt thì năng lượng đã bảo quản trong lớp xúc tác. Do đó, nhiệt độ xúc tác tăng trong suốt chu kỳ dòng.



Hình 11: Quá trình Catofin.

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1. Trao đổi nhiệt | 2. Lò thổi |
| 3. Lò hơi | 4. Lò gia nhiệt |
| 5. Máy nén sản phẩm | 6. Nồi chưng |
| 7. Tháp sấy khô | 8. Thiết bị làm lạnh |
| 9. PSA | 10. Đun nóng sơ bộ |
| I. Parafin $C_3 - C_5$ | II. Sản phẩm |
| III. Khí nhiên liệu | IV. Khí thải. |

I.3.2.4. Quá trình FBD-4

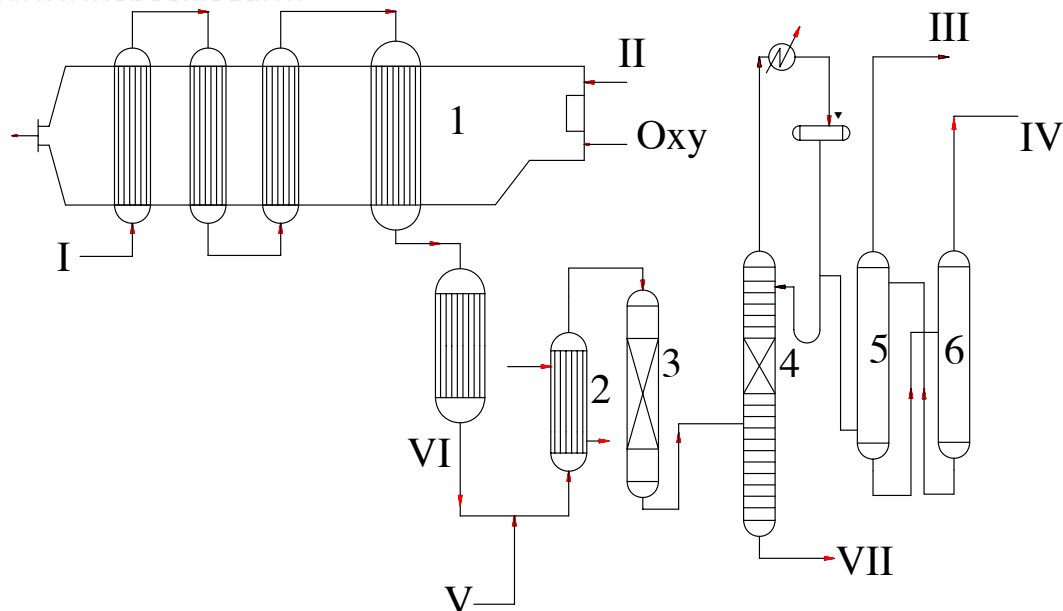
Quá trình FBD-4 sử dụng xúc tác Crom oxit ở dạng bột, quá trình này thực hiện liên tục, xúc tác được tái sinh liên tục.

Tất cả các nhà máy đang vận hành dùng công nghệ Snamprogetti-Yarsinter (FBD-4), hình 12.

1. Dòng trao đổi nguyên liệu
2. Lò phản ứng tái sinh
3. Thiết bị phân tách
4. Tháp tách sản phẩm
5. Ống khói
6. Lọc khí nhiên liệu
7. Thiết bị làm lạnh
8. Tháp sấy khô
9. Máy nén
10. Bộ phận lọc
- I. Iso-butan
- II. Khí thải
- III. Không khí
- IV. Khí nhẹ
- V. Sản phẩm.

Đây là quá trình sản xuất MTBE đi từ nguyên liệu iso-buten của quá trình dehydro hóa TBA. TBA thu được là đồng sản phẩm trong quá trình sản xuất propylen oxit.

TBA → Dehydrat hóa → Iso-buten → Quá trình sản xuất MTBE → MTBE



Hình 13: Sơ đồ quá trình sản xuất MTBE từ TBA.

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Lò đốt | 2. Thiết bị phản ứng |
| 3. Thiết bị phản ứng đoạn nhiệt | 4. Thiết bị phản ứng chưng cất |
| 5. Tháp hấp thụ methanol | 6. Tháp tái sinh methanol |
| I. Nguyên liệu TBA | II. Nhiên liệu |
| III. Hỗn hợp Raffinat C ₄ | IV. Metanol tái sinh |
| V. Nguyên liệu methanol | VI. Iso-buten |
| VII. Sản phẩm MTBE. | |

II. LỰA CHỌN CÔNG NGHỆ

II. 1. So sánh các công nghệ

Ta thấy rằng có nhiều công nghệ sản xuất MTBE, mỗi công nghệ sử dụng một nguồn nguyên liệu khác nhau với những ưu nhược điểm riêng

Với công nghệ sử dụng nguyên liệu là iso-buten thu được từ pha Raffiant-1 của quá trình cracking hơi nước hay sử dụng nguyên liệu FCC-BB để sản xuất MTBE thì chỉ có thể áp dụng với quy mô nhỏ do nguồn nguyên liệu bị hạn chế.

Sản xuất MTBE theo công nghệ của hãng ARCO và Taxaco sử dụng nguyên liệu là iso-buten từ quá trình dehydrat hóa TBA cũng không thuận lợi lắm vì phải kết hợp với quá trình sản xuất propylen oxit.

<http://www.ebook.edu.vn>

Công nghệ mới khắc phục được nhược điểm trên là công nghệ sử dụng nguyên liệu là khí mỗ butan. Đây là một nguồn nguyên liệu khá dồi dào nhờ sự phát triển của ngành dầu khí.

Hiện nay, phương pháp đi từ butan mỗ khí đang được đưa vào thực tế và khẳng định được vị trí của nó, dần dần chiếm giữ vai trò chủ yếu để sản xuất MTBE trên thế giới. Mặc dù đầu tư ban đầu lớn nhưng do có nguồn nguyên liệu dồi dào nên có thể sản xuất với công suất lớn. Công nghệ mới của UOP (gồm quá trình Butamer, Oleflex và Ethermax) có nhiều ưu điểm hơn quá trình của ABB Lummus vì quá trình tái sinh xúc tác tiến hành liên tục và do đó xúc tác luôn có hoạt tính cao.

Dưới đây là bảng so sánh giá thành của một số quá trình:

Bảng 12: Vốn đầu tư và giá thành sản xuất MTBE

Nguồn nguyên liệu	Vốn đầu tư (triệu dola)	Giá thành sản xuất
Khí cracking xúc tác khí cracking hơi nước	14,3	0,096 dola/cân Anh
Khí butan mỗ	193,1	206 dola/tấn
TBA từ xưởng PO/TBA	68,7	264 dola/tấn

II.2 lựa chọn công nghệ

Như vậy, với nguồn nguyên liệu là iso butan và công suất thiết kế là 150000tấn/năm thì ta lựa chọn công nghệ Oleflex cho quá trình dehydro hóa và công nghệ Ethermax (UOP) cho quá trình ete hóa. Hai công nghệ này đều là các công nghệ tiên tiến hiện nay. Các công nghệ sử dụng kỹ thuật mới, xúc tác hoạt tính cao, cao độ chọn lọc cao, công nghệ này cho độ chuyển hóa cao, mang lại hiệu suất lớn.

<http://www.ebook.edu.vn>

Vì ở đây là nguyên liệu đầu vào là iso-butan chỉ sử dụng dehydro hoá và ete hoá. Quá trình sản xuất gồm 2 quá trình cơ bản là:

- Quá trình dehydro hoá tách hydro của iso-butan
- Quá trình ete hoá tổng hợp MTBE

Sơ đồ công nghệ sản xuất MTBE từ iso-butan dựa trên các quá trình Oleflex và Ethermax (UOP) với các thông số kỹ thuật sau:

- Nhiệt độ làm việc của tháp tổng hợp MTBE $313 \div 353\text{K} (40 \div 80^\circ\text{C})$
- áp suất của tháp tổng hợp là $100 \div 300 \text{ psig}$
- Xúc tác dùng cho quá trình tổng hợp MTBE là Amberlyst 15
- Độ chuyển hoá đạt 99%
- Thiết bị phản ứng loại ống chùm

Thiết bị phản ứng dehydro hóa dạng xúc tác tầng sôi.

Xúc tác là $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

PHẦN II

TÍNH TOÁN THIẾT KẾ

CHƯƠNG I TÍNH TOÁN THIẾT KẾ DÂY CHUYỀN CÔNG NGHỆ

I. TÍNH TOÁN CÂN BẰNG VẬT CHẤT.

Dây chuyền sản xuất MTBE từ nguyên liệu khí iso-butan với công suất 150.000 tấn/năm.

Dây chuyền sản xuất 24h/ngày và một năm làm việc 330 ngày còn 35 ngày nghỉ để sửa chữa, bảo dưỡng định kỳ.

Năng suất MTBE: 150.000 tấn/năm. Như vậy năng suất dây chuyền tính theo giờ là:

$$\frac{150.000.000}{330 \times 24} = 18939,394 \text{ Kg/h}$$

Tính theo Kmol/h:

$$\frac{18939,394}{88} = 215,220 \text{ Kmol/h}$$

(Khối lượng phân tử của MTBE là 88)

Thành phần nguyên liệu :

Nguyên liệu iso-butan tiêu chuẩn được cho ở bảng sau: Theo (TY33. 101492-79) loại B

Bảng 13: Thành phần khí iso-butan nguyên liệu

Thành phần	% thể tích
Iso butan	92
Propan	2
Tổng buten	0,5
n-butan	5
C ₅ ⁺	0,5

<http://www.ebook.edu.vn>

Sản phẩm chứa một lượng nhỏ (nhỏ hơn 1% khối lượng) các Metanol, TBA, nước, các dime của iso-buten... Vì vậy ta có thể coi sản phẩm là 100% khối lượng MTBE.

Metanol nguyên liệu Metanol sản phẩm với thành phần:

- Metanol kỹ thuật : 99 % trọng lượng
- H₂ : 1 % trọng lượng

Quá trình sản xuất MTBE qua 2 giai đoạn:

- + Giai đoạn dehydro hóa iso-butan
- + Giai đoạn tổng hợp MTBE

I.1 Cân bằng vật chất cho giai đoạn tổng hợp MTBE:

Ta có cân bằng:

Tổng khối lượng vào = Tổng khối lượng ra kg/h

- Các dòng khối lượng đi vào phần tổng hợp MTBE gồm có:
 - + Hỗn hợp C₄ lỏng đi ra từ phần dehydro hoá : G₁, kg/h
 - + Dòng nguyên liệu Metanol : G_{MeOH}, kg/h
- Các dòng sản phẩm đi ra khỏi phần tổng hợp MTBE gồm có:
 - + Hỗn hợp khí C₄ chưa phản ứng : G_{C₄ chưa phản ứng}, kg/h
 - + Sản phẩm MTBE
 - + H₂O do trong nguyên liệu Metanol chứa 1% (W).

Ở đây, để đơn giản ta coi rằng trong quá trình hấp thụ metanol và quá trình chưng tách thu hồi metanol và nước là như nhau. Lượng H₂O sử dụng không bị mất mát và được tuần hoàn lại cho quá trình hấp thụ metanol và lượng H₂O lấy ra bằng lượng nước đưa vào dây chuyền do có ở trong nguyên liệu Metanol và bằng G_{H₂O}, kg/h.

*** Tính toán các khối lượng G₁, G_{MeOH}, G_{C₄ chưa phản ứng}, G_{MTBE}, như sau:**

+ Khối lượng sản phẩm MTBE đi ra phải là năng suất quy định của toàn dây chuyền sản xuất và bằng 18939,394 kg/h.

$$\text{Vậy } G_{\text{MTBE}} = 18939,394 \text{ kg/h}$$

+ ở giai đoạn tổng hợp, phản ứng tổng hợp như sau:



<http://www.ebook.edu.vn>

Đây là phản ứng thuận nghịch, khi qua thiết bị phản ứng thứ nhất và thiết bị phản ứng chưng tách (tháp CD Tech thì độ chuyển hoá đạt 99% mol, độ chọn lọc đạt 100% (tính theo iso buten).[4-25]

Vậy, để tạo ra MTBE đạt năng suất yêu cầu là 215,220 kmol/h thì lượng iso- buten cần tạo ra từ phần dehydro hóa để tiêu thụ cho phản ứng tổng hợp là:(độ chuyển hóa của phản ứng tổng hợp theo iso-buten là 99%)

$$\frac{215,220}{0,99} = 217,394 \text{ Kmol/h}$$

Ở đây để đơn giản trong tính toán ta coi độ chọn lọc MTBE đạt 100% và iso-buten không tiêu thụ cho phản ứng phụ tạo ra TBA và DIB.

Vậy lượng iso-buten là:

$$G_{IB} = 217,394 \times 56 = 12174,064 \text{ Kg/h}$$

$$(M_{IB} = 56)$$

+ Khối lượng metanol đưa vào thiết bị phản ứng MTBE theo tỉ lệ:

$$\frac{\text{Metanol}}{\text{iso buten}} = 1,1 \text{ (tỉ lệ mol).}$$

Vậy lượng metanol đưa vào là:

$$217,394 \times 1,1 = 239,133 \text{ Kmol/h. Tương ứng là } 7652,256 \text{ Kg}$$

Lượng metanol đưa vào thiết bị = lượng metanol (99%) mới đưa vào
+ lượng metanol tuần hoàn.

Trong đó:

Lượng metanol tuần hoàn = lượng metanol còn lại sau phản ứng
- lượng metanol trong sản phẩm MTBE.

Lượng metanol còn lại sau phản ứng = Lượng metanol đưa vào
- metanol tiêu thụ cho phản ứng.

Lượng metanol tiêu hao cho phản ứng cũng bằng số kmol MTBE tạo ra (theo phản ứng tổng hợp) và bằng 215,220 Kmol/h.

Vậy lượng metanol còn lại sau phản ứng là:

$$239,133 - 215,220 = 23,913 \text{ Kmol/h}$$

$$\text{Hay } 23,913 \times 32 = 765,216 \text{ kg/h.}$$

<http://www.ebook.edu.vn>

Ta coi các sản phẩm phụ khác trong MTBE sản phẩm chỉ gồm có metanol và không chứa DIB, TBA... Lượng MeOH còn lại trong sản phẩm MTBE chiếm 1% khối lượng tức là bằng:

$$0,01 \times 18939,394 = 189,394 \text{ Kg/h.}$$

Xem rằng Metanol được thu hồi theo dòng sản phẩm đỉnh ra khỏi tháp phản ứng (2) là 100%.

Như vậy, lượng metanol tuần hoàn là:

$$765,216 - 189,394 = 575,822 \text{ Kg/h.}$$

Vậy, lượng metanol (100% kl) mới cần đưa vào là:

$$7652,256 - 575,822 = 7076,434 \text{ Kg/h.}$$

Lượng Metanol (99%) mới cần đưa vào dây chuyền là:

$$\frac{7076,434}{0,99} = 7147,913 \text{ Kg/h}$$

Vậy lượng nước đưa vào dây chuyền là:

$$G_{H_2O} = 0,01 \times 7147,93 = 71,479 \text{ Kg/h.}$$

Cân bằng ta có:

$$G_1 + G_{MeOH(99\%)} = G_{C_4 \text{ chưa phản ứng}} + G_{MTBE} + G_{MeOH \text{ trong MTBE}} + G_{H_2O}$$

$$\text{hay } G_1 + 7147,913 = G_{C_4 \text{ chưa phản ứng}} + 18939,394 + 189,394 + 71,479$$

$$\text{hay } G_1 = G_{C_4 \text{ chưa phản ứng}} + 12052,354$$

Để tính G_1 và $G_{C_4^+}$ ta tính cân bằng vật chất cho giai đoạn dehydro hóa.

I.2 Tính cân bằng vật chất cho giai đoạn dehydro hóa:

Ta có cân bằng: Tổng khối lượng vào = Tổng khối lượng ra, Kg/h

- Các dòng vật chất đi vào phần dehydro hóa gồm:

+ Hỗn hợp C_4 lỏng iso-butan nguyên liệu: $G_{iso-C_4H_{10}}$, Kg/h

- Các dòng vật chất đi ra gồm:

+ Hỗn hợp lỏng C_4 sản phẩm có chứa iso-buten: $G_{iso-C_4H_{10}}$, Kg/h

+ Hỗn hợp khí thải giàu H_2 : $G_{khí \text{ thải}}$, Kg/h

Vậy ta có cân bằng:

$$G_{iso-C_4H_{10} \text{ nguyên liệu}} = G_{iso-C_4H_8 \text{ sản phẩm}} + G_{khí \text{ thải}}$$

*** Tính toán các khối lượng như sau:**

+ Tính $G_{\text{iso-C}_4\text{H}_8}$ nguyên liệu :

Ta có phản ứng:



Lượng iso-C₄H₈ cần tạo ra ở giai đoạn dehydro hóa để tổng hợp MTBE 18939,394 Kg như ta đã tính: 217,394 kmol/h.

Phản ứng dehydro hóa (*) thực hiện trong dây chuyền đạt độ chuyển hóa 50% tính theo iso-butan, và độ chọn lọc của iso-buten đạt 92% mol.[4-34]

Như vậy lượng iso-C₄H₁₀ cần để dehydro hóa cần là:

$$\frac{217,394}{0,92} = 236,298, \quad \text{kmol/h.}$$

Vì độ chuyển hóa của phản ứng (*) đạt 50%, vậy lượng iso-C₄H₁₀ nguyên chất cần đưa vào dây chuyền là:

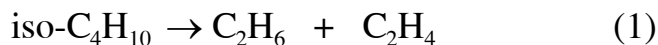
$$\frac{236,298}{0,5} = 472,596 \quad \text{kmol/h.}$$

Lượng iso-C₄H₁₀ còn lại không chuyển hoá là:

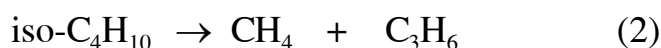
$$236,298 - 217,394 = 18,904 \quad \text{kmol/h}$$

Trong đó, lượng iso-C₄H₁₀ (213,068 Kmol/h) sẽ tiêu hao cho phản ứng chính (*) để tạo ra 213,068 Kmol/h iso-C₄H₈ và lượng iso-C₄H₁₀ còn lại sẽ tham gia các phản ứng phụ là:

Giả sử lượng iso-C₄H₁₀ chỉ tham gia các phản ứng cracking:



$$x \text{ (Kmol/h)} \quad x \quad x$$



$$x \text{ (Kmol/h)} \quad x \quad x$$

Để đơn giản ta giả thiết các phản ứng (1) và (2) xảy ra với tốc độ như nhau, tiêu thụ lượng iso-C₄H₁₀ như nhau, các phản ứng có hiệu suất như nhau và bằng 100%.

<http://www.ebook.edu.vn>

Vậy lượng iso-C₄H₁₀ tiêu thụ cho mỗi phản ứng là:

$$X = \frac{18,904}{2} = 9,452, \text{ kmol/h.}$$

Vậy khi nguyên liệu iso-C₄H₁₀ còn chứa các thành phần khí khác như propan, n- butan, n-buten, và iso-C₄H₁₀ nguyên liệu chỉ chiếm 92% thể tích.

Vậy iso- C₄H₁₀ nguyên liệu cần đưa vào là:

$$\frac{472,596}{0,92} = 513,691, \text{ kmol/h}$$

Thành phần hỗn hợp khí iso-C₄H₁₀ nguyên liệu đưa vào như bảng sau:

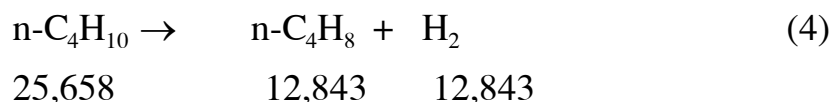
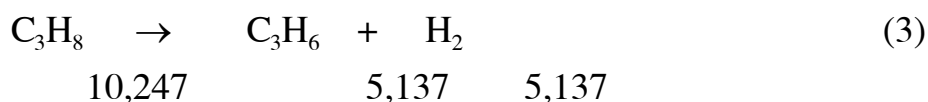
Bảng 14: Thành phần và khối lượng khí iso-C₄H₁₀ nguyên liệu đưa vào:

STT	Tên cấu tử	%	kmol/h	kg/h
1	iso-C ₄ H ₁₀	92	472,596	472,596.58 = 27410,568
2	Propan	2	0,02 . 513,691 = 10,274	10,274 . 44 = 452,048
3	n- C ₄ H ₁₀	5	0,05 . 513,691 = 25,685	25,685. 58 = 1489,704
4	Tổng n- C ₄ H ₈	0,5	0,005. 513,691 = 2,569	2,569 . 56 = 143,834
5	C ₅ ⁺	0,5	0,005.513,691 = 2,569	2,569 . 72 = 184,929
	Tổng	100	513,693	29681,083

Vậy G_{iso-C₄H₁₀ nguyên liệu} = 29681,083 Kg/h.

Các phản ứng này cũng tham gia phản ứng phụ.

Giả sử chỉ có các phản ứng dehydro hóa và các phản ứng nào cũng chuyển hóa 50%.



Lượng C₃H₈ tham gia phản ứng (3) là:

$$0,5 \times 10,274 = 5,137 \text{ Kmol/h}$$

Lượng C₄H₈ tham gia phản ứng (4) là:

<http://www.ebook.edu.vn>

$$25,685 \times 0,5 = 12,843 \text{ Kmol/h}$$

+ Tính lượng sản phẩm ra khỏi thiết bị Dehydro hoá:

Dòng vật chất đi ra khỏi thiết bị dehydro hóa sẽ được ngưng tụ các cấu tử từ C_3 trở lên sẽ ngưng khi bị nén ở áp suất. Các cấu tử C_2 trở xuống sẽ không ngưng và đi ra khỏi dây chuyền ở thể khí (khí thải).

Vậy hỗn hợp lỏng Iso- C_4H_8 sản phẩm đi ra khỏi phần dehydro hóa có khối lượng và thành phần như sau:

- Iso- C_4H_8 : là lượng Iso- C_4H_8 tạo ra và bằng:

$$217,394 \text{ Kmol/h}, \text{ hay } = 12174,064 \text{ Kg/h}$$

- Iso- C_4H_{10} bằng lượng Iso- C_4H_{10} còn lại chưa chuyển hóa và bằng:

$$236,298 \text{ Kmol/h}, \text{ hay } = 13705,284 \text{ Kg/h}$$

- n- C_4H_{10} bằng lượng có ban đầu - lượng tham gia phản ứng (4) và bằng:

$$25,685 - 12,843 = 12,843 \text{ Kmol}, \text{ hay } = 744,865 \text{ Kg/h}$$

- n- C_4H_8 : bằng lượng có ban đầu trong nguyên liệu + lượng tạo ra ở phản ứng (4):

$$2,569 + 12,843 = 15,412, \text{ tương ứng } = 863,044 \text{ Kg/h}.$$

- C_3H_8 : bằng lượng có ban đầu trong nguyên liệu - lượng phản ứng theo (3):

$$10,274 - 5,137 = 5,137 \text{ Kmol}, \text{ tương ứng } = 226,028 \text{ Kg/h}.$$

- C_3H_6 : bằng tổng lượng tạo ra do phản ứng (2) và (3):

$$10,274 + 5,137 = 15,411 \text{ Kmol/h}, \text{ tương ứng } = 647,262 \text{ Kg/h}.$$

- C_5^+ : bằng lượng có ban đầu:

$$2,569 \text{ kmol/h}, \text{ tương ứng } = 184,968 \text{ Kg/h}.$$

+ $G_{\text{khí thải}}$: Khí thải gồm có H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 khối lượng và thành phần hỗn hợp khí thải như sau:

- H_2 : Tổng lượng khí tạo ra do các phản ứng (*), (3), (4) bằng:

$$217,394 + 5,137 + 12,843 = 235,374 \text{ Kmol/h} = 470,747 \text{ Kg/h}$$

- CH_4 : là lượng tạo ra do phản ứng (2) và bằng:

$$9,452 \text{ Kmol/h} = 151,232 \text{ Kg/h}$$

- C_2H_4 : là lượng C_2H_4 tạo ra do phản ứng (1) và bằng:

$$9,452 \text{ Kmol/h} = 264,656 \text{ Kg/h}$$

<http://www.ebook.edu.vn>

. C_2H_6 : là lượng C_2H_6 tạo ra do phản ứng (1) và bằng:

$$9,452 \text{ Kmol/h} = 283,56 \text{ Kg/h}$$

Hỗn hợp sản phẩm đi ra khỏi phần dehydro hoá có thành và khối lượng các cấu tử như bảng sau:

Bảng 15: Thành phần và khối lượng của hỗn hợp sản phẩm iso-buten:

Cấu tử	% thể tích	Lượng, Kmol/h	Lượng, Kg/h
Giso- C_4H_8	28,276	217,294	12174,064
Giso- C_4H_{10}	30,735	236,298	13705,284
n- C_4H_{10}	1,670	12,843	744,865
n- C_4H_8	2,005	15,412	863,044
C_3H_8	0,668	5,137	226,028
C_3H_6	2,001	15,411	648,522
C_5^+	0,334	2,569	470,748
H_2	30,615	235,374	184,968
CH_4	1,229	9,452	151,232
C_2H_4	1,229	9,452	264,656
C_2H_6	1,229	9,452	283,560
Tổng	100	768,823	29681,086

Trong đó bao gồm lượng khí thải là hỗn hợp khí H_2 và C_1, C_2 có khối lượng là 1146,957Kg/h.

Phần còn lại của hỗn hợp chính là phần sản phẩm iso buten đi vào phân đoạn tổng hợp MTBE.

Ta có thành phần và lượng các cấu tử đi vào thiết bị tổng hợp MTBE của giai đoạn tổng hợp là:

Bảng 16: Thành phần và khối lượng các cấu tử vào thiết bị phản ứng tổng hợp :

Thành phần	%	Kmol/h	Kg/h
iso-C ₄ H ₈	43,040	217,394	12174,064
iso-C ₄ H ₁₀	46,783	236,298	13705,284
n-C ₄ H ₁₀	2,543	12,843	744,865
n-C ₄ H ₈	3,051	15,412	863,044
C ₃ H ₈	1,017	5,137	226,028
C ₃ H ₆	3,057	15,411	648,522
C ₅ ⁺	0,509	2,569	184,968
Tổng	100	505,093	28546,775

Vậy $G_1 = 28546,775 \text{ Kg/h}$

Ta thay $G_1 = 28546,775 \text{ Kg/h}$ vào phương trình cân bằng vật chất cho giai đoạn tổng hợp MTBE ta có:

$$28546,775 = G_{C_4^+ \text{ chưa phản ứng}} + 12052,354$$

$$\text{Ta được } G_{C_4^+ \text{ chưa phản ứng}} = 16494,421 \text{ Kg/h}$$

Tóm lại ta có bảng cân bằng vật chất chung cho toàn bộ phân xưởng ở bảng sau:

Bảng 17: Các dòng vật chất cho cả quá trình sản xuất

Các dòng vật chất đi vào (Kg/h)	Các dòng vật chất đi ra (Kg/h)
$G_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10} \text{ nguyên liệu}} = 29716,398$ $G_{\text{MeOH (99\%)}} = 7147,913$	$G_{\text{MTBE}} = 18939,394$ $G_{\text{MeOH trong MTBE}} = 189,394$ $G_{\text{H}_2\text{O}} = 71,479$ $G_{C_4^+} = 16494,455$ $G_{\text{khí thải}} = 1170,196$
$\Sigma = 36864,884$	$\Sigma = 36864,818$

*** Tính lượng nguyên liệu iso-butan mới cần thiết đưa vào dây chuyền:**

Khí Raffinat-2(G_2) sau khi thu hồi được đem xử lý loại các cấu tử chứa oxi như: Metanol, MTBE, H_2O (với lượng nhỏ), loại Propan và Propylen... Để đạt tiêu chuẩn như iso-butan nguyên liệu rồi được tuần hoàn trộn với nguyên liệu mới.

Ta có: Dòng iso- C_4H_{10} + lượng iso- C_4H_{10} tuần hoàn = lượng iso- C_4H_{10} đưa vào dây chuyền.

Tính theo cấu tử iso-butan ta có lượng cấu tử iso-butan nguyên chất trong nguyên liệu mới là:

$$472,596 - 236,298 = 236,298 \text{ kmol/h}$$

Vì trong iso-butan nguyên liệu thì iso-butan chỉ chiếm 92% thể tích. Vậy trong iso-butan nguyên liệu mới cần đưa vào dây chuyền là:

$$\frac{236,298}{0,92} = 256,846 \text{ kmol/h}$$

Vậy thành phần và khối lượng iso-butan nguyên liệu mới như bảng sau:

Bảng 18: Thành phần và lượng các cấu tử trong dòng iso-butan nguyên liệu mới cần đưa vào dây chuyền.

Thành phần	%	Kmol/h	Kg/h
iso- C_4H_{10}	92	236,298	13705,303
Propan	2	$0,02 \cdot 236,298 = 4,726$	207,944
n- C_4H_{10}	5	$0,05 \cdot 236,298 = 11,814$	685,212
Tổng n- C_4H_8	0,5	$0,005 \cdot 236,298 = 1,181$	66,136
C_5^+	0,5	$0,005 \cdot 236,298 = 1,181$	85,032
Tổng	100	256,846	14749,627

$$G_{\text{iso-}C_4H_{10} \text{ nguyên liệu mới}} = 14749,627 \text{ Kg/h.}$$

Lượng iso-butan nguyên chất tuần hoàn là 236,298:

Vậy lượng iso-butan nguyên liệu tuần hoàn là

$$G_{\text{iso-}C_4H_{10} \text{ tuần hoàn}} = \frac{236,298}{0,92} = 256,846 \text{ Kmol/h}$$

<http://www.ebook.edu.vn>

Do đó lượng và thành phần các cấu tử trong dòng iso-butan nguyên liệu mới. Lượng và thành phần các cấu tử trong dòng iso-butan nguyên liệu tuần hoàn như bảng sau:

Bảng 19: Thành phần và lượng các cấu tử trong dòng iso-butan nguyên liệu tuần hoàn cần đưa vào dây chuyền.

Thành phần	%	Kmol/h	Kg/h
iso-C ₄ H ₁₀	92	236,298	13705,303
Propan	2	0,02. 236,298 = 4,726	207,944
n-C ₄ H ₁₀	5	0,05. 236,298 = 11,814	685,212
Tổng n-C ₄ H ₈	0,5	0,005. 236,298 = 1,181	66,136
C ₅ ⁺	0,5	0,005. 236,298 = 1,181	85,032
Tổng	100	256,846	14749,627

Vậy lượng iso-C₄H₁₀ tuần hoàn = 14749,627 kg/h

Ta có cân bằng:

Lượng iso - C₄H₁₀ mới vào + lượng iso - C₄H₁₀ tuần hoàn = lượng iso - C₄H₁₀ vào dây chuyền.

$$14749,627 + 14749,627 = 29499,452 \text{ Kg/h}$$

I.3 Tính toán cân bằng vật chất cho thiết bị tổng hợp:

Ta có cân bằng:

Tổng khối lượng vào = Tổng khối lượng ra

$$G_{\text{Iso-C}_4\text{H}_8 \text{ nguyên liệu}} + G_{\text{MeOH}} = G_{\text{MTBE}} + G_{\text{MeOH dư}} + G_{\text{hỗn hợp C}_4 \text{ còn lại}}$$

Trong đó:

$G_{\text{Iso-C}_4\text{H}_8 \text{ nguyên liệu}}$: Dòng nguyên liệu iso-C₄H₈ đi vào, Kg/h.

G_{MeOH} : Dòng Metanol đi vào, Kg/h.

G_{MTBE} : Lượng sản phẩm MTBE, Kg/h

$G_{\text{hỗn hợp}}$: Lưu lượng hỗn hợp C₄ còn lại, Kg/h.

$G_{\text{MeOH dư}}$: Lượng Metanol chưa phản ứng, Kg/h.

Tính toán các khối lượng như sau:

$$G_{\text{Iso-C}_4\text{H}_8 \text{ nguyên liệu}} = 28546,775 \text{ Kg/h}$$

Lượng nguyên liệu Metanol đi vào quá trình là:

<http://www.ebook.edu.vn>

$$236,742 \text{ Kmol/h} = 7575,744 \text{ Kg/h}$$

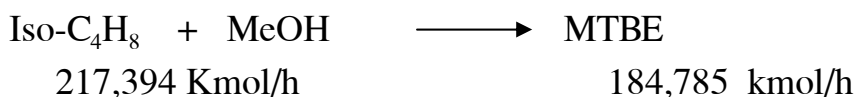
Lượng sản phẩm MTBE đi ra sau quá trình phản ứng G_{MTBE}

$$\begin{aligned} G_{\text{MeOH}} &= \text{Lượng metanol mới} + \text{Lượng metanol tuần hoàn} \\ &= 575,822 + 7076,434 = 7652,256 \text{ Kg/h} \end{aligned}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 71,479 \text{ Kg/h}$$

ở thiết bị phản ứng thứ này đạt độ chuyển hoá đạt 85%, độ chọn lọc của MTBE đạt 100%.

Ta có phản ứng:



Lượng MTBE tạo ở thiết bị phản ứng thứ nhất là:

$$G_{\text{MTBE}} = 0,85 \times 217,394 = 184,785 \text{ kmol/h.}$$

$$\text{hay } 184,785 \times 88 = 16261,071 \text{ Kg/h}$$

Lượng iso - C_4H_8 còn lại chưa phản ứng là:

$$217,394 - 184,785 = 32,609 = \text{kmol/h} = 1826,104 \text{ kg/h}$$

Lượng metanol chưa phản ứng là:

$$239,153 - 184,785 \text{ kmol/h} = 1739,136 \text{ kg/h.}$$

Tóm tắt cân bằng vật chất cho thiết bị tổng hợp:

Bảng 20: Cân bằng vật chất cho thiết bị tổng hợp:

Thành phần	Lượng vào Kg/h	Lượng ra Kg/h
iso- C_4H_8	12174,064	1826,104
Metanol(100% KI)	7652,256	1739,136
MTBE	0	16261,071
n- C_4H_{10}	13705,303	13705,303
n- C_4H_{10}	744,865	744,865
n- C_4H_8	863,046	863,046
C_3H_8	226,028	226,028
C_3H_6	648,522	648,522
C_5^+	184,748	184,748
H_2O	71,479	71,479
Tổng	36270,283	36270,230

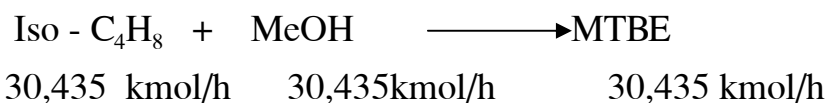
I.4. Tính cân bằng vật chất cho thiết bị phản ứng chưng cất:

Dòng sản phẩm đi ra khỏi thiết bị phản ứng thứ nhất được đưa vào thiết bị phản ứng chưng cất. Vì vậy thành phần và lượng các cấu tử vào thiết bị phản ứng thứ hai giống như bảng 16.

Lượng các cấu tử đi vào thiết bị phản ứng ống chùm gồm :

$$G_{\text{Iso-C}_4\text{H}_8 \text{ nguyên liệu}} = 36270,303 \text{ kg/h}$$

Phản ứng xảy ra trong thiết bị:



Lượng MTBE tạo ra ở thiết bị phản ứng chưng cất là:

$$215,220 - 184,785 = n = 30,435 \text{ kmol/h} = 2678,280 \text{ Kg/h}$$

Lượng iso - C₄H₈ còn lại chưa phản ứng là:

$$32,609 - 30,435 = 2,174 \text{ Kmol/h} = 121,744 \text{ Kg/h}$$

Lượng Metanol còn lại sau tháp chưng cất là:

$$1739,136 - 30,435 \times 32 = 765,216 \text{ Kg/h}$$

Do vậy ta tóm tắt cân bằng vật chất cho thiết bị phản ứng chưng cất như ở bảng sau:

Bảng 21: Cân bằng vật chất cho thiết bị chưng cất:

Cấu tử	Lượng vào kg/h	Lượng ra kmol/h
iso-C ₄ H ₈	1826,104	121,744
Metanol(100% KI)	1739,136	765,216
MTBE	16261,071	18939,394
n-C ₄ H ₁₀	13705,303	13705,303
n-C ₄ H ₁₀	744,853	744,853
n-C ₄ H ₈	863,044	863,044
C ₃ H ₈	226,025	226,025
C ₃ H ₆	648,522	648,522
C ₅ ⁺	184,748	184,748
H ₂ O	71,479	71,479
Tổng	36270,283	36270,245

I.5. Tính lưu lượng thể tích nguyên liệu dạng lỏng đưa vào thiết bị ống chùm:

Lưu lượng thể tích nguyên liệu dạng lỏng được tính theo công thức:

$$\phi_v = \frac{G_0}{\rho_{hh}}, m^3/h$$

Trong đó:

G_0 : Lượng nguyên liệu vào thiết bị, Kg/h

ρ_{hh} : Khối lượng riêng của hỗn hợp nguyên liệu, Kg/m³

ϕ_v : Lưu lượng thể tích, m³/h

Khối lượng riêng của hỗn hợp nguyên liệu được tính theo công thức:

$$\frac{1}{\rho_{hh}} = \sum \frac{\chi_i}{\rho_i} \quad (**)$$

Trong đó:

χ_i : Phần khối lượng của cấu tử i

ρ_i : Khối lượng riêng của cấu tử i. Kg/m³

ở 25 °C ta có khối lượng riêng của các cấu tử dạng lỏng như sau:

$$\rho_{iso-C_4H_{10}} = 540 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{n-C_4H_{10}} = 573 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{iso-C_4H_8} = 587,9 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{n-C_4H_8} = 598,4 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{C_3H_8} = 490 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{C_3H_6} = 506 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{MeOH} = 786,64 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{C_5^+} = 624 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{H_2O} = 997,08 \text{ Kg/m}^3$$

Phần khối lượng của các cấu tử được tính theo công thức sau:

$$\chi_{\text{iso-C}_4\text{H}_8} = \frac{12174,064}{36270,283} = 0.335$$

$$\chi_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}} = \frac{13705,303}{36270,283} = 0.378$$

$$\chi_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = \frac{744,865}{36270,283} = 0,378$$

$$\chi_{\text{n-C}_4\text{H}_8} = \frac{863,044}{36270,283} = 0,0238$$

$$\chi_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{226,028}{36270,283} = 0,006$$

$$\chi_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{648,522}{36270,283} = 0,018$$

$$\chi_{\text{C}_5^+} = \frac{184,748}{36270,283} = 0,005$$

$$\chi_{\text{MeOH}} = \frac{7652,256}{36270,283} = 0,211$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{71,479}{36270,283} = 0,002$$

Thế vào công thức (**) ta được:

$$\rho_{\text{hh}} = 597,855 \text{ Kg/m}^3$$

Vậy lưu lượng thể tích của nguyên liệu đưa vào thiết bị ống chùm là:

$$\phi_v = \frac{G_0}{\rho_{\text{hh}}} = \frac{36270,283}{597,855} = 60,667 \text{ (m}^3/\text{h)}$$

Trong đó :

Thể tích metanol nguyên liệu cần đưa vào:

$$V_{\text{MeOH}} = \frac{32 \times 239,133}{786,64} + \frac{18 \times 3,97}{997,08} = 9,799 \text{ m}^3/\text{h}$$

Thể tích iso-buten nguyên liệu cần đưa vào là:

$$60,667 - 9,799 = 50,868 \text{ m}^3/\text{h}$$

II. TÍNH CÂN BẰNG NHIỆT LƯỢNG.

Việc tính toán nhiệt lượng cho thiết bị phản ứng chưng tách là rất phức tạp vì vậy trong khuôn khổ bản đồ án này, vấn đề tính toán nhiệt cho thiết bị này không được đề cập đến.

Với thiết bị phản ứng thứ nhất cân bằng nhiệt lượng được tính như sau:

Hỗn hợp nguyên liệu iso-C₄H₁₀ và metanol ở nhiệt độ 60°C ta có phương trình cân bằng:

Tổng các dòng nhiệt vào = Tổng các dòng nhiệt ra

$$\text{Hay } Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

Trong đó:

Q₁ : Dòng nhiệt do hỗn hợp mang vào, Kw.

Q₂: Lượng nhiệt do nước làm lạnh mang vào, Kw.

Q₃: Lượng nhiệt tỏa ra do phản ứng tổng hợp, Kw.

Q₄: Lượng nhiệt do sản phẩm mang ra, Kw.

Q₅: Lượng nhiệt do chất tải nhiệt mang ra, Kw.

Xác định các dòng nhiệt đi vào thiết bị

+ Dòng nhiệt do hỗn hợp nguyên liệu vào:

$$Q_1 = G_{\text{nguyên liệu}} \cdot C_{p \text{ nguyên liệu}} \cdot t_{\text{ng.liệu}} \quad \text{Kcal/h}$$

Với :

Q₁ : Nhiệt do hỗn hợp nguyên liệu đưa vào, Kcal/h.

C_p : Nhiệt dung riêng trung bình của hỗn hợp nguyên liệu, Kj/Kmol.độ.

t₁ : Nhiệt độ nguyên liệu vào là, t_{ng.liệu} = 60°C

G_{nguyên liệu} : Lượng nguyên liệu vào thiết bị, Kmol/h

Tính nhiệt dung riêng của hỗn hợp nguyên liệu mang vào:

Nhiệt dung riêng của hỗn hợp nguyên liệu lỏng vào thiết bị được tính theo công thức:

$$C_{p \text{ nguyên liệu}} = \sum C_p^i \cdot x_i \quad \text{Kj/mol.độ}$$

Trong đó:

C_pⁱ : Nhiệt dung riêng của các cấu tử i trong nguyên liệu, kcal/kmol.độ

x_i : phần trăm khối lượng của cấu tử i.

Nhiệt dung riêng của một số cấu tử ở thể lỏng như bảng sau:

Bảng 22: Nhiệt dung riêng của một số cấu tử ở thể lỏng

Cấu tử	Nhiệt dung riêng, Kcal/Kmol.độ		
	298 K	300 K	400 K
Iso-C ₄ H ₈	21,3	21,39	26,57
Buten-1	20,47	30,54	26,04
Cis- buten-2	18,86	18,96	24,03
Tran-buten-2	20,99	21,08	26,02
n-C ₄ H ₁₀	23,29	23,3	29,6
Iso-C ₄ H ₁₀	23,14	23,25	29,77
C ₃ H ₈	17,57	17,66	32,54
C ₃ H ₆	15,27	15,34	19,1

Tính C_p^i của các cấu tử trong hỗn hợp:

$$C_{P(n-C_4H_8)}(300 K) = (20,54 + 18,96 + 21,08)/3 = 20,19 \text{ kcal/mol.độ}$$

$$C_{P(n-C_4H_{10})}(298K) = (20,47 + 18,86 + 20,99)/3 = 20,11 \text{ kJ/mol.độ}$$

$$C_{P(iso-C_4H_{10})}(400 K) = (26,04 + 24,33 + 26,02)/3 = 25,46 \text{ kJ/mol.độ}$$

$$C_p(\text{MeOH}) = 1391,6 - 12,364.T + 3,781.10^{-3}.T^2 - 3,719.10^{-5}.T^3 \text{ kJ/kmol.độ}$$

$$C_p(\text{MTBE}) = 53,176 + 0,7173.T - 0,1533.10^{-3}.T^2 + 0,202.10^{-5}.T^3 \text{ kJ/kmol.độ}$$

Vì hàm lượng H₂O (trong MeOH) và C₂⁺ trong hỗn hợp nguyên liệu là nhỏ nên khi tính toán ta bỏ qua. Chọn nhiệt độ nguyên liệu vào thiết bị là 60°C.

Thay nhiệt độ $t = 60^\circ\text{C}$ ($T = 333^\circ\text{K}$) ta tính được:

$$C_{P(\text{MeOH})} = 93,822 \text{ KJ/kmol.độ} = 22,445 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

Tại nhiệt độ 333 K dựa vào bảng 23 ta dùng phương pháp nội suy ta có:

$$C_{P(iso-C_4H_8)} = 23,099$$

$$C_{P(iso-C_4H_{10})} = 25,402$$

$$C_{P(n-C_4H_8)} = 21,929$$

$$C_{P(n-C_4H_{10})} = 25,466$$

$$C_{P(C_3H_8)} = 19,270$$

<http://www.ebook.edu.vn>

$$C_{P(C_3H_6)} = 16,581$$

Thay số vào công thức:

$$\begin{aligned} C_{P(\text{nguyên liệu})} &= \sum C_p^i \cdot X_i = C_{P(\text{nguyên liệu})} \\ &= X_{\text{iso-C}_4\text{H}_8} \cdot C_{P(\text{iso-C}_4\text{H}_8)} + X_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}} \cdot C_{P(\text{iso-C}_4\text{H}_{10})} + X_{\text{n-C}_4\text{H}_8} \cdot C_{P(\text{n-C}_4\text{H}_8)} \\ &\quad + X_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} \cdot C_{P(\text{n-C}_4\text{H}_{10})} + X_{\text{MeOH}} \cdot C_{P(\text{MeOH})} \end{aligned}$$

Bảng 23: Thành phần và khối lượng của các cấu tử vào thiết bị phản ứng thứ nhất

Cấu tử	kg/h	% mol	Kmol/h
Iso-C ₄ H ₈	12174,064	29,050	217,394
I o-C ₄ H ₁₀	13705,303	31,584	236,298
n-C ₄ H ₁₀	744,865	1,712	12,843
n-C ₄ H ₈	863,046	2,060	15,412
C ₃ H ₈	226,025	0,687	5,137
C ₃ H ₆	648,522	2,016	15,412
C ₅ ⁺	184,968	0,343	2,566
MeOH	7652,256	31,968	239,133
H ₂ O	71,479	0,534	3,971
Tổng	36270,283	100	748,167

$$C_{P(\text{nguyên liệu})} = 23,265 \text{ kcal/mol.độ}$$

$$G_1 = 748,167 \text{ kcal/h}$$

$$T_1 = 60^\circ\text{C}$$

Vậy:

$$Q_1 = Q_{\text{ngliệu}} \cdot C_{P(\text{ngliệu})} \cdot t_{\text{ngliệu}} = 748,167 \cdot 23,265 \cdot 60 = 1044366,315 \text{ kcal/h}$$

+ Dòng nhiệt do nước làm lạnh mang vào:

$$Q_2 = G \cdot C_{P1} \cdot t_1$$

Với :

G : Khối lượng nước lạnh mang vào, kcal/h.

Q₂ : Lượng nhiệt do hỗn hợp làm lạnh mang vào, kcal/h.

<http://www.ebook.edu.vn>

C_{p1} : Nhiệt dung riêng của nước.

T_1 : Nhiệt độ nước làm lạnh.

Chọn nhiệt độ nước làm lạnh là $t_1 = 25^\circ\text{C}$

Tại 25°C (289°K) theo bảng 23 ta có:

$$C_{p(i-C_4H_{10})} = 21,3 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(iso-C_4H_{10})} = 23,14 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(n-C_4H_8)} = 20,11 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(n-C_4H_{10})} = 23,9 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(C_3H_8)} = 15,57 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(C_3H_6)} = 15,27 \text{ Kcal / Kmol.độ}$$

Thế $T = 289^\circ\text{K}$ vào biểu thức $C_{p(MeOH)}$ ta được :

$$C_{p(MeOH)} = 81,08 \text{ KJ/Kmol.độ} = 19,397 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

Vậy:

$$\begin{aligned} C_{p1} &= 0,2906.21,3 + 0,31584.23,14 + 0,01712.20,11 + 0,0206.23,9 + \\ &\quad + 0,00687.15,57 + 0,0216.15,27 + 0,31968.23,9 \\ &= 21,034 \text{ Kcal/Kmol.độ} \end{aligned}$$

Suy ra:

$$Q_2 = G_2 \cdot 21,034.25 = 525,845.G_2$$

+ Lượng nhiệt tỏa ra do phản ứng tổng hợp là:

$$Q_3 = \Delta H.n \text{ Kcal/h}$$

Trong đó:

ΔH : nhiệt phản ứng (độ lớn), Kcal/mol

$$\Delta H = 37 \text{ KJ/mol} = 8,852 \text{ (Kcal/h)}$$

n : Là số mol MTBE tạo thành, mol

Q_3 : nhiệt tỏa ra do phản ứng tổng hợp MTBE, Kcal/h

$$Q_3 = 8,852.184,785 \cdot 10^3 = 1630727,625 \text{ Kcal/h}$$

*** Các dòng nhiệt đi ra khỏi thiết bị phản ứng gồm:**

<http://www.ebook.edu.vn>

+ Nhiệt lượng do dòng sản phẩm mang ra:

$$Q_4 = G_{sp} \cdot C_{psp} \cdot T_{sp}, \text{ Kcal/h}$$

Trong đó:

Q_4 : nhiệt lượng do dòng sản phẩm mang ra, Kcal/h

G_{sp} : lượng sản phẩm ra khỏi thiết bị, Kmol/h

C_{psp} : nhiệt dung riêng của hỗn hợp sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng, Kcal/Kmol.độ

T_{sp} : nhiệt độ sản phẩm ra, °C

Chọn $T_{sp} = 80^\circ\text{C} = 353^\circ\text{K}$. Thế T_{sp} vào biểu thức tính $C_{p(\text{MeOH})}$ và $C_{p(\text{MTBE})}$ ta được :

$$C_{p(\text{MeOH})} = 102,699 \text{ KJ/Kmol.độ} = 24,569 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(\text{MTBE})} = 204,211 \text{ KJ/Kmol.độ} = 48,854 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

Tại 353°K : dựa vào số liệu ở bảng 23 và dùng phương pháp nội suy được:

$$C_{p(i-\text{C}_4\text{H}_{10})} = 26,686 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_{10})} = 24,135 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(n-\text{C}_4\text{H}_{10})} = 26,686 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(n-\text{C}_4\text{H}_8)} = 22,983 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(\text{C}_3\text{H}_8)} = 20,246 \text{ Kcal/Kmol.độ}$$

$$C_{p(\text{C}_3\text{H}_6)} = 17,333 \text{ Kcal / Kmol.độ}$$

$$C_{Psp} = \sum C_p^i \cdot X_i$$

$$\begin{aligned} C_{Psp} &= 0,0579 \times 24,135 + 0,965 \times 24,569 + 0,328 \times 48,485 + \\ &\quad + 0,419 \times 26,706 + 0,027 \times 26,686 + 0,009 \times 22,983 \\ &\quad + 0,027 \times 20,246 + 0,005 \times 17,333. \\ &= 32,748, \text{ Kcal/Kmol.độ} \end{aligned}$$

Do đó:

$$Q_4 = G_{sp} \cdot C_{psp} \cdot T_{sp} = 563,407 \times 32,748 \times 80 = 1476043,249 \text{ KJ/h}$$

+ Dòng nhiệt do nguyên liệu lam lạnh mang ra:

$$Q_5 = G \times C_p \times t_2, \text{ Kcal/h}$$

Trong đó:

<http://www.ebook.edu.vn>

Q_5 : Lượng nhiệt do nguyên liệu làm lạnh mang ra, Kcal/h

C_{p2} : Nhiệt dung riêng của nguyên liệu làm lạnh, kcal/Kmol.độ

t_2 : Nhiệt độ ra khỏi thiết bị của nguyên liệu làm lạnh, °C

Chọn nhiệt độ của nước đi ra là $t_2 = 60^\circ\text{C} = 333\text{ K}$

Tại $T = 333\text{ K}$ ta tính được nhiệt dung riêng của hỗn hợp nguyên liệu là:

$$C_{P2 (50^\circ\text{C})} = 23,265 \text{ kcal/mol.độ}$$

$$\text{Vậy suy ra: } Q_5 = G \times 23,265 \times 60 = 1395,9 \times G$$

Phương trình cân bằng nhiệt lượng chung cho thiết bị ta có:

$$\sum \text{Nhiệt lượng đi vào} = \sum \text{Nhiệt lượng đi ra}$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

$$\text{hay: } 1044366,315 + G \times 525,845 + 1630727,625 = 1476043,249 + G \times 1395,9 (*)$$

Giải phương trình (*) ta được:

$$G = 1378,132 \text{ kmol/h}$$

Thành phần và lượng các cấu tử trong nguyên liệu làm lạnh như bảng sau:

Bảng 24: Thành phần và lượng các cấu tử trong nguyên liệu làm lạnh

Thành phần	kg/h	kmol/h	% mol
iso-C ₄ H ₈	22427,166	400,485	29,06
Metanol	13926,848	435,214	31,584
iso-C ₄ H ₁₀	1374,832	23,704	1,718
n-C ₄ H ₁₀	1443,082	28,389	2,06
n-C ₄ H ₈	532,504	9,509	2,016
C ₃ H ₈	1224,872	27,838	0,434
C ₃ H ₆	196,812	4,686	2,016
C ₅ ⁺	31722,408	440,589	31,968
H ₂ O	133,956	7,442	0,534
Tổng	73182,474	1378,132	100

Thay giá trị G vào biểu thức tính Q_2 , Q_5 ta được

$$Q_2 = 525,845 \cdot 1378,132 = 724683,854 \text{ kcal/h}$$

$$Q_5 = 3099,126.75,285.50 = 1923734,459 \text{ kcal/h}$$

Bảng 25: Cân bằng nhiệt lượng của thiết bị phản ứng thứ nhất.

Nhiệt vào (Kcal/h)	Nhiệt ra (Kcal/h)
$Q_1 = 1044366,315$	$Q_4 = 147603,349$
$Q_2 = 7246+83,854$	$Q_5 = 1923734,459$
$Q_3 = 1630787,625$	
$Q_{\text{vào}} = 3399777,794$	$Q_{\text{ra}} = 3399777,708$

III. Tính toán thiết bị phản ứng chính:

Theo kết quả trên thiết bị chính làm việc ở nhiệt độ khoảng $t^0 = 60 \div 80^0\text{C}$. Phản ứng tổng hợp MTBE được tiến hành trong pha lỏng ở điều kiện $60^0 - 80^0\text{C}$ $P = 7 - 15 \text{ at}$, sử dụng xúc tác nhựa trao đổi ion Amberlyst 15 có tính chất vật lý đặc trưng như đã trình bày.

III.1. Tính toán thể tích làm việc của thiết bị phản ứng:

Phản ứng tổng hợp có phương trình sau:



Đây là phản ứng thuận nghịch tỏa nhiệt, dạng bậc 2 tốc độ xảy ra trên xúc tác Amberlyst 15 là.

Phương trình động học của phản ứng có thể viết :

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{dC_B}{d\tau} = k.C_A \times C_B$$

$$-\frac{d(C_{A0} - C_{A\tau})}{d\tau} = k(C_{A0} - C_{A\tau}) \times (C_{B0} - C_{B\tau})$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d(C_{A0} - C_{A\tau})}{(C_{A0} - C_{B0}) \times (C_{B0} \times C_{B\tau})} = k \times d\tau$$

Lấy tích phân 2 vế ta được:

$$\left(\frac{2,303}{(C_{A0} - C_{B0})} \times \lg \frac{C_{B0} \times C_{A\tau}}{C_{A0} \times C_{B\tau}} \right) = k \cdot \tau, (**)$$

Trong đó:

τ : Thời gian lưu, giây

k : Hằng số vận tốc phản ứng

$C_{A0}, C_{A\tau}$: Nồng độ lúc ban đầu và sau thời gian lưu τ của iso-buten, mol/lit

$C_{B0}, C_{B\tau}$: Nồng độ lúc ban đầu và thời gian τ của metanol, mol/lit

*** Xác định hằng số vận tốc k :**

Các tính chất của xúc tác Amberly 15 như sau:[5]

Tốc độ phản ứng $r = 0,0151$ mol/h.mequiv

Độ axit : $C = 4,75$ mequiv/g_{xt}

Độ chuyển hoá : $X_{MeOH} = 7,2\%$

Diện tích bề mặt : $A = 42,0$ m²/g

Thể tích mao quản : $V = 0,35$ ml/g

Đường kính mao quản : $D = 343$ Å

Đường kính tương đương : $d_p = 0,74$ mm

Ở một nhiệt độ nhất định tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ chất tham gia phản ứng và hằng số tốc độ:

$$\omega = k \cdot C_1 \cdot C_2 \text{ suy ra } k = \frac{\omega}{C_1 C_2} (1)$$

Trong đó :

ω : Tốc độ phản ứng.

C_1, C_2 : Lần lượt là nồng độ của isobuten và Metanol, mol/lit

Hằng số vận tốc được tính theo phương trình động học sau

+ Xác định C_1 và C_2 như sau:

Gọi M là khối lượng mol trung bình của nguyên liệu, ta có:

$$\begin{aligned} M = & \chi_{iso-C_4H_8} \times M_{iso-C_4H_8} + \chi_{iso-C_4H_{10}} \times M_{iso-C_4H_{10}} + \chi_{n-C_4H_8} \times M_{C_4H_8} + \\ & + \chi_{n-C_4H_{10}} \times M_{n-C_4H_{10}} + \chi_{C_3H_8} \times M_{C_3H_8} + \chi_{C_3H_6} \times M_{C_3H_6} + \chi_{MeOH} \times M_{MeOH} + \\ & + \chi_{H_2O} \times M_{H_2O} + \chi_{C_5^+} \times M_{C_5^+} \end{aligned}$$

<http://www.ebook.edu.vn>

Trong đó, M_i , X_i là khối lượng mol, nồng độ phần mol của các cấu tử i

Thay số vào ta có:

$$M = 0,2906 \times 56 + 0,3158 \times 32 + 0,0172 \times 56 + 0,021 \times 58 + 0,005 \times 44 + 0,020 \times 42 + 0,3197 \times 72 + 0,0054 \times 18 + 0,0043 \times 44 = 52,884 \text{ (g)}$$

Theo tính toán ở phần cân bằng vật chất ta đã có khối lượng riêng của nguyên liệu vào thiết bị ống chùm là:

$$\rho_{hh} = 597,855 \text{ Kg/m}^3$$

Suy ra tổng số mol trong một lít nguyên liệu là:

$$n = \frac{597,855}{52,884} = 11,305 \text{ mol}$$

Như vậy số mol các chất trong 1 lít nguyên liệu là:

$$\text{Số mol của iso-buten: } n_{\text{iso-buten}} = 0,2906 \times 11,305 = 3,285 \text{ mol/lit}$$

$$\text{Số mol metanol: } n_{\text{MeOH}} = 0,3158 \times 11,305 = 3,570 \text{ mol/lit}$$

Ta có:

$$\omega = C \times r = 4,75 \times 0,0151 = 0,071725$$

Ta có phản ứng:



Ban đầu: 3,825

$$T = \tau: \quad 3,825 - 3,57 \cdot x_{\text{MeOH}} \quad 3,57 - 3,57 \cdot x_{\text{MeOH}} \quad 3,57 x_{\text{MeOH}}$$

$$\text{Và ta có } \chi_{\text{MeOH}} = 7,2\%$$

Vậy sau phản ứng:

$$C_{\text{iso-C}_4\text{H}_8} = 3,285 - 3,57 \cdot 0,072 = 3,028 \text{ mol/lít}$$

$$C_{\text{MeOH}} = 3,57 - 3,57 \cdot 0,072 = 3,313 \text{ mol/lít}$$

$$\text{Vậy } k = \frac{\omega}{C_1 C_2} = \frac{0,071725}{3,028 \cdot 3,313} = 0,0071498 \frac{\text{lit}^2}{\text{mol.h.g}_{\text{xt}}}$$

Trọng lượng riêng của xúc tác:

$$\rho = 760 \text{ Kg/m}^3 = 760000 \text{ g/m}^3 = 760 \text{ g/lít}$$

Do đó:

<http://www.ebook.edu.vn>

$$k = 0,0071498 \cdot \frac{\text{lít}^2}{\text{mol.h.g}_{\text{xt}}} = 0,0071498 \cdot \frac{\text{lít}^2}{\text{mol} \cdot \frac{1}{760}}$$

$$k = 5,434 \cdot \frac{\text{lít}}{\text{mol.h}} = 0,0015094 \cdot \frac{\text{lít}}{\text{mol.s}}$$

*** Xác định C_{A0} , C_{B0} và C_{At} , C_{Bt} .**

$C_{A0} = (n_{\text{iso-buten}}) / (\text{thể tích hỗn hợp nguyên liệu vào})$

$$C_{A0} = \frac{217,394 \cdot 10^3}{60,667 \cdot 10^3} = 3,583 \quad \frac{\text{mol}}{\text{lít}}$$

Tương tự:

$$C_{B0} = \frac{239,133 \cdot 10^3}{60,667 \cdot 10^3} = 3,942 \quad \frac{\text{mol}}{\text{lít}}$$

Xác định C_{at} , và C_{Bt} :

Lượng và thành phần của cấu tử ra khỏi thiết bị phản ứng như sau:

Bảng 26: Thành phần và lượng các cấu tử ra khỏi thiết bị phản ứng thứ nhất.

Cấu tử	Kmol/h	Kg/h	ρ , g/lít	V, l/mol	V, l/h
iso-C ₄ H ₈	32,609	1826,104	538	0,1041	3394,597
iso-C ₄ H ₁₀	236,298	13705,302	480	0,1208	28544,799
n-C ₄ H ₁₀	12,482	744,853	530	0,1094	1365,531
n- C ₄ H ₈	15,412	863,044	538	0,1041	1604,337
C ₃ H ₈	5,137	226,025	428	0,1028	528,084
C ₃ H ₆	15,441	648,522	446	0,0942	1454,542
Metanol	54,348	1739,136	763,7	0,0419	2277,181
H ₂ O	3,971	71,479	971,83	0,0185	73,464
MTBE	184,785	16261,071	730,4	0,1205	22266,593
C ₅ ⁺	2,566	184,748	582	0,1237	317,414
Tổng	563,049	36270,285			61826,542

Thể tích của dòng sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng là :

<http://www.ebook.edu.vn>

$$V = 61826,542 \text{ lit/h}$$

Vậy :

$$C_{At} = \frac{32,609.10^3}{61826,542} = 0,527 \text{ mol/lit}$$

$$C_{Bt} = \frac{54,384.10^3}{61826,542} = 0,880 \text{ mol/lit}$$

*Xác định thời gian

Thay các số liệu vừa tính được vào phương trình (*) ta được:

$$\tau = \frac{2,303}{0,0015094(3,583 - 3,942)} \cdot \lg \frac{3,942.0,527}{3,583.0,88}$$

$$\tau = 770,121 \text{ giây} = 0,214 \text{ h}$$

* Xác định thể tích làm việc của thiết bị.

$$V = (1 + m) \times \phi_v \times \tau \quad \text{Trong đó:}$$

m : Hệ số dự trữ, chọn $m = 0,5$

ϕ_v : Thể tích hỗn hợp dòng vào, m^3/h

τ : Thời gian lưu, h

V_r : Thể tích làm việc của thiết bị, m^3

$$\text{Vậy : } V_r = (1 + 0,5) \times 60,667 \times 0,214 = 19,474 \text{ m}^3 \approx 19 \text{ m}^3$$

III.2. Tính toán kích thước thiết bị phản ứng:

Thiết bị phản ứng là thiết bị ống chùm có cấu tạo bên ngoài là vỏ bọc, bên trong là các ống chứa xúc tác nhựa trao đổi ion. Hỗn hợp nguyên liệu được đưa vào thiết bị ở đỉnh và từ chảy trong ống chứa xúc tác. Phản ứng xảy ra trong ống ở nhiệt độ khoảng $t^0 = 60 - 80^0C$. Đây là phản ứng tỏa nhiệt, để đảm bảo nhiệt độ không tăng cao ta cần thiết kế đường kính ống phù hợp và dùng nước lạnh để đi ngoài ống lấy nhiệt đi.

*Tính số ống của thiết bị:

$$\text{Ta có: } V_r = h \times s$$

Trong đó:

<http://www.ebook.edu.vn>

h : chiều cao của thiết bị, m

S : Tiết diện ngang của thiết bị

Vì hỗn hợp phản ứng chỉ đi vào trong các ống chứa xúc tác nên tiết diện ngang S là tổng các tiết diện ngang của các ống trong thiết bị.

$$S = n \times S_1$$

Trong đó:

n : số ống

S_1 : Tiết diện ngang một ống: m^2

Ta có:

$$S_1 = \frac{3,14 \times d_{\text{ống}}^2}{4}$$

$d_{\text{ống}}$: Là đường kính trong của ống, m

Ta chọn $d_{\text{ống}} = 100$ mm và chiều dày ống 3 mm

$$S_1 = \frac{3,14 \cdot 0,1^2}{4} = 0,00785 \quad m^2$$

Chiều cao của ống là: $h = \omega \times \tau$, m

Trong đó:

h : Chiều cao của ống, m

ω : Tốc độ dòng đi trong ống, m/s. chọn $\omega = 0,01$ m/s

τ : Thời gian lưu, giây

Vậy ta có:

$$h = 0,01 \times 770,121 = 7,7 \text{ m}$$

Suy ra số ống của thiết bị là:

$$n = \frac{V_r}{h \times S_1} = \frac{19}{7,7 \times 0,00785} = 314 \text{ ống}$$

$$n = 314 \text{ ống}$$

Nếu xếp ống theo hình lục giác thì ta có công thức;

$$n = 3a.(a - 1) + 1 \quad [20-48]$$

Trong đó:

n : Số ống

<http://www.ebook.edu.vn>

a : Số ống trên một cạnh của hình lục giác ngoài cùng

Thay $n = 314$ vào công thức ta có

$$314 = 3.a(a - 1) + 1$$

Giải phương trình này ta được $a = 10,73$

Ta lấy $a = 10$ ống

Vậy số ống của thiết bị theo quy chuẩn là:

$$n = 3a.(a - 1) + 1 = 3.10(10-1) + 1 = 217 \text{ ống}$$

*** Tính đường kính của thiết bị:**

Đường kính của thiết bị phản ứng ống chùm được xác định dựa theo công thức:

$$D = t.(b - 1) + 4.d \text{ ,m}$$

Trong đó:

D : đường kính thiết bị, m.

t : bước ống, m.

b: số ống trên đường chéo hình lục giác

d : đường kính ngoài của ống, m.

Ta có:

$$d = 0,1 + 0,003.2 = 0,106 \text{ m}$$

$$b = 2a - 1 = 2.10 - 1 = 19 \text{ ống}$$

Bước ống t thường lấy là $t = 1,25.d$.

$$d : \text{Đường kính ngoài của ống, } d = 0,057 + 0,003. 2 = 0,063 \text{ m.}$$

$$\text{Vậy } t = 1,25. 0,106 = 0,132 \text{ m.}$$

Đường kính thiết bị phản ứng là:

$$D = 0,132 (19 - 1) + 4. 0,106 = 2,8 \text{ m.}$$

Chọn vật liệu làm thiết bị là thép CT₃

Vậy kích thước thiết bị phản ứng như sau:

- Chiều cao thiết bị (chiều cao ống) H : 7,7 m.
- Đường kính thiết bị D : 2,8 m.
- Số ống n : 217 ống.
- Đường kính ống d : 0,106 m.

<http://www.ebook.edu.vn>

- Chiều dày ống s : 0,003 m.

- Bước ống t : 0,132 m.

III.3. Tính toán cơ khí một số chi tiết chủ yếu của thiết bị:

Chọn vật liệu làm thiết bị là thép CT₃.

- Xác định chiều dày thân thiết bị

$$S = \frac{D_t \cdot P_t}{2[\sigma] \phi + P_t} + C, \text{ m}$$

Trong đó:

D_t : đường kính trong của thiết bị, m.

φ : hệ số bền thành hình trụ theo phương trục dọc, φ=0,95.

P_t : áp suất trong của thiết bị, N/m².

C : Hệ số bổ sung do ăn mòn, bào mòn và dung sai về chiều dày, m

φ : Hệ số bền của thành hình trụ theo phương dọc, với thiết bị hàn dọc, hàn tay bằng hồ quang điện ứng với thép CT₃ vào 2 lớp thì φ = 0,95.[20-360]

áp suất trong của thiết bị được tính theo công thức:

$$P_t = P_{lv} + P_{tt}, \text{ N/m}^2$$

Trong đó:

P_{lv} : áp suất làm việc của thiết bị N/m². P_{mt} = 1,03. 10⁵ N/m²

P_{tt}: áp suất thủy tĩnh của nước. P_{tt} = ρ. g. h, N/m²

Trong đó:

g : Là gia tốc trọng trường, g = 9,81 m/s²

H : Là chiều cao của cột chất lỏng, h= 7,7 m

ρ : Là khối lượng riêng trung bình của hỗn hợp chất lỏng.

$$\rho = 597,855 \text{ kg/m}^3.$$

Do đó:

$$P_{tt} = \rho. g. H = 9,81 \times 597,855 \times 7,7 = 45160,173 \text{ N/m}^2.$$

Vậy áp suất ở trong thiết bị phản ứng là:

$$P_t = 1,03. 10^5 + 45160,173 = 1,4816. 10^5 \text{ N/m}^2.$$

Ta tính hệ số bổ sung do ăn mòn, bào mòn, dung sai và chiều dày.

<http://www.ebook.edu.vn>

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad \text{mm}$$

Với:

C_1 : bổ sung ăn mòn: với thép CT₃ tốc độ gỉ là 0,06 mm/năm, thời gian làm việc từ 15 ÷ 20 năm. $C_1 = 1 \text{ mm}$.

C_2 : bổ sung do bào mòn do nguyên liệu không chứa hạt rắn chuyển động nên $C_2 = 0$.

C_3 : Dung sai về chiều dày, $C_3 = 0,8 \text{ mm}$.

Do đó: $C = 1 + 0 + 0,8 = 1,8 \text{ mm} = 0,0018 \text{ m}$.

* ứng suất cho phép của thép CT3 theo giới hạn bền được xác định theo :

$$[\sigma_k] = \frac{\sigma_k^t}{n_k} \times \eta, \quad \text{N/m}^2.$$

Trong đó:

η : hệ số điều chỉnh thiết bị được cách li với nguồn nóng trực tiếp nên thuộc loại nhóm 2 loại 1. Vậy $\eta = 1$.

n_k : hệ số an toàn theo giới hạn bền. Tra bảng XIII.3 [20-356] ta được $n_k = 2,6$.

σ_k^t : ứng suất giới hạn bền và bằng 380.10^6 N/m^2 .

Tra bảng XII.4 [20-309] ta được $\sigma_k^t = 380.10^8 \text{ N/m}^2$.

Do đó:

$$[\sigma_k] = 380.10^6.1/2,6 = 146.10^8 \text{ N/m}^2$$

Ứng suất cho phép theo giới hạn chảy xác định theo công thức [20-355]:

$$[\sigma_k] = \frac{\sigma_c^t}{n_c} \times n_c, \quad \text{N/m}^2.$$

Trong đó:

σ_c^t : giới hạn chảy ở nhiệt độ t, tra bảng XII.4 [20-309] ta được

$$\sigma_c^t = 240.10^6 \text{ N/m}^2.$$

n_c : hệ số an toàn theo giới hạn chảy. Tra bảng XIII.3 [20-356] ta được

$$n_c = 1,5.$$

Vậy ứng suất cho phép giới hạn chảy là

$$\sigma_c = \frac{240.10^6}{1,5} \times 1 = 1,60.10^8 \text{ N/m}^2$$

Để đảm bảo bề ta lấy giá trị bé nhất trong hai kết quả trên, tức là:

$$[\sigma] = [\sigma_k] = 1,46.10^8 \text{ N/m}^2.$$

Trường hợp ở đây đường kính thiết bị $D_t = 2,8 \text{ m}$, với hàn tay bằng hồ quang và cách hàn giáp mối hai bên.

Ta tra bảng XIII.8[20-362] ta chọn $\varphi = 0,95$.

$$[\sigma] \times \varphi / P_t = \frac{1,46.10^8}{1,4816.10^5} = 937,112 > 50$$

Vì vậy ta bỏ qua đại lượng P_t ở mẫu số trong công thức tính chiều dày thân thiết bị [20-384].

Do đó chiều dày thân thiết bị được xác định như sau:

$$S = \frac{D_t P_t}{2.[\sigma]\varphi} = C \text{ m}$$

$$S = \frac{2,8.1,4816.10^5}{2.1,4615.10^{8,0,95}} = 1,8.10^{-3} = 3,294 \text{ mm}$$

Theo bảng XII.11[20-384] ta chọn $S = 4 \text{ mm}$

*** Kiểm tra ứng suất của thành thiết bị theo áp suất thử:**

$$\sigma = \frac{[D_t + (S - C)]P_0}{2.(S - C).\varphi} \leq \frac{\sigma'_c}{1,2} \quad [20-365]$$

Trong đó: P_0 : áp suất thử tính toán, N/m^2

$$P_0 = P_{th} + P_t \text{ N/m}^2$$

P_t : áp suất thủy tĩnh của nước, NB/m^2

$$P_t = \rho_{hh} . g . H = 1,5.1,4816.10^5 = 2,22.10^5$$

$$\text{Vậy: } P_0 = 2,22.10^5 + 0,7554.10^5 = 2,9774.10^5 \text{ N/m}^2$$

Suy ra :

$$\sigma = \frac{[2,8 + (0,4 - 0,0018)]2,9774.10^5}{2.(0,004 - 0,0018).0,95} = 143,748.10^6 \text{ N/m}^2$$

$$\frac{\sigma'_c}{1,2} = \frac{240.10^6}{1,2} = 200.10^6 \text{ N/m}^2$$

Vì $\sigma < \sigma'_c$ nên $S = 4\text{mm}$ là đảm bảo độ bền

III.3.1 Tính đường kính ống dẫn nguyên liệu và sản phẩm:

Đường kính ống dẫn được tính theo công thức:

$$d_{\text{đinh}} = \sqrt{\frac{V}{0,785.\omega}} \quad \text{m}$$

Trong đó:

ω : Vận tốc trung bình của hỗn hợp dòng chọn $w = 0,2 \text{ m/s}$

V : Lưu lượng thể tích của hỗn hợp, m^3/s .

* ống dẫn nguyên liệu vào thiết bị:

Theo tính toán ở phần trước ta đã có lưu lượng thể tích của hỗn hợp vào thiết bị là: $V = 60,667 \text{ m}^3/\text{h}$

Theo bảng II.2[19-369] ta chọn tốc độ trung bình của hỗn hợp và thiết bị là:

$$\omega = 0,2 \text{ m/s}$$

Thế số vào ta có:

$$d_{\text{đinh}} = \sqrt{\frac{0,016852}{0,785.0,2}} = 0,328 \text{ m}$$

Theo bảng XII.32[20-434] ta chọn $d_1 = 400 \text{ mm}$

* ống dẫn sản phẩm:

Theo tính toán ở phần trước ta đã có lưu lượng thể tích của hỗn hợp ra khỏi thiết bị là: $V = 60,667 \text{ m}^3/\text{h} = 0,016852 \text{ m}^3/\text{s}$

Theo bảng II.2[19-369] ta chọn tốc độ trung bình của hỗn hợp và thiết bị là:

$$\omega = 0,2 \text{ m/s}$$

Thế vào ta có:

$$d_2 = \sqrt{\frac{0,016852}{0,785.0,2}} = 0,328 \text{ m}$$

<http://www.ebook.edu.vn>

Theo bảng XII.32[20-434] ta chọn $d_1 = 400 \text{ mm}$

*** ống dẫn nguyên liệu làm lạnh:**

Theo tính toán ở phần cân bằng nhiệt lượng ta đã có nguyên liệu cần làm lạnh là: 73182,474 Kg/h.

Khối lượng riêng của hỗn hợp dùng làm lạnh đã tính được là:

$$\rho = 597,855 \text{ Kg/m}^3$$

Vậy lưu lượng thể tích của hỗn hợp nguyên liệu làm lạnh là:

$$V = \frac{73182,474}{597,855} = 122,408 \text{ m}^3/\text{h} = 0,034 \text{ m}^3/\text{h}$$

Theo bảng II.2[19-369] ta chọn tốc độ dòng trung bình của hỗn hợp nguyên liệu làm lạnh là $\omega = 0,3 \text{ m/s}$

Thay vào ta có:

$$d = \sqrt{\frac{0,034}{0,785 \cdot 0,3}} = 0,379 \text{ m}$$

Theo bảng XIII.32[20-434] ta chọn $d_3 = 400 \text{ mm}$

III.3.2. Tính chiều dày đáy và nắp tháp:

Đáy và nắp tháp cũng được làm từ vật liệu cùng loại với thân tháp. Ta dùng loại đáy, nắp elíp có gờ cho thân hàn.

Chiều dày của đáy và nắp làm việc chịu áp suất trong được tính theo công thức. [20-385]

$$S = \frac{D_t P_t}{3,8[\sigma_k]k \cdot \varphi_h - P_t} \times \frac{D_t}{2 \cdot h_b} + C$$

Trong đó:

φ_h : hệ số bền của mối hàn hướng tâm (nếu có).

Tra bảng XIII.8 [20-362] ta được $\varphi_h = 0,95$.

h_b : Chiều cao phần lồi của đáy, m.

k : Hệ số không thứ nguyên.

Tra bảng XIII.10 [20-382] ta được $h_b = 400 \text{ mm}$.

<http://www.ebook.edu.vn>

Hệ số k được xác định theo công thức.

$$k = 1 - \frac{d}{D_t}$$

Trong đó: D_t : Đường kính trong của thiết bị, m

d : Là đường kính lớn nhất của lỗ không tăng cứng $d = 0,15\text{m}$.

Nắp hàn từ hai nửa tấm với nhau từ hai phía bằng tay,

$[\sigma_k] = 1,46 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$, $\sigma_c = 240 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$.

$$k = 1 - \frac{0,15}{2,8} = 0,9464$$

Ta tính giá trị:

$$\frac{s_k}{p_t} \cdot k \cdot \varphi_k = \frac{1,46 \cdot 10^8}{1,4816 \cdot 10^5} \cdot 0,9464 \cdot 0,95 = 886,909 > 30$$

Do đó đại lượng P_t ở mẫu số của công thức tính chiều dày đáy, nắp ở trên có thể bỏ qua.

*** Chiều dày của nắp thiết bị:**

$$S = \frac{D_t P_t}{3,8[\sigma_k] k \cdot \varphi_h} \times \frac{D_t}{2 \cdot h_b} + C \text{ m}$$

$$S = \frac{2,8 \cdot 1,4816 \cdot 10^5}{3,8 \cdot 1,4615 \cdot 10^8 \cdot 0,94643 \cdot 0,95} \times \frac{2,8}{2 \cdot 0,4} + C$$

Suy ra $S - C = 3 \text{ mm}$.

Vì $S - C < 10$ nên ta tăng thêm 2 mm so với giá trị C tính ở thân tháp [20-384].

Vậy $C = 0,0018 + 2 \cdot 10^{-3} = 0,0038 \text{ m}$.

Vậy $S = 0,003 + 0,0038 = 0,0068 \text{ (m)}$.

Dựa vào bảng XIII.11 [20-384] ta quy chuẩn chiều dày của nắp elíp có gờ là $S = 8\text{mm}$.

Chiều cao gờ $h = 25 \text{ mm}$.

Chiều cao phần lồi $h_b = 400 \text{ mm}$.

*** Kiểm tra ứng suất thành của nắp thiết bị theo áp suất thử:**

$$\sigma = \frac{[D_t^2 + 2.h_b(S - C)]P_0}{7,6.k.\varphi_h(S - C)} \leq \frac{\sigma'_c}{1,2}$$

Thay vào ta được:

$$\sigma = \frac{[2,8^2 + 2.(0,008 - 0,0038)]2,9774.10^5}{7,6.0,946.0,95.0,4(0,0008 - 0,0038)} = 196.10^6 \text{ N/m}^2$$

$$\frac{\sigma'_c}{1,2} = \frac{240.10^6}{1,2} = 200.10^6 \text{ N/m}^2$$

Vì $\sigma < \frac{\sigma'_c}{1,2}$ nên $S = 8 \text{ mm}$ là đảm bảo độ bền.

*** Chiều dày đáy tháp:**

Đáy thiết bị phải chịu tác dụng của áp suất thủy tĩnh, do đó:

$$S = \frac{D_t(P_t + P_{tt})}{3,8[\sigma_k]k.\varphi_h} \times \frac{D_t}{2.h_b} + C \text{ m}$$

Trong đó:

P_t : áp suất ở trong thiết bị, N/m^2 .

P_{tt} : áp suất thủy tĩnh của cột chất lỏng max(khi có sự cố).

$$S = \frac{2,8(1,4816.10^5 + 45160,173)}{3,8.1,4615.10^8.0,94643.0,95} \times \frac{1,6}{2.0,4} + C$$

$$S - C = 0,0038 \text{ m}$$

Vì $S - C < 10$ nên ta tăng thêm 2 mm so với giá trị C tính ở thân tháp tức là.

$$C = 0,0038 + 0,0038 = 0,0076 \text{ m.}$$

Ta quy chuẩn chiều dày đáy elíp có gờ là $S = 8 \text{ mm}$.

Chiều cao gờ $h = 25 \text{ mm}$.

Chiều cao phần lồi $h_b = 400 \text{ mm}$.

III.3.3. Chọn mặt bích cho thiết bị:

***. Bích nối nắp và đáy với thân thiết bị.**

Chọn bích liền bằng thép để nối nắp và đáy tháp với thân thiết bị.

Tra bảng XIII. 27 [20-417] ứng với $d = 2800 \text{ mm}$ ta có kích thước của bích như sau ta được bảng sau:

Bảng 27: Kích thước bích để nối nắp và đáy tháp với thân thiết bị.

$P_y \cdot 10^{-6}$ N/m ²	D_t mm	Kích thước nối						h
		D	D_b	D_1	D_0	Bulông		
						d_b	z	
		mm						
0,1	2800	2970	2910	2870	2819	M20	60`	40

*** Bích nối ống dẫn với thiết bị:**

Chọn bích liền bằng kim loại đen nối thiết bị với ống dẫn [20-409].

Do ống dẫn nguyên liệu vào thiết bị ống dẫn sản phẩm và ống dẫn nguyên liệu làm lạnh có đường kính giống nhau ($d = 400$ mm) nên bích nối các ống dẫn này với thiết bị có kích thước giống nhau:

Dựa vào bảng XIII.26 [20- 409] ta có kích thước của bích như sau:

Bảng 28: Kích thước của bích nối với các ống dẫn.

ống dẫn	P _y . 10 ⁻⁶ N/m ²	D _y	ống D _n	Kích thước nối					h
	D			D _b	D ₁	Bulông			
	mm				D _b ,mm	Z, cái	Cái		
0,1	400	515	475	450	411	M16	8	16	

CHƯƠNG II

TỰ ĐỘNG HOÁ TRONG PHÂN XỬ

I. MỤC ĐÍCH CỦA TỰ ĐỘNG HOÁ:

Mô hình tự động hoá trong dây chuyền công nghệ là quá trình sử dụng các dụng cụ, thiết bị máy móc tự động điều khiển sự hoạt động của các bộ phận trong dây chuyền công nghệ theo đúng yêu cầu đã được tạo dựng theo chế độ công nghệ của dây chuyền đó. Mục đích của việc đưa hệ thống mô hình điều khiển tự động hoá này vào dây chuyền công nghệ là nhằm làm cho máy móc thiết bị hoạt động theo chế độ tối ưu nhất, chính xác nhất, tránh được sự cố xảy ra trong thao tác điều khiển, bộ phận này tự động báo động khi có sự cố xảy ra. Mặt khác, nhờ những công dụng của hệ thống tự động hoá này mà trong dây chuyền công nghệ cho phép tránh nhầm lẫn, giảm số lượng công nhân làm việc trong nhà máy, đồng thời tăng năng suất lao động.


Nhờ hệ thống tự động hoá mà trong dây chuyền công nghệ có những nơi sinh khí độc hại hay dễ gây cháy nổ, làm cho công nhân không thể điều khiển trực tiếp được, khi đó sử dụng hệ thống điều khiển tự động sẽ đảm bảo tính mạng cho công nhân.


Như vậy, việc áp dụng hệ thống mô hình điều khiển tự động trong dây chuyền công nghệ không chỉ là một vấn đề cần thiết mà còn có tính bắt buộc đối với công nghệ.

Đối với dây chuyền công nghệ sản xuất phenol thì ta có một số ký hiệu của dụng cụ tự động sau:

- Dụng cụ đo nhiệt độ: $\textcircled{t^0}$
- Dụng cụ đo áp suất: $\textcircled{\uparrow}$
- Dụng cụ đo lưu lượng: $\textcircled{\infty}$
- Dụng cụ đo nhiệt độ hiển thị tại trung tâm điều khiển: \textcircled{TI}
- Dụng cụ đo nhiệt độ truyền xa tại trung tâm điều khiển: \textcircled{TT}
- Thiết bị đo áp suất tự động điều chỉnh (van an toàn): \textcircled{Pcz}

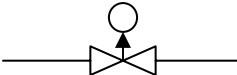
<http://www.ebook.edu.vn>

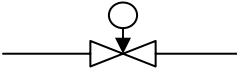
- Bộ điều chỉnh mức chất lỏng tự ghi có báo động khí lắp tại trung tâm điều khiển: 

- Bộ điều chỉnh áp suất tự ghi và hiển thị, khí cụ lắp tại trung tâm điều khiển: 

- Cơ cấu điều chỉnh: 

- Cơ cấu chấp hành:  

- Tự động mở khi mất tín hiệu: 

- Tự động đóng khi mất tín hiệu: 

Hệ thống tự động hoá điều chỉnh bao gồm đối tượng điều chỉnh (ĐT) và bộ điều chỉnh (BĐC). Bộ điều chỉnh có thể bao gồm: Bộ cảm biến và bộ khuếch đại.

Bộ cảm biến dùng để phản ánh sự sai lệch các thông số điều chỉnh so với giá trị cho trước và biến đổi thành tín hiệu.

Bộ khuếch đại làm nhiệm vụ khuếch đại tín hiệu của bộ cảm biến đến giá trị có thể điều chỉnh cơ quan điều khiển (CQĐK), cơ quan này tác động lên đối tượng nhằm xoá đi độ sai lệch của các thông số điều chỉnh.

Mạch điều chỉnh được khép kín nhờ quan hệ ngược từ đối tượng đến bộ điều chỉnh. Quan hệ này được gọi là hồi tiếp chính.

II. MỘT SỐ DẠNG TỰ ĐỘNG HOÁ TRONG CÔNG NGHIỆP:

1. Tự động kiểm tra và tự động bảo vệ:

Tự động kiểm tra các thông số công nghệ (nhiệt độ, áp suất, lưu lượng, nồng độ) kiểm tra các thông số công nghệ đó có thay đổi hay không. Nếu có thì cảnh báo chỉ thị ghi lại giá trị thay đổi đó.

Biểu diễn sơ đồ tự động kiểm tra và tự động bảo vệ

Trong đó:

ĐT - Đối tượng hiệu chỉnh.

CB – cảm biến đối tượng.

<http://www.ebook.edu.vn>

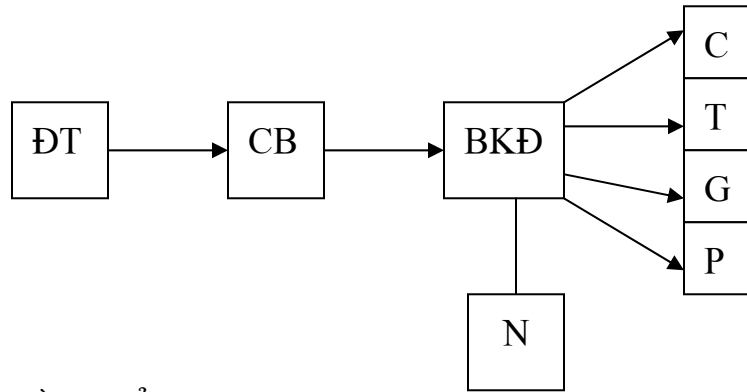
BKĐ - Bộ khuếch đại.

N – Nguồn cung cấp năng lượng.

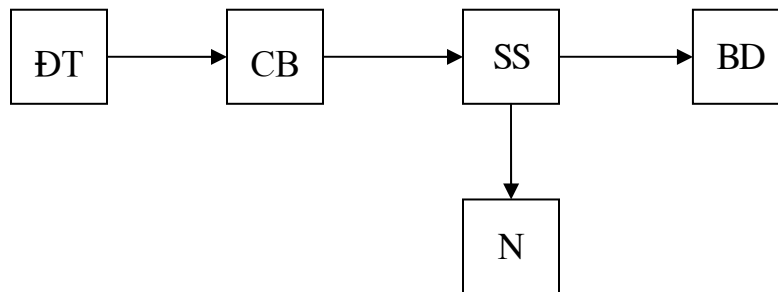
T – Chỉ thị bằng vạch hoặc số. C – Cảnh báo.

G – Ghi lại sự thay đổi.

P – Phân loại.



2. Tự động điều khiển:



Trong đó gồm:

ĐT - Đối tượng điều chỉnh.

CB – Cảm biến đối tượng.

SS – Bộ khuếch đại.

N – Nguồn cung cấp năng lượng.

BD - Bộ đặc cho phép ta đặt tín hiệu điều khiển, nó là một tổ hợp các tác động có định hướng điều khiển tự động.

3. Dạng tự động điều chỉnh:

Bao gồm:

ĐT - Đối tượng điều chỉnh.

CB – Cảm biến đối tượng.

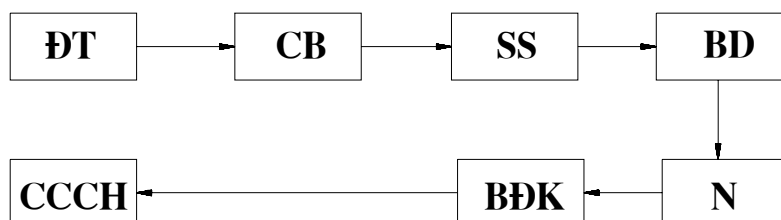
SS – Bộ khuếch đại.

BD - Bộ đặc.

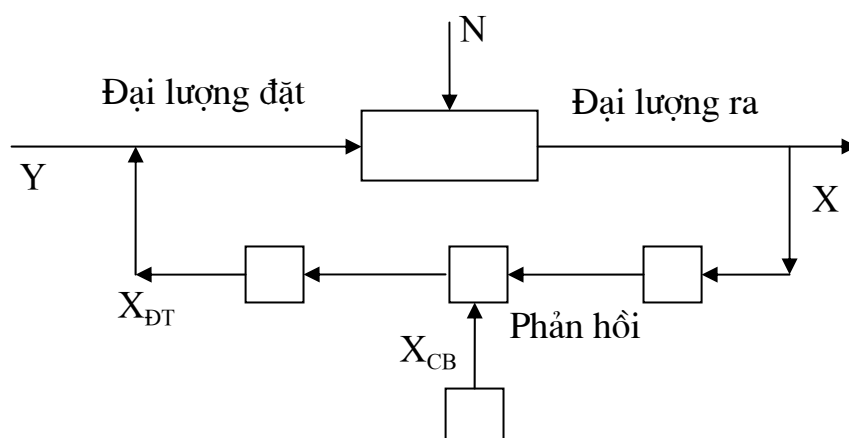
CCCH– Cơ cấu chấp hành.

BĐK – Bộ so sánh

N – Nguồn cung cấp năng lượng.



Trong tất cả các dạng tự động điều khiển thường sử dụng nhất là kiểu hệ thống tự động điều khiển có tín hiệu phản hồi (mạch điều khiển khép kín). Giá trị thông tin đầu ra của thiết bị dựa trên sự khác nhau giữa các giá trị đo được của biến điều khiển với giá trị tiêu chuẩn



Trong đó:

Y - Đại lượng đặt.

X - Đại lượng ra.

N - Tác nhân nhiễu.

O - Đối tượng điều chỉnh.

X_{PH} - Tín hiệu phản hồi.

CB - Cảm biến.

DT - Phân tử đặt trị.

ĐC - Phân tử điều chỉnh.

X_{CB} - Giá trị cảm biến.

$X_{ĐT}$ - Giá trị đặt trị.

$X_{trị số} = X_{ĐT} - X_{CB}$.

SS - Phần so sánh

Phân tử cảm biến: là phân tử làm nhiệm vụ nhận tín hiệu điều chỉnh X và dịch chuyển nó ra 1 dạng thông số khác cho phù hợp với thiết bị điều chỉnh.

<http://www.ebook.edu.vn>

Phần tử đặt trị: là bộ phận ấn định các số cần duy trì hoặc giá trị phạm vi các thông số cần duy trì (X_{DT}). Khi thông số vận hành lệch ra khỏi giá trị đó thì thiết bị điều chỉnh tự động phải điều chỉnh lại các thông số cho phù hợp, thường trên bộ đặt trị có thiết kế các vít hoặc công tắc để người điều chỉnh dễ dàng thay đổi các giá trị (đặt các thông số điều chỉnh) cho phù hợp khi điều chỉnh.

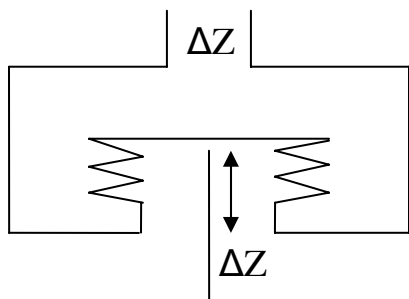
Phần tử so sánh: là cơ cấu tiếp nhận giá trị của phần tử định trị quy định (X_{DT}) so sánh với giá trị thông số nhận được từ cảm biến X_{CB} , xác định sai lệch của 2 thông số $X = X_{DT} - X_{CB}$, để đưa ra tín hiệu vào cơ cấu điều chỉnh.

Cơ cấu điều chỉnh: có nhiệm vụ biến các tín hiệu đã nhận về sai lệch X để gây ra tác động điều chỉnh trực tiếp. Giá trị điều chỉnh được thay đổi liên tục tương ứng với sự thay đổi liên tục của cơ cấu điều chỉnh.

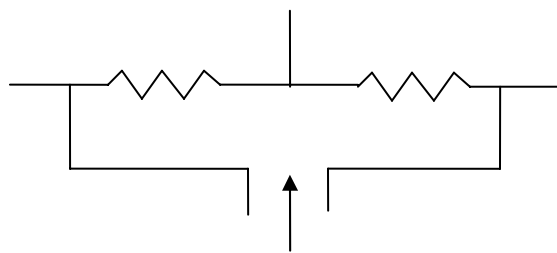
III. CẤU TẠO MỘT SỐ THIẾT BỊ TỰ ĐỘNG HOÁ:

1. Bộ cảm biến P:

Trong các bộ điều chỉnh thường sử dụng bộ cảm biến P kiểu này, nó gồm: kiểu hộp xếp, pistông, ống cong đàn hồi, việc chọn bộ cảm biến P phụ thuộc vào việc cảm biến điều chỉnh và độ chính xác theo yêu cầu.



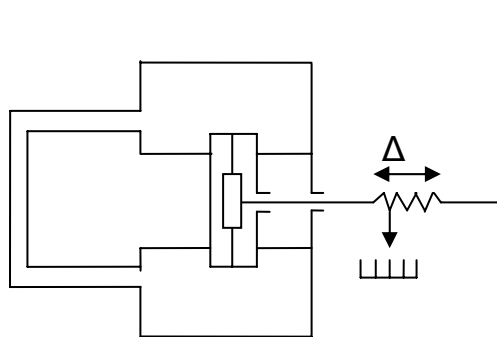
Cảm ứng P kiểu hộp xếp



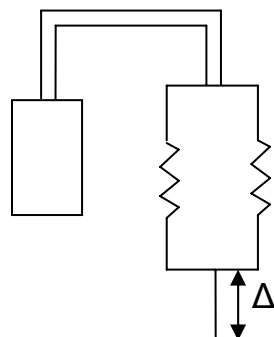
Cảm ứng P kiểu màng

2. Bộ cảm ứng nhiệt độ:

Hoạt động của bộ cảm ứng nhiệt độ dựa trên nguyên lý giãn nở nhiệt, mối quan hệ giữa nhiệt độ của chất khí và P_{hbh} của nó trong một hệ kín dựa trên nguyên lý nhiệt điện trở.



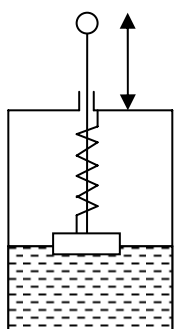
Cảm ứng nhiệt độ



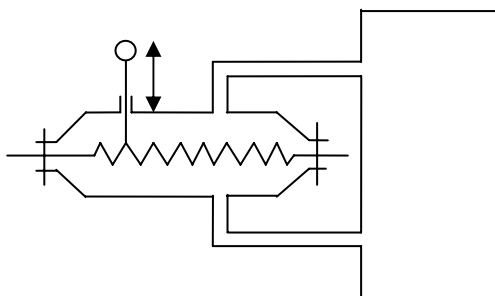
Cảm ứng nhiệt độ

3. Bộ cảm biến mức đo chất lỏng:

Mức chất lỏng có thể đo được bằng nhiều cách khác nhau, như phương pháp đơn giản nhất và có độ chính xác khá cao là phương pháp đo bằng phao.



Kiểu phao



Kiểu màng

4. Bộ cảm biến lưu lượng:

Bộ cảm biến lưu lượng được xây dựng trên cơ sở sự phụ thuộc vào biểu thức sau:

$$Q = f \times v.$$

f – Diện tích ống dẫn.

v – Tốc độ chất lỏng chảy trong ống theo định lý Becnuli.

$$v = \sqrt{\frac{2 \times \Delta P}{\rho}}$$

ρ – Tỷ trọng của chất lỏng.

<http://www.ebook.edu.vn>

ΔP - Độ chênh lệch P chất lỏng.

Nếu tỷ trọng không đổi thì lưu lượng V phụ thuộc vào hai thông số là tiết diện f và độ chênh lệch áp suất ΔP .

Ta có hai cách đo lưu lượng:

+ Khi tiết diện không đổi thì đo lưu lượng bằng độ chênh lệch áp suất trước và sau thiết bị có ống hẹp.

+ Khi độ chênh lệch áp suất không đổi thì đo tiết diện của ống sẽ xác định được lưu lượng của dòng chảy.

CHƯƠNG III

AN TOÀN LAO ĐỘNG VÀ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

I. AN TOÀN LAO ĐỘNG

I.1. Mục đích

Ngành công nghiệp hóa dầu nói chung rất độc hại, vì vậy trong quá trình lao động sản xuất có nhiều yếu tố gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường xung quanh.

Để đảm bảo quy trình hoạt động của nhà máy thì vấn đề an toàn lao động-vệ sinh môi trường cần phải được quan tâm, thực hiện tốt các nội quy, quy định đã đề ra.

Đối với phân xưởng sản xuất MTBE, công nhân phải làm việc trong môi trường độc hại, dễ cháy nổ, nguy cơ mắc bệnh nghề nghiệp cao. Vì vậy, công tác đảm bảo an toàn lao động vô cùng thiết thực và quan trọng.

Hàng năm, lãnh đạo nhà máy kết hợp với tổ chức công đoàn nhà máy để tổ chức học tập, bồi dưỡng, kiểm tra về an toàn lao động cho tất cả các cán bộ, công nhân trong phân xưởng.

I.2. Công tác đảm bảo an toàn lao động

a. Công tác giáo dục tư tưởng

Công tác bảo hộ lao động mang tính chất quần chúng, vì vậy công tác này phần lớn là do cán bộ, công nhân viên chức trong toàn nhà máy tự giác thực hiện. Phân xưởng phải thường xuyên tổ chức tuyên truyền, giáo dục để mọi người thấm nhuần các nội quy của nhà máy về công tác bảo hộ lao động, đồng thời phải thường xuyên kiểm tra việc thực hiện các quy định an toàn trong thao tác, kịp thời giải quyết các sự cố xảy ra.

b. Trang bị bảo hộ lao động

Trong nhà máy, nhất là trong phân xưởng sản xuất MTBE việc cấp phát đầy đủ các trang thiết bị bảo hộ lao động như quần áo, giày, mũ, găng tay là rất cần thiết. Đây là các yếu tố giúp ngăn ngừa tai nạn lao động và các bệnh nghề

<http://www.ebook.edu.vn>

ngiệp. Đồng thời cần phải thường xuyên nhắc nhở, kiểm tra việc thực hiện của công nhân trong vấn đề này.

c. Công tác vệ sinh trong lao động

Cần làm tốt công tác vệ sinh lao động để tránh các bệnh nghề nghiệp. Trong quá trình sản xuất phải có hệ thống thông gió và chiếu sáng cho phân xưởng.

+ Hệ thống thông gió:

Trong quá trình vận hành máy móc, có các quá trình gia nhiệt, phát nhiệt, có các hơi khí độc hại, do đó cần phải có các biện pháp thông gió cho từng công đoạn. Ngoài thông gió tự nhiên, cần bố trí hệ thống hút gió.

Giải pháp thiết kế kiến trúc để tăng hiệu quả thông gió tự nhiên cho phân xưởng sản xuất:

- Chọn hình thức mái nhà thích hợp
- Chọn hướng nhà hợp lý đón được gió mát về mùa hè
- Đối với phân xưởng sản xuất MTBE mang tính nóng, độc thì cần phải làm cửa mái và có tấm chắn gió bên cửa mái để tăng hiệu ứng đối lưu và hút không khí từ trong nhà ra ngoài.
- Thiết kế 2 tầng cửa sổ trở lên
- Đặt đường ống dẫn nhiệt chính đi ở ngoài nhà, dẫn các đường ống nhánh vào nhà để đỡ làm nóng bầu không khí trong nhà do hiện tượng tổn thất nhiệt gây ra.

+ Hệ thống chiếu sáng:

Cần đảm bảo các yếu tố chiếu sáng tự nhiên và nhân tạo để tạo điều kiện cho công nhân làm việc thoải mái và đạt năng suất cao, tránh được bệnh nghề nghiệp. Đặc biệt, cần đảm bảo ánh sáng cho công nhân làm việc ca đêm.

*Các yêu cầu về chiếu sáng tự nhiên:

- Độ chiếu sáng đảm bảo theo tiêu chuẩn
- Độ chiếu sáng phân bố phải tương đối đều, tránh chỗ sáng chỗ tối
- Tránh ánh nắng chiếu trực tiếp vào nhà

<http://www.ebook.edu.vn>

- Cần phải chú ý đến các yêu cầu về thông gió, che mưa, che nắng và thẩm mỹ kiến trúc chung của nhà.

***Các biện pháp chiếu sáng tự nhiên:**

- Kết hợp chiếu sáng tự nhiên qua các cửa sổ bên và qua cửa sổ mái để ánh sáng đều và tốt hơn.

- Dùng kính chống nóng để lấy ánh sáng

- Phải tổ chức lau cửa sổ, cửa kính, cửa mái thường xuyên, sơn trần và tường nhà để tận dụng sự chiếu sáng tự nhiên. Khi sơn phải chú ý đến sự điều hòa màu sắc, sự phản chiếu và bối cảnh tương phản trong nhà sản xuất. Nên chọn màu nhạt, dịu mát, tránh những màu chói, có độ tương phản cao để bảo vệ mắt và không gây mệt mỏi cho công nhân.

+ Hệ thống che mưa, che nắng cho phân xưởng sản xuất:

Kích thước cửa hợp lý, chọn các hình thức che mưa, che nắng thích hợp sao cho vừa che mưa, che nắng vừa lấy được ánh sáng, thông gió tốt, góp phần tăng vẻ đẹp kiến trúc cho phân xưởng sản xuất.

+ Hệ thống vệ sinh cá nhân:

Phân xưởng phải có khu vệ sinh riêng ở mỗi nhà, phải có phòng thay quần áo, tắm rửa, vệ sinh để đảm bảo sức khỏe cho công nhân.

II. NHỮNG YÊU CẦU VỀ PHÒNG CHỐNG CHÁY NỔ

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

1. Để phòng chống cháy 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 thể cháy được.

+ Duy trì nhiệt độ của môi trường thấp hơn nhiệt độ cho phép lớn nhất có thể cháy được.

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 về:

- + Nồng độ cho phép của các chất cháy ở dạng khí, hơi hoặc dạng lơ lửng trong không khí. Nói cách khác là phải tiến hành quá trình ngoài giới hạn cháy nổ của hỗn hợp hydrocacbon với không khí và oxi.

- + Tuân theo những quy định về sử dụng, vận hành và bảo quản máy móc, thiết bị cũng như vật liệu và các sản phẩm khác có thể là nguồn cháy trong môi trường cháy.

- + Sử dụng thiết bị phù hợp với loại gian phòng sử dụng và các thiết bị bên ngoài phù hợp với nhóm và hạng của các hỗn hợp nguy hiểm cháy nổ.

- + áp dụng quy trình công nghệ và sử dụng thiết bị bảo đảm không phát sinh ra tia lửa điện.

- + Có biện pháp chống sét, nối đất cho nhà xưởng, thiết bị.

- + Quy định nhiệt độ nung nóng cho phép lớn nhất của bề mặt thiết bị, sản phẩm, vật liệu tiếp xúc với môi trường cháy.

- + Sử dụng những thiết bị không phát ra tia lửa điện khi làm việc với những chất dễ cháy nổ.

- + Loại trừ những điều kiện có thể dẫn đến tự cháy do nhiệt độ, do tác dụng hóa học và do vi sinh vật đối với các vật liệu và kết cấu của cơ sở sản xuất.

Các biện pháp an toàn

- + 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 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 cháy, chữa cháy và bảo quản các phương tiện phòng, chữa cháy.

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

<http://www.ebook.edu.vn>

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

- Cơ khí hóa, tự động hóa các quá trình công nghệ có liên quan đến sử dụng vận chuyển những chất dễ cháy.
- Đặt các thiết bị nguy hiểm về cháy nổ ở nơi riêng biệt hoặc ở ngoài trời.
- Sử dụng những thiết bị sản xuất, bao bì kín cho những quá trình dễ cháy nổ.
- Sử dụng những ngăn, khoang, buồng 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 hóa chất và cách phòng chống”. Như chúng ta đã biết hầu hết các hóa chất trong những điều kiện nhất định đều có thể gây tác hại đến cơ thể con người. Có thể phân chia các hóa chất như sau:

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

+Nhóm 2: Gồm những hóa chất kích thích chức năng hô hấp.

- Những chất tan được trong nước: NH_3 , Cl_2 , CO_2 ..
- Những chất không tan được trong nước: NO_3 , NO_2 ,...

+ Nhóm 3: Những chất gây độc cho máu, làm biến đổi động mạch, tủy xương. Làm giảm các quá trình sinh bạch cầu như: benzen, toluen, xilen... Những chất làm biến đổi hồng cầu thành những sắc tố không bình thường như các amin, CO, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$...

+ Nhóm 4: Các chất độc đối với hệ thần kinh như: xăng, H_2S , chỉ số độ nhớt, anilin, benzen...

Qua quá trình nghiên cứu người ta đề ra các phòng tránh như 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 trong sản xuất.

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

<http://www.ebook.edu.vn>

+ Tự động hóa, bán tự động những quá trình sử dụng nhiều hóa chất độc hại.

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

2. Các biện pháp chống cháy

Để thực hiện được tốt việc chống cháy thì trước hết chúng ta phải có đầy đủ các phương tiện, vật liệu chữa cháy phù hợp với từng nguồn cháy. Các công nhân phải được thực hành chống cháy, hoặc phải có đội ngũ phòng chống cháy chuyên nghiệp.

Các phương tiện và vật liệu chống cháy cần thiết như sau:

- + Các loại xe cứu hỏa
- + Các bình cứu hỏa tại chỗ
- + Các đường ống dẫn chất liệu chống cháy
- + Các vật liệu chống cháy cần thiết như: nước, cát, các hóa chất chống cháy đặc biệt

Đối với các loại hóa chất dễ cháy nói chung, đặc biệt là các nhóm thuộc họ xăng dầu thì các loại bình bọt, hoặc CO_2 , hóa chất tạo bọt nhằm ngăn chặn sự tiếp xúc của không khí với các tác nhân gây cháy là rất tốt.

Khi đã xảy sự cố, có cháy nổ xảy ra thì lập tức người phát hiện đầu tiên phải kịp thời báo động cho các lực lượng phòng chống cháy nổ biết, huy động mọi lực lượng đến ứng cứu. Ngăn chặn đường cháy, phong tỏa đám cháy. Đồng thời dùng các bình chữa cháy tại chỗ dập tắt đám cháy hoặc hạn chế sự lây lan của đám cháy trong khi chờ các lực lượng chữa cháy đến.

III. BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

Trong nhiều ngành công nghiệp, nhất là công nghiệp hóa chất, công nghiệp chế biến dầu mỏ luôn luôn có các hệ thống bình chứa, thiết bị có dung tích, đường ống và áp lực cao,... Từ các thiết bị đó luôn luôn có một lượng hơi khí của chất chứa bên trong thiết bị thoát ra ngoài qua khe hở của mối hàn, làm ô nhiễm bầu không khí xung quanh. Bên cạnh đó là các chất thải và khí thải của nhà máy cũng góp phần làm ô nhiễm môi trường.

Nhà máy sản xuất MTBE cũng là một nhà máy hóa chất và trong quá trình làm việc, nhà máy đã sử dụng một lượng nước làm lạnh lớn và tạo ra một lượng khí thải tương đối lớn. Cùng với lượng hơi khí thoát ra từ các bồn, bể chứa nếu không có biện pháp xử lý sẽ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Sau đây, tôi xin đề xuất phương án xử lý chất thải của nhà máy sản xuất MTBE.

- **Chất thải của nhà máy- Biện pháp xử lý, bảo vệ môi trường:**

+Trong quá trình dehydro hóa iso-butan đã tạo ra một lượng khí thải giàu H_2 . Khí thải này là phần không ngưng trong thiết bị tách. Theo phân tính toán ở trước, ta thấy lượng khí thải này chứa chủ yếu là H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 (Vì trong thành phần iso-butan nguyên liệu không chứa hợp chất sunfua nên chất thải cũng không có hợp chất này). Với thành phần khí thải như vậy, nếu ta cho thải vào khí quyển thì sẽ gây ô nhiễm môi trường đồng thời lãng phí một nguồn nhiên liệu đáng kể, Vì vậy, ta thu hồi lượng khí thải này, cho tuần hoàn một phần trở lại để ổn định hoạt tính xúc tác, một phần lớn còn lại được đưa đi xử lý để sử dụng cho các mục đích khác như sản xuất điện cho phân xưởng, dùng cho các quá trình làm lạnh, sử dụng làm nhiên liệu khí hoặc dùng để sản xuất H_2 tinh khiết.

+Trong quá trình ete hóa vẫn còn một phần hỗn hợp C_4 chưa tham gia phản ứng và được tách ra ở tháp hấp thụ metanol dưới dạng dòng Raffinat-2. Dòng này bao gồm các cấu tử trong iso-buten nguyên liệu ($i-C_4H_8$, $n-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$, C_3H_8 ,...), một lượng ít MTBE, MeOH và H_2O . Hỗn hợp Raffinat-2 sau khi thu hồi được đem xử lý loại các cấu tử chứa oxy như: MeOH, MTBE, H_2O (với lượng nhỏ), loại propan và propylen... để đạt tiêu chuẩn như khí iso-butan nguyên liệu rồi cho tuần hoàn trộn với dòng nguyên liệu mới.

+Trong quá trình sản xuất cũng sử dụng một lượng nước làm lạnh lớn, do đó cũng cần phải xử lý lượng nước này sau khi thực hiện quá trình làm lạnh để thu hồi nước sạch đem đi sử dụng lại.

Về mặt an toàn lao động và bảo vệ môi trường, các thiết bị áp lực phải được thử nghiệm độ kín và cho phép có một độ kín khít nhất định (hay độ hở) được tiêu chuẩn hóa tùy thuộc theo mức độ độc hại hoặc nguy hiểm cháy nổ của môi trường chứa đựng bên trong thiết bị.

<http://www.ebook.edu.vn>

Ngoài ra, hàng tháng hoặc định kỳ nhà máy cần kiểm tra chất lượng nước thải cũng như khí thải để đảm bảo môi trường không bị ô nhiễm bởi chất thải từ nhà máy.

Bên cạnh đó, mỗi một cán bộ, công nhân viên chức trong nhà máy đều phải có ý thức bảo vệ môi trường, cảnh quan chung của nhà máy, của cộng đồng và của toàn xã hội.

