

NGUYỄN THỊ MINH HIỀN

CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN KHÍ TỰ NHIÊN VÀ KHÍ ĐỒNG HÀNH



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



NGUYỄN THỊ MINH HIỀN

**CÔNG NGHỆ CHẾ BIẾN
KHÍ TỰ NHIÊN
VÀ KHÍ ĐỘNG HÀNH**



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI * 2002**

LỜI GIỚI THIỆU

Từ tháng 12 năm 1998 Nhà máy xử lý khí Dinh Cố, nhà máy xử lý khí đầu tiên của nước ta đã chính thức đi vào hoạt động, cung cấp LPG phục vụ cho công nghiệp và dân dụng. Các dự án Khí – Điện – Đạm số I ở Vũng Tàu, dự án Khí – Điện – Đạm số II ở Cà Mau đã và đang triển khai thực hiện, nhằm sử dụng có hiệu quả nguồn nguyên liệu khí thiên nhiên và khí đồng hành của đất nước. Trước sự phát triển của ngành công nghiệp dầu khí nói chung và của ngành công nghiệp chế biến khí nói riêng, nhu cầu đào tạo kỹ sư và kỹ thuật viên hàng năm ngày càng tăng.

Cuốn “Công nghệ chế biến khí thiên nhiên và khí đồng hành” được biên soạn nhằm mục đích giới thiệu cho các kỹ sư, kỹ thuật viên và sinh viên chuyên ngành Công nghệ Hoá dầu và khí những kiến thức cơ bản về các phương pháp tính toán hỗn hợp các hydrocacbon từ C₁ đến C₁₀, H₂O, CO₂, H₂S, ... các cấu tử chính trong thành phần khí tự nhiên và khí đồng hành, phục vụ cho việc tính toán thiết kế các quá trình công nghệ xử lý khí. Đồng thời cuốn sách cũng đề cập đến một số quá trình công nghệ chuyển hoá khí tự nhiên và khí đồng hành thành các hợp chất chủ yếu sử dụng làm nguyên liệu cho công nghệ tổng hợp hữu cơ - hoá dầu.

Cuốn sách được chia làm ba phần:

Phần I: Thành phần và tính chất của khí tự nhiên và khí đồng hành. Trong phần này giới thiệu thành phần, tính chất và phương pháp tính toán các đại lượng nhiệt động của hỗn hợp khí tự nhiên và khí đồng hành. Trong mỗi chương đều có các bài toán ví dụ áp dụng làm sáng tỏ lý thuyết, củng cố các kiến thức cơ bản. Tác giả cũng đã đưa vào trong phần này các đồ thị thực nghiệm rất cần thiết cho việc tính toán thiết kế công nghệ.

Phần II: Các quá trình công nghệ cơ bản chế biến khí, bao gồm các công nghệ làm sạch khí khỏi các tạp chất (tách bụi, làm ngọt khí, sấy khí) và các quá trình công nghệ chế biến hiện đang được sử dụng phổ biến. Đó là

các quá trình công nghệ ngưng tụ nhiệt độ thấp, hấp thụ nhiệt độ thấp và chưng cất nhiệt độ thấp. Tuỳ theo thành phần hỗn hợp khí đưa vào chế biến và yêu cầu mức độ tách các cấu tử định trước mà lựa chọn giải pháp công nghệ thích hợp. Lần tái bản này có bổ sung công nghệ của Nhà máy xử lý khí Dinh Cố (Bà Rịa – Vũng Tàu).

Phần III: Chuyển hoá khí tự nhiên và khí đồng hành, bao gồm các quá trình công nghệ cơ bản chuyển hoá khí thành khí tổng hợp, metanol, amoniacy, axetylen..., là những nguyên liệu quan trọng cho tổng hợp hữu cơ - hoá dầu.

Mặc dù tác giả đã dành nhiều nỗ lực nhưng do biên soạn lần đầu, nên chắc không tránh khỏi còn thiếu sót. Rất mong các bạn đồng nghiệp và bạn đọc góp ý bổ sung để cuốn sách được hoàn thiện hơn trong các lần tái bản sau.

GS. TS. ĐÀO VĂN TƯỜNG

MỤC LỤC

| | |
|--|----|
| LỜI GIỚI THIỆU | 3 |
| CÁC KÝ HIỆU DÙNG TRONG SÁCH | 9 |
| PHẦN I | |
| THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA KHÍ TỰ NHIÊN VÀ KHÍ ĐỒNG HÀNH | 11 |
| <i>Chương I</i> | |
| Giới thiệu về khí tự nhiên và khí đồng hành | 13 |
| I.1. Thành phần và các đặc tính của khí tự nhiên và khí đồng hành | 13 |
| I.2. Chế biến và sử dụng khí tự nhiên và khí đồng hành trên thế giới | 15 |
| I.3. Chế biến và sử dụng khí tự nhiên và khí đồng hành ở Việt Nam | 17 |
| <i>Chương II</i> | |
| Các tính chất của khí tự nhiên và khí đồng hành | 19 |
| II.1. Phương trình trạng thái của các hydrocacbon | 19 |
| II.2. Giản đồ pha hệ một cấu tử | 21 |
| II.3. Giản đồ pha hệ nhiều một cấu tử | 24 |
| II.4. Cân bằng pha lỏng – hơi | 27 |
| II.5. Phương pháp giải tích xác định hằng số cân bằng pha của hỗn hợp các hydrocacbon | 31 |
| II.6. Phương pháp giản đồ xác định hằng số cân bằng pha của hỗn hợp các hydrocacbon | 40 |
| II.7. Ứng dụng của hằng số cân bằng pha | 51 |
| <i>Chương III</i> | |
| Các thông số nhiệt động của các hydrocacbon riêng biệt và hỗn hợp của chúng | 55 |
| III.1. Nhiệt độ sôi và áp suất hơi bão hòa | 55 |

| | |
|--|----|
| III.2. Các đại lượng tới hạn | 58 |
| III.3. Thông số acentric ω | 72 |
| III.4. Các tính chất của hydrocacbon ở trạng thái lỏng | 73 |

Chương IV
Tính chất của hệ hydrocacbon và nước

77

| | |
|---|----|
| IV.1. Hàm ẩm của khí | 77 |
| IV.2. Các phương pháp xác định hàm ẩm của khí | 77 |
| IV.3. Ảnh hưởng của nitơ và các hydrocacbon nặng đến hàm ẩm của khí | 92 |
| IV.4. Hàm ẩm cân bằng của các hydrat | 93 |
| IV.5. Sự tạo thành hydrat | 94 |
| IV.6. Dự đoán khả năng tạo thành hydrat | 97 |

PHẦN II
CÁC QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ CƠ BẢN CHẾ BIẾN KHÍ 111

Chương V
Chuẩn bị khí để chế biến

113

| | |
|---|-----|
| V.1. Làm sạch khí khỏi các tạp chất cơ học | 113 |
| V.2. Các phương pháp hạn chế sự tạo thành hydrat trong quá trình chế biến khí | 116 |
| V.3. Làm sạch khí khỏi H ₂ S và CO ₂ (làm ngọt khí) | 127 |

Chương VI
Chế biến khí bằng phương pháp ngưng tụ

131

| | |
|---|-----|
| VI.1. Sơ đồ ngưng tụ nhiệt độ thấp có chu trình làm lạnh ngoài | 132 |
| VI.2. Sơ đồ ngưng tụ nhiệt độ thấp có chu trình làm lạnh trong | 143 |
| VI.3. Sơ đồ ngưng tụ nhiệt độ thấp có chu trình làm lạnh tổ hợp | 147 |

| | |
|---|-----|
| Chương VII | |
| Chế biến khí bằng phương pháp hấp thụ | 155 |
| VII.1. Sơ đồ nguyên lý công nghệ chế biến khí bằng phương pháp hấp thụ | 155 |
| VII.2. Các thông số công nghệ của quá trình chế biến khí bằng phương pháp hấp thụ nhiệt độ thấp | 159 |
| VII.3. Các phương trình cơ bản tính toán quá trình hấp thụ | 162 |
| VII.4. Các sơ đồ công nghệ hấp thụ nhiệt độ thấp hiện đại | 166 |
| Chương VIII | |
| Chế biến khí bằng phương pháp chưng cất | 176 |
| Chương IX | |
| Phạm vi ứng dụng của các quá trình chế biến khí | 181 |
| PHẦN III | |
| CHUYỂN HOÁ KHÍ TỰ NHIÊN VÀ KHÍ ĐÔNG HÀNH | 185 |
| Chương X | |
| Oxy hoá ghép đôi metan | 187 |
| X.1. Xúc tác và cơ chế quá trình oxy hoá ghép đôi metan | 187 |
| X.2. Các thiết bị phản ứng nghiên cứu quá trình oxy hoá ghép đôi metan | 192 |
| Chương XI | |
| Các công nghệ chuyển hoá metan thành khí tổng hợp | 194 |
| XI.1. Cơ chế quá trình | 194 |
| XI.2. Các quá trình công nghệ cơ bản | 195 |
| XI.3. Các quá trình công nghệ phát triển | 202 |
| XI.4. So sánh về năng lượng và giá cả | 204 |

| | |
|--|-----|
| Chương XII | |
| Công nghệ tổng hợp metanol | 206 |
| XII.1. Công nghệ tổng hợp metanol trực tiếp từ metan | 206 |
| XII.2. Công nghệ sản xuất metanol từ khí tổng hợp | 209 |
| Chương XIII | |
| Công nghệ tổng hợp amoniac | 223 |
| XIII.1. Cơ sở hoá lý của quá trình tổng hợp amoniac | 223 |
| XIII.2. Công nghệ tổng hợp amoniac | 227 |
| Chương XIV | |
| Công nghệ tổng hợp axetylen | 233 |
| XIV.1. Cơ sở hoá lý của quá trình phân huỷ hydrocacbon để sản xuất axetylen | 233 |
| XIV.2. Công nghệ sản xuất axetylen | 242 |
| PHỤ LỤC | 257 |
| <i>Phụ lục 1. Hằng số cân bằng pha K</i> | 259 |
| <i>Phụ lục 2. Các hệ đơn vị đo và quan hệ giữa chúng</i> | 263 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 288 |

CÁC KÝ HIỆU DÙNG TRONG SÁCH

| | |
|---------------|---|
| ω | Thừa số acentric |
| ρ | Tỷ trọng |
| ε | Hệ số hiệu chỉnh đổi với khí chua |
| φ_i | Hệ số fugat của cấu tử i |
| γ_i | Hệ số hoạt độ của cấu tử i |
| a_i | Hoạt độ của cấu tử i |
| $C_{\geq 3}$ | Các hydrocacbon parafin từ propan trở lên |
| f_i | Fugat của cấu tử i |
| f_i^K | Fugat của cấu tử i ở trạng thái khí |
| f_i^L | Fugat của cấu tử i ở trạng thái lỏng |
| f_i^o | Fugat của cấu tử i tinh khiết |
| f_w | Fugat của hơi nước |
| g_i | Khối lượng của cấu tử i |
| k | Hằng số tốc độ của phản ứng |
| K_p | Hằng số cân bằng của phản ứng |
| K_i | Hằng số cân bằng pha của cấu tử i |
| K_{r-k} | Hằng số cân bằng rắn - khí |
| M_i | Khối lượng phân tử của cấu tử i |
| n_i | Số mol cấu tử i |
| P | Áp suất, MPa (hệ SI), psi (hệ Anh) |
| P^* | Áp suất hơi của hỗn hợp ở nhiệt độ $T = 0,7T_c$ |
| P_c | Áp suất tối hạn |
| P_c' | Áp suất giả tối hạn (của hỗn hợp) |
| P_{ci} | Áp suất tối hạn của cấu tử i |
| P_{qt} | Áp suất quy tụ |
| P_r | Áp suất rút gọn |
| P_r' | Áp suất giả rút gọn (của hỗn hợp) |
| Q | Hiệu ứng nhiệt, kJ/mol |

| | |
|----------|---|
| t | Nhiệt độ, °C (hệ SI), °F (hệ Anh) |
| T | Nhiệt độ tuyệt đối, K |
| T_c | Nhiệt độ tới hạn |
| T'_c | Nhiệt độ giả tới hạn (của hỗn hợp) |
| T_{ci} | Nhiệt độ tới hạn của cấu tử i |
| T_r | Nhiệt độ rút gọn |
| T'_r | Nhiệt độ giả rút gọn (của hỗn hợp) |
| v_i | Nồng độ phân thể tích của cấu tử i |
| V_c | Thể tích tới hạn |
| V'_c | Thể tích giả tới hạn (của hỗn hợp) |
| V_{ci} | Thể tích tới hạn của cấu tử i |
| V_i | Thể tích của cấu tử i |
| V_r | Thể tích rút gọn |
| V'_r | Thể tích giả rút gọn (của hỗn hợp) |
| W | Hàm ẩm của hỗn hợp khí chua |
| W_1 | Hàm ẩm của CO_2 |
| W_2 | Hàm ẩm của H_2S |
| W_{hc} | Hàm ẩm của hỗn hợp các hydrocacbon (khí ngọt) |
| x_i | Nồng độ phân mol của cấu tử i |
| x'_i | Nồng độ phân khối lượng của cấu tử i |
| x_w | Phân mol của nước trong pha lỏng |
| y_w | Phân mol của nước trong pha hơi |
| z | Hệ số chịu nén |

CÁC CHỮ VIẾT TẮT

| | |
|-------------------------------|------------------------|
| LPG (Liquefied Petroleum Gas) | Khí đồng hành hoá lỏng |
| LNG (Liquefied Natural Gas) | Khí tự nhiên hoá lỏng |
| CNG (Compressed Natural Gas) | Khí tự nhiên nén |