

Mô phỏng và nghiên cứu công nghệ sản xuất EDC và VCM từ ethylene

KS. Trần Ngọc Công, PGS.TS. Nguyễn Thị Minh Hié
PGS.TS. Phạm Thanh Huyền
Viện Kỹ thuật Hóa học - Đại học Bách khoa Hà Nội

Tóm tắt

Phương pháp thích hợp để sản xuất EDC và VCM từ ethylene là phương pháp liên hợp clo hóa, oxy clo hóa ethylene và cracking EDC. Bài báo sử dụng phần mềm bản quyền Unisim Design R400 (Honeywell - UOP) mô phỏng quá trình sản xuất EDC/VCM với công suất thiết kế 330.000 tấn EDC/năm và 400.000 tấn VCM/năm. Các thông số kỹ thuật, điều kiện vận hành tối ưu của thiết bị cũng được nghiên cứu và đánh giá.

1. Giới thiệu

Tập đoàn Dầu khí Việt Nam (Petrovietnam) và các đối tác đã ký hợp đồng liên doanh hợp tác đầu tư dự án Tổ hợp Hóa dầu Long Sơn (nay gọi là Tổ hợp Hóa dầu miền Nam). Nguồn nguyên liệu dự án gồm propane, naphtha do Công ty Qatar International Petroleum Marketing (TASWEEQ) cung cấp và ethane do Tổng công ty Khí Việt Nam - PV Gas (thuộc Petrovietnam) tách từ Nhà máy GPP2 với nguồn khí từ bể Nam Côn Sơn (hàm lượng ethane 6 - 7%). Dự kiến, mỗi năm Tổ hợp sẽ cung cấp 1,45 triệu tấn hạt nhựa polyethylene (PE) và polypropylen (PP), 330.000 tấn EDC, 400.000 tấn VCM làm nguyên liệu cho sản xuất nhựa polyvinyl clorua (PVC) và 840.000 tấn hóa chất cơ bản khác phục vụ ngành công nghiệp hóa dầu và hóa chất [1].

Trong quá trình xây dựng dự án, việc đánh giá, lựa chọn công nghệ sản xuất rất quan trọng. Hiện nay, có nhiều nhà bản quyền công nghệ sản xuất EDC và VCM như: Ineos Vinyls, Oxy Vinyls, Vinnolit và Mitsui. Mỗi

bản quyền công nghệ đều có ưu điểm và nhược điểm riêng. Khi thiết kế, về mặt công nghệ các công ty tư vấn và thiết kế hiện nay sử dụng các phần mềm mô phỏng (như: Hysys, ProII, Unisim...) để mô phỏng và tính toán. Bài báo sử dụng phần mềm bản quyền Unisim Design R400 (Honeywell - UOP) mô phỏng công nghệ sản xuất EDC/VCM với công suất thiết kế 330.000 tấn EDC/năm và 400.000 tấn VCM/năm.

2. Đánh giá, lựa chọn công nghệ sản xuất EDC/VCM.

2.1. Phương pháp sản xuất EDC [2-5]

Trong công nghiệp, việc sản xuất EDC với nguồn nguyên liệu đầu vào là ethylene được thực hiện bằng 2 phương pháp: clo hóa trực tiếp hoặc oxy clo hóa.

Quá trình clo hóa ethylene sản xuất EDC có 2 công nghệ chính: clo hóa nhiệt độ thấp (LTC) và clo hóa nhiệt độ cao (HTC). Với công nghệ LTC sản phẩm thu được là hỗn hợp khí lỏng. Trong thiết bị phản ứng chính nhiệt độ phản ứng trong khoảng 50 - 70°C và áp suất trong

Bảng 1. So sánh công nghệ clo hóa trực tiếp ethylene ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao

	Công nghệ clo hóa nhiệt độ thấp LTC	Công nghệ clo hóa nhiệt độ cao HTC
Ưu điểm	<ul style="list-style-type: none">- Điều kiện phản ứng ít nghiêm ngặt hơn- Hiệu suất thu hồi EDC cao hơn- Ít sản phẩm phụ hơn- Thiết bị phản ứng đơn giản, dễ thu hồi và điều khiển nhiệt phản ứng	<ul style="list-style-type: none">- Sản phẩm thu được ở pha khí vì vậy không kết theo xúc tác- Không cần thiết bị tách xúc tác, tách nước- Tiêu tốn ít năng lượng hơn- Chi phí đầu tư và vận hành thấp hơn
Nhược điểm	<ul style="list-style-type: none">- Sản phẩm thu dạng lỏng có lẫn xúc tác- Cần thiết bị tách xúc tác và làm khan ở bộ phận tinh chế- Tốn năng lượng thu hồi EDC- Chi phí đầu tư và vận hành lớn- Chiếm nhiều diện tích	<ul style="list-style-type: none">- Hiệu suất thu hồi EDC thấp hơn do bị mất đi khi thải xúc tác- Nhiều sản phẩm phụ hơn- Điều kiện phản ứng cao hơn

Bảng 2. So sánh ưu nhược điểm của thiết bị cho quá trình oxy clo hóa

	Công nghệ clo hóa nhiệt độ thấp LTC	Công nghệ clo hóa nhiệt độ cao HTC
Ưu điểm	<ul style="list-style-type: none"> - Điều kiện phản ứng ít nghiêm ngặt hơn - Hiệu suất thu hồi EDC cao hơn - Ít sản phẩm phụ hơn - Thiết bị phản ứng đơn giản, dễ thu hồi và điều khiển nhiệt phản ứng 	<ul style="list-style-type: none"> - Sản phẩm thu được ở pha khí và vậy không kéo theo xúc tác - Không cần thiết bị tách xúc tác, tách nước - Tiêu tốn ít năng lượng hơn - Chi phí đầu tư và vận hành thấp hơn
Nhược điểm	<ul style="list-style-type: none"> - Sản phẩm thu dạng lỏng có lẫn xúc tác - Cần thiết bị tách xúc tác và làm khan ở bộ phân tinh chế - Tốn năng lượng thu hồi EDC - Chi phí đầu tư và vận hành lớn - Chiếm nhiều diện tích 	<ul style="list-style-type: none"> - Hiệu suất thu hồi EDC thấp hơn do bị mất đi khi thải xúc tác - Nhiều sản phẩm phụ hơn - Điều kiện phản ứng cao hơn

khoảng 0 - 205kPa. Hiệu suất phản ứng là trên 99% do phản ứng tiến hành ở nhiệt độ thấp. Nhiệt phản ứng được lấy ra bằng cách trao đổi nhiệt với môi trường ngoài sử dụng các thiết bị trao đổi nhiệt. Xúc tác được tách ra trong quá trình tinh chế.

Công nghệ HTC tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao 90 - 150°C, áp suất thiết bị phản ứng từ 150 - 500kPa. Do tiến hành ở nhiệt độ cao nên sản phẩm thu được ở pha khí. Nhiệt phản ứng được lấy ra bằng cách cho bay hơi một phần môi trường phản ứng. Quá trình không phải tách xúc tác khỏi khối phản ứng tuy nhiên hiệu suất thu hồi EDC thấp hơn do một phần EDC bị mất đi khi thải xúc tác. Thiết bị phản ứng phải được gắn thêm cột hồi lưu để duy trì lượng lỏng trong thiết bị phản ứng đồng thời để tách và tuần hoàn sản phẩm nặng. Bảng 1 so sánh ưu nhược điểm của quá trình clo hóa trực tiếp ethylene ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao.

Công nghệ sản xuất EDC bằng phương pháp oxy clo hóa ethylene tiến hành ở pha khí với hai loại thiết bị phản ứng chính: thiết bị tầng xúc tác cố định và thiết bị xúc tác tầng sôi. Ưu nhược điểm của quá trình oxy clo hóa sử dụng từng loại thiết bị được so sánh trong Bảng 2. Với công nghệ sử dụng thiết bị xúc tác cố định phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 230 - 350°C với áp suất 300 - 1.500kPa. Thiết bị phản ứng ở đây thường dùng là thiết bị xúc tác ống chùm, chất tải nhiệt tuần hoàn bên ngoài ống để thu nhiệt phản ứng.

Công nghệ sử dụng thiết bị xúc tác tầng sôi có điều kiện tiến hành phản ứng ít nghiêm ngặt hơn: nhiệt độ 220 - 230°C và áp suất 200 - 500kPa. Nhiệt phản ứng được lấy ra nhờ chất tải nhiệt sử dụng ống xoắn ruột gà lắp trong thiết bị phản ứng.

Trong công nghiệp 2 quá trình trên thường được kết hợp và liên hợp với quá trình sản xuất VCM để tận dụng

được HCl từ quá trình cracking EDC khi cần sản xuất cả hai sản phẩm EDC và VCM cho phép tiết kiệm chi phí đầu tư và sản xuất.

2.2. Phương pháp sản xuất VCM [3 - 6]

Tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu, VCM có thể được sản xuất thông qua các quá trình:

Sản xuất VCM với nguồn nguyên liệu là acetylene.

Sản xuất VCM với nguồn nguyên liệu là hỗn hợp acetylene và ethylene.

Sản xuất VCM bằng phương pháp cracking EDC.

Sản xuất VCM bằng phương pháp liên hợp clo hóa, oxy clo hóa và cracking EDC.

Quá trình sản xuất VCM có sử dụng acetylene tiêu tốn nhiều năng lượng, gây ô nhiễm môi trường do đó hiện nay chỉ còn được áp dụng ở những nước có nguồn than đá dồi dào như: Trung Quốc, Nam Phi...

Sản xuất VCM bằng phương pháp cracking EDC có nhược điểm là tốn năng lượng và chi phí xử lý HCl tạo thành trong phản ứng. Hiện nay, hầu hết các quá trình sản xuất VCM đều sử dụng nguyên liệu ban đầu là ethylene với quá trình liên hợp clo hóa, oxy clo hóa và cracking EDC. HCl tạo thành trong quá trình cracking được sử dụng cho quá trình oxy clo hóa ethylene.

2.3. Các công nghệ bản quyền trên thế giới

Trên thế giới có nhiều công nghệ bản quyền sản xuất EDC và VCM bằng phương pháp liên hợp clo hóa, oxy clo hóa và cracking EDC (Bảng 3).

Xu hướng phát triển, nghiên cứu của các công ty hiện nay cũng như công nghệ được áp dụng ở các nhà máy mới xây dựng hoặc các nhà máy cũ cần cải tiến công nghệ



$$k = k_{af}/k_{ob}$$

$$k_{af} = 10^3 \exp(5.4 - 30.238/(RT))$$

$$k_{ob} = \exp(5.4 + 37.216/(RT))$$



$$k_7 = 1,2 \times 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 37.800kJ/kmol và T₀ = 150°C



$$k_8 = 1,4 \times 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 37.800kJ/kmol và T₀ = 150°C



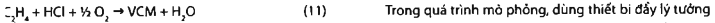
$$k_9 = 1,2 \times 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 37.800kJ/kmol và T₀ = 150°C



$$k_{10} = 10^7 \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

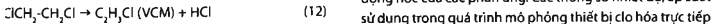
Với E = 37.800kJ/kmol và T₀ = 150°C



$$k_{11} = 2,5 \times 10^{-9} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 37.800kJ/kmol và T₀ = 150°C

Quá trình cracking EDC (13,15)



$$k_{12} = k_{12a}/k_{12b}$$

$$k_{12a} = 10^{13,8} \exp(-E/RT) \text{ với } E = 2,4267 \times 10^5 \text{kJ/kmol}$$

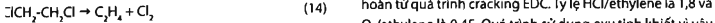
$$k_{12b} = 0,3 \times 10^9 \exp(-184100/RT)$$



$$k_{13} = k_{13a}/k_{13b}$$

$$k_{13a} = 0,5 \times 10^{14} \exp(-288700/RT)$$

$$k_{13b} = 0,37 \times 10^9 \exp(-167360/RT)$$



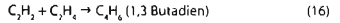
$$k_{14} = 10^{13} \exp(-301250/RT)$$



$$k_{15} = k_{15a}/k_{15b}$$

$$k_{15a} = 0,1 \times 10^{15} \exp(-343090/RT)$$

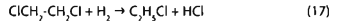
$$k_{15b} = 0,8 \times 10^9 \exp(-158990/RT)$$



$$k_{16} = k_{16a}/k_{16b}$$

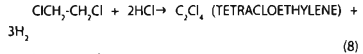
$$k_{16a} = 0,15 \times 10^9 \exp(-133890/RT)$$

$$k_{16b} = 0,5 \times 10^{13} \exp(-305430/RT)$$



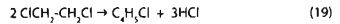
$$k_{17} = 5,00e^{-18} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 93.600kJ/kgmol và T₀ = 150°C, R = 8.314J/mol



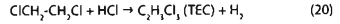
$$k_{18} = 1,00e^{-20} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 93.600kJ/kgmol và T₀ = 150°C, R = 8.314J/mol



$$k_{19} = 3,00e^{-21} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 93.600 kJ/kgmol và T₀ = 150°C, R = 8.314J/mol



$$k_{20} = 1,00e^{-20} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với E = 93.600kJ/kgmol và T₀ = 150°C, R = 8.314J/mol

Trong quá trình mô phỏng, dùng thiết bị đẩy lý tưởng PFR để mô phỏng thiết bị phản ứng clo hóa có tuần hoàn lại dòng EDC lỏng làm môi trường phản ứng. Nhiệt phản ứng tách ra thể hiện bằng dòng nhiệt lượng ra khỏi thiết bị. Quá trình clo hóa thể hiện thông qua các phương trình động học của các phản ứng. Các thông số nhiệt độ, áp suất sử dụng trong quá trình mô phỏng thiết bị clo hóa trực tiếp được tham khảo từ các công bố của các nhà bản quyền công nghệ [7 - 11]. Phản ứng tiến hành ở T = 80 - 120°C và áp suất P = 100 - 250kPa với tỷ lệ nguyên liệu ethylene/clo là 1/1, tỷ lệ ethylene/EDC tuần hoàn là 7/1.

Thiết bị phản ứng oxy clo hóa xúc tác tăng sôi được mô phỏng bởi thiết bị đẩy lý tưởng PFR với T = 200 - 230°C và P = 200 - 500 kPa. Nhiệt phản ứng tách ra để sản xuất hơi nước thể hiện bởi dòng nhiệt ra khỏi thiết bị. Nguyên liệu vào thiết bị phản ứng phụ thuộc vào lượng HCl tuần hoàn từ quá trình cracking EDC. Tỷ lệ HCl/ethylene là 1,8 và O₂/ethylene là 0,45. Quá trình sử dụng oxy tinh khiết vì vậy dùng dư ethylene, ethylene dư được tách ra và tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

Quá trình cracking EDC sản xuất VCM tiến hành ở pha khí không có xúc tác với nhiệt độ và áp suất cao (T = 530°C, P = 2.025kPa). Dòng nguyên liệu vào ban đầu được trao đổi nhiệt với dòng ra khỏi thiết bị phản ứng nhằm tận dụng

Bảng 3. Các công nghệ sản xuất EDC và VCM trên thế giới hiện nay

Tên công ty	Công nghệ	Đặc điểm	
		Công nghệ clo hóa	Công nghệ oxy clo hóa
DOW Chemical	DOW	HTC	Xúc tác cố định, sử dụng không khí
Shin-Etsu Chemical	ShinEstu	HTC	Xúc tác cố định, sử dụng oxy hoặc không khí
INEOS Group. Ltd	Ineos Vinyls	HTC và LTC	Xúc tác cố định, sử dụng oxy
Oxy Chemical	Oxy-vinyls	HTC	Xúc tác tầng sôi, hoặc xúc tác cố định, sử dụng không khí
Vinnolit GmbH & Co. KG	Vinnolit	HTC	Xúc tác tầng sôi, sử dụng oxy
Solvay (Solvin)	Solvin	HTC	Xúc tác tầng sôi
Mitsui Chemical	Mitsui	HTC	Xúc tác tầng sôi, sử dụng oxy

là hướng tới công nghệ oxy clo hóa ethylene với thiết bị xúc tác tầng sôi và tác nhân oxy hóa là oxy. Quá trình clo hóa sử dụng công nghệ clo hóa nhiệt độ cao có nhiều ưu điểm hơn.

3. Mô phỏng công nghệ bằng phần mềm Unisim Design R400 [2, 6, 11, 13 - 15]

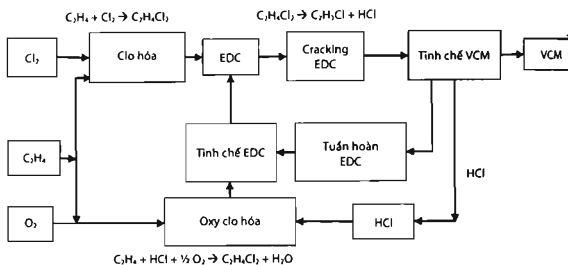
Bài báo mô phỏng công nghệ sản xuất EDC/VCM với công suất thiết kế là 330.000 tấn EDC/năm và 400.000 tấn VCM/năm theo sơ đồ khối trong Hình 1.

Thời gian làm việc của nhà máy là 8.000 giờ/năm, thông số dòng nguyên liệu và sản phẩm thể hiện ở Bảng 5.

Hệ nhiệt động sử dụng là SRK do hệ nhiệt động này thích hợp với các quá trình sử dụng hỗn hợp hydrocarbon và nước như trong quá trình sản xuất VCM. Thiết bị clo hóa trực tiếp, oxy clo hóa, cracking được mô phỏng bằng thiết bị phản ứng dòng chảy đều (hay còn gọi là thiết bị đẩy lý tưởng - PFR).

Các phản ứng của quá trình được nhập vào các gói phản ứng cùng với hệ số động học sau:

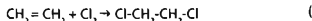
Quá trình clo hóa [17]:



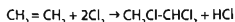
Hình 1. Sơ đồ khối công nghệ liên hợp sản xuất EDC/VCM [11, 12, 16]

Bảng 5. Thông số dòng nguyên liệu và sản phẩm

Nguyên liệu	Lưu lượng (kg/h)	Sản phẩm	Lưu lượng (kg/h)
Khí clo	590.000	EDC (thương phẩm)	41.250
Khí ethylene (clo hóa)	23.340	EDC (quá trình cracking EDC)	41.010
Khí ethylene (oxy-clo hóa)	11.240	Khí HCl	29.320
Khí oxy	6.433	VCM (thương phẩm)	50.000

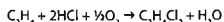


$k_1 = 11493 \exp(-17921/RT)$

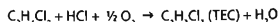


$k_2 = 8,517 \times 10^8 \exp(-60515/RT)$

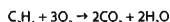
Quá trình oxy clo hóa [15]:



$k_3 = 10^{4.2} \exp(-40100/RT)$



$k_4 = 10^{13.23} \exp(-128040/RT)$



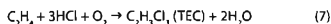
$k_5 = 10^{6.78} \exp(-112000/RT)$



$$k_6 = k_{6a}/k_{6b}$$

$$k_{6a} = 10^3 \exp(5,4 - 30.238/(\text{RT}))$$

$$k_{6b} = \exp(5,4 + 37.216/(\text{RT}))$$



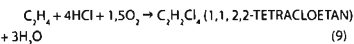
$$k_7 = 1,2 \times 10^7 \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800 \text{ kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



$$k_8 = 1,4 \times 10^7 \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800 \text{ kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



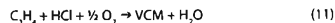
$$k_9 = 1,2 \times 10^7 \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800 \text{ kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



$$k_{10} = 10^7 \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800 \text{ kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



$$k_{11} = 2,5 \times 10^9 \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800 \text{ kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$

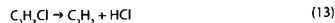
Quá trình cracking EDC [13,15]



$$k_{12} = k_{12a}/k_{12b}$$

$$k_{12a} = 10^{12,4} \exp(-E/RT) \text{ với } E = 2,4267 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}$$

$$k_{12b} = 0,3 \times 10^9 \exp(-184100/RT)$$



$$k_{13} = k_{13a}/k_{13b}$$

$$k_{13a} = 0,5 \times 10^{14} \exp(-288700/RT)$$

$$k_{13b} = 0,37 \times 10^9 \exp(-167360/RT)$$



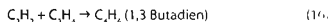
$$k_{14} = 10^{13} \exp(-301250/RT)$$



$$k_{15} = k_{15a}/k_{15b}$$

$$k_{15a} = 0,1 \times 10^{15} \exp(-343090/RT)$$

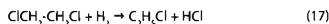
$$k_{15b} = 0,8 \times 10^9 \exp(-158990/RT)$$



$$k_{16} = k_{16a}/k_{16b}$$

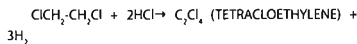
$$k_{16a} = 0,15 \times 10^9 \exp(-133890/RT)$$

$$k_{16b} = 0,5 \times 10^{11} \exp(-305430/RT)$$



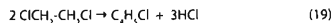
$$k_{17} = 5,00e^{-18} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600 \text{ kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314 \text{ J/mol}$



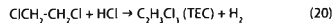
$$k_{18} = 1,00e^{-20} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600 \text{ kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314 \text{ J/mol}$



$$k_{19} = 3,00e^{-21} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600 \text{ kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314 \text{ J/mol}$



$$k_{20} = 1,00e^{-20} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600 \text{ kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314 \text{ J/mol}$

Trong quá trình mô phỏng, dùng thiết bị đẩy lý tưởng PFR để mô phỏng thiết bị phản ứng clo hóa có tuần hoàn lại dòng EDC lỏng làm môi trường phản ứng. Nhiệt phản ứng tách ra thể hiện bằng dòng nhiệt lượng ra khỏi thiết bị. Quá trình clo hóa thể hiện thông qua các phương trình động học của các phản ứng. Các thông số nhiệt độ, áp suất sử dụng trong quá trình mô phỏng thiết bị clo hóa trực tiếp được tham khảo từ các công bố của các nhà bản quyền công nghệ [7 - 11]. Phản ứng tiến hành ở $T = 80 - 120^\circ\text{C}$ và áp suất $P = 100 - 250 \text{ kPa}$ với tỷ lệ nguyên liệu ethylene/clo là 1/1, tỷ lệ ethylene/EDC tuần hoàn là 7/1.

Thiết bị phản ứng oxy clo hóa xúc tác tăng sôi được mô phỏng bởi thiết bị đẩy lý tưởng PFR với $T = 200 - 230^\circ\text{C}$ và $P = 200 - 500 \text{ kPa}$. Nhiệt phản ứng tách ra để sản xuất hơi nước thể hiện bởi dòng nhiệt ra khỏi thiết bị. Nguyên liệu vào thiết bị phản ứng phụ thuộc vào lượng HCl tuần hoàn từ quá trình cracking EDC. Tỷ lệ HCl/ethylene là 1,8 và $\text{O}_2/\text{ethylene}$ là 0,45. Quá trình sử dụng oxy tinh khiết vì vậy dùng dư ethylene, ethylene dư được tách ra và tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

Quá trình cracking EDC sản xuất VCM tiến hành ở pha khí không có xúc tác với nhiệt độ và áp suất cao ($T = 530^\circ\text{C}$, $P = 2.025 \text{ kPa}$). Dòng nguyên liệu vào ban đầu được trao đổi nhiệt với dòng ra khỏi thiết bị phản ứng nhằm tận dụng

Bảng 3. Các công nghệ sản xuất EDC và VCM trên thế giới hiện nay

Tên công ty	Công nghệ	Đặc điểm	
		Công nghệ clo hóa	Công nghệ oxy clo hóa
DOW Chemical	DOW	HTC	Xúc tác cố định, sử dụng không khí
Shin-Etsu Chemical	ShinEstu	HTC	Xúc tác cố định, sử dụng oxy hoặc không khí
INEOS Group, Ltd	Ineos Vinyls	HTC và LTC	Xúc tác cố định, sử dụng oxy
Oxy Chemical	Oxy-vinyls	HTC	Xúc tác tầng sôi, hoặc xúc tác cố định, sử dụng không khí
Vinnolit Gmbh & Co. KG	Vinnolit	HTC	Xúc tác tầng sôi, sử dụng oxy
Solvay (Solvin)	Solvin	HTC	Xúc tác tầng sôi
Mitsui Chemical	Mitsui	HTC	Xúc tác tầng sôi, sử dụng oxy

là hướng tới công nghệ oxy clo hóa ethylene với thiết bị xúc tác tầng sôi và tác nhân oxy hóa là oxy. Quá trình clo hóa sử dụng công nghệ clo hóa nhiệt độ cao có nhiều ưu điểm hơn.

3. Mô phỏng công nghệ bằng phần mềm NISIM Design R400 [2, 6, 11, 13 - 15]

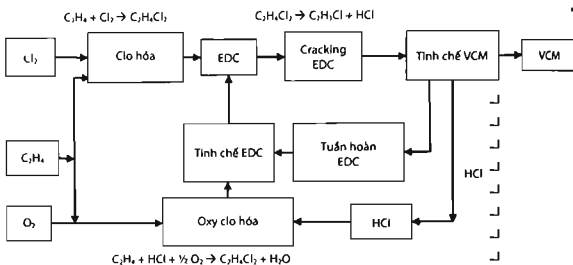
Bài báo mô phỏng công nghệ sản xuất EDC/VCM với công suất thiết kế là 330.000 tấn EDC/năm và 400.000 tấn VCM/năm theo sơ đồ khối trong Hình 1.

Thời gian làm việc của nhà máy là 8.000 giờ/năm, thông số dòng nguyên liệu và sản phẩm thể hiện ở Bảng 5.

Hệ nhiệt động sử dụng là SRK do hệ nhiệt động này thích hợp với các quá trình sử dụng hỗn hợp hydrocarbon và nước như trong quá trình sản xuất VCM. Thiết bị clo hóa trực tiếp, oxy clo hóa, cracking được mô phỏng bằng thiết bị phản ứng dòng chảy đều (hay còn gọi là thiết bị đẩy lý tưởng - PFR).

Các phản ứng của quá trình được nhập vào các góc phần ứng cùng với hệ số động học sau:

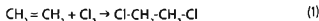
Quá trình clo hóa [17]:



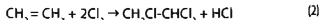
Hình 1. Sơ đồ khối công nghệ liên hợp sản xuất EDC/VCM [11, 12, 16]

Bảng 5. Thông số dòng nguyên liệu và sản phẩm

Nguyên liệu	Lưu lượng (kg/h)	Sản phẩm	Lưu lượng (kg/h)
Khí clo	590.000	EDC (thương phẩm)	41.250
Khí ethylene (clo hóa)	23.340	EDC (quá trình cracking EDC)	41.010
Khí ethylene (oxy-clo hóa)	11.240	Khí HCl	29.320
Khí oxy	6.433	VCM (thương phẩm)	50.000

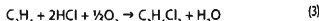


$$k_1 = 11493 \exp(-17921/RT)$$



$$k_2 = 8,517 \times 10^9 \exp(-60515/RT)$$

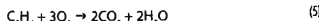
Quá trình oxy clo hóa [15]:



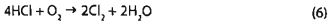
$$k_3 = 10^{4.2} \exp(-40100/RT)$$



$$k_4 = 10^{13.23} \exp(-128040/RT)$$



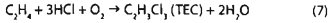
$$k_5 = 10^{6.78} \exp(-112000/RT)$$



$$k_8 = k_{8f}/k_{8b}$$

$$k_{8f} = 10^3 \exp(5,4 - 30.238/(RT))$$

$$k_{8b} = \exp(5,4 + 37.216/(RT))$$



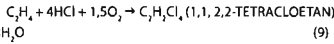
$$k_7 = 1,2 \times 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800\text{kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



$$k_8 = 1,4 \times 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800\text{kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



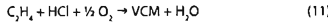
$$k_9 = 1,2 \times 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800\text{kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



$$k_{10} = 10^{-7} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800\text{kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$



$$k_{11} = 2,5 \times 10^{-9} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 37.800\text{kJ/kmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$

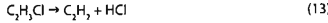
Quá trình cracking EDC [13,15]



$$k_{12} = k_{12f}/k_{12b}$$

$$k_{12f} = 10^{13,6} \exp(-E/RT) \text{ với } E = 2,4267 \times 10^5 \text{kJ/kmol}$$

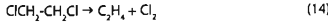
$$k_{12b} = 0,3 \times 10^9 \exp(-184100/RT)$$



$$k_{13} = k_{13f}/k_{13b}$$

$$k_{13f} = 0,5 \times 10^{14} \exp(-288700/RT)$$

$$k_{13b} = 0,37 \times 10^9 \exp(-167360/RT)$$



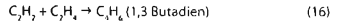
$$k_{14} = 10^{13} \exp(-301250/RT)$$



$$k_{15} = k_{15f}/k_{15b}$$

$$k_{15f} = 0,1 \times 10^{15} \exp(-343090/RT)$$

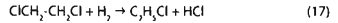
$$k_{15b} = 0,8 \times 10^9 \exp(-158990/RT)$$



$$k_{16} = k_{16f}/k_{16b}$$

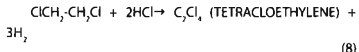
$$k_{16f} = 0,15 \times 10^9 \exp(-133890/RT)$$

$$k_{16b} = 0,5 \times 10^{13} \exp(-305430/RT)$$



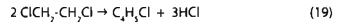
$$k_{17} = 5,00e^{-18} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600\text{kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314\text{J/mol}$



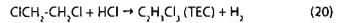
$$k_{18} = 1,00e^{-20} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600\text{kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314\text{J/mol}$



$$k_{19} = 3,00e^{-21} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600 \text{kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314\text{J/mol}$



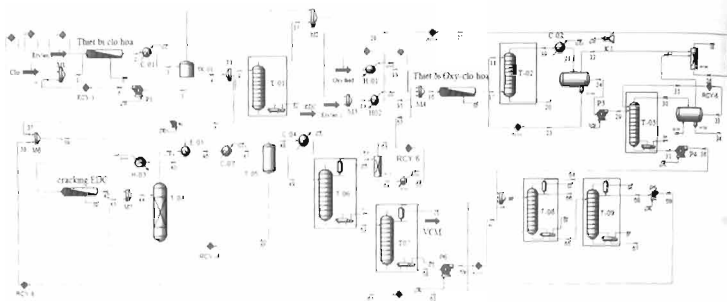
$$k_{20} = 1,00e^{-20} \exp(-E/R \times (1/T - 1/T_0))$$

Với $E = 93.600\text{kJ/kgmol}$ và $T_0 = 150^\circ\text{C}$, $R = 8.314\text{J/mol}$

Trong quá trình mô phỏng, dùng thiết bị đẩy lý tưởng PFR để mô phỏng thiết bị phản ứng clo hóa có tuần hoàn lại dòng EDC lỏng làm môi trường phản ứng. Nhiệt phản ứng tách ra thể hiện bằng dòng nhiệt lượng ra khỏi thiết bị. Quá trình clo hóa thể hiện thông qua các phương trình động học của các phản ứng. Các thông số nhiệt độ, áp suất sử dụng trong quá trình mô phỏng thiết bị clo hóa trực tiếp được tham khảo từ các công bố của các nhà bản quyền công nghệ [7 - 11]. Phản ứng tiến hành ở $T = 80 - 120^\circ\text{C}$ và áp suất $P = 100 - 250\text{kPa}$ với tỷ lệ nguyên liệu ethylene/clo là 1/1, tỷ lệ ethylene/EDC tuần hoàn là 7/1.

Thiết bị phản ứng oxy clo hóa xúc tác tầng sôi được mô phỏng bởi thiết bị đẩy lý tưởng PFR với $T = 200 - 230^\circ\text{C}$ và $P = 200 - 500 \text{kPa}$. Nhiệt phản ứng tách ra để sản xuất hơi nước thể hiện bởi dòng nhiệt ra khỏi thiết bị. Nguyên liệu vào thiết bị phản ứng phụ thuộc vào lượng HCl tuần hoàn từ quá trình cracking EDC. Tỷ lệ HCl/ethylene là 1,8 và $\text{O}_2/\text{ethylene}$ là 0,45. Quá trình sử dụng oxy tinh khiết vì vậy dùng dư ethylene, ethylene dư được tách ra và tuần hoàn lại thiết bị phản ứng.

Quá trình cracking EDC sản xuất VCM tiến hành ở pha khí không có xúc tác với nhiệt độ và áp suất cao ($T = 530^\circ\text{C}$, $P = 2.025\text{kPa}$). Dòng nguyên liệu vào ban đầu được trao đổi nhiệt với dòng ra khỏi thiết bị phản ứng nhằm tận dụng



Hình 2. Sơ đồ mô phỏng phòng công nghệ liên hợp sản xuất EDC/VCM

nhật và điều chỉnh nhiệt độ lò phản ứng. Quá trình tiến hành trong lò cracking nhiệt sử dụng khí nhiên liệu trong nhà máy.

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Kết quả mô phỏng công nghệ

Sơ đồ mô phỏng công nghệ liên hợp sản xuất EDC/VCM được trình bày trong Hình 2.

Từ kết quả mô phỏng thu được:

- + Độ chuyển hóa của quá trình clo hóa là 99,27%, quá trình oxy clo hóa là 99,6% và quá trình cracking EDC sản xuất VCM là 60%.

- + EDC thương phẩm có độ tinh khiết đạt 99,6% với lưu lượng là 41.210kg/h tương đương 330.000 tấn EDC/năm. VCM có độ tinh khiết đạt 99,98% với lưu lượng 50.050kg/h tương đương với 400 000 tấn VCM/năm.

- + Thể tích thiết bị phản ứng clo hóa trực tiếp $V = 200\text{m}^3$; chiều dài $L = 28,29\text{m}$; đường kính $D = 3\text{m}$.

- + Thể tích thiết bị phản ứng oxy clo hóa $V = 170\text{m}^3$; chiều dài $L = 34,63\text{m}$; đường kính $D = 2,5\text{m}$.

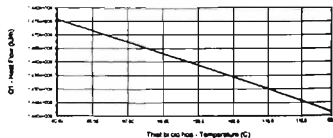
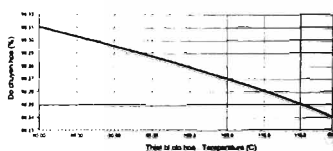
- + Thể tích thiết bị phản ứng cracking EDC $V = 375\text{m}^3$; chiều dài $L = 250\text{m}$ gồm 191 đoạn ống đường kính $D = 0,1\text{m}$.

4.2. Nghiên cứu đánh giá thông số kỹ thuật 3 thiết bị phản ứng chính

4.2.1 Thiết bị clo hóa trực tiếp ethylene sản xuất EDC

Nhiệt độ tiến hành phản ứng clo hóa:

Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ chuyển hóa của phản



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ chuyển hóa phản ứng clo hóa và nhiệt lượng cần tách

ứng clo hóa: từ đồ thị Hình 3 nhận thấy nhiệt độ của thiết bị phản ứng tăng từ 80 - 120°C thì độ chuyển hóa của phản ứng clo hóa giảm từ 99,31% xuống 99,24%. Độ chuyển hóa giảm do phản ứng tỏa nhiệt thuận lợi khi tiến hành ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, nhóm tác giả nhận thấy độ chuyển hóa của phản ứng chính giảm không nhiều. Vì vậy, chọn điều kiện làm việc tối ưu cho thiết bị clo hóa là 120°C vì khi đó lượng EDC lạnh tuần hoàn cần dùng để điều khiển nhiệt độ phản ứng là ít hơn, tốn ít năng lượng cho bơm và cho quá trình làm lạnh hơn (thể hiện qua sự giảm dòng nhiệt Q1 trong quá trình mô phỏng).

Khi thay đổi áp suất, độ chuyển hóa của phản ứng chính hầu như không thay đổi. Tuy nhiên, chọn khoảng làm việc thích hợp của thiết bị clo hóa là 100 - 250kPa vì

khí làm việc ở áp suất thấp hơn 100kPa trên thực tế sẽ khó điều khiển, làm việc ở áp suất cao hơn 250kPa thì tốn kém chi phí cho quá trình chế tạo thiết bị.

4.2.2. Thiết bị oxy clo hóa ethylene sản xuất EDC

Nhiệt độ tiến hành phản ứng oxy clo hóa ethylene:

Khảo sát độ chuyển hóa của phản ứng chính khi nhiệt độ làm việc của thiết bị phản ứng tăng từ 200°C lên 300°C (Hình 5) nhận thấy:

Trong khoảng từ 200 - 220°C, độ chuyển hóa của phản ứng chính tăng mạnh từ 95 - 99,4% do nhiệt độ tăng làm tăng tốc độ phản ứng do đó tăng độ chuyển hóa. Độ chuyển hóa tốt nhất khi nhiệt độ trong khoảng 220 - 230°C khi đó đạt trên 99,5% theo HCl. Khi nhiệt độ làm việc của thiết bị phản ứng lớn hơn 230°C thì độ chuyển hóa phản ứng chính giảm do nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình oxy hóa sâu, độ chuyển hóa của phản ứng phụ tăng.

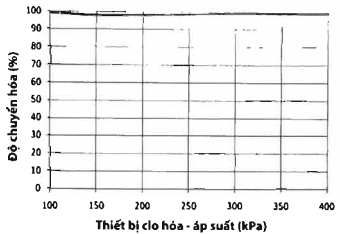
Ảnh hưởng của tốc độ không gian thể tích khí:

Tốc độ không gian thể tích khí [GHSV (h⁻¹) = tốc độ dòng nguyên liệu khí (m³/h)/(thể tích thiết bị (m³))] là đại lượng nghịch đảo với thời gian lưu. Khảo sát tốc độ thể tích 40 - 130h⁻¹ tương đương thời gian lưu trong thiết bị phản ứng là 31,6 giây đến 10,5 giây (Hình 6). Nhận thấy rằng khi tốc độ thể tích tăng (tức là thời gian lưu trong thiết bị phản ứng giảm) dẫn tới độ chuyển hóa của phản ứng oxy clo hóa giảm. Chọn tốc độ thể tích là 77h⁻¹ (tương ứng với thời gian lưu là 18 giây) và độ chuyển hóa phản ứng chính là 99,56% vừa đảm bảo chỉ tiêu kỹ thuật công nghệ, vừa tiết kiệm được vật liệu chế tạo.

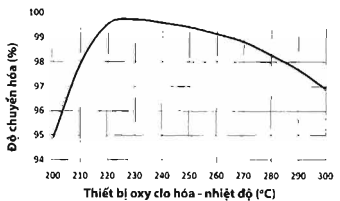
4.2.3. Thiết bị cracking EDC sản xuất VCM

Yếu tố ảnh hưởng lớn nhất đến hiệu suất quá trình là nhiệt độ tiến hành cracking EDC. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ chuyển hóa của phản ứng (Hình 7 và 8) nhận thấy:

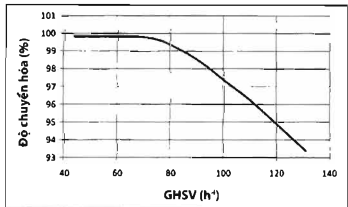
Trong khoảng nhiệt độ từ 480 - 530°C thì độ chuyển hóa phản ứng cracking EDC tăng theo nhiệt độ. Tại T = 530°C độ chuyển hóa đạt trên 70%. Tuy nhiên, khi làm việc ở nhiệt độ cao, độ chuyển hóa của phản ứng chính lớn, lượng VCM nhiều sẽ thúc đẩy quá trình tạo cốc làm giảm hiệu suất của quá trình. Vì vậy trong quá trình cracking điều chỉnh nhiệt độ đảm bảo độ chuyển hóa phản ứng là 50 - 60%, lượng EDC chưa phản ứng được tách đưa sang khu vực tinh chế và cho tuần hoàn lại thiết bị phản ứng, khi đó hiệu suất của quá trình là 95 - 98%. Mặt khác, việc tăng nhiệt độ quá trình cracking cũng dẫn tới quá trình



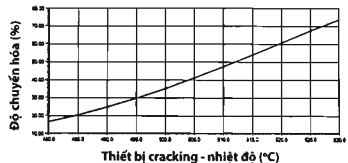
Hình 4. Ảnh hưởng của áp suất đến độ chuyển hóa của phản ứng clo hóa



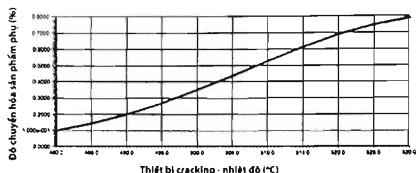
Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa của phản ứng oxy clo hóa



Hình 6. Ảnh hưởng của tốc độ thể tích đến độ chuyển hóa của phản ứng oxy clo hóa



Hình 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ chuyển hóa phản ứng cracking EDC



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ chuyển hóa phản ứng phụ trong quá trình cracking EDC

cracking sâu tạo nhiều sản phẩm phụ (Hình 8). Do vậy, chọn nhiệt độ làm việc của thiết bị là 520°C đảm bảo độ chuyển hóa của phản ứng 60% trong khoảng cho phép. Nhiệt độ này phù hợp với nhiệt độ làm việc từ nhà bán quyền Vinnolit [11].

5. Kết luận

1. Đã mô phỏng công nghệ sản xuất đồng thời EDC và VCM với công suất 330.000 tấn EDC/năm và 400.000 tấn VCM/năm bằng phần mềm Unisim Design R400.

2. Nghiên cứu tối ưu hóa các thông số kỹ thuật của ba thiết bị phản ứng chính cho thấy:

Thiết bị clo hóa ethylene sản xuất EDC làm việc ở $T = 120^{\circ}\text{C}$ và $P = 100\text{kPa}$ cho độ chuyển hóa > 99% đồng thời năng lượng tiêu tốn cho bơm và quá trình làm lạnh thấp.

Thiết bị oxy clo hóa ethylene sản xuất EDC làm việc ở $T = 230^{\circ}\text{C}$ với tỷ lệ nguyên liệu HCl/ethylene là 1,8, oxy/ethylene là 0,45. Thời gian lưu là 18 giây tương ứng với thể tích thiết bị là 170m³.

Thiết bị cracking EDC sản xuất VCM làm việc ở $T = 520^{\circ}\text{C}$ cho độ chuyển hóa là 60%, lượng sản phẩm phụ thấp.

Tài liệu tham khảo

1. <http://www.thesaigontimes.vn/Home/kinhdoanh/dautu/71116/>

2. Jeremy Dry, Bryce Lawson, Phuong Le, Israel Osisanya, Deepa Patel, Anecia Shelton. *Vinyl chloride production - Capstone design project spring 2003*. Chemical Engineering - University of Oklahoma. 2003.

3. Phạm Thanh Huyền, Nguyễn Hồng Liên. *Công nghệ tổng hợp hữu cơ - hóa dầu*. Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật. 2006.

4. *Ulman Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th edition, Wiley, 2004.

5. *Hydrocarbon processing*. 3/2003.

6. Y.Saeki, T.Emura. *Technical progress for PVC production*. Former Shin Dai Vinyl Corporation, Tokyo 105-0003, 19/11/2001.

7. INEOS Technologies. *Fact File Solutions for petrochemicals*.

8. http://www.ineostechnologies.com/68-edc-technology_benefits.htm

9. <http://www.oxy.com/OurBusinesses/ChemTechnologyLicensing/Pages/Overview.aspx>

10. <http://www.oxy.com/OurBusinesses/ChemTechnologyLicensing/Pages/OxyChlorination.aspx>

11. Uhe. *Vinyl chloride and polyvinyl chloride*. 30/3/2009.

12. <http://www.shinetsu.nl/en/production-product/pvc-plant>

13. A.C.Dimian, C.S.Bildea. *Chemical Process Design - Computer-Aided Case Studies*. Wiley-VCH. 2008.

14. United States Patent. US 7,671,244 B2. *Method for producing 1,2 - Dichloroethane by means of ethylene chlorination*. 2/3/2010.

15. A. Lakshmanan, W.C. Rooney, L.T. Biegler. *Model study for reactor network synthesis: the vinyl chloride process*. Computers and Chemical Engineering 1999; p. 479 - 495.

16. <http://www.dow.com/productsafety/finder/vinyl.htm>

17. Joaquin A. Orejas. *Model evaluation for industrial process of direct chlorination of ethylene in a bubble-column reactor with external recirculation*. Chemical Engineering Science. 2001; 56: p. 513 - 522.