



**Hóa học dầu  
mỏ và khí**

# MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC .....	1
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN .....	6
BÀI 1 .....	7
NGUỒN GỐC DẦU MỎ VÀ KHÍ .....	7
Mã bài: HD A1 .....	7
Giới thiệu.....	7
Mục tiêu thực hiện .....	7
Nội dung chính .....	7
1.1. Nguồn gốc vô cơ .....	7
1.2. Nguồn gốc hữu cơ.....	8
1.3. Câu hỏi và bài tập.....	10
BÀI 2 .....	11
THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ PHÂN LOẠI DẦU MỎ .....	11
Mã bài: HD A2 .....	11
Giới thiệu.....	11
Mục tiêu thực hiện .....	11
Nội dung chính .....	11
2.1. Thành phần hydrocarbon trong dầu mỏ .....	11
2.1.1. Hydrocarbon parafinic.....	11
2.1.2. Hydrocarbon naphtenic.....	12
2.1.3. Hydrocarbon thơm (aromatic).....	13
2.1.4. Hydrocarbon loại hỗn hợp naphten – aromat .....	14
2.2. Các thành phần phi hydrocarbon .....	14
2.2.1. Các chất chứa lưu huỳnh .....	14
2.2.2. Các chất chứa nitơ .....	15
2.2.3. Các chất chứa oxy .....	16
2.2.4. Các kim loại nặng .....	16
2.2.5. Các chất nhựa và asphalten .....	16
2.2.6. Nước .....	17
2.3. Phân loại dầu mỏ .....	17
2.3.1. Phân loại dầu mỏ dựa vào bản chất hóa học.....	17

2.3.2. Phân loại dầu mỡ theo bản chất vật lý .....	18
2.4. Thành phần và phân loại khí .....	19
2.4.1. Phân loại .....	19
2.4.2. Thành phần .....	19
2.5. Câu hỏi và bài tập .....	20
BÀI 3 .....	21
CÁC ĐẶC TÍNH CỦA DẦU THÔ VÀ SẢN PHẨM DẦU MỠ .....	21
Mã bài:HDA3 .....	21
Giới thiệu.....	21
Mục tiêu thực hiện .....	21
Nội dung chính .....	21
3.1. Tính bay hơi .....	21
3.2. Tính bắt cháy.....	22
3.3. Tính lưu chuyển.....	23
3.3.1. Tỷ trọng .....	23
3.3.2. Độ nhớt .....	23
3.3.3. Tính lưu chuyển trong điều kiện lạnh .....	24
3.4. Tính ăn mòn và sự độc hại của các sản phẩm dầu mỡ.....	25
3.5. Các biện pháp bảo quản các sản phẩm dầu mỡ .....	25
3.6. Câu hỏi và bài tập.....	26
BÀI 4 .....	27
ỨNG DỤNG CỦA CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỠ .....	27
Mã bài: HD A4 .....	27
Giới thiệu.....	27
Mục tiêu thực hiện .....	27
Nội dung chính .....	28
4.1. Phân đoạn khí .....	28
4.1.1. Khí làm nguyên liệu tổng hợp hóa dầu.....	28
4.1.2. Khí làm nhiên liệu đốt.....	29
4.2. Phân đoạn xăng .....	34
4.2.1. Thành phần hóa học .....	34
4.2.2. Xăng làm nhiên liệu .....	34
4.2.3. Các ứng dụng khác của xăng.....	45
4.3. Phân đoạn kerosen .....	46
4.3.1. Thành phần hóa học.....	46

4.3.2. Ứng dụng .....	47
4.4. Phân đoạn gasoil nhẹ .....	50
4.4.1. Thành phần hóa học .....	50
4.4.2. Ứng dụng của phân đoạn gasoil nhẹ .....	50
4.5. Phân đoạn gasoil nặng (Phân đoạn dầu nhờn) .....	52
4.5.1. Thành phần hóa học .....	52
4.5.2. Ứng dụng của phân đoạn để sản xuất dầu nhờn .....	53
4.5.3. Ứng dụng của phân đoạn để sản xuất sản phẩm trắng .....	57
4.6. Phân đoạn cặn dầu mỡ (cặn gudon) .....	57
4.6.1. Thành phần hóa học.....	57
4.6.2. Ứng dụng của phân đoạn cặn gudron .....	58
4.7. Câu hỏi và bài tập .....	60
BÀI 5 .....	62
CÁC ĐẶC TRƯNG VẬT LÝ VÀ SỰ ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG DẦU MỠ	62
Mã bài: HD A5 .....	62
Giới thiệu.....	62
Mục tiêu thực hiện .....	62
Nội dung chính .....	62
5.1. Xác định các đặc trưng vật lý của phân đoạn dầu mỡ .....	62
5.1.1. Thành phần chưng cất phân đoạn .....	62
5.1.2. Áp suất hơi bão hòa .....	63
5.1.3. Tỷ trọng .....	64
5.1.4. Độ nhớt .....	65
5.1.5. Đường cong điểm sôi thực.....	66
5.1.6. Điểm anilin.....	67
5.1.7. Nhiệt độ chớp cháy .....	68
5.1.8. Nhiệt độ đông đặc, điểm đông đặc và điểm kết tinh.....	69
5.1.9. Nhiệt cháy .....	70
5.1.10. Hàm lượng nước trong phân đoạn dầu mỡ .....	70
5.1.11. Trị số octan.....	71
5.2. Đánh giá chất lượng của dầu mỡ qua các đặc trưng sau .....	71
5.2.1. Thành phần hydrocacbon trong dầu mỡ.....	71

5.2.2.	Tỷ trọng .....	72
5.2.3.	Hệ số đặc trưng K .....	72
5.2.4.	Hàm lượng các hợp chất chứa các nguyên tố dị thể	72
5.2.5.	Độ nhớt .....	73
5.2.6.	Nhiệt độ đông đặc .....	74
5.2.7.	Nhiệt độ chớp cháy .....	74
5.2.8.	Hàm lượng cốc conradson .....	74
5.2.9.	Kim loại nặng trong dầu .....	74
5.3.	Câu hỏi và bài tập .....	75
	TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	76

## **GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN**

### **Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun:**

Là mô đun đầu tiên trước khi học viên học vào kiến thức chuyên ngành, là tiền đề cho học viên tiếp cận với lĩnh vực dầu khí sau này.

### **Mục tiêu của mô đun:**

Mô đun nhằm trang bị cho học viên có đủ kiến thức cơ bản một cách khái quát nhất về chuyên ngành hóa dầu. Giúp cho học viên dễ dàng tiếp thu các kiến thức chuyên ngành.

- Biết được nguồn gốc của dầu mỏ và sự hình thành dầu mỏ
- Biết được thành phần hóa học của dầu mỏ
- Nắm được các ứng dụng của dầu mỏ trong đời sống

### **Mục tiêu thực hiện của mô đun:**

Học xong mô đun này học viên có khả năng:

- Mô tả được thành phần hóa học của dầu mỏ
- Phân loại được dầu mỏ
- Đánh giá được chất lượng của dầu thô và sản phẩm dầu thông qua các tính chất hóa lý đặc trưng.
- Mô tả được các ứng dụng của các phân đoạn dầu mỏ.

### **Nội dung chính/các bài của mô đun:**

Bài 1: Nguồn gốc của dầu mỏ và khí

Bài 2: Thành phần hóa học và phân loại dầu mỏ

Bài 3: Các đặc tính của dầu thô và sản phẩm dầu mỏ

Bài 4: Ứng dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Bài 5: Các đặc trưng vật lý và sự đánh giá chất lượng dầu mỏ

### CÁC HÌNH THỨC HỌC TẬP CHÍNH TRONG MÔ ĐUN

- Học trên lớp các kiến thức cơ bản về hóa học dầu mỏ và khí
- Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến hóa học dầu mỏ và khí
- Tham quan các thiết bị hóa dầu-Khảo cứu thị trường cung cấp dầu thô và khí trên thế giới và ở Việt Nam

### YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

#### Về kiến thức

- Giải thích được các phản ứng trong quá trình hình thành dầu mỏ và khí.
- Mô tả được thành phần của dầu thô
- Mô tả được ứng dụng của các phân đoạn dầu mỏ
- Nắm được các đặc trưng hóa lý của dầu thô và đánh giá chất lượng dầu thô và sản phẩm dầu.

#### Về kỹ năng

- Trả lời được các câu hỏi trong quá trình học.
- Nghiên cứu tìm kiếm tài liệu liên quan đến quá trình học
- Làm được các tiểu luận và tổ chức thuyết trình trước lớp.
- Học hỏi và giúp đỡ bạn để hiểu tốt các nội dung của mô đun, làm cơ sở học mô đun tiếp theo.

#### Về thái độ

- Nghiêm túc trong học tập và tìm kiếm tài liệu.
- Chủ động tìm kiếm các thông tin trên mạng.

# BÀI 1

## NGUỒN GỐC DẦU MỎ VÀ KHÍ

Mã bài: HD A1

### Giới thiệu

Dầu mỏ và khí là những khoáng chất phong phú nhất trong tự nhiên, chúng có mặt ở nhiều nơi trong lòng đất. Để giúp cho việc tìm kiếm các khu vực chứa dầu khí, ta đi nghiên cứu nguồn gốc của dầu khí là rất quan trọng

Có rất nhiều ý kiến tranh luận về nguồn gốc của dầu khí, nhưng chủ yếu là hai giả thuyết:

- Giả thuyết về nguồn gốc vô cơ
- Giả thuyết về nguồn gốc hữu cơ

### Mục tiêu thực hiện

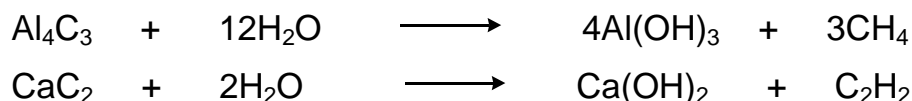
Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả nguồn gốc của dầu mỏ và khí

### Nội dung chính

#### 1.1. Nguồn gốc vô cơ

Theo giả thuyết này trong lòng Trái đất có chứa các cacbua kim loại như  $Al_4C_3$ ,  $CaC_2$ . Các chất này bị phân hủy bởi nước để tạo ra  $CH_4$  và  $C_2H_2$ :



Các chất khởi đầu đó ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ) qua quá trình biến đổi dưới tác dụng của nhiệt độ, áp suất cao trong lòng đất và xúc tác là các khoáng sét, tạo thành các hydrocacbon có trong dầu khí.

Để chứng minh cho điều đó, năm 1866, Berthelot đã tổng hợp được hydrocacbon thơm từ axetylen ở nhiệt độ cao trên xúc tác. Năm 1901, Sabatier và Sendereus đã thực hiện phản ứng hydro hóa axetylen trên xúc tác Niken và sắt ở nhiệt độ trong khoảng 200 – 300<sup>0</sup>C, đã thu được một loạt các hydrocacbon tương ứng như trong thành phần của dầu. Cùng với hàng loạt các thí nghiệm như trên, giả thuyết về nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ đã được chấp nhận trong một thời gian khá dài.



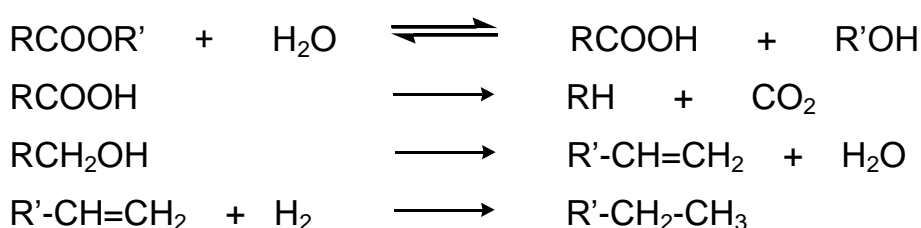
Sau này, khi trình độ khoa học và kỹ thuật ngày càng phát triển thì người ta bắt đầu hoài nghi luận điểm trên vì:

- Đã phân tích được (bằng các phương pháp hiện đại) trong dầu mỏ có chứa các Porphyrin có nguồn gốc từ động thực vật.
- Trong vỏ quả đất, hàm lượng cacbua kim loại là không đáng kể.
- Các hydrocacbon thường gặp trong các lớp trầm tích, tại đó nhiệt độ ít khi vượt quá 150-200<sup>0</sup>C (vì áp suất rất cao), nên không đủ nhiệt độ cần thiết cho phản ứng hóa học xảy ra.

Chính vì vậy mà giả thuyết nguồn gốc vô cơ ngày càng phai mờ do có ít căn cứ.

## 1.2. Nguồn gốc hữu cơ

Đó là giả thuyết về sự hình thành dầu mỏ từ các vật liệu hữu cơ ban đầu. Những vật liệu đó chính là xác động thực vật biển, hoặc trên cạn nhưng bị các dòng sông cuốn trôi ra biển. Ở trong nước biển có rất nhiều các loại vi khuẩn hiếu khí và yếm khí, cho nên khi các động thực vật bị chết, lập tức bị chúng phân hủy. Những phần nào dễ bị phân hủy (như các chất Albumin, các hydrat cacbon) thì bị vi khuẩn tấn công trước tạo thành các chất dễ tan trong nước hoặc khí bay đi, các chất này sẽ không tạo nên dầu khí. Ngược lại, các chất khó bị phân hủy (như các protein, chất béo, rượu cao phân tử, sáp, dầu, nhựa) sẽ dần lắng đọng tạo nên lớp trầm tích dưới đáy biển; đây chính là các vật liệu hữu cơ đầu tiên của dầu khí. Các chất này qua hàng triệu năm biến đổi sẽ tạo thành các hydrocacbon ban đầu:



Theo tác giả Petrov, các axit béo của thực vật thường là các axit béo không no, sẽ biến đổi tạo thành  $\alpha$ -lacton, sau đó tạo thành naphthen hoặc aromat:

Thuyết nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ cho phép giải thích được nhiều hiện tượng trong thực tế. Chẳng hạn như: dầu mỏ ở các nơi hầu như đều

khác nhau, sự khác nhau đó có thể là do vật liệu hữu cơ ban đầu. Ví dụ, nếu vật liệu hữu cơ ban đầu giàu chất béo thì có thể tạo ra loại dầu parafinic...

Dầu được sinh ra rải rác trong các lớp trầm tích, được gọi là “đá mẹ”. Do áp suất ở đây cao nên chúng bị đẩy ra ngoài và buộc phải di cư đến nơi ở mới qua các tầng “đá chứa” thường có cấu trúc rỗng xốp. Sự di chuyển tiếp tục xảy ra cho đến khi chúng gặp điều kiện thuận lợi để có thể ở lại đáy và tích tụ thành dầu mỏ.

Trong quá trình di chuyển, dầu mỏ phải đi qua các tầng đá xốp, có thể sẽ xảy ra sự hấp phụ, các chất có cực bị hấp phụ và ở lại các lớp đá, kết quả là dầu sẽ nhẹ hơn và sạch hơn. Nhưng nếu quá trình di chuyển của dầu bị tiếp xúc với oxy không khí, chúng có thể bị oxy hóa dẫn đến tạo các hợp chất chứa các dị nguyên tố, làm dầu bị giảm chất lượng.

Khi dầu tích tụ và nằm trong các mỏ dầu, quá trình biến đổi hầu như ít xảy ra nếu mỏ dầu kín. Trong trường hợp có các khe hở, oxy, nước khí quyển có thể lọt vào, sẽ xảy ra biến chất theo chiều hướng xấu đi do phản ứng hóa học.

Các hydrocacbon ban đầu của dầu khí thường có phân tử lượng rất lớn ( $C_{30} - C_{40}$ ), thậm chí cao hơn. Các chất hữu cơ này nằm trong lớp trầm tích sẽ chịu nhiều biến đổi hóa học dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, xúc tác (là khoáng sét). Người ta thấy rằng, cứ lún chìm sâu xuống 30 mét, thì nhiệt độ trong lớp trầm tích tăng từ  $0,54 - 1,20^{\circ}C$ , còn áp suất tăng từ  $3 - 7,5$  atm. Nhưng vậy ở độ sâu càng lớn, nhiệt độ, áp suất càng tăng và trong các lớp trầm tích tạo dầu khí, nhiệt độ có thể lên tới  $100 - 200^{\circ}C$  và áp suất từ  $200 - 1000$  at. Ở điều kiện này, các hydrocacbon có phân tử lớn, mạch dài, cấu trúc phức tạp sẽ phân hủy nhiệt, tạo thành các chất có phân tử nhỏ hơn, cấu trúc đơn giản hơn, số lượng vòng thơm ít hơn...

Thời gian dài cũng là các yếu tố thúc đẩy quá trình cracking xảy ra mạnh hơn. Chính vì vậy, tuổi dầu càng cao, độ lún chìm càng sâu, dầu được tạo thành càng chứa nhiều hydrocacbon với trọng lượng phân tử càng nhỏ. Sâu hơn nữa có khả năng chuyển hóa hoàn toàn thành khí, trong đó khí metan là bền vững nhất nên hàm lượng của nó rất cao. Cũng chính vì vậy, khi tầng

chiều sâu của các giếng khoan thăm dò dầu khí thì xác suất tìm thấy khí thường cao hơn.

### **1.3. Câu hỏi và bài tập**

1. Theo thuyết nguồn gốc vô cơ thì dầu mỏ được hình thành như thế nào?
2. Tại sao thành phần các mỏ dầu lại khác nhau?
3. Bằng chứng nào chứng tỏ dầu mỏ có nguồn gốc hữu cơ?
4. Tại sao trong quá trình “di cư” dầu lại biến đổi chất lượng, theo chiều hướng nào? Vì sao?
5. Vì sao tuổi dầu càng cao thì càng chứa nhiều hydrocacbon với trọng lượng phân tử càng nhỏ?

## BÀI 2

# THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ PHÂN LOẠI DẦU MỎ

### Mã bài: HD A2

#### **Giới thiệu**

Dầu mỏ là một hỗn hợp rất phức tạp, trong đó có hàng trăm cấu tử khác nhau. Mỗi loại dầu mỏ được đặc trưng bởi thành phần riêng, nhưng về bản chất, chúng đều có các hydrocacbon là thành phần chính, chiếm 60 đến 90% trọng lượng dầu, còn lại là các chất chứa oxy, lưu huỳnh, nitơ... Trong khí còn chứa các khí trơ như:  $N_2$ , He, Ar.... Một điều cần lưu ý là tuy dầu mỏ trên thế giới rất khác nhau về thành phần hóa học, nhưng lại rất giống nhau về thành phần nguyên tố (hàm lượng C dao động trong khoảng 83 đến 87%, còn H từ 11 đến 14%).

#### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả được thành phần của dầu mỏ
- Phân loại dầu mỏ

#### **Nội dung chính**

- Thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ
- Các thành phần phi hydrocacbon trong dầu mỏ
- Phân loại dầu mỏ
- Thành phần và phân loại khí

#### **2.1. Thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ**

Hydrocacbon là thành phần chính của dầu, hầu như các loại hydrocacbon (trừ olefin) đều có mặt trong dầu mỏ. Chúng được chia thành các nhóm parafin, naphten, aromat, hỗn hợp naphten–aromat.

##### **2.1.1. Hydrocacbon parafinic**

Hydrocacbon parafinic (còn gọi là alcan) là loại hydrocacbon phổ biến nhất. Trong dầu mỏ chúng tồn tại ở ba dạng: khí, lỏng, rắn. Các hydrocacbon khí ( $C_1-C_4$ ), khi nằm trong dầu, do áp suất cao nên chúng tồn tại ở thể lỏng và hòa tan trong dầu mỏ. Sau khi khai thác, do áp suất giảm, chúng thoát ra khỏi

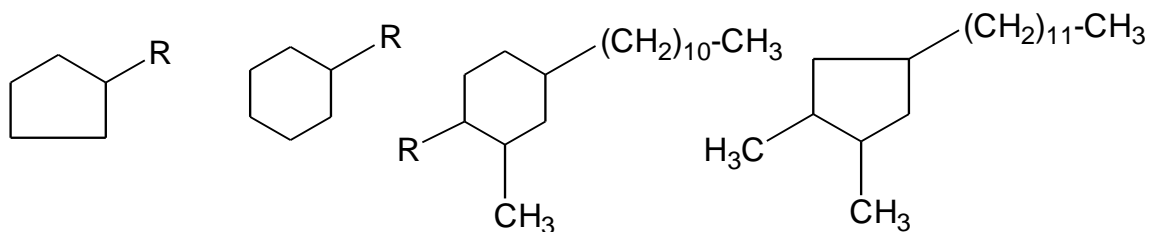
dầu. Các khí này gồm metan, etan, propan và butan gọi là khí đồng hành, ngoài ra còn có một lượng rất nhỏ pentan bay hơi ra cùng.

Trong dầu mỏ có hai loại parafin: n-parafin và izo-parafin, trong đó n-parafin chiếm đa số (25–30% thể tích) chúng có số nguyên tử từ  $C_1$  đến  $C_{45}$ . Các n – parafin có số nguyên tử cacbon bằng hoặc lớn hơn  $C_{18}$ , ở nhiệt độ thường chúng là chất rắn. Các parafin này có thể hòa tan trong dầu hoặc tạo thành các tinh thể lơ lửng trong dầu. Khi hàm lượng các parafin lớn quá cao, dầu có thể bị đông đặc, gây khó khăn cho quá trình vận chuyển. Hàm lượng của chúng càng cao, nhiệt độ đông đặc của dầu càng lớn. Khi bơm và vận chuyển các loại dầu này phải áp dụng các phương pháp sau: Gia nhiệt đường ống, cho thêm phụ gia, tách bớt parafin rắn tại nơi khai thác để hạ điểm đông đặc. Các parafin rắn tách từ dầu thô là nguyên liệu quý để tổng hợp hóa học, để điều chế chất tẩy rửa tổng hợp, tơ sợi nhân tạo, phân bón, chất dẻo...

Các izo – parafin thường chỉ nằm ở phần nhẹ và phần có nhiệt độ sôi trung bình của dầu. Chúng thường có cấu trúc đơn giản, mạch chính dài, nhánh phụ ít và ngắn, nhánh phụ thường là nhóm metyl. Các izo – parafin có số cacbon từ  $C_5$  đến  $C_{10}$  là các cấu tử rất quý, chúng làm tăng khả năng chống kích nổ (tăng trị số octan) của xăng.

### 2.1.2. Hydrocacbon naphtenic

Naphtenic (xyclo parafin) là một trong số hydrocacbon phổ biến và quan trọng trong dầu mỏ. Hàm lượng có thể thay đổi từ 30 đến 60% trọng lượng. Chúng thường ở dạng vòng 5, 6 cạnh, cũng có thể ở dạng ngưng tụ 2 hoặc 3 vòng. Các hydrocacbon naphtenic có mặt trong các phân đoạn nhẹ (thường là một vòng và ít nhánh phụ) hoặc ở phần nhiệt độ trung bình và cao (khi đó là các cấu tử có nhiều vòng và nhánh phụ dài).



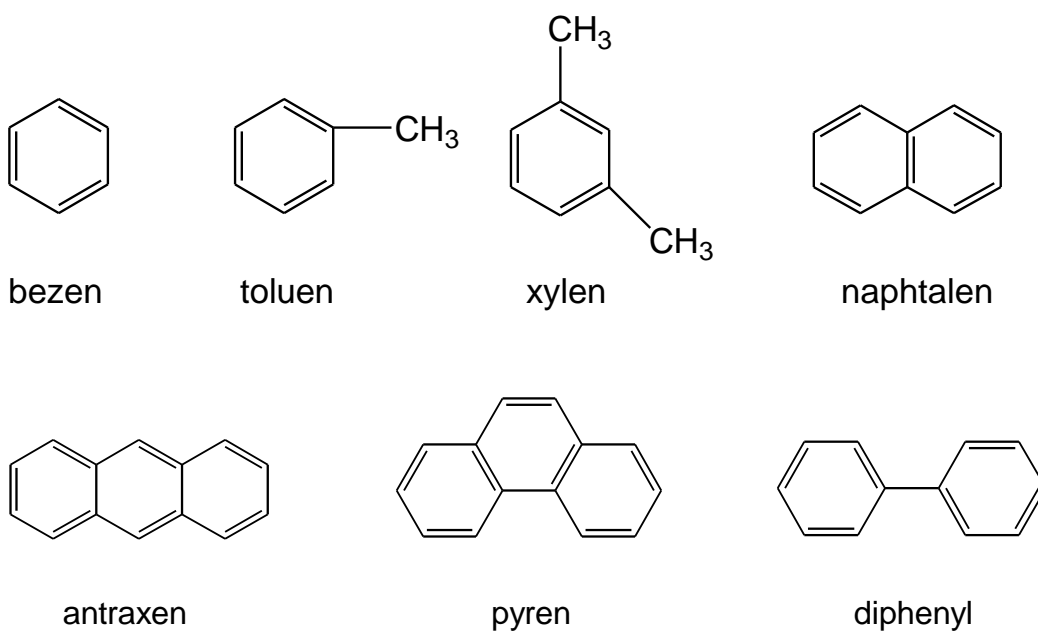
Hydrocacbon naphtenic là thành phần rất quan trọng trong nhiên liệu động cơ và dầu nhờn. Các naphtenic một vòng làm cho xăng có chất lượng cao; những hydrocacbon naphtenic một vòng có mạch nhánh dài là thành phần rất tốt cho dầu nhờn vì chúng có độ nhớt cao và ít thay đổi theo nhiệt độ. Đặc biệt, chúng là các cấu tử rất quý cho nhiên liệu phản lực, do chúng có nhiệt cháy cao, đồng thời giữ được tính linh động ở nhiệt độ thấp.

Hydrocacbon naphtenic trong dầu mỏ còn là nguyên liệu quý để từ đó điều chế các hydrocacbon thơm: benzen, toluen, xylen (BTX), là các chất khởi đầu trong sản xuất tơ sợi tổng hợp, chất dẻo và thuốc nhuộm...

Dầu mỏ chứa nhiều hydrocacbon naphtenic là nguyên liệu tốt cho sản xuất dầu nhờn có chất lượng tốt. Chúng lại có nhiệt độ đông đặc thấp nên giữ được tính linh động, không gây khó khăn cho quá trình bơm, vận chuyển, phun nhiên liệu.

### 2.1.3. Hydrocacbon thơm (aromatic)

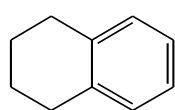
Hydrocacbon thơm thường gặp là loại một vòng và đồng đẳng của chúng (benzen, toluen, xylen...). Các chất này thường nằm trong phần nhẹ và là cấu tử làm tăng khả năng chống kích nổ của xăng. Các chất ngưng tụ 2, 3 hoặc 4 vòng thơm có mặt trong phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao của dầu mỏ; hàm lượng các chất này thường ít hơn.



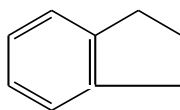
Khác với nhiên liệu xăng, ở nhiên liệu phản lực và diezen, nếu hàm lượng aromat nhiều thì chúng làm giảm chất lượng của các loại nhiên liệu đó do khó tự bốc cháy và tạo cốc, tạo cặn trong động cơ. Các cấu tử aromat một vòng có nhánh phụ dài là nguyên liệu quý để sản xuất dầu nhờn có độ nhớt và chỉ số độ nhớt cao.

#### 2.1.4. Hydrocacbon loại hỗn hợp naphten – aromat

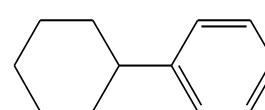
Loại này rất phổ biến trong dầu, chúng thường nằm ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao. Một số hydrocacbon hỗn hợp naphten – aromat thường gặp trong dầu mỏ có cấu trúc như sau:



tetralin



indan




xyclohexylbenzen

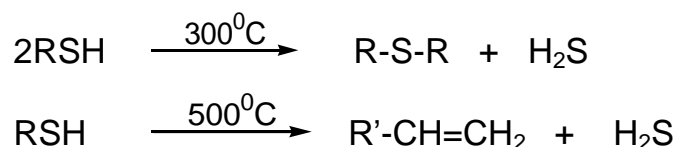
## 2.2. Các thành phần phi hydrocacbon

### 2.2.1. Các chất chứa lưu huỳnh

Trong thành phần phi hydrocacbon các hợp chất lưu huỳnh là phổ biến nhất, chúng làm xấu đi chất lượng của dầu thô. Các loại dầu chứa ít hơn 0,5% lưu huỳnh là loại dầu tốt, dầu chứa từ 2% lưu huỳnh trở lên là loại dầu xấu. Các chất chứa lưu huỳnh thường ở dạng sau:

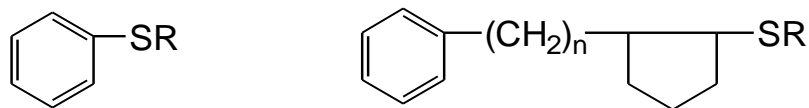
- Mercaptan R-S-H
- Sunfua R-S-R'
- Disunfua R-S-S-R'
- Thiophen 
- Lưu huỳnh tự do S, H<sub>2</sub>S

Lưu huỳnh dạng mercaptan: mercaptan là các hợp chất có nhóm SH liên kết trực tiếp với gốc hydrocacbon, chúng không bền và dễ phân hủy ở nhiệt độ cao:

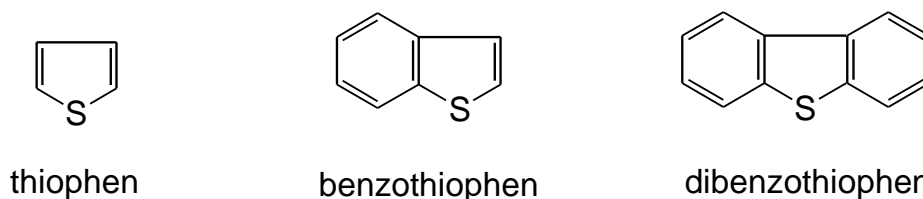


Các chất mercaptan thường có trong phân đoạn nhiệt độ sôi thấp, gốc hydrocacbon thường từ C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub>.

Lưu huỳnh dạng sunfua và disunfua: các chất này thường có ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình và cao. Gốc hydrocacbon có thể là mạch thẳng, vòng no hoặc vòng thơm. Ví dụ:



Lưu huỳnh dạng thiophen: các hợp chất chứa lưu huỳnh dạng thiophen có cấu trúc mạch vòng, như:

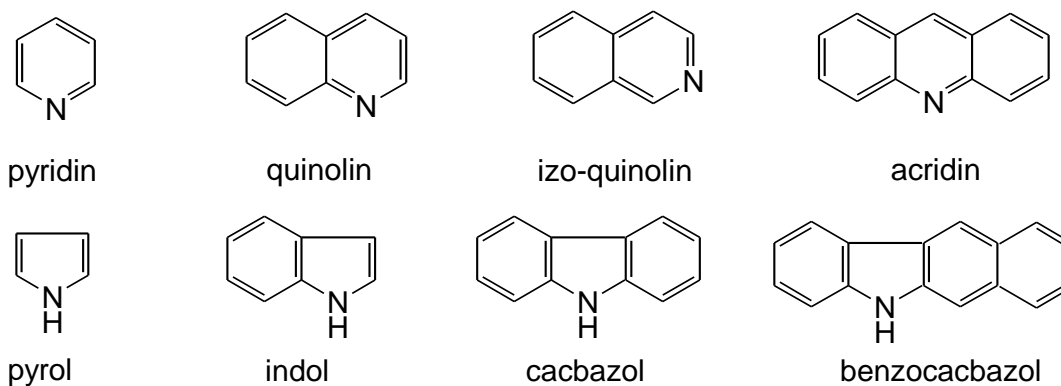


Thiophen là loại chất chứa lưu huỳnh phổ biến nhất (chiếm từ 45 – 92% trong tất cả các dạng hợp chất chứa lưu huỳnh của dầu mỏ). Chúng thường có ở phần nhiệt độ sôi trung bình và cao của dầu.

Lưu huỳnh ở dạng tự do: đó là lưu huỳnh ở dạng nguyên tố và dạng  $H_2S$ . Dựa vào hàm lượng lưu huỳnh ở dạng  $H_2S$  có trong dầu mà người ta phân thành hai loại dầu: dầu chua lượng  $H_2S > 3,7$  ml/ 1 lit dầu, dầu ngọt lượng  $H_2S < 3,7$  ml/ 1 lit dầu.

### 2.2.2. Các chất chứa nitơ

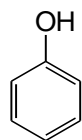
Các chất chứa nitơ thường có rất ít trong dầu mỏ (0,01 đến 1% trọng lượng), chúng nằm trong phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, thường có 1, 2 hoặc 3 nguyên tử Nitơ. Những hợp chất có một nguyên tử nitơ thường có tính bazơ và là loại chính. Một số ví dụ về các hợp chất chứa một nitơ như sau:



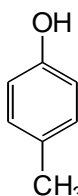


### 2.2.3. Các chất chứa oxy

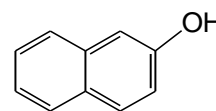
Các chất chứa oxy trong dầu mỏ thường tồn tại dưới dạng axit, xeton, phenol, ete, este...trong đó các axit và phenol là quan trọng hơn cả, chúng thường nằm ở nhiệt độ sôi trung bình và cao. Các phenol thường gặp là:



phenol



crezol



$\beta$ -naphthol

### 2.2.4. Các kim loại nặng

Hàm lượng các kim loại có trong dầu thường không nhiều (vài phần triệu). Chúng có trong cấu trúc của các phức kim loại, chủ yếu là phức của hai nguyên tố V và Ni. Ngoài ra còn có một lượng rất nhỏ các nguyên tố khác như Fe, Cu, Zn, Ti...

Hàm lượng kim loại nặng nhiều sẽ ảnh hưởng đến quá trình chế biến xúc tác, chúng sẽ làm ngộ độc xúc tác. Vì vậy, đối với quá trình cracking và reforming, yêu cầu hàm lượng này không được quá 5 đến 10 ppm.

### 2.2.5. Các chất nhựa và asphalten

Nhựa và asphalten là những chất chứa đồng thời các nguyên tố C, H, O, S, N; có phân tử lượng rất lớn (500 – 600 đvC trở lên). Nhìn bề ngoài chúng đều có màu sẫm, nặng hơn nước, và không tan trong nước. Chúng đều có cấu trúc hệ vòng thơm ngưng tụ cao, thường tập trung nhiều ở phần nặng, nhất là trong cặn dầu mỏ. Tuy nhiên cũng có thể phân biệt được nhựa và asphalten theo các đặc điểm sau đây:

Nhựa	Asphalten
– Trọng lượng phân tử: 600 ÷ 1000 đvC	– Trọng lượng phân tử: 1000 ÷ 2500 đvC
– Dễ tan trong dung môi hữu cơ. Khi tan tạo dung dịch thực	– Khó tan trong dung môi hữu cơ. Khi tan tạo dung dịch keo
– Độ thơm hóa: 0,14 ÷ 0,25	– Độ thơm hóa: 0,2 ÷ 0,7

Các chất nhựa và asphalten thường có nhiều ở phần nặng, đặc biệt là phần cặn sau khi chưng cất, chúng đều làm xấu đi chất lượng của dầu mỏ. Sự có mặt của chúng trong nhiên liệu sẽ làm cho sản phẩm bị sẫm màu, khi cháy

không hết sẽ tạo cặn, đầu độc xúc tác. Tuy nhiên, dầu mỏ nào chứa nhiều nhựa và asphalten sẽ là nguồn nguyên liệu tốt để sản xuất nhựa đường

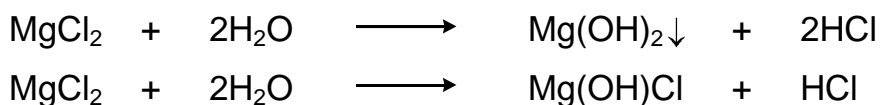
### 2.2.6. Nước

Trong dầu mỏ, bao giờ cũng có lẫn một lượng nước nhất định, chúng tồn tại ở dạng nhũ tương. Các nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của nước trong dầu mỏ, đó là: nước có từ khi thành nên dầu khí do sự lún chìm của các vật liệu hữu cơ dưới đáy biển và nước từ khí quyển ngấm vào các mỏ dầu.

Nước trong dầu mỏ chứa một lượng rất lớn các muối khoáng. Các cation và anion thường gặp là:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ... Ngoài ra còn một số oxit không phân ly ở dạng keo như:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Khi khai thác dầu, để lắng, nước sẽ tách ra khỏi dầu. Trong trường hợp nước tạo thành hệ nhũ tương bền vững, lúc đó muốn tách nước phải dùng phụ gia phá nhũ.

Cần chú ý một số muối khoáng trong nước bị thủy phân tạo ra axit, gây ăn mòn thiết bị theo phản ứng:



### 2.3. Phân loại dầu mỏ

Dầu thô muốn đưa vào các quá trình chế biến hoặc buôn bán trên thị trường, cần phải xác định xem chúng thuộc loại nào: dầu nặng hay nhẹ, dầu chứa nhiều hydrocacbon parafinic, naphtenic hay aromatic, dầu có chứa nhiều lưu huỳnh hay không. Từ đó mới xác định được giá trị trên thị trường và hiệu quả thu được các sản phẩm khi chế biến.

Có nhiều phương pháp để phân loại dầu mỏ, nhưng thường dựa vào chủ yếu hai phương pháp, đó là: dựa vào bản chất hóa học và bản chất vật lý.

#### 2.3.1. Phân loại dầu mỏ dựa vào bản chất hóa học

Phân loại theo bản chất hóa học có nghĩa là dựa vào thành phần các loại hydrocacbon có trong dầu. Nếu trong dầu, họ hydrocacbon nào chiếm phần chủ yếu thì dầu mỏ sẽ mang tên loại đó. Ví dụ, dầu parafinic thì hàm lượng hydrocacbon parafinic trong đó phải chiếm 75% trở lên. Tuy nhiên trong thực tế, không có bất kể mỏ dầu nào lại có thuần chủng một loại hydrocacbon như vậy, như vậy thường chỉ có dầu trung gian; ví dụ, một loại dầu nào đó có: hơn

50% parafinic, lớn hơn 25% naphtenic và còn lại là các loại khác thì được gọi là dầu naphten-parafinic

Có nhiều phương pháp khác nhau để phân loại theo bản chất hóa học:

Phân loại theo Nelson, Waston và Murphy: theo các tác giả này, dầu mỏ được đặc trưng bởi các hệ số K, là một hằng số vật lý quan trọng, đặc trưng cho bản chất hóa học của dầu mỏ, được tính theo công thức:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d}$$

T: nhiệt độ sôi trung bình của dầu thô, tính bằng độ Reomuya ( $^{\circ}\text{R}$ ),  $1^{\circ}\text{R}=1,25^{\circ}\text{C}$ .

d: tỷ trọng của dầu thô, xác định ở  $15,6^{\circ}\text{C}$  ( $60^{\circ}\text{F}$ ) so với nước ở cùng nhiệt độ.

Giới hạn hệ số K đặc trưng để phân chia dầu mỏ như sau:

Bảng 2.1. Hệ số K đặc trưng của các họ dầu mỏ khác nhau

- Dầu mỏ họ parafinic	- $K=13 \div 12,15$
- Dầu mỏ họ trung gian	- $K=12,10 \div 11,5$
- Dầu mỏ họ naphtenic	- $K=11,45 \div 10,5$
- Dầu mỏ họ aromatic	- $K=10$

### 2.3.2. Phân loại dầu mỏ theo bản chất vật lý

Cách phân loại này dựa theo tỷ trọng, biết tỷ trọng có thể chia dầu thô theo ba cấp.

1. Dầu nhẹ:  $d_4^{15} < 0,830$
2. Dầu trung bình:  $d_4^{15} = 0,830 \div 0,884$
3. Dầu nặng:  $d_4^{15} > 0,884$

Hoặc có thể phân dầu theo 5 cấp sau:

1. Dầu rất nhẹ:  $d_4^{15} < 0,830$
2. Dầu nhẹ vừa  $d_4^{15} = 0,830 \div 0,850$
3. Dầu hơi nặng:  $d_4^{15} = 0,850 \div 0,865$
4. Dầu nặng:  $d_4^{15} = 0,865 \div 0,905$
5. Dầu rất nặng  $d_4^{15} > 0,905$

Ngoài ra trên thị trường thế giới còn sử dụng  $^{\circ}\text{API}$  thay cho tỷ trọng và  $^{\circ}\text{API}$  được tính như sau:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5$$

Dầu mỏ có  $^{\circ}\text{API}$  càng nhỏ thì dầu càng nặng.

## 2.4. Thành phần và phân loại khí

### 2.4.1. Phân loại

Khí hydrocacbon trong tự nhiên được phân loại theo nguồn gốc như dưới đây:

Khí thiên nhiên: Là các khí chứa trong các mỏ khí riêng biệt. Trong khí này thành phần chủ yếu là metan (chiếm từ 70 – 99%), còn lại các khí khác như etan, propan và rất ít butan.

Khí đồng hành: là khí nằm lẫn trong dầu mỏ, được hình thành cùng với dầu, thành phần chủ yếu là các khí propan, butan, pentan...

Khí ngưng tụ (Condensate): Thực chất là dạng trung gian giữa dầu và khí (phần cuối của khí và phần đầu của dầu), bao gồm các hydrocacbon như propan, butan và một số hydrocacbon lỏng khác như pentan, hexan, thậm chí hydrocacbon naphtenic và aromatic đơn giản. Ở điều kiện thường, khí ngưng tụ ở dạng lỏng. Khí ngưng tụ là nguyên liệu quý để sản xuất LPG và sử dụng trong tổng hợp hóa dầu.

### 2.4.2. Thành phần

Đặc trưng chủ yếu của khí thiên nhiên và khí dầu mỏ bao gồm hai phần: phần hydrocacbon và phi hydrocacbon.

Các hợp chất hydrocacbon: Chủ yếu là các khí metan và đồng đẳng của nó như: etan, propan, n – butan, izo – butan, ngoài ra còn một ít các hợp chất  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ . Hàm lượng các cấu tử trên thay đổi tùy theo nguồn gốc của khí. Ví dụ, trong khí thiên nhiên chứa chủ yếu là metan, các khí nặng  $\text{C}_3$  đến  $\text{C}_4$  rất ít; còn trong khí đồng hành, hàm lượng các khí  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  cao hơn.

Các hợp chất phi hydrocacbon: Ngoài thành phần chính là hydrocacbon, trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ còn chứa các hợp chất khác như:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ , He, Ar, Ne... Trong các loại khí kể trên, thường khí  $\text{N}_2$  chiếm phần

lớn. Đặc biệt, có những mỏ khí chứa He với hàm lượng khá cao như các mỏ khí tự nhiên ở Mỹ.

Người ta có thể sử dụng các mỏ khí đó làm nguồn nguyên liệu để sản xuất các khí trơ, thu hồi  $H_2S$  để phục vụ cho công nghiệp.

### **2.5. Câu hỏi và bài tập**

1. Nêu vắn tắt các thành phần chính trong dầu thô, tại sao trong dầu thô không có mặt của olefin?
2. Khái niệm về hệ số đặc trưng K? Liên quan đến thành phần dầu thô như thế nào?
3. Kể tên các loại dầu trung gian?
4. Phân biệt khí tự nhiên và khí đồng hành?
5. Ảnh hưởng của các hợp chất Lưu huỳnh đến chất lượng dầu thô? Phân biệt dầu chua và dầu ngọt.
6. Phân biệt nhựa và asphalten. Tác hại của nhựa và asphalten đối với nhiên liệu?

# BÀI 3

## CÁC ĐẶC TÍNH CỦA DẦU THÔ VÀ SẢN PHẨM DẦU MỎ

### Mã bài:HDA3

#### **Giới thiệu**

Để sử dụng các sản phẩm dầu khí một cách có hiệu quả và bảo đảm an toàn cho người sử dụng, chúng ta phải biết được các đặc tính của sản phẩm. Từ đó đề xuất các biện pháp bảo vệ sản phẩm trong quá trình tồn trữ và bảo quản một cách hiệu quả nhất.

#### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

- Mô tả các tính chất của dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ
- Đề xuất các biện pháp hợp lý để tồn trữ và bảo quản dầu mỏ tránh sự bay hơi.

#### **Nội dung chính**

##### **3.1. Tính bay hơi**

Tính bay hơi đặc trưng cho khả năng chuyển từ dạng lỏng sang dạng hơi của một sản phẩm.

Tùy thuộc vào nhiệt độ, áp suất một chất có thể tồn tại dạng này hay dạng khác, hay các dạng nằm cân bằng với nhau. Đối với các nguyên chất, ở áp suất xác định, sự hóa hơi xảy ra ở nhiệt độ không đổi. Khi áp suất tăng thì nhiệt độ hóa hơi tăng. Áp suất do pha hơi gây ra nằm cân bằng với pha lỏng ở nhiệt độ xác định gọi là áp suất hơi.

Đối với cấu tử nhẹ dễ bay hơi thì áp suất hơi càng cao và nhiệt độ sôi càng thấp. Ngược lại cấu tử càng nặng càng khó bay hơi thì áp suất hơi càng thấp và nhiệt độ sôi càng cao.

Nhưng đối với các sản phẩm dầu khí được đặc trưng bởi khoảng nhiệt độ sôi. Ví dụ phân đoạn xăng, khoảng nhiệt độ sôi từ 30<sup>0</sup>C đến 180<sup>0</sup>C.

Trong quá trình sử dụng các sản phẩm năng lượng phải chuyển từ dạng lỏng khi tồn trữ sang dạng hơi khi sử dụng. Vì vậy nó đòi hỏi phải có giai đoạn hóa hơi, đối với các sản phẩm dầu khí, sự hóa hơi xảy ra ở nhiệt độ tăng dần trong quá trình hóa hơi. Mặt khác, một đặc điểm rất quan trọng có liên quan

đến quá trình hóa hơi đó là sự hóa hơi tiêu thụ năng lượng. Ngược lại quá trình ngưng tụ là quá trình tỏa nhiệt. Đây là các đặc tính cần phải chú ý khi sử dụng các sản phẩm dầu khí, vì nó dẫn đến vấn đề như: làm hạ nhiệt độ môi trường, khó khởi động động cơ ở điều kiện lạnh...

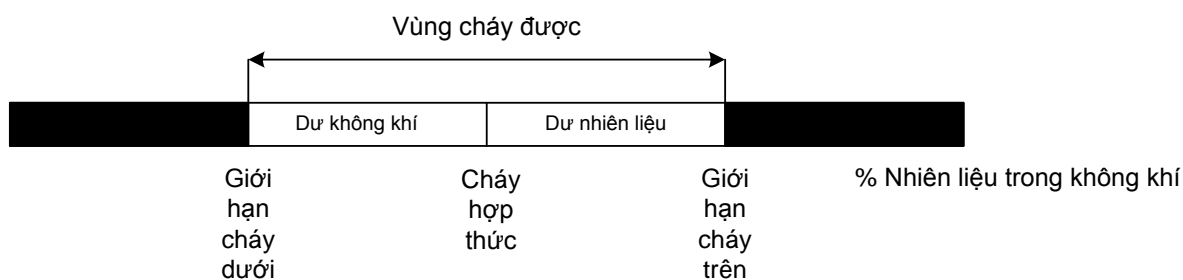
### 3.2. Tính bắt cháy

Cháy là quá trình oxi hóa một chất diễn ra rất nhanh và kèm theo tỏa nhiều nhiệt, đây là quá trình phức tạp, trong đó phản ứng oxy hóa là cơ sở của quá trình đốt cháy các sản phẩm dầu khí bằng oxi (không khí) thì sẽ tạo thành các sản phẩm cháy CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>... Nhiệt trị của các chất có thể tham khảo ở bảng 3.1



Các sản phẩm dầu khí có nhiệt trị cao, tỷ lệ H/C càng cao và hàm lượng lưu huỳnh càng thấp thì nhiệt trị càng cao. Nhưng để quá trình cháy xảy ra hoàn toàn nhất thiết phải hội tụ đủ các điều kiện sau:

- Cần thiết phải đưa sản phẩm sang dạng hơi.
- Sử dụng lượng thích hợp không khí và sản phẩm: để quá trình cháy xảy ra thì tỷ lệ nhiên liệu và không khí phải nằm trong khoảng giữa giới hạn cháy dưới và giới hạn cháy trên.



Cần có năng lượng khơi mào: tia lửa điện của buri, ngọn lửa môi hoặc nhiệt độ cao.

Bảng 3.1. Nhiệt cháy của một số chất

Chất đốt	Sản phẩm cháy	Nhiệt trị (kcal/ kg)
C	Khí CO <sub>2</sub>	8133
H	Hơi H <sub>2</sub> O	29100
S	Khí SO <sub>2</sub>	2322

### 3.3. Tính lưu chuyển

Sự lưu chuyển của các sản phẩm dầu khí thông qua hai thông số: tỷ trọng và độ nhớt, đó là hai thông số thay đổi theo nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng tỷ trọng và độ nhớt giảm, ảnh hưởng này là đáng kể.

#### 3.3.1. Tỷ trọng

Tỷ trọng là tỷ số giữa trọng lượng riêng của một vật ở một nhiệt độ nhất định và trọng lượng riêng của một vật khác được chọn là chuẩn, xác định ở cùng vị trí. Đối với các loại sản phẩm dầu lỏng đều lấy nước cất ở nhiệt độ 4°C và áp suất 760 mmHg làm chuẩn.

Tỷ trọng của dầu mỏ, hoặc một phân đoạn dầu mỏ ở nhiệt độ “t” trên trọng lượng riêng của nước ở 4°C, ta có thể ghi  $d_4^t$ . Để dễ so sánh, tỷ trọng được biểu thị ở cùng một nhiệt độ, phần lớn các nước đều lấy ở 20°C ( $d_{20}^{20}$ ) hoặc 15,6°C (tương ứng với 60°F) so với nước ở cùng nhiệt độ.

Ở một số nước còn biểu thị tỷ trọng bằng độ °API. Công thức chuyển đổi tỷ trọng sang độ °API như sau:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5$$

Tỷ trọng của sản phẩm dầu mỏ thay đổi rất nhiều khi nhiệt độ thay đổi, nhưng không phụ thuộc vào áp suất. Tuy nhiên nếu áp suất cao thì có ảnh hưởng chút ít.

#### 3.3.2. Độ nhớt

Độ nhớt là tính chất của một chất lỏng, được xem là ma sát nội của chất lỏng và cản trở sự chảy của chất lỏng. Nguyên nhân có độ nhớt là do ái lực cơ học giữa các hạt cấu tạo nên chất lỏng.

Độ nhớt của dầu mỏ có liên quan đến quá trình bơm vận chuyển, sự bôi trơn, sự phun nhiên liệu trong các động cơ. Độ nhớt phụ thuộc vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng độ nhớt giảm.

Độ nhớt động lực ( $\eta$  hoặc  $\mu$ ): Độ nhớt động lực biểu thị cho các chất lỏng dòng không có gia tốc, được tính bằng công thức:

$$\eta = \tau.X$$

Trong đó:  $\tau$  là thời gian chảy của chất lỏng



X là hằng số nhớt kè, không phụ thuộc vào nhiệt độ mà chỉ phụ thuộc vào kích thước hình học của nhớt kè.

Nếu độ nhớt lớn phải dùng nhớt kè có đường kính mao quản lớn; còn độ nhớt của chất lỏng cần đo nhỏ, thì dùng nhớt kè có đường kính mao quản nhỏ; sao cho thời gian chảy của chất lỏng không quá 200 giây.

Độ nhớt động lực được tính bằng poazơ (P) hay centipoazơ (cP).

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 0,1 \text{ N.s/ m}^2 = 1 \text{ dyn.s/ cm}^2 = 1 \text{ g/cm.s}$$

Độ nhớt động học ( $\nu$ ): Độ nhớt động học là tỷ số giữa độ nhớt động lực học và khối lượng riêng của nó (cả hai đều xác định ở cùng nhiệt độ và áp suất):

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

Trong đó:  $\nu$  là độ nhớt động học, tính bằng stôc (St) hoặc centistôc (cSt)

$\eta$  là độ nhớt động lực

$d$  là khối lượng riêng,  $\text{g/cm}^3$

$$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 100 \text{ cSt}$$

Các sản phẩm dầu khí có độ nhớt càng cao thì tính lưu động càng thấp. Độ nhớt còn ảnh hưởng đến khả năng bơm, khả năng phun sương và khả năng bôi trơn.

### 3.3.3. Tính lưu chuyển trong điều kiện lạnh

Khi nhiệt độ của sản phẩm dầu khí giảm, độ nhớt tăng dẫn đến tính lưu chuyển giảm. Nếu tiếp tục giảm nhiệt độ, bắt đầu xuất hiện các vi tinh thể rắn, các tinh thể này to dần đến một lúc nào đó lưu chất sẽ đặc lại và đóng khối làm cản trở quá trình lưu chuyển. Khả năng kết tinh phụ thuộc vào các hydrocacbon có mặt trong sản phẩm và được xếp theo thứ tự tăng dần như sau:

Aromatic < Naphtenic < iso-parafinic < n-parafinic

Như vậy khả năng kết tinh chủ yếu là do n-parafinic và tăng dần khi số nguyên tử cacbon tăng. Ví dụ nhiệt độ kết tinh của một số n-parafinic được cho trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Nhiệt độ kết tinh của n-parafinic

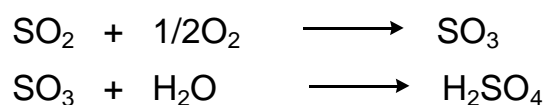
n- parafinic	n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n- C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n- C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n- C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	n- C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>
T <sub>kt</sub> <sup>0</sup> (°C)		-57	+18	+56	+86

### 3.4. Tính ăn mòn và sự độc hại của các sản phẩm dầu mỏ

Khi đốt cháy các sản phẩm dầu khí sẽ sinh ra một lượng lớn khí thải gồm: CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ... và muội than gây ô nhiễm bầu khí quyển, độc hại đối với con người và thực vật.

Ngoài ra trong khói thải còn có một lượng chì gây ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng. Các hợp chất chì hữu cơ đi vào cơ thể người qua phổi và ruột thậm chí có thể hấp thụ qua da. Ảnh hưởng độc hại của chì hầu hết là đối với hệ thần kinh. Các triệu chứng nhiễm độc rõ ràng là mất ngủ, có những giấc mơ kinh hoàng, mất tập trung, kém ăn, buồn nôn, rối loạn cảm xúc...

Các hợp chất SO<sub>x</sub> sinh ra trong khói thải khi gặp hơi nước trong không khí tạo thành axit gây ăn mòn động cơ.



Ngoài ra trong các sản phẩm dầu khí có thể chứa các hợp chất axit mà chúng có mặt như các phụ gia hoặc các sản phẩm biến chất tạo thành trong quá trình tồn trữ, các hợp chất lưu huỳnh mà chủ yếu là các hợp chất mercaptan (RSH), các hợp chất oxi, các axit hữu cơ (RCOOH). Sự có mặt của chúng sẽ gây nên quá trình ăn mòn đường ống và các thiết bị tồn trữ.

### 3.5. Các biện pháp bảo quản các sản phẩm dầu mỏ

Phải bảo quản mỗi loại sản phẩm dầu mỏ trong các phương tiện chứa riêng, đảm bảo giữ gìn tốt chất lượng và không được để chất bẩn và nước rơi vào sản phẩm.

Trong quá trình sử dụng bể ngầm, phải định kỳ đo mức sản phẩm dầu mỏ và kiểm tra tình trạng hào rãnh xung quanh bể. Khi phát hiện thấy mức sản phẩm giảm nhiều hoặc có hiện tượng rỉ chảy phải tìm nguyên nhân và tiến hành sửa chữa kịp thời.

Các sản phẩm dầu mỡ chứa trong phuy phải được bảo quản riêng từng loại trong các nhà kho, dưới các mái che hoặc trên các bãi lộ thiên đã được san bằng.

Chỉ được phép chứa sản phẩm dễ bay hơi trong các phuy bằng kim loại.

Khi tiếp xúc với các sản phẩm dầu mỡ là các chất dễ bắt lửa và có tính độc hại phải sử dụng các phương tiện bảo hộ lao động.

Các chế độ xuất nhập sản phẩm dầu mỡ và quản lý các phương tiện vận chuyển phải theo đúng các quy định.

Các bộ kim loại của các dàn xuất, các ống dẫn, các vòi phun trong thời gian xuất nhập sản phẩm dầu mỡ phải được tiếp đất.

Các cầu thang lên xuống, các tay vịn, các cửa nắp của các phương tiện chứa đựng và vận chuyển phải chắc chắn và sạch sẽ đảm bảo an toàn lao động.

### **3.6. Câu hỏi và bài tập**

1. Ảnh hưởng của độ bay hơi đến quá trình thiết kế các bồn bể chứa như thế nào?
2. Những yếu tố nào ảnh hưởng đến quá trình lưu chuyển của các sản phẩm dầu khí?
3. Các điều kiện để quá trình cháy xảy ra?
4. Cháy hợp thức là gì?
5. Ý nghĩa chung và riêng của tỷ trọng đối với các sản phẩm dầu mỡ?
6. Các biện pháp bảo quản các sản phẩm dầu mỡ?
7. Các nguyên nhân gây nên hao hụt sản phẩm dầu?
8. Các biện pháp chống hao hụt?

## BÀI 4

### ỨNG DỤNG CỦA CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ

Mã bài: HD A4

#### Giới thiệu

Dầu mỏ muốn sử dụng được thì phải tiến hành phân chia thành từng phân đoạn nhỏ. Quá trình phân chia dựa vào phương pháp chưng cất để thu được các khoảng nhiệt độ sôi khác nhau. Đầu tiên, khi khai thác do có sự giảm áp suất nên phân đoạn khí bị tách ra, thường từ  $C_1$  đến  $C_4$  và một lượng rất ít  $C_5$ ,  $C_6$ . Sau đó, tùy thuộc vào giới hạn nhiệt độ sôi mà ta thu được các phân đoạn sau:

- Phân đoạn xăng: nhiệt độ sôi nhỏ hơn  $180^{\circ}\text{C}$ , bao gồm các thành phần từ  $C_5$ - $C_{11}$ .
- Phân đoạn kerosen: nhiệt độ sôi từ 180 đến  $250^{\circ}\text{C}$ , chứa các hydrocacbon từ  $C_{11}$ - $C_{16}$ .
- Phân đoạn gasoil nhẹ (còn gọi là phân đoạn điezen): nhiệt độ sôi từ  $250$ - $350^{\circ}\text{C}$  chứa các thành phần từ  $C_{16}$ - $C_{21}$ .
- Phân đoạn gasoil nặng (còn gọi là phân đoạn dầu nhờn), nhiệt độ sôi từ 350 đến  $500^{\circ}\text{C}$ , bao gồm  $C_{21}$  đến  $C_{25}$ , thậm chí đến  $C_{40}$ .
- Phân đoạn cặn gudron ở nhiệt độ sôi trên  $500^{\circ}\text{C}$ , gồm các thành phần có số nguyên tử cacbon từ  $C_{41}$  trở lên, giới hạn cuối cùng có thể đến  $C_{80}$ .

Các phân đoạn kể trên được ứng dụng trong nhiều mục đích khác nhau, nhưng chủ yếu được sử dụng làm nhiên liệu hoặc tạo các sản phẩm hóa học. Để có thể sử dụng với hiệu quả cao nhất các sản phẩm dầu mỏ, cần phải nắm vững các đặc điểm, tính chất của từng phân đoạn.

#### Mục tiêu thực hiện

Học xong mô đun này học sinh có khả năng:

- Mô tả được các phân đoạn dầu mỏ
- Mô tả được ứng dụng của các phân đoạn dầu mỏ

## Nội dung chính

### 4.1. Phân đoạn khí

Phân đoạn khí bao gồm các hydrocacbon C<sub>1</sub> đến C<sub>4</sub>, một lượng rất ít C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>. Các khí này có thể khai thác từ mỏ khí hoặc tách ra khi khoan dầu. Khí được ứng dụng làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hóa dầu và làm nhiên liệu đốt.

#### 4.1.1. Khí làm nguyên liệu tổng hợp hóa dầu

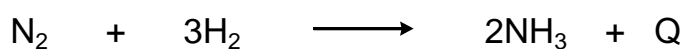
##### 4.1.1.1. Tổng hợp amoniac

Amoniac (NH<sub>3</sub>) là nguyên liệu ban đầu để tổng hợp phân đạm. Quá trình tổng hợp sử dụng chủ yếu là khí thiên nhiên qua các quá trình sau:

Đầu tiên chuyển hóa thành khí tổng hợp (quá trình reforming hơi nước)



Sau khi loại bỏ CO là tiếp đến giai đoạn tổng hợp amoniac:

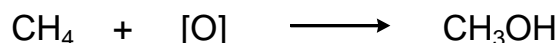


Xúc tác cho phản ứng này là các oxyt như Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>... Phản ứng này xảy ra ở áp suất cao (25 đến 100MPa), nhiệt độ 500<sup>0</sup>C.

##### 4.1.1.2. Tổng hợp metanol

Metanol là một trong những nguyên liệu và dung môi quan trọng trong công nghiệp hóa học. Metanol còn được coi là nhiên liệu lý tưởng vì nó có khả năng cháy hoàn toàn không gây ô nhiễm môi trường, ngoài ra nó được sử dụng làm phụ gia tăng trị số octan cho xăng.

Có thể tổng hợp metanol bằng cách oxy hóa không hoàn toàn metan theo phản ứng sau:



Xúc tác sử dụng trong quá trình này có thể là: Các kim loại Fe, Ni, Cu, Pd... các oxyt của chúng, hoặc hỗn hợp oxyt và kim loại.

Ngày nay trong công nghiệp, xúc tác được sử dụng là V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> với nguyên liệu là hệ CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, NO và các nhiệt độ khác là nhiệt độ, áp suất.

Trong công nghiệp hóa chất, metanol được sử dụng như là một bán sản phẩm cho nhiều quá trình tổng hợp công nghiệp. Phần lớn metanol dùng cho điều chế formandehit và một số chất quan trọng như: Clorua methyl ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), methyl amin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), axit axetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), vinylmethyl ete ( $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), methyl mercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ )...

Như vậy, oxy hóa trực tiếp metan có thể thu được sản phẩm là metanol và formaldehyt. Việc sử dụng  $\text{NO}_x$  như là chất khơi mào hoặc chất oxy hóa cho phản ứng đã đem lại những hiệu quả rõ rệt. Thành phần sản phẩm thu được khi oxy hóa trực tiếp metan có thể tham khảo ở hình 4.1.

#### 4.1.2. Khí làm nhiên liệu đốt

Hiện nay trong công nghiệp sử dụng các loại lò đốt với nhiều loại nhiên liệu truyền thống khác nhau như D.O, F.O, than, điện... Phục vụ cho công đoạn gia nhiệt của các công nghệ sản xuất khác nhau như: nung, sấy, hấp. Lượng nhiên liệu sử dụng trong lĩnh vực này rất lớn, do vậy việc chuyển đổi nhiên liệu càng có ý nghĩa to lớn.

Chuyển hóa khí thành nhiên liệu đốt là hướng sử dụng quan trọng và có hiệu quả cao, do đó công nghệ hóa lỏng khí đã và đang phát triển trên phạm vi toàn cầu.

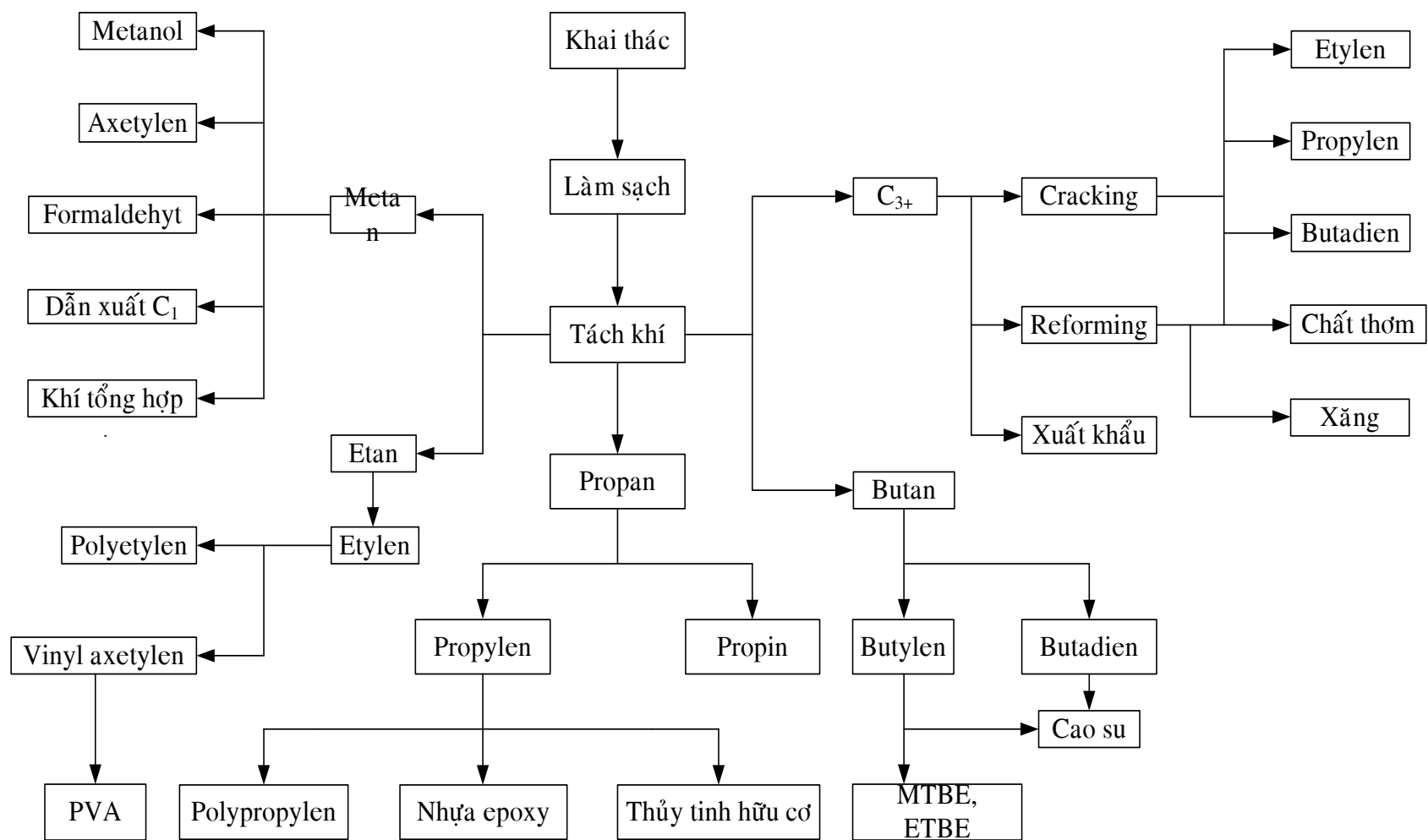
##### 4.1.2.1. Khí tự nhiên hóa lỏng (LNG)

Ý nghĩa quan trọng nhất của việc hóa lỏng khí tự nhiên là giảm được 600 lần thể tích, làm cho công việc tồn trữ, vận chuyển và bảo quản trở nên thuận lợi hơn rất nhiều.

Trong quá trình hóa lỏng khí tự nhiên, các khí có nhiệt độ sôi thấp sẽ được làm lạnh xuống dưới điểm sương của nó. Nhiệt độ ngưng tụ tại các áp suất khác nhau đối với mỗi cấu tử của khí tự nhiên được cho ở bảng 4.2

Bảng 4.1. Nhiệt độ ngưng tụ của một số khí

Khí	Nhiệt độ ngưng tụ ( $^{\circ}\text{C}$ ) tại các áp suất khác nhau (Psi)				
	1,0	3,4	6,85	17,1	34,2
Metan	- 159	- 144	- 133	- 92	- 71
Etan	- 91	- 63	- 44	- 15,5	—
Etylen	- 104	- 80	- 62	- 8,3	—
Propa	- 46	- 12	+ 12	—	—
n	- 49	- 18	- 56	—	—
en					



Hình 4.1. Sơ đồ chuyển hóa khí thành các sản phẩm hóa học

Khí tự nhiên hóa lỏng được sử dụng làm nhiên liệu trong nhiều ngành kinh tế quốc dân như năng lượng, công nghiệp, giao thông vận tải, khí đốt dân dụng, và tỏ ra có ưu thế hơn hẳn so với các loại nhiên liệu khác. Chẳng hạn như trong ngành năng lượng, sử dụng khí tự nhiên để sản xuất điện sẽ làm giảm giá thành từ 30 đến 40%. Xây dựng nhà máy chạy bằng khí đốt, vốn đầu tư sẽ giảm 20% so với nhà máy chạy bằng than.

Ngày nay, khoảng 20% tổng lượng khí tiêu thụ trên thế giới là phục vụ cho việc sản xuất ra năng lượng và dự tính con số này trên thị trường sẽ tăng mạnh trong những năm tới. Nhiều nhà máy chu trình hỗn hợp khí lớn đang được xây dựng, và tăng nhanh trong khi nhiều nhà máy năng lượng sẵn có đang được trang bị lại để tăng hiệu quả và giảm chất thải NO<sub>x</sub> và SO<sub>x</sub>. Một số hệ thống tầm cỡ lớn cung cấp hơi quá trình cũng được sử dụng, gọi là nhiệt-năng lượng kết hợp (Combined heat and power-CHP).

Hiện trên thế giới việc sử dụng khí cho phát điện là rất phổ biến. Ở các nước có nguồn khí thiên nhiên dồi dào, khí được sử dụng cho máy phát điện chiếm tỷ lệ rất cao (khoảng 80% sản lượng khí khai thác được). Bởi vì việc sử dụng khí có tính ưu việt như sau:

- Ít gây ô nhiễm môi trường.
- Chi phí đầu tư cho công nghệ sử dụng khí thấp.
- Hiệu suất nhiệt cao.
- Thời gian xây dựng ngắn.
- Diện tích xây dựng nhà máy nhỏ.
- Giá thành sản xuất 1 Kwh điện từ khí thấp hơn so với các loại nhiên liệu khác.

#### **4.1.2.2. Khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG)**

Thành phần chủ yếu của LPG bao gồm các hydrocacbon parafinic như propan, butan. Ngoài ra, tùy thuộc vào phương pháp chế biến mà trong thành phần của nó có thể có mặt một lượng nhỏ olefin như propylen, butylen.



Khi hóa lỏng, thể tích của các hydrocacbon giảm, ví dụ một lít propan lỏng cho 270 lít hơi ở 1 atm, 1 lít butan lỏng cho 238 lít hơi ở 1 atm. Vì vậy cũng như LNG, LPG có thể vận chuyển, tồn trữ một cách dễ dàng và thuận tiện.

Nhiệt lượng tỏa ra khi đốt LPG rất lớn (khoảng 10900 đến 13000 kcal/ kg tương đương với với nhiệt lượng của 1,5 đến 2 kg than củi, 1,3 lit dầu hỏa hay 1,5 lit xăng). Với nhiệt lượng đó có thể sử dụng cho các lò công nghiệp, làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong thay cho xăng (trong các loại ô tô), làm nhiên liệu dân dụng. Ngày nay trên thế giới có xu hướng sử dụng LPG thay cho nhiên liệu xăng để chạy ô tô, do nó có nhiều ưu điểm hơn hẳn so với các loại nhiên liệu khác là nhiên liệu cháy hoàn toàn, không có khói, không có tro, không lẫn các tạp chất gây ăn mòn các phương tiện bồn bể chứa, không gây ô nhiễm. Hàm lượng khí thải độc hại như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$  rất ít.

Ở Việt Nam, nhu cầu tiêu thụ LPG ngày càng tăng, có thể tham khảo ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Nhu cầu tiêu thụ LPG tại Việt Nam (tấn)

Năm	1995	1997	2000	2003
Lượng LPG	55.000	249.000	310.000	650.000

Để sản xuất LPG, người ta vừa nén vừa làm lạnh đến nhiệt độ hóa lỏng của chất khí. Ví dụ, propan hóa lỏng ở  $-42,1^{\circ}\text{C}$ ; izo – butan ở  $-11^{\circ}\text{C}$ ; n – butan ở  $-0,5^{\circ}\text{C}$ .

Các đặc trưng của LPG thương phẩm được tham khảo trong bảng trong bảng 4.4. và bảng 4.5.

Bảng 4.3. Nhiệt cháy của các hydrocacbon khác nhau

Hydrocacbon	Kcal/ kg ở $25^{\circ}\text{C}$
Etan	11350
Etylen	11270
Propan	11080
Propylen	10940
n – butan	10930

izo – butan	10900
Buten	10800
izo-pentan	10730

Bảng 4.4. Đặc tính lý, hóa của LPG thương phẩm

Thành phần	Loại LPG		
	100% Propan (Propang as)	100% Butan (Butang as)	Hỗn hợp 50% Propan, 50% Butan
Tỷ trọng (15 <sup>0</sup> C)	0,507	0,580	0,541
Áp suất hơi, kg/ cm <sup>2</sup> (40 <sup>0</sup> C)	13,5	3,2	9,2
Thành phần: C <sub>2</sub> (etan)	1,7	0,0	0,0
C <sub>3</sub> (propan)	96,2	0,4	51,5
C <sub>4</sub> (butan)	1,5	99,4	47,5
C <sub>5</sub> (pentan)	0,0	0,2	1,0
Nhiệt cháy (kcal/ kg)	11070	10920	10980

Qua phần phân tích, so sánh, đánh giá về tương quan giá thành trên đơn vị nhiệt trị và hiệu suất đốt cháy giữa các loại nhiên liệu truyền thống, nhiên liệu khí thiên nhiên và LPG cho thấy nếu xét về phương diện chi phí, thì việc chuyển đổi các nhiên liệu truyền thống sang sử dụng nhiên liệu khí thiên nhiên và LPG sẽ tiết kiệm được đáng kể chi phí cho nhiên liệu tính trên đầu sản phẩm. Khí đốt có thể đạt được nhiệt trị cung cấp cao một cách nhanh chóng và cũng hạ nhiệt nhanh khi ngưng sử dụng. Đây là ưu điểm lớn của khí trong quá trình nung, đun, nấu. Theo tài liệu của Unique Gas cung cấp, hiệu quả về nhiệt trị của việc sử dụng khí với các loại nhiên liệu khác là:

Bảng 4.5. So sánh nhiệt trị của các nhiên liệu

Nhiên liệu	Nhiệt trị (Kcal/ kg)	Tỷ trọng
Điện	860	
Củi	2662	
Than củi	6582	
Than đá	8171	
Dầu F.O	10175	0,92 – 0,99
Dầu D.O	10675	0,82 – 0,90
Dầu thô	10175 – 10840	0,80 – 0,87
Dầu hỏa	11000	0,78 – 0,84
Nhiên liệu phản lực	11400	0,71 – 0,79
Xăng động cơ	11400	
Khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG)	11845	
Khí thiên nhiên hóa lỏng	12400	

Bên cạnh việc giảm ô nhiễm môi trường khí dùng khí thiên nhiên và LPG còn tiết kiệm được khoảng 30 – 50% thời gian đun nóng do khí có nhiệt cháy cao hơn các loại nhiên liệu khác và có hiệu suất cao gấp 1,5 lần so với các loại chất đốt khác. Đây là loại nhiên liệu sạch, hiệu suất cháy cao, không sinh khói và tạo muội khi cháy.

Về nguyên tắc LPG được sử dụng như là một nguồn nguyên liệu tiện lợi sạch sẽ nhất trong các loại nhiên liệu thông dụng. LPG được chia thành 5 lĩnh vực sử dụng chính:

- Dân dụng và thương nghiệp: nấu ăn, sưởi ấm, đèn gas trong các hộ dân, các cửa hàng ăn uống và khách sạn.
- Công, nông nghiệp: sấy thực phẩm, nung gốm sứ, hàn cắt...
- Ôtô: nhiên liệu cho xe con, xe taxi...
- Phát điện: chạy máy phát điện turbin.
- Hóa dầu: sản xuất etylen, propylen, butadien cho ngành nhựa và đặc biệt sản xuất MTBE là chất làm tăng trị số octan.

## **4.2. Phân đoạn xăng**

### **4.2.1. Thành phần hóa học**

Phân đoạn xăng bao gồm các hydrocacbon từ  $C_5$  đến  $C_{10}$ ,  $C_{11}$  có khoảng nhiệt độ sôi dưới  $180^{\circ}C$ . Cả 3 loại hydrocacbon parafinic, naphtenic, aromatic đều có mặt trong phân đoạn. Tuy nhiên thành phần số lượng các hydrocacbon rất khác nhau, phụ thuộc vào nguồn gốc dầu thô ban đầu. Chẳng hạn, từ họ dầu parafinic sẽ thu được xăng chứa parafin, còn từ dầu naphtenic sẽ thu được xăng có nhiều cấu tử vòng no hơn.

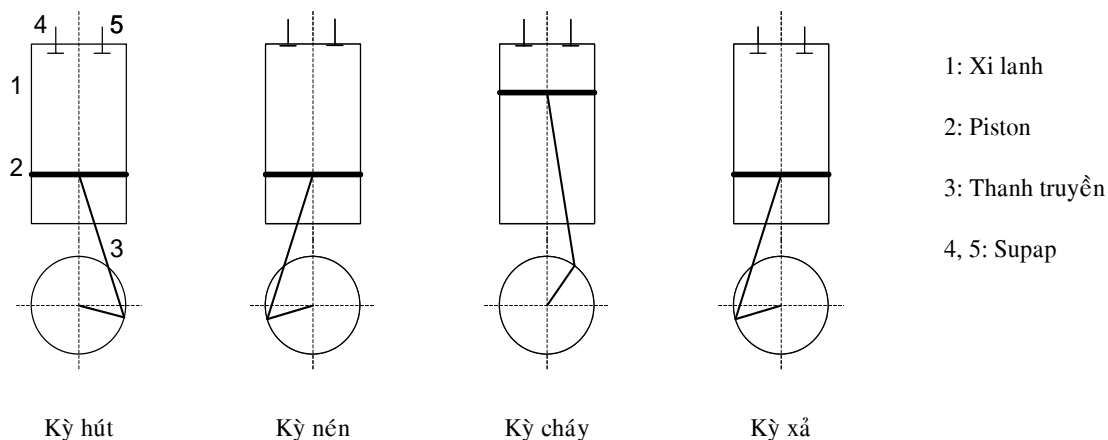
Ngoài hydrocacbon, trong phân đoạn xăng còn có các hợp chất lưu huỳnh, Nitơ và Oxy. Các chất chứa lưu huỳnh thường ở dạng hợp chất không bền như mercaptan (RSH). Các chất chứa Nitơ chủ yếu ở dạng pyridin; còn các chất chứa oxy rất ít, thường ở dạng phenol và đồng đẳng. Các chất chứa nhựa và asphalten đều chưa có.

### **4.2.2. Xăng làm nhiên liệu**

#### **4.2.2.1. Động cơ xăng**

Động cơ xăng là một kiểu động cơ đốt trong, nhằm thực hiện chuyển hóa năng lượng hóa học của nhiên liệu khi cháy thành năng lượng cơ học dưới dạng chuyển động quay. Động cơ xăng bao gồm động cơ 4 kỳ và động cơ 2 kỳ, trong đó động cơ 4 kỳ phổ biến hơn. Chu trình làm việc của động cơ 4 kỳ được thể hiện trong hình 4.1.

Xăng từ thùng nhiên liệu của phương tiện được bơm chuyển đến bộ chế hòa khí (Carburettor), hoặc hệ thống phun nhiên liệu cơ điện tử. Tại đây nó được phun sương và phối trộn với không khí để tạo thành hỗn hợp cháy. Hỗn hợp nhiên liệu và không khí sau đó được đưa vào xylanh động cơ thông qua ống góp đầu vào và van hút.



Hình 4.2: Chu trình hoạt động trong động cơ 4 kỳ

**Kỳ hút:** Piston đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới, van hút mở ra để hút hỗn hợp xăng và không khí vào xy lanh. Lúc này van thải đóng.

**Kỳ nén:** Piston đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên, lúc này van hút đóng lại để nén hỗn hợp xăng và không khí. Khi bị nén, áp suất tăng ( $6-12 \text{ kg/cm}^2$ ) dẫn đến nhiệt độ tăng ( $250 - 350^\circ\text{C}$ ), chuẩn bị cho quá trình cháy tiếp theo.

**Kỳ cháy:** Khi piston lên đến điểm chết trên thì bugi đánh lửa, sẽ đốt cháy hỗn hợp xăng và không khí. Khi cháy, nhiệt năng biến thành cơ năng đẩy piston xuống điểm chết dưới, đồng thời truyền chuyển động qua thanh truyền làm chạy máy.

**Kỳ xả:** Lúc này piston bị đẩy xuống điểm chết dưới, và do quán tính của bánh đà piston tiếp tục đi lên, van xả sẽ mở ra để khí đã cháy thoát ra ngoài và khi piston lên điểm chết trên thì xy lanh đã thải sạch khí thải, van thải sẽ đóng lại.

Khi piston bắt đầu đi xuống thì van hút lại mở ra và bắt đầu cho một chu trình mới...

#### 4.2.2.2. Bản chất của quá trình cháy trong động cơ xăng

Để động cơ làm việc bình thường thì trong xy lanh, các mặt lửa phải lan truyền đều đặn, hết lớp nọ đến lớp kia, với tốc độ khoảng 15 đến 40 m/s. Nếu mặt lửa lan truyền với tốc độ quá lớn (nghĩa là sự cháy diễn ra cùng một lúc trong xy lanh) thì xem như là quá trình cháy không bình thường và được gọi là cháy kích nổ. Đó là sự cháy rất nhanh hỗn hợp nhiên liệu và không khí trong

bùng nổ do nhiệt độ và áp suất gia tăng nhanh tiếp theo sự cháy khởi đầu của hỗn hợp chung quanh bugi.

#### **4.2.2.3. Ảnh hưởng của thành phần nhiên liệu đến tính chất cháy trong động cơ.**

Trị số octan.

Một trong những tính chất quan trọng của nhiên liệu xăng là phải có khả năng chống lại sự kích nổ. Đặc trưng đó gọi là trị số octan.

Trị số octan là một đơn vị đo quy ước dùng để đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của nhiên liệu, được đo bằng phần trăm thể tích của iso-octan (2,2,4 – trimethylpentan  $C_8H_{18}$ ) trong hỗn hợp chuẩn với n-heptan (n –  $C_7H_{16}$ ), tương đương với khả năng chống kích nổ của nhiên liệu ở điều kiện tiêu chuẩn. Sử dụng thang chia từ 0 đến 100, trong đó n – heptan có trị số octan bằng không và iso – octan được quy ước bằng 100.

Về nguyên tắc, trị số octan càng cao càng tốt, tuy nhiên phải phù hợp với từng loại động cơ. Xăng có trị số octan từ 80 đến 83 thường được sử dụng cho các loại xe có tỷ số nén nhỏ hơn 7,5. Xăng có trị số octan từ 90 đến 95 thường được sử dụng trong các loại xe có tỷ số nén cao trên 9,5 như các loại xe đua, xe ô tô cao cấp...

Có hai phương pháp xác định trị số octan, phương pháp nghiên cứu (gọi là trị số octan theo RON) và phương pháp mô tơ (gọi là trị số octan theo MON). Điểm khác nhau của hai phương pháp chủ yếu là do số vòng quay của mô tơ thử nghiệm.

Theo RON: Là trị số octan của xăng thể hiện khi sử dụng trong động cơ ở điều kiện tốc độ và tải trọng trung bình. Số vòng quay của mô tơ thử nghiệm là 600 vòng/ phút.

Theo MON: Là trị số octan của xăng đặc trưng cho điều kiện hoạt động khắc nghiệt hơn, đó là nhiệt độ đầu vào của hỗn hợp cao, tải trọng lớn, và động cơ phải trải qua chế độ van tiết lưu mở hết ở tốc độ cao. Số vòng quay của mô tơ thử nghiệm là 900 vòng/ phút.

Thông thường, trị số octan theo RON thường cao hơn MON. Mức chênh lệch đó phản ánh: ở một mức độ nào đó tính chất của nhiên liệu thay đổi khi chế độ làm việc của động cơ thay đổi, cho nên mức chênh lệch đó còn gọi là độ nhạy của nhiên liệu đối với chế độ làm việc thay đổi của động cơ. Mức chênh lệch giữa MON và RON càng thấp càng tốt.

Mỗi loại xăng khác nhau có độ chống kích nổ cũng khác nhau. Người ta thấy rằng:

Các hydrocacbon phân tử nhỏ như parafin mạch nhánh, các aromat chỉ cháy được sau khi điểm hỏa, có nghĩa là loại này có khả năng chống kích nổ tốt.

Các n – parafin dễ dàng cháy ngay cả khi ngọn lửa chưa lan truyền tới, gây ra sự cháy kích nổ.

Có thể sắp xếp khả năng chống kích nổ của các hydrocacbon như sau:

Hydrocacbon thơm > olefin mạch nhánh > parafin nhánh > naphten có nhánh > olefin mạch thẳng > naphten > n – parafin.

Như vậy, trong xăng chứa càng nhiều hydrocacbon thơm hoặc izo-parafin thì trị số octan càng cao. Trị số octan của một số hydrocacbon riêng rẽ có thể tham khảo ở bảng 4.6.

Bảng 4.6. Trị số octan của một số hydrocacbon khác nhau

Hydrocacbon	Trị số octan		Độ chênh lệch
	PP RON	PP MON	
Các parafin:			
Propan	105,7	100	5,7
n – butan	93,6	90,1	3,5
izo – butan	> 100	99	-
n – pentan	61,9	61,9	0
izo – pentan	92,3	90,3	2,0
Các olefin:			
Propylen	101,4	84,9	16,5
Buten – 2	99,6	86,5	13,1

Hydrocacbon	Trị số octan		Độ chênh lệch
	PP RON	PP MON	
Penten – 1	90,9	77,1	13,8
Hexen – 1	76,4	63,4	13,0
Các naptalen:			
Xyclopentan	100	85	15
Xyclohexan	83	78,6	4,4
Metyl	74,8	71	3,8
xyclohexan	46,5	40,8	5,7
Etyl xyclohexan			
Các hydrocacbon			
thơm:	113	111,6	1,4
Benzen	115	102,1	12,9
Toluen	> 100	100	-
o-Xylen	> 100	> 100	-
m-Xylen	> 100	> 100	-
p-Xylen	> 100	114	-
1,3,5-Trimetyl	108	99,3	8,7
bezen			
Izo-Propyl bezen			

#### 4.2.2.4. Các phương pháp nâng cao chất lượng của xăng

Phân đoạn xăng lấy trực tiếp từ dầu mỏ có rất ít izo – parafin và hydrocacbon thơm, nhiều n – parafin, do đó trị số octan rất thấp (chỉ đạt từ 30 đến 60), trong khi đó yêu cầu về trị số octan cho xăng động cơ phải lớn hơn 80. Vì vậy phải dùng những biện pháp khác nhau để nâng cao chất lượng của xăng, người ta dùng các phương pháp sau đây:

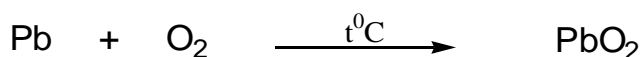
a. Phương pháp dùng phụ gia



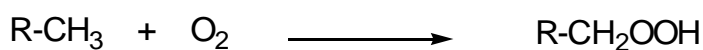
Bản chất của phương pháp này là dùng một số hóa chất pha vào xăng nhằm hạn chế một số quá trình oxy hóa của các hydrocacbon ở không gian trước mặt lửa khi cháy trong động cơ. Các loại phụ gia được chia làm hai nhóm:

Phụ gia chì bao gồm các chất như tetrametyl chì (TML), tetretyl chì (TEL), có tác dụng phá hủy các hợp chất trung gian hoạt động (peroxyt, hydroperoxyt) và do đó làm giảm khả năng bị cháy kích nổ. Kết quả là trị số octan của xăng thực tế được tăng lên. Cơ chế dùng phụ gia chì như sau:

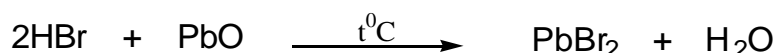
Phân hủy TML trong động cơ:



Tạo chất không hoạt động:



Kết quả là biến các peroxyt hoạt động thành các aldehyt (RCHO) bền vững, làm giảm khả năng cháy kích nổ. Nhưng đồng thời PbO kết tủa sẽ bám trên thành xylanh, ống dẫn, làm tắc đường nhiên liệu và tăng độ mài mòn. Do vậy người ta dùng các chất mang để đưa PbO ra ngoài. Các chất mang thường dùng là C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br hoặc C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, cơ chế tác dụng như sau:



Các sản phẩm PbBr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O là chất lỏng, có nhiệt độ sôi thấp sẽ bốc hơi và được khí thải đưa ra ngoài. Hỗn hợp phụ gia chì và chất mang gọi là nước chì. Nước chì rất độc nên phải nhuộm màu để phân biệt.

#### b. Phương pháp hóa học

Phụ gia chì như đã phân tích ở phần trên, chì là phụ gia khi cho vào xăng làm tăng trị số octan nhiều nhất (từ 6 đến 12 đơn vị octan). Tuy nhiên do tính độc hại mà hiện nay nhiều quốc gia đã ban hành luật cấm sử dụng loại phụ gia này. Ở Việt Nam, từ tháng 7 năm 2001 đã bắt đầu chiến dịch không sử dụng xăng chì.

Có một số biện pháp hữu hiệu để đạt trị số octan cao hơn khi không sử dụng chì:

- Pha trộn xăng có trị số octan cao (như xăng alkyl hóa, izomer hóa...) vào nhiên liệu có trị số octan thấp.
- Nâng cấp và đưa thêm các thiết bị lọc dầu để sản xuất hỗn hợp xăng có trị số octan cao.
- Sử dụng các phụ gia không chứa chì, như các hợp chất chứa oxy: etanol, MTBE, ETBE, MTBA, TAME...

Trong các phụ gia chứa oxy nói trên, etanol và MTBE được sử dụng với số lượng nhiều nhất. Chẳng hạn như ở Mỹ, MTBE được pha trộn tới 15% thể tích, etanol tới 10% thể tích. Ở Brazil đã pha trộn tới 22% etanol vào xăng trong nhiều năm.

Metanol khi dùng để pha chế thường có trị số octan cao tương tự như các chất phụ gia khác. Ưu điểm lớn nhất của phụ gia này là: giá tương đối rẻ, khả năng điều chế phụ gia này trong thiên nhiên tương đối dễ dàng. Metanol có thể điều chế từ các nguyên liệu thô khác nhau. Nhược điểm lớn nhất của phụ gia này là khả năng tan vô hạn của nó trong nước có thể dẫn tới những hậu quả không tốt.

Etanol không được sử dụng rộng rãi như metanol, nó chỉ được sử dụng chủ yếu ở các quốc gia có sẵn nguồn nguyên liệu thiên nhiên là mía như Brazil. Nhược điểm của phụ gia này là hút ẩm rất nhiều, làm tăng nguy cơ cháy nổ của nhiên liệu và làm tăng RPV của nhiên liệu.

Phụ gia Tert – butyl alcol là sản phẩm trung gian của oxyt propylen. Có khoảng 800.000 tấn TBA được sản xuất trên toàn thế giới hàng năm, trong đó khoảng 400.000 tấn được sản xuất ở châu Âu. Hiện nay TBA được sử dụng để pha chế với metanol (tỷ lệ 1: 1) hỗn hợp theo tỷ lệ này sẽ làm giảm khả năng phân cách giữa hai pha của metanol, đồng thời cải thiện RPV của hỗn hợp. Nhược điểm của phụ gia này là nhiệt độ chảy mềm khá cao (vì vậy không tồn chứa xăng có phụ gia này ở nhiệt độ thấp) và có khả năng hút ẩm cao tuy không nhiều như metanol và etanol.

Phụ gia Metyl tert – butyl ete (MTBE) khi pha vào xăng không làm thay đổi RPV của nhiên liệu. Khả năng hòa tan với nước của MTBE thấp hơn nhiều so với các loại rượu khác do vậy lượng nước lẫn vào nhiên liệu sẽ ít hơn nhiều, sử dụng MTBE ít nguy hiểm hơn so với các phụ gia khác và nguy cơ gây cháy nổ ít hơn so với rượu. Tuy nhiên nhược điểm lớn của phụ gia này là giá thành cao, chỉ pha vào xăng được tối đa 15 – 20% nên trị số octan tăng không nhiều. MTBE được điều chế bằng phương pháp tổng hợp các izo – butylen, mà izo – butylen không phải là loại nguyên liệu dễ kiếm.

Bên cạnh việc tăng trị số octan, hỗn hợp của xăng với phụ gia chứa oxy đã giúp giảm thải hydrocacbon và CO từ xe cộ sử dụng nhiên liệu.

Có thể thấy rõ trị số octan của một số chất chứa oxy điển hình trong bảng 4.7.

Bảng 4.7. Trị số octan của các phụ gia chứa oxy

Phụ gia chứa oxy	RON	MON
Metanol	127 – 136	99 – 104
Etanol	120 – 135	100 – 106
Tert – butyl alcol (TBA)	104 – 110	90 – 98
Metanol / TBA (50/50)	115 – 123	96 – 104
Metyl tert – butyl ete (MTBE)	115 – 123	98 – 105
Tert – amylmetyl ete (TAME)	111 – 116	98 – 103
Etyl tert – butyl ete (ETBE)	110-119	95-104

Bảng 4.8. Đặc điểm của một số loại xăng

Các đặc tính	Xăng nhẹ chưng cất trực tiếp			Xăng reforming	Xăng Cracki ng	Xăng Alkyl hóa
	Từ dầu thô naphtenic	Từ dầu thô trung gian	Từ dầu thô parafinic			
RON ban đầu	77	69	65	93	93	97

Các đặc tính	Xăng nhẹ chưng cất trực tiếp			Xăng reforming	Xăng Cracking	Xăng Alkyl hóa
	Từ dầu thô naphtenic	Từ dầu thô trung gian	Từ dầu thô parafinic			
thêm 0,5% nước chì	87	85	82	99	98	101
Tỷ trọng $d_4^{15}$	0.721	0.685	0.682	0.76	0.74	0.71
Áp suất hơi bão hòa Reid (bar)	0.43	0.59	0.59	0.45	0.55	0.45
Thành phần cất (ASTM):	52	42	40	37	37	37
- Nhiệt độ sôi đầu	69	56	55	60	50	65
- Nhiệt độ sôi 10%	83	68	71	115	100	107
- Nhiệt độ sôi 50%	103	84	93	170	188	119
- Nhiệt độ sôi 90%	109	107	97	180	195	147
- Nhiệt độ sôi cuối						

Trên thị trường hiện nay, các loại xăng cho ô tô thông dụng là Mogas 90, 92. Một số chỉ tiêu đặc trưng của xăng chì và xăng không chì xem bảng 4.9.

Bảng 4.9. Một số loại xăng ô tô đang lưu hành trên thế giới hiện nay

Phân loại	Chỉ tiêu đặc trưng cho sự phân loại	
	Trị số octan, min	Hàm lượng chì, g/l, max
1. Xăng chì thông dụng gồm các loại:		
- Xăng A-72	MON 72	-
- Xăng A-76	MON 76	0.24
- Xăng Mogas-83	RON 83	0.15
- Xăng Mogas-86	RON 86	0.20
2. Xăng chì/ không chì chất lượng cao gồm:		

Phân loại	Chỉ tiêu đặc trưng cho sự phân loại	
	Trị số octan, min	Hàm lượng chì, g/l, max
- Xăng Mogas-90	RON 90	0.4/0.015
- Xăng Mogas-92	RON 92	0.4/0.015
- Xăng Mogas-97	RON 97	0.4/0.015
3. Xăng không chì đặc biệt	RON 97	0.013

Bảng 4.10. Chỉ tiêu chất lượng xăng không chì

Chỉ tiêu	Xăng không chì		Phương pháp thử
	RON 92	RON 97	
1. Trị số octan, min Theo phương pháp RON Theo phương pháp MON	92 -	97 -	ASTM D2699
2. Thành phần phân đoạn, °C - 10% V, max - 50% V, max - 90% V, max - Điểm sôi cuối, max - Cận cuối, % V, max - Cận và hao hụt % V, max	70 120 190 210 2.0 4.0	70 120 190 210 2.0 4.0	TCVN 2698-1995
3. Độ axit, mg KOH/ 100ml, max	3.0	3.0	TCVN 2695 – 1995
4. Ăn mòn tấm đồng ở 500C, 3h, max	1A	1A	TCVN 2694 – 1995
5. Hàm lượng nhựa thực tế mg/ 100ml, max	5.0	5.0	ASTM D381
6. Độ ổn định oxy hóa, phút, min	360	360	ASTM D1266
7. Hàm lượng lưu huỳnh tổng, % kh.	0.1	0.05	ASTM D1266

Chỉ tiêu	Xăng không chì		Phương pháp thử
	RON 92	RON 97	
l., max			
8. Hàm lượng chì, g/l, max	0.013	0.013	ASTM D3237
9. Áp suất hơi bão hòa/ Reid ở 37,8 <sup>0</sup> C, kPa, max	83	83	ASTM D4953
10. Hàm lượng benzen, %kh.l., max	5	5	ASTM D3606
11. Hàm lượng MTBE, % V, max	10	10	ASTM D4815

Bảng 4.11. Tổng quan về sự phân loại xăng ô tô trên thế giới hiện nay

Phân loại	Chỉ tiêu đặc trưng cho sự phân loại	
	Trị số octan, min	Hàm lượng chì
1. Xăng chì thông dụng	MON 72, RON 80	từ 0.15 đến 0.8 g/l
2. Xăng chì có chất lượng	MON 86, RON 92	Từ 0.15 đến 0.6 g/l
3. Xăng không chì có chất lượng	MON 85, RON 92	Max: 0.015 g/l
4. Xăng không chì đặc biệt	MON 90, RON 95	Không

#### 4.2.2.5. Xăng máy bay

Xăng máy bay thuộc loại xăng cao cấp, không thể lấy được từ một loại xăng thuần nhất mà thường là hỗn hợp của một số thành phần đặc biệt nhằm thu được xăng có phẩm chất tốt. Xăng máy bay phải có những tiêu chuẩn cần thiết sau đây.

Trị số octan bằng hoặc lớn hơn 100, ngoài ra phải đảm bảo trị số octan khi hỗn hợp cháy thiếu xăng, thừa không khí và hỗn hợp cháy thừa xăng, thiếu không khí. Động cơ máy bay khi làm việc có hai quá trình: quá trình cất cách bao giờ cũng phải sử dụng công suất tối đa, lượng xăng trong hỗn hợp phải được tăng tối đa (gọi là hỗn hợp giàu). Trong quá trình bay, có lúc động cơ phải giảm công suất, lượng xăng giảm (hỗn hợp nghèo). Trị số octan trong trường hợp hỗn hợp giàu gọi là trị số phẩm độ. Người ta thể hiện trị số octan của xăng máy bay

bằng phân số, trong đó: tử số là trị số octan, mẫu số là trị số phẩm độ. Ví dụ xăng loại B 100/ 130 thì 100 là trị số octan, 130 là trị số phẩm độ.

Thành phần cất phân đoạn của xăng máy bay phải lấy hẹp (từ 40 đến 180°C) để tránh có nhiều cấu tử nhẹ tạo nút hơi trong hệ thống cấp liệu, và có nhiều cấu tử nặng, vì khi cháy sẽ cháy không hoàn toàn tạo cặn.

Hàm lượng olefin phải thấp (< 3%) để tránh sự trùng hợp tạo nhựa, làm cho xăng bị biến màu và không bảo quản được lâu.

Xăng máy bay thường là xăng pha trộn, ví dụ, xăng loại B 100/ 130 thu được bằng cách trộn xăng cracking xúc tác với những thành phần cao octan như iso-octan. Xăng B 91/ 115 là xăng pha trộn giữa xăng cracking xúc tác, xăng chưng cất trực tiếp và thành phần cao octan. Bảng 4.13 cho biết chỉ tiêu chất lượng của xăng máy bay theo tiêu chuẩn của Liên Xô (cũ).

#### **Các ứng dụng khác của xăng**

Ngoài công dụng chính là nhiên liệu, xăng còn được sử dụng làm dung môi hoặc nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.

##### **4.2.3.1. Xăng làm dung môi**

Phân đoạn xăng được sử dụng làm dung môi trong công nghiệp sơn, cao su, keo dán, ngoài ra còn sử dụng để trích ly chất béo, trong công nghiệp hương liệu, dược liệu...

Trong các loại dung môi, phổ biến là xăng parafinic và aromatic. Thông thường xăng dung môi lấy trực tiếp từ dầu mỏ là xăng parafinic, có hàm lượng hydrocacbon thơm thấp. Các lĩnh vực ứng dụng khác nhau của xăng xem ở bảng 4.12.

##### **4.2.3.2. Xăng làm nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu**

Xăng sử dụng làm nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu còn gọi là phân đoạn naphtalen. Từ phân đoạn này người ta sản xuất được các hydrocacbon thơm khác nhau như benzen, toluen, xylen. Ngoài ra, còn thu được các olefin nhẹ như etylen, propylen, butadien...

Để thu được các hydrocacbon thơm (BTX), người ta sử dụng các phân đoạn hẹp khi chưng cất.

Bảng 4.12. Các ứng dụng của xăng dung môi

Loại dung môi	Khoảng sôi °C	Mục đích sử dụng
A	40 ÷ 100	Keo, cao su, tẩy vết mỡ
B	60 ÷ 80	Trích ly dầu mỡ, chất béo, chế tạo nước hoa
C	70 ÷ 100	Trích ly dầu mỡ, chất béo, công nghiệp cao su
D	95 ÷ 103	Khử nước của rượu
E	100 ÷ 130	Công nghiệp cao su, sơn, tẩy bản
F	100 ÷ 160	Công nghiệp cao su, sơn.
G	30 ÷ 75	Trích ly hương liệu, sản xuất dược liệu.
White Spirit	135 ÷ 205	Sơn, vecni (thay dầu thông)

- Phân đoạn 60 ÷ 85<sup>0</sup>C: Phân đoạn chứa metyl xyclopentan, xyclohexan cho hiệu suất benzen cao nhất.
- Phân đoạn 80 ÷ 100<sup>0</sup>C: Phân đoạn chứa naphten C<sub>7</sub>, cho hiệu suất toluen cao nhất.
- Phân đoạn 105 ÷ 140<sup>0</sup>C: Phân đoạn chứa naphten C<sub>8</sub>, cho hiệu suất xylen cao nhất.

Xăng dùng để chế biến hóa học cần phải rất sạch, vì nếu trong xăng có nhiều S, N, O sẽ làm ngộ độc xúc tác trong quá trình chế biến. Vì vậy yêu cầu về hàm lượng các chất dị thể và kim loại nặng có trong xăng phải như sau:

- Hàm lượng S ≤ (10 ÷ 15). 10<sup>-4</sup> % trọng lượng
- Hàm lượng N ≤ 1. 10<sup>-4</sup> % trọng lượng
- Hàm lượng Hg, Pb ≤ 5. 10<sup>-6</sup> % trọng lượng
- Hàm lượng As ≤ 1. 10<sup>-7</sup> % trọng lượng

#### **Phân đoạn kerosen**

Phân đoạn này còn gọi là dầu lửa: có nhiệt độ sôi từ 180 đến 250<sup>0</sup>C, bao gồm các hydrocarbon có số carbon từ C<sub>11</sub> đến C<sub>16</sub>.

#### **4.3.1. Thành phần hóa học**

Trong phân đoạn này, hầu hết là các parafin, rất ít izo – parafin. Các hydrocarbon naphtenic và thơm một vòng nhiều nhánh phụ ngoài ra còn có mặt



các hợp chất hai hoặc ba vòng, đặc biệt loại naphten và thơm hai vòng chiếm đa số.

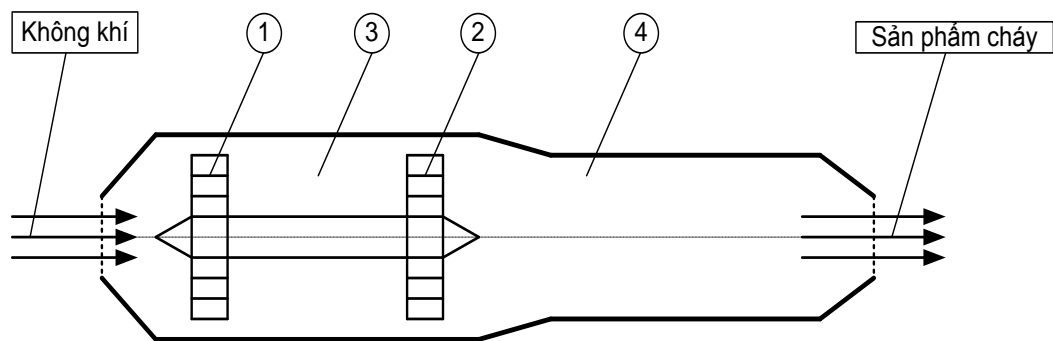
#### 4.3.2. Ứng dụng

Phân đoạn kerosen sử dụng chủ yếu cho hai mục đích: làm nhiên liệu phản lực và dầu hỏa dân dụng, trong đó nhiên liệu phản lực là ứng dụng chính.

##### 4.3.2.1. Kerosen làm nhiên liệu phản lực

Động cơ phản lực (Hình 4.2).

Tuabin chính chỉ sử dụng một phần động năng của sản phẩm cháy ở buồng đốt nhằm làm quay tuabin máy nén, phần động năng quan trọng còn lại sẽ được giãn nở qua tuy-e ra ngoài với tốc độ rất lớn, tạo nên một phản lực tác động lên động cơ, đẩy động cơ tiến lên phía trước. Đây là động cơ phản lực tuabin.



Hình 4.3. Động cơ phản lực

Chú thích:

1. Tuabin – máy nén không khí đưa vào buồng đốt.
2. Tuabin chính, để biến một phần động năng của dòng khí thành chuyển động quay, làm quay tuabin – máy nén.
3. Buồng đốt chính
4. Buồng đốt phụ

Ảnh hưởng của bản chất nhiên liệu đến quá trình cháy: nhiên liệu dùng trong động cơ phản lực được chế tạo từ kerosen hoặc từ hỗn hợp giữa phân đoạn kerosen với phân đoạn xăng.

Yêu cầu của nhiên liệu phản lực là dễ cháy ở bất kỳ điều kiện áp suất và nhiệt độ nào, cháy đều hòa, không bị tắt trong dòng không khí có tốc độ xoáy lớn.

Để đảm bảo có nhiệt trị cao, nhiên liệu không chứa nhiều thành phần aromatic mà chủ yếu là parafinic và naphtenic.

Nhưng để an toàn cho máy bay hoạt động ở độ cao lớn, nhiệt độ thấp cần hạn chế thành phần parafinic để bị kết tinh và tăng cường thành phần naphtenic nhiều vòng. Cần phải chú ý đến khả năng tạo cặn, tạo cốc của nhiên liệu gây ảnh hưởng xấu đến tính năng hoạt động của động cơ. Khả năng đó được xếp theo chiều giảm dần như sau:

Aromatic > olefin > izo-parafin, naphten > n-parafin

Để đánh giá khả năng tạo cặn cacbon, người ta dùng đại lượng “chiều cao ngọn lửa không khói”, đó là chiều cao tối đa của ngọn lửa không có khói tính bằng mm, khi đốt nhiên liệu trong đèn dầu tiêu chuẩn. Chiều cao ngọn lửa không khói càng cao chứng tỏ nhiên liệu cháy càng hoàn toàn. Chiều cao càng thấp, khả năng tạo cặn cacbon càng lớn. Những thành phần không phải hydrocacbon chứa trong nhiên liệu đều có ảnh hưởng xấu đến tính chất sử dụng của nhiên liệu. Các hợp chất lưu huỳnh khi cháy tạo ra các chất có tính axit gây ăn mòn ở nhiệt độ thấp. Các hợp chất cacbon còn gây ra cặn cacbon trong buồng đốt. Các hợp chất oxy, như axit naphtenic, phenol đều làm tăng khả năng ăn mòn các thùng chứa, ống dẫn nhiên liệu và các sản phẩm tạo ra do ăn mòn (các muối kim loại của axit naphtenic) lại góp phần tạo cặn tạo tro khi cháy bám vào buồng đốt, chủ yếu là bugi, vòi phun, tuy-e thoát sản phẩm gây trở ngại cho quá trình.

Các hợp chất Nitơ làm nhiên liệu kém ổn định, biến màu của nhiên liệu. các kim loại nhất là Vanadi, Natri nằm trong sản phẩm cháy ở nhiệt độ cao 650<sup>0</sup>C đến 850<sup>0</sup>C khi đập vào các tuabin sẽ gây ăn mòn hợp kim hoặc gây phá hoại các chi tiết tuabin, vì vậy hàm lượng kim loại và tro trong nhiên liệu phải rất nhỏ, khoảng vài phần triệu.

#### **4.3.2.2. Kerosen làm dầu hỏa dân dụng.**

Từ phân đoạn kerosen, với khoảng sôi 200 đến 310<sup>0</sup>C có thể sản xuất dầu hỏa, sử dụng làm dầu hỏa dân dụng như thắp sáng, đun nấu. Đặc tính quan trọng của dầu hỏa là chiều cao ngọn lửa không khói. Để đảm bảo ngọn lửa sáng, đẹp, rõ, đều, chiều cao này phải lớn hơn 20 mm.

Thành phần hóa học của dầu hỏa ảnh hưởng căn bản đến sự cháy. Dầu hỏa có chứa nhiều thành phần hydrocarbon thơm trong khi cháy sẽ tạo nhiều muội khói. Chất keo và axit naphten làm tắc bắt trong muống đèn, làm giảm ánh sáng khi đốt cháy. Trong thành phần của dầu hỏa dân dụng chỉ có parafinic và naphten có số nguyên tử cacbon trong phân tử từ 10 đến 14. Đây là các chất cháy tốt cho ngọn lửa xanh, nhiệt trị cao.

Nếu trong nhiên liệu chứa nhiều lưu huỳnh, không những gây độc hại trực tiếp cho người sử dụng mà còn làm cho bóng đèn mờ đi, không đảm bảo cường độ chiếu sáng của ngọn lửa. Chỉ tiêu về dầu hỏa dân dụng của Việt Nam xem ở bảng 4.13.

Bảng 4.13. Chỉ tiêu dầu hỏa dân dụng theo tiêu chuẩn Việt Nam

Các chỉ tiêu	Phương pháp thử	Mức quy định
Màu Saybolt	ASTM D156	Min 20
Axit tổng, mg KOH/g	ASTM D3242	Max 0,002
Chiều cao ngọn lửa không khói, mm	ASTM D1322	Min 19
Thành phần cất phân đoạn, <sup>0</sup> C		
- Điểm sôi đầu		Min 144
- Điểm cất 50%		Min 200
- Điểm sôi cuối		Min 277
- Cặn trung bình		Max 1,00
Hàm lượng lưu huỳnh, %KI	ASTM D1266	Max 0,1
Điểm chớp cháy cốc kín, <sup>0</sup> C	ASTM D93	Min 36
Lượng nhựa thực tế, mg/100ml	ASTM D381	Max 1,0

Độ nhớt ở 20 <sup>0</sup> C, cSt	ASTM D445	Max 3,5
Ăn mòn tấm đồng, 2h/100 <sup>0</sup> C	ASTM D130	1,0
Khối lượng riêng ở 15 <sup>0</sup> C, g/cm <sup>3</sup>	ASTM D1298	Max 0,83

#### 4.4. Phân đoạn gasoil nhẹ

Gasoil nhẹ, còn gọi là phân đoạn dầu điêzen, có khoảng nhiệt độ sôi từ 250 đến 350<sup>0</sup>C, chứa các hydrocacbon từ C<sub>16</sub> đến C<sub>21</sub>.

##### 4.4.1. Thành phần hóa học

Phần lớn trong phân đoạn này là các n-parafin, izo-parafin còn hydrocacbon thơm rất ít.

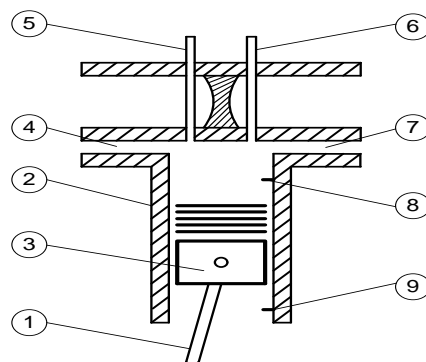
Hàm lượng các chất chứa S, N, O tăng nhanh. Lưu huỳnh chủ yếu ở dạng disunfua, dị vòng. Các chất chứa oxy (ở dạng axit naphtenic) có nhiều và đạt cực đại ở phân đoạn này. Ngoài ra còn có các chất dạng phenol như dimetylphenol. Trong gasoil đã xuất hiện nhựa, song còn ít, trọng lượng phân tử của nhựa còn thấp (300 đến 400 đ.v.C).

##### 4.4.2. Ứng dụng của phân đoạn gasoil nhẹ

Phân đoạn gasoil của dầu mỏ chủ yếu được sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ điêzen

##### 4.4.2.1. Động cơ điêzen

- 1-Thanh truyền; 2-Xylanh; 3-Piston; 4,7-Vòi phun nhiên liệu
- 5-Van nạp không khí; 6-Van thải sản phẩm; 8-Điểm chết trên
- 9-Điểm chết dưới



Hình 4.4. Mô hình buồng đốt của động cơ điêzen

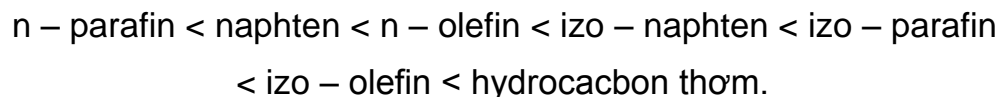
Động cơ xăng có tỷ số nén thấp hơn so với động cơ diesel. Với động cơ xăng, tỷ lệ đó là từ 7/1 đến 11/1, còn động cơ diesel là từ 14/1 đến 17/1, vì vậy động cơ diesel có công suất lớn hơn động cơ xăng trong khi tiêu hao cùng một lượng nhiên liệu.

Nguyên lý làm việc: Khi piston đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới, van nạp mở ra, không khí được hút vào xy lanh; sau đó van nạp đóng lại, piston lại đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên, thực hiện quá trình nén không khí. Do bị nén, áp suất tăng, dẫn đến nhiệt độ tăng có thể tới 500 đến 700°C. Khi piston lên đến gần điểm chết trên nhiên liệu được phun vào xy lanh (nhờ bơm cao áp) dưới dạng sương, khi gặp không khí ở nhiệt cao sẽ tự bốc cháy. Khi cháy áp suất tăng mạnh đẩy piston từ vị trí điểm chết trên xuống điểm chết dưới thực hiện quá trình dẫn nổ sinh công có ích và được truyền qua hệ thống thanh truyền làm chạy máy. Piston sau đó lại đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên để thải sản phẩm cháy ra ngoài qua một van thải và tiếp tục thực hiện chu kỳ mới.

#### **4.4.2.2. Bản chất của quá trình cháy**

Nhiên liệu sau khi phun vào xy lanh không tự cháy ngay mà phải có một thời gian để oxy hóa sâu các hydrocacbon trong nhiên liệu, tạo hợp chất chứa oxy trung gian, có khả năng tự bốc cháy. Khoảng thời gian đó gọi là thời gian cảm ứng hay thời gian cháy trễ. Thời gian cảm ứng càng ngắn càng tốt, lúc đó nhiên liệu sẽ cháy đều hòa.

Như vậy, để có thời gian cháy trễ ngắn thì trong nhiên liệu phải có nhiều các chất n – parafin, vì các cấu tử này dễ bị oxy hóa, tức là dễ tự bốc cháy, còn các izo – parafin và các hợp chất hydrocacbon thơm rất khó bị oxy hóa nên thời gian cháy trễ dài, khả năng tự bốc cháy kém. Có thể sắp xếp thứ tự theo chiều giảm khả năng oxy hóa (tức là thời gian cảm ứng) của các hydrocacbon như sau:



#### **4.4.2.3. Trị số xetan**

Để đặc trưng cho khả năng tự bốc cháy của nhiên liệu diesel, người ta sử dụng đại lượng trị số xetan. Trị số xetan là đơn vị đo quy ước, đặc trưng cho khả

năng tự bốc cháy của nhiên liệu điêzen, là một số nguyên, có giá trị đúng bằng giá trị của hỗn hợp chuẩn có cùng khả năng tự bắt cháy. Hỗn hợp chuẩn này gồm hai hydrocacbon: n – xetan ( $C_{16}H_{34}$ ) quy định là 100, có khả năng tự bốc cháy tốt và  $\alpha$ -metyl naphtalen ( $C_{11}H_{10}$ ) quy định là 0, có khả năng tự bốc cháy kém. Các hydrocacbon khác nhau đều có trị số xetan khác nhau: mạch thẳng càng dài, trị số xetan càng cao, ngược lại, hydrocacbon thơm nhiều vòng, trị số xetan thấp.

Nếu trị số xetan quá cao sẽ không cần thiết vì gây lãng phí nhiên liệu, một số thành phần nhiên liệu trước khi cháy, ở nhiệt độ cao trong xy lanh bị thiếu oxy nên phân hủy thành cacbon tự do, tạo thành muội.

Nếu trị số xetan thấp sẽ xảy ra quá trình cháy kích nổ do: trong nhiên liệu có nhiều thành phần khó bị oxy hóa, khi lượng nhiên liệu phun vào trong xy lanh quá nhiều mới xảy ra quá trình tự cháy, dẫn đến cháy cùng một lúc, gây tỏa nhiệt mạnh, áp suất tăng mạnh, động cơ run giật, ... gọi là cháy kích nổ.

Để tăng trị số xetan có thể thêm vào nhiên liệu các phụ gia thúc đẩy quá trình oxy hóa như: izo – propylnitrat, n – butylnitrat, amylnitrat... với lượng khoảng 1,5% thể tích, chất phụ gia có thể làm tăng trị số xetan lên 15 đến 20 đơn vị.

#### **4.5. Phân đoạn gasoil nặng (Phân đoạn dầu nhòn)**

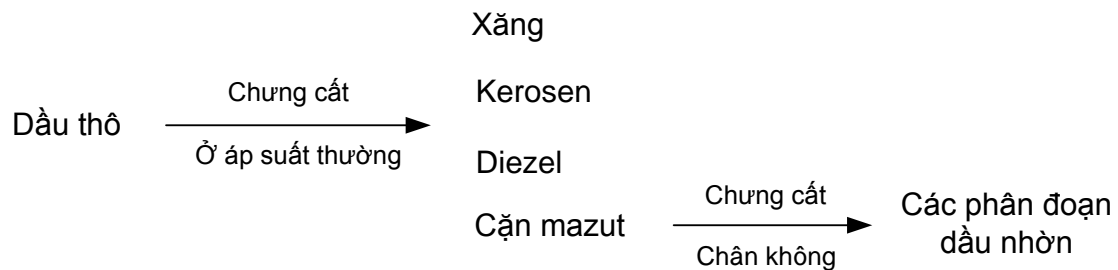
Với khoảng sôi từ 350 đến 500<sup>0</sup>C, phân đoạn này bao gồm các hydrocacbon từ  $C_{21}$  đến  $C_{35}$  hoặc có thể lên tới  $C_{40}$ .

##### **4.5.1. Thành phần hóa học**

Do có phân tử lượng lớn, thành phần hóa học của phân đoạn dầu nhòn rất phức tạp: Các n-parafin và izo-parafin ít, naphten và thơm nhiều. Dạng cấu trúc hỗn hợp tăng.

Hàm lượng các hợp chất của S, N, O tăng mạnh: hơn 50% lượng lưu huỳnh có trong dầu mỏ tập trung ở phân đoạn này, gồm các dạng như disulfua, thiophen, sulfua vòng... Các chất Nitơ thường ở dạng đồng đẳng của pyridin, pyrrol và cacbazol. Các hợp chất oxy ở dạng axit. Các kim loại nặng như V, Ni, Cu, Pd... Các chất nhựa, asphalten đều có mặt trong phân đoạn.

Thông thường người ta tách phân đoạn dầu nhờn bằng cách chưng cất chân không phần cặn dầu mỡ, để tránh phân hủy các chất ở nhiệt độ cao.



## 4.5.2. Ứng dụng của phân đoạn để sản xuất dầu nhờn

### 4.5.2.1. Công dụng của dầu bôi trơn

#### a. Công dụng làm giảm ma sát

Mục đích cơ bản của dầu nhờn bôi trơn giữa các bề mặt tiếp xúc của các chi tiết chuyển động nhằm giảm ma sát. Máy móc sẽ mòn ngay nếu không có dầu bôi trơn. Nếu chọn đúng dầu bôi trơn thì hệ số ma sát giảm từ 100 đến 1000 lần so với ma sát khô. Khi cho dầu vào máy với một lớp đủ dày, dầu sẽ xen kẽ giữa hai bề mặt. Khi chuyển động, chỉ có các phần tử dầu nhờn trượt lên nhau. Do đó máy móc làm việc nhẹ nhàng, ít bị mòn, giảm được công tiêu hao vô ích.

#### b. Công dụng làm mát

Khi ma sát, kim loại nóng lên, như vậy một lượng nhiệt đã sinh ra trong quá trình đó. Lượng nhiệt lớn hay nhỏ phụ thuộc vào hệ số ma sát, tải trọng, tốc độ. Tốc độ càng lớn thì lượng nhiệt sinh ra càng nhiều, kim loại sẽ bị nóng làm máy móc làm việc mất chính xác. Nhờ trạng thái lỏng dầu chảy qua các bề mặt ma sát đem theo một phần nhiệt truyền ra ngoài, làm cho máy móc làm việc tốt hơn.

#### c. Công dụng làm sạch

Khi làm việc, bề mặt ma sát sinh ra mùn kim loại, những hạt rắn này sẽ làm cho bề mặt công tác bị xước, hỏng. ngoài ra có thể có cát, bụi, tạp chất ở ngoài rơi vào bề mặt ma sát. Nhờ dầu nhờn lưu chuyển qua các bề mặt ma sát, cuốn theo các tạp chất đưa ra cacte dầu và được lắng lọc đi.

#### d. Công dụng làm kín

Trong các động cơ có nhiều chi tiết truyền động cần phải làm kín và chính xác như piston – xylanh, nhờ khả năng bám dính tạo màng, dầu nhờn có thể góp phần làm kín các khe hở, không cho hơi bị rò rỉ, đảm bảo cho máy làm việc bình thường.

#### e. Bảo vệ kim loại

Bề mặt máy móc, động cơ khi làm việc thường tiếp xúc với không khí, hơi nước, khí thải... làm cho kim loại bị ăn mòn, hư hỏng. Nhờ dầu nhờn có thể làm thành màng mỏng phủ kín lên bề mặt kim loại nên ngăn cách được với các yếu tố trên, vì vậy kim loại được bảo vệ.

#### 4.5.2.2. Phân loại dầu nhờn

Theo ý nghĩa sử dụng, dầu nhờn có 2 loại chính, đó là:

Dầu nhờn sử dụng cho mục đích bôi trơn (gọi là dầu động cơ)

Dầu nhờn không sử dụng cho mục đích bôi trơn (dầu công nghiệp)

Trong thực tế, dầu động cơ chiếm một tỷ lệ khá lớn trong công nghiệp sản xuất dầu bôi trơn nói chung (khoảng 40%) và được sử dụng phổ biến.

#### 4.5.2.3. Các đặc trưng cơ bản của dầu bôi trơn

##### a. Độ nhớt

Độ nhớt của một số phân đoạn dầu nhờn là một đại lượng vật lý đặc trưng cho trở lực do ma sát nội tại của nó sinh ra khi chuyển động. Do vậy độ nhớt có liên quan đến khả năng bôi trơn của dầu nhờn.

Để thực hiện nhiệm vụ bôi trơn, dầu nhờn phải có độ nhớt thích hợp, phải bám chắc lên bề mặt kim loại và không bị đẩy ra ngoài, nghĩa là nó phải có ma sát nội tại nhỏ.

Độ nhớt của dầu nhờn phụ thuộc chủ yếu vào thành phần hóa học.

Các hydrocacbon parafinic có độ nhớt thấp hơn so với các loại khác. Chiều dài và độ phân nhánh của mạch hydrocacbon càng lớn, độ nhớt sẽ tăng lên.

Các hydrocacbon thơm và naphten có độ nhớt cao. Đặc biệt số vòng càng nhiều thì độ nhớt càng lớn. Các hydrocacbon hỗn hợp giữa thơm và naphten có độ nhớt cao nhất.



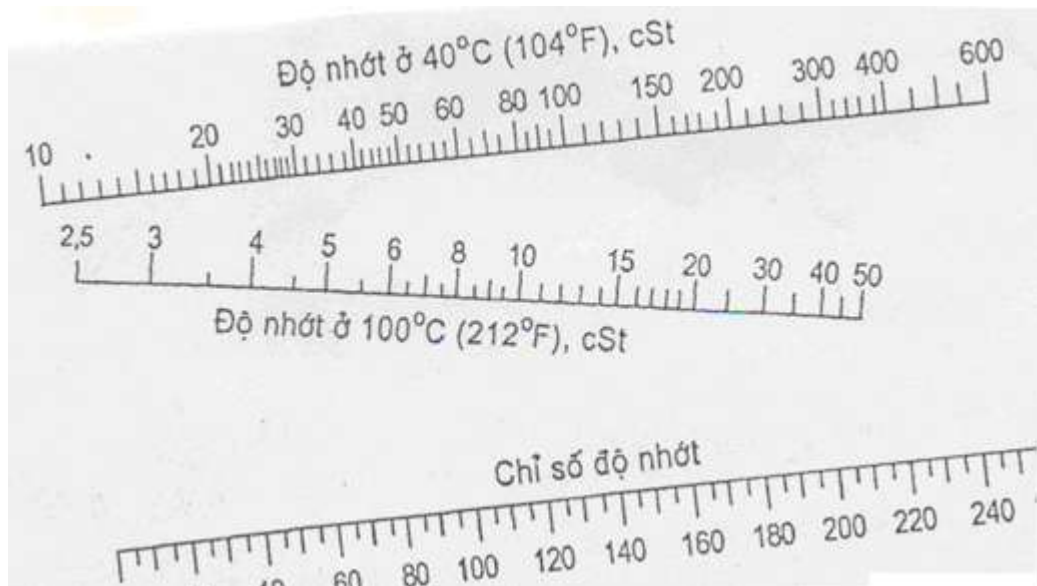
Độ nhớt của dầu nhờn thường được đo bằng poazơ (P), centipoazơ (cP), hoặc stốc (St), centistốc (cSt).

b. Chỉ số độ nhớt

Một đặc tính cơ bản nữa của dầu nhờn đó là sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ. Thông thường, khi nhiệt tăng, độ nhớt sẽ giảm. Dầu nhờn được xem là dầu bôi trơn tốt khi độ nhớt của nó ít bị thay đổi theo nhiệt độ, ta nói rằng dầu đó có chỉ số độ nhớt cao. Ngược lại nếu độ nhớt thay đổi nhiều theo nhiệt độ, có nghĩa là dầu có chỉ số độ nhớt thấp.

Ta có thể xác định chỉ số độ nhớt VI theo toán đồ ở hình 4.4.

Cách xác định như sau: Đặt thước nối 2 điểm giá trị độ nhớt ở  $40^{\circ}\text{C}$  và  $100^{\circ}\text{C}$ , điểm cắt sẽ là giá trị chỉ số độ nhớt VI cần tìm.



Hình 4.5. Toán đồ để xác định chỉ số độ nhớt VI

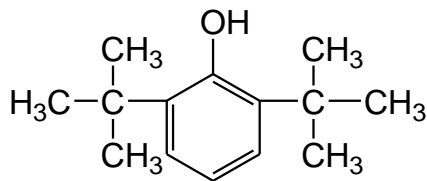
#### 4.5.2.4. Sản xuất dầu nhờn

Để thực hiện được chức năng bôi trơn tốt, dầu nhờn phải có độ nhớt khá cao để duy trì được màng dầu liên tục, mặt khác chỉ số độ nhớt phải cao để khi máy móc làm việc ở nhiệt độ thường, cũng như ở nhiệt độ cao độ nhớt đó ít bị thay đổi (có nghĩa là dầu phải có chỉ số độ nhớt cao). Để đạt được mục đích trên, nguyên liệu tốt nhất để sản xuất dầu nhờn gốc là:

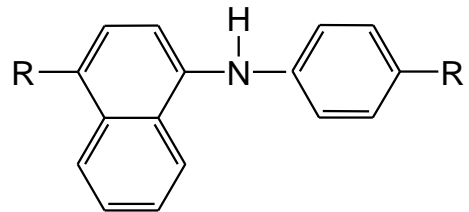
- Các n – parafin sau khi đã tách bớt các chất có phân tử lượng quá lớn để tránh sự kết tinh.
- Các hydrocacbon naphtenic hoặc thơm ít vòng, có nhánh phụ dài; các cấu tử này là nguyên liệu lý tưởng để sản xuất dầu nhờn gốc, vì chúng vừa có độ nhớt cao (tính chất của các vòng naphten, vòng thơm); vừa cho chỉ số độ nhớt cao (tính chất của nhánh phụ-parafin).

Sau khi có dầu nhờn gốc, để sản xuất dầu nhờn thương phẩm, người ta phải pha thêm các phụ gia nhằm mục đích tăng cường các tính chất sẵn có, hoặc tạo ra những khả năng mà trong dầu nhờn gốc chưa có. Phụ gia để pha chế dầu bôi trơn phải đáp ứng được các yêu cầu: tan trong dầu gốc, ổn định hóa học, không độc hại, có tính tương hợp, độ bay hơi thấp và không phản ứng hóa học với nhau. Các loại phụ gia thường là:

- Phụ gia chống oxy hóa bao gồm các dẫn xuất của phenol, amin như:

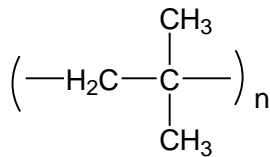


2,6-tert-butyl-p-cresol

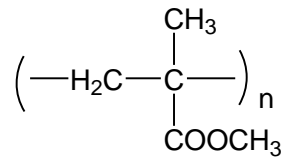


phenyl- $\alpha$ -naphtylamin

- Phụ gia tăng chỉ số độ nhớt

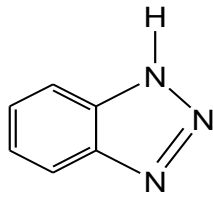


poly-izo-butylene



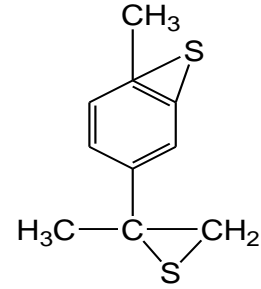
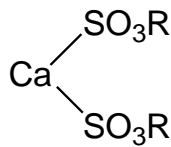
polymethylmetacrylat

- Phụ gia ức chế ăn mòn

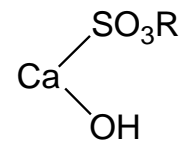


benzothiazol

- Phụ gia tẩy rửa



tecpen sunfua



### 4.5.3. Ứng dụng của phân đoạn để sản xuất sản phẩm trắng

Các sản phẩm trắng là tên gọi của ba loại nhiên liệu: Xăng, kerosen, điêzen. Đó là các loại nhiên liệu được sử dụng nhiều nhất, quan trọng nhất. Để làm tăng số lượng các nhiên liệu này, có thể tiến hành phân hủy gasoil nặng bằng phương pháp cracking hoặc hydrocracking. Với cách này, có thể biến các cấu tử  $C_{21}$  đến  $C_{40}$  thành xăng ( $C_5$  đến  $C_{11}$ ), kerosen ( $C_{11}$  đến  $C_{16}$ ), điêzen ( $C_{16}$  đến  $C_{20}$ ), như vậy, nâng cao hiệu suất sử dụng của dầu mỏ.

## 4.6. Phân đoạn cặn dầu mỏ (cặn gudon)

### 4.6.1. Thành phần hóa học

Gudron là phần còn lại sau khi đã phân tách các phân đoạn kể trên có nhiệt độ sôi lớn hơn  $500^{\circ}\text{C}$ , gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon lớn hơn  $C_{41}$ , giới hạn cuối cùng có thể lên đến  $C_{80}$ .

Thành phần của phân đoạn này rất phức tạp. Có thể chia thành 3 nhóm chính sau:

#### 4.6.1.1. Nhóm chất dầu

Nhóm chất dầu bao gồm các hydrocacbon có phân tử lượng lớn, tập trung nhiều các hợp chất thơm có độ ngưng tụ cao, cấu trúc hỗn hợp nhiều vòng giữa thơm và naphten, đây là nhóm hợp chất nhẹ nhất, có tỷ trọng xấp xỉ bằng 1, hòa tan trong xăng, n – pentan,  $\text{CS}_2$  ...nhưng không hòa tan trong cồn. Trong phân đoạn cặn nhóm dầu chiếm từ 45 đến 60%.

#### **4.6.1.2. Nhóm chất nhựa**

Nhóm này ở dạng keo quánh: gồm hai nhóm thành phần đó là chất trung tính và chất axit.

Các chất trung tính có màu đen hoặc nâu, nhiệt độ hóa mềm nhỏ hơn  $100^{\circ}\text{C}$ , tỷ trọng lớn hơn 1, dễ dàng hòa tan trong xăng, naphtalen. Chất trung tính tạo trong nhựa có tính dẻo dai và tính dính kết. Hàm lượng của nó ảnh hưởng trực tiếp đến tính kéo dài của nhựa, chiếm khoảng 10 đến 15% khối lượng của cặn gudron.

Các chất axit là chất có nhóm  $-\text{COOH}$ , màu nâu sẫm, tỷ trọng lớn hơn 1, dễ hòa tan trong cloroform và rượu etylic, chất axit tạo cho nhựa có tính hoạt động bề mặt. Khả năng kết dính của bitum phụ thuộc vào hàm lượng chất axit có trong nhựa, nó chỉ chiếm khoảng 1% trong cặn dầu mỡ.

#### **4.6.1.3. Nhóm asphanten**

Nhóm asphanten là nhóm chất màu đen, cấu tạo tinh thể, tỷ trọng lớn hơn 1, chứa phần lớn các hợp chất dị vòng có khả năng hòa tan mạnh trong các disunfua ( $\text{CS}_2$ ). Đun ở  $300^{\circ}\text{C}$  không bị nóng chảy mà bị cháy thành tro.

Ngoài ba nhóm chất chính nói trên, trong cặn gudron còn có các hợp chất cơ kim của kim loại nặng, các chất cacben...không tan trong các dung môi thông thường, chỉ tan trong pyridin

#### **4.6.2. Ứng dụng của phân đoạn cặn gudron**

Phân đoạn gudron được sử dụng trong nhiều mục đích khác nhau như sản xuất bitum, than cốc, nhiên liệu đốt lò. Trong các ứng dụng trên, sản xuất bitum là ứng dụng quan trọng nhất.

##### **4.6.2.1. Sản xuất bitum**

###### **a. Thành phần hóa học của bitum**

Bitum là hỗn hợp phức tạp của nhiều loại chất, trong đó hàm lượng các nguyên tố thu được như sau:

Bảng 4.14. Thành phần nguyên tố của bitum

Cacbon	(C)	80 – 87%
Hydro	(H)	10 – 15%
Lưu huỳnh	(S)	2 – 8%
Nitơ	(N)	0,5 – 2%
Oxy	(O)	1 – 5%

Trong các nguyên tố kể trên, hàm lượng cacbon và hydro chiếm một tỷ lệ tương đối lớn. Qua đó thấy rằng nhóm dầu là bộ phận chủ yếu tạo thành bitum.

Các chất asphanten quyết định tính rắn của bitum, có nghĩa là muốn bitum càng rắn thì hàm lượng asphanten càng cao.

Các chất nhựa quyết định tính dẻo và khả năng gắn kết của bitum

Các chất dầu làm tăng khả năng chịu đựng sương gió, nắng mưa của bitum.

Một loại bitum tốt, chịu thời tiết tốt, có độ cao thì phải có thành phần như sau: 25% nhựa, 15 đến 18% asphanten, 52 đến 54% dầu. Tỷ lệ giữa asphanten và nhựa khoảng 0,5 đến 0,6. Tỷ lệ nhựa so với dầu từ 0,8 đến 0,9.

Cặn dầu mỏ chứa nhiều parafinic rắn là nguyên liệu xấu nhất để sản xuất bitum. Bitum sẽ có độ bền thấp, tính gắn kết kém do có nhiều hydrocacbon không phân cực. Ngược lại cặn dầu mỏ loại aromatic hoặc naphten – aromatic là nguyên liệu rất tốt để sản xuất bitum.

b. Một số tính chất đặc trưng của bitum

Độ xuyên kim: là đại lượng đặc trưng cho độ quánh của bitum, được tính bằng milimét chiều sâu lún xuống của kim đặt dưới tải trọng 100g trong thời gian 5 giây ở 25<sup>0</sup>C. Độ lún kim càng nhỏ, bitum càng quánh.

Độ dẫn dài: là đại lượng đặc trưng cho tính dẻo của bitum, được tính bằng cetimet khi kéo căng một mẫu có tiết diện quy định ở 25<sup>0</sup>C với tốc độ kéo là 5 cm/ phút. Độ dẫn dài càng lớn thì tính dẻo của bitum càng cao.

Tính ổn định nhiệt: khi nhiệt độ thay đổi, tính cứng, tính dẻo của bitum cũng thay đổi. Nếu sự thay đổi càng nhỏ thì tính ổn định của bitum càng cao.

Tính ổn định với thời gian: Là khả năng của bitum chống lại tác động của môi trường xung quanh. Do ảnh hưởng của thời gian mà tính chất và thành phần của bitum thay đổi. Sự thay đổi đó gọi là sự hóa già của bitum.

Tính ổn định của bitum dầu mỏ tương đối cao, thường thì sau 10 đến 15 năm sử dụng, các tính chất của nó mới thay đổi rõ rệt.

#### **4.6.2.2. Ứng dụng của phân đoạn cận dầu mỏ làm nhiên liệu đốt lò**

Có thể sử dụng trực tiếp phân đoạn cận dầu mỏ làm nhiên liệu đốt lò. Nhiệt năng của nhiên liệu này vào khoảng 9.000-10.000 kcal/ kg. Tỷ lệ giữa C và H càng thấp, nhiệt năng của dầu càng cao.

Nếu trong nhiên liệu này có hàm lượng các kim loại nặng lớn, khi cháy sẽ tạo thành hợp kim với sắt có nhiệt độ nóng chảy thấp, dẫn đến thủng lò.

#### **4.7. Câu hỏi và bài tập**

1. Tại sao phải hóa lỏng khí? Nêu các ứng dụng cơ bản của khí tự nhiên hóa lỏng (LNG) và khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG).
2. Vì sao LPG có thể sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ xăng?
3. Bản chất của quá trình cháy trong động cơ xăng.
4. Trị số octan là gì? Thành phần của các hydrocacbon ảnh hưởng thế nào đến trị số octan?
5. Ảnh hưởng của thành phần hydrocacbon đến tính chất cháy của nhiên liệu trong động cơ xăng.
6. Các giải pháp nâng cao trị số octan của xăng? Cơ chế tác dụng của phụ gia chì và phụ gia oxygen trong việc nâng cao trị số octan của xăng?
7. Nêu các ứng dụng cơ bản của xăng?
8. Bản chất của quá trình cháy trong động cơ điêzen. Trị số xêtan?
9. Công dụng của dầu bôi trơn, một vài chỉ tiêu chính của dầu bôi trơn? Chỉ số độ nhớt?
10. Các yêu cầu về quá trình cháy của nhiên liệu trong động cơ phản lực, từ đó cho biết các chỉ tiêu cần có của loại nhiên liệu này?

11. Khái niệm về chiều cao ngọn lửa không khói? Ảnh hưởng của thành phần hóa học của nhiên liệu đến chỉ tiêu này như thế nào?
12. Ảnh hưởng của thành phần hóa học đến tính tự bốc cháy của nhiên liệu trong động cơ diesel?
13. Các yêu cầu của phụ gia trong dầu bôi trơn?

## **BÀI 5**

### **CÁC ĐẶC TRƯNG VẬT LÝ VÀ SỰ ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG DẦU MỎ**

**Mã bài: HD A5**

#### **Giới thiệu**

Để đánh giá chất lượng các loại dầu thô và các sản phẩm dầu, sự chênh lệch giá trị giữa loại dầu thô này với loại dầu thô khác, người ta dựa vào các đặc trưng hóa lý của chúng. Trên cơ sở đánh giá đúng chất lượng mới có hướng sử dụng và công nghệ chế biến hợp lý.

#### **Mục tiêu thực hiện**

Học xong bài này học viên có khả năng:

Mô tả được các đặc trưng vật lý của dầu thô và các sản phẩm dầu.

Đánh giá chất lượng dầu mỏ thông qua các đại lượng vật lý

#### **Nội dung chính**

### **5.1. Xác định các đặc trưng vật lý của phân đoạn dầu mỏ**

#### **5.1.1. Thành phần chưng cất phân đoạn**

Thành phần cất là một trong những chỉ tiêu quan trọng cần phải xác định đối với các sản phẩm trắng như xăng, kerosen, điêzen. Theo thành phần cất phân đoạn có thể biết được các loại sản phẩm thu và khối lượng của chúng. Các phân đoạn dầu bao giờ cũng gồm rất nhiều các đơn chất khác nhau với nhiệt độ sôi thay đổi. Do vậy đặc trưng cho tính chất bay hơi của một số phân đoạn là nhiệt độ sôi đầu và nhiệt độ sôi cuối.

Quá trình chưng cất được thực hiện trong bộ chưng cất tiêu chuẩn Engler.

Cho 100 ml mẫu vào bình. Gia nhiệt nhiệt từ từ, tốc độ thông thường từ 4 đến 5 ml sản phẩm trong 1 phút. Khi có giọt lỏng đầu tiên rớt xuống bình hứng thì nhiệt độ sôi lúc đó là nhiệt độ sôi đầu, tiếp đó ghi lại nhiệt độ sôi ứng với 10, 20, 30..., 90% thể tích. Đến khi nào cột thủy ngân trong nhiệt kế từ cực đại tụt xuống đột ngột thì đó là nhiệt độ sôi cuối.



Từ các giá trị đó, ta dựng đồ thị phụ thuộc giữa % sản phẩm chưng cất được và nhiệt độ sôi gọi là đường cong chưng cất.

Mỗi một loại nhiên liệu, được đặc trưng bởi thành phần chưng cất nhất định. Nhưng nhìn chung, nếu cùng là xăng, hoặc cùng là kerosen thì yêu cầu về khoảng nhiệt độ sôi gần như nhau.

Thành phần cất phần đoạn xăng động cơ có ý nghĩa rất quan trọng. Nhiệt độ sôi từ 10 đến 30% có ý nghĩa quyết định khả năng khởi động của động cơ. Khoảng nhiệt độ đó càng thấp động cơ càng dễ khởi động khi máy nguội. Tuy nhiên thấp quá, dễ tạo nút hơi trong hệ thống cấp nhiên liệu gây hao tổn nhiên liệu. Nên nhiệt độ sôi 10% không vượt quá 70°C.

Nhiệt độ cất 50% có ý nghĩa quyết định khả năng tăng tốc của động cơ và quá trình đốt nóng động cơ. Nếu nhiệt độ cất 50% quá cao khi thay đổi tốc độ, lượng nhiên liệu trong máy ít, công suất giảm điều khiển xe khó khăn. Do vậy nhiệt độ cất 50% (từ 40% đến 70%) càng thấp càng tốt vì dễ dàng tăng số vòng quay của động cơ lên mức tối đa trong thời gian ngắn nhất. Tuy vậy nếu quá thấp sẽ tạo nút hơi gây thất thoát nhiên liệu (vì vậy không nên vượt quá 140°C).

Nhiệt độ cất 90% có ý nghĩa về mặt kinh tế, nếu nhiệt độ 90% cao, xăng không bốc hơi hoàn toàn trong buồng đốt. Xăng ở trạng thái lỏng theo xy lanh vọt qua xecmăng vào cate chứa dầu, làm loãng dầu nhờn, làm giảm khả năng bôi trơn và mài mòn động cơ.

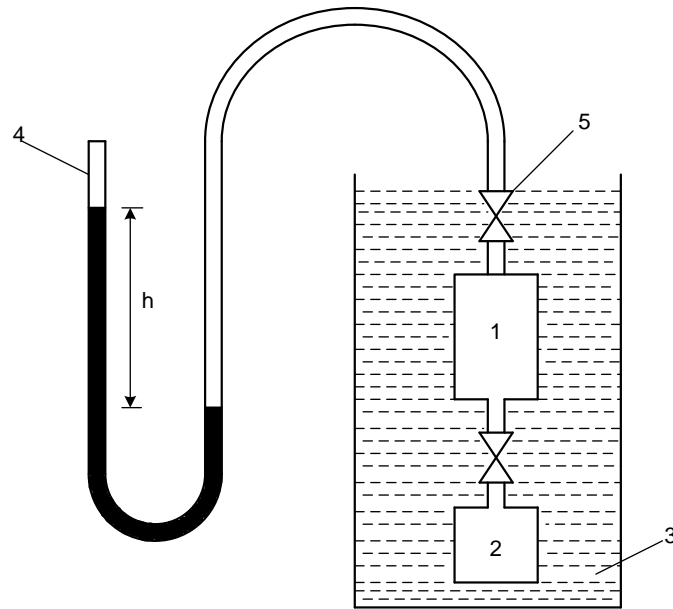
Nhiệt độ cất cuối đánh giá mức độ bay hơi hoàn toàn và làm loãng dầu nhờn. Nếu nhiệt độ sôi cuối cao quá thì dầu nhờn sẽ bị rửa trôi trên thành xy lanh, mài mòn piston, vì thế nhiệt độ sôi cuối không quá được 205°C.

### **5.1.2. Áp suất hơi bão hòa**

Áp suất hơi bão hòa là một trong các tính chất vật lý quan trọng của các chất lỏng dễ bay hơi. Đây chính là áp suất hơi mà tại đó, thể hơi cân bằng với thể lỏng. Chất lỏng có áp suất hơi bão hòa càng lớn thì điều kiện bảo quản, tồn trữ và vận chuyển càng phải nghiêm ngặt, tuân thủ chặt chẽ các biện pháp an toàn phòng chống cháy nổ.

Áp suất hơi bão hòa Reid là áp suất tuyệt đối ở  $100^{\circ}\text{F}$  ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ) đặc trưng đặc trưng cho khả năng bay hơi của phân đoạn xăng. Đó là áp suất hơi bão hòa đo được ở điều kiện của bom Reid ở  $37,8^{\circ}\text{C}$ . Đại lượng này càng lớn độ bay hơi càng cao.

Áp suất hơi bão hòa được xác định trong dụng cụ tiêu chuẩn gọi là bom Reid (hình 5.1).



Hình 5.1. Bom Reid

1- Buồng không khí; 2- Buồng lỏng; 3- Bình ổn nhiệt; 4- Áp kế thủy ngân; 5- Van

Cho xăng vào bình 2, nối thông với bình 1, rồi cho vào bình ổn nhiệt, sau khi ổn định nhiệt độ ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ) trong 15 phút thì mở van để nối toàn bộ hệ thống với áp kế thủy ngân. Độ chênh lệch  $h$  sẽ cho biết áp suất hơi bão hòa của xăng cần đo. Độ bốc hơi của xăng càng cao, độ chênh  $h$  càng lớn.

### 5.1.3. Tỷ trọng

Tỷ trọng là tỷ số giữa trọng lượng riêng của một vật ở một nhiệt độ nhất định và trọng lượng riêng của một vật khác được chọn là chuẩn, xác định ở cùng vị trí. Đối với các loại sản phẩm dầu lỏng đều lấy nước cất ở nhiệt độ  $4^{\circ}\text{C}$  và áp suất 760 mmHg làm chuẩn.

Tỷ trọng của dầu mỏ, hoặc một phân đoạn dầu mỏ ở nhiệt độ  $t$  trên trọng lượng riêng của nước ở  $4^{\circ}\text{C}$ , ta có thể ghi  $d_4^t$ . Để dễ so sánh, tỷ trọng được biểu thị ở cùng một nhiệt độ, phần lớn các nước đều lấy ở  $20^{\circ}\text{C}$  ( $d_4^{20}$ ) hoặc  $15,6^{\circ}\text{C}$  (tương ứng với  $60^{\circ}\text{F}$ ) so với nước ở cùng nhiệt độ.

Ở một số nước điển hình là Mỹ còn biểu thị tỷ trọng bằng độ  $^{\circ}\text{API}$ . Công thức chuyển đổi tỷ trọng sang độ  $^{\circ}\text{API}$  như sau:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5$$

Tỷ trọng của sản phẩm dầu mỏ thay đổi rất nhiều khi nhiệt độ thay đổi, nhưng không phụ thuộc vào áp suất. Tuy nhiên nếu áp suất cao thì có ảnh hưởng chút ít.

Có thể xác định tỷ trọng bằng phương pháp như: dùng phù kế, cân thủy tĩnh, picnomet. Phương pháp picnomet là phổ biến nhất, dùng cho bất kể loại chất lỏng nào. Phương pháp này dựa trên sự so sánh trọng lượng của dầu với nước cất trong cùng thể tích và cùng nhiệt độ.

#### 5.1.4. Độ nhớt

Độ nhớt là tính chất của một chất lỏng, được xem là ma sát nội của chất lỏng và cản trở sự chảy của chất lỏng. nguyên nhân có độ nhớt là do ái lực cơ học giữa các hạt cấu tạo nên chất lỏng.

Độ nhớt của dầu mỏ có liên quan đến quá trình bơm vận chuyển, sự bôi trơn, sự phun nhiên liệu trong các động cơ. Độ nhớt phụ thuộc vào nhiệt độ, khi nhiệt độ tăng độ nhớt giảm.

Độ nhớt động lực ( $\eta$  hoặc  $\mu$ ): Độ nhớt động lực biểu thị cho các chất lỏng dòng không có gia tốc, được tính bằng công thức:

$$\eta = \tau.X$$

Trong đó:  $\tau$  là thời gian chảy của chất lỏng

$X$  là hằng số nhớt kế, không phụ thuộc vào nhiệt độ mà chỉ phụ thuộc vào kích thước hình học của nhớt kế.

Nếu độ nhớt lớn phải dùng nhớt kế có đường kính mao quản lớn; còn độ nhớt của chất lỏng cần đo nhỏ, thì dùng nhớt kế có đường kính mao quản nhỏ; sao cho thời gian chảy của chất lỏng không quá 200 giây.

Độ nhớt động lực được tính bằng poazơ (P) hay centipoazơ (cP).

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 0,1 \text{ N.s/ m}^2 = 1 \text{ dyn.s/ cm}^2 = 1 \text{ g/cm.s}$$

Độ nhớt động học ( $\nu$ ): Độ nhớt động học là tỷ số giữa độ nhớt động lực học và tỷ trọng nó (cả hai đều xác định ở cùng nhiệt độ và áp suất):

$$\nu = \frac{\eta}{d}$$

Trong đó:  $\nu$  là độ nhớt động học, tính bằng stôc (St) hoặc centistôc (cSt)

$\eta$  là độ nhớt động lực

$d$  là trọng lượng riêng,  $\text{g/cm}^3$

$$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 100 \text{ cSt}$$

Xác định độ nhớt động học bằng cách đo thời gian chảy của dầu qua nhớt kế mao quản Pinkêvic.

Độ nhớt quy ước (độ nhớt Engler): Độ nhớt quy ước hay độ nhớt biểu kiến, còn gọi là độ nhớt Engler là tỷ số giữa thời gian chảy của 200 ml mẫu ở nhiệt độ thí nghiệm và 200 ml nước cất ở  $20^\circ\text{C}$  qua ống nhỏ trong dụng cụ đo độ nhớt:

$${}^0E_{20}^t = \frac{\tau_t}{\tau_0}$$

Trong đó:  ${}^0E_{20}^t$  là độ nhớt Engler ở nhiệt độ  $t$ .

$\tau_t$  là thời gian chảy của mẫu ở nhiệt độ  $t$

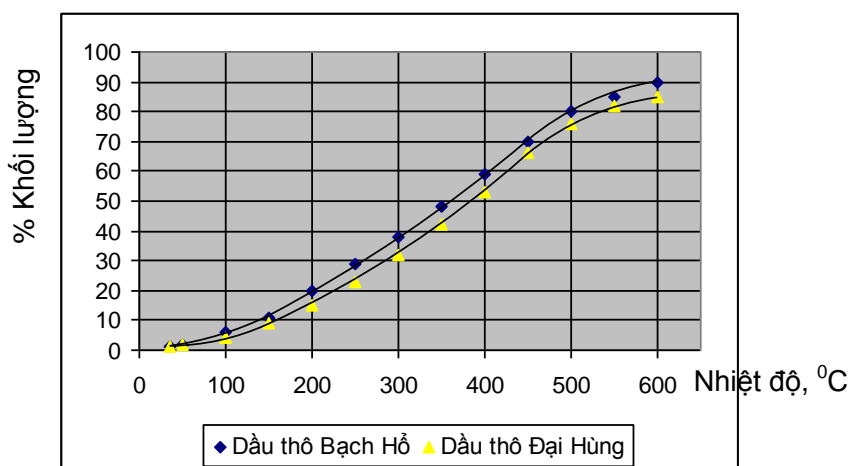
$\tau_0$  là thời gian chảy của nước ở  $20^\circ\text{C}$

#### 5.1.5. Đường cong điểm sôi thực

Để xác định thành phần phân đoạn của dầu mỏ, thường tiến hành chưng cất trong bộ chưng cất tiêu chuẩn với các điều kiện quy định chặt chẽ, gọi là chưng phức tạp (vừa chưng vừa luyện).

Quá trình chưng cất nhưng vậy sẽ cho độ phân chia cao. Sau đó dựng đồ thị quan hệ nhiệt độ sôi-phần trăm sản phẩm chưng cất so với dầu thô (% thể tích hoặc trọng lượng). Đồ thị này gọi là đường cong điểm sôi thực.

Từ kết quả thu được xác định điểm sôi thực, có thể xác định thành phần các phân đoạn của dầu mỏ có nhiệt độ sôi đến 200<sup>0</sup>C, 300<sup>0</sup>C ...đến 485<sup>0</sup>C (hình 5.2).



Hình 5.2. Đường cong chưng cất điểm sôi thực của dầu thô Bạch Hồ và Đại Hùng

Nói chung, đường cong điểm sôi thực là một đường cong quan trọng nhất của dầu mỏ. Nó cho phép đánh giá được thành phần của các phân đoạn có nhiệt độ sôi khác nhau. Ngoài ra còn giúp các nhà công nghệ xác định phương án chế biến để đạt yêu cầu về chất lượng và số lượng các phân đoạn mong muốn.

### 5.1.6. Điểm anilin

Điểm anilin là nhiệt độ thấp nhất trong điều kiện xác định, anilin là sản phẩm tương ứng hòa tan vào nhau để tạo thành một hỗn hợp đồng nhất. Khi thành phần hóa học khác nhau thì giá trị của điểm anilin khác nhau. Hydrocacbon thơm có điểm anilin thấp hơn so với các loại hydrocacbon khác rất nhiều (vì hydrocacbon dễ dàng tan trong anilin hơn). Trong cùng một loại hydrocacbon thì điểm anilin tăng lên theo trọng lượng phân tử.

Điểm anilin thông thường được xác định qua phương pháp thể tích bằng nhau giữa anilin và sản phẩm. Anilin dùng để xác định phải không có màu, vừa mới chưng cất. Chỉ dùng phần chưng cất trong khoảng 10 đến 90%.

Phương pháp điểm anilin thường được sử dụng để xác định thành phần các hydrocacbon thơm có trong phân đoạn. hàm lượng hydrocacbon thơm càng lớn, điểm anilin càng thấp.

#### **5.1.7. Nhiệt độ chớp cháy**

Nhiệt độ chớp cháy là nhiệt độ tại đó, khi phân đoạn dầu mỏ được đốt nóng, hơi hydrocacbon sẽ thoát ra tạo với không khí xung quanh một hỗn hợp mà nếu đưa ngọn lửa đến gần chúng sẽ bùng cháy rồi phụt tắt như là một tia chớp.

Như vậy nhiệt độ chớp cháy liên quan đến hàm lượng các sản phẩm nhẹ trong phân đoạn. Dầu càng có nhiều cấu tử nhẹ, nhiệt độ chớp cháy càng thấp.

- Phân đoạn xăng: Nhiệt độ chớp cháy không quy định, thường là độ âm.
- Phân đoạn kerosen: Nhiệt độ chớp cháy từ 28 đến 60<sup>0</sup>C, thông thường 40<sup>0</sup>C.
- Phân đoạn điêzen: Nhiệt độ chớp cháy cốc kín từ 35 đến 86<sup>0</sup>C, thông thường là 60<sup>0</sup>C.
- Phân đoạn dầu nhớt: Nhiệt độ chớp cháy từ 130 đến 240<sup>0</sup>C.

Có hai phương pháp để xác định nhiệt độ chớp cháy: Phương pháp cốc kín và phương pháp cốc hở.

Phương pháp cốc kín thường áp dụng đối với đối với các sản phẩm dễ bay hơi như kerosen, kể cả điêzen.

Phương pháp cốc hở thường áp dụng đối với các sản phẩm không bay hơi như dầu nhớt.

Phương pháp cốc kín bao giờ cũng cho nhiệt độ chớp cháy thấp hơn so với phương pháp cốc hở.

Xác định nhiệt độ chớp cháy có ý nghĩa rất quan trọng trong việc tồn chứa và bảo quản nhiên liệu. Nếu nhiệt độ chớp cháy của nhiên liệu thấp, khi bảo quản trong bể chứa ngoài trời nắng nóng phải đề phòng có tia lửa điện ở gần để tránh cháy nổ. Đối với nhiên liệu điêzen cho xe tăng, nếu nhiệt độ chớp cháy thấp, có nghĩa là hàm lượng các cấu tử nhẹ nhiều, rất nguy hiểm cho người ngồi trong đó vì xe tăng phải làm việc trong điều kiện kín hoàn toàn.

Khi xác định nhiệt độ chớp cháy của một phân đoạn nào đó, thấy nhiệt độ chớp cháy khác thường, có thể nghĩ rằng trong phân đoạn đã lẫn các nhiên liệu nhẹ.

#### **5.1.8. Nhiệt độ đông đặc, điểm đông đặc và điểm kết tinh**

Đông đặc là một tính chất của dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ. Chúng bị mất tính linh động khi nhiệt độ hạ thấp. Tính linh động mất đi là do sự tạo thành những mạng kết tinh parafin hoặc do độ nhớt tăng mạnh.

Mạng tinh thể parafin tạo thành vì trong những sản phẩm dầu mỏ gồm hỗn hợp hydrocacbon có nhiệt độ đông đặc khác nhau. Khi làm lạnh đến một nhiệt độ nhất định, những parafin có phân tử lượng lớn kết tinh trước, những hydrocacbon có phân tử lượng nhỏ hơn sẽ chui vào khung tinh thể đó, dẫn đến sự vẫn đục trước khi đông đặc. Thông thường điểm vẫn đục lớn hơn điểm đông đặc từ 3 đến 5°C.

Sự phụ thuộc nhiệt độ đông đặc vào hàm lượng parafin được biểu diễn qua biểu thức sau:

$$T_{dd}^0 = K_1 + K_2 \lg C$$

Trong đó

C là hàm lượng parafin rắn có trong phân đoạn (% trọng lượng)

$K_1, K_2$  là các hằng số

Trong trường hợp hàm lượng parafin thấp, sự đông đặc là do khi giảm nhiệt độ, độ nhớt tăng mạnh làm cho cả khối nhiên liệu đông đặc lại.

Những tính trên phụ thuộc rất nhiều yếu tố như: tỷ lệ, cấu tạo các hydrocacbon trong sản phẩm dầu mỏ, kiểu làm lạnh, độ nhớt, lượng các chất nhựa và asphalten, hàm lượng nước ...

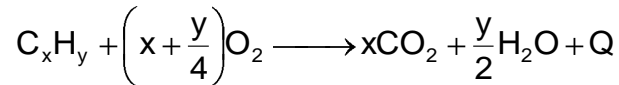
Điểm đông đặc: là nhiệt độ cao nhất mà sản phẩm dầu lỏng đem làm lạnh trong điều kiện nhất định không còn chảy được nữa.

Điểm vẫn đục: là nhiệt độ mà khi sản phẩm đem làm lạnh trong những điều kiện nhất định, nó bắt đầu vẫn đục do một số cấu tử bắt đầu kết tinh.

Điểm kết tinh: là nhiệt độ để sản phẩm bắt đầu kết tinh có thể nhìn thấy bằng mắt thường.

### 5.1.9. Nhiệt cháy

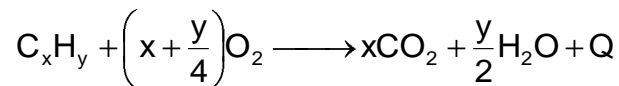
Nhiệt cháy là lượng nhiệt tỏa ra khi đốt cháy một lượng nhiên liệu với điều kiện là nhiệt độ của nhiên liệu trước khi đốt và sản phẩm cháy là 20°C. Nhiệt cháy là một trong những đặc tính chủ yếu của nhiên liệu. Khi đốt cháy hoàn toàn các nhiên liệu khí, nhiên liệu lỏng hoặc nhiên liệu rắn đều tạo thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O và tỏa nhiệt theo phản ứng:



Trong trường hợp nhiên liệu chứa lưu huỳnh sẽ tạo thành SO<sub>2</sub>

Nước tạo thành có thể ở thể lỏng hoặc thể hơi.

Giá trị nhiệt lượng cao (Q<sub>cao</sub>) là lượng nhiệt tỏa ra khi tất cả nước trong sản phẩm cháy ở trạng thái lỏng, Q<sub>cao</sub>=Q<sub>1</sub> + Q<sub>2</sub>:



Giá trị nhiệt lượng thấp (Q<sub>thấp</sub>) là lượng nhiệt tỏa ra khi tất cả nước trong sản phẩm cháy ở trạng thái khí.

Hiệu giữa nhiệt lượng trên và nhiệt lượng dưới chính là nhiệt lượng cần thiết để nước chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi, nhiệt lượng này gọi là nhiệt hóa hơi của nước.

### 5.1.10. Hàm lượng nước trong phân đoạn dầu mỏ

Nhìn chung nước không hòa tan trong dầu mỏ và các phân đoạn của dầu mỏ. Nhưng khi tăng nhiệt độ thì độ hòa tan của nước trong dầu mỏ sẽ tăng lên.

Sự có mặt của nước trong một số phân đoạn dầu gây nguy hiểm cho quá trình sử dụng, chẳng hạn:

Nếu trong dầu biến thế có nước sẽ làm giảm độ cách điện.

Trong nhiên liệu phản lực có nước sẽ gây nguy hiểm, vì máy bay làm việc ở độ cao lớn, nhiệt độ hạ rất thấp (khoảng - 50°C), lượng nước có trong nhiên liệu sẽ tạo thành các tinh thể nước đá là tắc vòi phun, gây gián đoạn cung cấp nhiên liệu.



Trong sản xuất LPG, khi dẫn nở sẽ hạ nhiệt độ, nước sẽ tạo thành các tinh thể nhỏ gây tắc van giảm áp.

Do vậy cần phải tách nước ra khỏi các phân đoạn sao cho hàm lượng nước càng nhỏ càng tốt.

#### **5.1.11. Trị số octan**

Trị số octan là đại lượng đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của nhiên liệu. Có hai phương pháp xác định trị số octan, đó là phương pháp nghiên cứu (RON) và phương pháp mô-tơ (MON).

Bản chất của phương pháp này là so sánh độ bền chống kích nổ của nhiên liệu thí nghiệm và nhiên liệu tiêu chuẩn, biểu thị bằng trị số octan. Độ bền chống kích nổ của iso-octan quy ước bằng 100 và của n-heptan bằng 0.

### **5.2. Đánh giá chất lượng của dầu mỏ qua các đặc trưng sau**

Để xác định giá trị của dầu thô trên thị trường, đồng thời định hướng cho các quá trình sử dụng, chế biến, tính toán công suất thiết bị cho nhà máy lọc dầu, việc phân tích, xác định các chỉ tiêu của dầu thô là rất cần thiết. Có rất nhiều đặc tính quan trọng, trong phần này chỉ đưa ra các tính chất tiêu biểu nhất, liên quan đến sử dụng và quá trình công nghệ chế biến chúng.

#### **5.2.1. Thành phần hydrocacbon trong dầu mỏ**

Hydrocacbon là thành phần quan trọng nhất của dầu thô, trong dầu chúng chiếm từ 60 đến 90% trọng lượng. Dầu chứa càng nhiều hydrocacbon thì càng có giá trị kinh tế cao. Phụ thuộc vào hàm lượng của từng loại: parafin, naphten, aromat mà có thể sản xuất được các sản phẩm nhiên liệu có chất lượng khác nhau. Dầu chứa naphten, aromat sẽ cho phép sản xuất xăng có trị số octan cao. Dầu chứa nhiều n-parafin sẽ là nguồn tạo ra nhiên liệu điêzen có chất lượng tốt, nhưng hàm lượng parafin rắn cao quá sẽ làm tăng điểm đông đặc của dầu, gây khó khăn cho quá trình vận chuyển, bốc rót, phải áp dụng các biện pháp để hạ điểm đông, gây tốn kém. Dầu trung gian naphten-parafinic sẽ là nguyên liệu tốt để sản xuất ra dầu nhờn có chỉ số độ nhớt cao.

Khi khai thác được dầu thô, nhất thiết phải xác định hàm lượng và đặc tính của các hydrocacbon có trong dầu. Có nhiều phương pháp để xác định chúng

nhưng phổ biến là phương pháp hóa lý như sắc ký khí, phổ hồng ngoại (IR) và tử ngoại (UV).

### 5.2.2. Tỷ trọng

Dựa vào tỷ trọng có thể sơ bộ đánh giá dầu mỏ thuộc loại nặng hay nhẹ, mức độ biến chất thấp hay cao. Theo tỷ trọng, phổ biến người ta chia dầu thay 3 cấp:

Dầu nhẹ:	$d_4^{15} < 0,830$
Dầu trung bình:	$d_4^{15} = 0,830 \div 0,884$
Dầu nặng:	$d_4^{15} > 0,884$

Dầu thô càng nhẹ, hiệu suất và chất lượng các sản phẩm trắng thu được khi chưng cất càng cao; dầu càng chứa ít lưu huỳnh, càng mang nhiều đặc tính parafinic hoặc trung gian naphtenic – parafinic. Dầu càng nặng thì chứa càng nhiều các chất dị nguyên tố, các chất nhựa và asphalten, không thuận lợi để sản xuất các sản phẩm nhiên liệu và dầu nhờn, nhưng lại là nguyên liệu tốt để sản xuất bitum nhựa đường và cốc.

### 5.2.3. Hệ số đặc trưng K

Hệ số này cho biết dầu mỏ mang đặc tính của loại hydrocacbon nào là chủ yếu. Hệ số K dao động trong khoảng từ 10 đến 13, trong đó:

- Họ dầu parafinic  $K=13 \div 12,5$
- Họ dầu naphtenic  $K=11,45 \div 10,5$
- Họ dầu aromatic  $K= 10$

Các họ dầu trung gian có giá trị K nằm giữa các số trên. Biết được họ dầu thô là họ gì sẽ có hướng sử dụng hợp lý. Chẳng hạn một loại dầu thô có  $K=12$ , dầu đó sẽ thuộc loại trung gian naphteno – parafinic, nó cho hiệu suất và chất lượng của xăng, kerosen, gasoil cao, bitum thu được từ cặn dầu đó sẽ không tốt.

### 5.2.4. Hàm lượng các hợp chất chứa các nguyên tố dị thể

#### 5.2.4.1. Các chất chứa lưu huỳnh

Lưu huỳnh là hợp chất chủ yếu có trong dầu thô. Chúng tồn tại ở nhiều dạng: mercaptan, sunfua, disunfua, H<sub>2</sub>S, S. Căn cứ vào hàm lượng lưu huỳnh người ta chia dầu mỏ làm ba loại:

- Dầu mỏ ít lưu huỳnh                      S < 0,5%
- Dầu mỏ có lưu huỳnh                      S=0,51 ÷ 2%
- Dầu mỏ nhiều lưu huỳnh                S > 2%

Dầu mỏ chứa nhiều lưu huỳnh có giá trị kinh tế thấp hơn dầu mỏ ít lưu huỳnh. Lưu huỳnh là chất gây nhiều tác hại: Khi đốt cháy tạo ra SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> gây độc hại và ăn mòn đường ống, thiết bị. Mặt khác, khi đưa dầu thô đi chế biến hóa học, lưu huỳnh sẽ là nguyên nhân gây ngộ độc xúc tác, làm giảm hiệu suất và chất lượng sản phẩm. Thông thường dầu càng nặng thì hàm lượng lưu huỳnh càng cao.

#### **5.2.4.2. Hàm lượng Nitơ trong dầu**

Các chất chứa nitơ trong dầu thường ít hơn so với lưu huỳnh. Chúng thường có tính bazơ nên có ảnh hưởng lớn đến quá trình chế biến dầu trên xúc tác axit (quá trình cracking, reforming, alkyl hóa...), nó là nguyên nhân gây nên mất hoạt tính xúc tác, tạo cặn trong động cơ và làm biến màu sản phẩm.

#### **5.2.4.3. Các chất nhựa và asphalten.**

Dầu mỏ có nhiều nhựa và asphalten thì trong sản phẩm (dầu nhờn và cặn) càng có nhiều chất đó. Nói chung nhựa và asphalten là những chất có hại. Nếu trong sản phẩm có nhựa và asphalten thì khả năng cháy sẽ không hoàn toàn, tạo cặn và tàn, làm tắc vòi phun của động cơ. Nhựa là chất dễ bị oxi hóa, sẽ làm giảm tính ổn định của sản phẩm. Tuy nhiên dầu thô chứa nhiều nhựa và asphalten thì phần cặn lại là nguyên liệu tốt để sản xuất bitum. Phần cặn grudron của dầu thô Việt Nam có tổng hàm lượng nhựa và asphalten là rất thấp nên không thể sử dụng để sản xuất bitum.

#### **5.2.5. Độ nhớt**

Dựa vào độ nhớt của dầu mỏ có thể tính toán được các quá trình bơm vận chuyển. Dầu có độ nhớt càng cao thì càng khó vận chuyển bằng đường ống. Để vận chuyển phải tiêu hao năng lượng, vì vậy chi phí vận chuyển sẽ tăng lên. Đối

với dầu thô càng nặng thì độ nhớt càng cao. Đối với các phân đoạn dầu mỏ, chẳng hạn dầu nhờn độ nhớt gần như là một chỉ tiêu quan trọng nhất nhằm đảm bảo cho quá trình bôi trơn tốt.

#### **5.2.6. Nhiệt độ đông đặc**

Nhiệt độ đông đặc phản ánh tính linh động của dầu ở nhiệt độ thấp. Nếu nhiệt độ đông đặc của một loại dầu nào đó cao thì sẽ rất khó khăn cho quá trình vận chuyển, bơm rót, phải tiến hành các biện pháp làm giảm nhiệt độ đông đặc như gia nhiệt gây tốn kém.

Có hai nguyên nhân dẫn đến dầu có nhiệt độ đông đặc cao, đó là: dầu có độ nhớt lớn và dầu chứa nhiều n – parafin rắn. Ví dụ dầu thô Bạch Hổ chứa nhiều n – parafin rắn nên nhiệt độ đông đặc là +33<sup>0</sup>C.

#### **5.2.7. Nhiệt độ chớp cháy**

Nhiệt độ chớp cháy phản ánh hàm lượng các hydrocacbon nhẹ có trong dầu và cho biết độ nguy hiểm đối với hiện tượng cháy nổ khi bảo quản và vận chuyển. Nhiệt độ chớp cháy càng thấp, càng gần với nhiệt độ của môi trường thì cần phải thận trọng khi bảo quản và vận chuyển. Phải có các biện pháp đề phòng để giảm tối đa các hiện tượng cháy nổ.

Ví dụ, xăng có nhiệt độ chớp cháy thấp nên để bảo quản an toàn cho các bồn bể chứa xăng, người ta thường sơn nhũ trắng để phản xạ nhiệt, hệ thống tưới nước để làm mát bể, hoặc xây bể ngầm.

#### **5.2.8. Hàm lượng cốc conradson**

Độ cốc hóa conradson là đại lượng đặc trưng cho khả năng tạo cốc của phần cặn dầu mỏ. Đại lượng này càng cao thì hiệu suất cốc thu được càng cao. Hàm lượng cốc conradson càng cao còn có nghĩa hàm lượng nhựa và asphalten trong dầu mỏ sẽ cao, và có thể sử dụng cặn dầu mỏ loại này để sản xuất bitum nhựa đường với hiệu suất và chất lượng tốt.

#### **5.2.9. Kim loại nặng trong dầu**

Trong dầu mỏ thường có nhiều kim loại ở mức vi lượng như V, Ni, Co, Pb, Ti, Mn...trong đó chủ yếu là hai nguyên tố Vanadi và Niken. Hàm lượng các kim loại trong dầu phản ánh mức độ ảnh hưởng của chúng khi sử dụng các phân

đoạn làm nhiên liệu và nguyên liệu cho các quá trình chế biến. Ví dụ, nếu trong nhiên liệu đốt lò có nhiều V, Ni các kim loại này sẽ gây thủng lò do tạo thành các hợp kim với sắt có nhiệt độ nóng chảy thấp, còn trong phản ứng reforming xúc tác, các kim loại Pb, As sẽ làm xúc tác mất hoạt tính (ngộ độc xúc tác).

Đối với dầu thô Việt Nam, hàm lượng trung bình của V và Ni rất thấp, hàm lượng Vanadi trong phần cặn cũng chỉ khoảng 0,46 ppm, còn Ni là 10,503 ppm.

### 5.3. Câu hỏi và bài tập

1. Ý nghĩa của chỉ tiêu thành phần chưng cất phân đoạn? Chỉ tiêu này thường được xác định đối với các sản phẩm dầu mỏ nào?
2. Khái niệm về thành phần chưng cất phân đoạn chỉ tiêu này dùng để xác định cho các loại sản phẩm dầu mỏ nào? Phân tích ảnh hưởng của thành phần cất 90% và cất cuối của xăng đến chỉ tiêu kinh tế và tính mài mòn trong động cơ.
3. Ảnh hưởng của phân đoạn 90% đến độ mài mòn như thế nào?
4. Ý nghĩa của tỷ trọng đối với các sản phẩm dầu mỏ? Vì sao phải đo tỷ trọng?
5. Phân biệt chưng cất phân đoạn và chưng cất điểm sôi thực? Ứng dụng của đường cong điểm sôi thực?
6. Tại sao có thể nói điểm anilin là phương pháp được dùng để xác định hàm lượng hydrocacbon thơm có trong dầu?
7. Nhiệt độ chớp cháy và ý nghĩa của chỉ tiêu này?
8. Đánh giá chất lượng của dầu thô qua hàm lượng nhựa và asphalten?
9. Khái niệm về chỉ số cốc Conradson? Liên quan đến sự tạo cặn dầu mỏ như thế nào?
10. Ảnh hưởng của hàm lượng các kim loại nặng đến xúc tác trong các quá trình chế biến dầu?

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đinh Thị Ngọc-Hóa học dầu mỏ và khí-Nhà xuất bản KHKT Hà Nội-2001.
2. Lưu Cẩm Lộc-Hóa dầu từ khí-Viện công nghệ hóa học và dầu khí -2002.
3. Kiều Đình Kiểm-Các sản phẩm dầu mỏ & hóa dầu-Nhà xuất bản KHKT-Hà Nội 2000.
4. Lê Văn Hiếu-Công nghệ chế biến dầu mỏ-Nhà xuất bản KHKT Hà Nội-2001.
5. Trần Mạnh Trí-Dầu mỏ và dầu khí ở Việt Nam-Nhà xuất bản TP Hồ Chí Minh-1996.
6. Heinz P Bloch-Practical Guide to Compressor Technology-Megraw Hill Professional ISBN 0070059373.