

Chương I

THÀNH PHẦN DẦU MỎ VÀ KHÍ

Dầu mỏ và khí là những nguồn hydrocacbon phong phú nhất có trong thiên nhiên. Dầu mỏ cũng như khí, ngày càng phát hiện được nhiều và hầu như ở đâu cũng thấy dầu mỏ và khí không nhiều thì ít. Qua phân tích thành phần hoá học của các loại dầu mỏ khác nhau người ta nhận thấy không có loại dầu mỏ nào trên thế giới lại có thành phần giống nhau hoàn toàn cả, mà chúng rất khác nhau và thay đổi theo trong phạm vi rất rộng. Sự khác nhau rất nhiều về thành phần dầu mỏ đã là một vấn đề khoa học rất lớn. Có nhiều cách giải thích khác nhau nhưng nói chung, muốn làm sáng tỏ vấn đề này cần phải trở về cuội nguồn của nó, nghĩa là phải xem xét quá trình hình thành và biến đổi của dầu và khí trong lòng đất.

Tuy nhiên, cho đến nay cũng chưa có những ý kiến nhận định nhất trí về nguồn gốc và sự biến đổi tạo thành dầu khí, thậm chí có nhiều nhà khoa học trong lĩnh vực này còn cho rằng, cho đến khi con người sử dụng đến giọt dầu cuối cùng trên hành tinh này thì vấn đề nguồn gốc của dầu khí có thể vẫn chưa được sáng tỏ hoàn toàn.

Tuy nhiên, ngày nay với sự phát triển không ngừng của khoa học và công nghệ con người đã chế tạo được nhiều công cụ hiện đại phục vụ cho công cuộc nghiên cứu như việc ứng dụng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại (sắc ký phổ khối, phổ hồng ngoại, phổ tử ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân...) kết hợp với các phương pháp vật lý cổ truyền (chưng cất thường, chưng cất phân tử, chưng cất đẳng phí, chưng cất trích ly, kết tinh, trích ly, khuyếch tán nhiệt...) đã góp phần đáng kể vào việc hiểu biết thêm nguồn gốc các vật liệu hữu cơ ban đầu tạo thành dầu khí và quá trình biến đổi chúng. Nhờ kết quả của các công trình nghiên cứu này mà những nhận định về nguồn gốc tạo thành dầu khí dần dần được sáng tỏ, việc nghiên cứu và

giải thích sự khác nhau về thành phần của các loại dầu trên thế giới càng được thuận tiện và rõ ràng hơn.

Vì vậy, vấn đề nghiên cứu thành phần của dầu và khí đã khai thác được và vấn đề nguồn gốc, sự tạo thành và biến đổi của dầu khí trong lòng đất là hai vấn đề liên quan vô cùng khăng khít.

I. Nguồn gốc của dầu mỏ và khí

Khi xem xét về nguồn gốc của dầu mỏ và khí, người ta đã đưa ra nhiều giả thiết khác nhau, thậm chí là trái ngược nhau, nhưng chủ yếu người ta quan tâm đến hai giả thiết như sau: giả thiết về nguồn gốc hữu cơ và giả thiết về nguồn gốc vô cơ. trong phần này ta sẽ tìm hiểu hai giả thiết này.

1.1. Nguồn gốc vô cơ của dầu mỏ

Theo giả thiết về nguồn gốc vô cơ thì dầu mỏ được hình thành từ các hợp chất vô cơ, cụ thể trong lòng đất có chứa các cacbua kim loại như Al_4C_3 , CaC_2 ... các chất này bị phân huỷ bởi nước để tạo ra CH_4 , C_2H_2 theo các phương trình phản ứng sau:



Các chất hữu cơ hình thành từ các phản ứng trên tiếp tục biến đổi dưới tác động của các yếu tố như nhiệt độ, áp suất cao và xúc tác là các khoáng sét có sẵn trong lòng đất để tạo nên dầu khí.

Để chứng minh cho giả thiết này thì vào năm 1866, Berthelot đã tiến hành quá trình tổng hợp được các hợp chất hydrocarbon thơm từ axetylen ở nhiệt độ cao với sự có mặt của xúc tác, năm 1901, Sabatier và Sendereus tiến hành phản ứng hydro hoá axetylen trên xúc tác Niken và Sắt ở nhiệt độ trong khoảng 200 đến 300°C, đã thu được một loạt các hydrocarbon tương ứng như thành phần của dầu mỏ.

Cùng với nhiều phản ứng tương tự, giả thiết này đã thuyết phục được nhiều nhà khoa học trong một thời gian dài. Tuy nhiên, trong những hoạt động thực tiễn thì giả thiết này đã gặp phải khá nhiều vấn đề mà bản thân nó không thể giải thích được như:

- Hàm lượng các hợp chất cacbua trong lòng đất thì khá hạn chế trong khi đó thì dầu mỏ ngày càng tìm được với số lượng rất lớn và hầu như có mặt khắp nơi
- Các phản ứng tạo hợp chất thơm và các hợp chất có thành phần tương tự như thành phần của dầu mỏ từ CH_4 và C_2H_2 đòi hỏi có nhiệt độ cao trong khi đó thực tế nhiệt độ đạt được trong các mỏ dầu thì ít khi vượt quá 150 đến 200°C
- Bằng các phương pháp phân tích hiện đại, ngày nay người ta đã xác định được trong dầu thô có chứa các porphyrin là hợp chất có nhiều trong xác động thực vật.

Chính những khuyết điểm trên mà giả thiết này ngày càng có ít người quan tâm và thay vào đó là giả thiết về nguồn gốc hữu cơ.

1.2. Nguồn gốc hữu cơ của dầu mỏ

Theo giả thiết này thì dầu mỏ được hình thành từ các hợp chất có nguồn gốc hữu cơ, cụ thể là từ xác chết của động thực vật và trải qua một quá trình biến đổi phức tạp trong một thời gian dài (hàng chục đến hàng trăm triệu năm) dưới tác động của nhiều yếu tố khác nhau như vi khuẩn, nhiệt độ, áp suất và xúc tác có sẵn trong lòng đất và đôi khi còn có sự tác động của các bức xạ do sự phóng xạ ở trong lòng đất.

Thực tế thì quá trình hình thành dầu khí là một quá trình lâu dài và liên tục, nhưng để thuận tiện cho quá trình nghiên cứu sự biến đổi từ các xác chết của động thực vật đến dầu khí ngày nay thì người ta chia quá trình này thành bốn giai đoạn khác nhau như sau:

1.2.1. Tích đọng các vật liệu hữu cơ ban đầu

Những vật liệu hữu cơ ban đầu (hay còn gọi là những chất mẹ đẻ ra dầu khí) của dầu khí hiện nay chủ yếu là những sinh vật sống ở biển: phù du, thực vật, động vật dưới biển. Tuy nhiên, vì biển là nơi hội tụ các dòng sông trên đất liền nên tất nhiên sẽ có cả các động thực vật (xác chết của chúng) có nguồn gốc từ trên cạn. Tất cả những vật liệu hữu cơ trên đây đều có thể là chất mẹ tạo thành dầu khí. Như vậy, có thể vì sự phức tạp trong các vật liệu ban đầu đó đã dẫn đến sự tạo thành các loại dầu mỏ có thành phần thay đổi rất khác nhau.

Trong những loại vật liệu kể trên thì những loại sinh vật ở biển vẫn là những loại chủ yếu để tạo thành dầu khí. Trong đó thì không phải những sinh vật lớn như các loại rong, tảo (thực vật), cá, tôm (động vật) là nguồn vật liệu ban đầu chủ yếu, mà chính là các loại sinh vật bé như các loại phù du. Phù du được gọi chung cho các loại sinh vật nhỏ, hoạt động với bán kính hẹp, thường ở tại chỗ (hoặc nếu có di cư đây đó là do dòng chảy của nước). Chúng rất bé, kích thước khoảng vài milimet thường làm thức ăn của các loại động vật ở biển. Chính vì vậy, số lượng của chúng rất nhiều, đặc biệt là các loại phù du thực vật.

Những vật liệu hữu cơ ban đầu, dù là loại động vật ở đất liền do nước mang ra biển hay các loại động vật sinh trưởng ở biển, nói chung là sau khi chết, đều bị lắng đọng xuống đáy biển. Ở trong nước biển lại có rất nhiều vi khuẩn, tùy theo môi trường mà có thể có vi khuẩn hiếu khí hay yếm khí. Các vi khuẩn hiếu khí hay yếm khí nói chung có nhiều, ngay ở chiều sâu của đáy bể đến 2000m số lượng vi khuẩn hiếu cũng có từ khoảng 16-49 triệu con còn các vi khuẩn yếm khí có khoảng 1,3 đến 5,2 triệu con trong một gam vật liệu trầm tích. Nhưng càng xuống sâu vào lớp trầm tích, số lượng vi khuẩn sẽ càng giảm mạnh hơn. Chẳng hạn, xuống sâu 45-55cm trong lớp trầm tích vi khuẩn hiếu khí sẽ còn 500- 8700, trong khi đó các vi khuẩn yếm khí có thể còn đến 6000-14000 tính cho một gam trầm tích.

Sau khi các động thực vật bị chết, lập tức bị các vi khuẩn tác dụng, những thành phần nào dễ bị phá hủy nhất, thì vi khuẩn sẽ phá hủy tạo thành các sản phẩm

khí và các sản phẩm hòa tan trong nước rồi tản mát khắp mọi nơi, còn thành phần nào bền vững chưa bị phá hủy hoặc chưa kịp bị phá hủy, sẽ dần lắng đọng lớp này chồng chất lên lớp kia tạo thành lớp trầm tích ở đáy biển. Sự lắng đọng này trong thiên nhiên xảy ra vô cùng chậm chạp (1-2mm đến vài cm /1000 năm).

Một cách tổng quát thì thành phần của các xác động thực vật được chia thành ba phần chính:

- ◆ Các hợp chất hữu cơ như hydrat cacbon;
- ◆ Các chất albumin;
- ◆ Các chất lipit (bao gồm các axit béo, sáp, nhựa, dầu, các hydrocacbon cao phân tử vv...)

Các hydrat cacbon, đặc biệt là những loại phân tử lượng thấp là các hợp chất không bền vững, dưới tác dụng của vi khuẩn chúng bị phân hủy tạo thành khí và các chất tan trong nước vì vậy chúng không phải là chất mẹ tạo nên dầu khí.

Các chất albumin nói chung cũng rất dễ bị các vi khuẩn phân hủy, do đó không thể góp phần tạo nên dầu và khí được. Tuy nhiên, một số albumin có chứa nitơ, lưu huỳnh hoặc oxy thì chúng tương đối bền vững nên ít bị phân huỷ do đó chúng sẽ nằm lại trong thành phần của dầu mỡ sau này.

Phần còn lại là các hợp chất lipid không bị phá hủy bởi vi khuẩn có thể tham gia vào quá trình biến đổi để tạo thành dầu khí. Nói chung, mức độ phân hủy các hydrat cacbon và albumin thành khí và các hợp chất tan trong nước phụ thuộc rất lớn vào hoàn cảnh xung quanh khi lắng đọng. Các chất khí tạo thành do tác dụng phân hủy của các vi khuẩn lên albumin và hydrat cacbon phổ biến là CO_2 , NH_3 , H_2S , N_2 , CH_4 . Tuyệt nhiên trong sản phẩm khí này không tìm thấy hydrocacbon khí nặng hơn CH_4 . Thực ra cũng phát hiện được một số hydrocacbon C_2 , C_3 , C_4 nhưng vô cùng bé, tỷ số giữa lượng CH_4 trên tổng số các hydrocacbon nặng hơn đạt đến 21.000. Cho nên, nếu so sánh với thành phần khí thiên nhiên, thì sẽ không thấy

giống nhau chút nào cả vì trong thành phần khí thiên nhiên hàm lượng hydrocacbon C_2 , C_3 , C_4 , C_5 đều có với một hàm lượng đáng kể.

Như vậy, trong thành phần hữu cơ của xác động thực vật thì các chất lipit là bền vững nhất, không bị vi khuẩn phá hủy do đó nó được bảo vệ tương đối nguyên vẹn khi lắng đọng nên nó là chất mẹ để biến đổi về sau tạo thành dầu khí.

I.2.2. Biến đổi các chất hữu cơ ban đầu thành dầu khí

Những chất hữu cơ bền vững không bị các vi khuẩn phá hủy ở giai đoạn một chính là các hợp chất lipit. Lipid là tên gọi chung của một nhóm các chất mà đặc trưng của chúng trong phân tử có các hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng, như các axit béo, các este của các axit béo (Triglyxêrit), các rượu cao, các aminoaxit, các chất sáp, nhựa, các terpen, các chất mang màu (pigmen), licgin, các chất axit humic... tùy theo các động thực vật là loại hạ đẳng rong, tảo, phù du) hay thượng đẳng (cây cối trên cạn, động vật lớn ở biển) mà trong thành phần của các chất lipid sẽ thay đổi khác nhau.

Những axit béo của động thực vật trên cạn thường loại C_{18} là phổ biến trong khi đó, các axit béo của động thực vật ở dưới biển (thượng đẳng hoặc hạ đẳng) phân đồng đều từ C_{20} - C_{24} . Loại axit béo của động thực vật trên cạn thường là axit béo no, còn loại dưới biển thường là axit không no. Còn mỡ và các axit béo của những loại phù du thường là loại không no, từ C_{14} trở lên, và đặc biệt là loại có số nguyên tử cacbon trong mạch là số chẵn thường chiếm phần lớn (hydrocacbon C_{14} , C_{16} , C_{18} C_{20} và cao hơn). Nhìn chung, các axit béo của động thực vật trong các trầm tích ở biển, đều thấy loại cấu trúc có số nguyên tử cacbon trong mạch là số chẵn chiếm phần chủ yếu.

Trong những điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác, thời gian kéo dài đã nêu ở trên các thành phần hữu cơ bền vững với vi khuẩn đều bị biến đổi do các phản ứng hoá học tạo nên dầu khí.

Tóm lại, trong giai đoạn tạo thành dầu mỏ, các chất hữu cơ có trong lớp trầm tích chịu nhiều biến đổi hoá học dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, xúc tác và thời gian dài. Những hợp chất ban đầu của dầu mỏ có cấu trúc phức tạp, mạch phân tử dài, số lượng nguyên tử cacbon lớn, những hydrocacbon vòng có nhiều nhánh phụ xung quanh biến đổi thành các hợp chất có phân tử nhỏ hơn, cấu trúc đơn giản hơn. Thời gian càng dài, mức độ lún chìm càng sâu, càng có xu hướng tạo nên các phân tử bé hơn, những nhánh bị đứt gãy tạo nên các parafin mạch ngắn, cho đến khí. Thực chất của quá trình biến đổi này là quá trình cắt mạch, mức độ của quá trình cắt mạch này được gọi là độ biến chất. Những hệ vòng ngưng tụ lớn cũng có thể bị đứt gãy tạo thành các vòng có số lượng vòng ít hơn. Chiều hướng biến đổi ở nhiệt độ cao của các hydrocacbon thơm là có thể chuyển sang naphten, và sau đó từ naphten sang parafin. Chính vì vậy, thời gian càng dài, độ lún chìm càng sâu dầu được tạo thành chứa càng nhiều parafin với trọng lượng phân tử ngày càng nhỏ tức có nhiều phần nhẹ. Càng lún sâu hơn nữa, chúng có khả năng chuyển hoàn toàn thành khí hydrocacbon. Trong các hydrocacbon thì metan là bền vững nhất nên cuối cùng hàm lượng metan trong khí rất cao. Theo tính toán khi độ lún chìm đạt được độ sâu khoảng 5 đến 7 km thì quá trình tạo dầu xem như kết thúc và chuyển sang quá trình tạo khí.

Như vậy, càng lún chìm xuống sâu thành phần hoá học của dầu sẽ thay đổi theo chiều hướng tăng dần các hợp chất parafin với trọng lượng phân tử bé và ít cấu trúc nhánh nên dầu sẽ nhẹ dần.

Khi mức độ biến đổi càng lớn (hay còn gọi là độ biến chất) càng lớn thì dầu thu được càng nhẹ thì hàm lượng parafin càng nhiều, tỷ trọng dầu càng nhỏ. Do đó độ biến chất ở đây không có nghĩa xấu mà ngược lại mà đó chính là quá trình cắt mạch các hydrocacbon từ các chất có cấu trúc phức tạp sang các hợp chất có cấu trúc đơn giản hơn.

Ngược lại các quá trình trên, từ các hợp chất đơn giản cũng có thể biến đổi để tạo thành các hợp chất đa vòng có trọng lượng phân tử lớn hơn. Theo tác giả Petrov,

các axit béo của thực vật thường là các axit không no, sẽ biến đổi tạo ra γ -lacton, sau đó chúng biến đổi tạo thành naphten hoặc aromat:

Các xeton này có thể ngưng tụ tạo thành các hydrocacbon có cấu trúc hỗn hợp, hoặc tạo thành alkyl thơm:

Dựa vào logic của các quá trình biến đổi trên thì sự biến đổi của các hydrocacbon thơm nhiều vòng, hydrocacbon naphtenic nhiều vòng tạo thành parafinic nhẹ phải đòi hỏi có hydro. Để giải thích sự có mặt của hydro, có nhiều ý kiến cho rằng, có thể có sự tham gia của vi khuẩn ở đây. Qua nghiên cứu, Nhà hoá học Zo Bell (Mỹ) đã tìm thấy các vi khuẩn sống không chỉ trong các lớp trầm tích trẻ, mà ngay cả trong cá tầng chứa dầu, và đã xác định ngay ở nhiệt độ 85°C hoặc cao hơn, trong môi trường muối cũng không giết chết được vi khuẩn. Zo Bell cũng đã tìm thấy được 30 dạng vi khuẩn có khả năng lên men các hợp chất hữu cơ tạo ra hydro, những vi khuẩn này thường gặp trong ao hồ, trong các đất đá trầm tích, trong nước. Nhưng bên cạnh những loại vi khuẩn tạo ra hydro, Ông cũng đã phát hiện được những loại vi khuẩn cần hydro để có thể thực hiện được các phản ứng khử O_2 , S, N, P có trong các xác động thực vật. Bên cạnh đó, một số ý kiến như Lind lại cho rằng cũng có thể vì các lớp trầm tích nằm ở dưới sâu gần những vùng có các loại khoáng phóng xạ, cho nên dưới tác dụng bức xạ của các tia, từ các hydrocacbon có thể tách thành hydro và các sản phẩm hydrocacbon không no khác. Trong thành phần của khí thiên nhiên, nhiều khi gặp rất nhiều He. Ở những loại khí như vậy không bao giờ bắt gặp hydro. Điều đó cũng có thể chính do tác dụng của các hạt đã tạo ra Heli. Tuy nhiên, loại ý kiến về vai trò của phóng xạ trong quá trình tạo thành dầu khí vẫn không được nhiều người ủng hộ vì rất ít bằng chứng.

I.2.3. Sự di cư của dầu - khí đến các bồn chứa thiên nhiên

Dầu và khí được tạo thành thường nằm phân bố rải rác trong lớp trầm tích chứa dầu và được gọi là đá “mẹ”. Dưới tác dụng của áp suất trong các lớp trầm tích rất cao và vì những sự biến động địa chất, những dầu và khí được tạo ra trong đá “mẹ” bị đẩy ra ngoài, và buộc chúng phải di cư đến nơi mới. Quá trình di cư đó thường xảy ra trong các lớp sa thạch đá vôi hoặc các loại nham thạch có độ rỗng, xốp, còn được gọi là đá “chứa” đồng thời nó sẽ ở lại trên đó nếu cấu trúc địa chất có khả năng giữ được nó và bảo vệ nó, nghĩa là tạo được những bồn chứa thiên nhiên. Những bồn chứa thiên nhiên này là những “bẫy” (vào mà không ra được nữa) với cấu trúc bao giờ cũng có một tầng đá chắn ở phía trên, thường là lớp đá, bùn mịn hoặc nút muối có tác dụng giữ dầu khí ở lại.

Trong quá trình di cư, tính chất và thành phần của dầu khí có biến đổi. Khi đi qua những lớp vật liệu xốp thì những hiện tượng vật lý như lọc, hấp thụ phân chia sắc ký hoặc hòa tan đều có khả năng xảy ra với các mức độ khác nhau. Kết quả của nó thường làm cho dầu nhẹ hơn, những hợp chất có cực bị hấp phụ mạnh được giữ lại trên đường di cư và do đó, nhựa asphalten sẽ giảm, còn khí sẽ càng giàu metan hơn.

1.2.4. Biến đổi tiếp tục trong bồn chứa tự nhiên.

Ở giai đoạn này tính chất của dầu khí biến đổi rất ít, không đáng kể. Tuy nhiên, dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, xúc tác, vi khuẩn, của phóng xạ thường vẫn trực tiếp tác động, các hợp chất hữu cơ của dầu và khí vẫn có thể tiếp tục bị biến đổi thêm, theo chiều hướng làm tăng độ biến chất. Ngoài ra, nếu các “bẫy” chứa dầu nằm không sâu lắm, tầng đá chắn không đủ khả năng bảo vệ tốt, một bộ phận dầu khí có thể bay hơi, thậm chí có thể nước xâm nhập vào làm tăng quá trình oxy hoá kết quả dầu lại nặng thêm, giảm mất phần nhẹ, dầu trở nên nhiều nhựa- asphalten.

Tóm lại dầu và khí hydrocacbon trong thiên nhiên đều có cùng một nguồn gốc. Chính vì vậy, nơi nào có dầu cũng sẽ có khí và ngược lại. Tuy nhiên do quá trình di cư có thể khác nhau, nên mặc dù chúng được sinh ra ở một nơi chúng

vẫn có thể cư trú ở những nơi khác xa nhau. Vì vậy có thể gặp những “bẫy” chứa khí nằm xa “bẫy” chứa dầu.

I.3 Nước trong các tầng chứa dầu khí

Trong các tầng chứa dầu (mỏ dầu) bao giờ cũng có nước nằm tiếp xúc với dầu. Nước này chủ yếu có từ 2 nguồn gốc: nước của khí quyển tức là nước mưa thấm vào đất và di cư vào các tầng đất đá, và nước giữ lại trong các lớp trầm tích trong quá trình lắng đọng và lún chìm, nước này chủ yếu là nước biển.

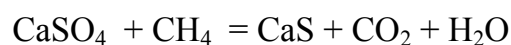
Trong quá trình tạo thành dầu - khí, nếu các vật liệu ban đầu chịu nhiều tác động khác nhau của vi khuẩn, nhiệt độ, xúc tác, áp suất, dẫn đến sự tạo thành dầu khí thì bản thân thành phần các muối khoáng hòa tan trong nước (có trong nước biển hoặc có trong nước ngầm khi đi qua các tầng đất đá sẽ hòa tan muối khoáng dễ tan) cũng bị thay đổi.

Chiều hướng chung của sự thay đổi này là:

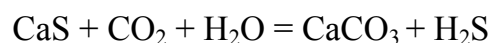
- ◆ *Khử lưu huỳnh các muối sunfat;*
- ◆ *Làm giàu thêm các muối cacbonat;*
- ◆ *Thay đổi độ khoáng và thành phần khoáng.*

I.3.1 Khử lưu huỳnh các muối sunfat

Những muối sunfat hòa tan trong nước, dưới tác dụng của vi khuẩn hiếu khí hoặc yếm khí, đều có khả năng bị khử thành H₂S và do đó làm cho nước nghèo các gốc SO₄²⁻. Mặt khác, khi trong nước có các muối sunfat nằm tiếp xúc với các hydrocarbon của dầu khí vừa được tạo ra, cũng có thể xảy ra quá trình biến đổi như sau:

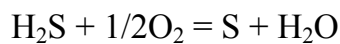


Tiếp sau đó là phản ứng đẩy ra H₂S do sự có mặt của axit cacbonic



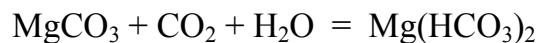
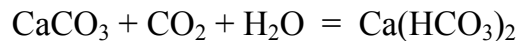
Do đó, thành phần hoá học của nước trong các tầng chứa dầu - khí thường rất nghèo ion SO_4^{2-} nhưng lại giàu H_2S hòa tan. Đó cũng chính là dấu hiệu gián tiếp trong quá trình tìm kiếm dầu khí, nếu nhận thấy trong nước khoan có hàm lượng ion SO_4^{2-} quá thấp hoặc không có, và hàm lượng H_2S dù rất ít, có thể nghĩ rằng nước này ở gần hay được tiếp xúc với các tầng chứa dầu khí.

Mặt khác, vì H_2S rất dễ bị oxy hoá, cho nên do một nguyên nhân nào đó có sự xuất hiện của oxy không khí (nguyên nhân kiến tạo địa chất chẳng hạn) có khả năng xảy ra phản ứng oxy hoá H_2S tạo ra S nguyên tố.



I.3.2. Làm giàu thêm các muối cacbonat

Như đã thấy ở trên, trong phương trình các phản ứng khử muối sunfat, thì đồng thời tạo ra các muối cacbonat. Nhưng những muối cacbonat này nói chung có độ hòa tan kém trong nước, nên có thể tạo kết tủa. Tuy nhiên, vì trong nước có mặt CO_2 (CO_2 này có thể là do các axit hữu cơ trong vật liệu tạo dầu hoặc trong dầu tác dụng với các khoáng cacbonat) nên sẽ xảy ra phản ứng tạo nên các bicacbonat:



Cho nên hàm lượng các muối cacbonat canxi và magiê trong nước ở các tầng chứa dầu khí có thể thay đổi trong giới hạn rộng tùy thuộc vào áp suất riêng phần của CO_2 .

Nếu trong thành phần của nước ban đầu có nhiều sunfat natri, thì quá trình khử lưu huỳnh sẽ tạo ra các sunfat natri nhưng các sunfat natri lại dễ tan trong nước không kết tủa như các sunfat canxi. Do đó hàm lượng ion cacbonat sẽ rất cao.

Trong trường hợp hàm lượng ion cacbonat trong nước khoan cao có thể nghĩ rằng ở đây đã thực hiện quá trình khử lưu huỳnh và đó là sản phẩm của quá trình khử lưu huỳnh của của nước chứa natri sunfat. Ngược lại trong trường hợp hàm

lượng ion CO_3^{2-} ít, đồng thời SO_4^{2-} cũng không thấy có thể nghĩ rằng ở đây cũng đã thực hiện quá trình khử S, nhưng đó là S của các muối canxi và magiê.

Cuối cùng, nếu trong thành phần nước khoan nghèo các muối cacbonat, giàu các muối sunfat, không có H_2S , có thể kết luận rằng, nước này không biến đổi gì cả theo hai chiều hướng nói trên, có nghĩa là chúng chẳng liên quan gì đến các tầng chứa dầu - khí cả.

I.3.3. Thay đổi độ khoáng và thành phần khoáng

Sự thay độ khoáng hoá (độ chứa các muối khoáng nói chung) có thể theo hai chiều hướng : tăng độ khoáng hoá và giảm độ khoáng hoá.

Đa phần ở các mỏ dầu đều thấy khi tăng chiều sâu độ lún chìm độ khoáng tăng lên. Tầng nằm dưới sâu hơn độ khoáng hoá trong nước càng cao hơn. Nguyên nhân có lẽ vì nhiệt độ tăng cao, sự bốc hơi nước có thể xảy ra làm cho nồng độ các muối khoáng tăng cao. Mặt khác ở những lớp trầm tích gần bề mặt, thì khả năng nước ngọt (nước khí quyển) thấm vào dễ, pha loãng nồng độ muối khoáng có trong nước ở đây.

Tuy nhiên, cũng có trường hợp ngược lại, có những tầng chứa dầu nằm sâu, nước ở đó lại có độ khoáng thấp hơn ở những tầng trên đó. Trong trường hợp này có thể do những sự biến động kiến tạo của vỏ trái đất, gây ra các vết nứt và có sự xâm nhập của nước khí quyển (nước ngọt).

Trong quá trình biến đổi nói chung của nước tất nhiên có thể xảy ra sự biến đổi thành phần của nước do quá trình hấp thụ trao đổi cation của nước với các khoáng chất xung quanh, thí dụ : Na^+ trong nước có thể trao đổi với các ion Ca^{++} trong các đá cacbonat làm cho hàm lượng Ca^{++} tăng lên, hoặc CaSO_4 trong nước có thể trao đổi với khoáng chất chứa Na^+ làm cho thành phần nước có nhiều Na_2SO_4 . Do những sự biến đổi đó, thành phần của nước trong các tầng dầu khí thay đổi rất khác nhau, tùythuộc vào các đá chứa ở đó.

Tóm lại, nước nằm cạnh dầu và khí chịu ảnh hưởng nhau làm cho thành phần dầu và nước cũng có sự thay đổi nhất định. Nghiên cứu thành phần của nước từ các lỗ khoan thăm dò dầu mỏ có tác dụng phán đoán khả năng chứa dầu khí ở những khu vực đó được chính xác hơn. Mặt khác khi khai thác, nước sẽ lẫn theo dầu và cùng thoát ra khỏi giếng khoan. Chính vì vậy, nước này gọi là nước khoan. Nói chung, nước khoan và dầu là hệ không tan lẫn vào nhau nên dễ tách. Song vì khi thoát qua lỗ khoan với tốc độ lớn (tốc độ xoáy), nên dễ dàng tạo ra các nhũ tương “nước trong dầu” hoặc “dầu trong nước” do đó sau khi ổn định tại giàn khoan, đại bộ phận nước khoan được tách ra, một bộ phận nhỏ của nước vẫn còn nằm lại ở dạng nhũ tương lơ lửng trong dầu rất khó tách, vì vậy làm cho dầu có lẫn nước và các khoáng chất hòa tan trong đó. Điều này có ảnh hưởng đến quá trình sử dụng dầu về sau này.

II. Thành phần hoá học của dầu mỏ và khí

Thành phần hoá học của dầu mỏ và khí nói chung rất phức tạp. Khi khảo sát thành phần dầu mỏ và khí của nhiều mỏ dầu trên thế giới, đều thấy không dầu nào giống hẳn dầu nào, có bao nhiêu mỏ dầu thì có bấy nhiêu loại dầu mỏ. Ngay trong bản thân một lỗ khoan, dầu mỏ lấy từ các tầng dầu khác nhau, cũng đều khác nhau.

Tuy vậy trong dầu mỏ (và khí) đều có một điểm chung là thành phần các hợp chất hydrocacbon (tức là chỉ có C và H trong phân tử) bao giờ cũng chiếm phần chủ yếu, nhiều nhất cũng có thể đến 97-98%, ít nhất cũng trên 50%. Phần còn lại là các hợp chất khác như các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy, các hợp chất cơ kim, các chất nhựa và asphalten. Ngoài ra, còn một số nhũ tương “nước trong dầu” tuy có lẫn trong dầu, nhưng nước không kể vào trong thành phần của dầu.

Về thành phần nguyên tố của dầu mỏ và khí, ngoài C và H còn có S, O, N, một số kim loại như V, Ni, Fe, Cu, Ca, Na, As.v.v.. và trong khí có cả He, Ar, Ne, N₂, Kr, Xe, H₂, v.v.. một điều đáng chú ý là tuy dầu mỏ trên thế giới rất khác nhau về thành phần hoá học, song về thành phần nguyên tố (chủ yếu là C và H) lại rất gần với nhau, chúng thay đổi trong phạm vi rất hẹp: C:83-87%, H: 11-14%.

Trong quá trình khai thác thì dầu và khí sẽ được tách riêng sau quá trình ổn định dầu thô tại giàn khoan nhằm mục đích thuận lợi cho quá trình vận chuyển đến các nhà máy xử lý hay chế biến tiếp theo và do chúng tồn tại ở các trạng thái khác nhau nên ở đây ta sẽ nghiên cứu riêng thành phần hoá học của chúng.

II.1. Thành phần hoá học của dầu mỏ

Một cách tổng quát thì thành phần hoá học của dầu mỏ được chia thành hai thành phần:

- ◆ Các hợp chất hydrocacbon (HC), là hợp chất mà trong thành phần của nó chỉ chứa hai nguyên tố là cacbon và hydro
- ◆ Các hợp chất phi HC, là các hợp chất mà trong thành phần của nó ngoài cacbon, hydro thì chúng còn chứa thêm các nguyên tố khác như nitơ, lưu huỳnh, oxy . . .

Như đã biết trong phần trước, trong thành phần của dầu mỏ thì hàm lượng các HC luôn chiếm thành phần chủ yếu. Trong thực tế thì dựa vào thành phần của các HC trong dầu thô mà người ta quyết định các loại sản phẩm được sản xuất từ một loại dầu thô cho trước, thành phần này cũng quyết định đến hiệu suất của các loại sản phẩm. Đối với các hợp chất phi HC thì mặc dù thành phần nguyên tố của chúng không lớn nhưng hầu hết đây là các hợp chất có hại vì vậy trong quá trình chế biến cần phải loại bỏ nó ra khỏi thành phần của sản phẩm do đó chúng quyết định đến công nghệ của nhà máy

II.1.1. Các hợp chất hydrocacbon của dầu mỏ

Hydrocacbon là thành phần chính và quan trọng nhất của dầu mỏ. Trong thành phần của dầu mỏ thì thường được chia làm 3 loại sau:

- Các hợp chất parafin;
- Các hợp chất vòng no hay các hợp chất naphten;
- Các hydrocacbon thơm hay aromatic.

Thực tế thì trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình và cao thì ngoài các hợp chất trên còn có các hợp chất lai hợp tức là hợp chất mà trong phân tử của chúng có chứa các loại hydrocacbon trên

Điều đáng chú ý là các hydrocacbon không no (olefin, cycloolefin, diolefin vv...) không có trong hầu hết các loại dầu mỏ.

Số nguyên tử cacbon của các hydrocacbon trong dầu thường từ C_5 đến C_{60} (còn C_1 đến C_4 nằm trong khí) tương ứng với trọng lượng phân tử khoảng 855-880. Cho đến nay với những phương pháp phân tích hiện đại đã xác định được những hydrocacbon riêng lẻ trong dầu đến mức như sau (bảng 1)

Bảng 1: Các hydrocacbon riêng lẻ đã xác định được trong các loại dầu mỏ

S T T	Các hydrocacbon	Dãy đồng đẳng	Số nguyên tử trong phân tử	Số lượng hydrocacbon riêng lẻ được xác định
1	N -parafin	C_nH_{2n+2}	$C_1 - C_{45}$	45
2	I -parafin	C_nH_{2n+2}	$C_4 - C_7$	15
	“	“	$C_8 - C_9$	47
	“	“	$C_{10} - C_{11}$	10
3	I -parafin	“	$C_{14} - C_{25}$	12
	(loại iso prenoit)	“	C_{12} và cao hơn	4
4	Cycloparafin	C_nH_{2n}	$C_5 - C_7$	10
	(1 vòng)	“	$C_8 - C_9$	53
	“	“	$C_{10} - C_{12}$	23
5	Cycloparafin	C_nH_{2n-2}	C_8	5
	(2 vòng)	“	$C_9 - C_{12}$	20
6	Cycloparafin (3 vòng)	C_nH_{2n-4} “	$C_{10} - C_{13}$	5
7	Cycloparafin (4 và 5 vòng)	C_nH_{2n-6} C_nH_{2n-8}	$C_{14} - C_{30}$	4
8	Hydrocacbon thơm	C_nH_{2n-6}	$C_6 - C_{11}$	16

	(1 vòng)			
9	Hydrocacbon thơm (1 vòng có nhiều nhóm thế)	C_nH_{2n-6}	$C_9 - C_{12}$	41
10	Hydrocacbon thơm (2 vòng)	C_nH_{2n-12}	$C_{10} - C_{16}$	42
11	Hydrocacbon thơm (2 vòng loại difenyl)	C_nH_{2n-14}	$C_{12} - C_{15}$	15
12	Hydrocacbon thơm (3 vòng loại phênanten)	C_nH_{2n-18}	$C_{14} - C_{16}$	14
13	Hydrocacbon thơm (3 vòng loại fluoren)	C_nH_{2n-16}	$C_{15} - C_{16}$	7
14	Hydrocacbon thơm (4 và nhiều vòng)	C_nH_{2n-24}	$C_{16} - C_{18}$	10
15	Hydrocacbon hỗn hợp naphten - thơm (loại indan & têtralin)	C_nH_{2n-8}	$C_9 - C_{14}$	20
16	Hydrocacbon hỗn hợp naphten - thơm (loại nhiều vòng)			4

Tổng cộng các hydrocacbon riêng lẻ cho đến nay đã xác định được là 425. Còn đối với các chất không thuộc loại hydrocacbon trong dầu mỏ, đến nay cũng đã xác định được khoảng 380 hợp chất, trong đó phần lớn là các hợp chất lưu huỳnh (khoảng 250 hợp chất).

II.1.1.1. Các hợp chất parafin của dầu mỏ

Parafin là loại hydrocacbon rất phổ biến trong các loại hydrocacbon của dầu mỏ. Dầu mỏ có độ biến chất càng cao, tỷ trọng càng nhẹ càng có nhiều hydrocacbon loại này. Tùy theo cấu trúc mà parafin được chia thành hai loại đó là parafin mạch thẳng không nhánh (gọi là n-parafin) và parafin có nhánh (gọi là iso-parafin).

◆ N-parafin

N-parafin là loại hydrocacbon dễ tách và dễ xác định nhất trong số các loại hydrocacbon của dầu mỏ, cho nên hiện nay với việc sử dụng phương pháp sắc ký kết hợp với rây phân tử để tách n-parafin, đã xác định được tất cả các n-parafin từ C_1 đến C_{45} .

Hàm lượng chung các n-parafin trong dầu mỏ thường từ 25-30% thể tích. Tùy theo dầu mỏ được tạo thành từ những thời kỳ địa chất nào, mà sự phân bố các n-parafin trong dầu sẽ khác nhau. Nói chung sự phân bố này tuân theo quy tắc sau: tuổi càng cao, độ sâu lún chìm càng lớn, thì hàm lượng n-parafin trong phần nhẹ của dầu mỏ càng nhiều.

Như trong phần trước đã khảo sát, trong các axit béo có nguồn gốc động thực vật dưới biển thì ngoài số nguyên tử cacbon chẵn trong mạch cacbon chiếm đa số. Chính vì vậy khi mức độ biến đổi dầu còn ít, thì các di chứng trên càng thể hiện rõ, nghĩa là trong thành phần parafin của dầu mỏ, loại có số nguyên tử cacbon chẵn trong phân tử cũng sẽ chiếm phần lớn. Khi độ biến chất của dầu càng tăng lên, sự hình thành các n-parafin do các phản ứng hoá học phức tạp càng nhiều, thì tỷ lệ các hydrocacbon n-parafin có số nguyên tử cacbon chẵn và hydrocacbon n-parafin có số nguyên tử cacbon lẻ. Tỷ lệ này tăng theo chiều hướng giảm dần các n-parafin có số nguyên tử cacbon chẵn và tăng dần các n-parafin có số nguyên tử cacbon lẻ, chủ yếu phụ thuộc vào độ sâu lún chìm, ít phụ thuộc vào tuổi địa chất của chúng.

Một đặc điểm đáng chú ý của các hydrocacbon n-parafin là bắt đầu từ các n-parafin có số nguyên tử cacbon từ C_{18} trở lên, ở nhiệt độ thường chúng đã chuyển

sang trạng thái rắn, khi nằm trong dầu mỡ chúng hoặc nằm trong trạng thái hòa tan hoặc ở dạng tinh thể lơ lửng trong dầu. Nếu hàm lượng n-parafin tinh thể quá cao, có khả năng làm cho toàn bộ dầu mỡ mất tính linh động, và cũng bị đông đặc lại. Trong bảng 3 dưới đây sẽ thấy rõ nhiệt độ sôi và nhiệt độ kết tinh của các n-parafin từ C₁₈ trở lên:

Bảng 3: Tính chất của một số n-parafin trong dầu mỡ

n-parafin	Công thức	Nhiệt độ sôi °C	Nhiệt độ kết tinh °C
Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	287	18,1
Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	303	21,7
Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	317,5	28,1
Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀	331,7	32
Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	345,3	36,7
Heneicosan	C ₂₁ H ₄₄	355,1	40,5
Docosan	C ₂₂ H ₄₆	367	44,4
Tricosan	C ₂₃ H ₄₈	378,3	47,6
Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀	389,2	50,9
Pentacosan	C ₂₅ H ₅₂	399,7	53,7
Hexecosan	C ₂₆ H ₅₄	409,7	56,4
Heptacosan	C ₂₇ H ₅₆	419,4	59

Octacosan	$C_{28}H_{58}$	428,7	61,4
Nonacosan	$C_{29}H_{60}$	437,7	63,7
Triacotan	$C_{30}H_{62}$	443,4	65,8
Tetracontan	$C_{31}H_{64}$		81,5

Một số dầu mỡ trên thế giới có hàm lượng parafin rắn (tách ra ở $-21^{\circ}C$) rất cao, vì vậy ở ngay nhiệt độ thường toàn bộ dầu mỡ cũng bị đông đặc lại. Tính chất này của các n-parafin có trọng lượng phân tử lớn đã gây nhiều khó khăn cho quá trình vận chuyển và chế biến dầu mỡ.

♦ Iso-parafin

Iso-parafin thường chỉ nằm ở phần nhẹ, còn phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao nói chung chúng rất ít.

Về vị trí nhánh phụ có hai đặc điểm chính sau :

- Các i-parafin trong dầu mỡ có cấu trúc đơn giản, mạch chính dài, mạch phụ ít và ngắn.

- Các nhánh phụ thường là các gốc methyl. Đối với các iso-parafin một nhánh phụ thì thường dính vào vị trí cacbon số 2 hoặc số 3.

- Đối với loại có 2, 3 nhánh phụ thì xu hướng tạo thành cacbon bậc 3 nhiều hơn là tạo nên cacbon bậc 4, nghĩa là hai nhánh phụ dính vào trong một cacbon trong mạch chính thường ít hơn.

- Nếu có nhiều nhánh phụ thì các nhánh phụ nằm cách đều nhau 3 nguyên tử cacbon (cấu tạo isoprenoil).

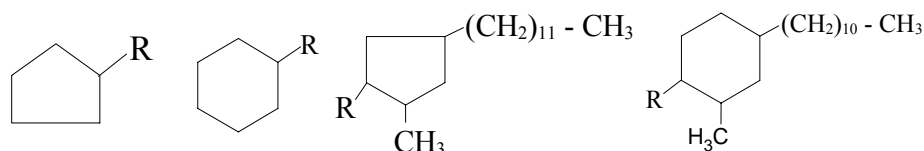
Như ở phần trước đã khảo sát, vì trong các vật liệu hữu cơ ban đầu để tạo nên dầu mỡ có mặt những hợp chất có cấu trúc isoprenoil, cho nên trong quá trình biến

đổi chúng sẽ để lại những di chứng với số lượng và kích thước khác nhau, tùy theo mức độ của quá trình biến đổi đó. Như vậy dầu có quá trình biến đổi càng ít, hàm lượng chúng sẽ càng nhiều so với dầu có độ biến đổi nhiều.

II.1.1.2 Các hợp chất naphten

Naphten là các hợp chất vòng no, đây là một trong số các hydrocacbon phổ biến và quan trọng của dầu mỏ. Hàm lượng của chúng trong dầu mỏ có thể thay đổi từ 30-60% trọng lượng.

Naphten của dầu mỏ thường gặp dưới 3 dạng chính : loại vòng 5 cạnh, loại vòng 6 cạnh hoặc loại nhiều vòng ngưng tụ hoặc qua cầu nối còn những loại vòng 7 cạnh trở lên thường rất ít không đáng kể.



Bằng phương pháp phân tích phổ khối cho biết số vòng của naphten có thể lên đến 10-12 trong phần có nhiệt độ sôi rất cao của dầu mỏ, nhưng trong thực tế chưa tách ra được một hợp chất nào như thế cả. Chỉ có loại 5 vòng (diamantan $C_{14}H_{20}$ và triterpan $C_{30}H_{50}$) được xem là loại naphten có số vòng cao nhất thực tế đã tách ra được từ dầu mỏ

Tuy nhiên, trong dầu mỏ thì loại naphten 1 vòng (5, 6 cạnh) có các nhánh phụ xung quanh lại là loại chiếm phần chủ yếu nhất, và cũng là loại được nghiên cứu đầy đủ nhất. Vì thế, người ta đã tách ra được hàng loạt naphten 1 vòng có 1, 2, 3 nhánh phụ trong nhiều loại dầu mỏ khác nhau. Ở trong phần nhẹ của dầu mỏ, chủ yếu là các naphten một vòng với các nhánh phụ rất ngắn (thường là các nhóm $-CH_3$) và có thể có nhiều (1, 2, 3 nhánh). Còn trong những phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ thì các nhánh phụ này lại dài hơn nhiều.

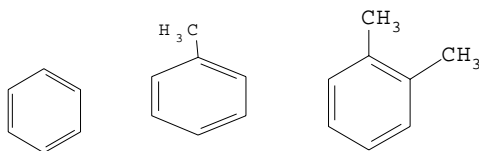
Trong những trường hợp nhánh phụ quá dài, tính chất của hydrocacbon này không mang tính đặc trưng của naphten nữa, mà chịu ảnh hưởng của mạch parafin

dính cùng. Vì vậy, những loại này thường được ghép vào một loại riêng gọi là loại hydrocacbon hỗn hợp (hoặc lai hợp). Theo Rossini đối với những loại này (loại naphten 1 vòng có nhánh bên dài, tức khi số nguyên tử cacbon của chúng cao từ C_{20} trở lên) thì thường có 2-4 nhánh phụ, trong nhánh phụ thì thường có một nhánh dài (thông thường là mạch thẳng, nếu có cấu trúc nhánh thì chỉ rất ít nhánh) và những nhánh còn lại thì chủ yếu là nhóm mêtyl, rất ít khi gặp nhóm etyl hay isopropyl.

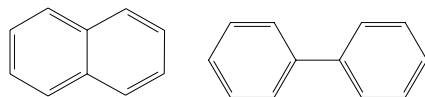
II.1.1. Các hydrocacbon thơm hay aromatic

Các hydrocacbon thơm là hợp chất hydrocacbon mà trong phân tử của chúng có chứa ít nhất một nhân thơm. Trong dầu mỏ có chứa cả loại một hoặc nhiều vòng.

Loại hydrocacbon thơm 1 vòng và các đồng đẳng của nó là loại phổ biến nhất. Benzen thường gặp với số lượng ít hơn tất cả. Những đồng đẳng của benzen (C_7-C_{15}) nói chung đều đã tách và xác định được trong nhiều loại dầu mỏ, những loại ankybenzen với 1, 2, 3, 4 nhánh phụ như toluen, xylen, 1-2-4 trimêtylbenzen đều là những loại chiếm đa số trong các hydrocacbon thơm. Tuy vậy, loại 4 nhánh phụ tetra-mêtylbenzen (1, 2, 3, 4 và 1, 2, 3, 5) thường thấy với tỷ lệ cao nhất. Theo Smith thì hàm lượng tối đa của Toluene trong dầu vào khoảng 2-3%, Xylen và Benzen vào khoảng 1-6%.



Loại hydrocacbon thơm 2 vòng có cấu trúc ngưng tụ như naphtalen và đồng đẳng hoặc cấu trúc cầu nối như diphenyl nói chung đều có trong dầu mỏ. Loại cấu trúc đơn giản như diphenyl thì ít hơn so với cấu trúc hai vòng ngưng tụ kiểu naphtalen.



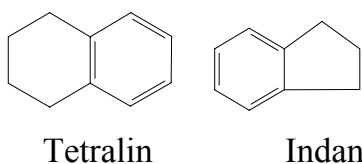
Trong các diphenyl cũng xác định được một số đồng đẳng của nó như 2-metyl,3-metyl,4-metyl diphenyl; 3-etyl và isopropyl diphenyl, cũng như loại có 2, 3 nhóm thế metyl.

Trong những phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, có mặt hydrocarbon thơm 3 hoặc nhiều vòng ngưng tụ.

II.1.1.4 Các hydrocarbon lai hợp

Nếu như các loại hydrocarbon thuần khiết vừa khảo sát trên có không nhiều trong dầu mỏ ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì hydrocarbon dạng lai hợp (tức là hợp chất mà trong cấu trúc của nó có chứa nhiều loại hydrocarbon vừa kể trên) lại phổ biến và chiếm đa số. Cấu trúc hydrocarbon lai hợp này trong dầu mỏ rất gần với cấu trúc hỗn hợp tương tự trong các vật liệu hữu cơ ban đầu tạo thành dầu, cho nên dầu càng có độ biến chất thấp thì sẽ càng nhiều hydrocarbon loại này.

Loại hydrocarbon lai hợp dạng đơn giản nhất là tetralin, indan, đó là loại gồm 1 vòng thơm và 1 vòng naphthen kết hợp:



Điều đáng chú ý, khi so sánh về cấu trúc các đồng đẳng của tetralin của dầu mỏ và những đồng đẳng tương ứng của naphthalen, thì thấy một sự tương tự về số lượng cũng như vị trí các nhóm thế metyl đính vào các phân tử của chúng. Do đó, có thể xem như chúng có cùng một nguồn gốc ban đầu, và sự tạo thành các hydrocarbon tetralin có lẽ là giai đoạn biến đổi tiếp sau của naphthalen trong quá trình tạo thành dầu mỏ.

Những hydrocacbon lai hợp phức tạp hơn (1 vòng thơm ngưng tụ với 2 vòng naphthen trở lên) so với loại đơn giản thì số lượng của chúng ở trong dầu có ít hơn, vì vậy cấu trúc loại tetralin và indan được xem là cấu trúc chủ yếu của họ này. Trong những cấu trúc hỗn hợp như vậy, nhánh phụ dính vào vòng thơm thường là nhóm methyl, còn nhánh phụ dính vào vòng naphthen thường là mạch thẳng dài hơn.

II.1.2. Các chất phi hydrocacbon

Đây là những hợp chất, mà trong phân tử của nó ngoài cacbon, hydro còn có chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh tức là những hợp chất hữu cơ của oxy, nitơ, lưu huỳnh. Một loại hợp chất khác mà trong thành phần của nó cũng có cả đồng thời O, N, S sẽ không xét ở đây, nó thuộc nhóm chất nhựa và asphalten sẽ được xem xét sau.

Nói chung, những loại dầu non, độ biến chất thấp, hàm lượng các hợp chất chứa các dị nguyên tố kể trên đều cao hơn so với các loại dầu già có độ biến chất lớn. Ngoài ra tùy theo loại vật liệu hữu cơ ban đầu tạo ra dầu khác nhau, hàm lượng và tỷ lệ của từng loại hợp chất của O, N, S trong từng loại dầu cũng sẽ khác nhau. Cần chú ý, đứng về thành phần nguyên tố thì hàm lượng O, N, S trong dầu mỏ rất ít, tuy nhiên, vì những nguyên tố này thường kết hợp với các gốc hydrocacbon, nên trọng lượng phân tử của chúng cũng tương đương với trọng lượng phân tử của hydrocacbon mà nó đi theo do đó hàm lượng của chúng khá lớn.

II.1.2.1. Các hợp chất của lưu huỳnh trong dầu mỏ

Đây là loại hợp chất có phổ biến nhất và cũng đáng chú ý nhất trong số các hợp chất không thuộc loại hydrocacbon của dầu mỏ.

Những loại dầu ít lưu huỳnh thường có hàm lượng lưu huỳnh không quá 0,3-0,5%. Những loại dầu nhiều lưu huỳnh thường có 1-2% trở lên.

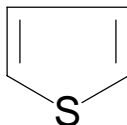
Hiện nay, trong dầu mỏ đã xác định được 250 loại hợp chất của lưu huỳnh. Những hợp chất này thuộc vào những họ sau:

- Mercaptan R-S-H

- Sunfua $R-S-R'$

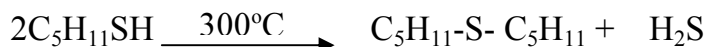
- Đisunfua $R-S-S-R'$

- Thiophen :



- Lưu huỳnh tự do: S, H_2S .

Lưu huỳnh dạng Mercaptan chỉ gặp trong phần nhẹ của dầu mỏ (dưới $200^\circ C$). Các mercaptan này có gốc hydrocarbon cấu trúc mạch thẳng, nhánh vòng naphthen. Cũng giống như các hydrocarbon trong phần nhẹ, những gốc hydrocarbon có mạch nhánh của mercaptan cũng chỉ là những gốc nhỏ (hầu hết là metyl) và ít. Lưu huỳnh ở dạng mercaptan khi ở nhiệt độ khoảng $300^\circ C$ dễ bị phân hủy tạo thành H_2S và các sunfua, ở nhiệt độ cao hơn nữa chúng có thể phân hủy tạo H_2S và các hydrocarbon không no, tương ứng với gốc hydrocarbon của nó



Mặt khác mercaptan lại rất dễ bị oxy hoá, ngay cả với không khí tạo thành disunfua, và nếu với chất oxy hoá mạnh, có thể tạo thành Sunfuaxit:



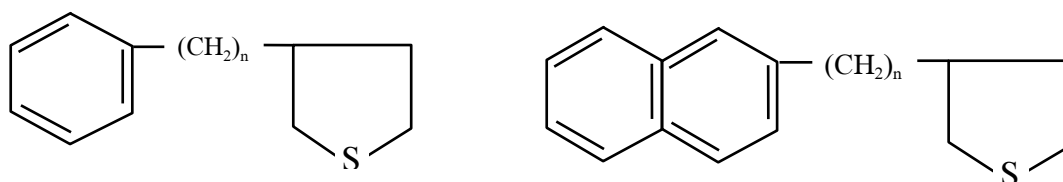
Lưu huỳnh dạng sunfua có trong dầu mỏ có thể ghép làm 3 nhóm: các sunfua nằm trong cấu trúc vòng no (tiophan) hoặc không no (tiophen) các sunfua với các gốc hydrocarbon thơm naphthen. Trong dầu mỏ nhiều nơi cũng đã xác định được các sunfua có gốc hydrocarbon mạch thẳng C_2-C_8 , các sunfua nằm trong naphthen một vòng C_4-C_{14} , các sunfua nằm trong naphthen hai vòng C_7-C_9 , còn các sunfua nằm

trong naphten ba vòng mới chỉ xác định được một chất là tioadamantan, cấu trúc hoàn toàn như adamantan.

Nói chung, các sunfua nằm trong vòng naphten (sunfua vòng no) có thể xem là dạng hợp chất chứa S chủ yếu nhất trong phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ. Cấu trúc của chúng giống hoàn toàn cấu trúc của các naphten 2, 3 vòng ở phân đoạn đó.

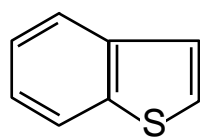
Những sunfua có gốc là các hydrocacbon thơm 1, 2 hay nhiều vòng hoặc những gốc là hydrocacbon thơm hỗn hợp với các vòng naphten, lại là hợp chất chứa S chủ yếu ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao.

Tương tự như các hydrocacbon hỗn hợp naphten-thơm ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, các hợp chất của S cũng có dạng hỗn hợp không ngưng tụ mà qua cầu nối như:

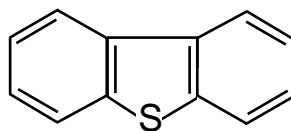


Lưu huỳnh dạng disunfua thường có rất ít trong dầu mỏ, nhất là ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì S dạng này có nhiều và phổ biến. Những loại dầu mỏ trong quá trình di cư hay ở những tầng chứa không sâu bị oxy hoá thường có nhiều S disunfua vì các mercaptan dễ dàng bị oxy hoá chuyển hoá thành disunfua (như đã nói ở trên).

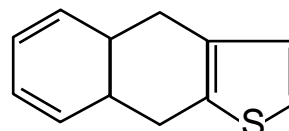
Lưu huỳnh dạng tiophen đa vòng là những dạng có cấu trúc như sau:



Benzothiophen



Dibenzothiophen

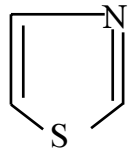


Naphta benzothiophen

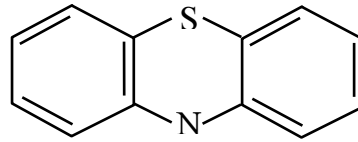
Những loại này thường chiếm từ 45-92% trong tất cả các dạng hợp chất chứa S của dầu mỏ, nhưng trong số đó thì tiophen và một số đồng đẳng của nó thường là ít hơn cả, thậm chí có loại dầu mỏ cũng không thấy có. Những đồng đẳng của tiophen đã xác định được là những loại một nhóm thế (chủ yếu là nhóm thế methyl) như 2, 3,..methyl tiophen, loại 2 nhóm thế như 2, 3; 2, 4; 2, 5 và 3,4 dimethyl tiophen, loại 3 nhóm thế và 4 nhóm thế methyl. Đối với benzotiophen, đã xác định được 4 đồng đẳng có 1 nhóm thế methyl (2, 3; 4; 7); 8 đồng đẳng có hai nhóm thế methyl (2,3; 2, 4; 2, 5; 2, 6; 2, 7; 3, 6; 3, 7) một đồng đẳng có một nhóm thế etyl (2) và một đồng đẳng có một nhóm thế propyl (3).

Ngoài các dạng hợp chất chứa lưu huỳnh đã kể trên, trong dầu mỏ còn chứa S dưới dạng tự do và lưu huỳnh dạng H_2S . Tuy nhiên, lưu huỳnh nguyên tố cũng như lưu huỳnh H_2S không phải trong dầu nào cũng có, chúng thay đổi trong một giới hạn rất rộng đối với các loại dầu khác nhau. Thí dụ, lưu huỳnh nguyên tố có thể khác nhau đến 60 lần nghĩa là có thể có từ 0,008 đến 0,48% trong dầu mỏ, còn lưu huỳnh H_2S cũng vậy, có thể từ rất ít (Vết) cho đến 0,02%. Giữa hàm lượng lưu huỳnh chung trong dầu mỏ và hàm lượng lưu huỳnh nguyên tố, lưu huỳnh H_2S không có một mối quan hệ nào ràng buộc, nghĩa là có thể có những loại dầu nhiều lưu huỳnh, nhưng vẫn ít H_2S , ngược lại có những dầu ít lưu huỳnh nhưng lại có hàm lượng H_2S cao. Vì lưu huỳnh dạng H_2S nằm dưới dạng hòa tan trong dầu mỏ, dễ dàng thoát ra khỏi dầu khi đun nóng nhẹ, nên chúng gây ăn mòn rất mạnh các hệ đường ống, các thiết bị trao đổi nhiệt, chưng cất ... Do đó thường căn cứ vào hàm lượng lưu huỳnh H_2S có trong dầu mà phân biệt dầu “chua” hay “ngọt”. Khi hàm lượng H_2S trong dầu dưới 3,7ml/l dầu được gọi là dầu “ngọt”, ngược lại quá giới hạn đó dầu được gọi là “chua”. Cần chú ý khi đun nóng, thì lưu huỳnh dạng mercaptan cũng dễ dàng bị phân huỷ, tạo ra H_2S và do đó tổng hàm lượng H_2S thực tế trong các thiết bị đun nóng sẽ cao lên.

Dạng hợp chất chứa lưu huỳnh cuối cùng có trong dầu với số lượng rất ít đó là loại mà trong cấu trúc của nó còn có cả Nitơ. Đó là các hợp chất loại Tiazol, tioquinolin, tiacrydin:



Tiazol 1-3



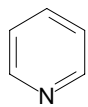
Tiacridin

II.1.2.2 Các hợp chất của Nitơ trong dầu mỡ

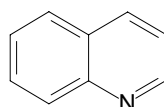
Các hợp chất của nitơ đại bộ phận đều nằm trong phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỡ. Ở các phân đoạn nhẹ, các hợp chất chứa N chỉ thấy dưới dạng vết.

Hợp chất chứa nitơ có trong dầu mỡ không nhiều lắm, hàm lượng nguyên tố nitơ chỉ từ 0,01 đến 1%. Những hợp chất chứa nitơ trong dầu, trong cấu trúc phân tử của nó có thể có loại chứa một nguyên tử nitơ, hay loại chứa 2, 3 thậm chí 4 nguyên tử nitơ.

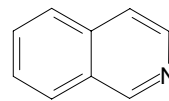
Những hợp chất chứa một nguyên tử nitơ được nghiên cứu nhiều, chúng thường mang tính bazơ như pyridin, quinolin, izo quinolin, acrylin hoặc có tính chất trung tính như các vòng pyrol, indol, cacbazol, benzocacbazol.



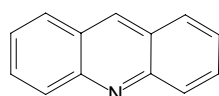
Pyridin



Quinolin



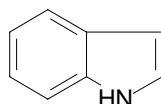
Iso-quinolin



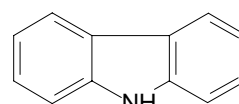
Acridin



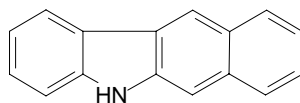
Pyrol



Indol



Cacbazol



Benzocacbazol

Trong các dạng hợp chất chứa một nguyên tử nitơ kể trên thì dạng pyridin và quinolin thường có nhiều hơn cả. Các quinolin với số nguyên tử cacbon C₉-C₁₅ cũng tìm thấy trong phân đoạn có nhiệt độ sôi 230°C đến 330°C của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, thấy có những hợp chất 3 vòng như: 2, 3 và 2, 4 - dimetyl benzo quinolin. Nói chung, ở phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ thì thường gặp các hợp chất chứa nitơ dạng pyridin, quinolin, còn ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, thì các hợp chất chứa nitơ dạng cacbazol và pyrol là chủ yếu.

Những hợp chất chứa 2 nguyên tử nitơ trở lên, thường có rất ít so với các loại trên. Những loại nào thuộc dạng Indolquinolin, Indolcacbazol và porfirin. Đối với các porfirin là những chất chứa 4 nguyên tử nitơ, lại thường có xu hướng tạo nên những phức chất với kim loại, như vanadium, niken và sắt. Những loại này sẽ được khảo sát kỹ hơn ở phần các phức cơ - kim của dầu mỏ.

II.1.2.3 Các hợp chất của Oxy trong dầu mỏ

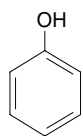
Trong dầu mỏ, các hợp chất chứa oxy thường có dưới dạng các axit (tức có nhóm -COOH) các xêton (có nhóm -C=O) các phenol, và các loại ester và lacton nữa. Tuy vậy trong số này các hợp chất chứa oxy dưới dạng các axit là quan trọng hơn cả.

Các axit trong dầu mỏ hầu hết là các axit một chức. Trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp của dầu mỏ các axit hầu như không có. Axit chứa nhiều nhất ở

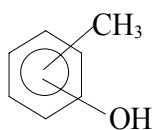
phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ (C_{20} - C_{23}) và ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn thì hàm lượng các axit lại giảm đi. Về cấu trúc, những axit có số nguyên tử cacbon trong phân tử dưới C_6 thường là các axit béo. Nhưng loại có số nguyên tử cacbon trong phân tử cao hơn, thường là các axit có gốc là vòng Naphten 5 cạnh hoặc 6 cạnh. Những loại này chiếm phần chủ yếu ở phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ. Tuy vậy ngay cả trong phân có nhiệt độ sôi cao, cũng vẫn còn có các axit béo mạch thẳng hoặc nhánh kiểu isoprenoid, nhưng số lượng chúng không nhiều bằng những loại vòng kể trên. Ở những phân đoạn rất nặng, các vòng của hydrocacbon lại mang tính chất hỗn hợp giữa naphten và thơm, cho nên các axit ở phân đoạn này cũng có cấu trúc hỗn hợp naphten-thơm tương tự như vậy. Còn các axit nằm trong phần cặn của dầu có cấu trúc phức tạp giống cấu trúc của các chất nhựa asphalten, nên chúng được gọi là axit asphaltic, trong thành phần có thể còn có cả các dị nguyên tố khác như: S, N.

Vì những axit nằm trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình đa phần là các axit có gốc là vòng naphten nên chúng được gọi là các axit Naphtenic. Nhưng cũng cần chú ý rằng, khi tách các axit này ra khỏi dầu (hoặc các phân đoạn) bằng kiềm, thì đồng thời kéo luôn cả các axit béo (mạch thẳng hoặc nhánh), cho nên xà phòng naphten tách ra được lúc đó là một hỗn hợp của hai loại trên.

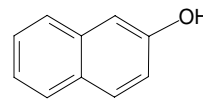
Các phenol trong dầu mỏ thường gặp là phenol và các đồng đẳng của nó, cũng như gặp cả β - naphtol và đồng đẳng. Hàm lượng các phenol nói chung chỉ khoảng 0,1-0,2%. Bản thân phenol lại thường có số lượng ít hơn so với các đồng đẳng.



Phenol



Crezol



β -Naphtol

Các xêton mạch thẳng C_2-C_5 tìm thấy trong phần nhẹ của dầu mỏ. Trong phần có nhiệt độ sôi cao thì phát hiện có xêton vòng. Các xêton nói cùng không nhiều trong dầu mỏ và ngay cả trong phần nặng của dầu.

II.1.3. Các Kim loại trong dầu mỏ

Kim loại có trong dầu mỏ không nhiều, thường từ vài phần triệu đến vài phần vạn. Chúng nằm trong dầu mỏ thường ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao và dưới dạng phức với các hợp chất hữu cơ (cơ-kim), thông thường là dạng phức với porphirin và dạng phức với các chất hữu cơ khác trong dầu mỏ, trong đó dạng phức với porphirin thường có số lượng ít hơn.

Những kim loại nằm trong phức porphirin thường là các Ni, Va. Trong những loại dầu nhiều S chứa nhiều porphirin dưới dạng phức với Va, ngược lại trong những dầu ít S, đặc biệt dầu có nhiều nitơ, thì thường chứa nhiều porphirin dưới dạng phức với Ni. Do đó, trong những dầu mỏ chứa nhiều S, tỷ lệ Va/Ni thường lớn hơn 1 (3-10 lần), còn trong dầu mỏ chứa ít S, tỷ lệ Va/Ni thường nhỏ hơn 1 (0,1).

Những phức kim loại với các chất hữu cơ khác trong dầu có đặc tính chung là không phản ứng với các axit khác với các phức kim loại- porphirin. Điều này có thể là do trong cấu trúc của nó, bên cạnh porphirin còn có thêm những vòng thơm hoặc naphten ngưng tụ. Loại phức như thế tuy chiếm phần lớn, nhưng vẫn chưa nghiên cứu được đầy đủ.

Kim loại trong các phức cơ-kim nói trên, ngoài Va và Ni còn có thể có Fe, Cu, Zn, Ti, Ca, Mn.. ...Số lượng các phức kim loại này thường rất ít so với các phức Va và Ni.

II.1.4. Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ.

Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ là những chất mà trong cấu trúc phân tử của nó ngoài C và H còn có đồng thời các nguyên tố khác như : S, O, N, chúng có trọng lượng phân tử rất lớn, từ 500-600 trở lên. Bởi vậy các chất nhựa và asphalten chỉ có mặt trong những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao và cặn của dầu mỏ.

II.1.4.1. Asphalten của dầu mỏ

Asphalten của hầu hết các loại dầu mỏ đều có tính chất giống nhau. Asphalten có màu nâu sẫm hoặc đen dưới dạng bột rắn thù hình, đun nóng cũng không chảy mềm, chỉ có bị phân hủy nếu nhiệt độ đun cao hơn 300°C tạo thành khí và cốc. Asphalten không hòa tan trong rượu, trong xăng nhẹ (eter dầu mỏ), nhưng có thể hòa tan trong benzen, clorofor và CS₂.

Đặc tính đáng chú ý của Asphalten là tính hòa tan trong một số dung môi kể trên thì thực ra chỉ là quá trình trương trong để hình thành nên dung dịch keo. Cho nên, có thể nói Asphalten là những phần tử keo “ưa” dung môi này nhưng lại “ghét” dung môi khác. Bằng cách thay đổi dung môi có thể tách Asphalten ra khỏi dầu mỏ. Bản thân Asphalten khi nằm trong dầu mỏ thì thấy rằng dầu mỏ là một hỗn hợp dung môi mà Asphalten vừa “ưa” (benzen và hydrocacbon thơm nói chung) và vừa “ghét” (hydrocacbon parafinic và naphten). Cho nên, trong những loại dầu có độ biến chất cao mang đặc tính parafinic, rất nhiều parafin trong phần nhẹ thì lượng Asphalten trong những loại dầu nhẹ đó thường rất ít và nằm dưới dạng phân tán lơ lửng, đôi khi chỉ có ở dạng vết. Ngược lại, trong những loại dầu biến chất thấp tức dầu nặng, nhiều hydrocacbon thơm, thì thường chứa nhiều Asphalten và chúng thường ở dưới dạng dung dịch keo bền vững.

Asphalten thường có trị số brom và trị số iốt cao, có nghĩa chúng có thể mang đặc tính không no. Tuy nhiên, cũng có thể nghĩ rằng, các halogen này (Br và I₂) có thể đã kết hợp với Oxy và lưu huỳnh để tạo nên những hợp chất kiểu Ocxoni hoặc Sulfoni.

Về cấu trúc, các Asphalten rất phức tạp, chúng được xem như là một hợp chất hữu cơ cao phân tử, với những mức độ trùng hợp khác nhau. Cho nên trọng lượng phân tử của chúng có thể thay đổi trong phạm vi rộng từ 1000 tới 10000 hoặc cao hơn. Các Asphalten có chứa các nguyên tố S, O, N có thể nằm dưới dạng các dị vòng trong hệ nhiều vòng thơm ngưng tụ cao. Các hệ vòng thơm này cũng có thể

được nối với nhau qua những cầu nối ngắn để trở thành những phân tử có trọng lượng phân tử lớn.

II.1.4.2. Các chất nhựa của dầu mỏ

Các chất nhựa, nếu tách ra khỏi dầu mỏ chúng sẽ là những chất lỏng đặc quánh, đôi khi ở trạng thái rắn. Chúng có màu vàng sẫm hoặc nâu, tỷ trọng lớn hơn 1, trọng lượng phân tử từ 500 đến 2000. Nhựa tan được hoàn toàn trong các loại dầu nhờn của dầu mỏ, xăng nhẹ, cũng như trong benzen, cloroform, etc. Khác với asphalten, nhựa khi hòa tan trong các dung môi kể trên chúng tạo thành dung dịch thực. Mặt khác, cũng như asphalten, thành phần nguyên tố và trọng lượng phân tử của nhựa thì từ các loại dầu mỏ khác nhau, hoặc từ các phân đoạn khác nhau của loại dầu đó, hầu như gần giống nhau, có nghĩa chúng không phụ thuộc gì vào nguồn gốc.

Như vậy nhựa của dầu mỏ bất kỳ nguồn gốc nào cũng đều có thành phần nguyên tố và trọng lượng phân tử gần như nhau. Tuy nhiên, nhựa của phân đoạn nặng, đồng thời tỷ lệ C/H của nhựa trong phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp hơn. Sự tăng tỷ số C/H này chủ yếu là tăng C chứ không phải là do giảm H vì trong nhựa ở các phân đoạn, hầu như H ít thay đổi. Cần chú ý ở đây hàm lượng S và O trong nhựa có trọng lượng phân tử lớn đều giảm một cách rõ rệt.

Một tính chất rất đặc biệt của nhựa là có khả năng nhuộm màu rất mạnh, đặc biệt là nhựa từ các phân đoạn nặng hoặc từ dầu thô, khả năng nhuộm màu của những loại nhựa này gấp 10-20 lần so với nhựa của những phân đoạn nhẹ như kerosen. Chính vì vậy, những sản phẩm trắng (xăng, kerosen, gas-oil) khi có lẫn nhựa (hoặc tạo nhựa khi bảo quản) đều trở nên có màu vàng. Những loại dầu mỏ rất ít asphalten, nhưng vẫn có màu sẫm đến nâu đen (như dầu Bạch Hồ Việt Nam) chính là vì sự có mặt các chất nhựa nói trên.

Về tính chất hoá học, nhựa rất giống asphalten. Nhựa rất dễ chuyển thành asphalten, ví dụ chỉ cần bị oxy hoá nhẹ khi có sự thâm nhập của oxy không khí ở

hiệt độ thường hay đun nóng. Thậm chí khi không có không khí chỉ đun nóng chúng cũng có khả năng từ nhựa chuyển thành asphalten do các quá trình phản ứng ngưng tụ được thực hiện sâu rộng. Chính vì thế, các loại dầu mỏ khi có độ biến chất cao, mức độ lún chìm càng sâu, thì sự chuyển hoá từ nhựa sang asphalten càng dễ, hàm lượng nhựa sẽ giảm đi nhưng asphalten tạo thành được nhiều lên. Nhưng vì những loại dầu này lại mang đặc tính parafinic, nên asphalten tạo thành liền được tách ra khỏi dầu (vì asphalten không tan trong dung môi parafin) nên thực tế trong dầu khai thác được cuối cùng lại chứa rất ít asphalten. Do đó, dầu càng nhẹ càng mang đặc tính parafinic càng ít nhựa và asphalten.

Như vậy về bản chất hoá học, nhựa và asphalten cùng một nguồn gốc và thức chất asphalten chỉ là kết quả biến đổi sâu hơn của nhựa. Chính vì vậy, trọng lượng phân tử của asphalten bao giờ cũng cao hơn nhựa, và gần đây dựa vào một số kết quả phân tích cấu trúc nhựa và asphalten, đã cho thấy phần lớn cacbon đều nằm trong hệ vòng ngưng tụ nhưng hệ vòng ngưng tụ của asphalten rộng lớn hơn. Độ thơm hoá (tức tỷ số C nằm trong vòng thơm / tổng lượng C trong phân tử) của nhựa chỉ từ 0,14 đến 0,25 trong khi đó của asphalten từ 0,20 đến 0,70. Mặt khác, tỷ lệ phần gốc hydrocarbon mạch thẳng nhánh phụ trong phân tử nhựa là 20-40%. Trong khi đó ở asphalten chỉ có 10-35%. Nói chung những nhánh phụ này ở asphalten thường rất ngắn, trung bình chỉ 3-4 nguyên tử C, trong khi đó ở nhựa bao giờ cũng dài hơn. Tuy nhiên khi nhựa hay asphalten có vòng naphten và vòng thơm ngưng tụ thì nhánh phụ bao giờ cũng có chiều dài lớn hơn, số lượng nhiều hơn dính xung quanh phần vòng naphten, còn ở phần vòng thơm, các nhánh phụ bao giờ cũng ngắn (chủ yếu là gốc metyl) và số lượng cũng ít hơn.

II.1.4.3. Axit asphaltic

Như phần trước đã nói các axit trong phần cặn nặng của dầu mỏ có trọng lượng phân tử rất lớn, đặc tính phần gốc cơ bản của nó rất với đặc tính của các chất nhựa và asphalten, cho nên còn được gọi là axit asphaltic. Các axit asphaltic tách ra khỏi dầu, cũng là một chất giống như nhựa, trọng lượng riêng lớn hơn 1. Nhưng axit

asphaltic khó hòa tan trong xăng nhẹ, chỉ hòa tan trong rượu và cloroform. Chính vì vậy, khi xác định các chất nhựa-asphalten bằng phương pháp kết tủa asphalten trong dung môi parafinic (xăng nhẹ, ete dầu mỏ, n-heptan) thì axit asphaltic nằm vào kết tủa với asphalten. Sau đó, dùng rượu etylic rửa kết tủa asphalten, sẽ tách được axit asphaltic.

Axit asphaltic cũng có thể được xem như một axit polinaphtenic vì trong phân tử của nó chứa nhiều vòng polinaphten ngưng tụ với hydrocacbon thơm. Khác với các axit polinaphtenic đã khảo sát trong phần trước, trong phân tử của các axit asphaltic có cả lưu huỳnh, đồng thời muối natri của axit asphaltic rất khó tan trong muối, muối Cu của nó không tan trong xăng.

Axit asphaltic trong dầu mỏ được xem như là sản phẩm trung gian của quá trình biến đổi từ hydrocacbon ban đầu thành nhựa và asphalten trong thiên nhiên. Quá trình oxy hoá các hydrocacbon của dầu mỏ trong điều kiện tạo thành dầu khí sẽ dẫn đến quá trình tạo thành các sản phẩm mang tính axit (Axit asphaltic) và sau đó biến đổi thành các sản phẩm trung tính (nhựa và asphalten). Vì vậy, nếu do một sự thay đổi điều kiện địa chất nào đó làm cho các tầng chứa dầu bị nâng lên, hoặc có nhiều khe nứt, điều kiện tiếp xúc và xâm nhập của oxy không khí xảy ra dễ dàng, thì dầu có thể thay đổi thành phần theo chiều hướng tăng nhanh các chất nhựa và asphalten, và giảm thấp thành phần hydrocacbon trong dầu. Kết quả là tỷ trọng dầu tăng lên, chất lượng dầu kém đi.

II.1.5 Nước lẫn theo dầu mỏ(Nước khoan)

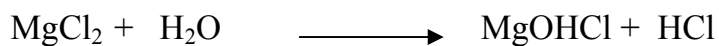
Nước lẫn theo dầu mỏ (nước khoan) sau khi được tách sơ bộ, phần còn lại chủ yếu là các nhũ tương. Những nhũ tương này thuộc loại “nước trong dầu” tức nhũ tương mà dầu là môi trường phân tán, nước là tương phân tán. Loại nhũ tương này là loại ghét nước.trong dầu luôn có mặt những hợp chất có cực, các axit, các chất nhựa, asphalten, những chất này chỉ tan trong dầu chứ không tan trong nước chính vì vậy khi xuất hiện các nhũ tương “nước trong dầu” chúng sẽ tạo chung quanh các hạt nhũ tương này một lớp vỏ hấp phụ bền vững, mà phần có cực của

chúng quay vào nước, phần không cực hướng về dầu. Do đó càng làm cho nhũ tương bền vững, lơ lửng trong dầu, rất khó tách.

Trong những nhũ tương như vậy đều có nước. Thành phần hoá học của nó, như đã khảo sát trước, bao gồm nhiều muối khoáng khác nhau, cũng như một số kim loại dưới dạng khử hòatan. Các cation của nước khoan thường gặp là: Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} và ít hơn có: Fe^{++} và K^+ . Các anion thường gặp là: Cl^- , HCO_3^- và ít hơn có SO_4^{2-} và CO_3^{2-} . Ngoài ra còn một số oxit kim loại không phân ly ở dạng keo như Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Trong số các cation và anion kể trên, thì nhiều nhất là Na^+ và Cl^- , cho nên trong một số nước khoan ở một số mỏ dầu, số lượng hai ion này có khi đến 90%. So với Na^+ thì Ca^{2+} và Mg^{2+} có số lượng ít hơn, so với SO_4^{2-} , CO_3^{2-} thì Cl^- và HCO_3^- bao giờ cũng cao hơn.

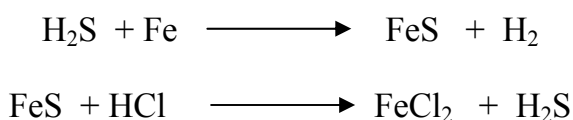
Hàm lượng chung các muối khoáng (độ khoáng hoá) của nước khoan có thể dưới 1% cho đến 20-60%. Vấn đề quan trọng của muối khoáng trong nước khoan đối với nhà công nghệ dầu mỏ, là ở chỗ có một số muối khoáng rất dễ bị thủy phân dưới tác dụng của nhiệt, tạo nên một số sản phẩm có hại. Thí dụ, các muối MgCl_2 , CaCl_2 . MgCl_2 bị thủy phân ngay ở nhiệt độ thường, tạo ra HCl gây ăn mòn rất mạnh hệ đường ống và thiết bị công nghệ, khi ở nhiệt độ hơi cao thì sự thủy phân càng mãnh liệt:



Do đó, chỉ cần có một lượng rất nhỏ muối MgCl_2 (khoảng 0,04%) cũng đủ làm hư hỏng thiết bị do ăn mòn. CaCl_2 bị thủy phân ít hơn, thí dụ ở 340°C chỉ 10% bị thủy phân trong khi đó thì MgCl_2 xem như xảy ra hoàn toàn. NaCl tương đối bền vững, hầu như không bị thủy phân.

Đáng chú ý là trong nước khoan hoặc trong dầu có H_2S thì khi có mặt cả H_2S và các muối dễ bị thủy phân kể trên, thiết bị càng ăn mòn rất nhanh. Nguyên nhân vì khi H_2S tác dụng lên kim loại thí dụ hợp kim Fe, tạo nên một lớp sunfua sắt FeS_2 .

Lớp sunfua sắt này được xem như một màng bảo vệ ngăn chặn sự ăn mòn tiếp tục của H₂S. Tuy nhiên, khi có mặt các muối khoáng dễ thủy phân sẽ tạo ra HCl. Chính HCl này lại tác dụng với lớp sunfua bảo vệ FeS₂, tạo nên FeCl₂ và H₂S. FeCl₂ hòa tan vào dung dịch H₂O lộ bề mặt kim loại, và từ đó cứ gây ăn mòn, cho đến phá hỏng hoàn toàn.



Vì vậy, vấn đề làm sạch các nhũ tương “nước trong dầu” là một vấn đề quan trọng trước khi đưa dầu mỏ vào các thiết bị công nghệ để chế biến.

II.2 Thành phần của khí

Khí hydrocarbon trong thiên nhiên thường thu được từ hai nguồn đó là khí thiên nhiên và khí đồng hành. Khí thiên nhiên là khí thu được từ các mỏ khí còn khí đồng hành là khí thu được trong quá trình khai thác dầu mỏ.

Thành phần hoá học của nó được chia thành khí hydrocarbon và các khí khác, không phải các hydrocarbon.

II.2.1. Các hợp chất hydrocarbon trong khí

Hydrocarbon là thành phần chủ yếu của khí, trong đó hàm lượng metan luôn chiếm phần chủ yếu. Đối với khí thiên nhiên thì hàm lượng này có thể đạt 99% còn các khí cao hơn thì rất ít. Đối với khí đồng hành thì hàm lượng metan vẫn chiếm phần chủ yếu tuy nhiên hàm lượng các khí có số nguyên tử cacbon cao hơn cũng chiếm một phần đáng kể. Ta có thể tham khảo thành phần hoá học của các khí này ở một số mỏ ở bảng sau:

Các cấu tử	Khí thiên nhiên		Khí đồng hành	
	Tây Siberi	Uđơbekistan	Quibisep	Vongagrat

CH ₄	99.00	87.20	39.91	76.25
C ₂ H ₆	0.05	1.99	23.32	8.13
C ₃ H ₈	0.01	0.32	17.72	8.96
n,i - C ₄ H ₁₀	0.03	0.13	5.78	3.54
C ₅ H ₁₂ ⁺	0.01	0.15	1.10	3.33
CO ₂	0.50	3.60	0.46	0.83
H ₂ S	-	5.50	0.35	-
N ₂ và khí khác	0.40	1.11	11.36	1.25

Thành phần khí của một số mỏ ở Việt Nam

Các cấu tử	Khí thiên nhiên		Khí đồng hành	
	Tiền Hải	Rồng	Bạch Hổ	Đại Hùng
N ₂ , CO ₂	6.42	1.49	0.72	4.5
CH ₄	87.64	84.77	71.59	77.25
C ₂ H ₆	3.05	7.22	12.52	9.49
C ₃ H ₈	1.14	3.46	8.61	3.83
n - C ₄ H ₁₀	0.17	-	2.96	1.26
i - C ₄ H ₁₀	0.12	1.76	1.75	1.34
C ₅ H ₁₂ ⁺	1.46	1.3	1.84	2.33

II.2.2. Các hợp chất không phải hydrocacbon trong khí

Trong khí đồng hành, khí thiên nhiên thì bên cạnh thành phần chính là các hợp chất hydrocacbon thuộc dãy đồng đẳng của metan bao giờ cũng có mặt các hợp chất khác, không thuộc loại hydrocacbon như CO₂, N₂, H₂S, H₂, He, Ar, Ne... ..trong các loại khí kể trên, thường thì N₂ chiếm phần lớn. Đặc biệt trong những loại khí chứa hàm lượng Nitơ rất cao, thì thường có chứa He với một lượng đáng kể.

III. Phân loại dầu mỏ

III.1. Phân loại dầu mỏ theo thành phần hoá học

Như các phần trước đã khảo sát, các loại dầu mỏ trên thế giới đều rất khác nhau về thành phần hoá học và những đặc tính khác. Do đó, để phân loại chúng thành từng nhóm có tính chất giống nhau rất khó. Trong dầu mỏ, phần chủ yếu và quan trọng nhất, quyết định các đặc tính cơ bản của dầu mỏ chính là phần các hợp chất hydrocacbon chứa trong đó. Cho nên thông thường dầu mỏ hay được chia theo nhiều loại, dựa vào sự phân bố từng loại hydrocacbon trong đó nhiều hay ít. Tuy nhiên, bên cạnh hydrocacbon còn có mặt những thành phần không phải hydrocacbon, tuy ít nhưng chúng cũng không kém phần quan trọng, thí dụ như S, các chất nhựa, asphalten. Do đó, một sự phân loại bao trùm được đầy đủ các tính chất khác nhau như thế của dầu mỏ thật khó khăn và vì vậy cho đến nay cũng chưa có cách phân loại nào được hoàn hảo cả.

III.1.1. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon

Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon là phương pháp phân loại thông dụng nhất. Theo cách phân loại này thì dầu mỏ nói chung sẽ mang đặc tính của loại hydrocacbon nào chiếm ưu thế nhất trong dầu mỏ đó. Như vậy, trong dầu mỏ có ba loại hydrocacbon chính: parafin, naphten và aromatic, có nghĩa sẽ có 3 loại dầu mỏ tương ứng là dầu mỏ Parafinic, dầu mỏ Naphtenic, dầu mỏ Aromatic, nếu một trong từng loại trên lần lượt chiếm ưu thế về số lượng trong dầu mỏ. Dầu mỏ parafinic sẽ mang tính chất hoá học và vật lý đặc trưng của các hydrocacbon họ parafinic, tương tự dầu mỏ Naphtenic sẽ mang tính chất hoá học và vật lý đặc trưng của hydrocacbon họ naphtenic, và dầu mỏ Aromatic sẽ mang tính chất hoá học và vật lý đặc trưng của hydrocacbon họ thơm.

Tuy nhiên, vì trong phần nặng (trên 350°C), các hydrocacbon thường không còn nằm ở dạng thuần chủng nữa, mà bị trộn hợp lẫn nhau, lai hoá lẫn nhau. Do đó, để phân loại thường phải xét sự phân bố từng họ hydrocacbon chỉ trong các phân đoạn chưng cất mà thôi (nhiệt độ sôi < 350°C).

Chẳng hạn, theo cách phân loại của Kontorovich (Liên xô) thì khi thấy trong sản phẩm chưng cất là hydrocacbon nào có hàm lượng trên 75% thì dầu mỏ sẽ được mang tên gọi của loại hydrocacbon đó. Thí dụ có một loại dầu mỏ mà trong sản phẩm chưng cất của nó có 80% parafin, 15% naphten, 5% aromatic, loại dầu mỏ này sẽ được xếp vào họ dầu Parafinic.

Tuy nhiên, trong thực tế những họ dầu thuần chủng như vậy rất ít gặp, đặc biệt là họ dầu Aromatic hầu như trên thế giới không có. Vì vậy, những trường hợp mà hydrocacbon trong đó chiếm tỷ lệ không chênh nhau quá nhiều, dầu mỏ sẽ mang đặc tính hỗn hợp trung gian giữa những loại hydrocacbon đó. Như vậy, bên cạnh 3 họ dầu chính, sẽ gặp những họ dầu hỗn hợp trung gian giữa parafinic và naphtenic, giữa parafinic và Aromatic, giữa naphtenic và aromatic.

Cũng theo cách phân loại của Kontorovich (Liên xô), khi trong phân đoạn chưng cất của dầu mỏ loại hydrocacbon nào chiếm dưới 25%, thì dầu mỏ sẽ không mang tên gọi của loại hydrocacbon đó. Chỉ khi nào hàm lượng của nó trên 25%, thì dầu mỏ sẽ mang tên gọi của nó. Trong trường hợp này loại hydrocacbon nào chiếm số lượng ít hơn, sẽ được gọi trước và nhiều hơn sẽ được gọi sau. Thí dụ, có một loại dầu mỏ mà trong phân đoạn chưng cất của nó chứa 50% hydrocacbon parafinic, 30% hydrocacbon naphtenic, 20% hydrocacbon thơm, theo cách phân loại nói trên, dầu này sẽ thuộc họ Naphteno-parafinic.

Bằng cách như vậy rõ ràng dầu mỏ sẽ có thể phân thành các họ sau đây:

3 họ dầu mỏ chính:

- Họ parafinic
- Họ naphtenic
- Họ Aromatic

6 họ dầu trung gian

- Họ naphteno-parafinic

- Họ parafino-naphtenic
- Họ aromato-naphtenic
- Họ naphteno-aromatic
- Họ aromato-parafinic
- Họ parafino-aromatic

6 họ dầu hỗn hợp

- Họ parafino-aromato-naphtenic
- Họ aromato-parafino-naphtenic
- Họ naphteno-parafino-aromatic
- Họ parafino-naphteno-aromatic
- Họ naphteno-aromato-parafinic
- Họ aromato-naphteno-parafinic

Trong thực tế, dầu họ aromatic, dầu họ aromato-parafinic, parafino-aromatic hầu như không có, còn những họ dầu hỗn hợp chiếm tỷ lệ cũng rất ít. Chủ yếu nhất là các họ dầu trung gian.

Để có thể phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon như trên có thể sử dụng phương pháp phân tích xác định thành phần hoá học nhằm khảo sát sự phân bố hydrocacbon các loại khác nhau trong dầu mỏ. Tuy nhiên, cách làm như vậy rất phức tạp. Ngày nay, để đơn giản hoá việc phân loại, thường sử dụng các thông số vật lý như đo tỷ trọng, nhiệt độ sôi. . . . dưới đây sẽ giới thiệu một số phương pháp thuộc loại này.

III.1.2. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon bằng cách đo tỷ trọng một số phân đoạn chọn lựa.

Phương pháp này thực hiện bằng cách đo tỷ trọng của hai phân đoạn dầu mỏ, tách ra trong giới hạn nhiệt độ sau:

- Phân đoạn 1, bằng cách chưng cất dầu mỏ ở áp suất thường (trong bộ chưng tiêu chuẩn Hemfel) lấy ra phân đoạn có giới hạn nhiệt độ sôi 250-275°C.
- Phân đoạn 2, bằng cách chưng phần còn lại trong chân không (ở 40mmHg) lấy ra phân đoạn sôi ở 275-300°C ở áp suất chân không (tương đương 390 ÷ 415°C ở áp suất thường).

Căn cứ vào giá trị tỷ trọng đo được của hai phân đoạn và đối chiếu vào các giới hạn quy định cho từng loại dầu trong bảng 16 dưới đây, mà xếp dầu thuộc vào họ nào.

Bảng 16: Giới hạn tỷ trọng hai phân đoạn chọn lựa để phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon.

Họ dầu mỏ	Tỷ trọng ($d_{15.6}^{15.6}$)	
	Phân đoạn 1	Phân đoạn 2
Họ parafinic	0,8251	0,8762
Họ parafino-trung gian	0,8251	0,8767-0,9334
Họ trung gian-parafinic	0,8256-0,8597	0,8762
Họ trung gian	0,8256-0,8597	0,8767-0,9334
Họ naphtenic	0,8256-0,8597	$\geq 0,9340$
Họ naphteno-trung gian	$\geq 0,8602$	0,8767-0,9223
Họ naphtenic	$\geq 0,8602$	$\geq 0,9340$

III.1.3. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon bằng cách dựa vào tỷ trọng và nhiệt độ sôi.

Nelson-Watson và Hurrphy, khi nghiên cứu mối quan hệ về tỷ trọng và nhiệt độ sôi của từng họ hydrocacbon riêng biệt, nhận thấy chúng đều tuân theo một quy luật nhất định và từng họ hydrocacbon đều có một giá trị rất đặc trưng. Mối quan hệ giữa tỷ trọng, nhiệt độ và hệ số đặc trưng đó được biểu diễn qua hệ thức sau:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d} \quad (1-2)$$

Trong đó:

- K: hệ số đặc trưng cho từng họ hydrocacbon, cụ thể như sau:
- K=13: đặc trưng cho họ hydrocacbon parafin

- K=11: đặc trưng cho họ hydrocacbon naphten
- K=10: đặc trưng cho họ hydrocacbon thơm
- T: nhiệt độ sôi của hydrocacbon, tính bằng độ Renkin($^{\circ}\text{R}$) (chuyển đổi sang $^{\circ}\text{C}$: $^{\circ}\text{R} = 1,8(^{\circ}\text{C}) + 491,4$)
- d: tỷ trọng của hydrocacbon đo ở $15,6^{\circ}\text{C}$ so với nước cũng ở nhiệt độ đó ($d_{15,6}^{15,6}$).

Đối với dầu mỏ, hệ số K nằm trong những giới hạn sau:

- K	13 - 12,15	dầu thuộc họ parafinic
- K	12,1 - 11,15	dầu thuộc họ trung gian
- K	11,45 - 10,5	dầu thuộc họ naphtenic.

Cần chú ý là ở họ parafin, trị số K càng cao dầu càng mang đặc tính parafinic rõ rệt, khi trị số K giảm dần dầu mỏ mang đặc tính parafinic yếu hơn, do tính chất của dầu trung gian ảnh hưởng. Ngược lại, đối với dầu naphtenic, khi hệ số K càng gần đến 10 dầu càng mang đặc tính trung gian với aromatic, và khi hệ số K gần đến 11 sẽ mang đặc tính naphtenic rõ rệt. Khi hệ số K càng lớn, dầu càng mang đặc tính hỗn hợp với dầu trung gian giữa parafinic và naphtenic.

Dựa vào tỷ trọng và nhiệt độ sôi của các loại hydrocacbon khác nhau Nelson-Watson còn thiết lập một mối quan hệ khác, qua một hệ thức gọi là chỉ số tương quan sau đây:

$$CI = \frac{48,640}{T(^{\circ}\text{K})} + 473,7 \cdot d_{15,6}^{15,6} - 456,8 \quad (1-3)$$

Chỉ số tương quan này (CI: Correlation Index) cũng suy từ các họ hydrocacbon khác nhau, áp dụng cho dầu mỏ và cho thấy, nếu khi $CI=0$ dầu thuộc họ parafinic, khi $CI=100$ dầu thuộc họ Aromatic. Tuy nhiên, chỉ số tương quan sử dụng không thuận tiện và ít phổ biến bằng hệ số đặc trưng K.

III.1.4. Phân loại dầu mỏ theo họ hydrocacbon kết hợp với các hợp chất không thuộc họ hydrocacbon.

Như trên đã nói, trong dầu mỏ, bên cạnh phần các hợp chất hydrocacbon được xem là chính yếu và quan trọng nhất, còn có một số hợp chất không thuộc họ hydrocacbon, tuy số lượng ít nhưng có nhiều ảnh hưởng quan trọng khi sử dụng. Do đó, năm 1969, Byramjee-Vasse và Bestongeff đã giới thiệu một cách phân loại khác, trong đó khi phân loại dầu theo họ hydrocacbon còn chú ý đến cả một số hợp chất khác như S, asphalten và tỷ trọng của dầu nữa.

Với lối phân loại này, đòi hỏi phải xác định tỷ số hydrocacbon các loại, trong toàn bộ dầu mỏ nói chung chứ không phải trong phân đoạn, sản phẩm chưng cất. Khi đã biết được tỷ lệ hydrocacbon các loại dầu mỏ, và biết được sự phân bố các thành phần khác không thuộc loại hydrocacbon (lưu huỳnh, asphalten) cũng như tỷ trọng của dầu mỏ, có thể dễ dàng phân loại chúng vào những ô đã chứa sẵn.

II.2. Phân loại dầu mỏ theo tỷ trọng.

Trong quá trình biến đổi của dầu mỏ trong tự nhiên, độ biến chất càng tăng dầu càng nhẹ dần. Đặc trưng hoá học của nó là rất nhiều các hydrocacbon parafinic có trọng lượng phân tử bé, do đó phần nhẹ rất giàu các hydrocacbon parafinic. Mặt khác, độ biến chất càng cao, dầu càng nhẹ dần còn do hàm lượng các chất nhựa và asphalten ít, vì quá trình biến đổi từ nhựa sang asphalten sâu rộng đã làm giảm dần hàm lượng nhựa, tăng dần asphalten. Tuy nhiên, như trong phần trước đây đã nói, asphalten không tan trong dung môi parafin, vì vậy cùng với sự tăng độ biến chất, tính chất parafinic của dầu tăng lên, làm cho asphalten được tạo ra liền bị kết tủa không tan, tách ra khỏi dầu. Hàm lượng những hợp chất khác (S, O) cũng giảm dần theo chiều tăng của độ biến chất.

Chính vì thế, giữa tỷ trọng và các đặc tính hoá học của dầu có một mối quan hệ khá chặt chẽ. Sự thay đổi hàm lượng S theo tỷ trọng của dầu mỏ cũng thấy có

một mối quan hệ gần như đồng nhất : tỷ trọng dầu càng lớn, độ chứa S trong dầu càng cao.

Vì thế, việc phân loại dầu mỏ theo tỷ trọng, trong một chừng mực nào đó cũng có thể giúp nhận định sơ bộ về đặc tính hoá học của loại dầu đó. Chính theo các phân loại của Bestougeff cho thấy những loại dầu nhẹ trên thế giới thường gặp hầu hết là dầu họ parafinic, những loại dầu nặng và rất nặng đa phần là các loại dầu họ naphtenic hoặc naphteno-aromatic. Song cũng theo cách phân loại này cho thấy, cùng một tỷ trọng, nhưng dầu cũng có thể thuộc vào nhiều họ khác nhau. Đó chính là điểm yếu của cách phân loại theo tỷ trọng và vì vậy đã làm cho cách phân loại này ngày nay không còn được chú ý nữa.

Để phân loại theo tỷ trọng, thường có thể chia dầu làm nhiều cấp nặng nhẹ khác nhau. Chẳng hạn, có thể chia dầu làm 3 cấp sau:

-Dầu nhẹ, khi : $d_{15}^{15} < 0,828$

-Dầu nặng trung bình, khi: $0,828 < d_{15}^{15} < 0,884$

-Dầu nặng, khi: $d_{15}^{15} > 0,884$

Cũng có thể chia dầu làm 4 cấp như sau:

-Dầu nhẹ, khi : $d_4^{20} < 0,830$

-Dầu trung bình, khi $d_4^{20} = 0,831-0,860$

-Dầu nặng, khi $d_4^{20} = 0,861-0,920$

-Dầu rất nặng, khi $d_4^{20} > 0,920$.

Thậm chí, người ta cũng còn có thể chia dầu làm 5 cấp:

-Dầu nhẹ, khi $d_4^{20} < 0,830$

-Dầu nhẹ vừa, khi : $d_4^{20} = 0,831-0,850$

-Dầu hơi nặng, khi : $d_4^{20} = 0,851-0,865$

-Dầu nặng, khi : $d_4^{20} = 0,866-0,905$

-Dầu rất nặng, khi : $d_4^{20} > 0,905$

Chương II

THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ

Dầu mỏ, khi muốn chế biến thành các sản phẩm đều phải được chia nhỏ thành từng phân đoạn hẹp với các khoảng nhiệt độ sôi nhất định. Những phân đoạn này được sử dụng để sản xuất một hoặc một vài loại sản phẩm nhất định nên chúng được mang tên các sản phẩm đó. Thông thường, dầu mỏ được chia thành các phân đoạn chính sau đây:

- Phân đoạn xăng, với khoảng nhiệt độ sôi dưới 180°C
- Phân đoạn Kerosen, với khoảng nhiệt độ sôi từ : $180-250^{\circ}\text{C}$
- Phân đoạn Gas-oil, với khoảng nhiệt độ sôi từ : $250-350^{\circ}\text{C}$
- Phân đoạn dầu nhờn (hay còn gọi phân đoạn Gasoil nặng), với khoảng nhiệt độ sôi từ $350-500^{\circ}\text{C}$
- Phân đoạn cặn (Gudron), với khoảng nhiệt độ sôi $> 500^{\circ}\text{C}$.

Chú ý: Các giá trị nhiệt độ trên đây không hoàn toàn cố định, chúng có thể thay đổi tùy theo mục đích thu nhận các sản phẩm khác nhau.

Trong các phân đoạn trên, sự phân bố các hợp chất hydrocacbon và phi hydrocacbon của dầu mỏ nói chung không đồng nhất, chúng thay đổi rất nhiều khi đi từ phân đoạn nhẹ sang phân đoạn nặng hơn, vì vậy tính chất của từng phân đoạn đều khác nhau. Hơn nữa, các loại dầu mỏ ban đầu đều có tính chất và sự phân bố các hợp chất hữu cơ trong đó cũng khác nhau, cho nên tính chất của từng phân đoạn dầu mỏ còn phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính hoá học của loại dầu ban đầu nữa.

II.1. Thành phần hoá học các phân đoạn dầu mỏ.

II.1.1. Phân đoạn xăng

Với khoảng nhiệt độ sôi như đã nói trên, phân đoạn xăng bao gồm các hydrocacbon có số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C_5 đến C_{10} , ba loại hydrocacbon: parafin, naphten và aromatic đều có mặt trong phân đoạn xăng. Hầu như tất cả các chất đại diện và một số đồng phân của các parafin, cycloparafin (cyclopentan và cyclohexan) và aromatic có nhiệt độ sôi đến $180^{\circ}C$ đều tìm thấy trong phân đoạn này. Tuy nhiên, thành phần cũng như số lượng của các hydrocacbon trên thay đổi rất nhiều theo từng loại dầu. Đối với dầu họ parafin, phân đoạn xăng chứa rất nhiều hydrocacbon parafin, trong đó các parafin mạch thẳng thường chiếm tỷ lệ cao hơn các parafin mạch nhánh. Các parafin mạch nhánh này lại thường có cấu trúc mạch chính dài, nhánh phụ rất ngắn (chủ yếu là nhóm metyl) và số lượng nhánh rất ít (chủ yếu là một nhánh, còn hai và ba nhánh thì ít hơn, bốn nhánh thì rất hiếm hoặc không có).

Đối với dầu họ naphtenic, phân đoạn xăng lại chứa nhiều hydrocacbon naphten, nhưng thường những chất đứng vào đầu dãy đồng phân (cyclopentan và cyclohexan) lại thường có số lượng ít hơn các đồng phân của chúng. Những đồng phân này có đặc tính là có nhiều nhánh phụ, nhánh này thường loại ngắn (như metyl) chiếm phần lớn. Do đó, với những đồng đẳng của cyclopentan và cyclohexan, nếu khi số cacbon trong phần nhánh phụ là 2 thì số lượng loại đồng phân có hai nhánh phụ với gốc metyl sẽ nhiều hơn loại đồng phân có một nhánh phụ dài với gốc etyl. Tương tự, nếu trong phần nhánh phụ dài với gốc etyl, thí dụ của cyclopentan, là 3 nguyên tử cacbon, thì số lượng trimetyl cyclopentan bao giờ cũng ít hơn cả.

Các aromatic có trong phân đoạn xăng thường không nhiều nhưng quy luật về sự phân bố giữa benzen và các đồng phân của nó, thì cũng tương tự như các naphten.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Quy luật chung về sự phân bố hydrocarbon các loại kể trên trong phân đoạn xăng thường gặp ở những loại dầu có tuổi địa chất khác nhau như sau: dầu ở tuổi Kairozô (cận sinh, dưới 65 triệu năm) trong phân đoạn nặng thường có hàm lượng hydrocarbon naphtenic cao, còn dầu ở tuổi Mesozô (trung sinh, từ 65-250 triệu năm) hàm lượng naphtenic giảm dần trong phân đoạn xăng, và cho đến tuổi Palcozô (cổ sinh, từ 250-600 triệu năm) hàm lượng naphtenic trong xăng là bé nhất. Đối với các hydrocarbon parafin, thì hình ảnh lại ngược lại, dầu ở tuổi cổ sinh xăng có hàm lượng parafin cao nhất, còn dầu ở tuổi cận sinh, xăng có hàm lượng parafin thấp nhất. Điều đáng chú ý là ở loại xăng của dầu cận sinh tỷ lệ các iso parafin bao giờ cũng rất lớn, so với các n-parafin và dầu ở tuổi cổ sinh thì ngược lại. Thành phần trung bình của các loại xăng từ những loại dầu mỏ khác có thể thấy như sau:

Thành phần trung bình các hydrocarbon trong phân đoạn xăng (<200°C) của các loại dầu mỏ.

Tuổi địa chất		Thom	Naphten	Parafin		
Nguyên đại	Triệu năm			n-parafin	i-parafin	Tổng cộng
Cận sinh	< 65	17	49	9	25	34
Trung sinh	65-250	9	27	30	34	64
Cổ sinh	250-600	11	21	32	36	68

Một số quy luật khác về sự phân bố các hydrocarbon trong phân đoạn xăng có tính chất tương đối phổ biến là ở nhiệt độ sôi càng thấp, hàm lượng hydrocarbon parafin bao giờ cũng rất lớn, và ở nhiệt độ sôi càng cao, thì hydrocarbon loại này sẽ giảm dần, nhường chỗ cho hydrocarbon naphtenic và thom.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Ngoài hydrocacbon, trong số các hợp chất không thuộc họ hydrocacbon nằm trong phân đoạn xăng thường có các hợp chất của S, N₂ và O₂. Các chất nhựa và asphalten không có trong phân đoạn này.

Trong số các hợp chất lưu huỳnh của dầu mỏ như đã khảo sát ở phần trước, thì lưu huỳnh mercaptan là dạng chủ yếu của phân đoạn xăng, những dạng khác cũng có nhưng ít hơn. Các hợp chất của nitơ trong phân đoạn xăng nói chung rất ít, thường dưới dạng vết, nếu có thường chỉ có các hợp chất chứa một nguyên tử N mang tính bazơ như Pyridin. Những hợp chất của oxy trong phân đoạn xăng cũng rất ít, dạng thường gặp là một số axit béo và đồng đẳng của phenol.

II.1.2. Phân đoạn kerosen và gas-oil

Phân đoạn Kerosen với khoảng nhiệt độ sôi từ 180-250°C bao gồm những hydrocacbon có số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C₁₁-C₁₅ và phân đoạn gasoil, với khoảng nhiệt độ sôi từ 250-350°C bao gồm những hydrocacbon có số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C₁₆-C₂₀.

Trong phân đoạn kerosen và gasoil thì các parafin hầu hết tồn tại ở dạng cấu trúc mạch thẳng không nhánh (n-parafin), dạng cấu trúc nhánh thì rất ít trong đó hàm lượng các i-parafin có cấu trúc isoprenoid có thể chiếm đến 20-40% trong tổng số các dạng đồng phân từ C₁₁-C₂₀. Đáng chú ý là về cuối phân đoạn gasoil, bắt đầu có mặt những hydrocacbon n-parafin có nhiệt độ kết tinh cao, khi kết tinh các parafin sẽ tạo ra một bộ khung phân tử, những hydrocacbon khác còn lại ở dạng lỏng sẽ nằm trong đó, vì vậy, nếu các n-parafin rắn này có nhiều, chúng sẽ làm cho cả phân đoạn mất tính linh động thậm chí có thể làm đông đặc lại ở những nhiệt độ thấp.

Những hydrocacbon các loại naphten và thom trong phân đoạn này bên cạnh những loại có cấu trúc một vòng và có nhiều nhánh phụ đính xung quanh còn có mặt các hợp chất 2 hoặc 3 vòng. Trong phân đoạn kerosen, các hợp chất naphten và aromatic 2 vòng chiếm phần lớn, còn trong phân đoạn gasoil, các hợp

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

chất naphten và aromatic 3 vòng lại tăng lên. Ngoài ra trong kerosen cũng như trong gasoil đã bắt đầu có mặt các hợp chất hydrocacbon có cấu trúc hỗn hợp giữa vòng naphten và aromatic như têtralin và các đồng đẳng của chúng.

Nếu như trong phân đoạn xăng, lưu huỳnh dạng mercaptan chiếm phần chủ yếu trong số các hợp chất lưu huỳnh ở đó, thì trong phân đoạn kerosen loại lưu huỳnh mercaptan đã giảm đi một cách rõ rệt, và về cuối phân đoạn này, hầu như không còn mercaptan nữa. Thay thế vào đó là lưu huỳnh dạng sunfua và disunfua, cũng như lưu huỳnh trong các mạch dị vòng. Trong số này, các sunfua vòng no (dị vòng) là loại có chủ yếu ở phân đoạn kerosen và gasoil.

Các hợp chất chứa oxy trong phân đoạn kerosen và gasoil cũng tăng dần lên. Đặc biệt ở phân đoạn này, các hợp chất chứa oxy dưới dạng axit, chủ yếu là axit naphtenic có rất nhiều và đạt đến cực đại ở trong phân đoạn gasoil.

Ngoài các axit, các hợp chất chứa oxy trong phân đoạn kerosen và gasoil còn có các phenol và đồng đẳng của chúng như crezol, dimetyl phenol.

Các hợp chất của nitơ trong phân đoạn này cũng có ít nhưng chúng có thể nằm dưới dạng các quinolin và đồng đẳng, hoặc các hợp chất chứa nitơ không mang tính bazơ như Pyrol, Indol và các đồng đẳng của nó.

Trong phân đoạn Kerosen và gasoil bắt đầu có mặt các chất nhựa. Trong phân đoạn kerosen số lượng các chất nhựa rất ít, trọng lượng phân tử của nhựa còn thấp (200-300) trong phân đoạn gasoil số lượng các chất nhựa có tăng lên một ít, trọng lượng phân tử của nhựa cũng cao hơn (300-400). Nói chung các chất nhựa của dầu mỏ thường tập trung chủ yếu vào các phân đoạn sau gasoil, còn trong các phân đoạn này số lượng chúng rất ít.

II.1.3. Phân đoạn dầu nhờn.

Phân đoạn dầu nhờn với khoảng nhiệt độ sôi từ 350-500°C bao gồm những hydrocacbon có số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C₂₁-C₃₅ (hoặc 40).

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Những hydrocacbon trong phân đoạn này có trọng lượng phân tử lớn, có cấu trúc phức tạp, đặc biệt là dạng hỗn hợp tăng lên nhanh.

Những hydrocacbon parafin dạng thẳng và nhánh, nói chung ít hơn so với các hydrocacbon loại naphten, aromatic hay lai hợp, ngay cả trong những dầu mỏ thuộc họ parafinic cũng thế.

Các iso-parafin thường ít hơn các n-parafin. Các iso-parafin thường có cấu trúc mạch dài, ít nhánh, và các nhánh phụ chủ yếu là gốc metyl.

Các hydrocacbon loại naphten có lẽ là loại chiếm đa phần trong phân đoạn này, số vòng các naphten này có từ 1 đến 5, đôi khi có 9. Nhưng vòng naphten lại thường có nhiều nhánh phụ, những loại naphten 1 vòng thường có nhánh phụ dài và cấu trúc nhánh phụ này thuộc loại ít nhánh. Khi nghiên cứu sự phân bố hydrocacbon loại naphten và iso-parafin trong phân đoạn dầu nhòn đã được loại các n-parafin và hydrocacbon thơm của 1 loại dầu mỏ thuộc họ trung gian, cho thấy các naphten chiếm phần lớn, trong đó nhiều nhất là những loại 2, 3, 4 và 5 vòng.

Thành phần naphten và iso-parafin trong phân đoạn dầu nhòn đã khử n-parafin và thơm của dầu mỏ họ trung gian.

Loại hydrocacbon	% thể tích
- Iso-parafin	26
- Naphten 1 vòng	8
- Naphten 2 vòng	15
- Naphten 3 vòng	15
- Naphten 4 vòng	13
- Naphten 5 vòng	11
- Naphten 6 vòng	7
- Naphten 7 vòng	3
- Naphten 8 vòng	1
- Naphten 9 vòng	1

Các hydrocacbon thơm ở phân đoạn dầu nhòn là những loại có 1, 2 và 3 vòng thơm, còn loại 5 vòng thơm trở lên có rất ít. Đại bộ phận các aromatic trong phân đoạn dầu nhòn đều nằm dưới dạng lai hợp với vòng naphten.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Trong phân đoạn dầu nhờn, các hợp chất khác ngoài hydrocacbon cũng chiếm phần đáng kể. Hầu như trên 50% lượng lưu huỳnh của dầu mỏ đều tập trung vào phân đoạn dầu nhờn và cặn. Các hợp chất của lưu huỳnh trong phân đoạn này chủ yếu là các sunfua, diunfua, các sunfua dị vòng, hoặc sunfua nối với các vòng thơm 1 hay nhiều vòng ngưng tụ với vòng naphten, các tiophen nhiều vòng.

Những hợp chất của nitơ, nếu như trong các phân đoạn trước chủ yếu là dạng pyridin và quinolin, thì trong phân đoạn này, ngoài các đồng đẳng của pyridin và quinolin, còn có cả các pyrol, cacbazol và những đồng đẳng của chúng với số lượng khá lớn.

Trong phân đoạn dầu nhờn, còn có mặt các hợp chất cơ kim, chứa các kim loại như V, Ni, Cu, Fe... Tuy vậy, các phức chất này thường tập trung đại bộ phận trong phần cặn Gudron.

Các hợp chất chứa oxy nằm trong phân đoạn dầu nhờn là các axit naphtenic, các axit asphaltic. Số lượng các axit naphtenic trong phân đoạn này ít hơn so với trong phân đoạn gasoil. Đặc điểm của các axit naphtenic này là phần hydrocacbon của chúng là loại nhiều vòng, hoặc là nhiều vòng naphten, hoặc là nhiều vòng naphten và thơm lai hợp. Axit asphaltic cũng có thể được xem như một axit poli naphtenic vì chúng cũng có cấu trúc nhiều vòng thơm. Tuy nhiên, dạng axit asphaltic thường nằm chủ yếu trong phần cặn gudron.

Ở phân đoạn dầu nhờn, các chất nhựa và asphalten có mặt với số lượng đáng kể, và tăng rất nhanh về cuối phân đoạn này.

II.1.4 Cặn Gudron

Cặn gudron là phần còn lại có nhiệt độ sôi trên 500°C. Ở đây tập trung những hydrocacbon có số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C₄₁ trở lên, có thể đến C₅₀-C₆₀, thậm chí cũng có thể lên đến C₈₀. Vì thế cấu trúc các hydrocacbon này rất phức tạp, cấu trúc chủ yếu của các hydrocacbon ở đây là loại có hệ vòng thơm và naphten nhiều vòng ngưng tụ cao. Những hydrocacbon này có trong cặn

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

gudron, hợp thành một nhóm gọi là nhóm dầu nhờn nặng (có thể gọi tắt là nhóm dầu) trong cặn gudron. Nhóm các chất dầu này hòa tan tốt trong các dung môi như xăng nhẹ n-pentan hay iso-pentan, nhưng không thể tách chúng ra bằng cách dùng các chất hấp phụ như than hoạt tính, silicagel, đất sét, vì các hydrocacbon là những chất không cực. Khác với nhóm dầu, nhóm nhựa có trong cặn gudron cũng hòa tan tốt trong những dung môi vừa kể trên, song vì chúng là những chất có cực mạnh nên dễ dàng hấp phụ trên các chất hấp phụ rắn như silicagel, đất sét, than hoạt tính. Cho nên, bằng cách này dễ dàng tách nhóm các chất dầu ra khỏi nhóm các chất nhựa. Các chất nhựa ở trong cặn gudron có trọng lượng phân tử rất cao (700-900), đồng thời chứa nhiều S, N, O. trong cặn gudron, tất các chất asphalten của dầu mỏ đều nằm ở đây, vì vậy chúng được xem là một thành phần quan trọng nhất của gudron. Các chất nhựa và asphalten trong cặn gudron cũng đồng thời chứa rất nhiều các nguyên tố O, N, S, cho nên chính nhựa và asphalten là những hợp chất chứa O, N, S của phân đoạn này. Ngoài các chất kể trên, trong cặn còn tập trung các phức chất cơ-kim, hầu như tất cả kim loại chứa trong dầu mỏ đều nằm lại trong cặn gudron.

Ngoài 3 nhóm quan trọng (dầu, nhựa, asphalten), trong cặn gudron của dầu mỏ thu được khi chưng cất còn thấy một nhóm chất khác: cacben và cacboid. Trong dầu mỏ nguyên khai, cacben và cacboid không có, nhưng khi chưng cất dầu mỏ, trong phần cặn gudron của nó xuất hiện các chất cacben và cacboid, số lượng các chất này không nhiều. Tuy nhiên nếu cặn gudron được oxy hoá bằng cách thổi không khí, thì lượng cacben và cacboid tạo ra rất nhiều. Cacben và cacboid trông cũng giống như asphalten, nhưng rắn và màu sẫm hơn, không tan trong các dung môi thông thường, ngay như dung môi có thể hòa tan asphalten như benzen, cloroform. Cacben chỉ hòa tan rất ít trong CS_2 , tan trong pyridin, còn cacboid thì giống như một số vật liệu cacbon trong thiên nhiên (Graphit, than) nó không tan trong bất cứ dung môi nào. Cacben và cacboid vì thế được xem như sản phẩm ngưng tụ sâu thêm của asphalten dưới ảnh hưởng của nhiệt độ và oxy.

II.2. Quan hệ giữa thành phần và tính chất của các phân đoạn dầu mỏ.

Trong những phân đoạn dầu mỏ đều có 2 thành phần quan trọng: các hợp chất của hydrocacbon và những hợp chất không thuộc loại hydrocacbon (các hợp chất S, O, N các chất nhựa-asphalten, các phức cơ kim). Hai thành phần này có ảnh hưởng lớn đến tính chất các phân đoạn khi sử dụng chúng vào các mục đích khác nhau. Vì vậy, khi xét mối quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ là vô cùng quan trọng.

Trong thành phần các hợp chất hydrocacbon, có loại hydrocacbon khi nằm trong phân đoạn thì có ảnh hưởng rất tốt đến tính chất sử dụng của phân đoạn đó, nhưng khi nằm vào phân đoạn khác thì lại có ảnh hưởng xấu đến tính chất sử dụng của phân đoạn đó. Thí dụ, các n-parafin, khi nằm trong phân đoạn xăng, khi nằm trong phân đoạn xăng, làm cho xăng có chất lượng xấu khi phân đoạn này được sử dụng để sản xuất nhiên liệu cho động cơ xăng, ngược lại trong khi phân đoạn gasoil có nhiều n-parafin, chúng sẽ làm cho phân đoạn đó có chất lượng tốt khi phân đoạn này sử dụng để sản xuất nhiên liệu cho động cơ diezen. Trong phân đoạn dầu nhờn, nếu có nhiều parafin người ta phải loại bỏ chúng ra vì chúng làm cho dầu nhờn khi sản xuất ra từ phân đoạn này rất dễ bị mất tính linh động ở nhiệt độ thấp vv...

Trong thành phần các hợp chất không thuộc loại hydrocacbon hầu hết chúng có ảnh hưởng xấu đến tính chất sử dụng của các phân đoạn như các hợp chất S, O₂, N₂, các phức cơ kim, các chất nhựa-asphalten, nhưng nhựa và asphalten nếu có nhiều trong cặn gudron thì chúng lại có ảnh hưởng tốt đến tính chất của cặn khi cặn này được sử dụng để sản xuất nhựa đường ...

II.2.1. Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của phân đoạn xăng.

Phân đoạn xăng của dầu mỏ được sử dụng vào 3 mục đích chính sau:

- Sản xuất nhiên liệu dùng cho động cơ xăng
- Sản xuất nguyên liệu dùng cho công nghiệp hoá dầu

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỡ

- Sản xuất dung môi cho công nghiệp và cho các mục đích khác

Tùy theo mục đích sử dụng mà những thành phần có mặt trong phân đoạn xăng sẽ có những ảnh hưởng khác nhau.

II.2.1.1. Tính chất của phân đoạn xăng khi được sử dụng để sản xuất nhiên liệu

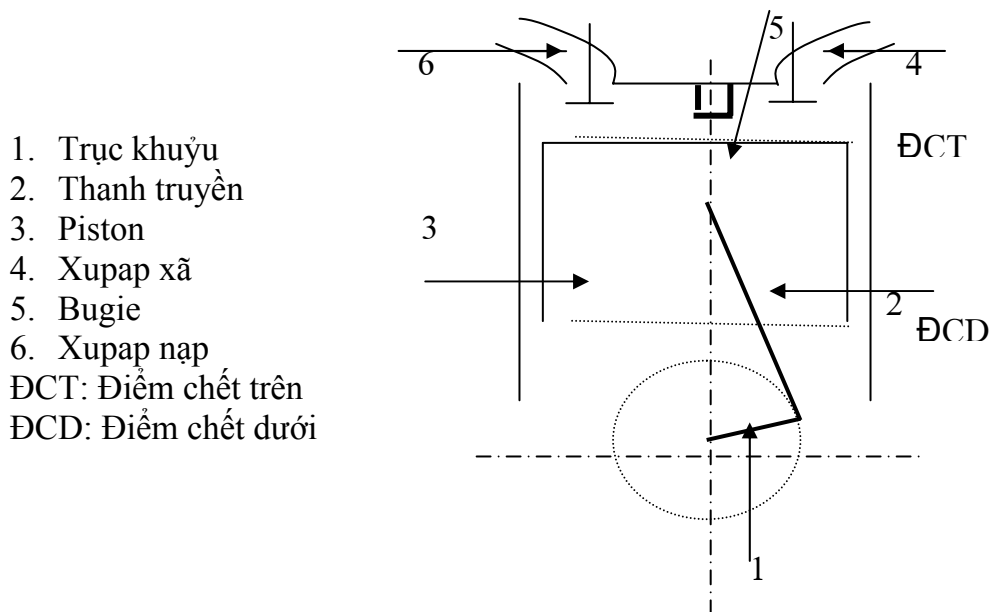
a. Nguyên tắc làm việc của động cơ xăng

Động cơ xăng là một kiểu động cơ đốt trong chạy bằng xăng nhằm thực hiện sự biến đổi năng lượng hoá học của nhiên liệu khi cháy trong động cơ thành năng lượng cơ học dưới dạng chuyển động quay.

Có rất nhiều cách phân loại động cơ khác nhau, khi quan tâm tới số hành trình của piston trong một chu trình thì động cơ được chia thành 2 loại động cơ hai thì (kỳ) và động cơ bốn thì.

Ngày nay hầu hết các động cơ sử dụng trong công nghiệp hay lĩnh vực giao thông vận tải đều là động cơ bốn thì. Vì vậy ở đây ta sẽ nghiên cứu nguyên tắc hoạt động của loại động cơ này.

Sơ đồ nguyên lý hoạt động như trên hình sau:



Sơ đồ nguyên lý hoạt động của động cơ xăng

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các pha đoạn dầu mỡ

Động cơ làm việc theo 4 kỳ như sau: hút, nén, cháy nổ sinh công và xả.

Kỳ hút: Piston từ vị trí điểm chết trên xuống vị trí điểm chết dưới, xupap nạp mở ra còn xupap xả đóng, hỗn hợp nhiên liệu và không khí sau khi đã được chuẩn bị trong bộ chế hòa khí với một tỷ lệ thích hợp được đưa vào xilanh của động cơ qua xupap nạp.

Kỳ nén: Sau khi đến điểm chết dưới, piston đi ngược lên trên, khi này cả hai xupap đều đóng lại, hỗn hợp công tác trong xilanh bị nén do đó nhiệt độ và áp suất có thể tăng cao, áp suất trong xilanh tăng lên 5-15kg/cm² còn nhiệt độ có thể đến 300-425°C. với điều kiện nhiệt độ và áp suất như vậy đồng thời với sự có mặt của oxy không khí các hydrocacbon có trong thành phần của xăng đều bị biến đổi sâu sắc và với nhiều mức độ khác nhau theo chiều hướng biến thành các hợp chất chứa oxy không bền vững (các peroxyd, các aldehyd v..v..).

Kỳ cháy và giãn nở sinh công: Đến cuối quá trình nén, nên điện điêm lửa, lúc đó hỗn hợp nhiên liệu tức khắc bị đốt cháy một cách mãnh liệt. Tuy nhiên sự cháy bao giờ cũng bắt đầu từ nên điêm và quá trình cháy không phải đồng thời trong cả không gian xilanh mà, theo từng lớp lan dần ra trong khắp xilanh tạo thành một mặt lửa lan truyền. Bấy giờ hỗn hợp nhiên liệu trong xilanh coi như được chia làm hai phần. Phần nằm ở khu vực phía trong mặt lửa, ở đây chủ yếu chứa các sản vật của các hydrocacbon đã bị cháy tạo ra nhiệt độ cao và áp suất cao trong xilanh, phần nằm ở khu vực phía ngoài mặt lửa, ở đây bao gồm những nhiên liệu chưa bốc cháy, nhưng chịu một nhiệt độ cao và áp suất cao do quá trình cháy ở khu vực phía trong mặt lửa tạo ra, nên đã ở trạng thái sẵn sàng bốc cháy khi mặt lửa lan truyền hết không gian xilanh. Kết quả của quá trình cháy trong xilanh là tạo ra nhiệt độ cao và do đó áp suất trong xilanh có thể lên đến 25-50kg/cm². Nhờ vậy piston bị đẩy di chuyển từ vị trí điểm chết trên xuống điểm chết dưới, thực hiện quá trình giãn nở sinh công, làm chuyển động cơ cấu thành truyền trực khuỷu của động cơ.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Kỳ xả: Sau giai đoạn giãn nở sinh công, xupap thải mở ra, piston đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên, thực hiện quá trình đuổi sản vật cháy ra ngoài, để chuẩn bị nạp hỗn hợp công tác mới vào xilanh thực hiện tiếp tục một chu trình làm việc mới.

Tóm lại, một chu trình làm việc của động cơ xăng bao gồm 4 giai đoạn (hoặc còn gọi là 4 hành trình): giai đoạn nạp hỗn hợp nhiên liệu và không khí trong xilanh, giai đoạn nén hỗn hợp nhiên liệu và không khí trong xilanh, giai đoạn đốt cháy nhiên liệu và giãn nở sinh công, giai đoạn thải sản vật cháy ra ngoài.

b. Quá trình cháy kích nổ trong động cơ xăng

Quá trình cháy trong động cơ xăng được xem là bình thường nếu các mặt lửa lan truyền trong xilanh với tốc độ đều đặn khoảng 15-40m/sec. Nhưng khi mặt lửa lan truyền với vận tốc quá lớn, nghĩa là sự cháy xảy ra hầu như cùng một lúc trong xilanh ngay sau khi nén điện điểm lửa, quá trình cháy này được xem như không bình thường và được gọi là hiện tượng cháy kích nổ.

Bản chất của hiện tượng cháy kích nổ này rất phức tạp, có nhiều quan điểm giải thích khác nhau, nhưng nguyên nhân của nó chính là do quá trình biến đổi hóa học một cách sâu sắc của nhiên liệu chưa bị cháy nằm trong khu vực phía trước mặt lửa. Ở đây, nhiệt độ cao do bức xạ của mặt lửa vì vậy áp suất cũng tăng lên rất lớn. Trong điều kiện như vậy, những hydrocacbon ít bền với nhiệt thì sẽ bị phân huỷ, những hợp chất nào dễ bị oxy hoá nhất thì tạo ra nhiều hợp chất chứa oxy như các axit, rượu, aldehyd, xêton. Tuy nhiên hợp chất chứa oxy kém bền nhất đáng chú ý là các peroxyd và các hydroperoxyd. Có lẽ chính những hợp chất không bền này là nguồn gốc gây ra các phản ứng chuỗi dẫn đến sự tự oxy hoá và tự bốc cháy ngay trong không gian trước mặt lửa khi mặt lửa chưa lan truyền đến.

Người ta nhận thấy, nếu xăng chỉ chứa chủ yếu các n-parafin thì nó rất dễ bị oxy hóa ngay ở nhiệt độ thấp nên khi chúng nằm trong không gian phía ngoài mặt

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

lửa, chúng đã bị oxy hoá mãnh liệt, tạo nhiều sản phẩm trung gian đưa đến hiện tượng kích nổ. Ngược lại đối với các nhiên liệu chỉ chứa chủ yếu các i-parafin, aromatic, nó chỉ bị oxy hoá khi ở nhiệt độ cao, nên khi nằm trong không gian phía ngoài mặt lửa, chúng vẫn bị oxy hoá chậm chạp, các sản phẩm trung gian không bền được tạo ra ít cho nên khó gây ra hiện tượng kích nổ, hoặc có kích nổ cũng yếu ớt.

Khi nhiên liệu động cơ bị cháy kích nổ mặt lửa lan truyền với vận tốc rất nhanh (có thể đạt 300m/sec) nhiệt độ rất cao, áp suất tăng vọt kèm theo hiện tượng nổ, tạo nên các sóng xung kích đập vào xilanh piston gây nên những tiếng gõ kim loại khác thường. Do vậy mà bị tổn hao công suất, động cơ quá nóng, và giảm nhanh tuổi thọ tạo nhiều chất độc trong khí thải của động cơ. Quá trình cháy bị kích nổ như vậy chủ yếu phụ thuộc vào thành phần của nhiên liệu, do đó tính chất của nhiên liệu có khả năng chống lại sự kích nổ khi cháy trong động cơ xăng được xem là một tính chất quan trọng nhất.

c. Ảnh hưởng của thành phần hydrocacbon đến quá trình cháy trong động cơ xăng

Khả năng chống kích nổ khi cháy trong động cơ của các hydrocacbon thay đổi khác nhau tùy theo loại và tùy theo đặc điểm cấu trúc của nó.

Đối với hydrocacbon parafinic

- Khi có cùng một cấu trúc loại thẳng, thì mạch càng dài càng dễ bị cháy nổ, khả năng chống kích nổ càng kém.
- Khi tăng số lượng nhánh phụ để giảm chiều dài mạch thì khả năng chống kích nổ lại tăng lên. Như vậy các i-parafin bao giờ cũng có khả năng chống kích nổ cao hơn các n-parafin có cùng một số nguyên tử carbon tương ứng, đồng thời các i-parafin nào trong số đó càng có nhiều nhóm metyl, khả năng chống kích nổ càng cao.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

- Đối với các i-parafin, khi mạch nhánh càng chuyển vào giữa mạch, tức càng làm cho cấu trúc phân tử thêm gọn ghẽ càng có khả năng chống kích nổ cao.

Đối với các olefin:

- Khả năng chống kích nổ của các olefin nằm trung gian giữa n-parafin và i-parafin.
- Tăng chiều dài của mạch cacbon, khả năng chống kích nổ càng giảm.
- Khi có cùng một chiều dài mạch cacbon như nhau, nhưng khi nối đôi càng chuyển dần vào giữa mạch, khả năng chống kích nổ càng tăng lên.
- Các olefin có mạch nhánh cũng có khả năng chống kích nổ cao hơn các loại mạch thẳng.
- Các olefin không kể đến vị trí của nối đôi, cũng như kích thước phân tử của nó, khi chúng có mạch cacbon no với độ dài như nhau, khả năng chống kích nổ của chúng vẫn như nhau.
- Các diolefin (trừ 1-3 butadien) cũng có khả năng chống kích nổ cao hơn các n-parafin tương ứng. Khi nối đôi chuyển vào giữa mạch, cũng như khi nối đôi nằm liên hợp với nhau (cách đều) khả năng chống kích nổ tăng lên.

Đối với các naphten:

- Khả năng chống kích nổ kém hơn so với các olefin mạch thẳng có cùng số nguyên tử cacbon (chỉ trừ cyclopentan có khả năng chống kích nổ cao hơn các đồng phân α -olefin C_5). Khi số vòng naphten tăng lên khả năng chống kích nổ càng kém.
- Khi có nhiều nhánh phụ ngắn, thì khả năng chống kích nổ tốt hơn so với naphten có nhánh phụ dài, với số cacbon trong nhánh phụ bằng tổng số cacbon trong các nhánh phụ ngắn. Vị trí các nhánh phụ dính vào đầu ở

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

vòng naphten không ảnh hưởng mấy đến khả năng chống kích nổ của nó.

- Khi nhánh phụ của vòng naphten là mạch nhánh thì khả năng chống kích nổ sẽ nâng cao.
- Đối với các vòng không no (cyclolefin) khả năng chống kích nổ cao hơn đối với vòng naphten tương ứng.

Đối với các hydrocacbon thơm:

Đây là hợp chất có khả năng chống kích nổ cao nhất so với tất cả các loại.

- Khi vòng thơm có thêm nhánh phụ mà số nguyên tử của nhánh phụ chưa quá 3, thì khả năng chống kích nổ càng cao, sau đó nếu nhánh phụ dài hơn, thì khả năng chống kích nổ lại càng kém đi. Tuy nhiên, khi nhánh phụ là mạch nhánh thì khả năng chống kích nổ lại tăng.
- Khi vòng thơm có chứa càng nhiều gốc metyl thì khả năng chống kích nổ càng tốt, như toluen, xylen, mezitilen có khả năng chống kích nổ rất cao. Tuy nhiên nếu vòng thơm đã có mạch dài thì việc đưa thêm các nhóm thế metyl vào vòng thơm có hiệu quả không đáng kể. Mặc dù vậy, nếu nhánh phụ là mạch nhánh (như iso-propylbenzen, iso amylobenzen) thì việc đưa thêm nhóm thế metyl vào vòng thơm lại có khả năng làm tăng cao khả năng chống kích nổ.
- Vị trí của các nhánh phụ của vòng thơm có ảnh hưởng đến tính chống kích nổ. Khi khoảng cách giữa các nhánh phụ của vòng thơm càng xa, thì khả năng chống kích nổ càng lớn.
- Khi nhánh phụ của vòng thơm có nối đôi, thì khả năng chống kích nổ cao hơn vòng thơm có nhánh phụ không có nối đôi tương ứng.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Như vậy, khả năng chống kích nổ của các loại hydrocacbon với cấu trúc khác nhau, đều có phạm vi thay đổi rất lớn có thể sắp xếp thứ tự theo chiều giảm khả năng chống kích nổ của các hydrocacbon như sau:

Aromatic > olefin có mạch nhánh > parafin có mạch nhánh > naphten có mạch nhánh không no > olefin mạch thẳng > naphten > parafin mạch thẳng.

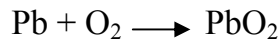
Để đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của xăng, người ta đưa ra khái niệm chỉ số octan, đó là đại lượng quy ước được tính bằng phần trăm thể tích của iso-octan (loại 2,2,4-trimethylpentan: C_8H_{18}) trong hỗn hợp của nó với n-heptan ($n-C_7H_{16}$) khi hỗn hợp này có khả năng chống kích nổ tương đương với xăng đang xem xét. Trong đó iso-octan là cấu tử có khả năng chống kích nổ lớn nên chỉ số octan của nó được quy ước bằng 100 còn n-heptan là cấu tử có khả năng chống kích nổ kém nên chỉ số octan của nó được quy ước bằng 0. Như vậy, trị số này càng lớn, càng có khả năng chống kích nổ cao.

Nói chung, trong thành phần phân đoạn xăng của dầu mỏ hàm lượng các cấu tử có trị số octan cao thường rất ít. Vì vậy phân đoạn xăng lấy trực tiếp ra từ dầu mỏ thường không đáp ứng yêu cầu về khả năng chống kích nổ khi sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ xăng, chúng có trị số octan rất thấp (từ 30-60) trong khi đó yêu cầu trị số octan cho động cơ xăng phải trên 70. Do đó để có thể sử dụng được, phải áp dụng các biện pháp nhằm nâng cao khả năng chống kích nổ của xăng lấy trực tiếp từ dầu mỏ (xăng chưng cất trực tiếp). Những biện pháp chủ yếu là:

- **Dùng phương pháp hoá học** để biến đổi thành phần hoá học của xăng, nhằm tăng thành phần các hydrocacbon có trị số octan cao. Thí dụ, sử dụng quá trình đồng phân hoá các n-parafin có trong phần nhẹ của xăng (C_5-C_6) để biến thành các parafin tương ứng (i- C_5 , i- C_6), hoặc sử dụng quá trình thơm hoá các parafin, naphten có trong phần của xăng nặng (C_6-C_{10}) để tạo thành các aromatic tương ứng (quá trình này còn được gọi là quá trình Reforming).

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

- **Phương pháp dung phụ** gia tức là cho thêm vào xăng một số hóa chất có tác dụng hạn chế quá trình oxy hoá các hydrocacbon trước khi cháy trong động cơ, thí dụ tetraetyl chì, tetrametyl chì. Những chất này khi pha thêm vào xăng có khả năng kết hợp với các hợp chất trung gian hoạt động (Peroxyt), do đó làm giảm khả năng bị cháy kích nổ, kết quả là trị số octan thực tế được tăng lên. Cơ chế này được giải thích qua phản ứng: tetraetyl chì (hoặc tetrametyl chì) bị phân hủy trong xilanh tạo ra chì (nguyên tử Pb) và bị oxy hoá thành oxit chì rồi tiếp tục tác dụng với các Peroxyt hoạt động vừa tạo ra, biến đổi chúng sang dạng không hoạt động :



Vì trong sản phẩm có tạo ra PbO dễ bị bám trong xilanh, xupap, nến điện, đóng thành các lớp cặn làm hư hỏng các chi tiết đó nên thường dùng tetraetyl chì dưới dạng một hỗn hợp với dibromua etylen (diclorua etylen) để cho có thể chuyển các dạng PbO dạng rắn sang dibromua (hoặc diclorua) Pb dạng bay hơi và nhờ vậy chúng dễ dàng theo sản vật cháy thải ra ngoài. Hỗn hợp gồm tetraetyl chì và dibromua etylen được gọi là nước chì. Vì nước chì rất độc, nên để dễ nhận biết các loại xăng cho pha nước chì hay không, thường trong nước chì có thêm một số chất nhuộm màu, để khi pha vào xăng, làm xăng có màu sắc quy ước đặc trưng.

Một đặc điểm đáng chú ý khi sử dụng nước chì để tăng khả năng chống kích nổ của xăng là hiệu quả không phải hoàn toàn giống nhau đối với bất kỳ thành phần nào trong xăng. Tính chất này được gọi là tính tiếp nhận nước chì.

Tính tiếp nhận nước chì của các hydrocacbon parafinic cao nhất so với tất cả các loại hydrocacbon khác. Độ tiếp nhận nước chì của các hydrocacbon olefinic và diolefinic là thấp nhất. Các naphten có độ tiếp nhận nước chì kém hơn các parafin. Còn đối với các hydrocacbon thơm, thì độ tiếp nhận nước chì có phức tạp hơn, thí dụ có chất thì có hiệu ứng âm, nghĩa là lại làm giảm khả năng chống kích

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

nổ, có chất thì lại có hiệu ứng dương, nghĩa là được cải thiện khả năng chống kích nổ. Thí dụ đối với benzen thêm nước chì gây nên hiệu ứng âm, nhưng đối với toluen, etylbenzen, n-propylbenzen, n-butylbenzen thì hiệu ứng dương và độ tiếp nhận nước chì của nó cũng gần như các parafin. Khi mạch nhánh có cấu trúc iso, thì tính tiếp nhận nước chì có thấp hơn. Nguyên nhân của tất cả hiện tượng trên chỉ là do các hydrocacbon có cấu trúc khác nhau, khi bị oxy hoá, cháy và nổ không theo cùng một cơ chế, mà theo những cơ chế khác nhau.

Nói chung, đối với các phân đoạn xăng lấy trực tiếp từ dầu mỏ đều có tính tiếp nhận nước chì cao, đặc biệt đối với xăng lấy từ dầu họ parafinic. Vì vậy có thể chế tạo xăng có trị số octan theo yêu cầu vừa phải bằng cách pha thêm nước chì vào những loại xăng này. Tuy nhiên, không phải độ tăng trị số octan cứ tỷ lệ theo số lượng nước chì thêm vào, mà độ tăng này chỉ đáng kể khi cho một số lượng rất ít ban đầu, còn những lượng thêm về sau thì độ tăng sẽ ít dần đi. Nói chung thêm nước chì vào một lượng quá 3ml/kg xăng thì không có hiệu quả gì đáng kể nữa mà lại còn có tác hại là gây ô nhiễm môi trường càng nặng thêm.

Thực tế hiện nay loại phụ gia này không được phép sử dụng vì nó là một chất gây nhiều độc hại cho con người và môi trường sinh thái.

- **Phương pháp dùng các cấu tử cho chỉ số octan cao để phối trộn:** Thực tế phương pháp này hiện nay được quan tâm và sử dụng rất nhiều, người ta pha trộn vào xăng một số các chất có chỉ số octan cao như ethanol, MTBE, ETBE . . .

d. Ảnh hưởng của thành phần phi hydrocacbon đến quá trình cháy của nhiên liệu trong động cơ xăng

Trong thành phần các hợp chất không thuộc loại hydrocacbon có trong phân đoạn xăng, thì các hợp chất của lưu huỳnh là đáng chú ý nhất, vì chúng gây ra nhiều tác hại trong quá trình bảo quản và sử dụng. Lưu huỳnh trong xăng tồn tại ở dạng mercaptan đây là hợp chất có khả năng gây ăn mòn các thiết bị chứa, mặt khác khi bị đốt cháy chúng tạo ra khí SO₂ sau đó một phần chuyển thành SO₃, khi

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

nhệt độ giảm xuống các khí này có thể kết hợp với hơi nước tạo thành các axit tương ứng, đó là các axit mạnh có khả năng gây ăn mòn rất lớn. Ngoài ra hợp chất này có mùi rất khó chịu.

II.2.1.2. Tính chất phân đoạn xăng khi được sử dụng làm nguyên liệu hoá dầu.

Phân đoạn xăng khi được sử dụng làm nguyên liệu hoá dầu còn gọi là naphta. Bằng các quá trình hoá học khác nhau người ta có thể thu được các hydrocarbon thơm (Benzen, toluen, xylen) và các olefin nhẹ (etylen, propylen, buten)

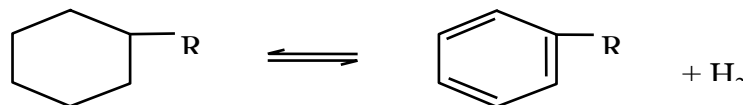
a. Sản xuất hydrocarbon thơm (BTX)

Ở nhà máy lọc dầu thì quá trình reforming xúc tác nhằm mục đích là sản xuất xăng có trị số octan cao. Trong thành phần của sản phẩm này có chứa một hàm lượng lớn các aromatic (khoảng 30 - 60 %), do đó người ta có thể tinh chế sản phẩm của quá trình này nhằm mục đích thu nhận các aromatic làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu. Vì vậy quá trình reforming xúc tác còn được sử dụng trong các nhà máy hoá dầu.

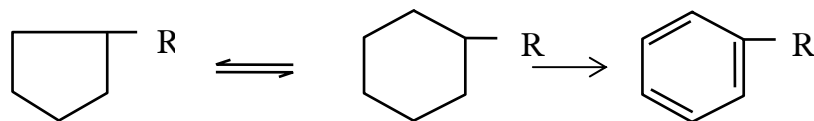
Nguyên liệu chính cho quá trình này là phân đoạn xăng nặng thu được từ quá trình chưng cất khí quyển. Khi tiến hành quá trình reforming thì có thể xảy ra các phản ứng như sau:

Các phản ứng chính

- Phản ứng dehydro hoá naphten tạo aromatic tương ứng

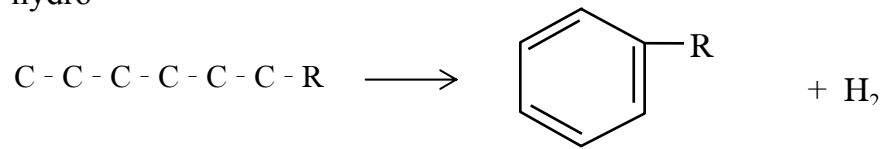


- Chuyển hoá vòng 5 cạnh thành 6 cạnh sau đó khử hydro tạo aromatic



Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

- Phản ứng dehydro vòng hoá các n-parafin tạo naphten sau đó tiếp tục khử hydro



b. Các phản ứng phụ

- Các phản ứng đứt mạch tạo ra olefin và các paraffin có trọng lượng phân tử nhỏ hơn
- Các phản ứng dehydro hoá ngưng tụ các aromatic tạo ra cốc . . .

Ngoài những phản ứng nêu trên thì trong quá trình reforming còn xảy ra nhiều dạng phản ứng khác như các phản ứng của các hợp chất phi hydrocarbon, hợp chất olefin, hợp chất iso parafin . . .

Quá trình reforming này được tiến hành trên xúc tác hai chức Pt/Al₂O₃ hoặc Pt/Renit trong điều kiện nhiệt độ khoảng 470°C - 540°C và áp suất hydro khoảng 40 - 50 at.

Như vậy nếu trong phân đoạn xăng có 3 loại hydrocarbon chủ yếu parafin, naphten và thom thì khả năng cho hiệu suất hydrocarbon thom cao nhất khi hàm lượng các naphten và thom trong phân đoạn nhiều nhất. Các naphten vòng 6 cạnh dễ dàng chuyển thành các benzen và đồng đẳng, còn các hydrocarbon thom nói chúng không bị biến đổi. Chỉ những hydrocarbon có nhánh phụ dài có thể bị bẻ gãy nhánh phụ tạo thành benzen:

Do đó, phân đoạn xăng khi sử dụng làm nguyên liệu sản xuất BTX phải chứa tổng hàm lượng naphtenic và aromatic trong phân đoạn cao, và trong thực tế người ta thường đo bằng tổng số $N + 2Ar$ (N: % naphten trong phân đoạn, Ar % aromatic trong phân đoạn), phân đoạn xăng của dầu mỏ parafin có giá trị $N + 2Ar$ thấp nhất nên cho hiệu suất BTX thấp nhất, ngược lại phân đoạn xăng của dầu mỏ họ naphtenic có giá trị $N + 2Ar$ cao nhất, nên cho hiệu suất BTX là cao nhất.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Phân đoạn xăng bao gồm các hydrocacbon từ C₅-C₁₀. Như vậy để sản xuất BTX, chỉ cần dùng C₆-C₈, có nghĩa chỉ sử dụng phân đoạn có khoảng nhiệt độ sôi dưới đây của xăng:

- 60-85°C: Phân đoạn chứa metylecyclopentan và cyclohexan cho hiệu suất benzen cao nhất.
- 80-100°C: Phân đoạn chứa naphten C₇ cho hiệu suất toluen cao nhất.
- 10-140°C: Phân đoạn chứa naphten C₈ cho hiệu suất xylen cao nhất.

Như vậy phân đoạn có khoảng sôi từ 60-140°C là phân đoạn được sử dụng cho quá trình Reforming nhằm sản xuất benzen, toluen, xylen. Các hydrocacbon nằm ngoài khoảng sôi này có trong xăng sẽ không có khả năng tạo ra BTX.

II.1.2.2. Ảnh hưởng của các thành phần không hydrocacbon đến tính chất của phân đoạn xăng khi sử dụng để sản xuất BTX

Khi dùng phân đoạn xăng để sản xuất BTX, phải tiến hành quá trình reforming trên xúc tác dưới áp suất cao của hydro. Chất xúc tác này gồm hai phần, kim loại trên chất mang có tính axit thường là hệ Pt/Al₂O₃. Chất xúc tác này rất dễ bị hỏng (ngộ độc) trong trường hợp có nhiều thành phần không phải hydrocacbon trong xăng như S, N, nước, các halogen, các kim loại.

Các hợp chất của S, trong điều kiện reforming dễ dàng biến thành H₂S chính H₂S lại hấp thụ rất mạnh trên trung tâm Pt của xúc tác, sẽ cạnh tranh với các naphten, làm cho khả năng khử hydro của các naphten thành các hydrocacbon thơm giảm xuống. Vì vậy đòi hỏi trong phân đoạn xăng dùng để sản xuất BTX, S phải ít hơn 10-15 phần triệu. Các hợp chất của nitơ trong phân đoạn xăng sẽ biến thành NH₃ trong điều kiện reforming, gây ngộ độc các trung tâm axit của chất mang, nên sẽ làm giảm hoạt tính các phản ứng khử hydro vòng hoá của các parafin, đồng phân hoá vv...vì vậy, chỉ cho phép hàm lượng nitơ trong phân đoạn xăng dưới 1 phần triệu.

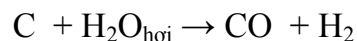
Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Các kim loại cũng rất độc đối với xúc tác reforming trong đó Arsenic là độc nhất. Hàm lượng Arsenic trong phân đoạn xăng làm nguyên liệu sản xuất BTX phải dưới 0,05 phần triệu, Pb và Hg dưới 0,05 phần triệu.

II.1.2.3. Thành phần hydrocacbon của phân đoạn xăng ảnh hưởng đến tính chất sử dụng khi sản xuất các olefin thấp.

Để sản xuất các olefin thấp (etylen, propylen, butadien) thường sử dụng khí thiên nhiên hoặc khí dầu mỏ giàu etan và propan. Trong trường hợp không có khí hydrocacbon, người ta có thể sử dụng phân đoạn xăng làm nguyên liệu. Quá trình sản xuất các olefin thấp được thực hiện chủ yếu dưới tác dụng của nhiệt độ rất cao (700-800⁰C) ở áp suất thường và được gọi là quá trình nhiệt phân hay pyrolyse.

Trong thực tế quá trình này tồn tại một số nhược điểm như tạo nhiều cặn, cốc. Do đó để khắc phục các nhược điểm này người ta thường tiến hành quá trình này với sự có mặt của hơi nước khi đó áp suất riêng phần của các hydrocacbon trong môi trường phản ứng sẽ giảm xuống do đó giảm được các phản ứng tạo cốc, ngoài ra khi ở nhiệt độ cao thì cốc có thể tác dụng với hơi nước theo phản ứng sau:



Quá trình nhiệt phân với sự có mặt của hơi nước được gọi là quá trình crackinh hơi.

Như vậy, dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, các hydrocacbon sẽ bị phân hủy, tốc độ phân hủy này xảy ra nhanh hay chậm tùy thuộc vào loại hydrocacbon. Các parafin là loại có độ bền nhiệt thấp nhất, nên dễ dàng bị phân hủy dưới tác dụng của nhiệt, đứt liên kết C-C tạo ra các parafin và olefin có phân tử bé hơn.

Các parafin tạo thành nếu trọng lượng phân tử còn lớn thì chúng tiếp tục bị bẻ gãy mạch như trên cho đến khi tạo thành parafin có trọng lượng phân tử bé như ethan, propan khi đó quá trình phân hủy xảy ra không phải chủ yếu ở liên kết C-C để tạo thành phân tử bé hơn, mà chủ yếu là đứt liên kết C-H tạo nên các olefin

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

tương ứng là etylen và propylen (chính vì vậy các khí hydrocacbon là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất các olefin thấp).

Các hydrocacbon naphten có độ bền nhiệt nằm trung gian giữa parafin và aromatic. Khi các naphten có nhánh phụ, thì nhánh phụ sẽ bị bẻ gãy để cho olefin, sau đó các vòng naphten cũng bị phá vỡ để tạo thành olefin và diolefin.

Các aromatic có độ bền nhiệt cao nhất, nên sự có mặt chúng trong thành phần xăng làm nguyên liệu sản xuất olefin làm giảm hiệu suất olefin thu được, mặt khác trong điều kiện crackinh hơi vòng thơm không bị phá vỡ, mà chỉ bị tách dần hydro nên càng có khả năng ngưng tụ thành nhiều vòng thơm.

Những aromatic có mạch nhánh tương đối dài, có thể bị bẻ gãy, tạo olefin và để lại nhánh phụ ngắn (toluen, xylen, stylen) rất bền, không thể bị bẻ gãy tiếp tục. Mặt khác những nhánh phụ này có thể khử hydro, khép vòng tạo thành với vòng thơm nhiều vòng ngưng tụ mới. Kết quả không tạo ra olefin mà tạo thành nhiều sản phẩm thơm có trọng lượng phân tử lớn và cồng.

Như vậy trong thành phần của phân đoạn xăng, chỉ có parafin và naphten là loại có khả năng tạo nên các olefin, trong đó loại parafin là thành phần quan trọng nhất. Khi phân đoạn xăng vừa dùng làm nguyên liệu để sản xuất aromatic vừa làm nguyên liệu để sản xuất các olefin nhẹ, thì thường dùng phân đoạn trung bình (60-140⁰C) để sản xuất các hydrocacbon thơm, còn phân đoạn nhẹ (40-60⁰C) và phân đoạn nặng (140-180⁰C) được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các olefin nhẹ.

Nếu phân đoạn xăng của dầu mỏ họ naphtenic là nguyên liệu thích hợp nhất để sản xuất các aromatic và ít thích hợp để sản xuất các olefin, thì ngược lại phân đoạn xăng của dầu mỏ họ parafinic lại là nguyên liệu thích hợp nhất để sản xuất các olefin và ít thích hợp để sản xuất các aromatic.

II.1.3. Tính chất của phân đoạn xăng khi được sử dụng để sản xuất dung môi

Dung môi dùng trong công nghiệp sơn, cao su, keo dán, trong công nghiệp trích ly các chất béo, dầu mỡ động thực vật, trong công nghiệp hương liệu, dược liệu, vv... nói chung có rất nhiều loại, có thể phân thành mấy nhóm sau :

- Dung môi loại parafinic như xăng dung môi, hexan, heptan
- Dung môi loại aromatic như benzen, toluen, xylen, solvent naphtan
- Dung môi loại các hợp chất chứa clo như cloroform, tetraclorua cacbon
- Dung môi loại các hợp chất chứa nitơ như amin, anilin

Bằng cách dùng phân đoạn xăng của dầu mỏ có thể sản xuất những dung môi parafin cho các mục đích sử dụng khác nhau. Phân đoạn xăng của các loại dầu parafinic có chứa nhiều parafin nhẹ, do đó sử dụng để sản xuất các dung môi parafin thích hợp. Tuy nhiên trong thành phần cuối của phân đoạn xăng, hàm lượng aromatic có tăng lên, vì vậy những dung môi lấy với nhiệt độ sôi cao có mang đặc tính của dung môi aromatic nhẹ.

Thông thường các dung môi lấy từ phân đoạn xăng của dầu mỏ được lấy theo các khoảng sôi hẹp như sau:

Các dung môi lấy từ phân đoạn xăng của dầu mỏ.

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 và tẩy bản
F	100-160	Công nghiệp cao su, sơn tẩy bản
G	30-75	Trích ly hương liệu, sản xuất dược liệu
White spirit	135-205	Dung môi nặng dùng trong công nghiệp sơn và Verni thay dầu thông

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Thành phần hydrocacbon thơm trong các dung môi kể trên nói chung là thấp (<5%). Những dung môi có hàm lượng aromatic cao (40-99%) như solven- naphta có thể sản xuất từ dầu mỏ được, nhưng không phải lấy trực tiếp từ phân đoạn xăng mà lấy từ sản phẩm nặng của quá trình reforming (xem bảng 31, phân C₉ thơm của sản phẩm reforming).

Thành phần có hại trong dung môi là các hợp chất của lưu huỳnh. Vì các dung môi làm keo, sơn, tiếp xúc với các kim loại nên khi có các hợp chất ăn mòn (như mercaptan) chúng sẽ gây ăn mòn. Mặt khác, khi dùng làm dung môi cho sơn (như white spirit) khi trong thành phần sơn có các muối hoặc oxyt chì, lưu huỳnh sẽ tác dụng tạo nên sulfua chì có màu đen. Do đó, hàm lượng S chung trong dung môi hạn chế ở mức rất thấp (<0,005%) và lưu huỳnh dạng hoạt tính phải hoàn toàn không có.

II.2. Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của phân đoạn Gas-oil.

Phân đoạn gasoil của dầu mỏ được sử dụng chủ yếu làm nhiên liệu cho động cơ diesel. Khác với phân đoạn xăng, phân đoạn gasoil lấy trực tiếp từ dầu mỏ là phân đoạn được xem là thích hợp để sản xuất nhiên liệu diesel mà không phải áp dụng những quá trình biến đổi hoá học phức tạp cả.

Để có thể xem xét ảnh hưởng của thành phần hoá học của phân đoạn gasoil đến tính chất sử dụng của chúng trong động cơ diesel, trước hết cần phải khảo sát nguyên tắc làm việc của động cơ diesel và những đặc điểm của quá trình cháy của các hydrocacbon trong động cơ.

II.2.1. Nguyên tắc làm việc của động cơ diesel.

Động cơ diesel làm việc cũng theo nguyên tắc một chu trình gồm 4 giai đoạn (hoặc 4 hành trình) như động cơ xăng nhưng chỉ khác là ở động cơ xăng, hỗn hợp nhiên liệu - không khí được bốc cháy trong xilanh sau khi nén điện điểm lửa còn ở động cơ diesel, hỗn hợp nhiên liệu được đưa vào xilanh dưới một áp suất

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

cao, ở đó không khí đã được nén trước và đã có nhiệt độ cao, làm cho nhiên liệu khi vào sẽ bốc hơi và tự cháy.

Cụ thể nguyên tắc làm việc như sau: khi pittông đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới, van nạp được mở ra, không khí được hút vào xilanh. Sau đó van nạp đóng lại, pittông lại đi từ điểm chết dưới lên điểm chết trên, thực hiện quá trình nén không khí. Do bị nén nhiệt độ không khí tăng lên, có thể lên tới 450-500°C tùy theo tỷ số nén của động cơ (tỷ số nén là tỷ số giữa thể tích xilanh khi piston nằm ở điểm chết dưới so với thể tích của xilanh khi piston nằm ở điểm chết trên). Khi piston gần đến vị trí điểm chết trên nhiên liệu được bơm cao áp phun vào xilanh dưới dạng sương và gặp không khí ở nhiệt độ cao và nhiên liệu sẽ tự bốc cháy. Do kết quả quá trình cháy, nhiệt độ tăng cao làm tăng áp suất, đẩy piston đi từ điểm chết trên xuống điểm chết dưới thực hiện quá trình giãn nở sinh công có ích và được truyền đến thanh truyền-trục khuỷu. Piston sau đó lại đi từ vị trí điểm chết dưới lên điểm chết trên để đuổi sản phẩm cháy ra ngoài qua van thải, sau đó van thải đóng lại, van nạp mở ra, piston đi từ điểm chết trên xuống vị trí điểm chết dưới thực hiện quá trình nạp, chuẩn bị cho một chu trình làm việc mới.

Như vậy, nếu động cơ xăng muốn tăng công suất bằng cách tăng tỷ số nén của động cơ, bị vấp phải hiện tượng cháy kích nổ của nhiên liệu đã hạn chế những tỷ số nén không cao lắm (10:1 hoặc 11:1) thì nhiên liệu diesel do không sợ quá trình cháy kích nổ, mà đòi hỏi có nhiệt độ cao để dễ tự bốc cháy, nên đã cho phép và đòi hỏi động cơ diesel phải làm việc với tỷ số nén cao hơn động cơ xăng (14:1 hoặc 17:1). Vì vậy các động cơ diesel cho công suất lớn hơn động cơ xăng, mà tiêu hao nhiên liệu cũng một lượng như vậy.

II.2.2. Ảnh hưởng của thành phần hydrocacbon trong phân đoạn gasoil đến quá trình cháy trong động cơ diesel.

Đặc điểm của quá trình cháy trong động cơ diesel là nhiên liệu không được hỗn hợp trước với không khí ngoài buồng đốt mà được đưa vào buồng đốt sau khi không khí đã có một nhiệt độ cao do quá trình nén. Nhiên liệu được phun vào dưới

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

dạng các hạt sương mịn, được không khí truyền nhiệt, và bay hơi rồi biến đổi sau đó sẽ tự bốc cháy. Vì vậy, nhiên liệu được đưa vào xilanh sẽ không tự bốc cháy ngay, mà có một khoảng thời gian nhất định để chuẩn bị, khoảng thời gian này chủ yếu là nhằm thực hiện một quá trình oxy hoá sâu sắc để có khả năng tự bốc cháy. Vì vậy, khoảng thời gian này dài hay ngắn, phụ thuộc rất nhiều vào thành phần các hydrocacbon có trong nhiên liệu, dễ hay khó bị oxy hoá trong điều kiện nhiệt độ của xilanh lúc đó khoảng thời gian này được gọi là thời gian cảm ứng hay thời gian cháy trễ.

Thời gian cảm ứng của nhiên liệu càng ngắn, quá trình cháy của nhiên liệu trong động cơ diesel càng điều hoà. Vì rằng nhiên liệu được đưa vào xilanh được thực hiện trong một khoảng thời gian nhất định, nếu nhiên liệu có thời gian cảm ứng dài thì nhiên liệu đưa vào lúc đầu không tự bốc cháy ngay, làm cho số lượng nhiên liệu chưa làm việc ở trong xilanh quá lớn, nếu khi đó hiện tượng tự bốc cháy mới bắt đầu xảy ra, sẽ làm cho cả một khối lượng nhiên liệu lớn cùng bốc cháy đồng thời, quá trình cháy xảy ra với một tốc độ gần như cháy nổ vì vậy dẫn đến áp suất, nhiệt độ tăng cao một cách đột ngột nên hậu quả của nó cũng gần giống như hiện tượng cháy kích nổ trong động cơ xăng. Trong trường hợp đó, công suất động cơ sẽ giảm, động cơ thải nhiều khói đen, xilanh bị đóng cặn nhiều do sự phân hủy nhiên liệu.

Do đó, khác với nhiên liệu dùng cho động cơ xăng, nhiên liệu dùng cho động cơ diesel phải có thành phần hydrocacbon sao cho dễ bị oxy hóa nhất tức là dễ tự bốc cháy nhất, nghĩa là phải có nhiều thành phần hydrocacbon n-parafin. Những aromatic và những iso parafin đều là những thành phần làm tăng thời gian cháy trễ của của nhiên liệu và khả năng tự bốc cháy kém. Nói chung, những quy luật đã khảo sát đối với thành phần và cấu trúc hydrocacbon ảnh hưởng đến khả năng cháy kích nổ trong động cơ xăng, đều đúng trong trường hợp động cơ diesel nhưng với một ảnh hưởng ngược trở lại: loại nào tốt cho quá trình cháy trong động cơ xăng, thì không tốt cho quá trình cháy trong động cơ diesel và ngược lại. Do

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

đó, có thể sắp xếp theo thứ tự chiều tăng dần thời gian cháy trễ của các hydrocacbon trong động cơ diesel như sau:

Parafin mạch thẳng < naphten < olefin mạch thẳng < naphten có nhánh không no < parafin có mạch nhánh < olefin có nhánh < hydrocacbon thơm.

Để đặc trưng cho khả năng tự bốc cháy của nhiên liệu trong động cơ diesel, người ta đưa ra khái niệm chỉ số xetan, đó là đại lượng quy ước được tính bằng phần trăm thể tích của n-xetan ($n-C_{16}H_{34}$) trong hỗn hợp của nó với α -metylnaphtalen ($C_{11}H_{10}$) khi hỗn hợp này có khả năng bắt cháy tương đương với nhiên liệu đang xem xét. Trong đó n-xetan là cấu tử có khả năng tự bắt cháy tốt nên chỉ số xetan của nó được quy ước bằng 100, ngược lại α -metylnaphtalen là cấu tử có khả năng bắt cháy kém nên chỉ số xetan của nó được quy ước bằng 0.

Để xác định trị số xetan của từng loại nhiên liệu, thường tiến hành đo thời gian cháy trễ của chúng trong động cơ thí nghiệm tiêu chuẩn với số vòng quay 900 vòng/phút và so sánh với thời gian cháy trễ của của hỗn hợp nhiên liệu chuẩn nói trên.

Trị số xetan của một số hydrocacbon

Hydrocacbon	Công thức	Trị số xetan
n-dodecan	$C_{12}H_{26}$	75
3-etyldecan	$C_{12}H_{26}$	48
4,5-dietyloctan	$C_{12}H_{26}$	20
n-hexadecan	$C_{16}H_{34}$	100
7,8-dimetyltetradecan	$C_{16}H_{34}$	41
n-hexadexen	$C_{16}H_{32}$	91
5-butyldodexen-4	$C_{16}H_{32}$	47
n-hexylbenzen	$C_{12}H_{18}$	27
n-heptylbenzen	$C_{13}H_{20}$	36
n-octaylbenzen	$C_{11}H_{10}$	0
butylnaphtalen bậc 3	$C_{14}H_{16}$	3
butyldecalin bậc 3	$C_{14}H_{26}$	24
n-dodeylbenen	$C_{18}H_{30}$	60

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Phân đoạn gasoil của dầu mỏ họ parafinic bao giờ cũng có trị số xetan rất cao. Trong khi đó yêu cầu về trị số xetan của động cơ diesel tốc độ nhanh (500-1000 vòng/phút) chỉ cần trên 50, động cơ diesel tốc độ chậm (<500 vòng/phút) chỉ cần 30-40. Do đó phân đoạn gasoil lấy trực tiếp từ dầu mỏ thông thường được sử dụng làm nhiên liệu cho động cơ diesel là thích hợp nhất, mà không cần phải qua những quá trình biến đổi hoá học phức tạp. Tuy nhiên khi cần tăng trị số xetan của nhiên liệu diesel, người ta cũng có thể cho thêm vào trong nhiên liệu một số phụ gia thúc đẩy quá trình oxy hoá như isopropylnitrat, n-butylnitrat, n-amylnitrat, n-hexylnitrat v.v.. với số lượng khoảng 1,5% thể tích chất phụ gia cũng có thể làm tăng trị số xetan lên 15-20 đơn vị với trị số xetan ban đầu của nó là 40-44.

Mặt khác ở những nước mà biên độ giao thông về nhiệt độ giữa mùa đông và mùa hè rất lớn, mùa đông thường nhiệt độ rất thấp so hơn 0°C , thì thành phần parafin có nhiệt độ kết tinh cao trong phân đoạn này có nhiều, sẽ gây một trở ngại cho việc sử dụng chúng vì chúng làm cho nhiên liệu mất tính linh động, khó bơm chuyển, thậm chí các tinh thể parafin còn làm tắc các bầu lọc, đường dẫn nhiên liệu, làm gián đoạn quá trình cung cấp nhiên liệu cho buồng đốt. Do đó, hàm lượng các n-parafin có trọng lượng phân tử cao trong nhiên liệu cần phải khống chế ở một mức độ nhất định, khi cần thì có thể tiến hành quá trình tách loại bớt n-parafin hoặc sử dụng thêm phụ gia giảm nhiệt độ kết tinh.

II.2.3. Ảnh hưởng của các thành phần không phải hydrocacbon của phân đoạn gasoil đến quá trình cháy trong động cơ diesel.

Lưu huỳnh là một thành phần làm cho tính chất của nhiên liệu khi sử dụng trong động cơ xấu đi. Dù lưu huỳnh nằm ở dạng nào, khi chúng có trong thành phần nhiên liệu, chúng sẽ cháy tạo thành SO_2 , sau đó một phần khí này chuyển sang SO_3 . Hầu hết các khí này sẽ được thải ra ngoài cùng khói thải của động cơ, một phần nhỏ có thể lọt qua xéc măng vào cacter dầu và khi động cơ ngừng hoạt động, nhiệt độ trong xilanh giảm xuống các khí này sẽ kết hợp với hơi nước để tạo ra các axit tương ứng đó là các axit có khả năng gây ăn mòn rất mạnh, cũng tương

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

tự như vậy, sau mỗi lần động cơ hoạt động rồi dừng lại thì các khí oxit lưu huỳnh sẽ nằm lại trong hệ thống ống xả và khi nhiệt độ giảm thì chúng sẽ kết hợp với hơi nước để tạo các axit gây ăn mòn hệ thống. Ngoài ra những hợp chất của lưu huỳnh phân hủy còn tạo ra những lớp cặn rất cứng bám vào xéc măng của piston gây xước các bề mặt này.

Trong phân đoạn gasoil của dầu mỏ oxy tồn tại chủ yếu ở dạng axit naphtenic, điểm đáng chú ý ở đây là hàm lượng các axit này khá lớn đạt được cực đại trong thành phần của dầu mỏ. Các axit này gây ăn mòn thùng chứa, đường ống dẫn nhiên liệu trong động cơ, sản phẩm ăn mòn của nó (các muối kim loại) lại là những chất hòa tan được trong nhiên liệu, nên làm cho nhiên liệu biến màu, kém ổn định. Mặt khác, chúng có thể đóng cặn trong buồng đốt, vòi phun hoặc khi các muối kim loại cháy, để lại các oxit rắn, làm tăng khả năng xước các bề mặt xilanh. Vì vậy, cần tiến hành loại bỏ thành phần này ra khỏi phân đoạn bằng cách cho tác dụng với kiềm để tạo thành các muối kiềm. Muối kiềm này có tính chất tẩy rửa tốt, tạo bọt tốt nên được thu hồi làm chất tẩy rửa công nghiệp, chủ yếu cho công nghiệp dệt, và thường có tên gọi là xà phòng naphten. Ngoài ra, dung dịch muối Na của axit naphtenic với nồng độ 40% thu hồi được còn dùng làm chất vỗ béo cho gia súc và gia cầm.

Các hợp chất của nitơ thì làm tăng khả năng nhuộm màu của nhiên liệu do đó làm mất tính ổn định của nhiên liệu trong quá trình tồn chứa.

Các hợp chất nhựa và asphalten khi tồn tại trong nhiên liệu thì trong quá trình cháy chúng dễ bị ngưng tụ tạo ra các hợp chất đa vòng ngưng tụ gây nhiều ảnh hưởng xấu đến động cơ.

III.3. Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của phân đoạn kerosen.

Phân đoạn kerosen được sử dụng sản xuất hai loại sản phẩm chính như sau:

- ◆ Nhiên liệu cho động cơ phản lực
- ◆ Dầu đốt dân dụng (dầu hoả)

II.3.1. Ảnh hưởng của thành phần hoá học trong phân đoạn kerosen khi phân đoạn này được sử dụng làm nhiên liệu trong động cơ phản lực.

a. Nguyên tắc hoạt động của động cơ phản lực

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của động cơ phản lực như sơ đồ sau:

Quá trình hoạt động của động cơ phản lực được chia thành ba giai đoạn liên tiếp là nén không khí, cháy đẳng áp và giãn nở sinh công. Cụ thể quá trình xảy ra như sau: Không khí được hút vào sau đó qua bộ phận phân phối rồi qua máy nén để đạt được một áp suất và nhiệt độ nhất định rồi đi vào buồng cháy, ở đây nhiên liệu được bơm cao áp phun vào dưới dạng các hạt sương rất nhỏ, khi đó chúng sẽ bay hơi và trộn lẫn với không khí đã có nhiệt độ cao để tạo ra hỗn hợp cháy. Để khởi động động cơ, hệ thống đánh lửa sẽ bật lên để đốt cháy nhiên liệu (hệ thống này chỉ đánh lửa 01 lần cho mỗi hành trình bay, thời gian đánh lửa không vượt quá 30 giây). Quá trình cháy xảy ra trong một dòng khí có tốc độ lớn, dòng khí này sẽ tạo ra công và phản lực để đẩy động cơ chuyển động về phía trước.

Có hai cách để tạo ra công làm chuyển động động cơ. Người ta có thể cho một phần nhỏ dòng khí đi qua turbine để sinh công làm hoạt động các bộ phận bên

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

trong động cơ, phần chính còn lại cho giãn nở qua tuye tạo nên một phản lực lớn đẩy động cơ chuyển động về phía trước. Động cơ hoạt động theo nguyên tắc này được gọi là động cơ turbine. Khi cho toàn bộ dòng khí giãn nở qua turbine nhằm sinh công làm quay turbine-máy nén và phần chính làm quay cánh quạt tạo phản lực đẩy động cơ chuyển động về phía trước. Động cơ hoạt động theo nguyên tắc này được gọi là động cơ phản lực cánh quạt.

b. Ảnh hưởng của thành phần hydrocacbon đến quá trình hoạt động của động cơ

Nhiên liệu dùng cho động cơ phản lực được chế tạo từ phân đoạn phân đoạn kerosen hoặc từ hỗn hợp giữa phân đoạn kerosen và phân đoạn xăng.

Qua phân tích hoạt động của động cơ phản lực cho thấy dù động cơ hoạt động theo nguyên tắc nào thì chúng đều có cùng một điều kiện cháy trong động cơ nghĩa là ảnh hưởng của nhiên liệu đến quá trình hoạt động của động cơ là như nhau đó là quá trình cháy trong một dòng khí có tốc độ xoáy lớn. Vì vậy, để bảo đảm cho quá trình hoạt động tốt của động cơ thì yêu cầu nhiên liệu phải đạt ứng được các yêu cầu sau: dễ dàng tự bốc cháy ở bất kỳ nhiệt độ và áp suất nào, có khả năng cháy lớn, cháy điều hoà, ít tạo cặn, không bị tắt trong dòng khí có tốc độ cháy lớn, nghĩa là quá trình cháy phải có ngọn lửa ổn định. Ngoài ra, khi xem xét đến điều kiện làm việc thì nhiên liệu phải có độ linh động tốt ở nhiệt độ thấp và có nhiệt trị cháy cao (lớn hơn 10200 kcal/kg).

Để thoả mãn các yêu cầu trên thì cấu trúc của buồng đốt có tính chất vô cùng quan trọng. Tuy nhiên, thành phần hoá học của nhiên liệu cũng đóng góp một vai trò không kém quan trọng.

Như đã phân tích trong các phần trước, trong thành phần của nhiên liệu thì n-parafin là thành phần có khả năng bắt cháy tốt, ít tạo cặn và cho nhiệt trị cháy cao (khoảng 11500kcal/kg), còn aromatic thì khả năng bắt cháy kém, khi cháy dễ tạo cặn và cốc, nhiệt cháy thì không lớn (khoảng 10500kcal/kg). Các hợp chất

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

naphten thì nằm trung gian giữa hai loại trên, nhiệt cháy của loại này khá cao (khoảng 11000kcal/kg)

Như vậy về phương diện cháy và toả nhiệt thì n-parafin là cấu tử quý nhất còn aromatic là cấu tử kém nhất.

Khi xem xét đến điều kiện làm việc của động cơ ở độ cao trên 10000m, nhiệt độ bên ngoài xuống rất thấp khoảng âm 56°C, trong điều kiện này thì các n-parafin dễ dàng bị kết tinh gây khó khăn cho quá trình nạp nhiên liệu vào buồng cháy, trong khi đó thì các hợp chất naphten vẫn tồn tại ở trạng thái lỏng nghĩa là nó vẫn bảo đảm cho quá trình nạp liệu.

Như vậy, trong thành phần của nhiên liệu cho động cơ phản lực thì parafin và naphten là quan trọng nhất, tuy nhiên hàm lượng n-parafin cần được khống chế trong một giới hạn thích hợp. Hàm lượng của parafin nằm trong khoảng 30-60%, còn naphten trong khoảng 20-45%. Vì các aromatic có khả năng tạo cặn và cốc lớn nên hàm lượng của chúng cần được loại bỏ để bảo đảm nằm trong khoảng 20-25%.

Để đánh giá khả năng tạo cặn đối với nhiên liệu phản lực người ta dùng đại lượng chiều cao ngọn lửa không khói, tính bằng (mm) để so sánh.

Các hydrocacbon parafin có chiều cao ngọn lửa không khói cao nhất, nhưng chiều dài mạch cacbon lớn, trị số này càng giảm. Đối với các iso-parafin chiều cao này nhỏ hơn so với các parafin mạch thẳng tương ứng, còn đối với các naphten, chiều cao ngọn lửa không khói cũng tương tự các iso-parafin nhiều nhánh. Các aromatic có chiều cao ngọn lửa không khói thấp nhất.

Tóm lại, trong thành phần hydrocacbon của phân đoạn kerosen thì các parafin và naphten thích hợp với những đặc điểm của quá trình cháy trong động cơ phản lực nhất. Và vậy, phân đoạn kerosen và phân đoạn xăng của dầu mỏ họ naphteno-parafin hoặc parafino-naphtenic là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất nhiên liệu cho động cơ phản lực.

II.3.2. Ảnh hưởng của các thành phần khác, ngoài hydrocacbon đến tính chất của nhiên liệu phản lực.

Nói chung, những thành phần không phải là hydrocacbon trong phân đoạn kerosen đều là những cấu tử có ảnh hưởng xấu đến tính chất sử dụng của nhiên liệu phản lực.

Các hợp chất lưu huỳnh khi cháy tạo SO_2 và SO_3 và gây ăn mòn ở nhiệt độ thấp. Đồng thời các hợp chất của lưu huỳnh còn làm tăng khả năng tạo cặn cacbon bám trong buồng đốt chủ yếu là trên nến điện, bơm phun nhiên liệu, tuye thoát khí cháy.

Các hợp chất của oxy, như axit naphtenic, phenol đều làm tăng khả năng ăn mòn các thùng chứa, ống dẫn nhiên liệu. Các sản phẩm tạo ra do ăn mòn (các muối kim loại của axit naphtenic) lại góp phần tạo cặn và tạo tàn khi cháy bám vào trong buồng đốt).

Các hợp chất của nitơ làm cho nhiên liệu kém ổn định, làm biến màu ban đầu của nhiên liệu.

Các kim loại, nhất là Vanadi, Natri nằm trong sản vật cháy ở nhiệt độ cao $650-850^\circ\text{C}$ khi đập vào các tuốc bin chính, sẽ gây ăn mòn phá hỏng rất mạnh các chi tiết của turbine, vì vậy hàm lượng kim loại và tro trong nhiên liệu thường là phải rất nhỏ, khoảng vài phần triệu.

II.3.3. Tính chất của phân đoạn kerosen khi sử dụng làm nhiên liệu sinh hoạt dân dụng.

Phân đoạn kerosen khi sử dụng để sản xuất dầu hoả dân dụng cũng có những đặc tính riêng, trong đó thành phần các hydrocacbon đóng một vai trò rất quan trọng.

Khi dùng dầu hoả để thắp sáng hay để đun nấu, yêu cầu cơ bản nhất là làm sao để ngọn lửa phải cháy sáng, không có màu vàng-đỏ, không tạo nhiều khói đen,

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

không tạo nhiều tàn đọng ở đầu bấc và dầu phải dễ dàng theo bấc lên phía trên để cháy.

Romp đã làm thí nghiệm dùng 6 ngọn đèn được đốt bằng 6 loại hydrocacbon dưới đây:

- Tetrahydronaphtalen $C_{10}H_{12}$
- Mezitilen tức $[C_6H_3(CH_3)_3]$
- Phần hydrocacbon thơm tách ra từ phân đoạn kerosen
- Phân đoạn kerosen đã tách hydrocacbon thơm
- Xêten, $C_{16}H_{32}$
- Xêtan, $C_{16}H_{34}$

Sau đó, nâng dần bấc nền lên cho đến khi thấy ngọn lửa xuất hiện khói đen và đo chiều cao của ngọn lửa này. Ông ta nhận thấy rằng, ngọn lửa đèn đốt bằng xêtan cho ngọn lửa cao nhất, và càng trở lên trên (tức càng giảm dần đặc tính parafinic, tăng dần tính chất thơm) ngọn lửa càng thấp dần.

Do đó, thành phần parafin trong phân đoạn kerosen góp phần làm tăng chiều cao ngọn lửa không khói, là một đặc tính quan trọng khi dùng nó để thắp sáng và đun nấu. Các parafin và các naphten nói chung khi đốt, ngọn lửa của chúng đều có màu sáng xanh trong khi đó, các aromatic khi đốt cho ngọn lửa đỏ vàng có nhiều muội, khói đen. Nguyên nhân vì các parafin và naphten có chứa nhiều H_2 trong phân tử, quá trình cháy xảy ra nhanh, không kịp để xảy ra quá trình phân hủy dẫn đến tạo cacbon. Trong khi đó, các aromatic có tốc độ cháy chậm, quá trình phân hủy xảy ra trước quá trình cháy, nên tạo nhiều muội than và có nhiều khói đen.

Vì vậy, khi sử dụng phân đoạn kerosen dùng làm dầu hoả dân dụng phải loại bỏ các hydrocacbon thơm, nhất là các hydrocacbon thơm nhiều vòng, và trong

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

thành phần của chúng còn lại các parafin và các naphten có số nguyên tử từ C₁₀-C₁₄.

Để đánh giá đặc tính của dầu hoả dân dụng, thường dùng đại lượng chiều cao ngọn lửa không khói để đặc trưng. Đại lượng này phải đảm bảo trên 20(mm) (khi đốt trong ngọn đèn tiêu chuẩn) mới có thể dùng làm dầu hoả cho sinh hoạt dân dụng.

Mối liên hệ giữa chiều cao ngọn lửa không khói và thành phần hydrocacbon có trong phân đoạn có trong phân đoạn có thể xác định qua quan hệ như sau:

$$H = 1,6505 S - 0,0112 S^2 - 8,7$$

Trong đó : H: chiều cao ngọn lửa không khói, (mm)

$$S = \frac{100}{0,0061P + 0,03392N + 0,13518Ar}$$

P, N, Ar - hàm lượng hydrocacbon parafin, naphten và aromatic, % trọng lượng.

Trong số các hợp chất không phải hydrocacbon có trong thành phần phân đoạn kerosen, thì các hợp chất lưu huỳnh có ảnh hưởng quan trọng. Khi dùng dầu hoả có nhiều S để đốt, các sản phẩm cháy của nó đều rất độc cho người sử dụng. Bên cạnh đó, các hợp chất S khi cháy bám vào bóng đèn, tạo nên lớp màng đục, giảm độ chiếu sáng thực tế của đèn.

Nói chung, phân đoạn kerosen của dầu mỏ họ parafinic hoàn toàn thích hợp dùng để sản xuất dầu hoả dân dụng không đòi hỏi một quá trình biến đổi thành phần của nó bằng các phương pháp hóa học phức tạp.

II.4. Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của phân đoạn dầu nhờn

Phân đoạn dầu nhờn (hay phân đoạn gasoil nặng) là sản phẩm chưng cất trong chân không của phần cặn dầu mỏ, sau khi tách các phân đoạn xăng, kerosen và gasoil. Ba phân đoạn này thường không màu, hoặc màu nhạt nên được gọi là phân đoạn các sản phẩm trắng. Phần cặn còn lại có màu sẫm đến nâu đen, gọi là

cặn mazut. Mazut được sử dụng, hoặc trực tiếp làm nhiên liệu lỏng cho các lò công nghiệp (hiện nay thì ứng dụng này rất ít), hoặc được chưng cất tiếp tục trong chân không (để tránh phân hủy do nhiệt) để thu gasoil nặng và cặn goudron.

Phân đoạn gasoil nặng được sử dụng vào các mục đích sau:

- Dùng làm nguyên liệu để sản xuất dầu nhờn.
- Dùng làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm “trắng”.

Khi phân đoạn này được sử dụng để làm nguyên liệu để sản xuất dầu nhờn, thì phân đoạn được gọi là phân đoạn dầu nhờn. Khi phân đoạn được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm “trắng” phân đoạn được gọi là phân đoạn gasoil nặng (hay gasoil chân không).

2.4.1. Tính chất của phân đoạn dầu nhờn khi sử dụng để sản xuất dầu nhờn.

2.4.1.1. Dầu nhờn và sự bôi trơn.

Mục đích cơ bản nhất của dầu nhờn là sử dụng làm một chất lỏng bôi trơn giữa các bề mặt tiếp xúc giữa của các chi tiết có sự chuyển động tương đối với nhau nhằm làm giảm ma sát, giảm mài mòn, nhờ đó làm giảm tiêu hao năng lượng để thắng lực ma sát sinh ra khi các chi tiết này làm việc, và giảm hư hỏng các bề mặt tiếp xúc do mài mòn, cọ xát.

Khi dầu nhờn được đặt vào giữa 2 bề mặt tiếp xúc như vậy chúng sẽ bám chắc vào bề mặt tiếp xúc, tạo nên một lớp dầu nhờn mỏng (hay màng dầu), màng dầu này sẽ tách riêng hai bề mặt, không cho chúng tiếp xúc với nhau và khi hai bề mặt này chuyển động chỉ có các lớp phân tử trong dầu nhờn tiếp xúc trượt lên nhau mà thôi. Như vậy, dầu nhờn đã ngăn cản được sự tiếp xúc của hai bề mặt rắn. Khi các lớp phân tử trong dầu nhờn trượt lên nhau chúng cũng tạo nên một ma sát, ma sát này được gọi là ma sát nội tại của dầu nhờn, lực ma sát này thường rất nhỏ và không đáng kể so với lực ma sát sinh ra khi hai bề mặt khô tiếp xúc nhau và có sự chuyển động tương đối với nhau. Nhờ vậy mà dầu nhờn có khả năng làm giảm ma sát của các chi tiết hoạt động trong máy móc, động cơ.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Đặc trưng cho lực ma sát nội tại của dầu nhờn là độ nhớt. Độ nhớt lớn, lực ma sát nội tại càng lớn.

Như vậy, để có thể thực hiện được nhiệm vụ bôi trơn các bề mặt tiếp xúc của các chi tiết máy móc, động cơ, trong bất kỳ chế độ làm việc nào cần phải làm sao cho dầu nhờn bám chắc lên bề mặt để không bị đẩy ra khỏi bề mặt tiếp xúc đồng thời phải có một ma sát nội tại bé, tức phải có một độ nhớt thích hợp để giảm ma sát được tối đa. Tính bám dính và độ nhớt của dầu nhờn phụ thuộc cơ bản vào thành phần hoá học của chúng.

2.4.1.2. Ảnh hưởng của thành hydrocacbon trong phân đoạn dầu nhờn đến tính chất bôi trơn.

Độ nhớt của các hydrocacbon trong phân đoạn dầu nhờn như sau:

- Các hydrocacbon parafin (loại mạch thẳng và mạch nhánh) nói chung đều có độ nhớt thấp hơn so với các loại hydrocacbon khác. Tuy nhiên nếu chiều dài của mạch càng lớn, thì độ nhớt cũng tăng theo, đồng thời độ phân nhánh càng nhiều, độ nhớt cũng tăng lớn.

- Các hydrocacbon naphtenic hoặc thơm có 1 hoặc 2 vòng nằm trong phân đoạn dầu nhờn có cùng nhiệt độ sôi như nhau thì độ nhớt cũng gần như nhau. Nhưng nếu các naphten và aromatic có 3 vòng trở lên thì độ nhớt khác nhau rõ rệt. Bây giờ, các naphten nhiều vòng và các hydrocacbon lai hợp nhiều vòng của naphten-thơm lại có độ nhớt cao nhất. Các naphten nhiều vòng có độ nhớt rất lớn.

- Nếu một aromatic hoặc naphten có nhánh phụ khi chiều dài nhánh phụ càng lớn độ nhớt càng tăng, mặt khác nếu nhánh phụ có cấu trúc nhánh, thì độ nhớt của nó cũng tăng cao hơn loại nhánh phụ mạch thẳng có cùng số nguyên tử cacbon tương ứng.

Một đặc tính đáng chú ý là độ nhớt thay đổi theo nhiệt độ. Tính chất này của dầu nhờn cũng phụ thuộc rất nhiều vào thành phần của hydrocacbon trong đó:

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

- Các parafin, đặc biệt là loại không có nhánh, ít bị thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ mạch càng dài tính chất này càng được cải thiện.

- Các aromatic và naphten 1 hoặc 2 vòng có nhánh phụ dài, có số lượng nhánh phụ càng nhiều so với số lượng vòng độ nhớt ít thay đổi theo nhiệt độ. Ngược lại, các aromatic hay naphten nhiều vòng, có nhánh phụ ngắn là loại có độ nhớt thay đổi rất nhạy với nhiệt độ.

- Các hydrocacbon hỗn hợp naphten-thơm có độ nhớt thay đổi nhiều theo nhiệt độ, trong đó các naphten nhiều vòng thì độ nhớt lại ít bị thay đổi hơn khi nhiệt độ thay đổi.

Để đặc trưng sự thay đổi của độ nhớt theo nhiệt độ người ta sử dụng một đại lượng không thứ nguyên gọi là chỉ số độ nhớt. Chỉ số độ nhớt cũng giống như chỉ số octan hoặc chỉ số xêtan, Chỉ số độ nhớt được xác định trong thang chia 100 so với 2 họ dầu đặc trưng, 1 loại dầu có độ nhớt thay đổi rất nhiều theo nhiệt độ nên chỉ số độ nhớt của chúng được quy ước bằng 0 (dầu họ naphtenic) còn loại dầu thứ hai có độ nhớt thay đổi rất ít theo nên chỉ số độ nhớt của nó được quy ước bằng 100 (dầu họ parafinic).

Để xác định chỉ số độ nhớt của một loại dầu nào đó thì ta đo độ nhớt của nó ở hai nhiệt độ quy định 37,8°C (tức 100°F) và 98,8°C (tức 210°F). Sau đó căn cứ vào giá trị độ nhớt thu được ở 98,8°C tìm xem trong cả hai loại dầu chuẩn nói trên (dầu chuẩn có chỉ số độ nhớt bằng 0, chọn dầu mỏ Gulf-Coast, còn dầu chuẩn có chỉ số độ nhớt bằng 100 chọn dầu của mỏ Pennsylvania) 2 mẫu dầu thuộc 2 loại đó có độ nhớt ở 98,8°C bằng với giá trị độ nhớt của loại dầu cần xác định. Từ đó dựa vào bảng số liệu thực nghiệm của 2 loại dầu chuẩn, sẽ tìm được giá trị độ nhớt ở 37,8°C của 2 mẫu đã lựa chọn này. Giá trị của chỉ số độ nhớt được xác định theo công thức sau:

$$VI = \frac{L-U}{L-H} \times 100$$

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

trong đó: U là độ nhớt động học ở 100°F của dầu cần xác định, tính mm²/s

L là độ nhớt động học ở 100°F của dầu có VI =0, tính mm²/s

H là độ nhớt động học ở 100°F của dầu có VI =100, tính mm²/s

Chỉ số độ nhớt của dầu nhờn là một đặc tính quan trọng khi dầu nhờn được sử dụng làm việc trong điều kiện có nhiệt độ thay đổi nhiều khi khởi động và khi đã làm việc ổn định. Thí dụ dầu nhờn dùng bôi trơn cho các động cơ, khi chúng bôi trơn trong xilanh-piston nhiệt độ rất cao, phải làm sao ở điều kiện này độ nhớt dầu không được quá giảm thấp để đảm bảo tồn tại được màng dầu liên tục, không bị đứt vỡ, nhằm làm cho piston hoạt động bình thường. Những khi động cơ mới khởi động thì dầu nằm trong carter, nhiệt độ ở đây thấp, phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường (thấp nhất là ở vùng ôn đới, Bắc cực) nếu trong điều kiện đó dầu lại quá đặc do độ nhớt lớn thì không thể nào bơm và đưa dầu vào trong các hệ thống bôi trơn của xilanh-piston một cách bình thường được. Do đó dễ gây ra hiện tượng mài mòn nữa ướn.

Như vậy, trong trường hợp cần sản xuất dầu nhờn có chỉ số độ nhớt cao, phải tiến hành loại trừ các hydrocarbon không thích hợp ra khỏi phân đoạn dầu nhờn, chủ yếu là loại trừ hydrocarbon nhiều vòng (hoặc naphten, hoặc thom hoặc hỗn hợp giữa naphten-thom) có nhánh phụ ngắn. Những naphten hay aromatic ít vòng nhưng lại có nhánh phụ dài là loại có chỉ số độ nhớt cao và là những cấu tử

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

chủ yếu nhất trong những loại dầu có chỉ số độ nhớt cao. Các parafin cũng góp phần làm tăng chỉ số độ nhớt, tuy vậy vẫn không phải là cấu tử quan trọng trong dầu nhờn, vì chúng sẽ làm cho dầu nhờn mất tính linh động và đông đặc ở nhiệt độ thấp, do chúng rất dễ bị kết tinh. Cho nên các parafin cũng bị loại bỏ khỏi phân đoạn dầu nhờn khi muốn sản xuất các loại dầu nhờn có chỉ số độ nhớt cao hoặc những loại dầu nhờn cần làm việc ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, việc loại bỏ hết hoàn toàn các parafin rắn ra khỏi phân đoạn dầu nhờn đòi hỏi kỹ thuật phức tạp và tốn kém vì thế thường chỉ tiến hành loại bỏ một phần, sau đó cho thêm vào dầu một số chất phụ gia có tác dụng làm giảm bớt nhiệt độ đông đặc của dầu.

Như vậy, những phân đoạn dầu nhờn của dầu mỏ họ parafinic hoặc naphteno-parafinic, parafino-naphtenic đều có khả năng sản xuất được dầu nhờn có chỉ số nhớt cao vì rằng trong thành phần của chúng chứa nhiều naphten và aromatic ít vòng nhưng lại có nhánh phụ rất dài. Ngược lại, những phân đoạn dầu nhờn của dầu mỏ họ naphtenic hoặc naphteno-aromatic khó có khả năng sản xuất các loại dầu nhờn có chỉ số nhớt cao, vì rằng trong thành phần của chúng chứa rất nhiều các naphten và aromatic nhiều vòng, với những nhánh phụ rất ngắn. Trong những trường hợp như vậy, nếu muốn làm tăng chỉ số nhớt của dầu nhờn người ta cũng có thể dùng các chất phụ gia có tác dụng cải thiện chỉ số nhớt.

2.4.1.3 Ảnh hưởng của thành phần không hydrocacbon trong phân đoạn dầu nhờn đến các tính chất bôi trơn.

Trong phân đoạn dầu nhờn, bên cạnh thành phần chính là các hydrocacbon, còn lại hầu hết tập trung vào đây đại bộ phận các hợp chất của S, N, O và các chất nhựa của dầu mỏ.

Các chất nhựa nằm trong phân đoạn dầu nhờn, là những hợp chất mà cấu trúc chủ yếu của nó là những vòng thơm và naphten ngưng tụ cao đây là các chất có độ nhớt lớn nhưng chỉ số nhớt lại rất thấp. Mặt khác, các chất nhựa lại có khả năng nhuộm màu rất mạnh, nên sự có mặt của chúng trong dầu làm cho màu của dầu bị sẫm và tối. Trong quá trình bảo quản, sử dụng, tiếp xúc với oxy không khí ở

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

nhiệt độ thường hoặc nhiệt độ cao, nhựa đều rất dễ bị oxy hoá tạo nên các sản phẩm có trọng lượng phân tử lớn hơn tùy theo mức độ bị oxy hoá như asphalten hoặc cacben, cacboid. Những chất này làm cho dầu tăng cao độ nhớt và đồng thời tạo cặn không tan đọng lại trong dầu, khi đưa vào bôi trơn lại làm tăng mài mòn các chi tiết tiếp xúc. Những loại dầu nhờn bôi trơn các động cơ đốt trong, nếu có mặt các chất nhựa do bị oxy hoá mạnh chúng tạo ra càng nhiều loại cacben, cacboid và cặn cốc, gây ra tạo tàn và cặn bám trong xy lanh-piston, và kết quả tăng hư hỏng động cơ do bị mài mòn, mặt khác động cơ sẽ làm việc không bình thường do các cặn cacbon bị cháy tạo ra hiện tượng tự bốc cháy khi nên điện chưa điểm lửa (hiện tượng tự điểm lửa của động cơ xăng). Vì vậy, việc loại bỏ các chất nhựa ra khỏi phân đoạn dầu nhờn, khi dùng chúng để sản xuất dầu nhờn là một khâu công nghệ rất quan trọng.

Các hợp chất của lưu huỳnh, nitơ, oxy có trong phân đoạn dầu nhờn dưới tác dụng oxy hoá cũng dễ tạo ra những chất giống như nhựa. Ngoài ra những hợp chất của S nằm lại trong dầu nhờn chủ yếu là lưu huỳnh dạng sunfua, khi được dùng để làm dầu bôi trơn các động cơ đốt trong sẽ bị cháy tạo nên SO_2 và SO_3 , gây ăn mòn các chi tiết của động cơ. Những hợp chất của oxy, chủ yếu là các hợp chất axit naphtenic có trong dầu gây ăn mòn các đường dẫn dầu, thùng chứa, làm bằng các hợp kim của Pb, Cu, Zn, Sn, Fe. Những sản phẩm ăn mòn này đọng lại trong dầu, làm bẩn dầu, và đồng thời lại góp phần tạo cặn đóng ở các chi tiết của động cơ.

Tuy nhiên, sự có mặt của các hợp chất axit hữu cơ và một số hợp chất có cực khác có tác dụng làm tăng độ bám dính (hay còn gọi là độ nhờn) của dầu lên bề mặt kim loại. Nguyên nhân có thể do sự hấp thụ hoá học của phân có cực của chúng lên bề mặt kim loại, trong quá trình đó các axit có thể tạo nên với lớp kim loại bề mặt một hợp chất kiểu như xà phòng và nhờ đó bám chắc vào bề mặt kim loại. Khi tải trọng lớn, chuyển động chậm, nhờ có sự bám chắc này mà làm cho các lớp dầu tiếp theo vẫn được giữ lại không cho các bề mặt chuyển động tiếp xúc

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

trực tiếp nhau. Vì vậy khi làm sạch dầu nhờn hết các hợp chất của oxy và những chất có cực khác, tính bám dính của dầu bị giảm đi. Nhằm làm tăng tính bám dính (độ nhờn) cho dầu nhờn khi phải làm việc trong điều kiện tải trọng lớn, tốc độ chuyển động chậm, người ta đã sử dụng một số axit hữu cơ, ester cho thêm vào dầu nhờn. Trong trường hợp dầu nhờn dùng để bôi trơn những chi tiết làm việc với tải trọng lớn, nhưng tốc độ chuyển động cũng rất lớn, nhiệt độ của dầu nhờn lúc đó sẽ rất cao, các hợp chất loại xà phòng được tạo thành do các axit hữu cơ tác dụng lên bề mặt kim loại sẽ không bám dính được nữa vì vượt quá điểm nóng chảy của chúng. Bây giờ phải sử dụng các chất phụ gia là các hợp chất của clo, của lưu huỳnh, của phosphor (như các aromatic clo hóa, các parafin clor hóa, dibenzyl sunfua, terpensunfo hóa, tricrezylphosphat) các hợp chất này sẽ tác dụng lên bề mặt kim loại tạo nên những liên kết bền vững ngay ở nhiệt độ cao dạng clorua, sunfua, phosphat của các kim loại tương ứng, nhờ vậy giữ cho màng dầu được tồn tại không bị đẩy và đứt vỡ ra.

2.4.2. Tính chất của phân đoạn gasoil nặng khi sử dụng để sản xuất các sản phẩm “trắng”.

Phân đoạn gasoil nặng còn được sử dụng để sản xuất các sản phẩm “trắng” như xăng, kerosen và gasoil nhằm tăng số lượng các sản phẩm trắng khi cần thiết.

Khi muốn tăng lượng kerosen và gasoil chế biến từ dầu mỏ, thường phải tiến hành quá trình hydrocracking một giai đoạn trên xúc tác (xúc tác oxit coban wolfram hay molipden trên chất mang là oxit nhôm hay oxit silic) cũng với phân đoạn gasoil này.

Nói chung, quá trình cracking hay hydrocracking phân đoạn gasoil nặng của dầu mỏ chủ yếu nhằm biến những hydrocacbon có trọng lượng phân tử lớn với số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C_{21} - C_{40} của phân đoạn gasoil nặng thành những hydrocacbon có trọng lượng phân tử bé hơn $< C_{20}$ với số nguyên tử cacbon trong phân tử từ C_5 - C_{10} (tương ứng với xăng), C_{11} - C_{15} (tương ứng với kerosen) và

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

từ C₁₆-C₂₀ (tương ứng với gasoil). Quá trình này thực hiện được chủ yếu nhờ vào nhiệt độ và xúc tác.

2.4.2.1. Ảnh hưởng của thành phần hydrocacbon khi sử dụng phân đoạn gasoil làm nguyên liệu cracking

Quá trình cracking gasoil nặng của dầu mỏ có thể thực hiện đơn thuần dưới tác dụng của nhiệt và được gọi là quá trình cracking nhiệt (quá trình này hiện nay hầu như không được sử dụng nữa trong các nhà máy lọc dầu hiện đại) đồng thời cũng có thể thực hiện dưới tác dụng của nhiệt và chất xúc tác (cracking xúc tác).

Dưới ảnh hưởng của nhiệt độ cao (450-550°C), các hydrocacbon có trong phân đoạn sẽ bị biến đổi với những mức độ khác nhau. Các parafin là loại có độ bền nhiệt kém nhất, chúng rất dễ bị bẻ gãy liên kết C-C trong phân tử, mạch phân tử càng dài liên kết càng yếu càng dễ bị bẻ gãy hơn loại có mạch phân tử ngắn hơn. Trong khi đó các hydrocacbon thơm là loại có độ bền nhiệt cao nhất, chúng hầu như không bị phá vỡ các vòng thơm dưới ảnh hưởng của nhiệt độ cao, mà chỉ ngưng tụ thêm, làm cho số vòng thơm trong phân tử tăng thêm. Những aromatic có nhánh phụ, cũng có thể xảy ra sự bẻ gãy nhánh phụ tạo ra vòng thơm có đính các nhóm metyl hoặc cũng có thể xảy ra quá trình khép vòng, ngưng tụ với vòng thơm ban đầu thành hệ nhiều vòng thơm.

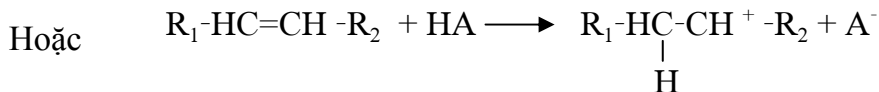
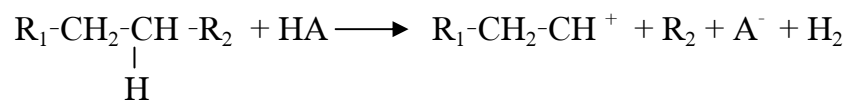
Đối với các naphten thì chúng có thể bị cắt nhánh hoặc phá vòng để tạo nên sản phẩm mong muốn.

Vì vậy các aromatic có trong phân đoạn gasoil trong quá trình cracking chỉ dẫn đến tạo các sản phẩm có trọng lượng phân tử lớn hơn (nhựa, cốc) là chủ yếu, đó đều là những sản phẩm không mong muốn của quá trình này. Các naphten có độ bền nhiệt nằm trung gian giữa parafin và aromatic chúng có khả năng bị phá vỡ vòng tạo nên các phân tử bé hơn, có khả năng bẻ gãy các nhánh phụ đính chung quanh còn để lại các gốc metyl và etyl, đồng thời cũng có thể chỉ bị khử hydro để tạo thành các vòng thơm.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Do đó khi cracking nhiệt, phân đoạn gasoil của dầu mỏ họ parafinic cho hiệu suất sản phẩm cao hơn khi dùng phân đoạn gasoil của dầu mỏ naphtenic hoặc aromatic. Thành phần hydrocacbon thơm có càng nhiều trong phân đoạn gasoil càng có ảnh hưởng xấu đến quá trình, gây tạo cốc và sản phẩm nặng mang tính chất thơm.

Khi tiến hành cracking có xúc tác sự biến đổi các hydrocacbon xảy ra theo những đặc tính khác hơn khi không có xúc tác. Chất xúc tác thường dùng là aluminosilicat, là loại xúc tác rắn mang tính axit rất rõ rệt nên sự biến đổi các hydrocacbon ở đây mang tính chất của cơ chế ion cacboni. Trong quá trình cracking nhiệt, sự phân hủy đơn thuần dưới tác dụng của nhiệt chỉ có khả năng làm đứt liên kết C-C của parafin, tạo nên các gốc tự do như CH_3^* , C_2H_5^* . Và nhờ các gốc tự do này có năng lượng lớn nên dễ dàng tham gia phản ứng với các phân tử trung hòa tạo nên sản phẩm và những gốc tự do mới. Cơ chế phản ứng cracking ở đây mang đặc tính cơ chế gốc tự do và sự phát triển phản ứng xảy ra theo kiểu dây chuyền. Trong quá trình cracking có mặt xúc tác aluminosilicat dưới ảnh hưởng của các trung tâm axit Lewis hay Bronsted trên bề mặt xúc tác, chúng tạo ra những ion cacboni mà không tạo ra gốc tự do:



Ion cacboni kết hợp chặt chẽ với trung tâm axit được ký hiệu là A của các axit Bronsted (các axit cho proton). Ion cacboni còn có thể được tạo thành từ các axit Lewis.

Ion cacboni có khả năng tự biến đổi sang các dạng ổn định nhất và tác dụng với các phân tử trung hòa tạo nên các sản phẩm mới và các ion cacboni mới. Dạng

ổn định nhất trong số đó là ion cacboni bậc 3. Chính vì vậy mà những hydrocacbon mà trong phân tử có mặt cacbon bậc 3, khả năng tạo thành ion cacboni dễ hơn. Do đó, các iso-parafin khi cracking xúc tác xảy ra dễ dàng các ankylnaphten cũng xảy ra cracking dễ dàng hơn các parafin mạch thẳng. Các ankylnaphten cũng dễ bị đứt các nhóm ankyl đến ngay sát các vòng thơm, tạo ra các sản phẩm có trọng lượng phân tử bé. Tuy nhiên, những hydrocacbon thơm nhiều vòng, sau khi bị đứt các nhánh phụ, phần nhân thơm còn lại dễ dàng ngưng tụ lại với nhau, tạo thành sản phẩm có trọng lượng phân tử lớn hơn cho đến cuối cùng là cốc. So sánh mức độ biến đổi của các hydrocacbon trong cracking nhiệt và cracking xúc tác thấy khác nhau như sau:

- Khi cracking nhiệt (sắp xếp theo chiều từ dễ đến khó dần):

Parafin- olefin - naphten - hydrocacbon thơm có nhánh phụ, hydrocacbon thơm không có nhánh phụ.

- Khi cracking xúc tác (sắp xếp theo chiều từ dễ đến khó dần).

Olefin - (Naphten có nhánh phụ - hydrocacbon thơm có nhánh phụ - iso parafin) - Naphten - parafin- thơm .

Như vậy, rõ ràng nếu dùng phân đoạn gaol nặng để craking nhiệt, thì khi hàm lượng parafin trong đó càng cao, sẽ càng tốt vì mức độ biến đổi của chúng là cao nhất so với những hydrocbon khác. Trái lại, khi sử dụng phân đoạn gaol nặng để cracking xúc tác, thì sự có mặt các naphten càng nhiều, hiệu suất và chất lượng sản phẩm cao hơn so với khi trong phân đoạn có nhiều parafin. Tuy nhiên, nếu tỉ lệ các iso parafin trong phân đoạn càng cao, thì mức độ biến đổi càng lớn. Nói chung, các parafin đều có xu hướng cho nhiều khí, xăng nhẹ khi cracking xúc tác, còn các naphten cho nhiều xăng và xăng có trị số octan cao. Còn các hydrocacbon thơm đều có xu hướng tạo nhiều gaol, cặn nặng và cốc, là những sản phẩm không mong muốn của quá trình cracking và làm cho chất xúc tác chóng hỏng.

II.4.2.2. Ảnh hưởng của thành phần không hydrocacbon khi sử dụng phân đoạn gasoil làm nguyên liệu cracking xúc tác.

Trong quá trình cracking trên xúc tác aluminosilicat, các thành phần không thuộc loại hydrocacbon có ảnh hưởng rất lớn, chủ yếu ảnh hưởng đến thời gian sống của xúc tác.

Vì chất xúc tác mang tính axit, nên những hợp chất của nitơ mang tính bazơ (quinolin, piridin vv...) có mặt trong phân đoạn gas oil sẽ nhanh chóng làm ngộ độc các trung tâm axit, làm cho xúc tác mất hẳn hoạt tính. Ở 500⁰C, chỉ cần có 1% quinolin trong nguyên liệu, đủ làm mức độ chuyển hóa giảm xuống 80%.

Các chất nhựa, các hợp chất của nitơ, lưu huỳnh, ôxi nằm trong phân đoạn gasoil đều là những hợp chất dễ dàng xảy ra các phản ứng ngưng tụ để tạo cốc trên bề mặt xúc tác che lấp các trung tâm hoạt động, vì vậy làm cho mức độ chuyển hóa của quá trình cracking giảm đi rõ rệt. Cho nên khi có mặt các hợp chất nói trên trong phân đoạn gasoil dùng để cracking xúc tác, chất xúc tác phải tái sinh với tần số cao hơn so với trường hợp phân đoạn chứa ít nhựa, các hợp chất của O₂, N₂, S.

Các phức cơ kim, là những chất rất có hại cho quá trình cracking xúc tác và trở thành những trung tâm hoạt tính cho các phản ứng khử hydro và ngưng tụ hydrocacbon tạo nên các sản phẩm có trọng lượng phân tử lớn nghèo hydro, dẫn đến tăng rất nhanh sự tạo cốc. Trong số các kim loại Fe, Cu, Ni, V của các phức cơ kim thì Cu và Ni hoạt tính cao gấp 10 lần so với Fe và V về phương diện này, cho nên khi hàm lượng kim loại trong phân đoạn gasoil nặng mang tính phần triệu với quan hệ $V + Fe + 10(Cu + Ni)$ vượt quá 5- 10, chất xúc tác phải tái sinh với tần số cao và nhanh chóng phải thay thế.

II.4.2.3. Ảnh hưởng của thành phần hóa học của phân đoạn gasoil nặng khi sử dụng làm nguyên liệu hydrocracking

Hydrocracking là quá trình cracking các hydrocacbon trong điều kiện có mặt hydro dưới áp suất có nghĩa là vừa thực hiện các phản ứng cracking, vừa thực hiện các phản ứng hydro hóa. Trong quá trình cracking xúc tác vừa khảo sát ở trên, các phản ứng xảy ra theo chiều hướng tạo ra các sản phẩm nhẹ giàu hydro (xăng-khí) và để lại trên bề mặt xúc tác những sản phẩm nặng, trọng lượng phân tử lớn nghèo hydro (được gọi là cốc). Như vậy đã xảy ra một quá trình phân hủy (cracking) kèm theo một sự phân bố lại hydro trong nội bộ các hydrocacbon trong phân đoạn. Phản ứng này dẫn đến tạo cốc trên bề mặt xúc tác đã làm cho mức độ chuyển hóa các hydrocacbon dần dần giảm thấp, đồng thời hiệu suất thu các sản phẩm mong muốn ngày càng ít đi.

Trong điều kiện cracking có mặt hydro, phản ứng này không xảy ra được mãi vì những hợp chất nghèo hydro sinh ra sẽ bị oxy hóa và biến thành các sản phẩm no không cho ngưng tụ tạo cốc, ngay cả hydrocacbon thơm nhiều vòng.

Do đó, nếu trong cracking xúc tác, những hydrocacbon thơm thuộc loại thành phần khó bị cracking nhất chỉ dễ dẫn đến tạo cốc, thì trong điều kiện có mặt hydro, chúng được hydro hóa dẫn đến tạo thành các vòng no (tức vòng naphten) và sau đó các vòng naphten này lập tức bị biến đổi theo chiều hướng của quá trình cracking đã khảo sát, nghĩa là bị đứt nhánh phụ hoặc bị phá vỡ vòng, tạo nên các hydrocacbon nhẹ hơn, mà không dẫn đến tạo cốc nữa. Những hydrocacbon thơm càng nhiều vòng, càng dễ dàng bị biến đổi khi hydrocracking, quá trình biến đổi này được xảy ra từng bậc như sau:

Đối với những thành phần không thuộc loại hydrocacbon, như các hợp chất S, N, O, các chất nhựa... dưới ảnh hưởng của áp suất hydro, chúng dễ dàng bị hydro hóa tạo nên các sản phẩm dạng khí H_2S , H_2O , NH_3 , thoát ra ngoài còn phần hydrocacbon còn lại là những hệ đa vòng hỗn hợp (như các chất nhựa) tiếp tục biến đổi theo chiều hướng như các hydrocacbon nhiều vòng vừa khảo sát trên, do

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

đó làm tăng thêm hiệu suất các sản phẩm quý. Mặt khác vì: quá trình hydrocracking thực hiện trên chất xúc tác hai chức: vừa có các trung tâm axit để thực hiện các phản ứng cracking điển hình, vừa có các trung tâm kim loại để thực hiện các phản ứng hydro hóa, do đó những phức cơ kim có trong thành phần của phân đoạn gasoil sẽ nằm lại trên bề mặt xúc tác trở nên một trung tâm phụ để thực hiện một phản ứng hydro hóa, cho nên quá trình hydrocracking không sợ các phức cơ kim như ở quá trình cracking xúc tác. Do đó, quá trình hydrocracking được xem là một quá trình công nghệ linh hoạt nhất, nó không sợ bất kỳ dạng nguyên liệu nào có thành phần hóa học ra sao, nên có thể sử dụng cho các phân đoạn gasoil từ các loại dầu mỏ xấu nhất như dầu mỏ naphteno-aromatic hoặc dầu mỏ nhiều chất nhựa asphalten.

II.5. Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của cặn goudron.

Cặn goudron là phần cặn còn lại của dầu mỏ sau khi đã tách một phần phân đoạn gasoil nặng bằng cách chưng cất ở áp suất chân không.

Thành phần của cặn goudron, như đã khảo sát ở phần trước, chúng bao gồm ba nhóm chất: dầu, nhựa và asphalten. Các chất dầu là nhóm bao gồm các hydrocacbon có trọng lượng phân tử lớn với cấu trúc nhiều vòng thơm naphten lai hợp mang theo các chất phụ khác nhau. Các chất nhựa và asphalten đều là những chất khác có trọng lượng phân tử lớn, nhiều vòng thơm và naphten hỗn hợp nhưng khác với dầu, là trong các vòng và nhánh phụ của chúng có mặt các dị nguyên tố S, N₂, O₂ làm cho chúng có khả năng phản ứng rất lớn. Các chất nhựa có trọng lượng phân tử bé hơn asphalten, cấu trúc ít phức tạp hơn, nên chúng tan được trong dầu tạo thành một dung dịch thực. Còn asphalten không tan mà chỉ trương nở nên chúng tạo nên một dung dịch keo trong dầu. Vì vậy trong phần cặn goudron dầu và nhựa tạo thành môi trường phân tán và các phân tử asphalten tạo nên một tương phân tán được ổn định nhờ các chất nhựa.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Nói chung và cặn goudron của dầu mỏ thường được sử dụng vào các mục đích sau:

- Làm nguyên liệu sản xuất cốc cho luyện kim màu
- Làm nguyên liệu sản xuất các vật liệu bitum (bitum nhựa đường, bitum công nghiệp, bitum xây dựng...)
- Làm nhiên liệu lỏng (còn gọi là dầu cặn) cho các lò công nghiệp.

II.5.1. Tính chất phân cặn gudron khi được sử dụng để sản xuất cốc.

Quá trình cốc hóa để sản xuất cốc thực chất là quá trình nhằm lợi dụng các phản ứng tạo cốc xảy ra khi cracking như đã khảo sát ở trên. Cho nên, nếu trong quá trình cracking, thành phần các hợp chất aromatic nhiều vòng cũng như các chất nhựa và asphalten là nguồn gốc chính để gây tạo cốc và gây nhiều trở ngại cho quá trình, thì ở đây, những thành phần này lại là những cấu tử rất quan trọng quyết định đến hiệu suất và chất lượng của cốc thu được.

Hiệu suất cốc thu từ các chất nhựa đến 27-31% và từ các chất asphalten là 57-75,5%. Vì vậy sự có mặt các chất nhựa và asphalten trong cặn càng nhiều, càng ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình cốc hóa. Để đánh giá khả năng tạo cốc của cặn, thường sử dụng một đại lượng đặc trưng gọi là độ cốc hóa cặn trong điều kiện thí nghiệm.

Cốc thu được từ dầu thường có cấu trúc hình kim, cốc thu được từ asphalten có dạng xốp và phát triển đều đặn từ mọi phía, còn cốc từ nhựa thì đặc hơn cốc asphalten nhưng lại có cấu trúc hình khối hơn cốc của dầu.

Cặn của dầu mỏ thuộc các họ khác nhau thì đặc tính chung của cốc thu được từ nó cũng khác. Cốc thu được từ cặn của dầu họ parafinic nói chung có cấu trúc đa phần như dạng sợi. Nhưng trong khi đó, cốc thu được từ cặn của dầu aromatic có cấu trúc chặt chẽ hơn của cặn dầu mỏ parafinic, hoặc parafino-naphtenic hoặc naphtenic.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Nói tóm lại, để sản xuất cốc thì cần gudron của dầu mỏ họ aromatic hay họ naphtenic sẽ có hiệu suất cốc cao hơn và chất lượng tốt hơn. Những loại cốc của quá trình chế biến dầu mỏ mà có nhiều aromatic nhiều vòng ngưng tụ cao (cặn cracking, cặn nhiệt phân) cũng đều là những thành phần tốt để sản xuất cốc.

Đối với những thành phần phi hydrocacbon thì người ta quan tâm nhiều đến các hợp chất của S và các kim loại trong các phức cơ kim hay trong nước khoan lẫn theo dầu mỏ, khi cốc hóa chúng vẫn còn lại đại bộ phận trong cốc làm cho hàm lượng S của cốc tăng, hàm lượng tro của cốc cũng tăng, giảm nhiều chất lượng của cốc khi sử dụng vào các mục đích cao cấp như làm điện cực trong công nghiệp luyện nhôm.

Kim loại thường gặp là: Si, Fe, Al, Ca, Na, Mn, V, Ti, Ni... trong đó có hại nhất là V và Ti. Sự có mặt của các kim loại trên trong cốc dùng làm điện cực trong luyện nhôm sẽ gây kết quả làm cho tính dẫn điện của nhôm giảm xuống do các kim loại này chuyển vào nhôm làm độ thuần của nhôm giảm xuống.

II.5.2. Tính chất phần cặn gudron khi được sử dụng để sản các vật liệu bitum.

Bitum, về phương diện hóa lý, chính là một hệ keo phức tạp, gồm có môi trường phân tán là dầu và nhựa còn tương phân tán là asphalten. Tùy thuộc vào tỉ lệ giữa dầu + nhựa và asphalten, mà asphalten có thể tạo ra bộ khung cứng cáp hay những mixel riêng biệt được ổn định do các chất nhựa hấp thụ xung quanh. Do đó, tỉ lệ của 3 phần dầu, nhựa và asphalten có tầm quan trọng quyết định đến tính chất của bitum.

Các nhóm asphalten quyết định tính rắn và khả năng gắn kết các vật liệu của bitum, có nghĩa muốn bitum càng rắn càng có hàm lượng asphalten cao. Các nhóm nhựa quyết định tính dẻo. Các nhóm dầu góp phần làm tăng khả năng chịu đựng sương gió, nắng mưa của bitum.

Bitum làm nhựa rải đường đòi hỏi phải có một độ cứng nhất định khi nhiệt độ tăng cao, có một độ dẻo nhất định khi nhiệt độ hạ thấp phải có độ bền nén, và

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

đập lớn, có khả năng gắn kết tốt với bề mặt đá sỏi và chịu được thời tiết. Các bitum dùng trong xây dựng làm vật liệu che lợp, yêu cầu độ rắn cao hơn, độ dẻo ít hơn nhưng lại chịu được thời tiết, gió, mưa, ánh sáng mặt trời vv. Trong những điều kiện này, hệ keo nói trên thường bị phá hủy do nhựa, và asphalten dần dần chuyển thành sản phẩm nhưng tụ cao hơn không tan, không trương trong dầu (như cacben và cacboid) làm mất khả năng tạo nên lớp che phủ, bitum dòn, nứt và hư hỏng. Do đó, tùy theo yêu cầu mà đòi hỏi thành phần asphalten, dầu, nhựa của cặn phải khác nhau.

Bitum có tính chịu nhiệt tốt, chịu thời tiết tốt và có độ bền cao, thì phải có khoảng 25% nhựa, 15- 18 % asphalten, 52-54% dầu, tỷ lệ asphalten/nhựa = 0,5-0,6 và tỷ lệ :

$$\frac{\text{Nhựa} + \text{Asphalten}}{\text{Dầu}} = 0.8 \div 0.9$$

Nói chung cặn dầu mỏ thuộc loại naphtenic hay aromatic, tức cặn của dầu mỏ loại nặng chứa nhiều nhựa và asphalten dùng làm nguyên liệu sản xuất bitum là tốt nhất. Hàm lượng asphalten trong cặn càng cao, tỷ số asphalten trong nhựa càng cao, hàm lượng parafin rắn trong cặn càng ít, chất lượng bitum càng cao, công nghệ chế biến càng đơn giản. Cặn của dầu mỏ có nhiều parafin rắn là loại nguyên liệu xấu nhất trong sản xuất bitum, bitum có độ bền rất thấp và tính gắn kết (bám dính) rất kém do có nhiều hydrocacbon không cực.

Loại gudron đạt được các yêu cầu về tỷ lệ giữa dầu - nhựa - asphalten như vừa nói trên đây nói chung là rất ít.

Do đó, để thay đổi các tỷ lệ trên, tức tăng dần hàm lượng asphalten và nhựa, thường tiến hành quá trình ôxi hóa bằng quá trình ôxi không khí ở nhiệt độ 170-260°C. Trong quá trình ôxi hóa, một bộ phận dầu sẽ chuyển sang nhựa, một bộ phận nhựa sẽ chuyển sang asphalten do xảy ra các phản ứng ngưng tụ. Do đó, nói chung hàm lượng dầu sẽ giảm, hàm lượng asphalten sẽ tăng, nhưng hàm lượng

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

nhựa sẽ thay đổi ít. Do vậy, mức độ ôxi hóa càng nhiều, bitum càng cứng do có nhiều asphalten, nhưng sẽ giòn, ít dẻo vì hàm lượng nhựa vẫn ít như cũ. Tùy theo mức độ cứng và dẻo mà qui định mức độ của quá trình ôxi hóa này.

Đặc trưng cho độ cứng của bitum, thường sử dụng đại lượng độ lún kim (hay còn gọi là độ xuyên kim) tính bằng milimet chiều sâu lún xuống của một kim chuẩn có tải trọng 100g và được rơi tự do trong thời gian 5s ở nhiệt độ 25°C.

Đặc trưng cho tính dẻo của bitum thường sử dụng đại lượng độ dẫn dài, tính bằng centimet khi kéo căng một mẫu có tiết diện qui định ở nhiệt độ 25°C. Bitum còn được đặc trưng khả năng chịu được nhiệt độ, bằng đại lượng nhiệt độ chảy mềm của nó nữa. Giữa độ lún và nhiệt độ chảy mềm có quan hệ tương quan chặt chẽ, nghĩa là độ lún càng sâu, nhiệt độ chảy mềm sẽ càng thấp.

II.5.3. Tính chất phần cặn gudron khi được sử dụng làm nhiên liệu đốt lò

Để làm nhiên liệu cho các lò nung (ximăng, gốm sứ thủy tinh) các lò sấy lương thực, thực phẩm, các lò hơi nhà máy điện. Tùy theo mục đích khác nhau, cấu tạo vòi phun khác nhau, mà sử dụng dầu cặn với các độ nhớt khác nhau.

Nhiên liệu đốt lò được sử dụng để đốt cháy nhằm cung cấp nhiệt năng. Lượng nhiệt toả ra này phụ thuộc vào thành phần hóa học của nhiên liệu. Khi nhiên liệu càng có nhiều các hydrocacbon mang đặc tính parafinic càng có ít các hydrocacbon thơm nhiều vòng, và trọng lượng phân tử càng bé, thì nhiệt năng của chúng càng cao. Nói chung tỷ lệ số C/H càng thấp, thì nhiệt năng của dầu cặn sẽ càng cao. Nhiệt năng của dầu cặn nằm trong khoảng 10000 kcal/kg.

Những thành phần không thuộc loại hydrocacbon trong dầu cặn cũng có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất sử dụng của nó.

Các hợp chất của S trong dầu mỏ tập trung chủ yếu vào cặn gudron, sự có mặt của S đã làm giảm bớt nhiệt năng của dầu cặn, theo tính toán thì 1% S sẽ làm giảm nhiệt năng của nhiên liệu khoảng 85kcal/kg. Mặt khác, các sản phẩm cháy của S gây nên ăn mòn các hệ thống thiết bị sử dụng, hoặc có tác dụng với các vật

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

liệu nung như gốm, sứ, thủy tinh... các hợp chất S còn kết hợp với kim loại, làm tăng lượng cặn bám trong các thiết bị đốt và khói thải của nó gây ô nhiễm môi trường.

Các hợp chất cơ kim và các muối có trong nước khoáng của dầu mỏ mang vào đều nằm trong dầu cặn, khi đốt chúng biến thành tro.

Hàm lượng tro của các dầu cặn thường không quá 0,2% trọng lượng. Tuy nhiên chúng cũng gây ra hư hỏng các vật liệu khi tiếp xúc với lửa do tạo nên các loại hợp chất có nhiệt độ nóng chảy thấp như Vanadat sắt (nóng chảy ở 625°C) meta và pyro vanadat natri (nóng chảy ở 630°C và 640°C).

Ngoài ra, như đã nói ở phần trên, cặn gudron thực chất là một hệ keo cân bằng mà tương phân tán là asphalten và môi trường phân tán là dầu và nhựa. Khi chứa nhất là những loại cặn có độ nhớt cao, thường phải gia nhiệt luôn, quá trình chuyển hóa giữa dầu - nhựa - asphalten sẽ xảy ra, do đó làm cho cân bằng hệ keo bị phá vỡ, gây nên kết tủa asphalten. Sự phá vỡ cân bằng của hệ keo này có thể còn do khi pha trộn vào dầu cặn những loại dầu có nguồn gốc khác, làm cho asphalten có thể bị kết tủa. Kết quả là chúng sẽ cùng với nước và các cặn khác tạo thành một chất như “bùn” đọng ở đáy các thiết bị chứa, gây khó khăn khi sử dụng.

Chương III

TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ NHỮNG TIÊU CHUẨN ĐÁNH GIÁ DẦU MỎ

III.1. Thành phần cất

Như chúng ta đều biết dầu mỏ cũng các sản phẩm của nó là một hỗn hợp của nhiều các hợp chất hydrocacbon có nhiệt độ sôi thay đổi trong khoảng rộng. Thực tế thì dầu mỏ hay các phân đoạn dầu mỏ đều chứa một số lượng rất lớn các cấu tử với nhiệt độ sôi thay đổi trong một khoảng rất rộng. Khi nghiên cứu dầu mỏ thì người ta quan tâm nhiều đến mức độ bay hơi hay tỷ lệ bay hơi ở một nhiệt độ nào đó.

Tính chất bay hơi của dầu mỏ hay các sản phẩm của nó có ý nghĩa rất lớn trong quá trình bảo quản, vận chuyển cũng như trong quá trình sử dụng. Vì vậy đây là một tính chất hết sức quan trọng của dầu mỏ.

Thành phần cất là khái niệm dùng để biểu diễn phần trăm của mẫu bay hơi trong điều kiện tiến hành thí nghiệm theo nhiệt độ hoặc ngược lại nhiệt độ theo phần trăm thu được khi tiến hành chưng cất mẫu. Thực tế người ta sử dụng những khái niệm sau.

Nhiệt độ sôi đầu: Là nhiệt độ đọc được trên nhiệt kế vào lúc giọt chất lỏng ngưng tụ đầu tiên chảy ra từ cuối ống ngưng tụ.

Nhiệt độ sôi cuối: Là nhiệt độ cao nhất đạt được trong quá trình chưng cất.

Nhiệt độ sôi 10% ($t_{10\%}$), $t_{50\%}$, $t_{90\%}$, $t_{95\%}$, ... Là nhiệt độ đọc trên nhiệt kế tương ứng khi thu được 10%, 50%, 90%, 95% ... chất lỏng ngưng tụ trong ống thu.

Đường cong biểu diễn mối quan hệ giữa phần cất thu được và nhiệt độ được gọi là đường cong chưng cất. Tùy theo thiết bị sử dụng khi tiến hành chưng

cất mà ta có nhiều loại đường cong khác nhau như đường cong chung cất đơn giản, đường cong điểm sôi thực ...

Khi cần phân tích nhanh thường đối với các sản phẩm nhẹ của dầu mỏ người ta tiến hành trên bộ chung cất tiêu chuẩn Engler (hình dưới) và đường cong thu được là đường cong chung cất Engler hay đường cong chung cất ASTM D 86. (American Society for Testing and Materials) Cách tiến hành như sau: Cho 100 ml mẫu vào trong bình rồi lắp dụng cụ giống như trên hình vẽ, tiến hành gia nhiệt (tốc độ gia nhiệt phải tuân theo quy định đối với từng loại sản phẩm) ghi lại nhiệt độ theo phần trăm mẫu thu được trong ống đong.

Trong thiết bị chung cất Engler thì chất lỏng của mẫu bị đun nóng nên bay hơi rồi qua bộ phận làm lạnh để ngưng tụ sau đó chảy vào ống đong, như vậy đây là quá trình chung cất với khả năng phân chia không triệt để. Để bảo đảm tốt quá trình phân chia các cấu tử thì người ta sử dụng bộ chung cất với độ phân chia nghiêm ngặt hơn (thiết bị chung cất có số đĩa tương đương với 15 đĩa lý thuyết chỉ số hồi lưu bằng 5), tiến hành chung cất theo tiêu chuẩn ASTM D 2892. Đường cong thu được ở đây có độ phân chia rất lớn nên được gọi là đường cong điểm sôi thực hay thường gọi là đường cong TBP (True Boiling Point).

Ngoài hai loại đường cong trên thì tùy theo mục đích nghiên cứu và đặc điểm của mẫu mà người ta còn sử dụng nhiều loại đường cong khác nhau như sau:

ASTM D 3710 xác định đường cong chung cất xăng nhẹ bằng sắc ký khí;

ASTM D 1078 xác định đường cong chung cất chất lỏng hữu cơ bay hơi;

ASTM D 1160 xác định đường cong chung cất ở áp suất chân không của các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao.

III.2. Nhiệt độ sôi trung bình của phân đoạn.

Thành phần chung cất của phân đoạn dầu mỏ có liên quan nhiều đến các tính chất sử dụng của phân đoạn, nhưng các tính chất vật lý trung bình của phân đoạn như độ nhớt, tỷ trọng, trọng lượng phân tử, hệ số đặc trưng, nhiệt cháy, các tính chất tới hạn... lại có liên quan chặt chẽ đến nhiệt độ sôi trung bình của phân đoạn đó.

Nhiệt độ sôi trung bình của phân đoạn dầu mỏ xác định dựa theo đường cong chung cất. Đối với các phân đoạn dầu mỏ thì nhiệt độ sôi trung bình được xác định từ đường cong chung cất ASTM còn dầu thô thì được xác định từ đường cong chung cất TBP.

Ở đường cong chung cất ASTM hay đường chung cất Engler thì nhiệt độ ứng với 50% sản phẩm chung cất được xem là nhiệt độ sôi trung bình thể tích. Nếu sử dụng đường cong chung cất Engler với hệ tọa độ khác: nhiệt độ sôi-phần trăm trọng lượng hoặc nhiệt độ sôi-phần trăm mol, thì nhiệt độ ứng với 50% trọng lượng hoặc 50% mol sản phẩm chung cất, sẽ là nhiệt độ sôi trung bình trọng lượng, hoặc nhiệt độ sôi trung bình phân tử của phân đoạn. Như vậy có thể có rất nhiều giá trị nhiệt độ sôi trung bình của cùng một phân đoạn dầu mỏ. Thực tế không một giá trị nào trong tất cả 3 loại nhiệt độ sôi trung bình nói trên là thực, do đó người ta còn đưa ra một khái niệm nhiệt độ trung bình trung gian được xem là nhiệt độ sôi trung bình duy nhất của phân đoạn đó.

Tính chất vật lý và chỉ tiêu đánh giá dầu thô

Thực tế người ta thường tiến hành chưng cất để thu được đường cong chưng cất biểu diễn mối quan hệ giữa nhiệt độ sôi và thành phần cất theo thể tích như vậy ta sẽ có nhiệt độ sôi trung bình theo thể tích, những giá trị nhiệt độ sôi trung bình khác được xác định từ nhiệt độ sôi trung bình thể tích thông qua các đồ thị và độ dốc, độ dốc được tính như sau:

$$S = \frac{t_{70} - t_{10}}{t_{60}} = \text{°C } \%$$

Từ độ dốc thu được, tra đồ thị ta thu được giá trị chênh lệch từ đó ta dễ dàng tính được giá trị nhiệt độ trung bình cần tìm.

Nói chung, các tính chất vật lý của phân đoạn dầu mỏ thường có khi chỉ có quan hệ đúng với một trong những loại nhiệt độ sôi trung bình nói trên, thí dụ : nhiệt độ sôi trung bình thể tích có quan hệ đến độ nhớt, nhiệt dung của phân đoạn, nhiệt độ sôi trung bình phân tử có quan hệ đến hệ số đặc trưng, nhiệt độ tới hạn, nhiệt độ sôi trung bình trung gian có quan hệ đến trọng lượng phân tử, tỷ trọng, nhiệt cháy vv...

III.3. Áp suất hơi bão hoà.

Áp suất hơi đặc trưng cho tính chất các phân tử ở bề mặt pha lỏng có xu hướng thoát khỏi bề mặt này để chuyển sang pha hơi ở nhiệt độ nào đó. Đó là một hàm số của nhiệt độ và các đặc tính pha lỏng.

Áp suất hơi bão hoà chính là áp suất hơi mà tại đó thể hơi nằm cân bằng với thể lỏng trong một nhiệt độ nhất định.

Sự sôi của một hydrocacbon hay của một phân đoạn dầu mỏ chỉ xảy ra khi áp suất hơi của nó bằng với áp suất hơi của hệ. Vì vậy, khi áp suất hệ tăng lên, nhiệt độ sôi của nó sẽ tăng theo nhằm tạo ra một áp suất hơi bằng áp suất của hệ. Ngược lại, khi áp suất của hệ giảm, nhiệt độ sôi của nó cũng giảm đi tương ứng.

Đối với các hydrocacbon riêng lẻ, áp suất hơi của nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và vì vậy ở một áp suất nhất định chỉ có một nhiệt độ sôi tương ứng.

Đối với một phân đoạn dầu mỏ thì áp suất hơi của nó ngoài sự phụ thuộc vào nhiệt độ, còn phụ thuộc vào thành phần các hydrocacbon có áp suất riêng phần khác nhau, nghĩa là áp suất hơi của phân đoạn mang tính chất cộng tính của các thành phần trong đó và tuân theo định luật Raoult:

$$P = \sum P_i x_i$$

(P_i , x_i là áp suất riêng phần và nồng độ phân mol của cấu tử i trong phân đoạn).

Để xác định áp suất hơi bão hoà thường người ta sử dụng bom Reid nên áp suất hơi bão hoà thường gọi là áp suất hơi bão hoà Reid (TVR), nó được đo ở 37,8°C hay 100°F, sơ đồ thiết bị như trên hình vẽ.

Như vậy, áp suất hơi bão hoà đặc trưng cho các phân nhẹ trong dầu thô cũng như các phân đoạn dầu mỏ. Đối với xăng nhiên liệu thì giá trị này có ảnh hưởng lớn đến khả năng khởi động của động cơ, khi giá trị này càng lớn thì động cơ càng dễ khởi động. Nhưng nếu giá trị này lớn quá thì chúng sẽ gây mất mát vật chất và dễ tạo ra hiện tượng nút hơi.

III.4. Tỷ trọng

Tỷ trọng của một chất nào đó là tỷ số giữa khối lượng riêng của nó với khối lượng riêng của chất chuẩn được đo trong những điều kiện xác định (nhiệt độ). (đối với chất lỏng chất chuẩn được chọn là nước còn các chất khí là không khí)

Thông thường tỷ trọng của lỏng được ký hiệu như sau: $d_{t_2}^{t_1}$

Trong đó: t_1 là nhiệt độ tiến hành đo khối lượng riêng của mẫu;

t_2 là nhiệt độ tiến hành đo khối lượng riêng của nước.

Thực tế người ta hay sử dụng $d_{15,6}^{20}$, $d_{15,6}^{15,6}$, những con số này là nhiệt độ tính bằng độ C mà ở đó tiến hành đo khối lượng riêng. $d_{15,6}^{15,6}$ đôi khi được ký hiệu là S và được gọi là tỷ trọng chuẩn

Ngoài ra, người ta còn dùng một khái niệm khác để biểu diễn tỷ trọng đó là độ API (API: American Petroleum Institute), giá trị của nó được xác định thông qua tỷ trọng chuẩn theo công thức sau :

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

Tỷ trọng có tính chất cộng tính về thể tích, có nghĩa tỷ trọng của một phân đoạn dầu mỏ gồm nhiều thành phần, có thể tính dựa theo tỷ trọng và nồng độ thể tích của chúng trong đó theo kiểu trung bình như sau:

$$d = \frac{d_1 \cdot v_1 + d_2 \cdot v_2 + \dots + d_n \cdot v_n}{v_1 + v_2 + \dots + v_n}$$

Trong đó :

d: tỷ trọng của phân đoạn có n thành phần

$d_1 \dots d_n$: tỷ trọng của các thành phần tương ứng từ 1-n

$v_1 \dots v_n$: Thể tích của các thành phần tương ứng trong phân đoạn

Tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ là một hàm số của nhiệt độ mà không phụ thuộc vào áp suất nói chung, dù phân đoạn có mang đặc tính gì (parafinic, naphtenic, hay aromatic) thì sự thay đổi của chúng theo nhiệt độ hầu như giống nhau. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, áp suất bắt đầu có ảnh hưởng đến tỷ trọng. Ảnh hưởng này có thể xác định được dựa vào hệ số giãn nở ω , nó là một hàm số phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất tới hạn phân đoạn của nó, đồng thời cho thấy tỷ số giữa tỷ trọng và hệ số giãn nở ở các điều kiện khác nhau đều không đổi, nghĩa là:

$$\frac{d_1}{\omega_1} = \frac{d_2}{\omega_2} = \dots = \frac{d}{\omega}$$

Trong đó: d_1 , ω_1 là tỷ trọng và hệ số giãn nở ở điều kiện áp suất và nhiệt độ p_1 , t_1 .

d_2 , ω_2 là tỷ trọng và hệ số giãn nở ở điều kiện áp suất và nhiệt độ p_2 , t_2 .

Tỷ trọng của dầu mỏ cho biết dầu nặng hay nhẹ, thông qua đó có thể ước lượng được sơ bộ hiệu suất thu các sản phẩm trắng của loại dầu mỏ đó. Đối với các sản phẩm dầu mỏ thì ý nghĩa của tỷ trọng sẽ khác nhau. Ở nhiên liệu diesel hoặc nhiên liệu cho động cơ phản lực thì tỷ trọng sẽ liên quan đến khả năng phun nhiên liệu vào buồng cháy hay ảnh hưởng đến quá trình bay hơi và cháy của nhiên liệu.

III.5. Độ nhớt

Độ nhớt là một đại lượng vật lý đặc trưng cho trở lực do ma sát nội tại sinh ra giữa các phân tử khi chúng có sự chuyển động trượt lên nhau. Vì vậy, độ nhớt có liên quan đến khả năng thực hiện các quá trình bơm, vận chuyển chất lỏng trong các hệ đường ống, khả năng thực hiện các quá trình phun, bay hơi của nhiên liệu trong buồng cháy, đồng thời nó liên quan đến khả năng bôi trơn của các phân đoạn khi sử dụng làm dầu nhờn.

Độ nhớt có thể được biểu diễn theo nhiều cách khác nhau:

- ◆ Độ nhớt tuyệt đối (hay độ nhớt động lực)

◆ Độ nhớt động học

Ngoài hai loại trên thì người ta còn sử dụng độ nhớt quy ước. Đối với loại độ nhớt này thì tùy thuộc vào thiết bị sử dụng để đo mà ta có các tên gọi và các kết quả khác nhau như độ nhớt Engler ($^{\circ}E$), độ nhớt Saybolt (SSU), độ nhớt Redwood.

Độ nhớt tuyệt đối (hay độ nhớt động lực) được rút ra từ phương trình Newton đối với chất lỏng Newton ở chế độ chảy dòng. Lực ma sát nội tại sinh ra giữa hai lớp chất lỏng có sự chuyển động tương đối với nhau sẽ tỷ lệ với diện tích tiếp xúc của hai bề mặt, với tốc độ biến dạng (không phải là gradient vận tốc). Phương trình được biểu diễn như sau:

$$F = \mu.S.\frac{dv}{dz}$$

Trong đó μ là hệ số tỷ lệ hay độ nhớt động lực. Từ phương trình trên ta có:

$$\mu = \frac{F}{\frac{S}{\frac{dv}{dz}}}$$

Từ phương trình này ta thấy độ nhớt động lực là tỷ số giữa ứng suất cắt (F/S) và tốc độ biến dạng.

Trong hệ thống GCS thì độ nhớt động lực được tính bằng poazơ (P) hay sử dụng ước của nó là centipoazơ (cP)

Độ nhớt động học: là tỉ số giữa độ nhớt động lực và trọng lượng riêng của nó. Trong hệ thống GCS thì đơn vị của độ nhớt động học được tính bằng Stốc (St), thông thường thì người ta sử dụng ước của nó là centistốc (cSt):

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

Trong đó : ν - độ nhớt động học, (St)

μ - độ nhớt động lực, (P)

d- trọng lượng riêng g/cm³

Độ nhớt thường được xác định trong các nhớt kế mao quản, ở đây chất lỏng chảy qua các ống mao quản có đường kính khác nhau, ghi nhận thời gian chảy của chúng qua mao quản, có thể tính được độ nhớt của chúng. Poaseil đã đưa ra công thức xác định độ nhớt động lực như sau :

$$\mu = \frac{\pi.P.r^4}{8.L.V} \tau$$

Trong đó : p - áp suất khi chất lỏng chảy qua mao dẫn

r - bán kính mao quản

L - chiều dài mao quản

τ - thời gian chảy của chất lỏng có thể tích V qua mao quản

Khi xác định độ nhớt động học, chất lỏng chảy qua mao quản dưới áp suất của bản thân trọng lượng của nó, phụ thuộc vào chiều cao cột chất lỏng (h) và trọng lượng riêng của nó (d).

$$P = g.h.d$$

Với g là gia tốc trọng trường .

Từ các phương trình trên ta sẽ có :

$$v = \frac{\mu}{d} = \frac{g * h * r^4}{8.LV} . \tau$$

Các giá trị h, r, L và V là không đổi đối với từng nhớt kế, vì vậy tập hợp:

$$\frac{g * h * r^4}{8.LV}$$

Được xem là hằng số của nhớt kế, nó không phụ thuộc vào nhiệt độ mà chỉ phụ thuộc vào kích thước hình học của nhớt kế. Vì vậy, nếu biết được thời gian

chảy cùng hằng số của nhớt kế có thể xác định được độ nhớt động học, và từ đó cũng có thể dễ dàng xác định được độ nhớt động lực của nó.

Một số dạng nhớt kế như các hình sau:

Thông thường người ta chia các dạng thiết bị này thành hai dạng đó là dạng nhớt kế xuôi được sử dụng để đo các sản phẩm sáng màu và dạng nhớt kế ngược dùng để đo độ nhớt các sản phẩm tối màu.

Độ nhớt các phân đoạn dầu mỏ phụ thuộc vào trọng lượng các phân tử và cấu trúc hóa học của nó. Vì thế độ nhớt của phân đoạn dầu mỏ còn có thể xác định được dựa vào tỉ trọng và hệ số đặc trưng K_w . Tuy nhiên, các giá trị tìm được chỉ có tính chất gần đúng, nhất là đối với những phân đoạn quá nhớt.

Độ nhớt các phân đoạn dầu mỏ tăng theo độ tăng áp suất và được đặc trưng bằng hệ thức dưới đây :

$$\mu_p = \mu_o \cdot a^p$$

Trong đó : - μ_p và μ_o độ nhớt ở áp suất p và ở áp suất thường.

a - hằng số đối với từng phân đoạn dầu mỏ. Phân đoạn có độ nhớt càng lớn ở áp suất thường thì độ nhớt chịu ảnh hưởng của áp suất càng lớn. Phân đoạn càng mang đặc tính parafinic thì ảnh hưởng của áp suất đến độ nhớt càng ít

Để xác định độ nhớt ở dưới các áp suất cao, có thể sử dụng có thể sử dụng công thức thực nghiệm của Mapston dưới đây:

$$\lg \frac{v_p}{v_o} = 0,0142P(0,0239 + 0,01438v_o^{0,278})$$

Trong đó, v_p và v_o : độ nhớt động học ở áp suất p và áp suất thường, cSt

P : áp suất, atm.

Dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, độ nhớt của các phân đoạn dầu mỏ cũng thay đổi rất nhiều. Valter đã đưa ra hệ thức kinh nghiệm dưới đây đặc trưng cho mối quan hệ giữa độ nhớt và nhiệt độ đó:

$$(100v_p + 0,8)T.m = K$$

Trong đó : v_p : độ nhớt động học, cSt.

T : nhiệt độ tuyệt đối, °K

K, m: hằng số.

Một tính chất quan trọng đáng chú ý của độ nhớt gồm một hỗn hợp nhiều thành, là tính chất không cộng tính. Đây là một tính chất cần quan tâm khi tiến hành pha trộn nhiều phân đoạn có độ nhớt khác nhau, vì khi pha trộn độ nhớt của hỗn hợp thực tế bao giờ cũng thấp hơn độ nhớt nếu tính toán bằng cách theo trung bình thể tích của các thành phần hỗn hợp. Độ nhớt của hỗn hợp gồm hai thành phần có thể tích tính gần đúng như sau:

$$v = \frac{(m + n)v_1v_2}{mv_2 + nv_1}$$

Trong đó:

v_1, v_2 : là độ nhớt của các thành phần; n, m trọng lượng của các thành phần tương ứng.

III.6. Nhiệt độ chớp cháy

Nhiệt độ chớp cháy là nhiệt độ thấp nhất mà ở đó mẫu thử khi được đun nóng trong điều kiện xác định sẽ bay hơi trộn lẫn với không khí và có thể vụt cháy rồi tắt ngay như một tia chót khi ta đưa ngọn lửa đến gần.

Nhiệt độ chớp cháy là một đại lượng đặc trưng cho phần nhẹ chứa trong các sản phẩm hay trong phân đoạn, và cũng do đó nếu trong phân đoạn chứa nhiều sản phẩm nhẹ, dễ bay hơi, khi chúng được chứa trong các bể chứa thùng chứa, trong pha hơi của chúng có một lượng hydrocacbon lại nằm giữa giới hạn nổ thì sẽ rất nguy hiểm, dễ xảy ra cháy nổ khi có tia lửa. Do đó, nhiệt độ chớp cháy có liên quan đến tính chất an toàn khi vận chuyển, bảo quản.

Nhiệt độ chớp cháy được xác định trong những dụng cụ tiêu chuẩn, khi là cốc hở thì giá trị thu được gọi là nhiệt độ chớp cháy cốc hở, còn khi dụng cụ là cốc kín thì ta sẽ có nhiệt độ thu được gọi là nhiệt chớp cháy cốc kín.

Nhiệt độ chớp cháy cốc kín sẽ thấp hơn nhiệt độ chớp cháy cốc hở và sự chênh lệch giữa hai nhiệt độ này càng lớn nếu nhiệt độ chớp cháy nói chung của phân đoạn càng cao.

Đối với các sản phẩm dầu mỏ thì nhiệt độ chớp cháy khác nhau. Xăng có nhiệt độ chớp cháy khoảng -40°C , nhiên liệu cho động cơ phản lực có nhiệt độ chớp cháy trong khoảng $28-60^{\circ}\text{C}$ (trung bình là 40°C), diesel có nhiệt độ chớp cháy trong khoảng $35 - 80^{\circ}\text{C}$ (trung bình là 60°C) phân đoạn dầu nhờn có nhiệt độ chớp cháy $120-325^{\circ}\text{C}$.

Như vậy, nhiệt độ chớp cháy của kerosen hay nhiên liệu phản lực nằm trong khoảng thay đổi của nhiệt độ bảo quản bình thường trong các buồng chứa ngoài trời. Vì vậy, chúng rất dễ xảy ra hiện tượng nổ nhất nếu vô ý có phát sinh nguồn lửa gần. Đối với các phân đoạn nhẹ hơn, như xăng, ở nhiệt độ bảo quản bình

thường lại ít nguy hiểm đối với nổ, vì nhiệt độ chớp cháy của chúng rất thấp có nghĩa ở nhiệt độ bảo quản bình thường hydrocacbon của nó trong pha hơi rất cao nên đã vượt quá xa giới hạn nổ mà hiện tượng nổ chỉ xảy ra khi nồng độ hydrocacbon nằm trong giới hạn nổ mà thôi. Ngược lại, đối với phân đoạn quá nặng như phân đoạn dầu nhờn nhiệt độ chớp cháy lại rất cao có nghĩa ở nhiệt độ rất cao các hơi hydrocacbon bay ra mới đủ nồng độ nằm trong giới hạn nổ. Vì vậy, ở nhiệt độ bảo quản bình thường hơi hydrocacbon của chúng thoát ra rất ít, nồng độ của chúng trong pha hơi còn nằm thấp quá so với giới hạn nổ, nên chúng không có nguy hiểm gì khi bảo quản bình thường.

Nồng độ hydrocacbon trong không khí có thể gây nổ ở một số hợp chất và phân đoạn có thể thấy trong bảng dưới đây:

Giới hạn nổ của một số hydrocacbon và phân đoạn dầu mỏ

Hydrocacbon và phân đoạn dầu mỏ	Giới hạn nổ, % thể tích hydrocacbon trong không khí	
	Giới hạn dưới	Giới hạn dưới
Mêtan	5,3	13,9
Êtan	3,12	15,0
Propan	2,37	9,5
i-butan	1,8	8,4
n-butan	1,6	8,5
pentan	1,4	8,0
hexan	1,25	6,9
Octan	0,84	3,2
Nonan	0,74	2,9
Decan	0,67	2,6
Khí thiên nhiên	4,8	13,5
Ether petro	1,4	5,9
Xăng	1,3	6,0
Kerosen	1,16	6,0

Nhiệt độ chớp cháy của một hỗn hợp nhiều phân đoạn, nhiều thành phần cũng không mang tính chất cộng tính tuyến tính do đó không thể xuất phát từ nhiệt độ chớp cháy của từng thành phần trong phân đoạn mà tính ra nhiệt độ chớp cháy của hỗn hợp bằng cách tính trung bình theo hàm lượng của chúng được.

III.7. Nhiệt độ đông đặc

Nhiệt độ đông đặc là nhiệt độ mà ở đó các phân đoạn dầu mỏ trong điều kiện thử nghiệm qui định mất hẳn tính linh động. Như vậy nhiệt độ đông đặc là đại lượng dùng để đặc trưng cho tính linh động của các phân đoạn dầu mỏ ở nhiệt độ thấp.

Sự mất tính linh động này có thể vì hạ nhiệt độ thấp, độ nhớt của phân đoạn dầu mỏ giảm theo và đặc lại dưới dạng các chất thù hình, đồng thời còn có thể do tạo ra nhiều tinh thể parafin rắn, các tinh thể này hình thành dưới dạng lưới (khung tinh thể) và những phần còn lại không kết tinh bị chứa trong các khung tinh thể đó, nên làm cả hệ thống bị đông đặc lại. Hình dạng các tinh thể tách ra phụ thuộc vào thành phần hóa học của hydrocacbon, còn tốc độ phát triển các tinh thể phụ thuộc vào độ nhớt của môi trường, vào hàm lượng và độ hòa tan của parafin ở nhiệt độ đó, cũng như tốc độ làm lạnh của nó. Một số chất như nhựa lại dễ bị hấp phụ trên bề mặt tinh thể parafin nên ngăn cách không cho các tinh thể này phát triển, vì vậy phân đoạn dầu mỏ được làm sạch các chất này, nhiệt độ đông đặc lại lên cao. Như vậy, nhiệt độ đông đặc phụ thuộc vào thành phần hóa học của phân đoạn, và chủ yếu nhất là phụ thuộc vào hàm lượng parafin rắn ở trong đó.

Thí dụ, trong các phân đoạn dầu nhờn mối quan hệ giữa nhiệt độ đông đặc và hàm lượng parafin rắn được thể hiện qua công thức sau:

$$t_{dd} = (k_1 + k_2) \% gC$$

Trong đó: t_{dd} là nhiệt độ đông đặc của phân đoạn dầu nhờn °C.

C: hàm lượng parafin rắn trong dầu nhờn, % trọng lượng.

k_1, k_2 : hằng số đặc trưng cho từng loại dầu nhờn.

Nhiệt độ đông đặc của một hỗn hợp nhiều phân đoạn cũng không mang tính cộng tính. Nói chung, điểm đông đặc của hỗn hợp thường cao hơn nhiều so với giá trị thu được bằng cách tính theo trung bình thể tích. Tuy nhiên, nếu hỗn hợp hai phân đoạn, mà một trong số đó lại chứa các chất nhựa-asphalten, hoặc một trong

số đó lại có đặc tính naphtenic mạnh, thì nhiệt độ đông đặc của hỗn hợp trong thực tế lại thấp hơn so với khi tính theo trung bình thể tích.

III.8. Điểm vẫn đục

Điểm vẫn đục là nhiệt độ cao nhất mà ở đó bắt đầu xuất hiện sự kết tinh của các phân tử paraffin trong hỗn hợp của nó ở điều kiện thí nghiệm.

Việc xác định điểm vẫn đục được tiến hành theo các tiêu chuẩn ISO 3015 hoặc ASTM D2500, trước đây các kết quả quan sát bằng mắt, ngày nay nhiều phòng thí nghiệm đã trang bị các thiết bị bán tự động và kết quả không còn quan sát bằng mắt nữa mà nó được đọc nhờ hai sợi cáp quang.

III.9. Các tính chất nhiệt

III.9.1. Nhiệt dung.

Nhiệt dung là nhiệt lượng cần thiết để cung cấp cho một đơn vị trọng lượng tăng lên 1°C. Nhiệt dung đo bằng kcal/kg°C.

Nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ, phụ thuộc vào tỷ trọng và nhiệt độ. Tỷ trọng của phân đoạn càng lớn, nhiệt dung càng bé. Quan hệ này thể hiện qua hệ thức Kereg dưới đây được sử dụng để tính nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ.

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{d_{15,6}^{15,6}}} (0,403 + 0,00081t)$$

Trong đó: C_1 -nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ ở t°C, kcal/kg°C.

$d_{15,6}^{15,6}$ -tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ

t: nhiệt độ °C.

Chính xác hơn, nhiệt dung cần phải được tính đến ảnh hưởng của thành phần hóa học của phân đoạn, tức ảnh hưởng của hệ số đặc trưng K_w . Vì vậy công thức dưới đây được xem là công thức chính xác hơn cả khi dùng để tính nhiệt dung của phân đoạn dầu mỏ:

$$C_1 = 0,7072 - 0,318d_{15,6}^{15,6} + t(0,00147 - 0,0005d_{15,6}^{15,6})(0,067K + 0,35)$$

Trong đó: K_w -hệ số đặc trưng của phân đoạn.

Nhiệt dung riêng của phân đoạn dầu mỏ ở pha hơi phụ thuộc rất nhiều vào áp suất. Ở áp suất 1atm, nhiệt dung của khí và hơi hydrocacbon có thể tính như sau:

$$C = \frac{4,0 - d_{15,6}^{15,6}}{6450} (18t + 702)(0,146K - 0,41)$$

Trong đó: $d_{15,6}^{15,6}$ -tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ pha lỏng

t: nhiệt độ °C.

K_w - hệ số đặc trưng của phân đoạn.

III.9.2. Nhiệt hóa hơi

Nhiệt hóa hơi là nhiệt độ cung cấp cho 1 đơn vị trọng lượng biến thành hơi ở một nhiệt độ và áp suất nào đó. Đối với các hydrocacbon riêng lẻ, sự biến đổi này được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất không đổi, nhưng đối với một phân đoạn dầu mỏ gồm nhiều hydrocacbon khác nhau, sự hóa hơi có thể thực hiện bằng hai cách: hoặc ở áp suất không đổi nhưng nhiệt độ thay đổi đây là trường hợp thường xảy ra nhất, hoặc ở nhiệt độ không đổi nhưng áp suất thay đổi.

Nhiệt hóa hơi được đo bằng kcal/kg hay kcal/mol. Nhiệt hóa hơi của các phân đoạn dầu mỏ có thể tính theo công thức Truton như sau:

$$l = k \cdot \frac{T}{M}$$

Trong đó : l : nhiệt hóa hơi, kcal/kg.

T : nhiệt độ sôi trung bình phân tử của phân đoạn dầu mỏ, °K.

M: trọng lượng phân tử.

k: hệ số, ở áp suất thường k=20-22.

Có thể tính chính xác k theo nhiệt độ sôi trung bình phân tử của phân đoạn như sau:

$$K = 8,75 + 4,5711gT.$$

Nói chung nhiệt hóa hơi ở áp suất thường của các phân đoạn sản phẩm trắng có thể xem gần đúng như sau:

Phân đoạn xăng: 70-75 kcal/kg

Phân đoạn kerosen: 60-65 kcal/kg

Phân đoạn gasoil: 45-55 kcal/kg.

III.9.3. Hàm nhiệt (Entalpi).

Hàm nhiệt của một hydrocacbon riêng lẻ hoặc của một phân đoạn dầu mỏ là đại lượng nhiệt chứa trong toàn bộ hydrocacbon hoặc phân đoạn dầu mỏ có ở một trạng thái nhiệt độ đã xác định.

Thông thường, trạng thái tiêu chuẩn lấy ở 0°C, cho nên hàm nhiệt ở trạng thái nhiệt độ t nào đó, là tổng nhiệt lượng có trong phân đoạn, được nhận vào để làm nóng 1kg phân đoạn đó từ 0°C lên t°C. Hàm nhiệt được tính bằng kcal/kg.

Hàm nhiệt của một phân đoạn dầu mỏ ở một nhiệt độ t nào đó vẫn còn ở trạng thái lỏng được tính gần đúng theo công thức:

$$H_{lg} = \frac{1}{d_{15,6}^{15,6}} (0,403t + 0,000405t^2)$$

Trong đó: H_{lg} : hàm nhiệt phân đoạn lỏng ở nhiệt độ t°C, kcal/kg.

$d_{15,6}^{15,6}$: tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ pha lỏng

t: nhiệt độ °C.

Hàm nhiệt của một phân đoạn dầu mỏ ở trạng thái hơi có thể được tính theo công thức gần đúng sau:

$$H_{hơi} = (50,2 + 0,109t + 0,00014t^2)(4 - d_{15,6}^{15,6} - 73,8).$$

Trong đó: $H_{\text{hơi}}$: hàm nhiệt phân đoạn lỏng ở trạng thái hơi, kcal/kg.

$d_{15,6}^{15,6}$ -tỷ trọng của phân đoạn dầu mỏ pha lỏng

t: nhiệt độ °C.

Như đã nói trên, hàm nhiệt của một phân đoạn dầu mỏ đã chuyển sang trạng thái hơi ở nhiệt độ t°C là tổng lượng nhiệt bao gồm nhiệt cần thiết để làm nóng phân đoạn đó lên nhiệt độ sôi, cộng với nhiệt hóa hơi ở nhiệt độ sôi, và cộng với nhiệt làm nóng hơi hydrocacbon của phân đoạn đến nhiệt độ t.

Đối với các khí lý tưởng, áp suất không ảnh hưởng đến hàm nhiệt, nhưng hơi hydrocacbon ở áp suất cao, có chịu ảnh hưởng của áp suất, và nói chung hàm nhiệt thường bị giảm thấp.

Đối với một hỗn hợp gồm nhiều phân đoạn hay nhiều cấu tử, hàm nhiệt phân tử của nó bằng tổng hàm nhiệt phân tử của các thành phần nhân cho nồng độ phân tử của chúng. Quy tắc này cũng đúng ở trạng thái gần điểm tới hạn.

III.9.4. Nhiệt cháy

Nhiệt cháy là lượng nhiệt thoát ra khi đốt cháy hoàn toàn một đơn vị thể tích hay trọng lượng nhiên liệu.

Vì trong sản phẩm cháy có tạo ra hơi nước, cho nên nếu cần bằng nhiệt độ được xác định cho nhiên liệu ở 15°C và các sản phẩm cháy ở thể khí, cũng ở nhiệt độ đó được cộng thêm cho lượng nhiệt do hơi nước ngưng tụ trong khói ở nhiệt độ 15°C thì giá trị thu được được gọi là nhiệt cháy cao (PCS). Nếu không kể lượng nhiệt do hơi nước ngưng tụ trong sản phẩm cháy, sẽ được một đại lượng nhiệt cháy có trị số thấp, được gọi là nhiệt cháy thấp (PCI). Trong tính toán nhiệt, chỉ sử dụng đại lượng nhiệt cháy thấp mà thôi.

Nhiệt ngưng tụ hơi nước ở 15°C là 588kcal/kg nước hoặc 473kcal/m³ ở 0°C tức 477 lcal/m³ ở 15°C. Cân bằng nhiệt được chọn ở 15°C (60°F) thích hợp hơn khi chọn ở 0°C, vì 15°C tương ứng với nhiệt độ bình thường.

Đối với nhiên liệu khí, bao gồm nhiều cấu tử chủ yếu là parafin, nhiệt cháy của nó có thể được tính thông qua trọng lượng phân tử trung bình M của chúng theo công thức gần đúng sau:

$$PCS = 0,5M + 1,57.10^3 \text{kcal/m}^3 \text{ khí ở } 0^\circ\text{C}.$$

$$PCI = 0,47M + 1,03.10^3 \text{kcal/m}^3 \text{ khí ở } 0^\circ\text{C}.$$

Trong đó M trọng lượng phân tử trung bình.

III.10. Độ dẫn nhiệt

Độ dẫn nhiệt λ đặc trưng cho lượng nhiệt chuyển qua môi trường dòng thể tích cho một đơn vị thời gian qua một đơn vị bề mặt thẳng góc so với phương truyền và với một gradien nhiệt độ giữa bề mặt vào và ra là $1^\circ\text{C}/\text{m}$. đơn vị đo là $\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h}^\circ\text{C}/\text{m}$ tức $\text{kcal}/\text{mh}^\circ\text{C}$.

Đối với các khí hydrocacbon, khí càng nặng độ dẫn nhiệt càng thấp.

Đối với các phân đoạn lỏng có trọng lượng phân tử càng lớn, độ dẫn nhiệt càng cao. Thí dụ, ở 50°C độ dẫn nhiệt của xăng là 0,095, nhiên liệu phản lực là 0,0968 $\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h}^\circ\text{C}$. Khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn nhiệt của các phân đoạn lỏng đều giảm xuống, theo quy luật sau:

$$\lambda_1 = \lambda_{20}[1 - \alpha(t - 20)] \quad (3-22)$$

Trong đó: λ_1 : độ dẫn nhiệt ở nhiệt độ $t^\circ\text{C}$.

λ_{20} : độ dẫn nhiệt ở nhiệt độ 20°C .

α : hệ số, có giá trị từ 0,00078 đến 0,00120.

Khi áp suất tăng, độ dẫn nhiệt của các phân đoạn dầu mỏ cũng tăng lên, nhưng nói chung đều không đáng kể so với khí và hơi. Thí dụ, phân đoạn dầu nhờn, độ dẫn nhiệt ở 680 atm tăng lên không quá 20% so với độ dẫn nhiệt ở áp suất thường.

III.11. Cặn Cacbon

Để đánh giá khả năng tạo cặn của các loại sản phẩm dầu mỏ người ta sử dụng tiêu chuẩn hàm lượng cặn cacbon đó chính là lượng cặn thu được khi ta tiến hành gia nhiệt cho mẫu để bảo đảm cho mẫu bay hơi, nhiệt phân và cốc hoá trong những thiết bị và những điều kiện xác định.

Tùy theo thiết bị sử dụng để tiến hành xác định cặn mà cặn thu được gọi là cặn cacbon conradson hoặc cặn cacbon raboston.

III.12. Hàm lượng tro

Để đánh giá hàm lượng của các kim loại có mặt trong dầu thô cũng như một số sản phẩm người ta tiến hành đốt cháy hoàn toàn mẫu khi đó phần còn lại không cháy được gọi là tro. Thực chất tro chính là oxyt của các kim loại.

Các hợp chất cơ kim và muối có trong dầu mỏ đều tập trung đa phần ở dầu cặn, khi đốt nó biến thành tro. Tro có nhiều trong nhiên liệu đốt lò sẽ làm giảm hiệu quả sử dụng như gây tắc ghi lò, làm giảm khả năng truyền nhiệt của lò, ở nhiệt độ cao một số kim loại như vanadi có thể kết hợp với sắt để tạo ra những hợp kim tương ứng có nhiệt độ nóng chảy thấp do đó dễ dẫn đến sự thủng lò ...

III.13. Nước trong dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ.

Nước luôn tồn tại trong dầu mỏ nhưng hàm lượng của chúng thì thay đổi rất nhiều tùy thuộc vào giai đoạn khai thác vận chuyển hay chế biến. Khi tiến hành khai thác, dưới tác dụng của lực cơ học nước trộn lẫn cùng dầu nên hàm lượng của chúng trong dầu mỏ rất lớn có thể lên đến vài chục phần trăm do đó cần phải tiến hành quá trình tách loại một phần nước cùng các tạp chất khác ngay tại giàn khoan, quá trình này chỉ tách loại được phần nước tự do còn nước tồn tại ở dạng nhũ tương nước trong dầu thì rất khó bị tách loại ở đây.

Đối với các sản phẩm dầu mỏ thì sự có mặt của nước còn có nhiều nguyên nhân khác như do quá trình chế biến, vận chuyển và trong quá trình tồn chứa.

Sự có mặt của nước trong dầu thô sẽ kèm theo sự ăn mòn thiết bị trong quá trình chế biến bởi trong nước có chứa một số muối khoáng có khả năng thủy phân tạo ra chất ăn mòn (HCl). Ngoài ra sự có mặt của nước còn kèm theo hiện tượng gỉ các thiết bị chứa dầu thô cũng như các thiết bị chứa.

Mặc dù độ hòa tan của nước trong các phân đoạn dầu mỏ rất ít nhưng trong một số trường hợp lại là một vấn đề cần phải quan tâm, thí dụ trong trường hợp nhiên liệu phản lực, khí hóa lỏng, dầu nhờn để cách điện. Khi trong nhiên liệu phản lực có một lượng nhỏ nước hòa tan lúc động cơ làm việc ở các độ cao lớn, nhiệt độ hạ thấp, lượng nước này sẽ tách ra và lúc bấy giờ sẽ xuất hiện các tinh thể nước đá chúng sẽ tích tụ lại trên đường ống hay trên các bộ phận lọc làm sai lệch hàm lượng hoặc áp suất trên hệ thống cung cấp nhiên liệu. Trong dầu nhờn, nếu có mặt nước dù ít, cũng làm giảm tính cách điện của nó. Nói chung độ bão hòa của nước trong các phân đoạn dầu mỏ tăng lên theo nhiệt độ và rất ít phụ thuộc vào trọng lượng phân tử của phân đoạn.