

## 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, N<sub>2</sub>, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, 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 C<sub>18</sub> 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 <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	287	18,1
Heptadecan	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	303	21,7
Octadecan	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	317,5	28,1
Nonadecan	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	331,7	32
Eicosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	345,3	36,7
Heneicosan	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	355,1	40,5
Docosan	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	367	44,4
Tricosan	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	378,3	47,6
Tetracosan	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	389,2	50,9
Pentacosan	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	399,7	53,7
Hexecosan	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	409,7	56,4
Heptacosan	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	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).

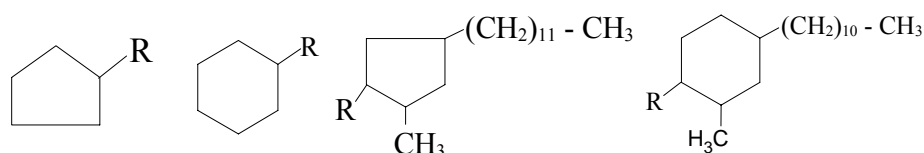
Như ở phần trước đã khảo sát, vì trong các vật liệu hữu cơ ban đầu để tạo nên dầu mỡ có mặt những hợp chất có cấu trúc isoprenoil, cho nên trong quá trình biến

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.

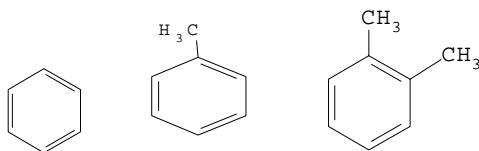
Trong những trường hợp nhánh phụ quá dài, tính chất của hydrocacbon này không mang tính đặc trưng của naphten nữa, mà chịu ảnh hưởng của mạch parafin

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.

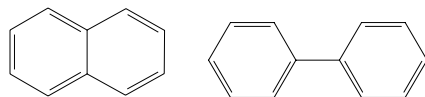
### **II.1.1. Các hydrocacbon thơm hay aromatic**

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.



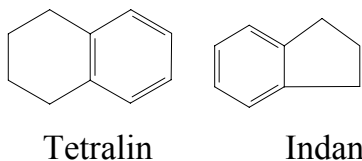
Trong các diphenyl cũng xác định được một số đồng đẳng của nó như 2-metyl,3-metyl,4-metyl diphenyl; 3-etyl và isopropyl diphenyl, cũng như loại có 2, 3 nhóm thế metyl.

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 naphten 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 naphtalen, 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 naphtalen 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.

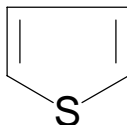
Hiện nay, trong dầu mỏ đã xác định được 250 loại hợp chất của lưu huỳnh. Những hợp chất này thuộc vào những họ sau:

- Mercaptan                      R-S-H

- Sunfua  $R-S-R'$

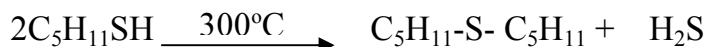
- Đisunfua  $R-S-S-R'$

- 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 naphten. 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:



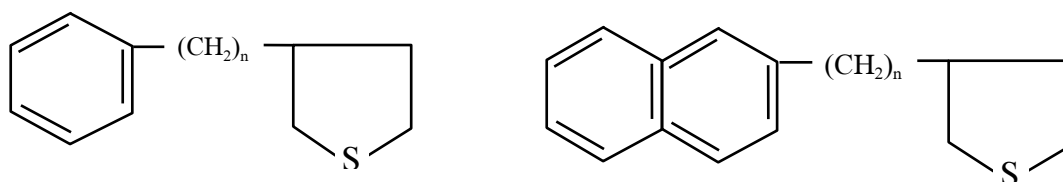
Lưu huỳnh dạng sunfua có trong dầu mỏ có thể ghép làm 3 nhóm: các sunfua nằm trong cấu trúc vòng no (tiophan) hoặc không no (tiophen) các sunfua với các gốc hydrocarbon thơm naphten. Trong dầu mỏ nhiều nơi cũng đã xác định được các sunfua có gốc hydrocarbon mạch thẳng  $C_2-C_8$ , các sunfua nằm trong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

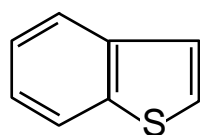
Những sunfua có gốc là các hydrocacbon thơm 1, 2 hay nhiều vòng hoặc những gốc là hydrocacbon thơm hỗn hợp với các vòng naphten, lại là hợp chất chứa S chủ yếu ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao.

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:

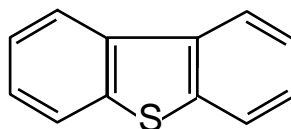


Lưu huỳnh dạng disunfua thường có rất ít trong dầu mỏ, nhất là ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì S dạng này có nhiều và phổ biến. Những loại dầu mỏ trong quá trình di cư hay ở những tầng chứa không sâu bị oxy hoá thường có nhiều S disunfua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

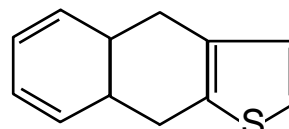
Lưu huỳnh dạng tiophen đa vòng là những dạng có cấu trúc như sau:



Benzothiophen



Dibenzothiophen



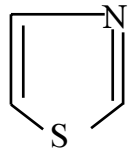
Naphta benzothiophen

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).

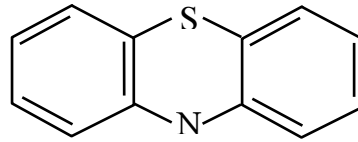
Ngoài các dạng hợp chất chứa lưu huỳnh đã kể trên, trong dầu mỏ còn chứa S dưới dạng tự do và lưu huỳnh dạng  $H_2S$ . Tuy nhiên, lưu huỳnh nguyên tố cũng như lưu huỳnh  $H_2S$  không phải trong dầu nào cũng có, chúng thay đổi trong một giới hạn rất rộng đối với các loại dầu khác nhau. Thí dụ, lưu huỳnh 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



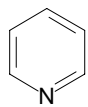
Tiacridin

### II.1.2.2 Các hợp chất của Nitơ trong dầu mỡ

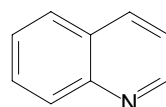
Các hợp chất của nitơ đại bộ phận đều nằm trong phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỡ. Ở các phân đoạn nhẹ, các hợp chất chứa N chỉ thấy dưới dạng vết.

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.

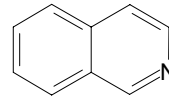
Những hợp chất chứa một nguyên tử nitơ được nghiên cứu nhiều, chúng thường mang tính bazơ như pyridin, quinolin, izo quinolin, acrylin hoặc có tính chất trung tính như các vòng pyrol, indol, cacbazol, benzocacbazol.



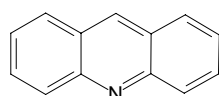
Pyridin



Quinolin



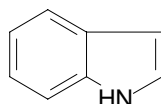
Iso-quinolin



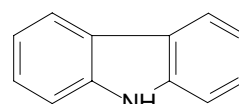
Acridin



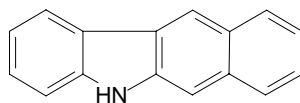
Pyrol



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  $C_9-C_{15}$  cũng tìm thấy trong phân đoạn có nhiệt độ sôi  $230^{\circ}C$  đến  $330^{\circ}C$  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**

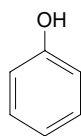
Trong dầu mỏ, các hợp chất chứa oxy thường có dưới dạng các axit (tức có nhóm  $-COOH$ ) các xêton (có nhóm  $-C=O$ ) các phenol, và các loại ester và lacton nữa. Tuy vậy trong số này các hợp chất chứa oxy dưới dạng các axit là quan trọng hơn cả.

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

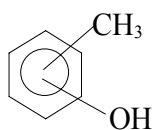
phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ ( $C_{20}$ - $C_{23}$ ) và ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn thì hàm lượng các axit lại giảm đi. Về cấu trúc, những axit có số nguyên tử cacbon trong phân tử dưới  $C_6$  thường là các axit béo. Nhưng loại có số nguyên tử cacbon trong phân tử cao hơn, 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 nặng 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.

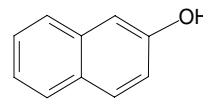
Các phenol trong dầu mỏ thường gặp là phenol và các đồng đẳng của nó, cũng như gặp cả  $\beta$ - naphtol và đồng đẳng. Hàm lượng các phenol nói chung chỉ khoảng 0,1-0,2%. Bản thân phenol lại thường có số lượng ít hơn so với các đồng đẳng.



Phenol



Crezol



$\beta$ -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 chung không nhiều trong dầu mỏ và ngay cả trong phần nặng của dầu.

## **Các Kim loại trong dầu mỏ, chất nhựa và asphalten của dầu mỏ.**

### **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 CS<sub>2</sub>.

Đặc tính đáng chú ý của Asphalten là tính hòa tan trong một số dung môi kềm 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 I<sub>2</sub>) 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

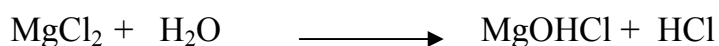


chúng quay vào nước, phần không cực hướng về dầu. Do đó càng làm cho nhũ tương bền vững, lơ lửng trong dầu, rất khó tách.

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:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  và ít hơn có:  $\text{Fe}^{++}$  và  $\text{K}^+$ . Các anion thường gặp là:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  và ít hơn có  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ngoài ra còn một số oxit kim loại không phân ly ở dạng keo như  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Trong số các cation và anion kể trên, thì nhiều nhất là  $\text{Na}^+$  và  $\text{Cl}^-$ , cho nên trong một số nước khoan ở một số mỏ dầu, số lượng hai ion này có khi đến 90%. So với  $\text{Na}^+$  thì  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  có số lượng ít hơn, so với  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  thì  $\text{Cl}^-$  và  $\text{HCO}_3^-$  bao giờ cũng cao hơn.

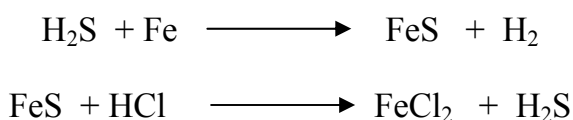
Hàm lượng chung các muối khoáng (độ khoáng hoá) của nước khoan có thể dưới 1% cho đến 20-60%. Vấn đề quan trọng của muối khoáng trong nước khoan đối với nhà công nghệ dầu mỏ, là ở chỗ có một số muối khoáng rất dễ bị thủy phân dưới tác dụng của nhiệt, tạo nên một số sản phẩm có hại. Thí dụ, các muối  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ .  $\text{MgCl}_2$  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  $\text{MgCl}_2$  (khoảng 0,04%) cũng đủ làm hư hỏng thiết bị do ăn mòn.  $\text{CaCl}_2$  bị thủy phân ít hơn, thí dụ ở  $340^\circ\text{C}$  chỉ 10% bị thủy phân trong khi đó thì  $\text{MgCl}_2$  xem như xảy ra hoàn toàn.  $\text{NaCl}$  tương đối bền vững, hầu như không bị thủy phân.

Đáng chú ý là trong nước khoan hoặc trong dầu có  $\text{H}_2\text{S}$  thì khi có mặt cả  $\text{H}_2\text{S}$  và các muối dễ bị thủy phân kể trên, thiết bị càng ăn mòn rất nhanh. Nguyên nhân vì khi  $\text{H}_2\text{S}$  tác dụng lên kim loại thí dụ hợp kim Fe, tạo nên một lớp sunfua sắt  $\text{FeS}_2$ .

Lớp sunfua sắt này được xem như một màng bảo vệ ngăn chặn sự ăn mòn tiếp tục của H<sub>2</sub>S. 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 FeS<sub>2</sub>, tạo nên FeCl<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>S. FeCl<sub>2</sub> hòa tan vào dung dịch H<sub>2</sub>O 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 <sub>4</sub>	99.00	87.20	39.91	76.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.05	1.99	23.32	8.13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.01	0.32	17.72	8.96
n,i - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.03	0.13	5.78	3.54
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	0.01	0.15	1.10	3.33
CO <sub>2</sub>	0.50	3.60	0.46	0.83
H <sub>2</sub> S	-	5.50	0.35	-
N <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	6.42	1.49	0.72	4.5
CH <sub>4</sub>	87.64	84.77	71.59	77.25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.05	7.22	12.52	9.49
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.14	3.46	8.61	3.83
n - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.17	-	2.96	1.26
i - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.12	1.76	1.75	1.34
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	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 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, He, Ar, Ne... ..trong các loại khí kể trên, thường thì N<sub>2</sub> 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.