

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 tuýp 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 đảm bảo 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-parafinic 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 nền 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 C_{10} - C_{14} .

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 phân 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 ướt.

Như vậy, trong trường hợp cần sản xuất dầu nhờn có chỉ số độ nhớt cao, phải tiến hành loại trừ các hydrocacbon không thích hợp ra khỏi phân đoạn dầu nhờn, chủ yếu là loại trừ hydrocacbon 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, tricrezyolphorpat) 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.

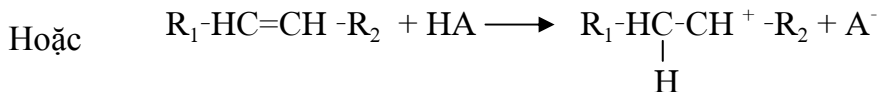
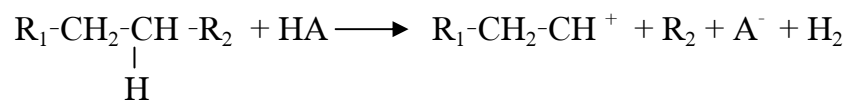
Đối với các naphten thì chúng có thể bị cắt nhánh hoặc phá vòng để tạo nên sản phẩm mong muốn.

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

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

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 cracking nhiệt, thì hàm lượng parafin trong đó càng cao, sẽ càng tốt vì mức độ biến đổi của chúng là cao nhất so với những hydrocacbon 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.