

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°C
- Phân đoạn Gas-oil, với khoảng nhiệt độ sôi từ : 250-350°C
- Phân đoạn dầu nhờn (hay còn gọi phân đoạn Gasoil nặng), với khoảng nhiệt độ sôi từ 350-500°C
- Phân đoạn cặn (Gudron), với khoảng nhiệt độ sôi > 500°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 C_{21} - C_{35} (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 hydrocarbon 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 hydrocarbon 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 hydrocarbon 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 hydrocarbon này rất phức tạp, cấu trúc chủ yếu của các hydrocarbon ở đây là loại có hệ vòng thơm và naphten nhiều vòng ngưng tụ cao. Những hydrocarbon 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 hydrocarbon 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.