

### **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 hydrocarbon 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 hydrocarbon 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 hydrocarbon 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  $\omega$ , 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:  $d_1$ ,  $\omega_1$  là tỷ trọng và hệ số giãn nở ở điều kiện áp suất và nhiệt độ  $p_1$ ,  $t_1$ .

$d_2$ ,  $\omega_2$  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  $\mu$  là hệ số tỷ lệ hay độ nhớt động lực. Từ phương trình trên ta có:

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

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 Stôc (St), thông thường thì người ta sử dụng ước của nó là centistôc (cSt):

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

Trong đó :  $\nu$ - độ nhớt động học, (St)



$\mu$  - độ nhớt động lực, (P)

d- trọng lượng riêng g/cm<sup>3</sup>

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

$\tau$  - 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 : -  $\mu_p$  và  $\mu_o$  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  $-40^{\circ}\text{C}$ , nhiên liệu cho động cơ phản lực có nhiệt độ chớp cháy trong khoảng  $28-60^{\circ}\text{C}$  (trung bình là  $40^{\circ}\text{C}$ ), diesel có nhiệt độ chớp cháy trong khoảng  $35 - 80^{\circ}\text{C}$  (trung bình là  $60^{\circ}\text{C}$ ) 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/m<sup>3</sup> ở 0°C tức 477 lcal/m<sup>3</sup> 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  $\lambda$  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  $50^\circ\text{C}$  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:  $\lambda_1$ : độ dẫn nhiệt ở nhiệt độ  $t^\circ\text{C}$ .

$\lambda_{20}$ : độ dẫn nhiệt ở nhiệt độ  $20^\circ\text{C}$ .

$\alpha$ : 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.