

## TÊN CHUYÊN ĐỀ: DẦU MỎ VÀ KHAI THÁC DẦU MỎ.

### Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

#### A. NGUỒN GỐC DẦU MỎ THÀNH PHẦN VÀ PHÂN LOẠI DẦU MỎ

##### I. NGUỒN GỐC DẦU MỎ

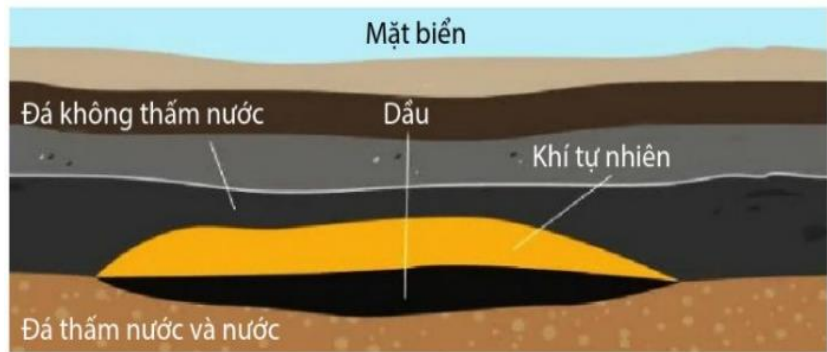
Dầu mỏ (petroleum) hay dầu thô (crude oil) là chất lỏng đặc sánh, có màu sẫm từ nâu đến đen, nhẹ hơn nước, không tan trong nước và có mùi đặc trưng.

*Dầu mỏ và khí tự nhiên được hình thành từ lượng khổng lồ của xác động vật và thực vật từ hàng triệu năm trước, bị nén trong lòng đất và nóng lên do biến đổi địa chất. Trong điều kiện không có không khí và ở nhiệt độ, áp suất thích hợp, xác của động vật và thực vật bị chôn vùi này biến đổi thành dầu và khí tự nhiên, từ đó hình thành nên các mỏ dầu và mỏ khí tự nhiên.*



Dầu mỏ

Dầu nhẹ



Sơ đồ cấu tạo mỏ dầu



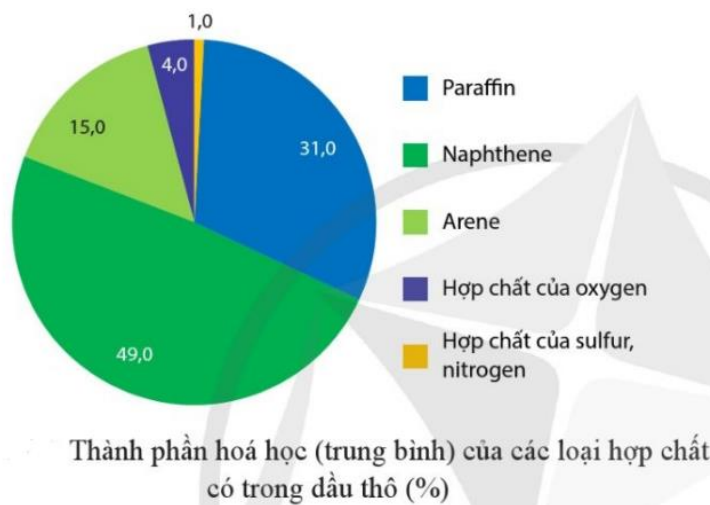
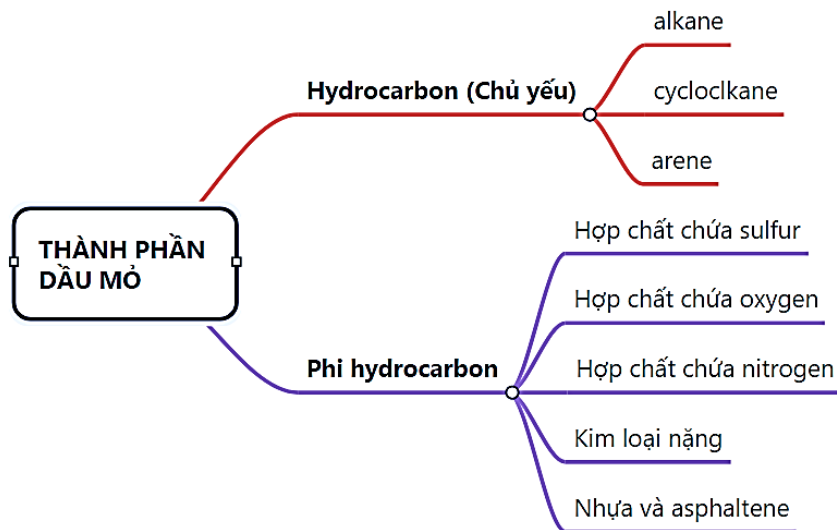
Sự hình thành mỏ dầu

Về bản chất, dầu và khí đều là các hydrocarbon nhưng khác nhau ở chỗ các mỏ khí thiên nhiên chủ yếu chỉ chứa khí, còn mỏ dầu chứa cả dầu lẫn khí. Lúc đầu chỉ có dầu được sinh ra, các hydrocarbon này có khối lượng phân tử rất lớn (chứa 30 - 40 nguyên tử carbon, thậm chí nhiều hơn). Dần dần, một phần dầu chuyển thành khí do quá trình phân cắt các phân tử lớn thành các phân tử nhỏ hơn (cracking) dưới tác dụng của nhiệt độ, áp suất và các chất xúc tác. Càng đi sâu vào lòng đất thì nhiệt độ và áp suất càng cao, quá trình cracking càng xảy ra mạnh hơn. Vì vậy, các mỏ dầu càng sâu trong lòng đất càng chứa nhiều khí hơn, các mỏ khí thường có tuổi cao hơn.

Giới hạn cuối cùng của sự chuyển hoá dầu thành khí là khí mỏ chỉ chứa chủ yếu là khí methane (70 - 90%), đó là mỏ khí thiên nhiên. Ngoài khí methane, mỏ khí thiên nhiên còn có các hydrocarbon nhẹ khác (dưới 20%), CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S,....

##### II. THÀNH PHẦN CỦA DẦU MỎ

Thông thường, trong dầu thô chứa 79,5% - 87,1% carbon; 11,5% - 14,8% hydrogen; 0,1% - 3,5% sulfur; khoảng 0,1% - 0,5% các nguyên tố nitrogen, oxygen về khối lượng.



### 3. Phân loại dầu mỏ:

Dầu mỏ được phân loại dựa vào các yếu tố:

Thành phần hóa học	Hàm lượng sulfur	Dựa vào khối lượng riêng hoặc Tỷ trọng dầu	Dựa vào chỉ số °API
<ul style="list-style-type: none"> <li>Paraffin</li> <li>Naphthene</li> <li>Hydrocarbon thơm</li> <li>Paraffin rắn</li> <li>Asphaltene</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dầu chua (hàm lượng <math>H_2S &gt; 3,7</math> mL/L<sub>dầu</sub>) hoặc</li> <li>Dầu ngọt (hàm lượng <math>H_2S &lt; 3,7</math> mL/L<sub>dầu</sub>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dầu nhẹ (khối lượng riêng nhỏ hơn <math>870\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</li> <li>Dầu trung bình (khối lượng riêng từ 870 đến <math>920\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</li> <li>Dầu nặng (khối lượng riêng từ 920 đến <math>1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dầu nhẹ (<math>d_4^{15} &lt; 0,83</math>)</li> <li>Dầu trung bình (<math>d_4^{15} = 0,83 - 0,884</math>)</li> <li>Dầu nặng (<math>d_4^{15} &gt; 0,884</math>)</li> </ul> <p>Với <math>d_4^{15}</math> là tỷ trọng dầu đo ở <math>15^\circ\text{C}</math> so với nước ở <math>4^\circ\text{C}</math>.</p>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>Quan hệ giữa °API và <math>d_{15}^{15}</math></li> <li><math display="block">^\circ\text{API} = \frac{141,5}{d_{15}^{15}} - 131,5</math></li> <li>Dầu thô thường có °API từ 40 – 10 (<math>d_{15}^{15}</math> từ 0,825 – 1)</li> <li>Dầu nhẹ (API &gt; 31,1).</li> <li>Dầu trung bình (API từ 22,3 đến 31,1).</li> <li>Dầu nặng (API từ 10 đến 22,3).</li> <li>Dầu rất nặng (API nhỏ hơn 10).</li> </ul>

+) **Thùng** (*barrel*) là đơn vị đo **thể tích** của **hệ đo lường Anh**, **hệ đo lường Mỹ**, thường được dùng để đo các **chất lỏng** như **dầu thô**, **bia**.... Cứ 7 thùng là 1 **tấn** dầu thô; 1 thùng tương đương với 158,9873 **Lít**  $\approx$  159 **Lit**.

+) Dùng tỷ trọng API có thể tính được một tấn dùng tương đương bao nhiêu **thùng**.

$$\text{Số thùng dầu trên 1 tấn} = \frac{API+131,5}{141,5.0,159}$$

Ví dụ một tấn dầu WTI với API là 39,6 API tương đương:

$$1 \text{ tấn} = \frac{API+131,5}{141,5.0,159} = \frac{39,6 + 131,5}{141,5.0,159} = 7,6 \text{ thùng.}$$

## B. CHẾ BIẾN DẦU MỎ

### I. CÁC GIAI ĐOẠN CHẾ BIẾN DẦU MỎ

Các giai đoạn chế biến dầu mỏ được thực hiện trong các nhà máy lọc dầu

#### 1. Tiền xử lí dầu thô

**Lắng** được sử dụng cho nhũ tương mới, không bền, có khả năng tách lớp dầu và nước do chúng có khối lượng riêng khác nhau. Nung nóng làm tăng nhanh quá trình phá nhũ do sự hòa tan của màng bảo vệ nhũ tương vào dầu, giảm độ nhớt và giảm sự chênh lệch khối lượng riêng.

**Lọc** tách nước ra khỏi dầu dựa trên tính thấm ướt lựa chọn các chất lỏng khác nhau của vật liệu. Lọc được ứng dụng trong trường hợp khi nhũ tương đã bị phá nhưng những giọt nước còn giữ ở trạng thái lơ lửng và không lắng xuống đáy.

#### 2. Chung cất dầu thô

Chung cất liên tục để tách các thành phần của dầu thô thành các phần nhỏ (phần cất) ở các khoảng nhiệt độ sôi khác nhau.

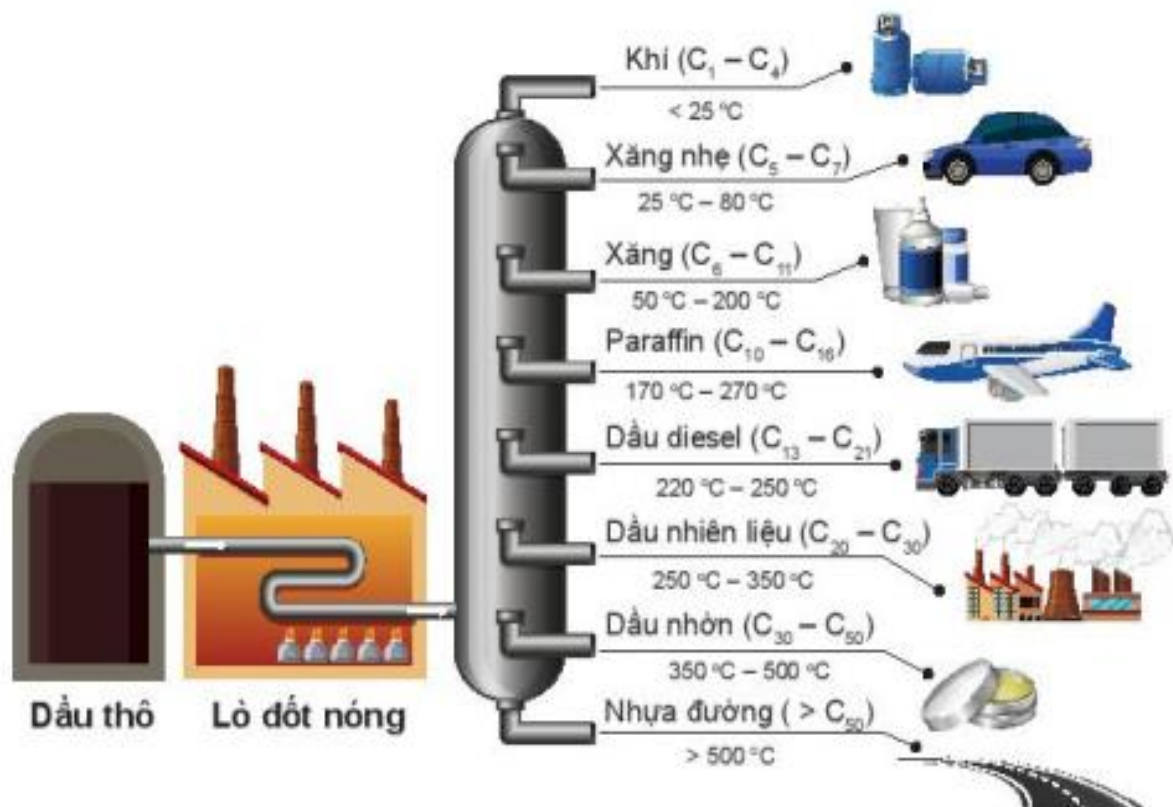
Quá trình chung cất chia thành hai giai đoạn:

+ Chung cất khí quyển (ở áp suất thường) cung cấp nhiên liệu dầu.

+ Chung cất chân không (ở áp suất thấp từ 10 mmHg – 20 mmHg) do các hydrocarbon bắt đầu bị phân hủy ở nhiệt độ khoảng 350°C – 375°C, cung cấp nhiên liệu: sáp, dầu nhờn, nhựa đường và cốc.

Các phân đoạn dầu mỏ thu được khi chung cất ở áp suất thường

Phân đoạn	Nhiệt độ sôi (°C)	Số nguyên tử C	Thành phần	Ứng dụng
Khí	< 25	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	Alkane khí	Nhiên liệu, nguyên liệu tổng hợp
Naphtha nhẹ (xăng nhẹ)	25 – 80	C <sub>5</sub> – C <sub>7</sub>	Alkane dễ bay hơi	Nhiên liệu cho ô tô, dung môi
Naphtha nặng (xăng)	50 – 200	C <sub>6</sub> – C <sub>11</sub>	Alkane, cycloalkane, arene	Nhiên liệu, dung môi
Paraffin	170 – 270	C <sub>10</sub> – C <sub>16</sub>	Alkane, cycloalkane, arene	Nhiên liệu cho máy bay, đun nấu, thắp sáng
Dầu diesel	220 – 250	C <sub>13</sub> – C <sub>21</sub>	Chủ yếu alkane	Nhiên liệu động cơ diesel
Dầu nhiên liệu	250 – 350	C <sub>20</sub> – C <sub>30</sub>	Chủ yếu alkane	Dầu thấp dân dụng
Dầu nhờn hay dầu nặng	350 – 500	C <sub>30</sub> – C <sub>50</sub>	Chủ yếu alkane	Dùng cho động cơ và máy móc ô tô; làm sáp và chất đánh bóng
Nhựa đường	> 500	> C <sub>50</sub>	Alkane, cycloalkane, arene	Rải mặt đường



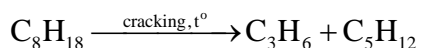
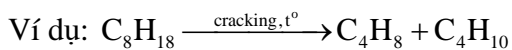
### Sơ đồ minh họa chưng cất phân đoạn dầu mỏ và các sản phẩm ứng dụng

#### 3. Cracking dầu mỏ

Cracking là quá trình “bẻ gãy” các hydrocarbon mạch dài thành hydrocarbon mạch ngắn hơn.

Hydrocarbon sinh ra có thể cracking tiếp tục, sản phẩm cuối cùng là các hydrocarbon mạch ngắn.

Cracking nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ 500°C – 700°C dưới áp suất 10 bar – 70 bar. Sản phẩm cuối cùng là các alkane có phân tử khối nhỏ và alkene. Khí cracking sinh ra chứa nhiều methane và ethylene.

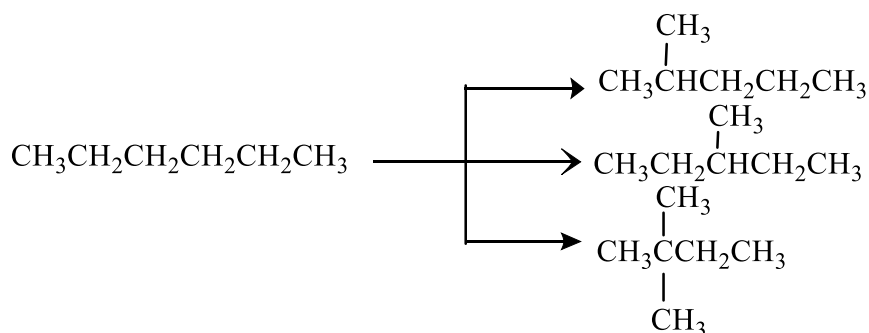


Cracking xúc tác được thực hiện ở 450°C – 500°C. Chất xúc tác là aluminosilicate thiên nhiên hoặc nhân tạo. Các sản phẩm của quá trình cracking xúc tác chứa nhiều alkane mạch nhánh, cycloalkane và arene cho dầu mỏ có chất lượng cao.

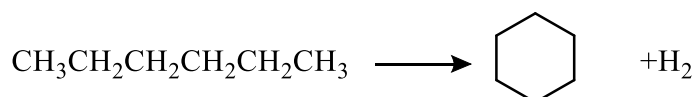
#### 4. Reforming

Reforming là quá trình biến đổi cấu trúc của hydrocarbon từ mạch không nhánh thành mạch nhánh, mạch hở thành mạch vòng, mạch vòng no thành mạch vòng thơm, nhằm tăng chỉ số octane (octane number) tức là tăng chất lượng của xăng và cung cấp lượng lớn arene như benzene, toluene, xylene,... Chất xúc tác được sử dụng là kim loại như Pt, Pd, Ni trên chất mang là Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hoặc Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

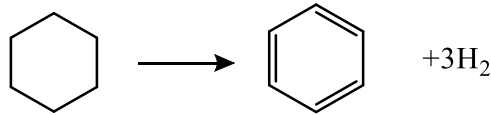
Đồng phân hóa:



Dehydrogen – đóng vòng:



Dehydrogen – thơm hóa:



→ Các giai đoạn chế biến dầu mỏ bao gồm: tiền xử lí, chưng cất, cracking (cracking nhiệt, cracking xúc tác) và reforming.

## II. CÁC SẢN PHẨM DẦU MỎ

Sản phẩm thu được từ việc lọc dầu là khí đốt, xăng, dầu thấp, dầu diesel, benzene, sáp paraffin, nhựa đường,...

<p><b>1. Khí hóa lỏng (Liquefied Petroleum Gas – LPG)</b> Là hỗn hợp của propane và butane. Ở điều kiện thường, LPG ở thể khí và được nén ở áp suất cao để chuyển sang thể lỏng để vận chuyển và sử dụng. LPG chủ yếu được sử dụng làm nhiên liệu.</p>	<p><b>2. Xăng (gasoline)</b> Gồm các hydrocarbon có số nguyên tử C từ <math>C_5 - C_{11}</math>, có nhiệt độ sôi khoảng <math>38^\circ\text{C} - 205^\circ\text{C}</math>. Ứng dụng: Làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong. Tiêu chí quan trọng nhất của xăng: chỉ số octane phải cao và áp suất hơi phải tương thích.</p>
<p><b>3. Dầu hỏa</b> Có nhiệt độ sôi từ <math>170^\circ\text{C} - 270^\circ\text{C}</math>, chứa các hydrocarbon từ <math>C_{10} - C_{16}</math>, gồm các alkane không phân nhánh, các hydrocarbon vòng no và vòng thơm; ngoài các hydrocarbon có cấu trúc một vòng và nhiều nhánh phụ còn có các hợp chất hai hoặc ba vòng. Các hợp chất chứa N, S và O trong dầu nhiều hơn xăng.</p>	<p><b>4. Dầu diesel (gasoil nhẹ - DO)</b> Chứa các hydrocarbon từ <math>C_{15} - C_{21}</math>, có khoảng nhiệt độ sôi <math>200^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}</math> gồm nhiều alkane mạch không nhánh. Vì chứa các paraffin cao <math>C_{20}, C_{21}</math> có độ kết dính cao gây mất tính linh động của dầu diesel khi nhiệt độ thấp. Trên thị trường Việt Nam đang sử dụng diesel 0,05S (hàm lượng sulfur dưới 50 mg/kg)</p>
<p><b>5. Xăng máy bay</b> Thuộc loại xăng cao cấp, có chỉ số octan <math>\geq 100</math>. Phân cắt của phân đoạn xăng máy bay hẹp (<math>40^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}</math>) để tránh có nhiều phân tử nhẹ (tạo nút hơi trong hệ thống cấp nhiên liệu) và tránh phân tử nặng (tạo cặn bởi sự cháy không hoàn toàn)</p>	<p><b>6. Xăng phản lực (nhiên liệu phản lực)</b> Có nhiệt độ sôi từ <math>140^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C}</math> đến <math>280^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}</math>. Phân đoạn dầu hỏa được cắt trong khoảng nhiệt độ tương thích và trộn thêm các phân tử cần thiết để được nhiên liệu. Sulfur được hạn chế từ 0,2% - 0,4% khối lượng.</p>
<p><b>7. Dầu đốt</b> Có nhiệt độ sôi khoảng <math>600^\circ\text{C}</math> với thành phần hydrocarbon trải rộng từ <math>C_{40} - C_{80}</math>. Phân đoạn dầu cặn thường chỉ chiếm dưới 10% khối lượng dầu thô. Ứng dụng: đốt lò, cấp nhiệt cho nồi hơi, vận hành động cơ. Dầu đốt ít được sử dụng do có nhiều tạp chất gây ô nhiễm môi trường.</p>	<p><b>8. Dầu bôi trơn (dầu nhờn)</b> Thu được khi chế biến phân đoạn diesel nặng (chưng cất chân không), có khoảng nhiệt độ sôi từ <math>350^\circ\text{C} - 375^\circ\text{C}</math> đến xấp xỉ <math>500^\circ\text{C}</math>, gồm các hydrocarbon từ <math>C_{21} - C_{35}</math>, lên đến <math>C_{40}</math>.</p>
<p><b>9. Nhựa đường (bitum)</b> Là sản phẩm tạo ra từ cặn dầu, thành phần hydrocarbon từ <math>C_{40} - C_{80}</math>, ngoài ra còn có các hợp chất cơ kim của kim loại nặng và các chất rắn, ... Ứng dụng: sản xuất bê tông asphalt để rải đường.</p>	<p><b>10. Sản phẩm hóa dầu</b> <b>Ethylene:</b> Nguyên liệu chế tạo nhiều hóa phẩm, sản phẩm như: polyethylene, ethylene oxide, ethylene glycol, ... <b>Propylene:</b> Nguyên liệu để điều chế polypropylene, isopropyl alcohol (propan - 2- ol), propylene glycol, ... <b>Buta -1,3-diene:</b> dùng để tổng hợp cao su butadiene, cao su styrene - butadiene, chủ yếu dùng trong công nghiệp sản xuất lốp ô tô.</p>

Công nghệ lọc dầu gồm các quá trình cơ bản là chưng cất, cracking xúc tác và reforming cung cấp nhiên liệu xăng, nhiên liệu diesel, nhiên liệu phản lực, ...; các sản phẩm phi nhiên liệu: dầu bôi trơn, chất lỏng thủy lực, dung môi, nhựa đường, ... và cung cấp các hóa chất cơ bản, các alkane nhẹ như ethylene, propene, butene và các aren chủ yếu là benzene, toluene và xylene; nguyên liệu cho công nghệ hóa học hữu cơ.

## III. CHỈ SỐ OCTAN

### 1. Khái niệm

Chỉ số octane là đại lượng quy ước đặc trưng cho khả năng chống kích nổ của nhiên liệu. Chỉ số octane càng cao thì khả năng chịu nén của nhiên liệu trước khi phát nổ (đốt cháy) càng lớn.