

BỘ CÔNG THƯƠNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP QUẢNG NINH
BỘ MÔN CƠ KHÍ Ô TÔ - KHOA CƠ KHÍ ĐỘNG LỰC



BÀI GIẢNG

NHIÊN LIỆU, DẦU MỠ, CHẤT TẨY RỬA

(Dành cho sinh viên bậc Đại học)

(LƯU HÀNH NỘI BỘ)

Quảng Ninh, 2020

Chương I : KHÁI QUÁT CHUNG VỀ DẦU MỎ.....	3
1.1. Vài nét về dầu mỏ.....	3
1.2. Thành phần hóa học của dầu mỏ	4
1.2.1. Họ An kan	4
1.2.2. Nhóm xycloankan.....	5
1.2.3. Cacbuahidro thơm (Nhóm Hydrocacbon aromat).....	5
1.2.4. Cacbuahidro không no (Olefin).....	6
1.3. Chung cất Dầu mỏ.....	6
1.3.1 Chung cất khí quyển.....	6
1.3.2 Chung cất khí quyển-chân không.....	7
1.3.3 Các quá trình chế biến sâu dầu mỏ.....	8
1.3.3.1 Các quá trình chế hóa nhiệt	8
1.3.3.2 Các quy trình chế hóa nhiệt xúc tác	10
1.3.4 Chế biến dầu mỡ nhờn	12
1.3.5 Chế biến mỡ nhờn	13
Chương II : NHIÊN LIỆU XĂNG VÀ DIESEL.....	14
2.1 Khái niệm	14
2.2 Nhiên liệu thể khí	15
2.3 Nhiên liệu lỏng	16
2.3.1. Các tính chất lý hóa học của nhiên liệu lỏng	16
2.3.2. Phương trình cháy của nhiên liệu.....	17
2.3.3. Nhiệt trị.....	18
2.3.3.1 Nhiệt trị của nhiên liệu	18
2.3.3.2 Nhiệt trị của hỗn hợp.....	19
2.3.4. Nhiệt độ bén lửa và nhiệt độ tự bốc cháy.....	19
2.4 Nhiên liệu xăng.....	20
2.4.1 Khái niệm	20
2.4.2 Yêu cầu và các thông số đánh giá chất lượng xăng ô tô	20
2.4.2.1. Yêu cầu.....	20
2.4.2.2. Các thông số đánh giá chất lượng xăng ô tô	21
2.4.3 Các tính chất lý hóa của xăng	30
2.4.4 Các loại xăng	31
2.5 Nhiên liệu Diesel.....	32
2.5.1 Khái niệm	32

2.5.2 Yêu cầu và thông số đánh giá chất lượng nhiên liệu diesel	32
2.5.2.1 Yêu cầu	32
2.5.2.2. Thông số đánh giá chất lượng nhiên liệu diesel	33
2.5.3 Tính chất lý hóa của nhiên liệu diesel	34
2.5.4 Các loại nhiên liệu diesel	36
Chương 3. DẦU, MỠ BÔI TRƠN- DUNG DỊCH LÀM MÁT.....	38
3.1 Dầu bôi trơn.....	38
3.1.1 Khái niệm về ma sát và bôi trơn.....	38
3.1.2 Phân loại công dụng và yêu cầu đối với chất lượng của dầu bôi trơn.	40
3.1.2.1 Phân loại	40
3.1.2.2 Công dụng	40
3.1.2.3 Yêu cầu	41
3.1.3 Tính chất của dầu bôi trơn.....	41
3.1.3.1 Nhiệt độ đông đặc và phương pháp giảm nhiệt độ đông đặc	41
3.1.3.2 Độ nhớt của dầu bôi trơn	41
3.1.3.3 Tính ổn định của dầu, tính ăn mòn kim loại, tạp chất cơ học ở trong dầu bôi trơn.....	43
3.1.3.4 Tính chất đặc biệt của dầu bôi trơn động cơ	44
3.1.4 Dầu bôi trơn dùng trên Ô tô	46
3.1.4.1 Dầu bôi trơn dùng cho động cơ đốt trong	46
3.1.4.2 Dầu bôi trơn hệ thống truyền động.....	50
3.1.4.3 Dầu dùng cho hệ thống thủy lực.....	52
3.2 Mỡ bôi trơn.....	56
3.2.1 Công dụng yêu cầu	56
3.2.2 Thành phần của mỡ	57
3.2.3 Sản xuất mỡ.....	58
3.2.4. Đánh giá chất lượng mỡ bôi trơn	60
3.2.5 Các loại mỡ và cách sử dụng.....	62
3.3 Dung dịch làm mát	67
3.3.1 Công dụng, yêu cầu	67
3.3.2 Thành phần của dung dịch làm mát	67

Môn học: NHIÊN LIỆU VÀ CHẤT TẨY RỬA
Chương 1 : KHÁI QUÁT CHUNG VỀ DẦU MỎ

1.1. Vài nét về dầu mỏ.

Dầu khí là tên gọi tắt của dầu mỏ (dầu thô) và hỗn hợp khí thiên nhiên. Dầu mỏ thường ở thể lỏng nhớt, nhưng cũng có loại dầu ngay ở nhiệt độ thường đã đông đặc lại. Dầu mỏ có màu sắc thay đổi từ vàng nhạt tới đen sẫm, có ánh huỳnh quang. Độ nhớt của dầu mỏ thay đổi trong một khoảng rất rộng, từ 5 tới 100 cst, có trường hợp màu sáng nhẹ giống như dầu hỏa và đặc quánh như kẹo và chìm lơ lửng trong nước, khối lượng riêng của dầu mỏ xấp xỉ khoảng $0,78-0,92\text{g/cm}^3$.

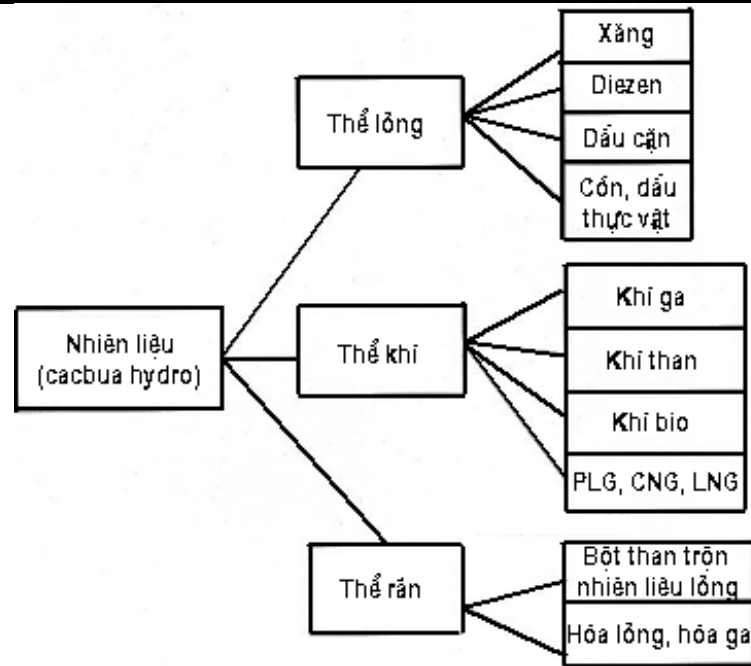
Thành phần cơ bản của dầu mỏ là hợp chất cacbua hiđrô trong đó có hoà tan các chất ở thể khí và thể rắn với cacbon chứa nhiều nhất khoảng 83-86%, khoảng 12-14% là hiđrô, còn lại khoảng 1-3% là các khí lưu huỳnh, oxy, nitơ.

Trong dầu mỏ có nhiều loại cacbua hiđrô, tính chất của mỗi loại khác nhau nên sản phẩm dầu mỏ ở các vùng khác nhau là không giống nhau.

Trong dầu mỏ có 4 loại chính như sau:

- + Cacbua hiđrô parafin (ankan) có công thức phân tử: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- + Cacbua hiđrô xyclan (naften) có công thức phân tử: C_nH_{2n}
- + Cacbua hiđrô thơm (Cacbua hiđrô arômatich): $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
- + Cacbua hiđrô Anken (Ôlephin): C_nH_{2n}

Nhiên liệu tồn tại ở cả 3 trạng thái rắn, lỏng, khí và được mô tả như sơ đồ sau:



Hình 1.1 Sơ đồ tổng quan các loại nhiên liệu được sử dụng.

1.2. Thành phần hóa học của dầu mỏ.

1.2.1. Nhóm Ankan:

Công thức tổng quát: C_nH_{2n+2}

Ở điều kiện bình thường họ Ankan có 3 trạng thái:

- + Thể khí từ CH_4 - C_4H_{10}
- + Thể lỏng từ C_5H_{12} - $C_{13}H_{28}$
- + Thể rắn từ $C_{14}H_{30}$ - trở lên

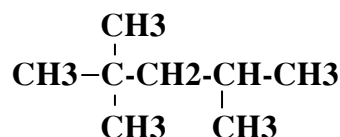
Họ Ankan có hai dạng cấu tạo hóa học:

- + Các nguyên tử cacbon liên kết thành mạch thẳng gọi là dạng normal (n-Ankal).

Ví dụ: C_4H_{10} (n-butan): $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

+ Đồng phân tử của cacbua hiđrô tiêu chuẩn loại này các nguyên tử cacbon trong phân tử được sắp xếp theo mạch nhánh khi gọi ta thêm đầu nối iso.

Ví dụ:



Đặc điểm của họ Ankan:

Ở điều kiện bình thường họ Ankan ổn định nghĩa là chúng không bị ôxi hoá khi bảo quản ở nhiệt độ và áp suất bình thường.

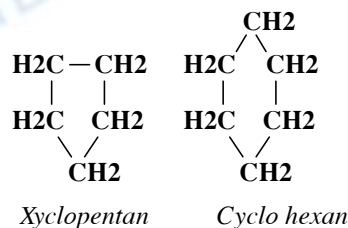
Dưới tác dụng của t° cao lớn hơn 500°C thì những cacbua hiđrô tiêu chuẩn dễ bị oxi hoá khả năng phản ứng của chúng tăng nhanh có tạo ra perôxit (R-O-O-R) và hiđrôperôxit (R-O-O-H), đây là những mầm mống gây ra hiện tượng kích nổ đối với động cơ xăng nhưng những tính chất này lại rất cần cho động cơ dùng nhiên liệu diesel.

Những cacbua hiđrô parafen thường có t° đông đặc cao nên trong nhiên liệu và dầu nhớt dùng ở mùa đông cần hạn chế loại cacbua này.

1.2.2. Nhóm Xycloankan:

Công thức tổng quát: C_nH_{2n}

Ở phân tử Hydrocacbon naphten, các nguyên tử cacbon liên kết với nhau tạo thành một vòng cacbon kín bằng liên kết đơn bền vững, nên có tên là Hydrocacbon vòng no. Loại này chủ yếu là vòng 5 cacbon hoặc 6 cacbon nên có tên là cyclopentan (C_5H_{10}) và cyclohexan (C_6H_{12}).

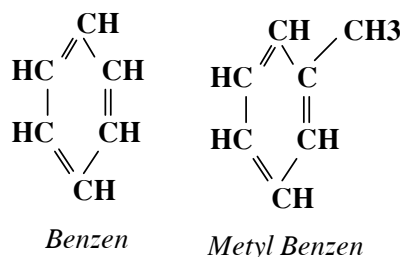


Loại cacbua này làm cho sản phẩm của dầu mỡ có tính ổn định về nhiệt và ổn định về hoá học cao. Loại cacbua hiđrô xiclan nằm ở khoảng giữa 2 loại cacbua hiđrô parafin và cacbua hiđrô thơm nên chúng đạt yêu cầu cho cả nhiên liệu xăng và nhiên liệu diesel.

1.2.3. Cacbua hiđrô thơm (Nhóm Hydrocacbon aromat):

Công thức tổng quát: $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Phân tử của loại này có chứa benzen (C_6H_6), trong phân tử benzen, 6 nguyên tử cacbon liên kết thành một vòng có ba liên kết đơn và ba liên kết đôi sắp xếp liên hợp với nhau. Trên cơ sở vòng benzen hình thành các hydrocacbon thơm khác nhau chủ yếu bằng các thế các nguyên tử H bằng các gốc Ankyt với độ dài và cấu trúc mạch khác nhau.



Loại này có trong tất cả các loại dầu mỡ nhưng hàm lượng ít có trị số nhớt, nhiệt độ sôi và tỉ trọng cao hơn so với 2 loại parafin và xiclo ankan khi cùng khối lượng phân tử. Vì vậy chúng không nên có trong nhiên liệu diesel bởi vì chúng rất khó oxi hoá làm cho động cơ bị làm việc cứng.

Ở t° thấp thì độ nhớt của cacbua hiđro thơm tăng nhanh nên hạn chế nó trong dầu nhờn sử dụng vào mùa đông.

1.2.4. Cacbua hiđro không no (Olefin):

Công thức tổng quát: C_nH_{2n}

Cacbua hiđro không no các nguyên tử cacbon liên kết với nhau tạo nên một mạch cacbon hở, bằng liên kết đôi và liên kết đơn kém bền vững.

Ví dụ: Etylen C_2H_4 ($CH_2=CH_2$)

Đặc điểm

Những cacbua hiđro không no rất không bền chúng dễ bị oxi hoá tạo ra kero axit hữu cơ và hợp chất khác, những cacbua hiđro không no có xu hướng liên kết một vài phân tử vào một phân tử có khối lượng phân tử lớn (gọi là nhựa hoá) hoặc liên kết những phân tử riêng lẻ trở về vật liệu ban đầu gọi là ngưng tụ. Những cacbua hiđro không no làm giảm tính ổn định đi rất nhiều lên các sản phẩm dầu mỡ thường loại bỏ bằng cách lọc.

1.3. Chung cất Dầu mỡ.

Chung cất dầu mỡ là chế biến trực tiếp dầu mỡ trong các tháp chung cất với các điều kiện về áp suất và nhiệt độ khác nhau để tách dầu mỡ thành các phân đoạn riêng biệt có phạm vi độ sôi thích hợp. Trong quá trình chung cất không xảy ra sự biến đổi hóa học thành phần dầu mỡ.

1.3.1 Chung cất khí quyển:

Dầu mỡ được đưa vào trong lò ống, tại đó dầu được nấu nóng tới $330 - 350^{\circ}C$, chuyển thành hơi di chuyển lên tháp tinh cất. Tháp có cấu tạo đĩa để tăng cường quá trình trao đổi nhiệt và chất giữa hai luồng vật chất ở thể lỏng và thể hơi vận chuyển ngược chiều nhau, nhờ đó có thể phân chia hỗn hợp hơi dầu mỡ thành các phân đoạn có phạm vi sôi khác nhau. Tuy nhiên cũng cần lưu ý rằng, phạm vi độ sôi của các phân đoạn chỉ là tương đối, có thể thay đổi, phụ thuộc vào yêu cầu chất lượng sản phẩm, vào đặc tính dầu thô chung cất và những tính toán cụ thể của nhà sản xuất nhằm thu được hiệu quả kinh tế cao nhất. Những phân đoạn chủ yếu của chung cất khí quyển là:

+ Xăng thô (naphtha) từ 40 đến $200^{\circ}C$

- + Dầu hỏa (kerosine) từ 140 đến 300⁰C
- + Phân đoạn diesel (gas oil) từ 230 đến 350⁰C
- + Cặn chưng cất (residue) độ sôi > 350⁰C

Phân đoạn xăng thô:

Còn gọi là xăng chưng cất, có thể dùng pha chế với các loại xăng khác làm xăng thương phẩm. Ngoài ra có thể chưng cất xăng thô thành các phân đoạn có phạm vi sôi hẹp hơn gọi là *naphtha nhẹ*, *naphtha trung bình*, *naphtha nặng* dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến sâu.

Phân đoạn dầu hỏa

Có thể tinh chế làm nhiên liệu phản lực. Ngoài ra cũng có thể dùng làm khí đốt hay nguyên liệu cho các dây chuyền công nghệ khác.

Phân đoạn diesel

Có thể dùng làm nhiên liệu cho động cơ diesel (DO), đồng thời có thể dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến sâu.

Phân đoạn cặn chưng cất khí quyển

Còn được gọi là cặn mazut (residue) có thể dùng làm nhiên liệu đốt lò (FO), hoặc chuyển vào tháp chưng cất khí quyển - chân không để tách làm các phân đoạn nặng có phạm vi độ sôi khác nhau.

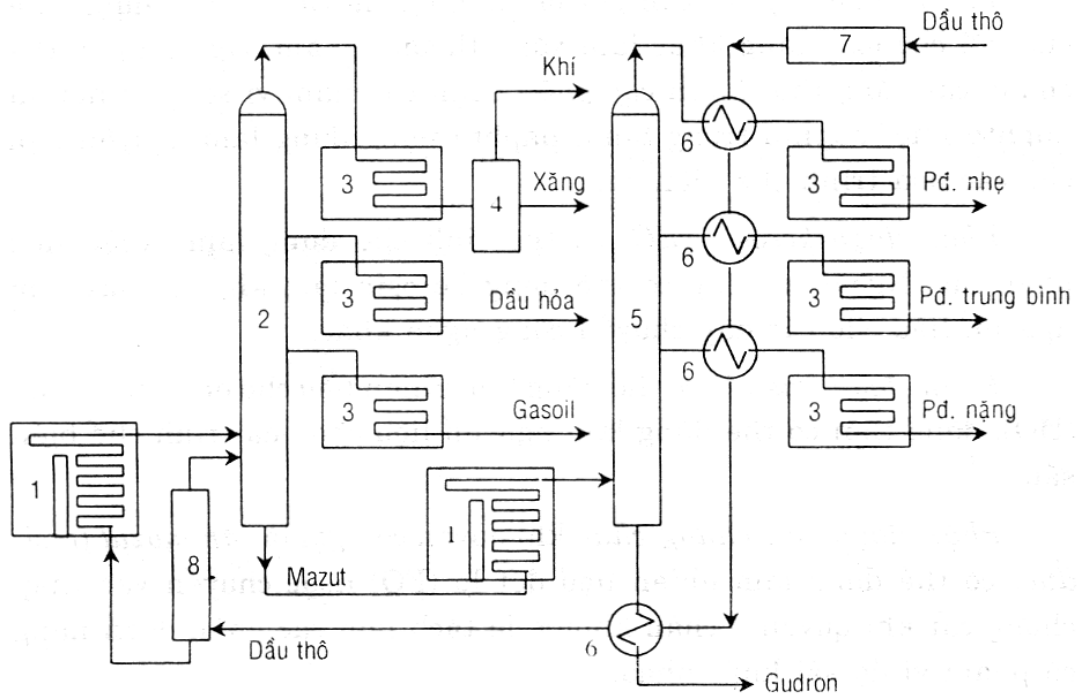
1.3.2 Chưng cất khí quyển-chân không:

Cặn chưng cất khí quyển được đưa vào tháp chưng cất khí quyển - chân không. Tại đây mazut được phân chia thành 3 phân đoạn và phần cặn.

- Phân đoạn nhẹ
- Phân đoạn trung bình
- Phân đoạn nặng
- Phần cặn.

Ba phân đoạn này sử dụng làm nguyên liệu chế biến 3 loại dầu nhờn gốc. Phần cặn chưng cất chân không có thể dùng làm nguyên liệu tách lọc dầu nhờn cặn hay nguyên liệu sản xuất **Bitum**, hoặc làm nguyên liệu cho công nghệ chế biến sâu.

Sơ đồ tinh cất khí quyển và chân không được trình bày trong hình 1.2



Hình 1.2 Sơ đồ chưng cất dầu mỏ

- | | | |
|--------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1. Lò ống | 3. Bộ phận làm lạnh | 6. Bộ phận trao đổi nhiệt |
| 2,5. Tháp tính cất | 4. Bộ phận tách lỏng và khí | 7. Bơm |
| | 8. Cột hóa hơi | |

1.3.3 Các quá trình chế biến sâu dầu mỏ:

Quá trình chưng cất dầu mỏ trình bày ở trên chủ yếu dựa vào tính chất vật lý là bay hơi và ngưng tụ. Trong quá trình chưng cất không xảy ra các chuyển hóa thành phần hydrocarbon có trong dầu, do đó hiệu suất và chất lượng các sản phẩm chưng cất không đáp ứng được yêu cầu sử dụng. Để nâng cao chất lượng cũng như hiệu suất các loại sản phẩm có giá trị kinh tế, cần có những quá trình chế biến sâu. Công nghệ chế biến sâu (chế biến thứ cấp) dầu mỏ bao gồm một số dây chuyền công nghệ chủ yếu là các quá trình chế hóa nhiệt và các quá trình chế biến nhiệt - xúc tác.

1.3.3.1 Các quá trình chế hóa nhiệt:

a. Cracking nhiệt, visbreaking:

Dây chuyền cracking nhiệt nhằm phân hủy các phần cặn của quá trình chưng cất dầu, dưới tác dụng của nhiệt độ cao thích hợp để thu được những sản phẩm sáng

màu. Dây chuyền visbreaking nhằm phân hủy các thành phần của nhiên liệu đốt lò bằng nhiệt độ cao để giảm độ nhớt tới mức phù hợp.

Nguyên liệu của các công nghệ này là phần cặn chung cất: mazut và gudron cũng như các phần cặn của quá trình chế biến sâu khác.

Sản phẩm bao gồm:

- + Hỗn hợp khí: bao gồm các khí hydrocacbon no và không no, được sử dụng làm nhiên liệu hoặc nguyên liệu cho hóa dầu.

- + Cracking nhiệt: có chứa tới 25% hydrocacbon không no do đó tính ổn định hóa học kém.

- + Phân đoạn Dầu hỏa – diesel có thể dùng làm nhiên liệu diesel sau khi làm sạch bằng hydro, hoặc dùng làm nhiên liệu đốt lò.

- + Cặn cracking dùng làm nhiên liệu đốt lò có nhiệt độ cháy cao hơn, nhiệt độ đông đặc và độ nhớt thấp hơn so với mazut chung cất trực tiếp.

b. Cốc hóa:

Dây truyền cốc hóa nhằm chế hóa nhiệt các phần dầu nặng, cặn dầu để thu được các loại than cốc và các sản phẩm dầu sáng màu.

Nguyên liệu cho cốc hóa là gudron, các loại gas oil nặng, các loại cặn dầu, các loại nhựa – asphalten của các quy trình chế biến khác.

Sản phẩm thu được gồm:

- + Các loại than cốc có nguồn gốc dầu mỏ dùng làm điện cực cho công nghệ điện luyện kim.

- + Hỗn hợp khí tương tự khí cracking nhiệt, có hàm lượng hydrocacbon không no ít hơn.

- + Xăng cốc hóa có hàm lượng hydrocacbon không no tới 60% rất kém ổn định, cần qua công đoạn làm sạch bằng hydro để giảm lượng hydrocacbon không no đó, dùng pha chế xăng loại thường.

- + Phân đoạn dầu hỏa - diesel dùng làm thành phần nhiên liệu diesel, tuốc bin khí, đốt lò hoặc dùng làm nguyên liệu cracking xúc tác.

c. Nhiệt phân:

Dây truyền nhiệt phân là chế hóa nhiệt trong môi trường hơi nước với nguyên liệu dầu lỏng (phân đoạn xăng thô) hoặc nguyên liệu khí như etan, propan, butan, hoặc hỗn hợp.

Sản phẩm thu được chủ yếu là hỗn hợp khí có nhiều etylen, propylen làm nguyên liệu cho hóa dầu. Sản phẩm lỏng là xăng nhiệt phân có tính ổn định hóa học kém và các sản phẩm có những tính năng sử dụng khác.

Nhìn chung các sản phẩm thu được từ các quy trình chế hóa nhiệt cho ra các sản phẩm lỏng sáng màu có chất lượng không cao, ngày nay được sử dụng trong phạm vi hẹp và được thay dần bằng công nghệ nhiệt - xúc tác. Tuy nhiên một số dây chuyền vẫn có ý nghĩa quan trọng như nhiệt phân để thu được các anken nhẹ làm nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu.

1.3.3.2 Các quy trình chế hóa nhiệt xúc tác:

Các quy trình chế hóa dưới tác dụng của nhiệt đơn thuần cho ra các sản phẩm kém giá trị, do đó người ta sáng tạo ra các công nghệ kết hợp sử dụng nhiệt với xúc tác để nâng cao chất lượng các sản phẩm thu được. Các chất xúc tác được sử dụng có tính chọn lọc cao, thúc đẩy các phản ứng chuyển hóa đi theo hướng tạo thành các sản phẩm mong muốn.

a. Cracking xúc tác:

Dây truyền cracking xúc tác nhằm thu được các sản phẩm sáng màu như xăng và nhiên liệu diesel nhờ phản ứng phân hủy các phân đoạn nặng có tác dụng của xúc tác là alumino silicat dạng vô định hình hoặc tinh thể zeolit.

Nguyên liệu được sử dụng là cặn mazut và các phân đoạn diesel của chưng cất trực tiếp và chế biến sâu.

Sản phẩm thu được gồm:

- + Hỗn hợp khí có chứa tới 80 – 90% hydrocacbon no và không no C_3 và C_4 , được đem tách lọc thành riêng từng phân đoạn thích hợp làm nguyên liệu hóa dầu.
- + Xăng cracking xúc tác có phạm vi độ sôi từ nhiệt độ sôi đầu tới 195°C , dùng làm hợp phần cho xăng thương phẩm. Thành phần các nhóm hydrocacbon của xăng cracking xúc tác: hydrocacbon thơm 20-30%, hydrocacbon không no 8-15%, hydrocacbon naphten 7-15% và hydrocacbon ankan 45-50%. Xăng cracking xúc tác có chất lượng cao hơn hẳn xăng cracking nhiệt.
- + Phân đoạn gas oil nhẹ ($195\text{-}280^{\circ}\text{C}$) dùng làm hợp phần nhiên liệu diesel hoặc tuốc bin khí.
- + Phân đoạn $280\text{-}420^{\circ}\text{C}$ dùng làm nguyên liệu sản xuất cacbon kỹ thuật.
- + Phân đoạn gas oil nặng sôi trên 420°C dùng làm nhiên liệu đốt lò.

b. Reforming xúc tác:

Dây truyền Reforming xúc tác nhằm thu được xăng có chất lượng cao, hỗn hợp hydrocacbon thơm và khí hydro kỹ thuật nhờ quá trình chuyển hóa xúc tác các phân đoạn xăng thô hoặc chế biến sâu. xúc tác sử dụng có thể là hệ đơn kim loại, nhị kim loại hoặc đa kim loại, chủ yếu là bạch kim (Pt) nên có tên platforming với chất kích hoạt xúc tác ở dạng axit là flo (F) hoặc Clo (Cl).

Nguyên liệu dùng cho Reforming xúc tác tùy thuộc vào nhu cầu sản phẩm nên rất khác nhau:

- + Để sản xuất xăng dùng phân đoạn xăng thô rộng ($60^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$).
- + Để sản xuất các hydrocacbon thơm benzen, toluen, và xylen dùng các phân đoạn xăng thô nhẹ có phạm vi sôi tương ứng là $62-85^{\circ}\text{C}$, $85-105^{\circ}\text{C}$, $105-140^{\circ}\text{C}$.
- + Yêu cầu trong nguyên liệu hàm lượng lưu huỳnh không quá 0,0001 - 0,0005% thể tích và hàm lượng Nito không quá 0,0001%.

Sản phẩm thu được bao gồm:

- + Hỗn hợp khí chứa trong thành phần nhiều metan, etan, propan và butan dùng làm nhiên liệu hoặc được tách lọc thành những hợp phần thích hợp dùng cho tổng hợp hóa dầu.

- + Reformat là hỗn hợp lỏng có thành phần các nhóm hydrocacbon thơm 40-65%, hydrocacbon ankan 34-60%, còn nhóm hydrocacbon không no rất ít 0,5-1,1%. Sản phẩm này có thể dùng làm hợp phần pha chế xăng thương phẩm, gọi là xăng reforming có tính ổn định hóa học tốt. Cũng do hàm lượng hydrocacbon thơm rất cao nên dùng làm nguyên liệu tách lọc các loại hydrocacbon thơm.

- + Khí hydro kỹ thuật có chứa tới 75-85% thể tích khí hydro nguyên chất, được dùng làm nguồn cung cấp hydro cho các quy trình công nghệ khác như làm sạch bằng hydro, hydrocracking, đồng phân hóa...

c. Hydro cracking:

Quy trình hydrocracking nhằm phân hủy các nguyên liệu nặng thành các sản phẩm dầu sáng màu, dưới tác dụng của xúc tác trong môi trường khí hydro. Dưới ảnh hưởng của khí hydro các hợp chất chứa lưu huỳnh, nito, oxy có trong nguyên liệu được hoàn toàn loại bỏ, các hợp chất không no được no hóa. Do đó sản phẩm hydrocracking hầu như chỉ là sản phẩm sáng màu có độ sạch và tính ổn định hóa học cao, không có phân cặn dầu.

Nguyên liệu cho quy trình hydrocracking khá phong phú, có thể sử dụng từ phần nhẹ xăng thô đến các phân đoạn nặng trong chưng cất chân không, phân đoạn gas oil của các quy trình chế biến sâu, các loại cặn dầu mazut, gudron.

Hỗn hợp khí chủ yếu là khí hydrocacbon no như propan và butan dùng làm nguyên liệu cho tổng hợp hóa dầu sau khi xử lý tách lọc.

Naphta hydrocracking có tính ổn định chống oxy hóa tốt, dùng pha chế xăng máy bay. Người ta thường chưng cất naphta này thành hai phân đoạn: Xăng nhẹ (sôi đầu tới 85°C) có thể dùng làm nguyên liệu cho quy trình reforming.

Kerosin có tính ổn định tốt dùng làm hợp phần cho nhiên liệu phản lực.

Gas oil dùng làm hợp phần cho nhiên liệu diesel.

d. Đồng phân hóa:

Quy trình đồng phân hóa nhằm thu nhiều loại sản phẩm, trong đó có loại xăng đồng phân có chất lượng cao. Để sản xuất xăng chất lượng cao, người ta dùng nguyên liệu là xăng chưng cất nhẹ (từ độ sôi đầu tới 62°C hoặc 70°C) có nhiều hợp chất hydrocacbon mạch thẳng. Nhờ tác dụng chuyển hóa xúc tác sẽ hình thành nhiều hydrocacbon mạch nhánh nên tăng thêm chất lượng cho quá trình cháy. Xúc tác sử dụng trong quy trình đồng phân hóa là alumino silicat tổng hợp ở dạng zeolit.

1.3.4 Chế biến dầu mỡ nhờn:

Dầu mỡ nhờn còn được gọi là dầu mỡ bôi trơn cũng là một loại sản phẩm của công nghệ chế biến dầu mỏ. Dưới đây sẽ giới thiệu sơ đồ nguyên tắc chế biến dầu nhờn theo phương pháp truyền thống.

a. Khử asphalten đối với cặn dầu (gudron):

Là quy trình tách các chất asphalten - nhựa, các hợp chất đa vòng kém ổn định dễ biến chất, dễ tạo cốc, có độ nhớt thay đổi nhiều theo nhiệt độ, nhằm thu được các phân đoạn sản xuất dầu nhờn cặn, đồng thời có thể dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến sâu khác như cracking xúc tác và hydrocracking.

Dung môi sử dụng trong quy trình này để thu được nguyên liệu chế biến dầu nhờn là propan lỏng. Trong trường hợp cần thu nguyên liệu cho cracking xúc tác và hydrocracking, không cần khử asphalten triệt để, có thể dùng butan lỏng, pentan hoặc xăng nhẹ. Khi cặn dầu được xử lý bằng các loại dung môi này trong điều kiện kỹ thuật phù hợp về áp suất, nhiệt độ, tỷ lệ dung môi/nguyên liệu... thì các hợp chất cần loại bỏ sẽ lắng đọng xuống thành cặn asphalten (dùng để chế biến nhựa đường). Còn hỗn hợp đã khử asphalten sẽ được chế biến tiếp tục thành dầu nhờn cặn hoặc làm nguyên liệu cho cracking xúc tác và hydrocracking.

b. Làm sạch các phân đoạn nguyên liệu cho dầu nhờn:

Nhằm mục đích tách loại khỏi các phân đoạn nguyên liệu các thành phần xấu có hại cho chất lượng của dầu nhờn, đó là các chất keo nhựa, các hợp chất

hydrocacbon thơm có cấu trúc phức tạp đa vòng để nâng cao chất lượng sản phẩm: Giảm khả năng tạo cốc, tăng tính ổn định của độ nhớt đối với nhiệt độ, làm màu sắc của dầu sáng hơn.

Phương pháp làm sạch là quá trình chiết tách (trích ly) lỏng - lỏng. Nguyên lý của phương pháp là dùng một dung môi chọn lọc không hòa tan các hydrocacbon có trong nguyên liệu, đồng thời có khả năng chiết tách các hợp phần cần loại bỏ ra khỏi nguyên liệu ở dạng cặn phân lớp với phần sản phẩm. Từ đó có thể tách phần cặn ra khỏi sản phẩm.

Nguyên liệu cho quá trình làm sạch bằng dung môi chọn lọc là các phân đoạn dầu nhờn thu được từ chưng cất dưới áp suất thấp và phần cặn dầu đã khử asphalten. Dung môi chọn lọc thường dùng hiện nay là sunfuro, phenol... sản phẩm chính rafinat là nguyên liệu cho công đoạn tách lọc parafin tiếp theo để sản xuất các loại dầu nhờn gốc. Phần cặn dùng chế biến nhựa đường hoặc cacbon kỹ thuật dùng trong công nghệ sản xuất cao su.

c. Tách lọc parafin rắn:

Nhằm loại bỏ khỏi nguyên liệu hợp phần hydrocacbon rắn có nhiệt độ nóng chảy cao để hạ thấp nhiệt độ đông đặc của các loại sản phẩm dầu nhờn gốc, nâng cao tính năng sử dụng chúng trong môi trường giá lạnh.

Để tách lọc người ta dùng công nghệ kết tinh parafin trong dung môi chọn lọc ở các điều kiện kỹ thuật thích hợp như tỷ lệ dung môi/nguyên liệu, nhiệt độ kết tinh, tốc độ hạ nhiệt độ... Dung môi thường dùng là hỗn hợp có thành phần thích hợp giữa metyletyl xeton và toluen (60%V và 40%V), axeton và toluen (35%V và 65%V)...

Sản phẩm thu được của quy trình tách lọc parafin:

- + Bốn loại dầu khoáng sẽ được làm sạch bổ xung nhờ một số công nghệ khác nhau cho ra bốn loại dầu nhờn gốc phân biệt chủ yếu về tỷ trọng và độ nhớt, được dùng để pha chế với nhau và với các loại phụ gia thích hợp, theo tỷ lệ các định, nhằm sản xuất ra các nhãn hiệu dầu thương phẩm khác nhau.

- + Ba loại parafin rắn (tách từ các phân đoạn chưng cất chân không) phân biệt nhau bởi nhiệt độ nóng chảy và xêrezin (tách từ cặn gudron) là các hydro rắn khác nhau về thành phần và cấu trúc phân tử, cũng được làm sạch theo các yêu cầu cụ thể để thành các thương phẩm, được dùng nhiều trong đời sống và một số ngành sản xuất.

1.3.5 Chế biến mỡ nhờn:

Mỡ nhờn là một thành phẩm chế biến từ dầu nhờn và chất làm đặc thích hợp theo các tỷ lệ xác định. Tùy theo yêu cầu về tính năng sử dụng của các loại mỡ, chất

làm đặc thường dùng là các loại xà phòng có gốc kim loại khác nhau hoặc bentonit (khoáng sét). Quy trình chế biến mỡ nhờn đơn thuần là các công đoạn mang tính cơ học hoặc vật lý như: khuấy trộn, nghiền, lọc, hạ nhiệt độ hợp lý... tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành một khối mỡ trạng thái phân tán vi dị thể đồng nhất, tránh hiện tượng không đồng nhất trong thành phần mỡ.

Chương 2 : NHIÊN LIỆU XĂNG VÀ DIESEL

2.1 Khái niệm.

Các chất cháy được dùng để sản nhiệt năng khi đốt cháy chúng được gọi là nhiên liệu đốt.

Với các loại động cơ người ta dùng hai loại nhiên liệu sau:

Nhiên liệu dùng cho động cơ bộ chế biến hoà khí: nhiên liệu xăng.

Nhiên liệu dùng cho động cơ diesel: nhiên liệu diesel.

Đối với nhiên liệu lỏng người ta có thể xác định nhiệt độ sôi ban đầu, nhiệt độ sôi 10%; 50%; 90% và nhiệt độ sôi kết thúc (hay còn được gọi nhiệt độ sôi đầu nhiệt độ chưng cất 10%, chưng cất 50%, 90% và nhiệt độ sôi kết thúc).

Vậy thành phần chưng cất của nhiên liệu là tỉ lệ phần trăm các chất chưng cất có nhiệt độ sôi khác nhau để xác định thành phần chưng cất của nhiên liệu người ta dùng thiết bị chuyên dùng.

2.2 Nhiên liệu thể khí.

Nhiên liệu khí dùng cho động cơ đốt trong gồm có: khí thiên nhiên (sản phẩm của các mỏ khí), khí công nghiệp (sản phẩm xuất hiện trong quá trình luyện cốc, luyện gang (khí lò cao) và tinh luyện dầu mỏ) và khí lò ga (khí hóa nhiên liệu thể rắn trong các lò ga). Một nhiên liệu thể khí bất kỳ đều là hỗn hợp cơ học của các loại khí cháy và khí trơ khác nhau. Thành phần chính của nhiên liệu thể khí gồm có: CO, CH₄, các loại hydrocacbon C_nH_m, CO₂, O₂,... với các tỷ lệ khác nhau.

Nhìn chung, công thức hóa học của các chất trong nhiên liệu thể khí có chứa C, O, H đều có thể viết dưới dạng C_nH_mO_r (với n = 0~5, m = 0~12, r = 0~2).

Ưu điểm

- Nhiên liệu và không khí hòa trộn với nhau đồng đều hơn so với nhiên liệu lỏng.
- Phạm vi cháy rộng hơn nên động cơ dễ khởi động.

Nhược điểm

- Cất giữ nhiên liệu khí đòi hỏi có chỗ chứa lớn rất mất diện tích và không an toàn.

a. Khí dầu mỏ hóa lỏng LPG (Liquefied Petroleum Gas):

Thành phần chủ yếu của khí hóa lỏng là hỗn hợp propan và butan thu được từ khí **đồng hành** khi khai thác dầu mỏ hoặc các nhà máy lọc dầu, nó được chế biến từ dầu mỏ có thành phần hỗn hợp như sau:

- Hơi butan C₄H₁₀: 89%
- Hơi butylen C₄H₈: 6%
- Hơi iso-pentan C₅H₁₂: 2%

Các loại khí này thoát ra trong quá trình khai thác dầu mỏ và chưng cất dầu thô, tại đây người ta biến nó thành thể lỏng để lưu trữ chủ yếu là propan và butan với theo những tỷ lệ khác nhau. Tùy theo nhu cầu sử dụng và tính năng làm việc mà thành phần tỷ lệ theo thể tích của Propan: Butan sẽ khác nhau, chúng có thể là 50:50 hoặc 60:40 hay 70:30...

b. Khí thiên nhiên NGV (Natural Gas Vehicle):

Nhiên liệu khí dùng trong động cơ đốt trong được lấy từ các mỏ khí. Bất kỳ một loại khí thiên nhiên nào bao giờ cũng là hỗn hợp của khí cháy và khí trơ khác nhau. Thành phần của khí thiên nhiên bao gồm: CO , CH_4 , C_nH_m , CO_2 , H_2S ... Căn cứ vào phương pháp lưu trữ khí thiên nhiên bao gồm 3 loại:

- Khí nén CNG (Compress Natural Gas).
- Khí hóa lỏng LNG (Liquefied Petroleum Gas).
- Khí hấp thụ ANG (Air Natural Gas).

2.3. Nhiên liệu lỏng.

2.3.1. Các tính chất lý hóa học của nhiên liệu lỏng:

Nhiên liệu lỏng dùng cho động cơ đốt trong chủ yếu là sản phẩm được tạo ra từ dầu mỏ vì loại này có nhiệt trị lớn, ít tro dễ vận chuyển và bảo quản. Mỗi loại nhiên liệu lỏng kể trên đều là một hỗn hợp của nhiều loại hydrocacbon có cấu tạo hóa học khác nhau, chính cấu tạo đó gây ảnh hưởng lớn tính chất lý – hóa cơ bản, đặc biệt là tới quá trình bay hơi, tạo hòa khí và bốc cháy của nhiên liệu trong động cơ.

Ankal chính, do các nguyên tử C được liên kết đơn theo mạch thẳng nên các mạch cacbon dễ bị gãy, (dễ gây phản ứng hóa học) làm cho nó dễ tự cháy (mạch liên kết càng dài càng dễ tự cháy), vì vậy không phải là thành phần lý tưởng của nhiên liệu dùng cho động cơ xăng đốt cháy cưỡng bức, nhưng nó lại rất thích hợp với động cơ diesel. Với izoAnkal (chất đồng phân của ankal) thì hoàn toàn trái ngược, rất khó bị gãy mạch, tức là khó tự cháy. Trong ankan do tỷ số C/H nhỏ nên khối lượng riêng thấp và nhiệt trị lớn hơn loại khác, ngoài ra do cấu tạo bão hòa nên tính chất của nó rất ổn định khó biến chất. Nhiên liệu dùng cho động cơ xăng đốt cháy cưỡng bức, cần có nhiều iso ankan để tránh kích nổ.

Tính chất lý - hóa học của nhiên liệu phụ thuộc vào tỷ lệ thành phần của các nhóm hydrocacon kể trên. Tùy theo phương pháp hình thành và đốt cháy hòa khí trong chu trình công tác mà có các yêu cầu khác nhau đối với nhiên liệu vì vậy người ta chỉ nhiên liệu lỏng thành hai nhóm.

- + Nhiên liệu dùng cho động cơ tạo hòa khí bên ngoài, đốt cháy cưỡng bức.

+ Nhiên liệu dùng cho động cơ diesel.

2.3.2. Phương trình cháy của nhiên liệu:

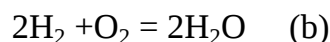
Khái niệm: *Cháy là một phản ứng xảy ra nhanh kèm theo tỏa nhiệt và phát sáng thường đó là quá trình oxi hoá hỗn hợp nhiên liệu với oxi trong không khí.*

Để bắt đầu phản ứng thì nhiên liệu và oxi cần được nung nóng tới nhiệt độ bốc cháy của nhiên liệu, nhiệt độ bốc cháy này rất khác nhau đối với những loại nhiên liệu khác nhau.

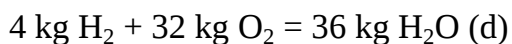
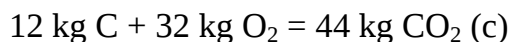
Số lượng không khí đưa vào để tạo hỗn hợp cháy đóng một vai trò quan trọng trong quá trình cháy nếu lượng không khí đưa vào không đủ thì sinh ra cháy chậm và nhiệt độ không cao. Trong đó tạo ra các sản phẩm cháy như CO, NO, HC (hidrocacbon) muội than... Nếu lượng không khí đưa vào lớn hơn thì quá trình cháy sẽ mất mát một phần nhiệt để đốt nóng nitơ và số lượng oxi thừa do đó ảnh hưởng đến chất lượng làm việc của động cơ và chi phí nhiên liệu. Vì vậy lượng không khí đưa vào phải phù hợp để đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp nhiên liệu.

Lượng không khí lý thuyết cần thiết để đốt cháy hoàn toàn nhiên liệu phụ thuộc vào thành phần nhiên liệu cụ thể là:

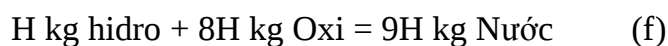
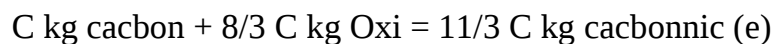
Nếu trong nhiên liệu càng chứa nhiều các nguyên tố cháy (C,H) thì lượng không khí cần thiết để đốt cháy hoàn toàn một khối lượng đơn vị nhiên liệu càng lớn, ta thiết lập phương trình cháy dựa vào mối tương quan khối lượng nguyên tử để xác định lượng oxi cần thiết.



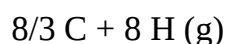
Căn cứ vào phương trình a, b ta có thể xác định các phương trình cân bằng khối lượng của các phản ứng:



Phương trình c, d viết cho C kg cacbon và H kg Hidro có dạng:



Khối lượng ôxi (kg) cần thiết cho hai phản ứng (e) và (f) là:



Trong 1kg nhiên liệu có sẵn O kg ôxi. Vì vậy lượng Ôxi cần thiết trong không khí O_{ct} để đốt cháy hoàn toàn một kg nhiên liệu:



Thành phần khối lượng của Ôxi trong không khí là 0,23 còn thành phần thể tích là 0,21. Vậy lượng không khí cần thiết để đốt cháy hoàn toàn một kg nhiên liệu là:

$$L_0 = (8/3 C + 8 H - O) / 0.23 \text{ (kg/kg nhiên liệu)}$$

Thực tế bằng thực nghiệm có thể xác định được lượng không khí thực sự nạp vào động cơ tính cho 1 kg nhiên liệu là L:

$$\lambda = L/L_0$$

Trong đó

λ : Hệ số dư lượng không khí

$\lambda < 1$ hỗn hợp nhiên liệu giàu

$\lambda = 1$ hỗn hợp nhiên liệu tiêu chuẩn

$\lambda > 1$ hỗn hợp nhiên liệu nghèo (loãng).

2.3.3. Nhiệt trị:

2.3.3.1 Nhiệt trị của nhiên liệu:

Nhiệt trị là nhiệt lượng thu được khi đốt cháy kiệt 1kg (hoặc 1m³ tiêu chuẩn) nhiên liệu (điều kiện tiêu chuẩn p = 760 mmHg và t = 0°C).

Để xác định nhiệt trị của nhiên liệu có hai phương pháp:

+ Thực nghiệm: Đốt nhiên liệu trong nhiệt lượng kế

+ Phân tích: Cần biết thành phần hóa học của nhiên liệu rồi áp dụng

công thức sau:

$$H_u = 8100gC + 24600gH \text{ kcal/kg}$$

Hoặc áp dụng công thức của Mendêlêép:

$$H_u = 8100gC + 30000gH - 2600(gO - gS) - 600(9gH + gW) \text{ kcal/kg}$$

Trong đó:

gC: Lượng các bon

gH: Lượng hidro

gO: Lượng ôxy

gS: Lượng lưu huỳnh

gW: Lượng hơi nước có trong nhiên liệu.

Người ta phân nhiệt trị của nhiên liệu ra làm hai loại là: Nhiệt trị cao và nhiệt trị thấp.

Nhiệt trị cao

Nhiệt trị cao Q_c là toàn bộ nhiệt lượng thu được sau khi đốt cháy kiệt 1kg (hoặc 1m³ tiêu chuẩn) nhiên liệu, trong đó có cả số nhiệt lượng do hơi nước được tạo ra trong sản vật cháy ngưng tụ thành nước nhả ra, khi sản vật cháy được làm lạnh tới bằng nhiệt độ trước khi cháy được gọi là nhiệt ẩn trong hơi nước.

Nhiệt trị thấp

Nhiệt trị thấp bằng nhiệt trị cao trừ đi nhiệt lượng do ngưng đọng hơi nước tạo ra:

Trong thực tế, khí xả từ động cơ thải ra ngoài trời ở nhiệt độ rất cao, do đó hơi nước trong khí xả chưa kịp ngưng tụ đã bị thải mất, vì vậy chu trình công tác của động cơ không thể sử dụng số nhiệt ẩn này để sinh công. Do đó khi tính chu trình công tác của động cơ, người ta dùng nhiệt trị thấp Q_t , nhỏ hơn Q_c một số nhiệt lượng vừa bằng nhiệt ẩn của hơi nước được tạo ra khi cháy. Mối quan hệ giữa Q_c và Q_t được xác định theo biểu thức sau:

Nhiên liệu lỏng: (nhiệt trị của 1kg - Q_{tk} và Q_{ck})

$$Q_{tk} = Q_{ck} - 2,512 \cdot (9h + w), \text{ MJ/kg}$$

Trong đó: 2,512 MJ/kg - nhiệt ẩn của 1kg hơi nước;

h - thành phần khối lượng của H trong nhiên liệu;

w - thành phần khối lượng của nước trong nhiên liệu.

2.3.3.2 Nhiệt trị của hỗn hợp:

Mỗi loại nhiên liệu cần một số lượng không khí xác định để cháy, ví dụ cần khoảng 15kg không khí để đốt cháy hoàn toàn 1kg nhiên liệu xăng, trong khi đó chỉ cần 8,6kg không khí để đốt cháy hoàn toàn 1kg cồn êtylic 95⁰. Bởi vậy nhiệt trị của nhiên liệu thực tế không phải là một thông số quan trọng, mà là nhiệt trị của hỗn hợp.

Nhiệt trị của hỗn hợp bằng nhiệt trị của 1kg nhiên liệu chia cho lượng hỗn hợp tạo thành với 1kg nhiên liệu khi $\alpha = 1$.

Ví dụ: nhiệt trị của 1kg hỗn hợp: xăng- không khí bằng 645 kcal/kg

nhiệt trị của 1kg hỗn hợp: diesel- không khí bằng 645 kcal/kg

nhiệt trị của 1kg hỗn hợp: cồn êtylic - không khí bằng 670 kcal/kg.

2.3.4. Nhiệt độ bén lửa và nhiệt độ tự bốc cháy:

a. Nhiệt độ bén lửa:

Nhiệt độ bén lửa là nhiệt độ thấp nhất để hòa khí bén lửa. Nhiệt độ bén lửa phản ánh số lượng thành phần chưng cất nhẹ của nhiên liệu, nó được dùng làm chỉ tiêu phòng hỏa đối với nhiên liệu dùng trên tàu thủy. Để tránh cho nhiên liệu có thể bén lửa ở điều kiện sử dụng, nhiệt độ bén lửa của nhiên liệu dùng trên tàu thủy không được thấp hơn 65⁰C.

b. Nhiệt độ tự bốc cháy:

Nhiệt độ tự bốc cháy là nhiệt độ thấp nhất để hòa khí tự bốc cháy mà không cần nguồn nhiệt để châm cháy. Nhiệt độ tự cháy của hòa khí phụ thuộc vào loại nhiên liệu. Thông thường phân tử lượng càng lớn thì nhiệt độ tự cháy càng nhỏ và ngược lại.