



## NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

- Biết thành phần, tính chất và tầm quan trọng của dầu mỏ, khí thiên nhiên và than mỏ.
- Biết quá trình chưng cất dầu mỏ, chế hoá dầu mỏ và chưng khô than mỏ.
- Hiểu tầm quan trọng của lọc – hoá dầu đối với nền kinh tế.

### A. DẦU MỎ

#### I - TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN, TÍNH CHẤT VẬT LÝ VÀ THÀNH PHẦN CỦA DẦU MỎ

##### 1. Trạng thái thiên nhiên và tính chất vật lý

Dầu mỏ là một hỗn hợp lỏng, sánh, màu nâu đen, có mùi đặc trưng, nhẹ hơn nước và không tan trong nước. Dầu mỏ được khai thác từ các mỏ dầu dưới lòng đất (trong lục địa cũng như ngoài thềm lục địa).

##### 2. Thành phần hoá học

Dầu mỏ là một hỗn hợp phức tạp gồm hàng trăm hiđrocacbon thuộc các loại ankan, xicloankan, aren (hiđrocacbon thơm). Ngoài hiđrocacbon ra, trong dầu mỏ còn có một lượng nhỏ các chất hữu cơ chứa oxi, nitơ, lưu huỳnh và vết các chất vô cơ.

Dầu ở các mỏ khác nhau thường có thành phần các loại hiđrocacbon và các tạp chất rất khác nhau nhưng về thành phần nguyên tố thì thường như sau : 83 – 87% C, 11 – 14% H, 0,01 – 7% S, 0,01 – 7% O, 0,01 – 2% N, các kim loại nặng vào khoảng phần triệu đến phần vạn.

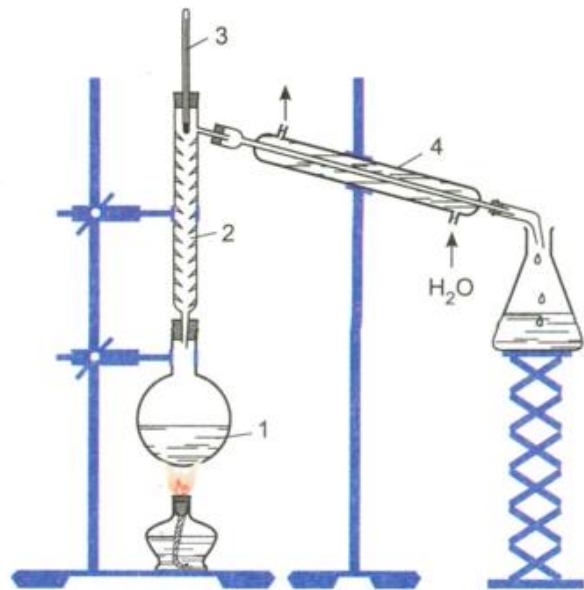
Dầu mỏ của ta khai thác ở thềm lục địa phía Nam ở thể sánh đặc, chứa nhiều ankan cao (parafin) và có ít hợp chất chứa lưu huỳnh (lưu huỳnh có trong nhiên liệu sẽ gây hại cho động cơ).

## II - CHUNG CẤT DẦU MỎ

### 1. Chung cất dưới áp suất thường

#### a) Chung cất phân đoạn trong phòng thí nghiệm

Để phân tách các chất có nhiệt độ sôi khác nhau không nhiều, người ta dùng phương pháp chưng cất phân đoạn (hình 7.4). Ở cột cất phân đoạn, hỗn hợp hơi càng lên cao càng giàu hợp phần có nhiệt độ sôi thấp, vì hợp phần có nhiệt độ sôi cao đã bị ngưng đọng dần từ dưới lên.



Hình 7.4. Chung cất phân đoạn

1 - Hỗn hợp cần phân tách ; 2 - Cột cất phân đoạn ;  
3 - Nhiệt kế ; 4 - Ống sinh hàn

#### b) Chung cất phân đoạn dầu mỏ

Dầu khai thác từ mỏ lên gọi là dầu thô. Dầu thô sau khi sơ chế loại bỏ nước, muối, được chưng cất ở áp suất thường trong các tháp chưng cất phân đoạn liên tục cao vài chục mét (hình 7.5). Nhờ vậy, người ta tách được những phân đoạn dầu có nhiệt độ sôi khác nhau (bảng 7.2 và hình 7.6). Các phân đoạn đó được đưa đi sử dụng hoặc được chế biến tiếp.

Bảng 7.2. Các phân đoạn chưng cất dầu mỏ ở áp suất thường

Nhiệt độ sôi	Số nguyên tử C trong phân tử	Hướng xử lý tiếp theo
< 180°C	1 - 10 <b>Phân đoạn khí và xăng</b>	Chung cất áp suất cao, tách phân đoạn C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> khỏi phân đoạn lỏng (C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )
170 - 270°C	10 - 16 <b>Phân đoạn dầu hoá</b>	Tách tạp chất chứa S, dùng làm nhiên liệu phản lực, nhiên liệu thấp sáng, đun nấu,...
250 - 350°C	16 - 21 <b>Phân đoạn dầu điêzen</b>	Tách tạp chất chứa S, dùng làm nhiên liệu cho động cơ điêzen
350 - 400°C	21 - 30 <b>Phân đoạn dầu nhờn</b>	Sản xuất dầu nhờn, làm nguyên liệu cho crackinh
400°C	> 30 <b>Cặn mazut</b>	Chung cất áp suất thấp lấy nguyên liệu cho crackinh, dầu nhờn, parafin, nhựa rải đường

## 2. Chung cất dưới áp suất cao

Phân đoạn sôi ở nhiệt độ  $<180^{\circ}\text{C}$  (hình 7.6) được chưng cất tiếp ở áp suất cao. Nhờ chưng cất ở áp suất cao, người ta tách được phân đoạn  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3\text{--}\text{C}_4$  dùng làm nhiên liệu khí hoặc khí hoá lỏng hoặc dẫn sang nhà máy sản xuất hoá chất. Phân đoạn lỏng ( $\text{C}_5\text{--}\text{C}_6$ ) gọi là *ete dầu hoả* được dùng làm dung môi hoặc nguyên liệu cho nhà máy hoá chất. Phân đoạn ( $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{10}$ ) là *xăng*, nhưng thường có chất lượng thấp nên phải qua chế hoá bằng phương pháp *rifominh*.



Hình 7.5. Ảnh một nhà máy tinh cất dầu mỏ

## 3. Chung cất dưới áp suất thấp

Phần còn lại sau khi chưng cất ở áp suất thường (có thể chiếm tới 40 % dầu thô) là một hỗn hợp nhớt đặc, màu đen, gọi là *cặn mazut*. Khi chưng cất cặn mazut dưới áp suất thấp, ngoài phân đoạn linh động hơn dùng cho *cracking* người ta thu được dầu nhờn (để bôi trơn máy), *vazolin* và *parafin* (dùng trong y dược, dùng làm nến,...). Cặn đen còn lại gọi là *atphan* dùng để rải đường.

Tất cả quá trình chưng cất dầu mỏ để tách lấy các sản phẩm như trình bày ở trên được gọi là *tinh cất*, hoặc thông thường còn gọi là "*lọc dầu*".

## III - CHẾ BIẾN DẦU MỎ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

*Chế biến dầu mỏ bằng phương pháp hoá học* (nói gọn là chế hoá dầu mỏ) là biến đổi cấu tạo hoá học các hydrocarbon của dầu mỏ. Chế hoá dầu mỏ nhằm hai mục đích sau.

– Đáp ứng nhu cầu về số lượng, chất lượng xăng làm nhiên liệu. Chất lượng của xăng được đo bằng *chỉ số octan*<sup>(\*)</sup>. Chỉ số octan càng cao thì xăng càng tốt. Thực nghiệm cho thấy chỉ số octan của hydrocarbon giảm theo trật tự sau :

Aren > Anken có nhánh > Ankan có nhánh > Xicloankan có nhánh >  
> Anken không nhánh > Xicloankan không nhánh > Ankan không nhánh.

(\*) Chỉ số octan được quy ước như sau : 2,2,4-trimetylpentan (thường gọi là isooctan) có khả năng chống kích nổ rất tốt, được coi là có chỉ số octan bằng 100 ; heptan có khả năng chống kích nổ kém nhất được coi là có chỉ số octan bằng 0. Một mẫu xăng nếu có khả năng chống kích nổ tương đương với a% isooctan và (100 - a)% heptan (về thể tích) thì được coi là có chỉ số octan bằng a. Thí dụ xăng tương đương với hỗn hợp 1:1 (về thể tích) isooctan : heptan được coi là có chỉ số octan bằng 50. Xăng cho mô tô, tắc xi,... cần có chỉ số octan khoảng 85-95.

– Đáp ứng nhu cầu về nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất : Công nghiệp hoá chất cần nhiều anken, aren để tổng hợp ra polime và các hoá phẩm khác mà trong thành phần của dầu mỏ không có anken, thường có rất ít aren nhẹ.

**Hai phương pháp chủ yếu chế hoá dầu mỏ là rifominh và crăckinh**

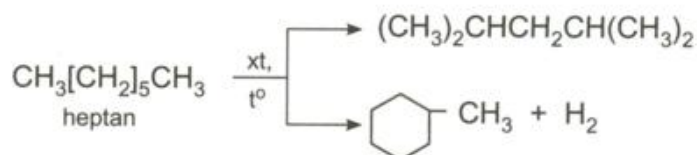
## 1. Rifominh

Xăng thu được từ chưng cất dầu mỏ chứa chủ yếu là những ankan không nhánh vì vậy có chỉ số octan thấp. Để tăng chỉ số octan, người ta dùng phương pháp rifominh.

Rifominh là quá trình dùng xúc tác và nhiệt biến đổi cấu trúc của hidrocarbon từ không phân nhánh thành phân nhánh, từ không thơm thành thơm.

Trong quá trình rifominh xảy ra 3 loại phản ứng chủ yếu sau :

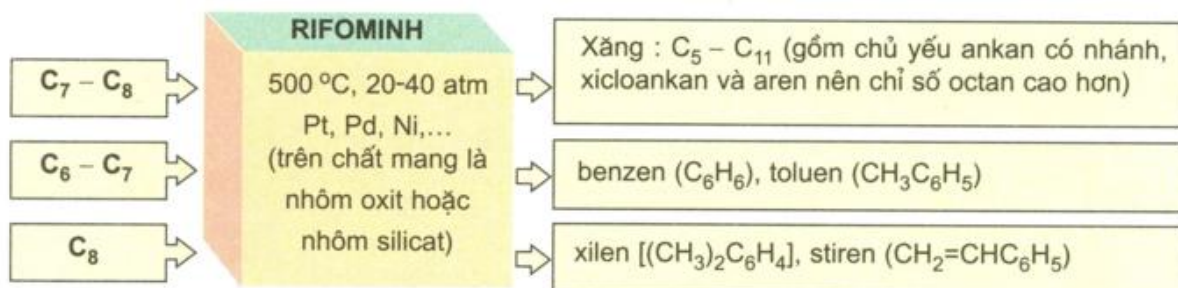
• Chuyển ankan mạch thẳng thành ankan mạch nhánh và xicloankan :



• Tách hidro chuyển xicloankan thành aren :

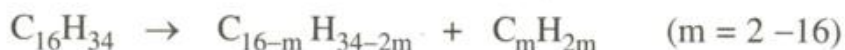


• Tách hidro chuyển ankan thành aren :



## 2. Crăckinh

Crăckinh là quá trình bẻ gãy phân tử hidrocarbon mạch dài thành các phân tử hidrocarbon mạch ngắn hơn nhờ tác dụng của nhiệt (crăckinh nhiệt) hoặc của xúc tác và nhiệt (crăckinh xúc tác). *Thí dụ :*



### a) Crăckinh nhiệt

Crăckinh nhiệt thực hiện ở nhiệt độ trên 700 – 900°C chủ yếu nhằm tạo ra eten, propen, buten và penten dùng làm monome để sản xuất polime.

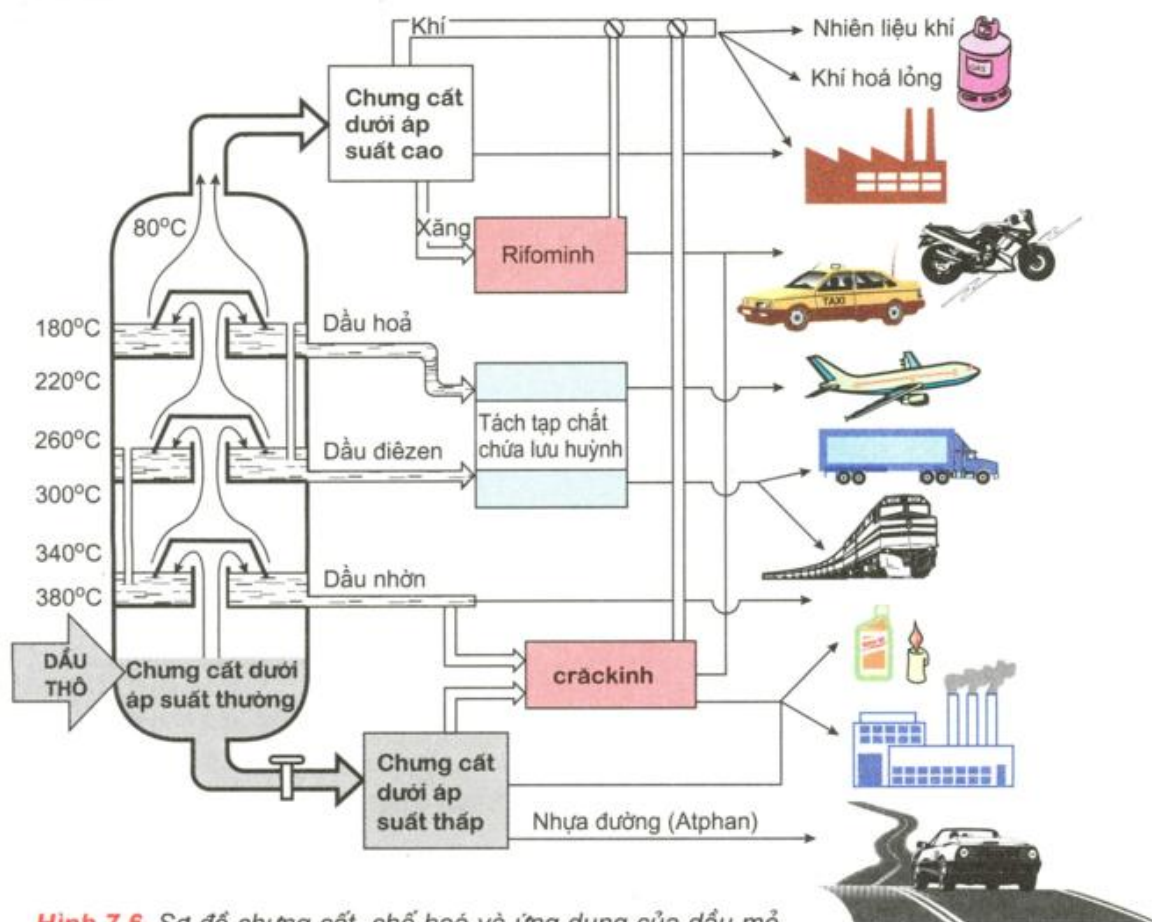


### b) Crăckinh xúc tác

Crăckinh xúc tác chủ yếu nhằm chuyển hydrocarbon mạch dài của các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thành xăng nhiên liệu.



**Kết luận :** Chế biến dầu mỏ bao gồm chưng cất dầu mỏ và chế biến bằng phương pháp hoá học. Sơ đồ chế biến dầu mỏ thành các sản phẩm được mô tả ở hình 7.6.



Hình 7.6. Sơ đồ chưng cất, chế hoá và ứng dụng của dầu mỏ

## B. KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN

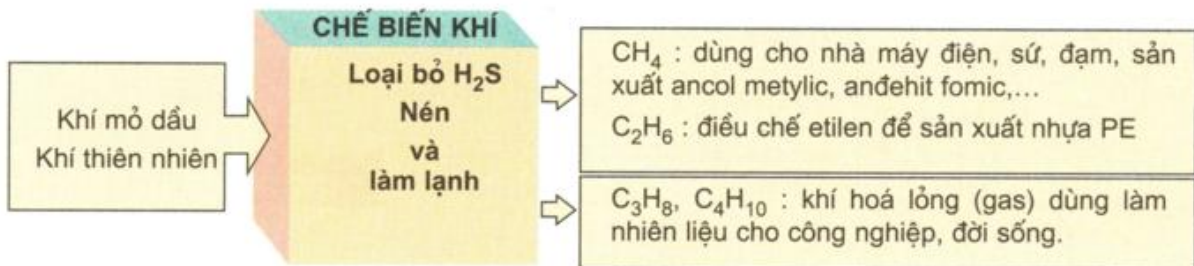
### I - THÀNH PHẦN KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN

• Khí mỏ dầu còn gọi là khí đồng hành. Khí mỏ dầu có trong các mỏ dầu. Khí thiên nhiên là khí chứa trong các mỏ khí riêng biệt.

• Thành phần của khí mỏ dầu và khí thiên nhiên ở các mỏ khác nhau dao động như các số liệu ở bảng bên.

Các hợp phần	Khoảng % thể tích	
	Khí mỏ dầu	Khí thiên nhiên
Metan	50 – 70	70 – 95
Etan	~20	2 – 8
Propan	~11	~ 2
Butan	~4	~ 1
Pentan (khí)	~2	~ 1
N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, He, CO <sub>2</sub> ,...	~ 12	4 – 20

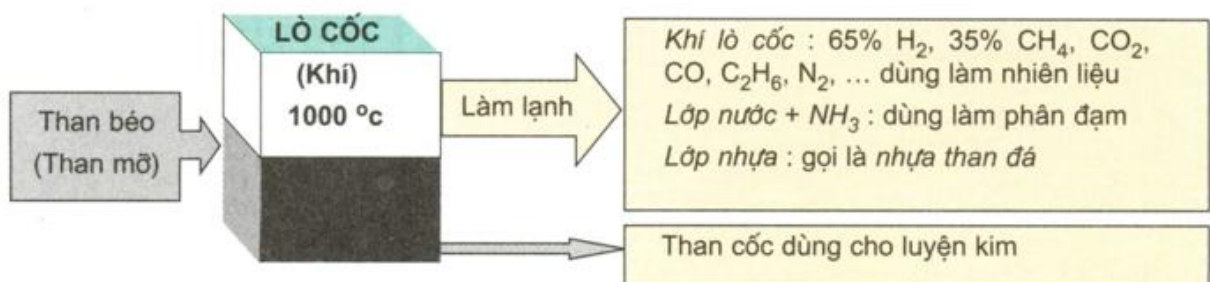
### II - CHẾ BIẾN, ỨNG DỤNG CỦA KHÍ MỎ DẦU VÀ KHÍ THIÊN NHIÊN



## C. THAN MỎ

Trong các loại than mỏ (than gầy, than béo, than bùn,...) hiện nay chỉ có than béo (than mỡ) được dùng để chế than cốc và cung cấp một lượng nhỏ hidrocarbon.

### I - CHUNG KHÒ THAN BÉO



## II - CHUNG CẤT NHỰA THAN ĐÁ

Nhựa than đá đem chưng cất sẽ thu được các hidrocarbon thơm, dị vòng thơm và các dẫn xuất của chúng. Thí dụ, ở các khoảng nhiệt độ tăng dần sẽ thu được các phân đoạn sau :

Phân đoạn sôi ở 80 – 170°C, gọi là **dầu nhẹ**, chứa benzen, toluen, xilen,...

Phân đoạn sôi ở 170 – 230°C, gọi là **dầu trung**, chứa naphtalen, phenol, piridin,...

Phân đoạn sôi ở 230 – 270°C, gọi là **dầu nặng**, chứa crezol, xilenol, quinolin,...

Cặn còn lại là **hắc ín** dùng để rải đường.

### BÀI TẬP

- Hãy nêu tính chất vật lí, thành phần và tầm quan trọng của dầu mỏ.
- Chọn câu đúng trong các câu sau :
  - Nhà máy "lọc dầu" là nhà máy chỉ lọc bỏ các tạp chất có trong dầu mỏ.
  - Nhà máy "lọc dầu" là nhà máy chỉ sản xuất xăng dầu.
  - Nhà máy "lọc dầu" là nhà máy chế biến dầu mỏ thành các sản phẩm khác nhau.
  - Sản phẩm của nhà máy "lọc dầu" đều là các chất lỏng.
- Hãy trình bày sơ lược về chưng cất dầu mỏ dưới áp suất thường (tên phân đoạn, số nguyên tử cacbon trong phân đoạn, ứng dụng của phân đoạn).
- Vì sao đối với phân đoạn sôi < 180°C cần phải chưng cất tiếp dưới áp suất cao, còn với phân đoạn sôi > 350°C cần phải chưng cất tiếp dưới áp suất thấp ?
- Rifominh là gì ? Mục đích của rifominh ? Cho thí dụ minh hoạ.
- Hãy điền vào bảng so sánh crăckinh nhiệt và crăckinh xúc tác sau :

	Crăckinh nhiệt	Crăckinh xúc tác
Mục đích chủ yếu		
Điều kiện tiến hành		
Sản phẩm chủ yếu (tên, đặc điểm cấu tạo, ứng dụng)		
Sản phẩm khác (tên, đặc điểm cấu tạo, ứng dụng)		

7. Dầu mỏ khai thác ở thềm lục địa phía Nam có đặc điểm là nhiều ankan mạch dài và hàm lượng S rất thấp. Các nhận định sau đúng hay sai :
- Dễ vận chuyển theo đường ống.
  - Chưng cất phân đoạn sẽ thu được xăng chất lượng cao.
  - Crăckinh nhiệt sẽ thu được xăng với chất lượng cao.
  - Làm nguyên liệu cho crăckinh, rifominh tốt vì chứa ít S.
8. Hãy chọn nguyên liệu (phân đoạn nào,  $t_s$ ) và phương pháp (chưng cất, crăckinh nhiệt, crăckinh xúc tác) thích hợp cho các mục đích ghi trong bảng sau :

Mục đích	Nguyên liệu	Phương pháp
Xăng cho mô tô, tắc xi		
Nhiên liệu cho máy bay phản lực		
Nhiên liệu cho động cơ điêzen		
Etilen, propilen		
Hỗn hợp benzen, toluen, xilen		

9. a) Hãy nêu thành phần và ứng dụng của khí dầu mỏ, khí thiên nhiên, khí crăckinh và khí lò cốc.  
b) Nhựa than đá là gì, có công dụng như thế nào ?
10. Một loại xăng có thành phần về khối lượng như sau : hexan 43,0%, heptan 49,5%, pentan 1,80%, còn lại là octan. Hãy tính xem cần phải hỗn hợp 1,0 g xăng đó tối thiểu với bao nhiêu lít không khí (đktc) để đảm bảo sự cháy được hoàn toàn và khi đó tạo ra bao nhiêu lít  $\text{CO}_2$ .
11. Bảng dưới đây cho biết một số đặc tính hoá lí của 3 loại khí hoá lỏng thương phẩm (chứa trong các bình GAS) :

Đặc tính	Propagas	Butagas	Propa - butagas
Khối lượng (%) : etan	1,7	0,0	0,0
propan	96,8	0,4	51,5
butan	1,5	99,4	47,5
pentan	0,0	0,2	1,0
D, $\text{g/cm}^3$ (15°C)	0,507	0,580	0,541
Áp suất hơi, $\text{kg/cm}^2$ (40°C)	13,5	3,2	9,2



- a) Hãy giải thích sự biến đổi khối lượng riêng, áp suất hơi từ loại "gas" này sang loại "gas" khác.
- b) Hãy tính nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn 1,0 kg mỗi loại "gas" kể trên và cho nhận xét. Biết rằng nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol etan, propan, butan, pentan lần lượt bằng 1560, 2219, 2877, 3536 kJ.
- c)\* Nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol metan, etilen, axetilen lần lượt bằng 890, 1410, 1300 kJ. Vì sao người ta dùng axetilen làm nhiên liệu trong đèn xì mà không dùng etan, etilen hoặc metan ?



*Một đoạn đường ống dẫn khí ở Nhà máy  
khí Dinh Cố*