

www.mientayvn.com

Khi đọc qua tài liệu này, nếu phát hiện sai sót hoặc nội dung kém chất lượng xin hãy thông báo để chúng tôi sửa chữa hoặc thay thế bằng một tài liệu cùng chủ đề của tác giả khác. Tài liệu này bao gồm nhiều tài liệu nhỏ có cùng chủ đề bên trong nó. Phần nội dung bạn cần có thể nằm ở giữa hoặc ở cuối tài liệu này, hãy sử dụng chức năng Search để tìm chúng.

Bạn có thể tham khảo nguồn tài liệu được dịch từ tiếng Anh tại đây:

http://mientayvn.com/Tai_lieu_da_dich.html

Thông tin liên hệ:

Yahoo mail: thanhlam1910_2006@yahoo.com

Gmail: frbwrthes@gmail.com

Theo yêu cầu của khách hàng, trong một năm qua, chúng tôi đã dịch qua 16 môn học, 34 cuốn sách, 43 bài báo, 5 sổ tay (chưa tính các tài liệu từ năm 2010 trở về trước) Xem ở đây

**DỊCH VỤ
DỊCH
TIẾNG
ANH
CHUYÊN
NGÀNH
NHANH
NHẤT VÀ
CHÍNH
XÁC
NHẤT**

Chỉ sau một lần liên lạc, việc dịch được tiến hành

Giá cả: có thể giảm đến 10 nghìn/1 trang

Chất lượng: Tạo dựng niềm tin cho khách hàng bằng công nghệ 1. Bạn thấy được toàn bộ bản dịch; 2. Bạn đánh giá chất lượng. 3. Bạn quyết định thanh toán.

CHUYÊN ĐỀ ĂN MÒN TRONG NHÀ MÁY LỌC DẦU

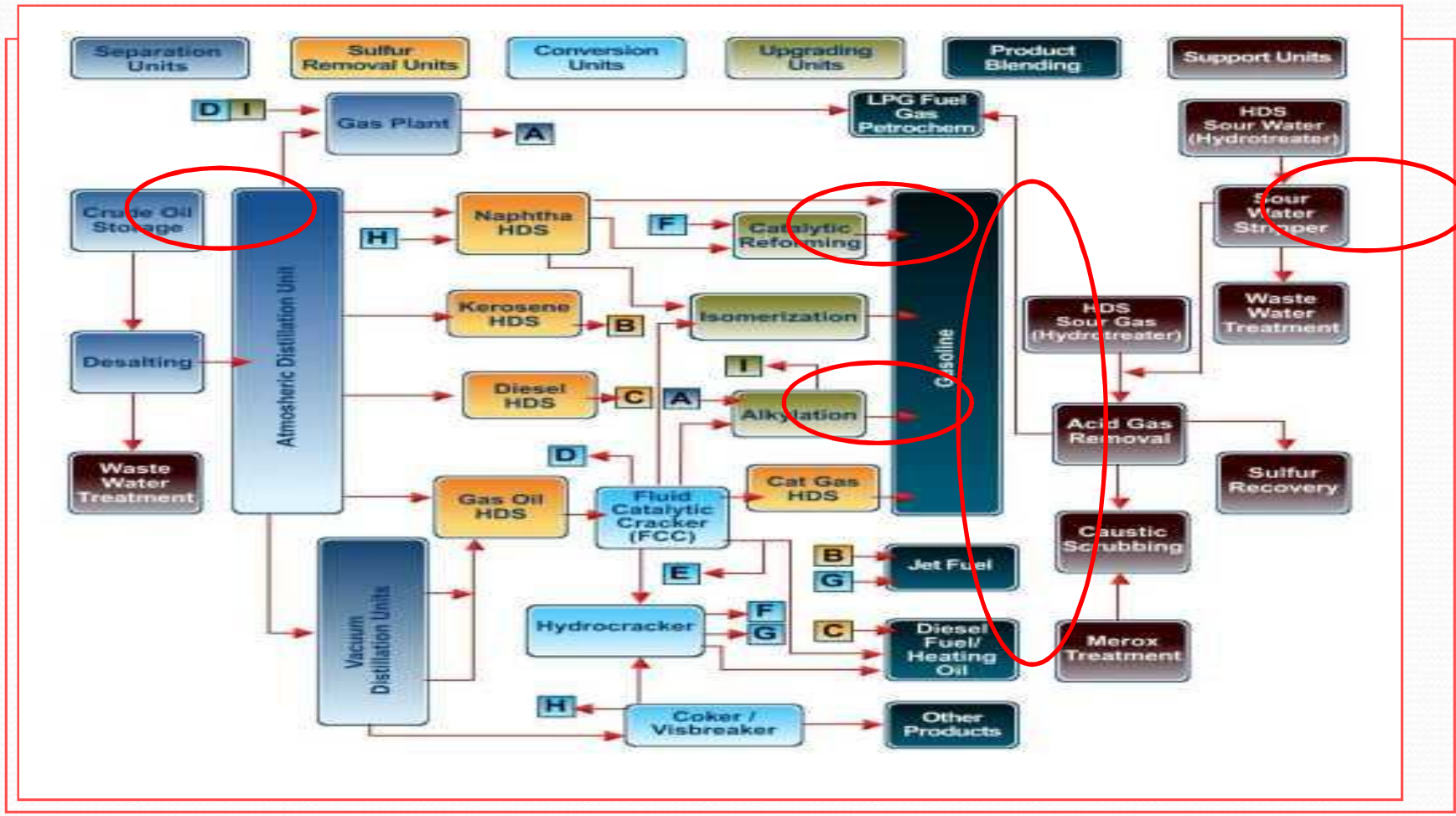
GVHD : TS. Huỳnh Quyền
HỌC VIÊN: Nguyễn Đình Phúc
Vũ Mão



NỘI DUNG

- 1. Tác Nhân Gây Ăn Mòn
- 2. Ăn Mòn Hóa Học
- 3. Ăn Mòn Cơ Học
- 4. Ăn Mòn Điện Hóa
- 5. Ăn Mòn Do Vi Khuẩn

TÁC NHÂN GÂY ĂN MÒN



1.TÁC NHÂN GÂY ĂN MÒN

- **TRONG NGUYÊN LIỆU:**

- NƯỚC, MUỐI (NaCl, CaCl₂, MgCl₂)
- HỢP CHẤT S
- HỢP CHẤT N
- KIM LOẠI NẶNG: Ni, V

- **BỔ SUNG TRONG CHẾ BIẾN:**

- AXIT: HF, H₂SO₄

- **HÌNH THÀNH TRONG CHẾ BIẾN:**

- H₂S, HCl, NH₃

- **ĐIỀU KIỆN NHIỆT ĐỘ CAO ÁP SUẤT CAO:**



2. Ăn Mòn Hóa Học

- Đây là kiểu ăn mòn khá phổ biến trong nhà máy lọc dầu. Quá trình ăn mòn hóa học là do sự tương tác trực tiếp giữa hóa chất và vật liệu thiết bị.
- Quá trình ăn mòn hóa học xảy ra điển hình ở phân xưởng ankyt hóa, phân xưởng xử lý nước thải, và các phân xưởng có sự hình thành của HCl.

2.1. PHÂN XỬ LÝ ALKYL HÓA

❖ SƠ LƯỢC:

- Xúc tác: HF (H_2SO_4)
- Thông số hoạt động : < 03% HF, 70 °C
- Vật liệu làm thiết bị: Thép hợp kim 300

Xúc tác sử dụng cho phân xưởng này thường là HF hoặc H_2SO_4 , trong đó HF được sử dụng phổ biến hơn. Đây là những axit mạnh, có tính ăn mòn cao

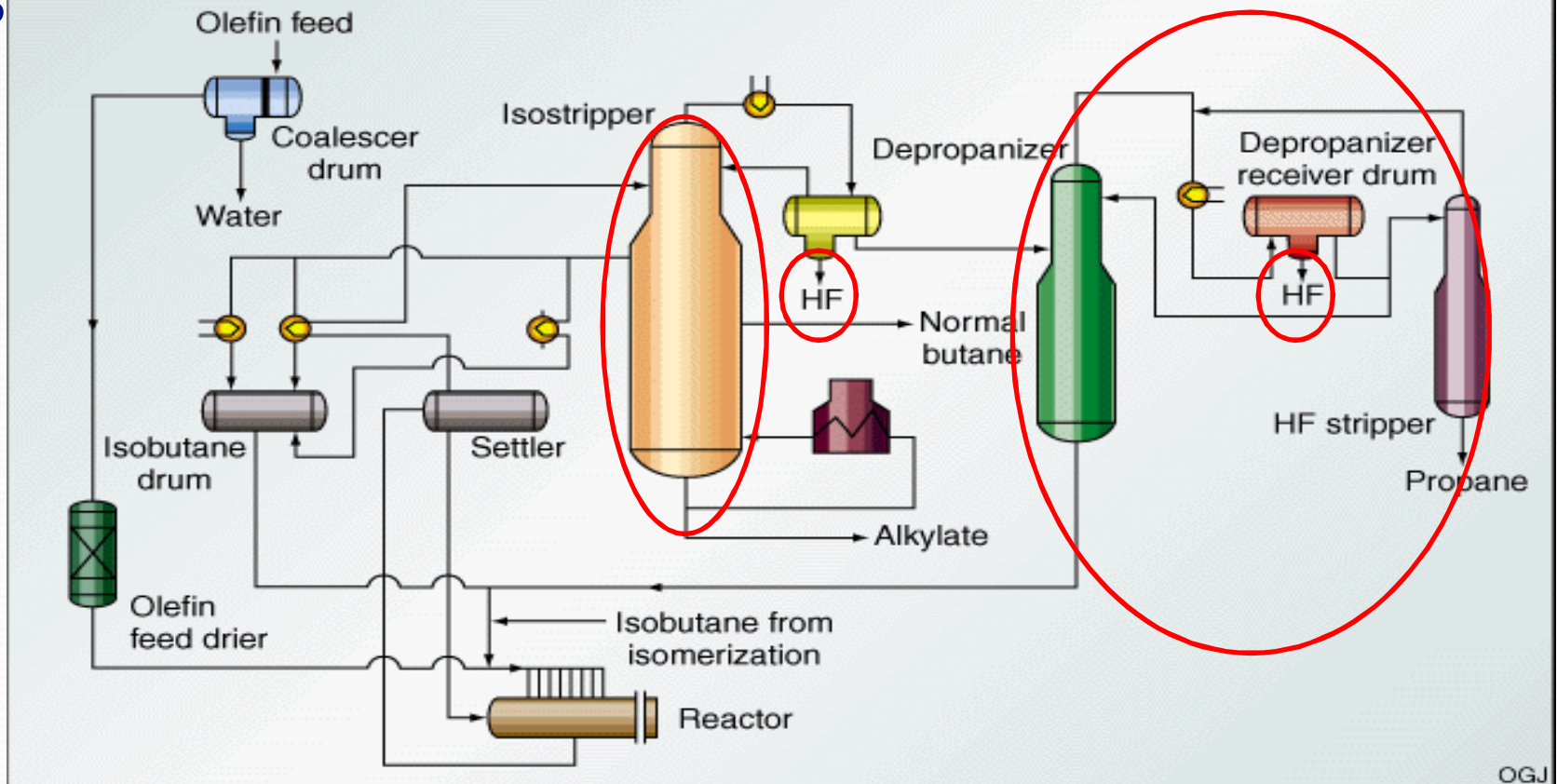
❖ THIẾT BỊ CHỊU TÁC ĐỘNG CHÍNH:

- Tháp tách sản phẩm
- Tháp tách HF
- Bồn chứa và tháp tái sinh HF

2.1. PHÂN XỬ LÝ ALKYL HÓA

ALKYLATION-UNIT FLOW DIAGRAM

• S



2.1. PHÂN XỬ LÝ ALKYL HÓA

- Tháp tách sản phẩm: phần đỉnh tháp, trao đổi nhiệt, bình tách có lẫn axit HF nên bị ăn mòn nghiêm trọng. Riêng phần đáy có lẫn nồng độ HF thấp nên mức độ ăn mòn nhẹ.
- Tháp sản phẩm nhẹ và HF: có nồng độ HF cao nên mức độ ăn mòn cũng lớn.
- Tháp tái sinh HF và bồn chứa

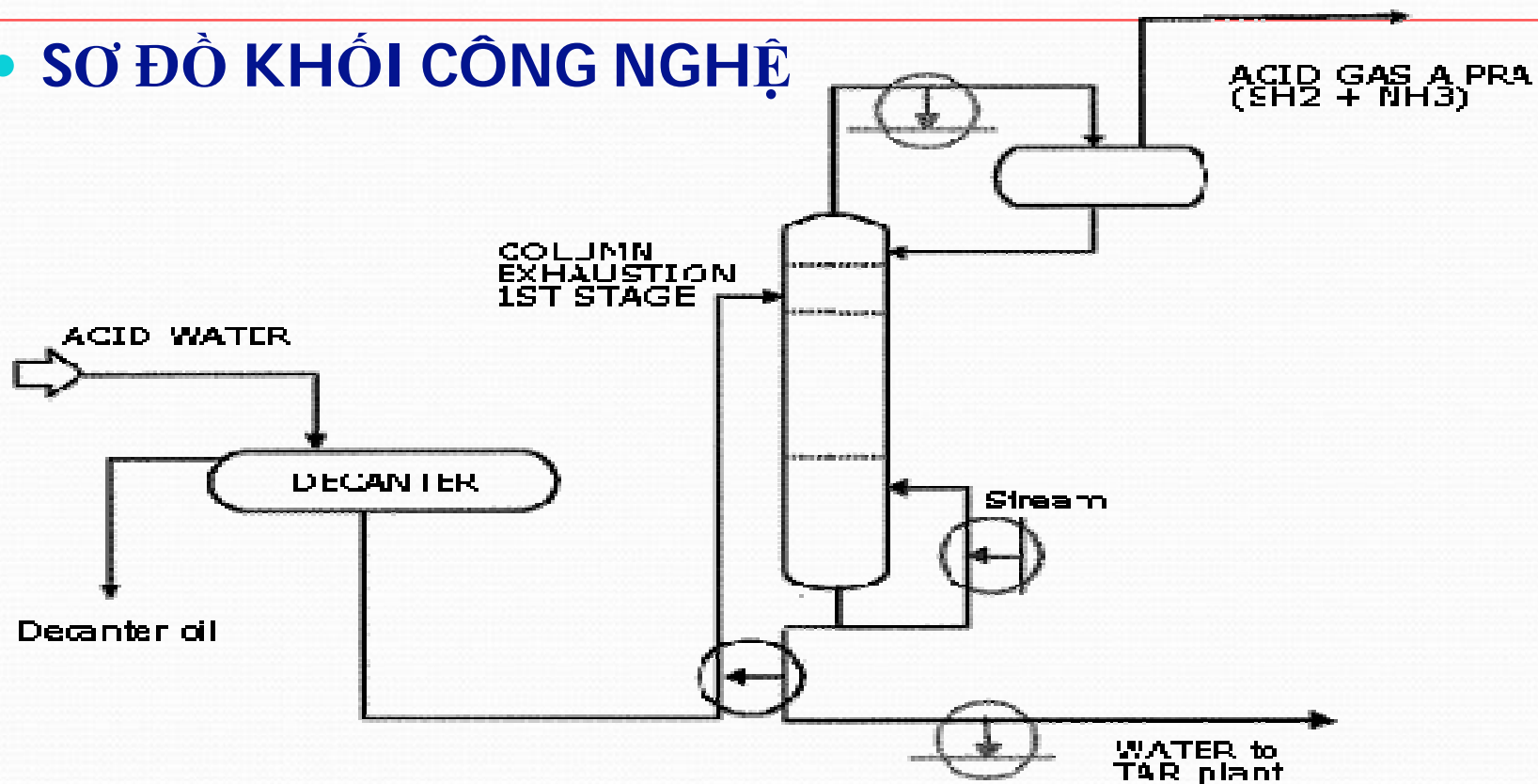
Tại cụm này hình thành hỗn hợp đẳng phí HF/H₂O (40/60%) => mức độ ăn mòn mạnh. Vì vậy, thân tháp tái sinh phải thay mới sau 14 năm hoạt động, riêng các đĩa tháp phải thay hàng năm.

● PHƯƠNG ÁN:

- Hợp kim 400, tráng hợp kim 400
- Sử dụng sơn cảm ứng HF: mặt bích, joint làm kín

XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM AXIT

- SƠ ĐỒ KHỐI CÔNG NGHỆ**



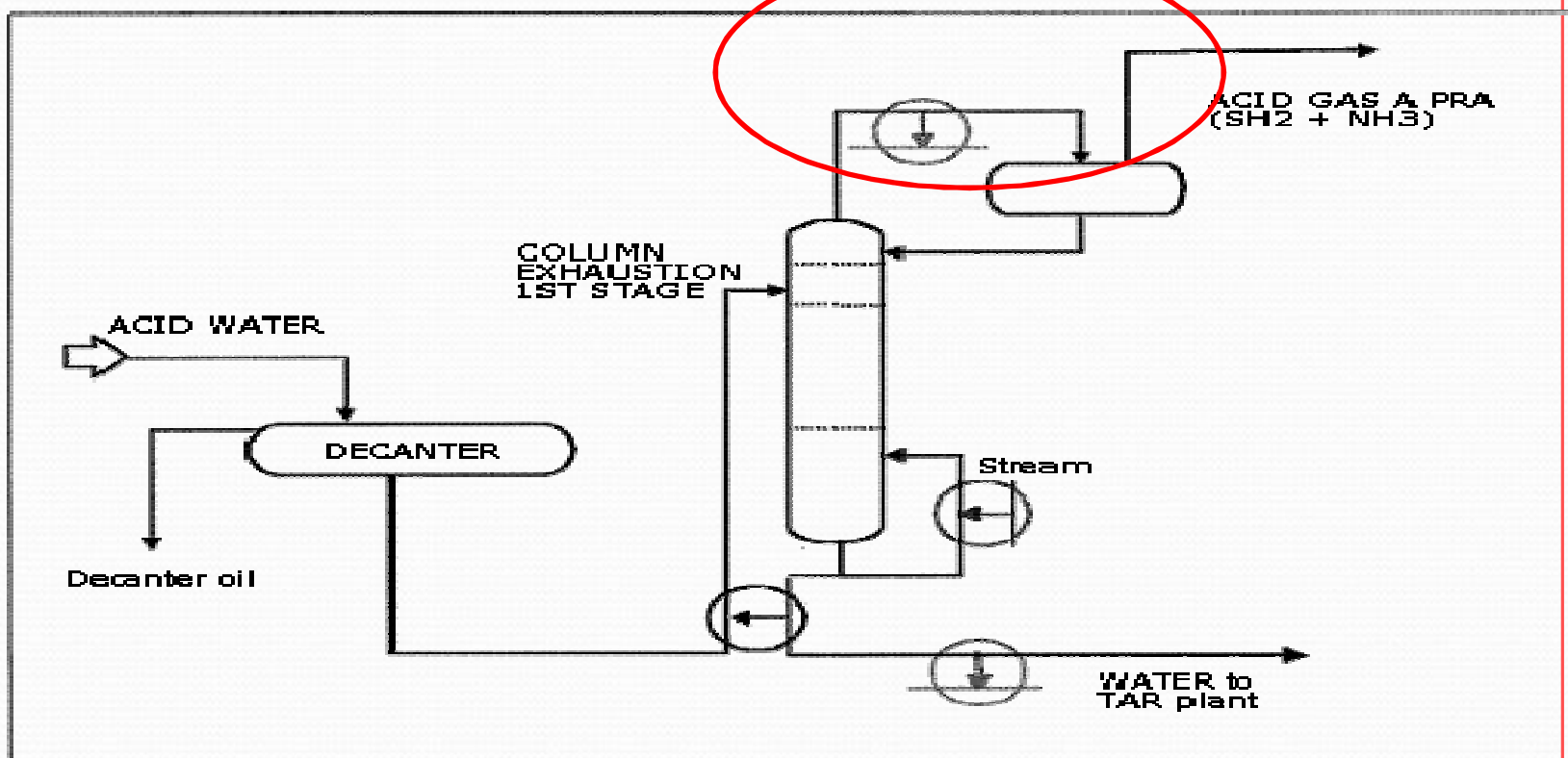
XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM AXIT

- **Hiện tượng :** Bắt nguồn từ các hợp chất có chứa S, N trong dầu thô, qua quá trình chế biến hình thành nên H_2S , NH_3 theo các phân đoạn sản phẩm nhẹ, chủ yếu hòa tan vào hơi nước vào nước ($pH = 1-9$). Trước khi những hợp chất này được xử lý thành S, N_2 , H_2 thì trước hết phải qua tháp tách khỏi hơi nước (sơ đồ xem hình vẽ)
- **Thiết bị chịu tác động:**
 - **THÁP TÁCH + TRAO ĐỔI NHIỆT:**

Tại đỉnh tháp chưng cất và thiết bị ngưng tụ, có nồng độ H_2S và NH_3 cao(>10 lần) => gây ăn mòn đỉnh tháp và trao đổi nhiệt.
- **PHƯƠNG ÁN:**
 - **SỬ DỤNG VẬT LIỆU 904L (thay 316L)**

XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM AXIT

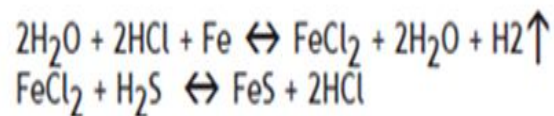
- SƠ ĐỒ KHỐI CÔNG NGHỆ**



2.3. Ăn mòn do sự có mặt HCl

HYDROCHLORIC ACID (STRONG ACID) CORROSION CHARACTERISTICS

HCl hình thành do sự có mặt của muối trong dầu thô, trong quá trình chế biến hình thành HCl, và với sự có mặt của H₂S tạo nên cơ chế phản ứng ăn mòn như sau:



Quá trình này gây phá hủy các thiết bị bằng vật liệu thép, bên cạnh đó sự có mặt của Cl còn gây nên hiện tượng ăn mòn vật liệu thép không gỉ.

Corrosion Locations

- Crude units
- Vacuum units
- Straight-run distillation
- Hydro-desulfurization (HDS)
- Alkylation
- NGL gas plants



Hydrochloric Acid and Hydrogen Sulfide Corrosion

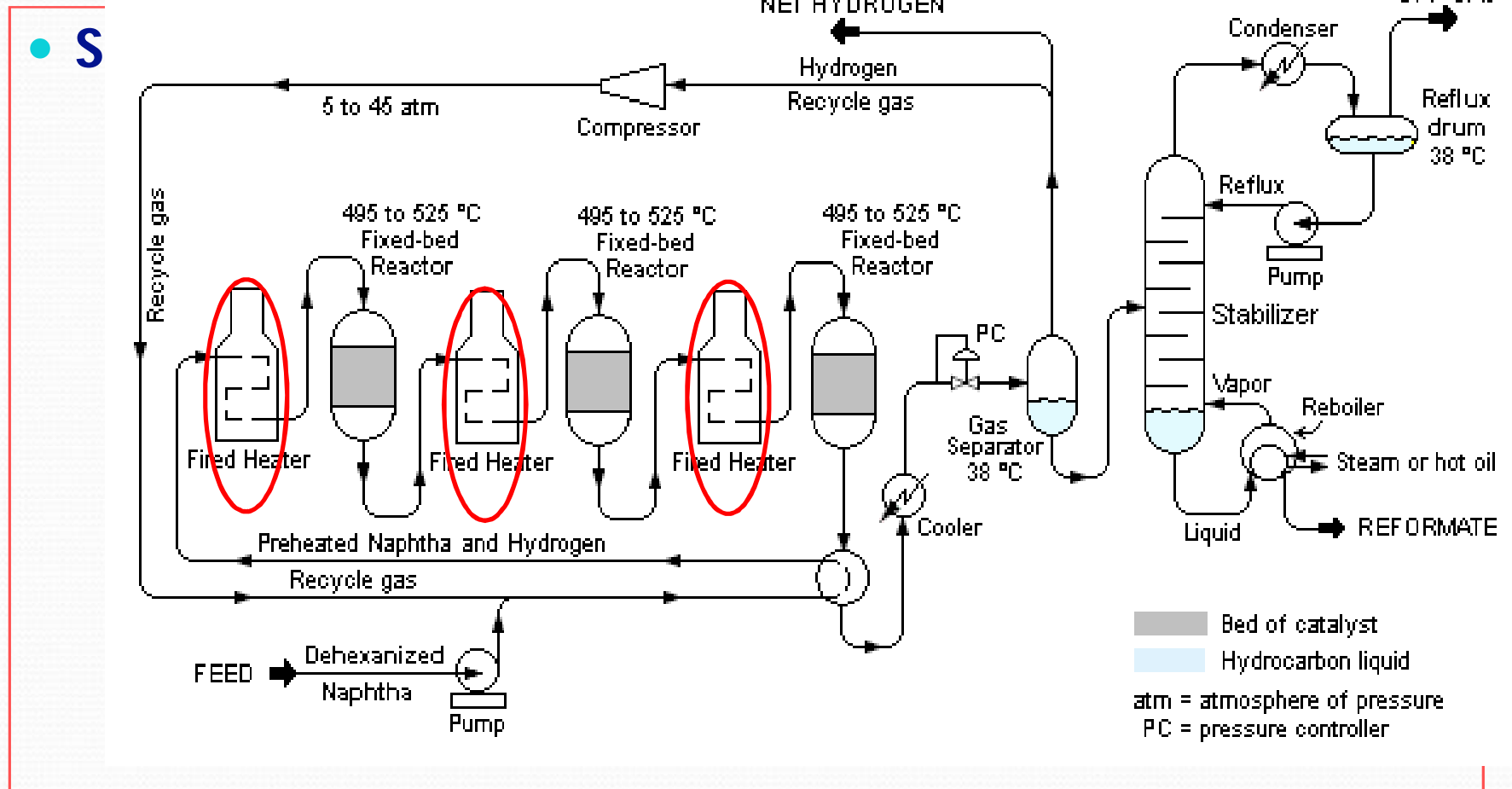
3. Ăn Mòn Cơ Học

Kiểu ăn mòn này thường xảy ra trong những công đoạn có điều kiện làm việc khắc nghiệt. Ăn mòn cơ học là khái niệm nói chung và bao gồm:

Hiện tượng mài mòn đường ống thiết bị do vận tốc chuyển động của dòng lưu chất lớn

Phá hủy kim loại do điều kiện nhiệt độ cao như đối với đường ống thiết bị quá trình reforming và FCC. Nhiệt độ cao sẽ gây ra hiện tượng biến đổi vi cấu trúc nguyên tử vật liệu hoặc gây ra hiện tượng oxi hóa bề mặt vật liệu tiếp xúc với O₂. Hai hiện tượng này đều làm giảm sức bền của vật liệu.

2.1. PHÂN XỬ LÝ REFORMING



PHÂN XỬ LÝ REFORMING

- **LÒ GIA NHIỆT (1)**

- **VẬT LIỆU:**

- Thép hợp kim hàm lượng Cr-Mo thấp
- Chịu nhiệt cao: 400-530 °C

- **HIỆN TƯỢNG:**

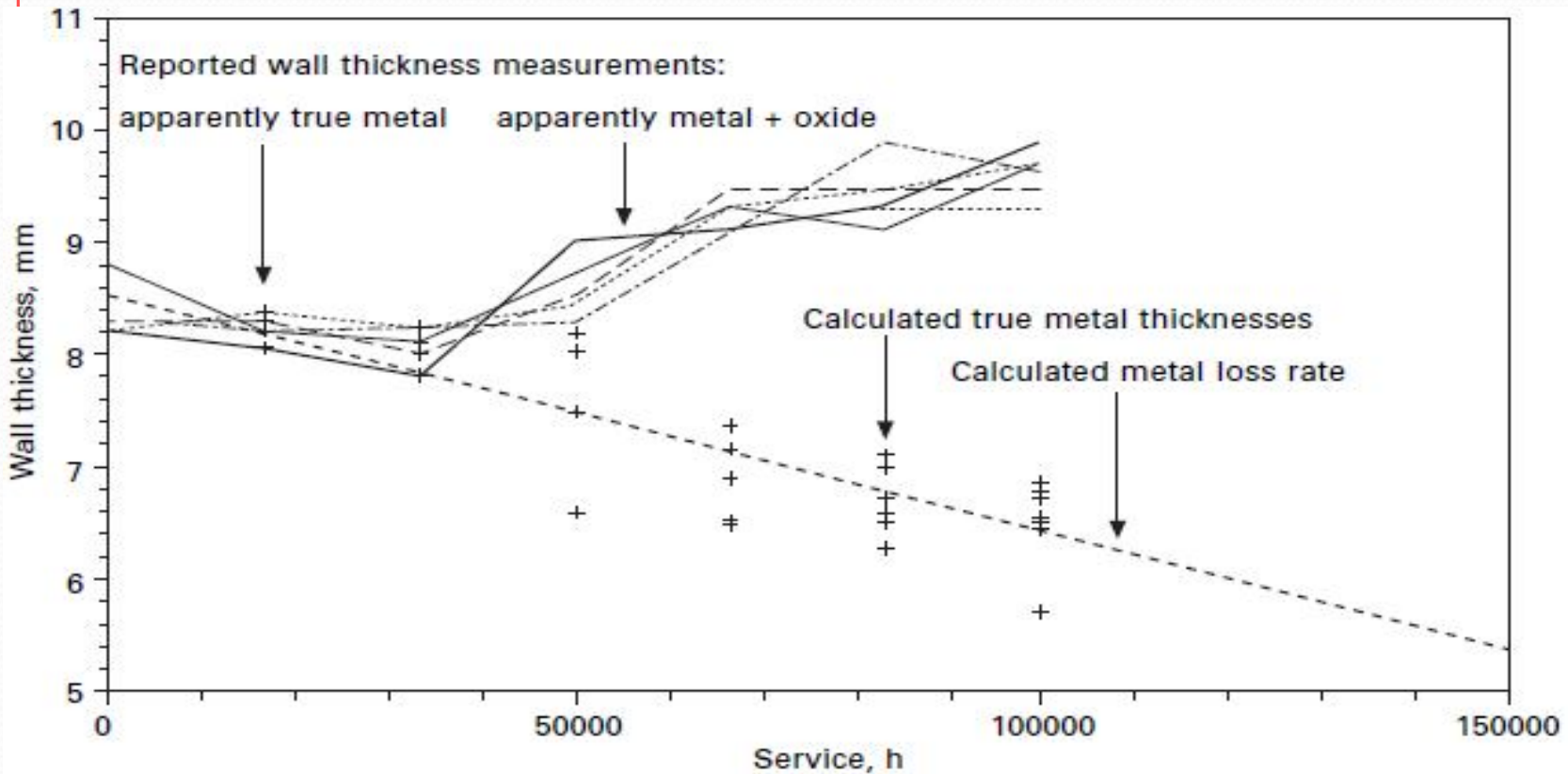
- Biến dạng vật liệu, biến đổi vi cấu trúc do nhiệt
- Hình thành lớp oxit kim loại

- **KHẮC PHỤC:**

- Thay đổi vật liệu: chi phí cao
- Không chế tốt nhiệt độ

PHÂN XỬ LÝ REFORMING

• Lò Gia Nhiệt (2)



Corrections to inspection UT data to obtain true wall thinning rates.

PHÂN XỬ LÝ REFORMING

- **TÁC ĐỘNG CỦA H₂ (1)**

- PHÁ HỦY DO H₂:

- Phụ thuộc vào thành phần hóa học và vi cấu trúc vật liệu
- Nhiệt độ, áp suất riêng phần H₂, thời gian
- Thiết bị phản ứng, trao đổi nhiệt, đư

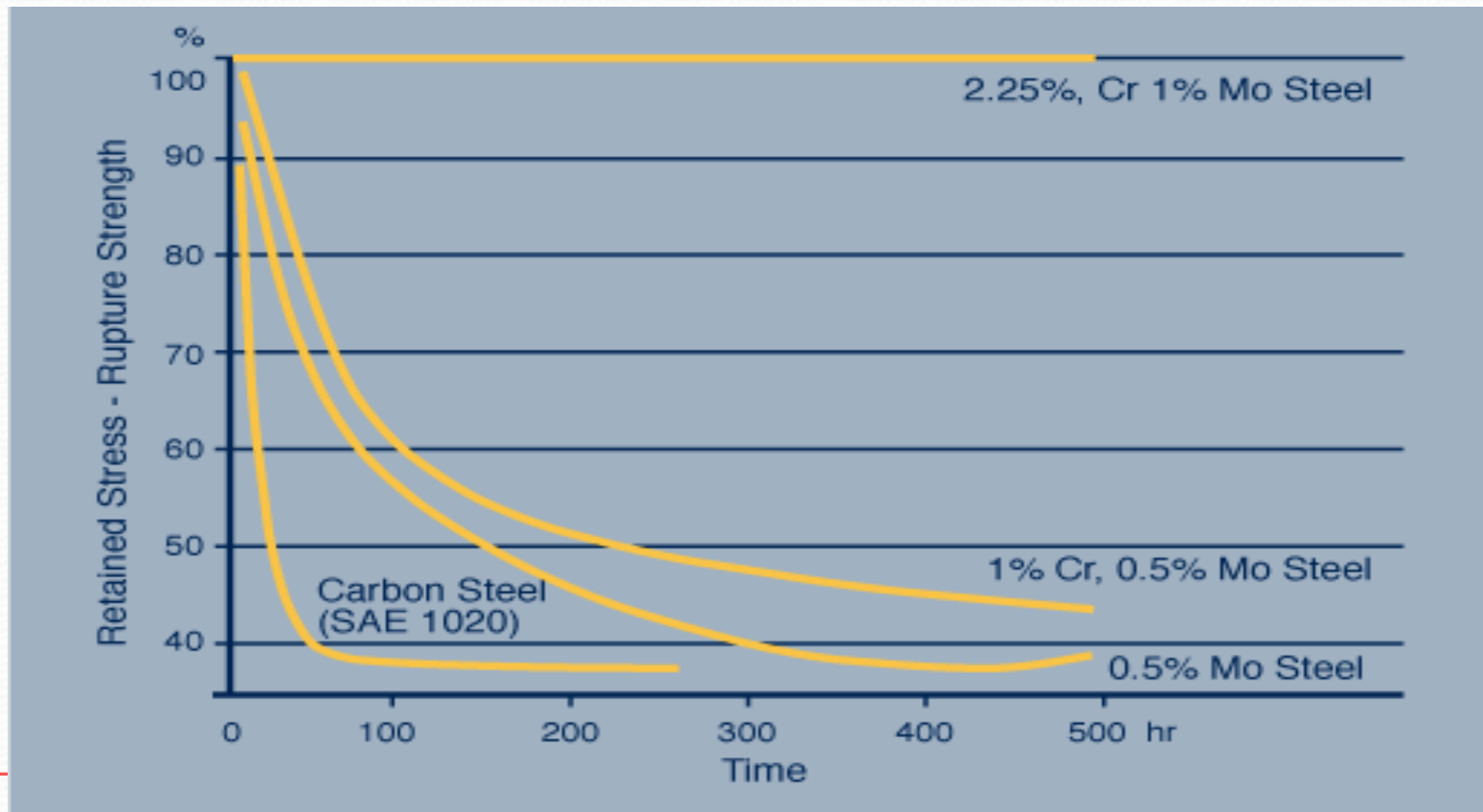
- HIỆN TƯỢNG:

- Tạo bọt H₂, gây nứt vật liệu



PHÂN XỬ LÝ REFORMING

- TÁC ĐỘNG CỦA H₂ (2)



4. Ăn Mòn Điện Hóa và Ăn Mòn Do Vi Sinh Vật

Trong bồn chứa sản phẩm như xăng, dầu... có hòa lẫn một hàm lượng nước nhất định. Dưới ảnh hưởng của điều kiện nhiệt độ môi trường, nước tách ra, với sự có mặt O_2 sẽ hình thành những pin điện cực => hiện tượng ăn mòn điện hóa.

Trong sản phẩm dầu có chứa hàm lượng nhỏ các hợp chất S, sau quá trình chế biến chủ yếu chuyển sang dạng hợp chất sulfua. Các hợp chất S kết hợp với sắt tạo thành FeS_2 có tính chất thụ động như là lớp bảo vệ bề mặt.

Tuy nhiên, với sự có mặt một số vi khuẩn yếm khí, chúng có khả năng chuyển hợp chất sulfua sang dạng sulfat, do đó vật liệu FeS_2 sẽ bị phá hủy dần, hiện tượng này gọi là ăn mòn do vi sinh vật

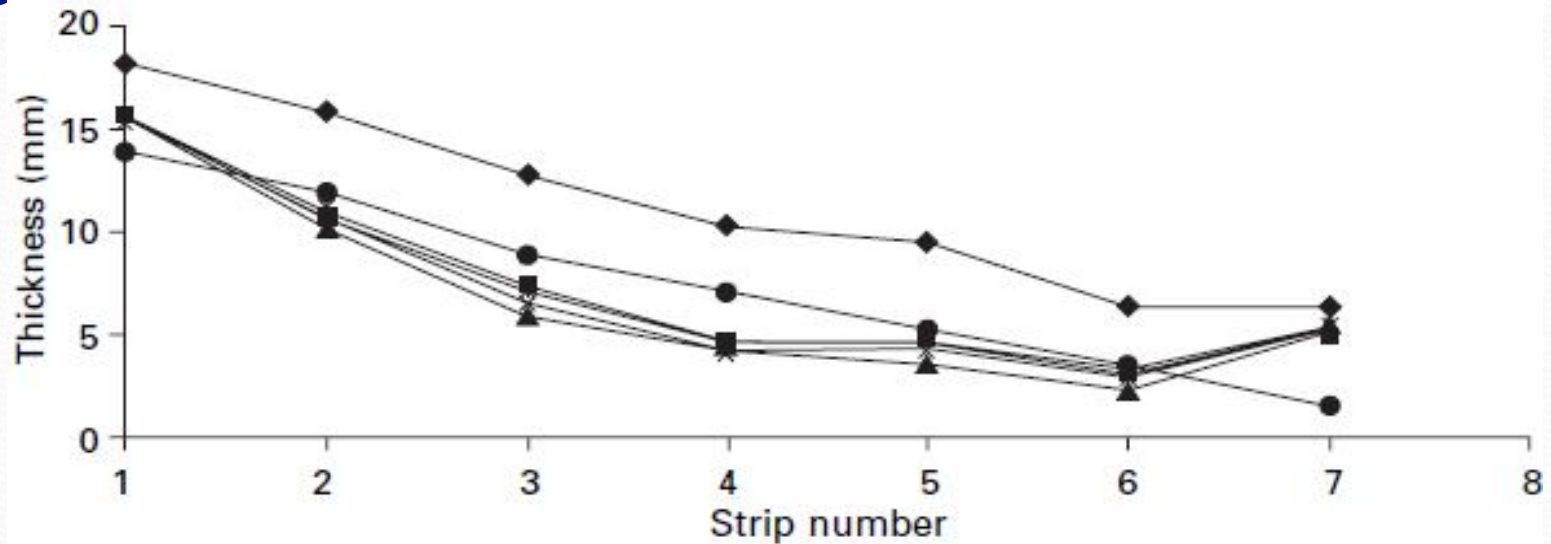
BỒN CHỨA SẢN PHẨM

- B



BỒN CHỨA SẢN PHẨM

• BỒN CHỨA XĂNG (b).



Thickness vs. Strip number, gasoline tank, 55 years.

BỒN CHỨA SẢN PHẨM

- **BỒN CHỨA XĂNG (3)**

- **ĂN MÒN THÀNH BỒN:**

- Tốc độ ăn mòn: 0.04-0.13 mm / năm
- Hướng nam: chịu ảnh hưởng nhiều của nhiệt => tách H₂O, hòa tan O₂ => cơ chế ăn mòn điện hóa

- **ĂN MÒN MÁI BỒN:**

- Tốc độ ăn mòn: 1 mm / năm
- Tác nhân: H₂S (hàm lượng lớn)

- **ĂN MÒN ĐÁY BỒN:**

- Tốc độ ăn mòn: 0.5 mm / năm
- Tác nhân: vi khuẩn yếm khí, khử sulfate (trong bùn)

BỒN CHỨA SẢN PHẨM

HYDROGEN SULFIDE CORROSION CHARACTERISTICS

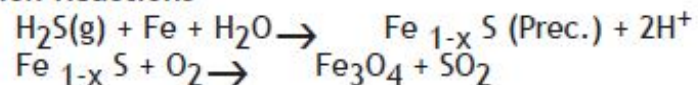
Forms of Attack

Uniform –	FeS ₂ film
Pits –	Conical shaped Pit bottoms sharp Edges etched and slightly sloped Sides etched

Corrosion Products

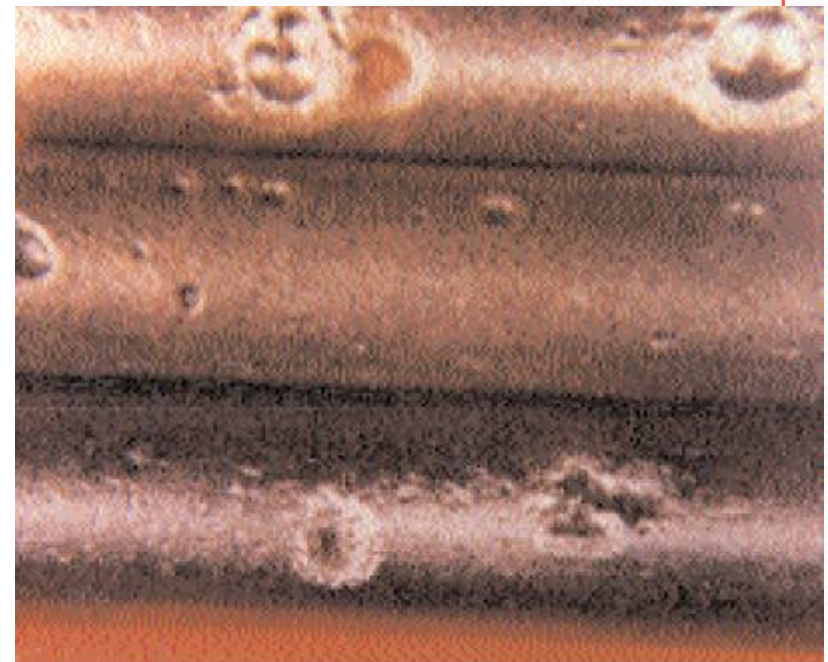
Black, blue-black iron sulfide
Fe_{1-x}S pyrite, greigite, mackinwaite
Kansite, iron oxide (Fe₃O₄), magnetite, sulfur (S)
Sulfur dioxide (SO₂)

Corrosion Reactions



Unique Forms of Corrosion

Sulfide stress cracking
Hydrogen blistering
Hydrogen embrittlement
Stepwise cracking



Hydrogen Sulfide (H₂S) Corrosion

BỒN CHỨA SẢN PHẨM

- **BỒN CHỨA DẦU DIESEL, FO, DẦU THÔ**
 - **ĂN MÒN THÀNH BỒN:**
 - Tốc độ ăn mòn: 0.006-0.014 mm / năm
 - Không chịu ảnh hưởng nhiều của hướng địa lý
 - **ĂN MÒN MÁI BỒN:**
 - Tốc độ ăn mòn: 0.5 mm / năm
 - Tác nhân: H₂S (ăn mòn điềm) => thay mái sau 10-15 năm
 - **ĂN MÒN ĐÁY BỒN:**
 - Tác nhân: vi khuẩn yếm khí (trong bùn) => ăn mòn vùng
 - Thay đáy bồn sau 25 năm.

BỒN CHỨA SẢN PHẨM

MICROORGANISM INFLUENCED CORROSION CHARACTERISTICS

- **E** Forms of Attack

- Pits – Irregular shaped
 - Sloped edges
 - Satiny bottom
 - Etched sides
 - Terraced sides

- Corrosion Products**

- Iron sulfides, Sulfate reducing bacteria (SRB)
 - Slime
 - Growths of bacteria

- Corrosion Mechanisms**

- Cathodic depolarization
 - Cathodic FeS_2
 - Concentration cells
 - Sour corrosion

- Unique Forms of MIC**

- Stainless steel pitting
 - Slime
 - Plugging



BỒN CHỨA SẢN PHẨM

- **PHƯƠNG ÁN CHỐNG ĂN MÒN CHO BỒN CHỨA**

- TIÊU CHUẨN API PR 652:

- Hai chủng loại sơn: epoxy và polyester
- Không xử lý được ăn mòn ở thành và mái bồn

- SƠN THẾ HỆ MỚI:

- 21 chủng loại
- Zinc silicate, epoxy 200-1500, silicone epoxy 250...



**Cảm ơn sự theo dõi của
thầy và các bạn !**



Thu hồi và tái sinh xúc tác trong công nghệ lọc dầu

Học viên : Vũ Mão

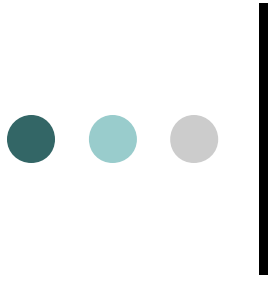
Mã số HV : 1005004

Giảng viên : TS Nguyễn Hữu Lương



Tổng quát

- Quá trình lọc dầu sử dụng khá nhiều xúc tác, nhất là trong các quá trình như: FCC, Reforming xúc tác, HDS,..
- Đa số xúc tác sử dụng là xúc tác rắn dị thể nên việc thu hồi xúc tác khá thuận lợi.
- Chúng ta chọn quy trình Reforming xúc tác và RFCC.



Quá trình Reforming xúc tác



Quá trình Reforming xúc tác

- Nguyên nhân gây ngộ độc xúc tác:
 - Do tiếp xúc với các độc tố như S, N, kim loại, hơi nước,.. ở điều kiện nhiệt độ cao. Điều này làm cho xúc tác mất dần hoạt tính.



Quá trình Reforming xúc tác

- Tác động của lưu huỳnh:
 - Mercaphtan > sunfit > thiophen > H₂S > S nguyên tố.
 - Làm giảm hoạt tính của Pt:
$$\text{Pt} + \text{H}_2\text{S} = \text{PtS} + \text{H}_2$$
 - Ngoài ra còn làm biến đổi Al₂O₃ tạo thành kết tủa sunfat nhôm Al₂(SO₄)₃.



Quá trình Reforming xúc tác

- Tác động do Nitơ:

- **$\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{NH}_4\text{Cl}$**
- Làm giảm chức năng axit của chất xúc tác.
- NH_4Cl lại dễ bay hơi trong vùng phản ứng làm tăng nhiệt độ thiết bị.
- NH_4Cl dễ kết tinh ở những phần lạnh hơn của hệ thống, gây hư hỏng thiết bị.



Quá trình Reforming xúc tác

- Tác động của hơi nước
- Tác động của kim loại nặng
- Tác động của olefin và cốc



Quá trình Reforming xúc tác

- Quá trình tái sinh xúc tác:

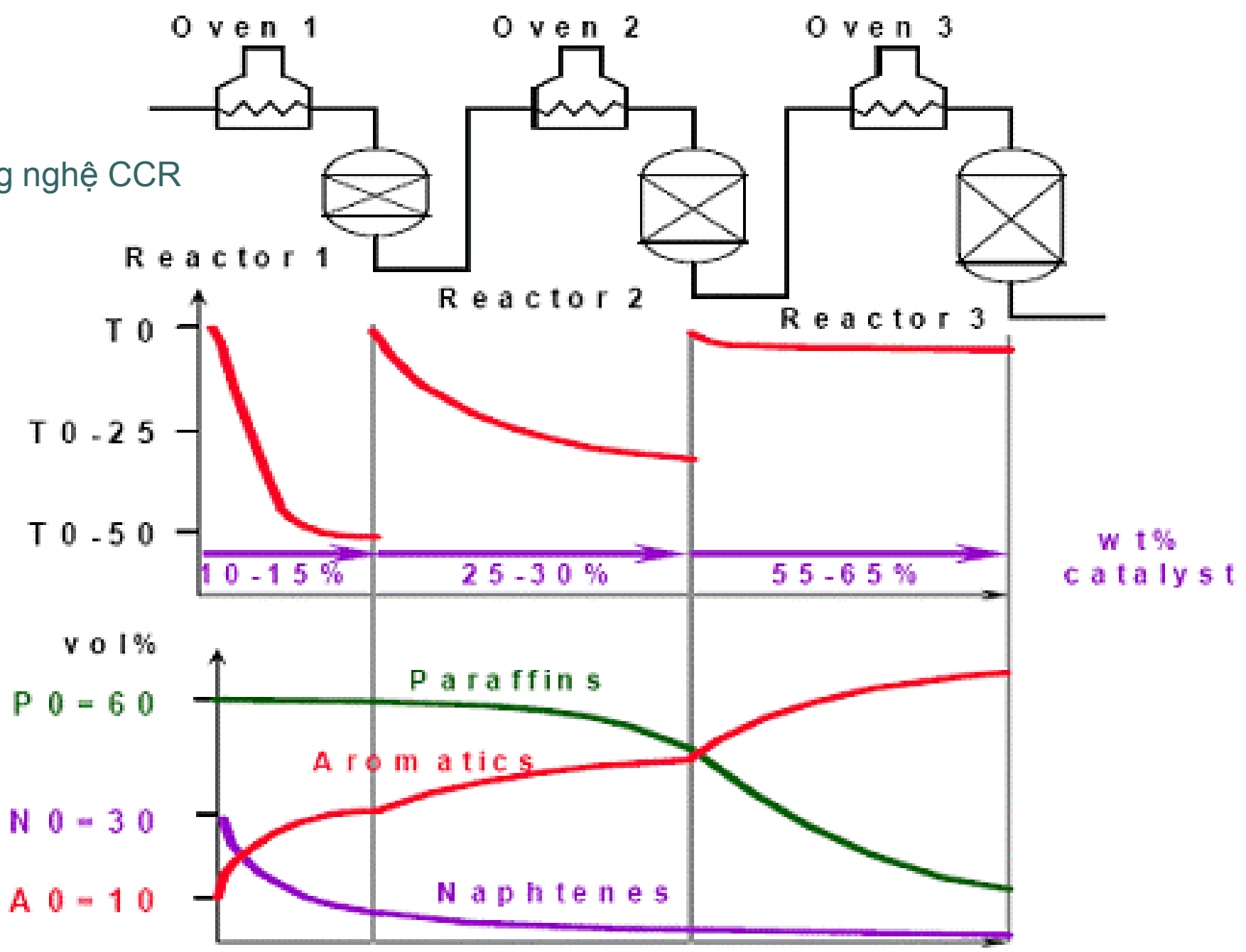
- Phương pháp oxy hóa (phương pháp đốt): Cốc được loại bỏ bằng cách đốt cháy trong dòng không khí pha loãng với Nitơ ở nhiệt độ 350 – 500°C.
- Phương pháp khử được tiến hành nhằm khử Pt oxyt về dạng Pt đơn chất.
- Phương pháp clo hóa: bổ sung axit cho hệ xúc tác.

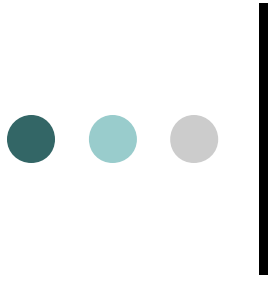


Quá trình Reforming xúc tác

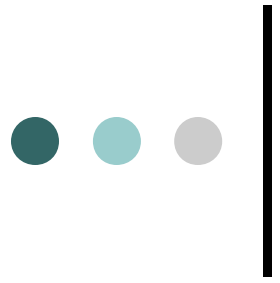
MỘT SỐ CÔNG NGHỆ TÁI SINH XÚC TÁC

Công nghệ CCR





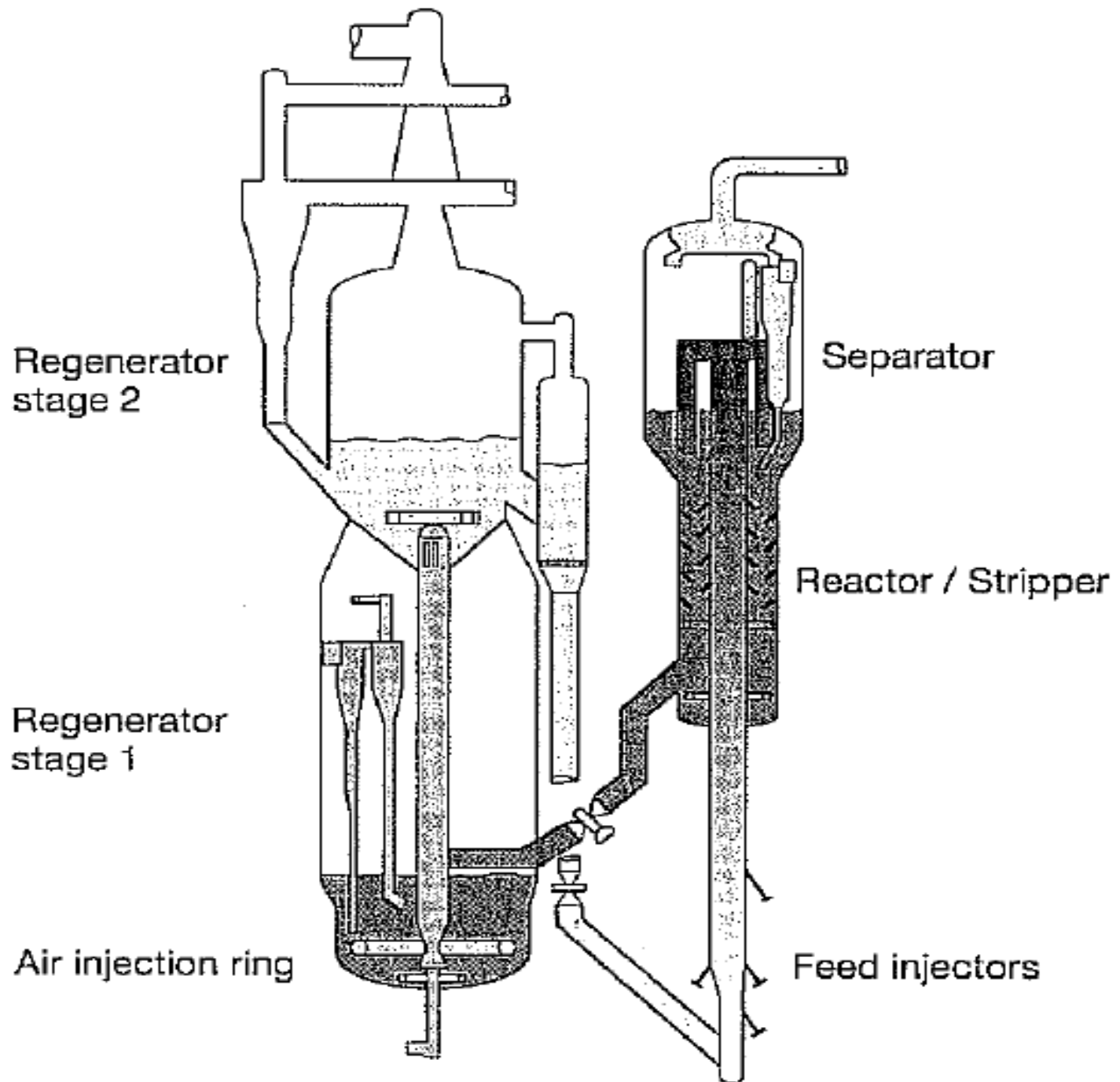
Quá trình Cracking xúc tác

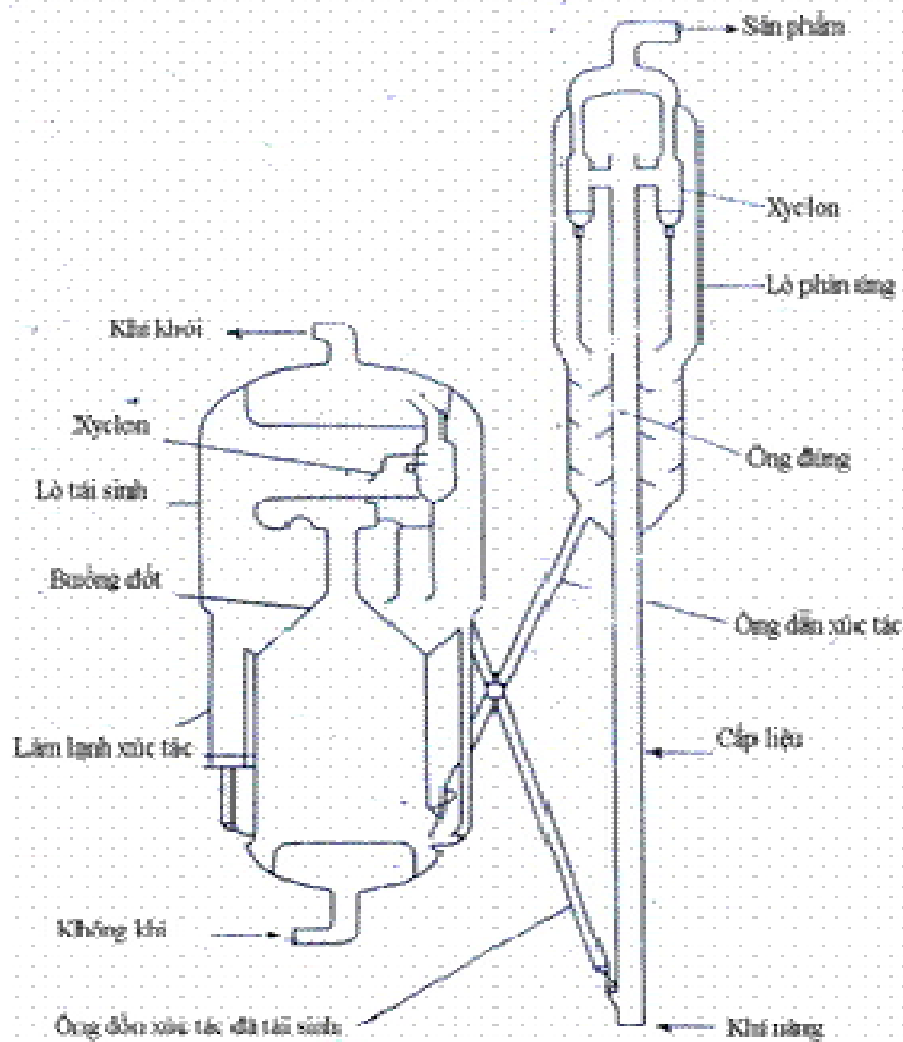


Quá trình Cracking xúc tác

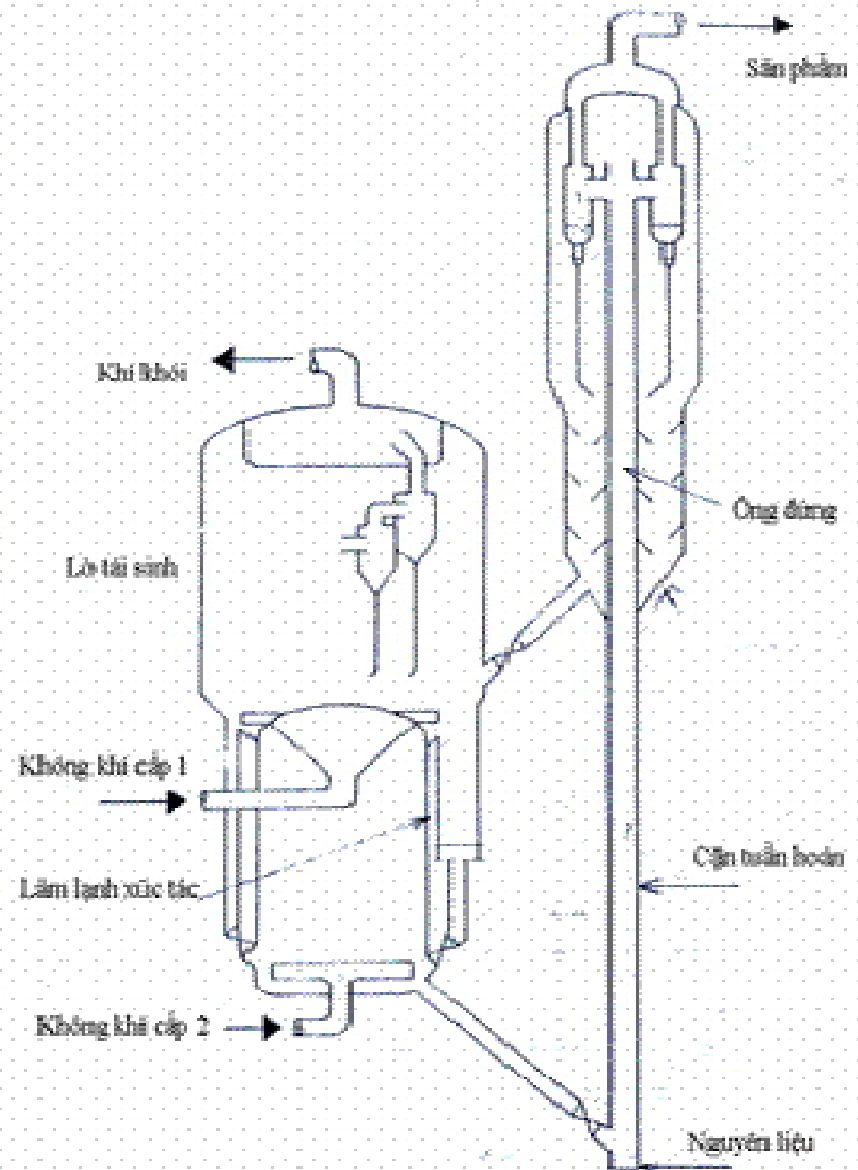
○ Nguyên nhân:

- Hiện tượng ngộ độc chất xúc tác cracking xảy ra do sự che phủ một lớp vật liệu cacbon hóa trên bề mặt và bên trong các mao quản chất xúc tác. Thông thường là do sinh ra cốc.

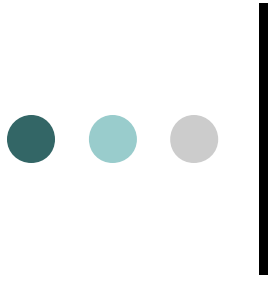




Công nghệ RCC tái sinh 1 cấp của UOP



Sơ đồ RCC tái sinh 2 cấp của UOP



Cám ơn sự theo dõi của thầy và các bạn !



BÌNH LỌC DẦU

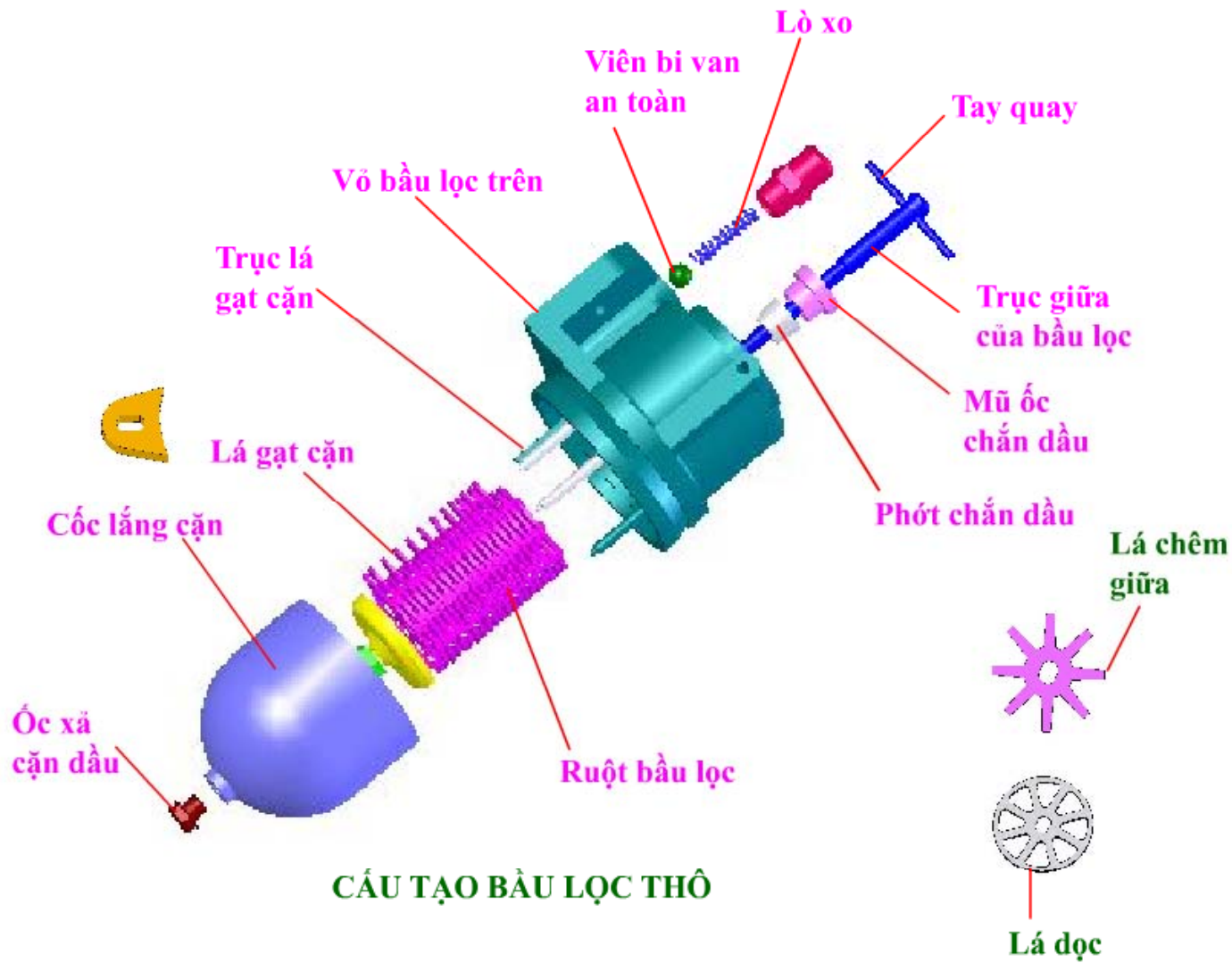
2.2.1. Nhiệm vụ, yêu cầu, điều kiện làm việc của bình lọc

- Nhiệm vụ: Bình lọc dầu dùng để lọc sạch dầu trong quá trình bôi trơn

- Yêu cầu: Tùy thuộc vào mức độ làm sạch của các bộ bầu lọc mà mỗi bộ bầu lọc có một yêu cầu về kết cấu và khả năng làm sạch dầu khác nhau bởi vì chúng được lắp đặt ở những vị trí khác nhau và lọc sạch với mức độ khác nhau

- Điều kiện làm việc: Trong điều kiện dầu có áp suất cao

CẤU TẠO



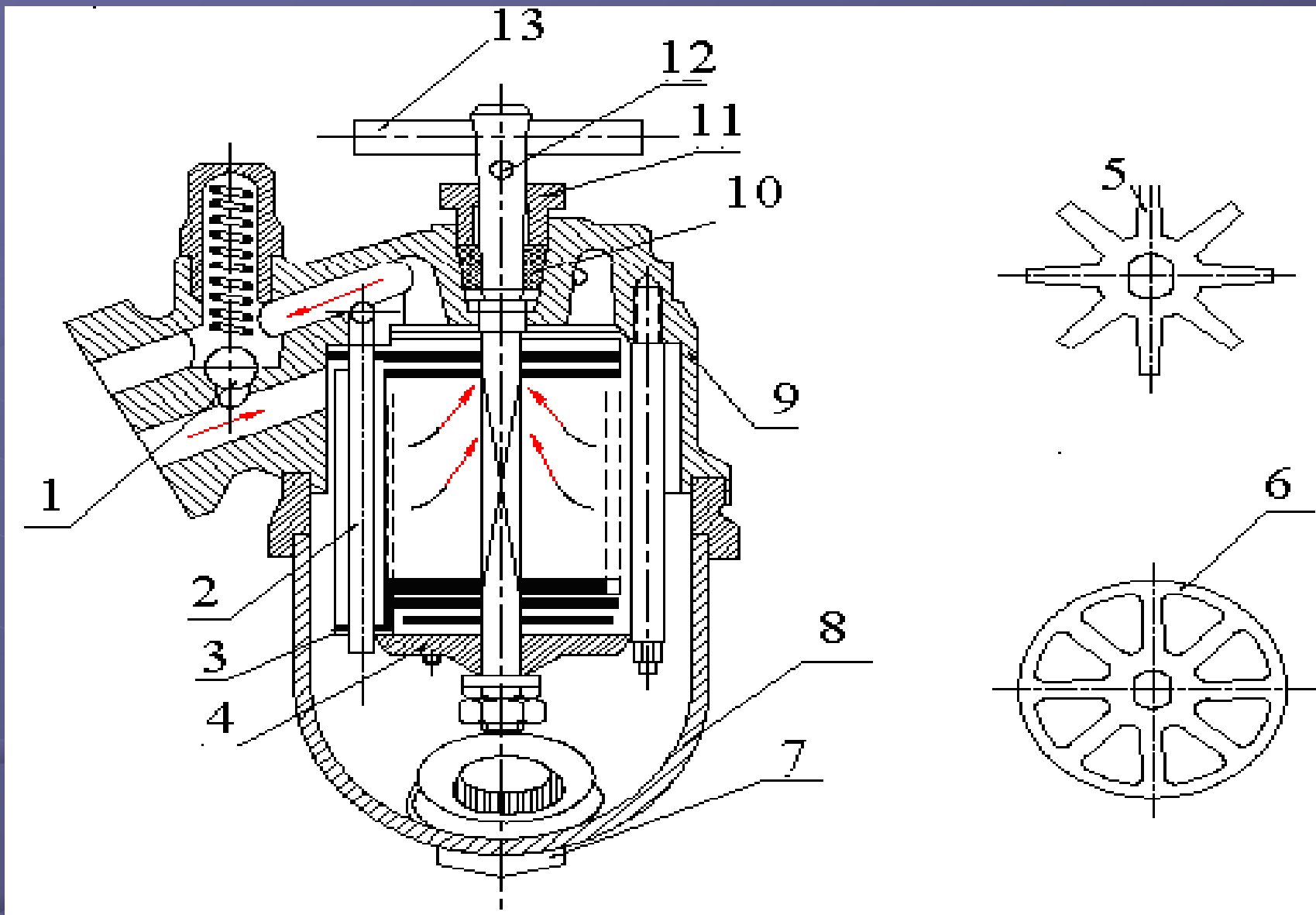
2.2.2. Bình lọc thô

- Cấu tạo:
1. Viên bi an toàn
 2. Trục lá gạt cặn
 3. Lá gạt cặn
 4. Những lá dọc
 5. Lá chêm giữa
 6. Lá dọc
 7. Ốc xả cặn dầu
 8. Cốc lắng cặn
 9. Vỏ bầu lọc trên
 10. Phốt chắn dầu
 11. Mũ ốc chắn dầu
 12. Trục giữa của bầu lọc
 13. Trục quay

- Bầu lọc thô dùng để làm sạch dầu bước đầu bầu lọc thô gồm có vỏ trên ,vỏ dưới ,trục lõi lọc(gồm có lá dọc và lá chêm xếp xen kẽ nhau,giữa các lá dọc và lá chêm có khe hở 0,08mm,mỗi khe hở có một lá gạt cặn)

Lõi lọc bắt vào trục lõi lọc, đầu trên của trục bắt ra ngoài vỏ bầu lọc có tai hồng(tay quay) vặn chặt

- Nguyên lý làm việc: Dầu vào đi qua khe hở giữa lá dọc và lá chêm giữa ,tạp chất sẽ bị giữ lại còn dầu bôi trơn tương đối sạch đi vào giữa lõi lọc rồi ở ra đường dầu ra.Sau đó dầu vào đường dầu chính động cơ



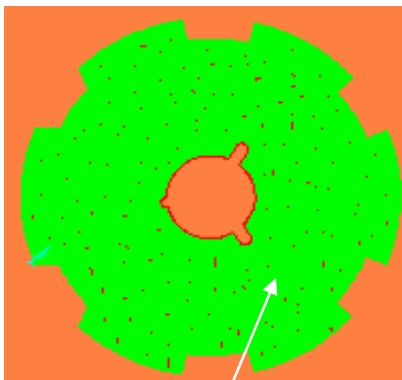
Bình lọc thô kiểu tám khe hở

2.2.3. Bầu lọc tinh

Bầu lọc tinh có thể lọc những tạp chất có kích thước rất nhỏ đến 0.01mm

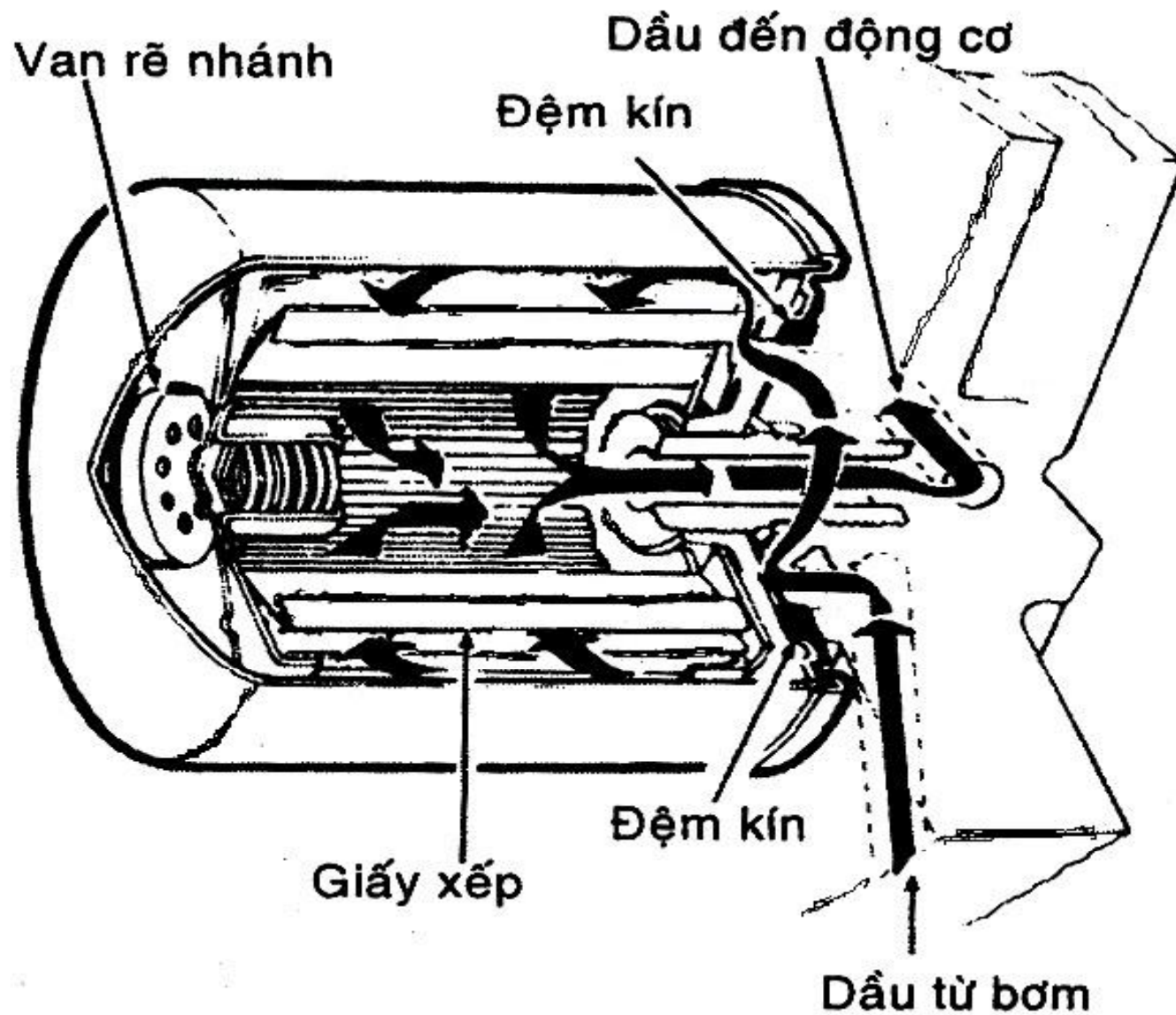
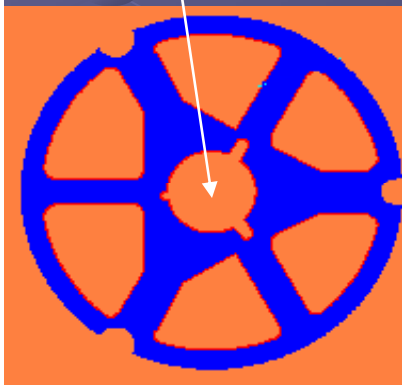
-Cấu tạo:trong bầu lọc tinh có lắp ống trung tâm.Thân ống có lỗ nhỏ .Miệng dưới của ống bắt với lỗ dầu ra và dầu vào.Nắp bầu lọc bắt với chặt với đầu trên ống trung tâm bằng đai ốc.Lõi lọc lồng vào ống trung tâm trên và dưới có tấm chắn.Phía trên có lò xo ép chặt.Lõi lọc tinh phần lớn làm bằng giấy ép và sợi hóa học.Lõi lọc giấy có lá dọc khoét rộng và lá dọc bằng giấy không khoét xếp xen kẽ nhau.

-Nguyên lý làm việc:Một phần dầu bôi trơn ở bầu lọc thô đưa đến đi qua lỗ dầu vào bầu lọc tinh lọt qua khe hở giữa lỗ khoét rộng và chỗ khuyết.Tạp chất sẽ bị gạt lại ngoài lõi lọc và dầu đã được lọc sạch chảy vào lỗ khoét rộng và rãnh dầu .Dầu đi qua lỗ nhỏ ở ống trung tâm vào trong lỗ trung tâm rồi qua lỗ dầu ra theo đường dầu về cacte.

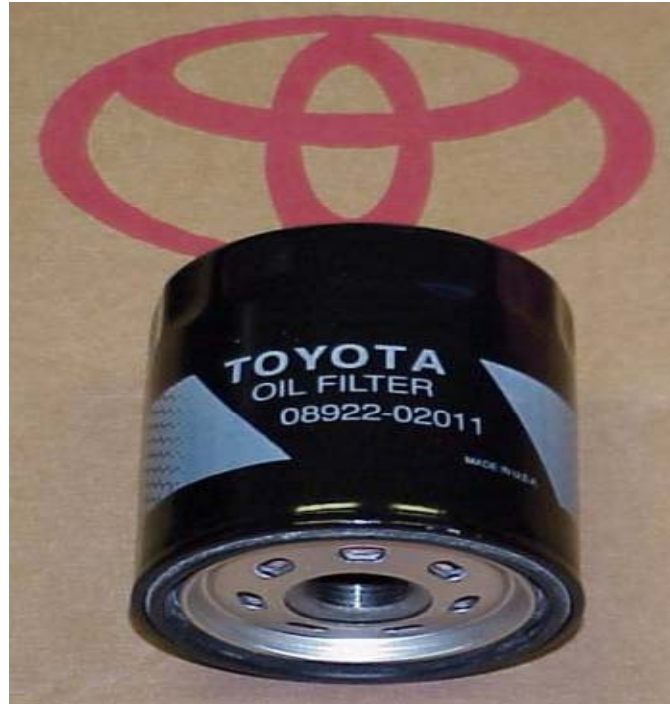


Lá lọc bằng
giấy không
khoét rỗng

Lá lọc bằng
giấy khoét
rỗng

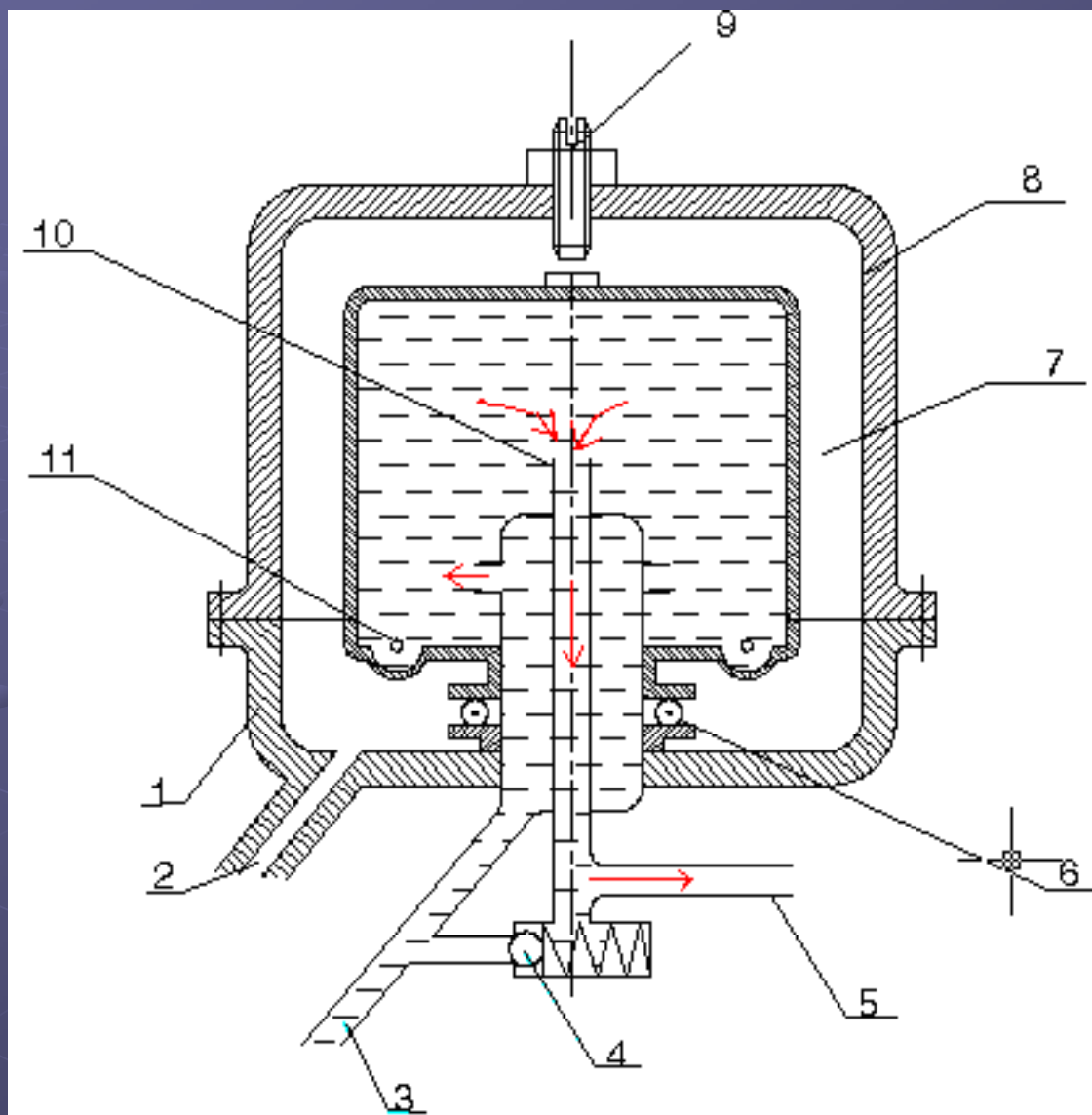


Bầu lọc tinh có van rẽ nhánh

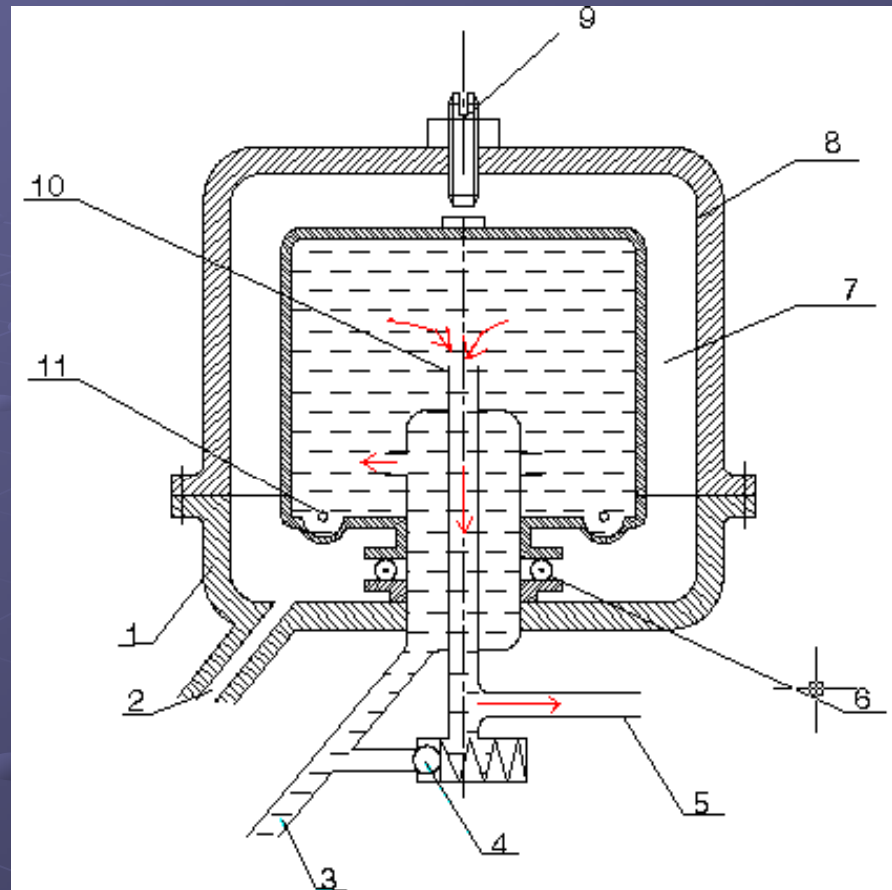


2.2.3. Bầu lọc ly tâm

1. Thân bầu lọc
2. Đường dầu về cacte
3. Đường dầu vào bầu lọc
4. Van an toàn
5. Đường dầu đi bôi trơn
6. Vòng bi đỡ
7. Roto
8. Nắp rôto
9. Vít điều chỉnh
10. Ống lấy dầu sạch
11. Lỗ phun



Nguyên lý làm việc: dầu bản có áp suất cao theo đường dầu 3 vào roto 7. roto được lắp trên vòng bi đỡ 6 và trên rôt có các lô phun 11 tạo ra ngẫu lực làm quay roto với tốc độ 5000-6000 vòng/phút. Do tác dụng của phản lực roto nâng lên tì vào vít điều chỉnh 9. Do ma sát với roto dầu cũng quay theo roto. Căn bản trong dầu có tỷ trọng lớn hơn tỷ trọng của dầu sẽ văng ra xa vách roto lên dầu càng gần tâm càng sạch. Dầu sạch theo ống 10 đến đường dầu 5 đi bôi trơn



[XEM MÔ PHỎNG \(click here\)](#)

DẦU NHỜN - MỠ - PHỤ GIA



DẦU NHỜN - MỠ - PHỤ GIA

- I. Đại cương
- II. Chức năng
- III. Các tính chất lý hóa
- IV. Dầu gốc: Sản xuất, Đặc trưng và Tính chất
- V. Phụ gia
- VI. Mỡ nhờn

Chương I: Đại cương

Chương I: ĐẠI CƯƠNG VỀ CHẤT BÔI TRƠN

- Định nghĩa:
- **La Rousse**: Là sản phẩm dùng để bôi trơn
- **Technique**: Là sản phẩm cho phép hoặc làm dễ dàng cho sự chuyển động giữa 2 chi tiết cơ khí
- Phân loại:
 - Phân loại theo trạng thái của dầu bôi trơn:
 - Chất bôi trơn KHÍ
 - Chất bôi trơn LỎNG (dầu bôi trơn, dầu nhờn)
 - MỠ (Chất bôi trơn bán rắn)
 - Chất bôi trơn RẮN
 - Phân loại theo mục đích sử dụng : 3 loại chính
 - ▶ Dầu cho động cơ ô tô
 - ▶ Dầu truyền động (boîte de vitesse ...)
 - ▶ Dầu công nghiệp

Thị trường Chất bôi trơn

- Dầu gốc:

- Năng suất tại nhà máy Lọc dầu (Gonfreville): RA= 44.000 kt/năm
- tương đương hơn 1% dầu thô được xử lý
- Năng suất dầu nhờn: 38.000 kt/năm
- khoảng 50% được sử dụng làm dầu động cơ

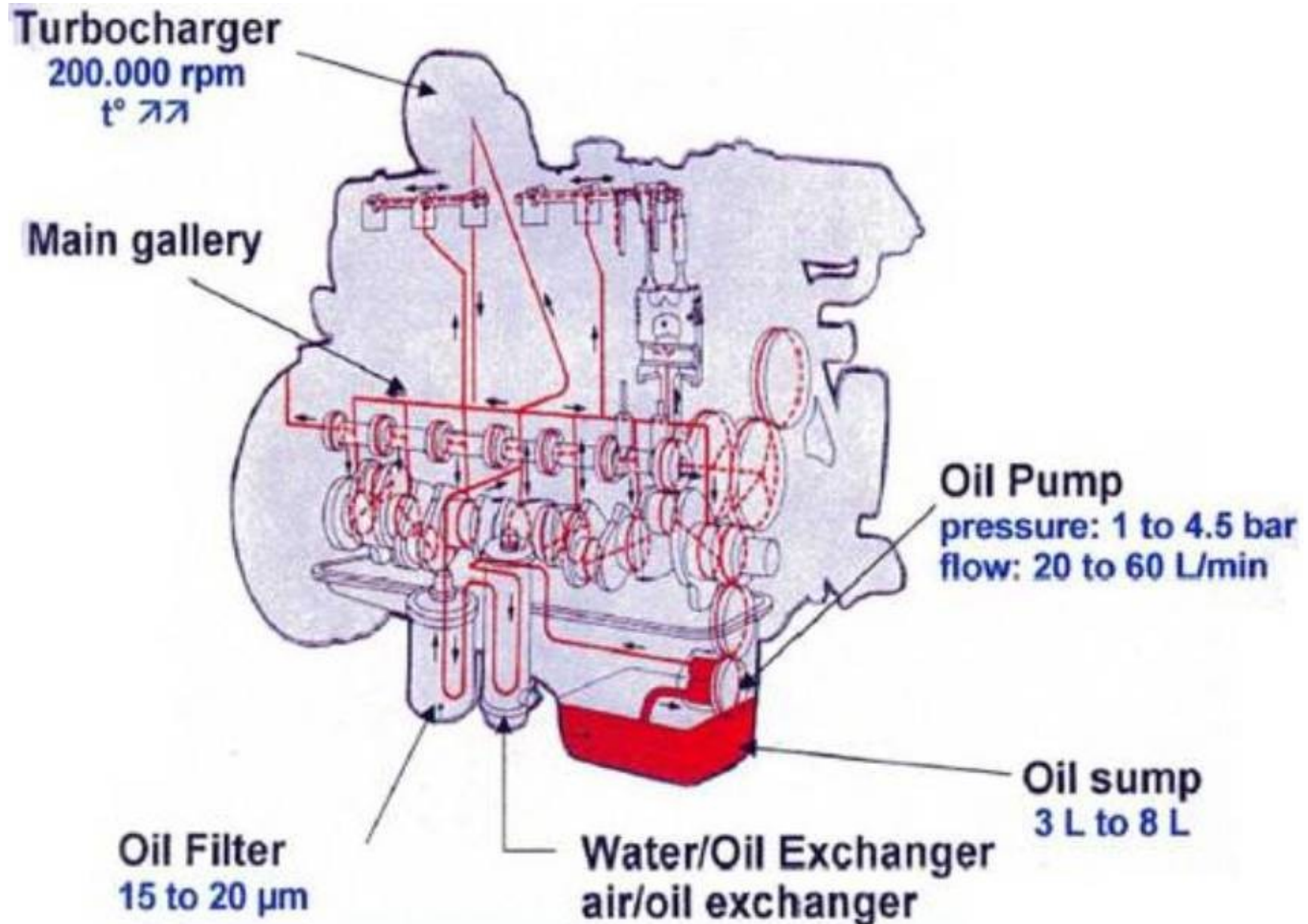
- Phân bố trên thế giới (kt)

- Tây Âu 7300
- Trung và Đông Âu 2300
- Phi Châu 1100
- Trung Đông 2100
- Châu Á và châu Đại dương 10100
- Bắc Mỹ 12300
- Nam Mỹ 3900

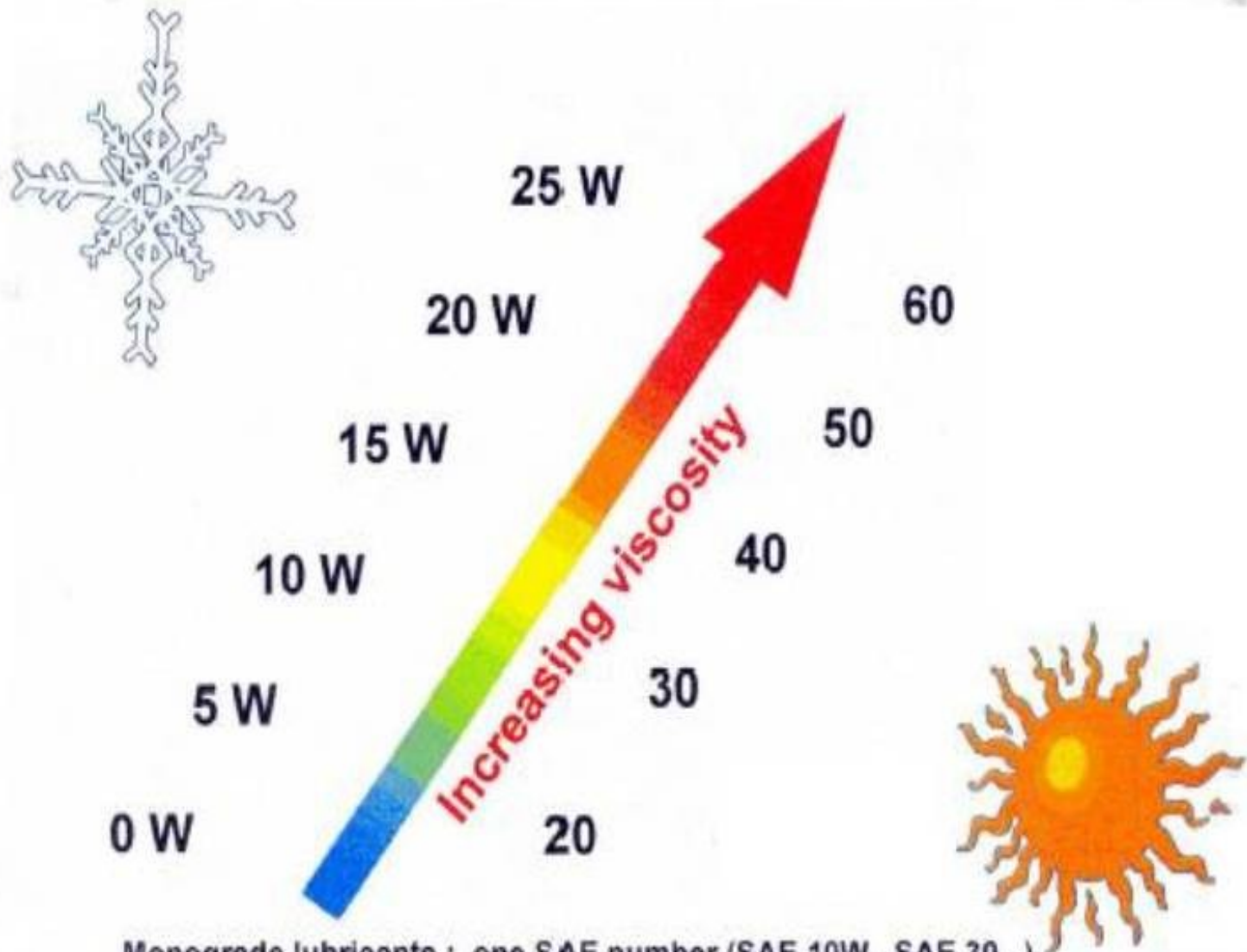
Tiêu thụ trong năm 2001

- **Dầu Động cơ:** **49%**
 - Động cơ xăng **18%**
 - Động cơ Diesel **23%**
 - Động cơ 2 thì **1%**
 - Truyền động **7%**
- **Dầu Tàu thủy** **4%**
- **Dầu Công nghiệp** **47%**
 - Turbin
 - Máy nén
 - Thủy lực...
- **Các loại khác:**
 - Dầu máy bay **36000 t/năm**
 - Mỡ
 - Dầu phanh, dầu giảm sóc, dầu làm mát...

Chu trình bôi trơn động cơ



Phân loại dầu động cơ SAE



Monograde lubricants : one SAE number (SAE 10W, SAE 30...)

multigrade lubricants : two SAE numbers xxW-yy (SAE 5W-40, SAE 10W-30, SAE 20W-50...)

Tiêu chuẩn kỹ thuật của Mỹ API

US



1st letter = product application
2nd letter = product performance

Gasoline

1945

S

A

severity

.

.

.

1988

S

G

1993

S

H

1996

S

J

2001

S

L

DONUT



diesel

1945

C

A

severity

.

.

.

.

1965

C

D

1995









C

F



Aux USA, diesel = poids lourds exclusivement

Tiêu chuẩn kỹ thuật Châu Âu ACEA

			ACEA 98		ACEA 2001	
			gasoline	diesel	gasoline	diesel
 FUEL ECONOMY			A 1	B 1	A 1	B 1
 DIRECT INJECTION					A 5	B 5
<hr/>						
			A 2	B 2	A 2	B 2
			A 3	B 3	A 3	B 3
<hr/>						
	 DIRECT INJECTION		/	B 4	/	B 4

En Europe, diesel = Véhicules Légers; il existe aussi catégories E pour les Poids Lourds

Chaque catégorie correspond à une catégorie API + des essais spécifiques

Chương II: Chức năng của dầu bôi trơn

1. Chức năng giảm ma sát

- tạo màng dầu: phân tách 2 bề mặt vật liệu
- khi có sự chuyển động: chỉ có các phân tử dầu trượt lên nhau \Rightarrow ma sát nội tại (\lll lực ma sát khô sinh ra giữa 2 bề mặt rắn)
 \Rightarrow độ nhớt
- dầu có độ nhớt lớn \Rightarrow lực ma sát nội tại lớn và ngược lại

Chức năng giảm ma sát trong động cơ ô tô

- **Tại bộ phận phân phối (came và poussoirs):**

⇒ Ma sát limite

⇒ Phụ gia chống mài mòn

- **Tại piston và cylindre:**

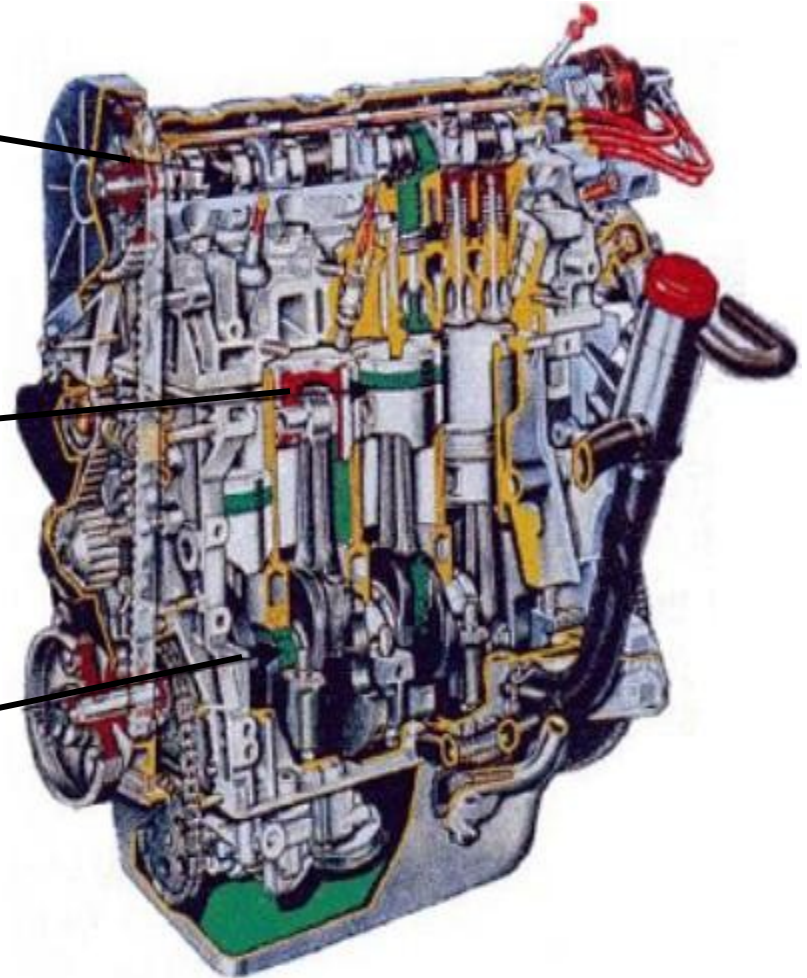
⇒ Ma sát mixte

⇒ Độ nhớt và phụ gia chống mài mòn

- **Tại thanh truyền:**

⇒ Ma sát hydrodynamique

⇒ Độ nhớt



2. Chức năng làm sạch

- mòn kim loại
- bụi, cát sạn trong không khí
- chất nhiễm bẩn sinh ra do quá trình cháy

⇒ bảo mòn vật liệu

- **dầu: trạng thái lỏng ⇒ chảy qua các bề mặt chuyển động và kéo theo các chất nhiễm bẩn ⇒ đưa về carter**

Chức năng làm sạch trong động cơ ô tô

- **Tại buồng đốt:**

⇒ Tại soupape và bougie:
cặn tro

⇒ autoallumage

- **Tại piston ($T = 200 \div 400^{\circ}\text{C}$):**

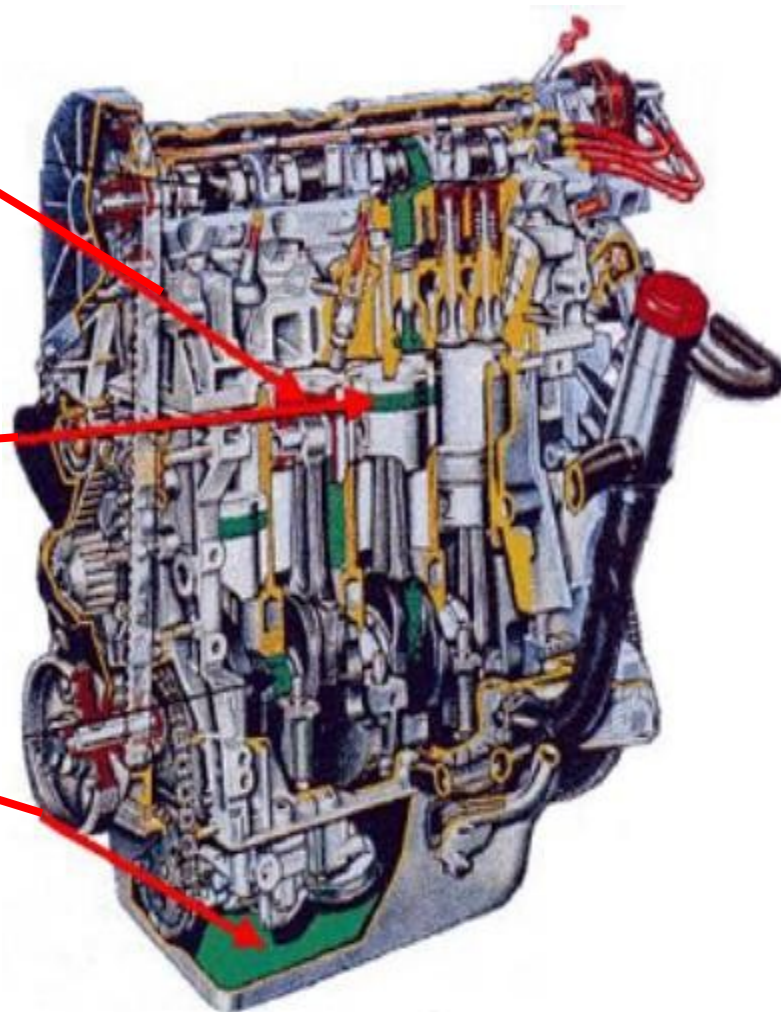
⇒ cặn trên piston

⇒ Bám dính trên segment

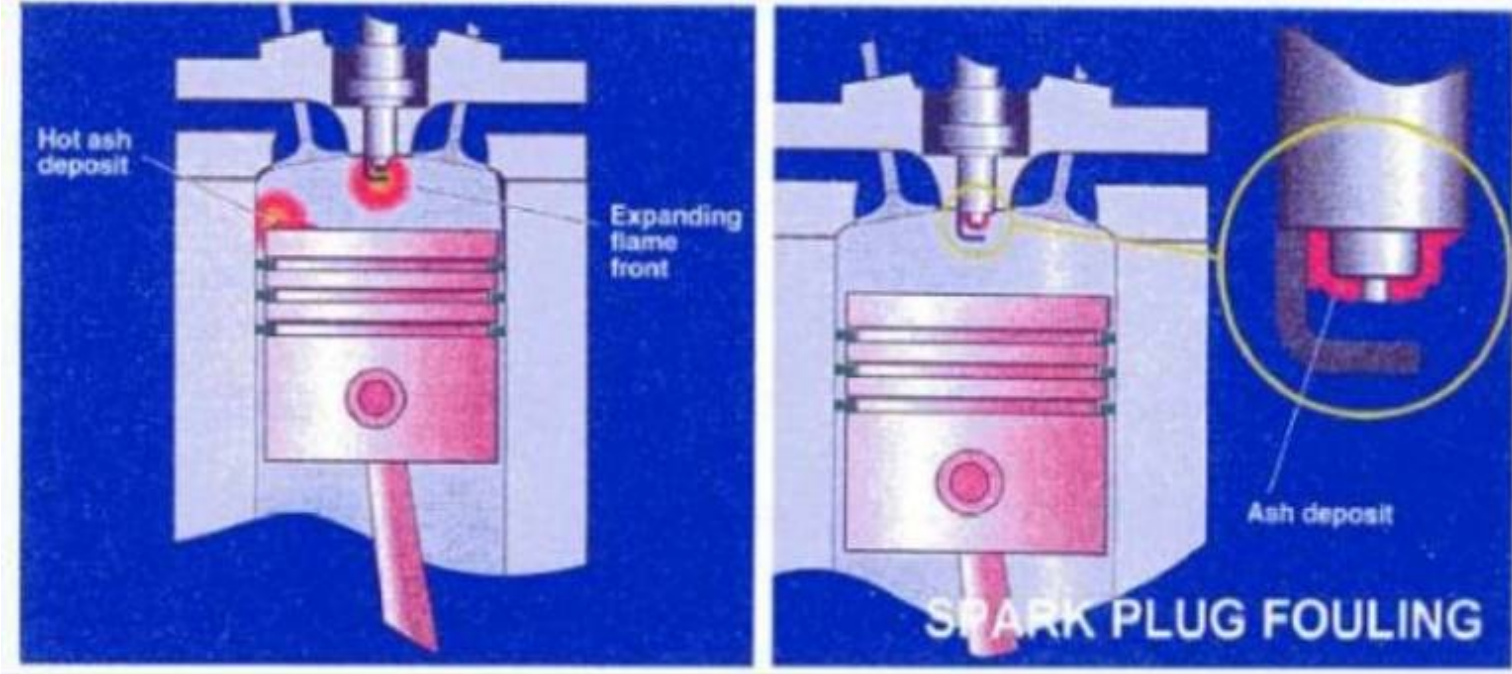
- **Tại carter:**

⇒ cặn do nhiệt độ thấp

⇒ Sludge



Sự bám bẩn trong buồng đốt

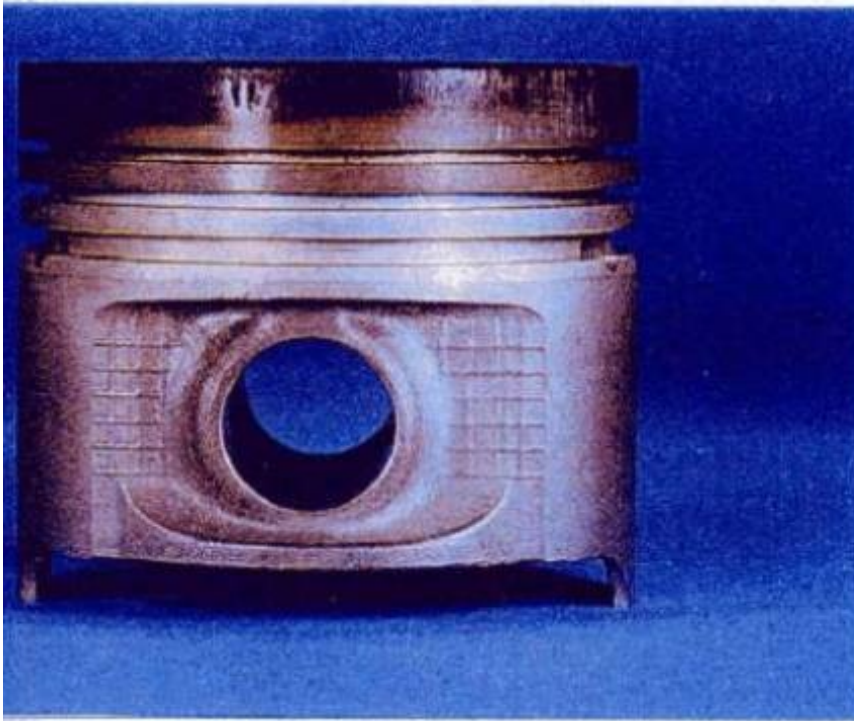


Dépôt sinh ra do nhiên liệu không cháy và do dầu bôi trơn (chủ yếu là các cấu tử phụ gia)

Để hạn chế hàm lượng tro:

- Giảm hàm lượng phụ gia hoặc dùng phụ gia không tro
- Công thức phối trộn riêng cho động cơ xăng và diesel

Sự bám bẩn piston



Dầu chất lượng tốt



Dầu chất lượng xấu

3. Chức năng làm mát

- **Ma sát \Rightarrow nhiệt**
- **Trong động cơ:**
 - Nhiệt do ma sát
 - Nhiệt do quá trình cháy nhiên liệu
- **dầu: trạng thái lỏng \Rightarrow chảy qua các bề mặt ma sát và mang theo nhiệt \Rightarrow làm mát vật liệu**

4. Chức năng làm kín

- Động cơ ô tô: tại vị trí piston - cylindre
- Máy phát, bơm thủy lực ...: áp suất làm việc rất lớn
⇒ yêu cầu độ kín cao
- dầu: nhờ vào khả năng bám dính và tạo màng ⇒ lấp kín các khe hở, bảo đảm quá trình làm việc bình thường cho thiết bị

5. Chức năng bảo vệ bề mặt

- Sự tiếp xúc các chi tiết máy với các tác nhân gây ăn mòn như:
 - Oxy, độ ẩm của không khí
 - Khí thải hay khí cháy từ nhiên liệu đốt trong động cơ hay các lò đốt
 - Môi trường làm việc⇒ bề mặt vật liệu bị oxy hóa hay bị ăn mòn
- **dầu: tạo lớp màng bao phủ bề mặt các chi tiết ⇒ ngăn cách sự tiếp xúc với các yếu tố môi trường**

Các yêu cầu khác đối với dầu động cơ

- **Khoảng cách thay dầu dài**
 - Chất ức chế oxy hóa
 - Lựa chọn dầu gốc
- **Tiết kiệm nhiên liệu (Fuel economy)**
 - Độ nhớt
 - Phụ gia biến tính ma sát
- **Giảm ồn**
- **Giảm ô nhiễm**
 - Phụ gia “không tro”
 - Phụ gia phân tán

Quan hệ Môi trường – Chất bôi trơn

- **Trực tiếp: Giảm tiêu thụ nhiên liệu**
 - KYOTO: cam kết giảm 8% sản xuất CO₂
 - Về phía ngành ô tô: giảm 12% phát thải CO₂
 - Quyết định của EU: **140 g/km năm 2008**
120 g/km năm 2012
 - Vai trò của dầu: Fuel economy
- **Gián tiếp: Giảm phát thải tạp chất**
 - Hệ thống xử lý khí thải (post-traitement): khử NO_x, CO, HC không cháy và particule
 - Yêu cầu đối với dầu: không cản trở hoạt động của hệ thống này
⇒ (ngộ độc xúc tác)

Chương III: Các tính chất lý hóa của dầu bôi trơn

1. Tính chất vật lý

- Độ nhớt
- Chỉ số độ nhớt
- Độ bay hơi
- Tính chất ở nhiệt độ thấp

2. Tính chất cơ học

3. Tính chất hóa học

- Tính ổn định oxy hóa
- Chỉ số kiềm và axit
- Điểm anilin
- Chỉ số hydroxyle
- Cặn cacbon
- Hàm lượng tro
- Cặn không tan



I. Tính chất vật lý

1. Độ nhớt

◆ Là yếu tố quyết định chế độ bôi trơn: chiều dày màng dầu và mất mát do ma sát

■ Nếu dầu có độ nhớt quá lớn :

- Trở lực tăng
- Mài mòn khi khởi động
- Khả năng lưu thông kém

■ Nếu dầu có độ nhớt nhỏ

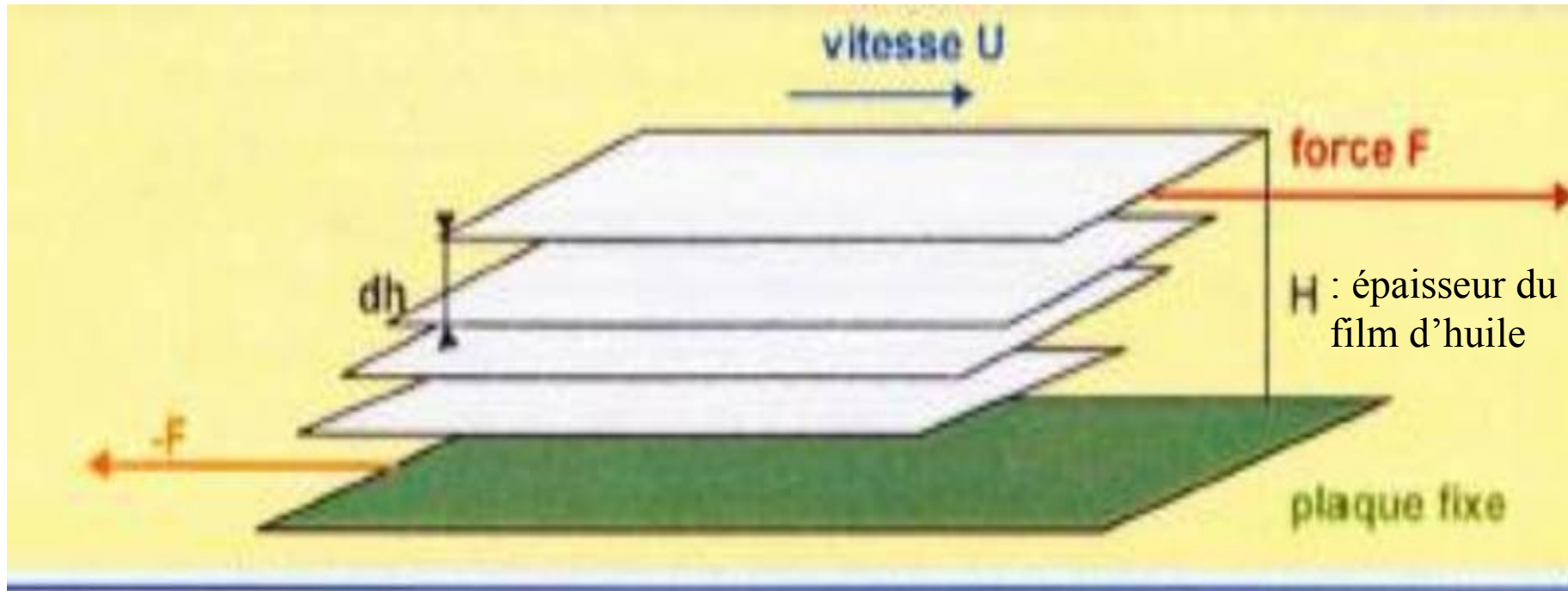
- Dễ bị đẩy ra khỏi bề mặt bôi trơn
- khả năng bám dính kém
- Mất mát dầu bôi trơn

1. Độ nhớt (tt)

- Là đại lượng kiểm tra sự thay đổi dầu trong quá trình sử dụng
- **Độ nhớt có thể biểu diễn dưới 3 dạng:**
 1. Độ nhớt động lực (viscosité dynamique)
 2. Độ nhớt động học (viscosité cinématique)
 3. Độ nhớt qui ước (viscosité empirique)

Độ nhớt động lực

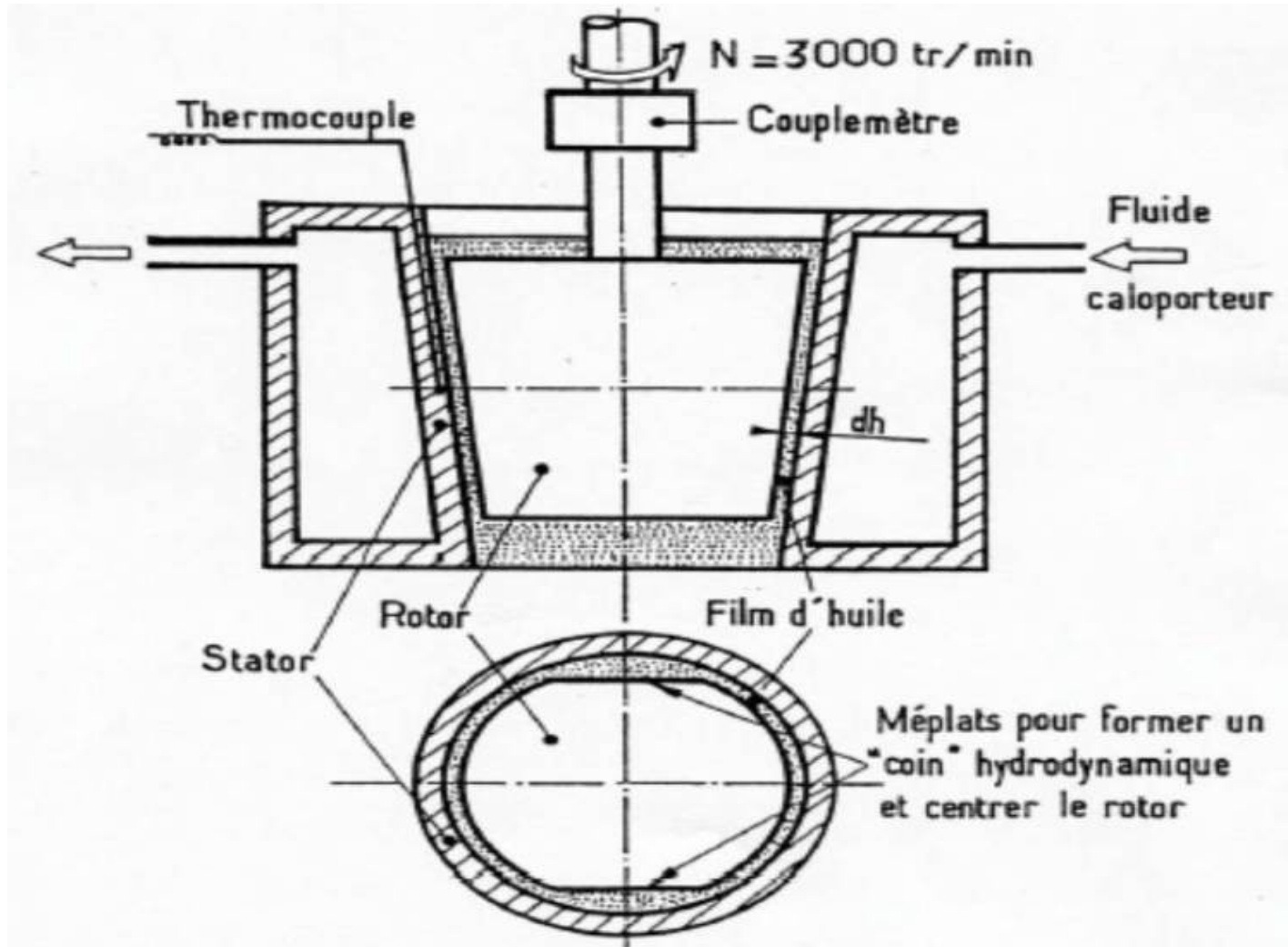
- Là đại lượng đặc trưng cho trở lực do ma sát nội tại sinh ra khi các phân tử chuyển động tương đối với nhau
- **Định luật Newton:** Lực ma sát nội tại F sinh ra giữa 2 lớp chất lỏng có sự chuyển động tương đối với nhau sẽ tỷ lệ với diện tích tiếp xúc S của bề mặt chuyển động và gradient tốc độ du/dh bởi hệ số μ , chính là độ nhớt động lực học



Độ nhớt động lực

- Công thức Newton: $F = \mu \cdot S \cdot \frac{du}{dh}$
- **Chất lỏng newton: $\mu = f(\text{chất lỏng, } t, p)$**
- **Đo μ :** loại nhớt kế quay
Brookfield, CCS (Cold Craking Simulator), MRV (Mini Rotary Viscometer), Ravenfield (HTHS)...
- **Đơn vị:**
 - Hệ SI: Pa.s
 - Hệ CGS: Poise (P), thường dùng cP (centi Poise)
 - H₂O: $\mu_{20^{\circ}\text{C}} = 1\text{cP}$
 - $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ P}$ hay **$1\text{mPa.s} = 1 \text{ cP}$**
- **Chất lỏng phi newton: $\mu = (\text{chất lỏng, } t, p, \text{ tốc độ trượt (du/dh)})$**

Nhớt kế Ravenfield



Độ nhớt động học

- Là độ nhớt kỹ thuật của dầu, được xác định bằng tỷ số giữa độ nhớt động lực μ với tỷ trọng ρ của dầu
- **Đo:** đo thời gian chảy (bằng giây) của một thể tích dầu nhất định qua một ống mao quản chuẩn, được gọi là nhớt kế mao quản và được tính theo công thức:

$$v = C.t$$

- **C: hằng số nhớt kế**
- **Đơn vị:**
 - Hệ SI: m^2/s , thường dùng mm^2/s
 - Hệ CGS: Stokes (St), thường dùng cSt
 - $H_2O: \quad v_{20oC} = 1 \text{ cSt}$
 - $1 \text{ cm}^2/s = 1 \text{ St}$ hay **$1 \text{ mm}^2/s = 1 \text{ cSt}$**

Nhớt kế mao quản



FENSKE -
CANNON
REVERSE FLOW



FENSKE -
CANNON



UBBELOHDE

Độ nhớt qui ước

- Độ nhớt Engler ($^{\circ}E$), Độ nhớt Redwood ($^{\circ}R$)
- Độ nhớt SSU (Second Saybolt Universal)
 - Phương pháp SSU được dùng cho HDB sản xuất bằng dung môi, xác định ở $100^{\circ}F$ (hay $37,8^{\circ}C$)

Visco SSU \approx 5 lần KV40 (cSt)

- Ex: + Dầu 100NS
+ Dầu 350NS

Δ Lưu ý: Đối với các loại dầu gốc khác, thì chỉ số đi sau chỉ độ nhớt động học (cSt) ở $100^{\circ}C$

Phân loại dầu bôi trơn theo độ nhớt

1. Dầu công nghiệp (ISO 3448):

ISO	ν (cSt) ở 40°C	ISO	ν (cSt) ở 40°C
VG 2	2,2	VG 100	100
VG 3	3,2	VG 150	150
VG 5	4,6	VG 220	220
VG 7	6,8	VG 320	320
VG 10	10	VG 460	460
VG 15	15	VG 680	680
VG 22	22	VG 1000	1000
VG 32	32	VG 1500	1500
VG 46	46	VG 2200	2200
VG 68	68	VG 3200	3200

- Mỗi ISO cho phép ν nằm trong biên độ $\pm 10\%$

Ví dụ: Loại ISO VG32: ν dao động từ 28,8 đến 35,2 cSt ở 40°C

Phân loại dầu bôi trơn theo độ nhớt

1. Dầu truyền động (SAE J306):

SAE J306	Nhiệt độ max (°C) để đạt $\eta = 150000 \text{ mPa.s}$	ν (cSt) ở 100°C	
		min	max
70W	-55	4,1	
75W	-40	4,1	
80W	-26	7,0	
85W	-12	11,0	
80		7,0	<11,0
85		11,0	<13,5
90		13,5	<24,0
140		24,0	<41,0
250		41,0	

- **dầu đơn cấp hoặc đa cấp**

- Ex: Dầu cho pont hypoïde : loại SAE90
- Ex: Dầu cho hộp số (ô tô) : loại 75W-80 , 75W-80 ,...

Phân loại dầu bôi trơn theo độ nhớt

1. Dầu động cơ ô tô (SAE J300)

SAE J300	η max (mPa.s) ở nhiệt độ thấp (°C), ASTM D5293, loại CCS	η max (mPa.s) và nhiệt độ bơm giới hạn (°C), ASTM D4684, loại MRV	ν (cSt) ở 100°C ASTM D445 Nhớt kế mao quản		Viscosité sous cisaillement (mPa.s) ở 150°C, ASTM D4683, loại Ravenfield
			min	max	
0W	6200 ở -35	60000 ở -40	3,8		
5W	6600 ở -30	60000 ở -35	3,8		
10W	7000 ở -25	60000 ở -30	4,1		
15W	7000 ở -20	60000 ở -25	5,6		
20W	9500 ở -15	60000 ở -20	5,6		
25W	13000 ở -10	60000 ở -15	9,3		
20			5,6	< 9,3	2,6
30			9,3	< 12,5	2,9
40			12,5	< 16,3	2,9 hoặc 3,7*
50			16,3	< 21,9	3,7
60			21,9	< 26,1	3,7

* 2,9 mPa.s đối với dầu 0W-40, 5W-40 và 10W-40
3,7 mPa.s 15W-40, 20W-40, 25W-40 và 40

II. Chỉ số độ nhớt

Sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ:

■ Độ nhớt giảm nhanh khi tăng nhiệt độ

- Ex: loại dầu khoáng parafinique, độ nhớt giảm 7 lần khi tăng T từ 60 lên 120°C
- Sự giảm độ nhớt khi nhiệt độ tăng phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của dầu

Chỉ số độ nhớt (VI)

- Quan hệ giữa **độ nhớt động lực học** và nhiệt độ:
 - Phương trình Andrade (hay Arrhenius)

$$\mu = A.e^{\frac{B}{T}}$$

$$\longrightarrow \ln \mu = \ln A + \frac{B}{T}$$

∀ μ : độ nhớt động lực học (mPa.s)

- A, B: hằng số
- T: nhiệt độ (K)

Chỉ số độ nhớt (VI)

- Quan hệ giữa **độ nhớt động học** và nhiệt độ:
 - Phương trình Walther và Mac Coull:

$$\nu + a = A.e^{\frac{B}{T^n}}$$

ν : độ nhớt động học (mm²/s)

T: nhiệt độ (K)

a: hằng số , a = 0,6 nếu $\nu > 1,5$ mm²/s

A: hệ số phụ thuộc vào đơn vị của ν (A = 1 nếu ν là mm²/s)

B, n: hệ số đặc trưng cho chất lỏng

hay

$$\lg \frac{\nu + a}{A} = \frac{B'}{T^n} \quad \text{hay} \quad \lg \lg \frac{\nu + a}{A} = \lg B' - n \lg T$$

Thay A = 1 và $\lg B' = b$, ta được:

$$\lg \lg(\nu + a) = b - n \lg T$$

Chỉ số độ nhớt (VI)

- Quan hệ giữa **độ nhớt động học** và nhiệt độ:

- Phương trình ASTM

$$\lg \lg Z = A - B \lg T$$

$$Z = \nu + 0,7 + C - D + E - F + G - H$$

ν : độ nhớt động học (mm^2/s)

A, B: hằng số

C, D, E, F, G, H: hệ số phụ thuộc vào ν

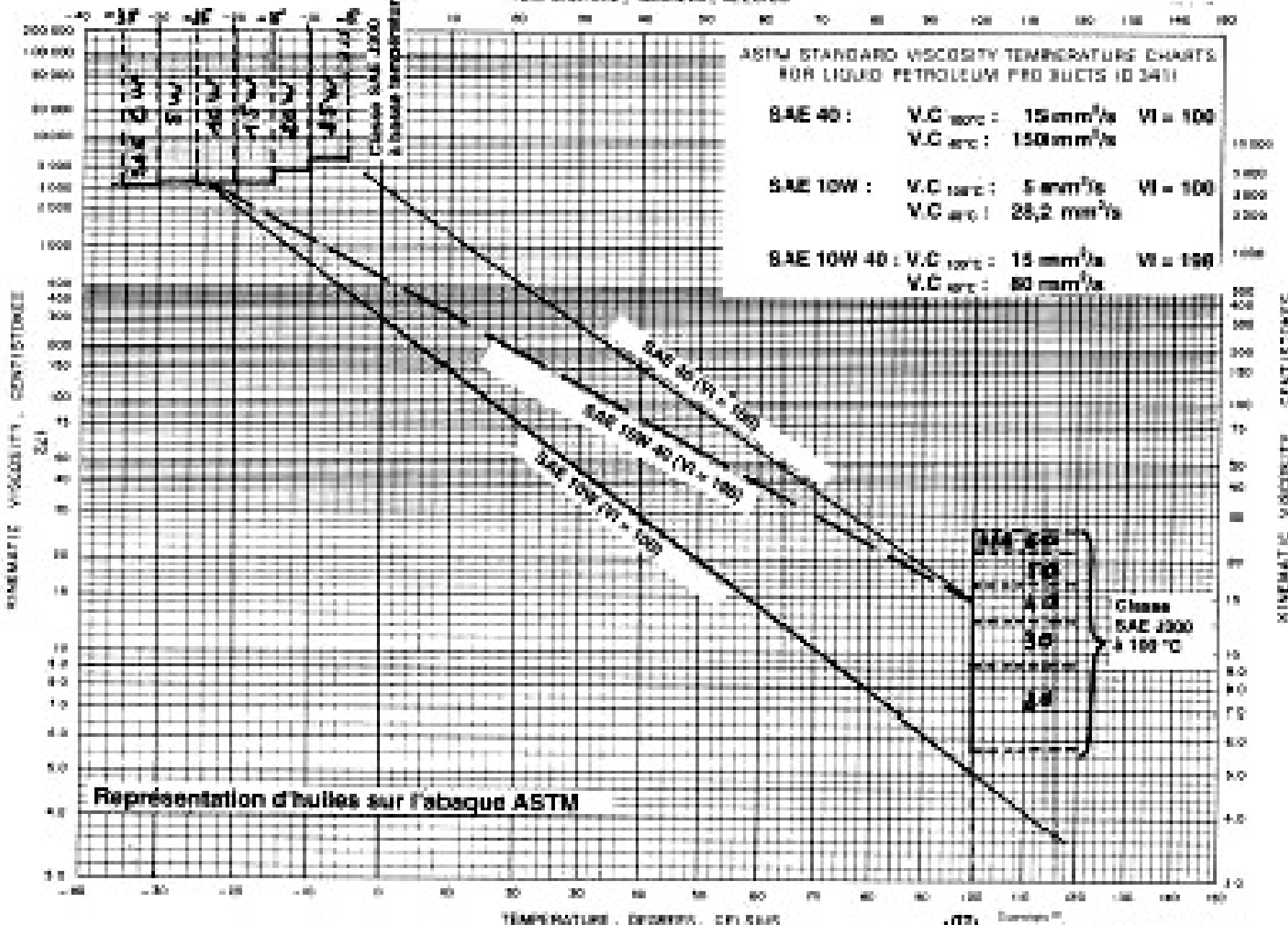
- Theo tiêu chuẩn **ASTM D341**, đối với dầu bôi trơn:

$$Z = \nu + 0,7$$

Phương trình ASTM:

$$\lg \lg (\nu + 0,7) = A - B \lg T$$

TEMPERATURE, DEGREES, CELSIUS



KINEMATIC VISCOSITY, CENTISTOKES

KINEMATIC VISCOSITY, CENTISTOKES

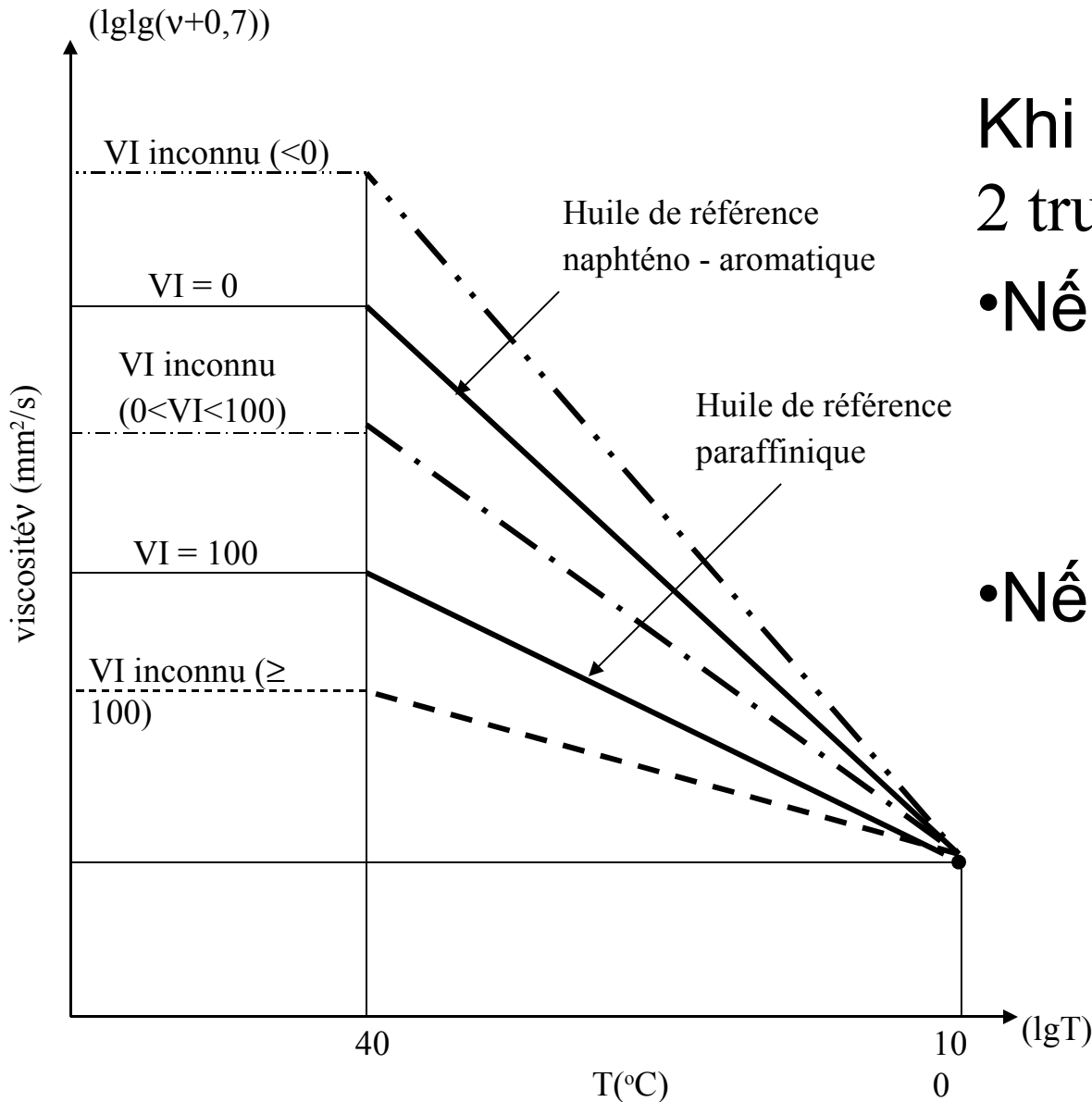
Représentation d'huiles sur l'abaque ASTM

TEMPERATURE, DEGREES, CELSIUS

Chỉ số độ nhớt (VI)

- **Xác định VI**: so sánh sự thay đổi độ nhớt của dầu theo nhiệt độ với sự thay đổi độ nhớt của 2 loại dầu chuẩn
 - Loại dầu L có $VI = 0$ (ex: dầu naphthénique)
 - Loại dầu H có $VI = 100$ (ex: dầu paraffinique)
- Gọi Y: độ nhớt động học của dầu cần xác định ở 100°C
- Gọi U: độ nhớt động học của dầu cần xác định ở 40°C
- Gọi H: độ nhớt động học của dầu H ($VI = 100$) ở 40°C , có độ nhớt động học ở 100°C bằng Y
- Gọi L: độ nhớt động học của dầu L ($VI = 0$) ở 40°C , có độ nhớt động học ở 100°C bằng Y

Chỉ số độ nhớt (VI)



Khi $Y = [2 \div 70]$ cSt, có 2 trường hợp:

• Nếu $VI < 100$:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

• Nếu $VI < 100$:

$$VI = \frac{10^N - 1}{0,00715} + 100$$

với
$$N = \frac{\lg H - \lg U}{\lg Y}$$

Chỉ số độ nhớt (VI)

- Khi $Y < 2$ cSt, không thể xác định VI
- Khi $Y \geq 70$ cSt, ta có 2 trường hợp:

3. Nếu $VI < 100$:

$$L = 0,8353 Y^2 + 14,67 Y - 216$$

$$H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97$$

• Nếu $VI \geq 100$:

$$H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97$$

VI của vài loại dầu

Type de base	Viscosité cinématique (mm ² /s)		Indice de viscosité
	à 40 °C	à 100 °C	
Alkylbenzène lourd	107	7	-1
Huile naphyténique	22.1	3.70	0
100 N	20.3	4.09	100
130 N	25.3	4.65	99
150 N (MdN)	31.1	5.16	92
150 N (MO)	32.2	5.28	93
175 N	33.8	5.53	99
200 N	41.8	6.24	94
350 N	68.9	8.7	98
500 N	96.9	10.8	96
600 N	117	12.3	96
BSS	470	31.2	97
HC 4	18.04	4.10	132
HC 6	37.95	6.65	131
XHW 4	16.35	3.95	143
XHW 5.2	25.1	5.23	145
PAO 4	17.1	3.92	124
PAO 6	31.1	5.90	137
PAO 8	45.7	8.00	148
PAO 40	408	40.3	149
PAO 100	1229	100	171
Ester de PET n° 1	24.6	5.10	141
Ester de TMP n° 1	22.3	5.05	163
Ester de TMP n° 2	46.2	9.42	193

Độ nhớt của hỗn hợp

▪ Độ nhớt động lực của hỗn hợp:

$$\text{Log}\mu = \frac{V_1}{V} \text{Log}\mu_1 + \frac{V_2}{V} \text{Log}\mu_2$$

Trong đó:

- μ : độ nhớt động lực hỗn hợp
- μ_1, μ_2 : độ nhớt động lực cấu tử 1 và 2
- V_1, V_2 : thể tích cấu tử 1 và 2
- $V = V_1 + V_2$

Độ nhớt của hỗn hợp (tt)

▪ Độ nhớt động học của hỗn hợp:

$$\nu = X_1 \nu_1 + X_2 \nu_2 + D$$

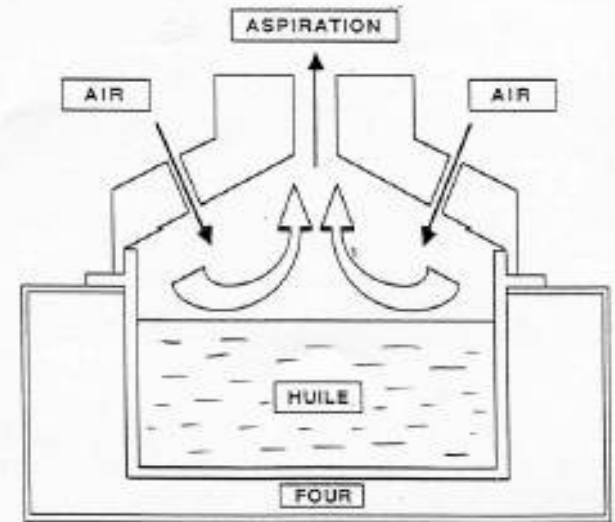
Trong đó:

- ν : độ nhớt động học hỗn hợp
- ν_1, ν_2 : độ nhớt động học cấu tử 1 và 2
- X_1, X_2 : phần trăm thể tích cấu tử 1 và 2
- D : hằng số hiệu chỉnh phụ thuộc vào nhiệt độ

Nhiệt độ	D
100°C	1,8 mm ² /s
40°C	4,1 mm ² /s
< 0°C	1,9 P

III. Độ bay hơi

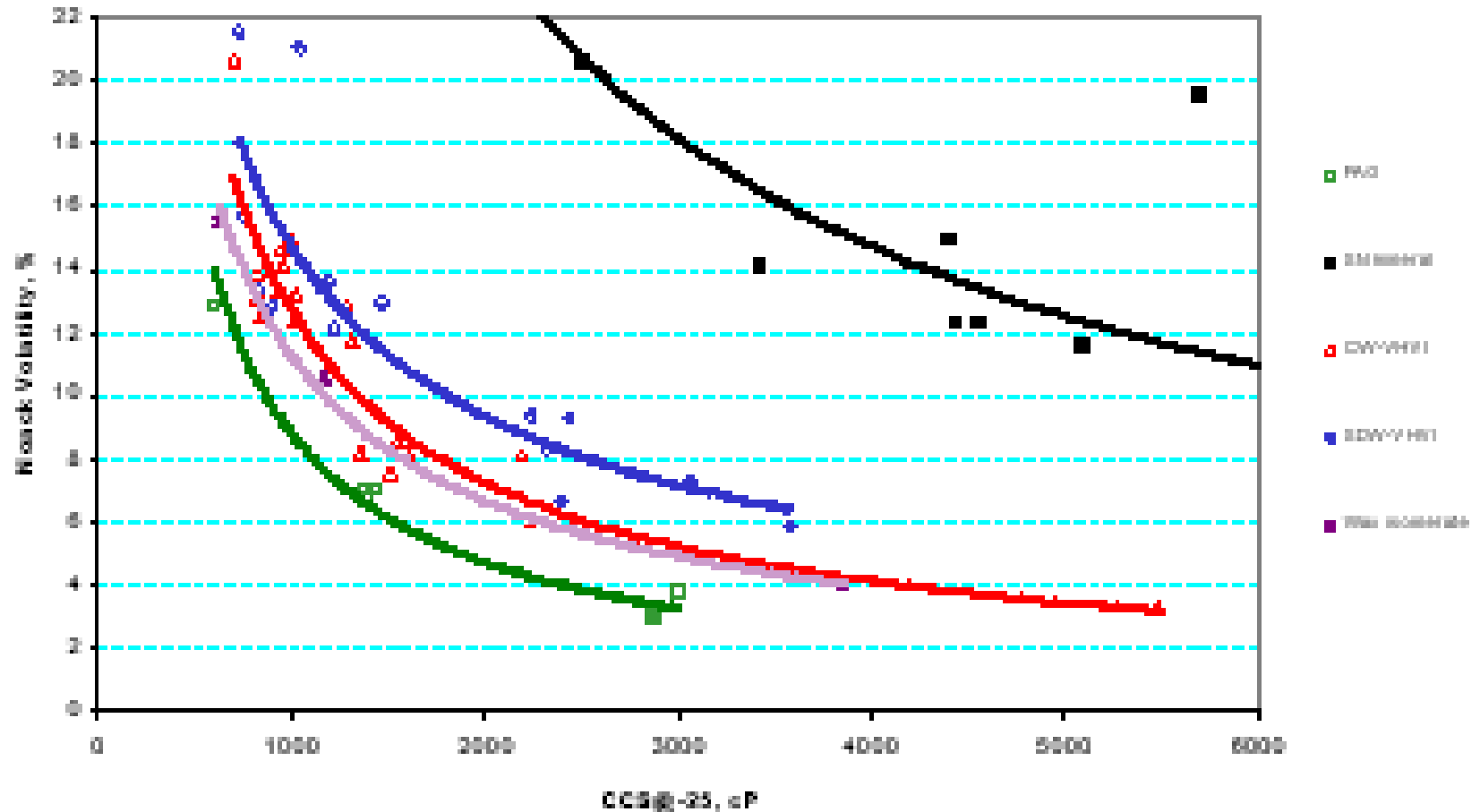
- gắn liền với hàm lượng các hợp chất nhẹ
- là đại lượng thể hiện sự tiêu thụ dầu trong quá trình sử dụng (mất mát do bay hơi)
- **đo:**
 - Độ bay hơi Noack (ASTM D5800):
%m mất mát của dầu khi cho hút không khí đi qua 65g dầu dưới áp suất 20 mmH₂O trong 1h ở 250°C



Độ bay hơi (tt)

■ Thông thường, các dầu nặng có độ bay hơi nhỏ hơn các dầu nhẹ

Combination of volatility and CCS viscosity

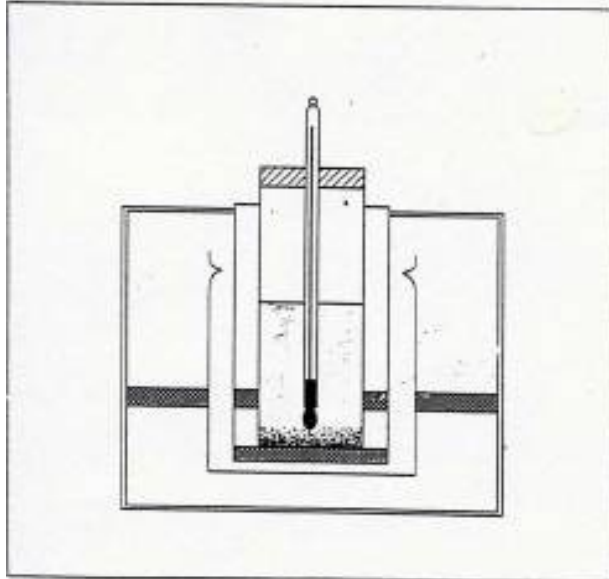


IV. Tính chất ở nhiệt độ thấp

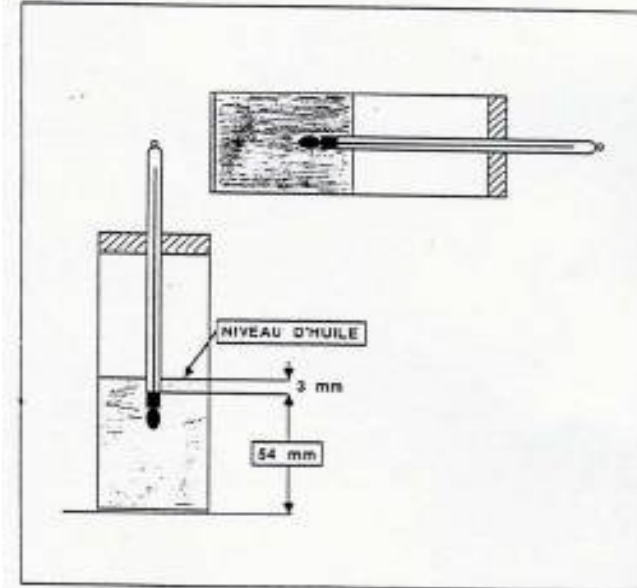
- **Điểm vẩn đục** (Point de trouble, Cloud point): nhiệt độ mà tại đó xuất hiện các tinh thể paraffine đầu tiên
- **Điểm chảy** (Point d'écoulement, Pour point): nhiệt độ thấp nhất mà tại đó dầu vẫn chảy lỏng
 - Quan sát kết quả: - Bằng mắt thường
- Bằng phép đo chênh lệch nhiệt lượng
- **đo:** làm lạnh chậm dầu và quan sát ở mỗi 1°C đối với điểm vẩn đục và mỗi 3°C đối với điểm chảy.
- **Giá trị điểm chảy:** nhiệt độ tại đó dầu không chảy nữa (sau 5 giây) được cộng thêm 3°C

Thiết bị đo

POINT DE TROUBLE



POINT D'ÉCOULEMENT

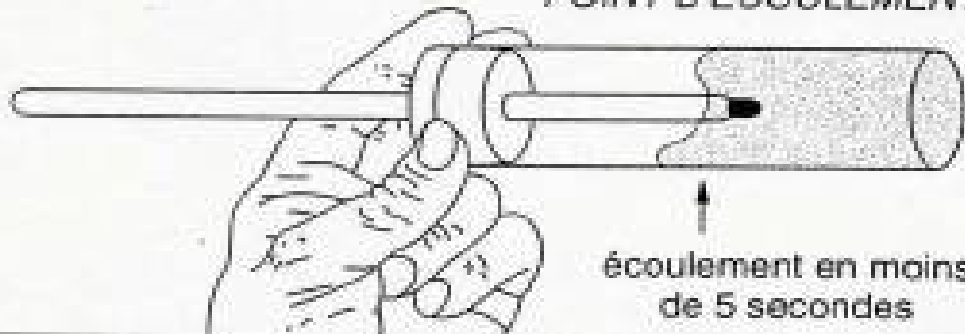


POINT DE TROUBLE

Début de la cristallisation



POINT D'ÉCOULEMENT



écoulement en moins de 5 secondes

ChIII.2: Tính chất cơ học

- **Ứng suất trượt** (Contraintes mécaniques de cisaillement)

$$\tau = \frac{F}{S}$$

– Trong quá trình làm việc, dầu chịu những ứng suất trượt sau:

- Khoảng cách rất bé giữa 2 chi tiết cơ khí chuyển động
- Vận tốc chuyển động lớn

– Làm giảm độ nhớt của dầu (chute de viscosité)

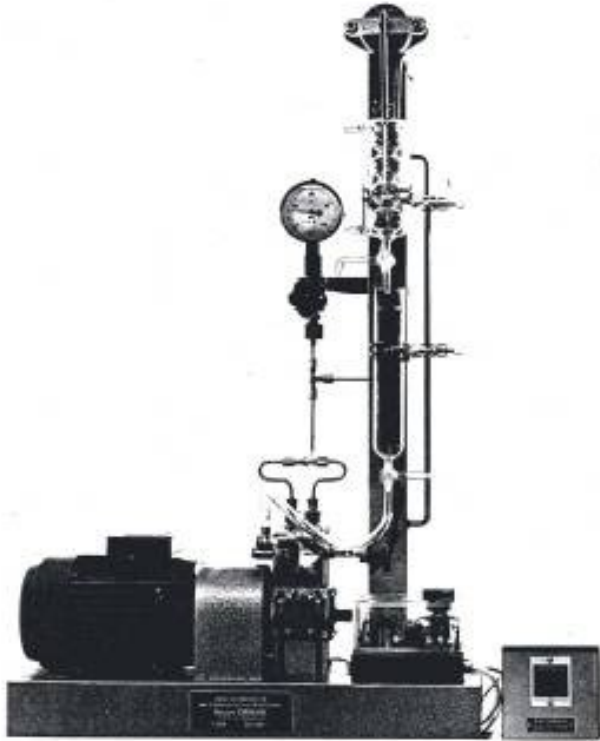
- Thuận nghịch (cisaillement réversible)
- Không thuận nghịch (cisaillement irréversible)

Sự sụt độ nhớt

- Dầu Newton: không giảm độ nhớt khi chịu tác động cơ học
 - ⇒ Dầu gốc khoáng và dầu gốc khoáng tự nhiên
- Huile có chứa phụ gia polyme AVI: không thỏa mãn luật Newton
 - ⇒ Pseudo – plastique ⇒ Chất lỏng phi niuton
- Sự sụt độ nhớt tạm thời
- Sự sụt độ nhớt vĩnh viễn

Phương pháp đo cisaillement

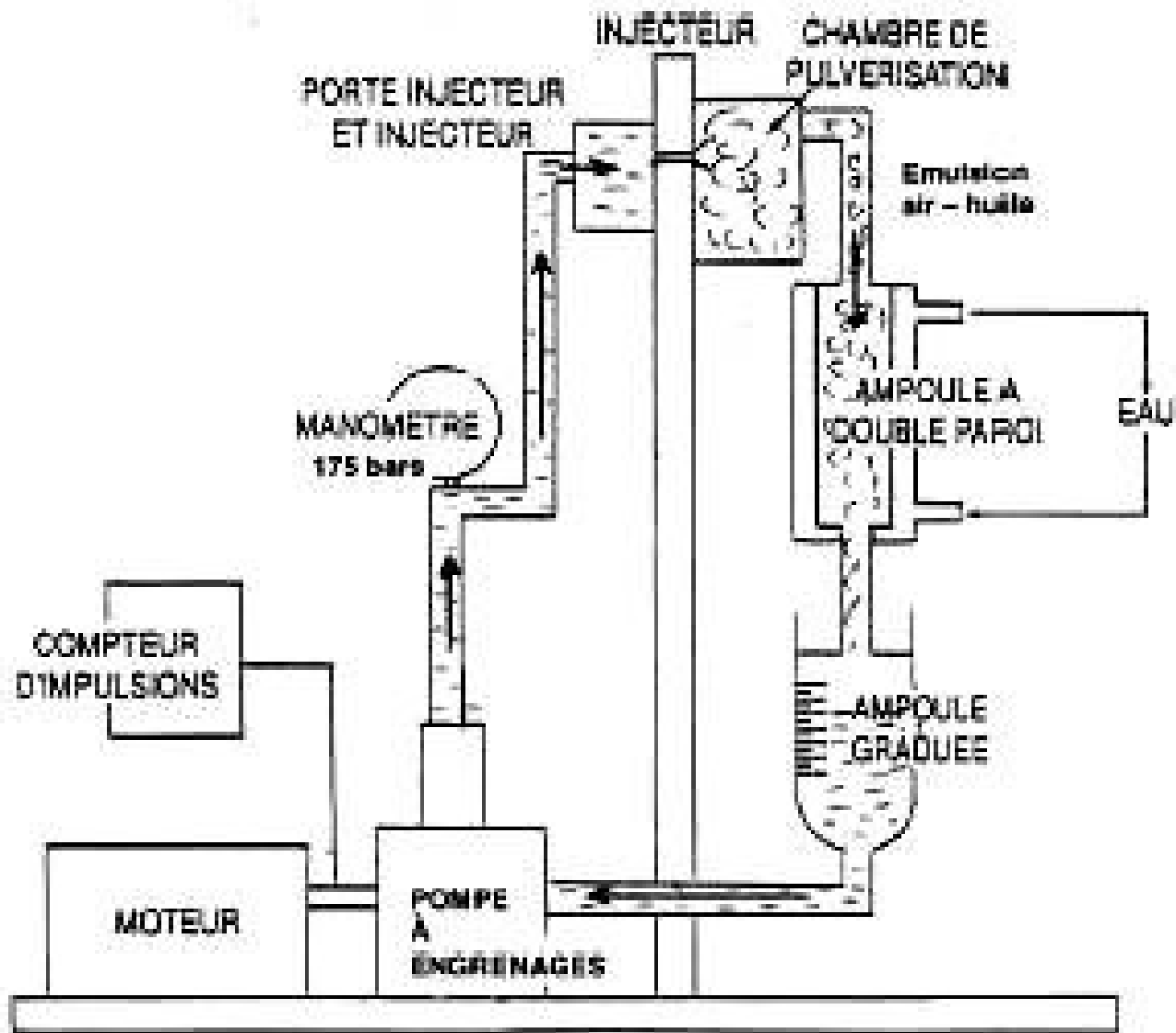
- **Vòi phun diesel (Injecteur Diesel - Orbahn):**



- **Nguyên tắc:**

Một thể tích dầu không đổi được phun từ 30 đến 250 lần dưới áp suất 175 bar qua một vòi phun diesel có đường kính vài μm .

Banc ORBAHN



ChIII.3: Tính chất hóa học

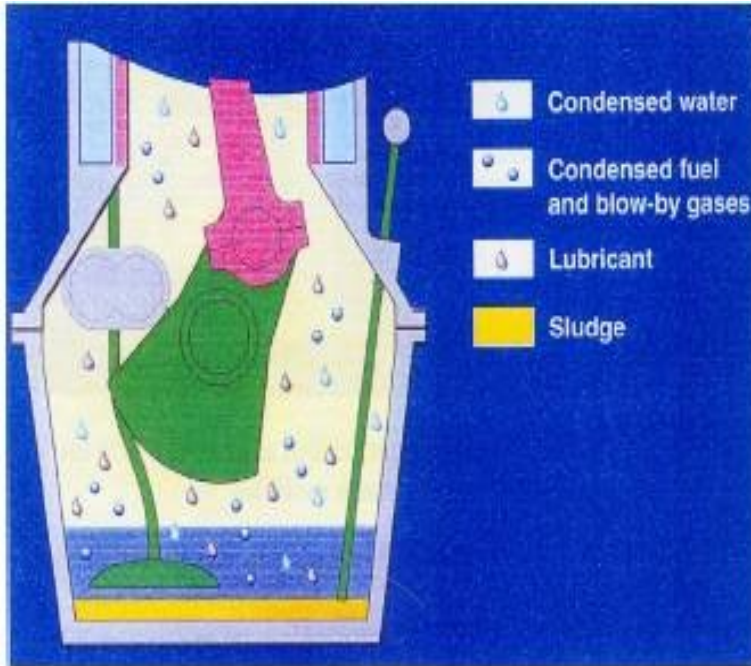
I. Tính ổn định oxy hóa dầu:

- Ảnh hưởng sự oxy hóa đến khả năng bôi trơn:
 - biến chất dầu, do:
 - sự hình thành các axit hữu cơ
 - tăng độ nhớt của dầu
 - sự tích tụ cặn
 - làm đen dầu



Carter véhicule d'essence
1,2L: Huile 15W-40
minérale complètement
oxydée (TBN <2)

Sự oxy hóa dầu (tt)



Échappement

Admission

400/500°C

200/240°C

700/800°C

300/400°C

250/280°C

200/250°C

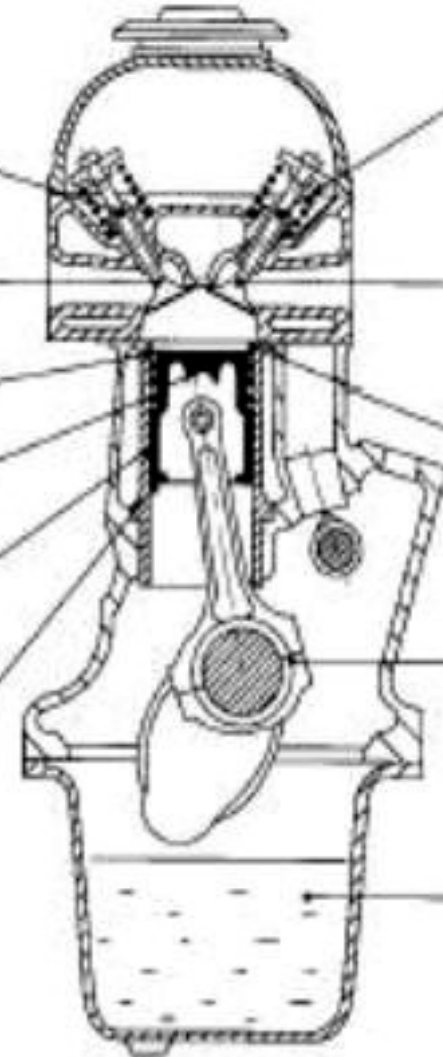
250/300°C

140/165°C

150/180°C

130/160°C

110/140°C



Sự oxy hóa dầu (tt)

- **Cơ chế** : phản ứng cơ chế gốc, 3 giai đoạn
 - **Khởi mào: xảy ra chậm và đòi hỏi năng lượng**
 - $\text{RH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{R}\cdot + \text{HO}_2\cdot$
 - **Lan truyền: xảy ra nhanh, phản ứng chuỗi**
 - $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \Rightarrow \text{ROO}\cdot$
 $\text{ROO}\cdot + \text{RH} \Rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$
hoặc $\text{R}\cdot + \text{O}_2 + \text{RH} \Rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$
 - $\text{HO}_2\cdot + \text{RH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{R}\cdot$

Phân nhánh chuỗi (ROOH initiateur)

- $\text{ROOH} \Rightarrow \text{RO}\cdot + \text{HO}\cdot$
- $2\text{ROOH} \Rightarrow \text{RO}\cdot + \text{ROO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{rad-O}\cdot + \text{RH} \Rightarrow \text{rad-OH} + \text{R}\cdot \dots$

Cơ chế oxy hóa dầu (tt)

Vậy từ **ROOH** \Rightarrow sản phẩm có cực:

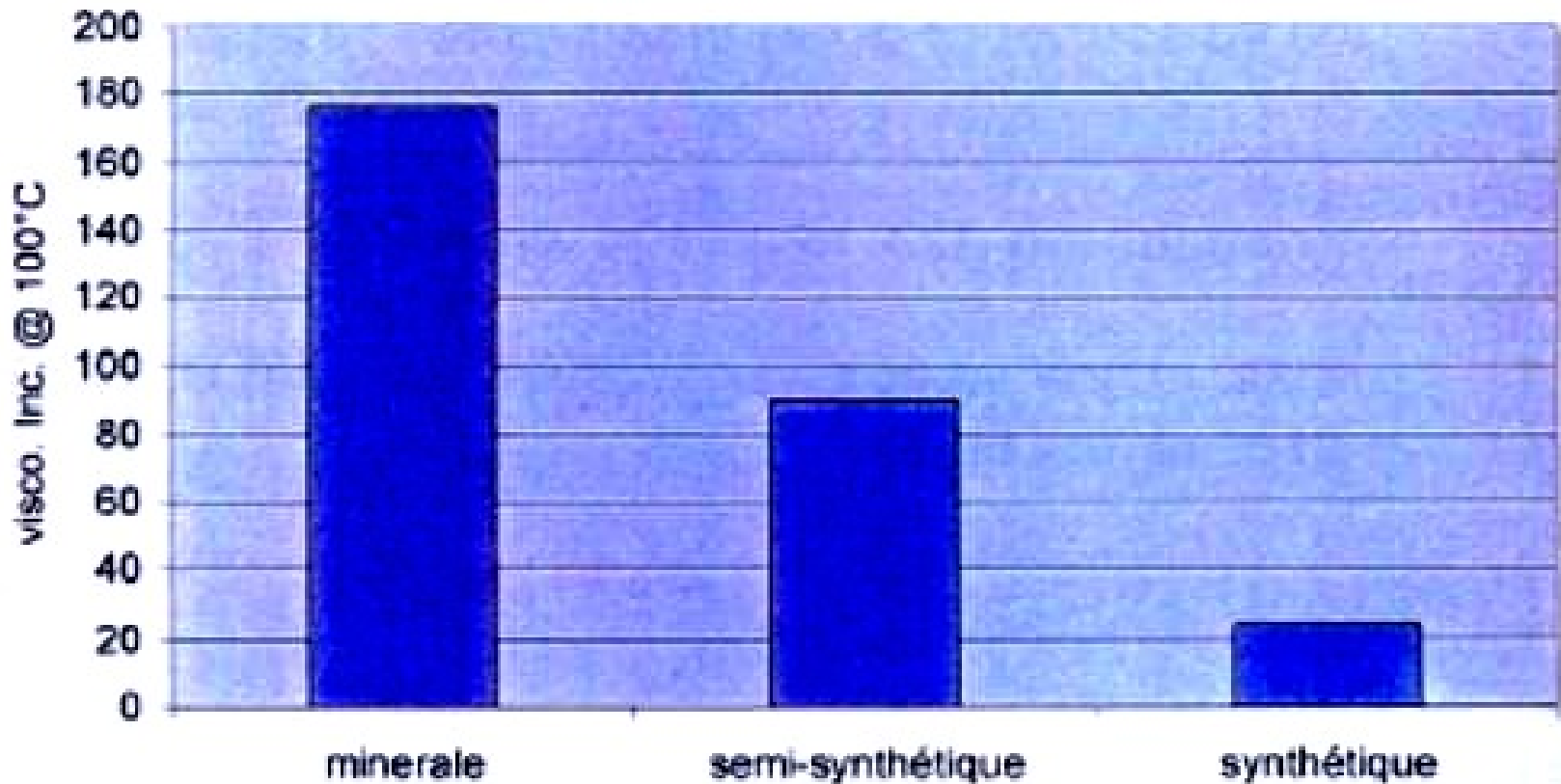
- cétone, aldéhyde, acide, alcool, ester
- hợp chất nhẹ bay hơi
- hợp chất nặng hòa tan và không hòa tan

• Kết thúc:

- $R\cdot + R\cdot \Rightarrow R-R$ (hydrocacbon nặng hơn)
- $ROO\cdot + R\cdot \Rightarrow ROOR$ (sản phẩm oxy hóa không hoạt động)
- $ROO\cdot + ROO\cdot \Rightarrow R'O + R''OH + O_2$


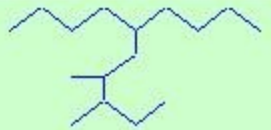
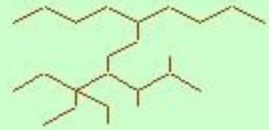
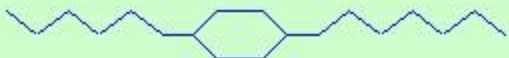
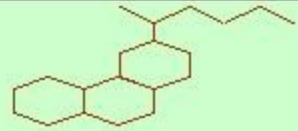

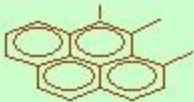
Sự oxy hóa dầu (tt)

1. Ảnh hưởng của bản chất dầu gốc:



Tính kháng oxy hóa của dầu gốc

Quality Features of Lube Base Oil Components

Chemical Type	Structure	VI	Pour	Oxidation Resistance
n-Paraffin (Wax)		Very High ~175	Solid (50°C)	Excellent
iso-Paraffin with branched chains		High ~150	Good	Excellent
iso-Paraffin with highly branched chains (PAO's)		Good ~130	Good	Excellent
cyclo-Paraffin single ring with long chains		Good ~130	Good	Good
Naphtenes polycondensed		Poor ~ 60	Good	Medium
Monoaromatics long chains		Poor ~ 60	Good	Medium
Polyaromatics		Very Poor < 0	Good	Very Poor

Đánh giá tính kháng oxy hóa

- **Mục đích:**

- dự đoán sự thay đổi của dầu khi sử dụng
- đưa ra công thức phối trộn dầu nhờn

- **đo: có rất nhiều phép đo, phụ thuộc vào mục đích sử dụng**

- dầu động cơ ô tô, dầu hộp số, dầu bánh răng ...
- dầu công nghiệp (dầu máy nén, dầu turbin, ...)
- dầu gia công kim loại (gia công, tạo hình, cắt ...)

- **Đo tại phòng thí nghiệm, hoặc trên chi tiết máy hoặc trên động cơ**

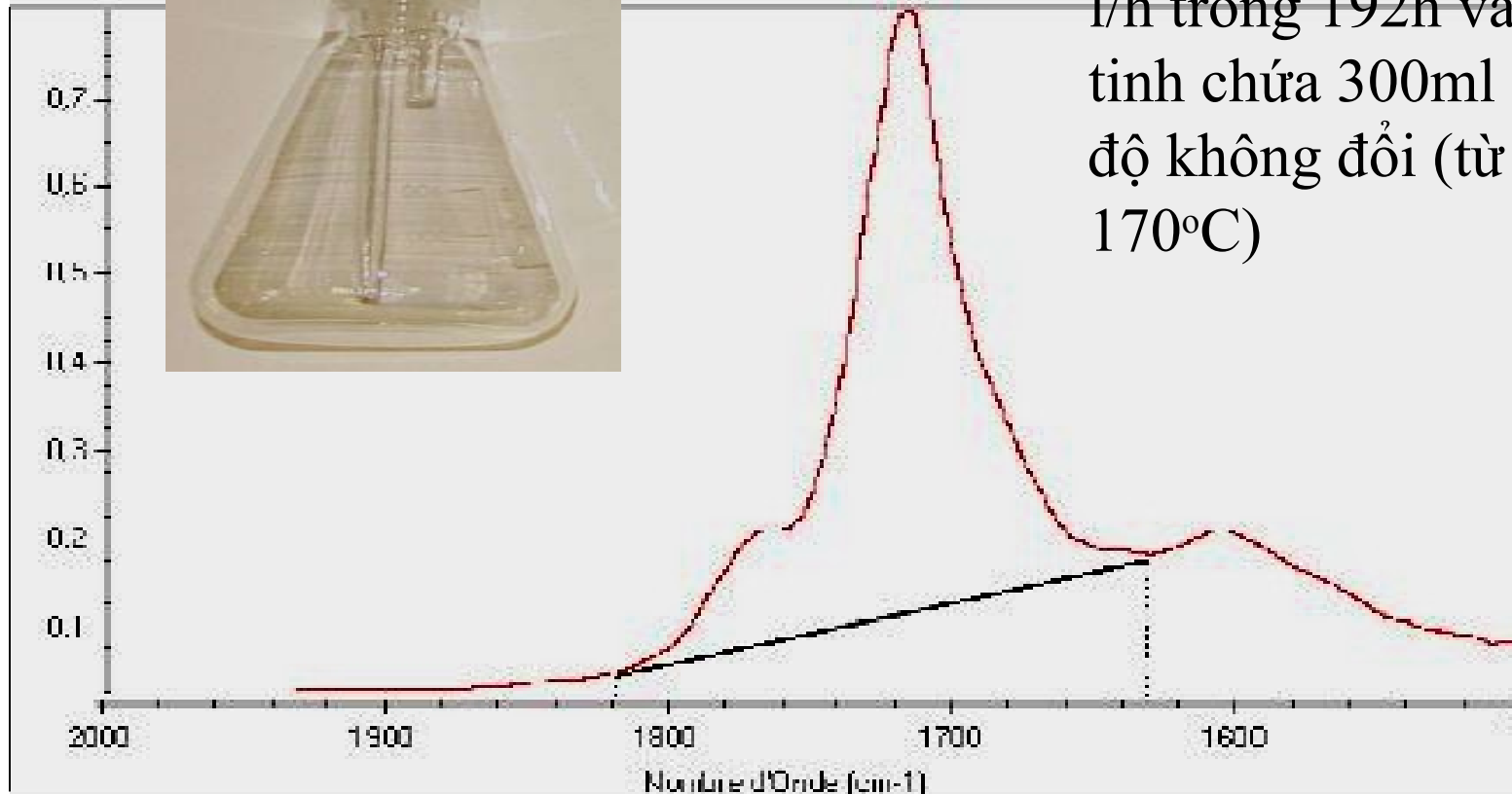
Phép thử phòng thí nghiệm

1. Phương pháp CEC-L-48-A-00:



• Nguyên tắc:

- sục không khí với tốc độ 10 l/h trong 192h vào lọ thủy tinh chứa 300ml dầu ở nhiệt độ không đổi (từ 160 đến 170°C)



Phép thử phòng thí nghiệm

1. Phương pháp ICOT:

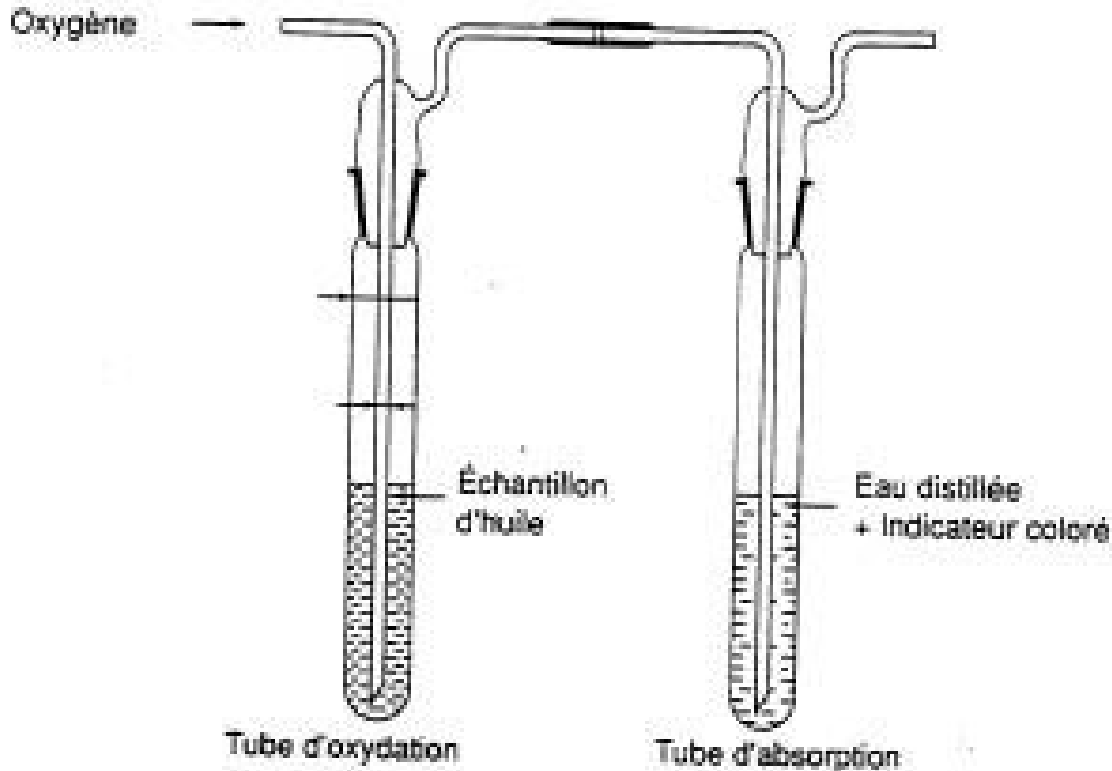


Nguyên tắc:

- Sục không khí 15 l/h vào ống thủy tinh chứa 27g dầu trong 30h ở 175°C
- = 40h ở 170°C
- = 48h ở 165°C
- 40 ppm Fe

Phép thử phòng thí nghiệm

- Phương pháp IP 280: (dầu khoáng công nghiệp, dầu turbin)



Nguyên tắc:

- sục O_2 1 l/h trong 164h vào ống thủy tinh chứa 30g dầu ở $120^\circ C$
- hỗn hợp naphénates Cu và Fe (Cu và Fe: mỗi loại 20 ppm)
- hấp thụ axit nhẹ bay hơi trong nước

II. Chỉ số axit và kiềm

- **Tính axit:**

Các axit **có mặt** trong dầu dưới dạng:

- Axit hữu cơ
- Axit vô cơ
- do phụ gia trong dầu mới

- **Tính kiềm:**

Các alkaline **được đưa vào** trong dầu mới để làm trung hòa các sản phẩm sinh ra do quá trình oxy hóa dầu khi sử dụng

Chỉ số axit và kiềm (tt)

1. Định nghĩa:

- **Chỉ số axit (AN, TAN):**



Số mg KOH cần thiết để trung hòa axit chứa trong 1gam dầu

- **Chỉ số kiềm (BN, TBN):**



Số mg KOH tỉ lệ tương đương với lượng axit HCl (hoặc HClO₄) cần thiết để trung hòa các base chứa trong 1gam dầu

- **Đơn vị AN, BN: mg KOH/g dầu**
- **Mục đích xác định:**
 - biết được tính chất của dầu mới
 - theo dõi biến chất dầu trong quá trình sử dụng

Phương pháp xác định AN, BN

- Có 4 phương pháp xác định chỉ số trung hòa:

	Phương pháp		Chất phản ứng	Phương pháp chuẩn độ	Ứng dụng
	AFNOR	ASTM			
AN	T 60-112	D974	KOH	Chất chỉ thị màu	Dầu sáng màu
		D664	KOH	Đo điện thế	Tất cả
BN	T 60-112	D974	HCl	Chất chỉ thị màu	Dầu sáng màu
		D4739	HCl	Đo điện thế	Dầu động cơ đã sử dụng
		D2896	HClO ₄	Đo điện thế	Tất cả dầu có phụ gia kiềm

- AN, BN của một vài loại dầu bôi trơn:**

Dầu SAE J300	AN (ASTM D664)	BN (ASTM D4739)	BN (ASTM D2896)
15W-40	3,6	7,7	10,0
15W-40	3,4	5,7	7,6
15W-40	3,0	9,7	11,1
W-40	3,6	13,6	15,0

III. Điểm anilin

- **Mục đích:** đánh giá hàm lượng aromatic trong dầu thông qua khả năng hòa tan vào aniline của dầu.
- **Nguyên tắc:** hỗn hợp 2 thể tích tương đương của dầu và Aniline được đun nóng (có khuấy) cho đến khi tan lẫn hoàn toàn, sau đó được làm lạnh cho đến khi xuất hiện sự vẩn đục
- **Nhiệt độ tại điểm xuất hiện vẩn đục: điểm Aniline (°C) (PA)**

IV. Chỉ số Hydroxyle

- **Mục đích:** đánh giá chức OH trong dầu
- **Phương pháp xác định:**
 - cho dầu phản ứng với lượng dư axit acetic
$$R-OH + CH_3COOH \Rightarrow R-O-CO-CH_3 + H_2O$$
 - chuẩn độ lượng dư axit acetic bằng KOH

Số mg KOH cần thiết để trung hòa axit acetic tiêu hao cho phản ứng acetyl hóa 1 gam dầu

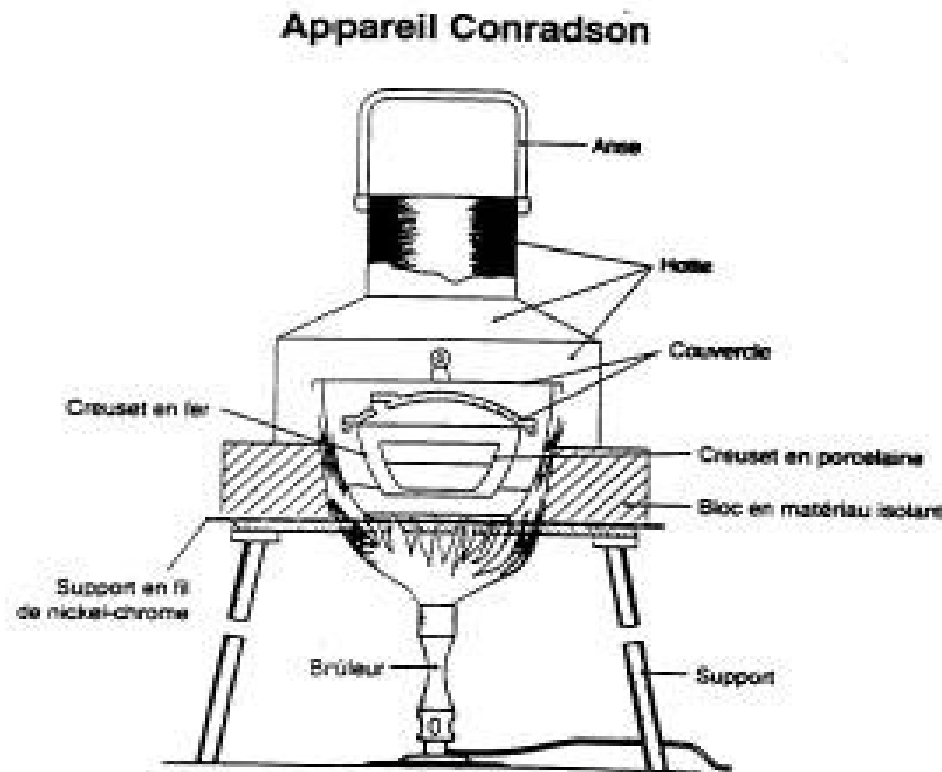
V. Hàm lượng cặn Cacbon

- **Định nghĩa:** *là % cặn thu được sau khi dầu trải qua một quá trình bay hơi, crackinh và cốc hóa trong những điều kiện xác định*
- **Mục đích:**
 - đánh giá chất lượng dầu gốc
 - chọn dầu thích hợp cho từng ứng dụng
 - lựa chọn phụ gia

Hàm lượng cặn Cacbon (tt)

- Phương pháp xác định

1. Cặn cacbon Conradson (CCR): (ASTM D 189)



- dùng cho dầu nặng
- đựng mẫu trong chén nung bằng sứ
- đốt cháy mẫu – nhiệt phân – cốc hóa trong môi trường kín
- định lượng phần cặn (%m)

Hàm lượng cặn Cacbon (tt)

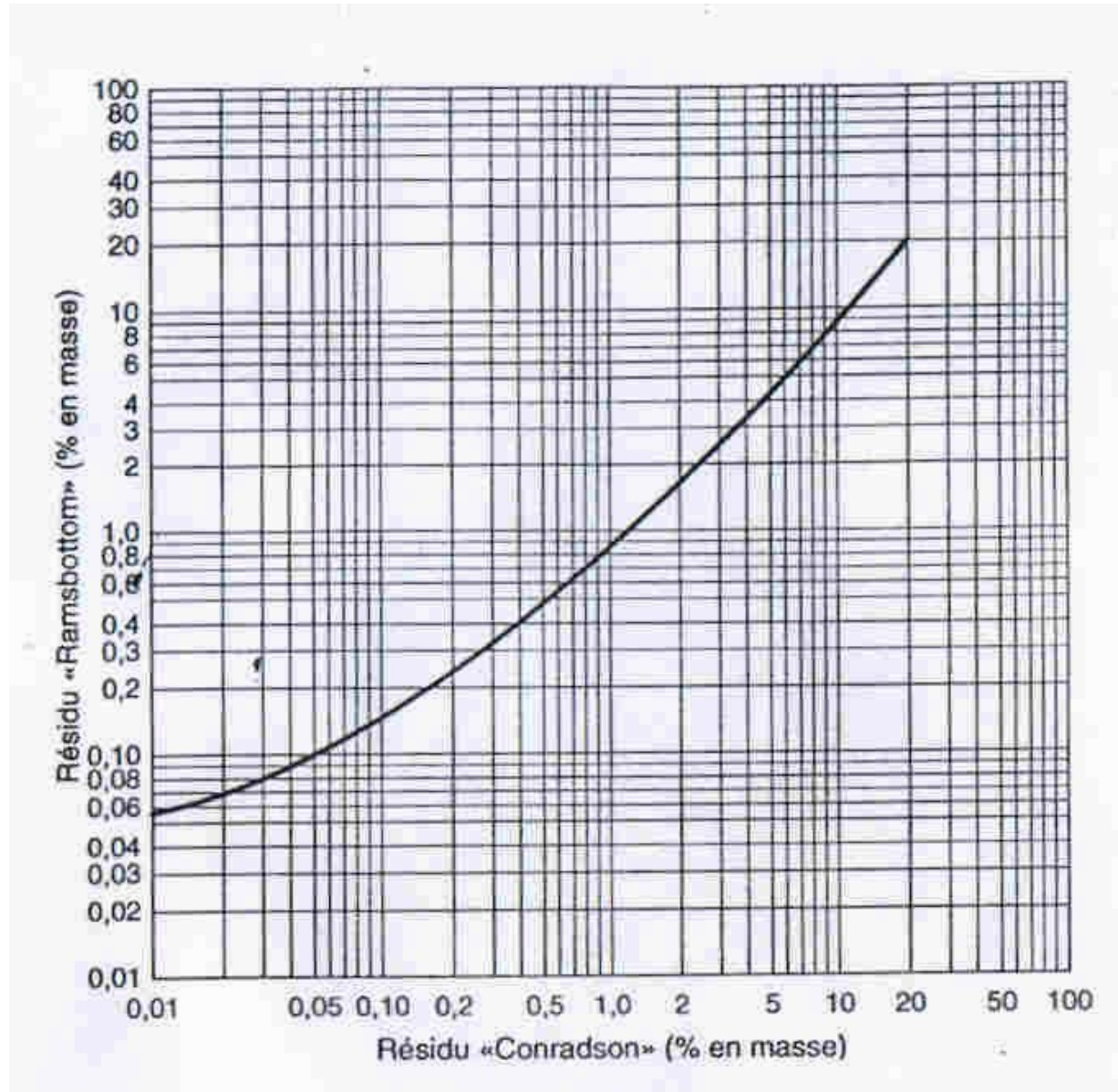
- CCR của vài loại dầu gốc:**

Dầu gốc	CCR (%m)	Hàm lượng aromatic (%m)	
		tổng	polyaromatique
Huile 200NS	0,02	23,6	2,2
Huile 350NS	0,03	22,8	2,0
Huile 600NS	0,07	26,2	2,8
BSS (Bright Stock Solvant)	0,85	40,7	5,8
Bright Stock Aromatique	1,55	51,2	9,9

1. Cặn cacbon Ramsbottom: (ASTM D 524)

- dùng cho dầu nhẹ
- đựng mẫu trong lọ thủy tinh: nhiệt phân mẫu ở 550°C - 20 phút
- định lượng phân cặn

Quan hệ giữa cặn Conradson – Ramsbottom



VI. Hàm lượng tro

- **Định nghĩa:** *Là lượng cặn còn lại sau khi đốt cháy hoàn toàn mẫu dầu*
- **Dầu động cơ ô tô: hàm lượng tro sulfate**
- **Phương pháp xác định: ASTM D 874**
 - Dầu động cơ xăng: tro sulfate $\leq 1,5$ %m
 - Dầu động cơ diesel: tro sulfate ≤ 2 %m

VII. Hàm lượng cặn không tan

- **Mục đích:** đánh giá mức độ nhiễm bẩn hoặc mất phẩm chất (nhiệt và hóa) của dầu
- **Cặn không tan** = *muội, bụi, mảnh kim loại (do mài mòn), sản phẩm của oxy hóa và thủy phân ...*
- **Xác định:** theo các phương pháp sau
 - **Cặn không tan tổng:** *Số mg cặn thu được khi đem lọc 100 ml dầu*
⇒ dùng cho dầu công nghiệp
 - Màng lọc 0,8 μm : dầu thủy lực
 - Màng lọc 1,2 μm : dầu thủy lực độ nhớt cao
 - Màng lọc 5 μm : dầu bánh răng

Hàm lượng cặn không tan (tt)

- **Cặn không tan trong pentane và cặn không tan trong toluène:**
 - ASTM D893
 - cho dầu động cơ ô tô, dầu truyền động
 - cho kết tủa bằng dung môi
 - thu kết tủa bằng ly tâm
- **Dung môi:**
 - Pentane: kết tủa toàn bộ muội, muối chì, mảnh kim loại, bụi và nhựa (sản phẩm của sự oxy hóa dầu)
 - Toluène: hòa tan nhựa và kết tủa toàn bộ các hợp chất lạ

Chương IV: Dầu gốc

Dầu gốc

1. Dầu thực vật – Dầu động vật
2. Dầu khoáng (gốc dầu mỏ)
3. Dầu khoáng truyền thống (Nhóm I)
4. Dầu khoáng Hydrotraitée (Nhóm II)
5. Dầu khoáng Hydrocraquée / Hydroisomérisé (Nhóm III)
6. Dầu gốc “Gas to Liquid”
7. Dầu tổng hợp (Nhóm IV và V)
8. Phân loại

1. Dầu động thực vật

- **là ester của rượu hoặc axit béo**

- **Nguồn gốc:**

- Dầu lanh, dầu dừa, dầu cải, dầu hướng dương, dầu thầu dầu ...
- Mỡ bò ...

- **Trạng thái vật lý:**

- Lỏng, Đặc (pâteux), Rắn

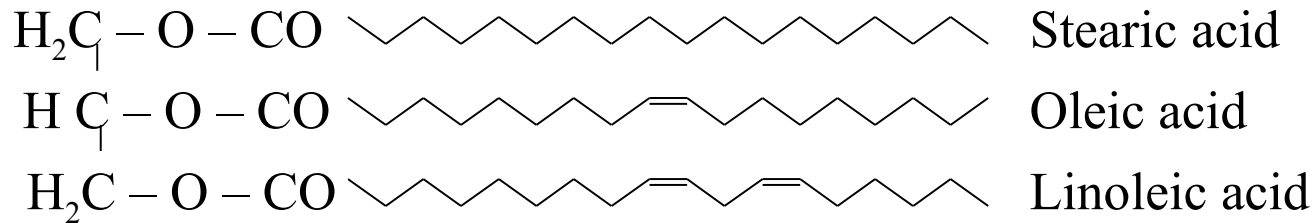
- **Sử dụng:**

- Dầu công nghiệp, Dầu trong công nghệ thực phẩm, Mỡ, Biến tính ma sát ..

Dầu thực vật

- Cấu trúc:**

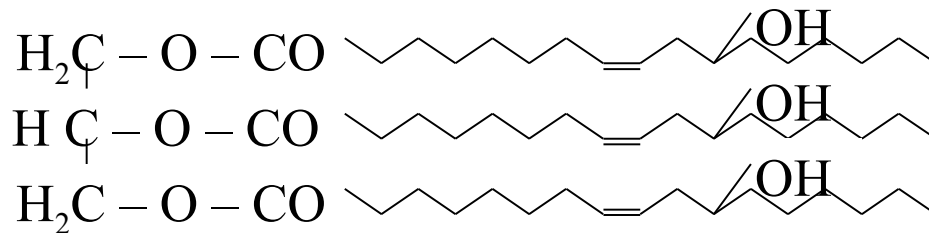
- + Triester của axit béo:**



Functionality: Cacboxyl Group, Double bond

- + Riêng đối với dầu thầu dầu:**

Ricinoleic acid



Ricinus communis

Tính chất dầu thực vật

	Huile minérale	Huile de colza	ester de TMP
VI	faible	bon	bon
comportement à basse température	normal	mauvais	bon
propriétés antiusures	faible	bon	bon
désémulsibilité	normale	normale	mauvaise
stabilité à l'oxydation	bonne	très mauvaise	mauvaise
stabilité thermique	bonne	mauvaise	normale
résistance à l'hydrolyse	bonne	très mauvaise	normale
action contre la corrosion	faible	normale	normale

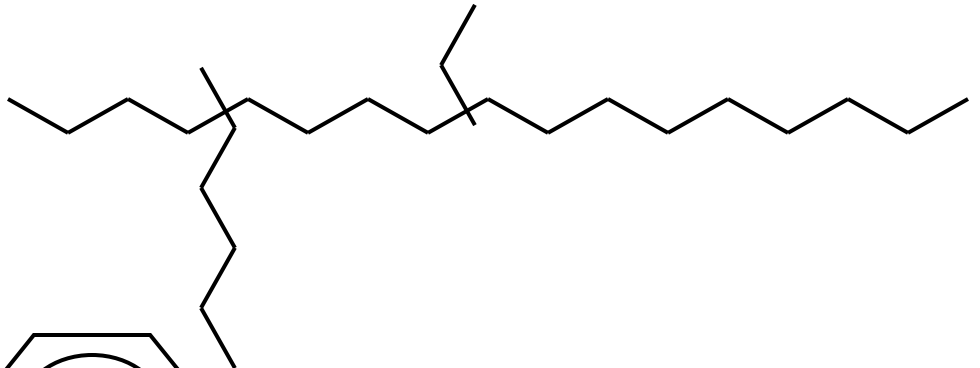
2. Dầu khoáng

• Các cấu tử chính trong dầu khoáng:

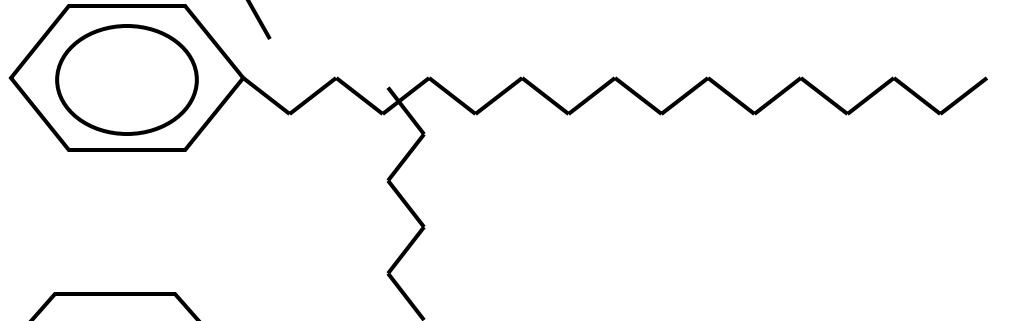
- n – paraffine



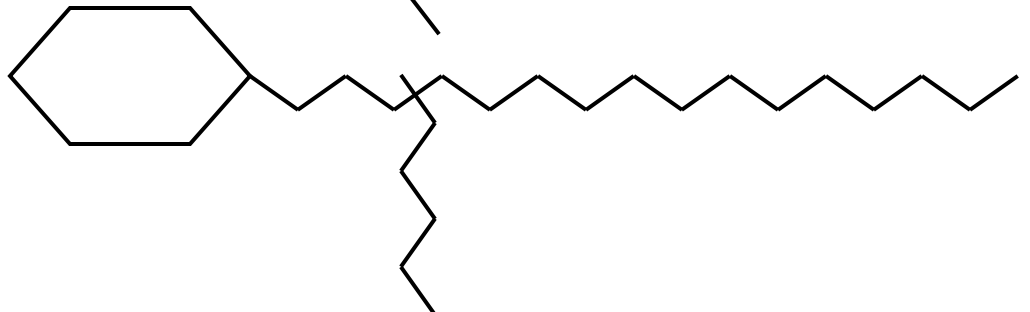
- iso – paraffine



- aromatique



- naphténique



Tính chất các cấu tử trong dầu khoáng

- **Paraffine mạch thẳng:**

- Độ nhớt ở 100°C: 3 (C₂₅) ÷ 30 mm²/s
- VI rất cao ~ 200
- Điểm chảy >>> Nhiệt độ môi trường

- **Paraffine phân nhánh:**

- VI thấp hơn so với n-paraffine
- Điểm chảy giảm khi mức độ phân nhánh tăng
- Paraffine có ít nhánh dài thì thuận lợi hơn Paraffine nhiều nhánh ngắn

Tính chất các cấu tử trong dầu khoáng

- **Naphténique và aromatique đơn vòng:**

Với cùng số nguyên tử cacbone:

- VI thấp hơn n-paraffine
- điểm chảy thấp hơn n-paraffine

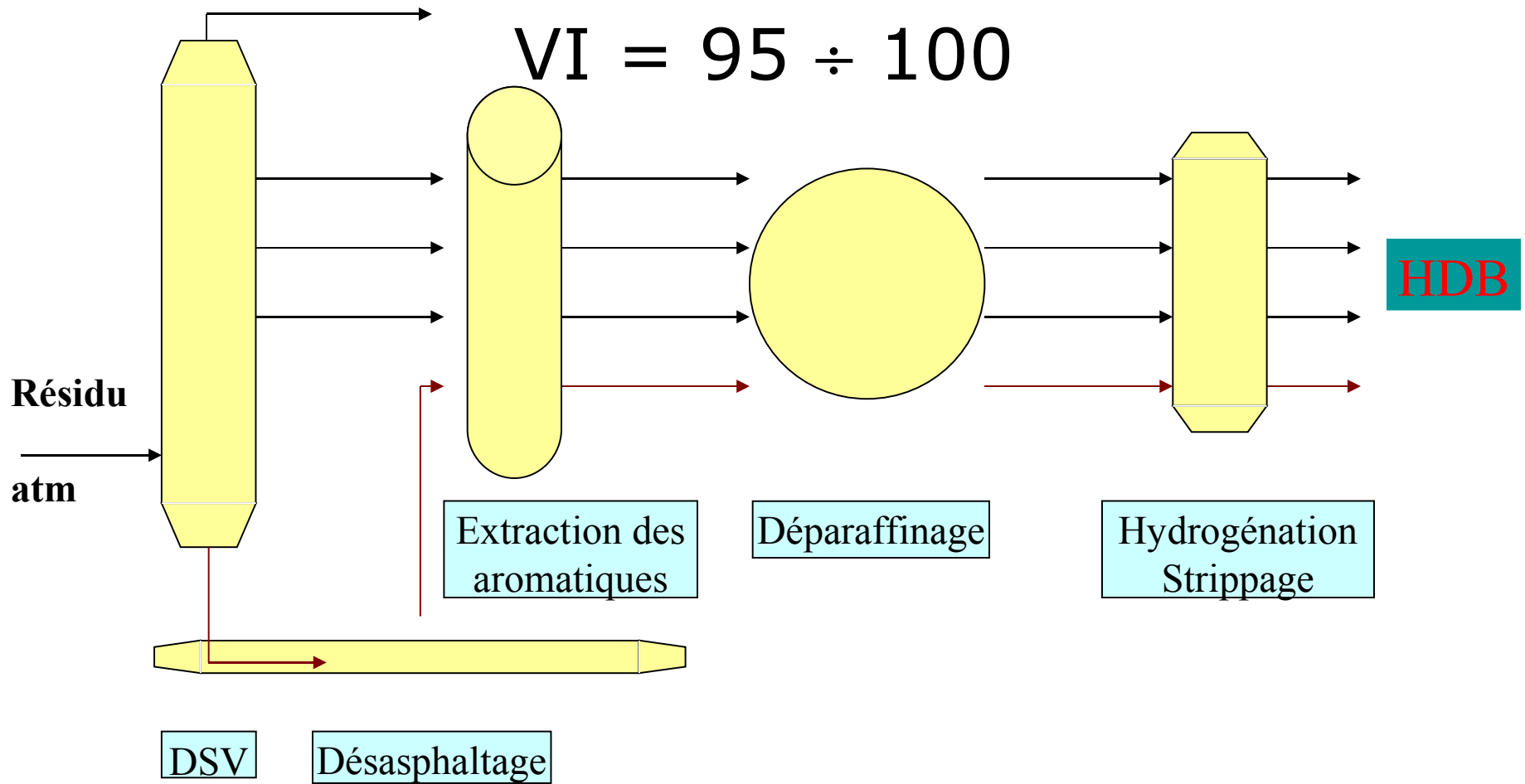
- **Naphténique và aromatique đa vòng:**

- Hợp chất đa vòng ngưng tụ
- Sự hiện diện của N và S
- Tính bền oxy hóa kém

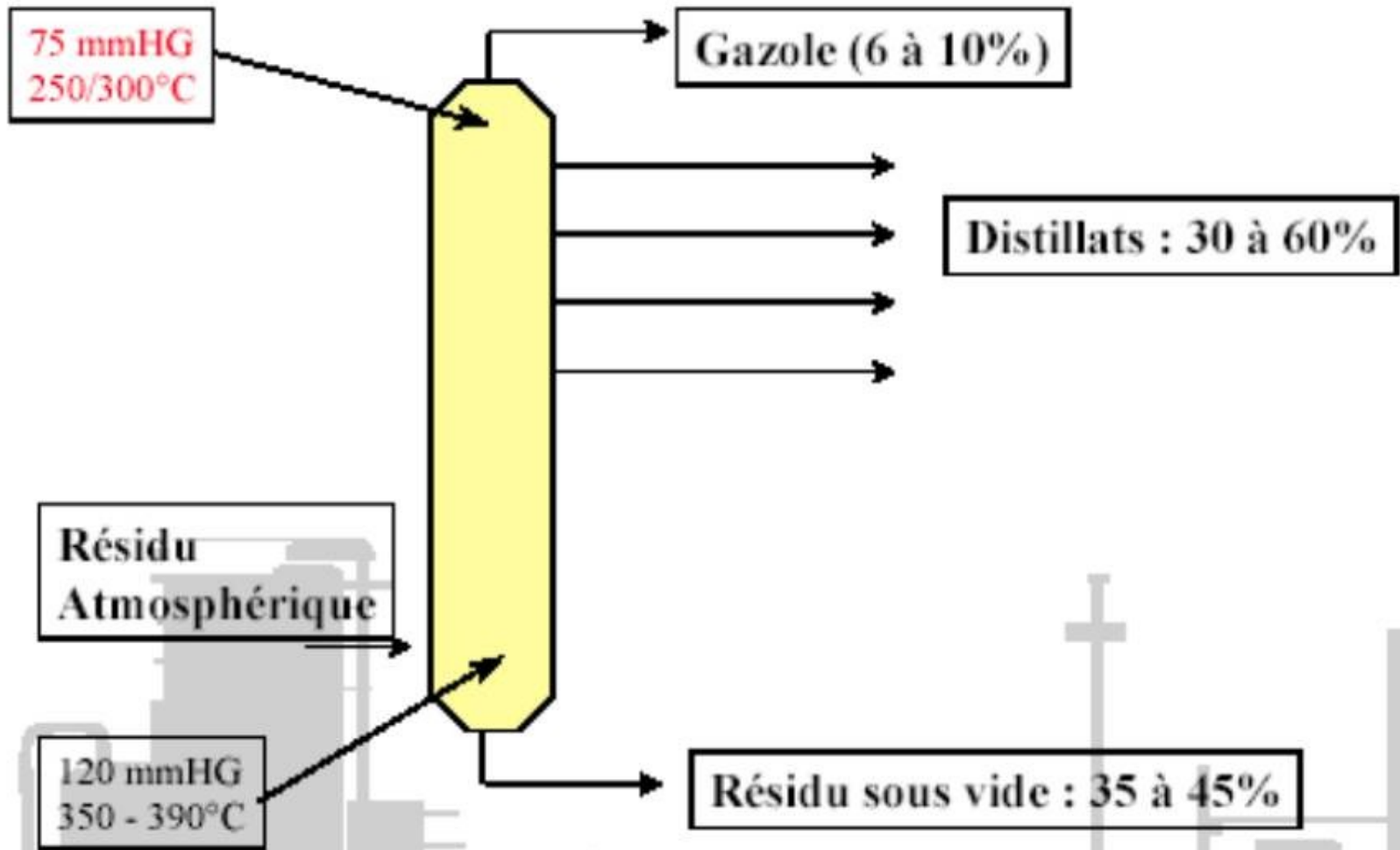
Tính chất các cấu tử trong dầu khoáng

Structure	VI	Point Ecoulement	Pouvoir Solvant	intérêt comme base huile
n-paraffines	+++	élevé	-	-
isoparaffines avec chaîne linéaire	++	moyen	--	+
isoparaffines avec 1 chaîne isomérisée	++	bas	--	++
isoparaffines avec nombreuses substitutions	+	bas	--	+
mono cycliques avec longue chaîne alkyl	++	bas	++	++
poly aromatiques	--	bas	++	---

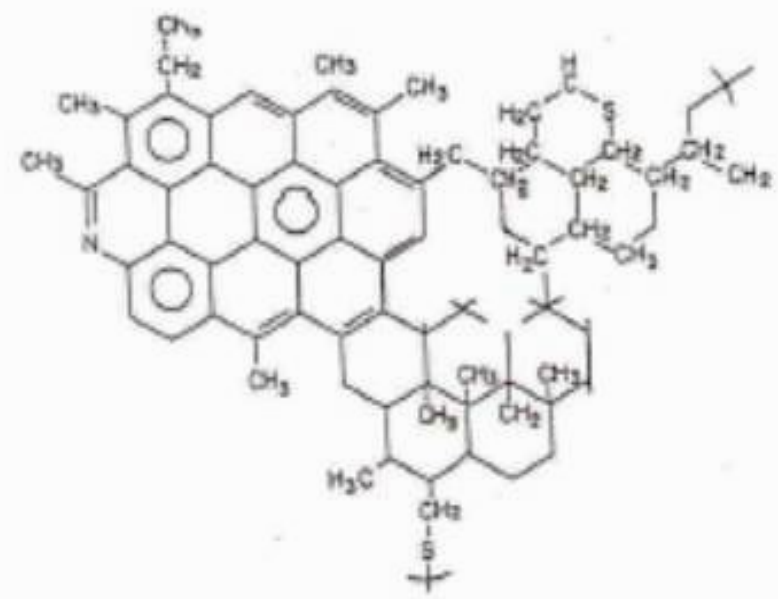
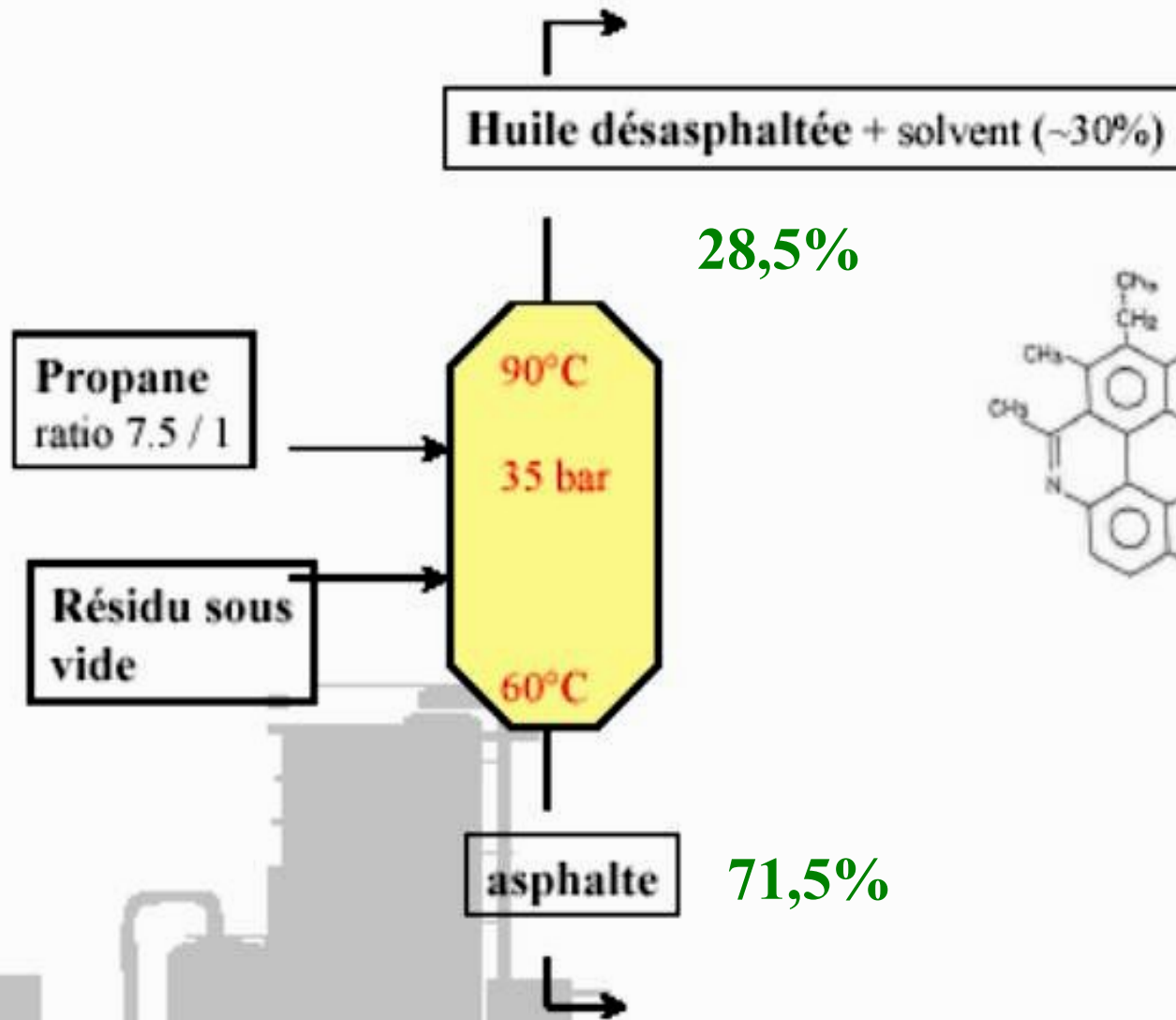
3. Dầu khoáng truyền thống (Nhóm I)



3.1. Chưng cất chân không

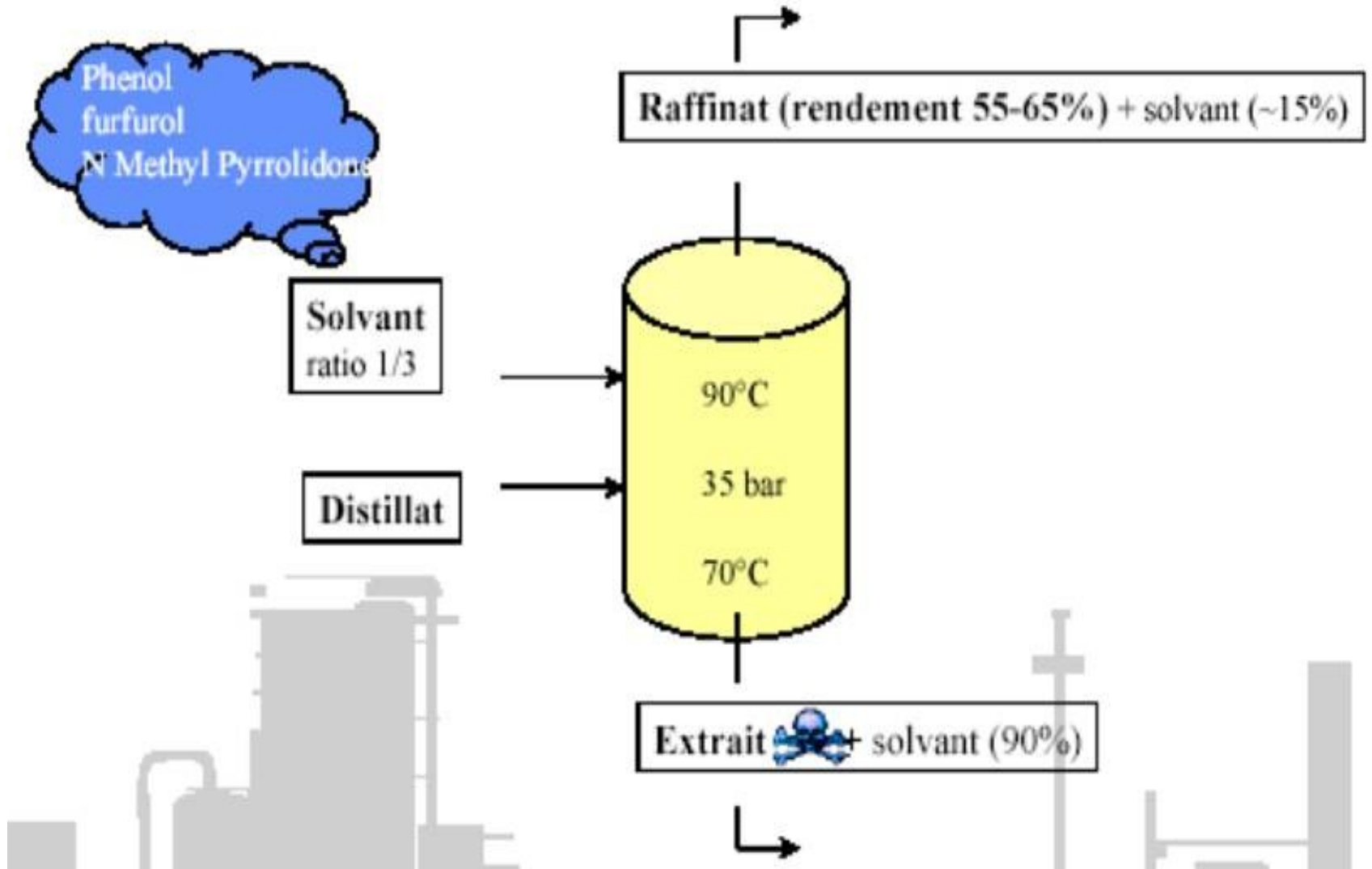


3.2. Tách asphalte

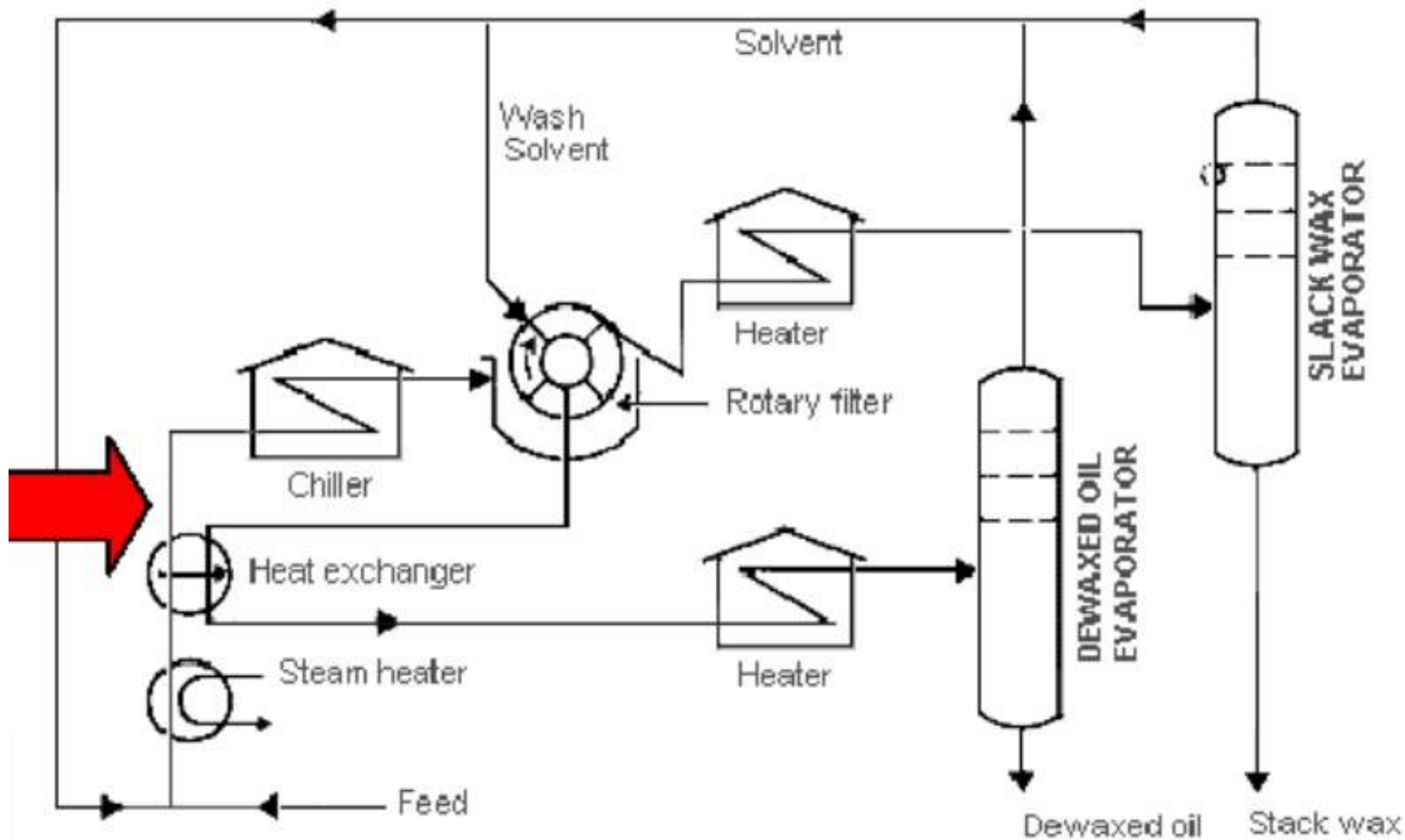


Molécule d'asphaltène

3.3. Trích ly aromatic



3.4. Tách sáp



3.5. Làm sạch lần cuối bằng H₂

Traitement de finition:

- Mục đích: làm sạch dầu, loại bỏ các hợp chất N, S, O (ảnh hưởng đến màu sắc của dầu)
- Đất sét hoạt tính
- Hydrofinissage + stripping
 - Hydrogénation douce
 - 15 ÷ 100 bars
 - 230 ÷ 430°C
 - VVH = 0,5 ÷ 3 h⁻¹

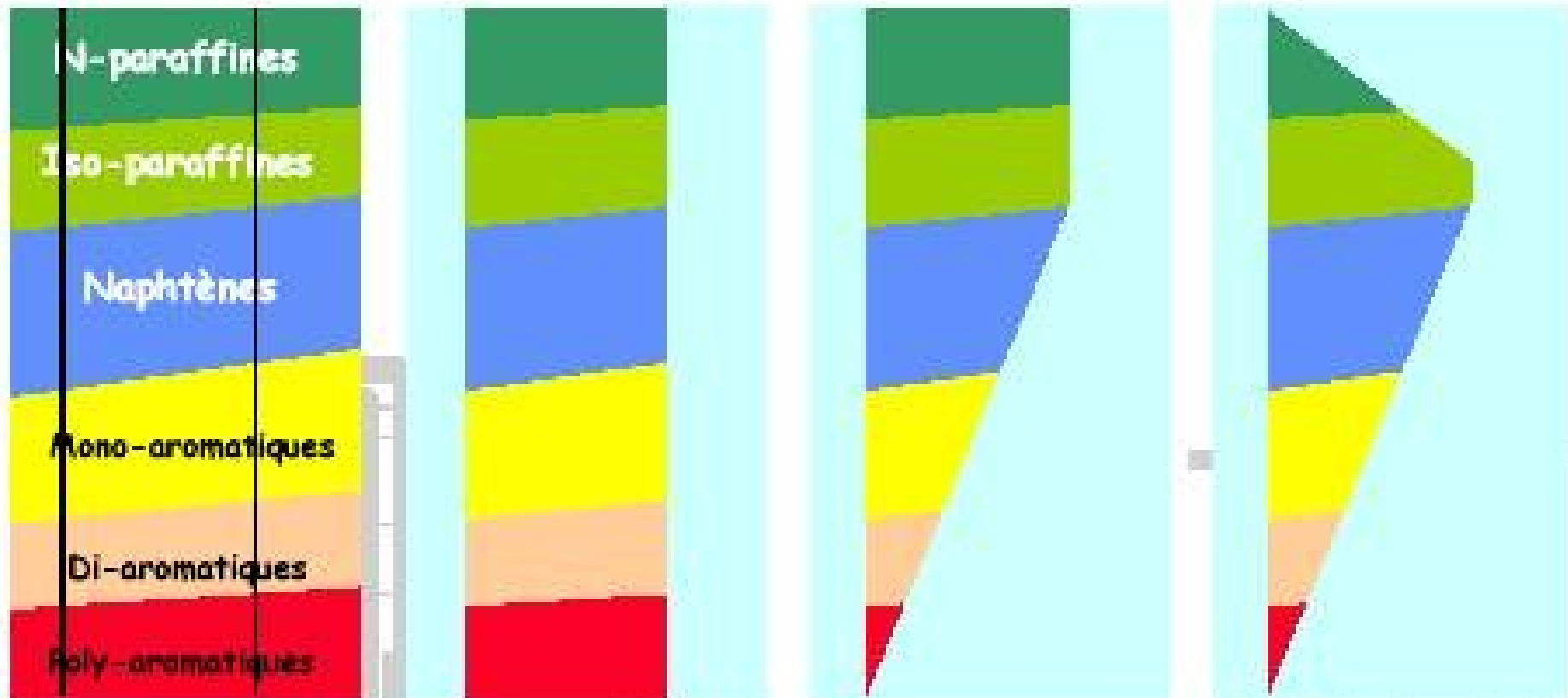
Mức độ tinh chế HDB nhóm I

Charge = Résidu
atmosphérique

Distillat
sous vide

Raffinat
au solvant

Huile de base
Déparaffinée



Hiệu suất thu HDB nhóm I

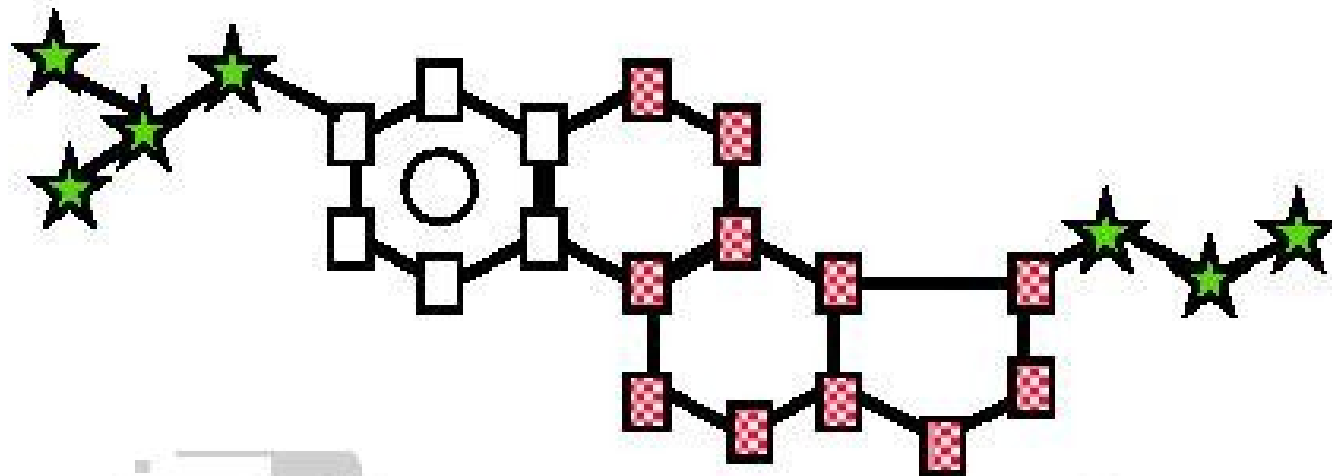


Dầu thô	RA (%)	HDB (%)
Edjeleh	34	17
Zarzaitine	26	13
Aramco	35	12
Kuwait	46	10
Irak	31	7.5

Đặc trưng HDB nhóm I

	Unité	85S	85NS	100NS	150NS	330NS	600NS	BSS
Couleur *		0.5	<0.5	<0.5	0.5	0.5	1.5	3.5
m. volumique	Kg/m ³	867	856	859	872	884	889	905
Visco 40°C	mm ² /s	16.1	14.9	19.85	31.3	64.7	111.8	510
Visco 100°C	mm ² /s	3.5	3.4	4.08	5.3	8.3	12	32.8
VI		90	101	104	101	96	96	96
Pt éclair VO *	°C	200	200	206	225	250	275	310
Pt écoulement	°C	-15	-15	-12	-13	-10	-6	-6
Noack *	%pds	33	33	28	12	4	1.5	-
Soufre *	%pds	1.2	0.5	0.6	0.5	0.7	0.8	1.0
Répartition C	%							
CA		10	7	5	6	7	6	8
CP *		67	68	67	67	66	68	69
CN		23	25	28	27	27	26	23

Sự phân bố cacbone



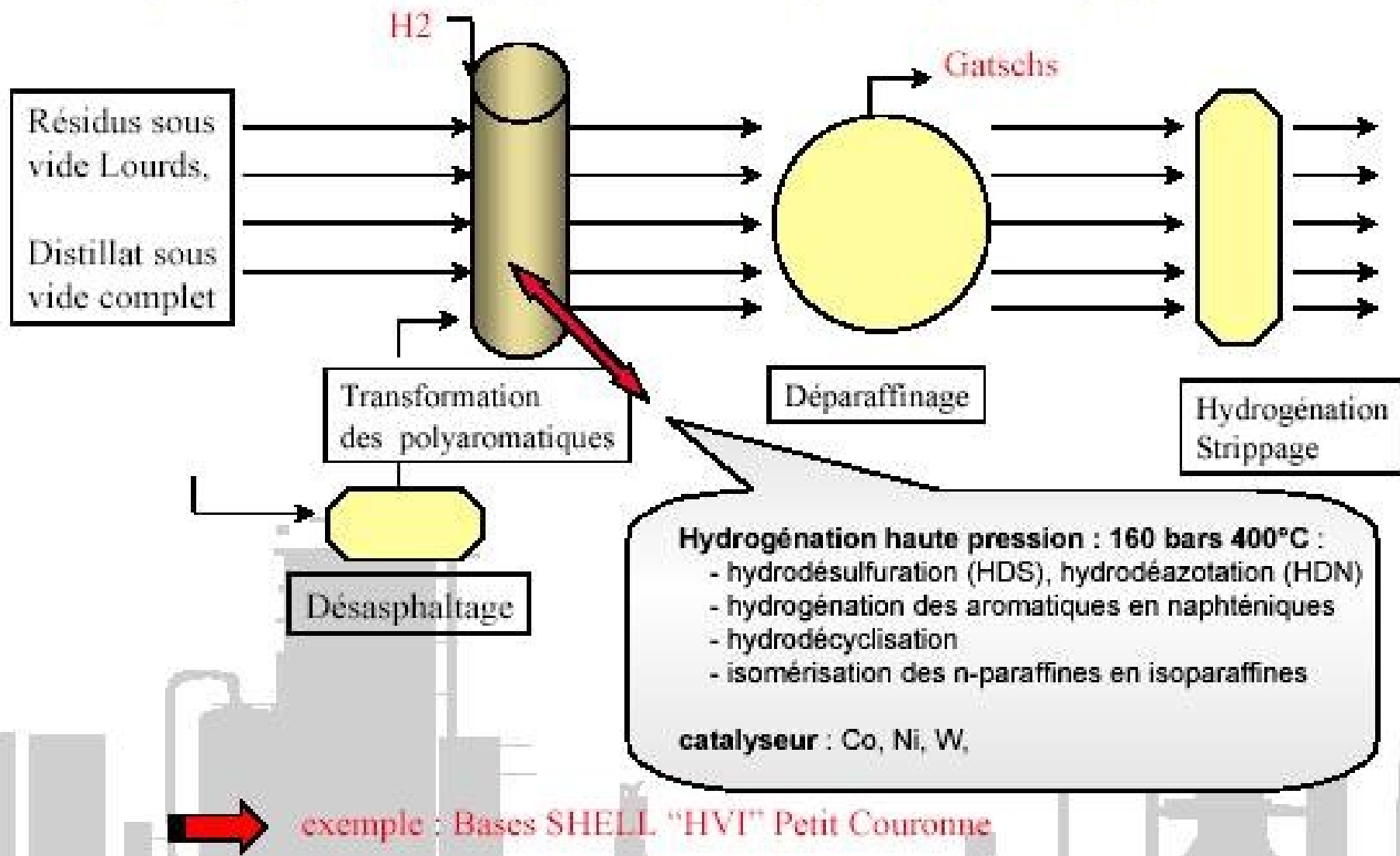
★ : C paraffinique : CP

▣ : C naphténique : CN

□ : C aromatique : CA

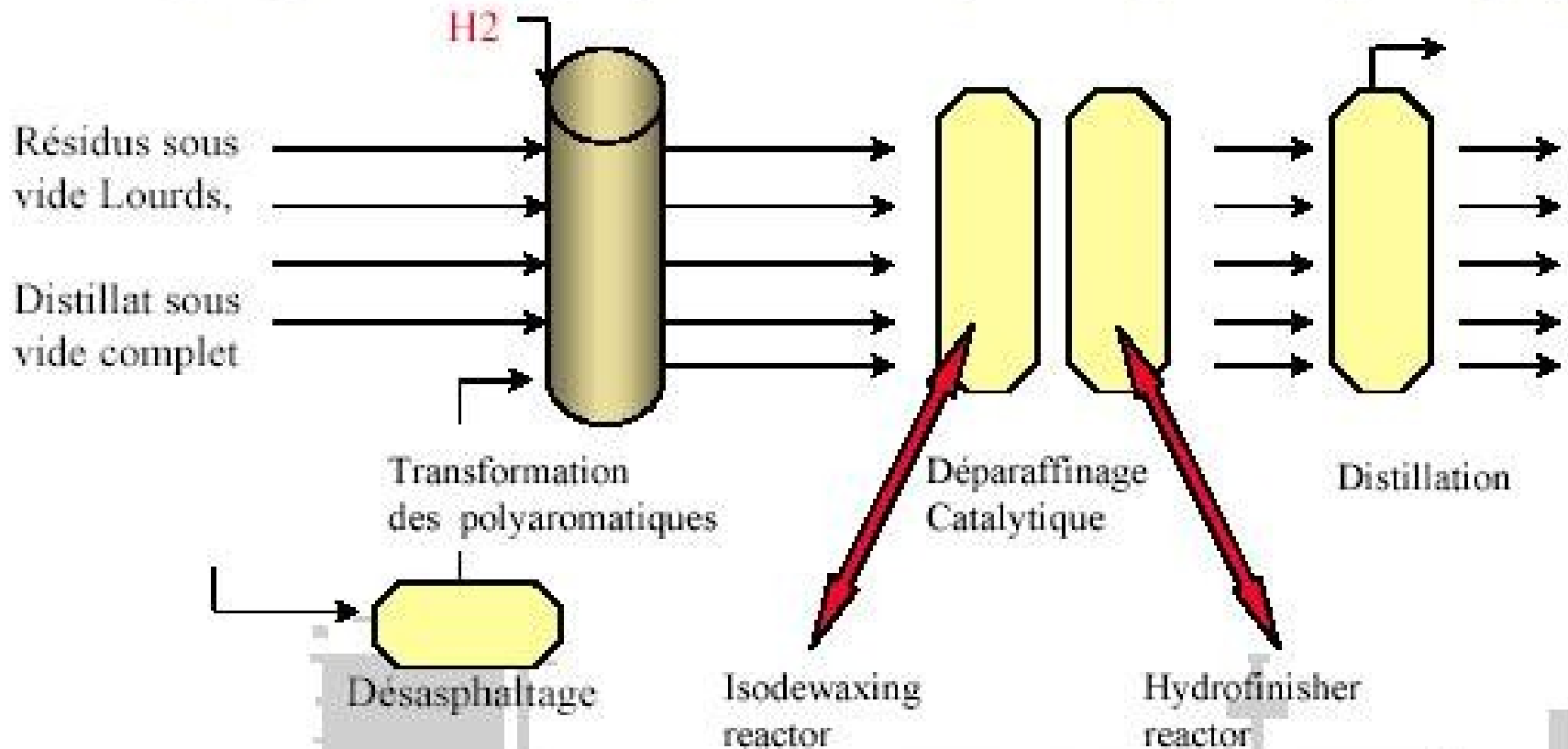
4. Dầu khoáng Hydrotraitée (Nhóm II)

Hydrogénation catalytique des aromatiques : hydrocraquage "doux"



Dầu khoáng Hydrotraitée (Nhóm II)

Hydrogénation catalytique des aromatiques + déparaffinage catalytique

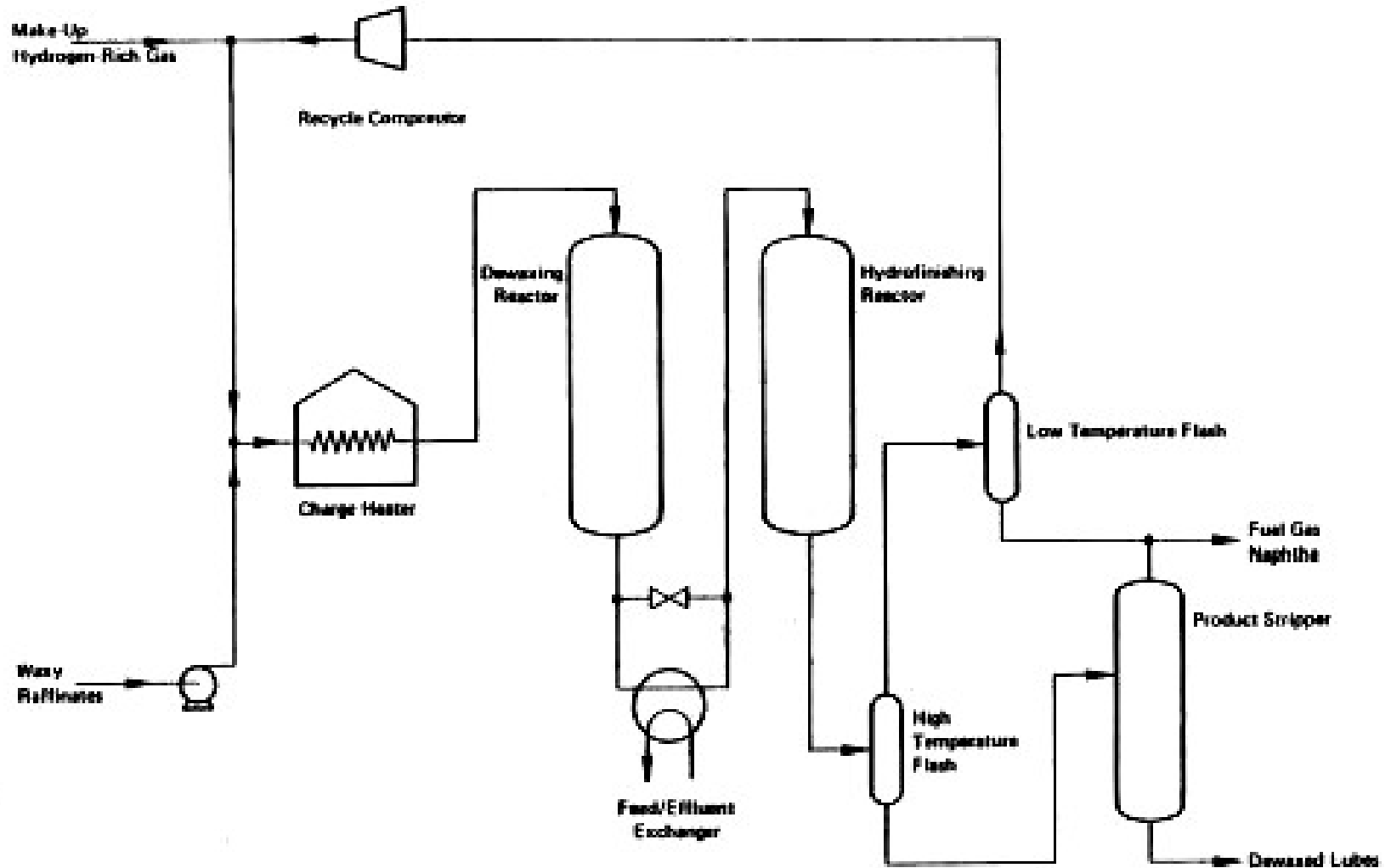


ISODEWAXING ® Chevron
MSDW : Mobil Selective DeWaxing

exemple : Bases Conoco - Penzoil (USA), Petrocanada "HCHP"

Sơ đồ ISODEWAXING

déparaffinage catalytique - schéma général

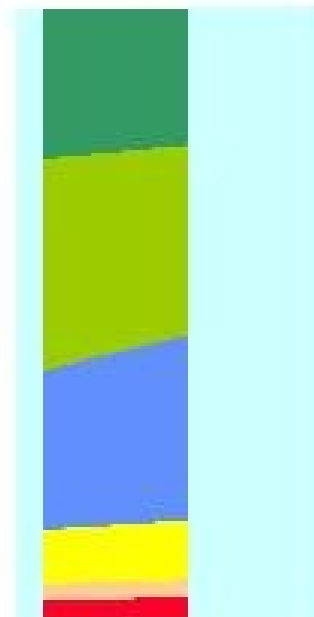


Mức độ tinh chế HDB nhóm II

Hydrotraitement

charge = résidus ou
distillats sous vide

Après
hydrotraitement

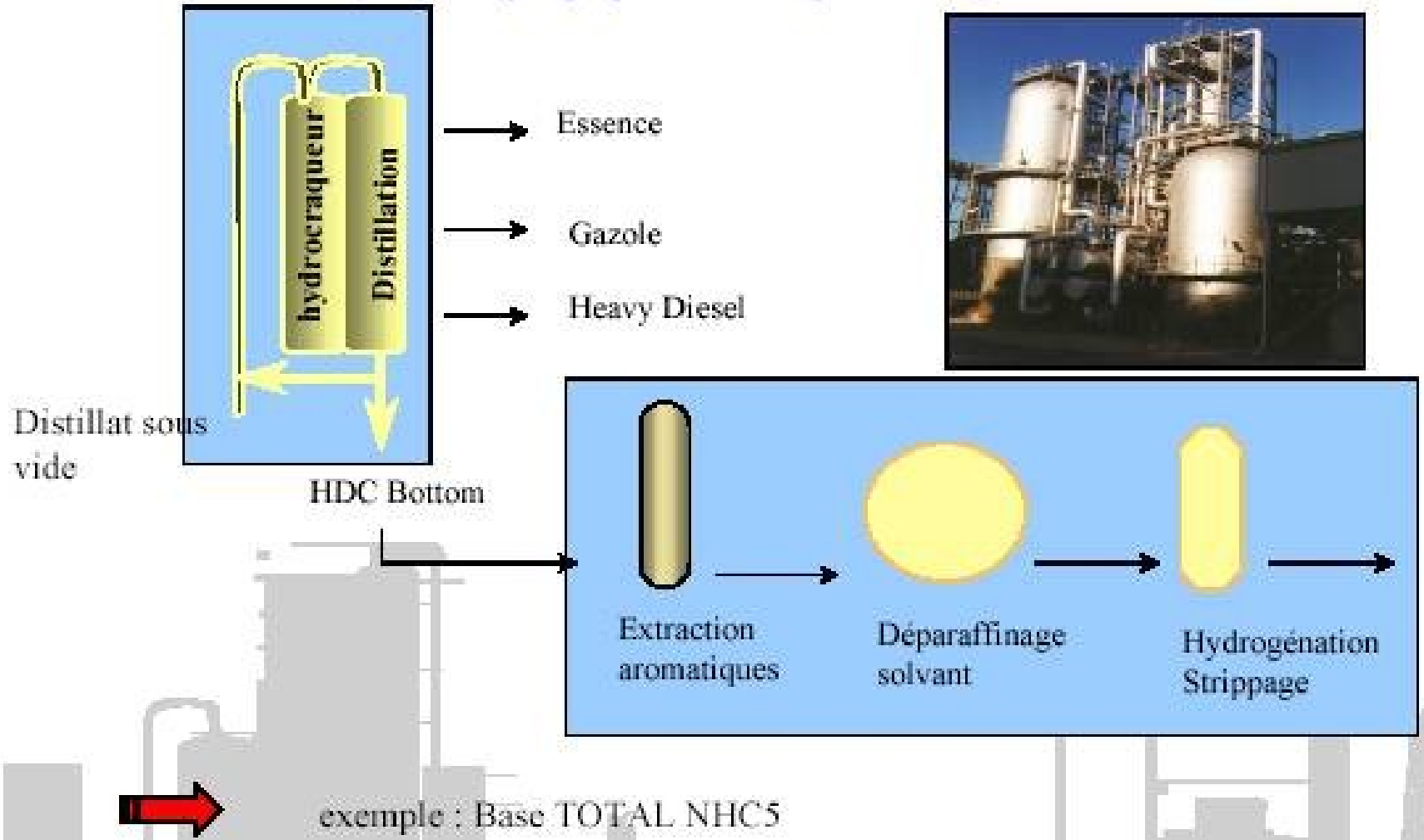


Đặc tính HDB nhóm II

	unité	HVI 60 (130N)	HVI 160 (500 N)	HVI 650 (BSS)
m. Vol. 20°C	kg/m ³	863	884	895
visco 40 °C	mm ² /s	24.9	102.7	458
visco 100 °C	mm ² /s	4.65	11.4	31
VI		102	97	98
Pt Eclair VO	°C	214	247	310
Pt Ecoulement	°C	-18	-12	-9
Volatilité Noack	%pds	20	5.5	0.1
soufre	%pds	0.01	0.02	0.04
teneur en aromatiques	%pds	2		5

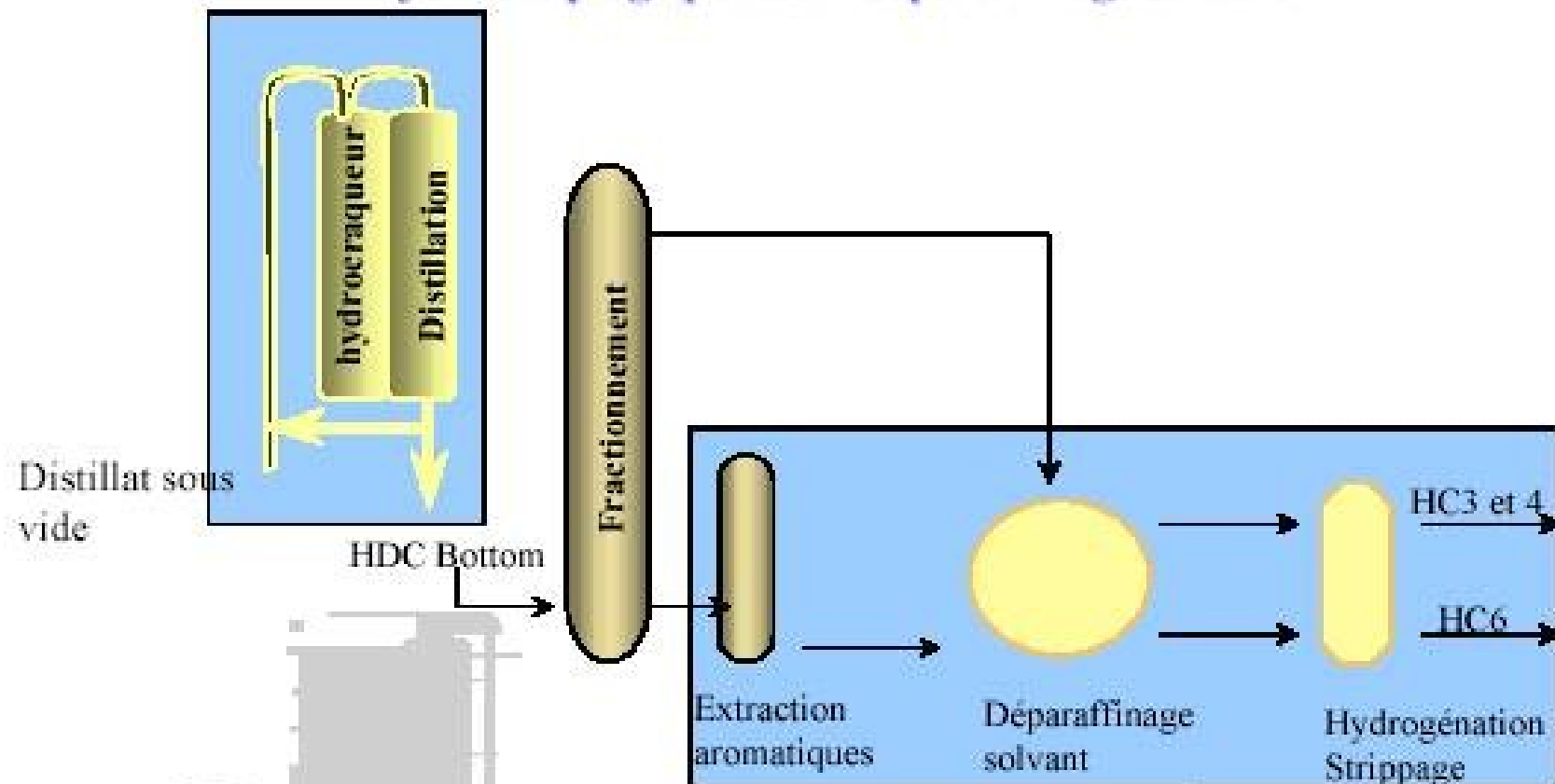
5. Dầu khoáng Hydrocraquée (Nhóm III)

hydrocraquage poussé + déparaffinage solvant



Dầu khoáng Hydrocraquée (Nhóm III)

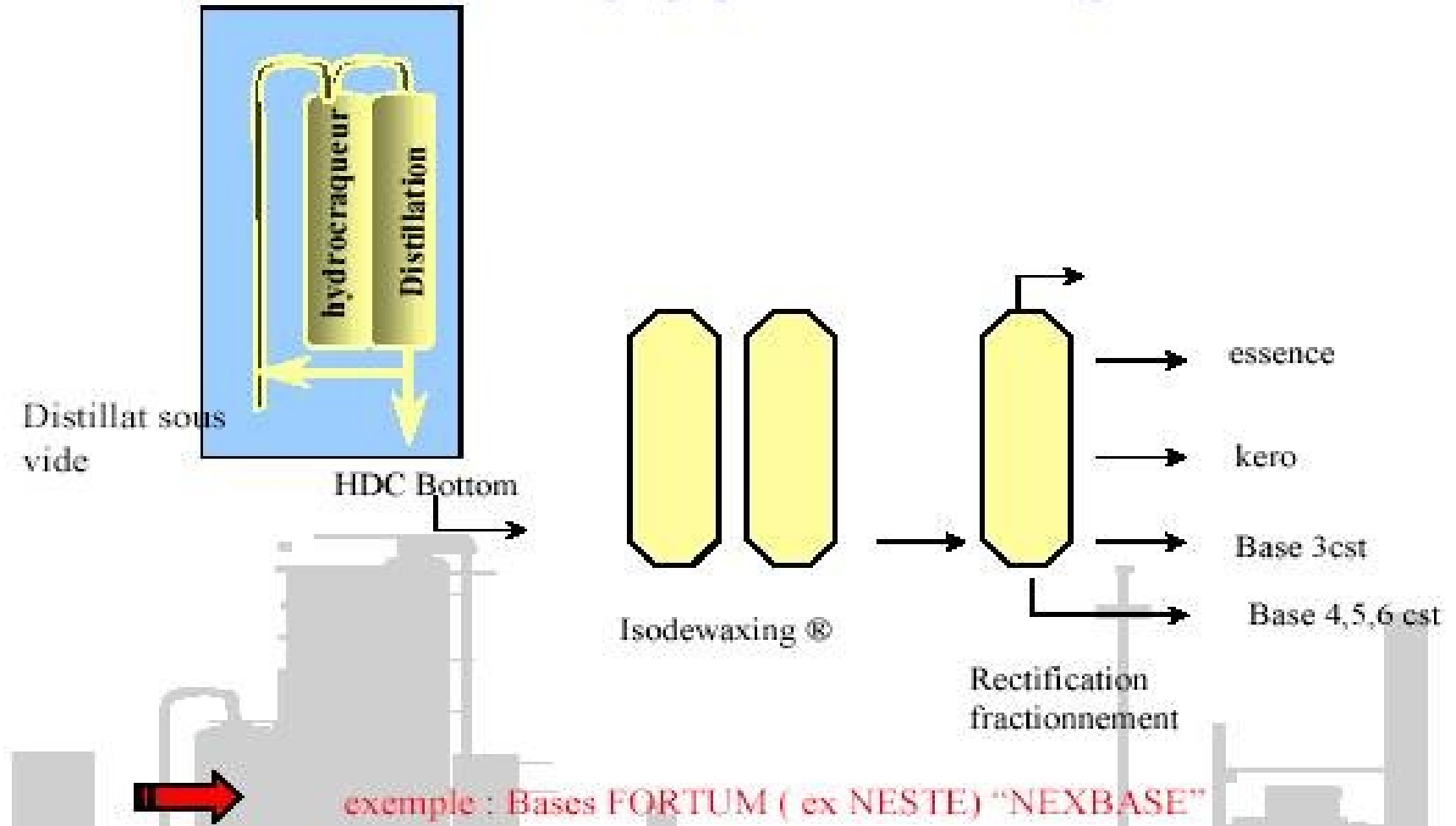
hydrocraquage poussé + déparaffinage solvant



exemple : Bases ExxonMobil / Total Dunkerque

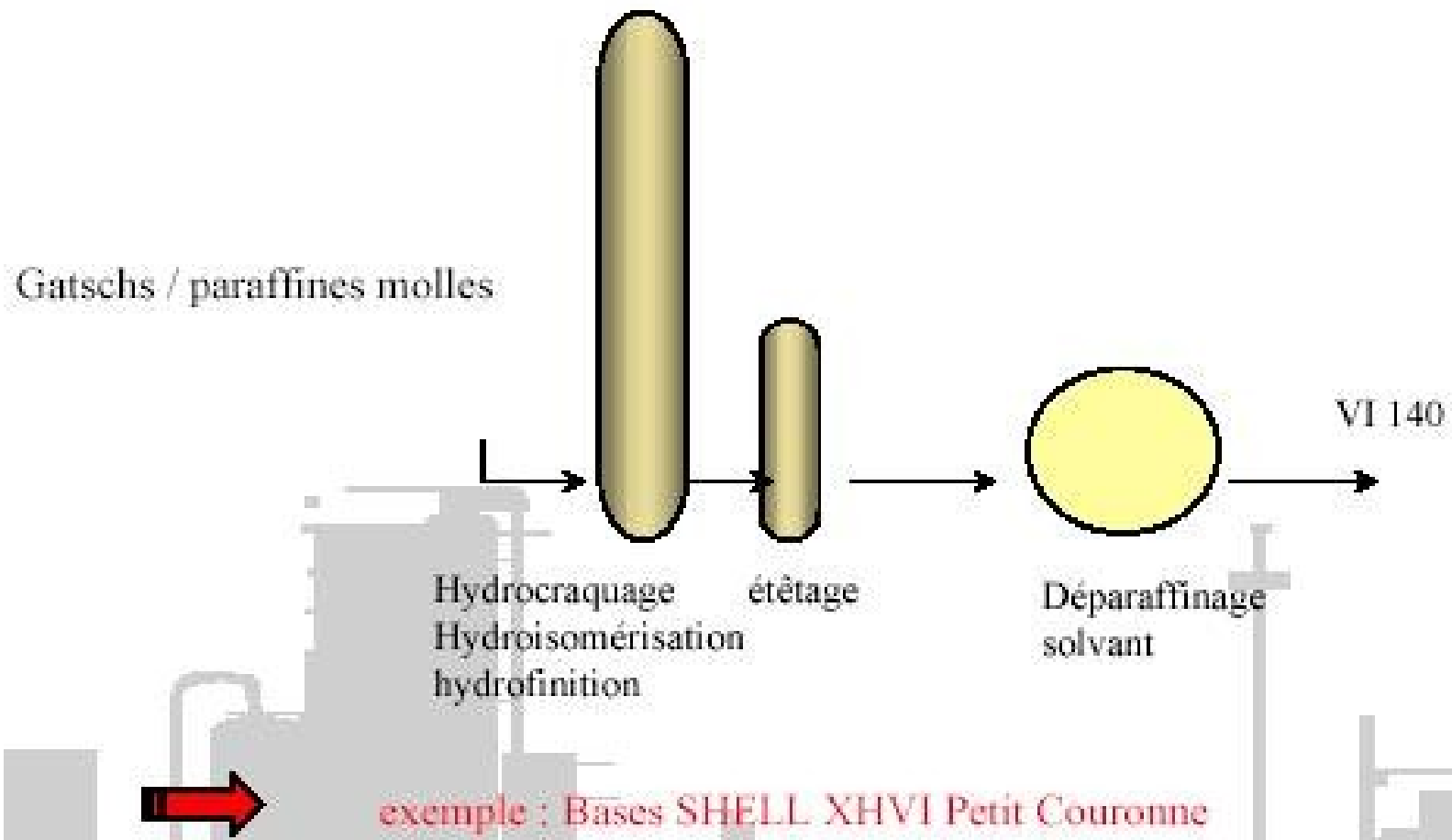
5. Dầu khoáng Hydrocraquée / Hydroisomérisé (Nhóm III)

hydrocraquage poussé + isodewaxing ®



Dầu khoáng Hydrocraquée / Hydroisomérisé (Nhóm III)

Hydroisomérisation des paraffines



Đặc tính của HDB Nhóm III

• VI 120 ÷ 135

– ExxonMobil/Total (Dunkerque), Total (Gonfreville)

- hydrocraquage
- extraction des aromatique
- déparaffinage solvant
- fractionnement

	%pds
Aromatique	≤5
Naphténique	~ 45
Paraffinique	~ 50

– DEA (Allemagne), Petrocanada:

- hydrocraquage
- déparaffinage catalytique
 - hydroisomérisation des paraffines
 - hydrofinition
- fractionnement

	%pds
Aromatique	~1
Naphténique	~ 45
Paraffinique	~ 55

• VI > 135

– Shell Petit Couronne

- hydroisomérisation de gatschs / paraffines
- déparaffinage solvant

	%pds
Aromatique	~0
Naphténique	~ 30
Paraffinique	~ 70

Đặc tính của HDB Nhóm III

	unité	TOTAL HC4	TOTAL HC6	TOTAL NHC5	SHELL XHVI 4	SHELL XHVI 5.2
visco 40 °C	mm ² /s	16.9	33.7	23.3	16.9	25.2
visco 100 °C	mm ² /s	3.95	6.05	4.77	4.05	5.25
VI		133	127	128	144	146
Pt Eclair VO	°C	~ 190	220	220	218	225
Pt Ecoulement	°C	-27	-18	-14	-18	-18
Volatilité Noack	%pds	15.4	5.9	12.5	16	10
soufre	%pds	0.01	0.02	0.02	< 0.005	< 0.005
m. Vol. 15°C	kg/m ³		844	835		

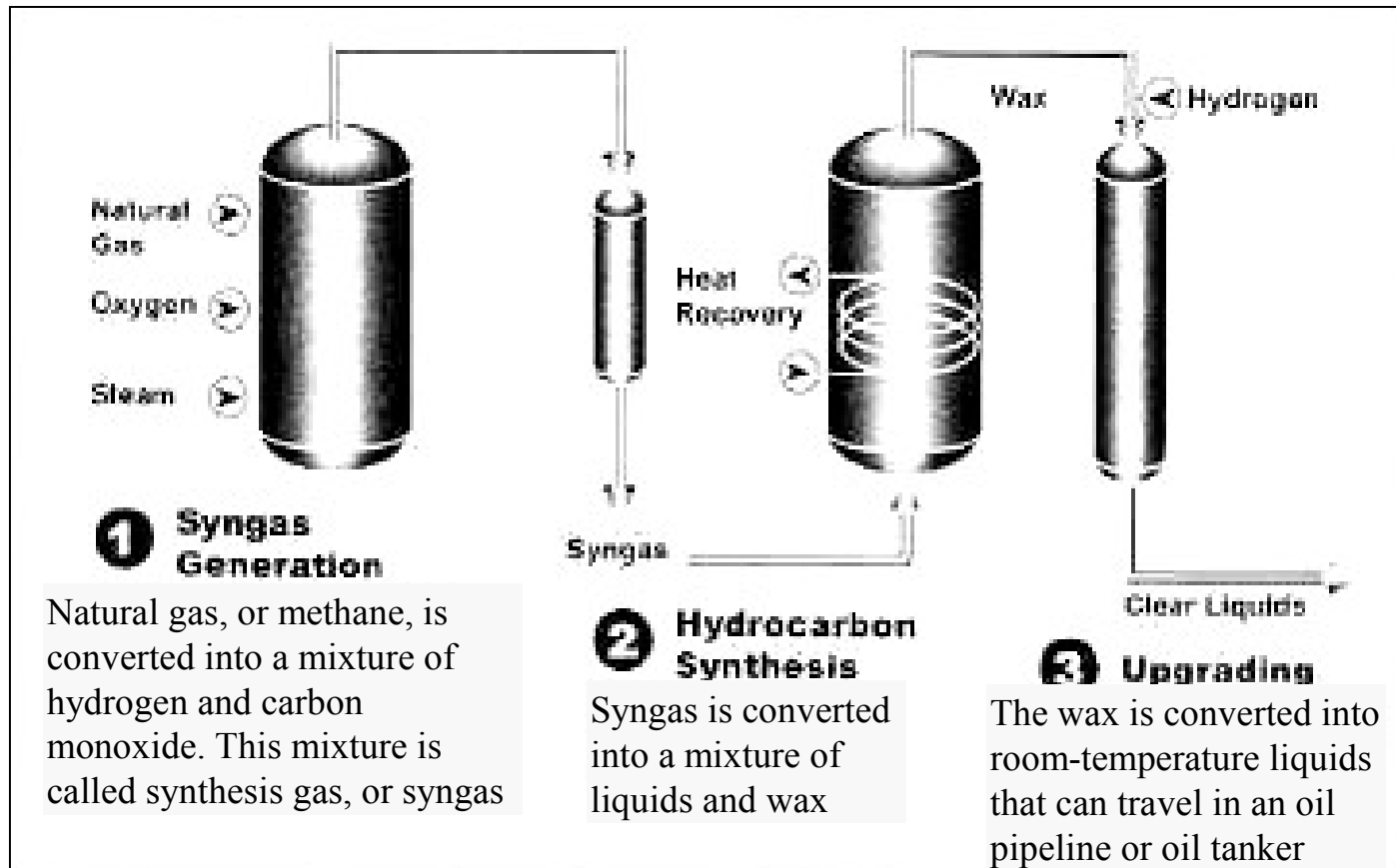


hydroisomérisation
de paraffines

6. Dầu gốc GTL “Gas to Liquid”

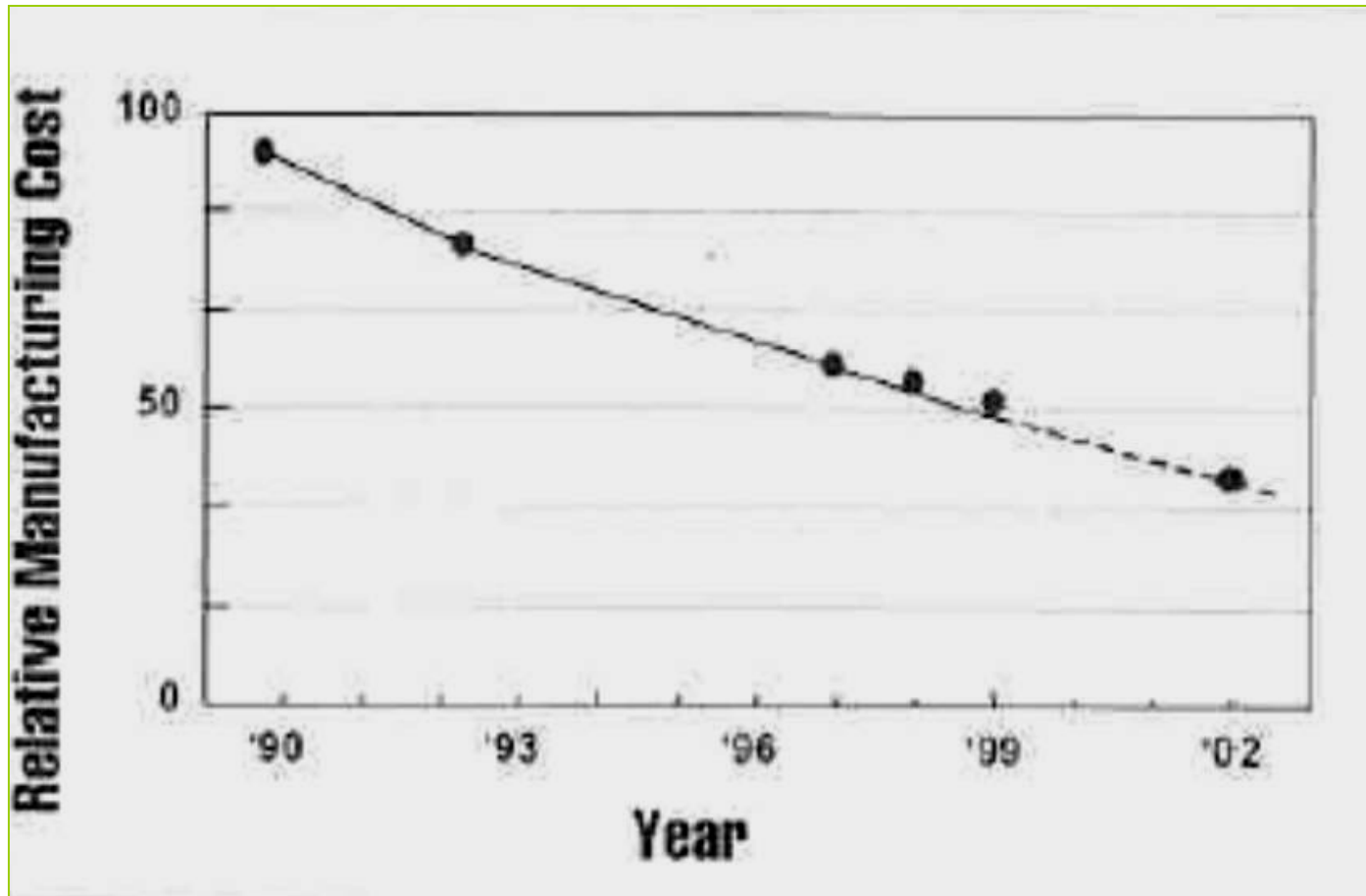
- **Nguyên tắc:**

- Chuyển hóa khí thiên nhiên thành H-C (tổng hợp Fisher-Tropsch)

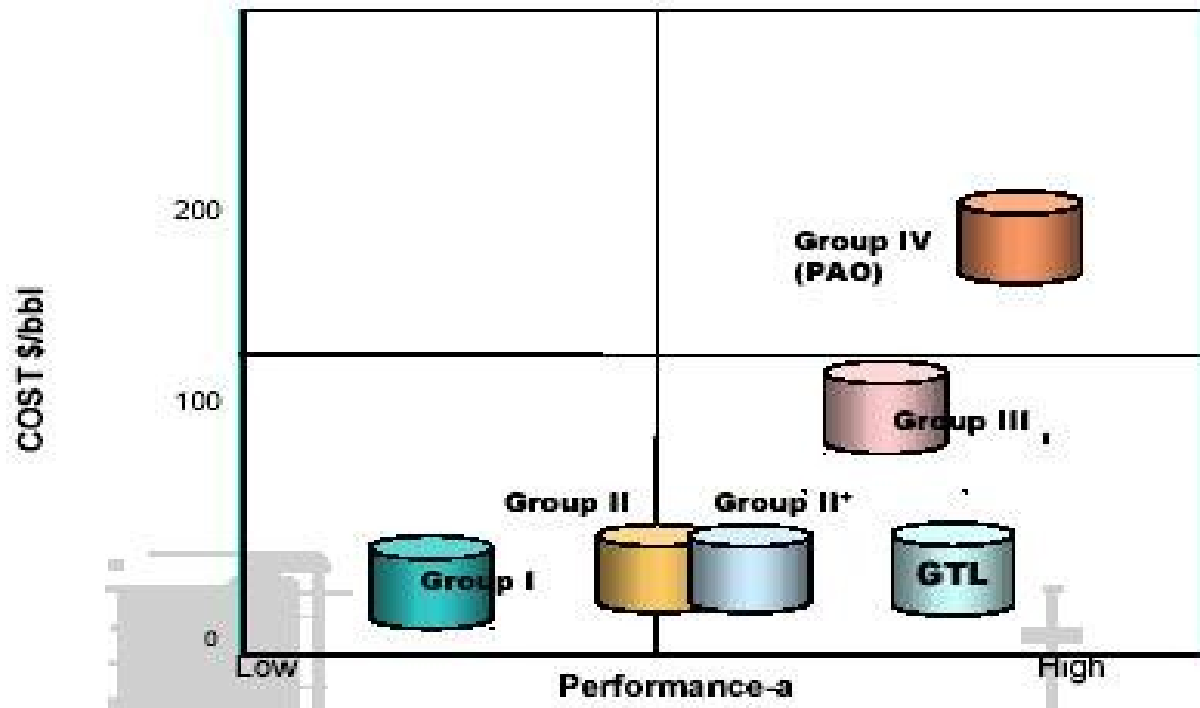


Dầu gốc "Gas to Liquid"

- Chi phí sản xuất GTL:



So sánh hiệu năng / giá của các HDB



a – Độ bay hơi, VI, hàm lượng aromatique, khả năng làm việc ở nhiệt độ thấp, phân hủy sinh học ...

Base Stock	K	L	M	N	O	P	GTL
KV @ 100°C, cSt	4.3	4.7	4.2	5.1	4.7	5.1	4.5
VI	122	127	124	126	127	143	144
CCS @ -25°C, cP	960	1370	862	1584	1340	1186	816
Pour Point, °C	-15	-15	-21	-15	-15	-18	-21
Noack Volatility, wt%	13.7	12.0	14.8	8.6	10.4	10.4	7.8
Alkanes, wt%	50.1	47.3	62.5	61.6	64.0	80.9	100.0

7. Dầu tổng hợp (Nhóm IV và V)

1. Hydrocacbon:

- Polyisobutène (PIB)
- Polyalphaoléfine (PAO)(PIO)
- Alkylaromatique: alkylbenzène, alkylnaphtalène

2. Các hợp chất oxy:

- Ester của diacide
- Ester của polyol (TMP, PE)
- Oligomère của alphaoléfine và ester
- **Polyalkylène glycol**
- **Các hợp chất P, Si, F**

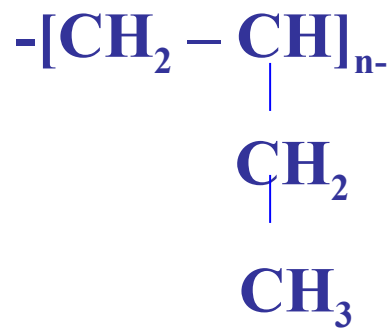
Dầu tổng hợp Polyisobutène

• Nguyên liệu:

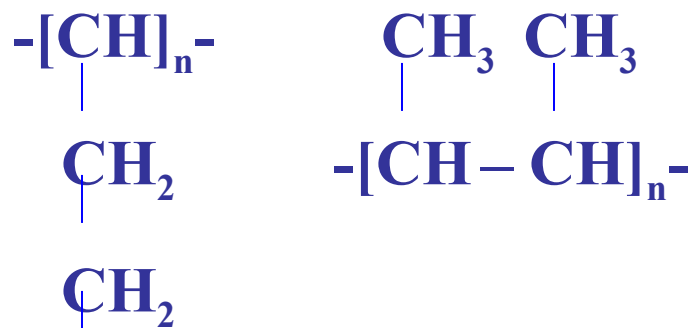
- Phân đoạn C₄: Ex: - isobutène 40 ÷ 50%
- butène 20 ÷ 30%
- butane 20 ÷ 30%
- Polymérisation, Hydrogénation

• Cấu trúc hóa học:

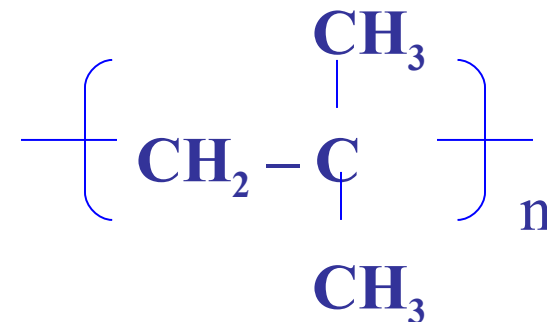
Polybutène-1



Polybutène-2

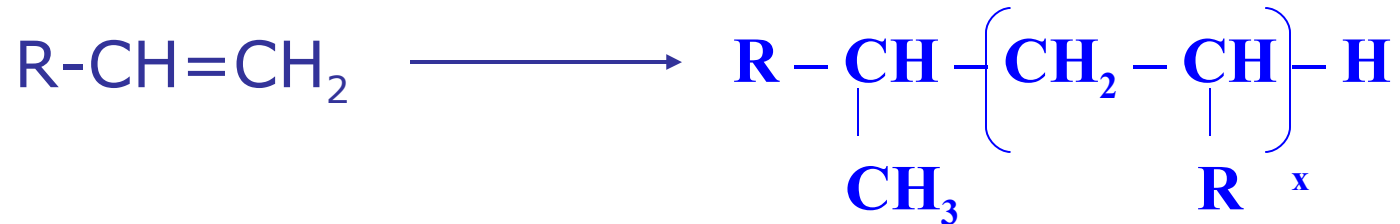


Polyisobutène PIB

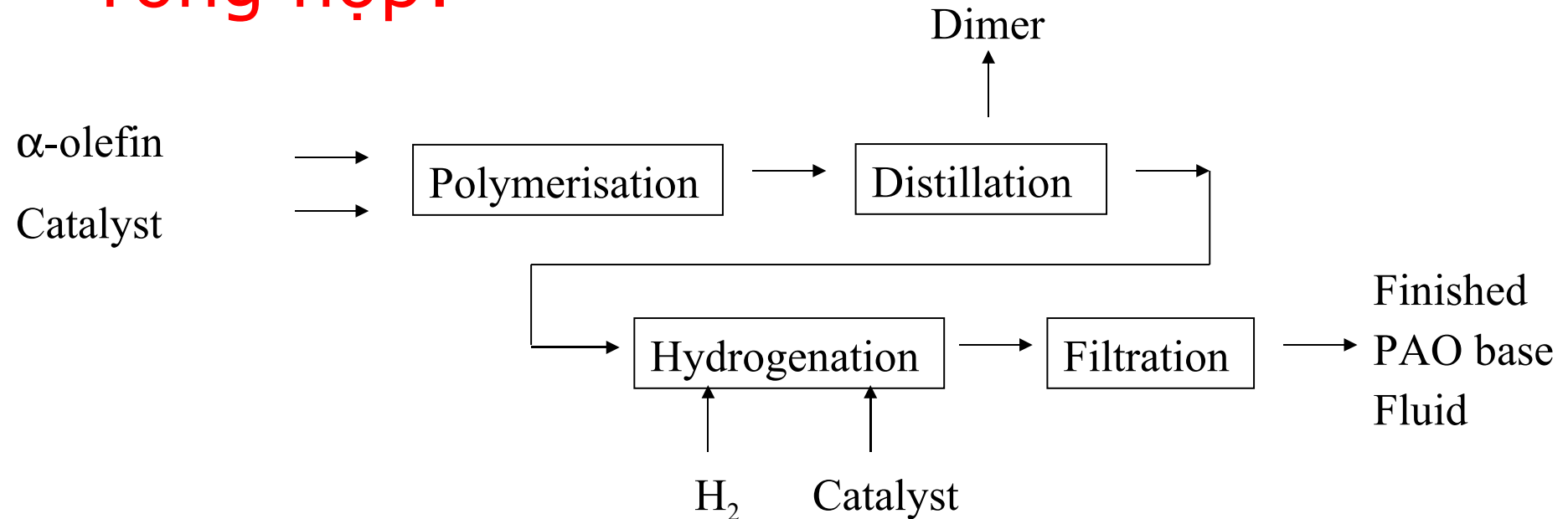


Dầu tổng hợp Polyalphaoléfine PAO

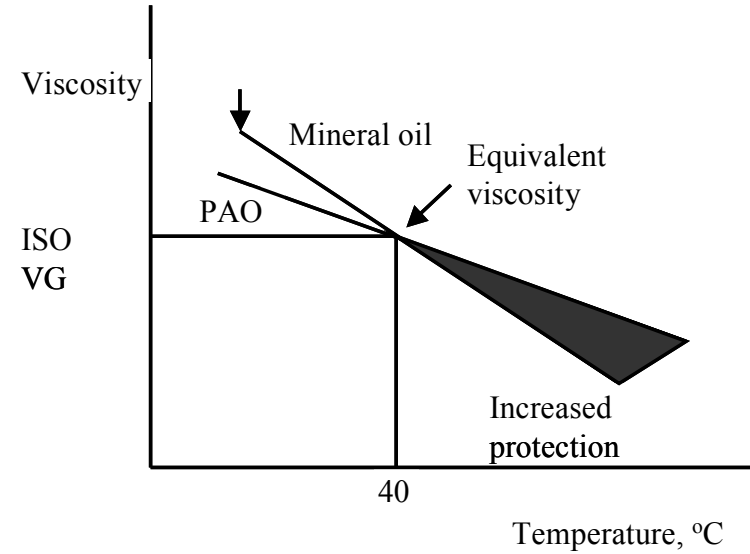
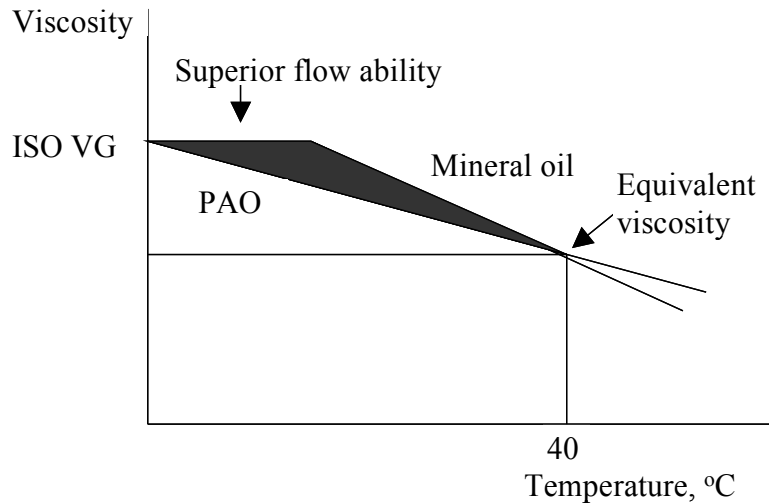
- Polyme hóa các α -oléfine:



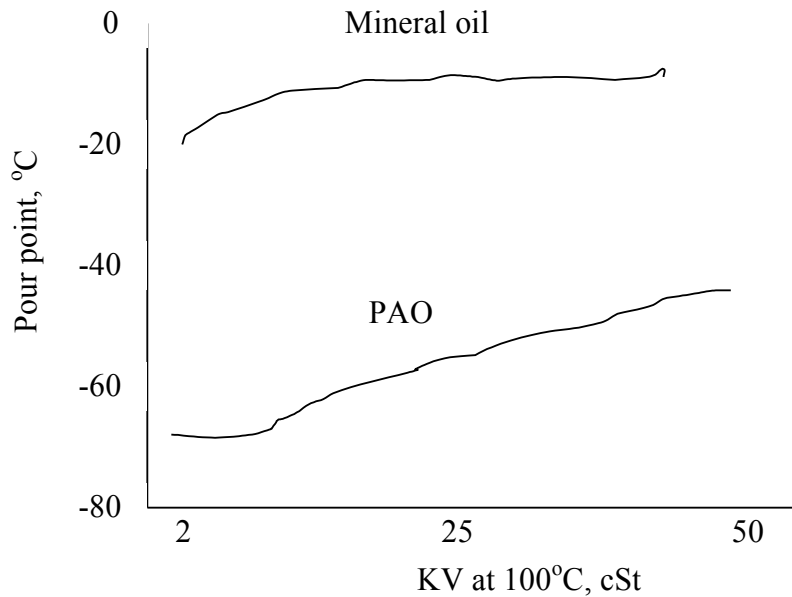
- Tổng hợp:



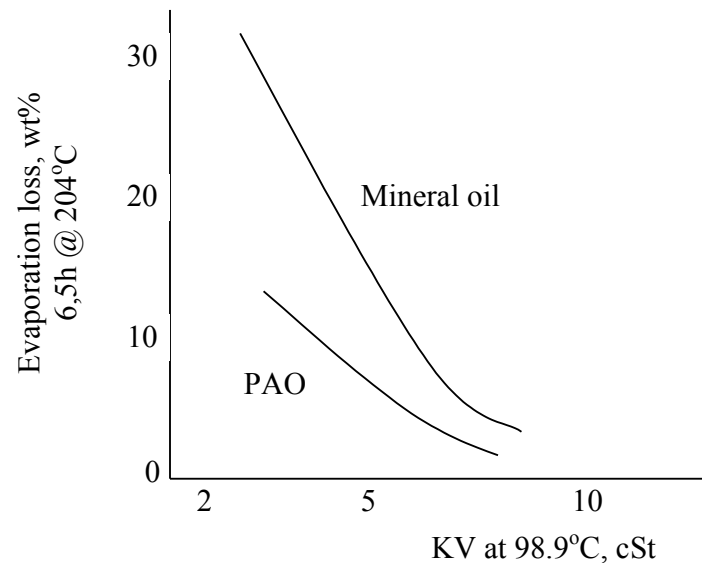
So sánh PAO và dầu khoáng



Performance Low T°



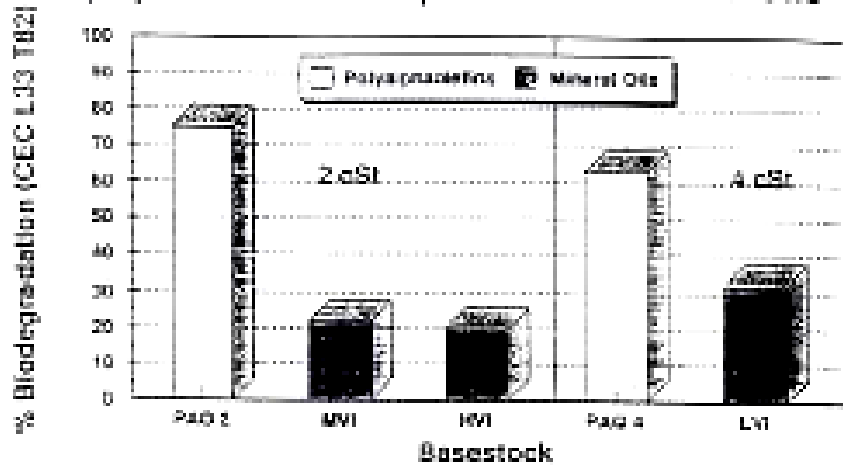
Performance High T°



So sánh PAO và dầu khoáng

Biodegradability of Basestocks

Polyalphaolefins Vs. Equi-Viscous Mineral Oils



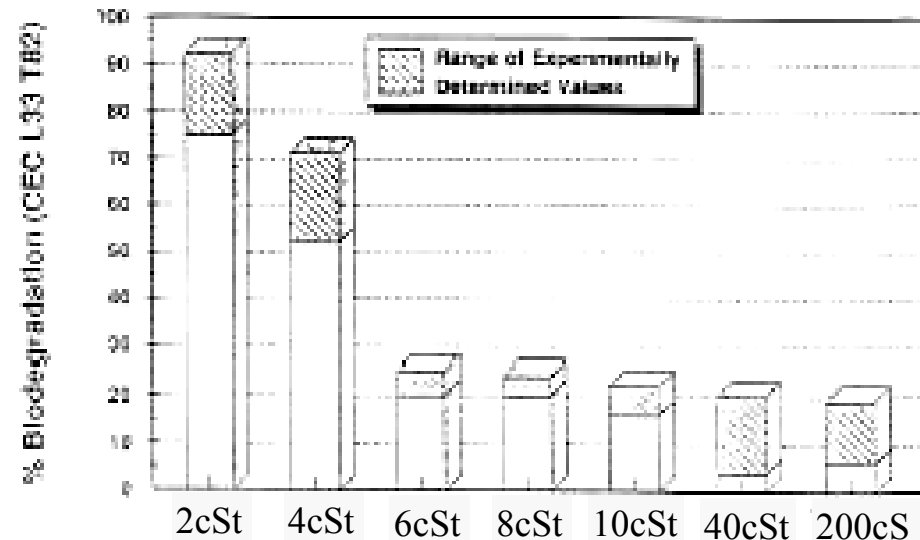
MVI- Medium Viscosity Index (Naphthenic Basestock; Aromatic content 1,9%)

HVI- High Viscosity Index (Paraffinic Basestock; Aromatic content 2,69%)

LVI- Low Viscosity Index (Naphthenic Basestock; Aromatic content 12,3%)



Biodegradability of Polyalphaolefin Fluids



Đặc tính của vài loại dầu PAO

	unité	PAO2	PAO4	PAO6	PAO8	PAO10	PAO40	PAO100
Couleur		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5	<0.5
m. Vol. 15.6°C	kg/m ³	797	818	827	832	836	845	856
visco 40 °C	mm ² /s	5.54	16.8	31	45.8	62.9	395	1250
visco 100 °C	mm ² /s	1.8	3.9	5.9	7.8	9.6	40.2	100
VI		122	123	135	136	137	149	168
Pt Eclair VO	°C	>155	215	235	252	264	272	288
Pt Ecoulement	°C	<-65	-70	-68	-63	-53	-34	-20
Volatilité Noack	%pds	99	12	7	3	2	0.8	0.6
soufre	%pds	0	0	0	0	0	0	0
aromatiques	%pds	0	0	0	0	0	0	0

Dầu tổng hợp Poly Internal Oléfine PIO

- **Sản xuất:**

- AGIP Petroli & ENICHEM Augusta
- Oligome hóa n-oléfin interne C_{15} và C_{16}
- Hydrogénation và distillation

- **Thành phần hóa học:**

Composition (%pds)	PIO 4	PIO 6	PIO 8
Dimères (C_{30})	94	67	42
Trimères (C_{45})	6	26	43
Tétramères (C_{60}) et	-	7	15

Dầu tổng hợp Poly internal oléfine PIO

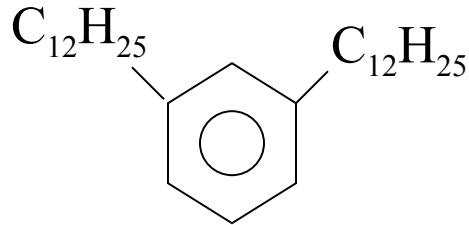
- **Tính chất:**

	Unité	MX 2104	MX 2106	MX 2108
Visco 40°C	mm ² /s	19.8	30.2	57
Visco 100°C	mm ² /s	4.2	5.66	8.62
VI		121	128	125
Pt Eclair	°C	228	234	260
Pt Ecoulement	°C	-51	-48	-45
Noack	%pds	13.8	9.4	4.4

Dầu tổng hợp Alkylaromatique

- **Alkylbenzène:**

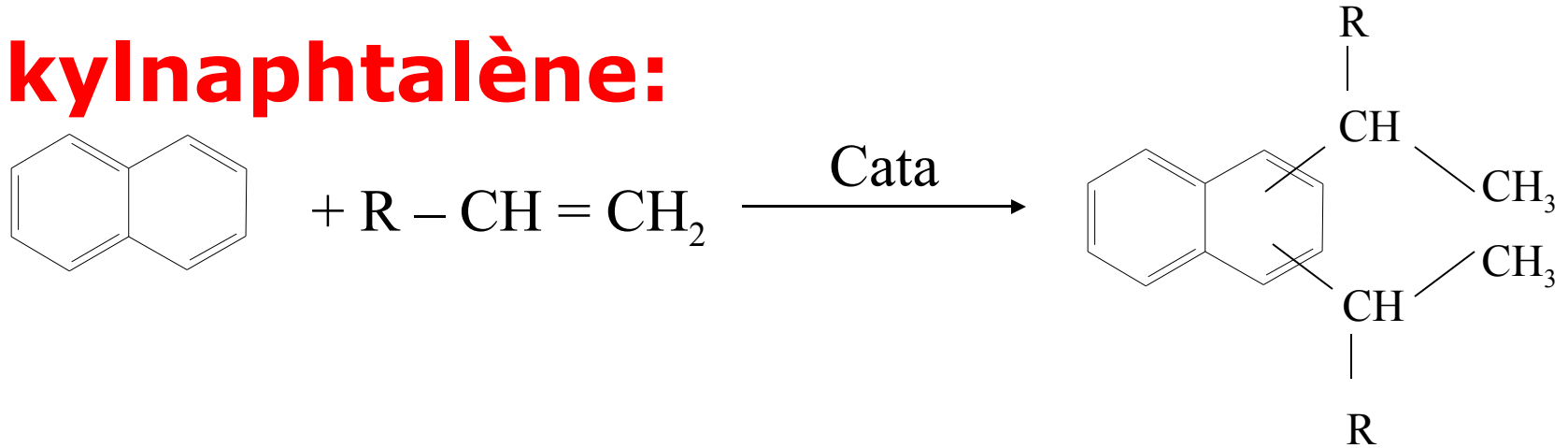
Ví dụ:



Tùy thuộc alkyl, có 2 loại: thẳng và nhánh

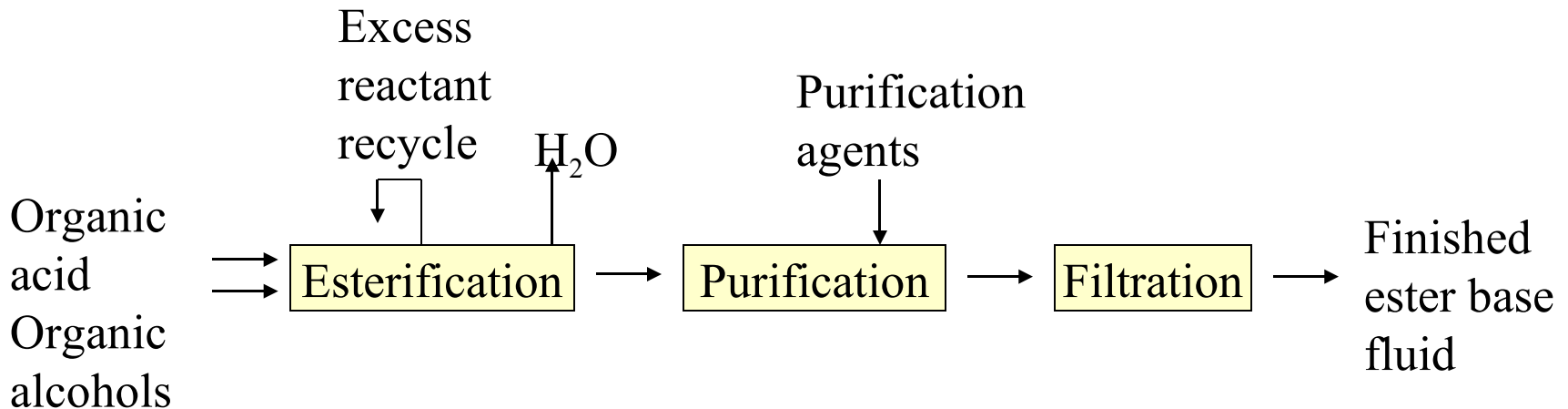
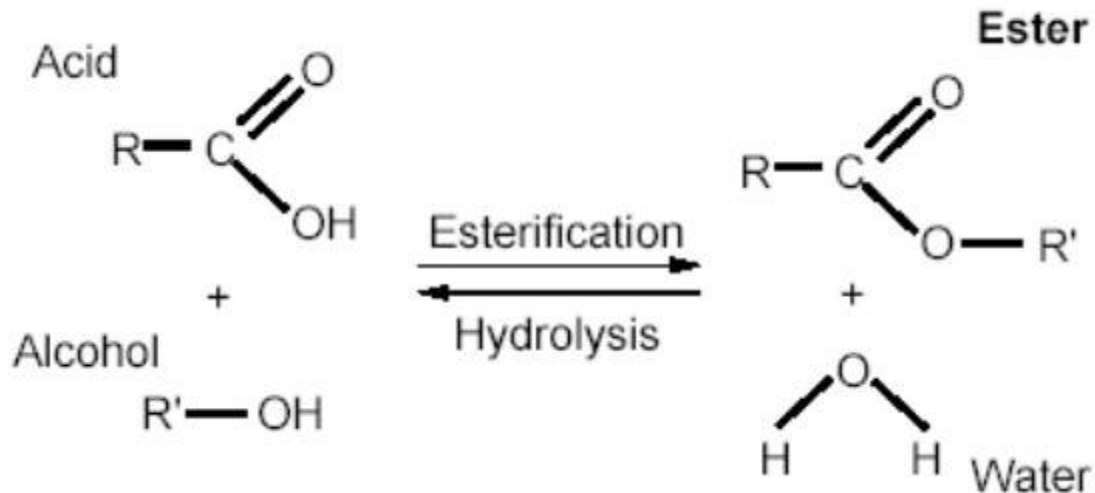
Dầu tổng hợp Alkylaromatique

- **Alkylnaphtalène:**

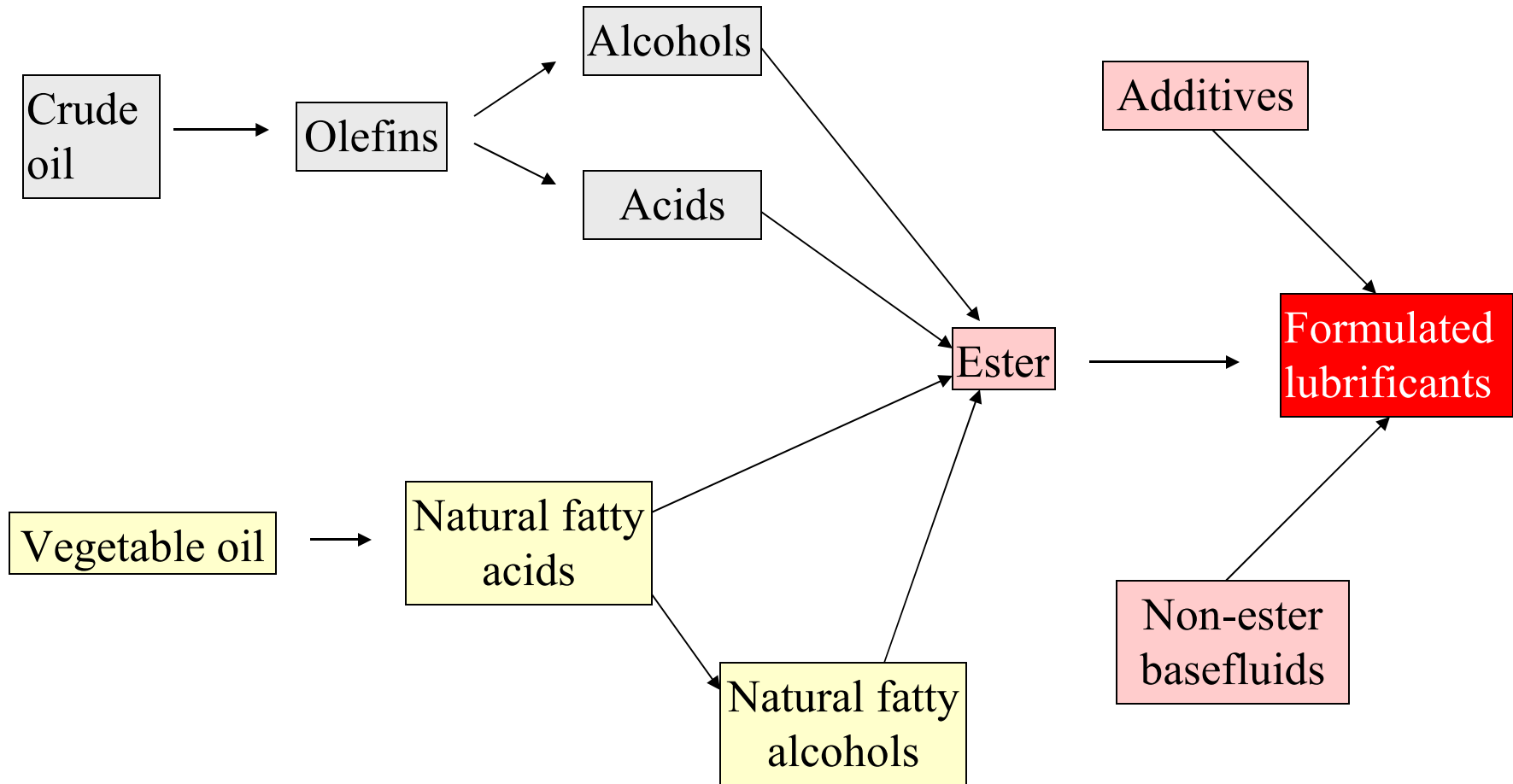


Dầu tổng hợp ester

- Sản xuất ester:



Sản xuất ester



Source UNIQEMA

Các loại dầu ester

- **Ester từ pétrochimie:**

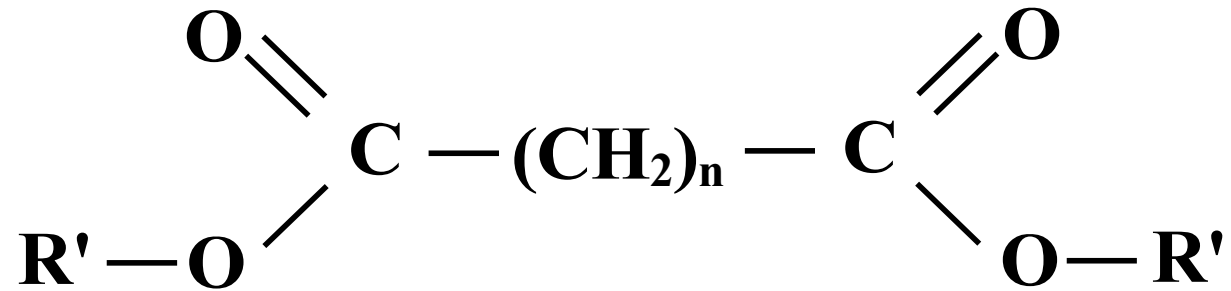
- Diester
- Ester aromatique (phthalate và trimellitate)
- Ester polyol (acid béo với nhánh ngắn)

- **Ester từ oléochimie:**

- Oléate, Stéarate, Isostéarate
- Ester polyol (acid béo với nhánh dài)

- **Ester phức**

Diester



- $n = 4$ – adipates
- $n = 7$ – azelates
- $n = 8$ – sebacates
- $n = 10$ – dodecanedioates
- $\text{R}' = \text{C}_8 - \text{C}_{13}$ thẳng hoặc nhánh

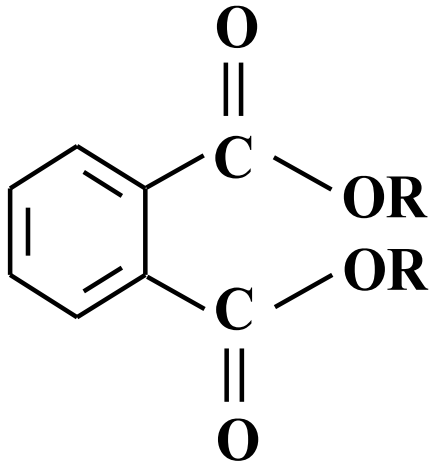
Diester

- **Tính chất:**

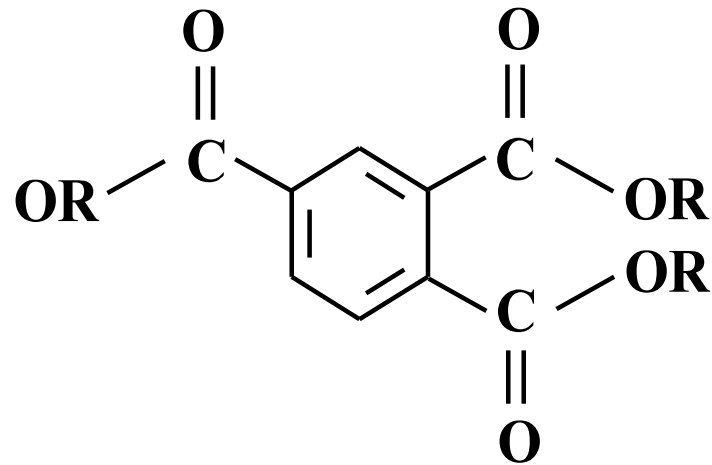
	Unité	adipate d'isodécyle	adipate d'isotridécyle	dodécanedioate d'ethyl-2 hexyle
Visco 40°C	mm ² /s	13.4	27.5	13.9
Visco 100°C	mm ² /s	3.51	5.4	3.72
VI		146	123	167
Pt Eclair	°C	220	249	234
Pt Ecoulement	°C	<-60	<-50	-55
Volatilité ASTM 6h à 200°C	%pds	10	2	4.5

Ester Aromatique

- **Tính chất:**



Phthalate



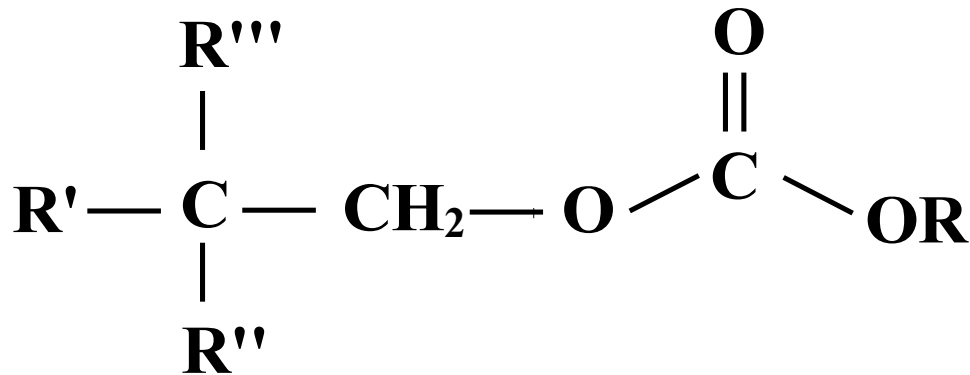
Trimallitate

R = C₈ – C₁₈ thẳng hoặc nhánh

So sánh dầu khoáng và ester aromatique

	Unité	Huile minérale	Phthalate	Trimellitate
Visco 40°C	mm ² /s	6.2	5.6	7.1
Visco 100°C	mm ² /s	42.7	40	46
VI		97	69	116
Pt Éclair	°C	215	242	270
Pt Ecoulement	°C	-15	-42	-50
Volatilité ASTM 6h à 200°C	%pds	12.8	8.1	0.9
Stabilité d'oxydation		Médiocre	Bien	Excellent

Ester de polyols



$\mathbf{R} = \mathbf{C}_{14} - \mathbf{C}_{17}$ thẳng
hoặc nhánh

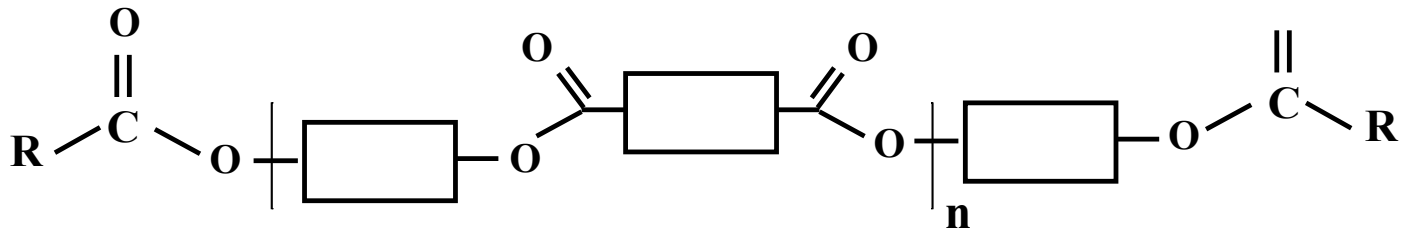
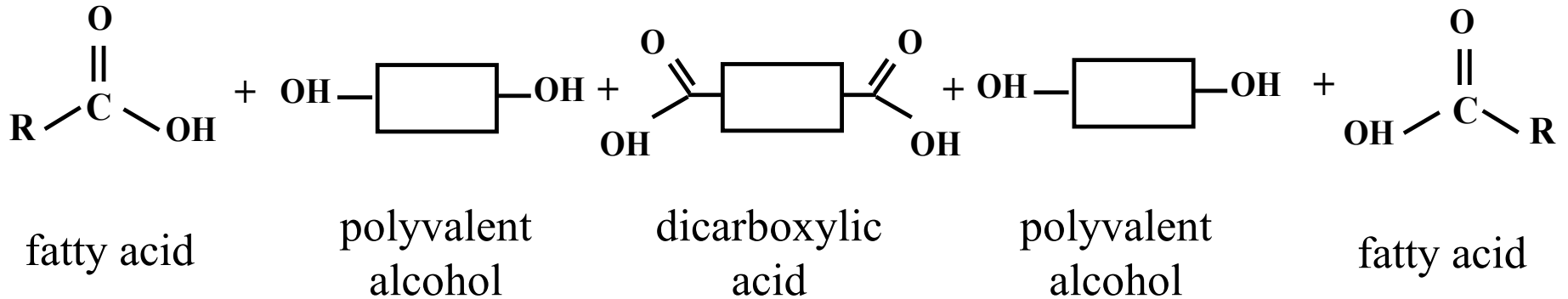
- PE: Pentaerythriol ; $\mathbf{R}' = \mathbf{R}'' = \mathbf{R}''' = \mathbf{R}-\mathbf{CH}_2\mathbf{OCO}-$
- TMP: Trimethylol propane ; $\mathbf{R}' = \mathbf{R}'' = \mathbf{R}-\mathbf{CH}_2\mathbf{OCO}-$
 $\mathbf{R}''' = \mathbf{Et}$
- NPG: Neopentyl glycol; $\mathbf{R}' = \mathbf{R}-\mathbf{CH}_2\mathbf{OCO}-$, $\mathbf{R}'' = \mathbf{R}''' = \mathbf{Me}$

Ester de polyols

	Unité	TMP C7	TMP C9	PE C6
Visco 40°C	mm ² /	12.8	20.7	18.7
Visco 100°C	^S mm ² /	3.3	4.55	4.35
VI	^S	130	138	147
Pt Eclair	°C		258	
Pt Ecoulement	°C	<-60	-51	-40
Volatilité ASTM 6h à 200°C	%pds		4.8	

Phức ester

• Sản xuất



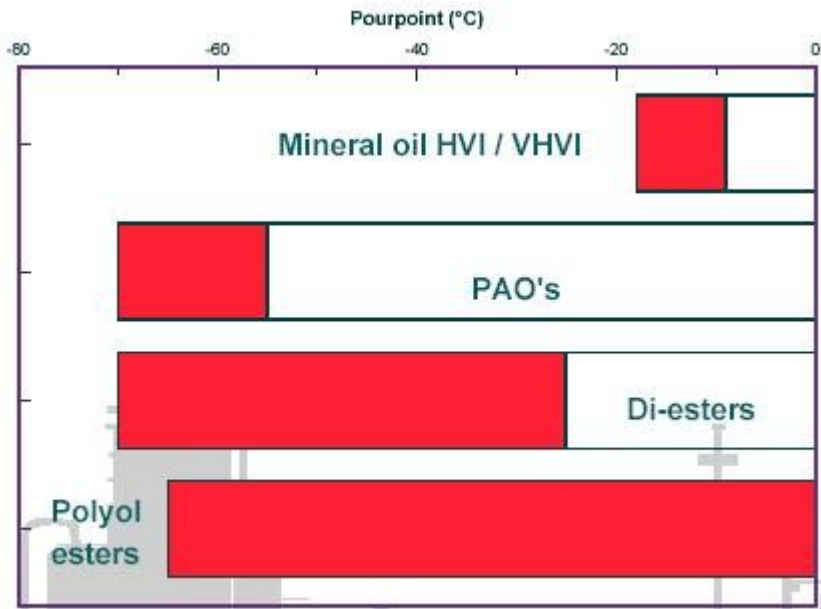
Complex Polyester

So sánh dầu khoáng và dầu ester

Properties	Min. oil HVI	min. oil VHVI	PAO	Di-ester	Polyol ester
High temp.	+	++	+++	++++	+++++
Low temp.	+	+	++++	++++	+++
Visc./ temp.	+	++	+++	+++++	++++
Volatility	+	++	+++	++++	+++++
Biodegradation	+	++	++	++++	++++
(Eco) toxicity	+	++	+++	+++	+++
Lubricity	++	++	+	++++	++++
Range	++	+	+	++++	++++
Price	+++++	++++	+++	++	++/+

(source **UNIQEMA**)

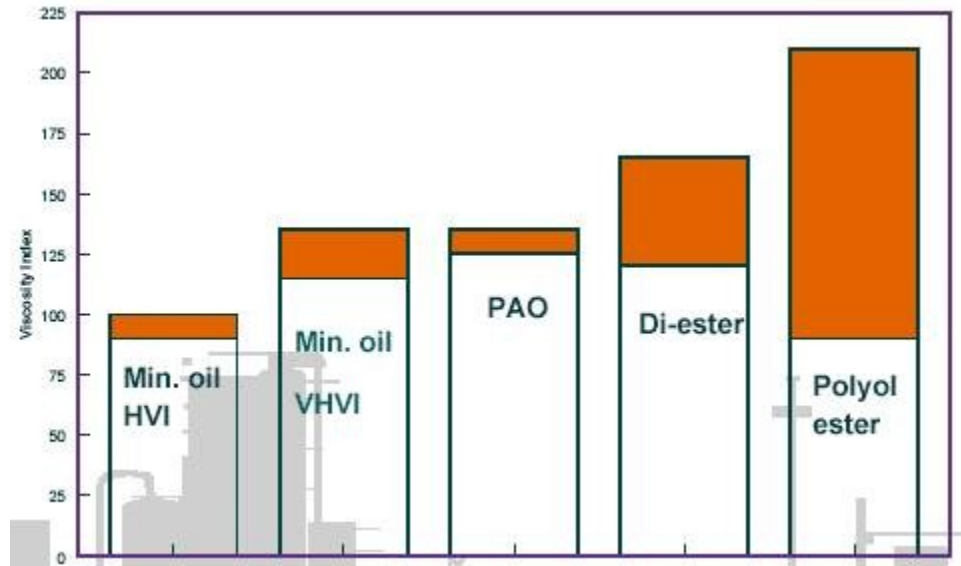
So sánh dầu khoáng và dầu ester



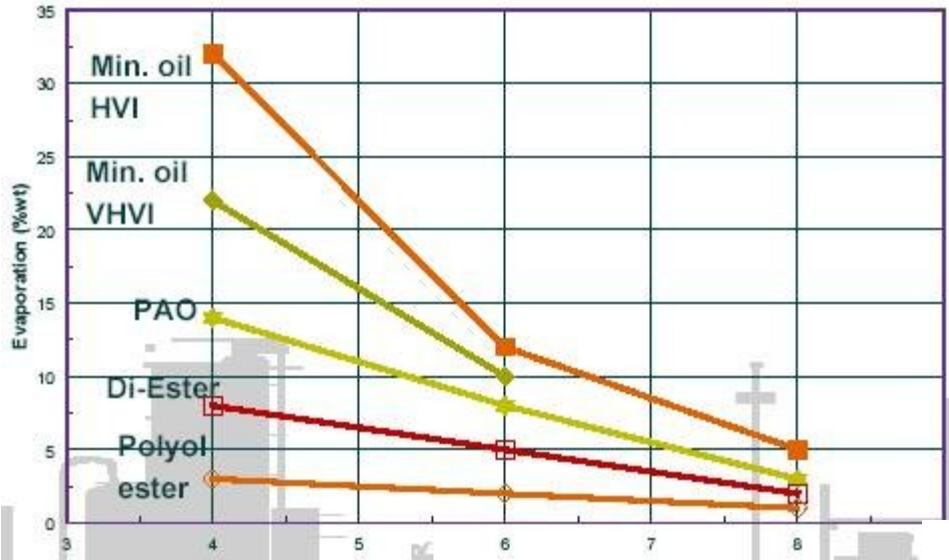
Tính chất ở nhiệt độ thấp

(source UNIQEMA)

Chỉ số độ nhớt

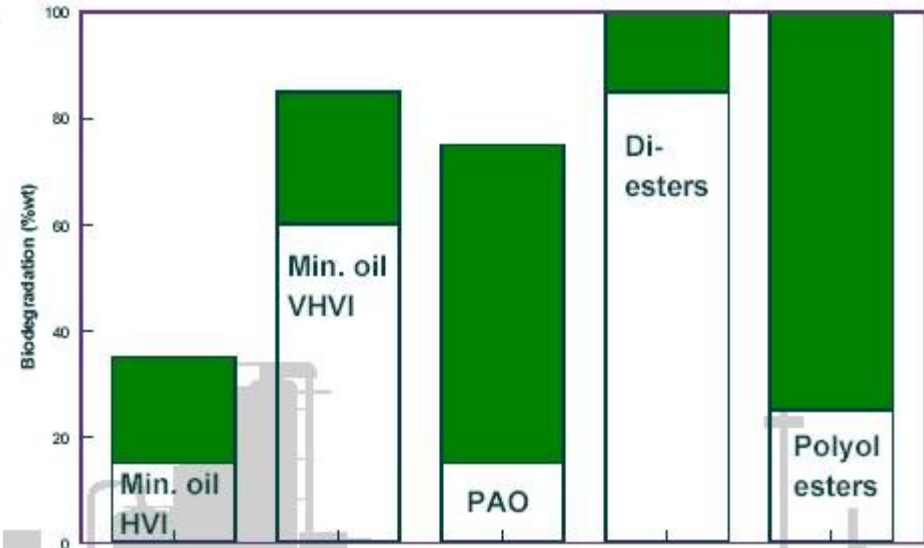


So sánh dầu khoáng và dầu ester



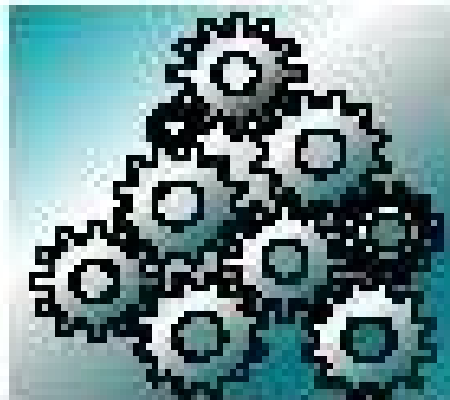
Độ bay hơi

Khả năng phân hủy sinh học



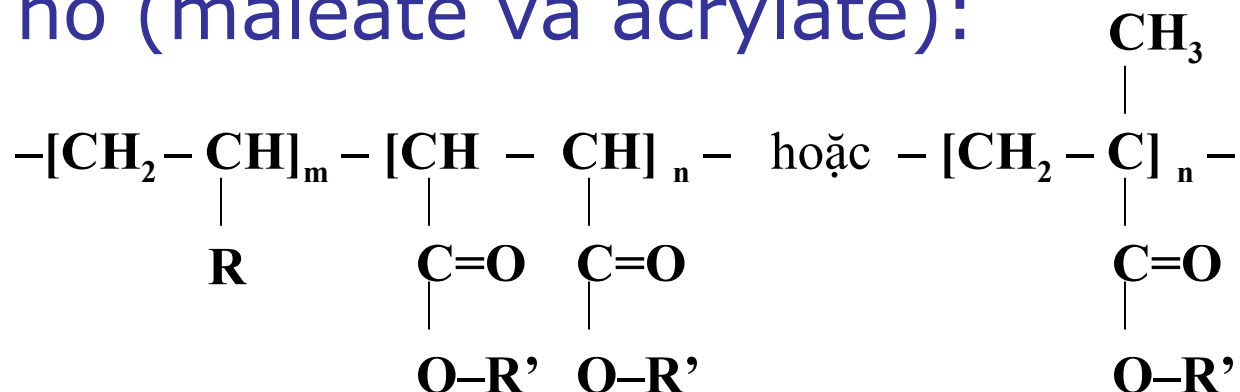
Ester polymère hay Polyester

- Là sản phẩm của quá trình co-oligome hóa α -olefin và ester



- **Sản xuất:**

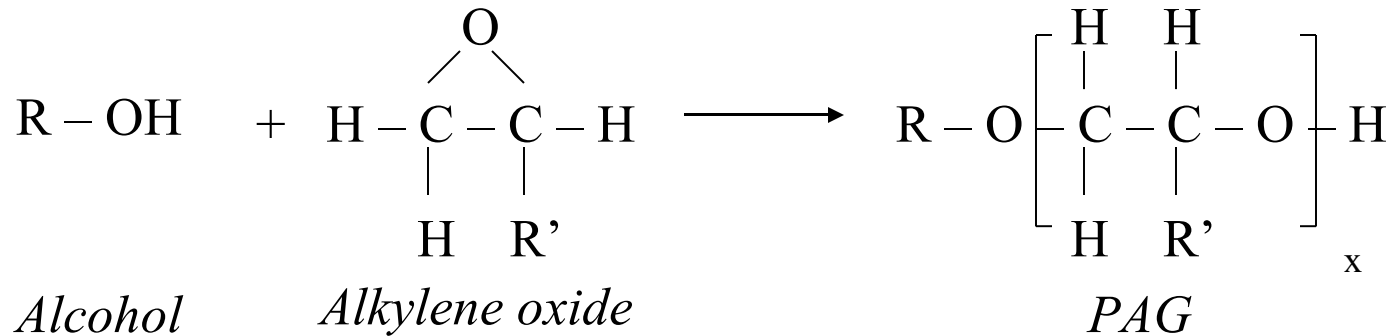
- co-oligome hóa α -olefin và ester không no (maléate và acrylate):



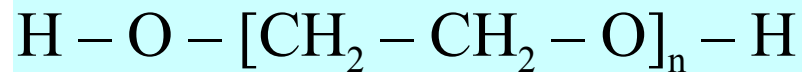
Ester polymère hay Polyester

	Unité	Ketjenlube 115	Ketjenlube 135	Ketjenlube 1300	Viscobase 11-570	Viscobase 11-570
Visco 40°C	mm ² /s	137	357	4200	2500	9000
Visco 100°C	mm ² /s	17	35	260	150	450
VI		135	141	195	160	200
Pt Eclair	°C	259	255	245	210	210
Pt Ecoulement	°C	-28	-32	-20	-21	-18
Volatilité Noack	%pds	4	3	2	4.7	5.1

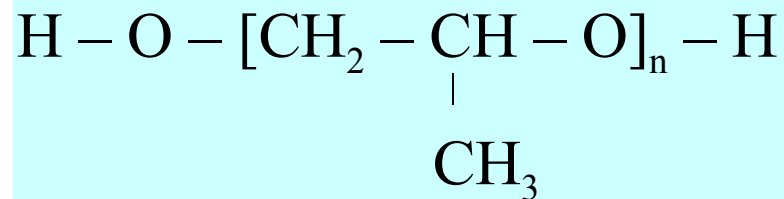
Polyalkylènesglycol (PAG)



- **Polyéthylène glycol (PEG)**



- **Polypropylène glycol (PPG)**

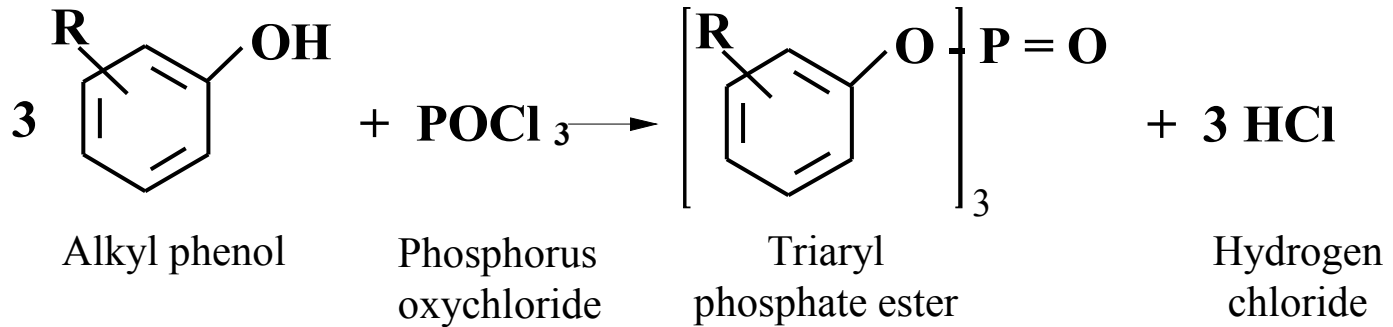
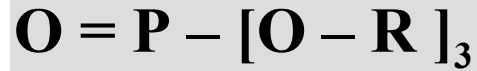


Polyalkylènesglycol (PAG)

	Unité	PAG 25%Prop Ox	PAG 50%Prop Ox	PPG 100%Prop Ox	PPG 100%Prop Ox	PPG Ox But
solubilité eau		S	S	I	I	I
solubilité h-c		I	I	I	I	S
initiateur		butanol	butanol	butanol	di alcool	monoalcoo I
Visco 40°C	mm ² /s	325	139	137	143	28
Visco 100°C	mm ² /s	59	27	23	23	6
VI		251	230	199	191	165
Pt Eclair	°C	244	240	236	236	198
Pt Ecoulement	°C	-3	-32	-34	-29	-41
Masse moléculaire		3100	1900	1750	2000	650

Ester phosphate

- Công thức:**



- Đặc tính:**

-phụ thuộc cấu trúc h-c (aryl / alkyl)

	Unité	Phosphate d'éthyl-2 hexyle	Phosphate de n-octyle	Phosphate de n-décyle	Phosphate de tricrésyle
Visco 40°C	mm ² /s	7.5	8.2	12.4	31.0
Visco 100°C	mm ² /s	2.2	2.58	3.43	4.31
VI		94	161	163	-30
Pt Ecoulement	°C	-54	-34	-7	-26

Dầu gốc Silic tổng hợp

• Cấu trúc hóa học:

- silane : $\mathbf{R_4 - Si}$; *liên kết Si - C*
- silicone (siloxane): $\mathbf{R_3 - Si - O - Si - R_3}$; *liên kết Si-C và Si-O*
- silicate : $\mathbf{Si - [O - R]_4}$; *liên kết Si - O*
- disiloxane: $\mathbf{[R - O]_3 - Si - O - Si - [O - R]_3}$; *liên kết Si - O*

• Tính chất:

- VI rất cao
- Điểm chảy rất thấp
- **Tính bền nhiệt rất tốt**
- Tính kháng oxy hóa tốt
- khả năng cháy yếu
- **khả năng bôi trơn thấp**

• Ứng dụng:

- máy móc nhỏ, đồng hồ



So sánh **giá** các loại dầu gốc

	Indice
minérale raffinée solvant	1
minérale hydrotraitée	1
hydrocraquée / hydroisomérisée VI 120 – 130	2.5 – 3.5
hydroisomérisée VI 140+	4 – 5
polybutène	2.5 – 3
poly α -oléfine PAO	3.5 – 8
polyalkylbenzène	2 – 2.5
ester de diacide	5 – 6
ester de polyol	7 – 10
PAG	4 – 5
Ester phosphorique	4.5 – 6
silicone	10 – 15
spéciale	350 - 1000

Phân loại dầu gốc theo API - ATIEL

	teneur en saturés	teneur en soufre	VI	Exemple
Gp I minérales	< 90%	> 0.03%	$80 \leq VI \leq 120$	bases minérales
Gp II hydrocraquées VI < 120	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI \leq 120$	Shell Sangyong, Sinopec ...
Gp III hydroisomérisées VI = 120 ÷ 140	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	≥ 120	NESTE, DEA, TOTAL, BP, P. Canada, Yukong, SHELL (XHVI)
Gp IV	PAO			
Gp V	autres bases non inclusés dans GpI à IV			ester, alkylbenzènes ...

Chương V: Phụ gia

Phụ gia cho dầu bôi trơn

- **Định nghĩa:** *Phụ gia là những hợp chất hữu cơ, cơ kim hay vô cơ, thậm chí là các nguyên tố, được thêm vào các chất bôi trơn nhằm nâng cao hay mang lại cho chất bôi trơn những tính chất như mong muốn*



Các loại phụ gia

- 1) phụ gia chống đông (PPD)
- 2) phụ gia tăng chỉ số độ nhớt (AVI, AM, VII)
- 3) phụ gia tẩy rửa và phụ gia phân tán
- 4) chất ức chế mài mòn và phụ gia cực áp (EP)
- 5) chất ức chế oxy hóa
- 6) chất ức chế ăn mòn và chất ức chế gỉ
- 7) phụ gia khử nhũ
- 8) phụ gia chống tạo bọt

Yêu cầu chung cho phụ gia

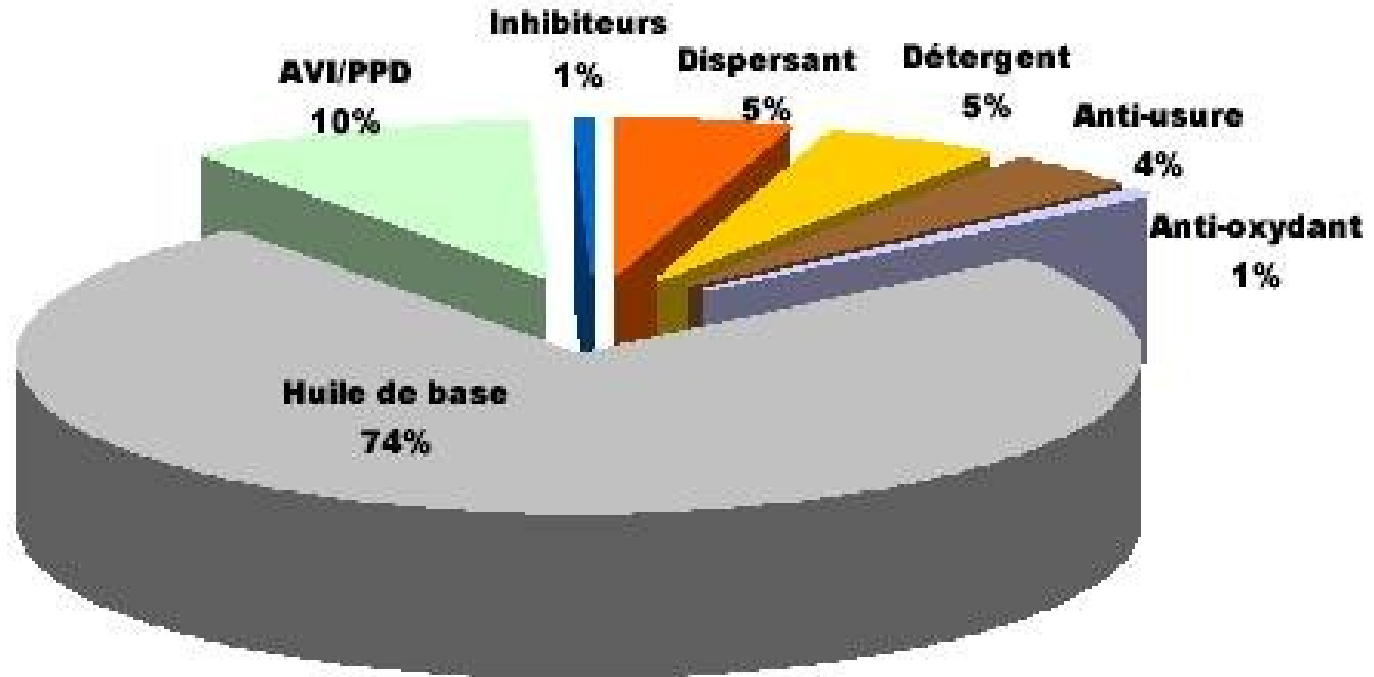
- Dễ hòa tan trong dầu và không phản ứng với dầu*
- Không hoặc ít tan trong nước*
- Không ảnh hưởng đến tác dụng nhũ hóa của dầu*
- Không bị phân hủy bởi nước và kim loại*
- Không gây ăn mòn kim loại*
- Không bị bốc hơi ở nhiệt độ làm việc*
- Không làm tăng tính hút ẩm của dầu*
- Hoạt tính có thể kiểm tra được*
- Không hoặc ít độc, rẻ tiền, dễ kiếm*

Thành phần dầu thương phẩm

- Dầu động cơ đa cấp (ex: 10W40)
 - HDB I 54%
 - HDB II, III 20%
 - AVI 9,7%
 - Phụ gia chống đông 0,3%
 - Phụ gia gói 16%
- Dầu tàu thủy
 - BSS 90%
 - Phụ gia tẩy rửa 10%
- Dầu công nghiệp
 - HDB 98,5%
 - Phụ gia chống đông 0,3%
 - Phụ gia gói 1,2%

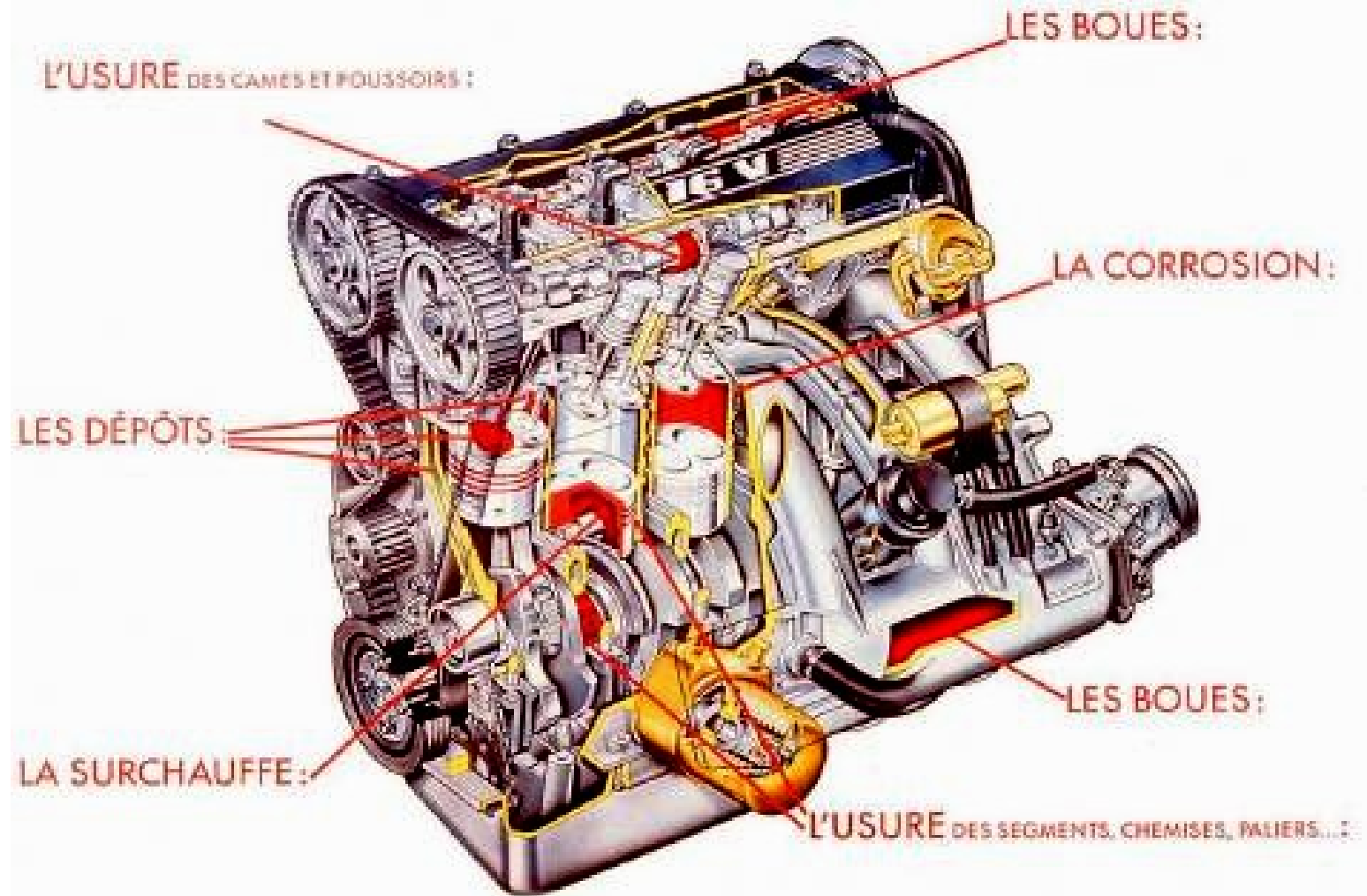
(chủ yếu phụ gia chống oxy hóa, chống ăn mòn, chống tạo bọt)

Thành phần của dầu động cơ



Dầu 10W40

Yêu cầu đối với dầu động cơ



Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.1. Phụ gia chống đông

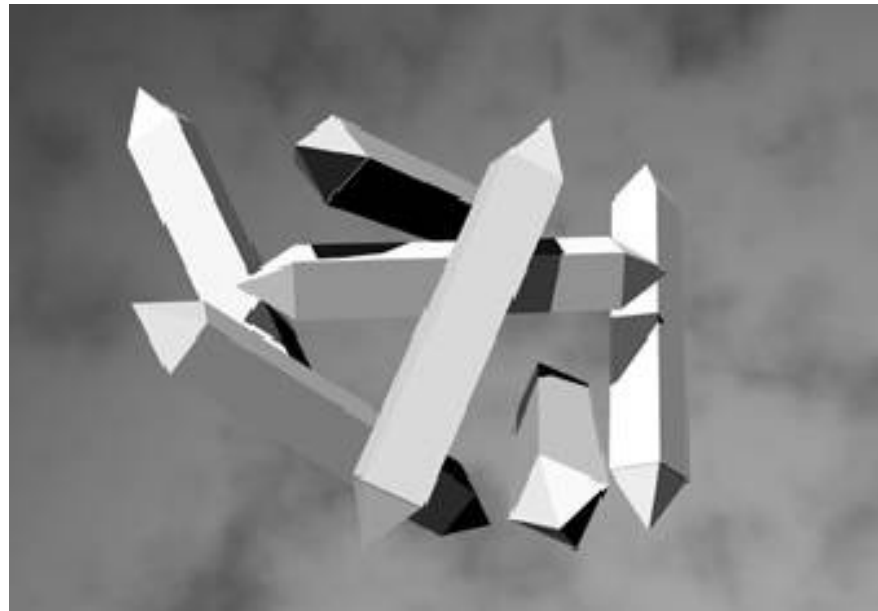
Additif anti – congelant

Abaisseur de point d'écoulement

Pour point depressant PPD

Tại sao cần Phụ gia chống đông?

- Thành phần của dầu khoáng:
 - *Carbone aromatique*: 5 ÷ 10%
 - *Carbone naphտénique*: 20 ÷ 30%
 - *Carbone paraffinique*: 60 ÷ 70%
- Đặc trưng của paraffine:

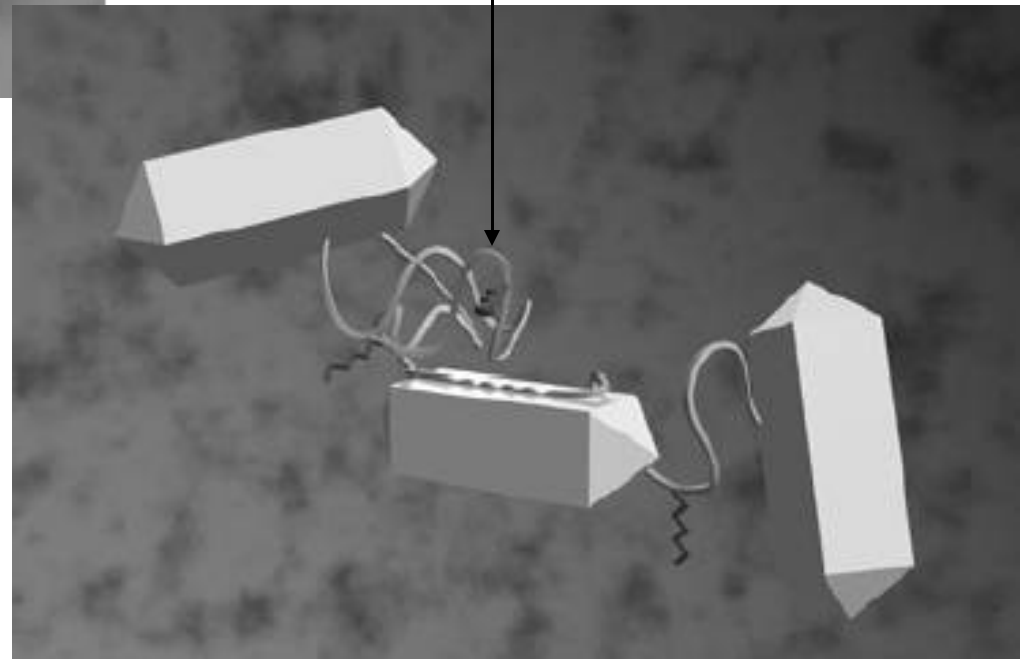
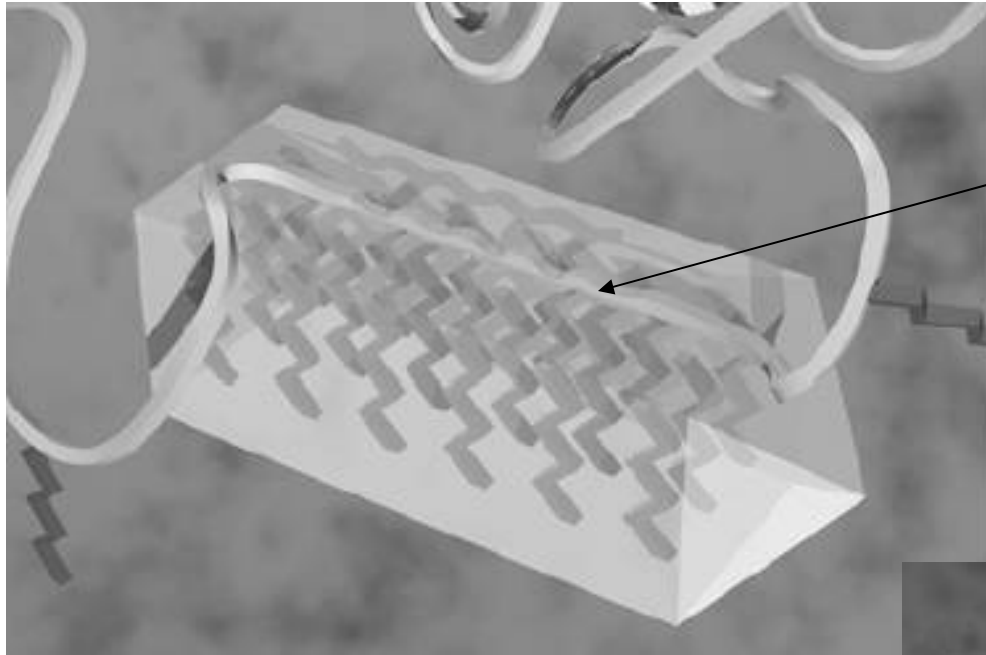


Chức năng của PPD

PPD

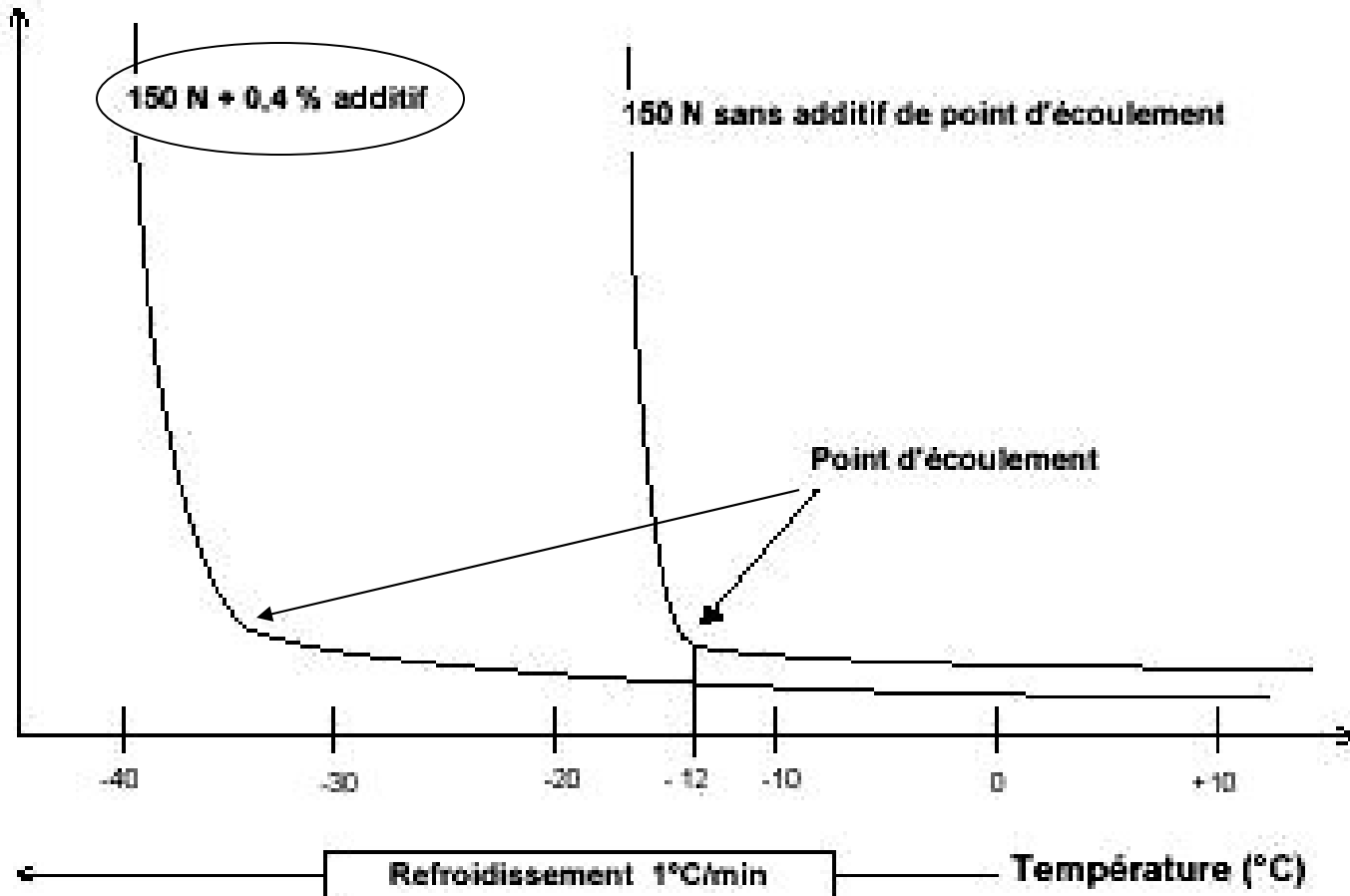
b) Ngăn cản **sự kết tụ** của các tinh thể

a) Giới hạn **sự gia tăng kích thước** của các tinh thể

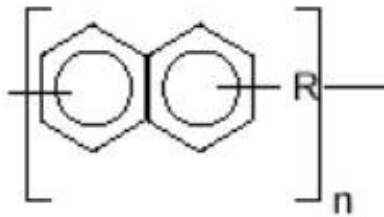


Ứng suất trượt = f(nhiệt độ)

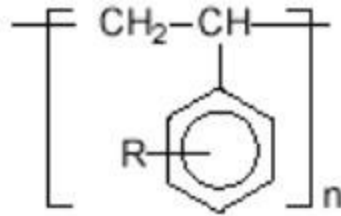
Contrainte (Pa)



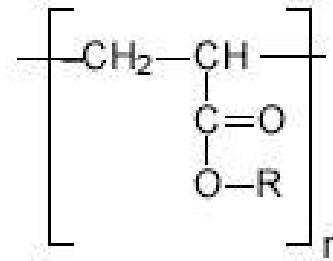
Một vài PPD



Polyalkylnaphtalènes
(R : C₁₄ à C₂₄)

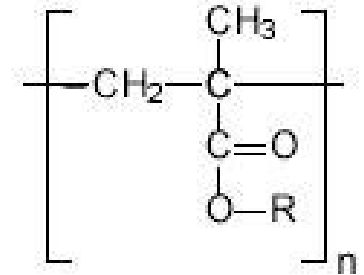


Polystyrène alkylé



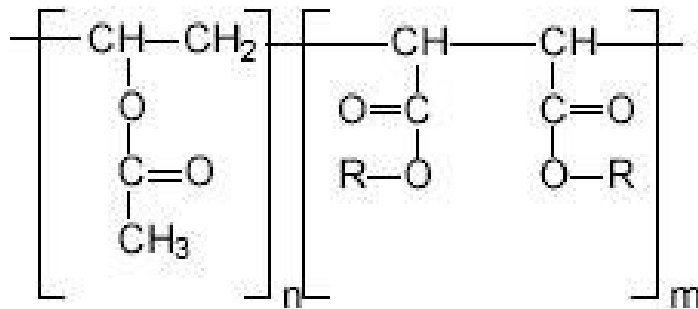
Polyacrylate

et

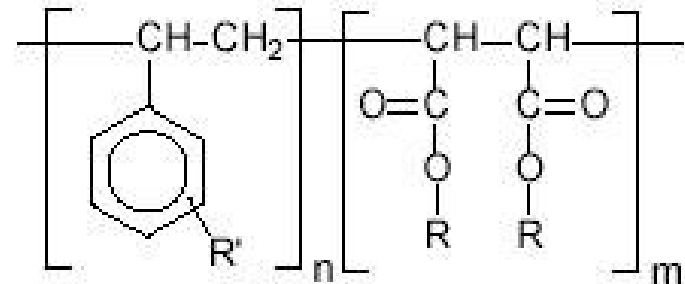


Polyméthacrylate d'alkyle

(R : C₁₂ à C₂₄)



Copolymère acétate de vinyle - fumarate d'alkyle



Copolymères styrène-maléate d'alkyle

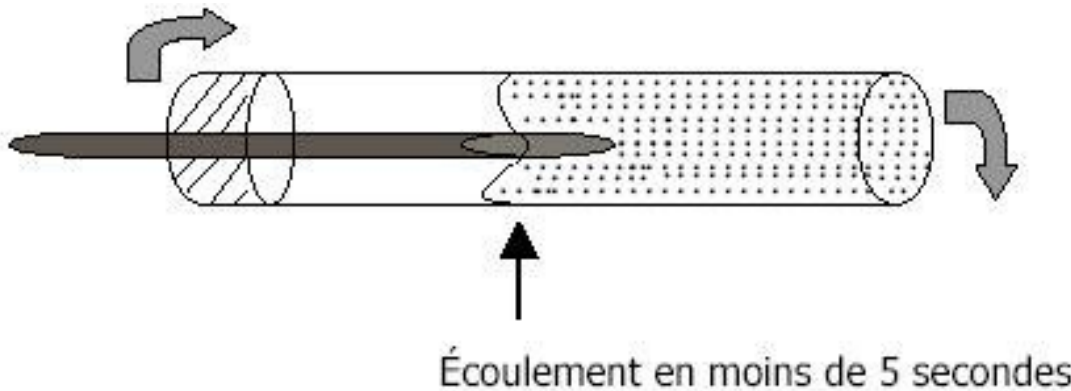
Ảnh hưởng của PPD đến khả năng hoạt động ở nhiệt độ thấp của dầu

1. Điểm vẫn đục:



PPD không làm thay đổi điểm vẫn đục của dầu

1. Điểm chảy:



PPD làm giảm điểm chảy

Điểm chảy = f(% PPD)

PPD (%pds)	Huile minéral 150NS	Huile hydrocraquée HC4	Huile hydroisomérisée HVI 5.2
0	-12°C	-24°C	-18°C
0.1	-20°C		-27°C
0.2	-33°C		-30°C
0.3	-36°C	-30°C	-33°C
0.4	-39°C		-30°C
0.5	-39°C	-30°C	-27°C

Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.2. Phụ gia cải thiện chỉ số độ nhớt

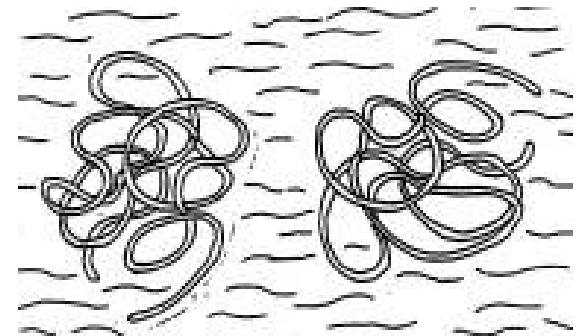
Modificateur d'Indice de viscosité

Viscosity Index Improver

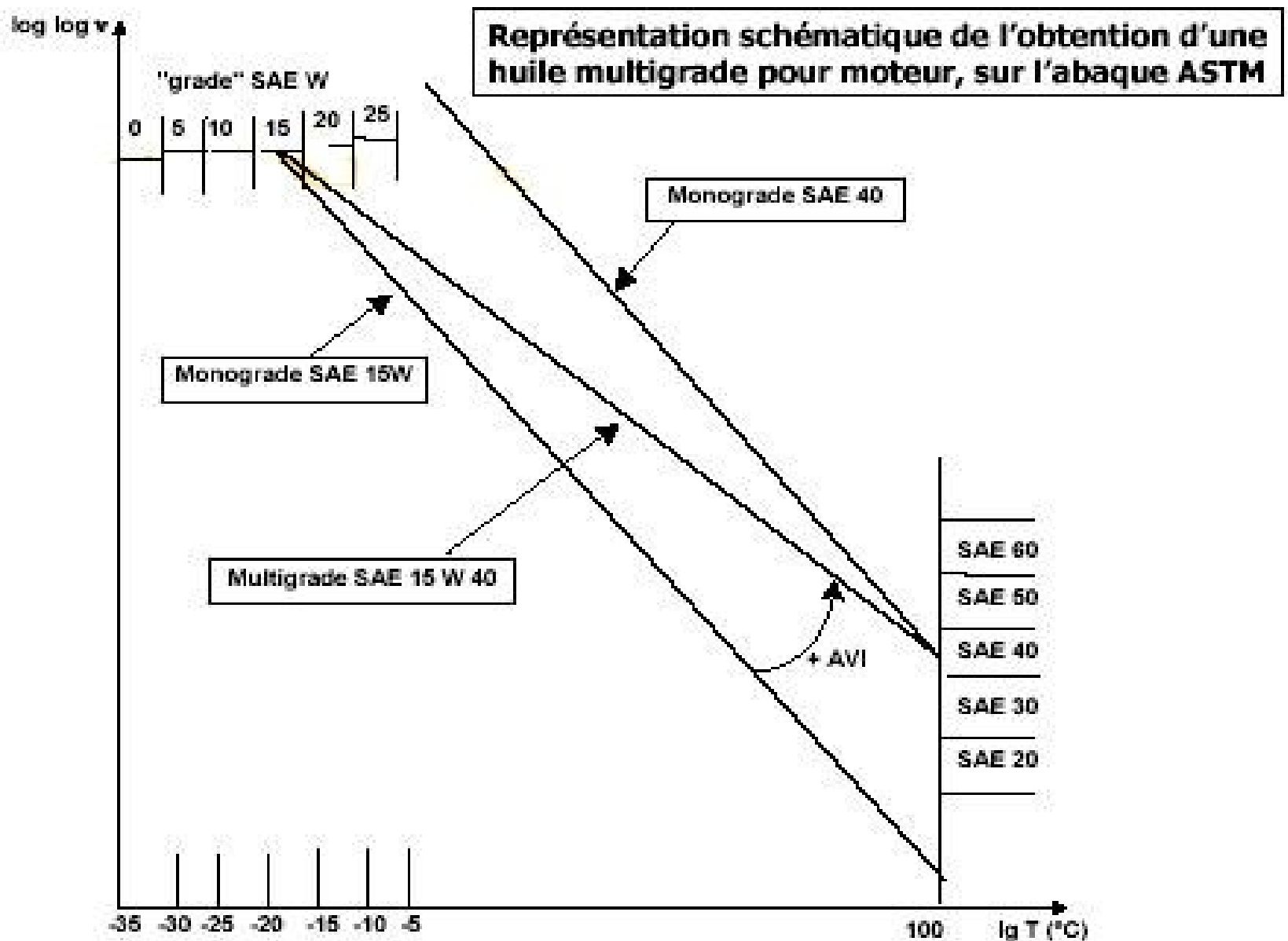
Améliorant d'Indice de viscosité

Là các polyme (có trọng lượng phân tử lớn và mạch dài) tan được trong dầu có tác dụng làm giảm sự thay đổi độ nhớt của dầu theo nhiệt độ

⇒ pelote polyme



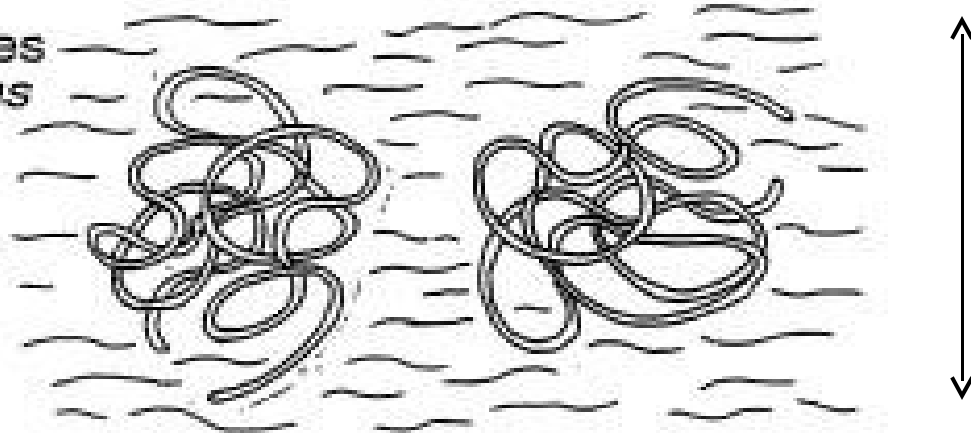
Khả năng cải thiện chỉ số độ nhớt của AVI



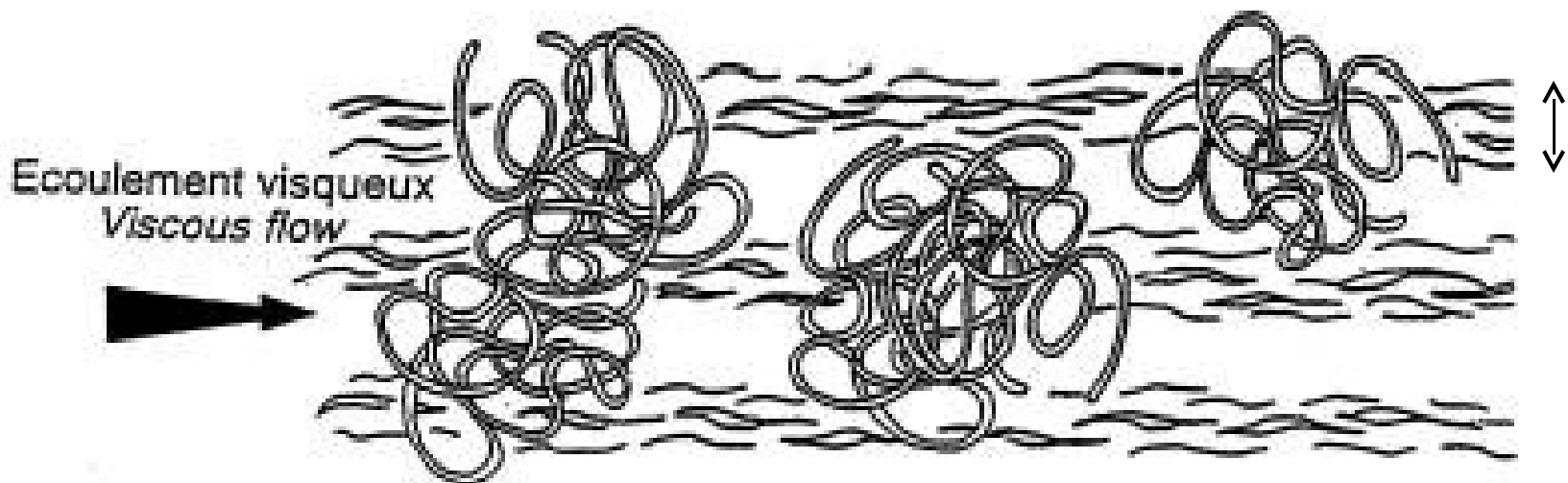
Chức năng của AVI

- ở T thấp:

- Interactions élevées
Strong interactions

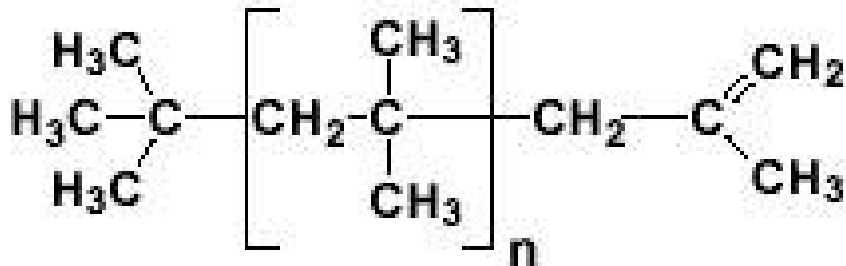


- ở T cao:

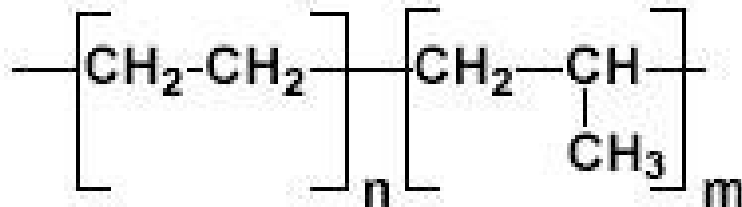


Các loại AVI

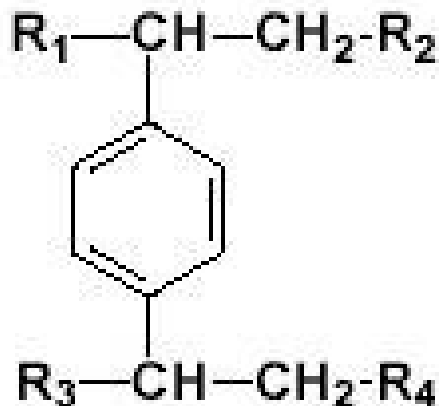
- Polymères hydrocarbonés (apolaires)



Polyisobutylènes (PIB)
(n : degré de polymérisation)



Copolymères d'oléfines (OCP)
(éthylène-propylène)

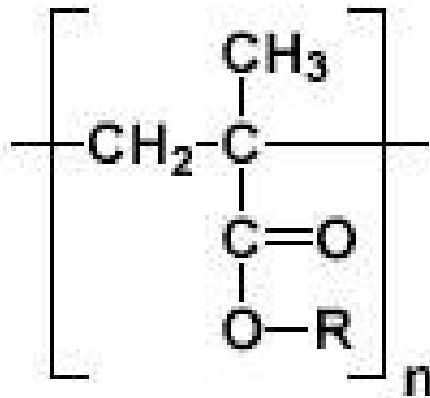


Copolymères "étoile"
isoprène-styrène-divinylbenzène

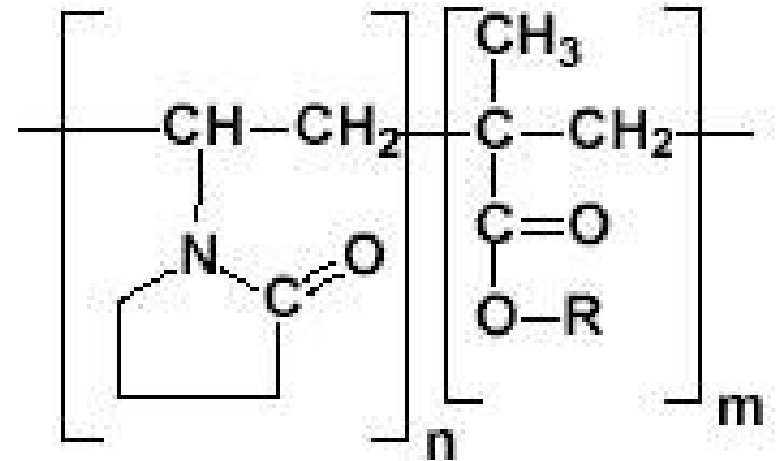
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 =$
Copolymères diène-styrène-diène hydrogénés

Các loại AVI (tt)

- Polymères d'ester (polaires)



Alkylpolyméthacrylate
(R = C₁, C₁₂, C₁₈)



Polyméthacrylate dispersant
à base de n-vinylpyrrolidone

Các loại AVI (tt)

1. Polymère OCP – PMA:

- Polyme hóa méthacrylate trong dung dịch của copolyme olefine (ex: ethylène và propylène)
- Cho phép cải thiện hoạt tính của OCP ở nhiệt độ thấp
- Giảm giá thành so với PMA tinh khiết

2. Méthacrylate d'alkyle – styrène

- PMA – styrène

• Méthacrylate d'alkyle – α -oléfine

- oligome hóa một PMA và một α -olefine
- khả năng làm đặc nhỏ hơn các AVI khác

Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.3. Phụ gia tẩy rửa

Phụ gia phân tán

Additif détergent

Additif dispersant

Là các cấu tử được sử dụng để ***tránh sự hình thành cặn trong động cơ xăng và động cơ diezen***

Phụ gia tẩy rửa và phụ gia phân tán

- Nguồn gốc của cặn trong động cơ :
 - **Gazole và xăng**
 - **Lub**
- **Hậu quả:**
 - ăn mòn và mài mòn các chi tiết cơ khí \Rightarrow giảm độ bền
 - làm đặc dầu \Rightarrow giảm khả năng bôi trơn
 - đóng lớp bùn đen trong carter

Phụ gia tẩy rửa và phụ gia phân tán

- **Vai trò:**

- tránh sự hình thành cặn: tác dụng anti - oxydant
- tẩy sạch vernis và cặn cacbon : tác dụng xả phòng
- giữ cho bồ hóng, cặn lưu trong dầu : tác dụng phân tán
- trung hòa các hợp chất axit sinh ra: tính bazơ của phụ gia

Phụ gia tẩy rửa

- Đặc trưng:
 - là các hợp chất cơ kim có cực
 - tạo tro dưới dạng oxyt hay muối sulfat kim loại khi bị cháy
- Các kim loại thông dụng: Ca, Mg, K, Ba, Na
- Tồn tại 3 họ phụ gia tẩy rửa:
 - *Sulfonate*
 - *Phénate sulfurisée*
 - *Salicylate*

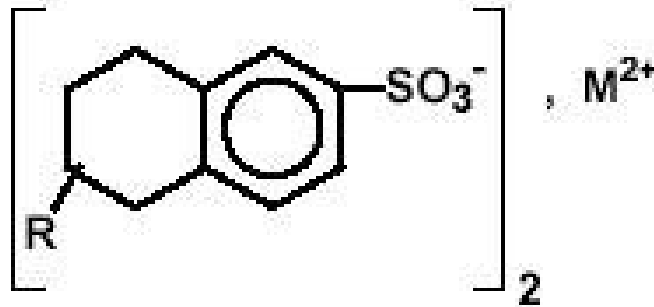
Sulfonate

- **Sulfonate dầu mỏ:**

- thu được khi sulfo hóa phân đoạn dầu chưng cất giàu aromatique hoặc sản phẩm phụ của quá trình sản xuất dầu trắng



- sau đó trung hòa bằng một bazơ



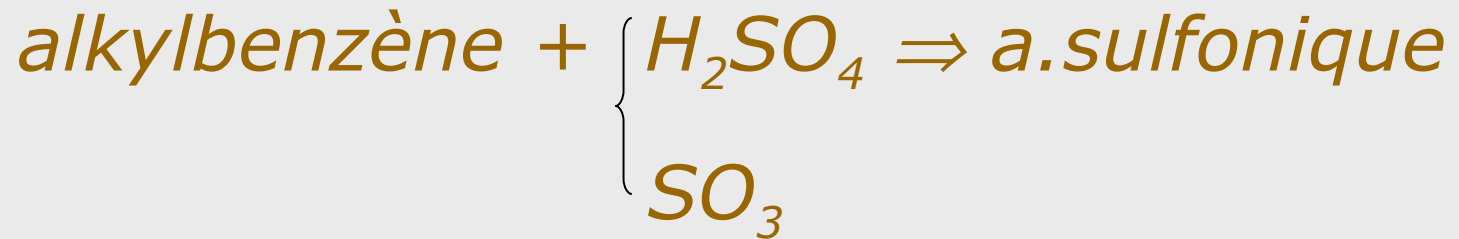
M = Ca, Mg, Ba

Sulfonate neutre

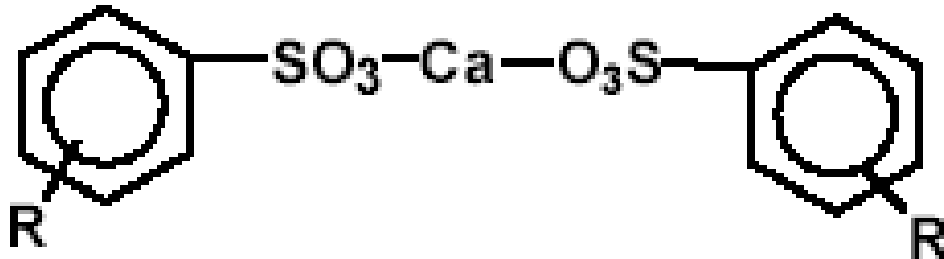
Sulfonate trung tính

Sulfonate (tt)

- **Sulfonate tổng hợp:**
+ sulfo hóa alkylbenzène



+ sau đó trung hòa bằng một bazơ



Sulfonate

- **Sulfonate kiềm cao:**

- “quá kiềm” hóa (suralcalinisaton) sulfonate trung tính:

*sulfonate kim loại + hydroxyde kim loại + CO₂
xúc tác: methanol / Cấu tử mong muốn: CaCO₃*

- tùy theo mức độ “quá kiềm”, thu được các sulfonate có tính kiềm khác nhau

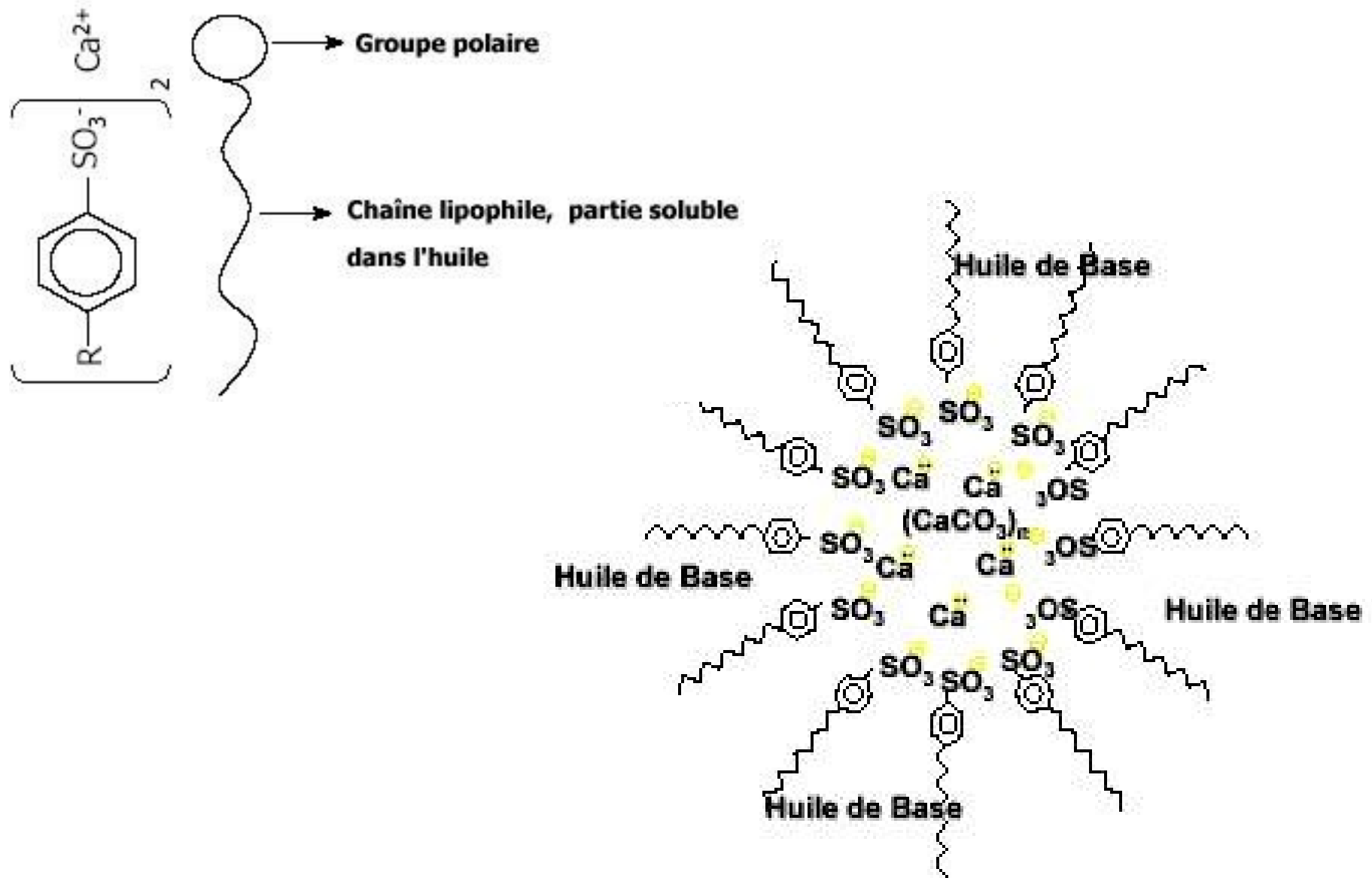
LOB / MOB / HOB / HHOB

- Đánh giá bằng chỉ số bazơ BN

- *LOB : BN = 20*

- *HHOB : BN = 400*

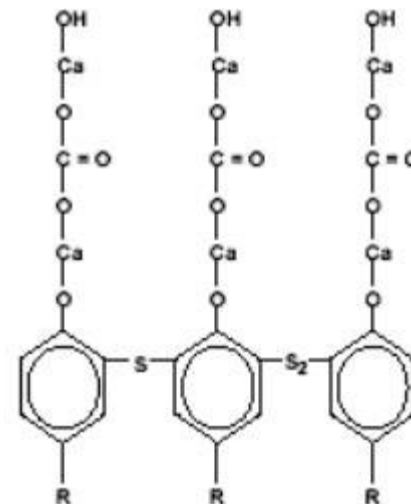
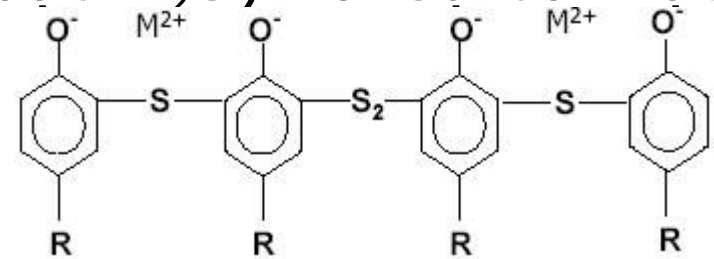
Cấu trúc mixen của kiềm cao



Phénate Sulfurisée

- **Tổng hợp:**

- Alkyl hóa phénol bởi 1 oléfine có nhánh C_{12} (tétramère của propylène)
- Sulfo hóa (bằng S lỏng hoặc H_2S) với sự có mặt của ethylène glycol
- Trung hòa bằng 1 bazơ $M(OH)_2$ ($M = Ca, Mg$)
- “Quá kiềm” hóa bằng phản ứng với $Ca(OH)_2$ và CO_2 với sự có mặt của alcohol (méthanol, éthyhexanol, décanol)



Châines polycarbonate

Phénate Sulfurisée

- **Cơ chế hoạt động:**

- Liên kết S-S (cầu S) biểu hiện tính năng khác nhau khi nhiệt độ thay đổi:

- ở nhiệt độ rất cao: tác dụng chống oxy hóa



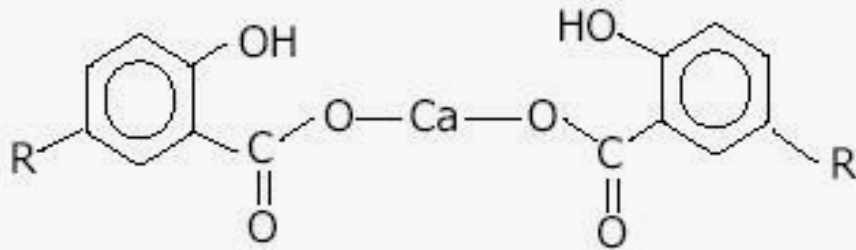
- ở nhiệt độ thấp hơn: tác dụng xà phòng

- Mạch polycarbonate rất kiềm, trung hòa các axit có mặt trong dầu

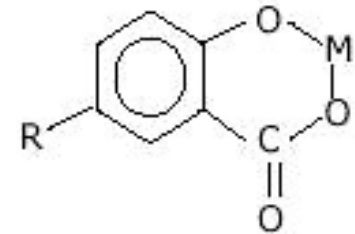
Salicylate

- **Tổng hợp:**

- Alkyl hóa phenol bởi 1 oléfine thẳng $C_9 \div C_{16}$
- Trung hòa bằng NaOH hoặc KOH
- Carboxyl hóa dưới áp suất CO_2
- Trao đổi cation: phản ứng với $CaCl_2$ hoặc $MgCl_2$



Structure linéaire



Structure cyclique

- Qua kiềm hóa bằng phản ứng với $Ca(OH)_2$ hoặc $Mg(OH)_2$ và CO_2
- ⇒ $CaCO_3$ và $MgCO_3$ sẽ phân tán trong dung dịch salicylate

Salicylate

- **Cơ chế hoạt động:**

- *Liên kết O-Ca-O bị cắt theo các cách khác nhau tùy thuộc vào nhiệt độ:*
 - Cắt homolithique: tác dụng chống oxy hóa
 - Cắt thông thường: tác dụng xà phòng
- *Mạch polycarbonate rất kiềm, trung hòa các axit có mặt trong dầu*

Phụ gia tẩy rửa hỗn hợp

- Hỗn hợp của:
 - *Phénate sulfurisée và salicylate*
 - *Phénate sulfurisée và sulfonate*
- Mỗi hỗn hợp thể hiện tính chất của các hợp chất riêng lẻ

Phụ gia phân tán

- Đặc trưng:
 - là các polyme hữu cơ
 - có chứa O hoặc N
 - không chứa kim loại

⇒ **phụ gia không tro**
- Tồn tại dưới 3 dạng:
 - alkényl succinimide
 - ester succinique
 - base de Mannich



Haut niveau
de dispersion

Faible niveau
de dispersion

Alkényl succinimide

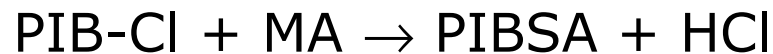
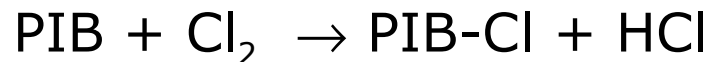
- Tổng hợp: qua 2 bước

1. Sản xuất anhydride polyisobutéryl succinique (PIBSA): bằng phản ứng giữa polyisobutène PIB và anhydride maléique MA. Có 2 cách sản xuất:

- bằng nhiệt:



- phản ứng với Clo:



- Lưu ý:

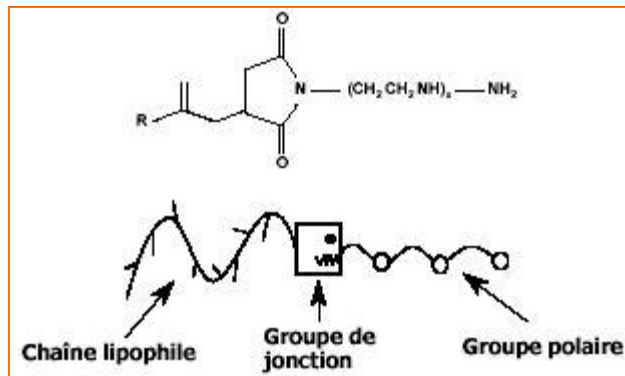
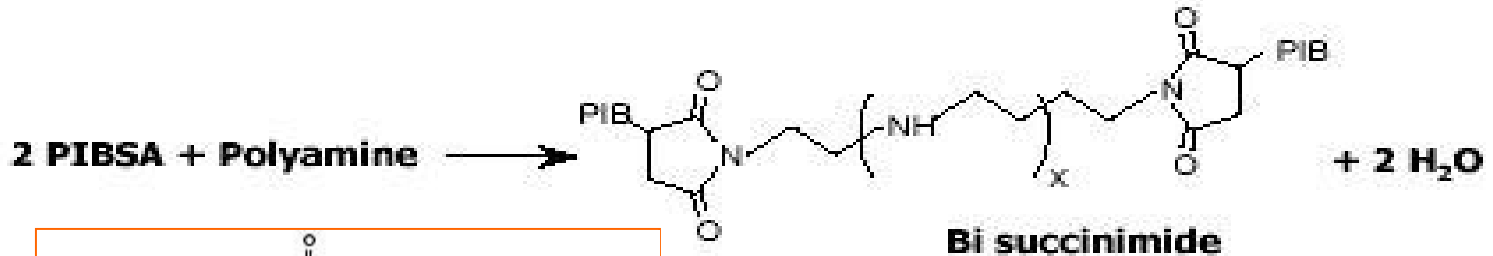
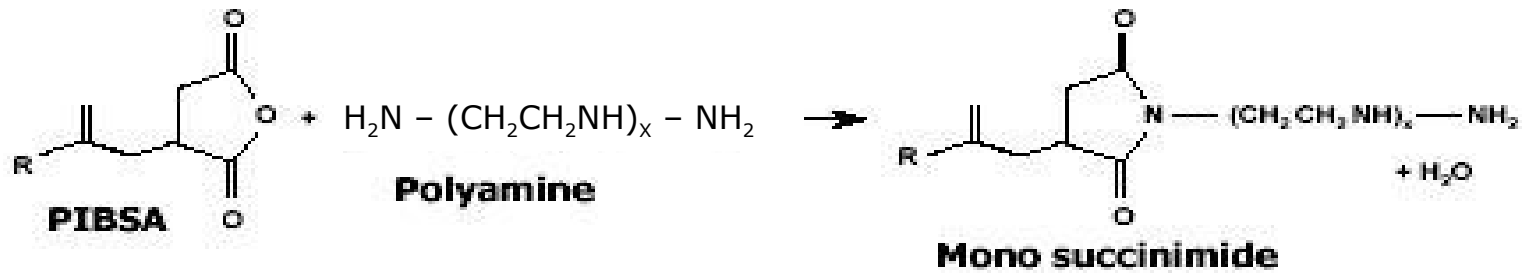
+ Các PIB có $M = 500 \div 2300$

+ Với cách 2, thành phẩm succinimide cuối cùng có chứa $500 \div 3000$ ppm Cl

Alkényl succinimide

- Tổng hợp (tt):

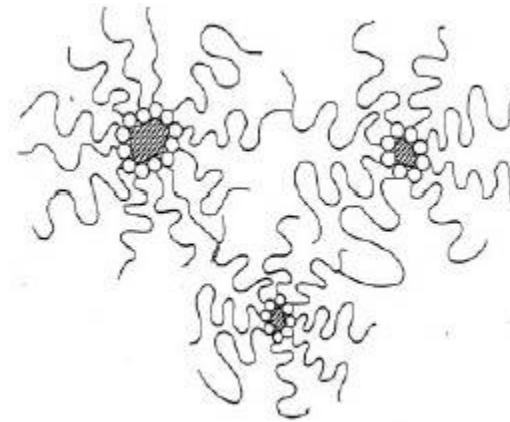
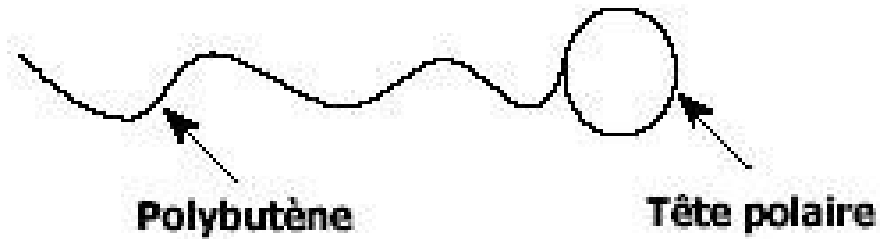
1. Trung hòa PIBSA bằng 1 polyamine tạo succinimide:



← Cấu trúc chung

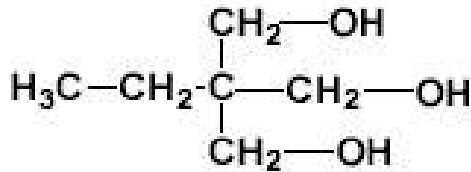
Alkényl succinimide

- **Cơ chế hoạt động:**

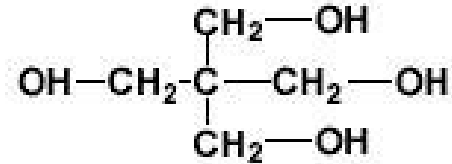


Ester succinique

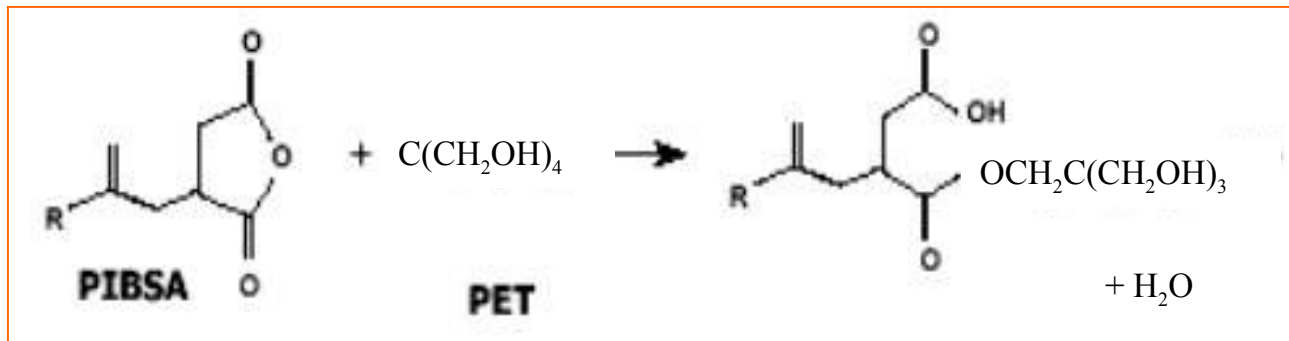
- Tổng hợp: qua 2 bước
 - tổng hợp PIBSA
 - phản ứng giữa PIBSA với polyol như triméthylol propane (TMP) hoặc penta érythrithol (PET)



Triméthylolpropane



Pentaérythrithol



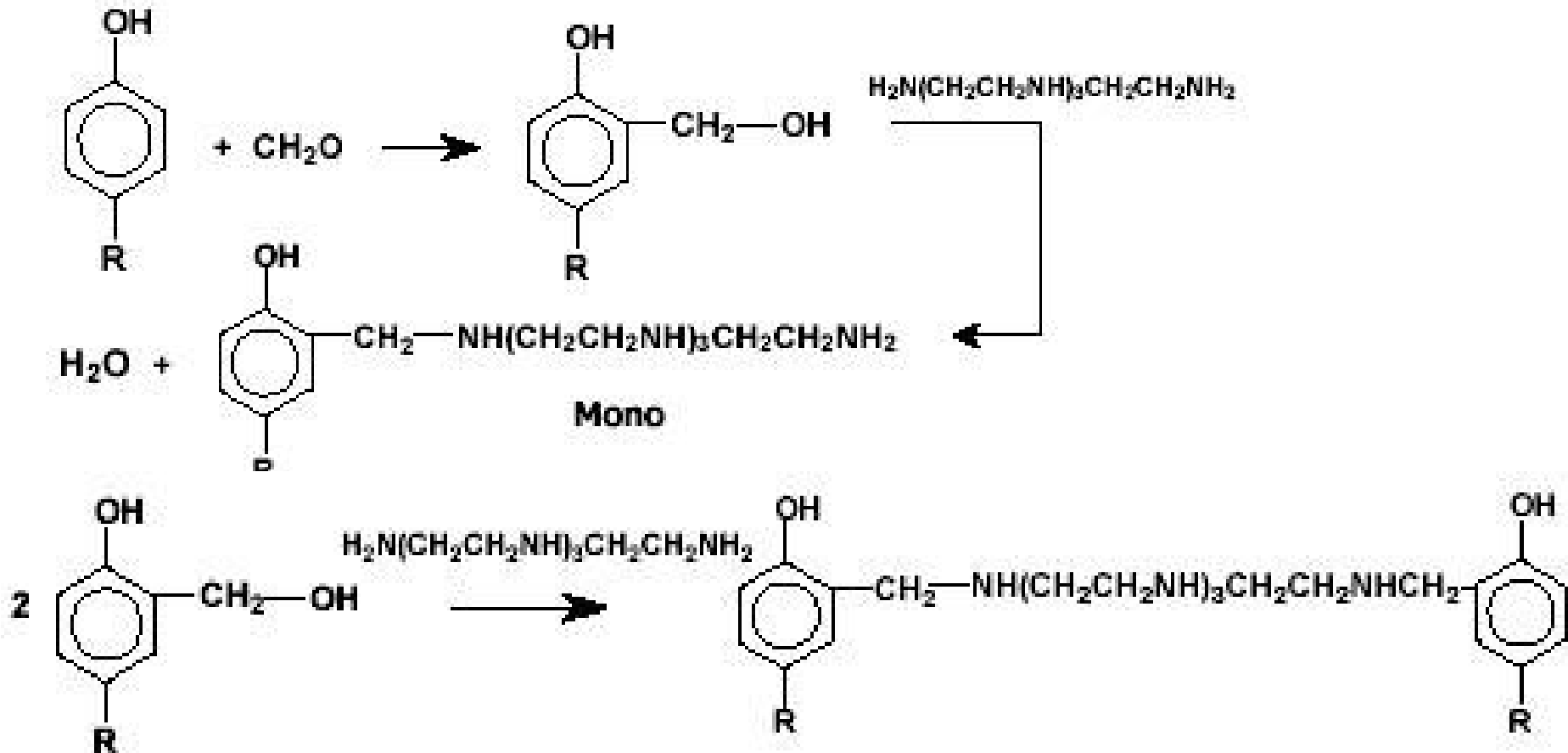
Ester succinique

- Cơ chế hoạt động: như succinimide
 - Ưu nhược điểm:
 - kém bền nhiệt so với succinimide
 - không tấn công vật liệu Élastomère fluoré
 - khả năng phân tán kém hơn succinimide
- ⇒ được sử dụng hỗn hợp với succinimide

Base de Mannich

- Tổng hợp:

- phản ứng giữa alkylphénol với polyéthylène amine, có mặt của formaldéhyde



Base de Mannich

- Cơ chế hoạt động: như succinimide
 - Ưu nhược điểm:
 - là hợp chất có cực, khả năng phân tán cao
 - mức độ tấn công vật liệu Élastomère fluoré lớn
- ⇒ sử dụng trong những trường hợp không dùng Élastomère fluoré

Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.4. Phụ gia chống mài mòn

Phụ gia cực áp

Phụ gia biến tính ma sát

Anti - usure

Extrême pression

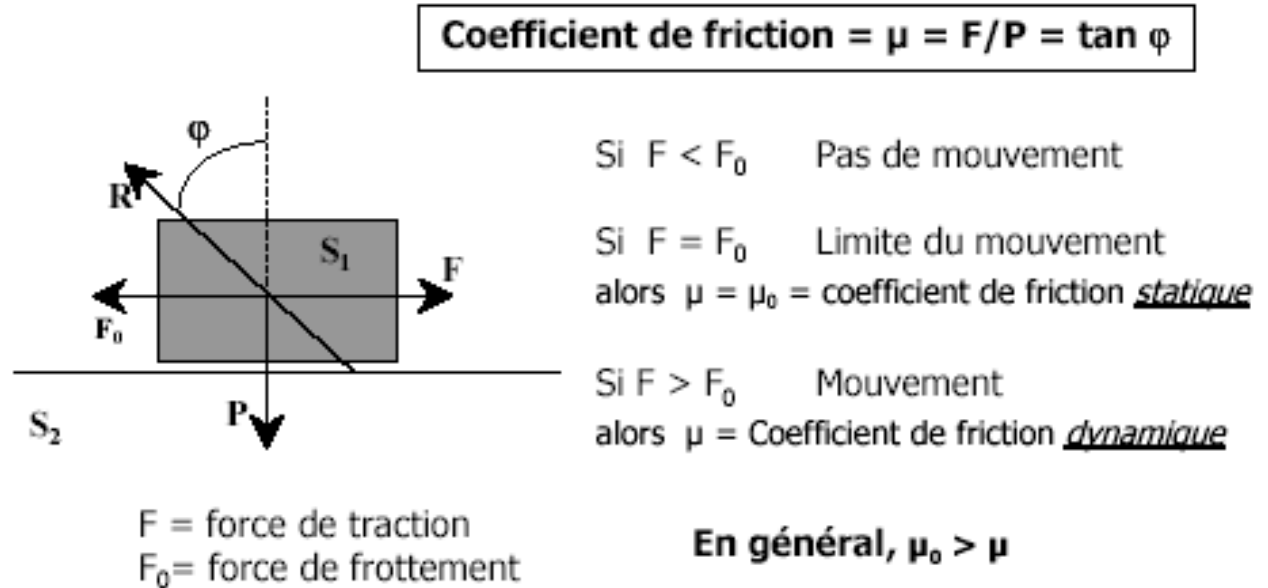
Modificateur de friction

4. Phụ gia tribologie

- **Vai trò của các phụ gia tribologie:**
 - *giảm mài mòn các chi tiết cơ khí do tiếp xúc: kéo dài thời gian làm việc của thiết bị*
 - *giảm ma sát: tiết kiệm năng lượng, nhiên liệu*
 - *biến tính ma sát: tối ưu hóa hoạt động của thiết bị (khi thay đổi vận tốc trong hộp, phanh dầu)*
- **Điều kiện sử dụng:**
 - **Anti-usure:** áp suất làm việc thấp, trung bình
 - **Extrême pression:** tải trọng lớn, áp lực cao
 - **Modificateur de friction:** không có mài mòn

1. Ma sát

• Sự ma sát



$\forall \mu$ và μ_0 phụ thuộc vào:

- bản chất chi tiết rắn
- độ nhám bề mặt vật liệu rắn
- tải trọng (lực P)
- kiểu tiếp xúc: được bôi trơn hay không

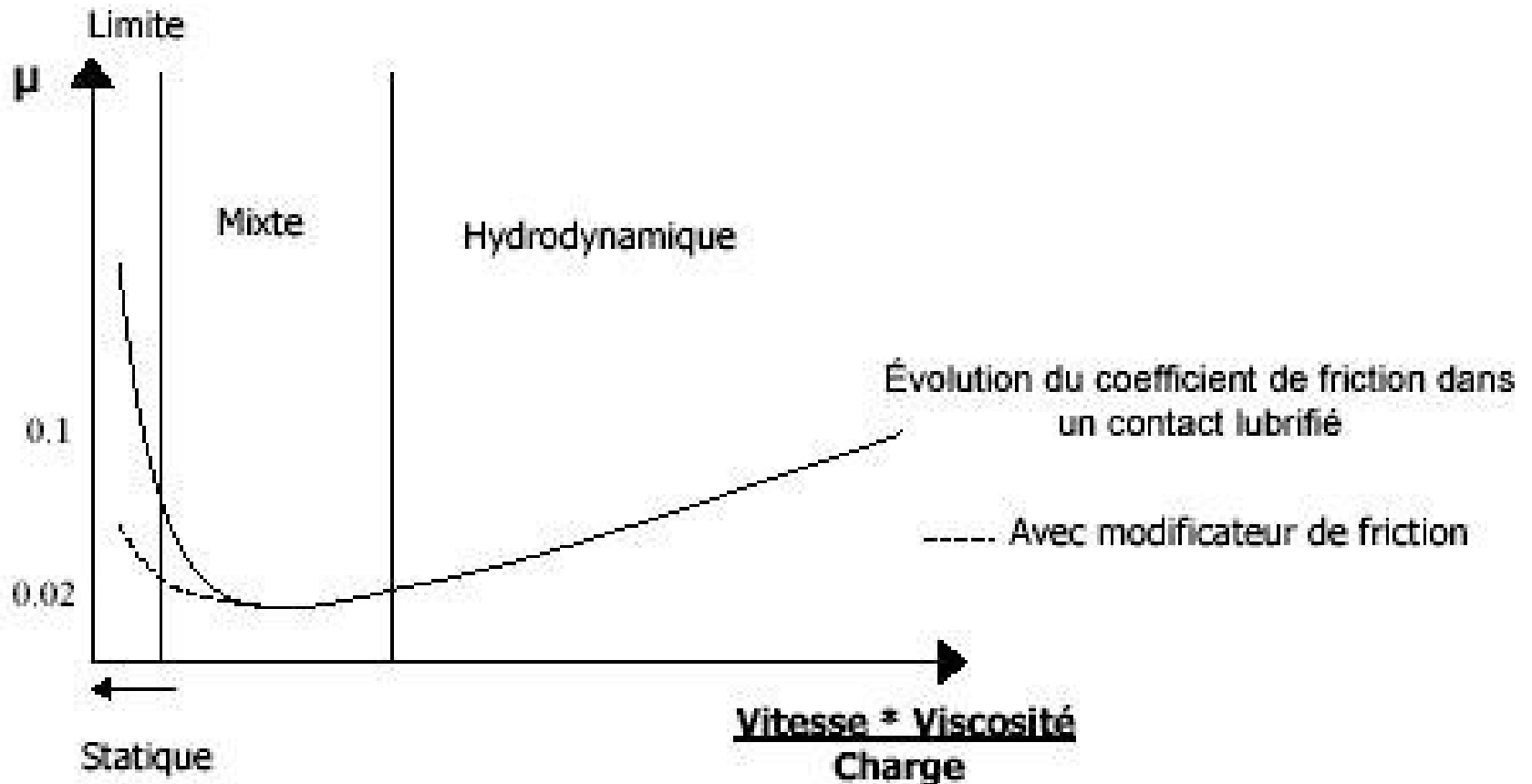
• Trường hợp tiếp xúc có bôi trơn:

$$\mu = f[(\text{viscosité} \times \text{vitesse}) / \text{charge}]$$

Ma sát

- Chế độ bôi trơn:

Đường cong Stribeck



Ma sát

- Hệ số ma sát phụ thuộc chế độ bôi trơn:
 - **contact acier/acier**

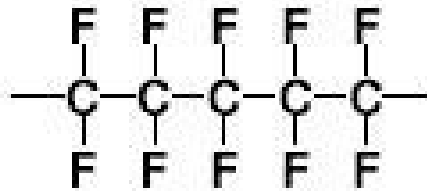
Régime	μ	Usure	Apport du Lub
Hydrodynamiqu	0.01 à 0.05	Nulle à faible	Viscosité
Mixte	0.05 à 0.15	Faible à	Anti-usure
Limite	0.05 à 0.2	légère Legere	EP
Frottement sec	0.2 à 1.5	Légère à	Pas de lub

Matériaux	Lubrification	μ	Commentaires
Acier / acier	Sèche	0.2 à 1.5	
Acier / acier	Limite	0.05 à 0.2	
Acier / bronze	Limite	0.1 à 0.16	
Mo / acier	Limite	0.8	Usure de l'acier
Papier / acier	Limite	0.11	Usure du papier

Nếu tiếp xúc được bôi trơn: hệ số ma sát giảm

Cơ chế hoạt động của MF

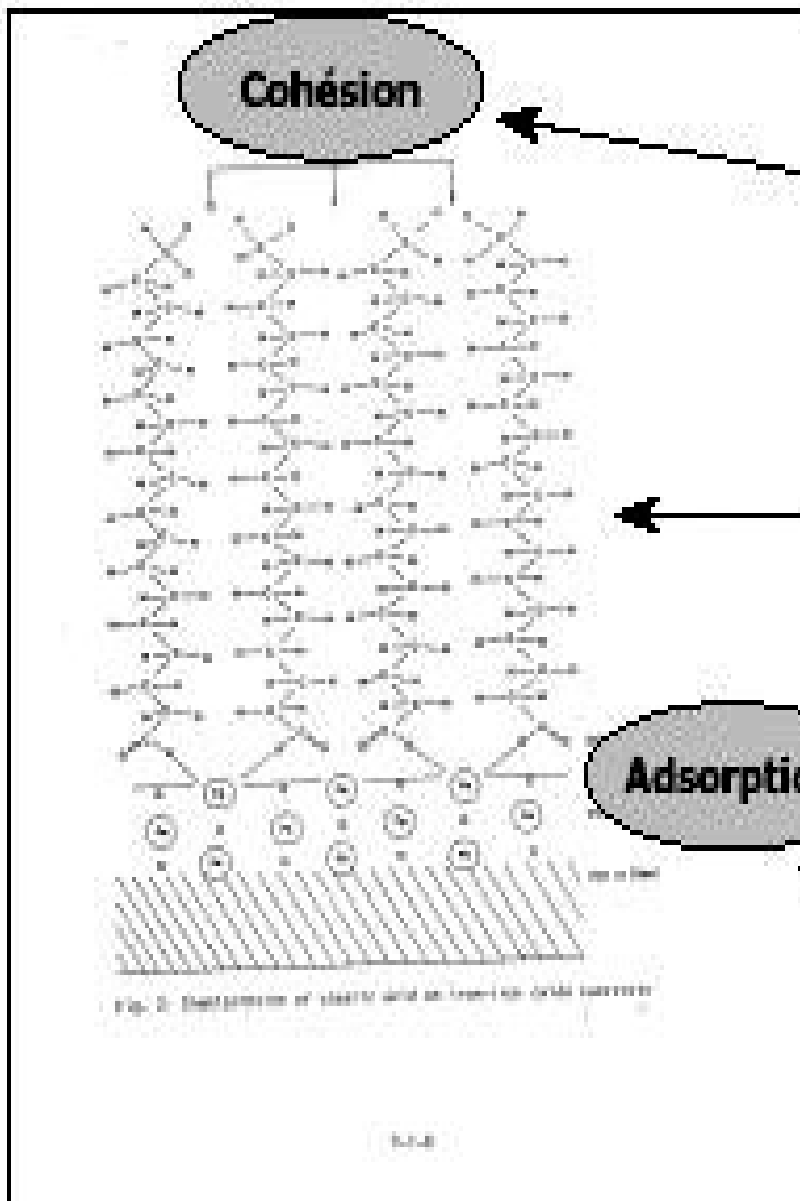
- Xen vào giữa các bề mặt tiếp xúc 1 lớp vật liệu rắn:
 - màng graphite
 - màng bisulfure de molybdène MoS_2
 - polyme Polytétra fluoroéthylène (Téflon®)



⇒ chất bôi trơn rắn

- Cho HPVL hoặc HPHH bằng các hợp chất có cực:
 - Rượu mạch dài
 - Amine, amide béo
 - Ester béo
 - Acide béo (a. oléique hoặc a. stéarique)

Ma sát



Configuration

Des molécules allongées fonctionnent mieux que des molécules «touffues» (très branchées)

Chaînes longues

Nombre de carbones > 10

Plus la chaîne est longue, plus le film adsorbé est épais

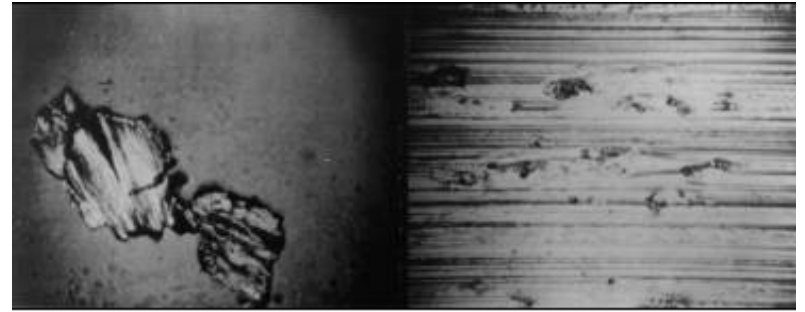
Adsorption

Tête polaire

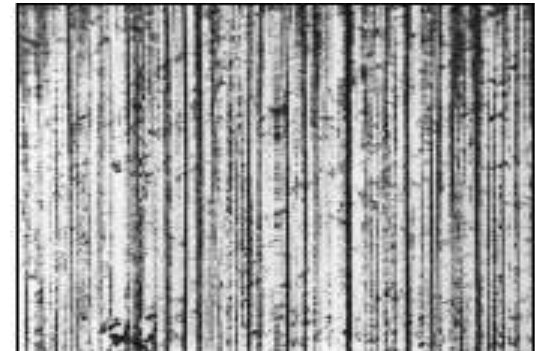
Plus la polarité est forte, plus le film est adsorbé sur la surface

2. Mài mòn

- Các dạng mài mòn bề mặt:
 - **Mài mòn kết dính (usure adhésive):** *ma sát KL/KL giữa 2 bề mặt gỗ ghề khi màng dầu trở nên quá mỏng và tải trọng lớn*



- **Mài mòn hạt (usure abrasive):** *khi giữa 2 bề mặt kim loại có xuất hiện hạt rắn cứng*



Các dạng mài mòn bề mặt (tt)

- **Mài mòn do ăn mòn (usure corrosive):** *do ăn mòn oxy hóa khử của các hợp chất acide (H_2SO_4 , HNO_3 , acide carboxylique, sản phẩm quá trình cháy)*
- **Mài mòn mỏi (usure par fatigue):** *bề mặt kim loại bị phá hỏng khi chịu tác động cơ học hay tác dụng nhiệt được lặp đi lặp lại nhiều lần*
- **Mài mòn do hiện tượng khí xâm thực (usure par cavitation còn gọi usure érosive):** *do sự va đập khi các túi khí trong dầu (hơi nước, khí cháy...) bị phá vỡ với tốc độ lớn*
 - ⇒ nóng chảy cục bộ ⇒ fissure ⇒ sự thủng lỗ (perforation)

Mài mòn

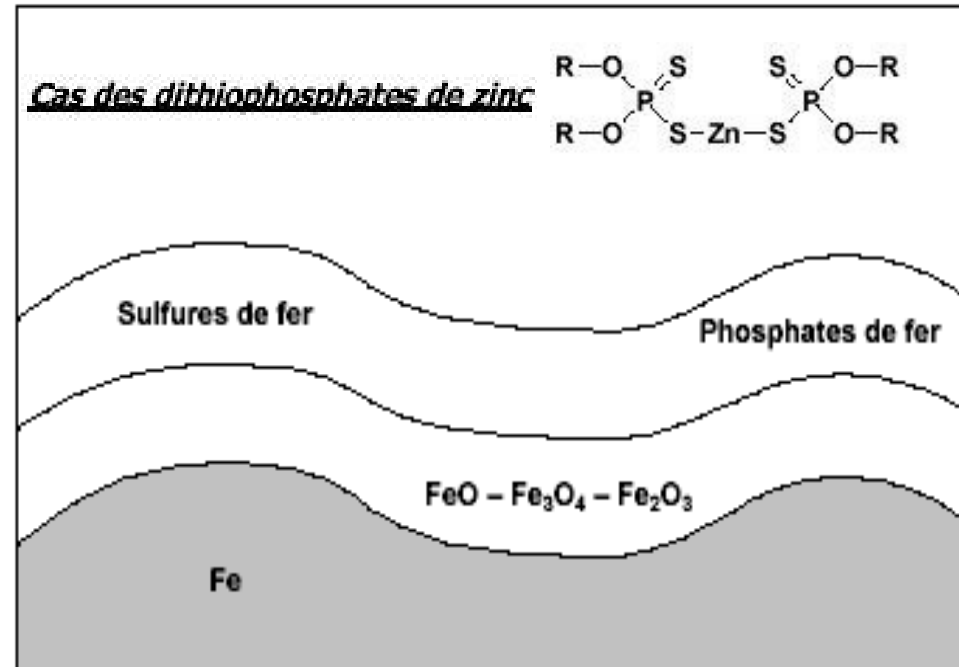
- Phụ gia sử dụng:

- Usure abrasive, corrosive, par fatigue: anti – usure
- Usure adhésive, par cavitation: EP vì chịu lực tác động, tải trọng lớn

- Cơ chế hoạt động:

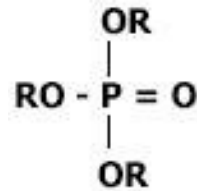
1. HPVL trên lớp oxy sắt
2. Phân hủy hóa học
3. HPHH các sản phẩm đã phân hủy

⇒ tạo lớp bảo vệ trên bề mặt



Anti-usure: Hợp chất của phospho

- **Phosphate:**

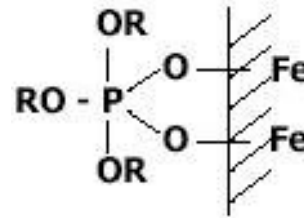
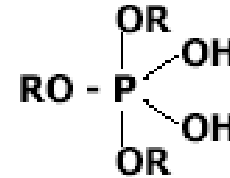


R : chaînes courtes

–HPVL trên bề mặt kim loại

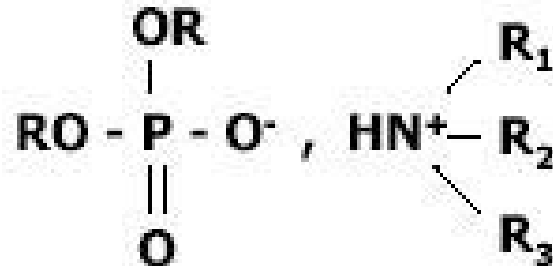
–Thủy phân

–HPHH trên bề mặt KL

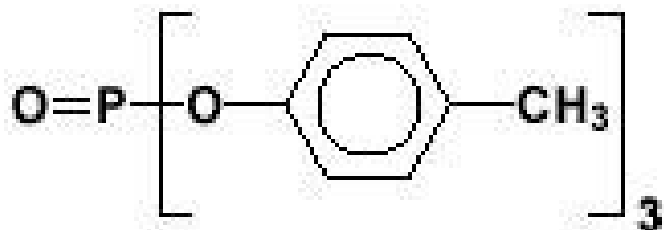


- **Phosphate amine:**

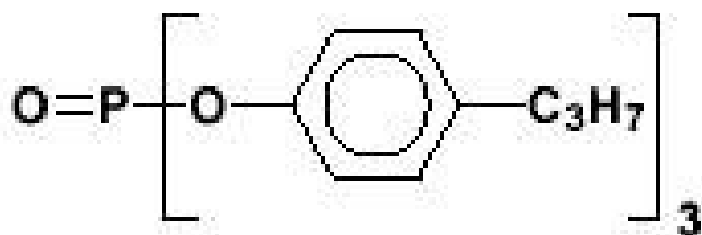
–HPHH trực tiếp trên bề mặt kim loại



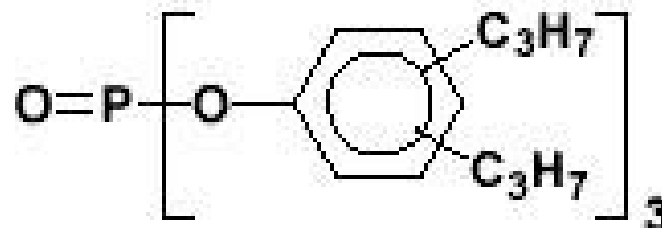
Một vài hợp chất của phospho



Tricrésylphosphate



Tri-isopropylphénylphosphates



Phosphites



Phosphonates



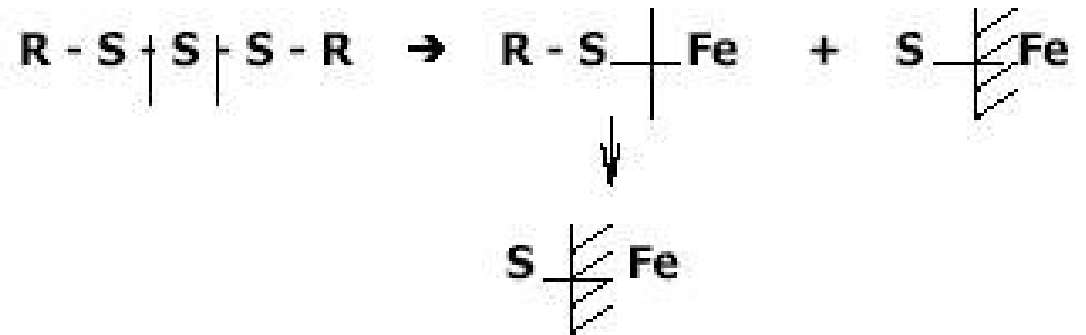
Phosphinates



Phosphoramidates

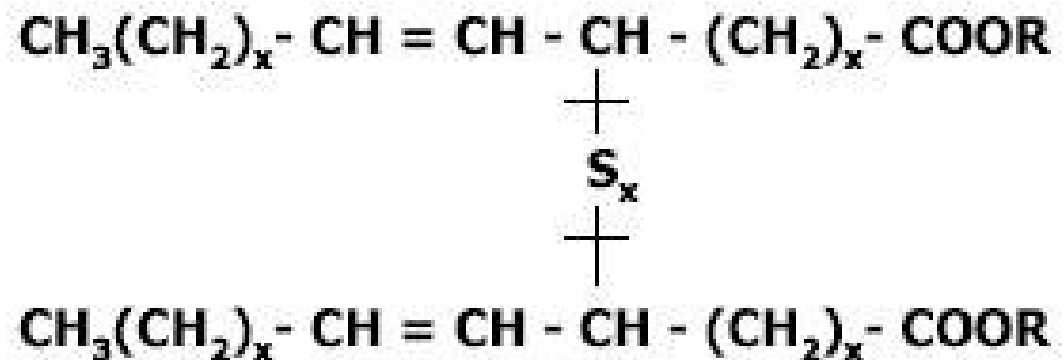
Extrême pression: Hợp chất của lưu huỳnh

- **Oléfine soufrée:** $R - S_x - R$



Lưu ý: $x = 3$ hoặc 5

- **Ester gras soufrée:**

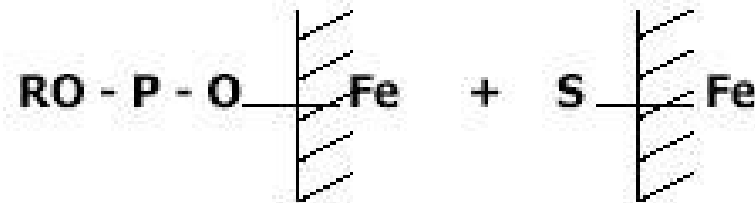
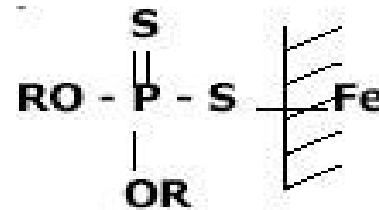
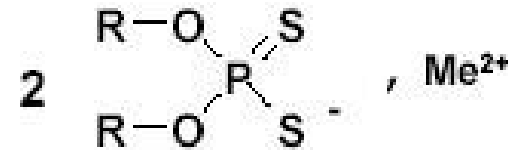
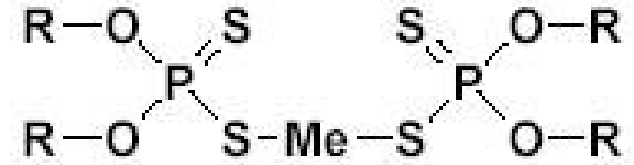


EP: Hợp chất Phospho-Soufrée

- Với kim loại: MeDTP

Me: KL nặng **Zn**, Cu, Co, Mo

DTP: dithiophosphate



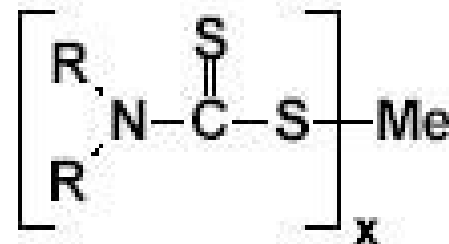
⇒ MeDTP được sử dụng hiệu quả cho anti-usure và anti-oxydant

EP: Hợp chất Azote-Soufrée

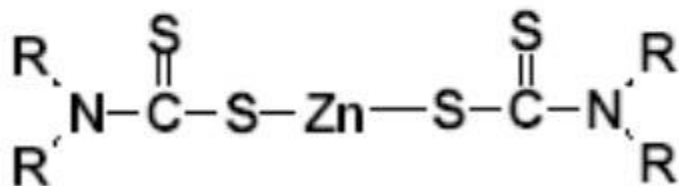
- Với kim loại: MeDTC

Me: KL nặng **Zn**, Pb, MoS₂

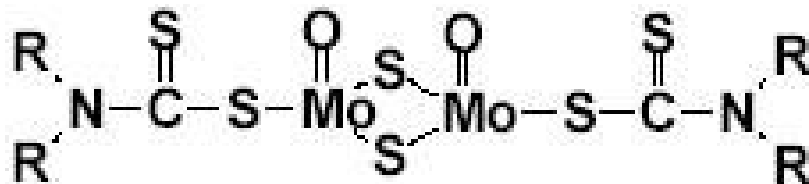
DTP: **dithiocarbamate**



ZnDTC



MoDTC



Phép đo

- **Machine 4 billes**

Machine 4 billes : usure et EP

Usure : faibles charges (1 heure à 40 daN)

EP : fortes charges (jusqu'à 1000 daN)

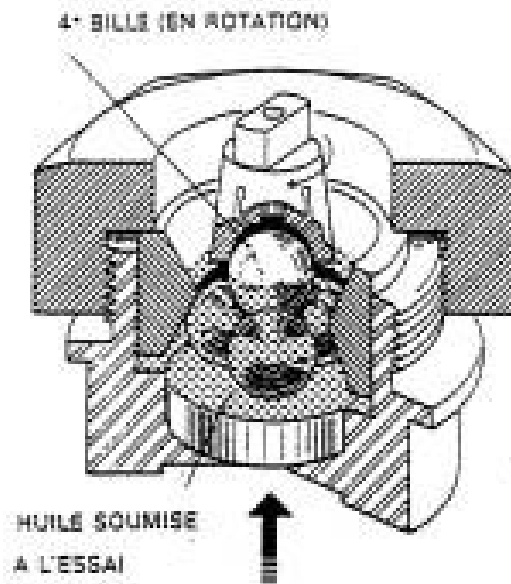
Mesures effectuées :

- Diamètre d'empreinte des billes inférieures (rayures)
 - Charge avant grippage
 - Charge de soudure : EP
- } USURE



Phép đo 4 bi

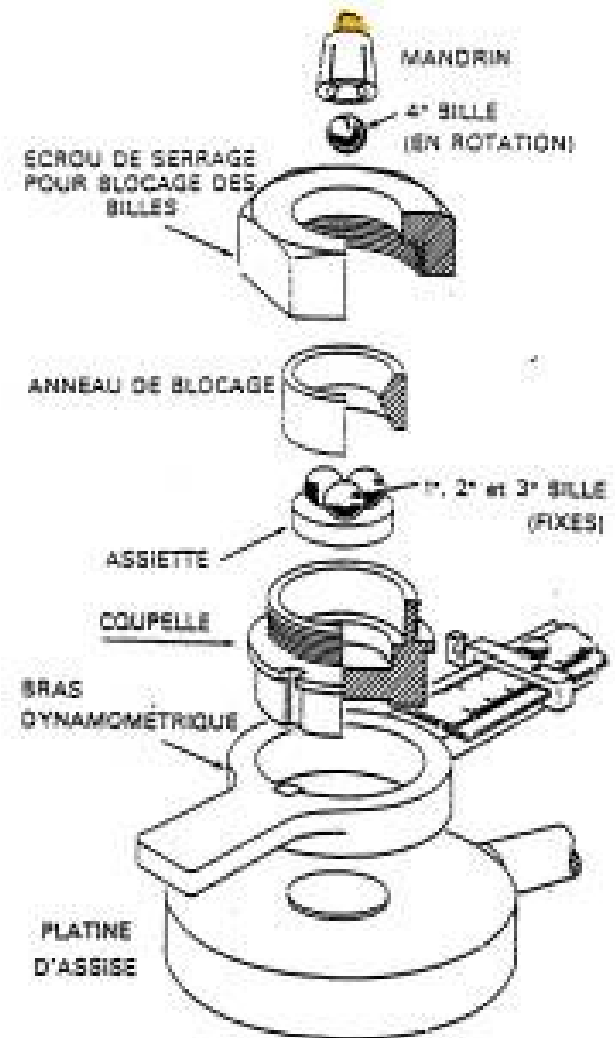
- Machine 4 billes



A Disposition des billes dans la coupelle.



C Empreinte d'usure d'une bille inférieure (Grossie 100 fois)



Phép đo 4 bi

- Machine 4 billes

Machine 4 billes : exemples

Huiles moteur additivées avec des ZnDTP et/ou MoDTC

- ⊇ Charge avant grippage : ~ 100 daN
- ⊇ Charge de soudure : ~ 200 daN

Huiles engrenage pour ponts de camion (additivées avec des oléfines soufrées)

- ⊇ Charge avant grippage : ~ 130 daN
- ⊇ Charge de soudure : ~ 450 daN

Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.5. Phụ gia chống oxy hóa

- Chất ức chế gốc tự do
- Chất phân hủy Hydroperoxyt

Inhibiteur radicalaire

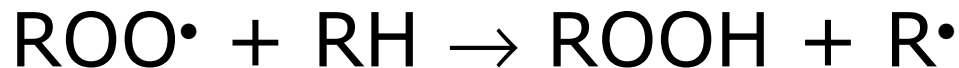
Décomposeur d'HP

Chất ức chế gốc tự do

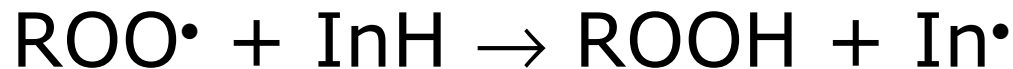
- Cơ chế hoạt động

Làm chậm giai đoạn lan truyền

– thay phản ứng:



– bằng phản ứng



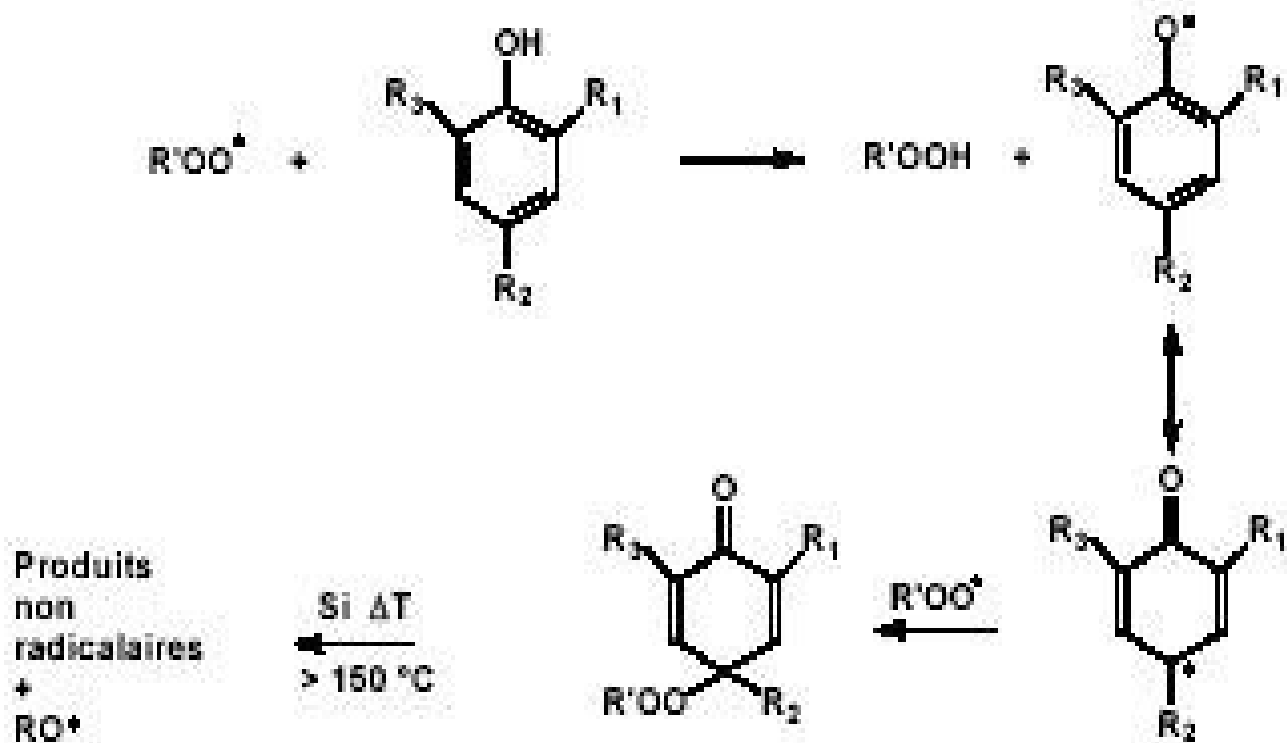
- 2 dạng chất ức chế cơ bản

– hợp chất phenol

– hợp chất amine thơm

Hợp chất phenol

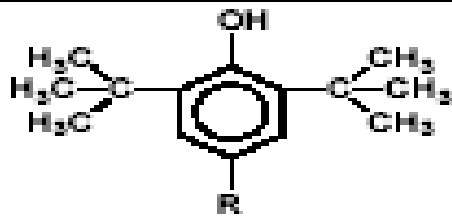
- Khử hoạt 2 gốc peroxyt ROO^\bullet tự do:



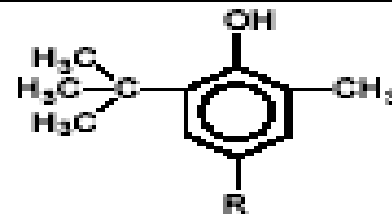
R_1, R_3 : gốc bậc 3 tert-butyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

R_2 : CH_3- hoặc nhánh dài

Một vài hợp chất phenol

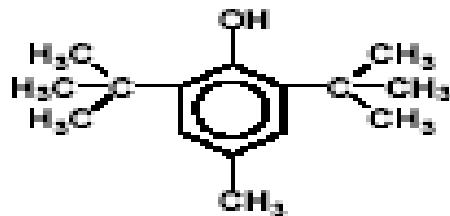


(1)

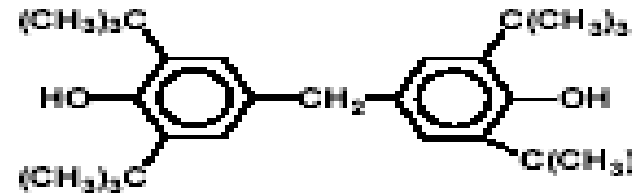


(2)

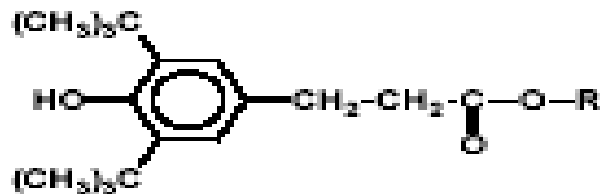
La substitution d'un groupe tert-butyle de (1) par un groupe méthyle (2) réduit considérablement le pouvoir antioxydant *



2,6-di-tert-butylparacrésol (DBPC)
ou dibutyl hydroxytoluène (BHT)

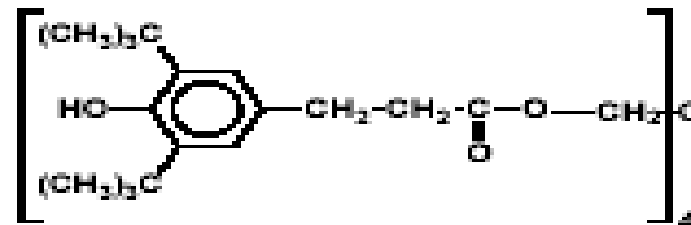


4,4'-méthylène bis (2,6-di-tert-butyl
phénol) (Hitec[®] 4702, ex Ethyl 702)



R = C₁₇H₃₅ par exemple

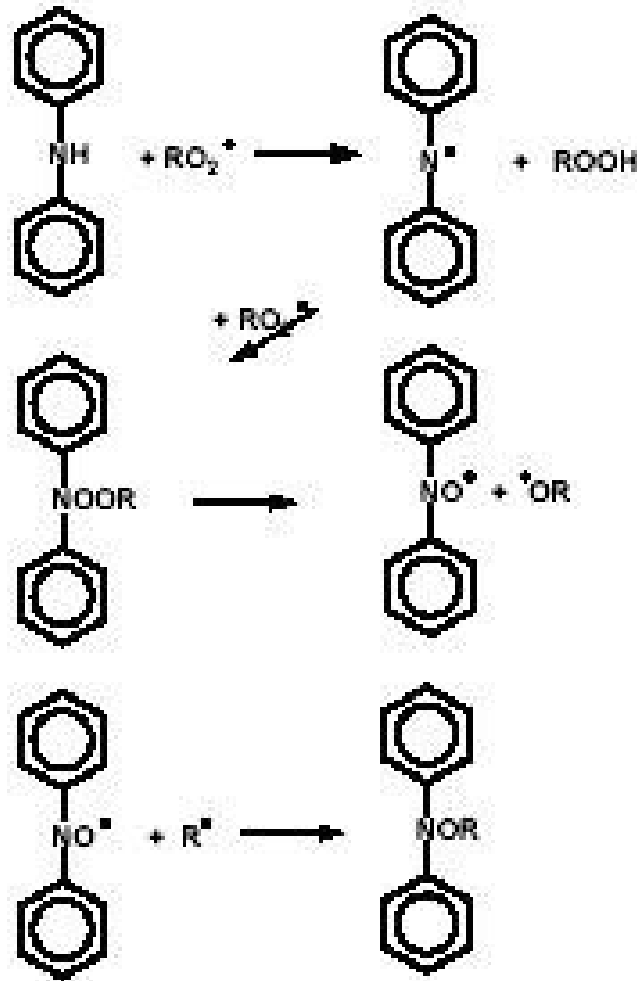
Octadécyl 3-(3,5-di-tert-butyl-
4-hydroxyphényl)-propionate
(Irganox 1076)



Pentaérythrityl-tétrakis[3-(3,5-di-tert-
butyl-4- hydroxyphényl)-propionate]
(Irganox L 101)

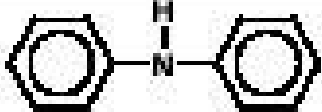
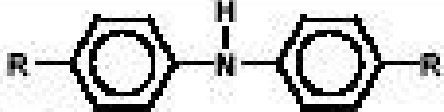
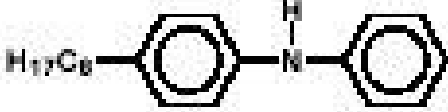
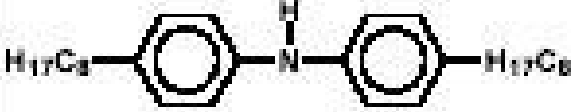
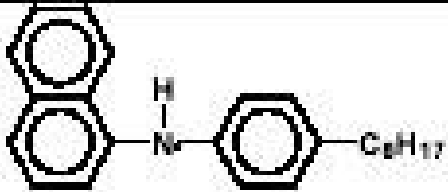
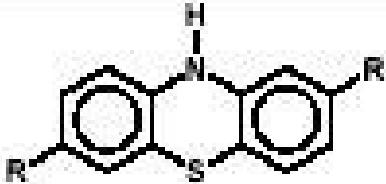
Hợp chất amine thơm

- Khử hoạt gốc tự do R^\bullet và 2 gốc peroxyt ROO^\bullet



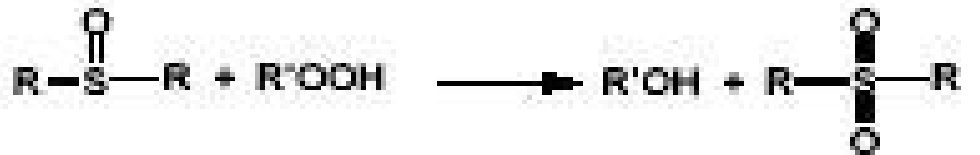
Một vài hợp chất amine thơm

- Phổ biến dạng diphenyl

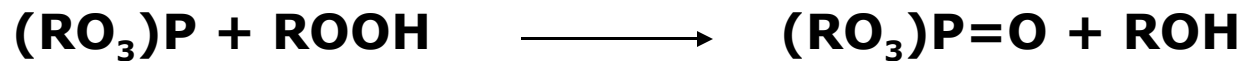
 <p>Diphenylamine</p>	 <p>Dialkyldiphenylamine $R = C_7 \text{ à } C_{20}$</p>
 <p>Monooctyldiphenylamine (Varilube SL)</p>	 <p>4,4'-dioctyldiphenylamine (Irganox L 57, Varilube 81)</p>
 <p>Octylphenylalpha-naphthylamine (Irganox L 06)</p>	 <p>Phenothiazine et dérivés ($R = C_8$, par exemple)</p>

Chất phân hủy ROOH

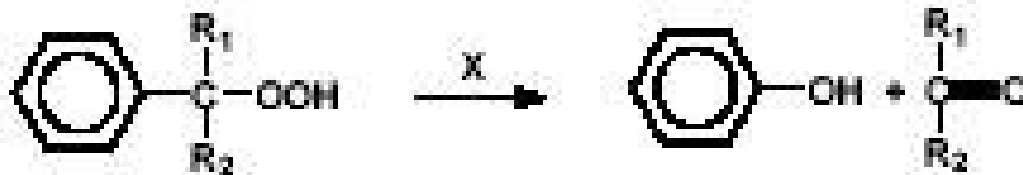
1. Hợp chất sulfuré R-S-R :



1. Hợp chất Phosphoré:



1. Dithiophosphat:



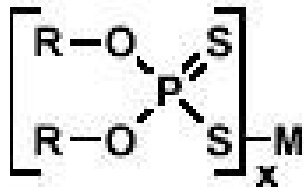
X: DTPZn

Một vài hợp chất phân hủy HP

- Phổ biến loại soufré và phospho-soufré:



Oléfines soufrées
(R = C₄-isobutène)

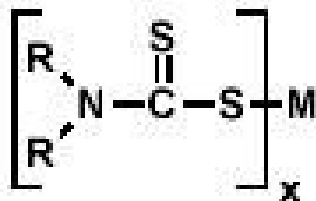


Dialkyl et dialkylaryldithiophosphates métalliques

(M = Zn, MoO₂S₂, avec x = 2)

(M = Sb, avec x = 3)

R = C₃ à C₈ ou alkylphénol en C₉ ou C₁₂



Dialkyldithiocarbamates métalliques

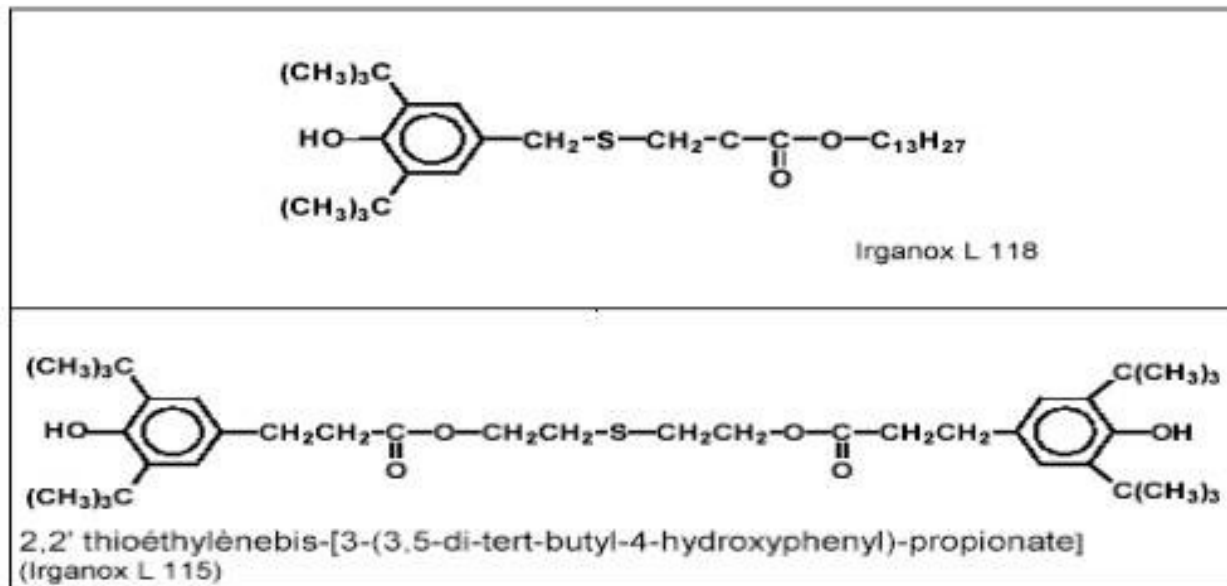
(M = Zn, MoO₂S₂, Pb, avec x = 2)

(M = Sb, avec x = 3)

R = C₅ ou plus

Tính đa chức năng của phụ gia

- Các chất phân hủy HP loại soufré, phospho-soufré:
= Anti-usure, Extrême-pression, MF
- Nếu dùng phụ gia phénolique soufré: thể hiện 2 chức năng:
 - ức chế gốc tự do và phân hủy HP

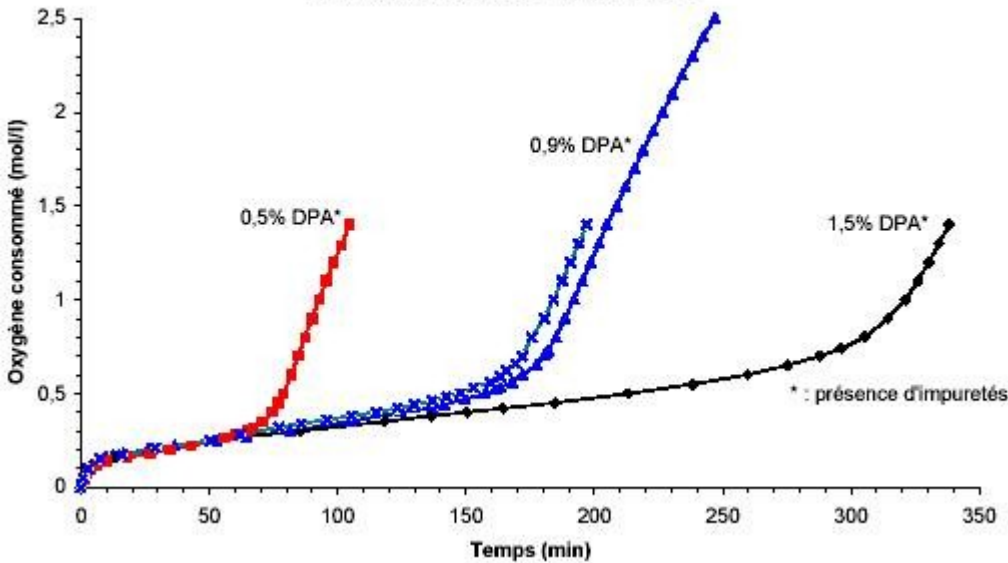


- Alkylphénate sulfuré, alkylsalicylate:
 - anti-oxydant và additif détergent

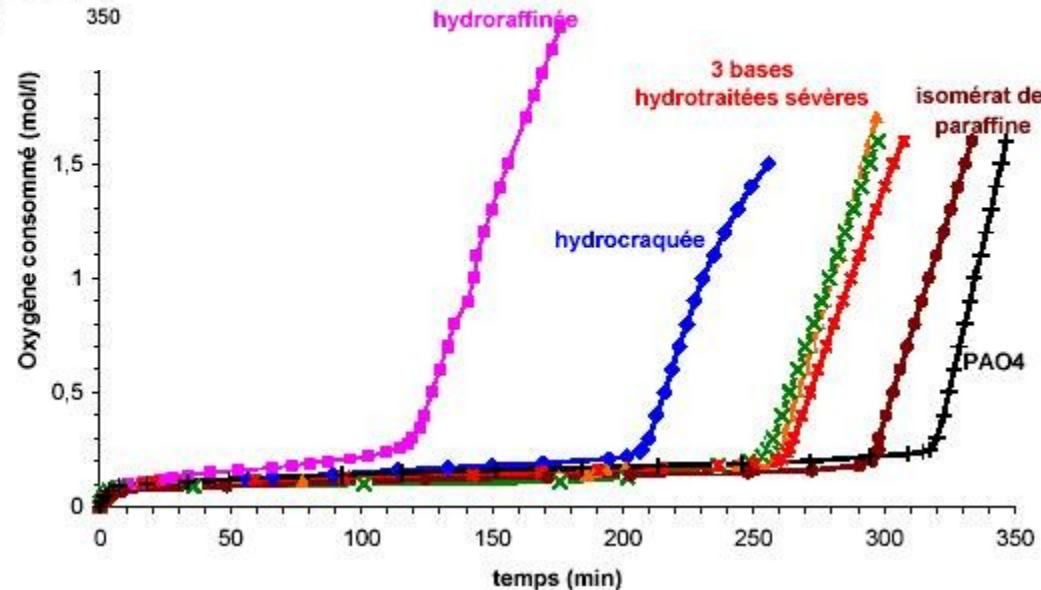
Phép đo Oxytest

- Amine aromatique:**

Oxytest : huile DK150N98+80ppm d'ACAC pour différentes teneurs en DPA à 160°C



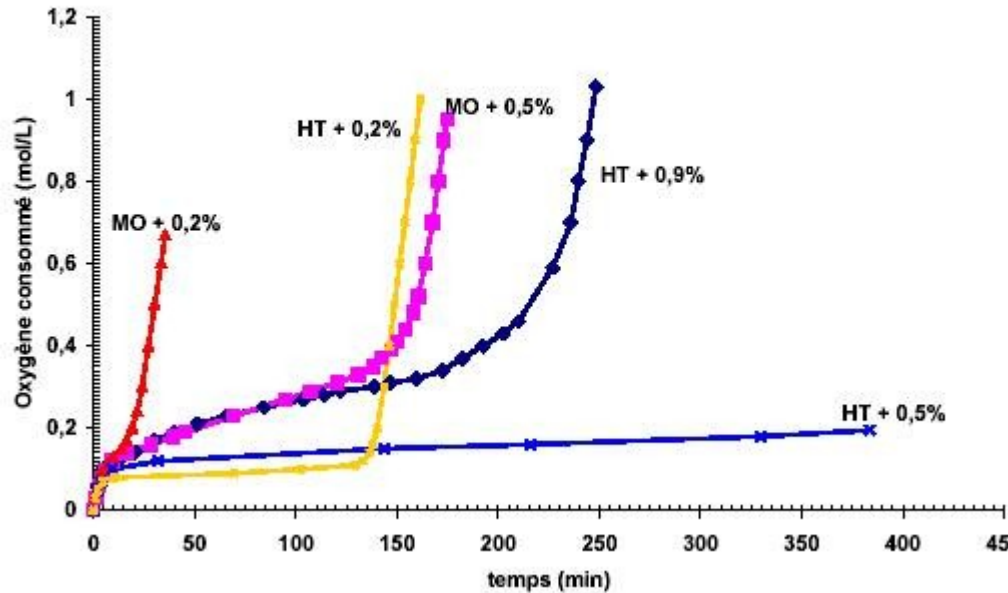
Oxytest : Etude d'une série de bases hydrotraitées (0,9% DPA et 80 ppm d'ACAC à 160°C)



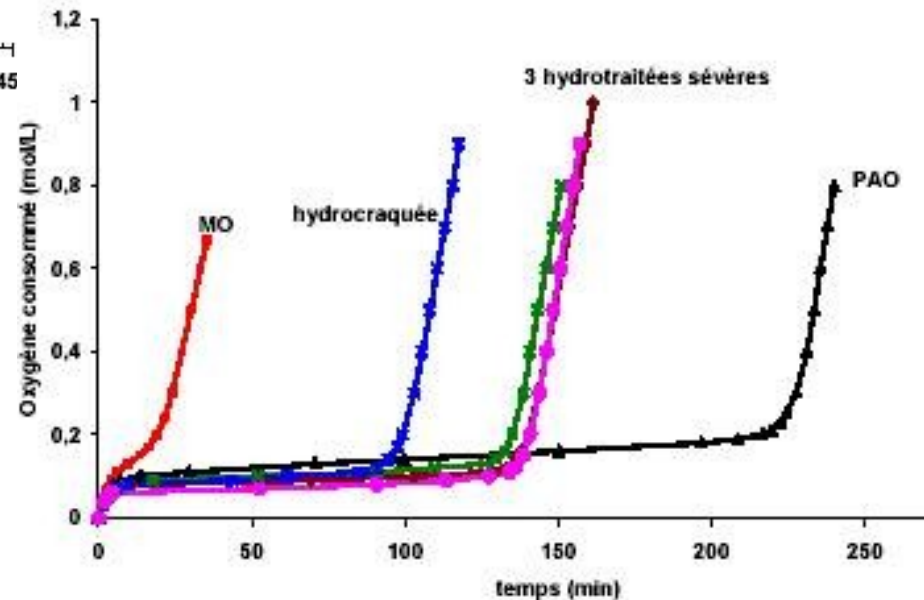
Phép đo Oxytest

- Phénol soufré:

Oxytest: étude de l'influence de la teneur en PhS sur les huiles MO et hydrotraitée sévère en présence de 80 ppm d'ACAC



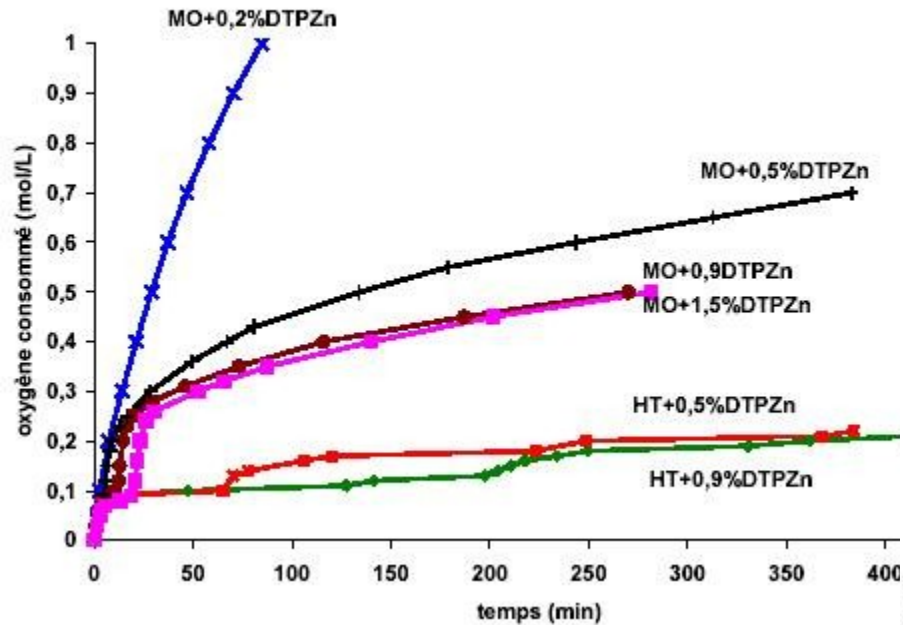
Oxytest : étude d'une série d'huiles en présence de 0.2% de PhS et 80 ppm d'ACAC



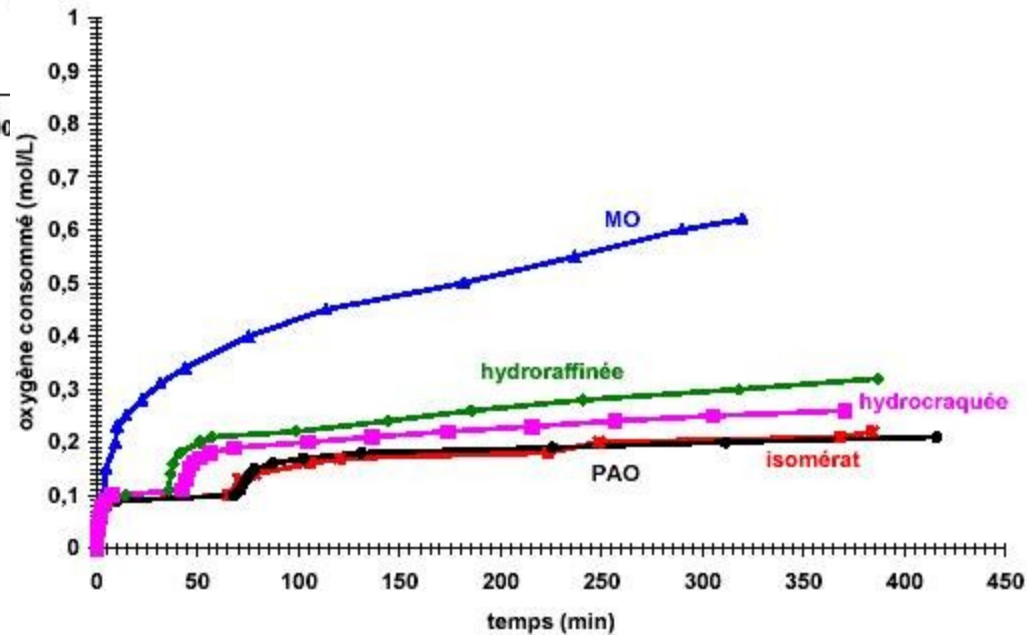
Phép đo Oxytest

- DTPZn:**

Oxytest: étude de l'influence de la teneur en DTPZn sur les huiles MO et HT en présence de 80 ppm d'Acac



Oxytest: Etude d'une série de bases avec 0.5% de DTPZn et 80 ppm d'ACAC



Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.6. Phụ gia chống ăn mòn và Chất ức chế gỉ

Additif anti-corrosion

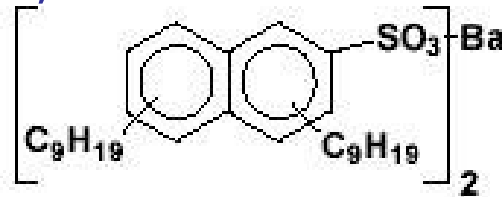
Additif anti-rouille

Một vài anti-rouille và anti-corrosion

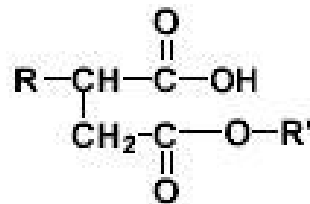
• Anti-corrosion:

- sulfonate Ca, Mg, Ba, Zn: (nhánh ngăn hơn phụ gia tẩy rửa thông thường)
- phụ gia "không tro":
 - acide và ester béo
 - acide alkénylsuccinique
 - amine, amide béo ...

• Anti-rouille:

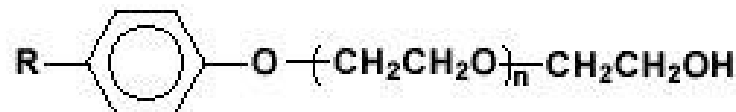


Dinonylnaphtalène sulfonate de Ba



Hémi-ester d'acide alkénylsuccinique

$\text{R} \geq 12$



Alkylphénolpolyéthoxylé

Phép đo khả năng chống ăn mòn, chống gỉ

- **Anti-rouille:**

- ASTM D 665 A và B
- Áp dụng cho dầu tàu thủy và dầu thủy lực:
 - nhúng chìm mẫu thép trong hỗn hợp dầu/nước (nước mềm: A ; nước biển: B)
 - khuấy đều trong 24h ở 60°C
- Đánh giá bằng mắt thường

- **Anti-corrosion:**

- ASTM D130: ăn mòn tấm đồng
- Áp dụng cho dầu tàu thủy, dầu thủy lực và dầu truyền động:
 - nhúng chìm tấm Cu sạch trong dầu
 - Điều kiện: 3h ở 100°C (thay đổi theo nhà sản xuất)
 - Đánh giá kết quả bằng mắt thường và so sánh với bảng tham khảo

Thang đo ăn mòn tấm Cu

ASTM ASTM COPPER STRIP CORROSION STANDARDS ASTM
ASTM METHOD D 130/IP 154

AVOID EXCESSIVE EXPOSURE TO LIGHT



Freshly polished	1a	1b	2a	2b	2c	2d	2e	3a	3b	4a	4b	4c
	SLIGHT TARNISH		MODERATE TARNISH					DARK TARNISH		(CORROSION)		

Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.7. Phụ gia khử nhũ

Additif désémulsifiant

Phụ gia khử nhũ

- **Định nghĩa:**

Là các hợp chất chống lại những tác dụng không mong muốn của nước có trong dầu = Cải thiện tính bền với nước của dầu

Phụ gia khử nhũ

- **Cơ chế hoạt động:**

- Là những hợp chất lưỡng ái (*amphiphile*): vừa có ái lực đối với nước và có ái lực đối với dầu (*Balance Hydrophile – Lipophile ou HLB*)
- HLB được đánh giá theo thang từ 0 ÷ 20: HLB của phụ gia càng cao, càng hydrophile

- **Lựa chọn HLB cho phụ gia khử nhũ:**

- Trường hợp nhũ của nước trong dầu:
 - chọn phụ gia đuổi nước khỏi dầu
- Trường hợp nhũ của dầu trong nước:
 - chọn phụ gia đuổi dầu khỏi nước

Một số phụ gia khử nhũ

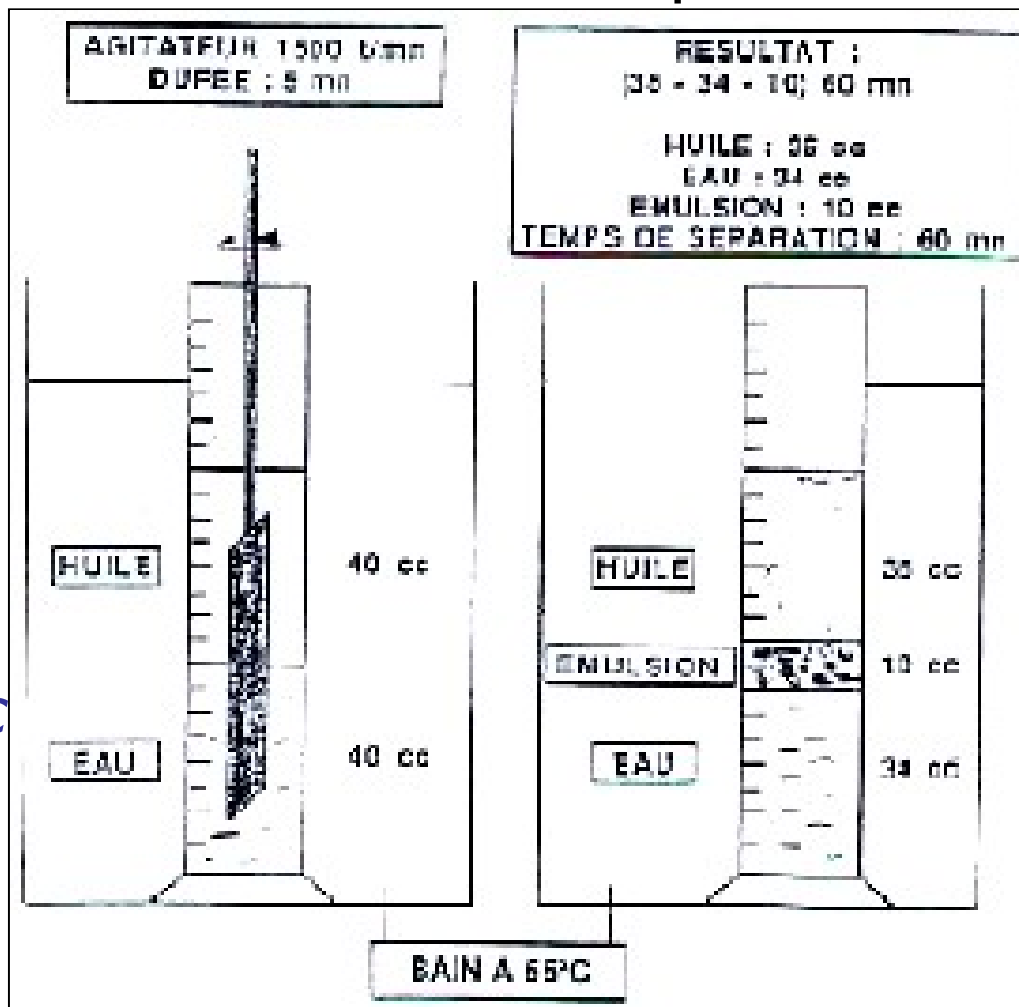
- Xác định theo HLB:

Produit	HLB
Acide oléique	1
Monostéarate de glycérol	4
Polypropylène glycol	7
Dodécylphénol oxyéthylé	10,5
Akyl aryl sulfonate	11,5
Tristéarate de sorbitan	2
Monooléate de sorbitan	4
Monooléate de sorbitan + 6 (CH ₂ -CH ₂ -O)	10
Monooléate de sorbitan + 24 (CH ₂ -CH ₂ -O)	15
Oléate de K	20

Phép đo khả năng khử nhũ

- **ASTM D1401**: test de désémulsion "à la palette"

- Trộn lẫn 2 thể tích bằng nhau (40ml) của dầu và nước
- Khuấy trộn mạnh (1500tr/mn) trong 5'
- Tính thời gian cần thiết để phân tách hoàn toàn dầu - nước
- Nếu sau 30mn hoặc 60 mn, nhũ không phân tách hoàn toàn: ghi lại thể tích nước, dầu và nhũ còn lại



Phụ gia cho dầu bôi trơn

5.8. Phụ gia chống tạo bọt

Additif anti-mousse

8. Phụ gia chống tạo bọt

- **Vai trò:**

- *Chống lại **tác dụng phụ** của phụ gia tẩy rửa (xà phòng = bọt)*
- *Duy trì độ nhớt của màng dầu: quá nhiều bọt khí làm giảm khả năng bôi trơn*
- *Tránh mài mòn do hiện tượng khí xâm thực: cải thiện sự tách không khí*
- *Tránh sự sụt áp suất dầu khi bơm*
- *Tránh mất mát dầu do sự tràn*

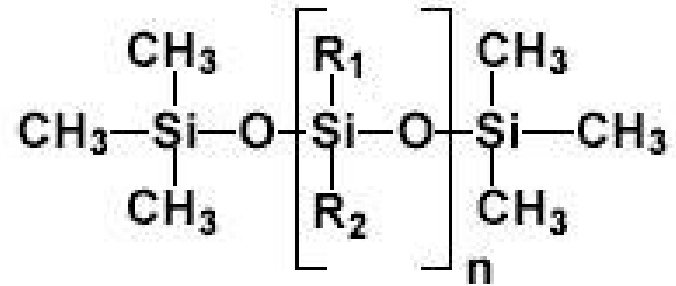
Phụ gia chống tạo bọt

- **Đặc trưng của phụ gia:**

- hòa tan ít trong dầu: hợp chất có cực
- đủ hòa tan để phân tán trong dầu: có nhánh dài
- có sức căng bề mặt nhỏ hơn so với dầu

- **Các hợp chất phổ biến:**

- polyméthylsilixane



- liều lượng: 10 ÷ 5 ppm

- $R_1, R_2 = \text{CH}_3$ hoặc C_3H_7

- Polyacrylate:

- hiệu quả tách khí tốt hơn

- được sử dụng nhiều cho dầu thủy lực (100 ÷ 300 ppm)

Phép đo khả năng chống tạo bọt

- **Khử bọt: ASTM D892**

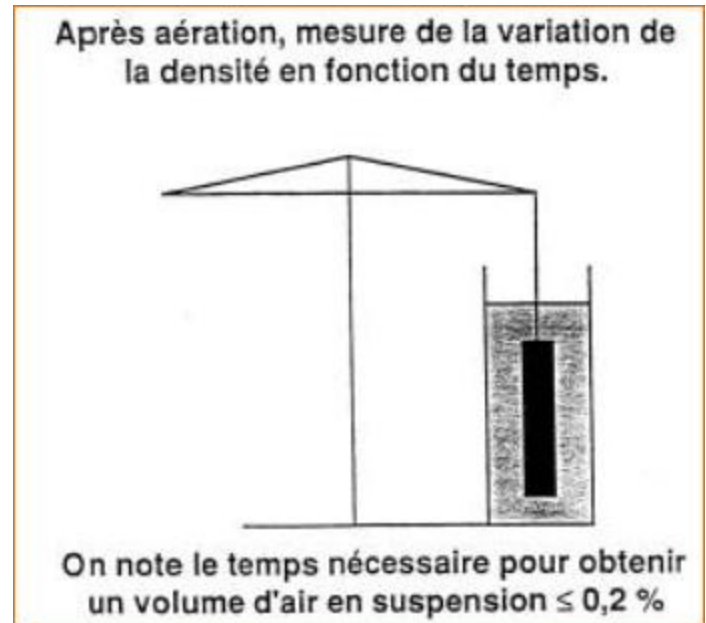
- Tiến hành ở 3 chế độ nhiệt độ: 24°C – 93°C – 24°C
- thổi không khí trong 5 phút \Rightarrow đo thể tích bọt (1)
- Sau 10 phút, xác định thể tích bọt còn sót lại (2)

$$\text{Kết quả} = (1)/(2)$$

- **Tách khí: NFT 60-149**

- dùng cân thủy tĩnh
- Thổi không khí cho dầu ở 20°C, 50°C, 75°C (tùy độ nhớt của dầu) trong 7 phút
- đo thời gian cần thiết để dầu lấy lại tỷ trọng ban đầu

\Leftrightarrow 0,2% không khí còn lại trong dầu



Chương VI: Mỡ nhờn

Chương VI: Mỡ nhờn

1. Thị trường
2. Định nghĩa
3. Tính chất lý hóa
4. Thành phần-Các họ mỡ nhờn
5. Sản xuất
6. Ứng dụng

1. Thị trường

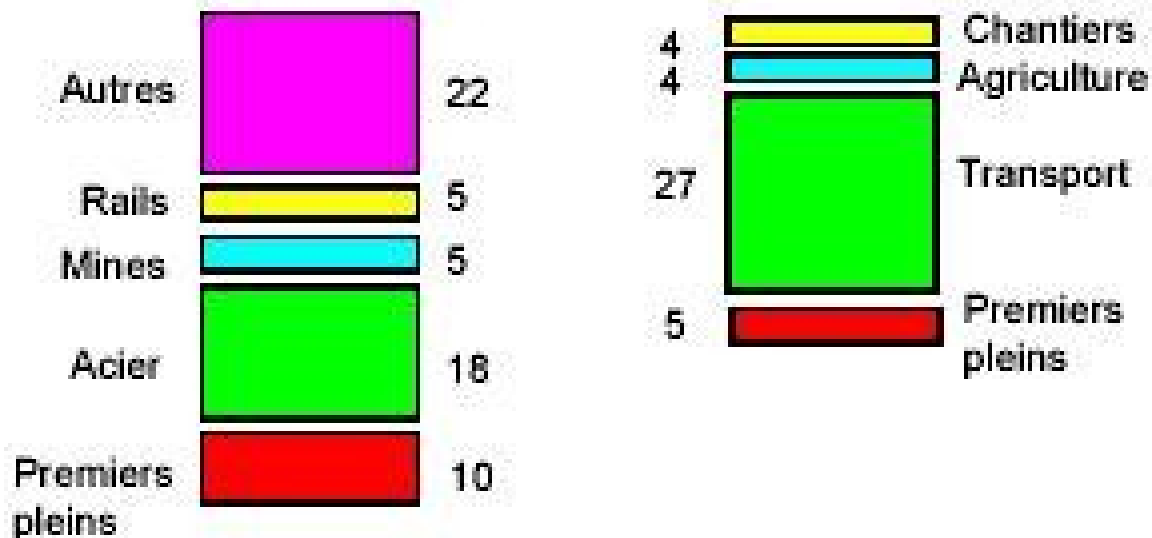
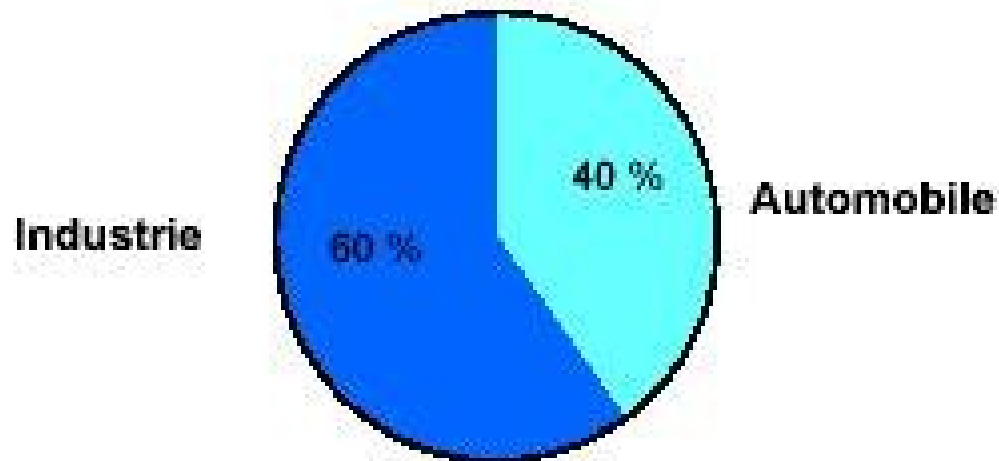
- Năm 2002:

sản xuất trên thế giới ~ 756 000 tấn



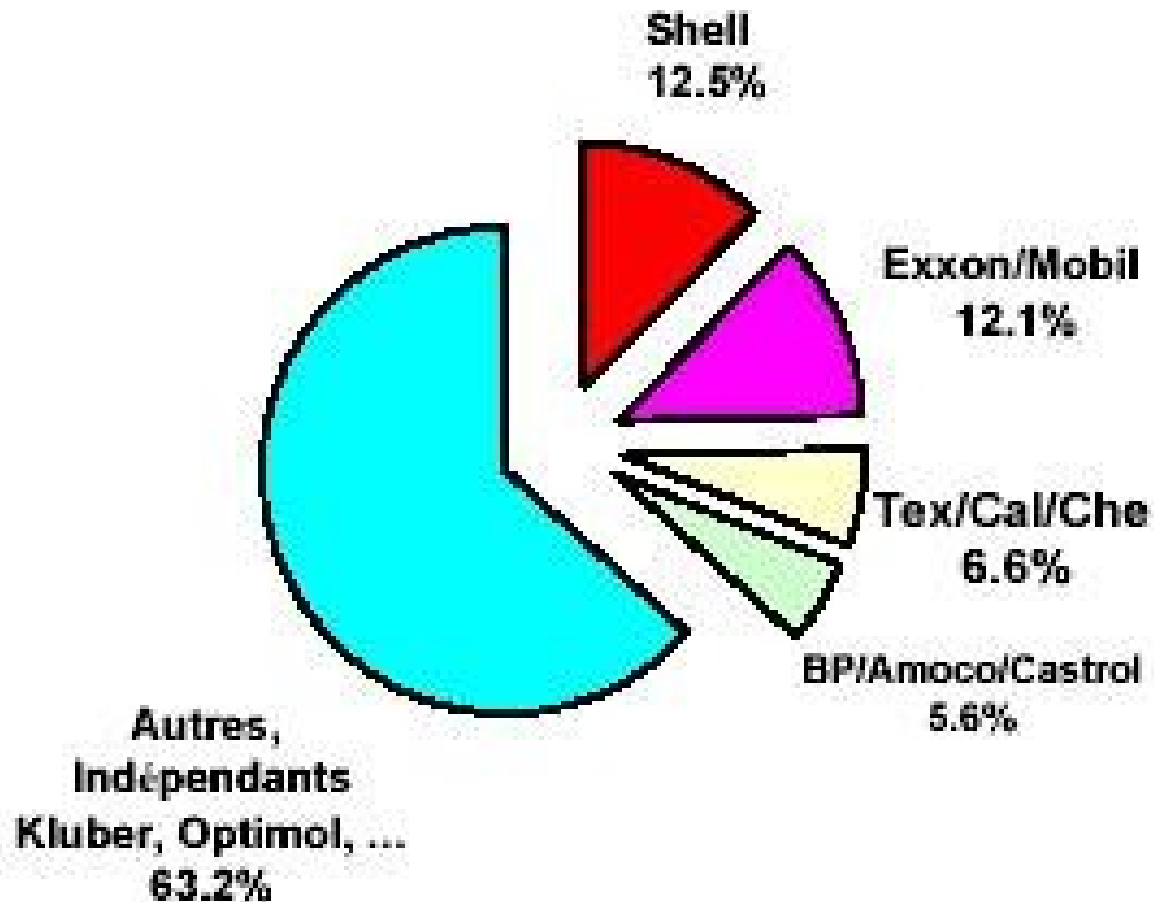
Thị trường

- Phân chia thị trường:



Thị trường

- Các nhà sản xuất chính (năm 1997):



2. Định nghĩa

- Là sản phẩm **đặc** ở trạng thái bán lỏng hoặc trạng thái rắn, hình thành do sự phân tán của tác nhân làm đặc (*agent gélifiant*) trong dầu lỏng

3. Tính chất

1. Độ đặc (consistance)
2. Độ bền
3. Tính ổn định thể keo (ressuage)
4. Tính chảy
5. Tính bơm
6. Tính bền nhiệt
7. Tính bền oxy hóa
8. Tính bền ăn mòn
9. Tính chất ở nhiệt độ thấp
10. Tính bền với nước
11. Khả năng chịu tải trọng



3.1. Độ đặc

- **Độ đặc (consistance):**

- Đánh giá bằng độ cứng / độ mềm

- ⇒ Độ xuyên kim (pénétrabilité)

GRADE NLGI	Consistance	Pénétrabilité travaillée 60 coups à 25 °C dmm
000	fluide	445 - 475
00	semi-fluide	400 - 430
0	très molle	355 - 385
1	molle	310 - 340
<u>2</u>	<u>moyenne</u>	<u>265 - 295</u>
3	semi-dure	220 - 250
4	dure	175 - 205
5	très dure	130 - 160
6	pain	85 - 115



Độ xuyên kim

- **Định nghĩa:**

Là độ sâu mà một cái côn chuẩn hóa xuyên qua mẫu mỡ trong điều kiện chuẩn

- **Nguyên tắc:**

- mỡ được nhào trộn đều để đuổi hết bọt không khí
- Gạt bằng và đặt mũi nhọn của côn sát bề mặt mẫu mỡ
- thả tự do côn trong vòng 5 giây
- đo độ sâu mà côn xuyên qua lớp mỡ

- **Kết quả:**

- xác định bằng dmm



3.2. Tính bền

- **Tính bền:**

Đánh giá mức độ giảm chất lượng do:

- tác dụng cơ (sự nhào trộn, sự trượt cắt)
- tác dụng nhiệt (sự bay hơi, oxy hóa)
- tác dụng hóa học (sự nhiễm bẩn, sự không tương hợp)

- **Phép đo 4 bi:**



3.3. Tính ổn định thể keo

- **Tính ổn định thể keo (ressuage):**
 - Cần thiết để bảo đảm quá trình bôi trơn
- **Phép đo:**
 - **Ressuage statique**
 - Ressuage dynamique

Ressuage statique

- **Định nghĩa:**

Là hiện tượng phân tách riêng phần dầu ra khỏi tác nhân làm đặc

⇒ Đánh giá tình trạng tồn chứa

- **Nguyên tắc:**

– cylindre chứa mỡ, chịu áp suất nhẹ, đặt trên tấm lưới kim loại

– xác định lượng dầu tách ra sau một thời gian nhất định ở một nhiệt độ xác định

ASTM D1742:

- lưới $75\mu\text{m}$; $m_{\text{mỡ}} = 150 \text{ g}$

- $P_{\text{air}} = 0.25\text{psi}$; 25°C và 24h

- **Kết quả:**

–% dầu tách ra



NF / IP / DIN

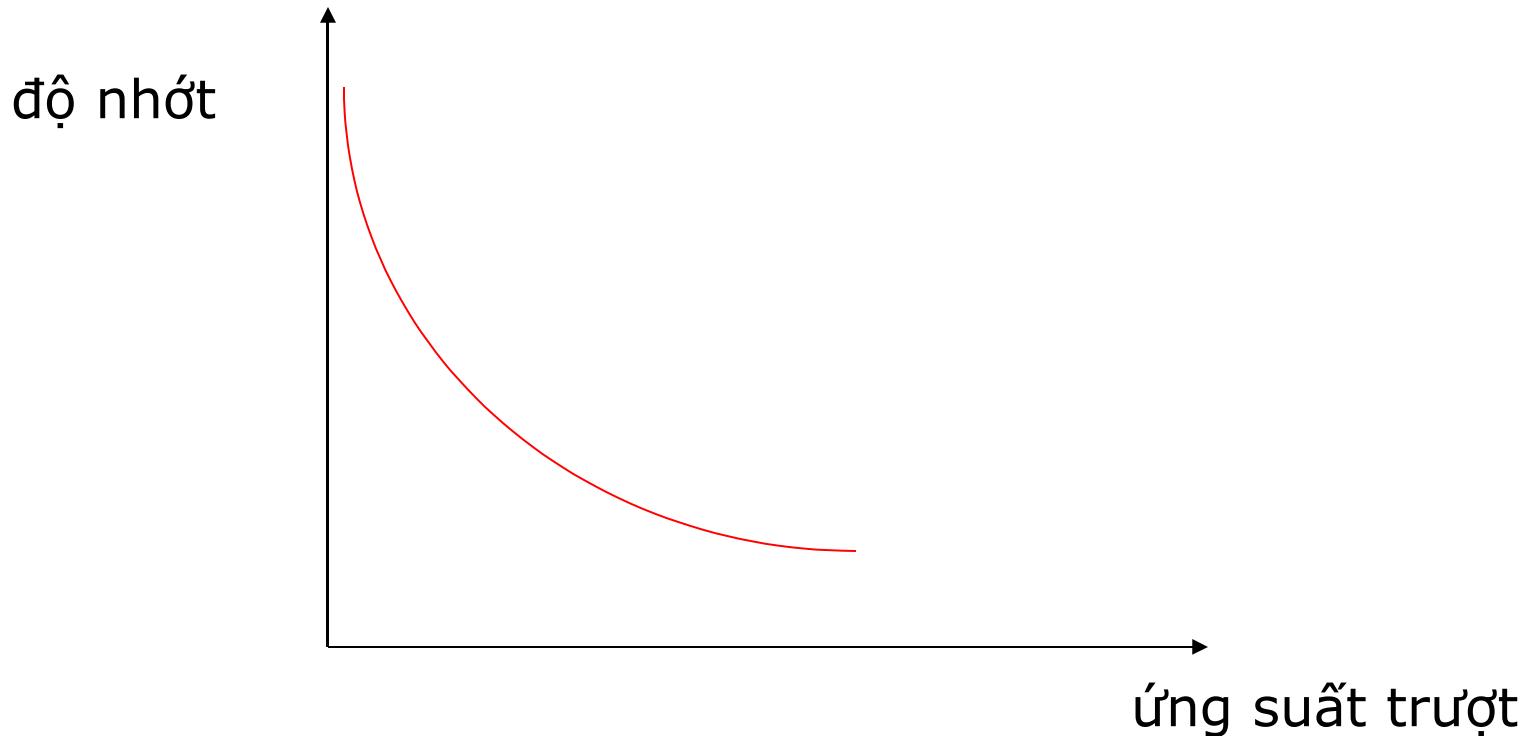


ASTM D 1742

3.4. Tính chảy

1. Tính chảy:

- là hệ nhiều pha, bán rắn
⇒ chất lỏng phi Newton



3.5. Tính bơm

- **Tính bơm (pompabilité)**

- đặc biệt quan trọng đối với các hệ thống liên tục
- thường sử dụng các loại có độ đặc 000 / 00 / 0

- **Phép đo:**

- pompabilité GROENEVELD
- ASTM D1092:
 - $t_{\text{dầu}} = 20^{\circ}\text{C}$
 - ống tuyau:
 - $L=10\text{ m}$; $\Phi_{\text{trong}} = 4\text{mm}$;
 - polypropylène

- **Kết quả:** đo thời gian nâng áp suất từ 1 lên 50 bar và giãn nở từ 50 xuống 15 bar



3.6. Tính bền nhiệt

- **Tính bền nhiệt:**

- **Điểm nhỏ giọt (point de goutte):** là nhiệt độ tại đó mỡ thay đổi trạng thái từ bán rắn sang dạng lỏng
- $t_{\text{max làm việc}} \ll \text{điểm nhỏ giọt}$
- Với mỡ có cùng điểm nhỏ giọt: tính bền nhiệt khác nhau

Xác định điểm nhỏ giọt

- Nguyên tắc:

- cốc đựng mẫu mỡ được đun nóng
- tốc độ nâng nhiệt:
 $4 \div 7^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ cho đến 17°C

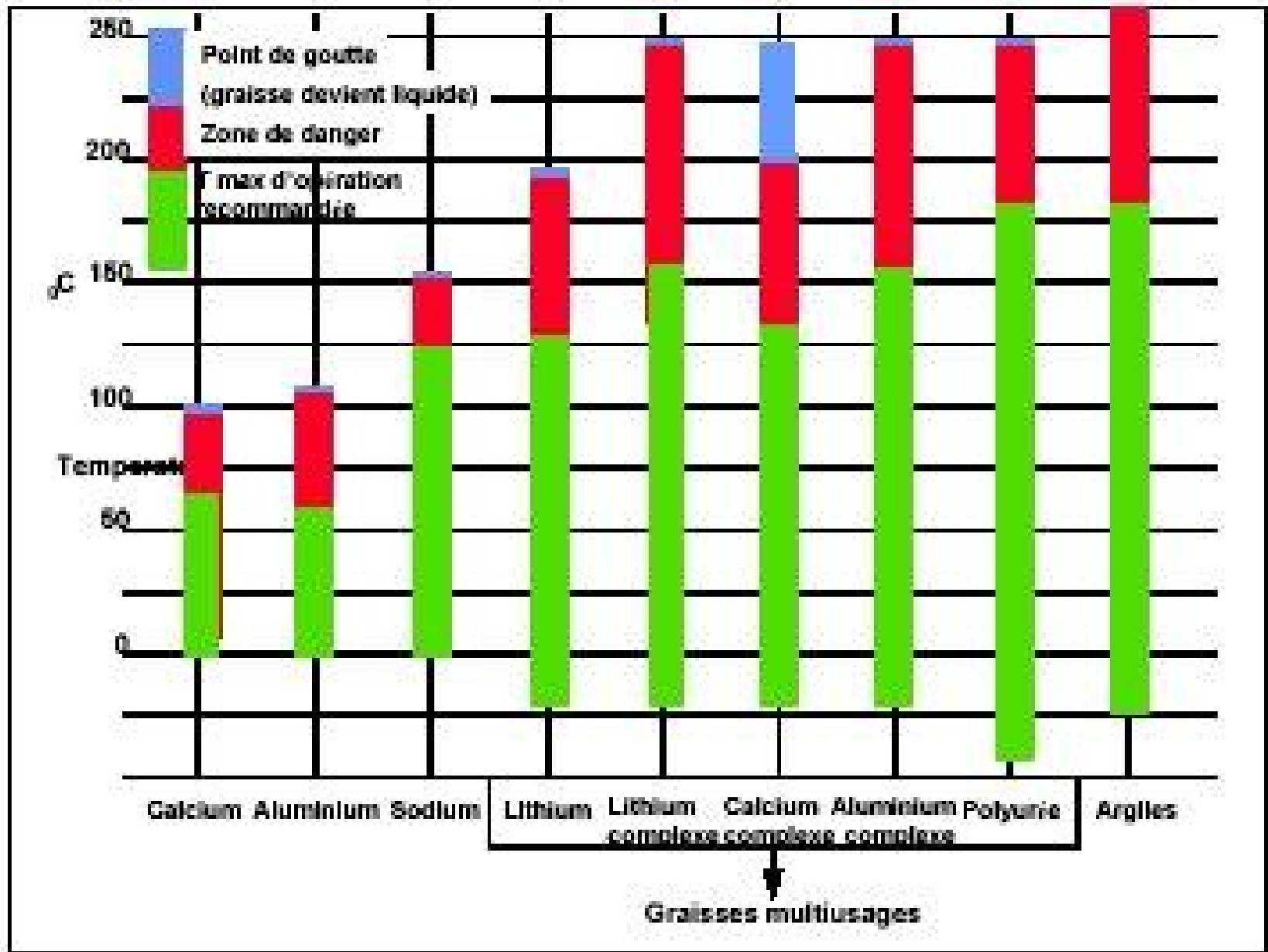
Sau đó: $1 \div 1,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

- Kết quả:

Là nhiệt độ tại đó giọt mỡ đầu tiên chảy ra khỏi miệng cốc



Tính bền nhiệt



3.7. Tính bền oxy hóa

- **Tính bền oxy hóa:**

- khi bị oxy hóa, mỡ bị biến chất: trở nên đen, mềm và gây ăn mòn

- **Phép đo:** Oxy hóa tĩnh (Oxydation statique)

- **Nguyên tắc:**

- 4g mẫu trong đĩa thủy tinh
 - đặt vào bom kim loại dưới áp suất O_2 tinh khiết (110 psi ~ 7,5 bar)
 - 100°C và 100h

- **Kết quả:** xác định độ sụt áp suất sau 100h



3.8. Tính bền với sự ăn mòn

- **Tính bền ăn mòn:**

- bản chất hóa học của mỡ: đặc biệt là S

- **Phép đo:**

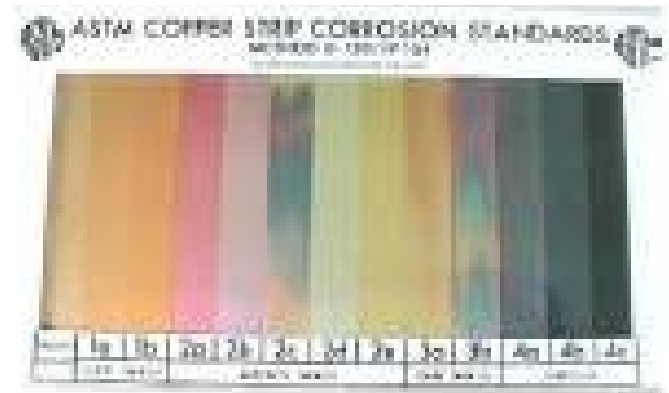
- Ăn mòn tấm đồng
 - Ăn mòn thép

- **Nguyên tắc:**

- tấm Cu hoặc thép được nhúng vào trong mẫu dầu ở nhiệt độ xác định trong thời gian nhất định
 - lau nhẹ và so màu theo thang chuẩn

- **Kết quả:**

- so màu độ ăn mòn



Cotation ASTM D 130



Cotation TIMKEN

Một số tính chất khác

1. Tính chất ở nhiệt độ thấp:

– mỡ trở nên cứng: giảm khả năng bôi trơn

⇒ đánh giá trong trường hợp:

- khởi động máy
- thiết bị làm việc ở nhiệt độ thấp

2. Tính bền với nước:

– nhất là các thiết bị làm việc trong môi trường nước hoặc độ ẩm cao

⇒ Xác định bằng phương pháp chưng cất

3. Khả năng chịu tải trọng:

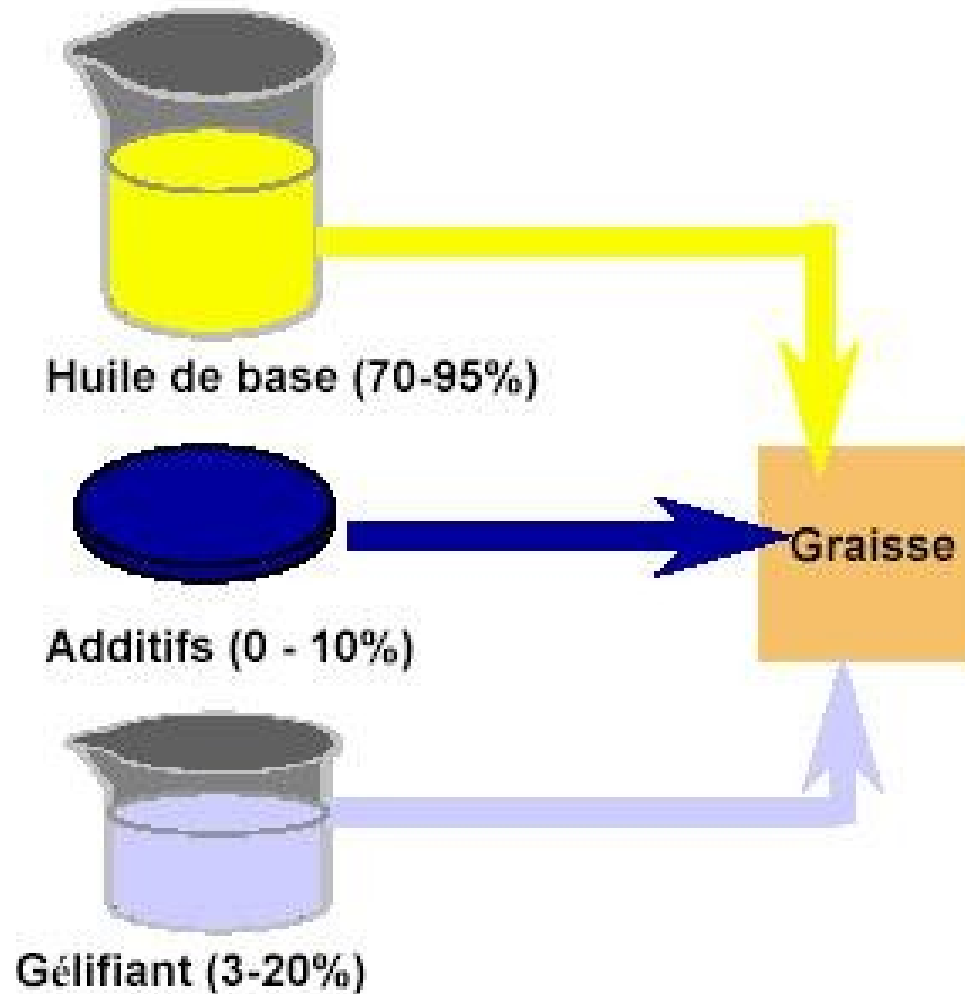
– lớn hơn dầu nhờn

– có thể dùng phụ gia bôi trơn rắn

⇒ Các phép đo cơ khí

4. Thành phần mỡ nhờn

- Gồm 3 cấu tử chính:



4.1. Dầu gốc

- Dầu khoáng: Paraffinique
Naphténique
- Dầu tổng hợp: Polyalphaoléfine (PAO)
Ester, polyalkylène glycol (PAG)
Dialkylbenzène, Silicone
- Dầu thực vật: thầu dầu, cải

Một số dầu gốc chính

- So sánh đặc tính của dầu gốc: **1 = rất tốt ; 5 = kém**

	Minérale	XHVI	PAO	PAG	Végét.
Viscosité/Temp (VI)	4	1(2)	2	2	2
Prop. bassa T(Pt d'écoul)	5	4	1	3	3
Stabilité à l'oxydation	4	3	2	3	5
Stabilité thermique	4	4	4	3	4
Volatilité	4	3	2	3	3
Stabilité à l'hydrolyse	1	1	1	3	5
Résistance à la corrosion	1	1	1	3	1
Compatibilité élastomère	3	2	3	3	4
Compatibilité laques/peint	1	1	1	4	4
Miscibilité avec huile miné.		1	1	4	1
Solubilité des additifs	1	2	2(3)	4	3
Capacité de charge	3	3	3	2	1
Biodégradabilité	4	4	5	2(3)	1
Prix	1	3	5	5	

4.2. Tác nhân làm đặc

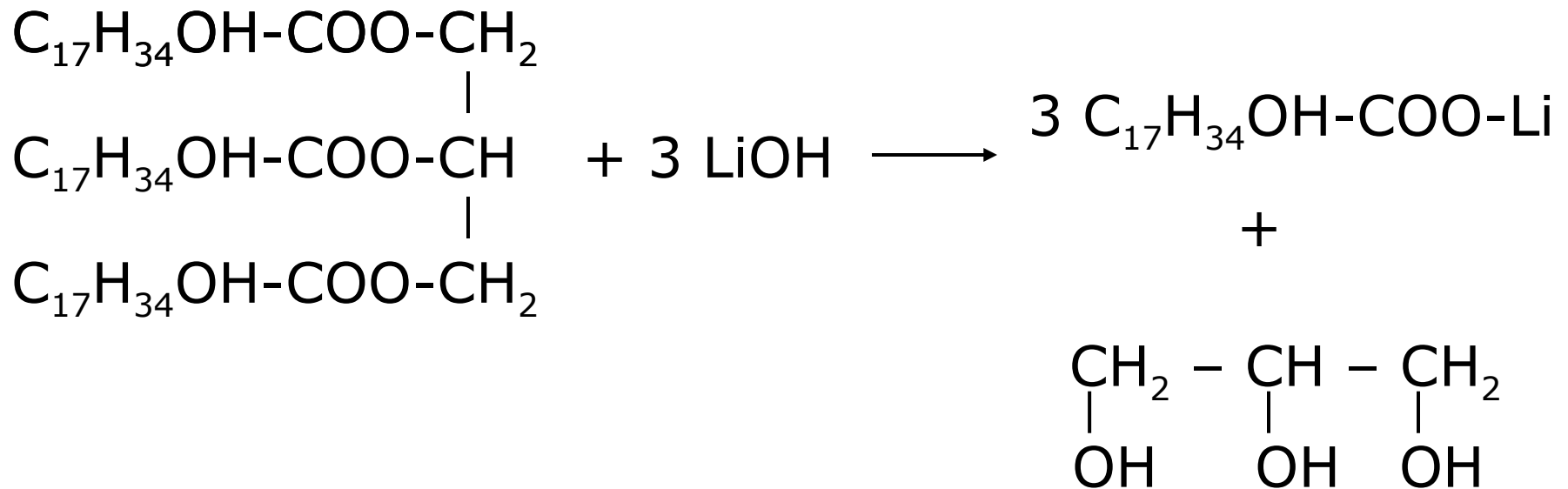
- 4 loại:
 - Xà phòng đơn: Li, Ca, Na, Al
 - Xà phòng kép: Li, Ca
 - Gel vô cơ: Bentone, Silice, Graphite
 - Gel hữu cơ: Polyurée

4.3. Phụ gia

Famille	Chimie
Anti-rouille	Esters gras Dérivés d'amine Sulfonates
Anti-usure	Dithiophosphates Dithiocarbamates Dérivés phosphorés
Extrême-Pression	Oléfines et esters gras sulfurisés Dérivés organom. du Plomb, Bismuth
Anti-oxydant	Amines aromatiques Dérivés phénoliques
Anti-corrosion cuivre	Benzotriazoles
Agent d'adhérence	Polymères
Modificateur de friction	Corps gras, amines, esters
Lubrifiant solide améliorant de glissement	Graphite, MoS ₂ , PTFE
Poudre métallique antigrippantes	Aluminium, cuivre
Colorant	

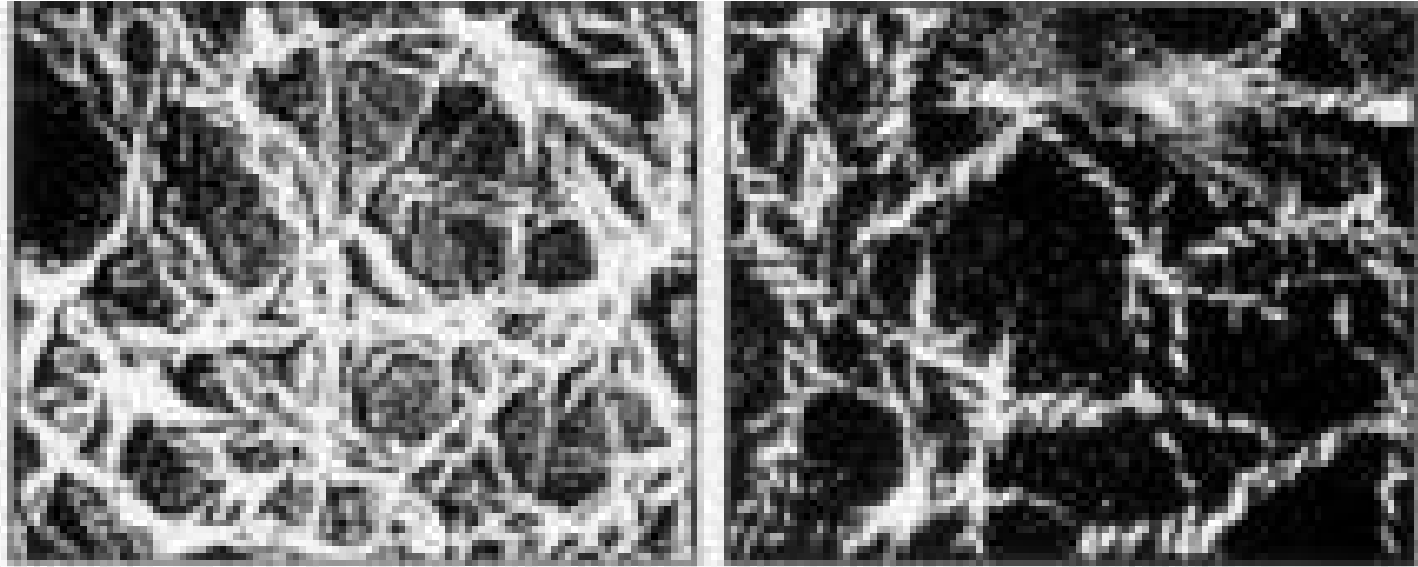
4.4. Các họ mỡ nhờn

- Nguyên tắc sản xuất tác nhân làm đặc gốc xà phòng::



4.4.1. Mỡ Li đơn

- Chiếm 55% sản xuất thế giới



4.4.2. Mỡ Li phức

- Chiếm 14% sản xuất thế giới



4.4.3. Mỡ Canxi

- Chiếm 13% sản xuất thế giới
- là mỡ công nghiệp đầu tiên



4.4.4. Mỡ Nhôm Al

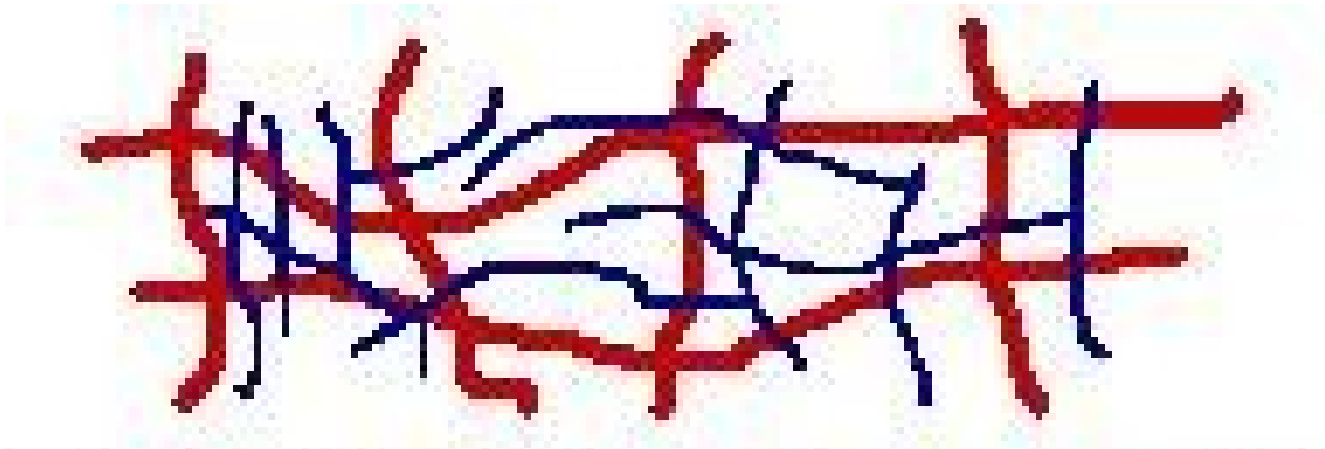
- Chiếm 5% sản xuất thế giới
- **Là mỡ thực phẩm**
 - Al đơn : nhiệt độ làm việc < 60°C
 - Al phức : nhiệt độ làm việc < 160°C
 - khả năng bám dính cao
 - tính bền nước tuyệt vời

4.4.5. Mỡ Natri

- Chiếm 2% sản xuất thế giới
- **Là mỡ kinh tế**
 - nhiệt độ làm việc : đến 120°C
 - khả năng bám dính rất cao
 - tính bền gỉ rất tốt

4.4.6. Mỡ hỗn hợp Li/Ca

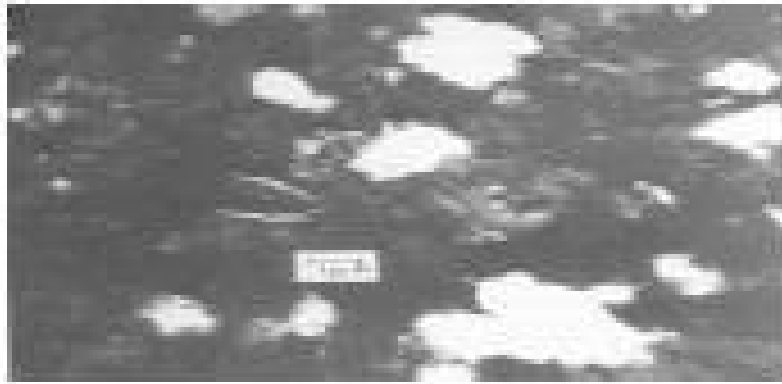
- Chiếm 2% sản xuất thế giới
- **Là mỡ đa công dụng, kinh tế**
Kết hợp các ưu điểm của mỡ Li và mỡ Ca



Cocrystallisation des **longues fibres** de savons de Li
et des **courtes fibres** de savons de Ca

4.4.7. Mỡ Bentone

- Chiếm 3% sản xuất thế giới
- **Là mỡ làm việc ở nhiệt độ rất cao**
 - nhiệt độ làm việc có thể đến 160 ~ 180°C
 - dễ sản xuất



4.4.8. Mỡ Polyuré

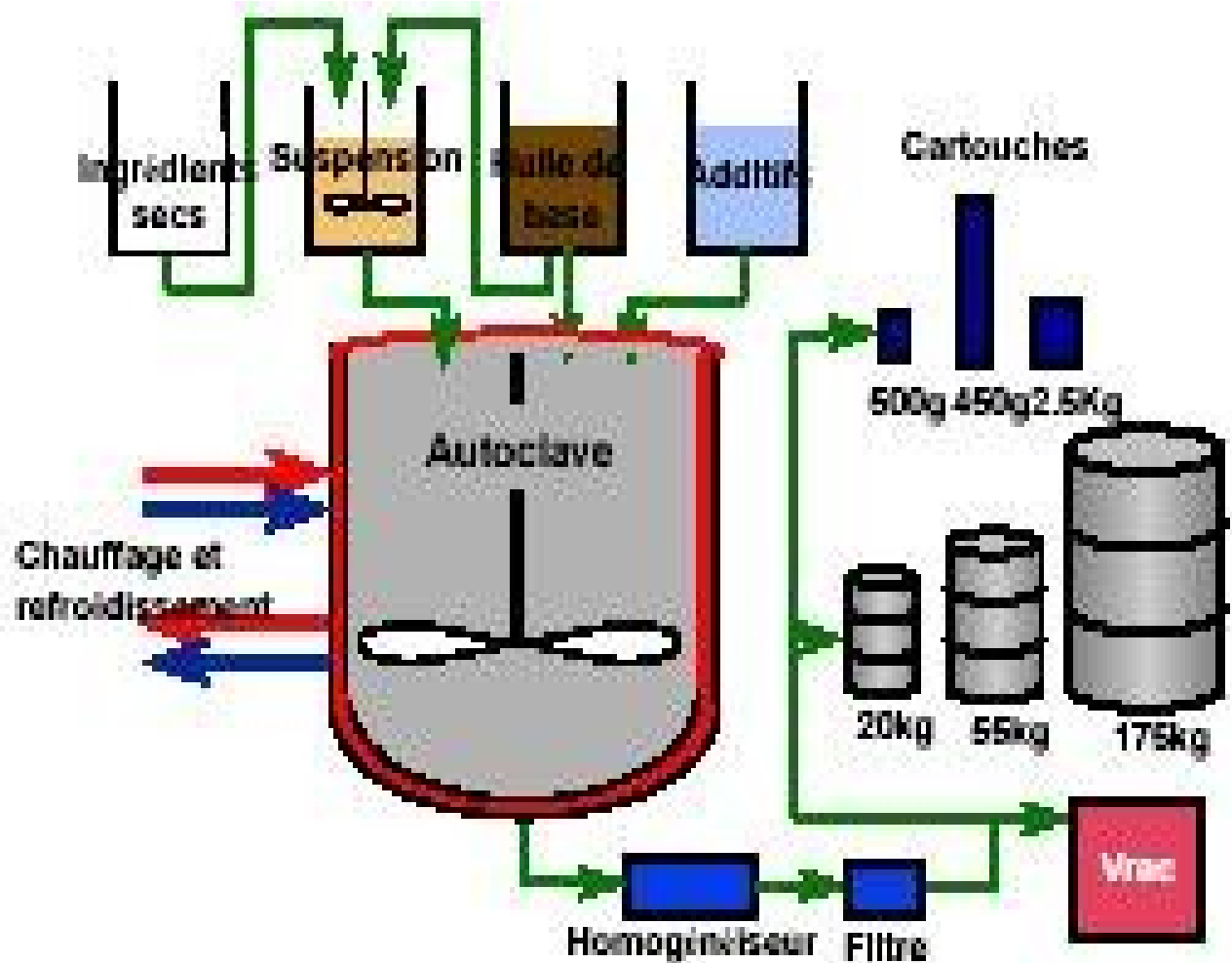
- Chiếm 5% sản xuất thế giới
- **Là mỡ làm việc ở nhiệt độ rất cao, thời gian sống rất dài**
 - nhiệt độ làm việc có thể đến 160 ~ 180°C
 - bền cơ ở nhiệt độ cao
 - khả năng chống mài mòn và chống oxy hóa tốt
 - khả năng bơm tốt
 - không tạo cặn khi bị cháy



5. Sản xuất

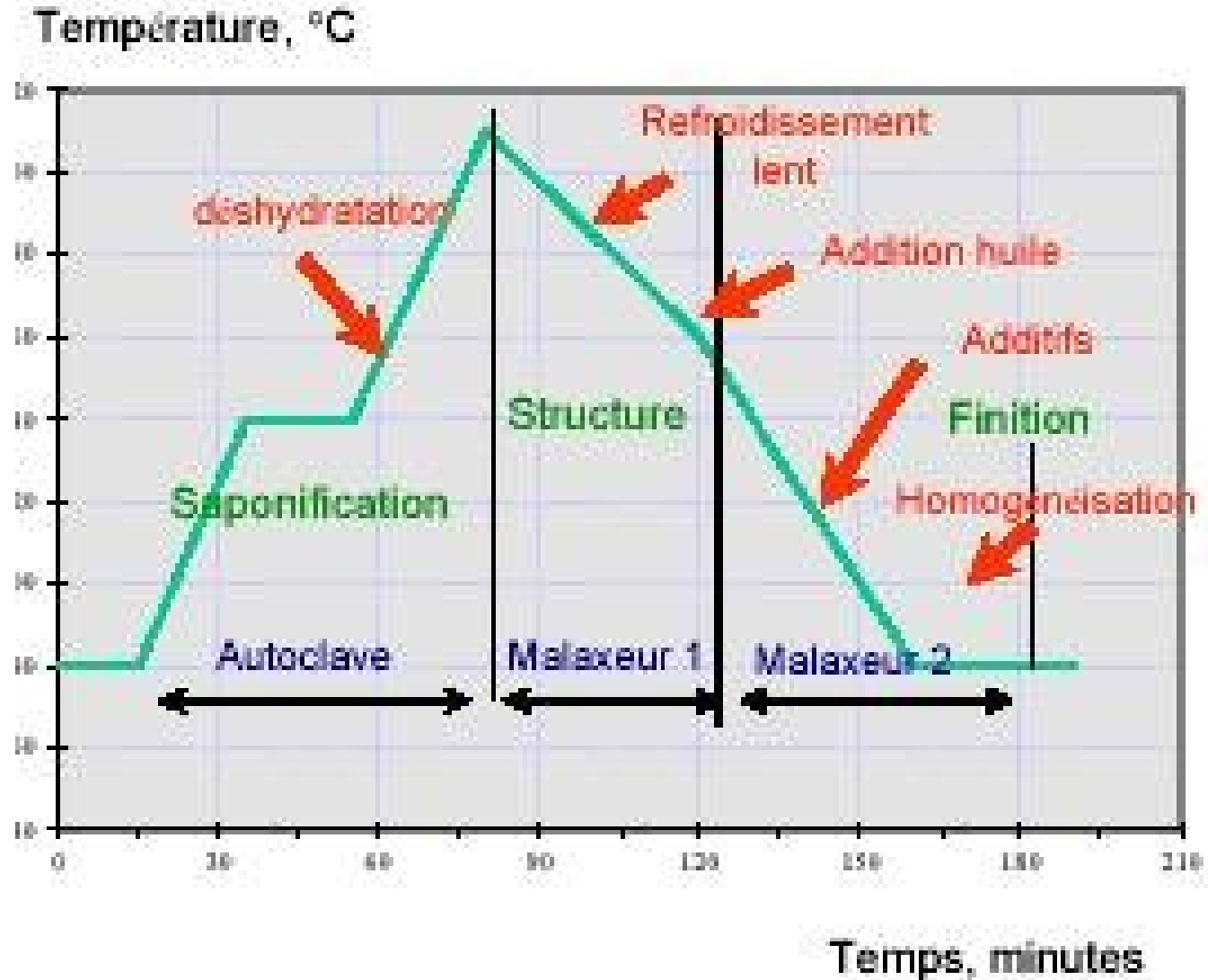
• Sơ đồ Bacth:

- Xà phòng hóa
- làm lạnh
- pha trộn dầu gốc + phụ gia
- đồng nhất hóa (đuổi k/khí)
- lọc
- bao gói



Sản xuất

- Profil nhiệt độ quá trình sản xuất: Mỡ Li



6. Ứng dụng

Chiếm 5% chất bôi trơn

- **Nhiều ưu điểm:**
 - độ bám dính
 - độ kín – bảo vệ
 - ít bay hơi
 - chịu tải trọng cao
 - ít gây ô nhiễm môi trường
- **Khuyết điểm:**
 - tản nhiệt kém
 - khó lọc
 - **Giá !!!**

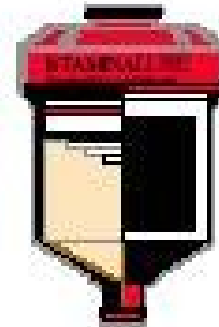
Tra mỡ nhờn

- Các hệ thống tra mỡ nhờn chính:
Manuel, à la spatule

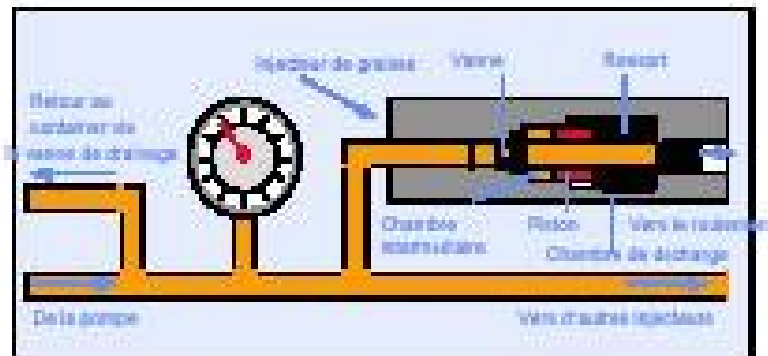
Pompes



Distributeurs automatiques



Systèmes de distribution centralisée



Hư hại máy móc do mỡ

- quá mềm hoặc quá cứng
- độ nhớt quá bé
- thiếu phụ gia EP, chống ăn mòn ...
- không tương hợp với vật liệu
- **Một vài ví dụ:**



Ecaillage



Usure corrosive



Retours de courant



Corrosion



Casse



Grippage

BỘ MÔN LỘC HÓA DẦU

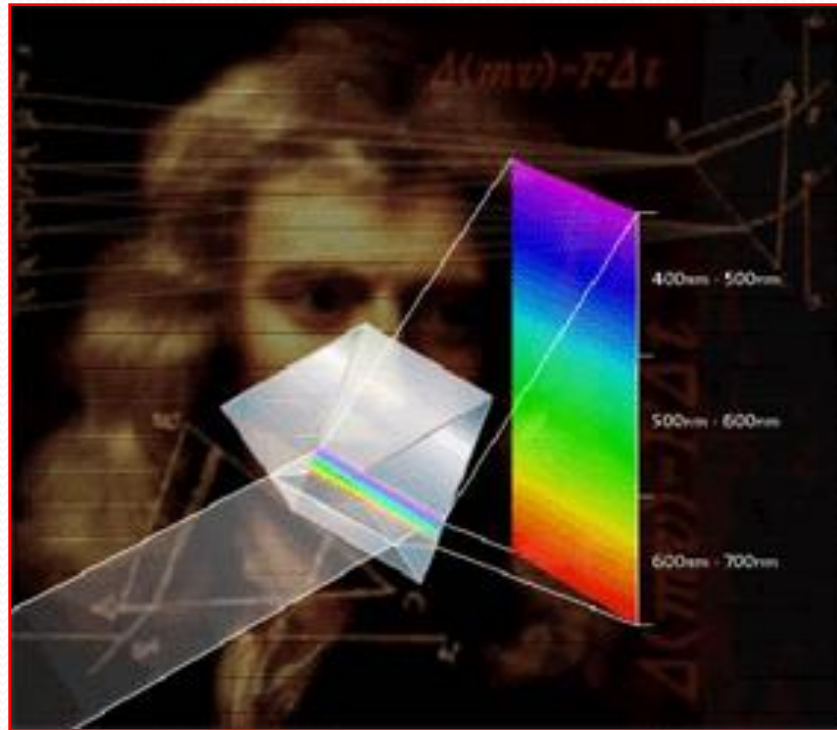
Kính chào thầy cô các bạn đến với phần thuyết trình của nhóm chúng tôi

Người ta nói phổ tử ngoại là phương pháp phổ cho kết quả tương đối độc lập. Giá trị phổ không chịu tác động của các yếu tố đo cũng như các yếu tố cấu trúc phân tử. Theo chúng tôi, nhận định này là không đúng. Sau đây chúng tôi xin trình bày khái quát về phương pháp quang phổ tử ngoại khả kiến và một số yếu tố ảnh hưởng tới giá trị phổ trong phương pháp.

PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ

Phương pháp phân tích quang học dựa trên việc nghiên cứu sự tương tác của bức xạ ánh sáng trên chất khảo sát hoặc sự phát ra các bức xạ ánh sáng dưới một tác động hóa lý nào đó.

CƠ SỞ LÝ THUYẾT



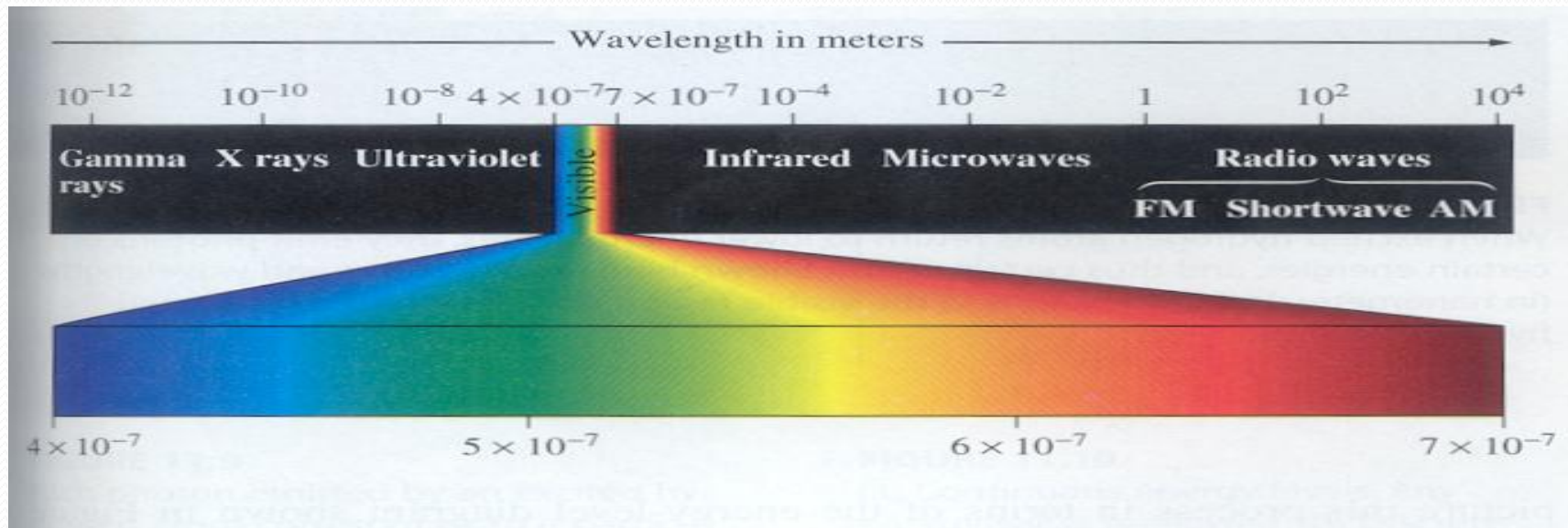
KHÁI NIỆM VỀ PHƯƠNG PHÁP

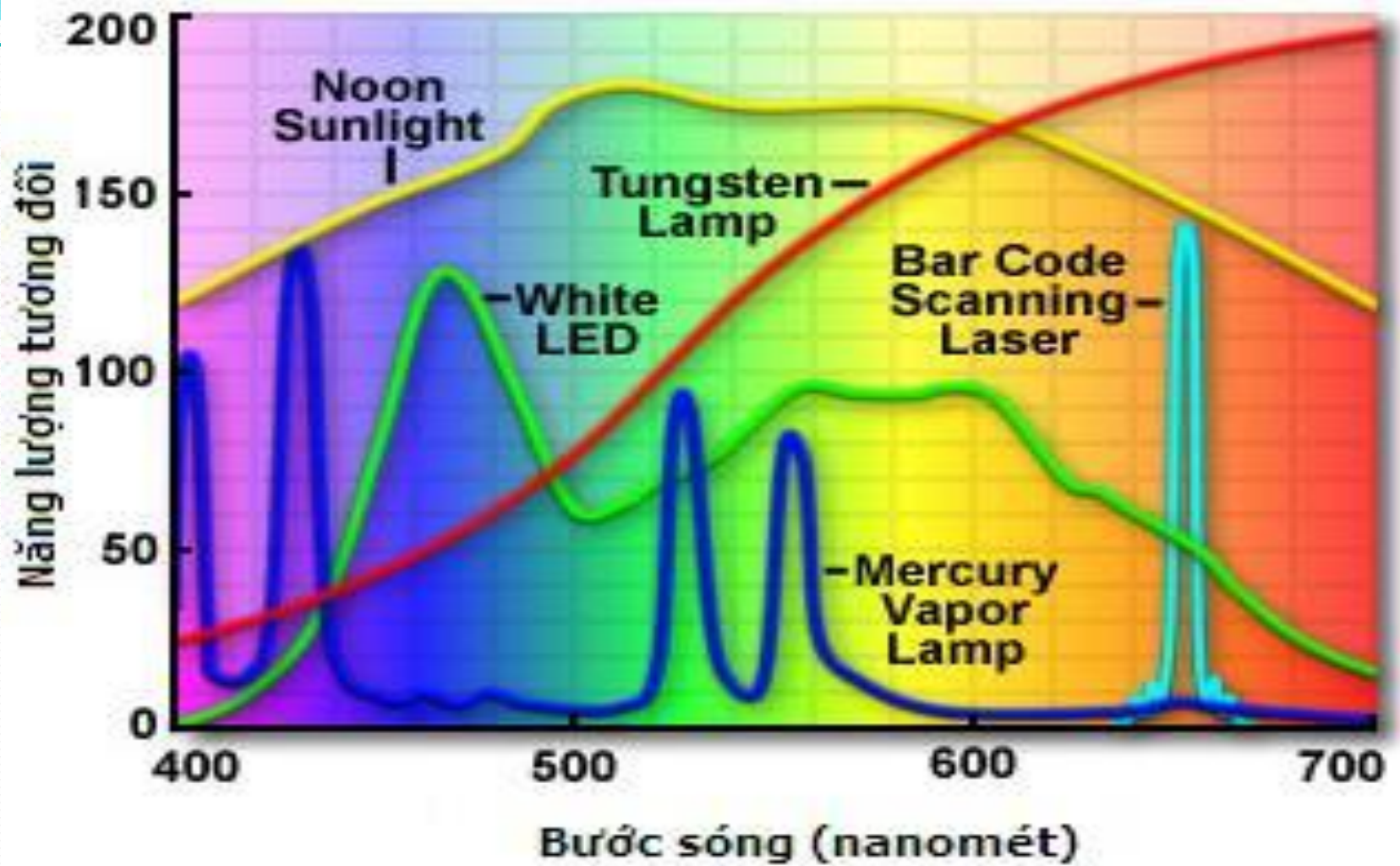
Phương pháp quang phổ tử ngoại khả kiến, hay còn gọi là phương pháp quang phổ hấp thụ, hay phương pháp đo quang dựa trên khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ rơi vào dung dịch của chất nghiên cứu trong một dung môi nhất định.

Màu sắc của ánh sáng:

Tùy theo bước sóng ánh sáng được chia thành từng vùng sóng :

- Vùng tử ngoại 185 – 400 nm
- Vùng khả kiến 400 – 760 nm





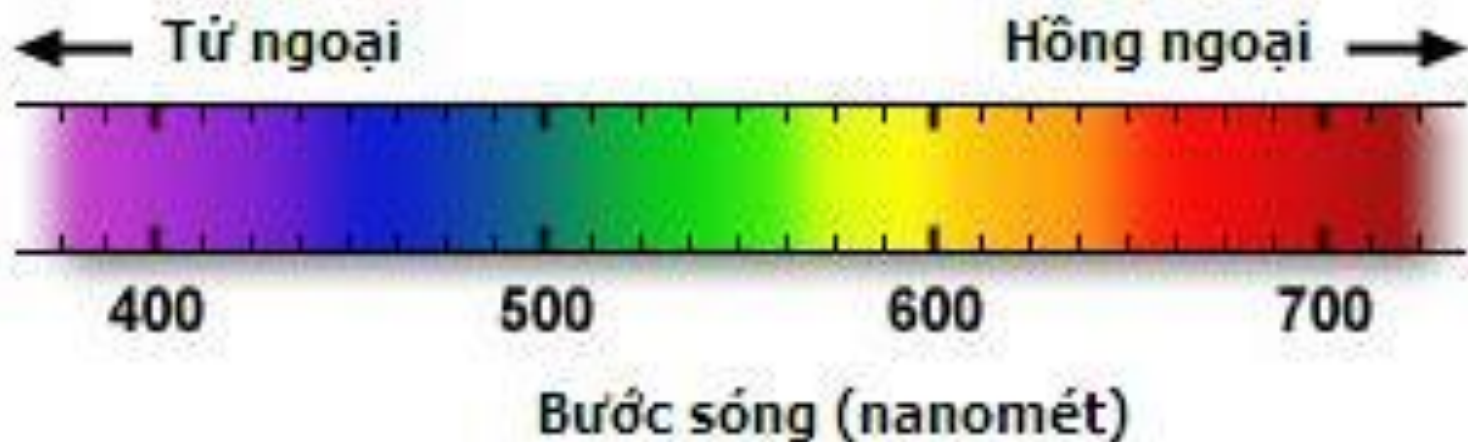
Phổ thu được từ một số nguồn sáng phổ biến

Các bước sóng cực đại hấp thụ đặc trưng cho từng chất, hoặc tỷ lệ độ hấp thụ giữa các bước sóng làm cơ sở của việc định tính.

Độ hấp thụ các bức xạ phụ thuộc vào nồng độ của chất nghiên cứu trong dung dịch cần đo làm cơ sở của phép định lượng.

Ngoài ra, việc đo quang trong một điều kiện quy định về dung môi, nồng độ, bước sóng ... cũng có thể làm cơ sở cho phép thử độ tinh khiết.

Phương pháp đo quang ngoài khả năng phân tích các chất trong dung dịch đơn chất tinh khiết, nó còn giúp phân tích các chất trong dung dịch hỗn hợp nhiều chất, nhờ sự hỗ trợ của phần mềm xử lý vi tính.



Phổ ánh sáng khả kiến

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI CỰC ĐẠI HẤP THỤ

◆ Ảnh hưởng của nhóm thế

Cực đại hấp thụ thay đổi phụ thuộc bản chất và vị trí của nhóm thế

+Nhóm thế không liên hợp (CH_3 , CH_2OH , CH_2COOH) ảnh hưởng ít

+Nhóm thế là nhóm liên hợp ($\text{C}=\text{CR}_2$, COOH , OH , $\text{NO}_2\dots$) ảnh hưởng mạnh

Các hiệu ứng liên hợp $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \rho$, $\pi \rightarrow \delta$ cũng liên quan tới cực đại hấp thụ

◆ Ảnh hưởng của lập thể

+ Tính đồng phẳng

+ Đồng phân cis-, trans-

Tính đồng phẳng: khi tính đồng phẳng mất đi, độ dài bước sóng của cực đại hấp thụ thay đổi ít nhưng thay đổi nhiều. ϵ

Đồng phân cis-, trans-:

+ Đồng phân trans có cường độ hấp thụ cao hơn đồng phân cis

+ Cực đại hấp thụ của đồng phân trans chuyển dịch một ít về phía sóng dài so với đồng phân cis

+ Đồng phân cis xuất hiện thêm hoặc làm tăng cường độ một cực đại hấp thụ về phía sóng ngắn.

Định luật Lambert – Beer

Chiếu một chùm tia đơn sắc có cường độ I_0 qua dung dịch có chiều dày l . Sau khi bị hấp thụ, cường độ chùm tia còn lại I .

Độ truyền qua $T = I / I_0$.

Độ hấp thụ $A = - \lg T = \lg(I_0 / I)$

Độ hấp thụ A (mật độ quang A) của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ C của dung dịch theo biểu thức :

$$\mathbf{A = k \cdot l \cdot C}$$

Trong đó:

- k là hệ số hấp thụ phụ thuộc vào cấu tạo của chất tan trong dung dịch.

- l là chiều dày lớp dung dịch

+ Trường hợp C tính theo mol/l và l tính bằng cm, ta có $k = \epsilon$

Do đó

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

ϵ được gọi là hệ số hấp thụ phân tử vì $A = \epsilon$ khi $C = 1\text{mol/l}$ và $l = 1\text{cm}$

ϵ đặc trưng cho bản chất của chất tan trong dung dịch chỉ phụ thuộc bước sóng ánh sáng đơn sắc.

Để nhấn mạnh có khi người ta viết: $A = \epsilon \lambda . l . C$

+ Trường hợp C tính theo phần trăm (kl/tt) được biểu thị bằng gam trong 100 ml dung dịch, l theo cm, k được gọi là hệ số hấp thụ riêng hoặc hệ số tắt riêng, ký hiệu E

$$A = E . l . C$$

$$A = E \text{ khi } C = 1\% \text{ \& } l = 1 \text{ cm}$$

◆ *Các điều kiện áp dụng định luật*

- Ánh sáng đơn sắc: Khi bước sóng thay đổi các hệ số hấp thụ cũng thay đổi. Một chùm tia càng đơn sắc thì định luật càng đúng.
- Cùng một dung dịch nhưng đo trên các máy khác nhau có thể thu được các trị số A khác nhau. Có nhiều nguyên nhân nhưng trước hết là do tính đơn sắc của ánh sáng.

- Các yếu tố hoá học khác: Làm thế nào để chất hấp thụ ánh sáng không bị biến đổi bởi các phản ứng hoá học trong dung dịch. Vì vậy, pH dung dịch, sự có mặt các chất lạ có khả năng phản ứng với chất cần đo hoặc gây nhiễu (cản trở hay tăng cường) sự hấp thụ ánh sáng của các chất cần đo đều phải tính đến.

Chọn các điều kiện định lượng

1. Chọn bước sóng

Ta thường chọn bước sóng ứng với cực đại hấp thụ lớn nhất.

- Khi đó đường chuẩn có độ dốc lớn nhất. Cùng một sai số ΔA sai số ΔC nhỏ nhất.
- Tại λ_{\max} , sai số bước sóng ít ảnh hưởng.

2. Chọn khoảng nồng độ thích hợp

Khoảng nồng độ trong đó quan hệ giữa độ hấp thụ và nồng độ là tuyến tính.

Nồng độ phải được chọn sao cho độ hấp thụ thu được rơi vào khoảng vùng tối ưu là 0,2 – 0,8 và càng gần 0,43 càng tốt.

3. Chọn các điều kiện làm việc khác

◆ *Chiết* chất cần kiểm nghiệm khởi tạt rồi mới định lượng được.

◆ *Làm các phản ứng màu*

◆ *Ảnh hưởng của pH*

Trong dung dịch nước, pH có ảnh hưởng rất lớn đến bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{\max}) cũng như độ hấp thụ cực đại của dung dịch (A_{\max}). Khi pH thay đổi thì

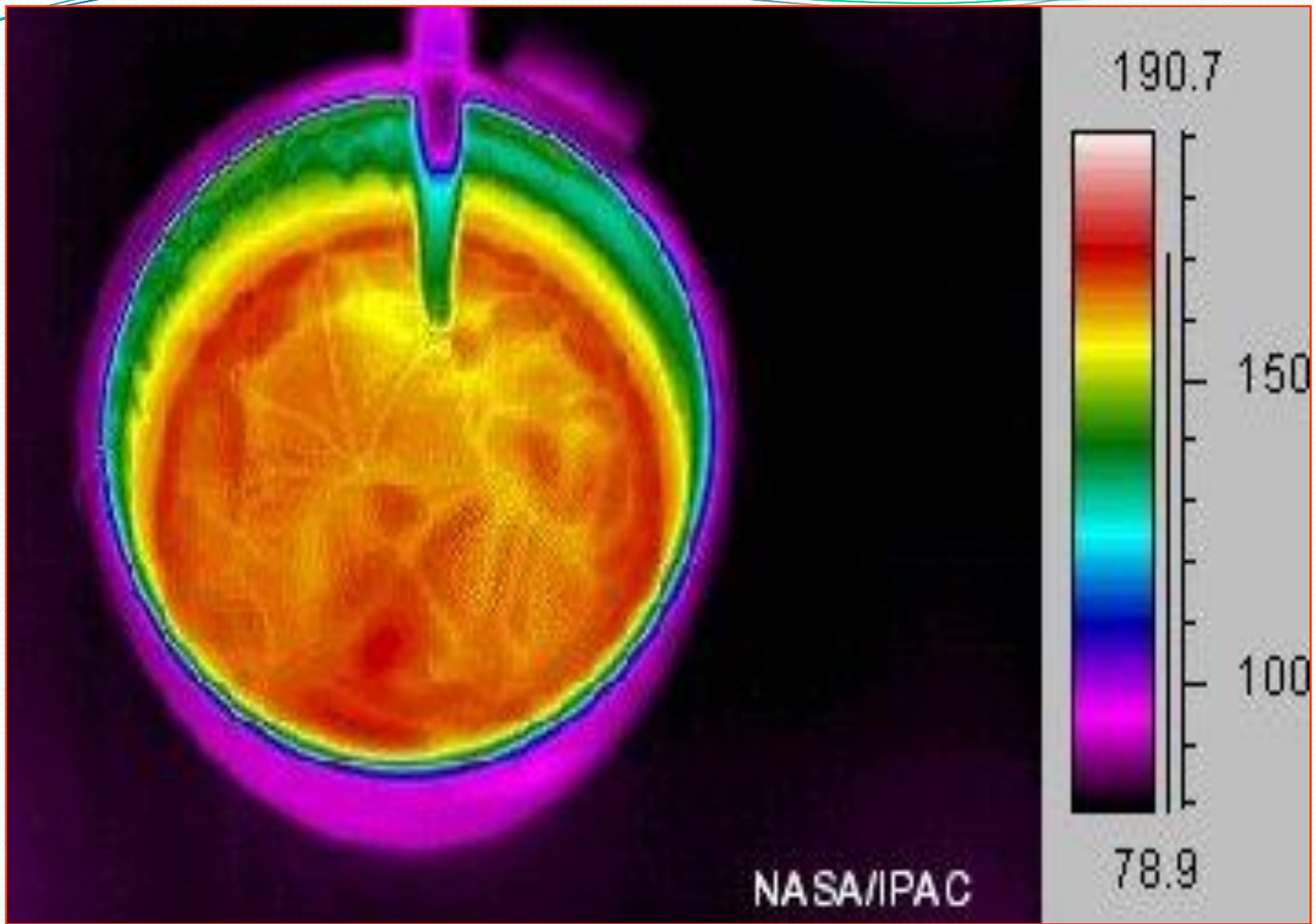
λ_{\max} của dung dịch sẽ chuyển dịch và A_{\max} cũng thay đổi. Nếu λ_{\max} chuyển về bước sóng dài thì gọi là sự chuyển đỏ (bathochromic shift). Nếu λ_{\max} chuyển về bước sóng ngắn thì gọi là sự chuyển xanh (hypsochromic shift)

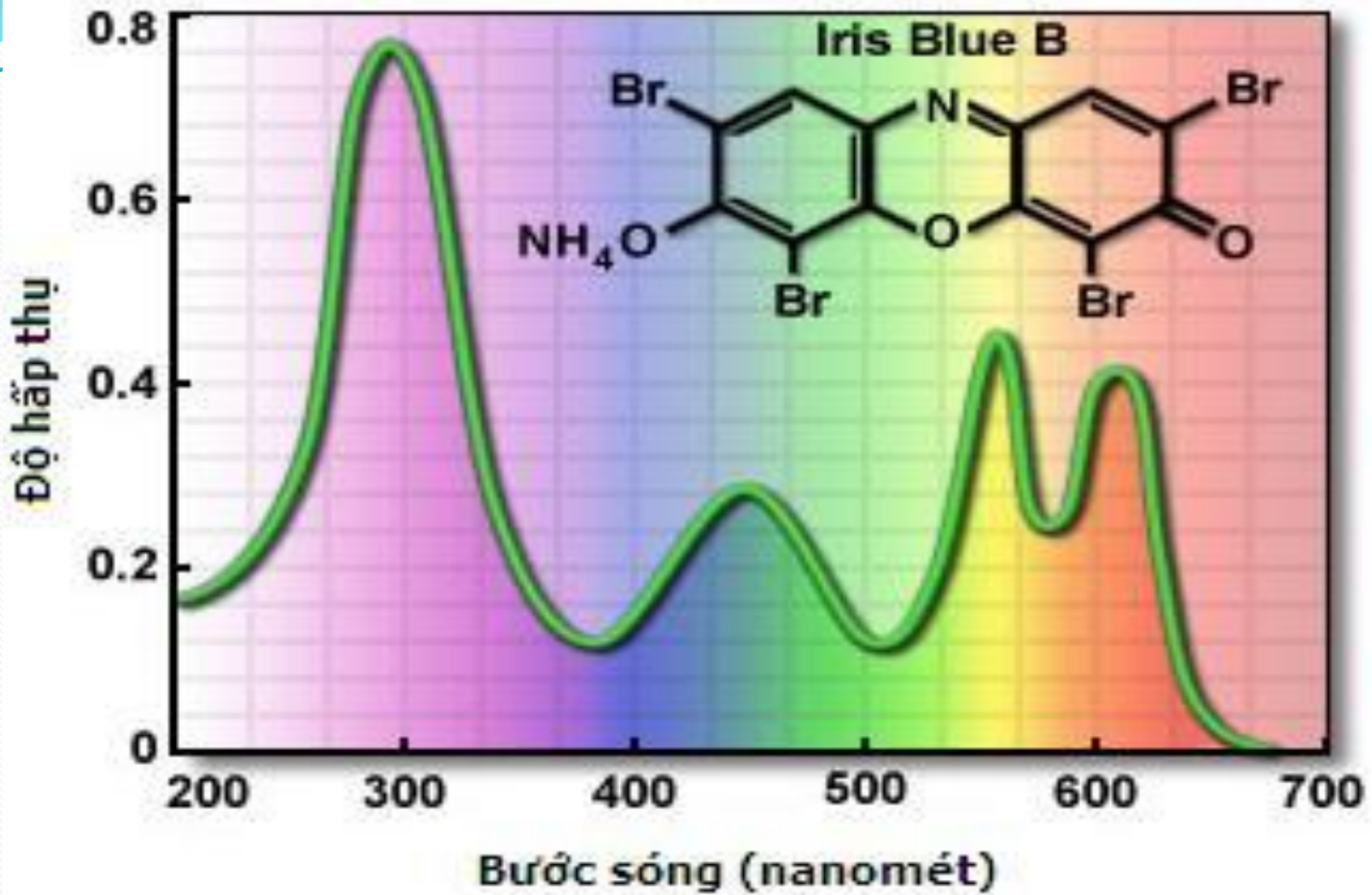
◆ *Ảnh hưởng của dung môi*

Có nhiều dung môi trong suốt thích hợp cho vùng khả kiến và phần lớn vùng tử ngoại. Các dung môi phải tinh khiết.

-Khi chọn dung môi trên cơ sở để hoà tan thì dung môi không phân cực tốt hơn dung môi phân cực và các dung môi không phân cực cho các đỉnh hấp thụ nhọn hơn.

-Nước và các alcol đều có thể là dung môi cho vùng tử ngoại, nhưng nếu còn etylic có lẫn aldehyd thì sẽ bị hấp thụ rất mạnh cho nên phải lưu ý về độ tinh khiết của dung môi.



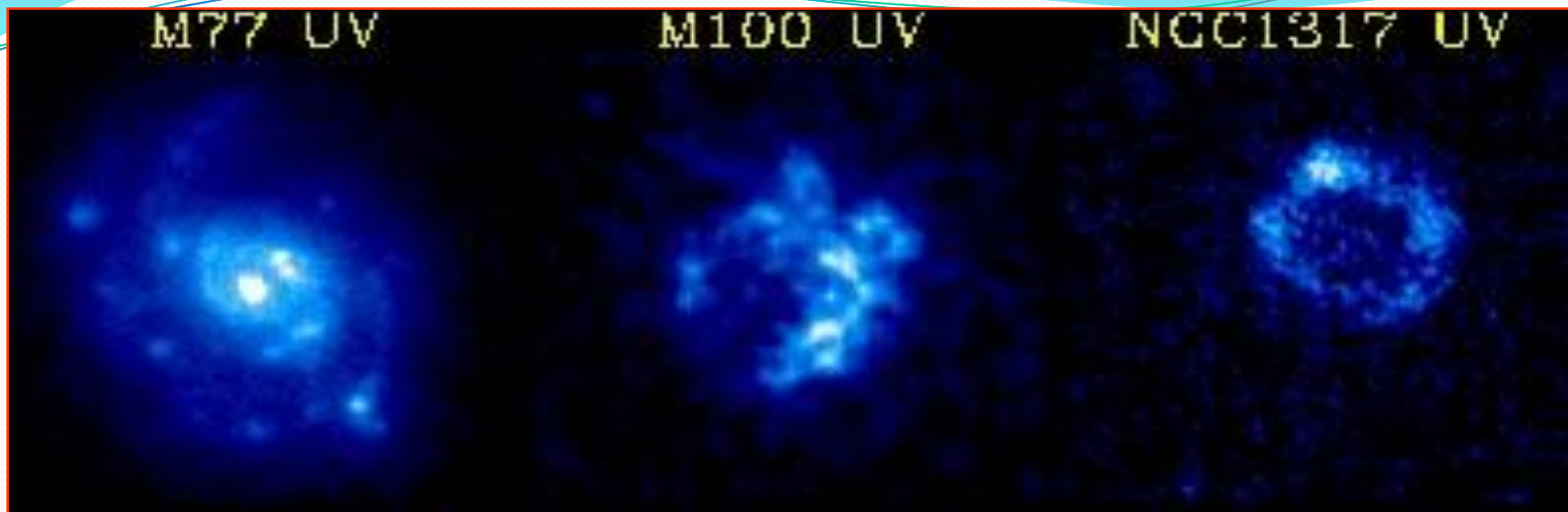


Phổ hấp thụ tử ngoại – khả kiến

M77 UV

M100 UV

NGC1317 UV



M77 VIS

M100 VIS

NGC1317 VIS



PHẦN II

- 1. QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC***
- 2. QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC***
- 3. QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA***

CHƯƠNG I

QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

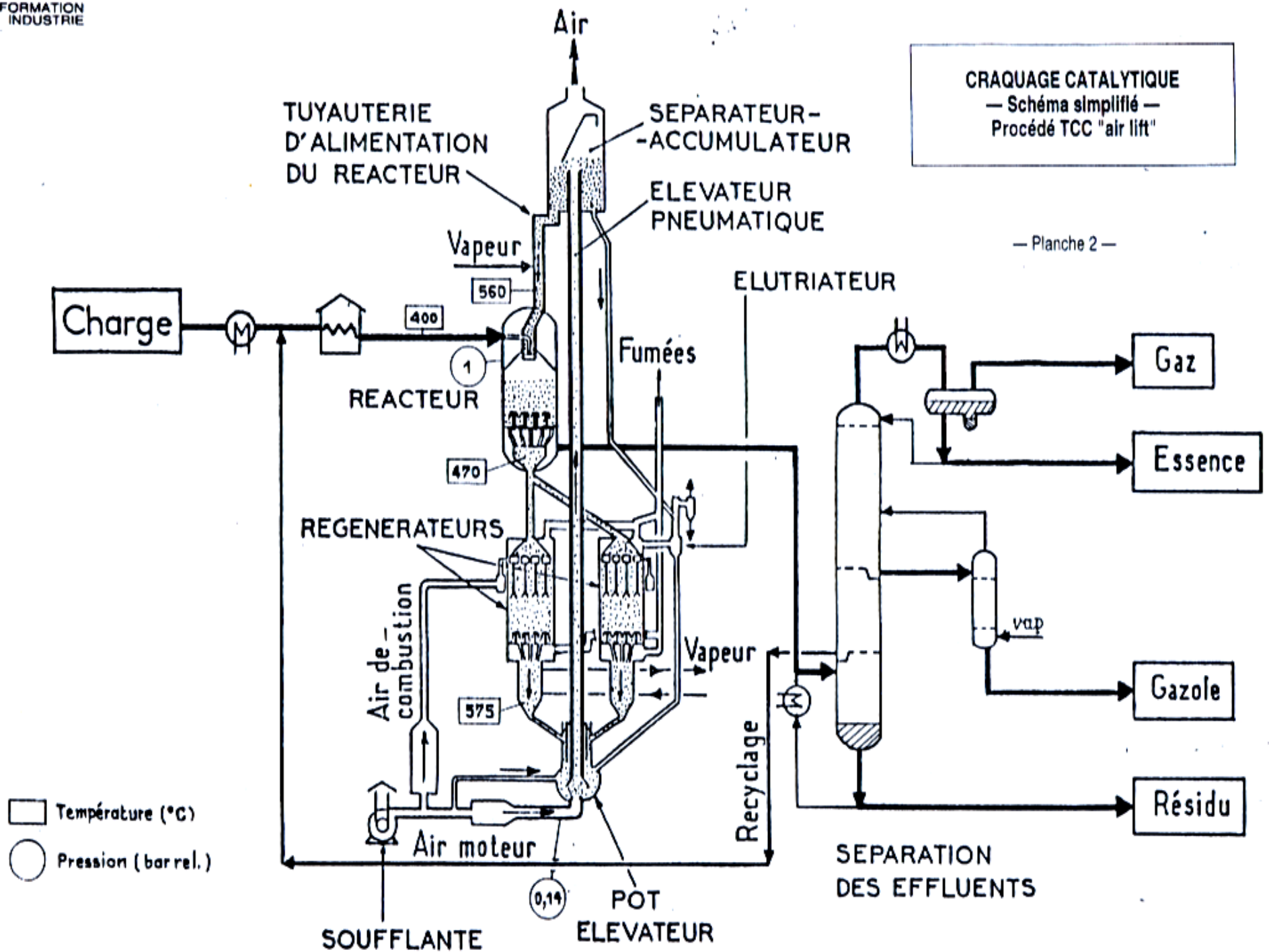
- I. MỤC ĐÍCH*
- II. QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN*
- III. NGUYÊN LIỆU*
- IV. SẢN PHẨM*
- V. XÃNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC*
- VI. HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH*
- VII. ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH*
- VIII. CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA*
- IX. CHẤT XÚC TÁC*
- X. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*
- XI. CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG*

I- MỤC ĐÍCH

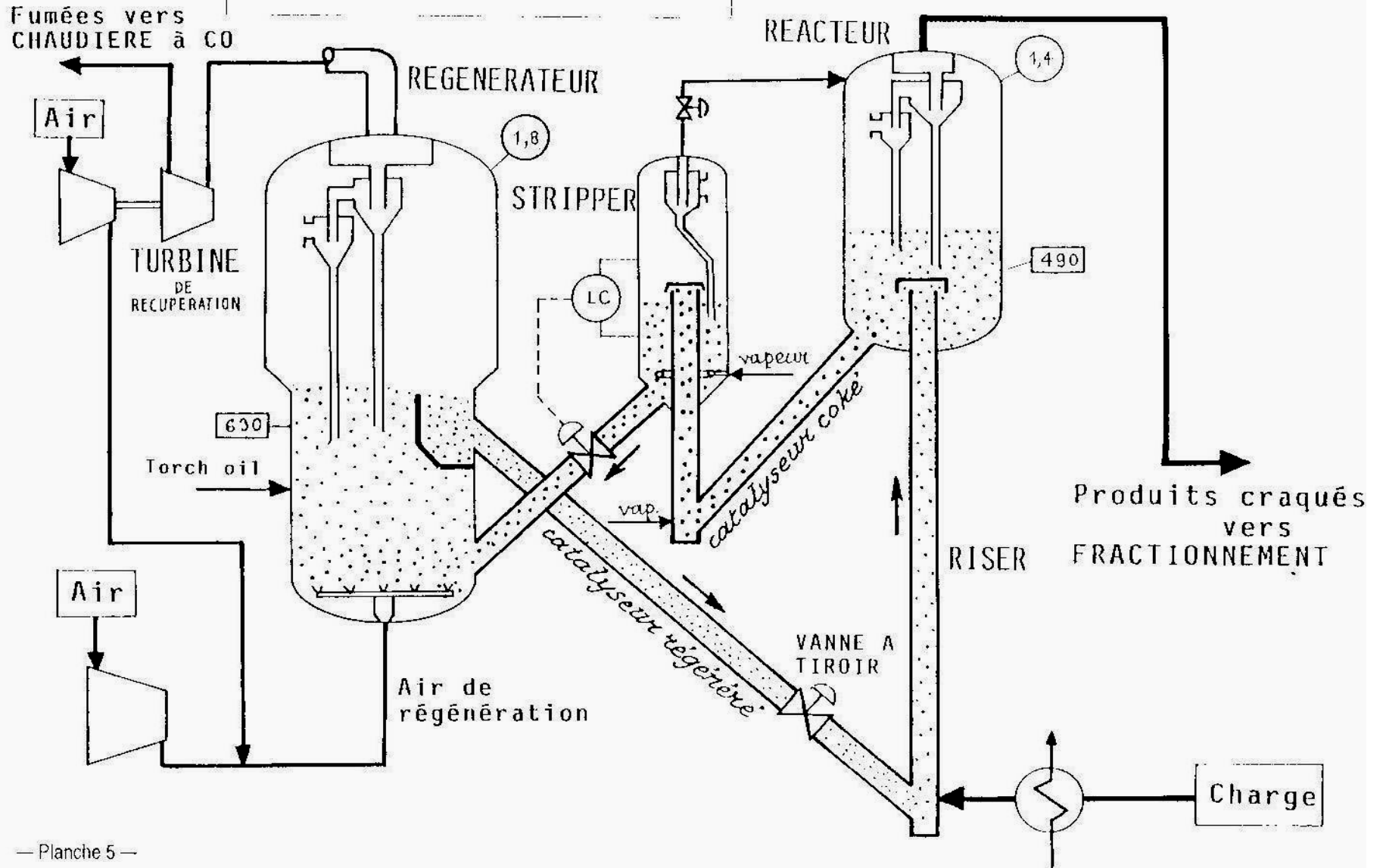
Phân hủy các phân đoạn nặng, với sự có mặt của chất xúc tác, nhằm thu được xăng (mục đích chính), gasoil và GPL

II- QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN

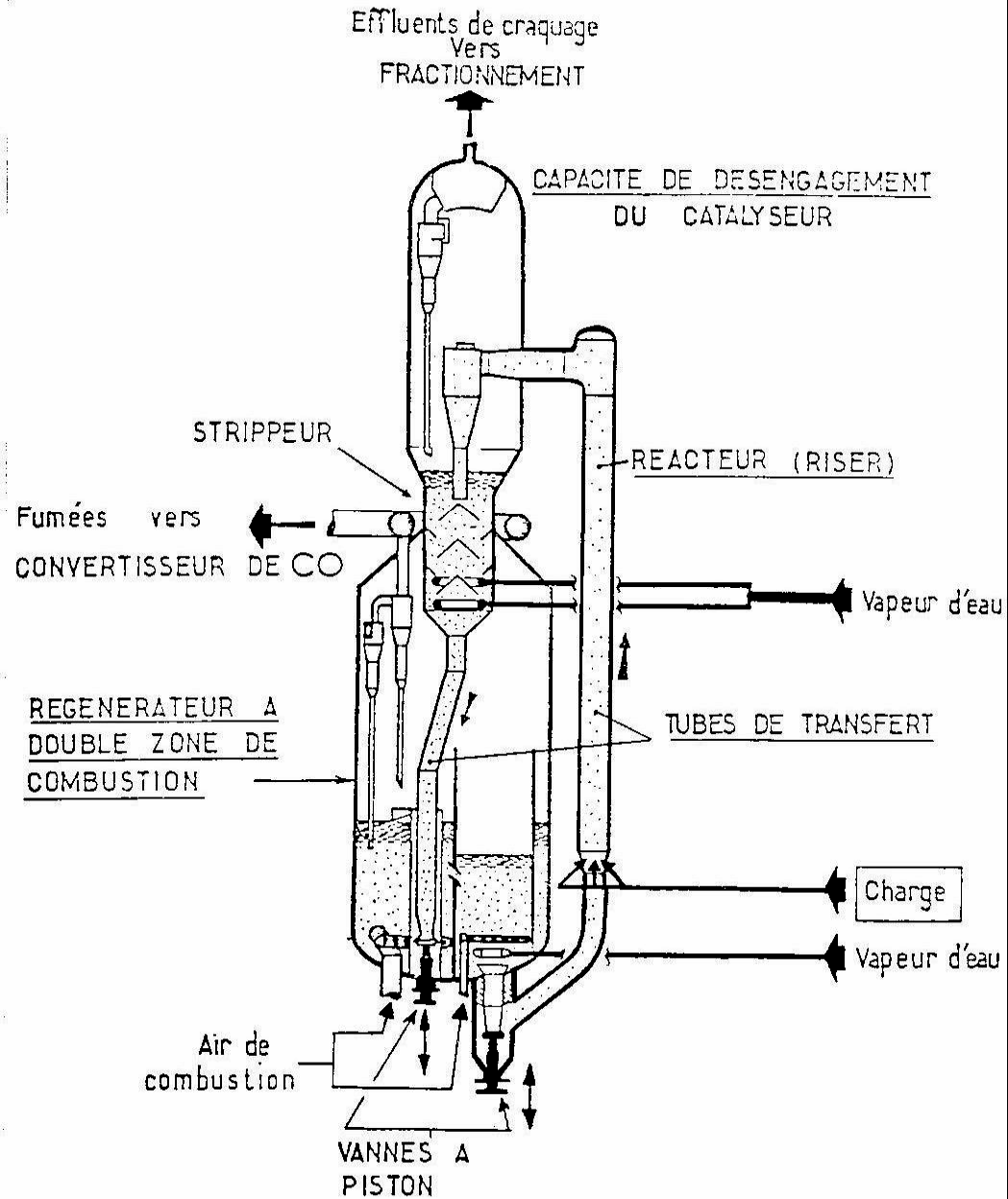
- 1. Công nghệ cracking xúc tác tầng cố định*
- 2. Công nghệ cracking xúc tác tầng di động
(TCC : Thermofor Catalytic Cracking)*
- 3. Công nghệ cracking xúc tác tầng sôi
(FCC : Fluid Catalytic Cracking)*



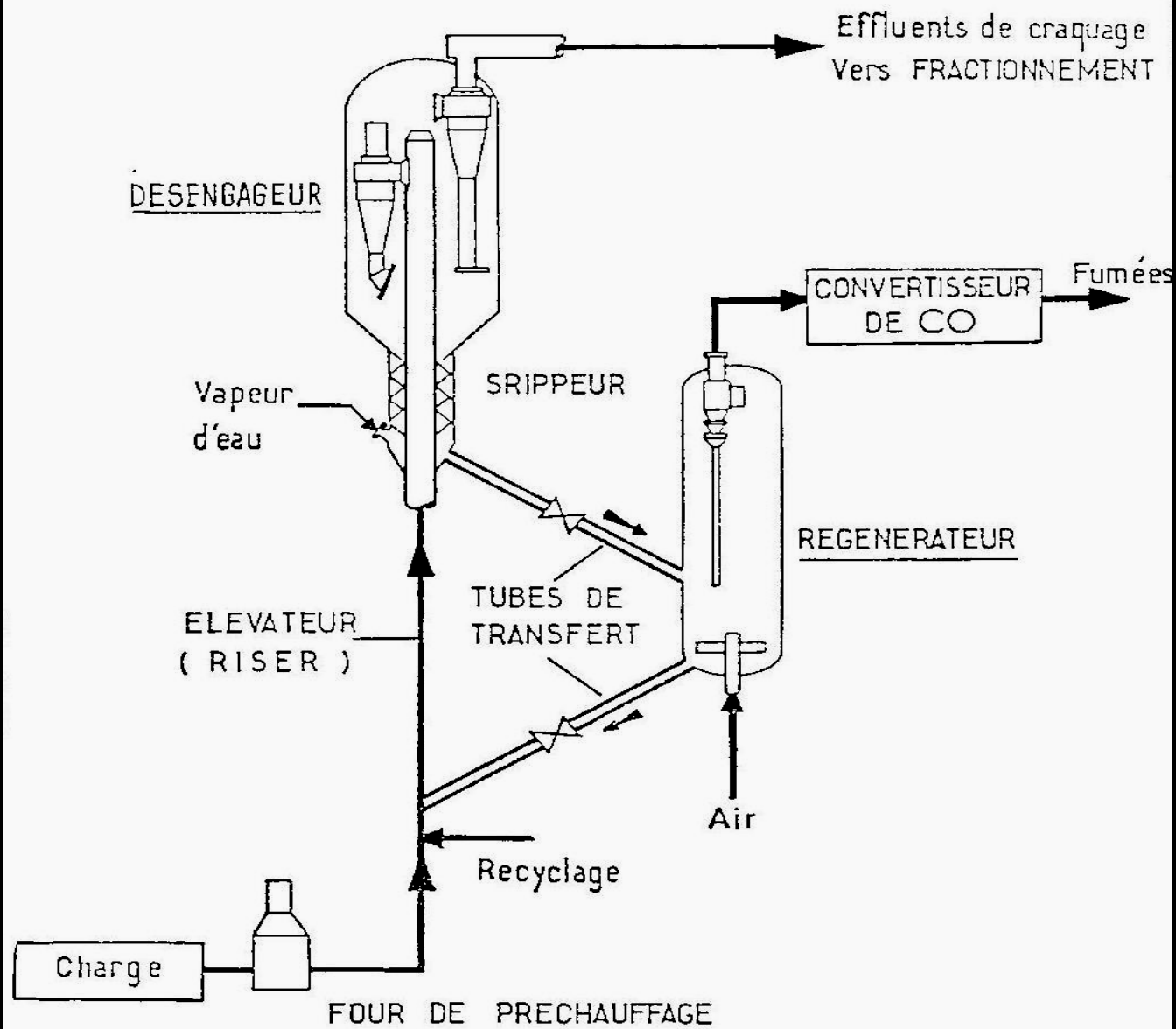
UNITÉ DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC
— Procédé Shell type Berre —



FCC "TOUT RISER"
Type Kellog
— Schéma simplifié —

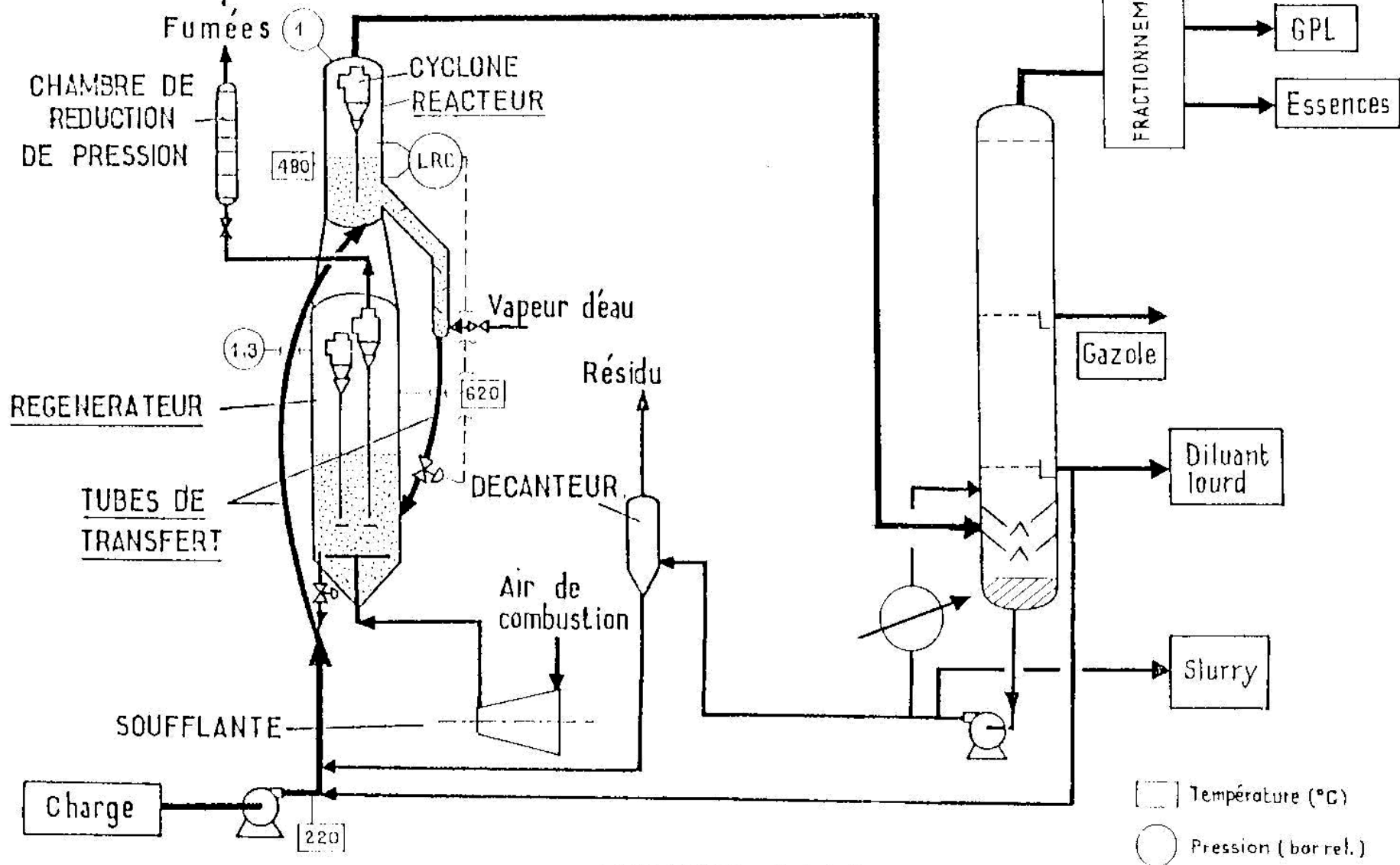


F C C UOP
"Straight riser quick quench"

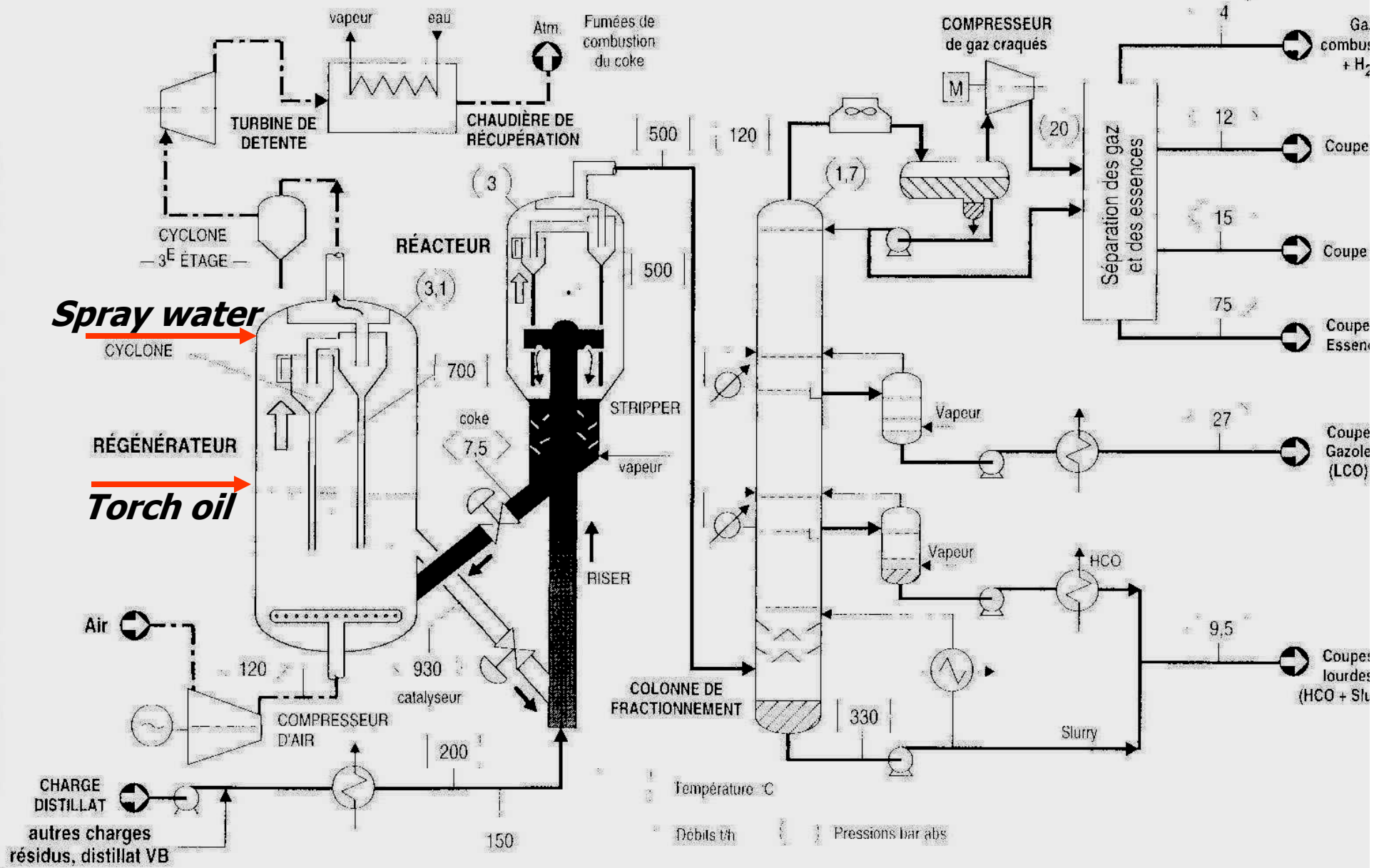


Vers CONVERTISSEUR DE CO

FCC UOP
— Schéma simplifié —
(Stacked unit)



CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC
— Schéma simplifié —



III- NGUYÊN LIỆU

- *Chủ yếu: gasoil chân không (DSV) với khoảng nhiệt độ sôi 350 ÷ 550°C (hoặc 380 ÷ 550°C)*
- *Tuy nhiên, người ta thường trộn thêm các nguồn nguyên liệu nặng khác để tăng hiệu suất thu xăng như :*
 - *distillat nhẹ của quá trình chưng cất khí quyển (DA) có khoảng nhiệt độ sôi 380÷410oC*
 - *distillat của quá trình cốc hóa hoặc giảm nhớt*
 - *cặn goudron (RSV) đã tách nhựa asphatène 550°C+, ..*
- *Gần đây, do tình trạng dư thừa các sản phẩm nặng → trộn thêm cặn RA 380+ (10 ÷ 50%).*
- *$d \approx 0,9 \div 0,98$;*
- *Nếu hàm lượng các tạp chất như : Ni, V, các hợp chất của S, N, .. lớn thì phải tiến hành xử lý bằng hydro.*

IV- SẢN PHẨM

- 1. Khí đốt*
- 2. Khí hóa lỏng*
- 3. Xăng*
- 4. Gasoil nhẹ*
- 5. Gasoil nặng*
- 6. Slurry*
- 7. Cốc*

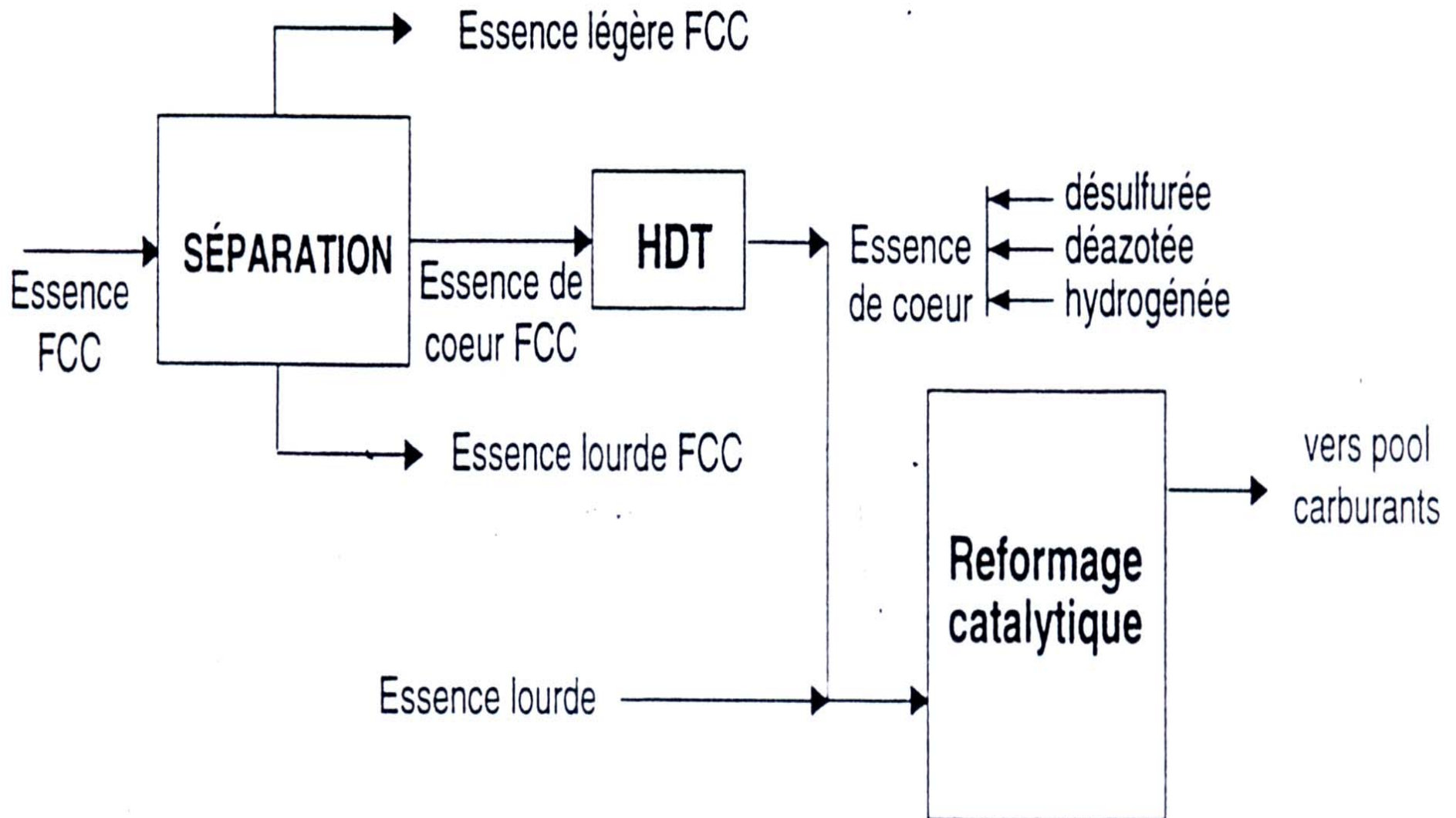
V- XĂNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC

V.1- Thành phần - chỉ số octane

Bảng 1 : Thành phần PONA và giá trị RON và MON của xăng tổng, xăng nhẹ xăng nặng của quá trình FCC

	Xăng tổng	Xăng nhẹ ¹	Xăng nặng
RON	91,6	93,1	88,8
MON	79,9	80	79,8
Độ nhạy	11,7	13,1	9
Thành phần PONA			
% vol { Paraffine	6,1	10	-
Oléfine	25	29,3	18
Naphtène	44	45,7	33
Aromatic	24,9	15	49
Thành phần thể tích, %	100	60	40

V.2- Sơ đồ xử lý phân đoạn xăng trung tâm của quá trình FCC



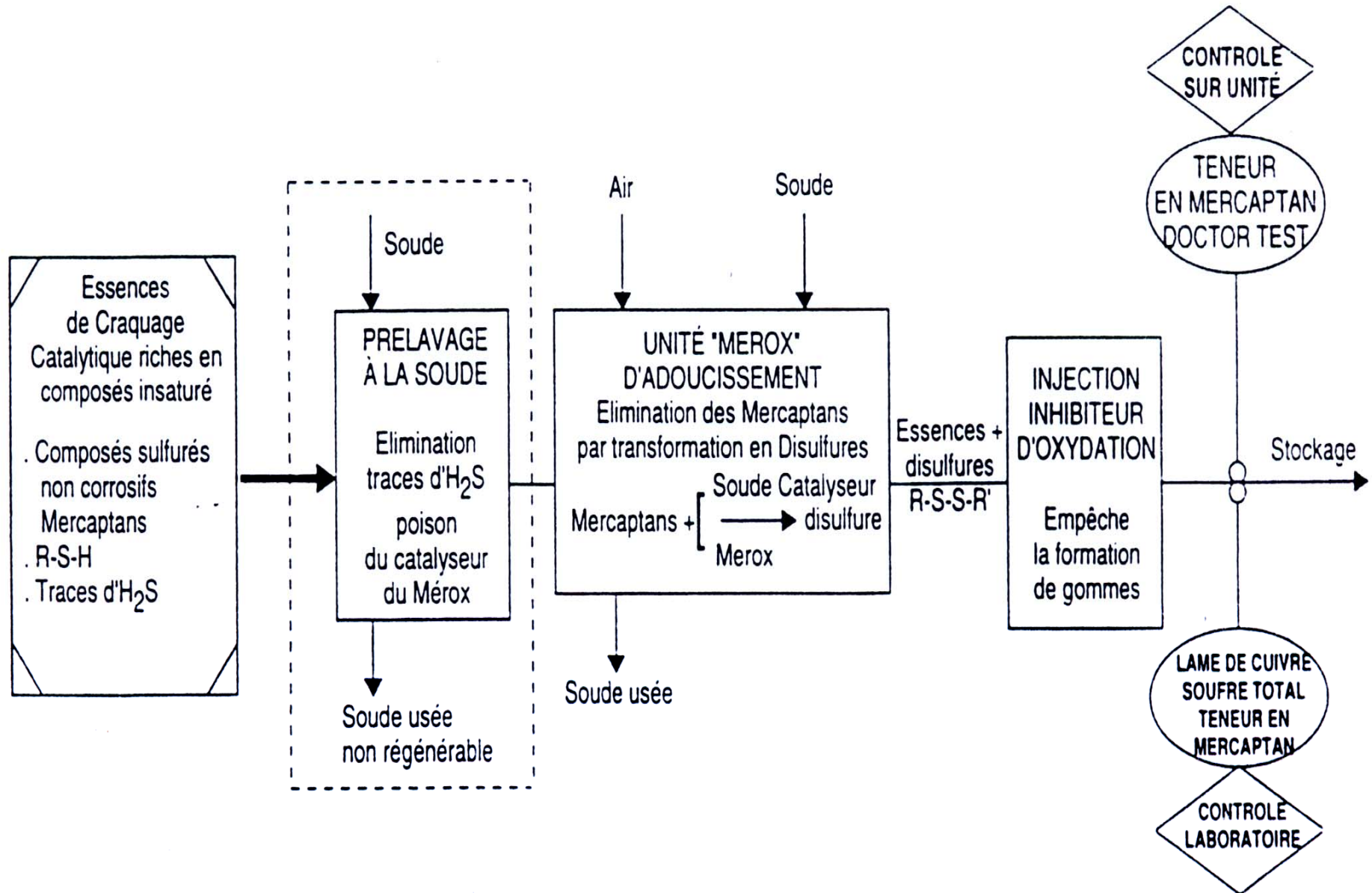
V.3- Tính ổn định của xăng FCC

- *Xăng FCC chứa một hàm lượng đáng kể các oléfine và có cả các dioléfine. Các HC không no này rất kém ổn định. Khi tiếp xúc với không khí, chúng dễ dàng bị oxy hóa và polymer hoá tạo ra các hợp chất mới dạng kết tủa thường gọi là nhựa → thường tạo cặn trong nhiên liệu, làm tắc nghẽn các ống phun nhiên liệu và soupape.*
- *⇒ Xăng FCC trong quá trình tồn chứa thường phải thêm vào các loại phụ gia chống oxy hóa khoảng vài ppm để ức chế quá trình tạo nhựa và thoả mãn tính ổn định của xăng thương phẩm*

V.4- Các tạp chất trong mạng FCC

- *Các hợp chất của lưu huỳnh*
- *Các hợp chất của oxy*
- *Các hợp chất của nitơ*

V.5- Sơ đồ xử lý xăng FCC



VI- HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH

- $Conv = \Sigma (khí + xăng + cocc) \% \text{ masse}$
 $= 100 - (LCO+HCO+Slurry)$
- $Conv = 50 \div 75\%$

VII- ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Nhìn chung, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking xúc tác là phản ứng thu nhiệt và tăng số phân tử. Do đó, các phản ứng xảy ra thuận lợi ở điều kiện T cao và P thấp.
- Những điều kiện công nghệ của quá trình :
 - $T = 470 \div 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - $P = 1,5 \div 2,5 \text{ bar}$ tương đối ;
 - không có mặt của H_2 trong môi trường phản ứng (H_2 làm \searrow nhanh hoạt tính của CXT)

VIII- CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA TRONG QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

1. Các phản ứng nhiệt

2. Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

- không thể tránh khỏi
- theo cơ chế chuỗi gốc.
- là những phản ứng đồng thể, xảy ra ở pha khí.
- không có tính chọn lựa \Rightarrow tạo thành một lượng lớn các HC nhẹ như C_1 , C_2 , $C_2=$ trong phân đoạn $C_1 - C_4$. Đồng thời, sản phẩm xăng thu được có chất lượng xấu (IO thấp và kém ổn định hóa học) \Rightarrow hạn chế các phản ứng này
- E^* các phản ứng này cao nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện T cao

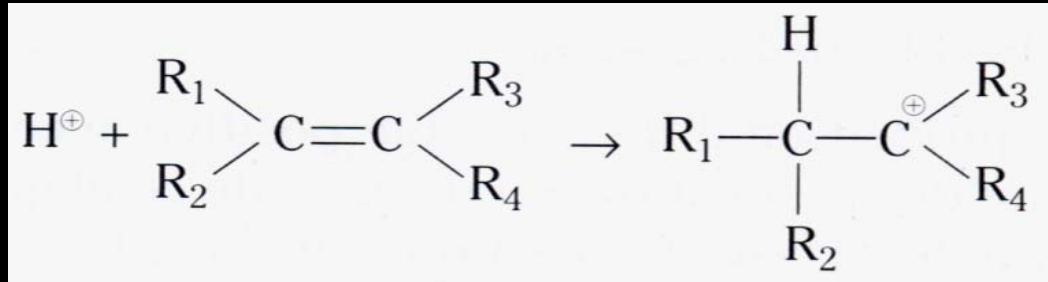
2- Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

- là các phản ứng dị thể
- xảy ra với sự tham gia phản ứng của các ion carboni trung gian không bền.
- Các phản ứng chính xảy ra theo cơ chế này :
 - phản ứng isomer hóa
 - phản ứng cắt mạch ở vị trí β
 - phản ứng chuyển vị hydro
 - phản ứng khử hydro
 - các phản ứng ngưng tụ khác

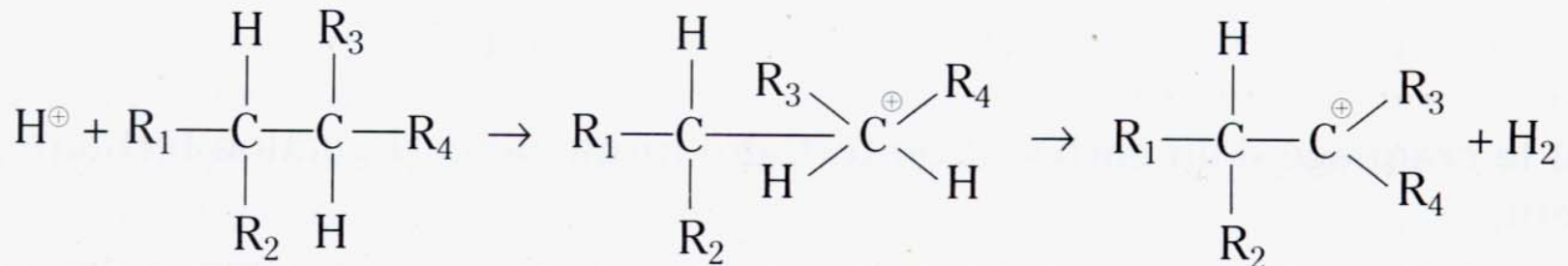
Sự tạo thành ion carboni

Có 3 giả thuyết được đưa ra :

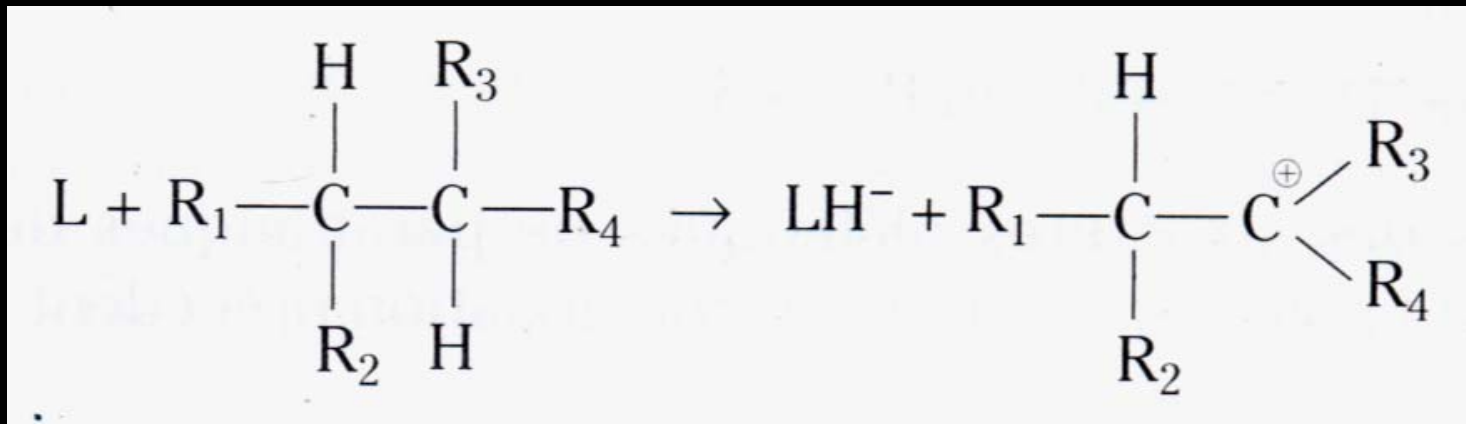
- Proton hóa một oléfine có mặt trong chất phản ứng hay được tạo thành trước đó bởi quá trình cracking nhiệt :



- Proton hóa 1 P (hay 1 N) để tạo thành ion carbonium → tiếp tục phân hủy ion carbonium này tạo thành ion carbénium = cách loại bỏ một phân tử H :



- *Tâm acide Lewis sẽ lấy một ion H⁺ của paraffine :*



- *Các ion carboni mới tạo thành sẽ có khả năng tự biến đổi từ dạng kém ổn định sang dạng ổn định nhất và chúng sẽ tác dụng với các phân tử trung hòa của nguyên liệu tạo ra sản phẩm mới và ion carboni mới. Quá trình cứ tiếp tục như vậy*

IX- CHẤT XÚC TÁC

- *Các phản ứng trong quá trình cracking xúc tác là các phản ứng dị thể, chủ yếu xảy ra trên bề mặt chất xúc tác rắn dưới dạng bi, trụ, bột mịn, ...*
- *Lượng chất xúc tác của quá trình FCC chiếm một tỉ lệ lớn so với tổng lượng chất xúc tác rắn được sử dụng trong công nghiệp lọc dầu (khoảng 80%)*

Chất xúc tác Zéolithe

- *Chất xúc tác zéolithe thuộc loại CXT acide dạng rắn, hỗn hợp của hai cấu tử chủ yếu là : zéolithe là tác nhân acide động được hoạt hóa trên một chất mang, hàm lượng zéolithe $\approx 10 \div 50$ % khối lượng. Ngoài ra, còn có các chất phụ khác.*
- *Chất xúc tác này nằm dưới dạng bột mịn với những hạt nhỏ có kích thước trung bình từ $50 \div 60 \mu\text{m}$ với cỡ hạt từ $20 \div 100 \mu\text{m}$.*
- *Gồm các cấu tử chủ yếu sau :*
 - *Zéolithe*
 - *Chất mang*

Sự lão hóa của chất xúc tác

- *Xúc tác ở trạng thái cân bằng*
- *Nguyên nhân sự lão hóa của chất xúc tác*
- *Các biện pháp ngăn ngừa sự lão hóa của chất xúc tác*

Các biện pháp ngăn ngừa sự lão hóa của chất xúc tác

Gồm 3 biện pháp chính :

- *Giảm hàm lượng Na trong zeolithe*
- *Giảm tác dụng phá hủy cấu trúc mạng của acide V bằng cách cho vào các loại oxyde khác tạo hợp chất bền vững với V_2O_5 . Các oxyde có hiệu quả nhất là các oxyde kim loại kiềm thổ (MgO , CaO), oxyde đất hiếm Re_2O_3 và các oxyde hỗn hợp khác như : TiO_2 và CaO , SrO và BaO*
- *Trung hòa hoặc làm mất hoạt tính của Ni bằng cách thêm vào các hợp chất của Chì hoặc bằng cách sử dụng chất mang*

Tái sinh chất xúc tác

- Trong quá trình FCC, CXT làm việc được một thời gian thì sẽ bị một lớp cốc (tạo thành do các phản ứng ngưng tụ có hại xảy ra trong quá trình cracking) bám trên bề mặt CXT, làm che phủ các tâm hoạt động của XT → làm giảm hoạt tính của CXT → hiệu suất của quá trình chuyển hóa cũng giảm theo.
- Để khắc phục → phải tiến hành tái sinh XT.
- Bản chất của quá trình tái sinh xúc tác là đốt cháy cốc bám trên bề mặt chất xúc tác bằng oxy của không khí.
- Các phản ứng xảy ra đều là phản ứng tỏa nhiệt :



X- SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ

Phân xưởng FCC bao gồm 4 khu vực :

- 1. khu vực phản ứng ;*
- 2. khu vực phân tách sản phẩm ;*
- 3. khu vực điều phối chất xúc tác ;*
- 4. khu vực xử lý khói thải.*

1- Khu vực phản ứng

- *Thiết bị phản ứng*
- *Thiết bị tái sinh*

XI- CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG

- Nguyên liệu : cặn của quá trình chưng cất khí quyển (RA);
- Ở T cao và có mặt của hơi nước \rightarrow CXT sẽ bị phá huỷ thủy nhiệt do hàm lượng đáng kể của V có trong nguyên liệu ;
- T của xúc tác được tái sinh rất lớn \Rightarrow nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu và chất xúc tác ở ống riser lớn, dẫn đến quá trình cracking sâu, tạo ra nhiều khí và cốc là các sản phẩm không mong muốn.
- Để giải quyết vấn đề trên, người ta đã nghiên cứu và đưa ra hai công nghệ chính sau :
 - Công nghệ trích bớt nhiệt từ TBTS xúc tác
 - Công nghệ R2R

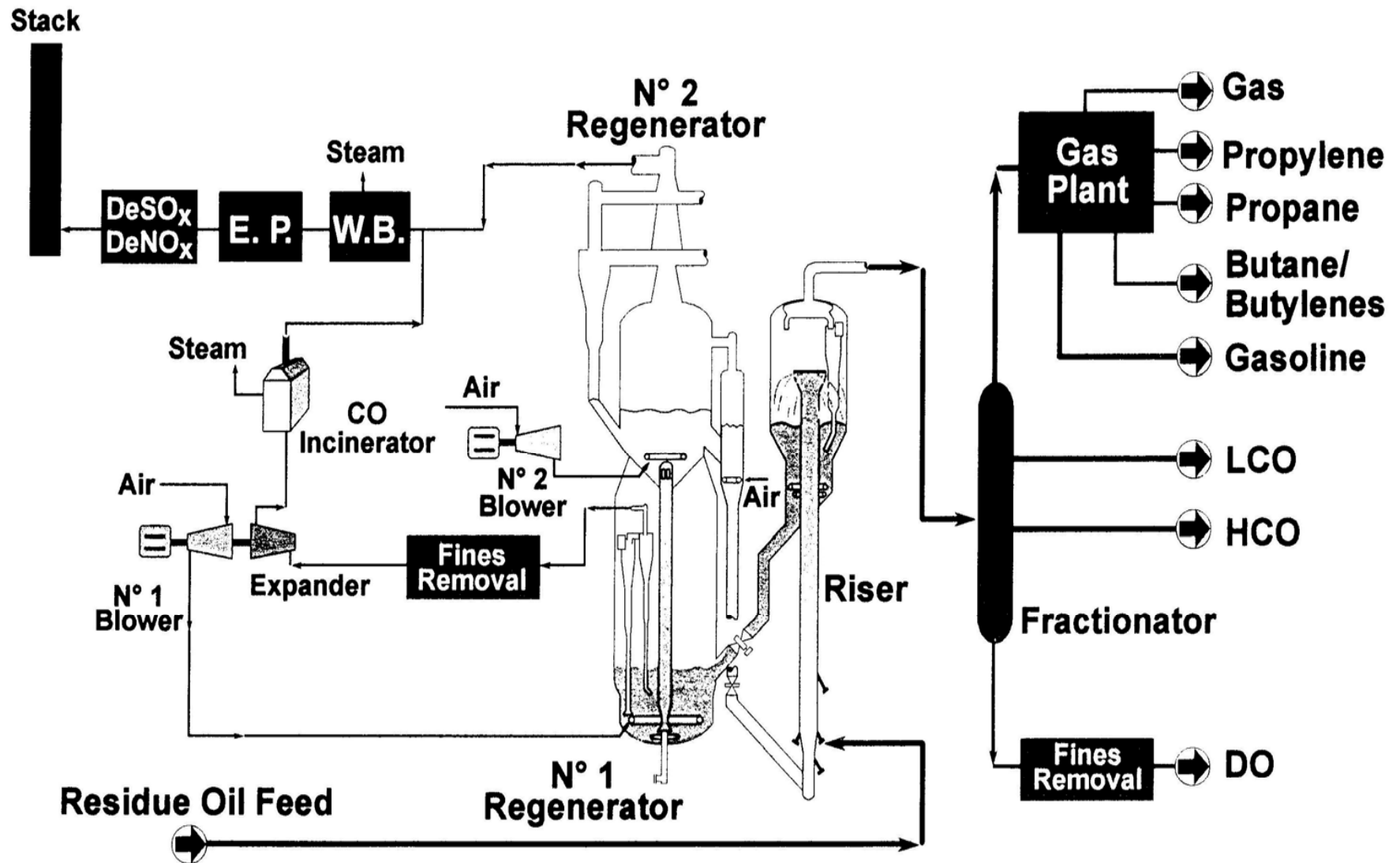
Công nghệ R2R

Công nghệ R2R sử dụng cho quá trình cracking xúc tác cận áp dụng các kỹ thuật mới sau :

- *Sử dụng 2 tầng tái sinh*
- *Sử dụng hệ thống MTC*
- *Xử lý khử CO, NO_x, SO_x cho khí thải*
- *Sử dụng thiết bị tách nhanh xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm RTD*
- *Thiết bị phun sương nguyên liệu*



R2R and Peripheral Equipment



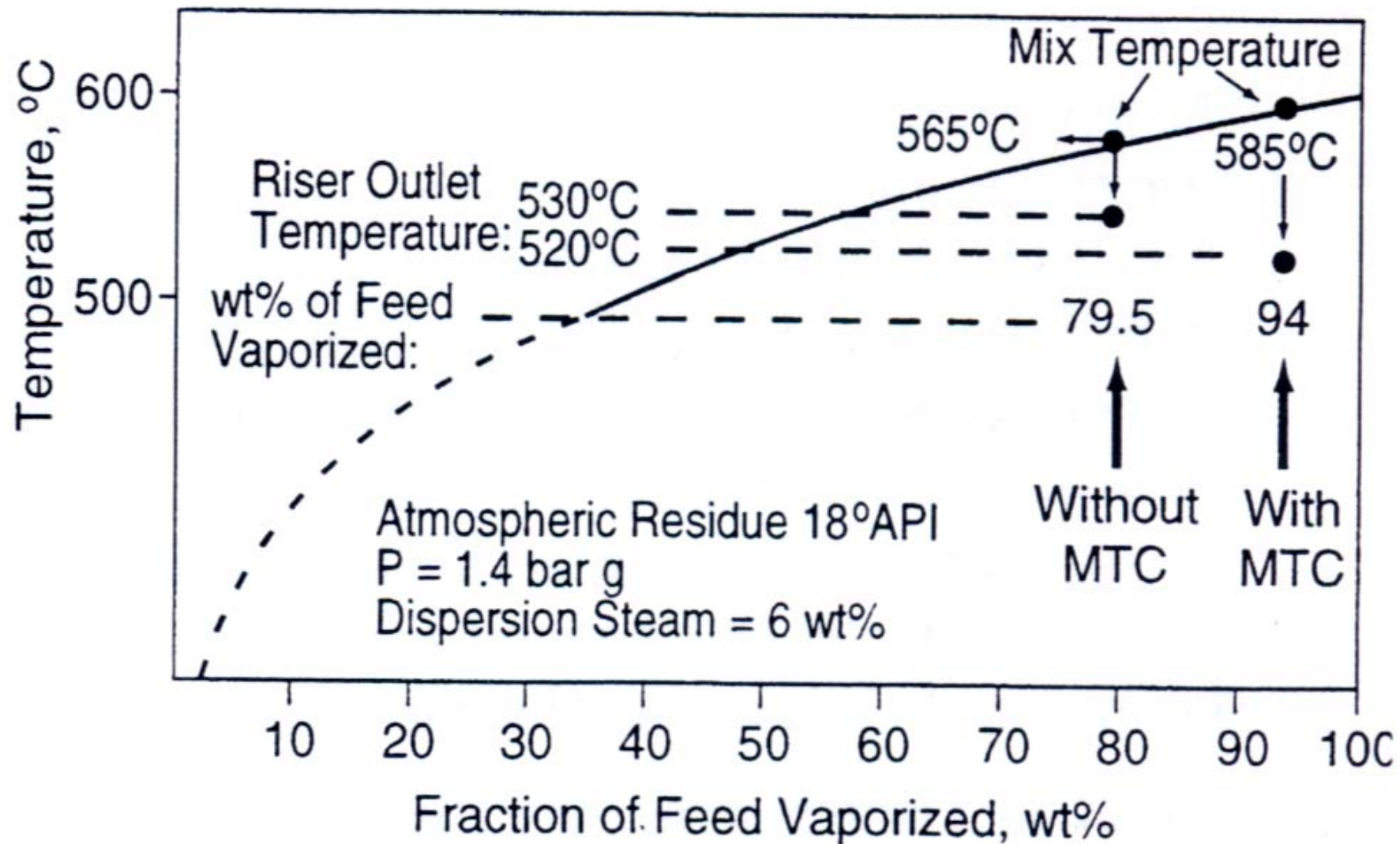


Figure 6
Profitability of MTC to Feed Vaporization

Hệ thống MTC

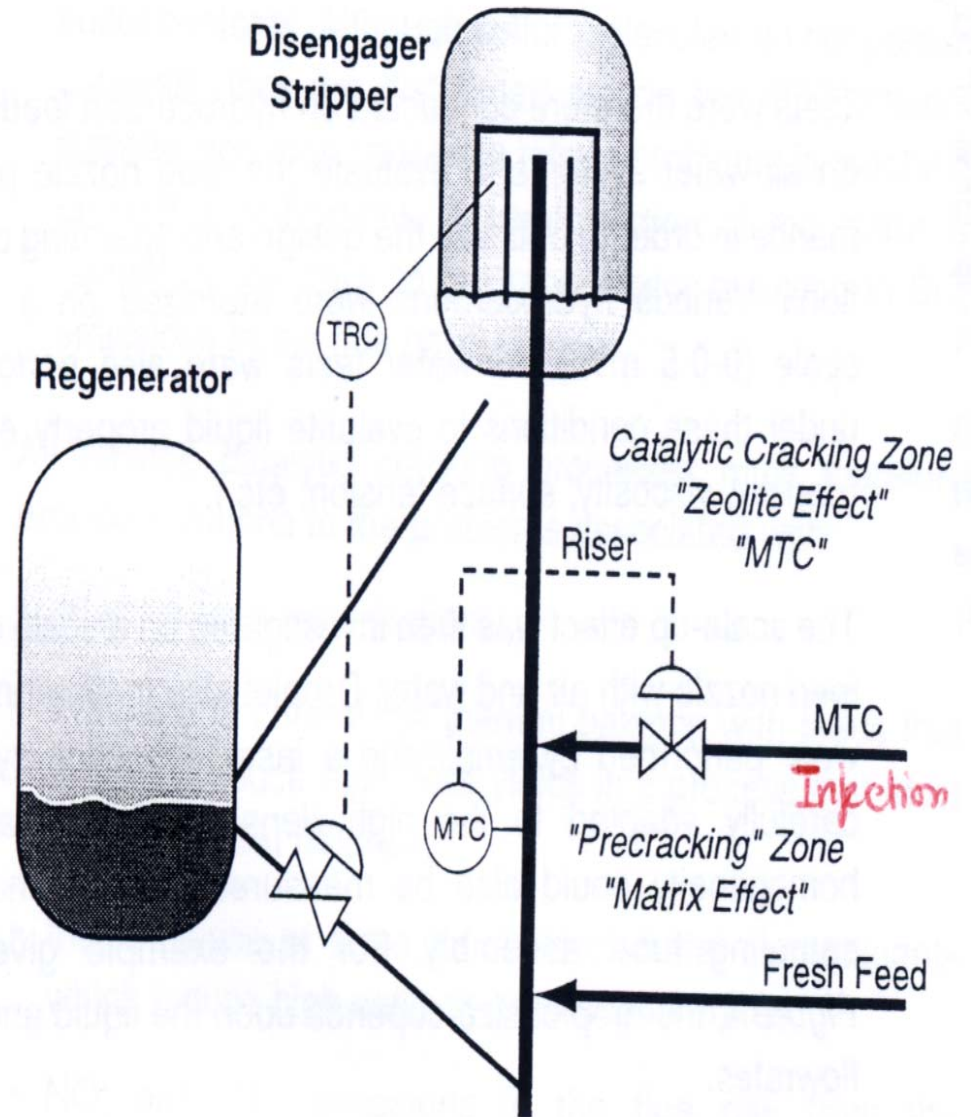


Figure 5
MTC Technology

Thiết bị phun sương nguyên liệu

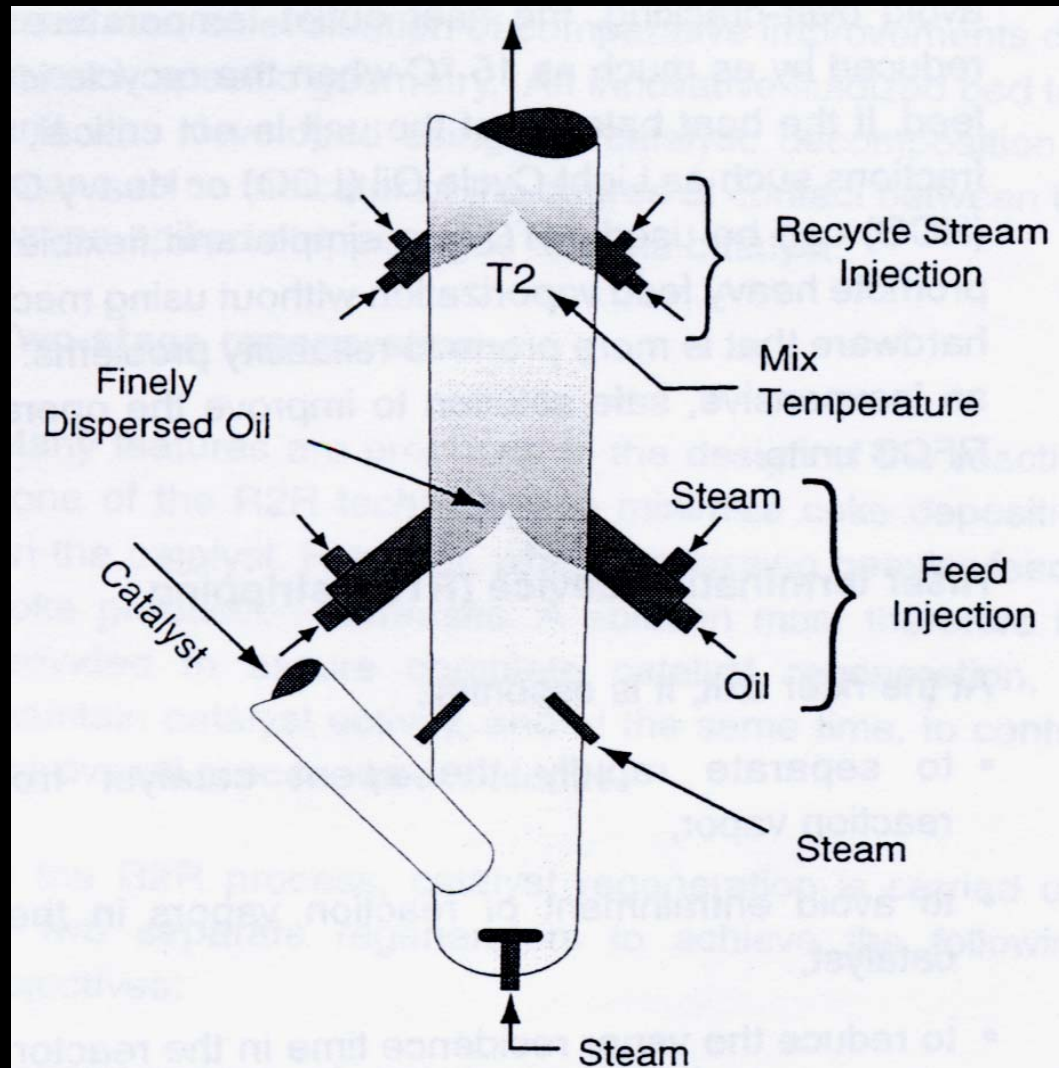


Figure 3
R2R Feed Injection Zone

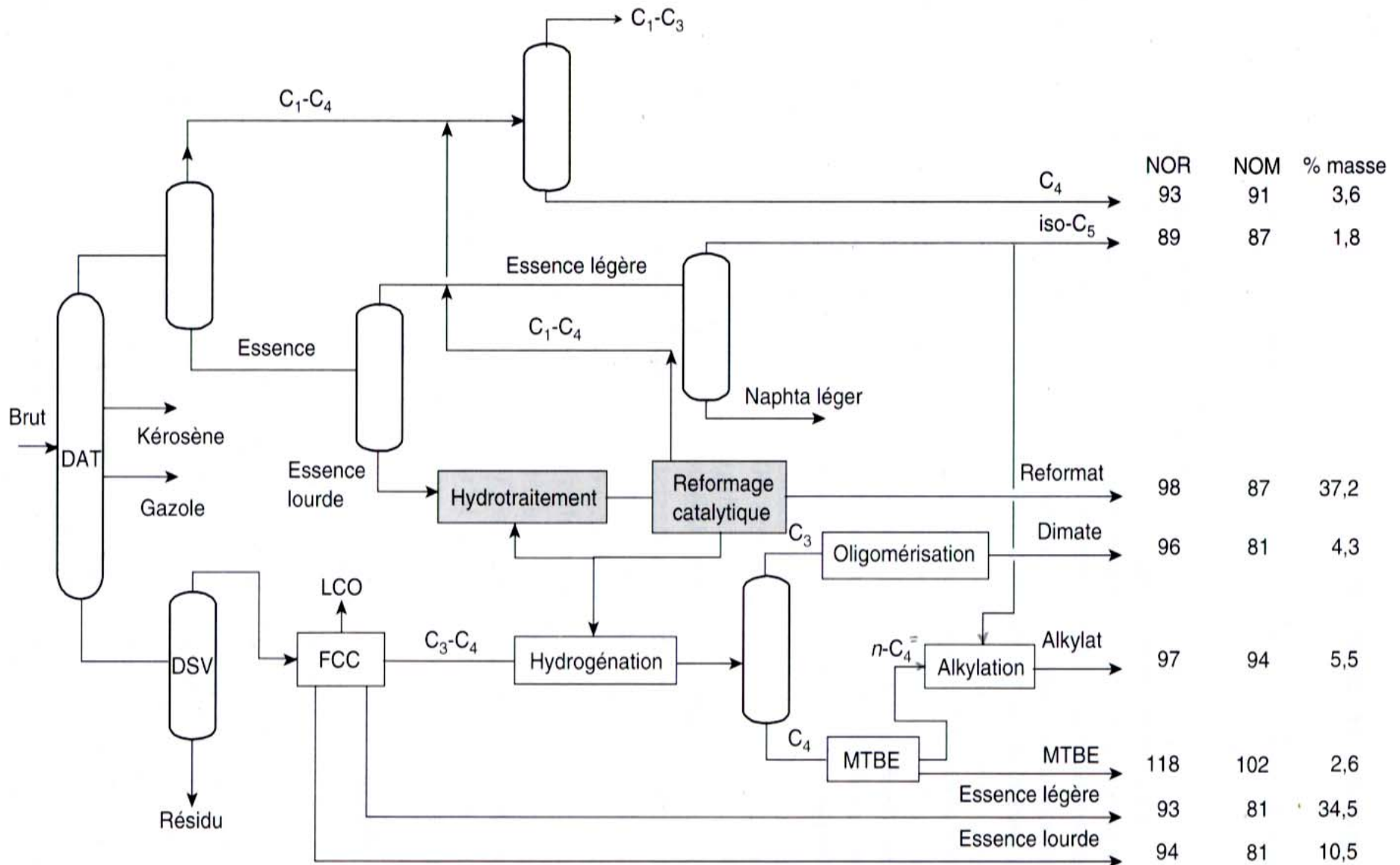
Chương II: QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

- 1. MỤC ĐÍCH*
- 2. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN*
- 3. NGUYÊN LIỆU*
- 4. SẢN PHẨM*
- 5. CHẤT XÚC TÁC*
- 6. CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH*
- 7. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG*
- 8. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH*
- 9. CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH*
- 10. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*

I- MỤC ĐÍCH

Biến đổi thành phần HC các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ, chủ yếu là các P và N có từ 6 ÷ 10 nguyên tử C (thường là 7, 8, 9) thành các HC thơm có số C tương ứng

Vị trí của phân xưởng RC trong nhà máy lọc dầu



III- NGUYÊN LIỆU

- Để sản xuất ra các HC thơm có từ 6 ÷ 10 C (thường là 7, 8, 9), quá trình RC cần các loại nguyên liệu chứa các P hoặc N có số C tương ứng.
- Thành phần nguyên liệu : Gồm 2 loại nguyên liệu :
 - loại P : có P = 60÷70%, N = 15 ÷ 25%, A = 10 ÷ 15% .
 - loại N : có P = 20÷30%, N = 60÷ 70%, A = 8 ÷ 15% .
Đặc biệt không có oléfine
- Để thu các loại hydrocarbon thơm riêng lẻ, ta chọn các phân đoạn xăng có giới hạn sôi hẹp như sau :
 - Để sản xuất Benzène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 62 ÷ 85oC ;
 - Để sản xuất Toluène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 85 ÷ 120oC ;
 - Để sản xuất Xylène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 120 ÷ 140oC

IV- SẢN PHẨM

- **Khí giàu H₂** : 2 ÷ 4% m, một phần được sử dụng cho tuần hoàn lại quá trình, còn phần lớn được đưa ra khỏi hệ thống để sử dụng cho quá trình làm sạch sản phẩm và cho quá trình hydrocracking ;
- **Khí đốt C₁ - C₂** : 1 ÷ 4% m → làm nhiên liệu đốt
- **Phân đoạn C₃ - C₄** : 5 ÷ 14% m → sản xuất GPL :
 - hiệu suất thu C₄ max khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Aluminosilicat ;
 - hiệu suất thu C₄ min khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Al₂O₃, đồng thời giảm pPH.
- **Xăng Reformat** : 80 ÷ 90% khối lượng, có :
 - RON = 98 ÷ 100 ;
 - S = RON - MON = 10 ;
 - Giàu hydrocarbon aromatic (≈ 60%)

V- CHẤT XÚC TÁC

- *Tất cả các chất xúc tác được sử dụng hiện nay đều là dẫn xuất của chất xúc tác Pt trên chất mang alumine được chlore hoá do hãng UOP áp dụng từ năm 1949 ;*
- *Giá thành tương đối đắt : 35 F/kg so với 2 F/kg zéolithe xúc tác cho quá trình FCC ;*
- *Gồm 2 loại chất xúc tác :*
 - *Chất xúc tác Pt trên chất mang alumine*
 - *Chất xúc tác 2 chức kim loại (bimétallique)*

Chu kỳ tái sinh và tuổi thọ của chất xúc tác

- *Đối với công nghệ tái sinh bán liên tục : chu kỳ tái sinh khoảng $6 \div 15$ tháng, trung bình là 1 năm. Tuổi thọ của chất xúc tác khoảng $5 \div 7$ năm ;*
- *Đối với công nghệ tái sinh liên tục : chu kỳ tái sinh khoảng $2 \div 10$ ngày, trung bình chất xúc tác được tái sinh khoảng 100 lần/năm. Tuổi thọ của chất xúc tác khoảng $2 \div 4$ năm, ngắn hơn do bị mài mòn và phá huỷ trong các tầng xúc tác di động.*

Các chất ngộ độc xúc tác

- *Nước*
- *Nitơ*
- *Lưu huỳnh*
- *Các kim loại Pb, As, Hg, Si*

VI- CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH

- *Các phản ứng chính*
- *Các phản ứng phụ*

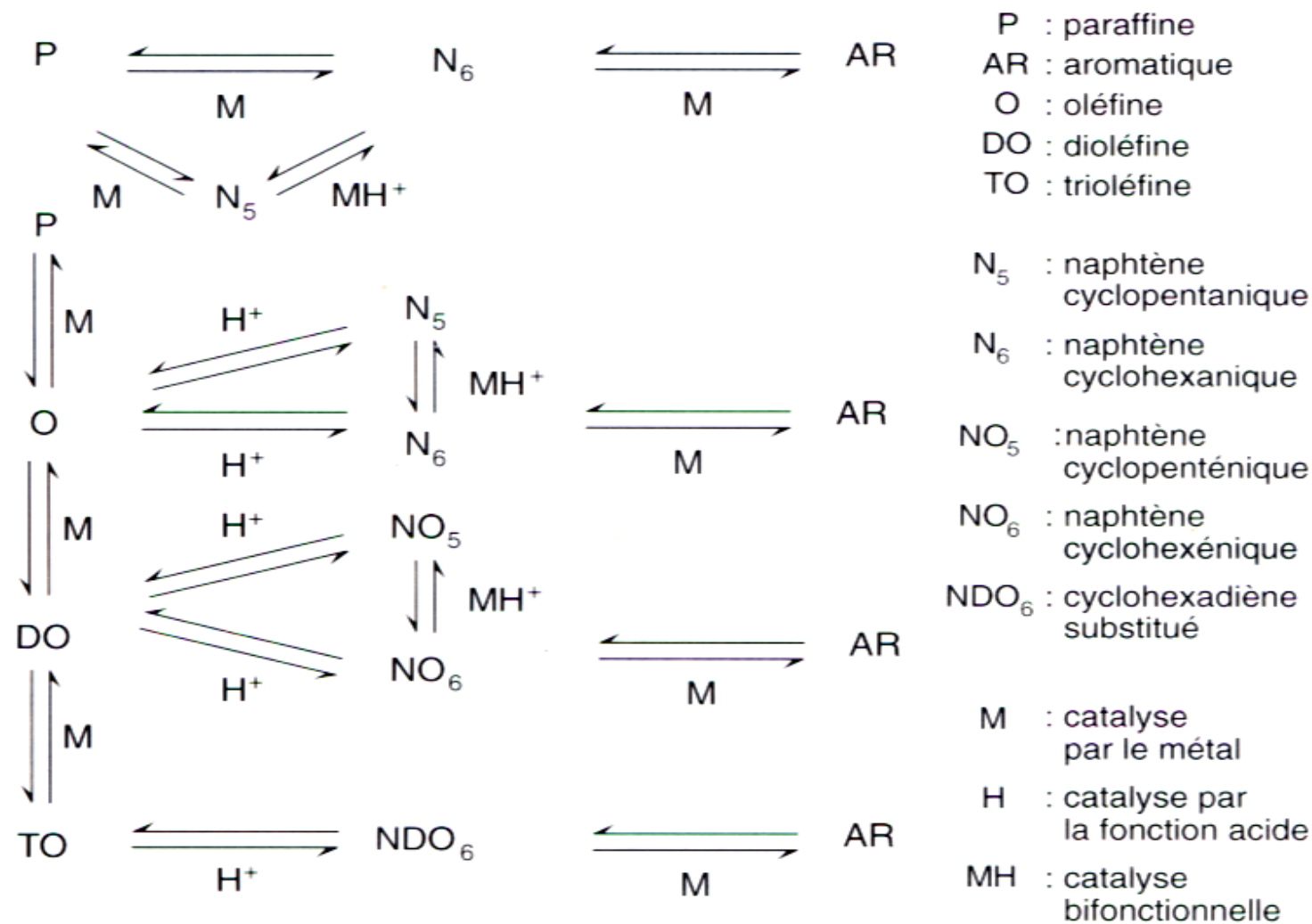
Bảng 2 : Nhiệt của các phản ứng chủ yếu của quá trình reforming xúc tác

<i>Loại phản ứng</i>	<i>Nhiệt phản ứng, kJ/mol</i>
<i>Phản ứng khử hydro các P</i>	<i>+ 125</i>
<i>Phản ứng khử hydro các N</i>	<i>+ 210</i>
<i>Phản ứng khử hydro và khép vòng các P</i>	<i>+ 250</i>
<i>Phản ứng isomer hóa các nP</i>	<i>-10</i>
<i>Phản ứng isomer hóa các N</i>	<i>-15</i>

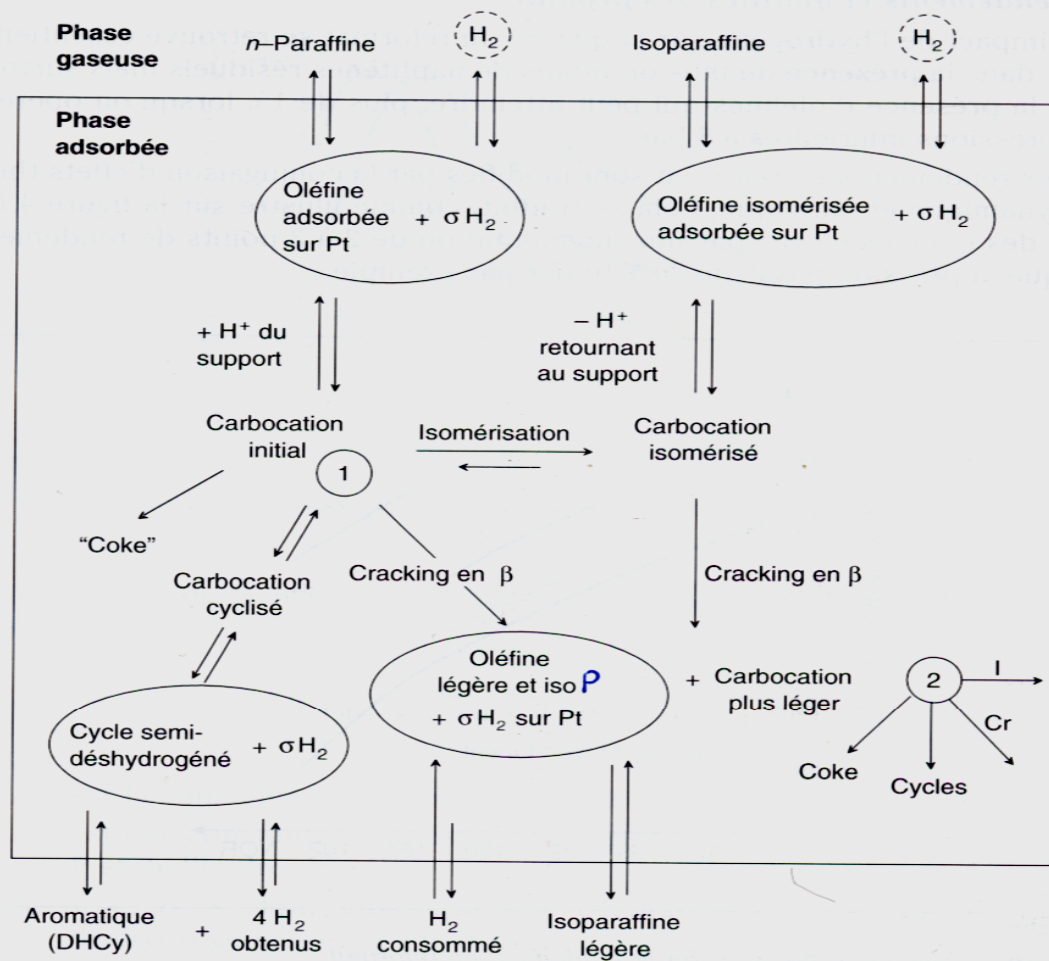
VII- CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

<i>Phản ứng</i>	<i>Cơ chế</i>	<i>Tâm động</i>
<i>Khử hydro P, N</i>	<i>1 chức</i>	<i>Pt</i>
<i>Khử hydro và khép vòng</i>	<i>1 chức và 2 chức</i>	<i>Pt Pt + chất mang acide</i>
<i>Isomer hóa</i>	<i>2 chức</i>	<i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Hydrocracking</i>	<i>2 chức</i>	<i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Alkyle hóa</i>	<i>1 chức</i>	<i>chất mang acide</i>
<i>Cốc hoá</i>	<i>1 chức và 2 chức</i>	<i>Pt hoặc chất mang acide Pt + chất mang acide</i>

Hình 2 : Các hướng phản ứng chính để chuyển hóa thành aromatic



Figure



- (1) Évolution des carbocations initiaux ;
 (2) Évolution des carbocations de seconde génération.

Les transformations sont les suivantes :

- Paraffines \rightleftharpoons isoparaffines
- Paraffines \rightarrow 2 (ou n) isoparaffines légères ; 1 H_2 consommé par craquage
- Paraffines \rightleftharpoons aromatiques + 4 H_2 ; 4 H_2 produits par cyclisation
- L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée
- L'extérieur du cadre concerne la phase gazeuse
- A l'intérieur du cadre, les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine
- Sur les sites métalliques intervient également la réaction :
 naphènes \rightarrow aromatiques + 3 H_2
- H_2 désigne un hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul.

Hình 3: Các quá trình chuyển hóa chủ yếu của các paraffine xảy ra trên bề mặt CXT

VIII- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH

- *Qua bảng 2, quá trình RC nhìn chung thu nhiệt mạnh nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ cao. Vì vậy, cần phải cung cấp nhiệt cần thiết cho quá trình bằng cách chia thành 3 hoặc 4 tầng xúc tác liên tiếp có các lò đốt xen kẽ.*
- *Việc chọn 3 hoặc 4 tầng xúc tác liên tiếp hoặc 3, 4 thiết bị phản ứng liên tiếp phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu :*
 - *3 đối với nguyên liệu thuộc loại P*
 - *4 đối với nguyên liệu thuộc loại N*

IX- CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH

- $T = 490 \div 525 \text{ }^\circ\text{C}$;
- $P = 12 \div 25 \text{ bar}$ nếu là tầng XT cố định ;
 $= 3 \div 10 \text{ bar}$ nếu là tầng XT di động.
- Tỷ lệ $\text{H}_2/\text{HC} = 5 \div 7$ nếu là tầng XT cố định
 $= 1,5 \div 4$ nếu là tầng XT di động
- Vận tốc truyền nguyên liệu : PPH (t nguyên liệu / t xúc tác / h) = $1 \div 3 \text{ h}^{-1}$

X- CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Các công nghệ khác nhau chủ yếu ở dạng TBPW :
 - dọc trục hay xuyên tâm
 - tầng XT cố định hay di động ;
- Trước đây, quá trình còn vận hành ở P cao (> 50 bar) thì ΔP do TBPW xem như không ảnh hưởng đáng kể. Do vậy, trong những năm này \rightarrow thường sử dụng TBPW dọc trục với cấu tạo đơn giản và giá thành rẻ.
- Đến năm 1960, khi xuất hiện CXT 2 chức kim loại (bimétallique) và giảm P vận hành còn 10 bar thì ΔP do TBPW trở nên đáng kể \rightarrow TBPW dạng xuyên tâm đã trở thành một sự lựa chọn duy nhất với ΔP nhỏ hơn nhiều so với dạng dọc trục

Hiện nay quá trình RC gồm 2 công nghệ chính :

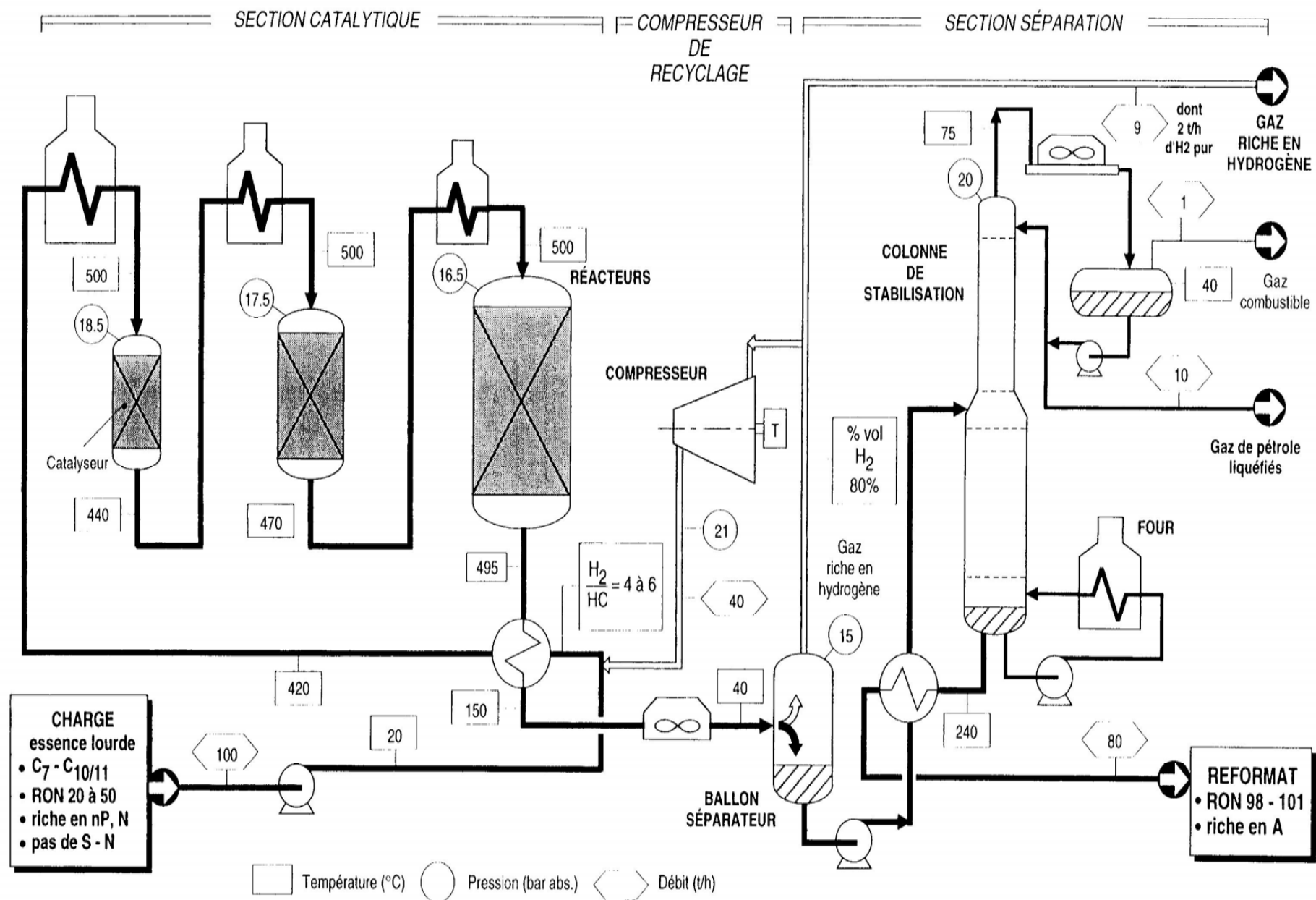
- *Công nghệ tái sinh bán liên tục với tầng xúc tác cố định (semi-régénératif) :*
 - *làm việc bán liên tục ;*
 - *chất xúc tác được tái sinh với chu kỳ từ 6 ÷ 15 tháng khi hàm lượng cốc bám trên bề mặt chất xúc tác lớn (15 ÷ 20%);*
- *Công nghệ tái sinh liên tục với tầng xúc tác di động (régénératif) :*
 - *làm việc liên tục ;*
 - *chu kỳ tái sinh chất xúc tác từ 2 ÷ 10 ngày : chất xúc tác làm việc đi qua lần lượt các thiết bị phản ứng nối tiếp nhau, sau đó chất xúc tác được tái sinh và quay lại thiết bị phản ứng đầu tiên.*

XI- Sơ đồ công nghệ

Gồm 3 khu vực chính :

- *Khu vực xử lý nguyên liệu*
- *Khu vực phản ứng*
- *Khu vực ổn định sản phẩm*

REFORMAGE CATALYTIQUE
Unité semirégénérative
— Schéma simplifié —

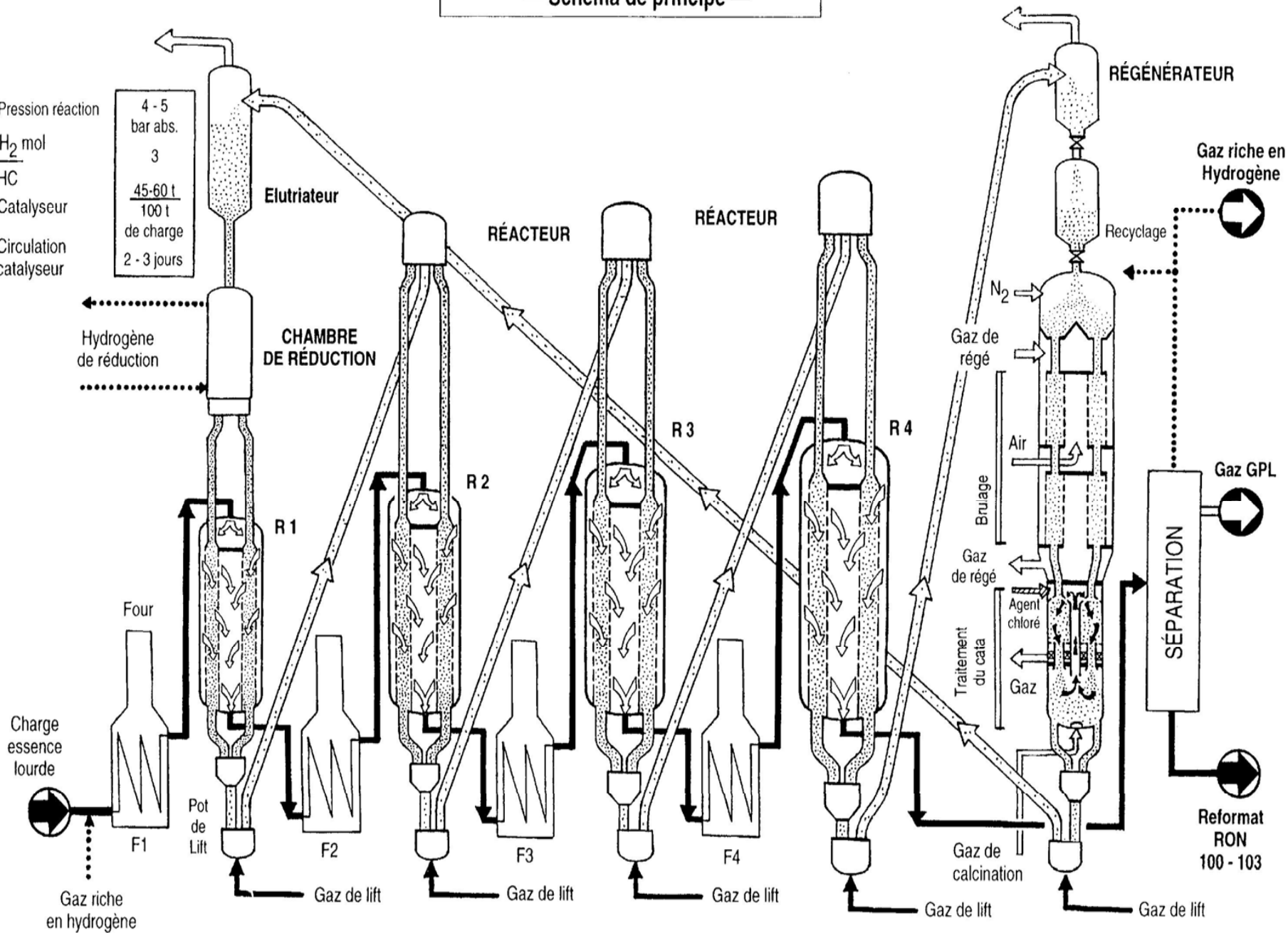


REFORMAGE CATALYTIQUE

Procédé régénératif I.F.P.¹

— Schéma de principe —

- Pression réaction 4 - 5 bar abs.
- H_2 mol 3
- HC $\frac{45-60 t}{100 t}$ de charge
- Catalyseur 2 - 3 jours
- Circulation catalyseur



Chương III

QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA

- 1. Mục đích*
- 2. Nguyên liệu*
- 3. Sản phẩm*
- 4. Các phản ứng xảy ra*
- 5. Chất xúc tác*
- 6. Cơ chế phản ứng*

I- Mục đích

- *Sản xuất xăng có thành phần chủ yếu là các hydrocarbon nhiều nhánh có chỉ số octane cao (chủ yếu là iso-octane) bằng cách alkyl hóa các iso-paraffine (chủ yếu là iso-butane) bởi các oléfine (chủ yếu là butène).*
- *Xăng này được gọi là alkylat, là cấu tử tốt nhất để pha trộn xăng cao cấp vì nó có chỉ số octane cao và độ nhạy nhỏ ($RON \geq 96$, $MON \geq 94$). Điều đó cho phép chế tạo được xăng theo bất kỳ công thức pha trộn nào*

So sánh tính chất của các loại xăng thu được từ các quá trình khác nhau

	<i>RON</i>	<i>MON</i>	<i>TVR</i>	<i>% vol A</i>	<i>% vol O</i>
<i>Xăng FCC</i>	<i>89 ÷ 93</i>	<i>78 ÷ 81</i>	<i>0,50</i>	<i>30</i>	<i>20</i>
<i>Reformat</i>	<i>96 ÷ 105</i>	<i>87 ÷ 92</i>	<i>0,37</i>	<i>70</i>	<i>0,7</i>
<i>alkylat</i>	<i>92 ÷ 97</i>	<i>90 ÷ 94</i>	<i>0,55</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>

II- Nguyên liệu

- *Nguồn nguyên liệu giàu oléfine chủ yếu thu được từ quá trình cracking xúc tác ;*
- *Nguồn nguyên liệu giàu iso-Paraffine chủ yếu thu được từ quá trình isomer hóa;*
- *3 phân đoạn nguyên liệu giàu oléfine chính :*
 - *Phân đoạn C4*
 - *Phân đoạn C3 + C4*
 - *Phân đoạn C4 có chứa C5*

Các tạp chất có hại trong nguyên liệu

- *Các tạp chất có hại trong nguyên liệu : nước, các dioléfine, các hợp chất của oxy, S, .. → ↗ lượng tiêu tốn chất XT và ↘ RON của xăng alkylat.*
- *Đặc biệt, hàm lượng $C_2^=$ trong nguyên liệu phải rất thấp : vì $C_2^=$ là 1 chất làm ngộ độc XT, lượng tiêu tốn XT cho $C_2^=$ là lớn nhất (30,6 kg xúc tác / kg $C_2^=$)*

*Lượng tiêu tổn CXT do các tạp chất
được trình bày trong bảng sau*

<i>Tạp chất</i>	<i>kg xúc tác/kg tạp chất</i>
<i>Nước</i>	<i>10,6</i>
<i>Butadiène</i>	<i>13,4</i>
<i>Ethylène</i>	<i>30,6</i>
<i>Mercaptan(cho 1 kg S)</i>	<i>17,6</i>
<i>Disulfure(cho 1 kg S)</i>	<i>12,8</i>
<i>Méthanol</i>	<i>26,8</i>
<i>Diméthyléther</i>	<i>11,1</i>
<i>MTBE</i>	<i>17,3</i>

III- Sản phẩm

- *Sản phẩm alkylat là một hỗn hợp vô cùng phức tạp của các paraffine từ C5 ÷ C12 và được trình bày trong bảng 7.4.*
- *Alkylat chứa chủ yếu các iso paraffine nhiều nhánh, trong đó hàm lượng phân đoạn C8 chiếm từ 62 ÷ 74 % thể tích. Và 6 trong số 18 đồng phân của C8 chiếm 90% phân đoạn này, gồm :
2,3 DMH ; 2,4 DMH ; 2,5 DMH ; 2,2,4 TMP ;
2,3,4 TMP ; 2,3,3 TMP*

IV- Các phản ứng xảy ra

- *Phản ứng chính là phản ứng giữa 1 mol iso-butane và 1 mol oléfine, chủ yếu là butène để tạo thành 1 mol iso-paraffine, chủ yếu là iso-octane :*



- *Theo qui ước : iso-octane có RON = 100*

- *Phản ứng alkyl hóa tỏa nhiệt và kèm theo sự giảm số mol nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao.*
- *Nhiệt phản ứng phụ thuộc vào bản chất của oléfine sử dụng và được ước lượng như sau :*
 - *195 kcal/kg alkylat : với propène ;*
 - *175 kcal/kg alkylat : với butène ;*
 - *140 kcal/kg alkylat : với pentène*

V- Chất xúc tác

- Phản ứng alkyl hóa iso-butane bằng các olefine có thể thực hiện được mà không cần các chất xúc tác nhưng với những điều kiện tiến hành quá trình rất khắc nghiệt : nhiệt độ khoảng 500 oC, áp suất từ 200 ÷ 400 bar ;
- Khi có mặt chất xúc tác acide, phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp (≤ 50 oC) và áp suất thấp (≤ 30 bar) ;
- Hai chất xúc tác thường được sử dụng nhất trong công nghiệp sản xuất alkylat là : HF và H₂SO₄ ở trạng thái lỏng ;

Phản ứng alkyle hóa xảy ra hoặc ở bề mặt phân chia pha hoặc trong pha acide, vì vậy độ hòa tan của các chất phản ứng khác nhau là một yếu tố rất quan trọng. Các oléfine thường hòa tan rất tốt trong pha acide, nhưng ngược lại, các iso-butane lại hòa tan rất ít trong acide. Cụ thể trong :

- *H₂SO₄ 99,5 %, chỉ hòa tan 0,1 % iso-butane ;*
- *HF 99,5 %, chỉ hòa tan 2,4 ÷ 3,6 % iso-butane*

Tính chất hoá lý của 2 loại acide

	HF	H ₂ SO ₄
Khối lượng phân tử	20,01	98,08
Nhiệt độ sôi, °C	19,4	290
Điểm chảy, °C	-82,8	10
Tỉ trọng d_{4}^{15}	0,99	1,84
Độ nhớt động lực, cP	0,256 (0°C)	33 (15°C)
Tính tan, % trọng lượng		
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ / acide 100% (27 °C)	2,7	-
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ / acide 99,5% (13 °C)	-	0,1
HF / <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ (27 °C)	0,44	-
HF / C ₃ H ₈ (27 °C)	0,90	-

VI- Cơ chế phản ứng

- *Quá trình alkyl hóa $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bởi các oléfine là một quá trình hết sức phức tạp với rất nhiều các phản ứng phụ có thể xảy ra ;*
- *Với các chất xúc tác là HF và H_2SO_4 , phản ứng xảy ra theo cơ chế ion carbonium*

Phản ứng chính

Là phản ứng alkyl hóa $i-C_4$ bởi $C_4^=$ → 3 giai đoạn :

- **Giai đoạn khởi đầu mạch :**

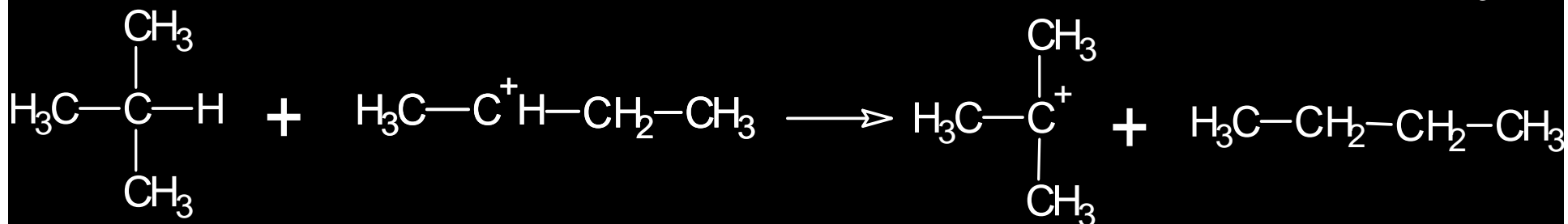
Oléfine, butène-1 hoặc butène-2, được proton hoá bởi acide (HF , H_2SO_4) để tạo thành 1 ion carbonium bậc 2



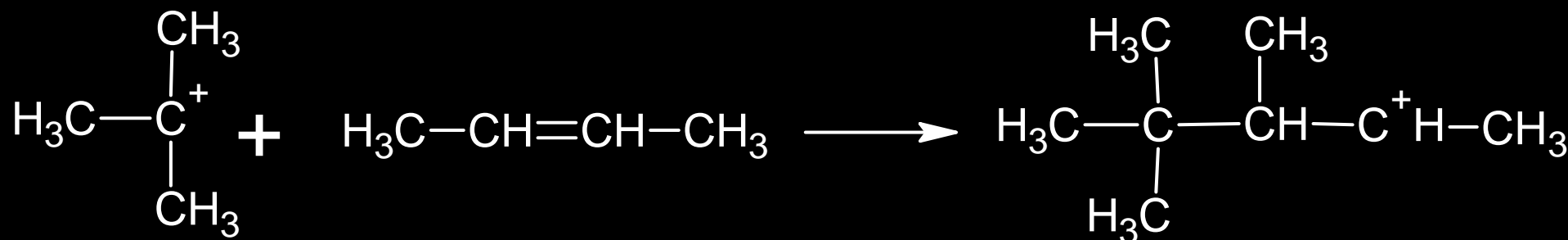
Các ion carbonium bậc 2 được tạo thành sẽ cân bằng với hỗn hợp butène-1 và butène-2 (butène-2 chiếm đa số):



Các ion carbonium bậc 2 này đồng thời sẽ phản ứng với các $i-C_4$ = cách trao đổi 1 nguyên tử H → $iC_4^+ + n-C_4H_{10}$:

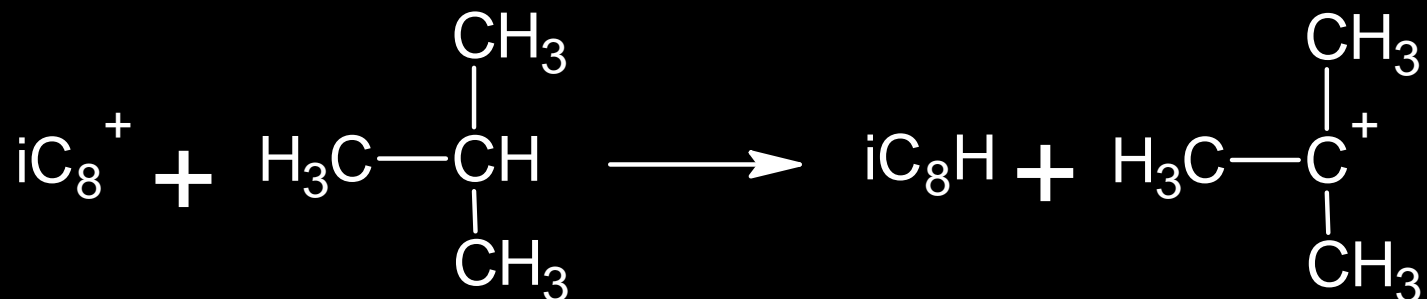


- ***Giai đoạn phát triển mạch :***
- *Bao gồm 3 phản ứng liên tiếp nhau : phản ứng alkyle hóa, isomer hóa và trao đổi H*
- ***Phản ứng alkyle hóa :***
- *Khi nồng độ của carbocation tertibutyle iC_4^+ đủ lớn, butène-2 sẽ tiến hành phản ứng alkyle hóa với chúng để tạo thành các $2,2,3TMP^+$:*



■ **Phản ứng trao đổi H :**

Quá trình khử proton được tiến hành khi i-butane trao đổi một nguyên tử H với iC_8^+ để tạo thành C_8H và carbocation tertibutyle iC_4^+ :



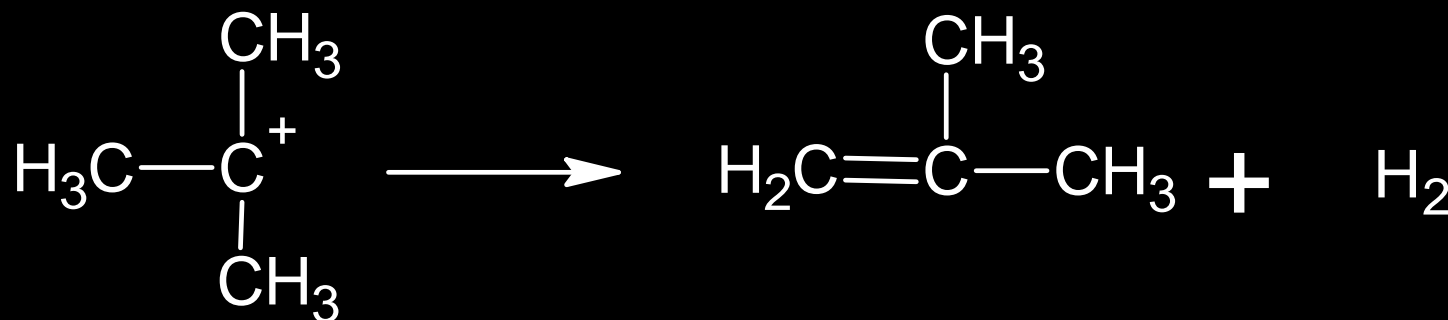
$iC_8H = 2,2,4TMP$ (2,2,4-triméthylpentane)

hoặc 2,3,4TMP (2,3,4-triméthylpentane)

hoặc 2,3,3TMP (2,3,3-triméthylpentane)

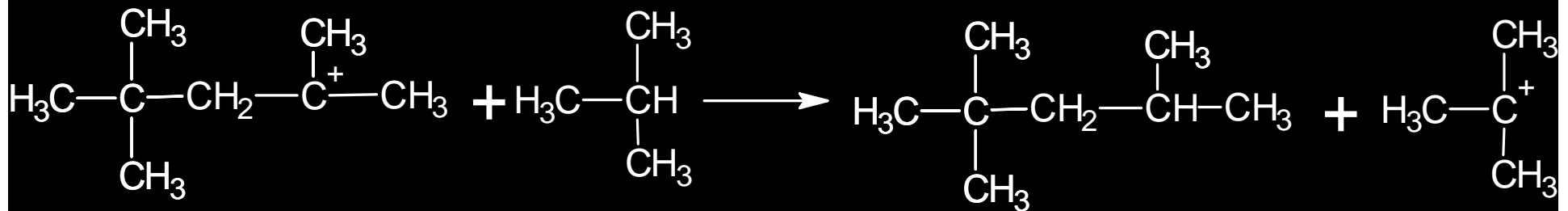
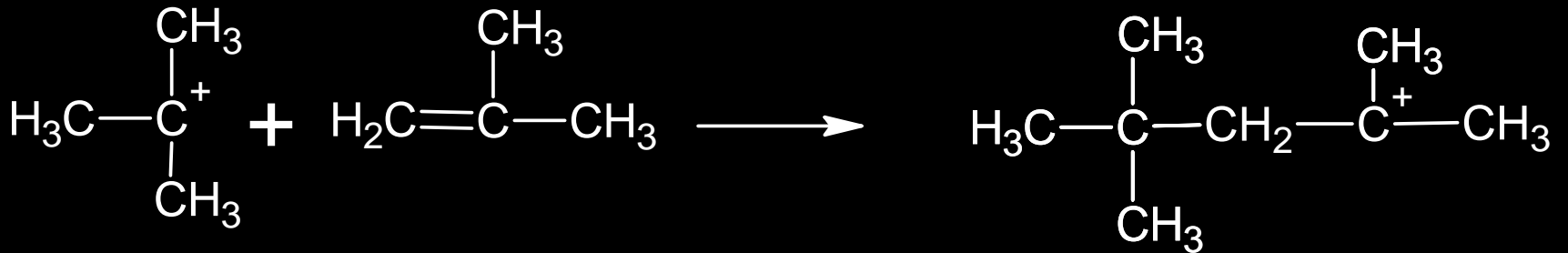
- ***Giai đoạn đứt mạch :***

Bao gồm những phản ứng làm giảm nồng độ của các carbocation tertibutyle iC_4^+ . Trong đó, có thể kể đến phản ứng khử proton các carbocation tertibutyle iC_4^+ tạo thành iso-butène :



(iso-butène)

- Các iso-butène được tạo thành lại tham gia vào quá trình alkyle hóa các iso-butane, tiếp tục tạo thành sản phẩm, do đó, làm tăng vọt lượng tiêu thụ iso-butane lên rất nhiều :



- Trên đây là cơ chế của quá trình alkyle hóa $i\text{-C}_4$ bằng $n\text{C}_4^-$. Nếu xét quá trình alkyle hóa bởi C_3^- , bởi $i\text{-C}_4^-$ và bởi C_5^- sẽ phức tạp hơn nhiều và được xem là các phản ứng phụ vì sản phẩm của các phản ứng này chỉ đạt $\approx \leq 30\%$ m của alkylat.

Các phản ứng phụ

- *Là các phản ứng tạo thành các phân đoạn nhẹ $C_5 \div C_7$ và các phân đoạn nặng $C_9 \div C_{14}$*
- *Gồm các phản ứng chính sau :*
 - *Polyalkyle hóa*
 - *Cracking*
 - *Trao đổi hydro*

- *Polyalkyle hóa* : tạo thành các phân đoạn nặng $C_9 \div C_{14}$



- *Cracking* : xảy ra theo cơ chế đứt mạch β , tạo thành các phân đoạn nhẹ $C_5 \div C_7$



- *Trao đổi hydro :*

- *là phản ứng không mong muốn vì :*
- *làm tăng lượng tiêu tốn iso-butane và tạo thành các paraffine nhẹ ;*
- *tạo thành iso-butène, với chất xúc tác H₂SO₄ sẽ làm tăng lượng sản phẩm nặng.*
- *Thường xảy ra theo cơ chế xúc tác acide :*



- *Tóm lại, ta có :*



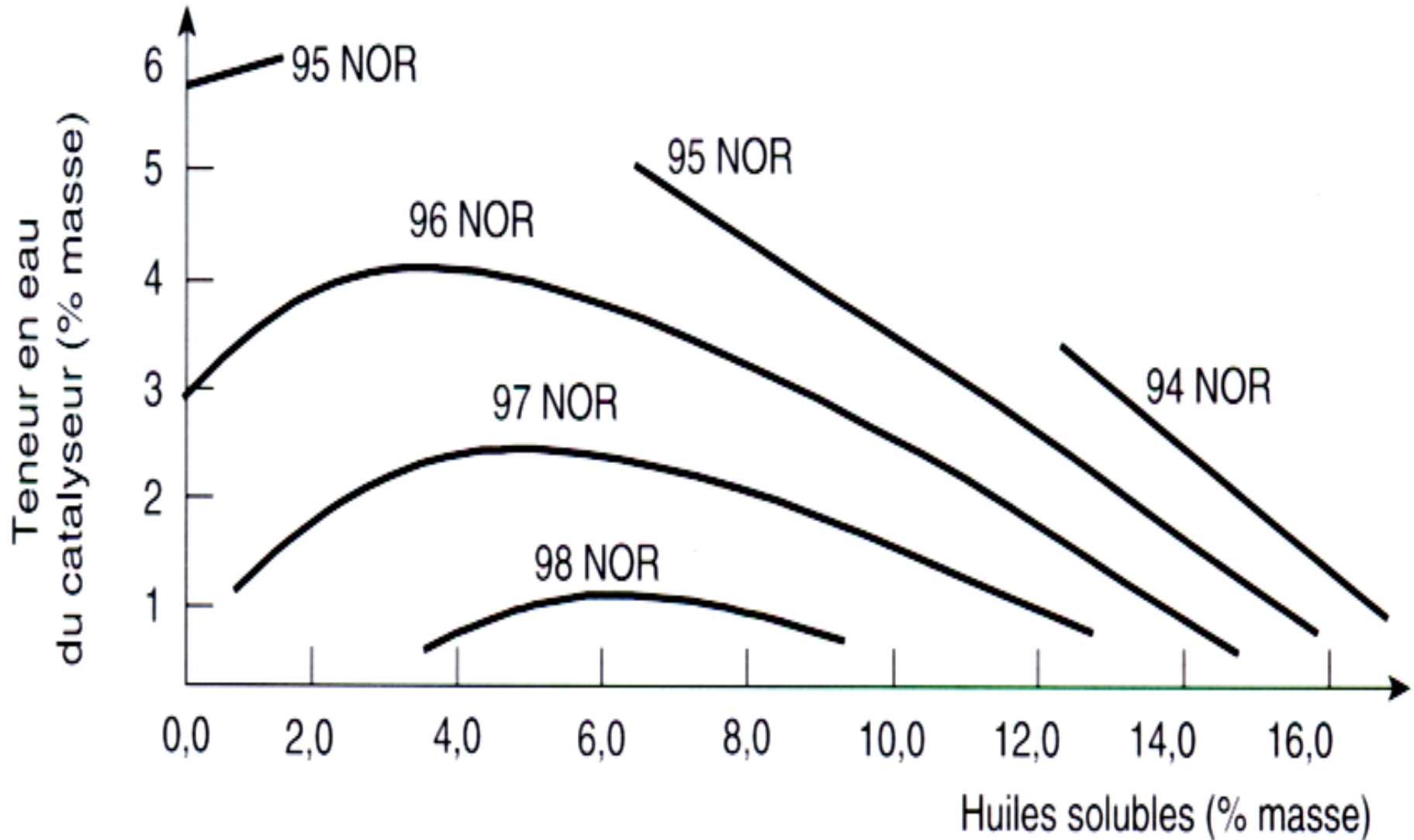
VII- Điều kiện tiến hành quá trình

- *Với chất xúc tác H_2SO_4*

Có 5 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :

- *thành phần của chất xúc tác ;*
- *nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng ;*
- *tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine ;*
- *mức độ khuấy trộn ;*
- *thời gian lưu.*

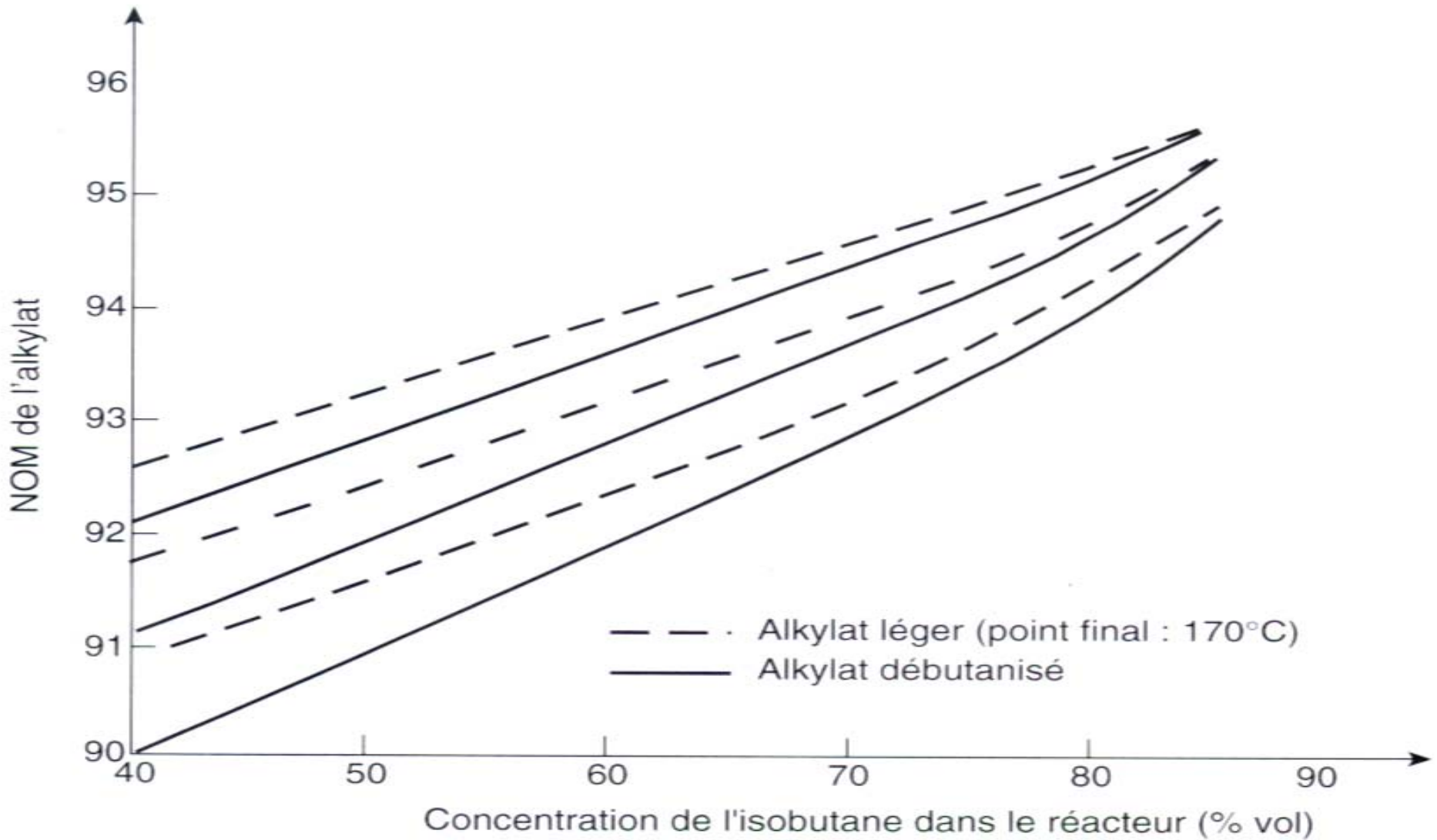
Ảnh hưởng của hàm lượng nước và dầu hòa tan trong H_2SO_4 đến chất lượng của alkylat



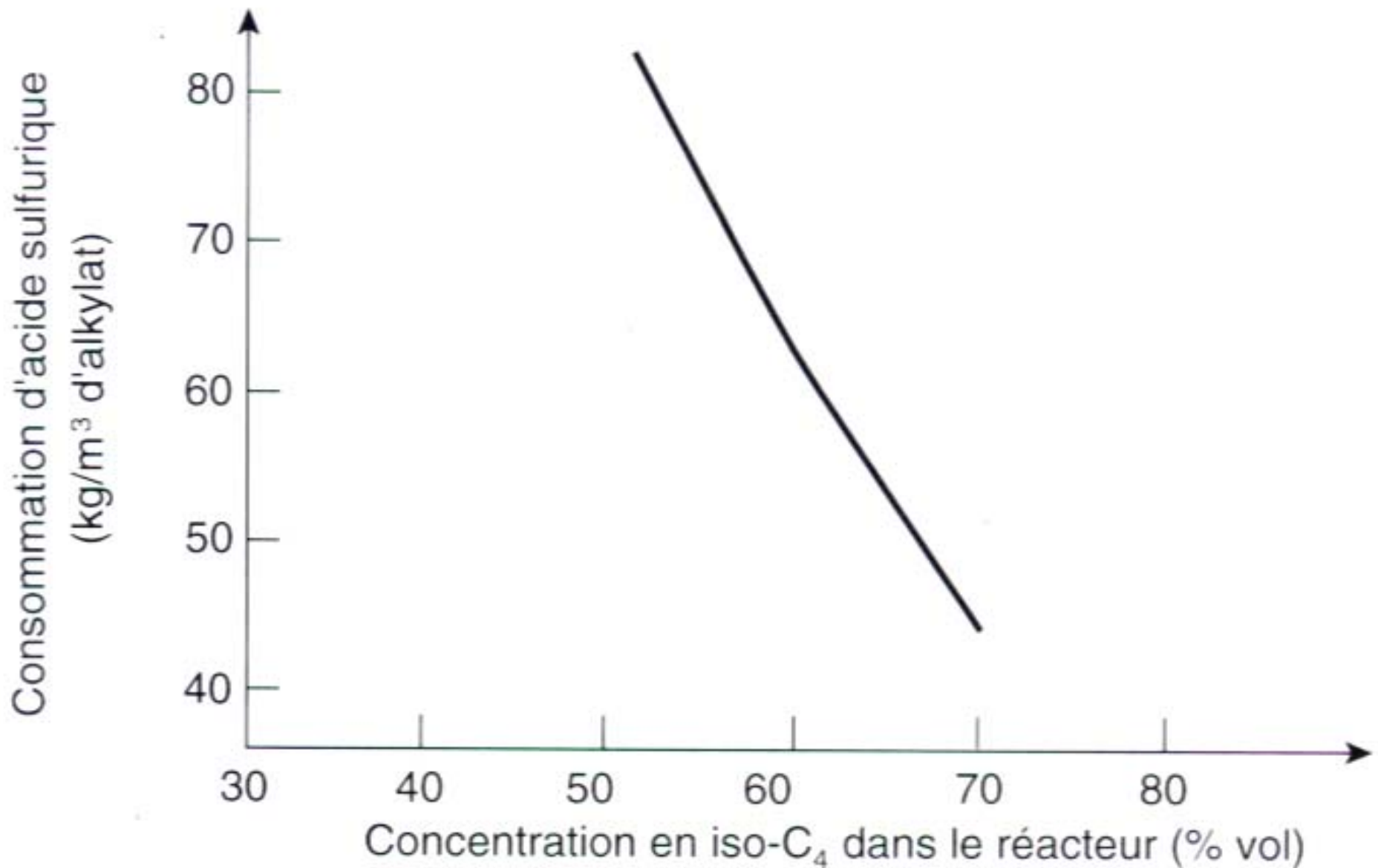
Tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine

- *Tỉ số này khoảng = $5 \div 15$;*
- *Nếu < 5 : sẽ làm giảm rất nhiều chất lượng của alkylat*
- *Nếu > 15 : thực tế không mang lại hiệu quả gì*

Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến MON của alkylat



Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến lượng tiêu tốn H₂SO₄



- **Mức độ khuấy trộn :**

- Yếu tố này ảnh hưởng rất lớn đối với quá trình sử dụng CXT H_2SO_4 (ít hơn đối với quá trình sử dụng CXT HF do H_2SO_4 đặc hơn HF) ;
- quá trình khuấy trộn phải đạt hiệu quả để đảm bảo sự tiếp xúc giữa 2 pha là tốt nhất ;
- Nếu \nearrow tốc độ khuấy trộn 1000 \nearrow 3000 rpm \rightarrow sẽ tăng RON cho xăng lên 7,5 đơn vị

- **Thời gian lưu.**

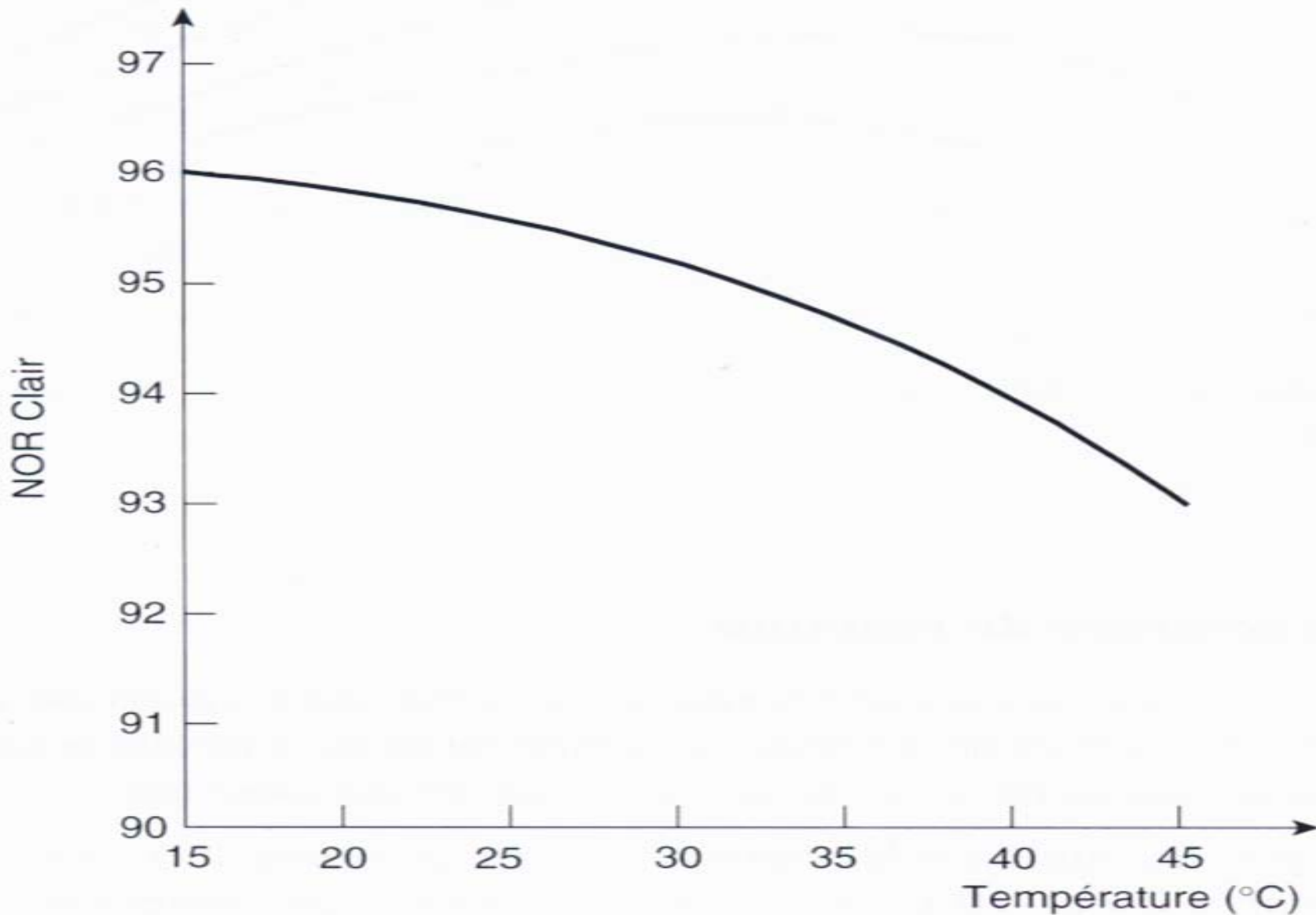
Để tránh các phản ứng phụ xảy ra, đòi hỏi thời gian lưu trong TBPW càng ngắn càng tốt. Tuy nhiên, trong trường hợp alkyl hóa với CXT H_2SO_4 thì thời gian lưu tương đối dài $\approx 20 \div 30$ phút. Nguyên nhân là do môi khí kết thúc phản ứng, cần phải có thời gian để pha acide đạt được trạng thái bão hòa iC_4 do độ hòa tan \ll của HC này trong H_2SO_4

Với chất xúc tác HF

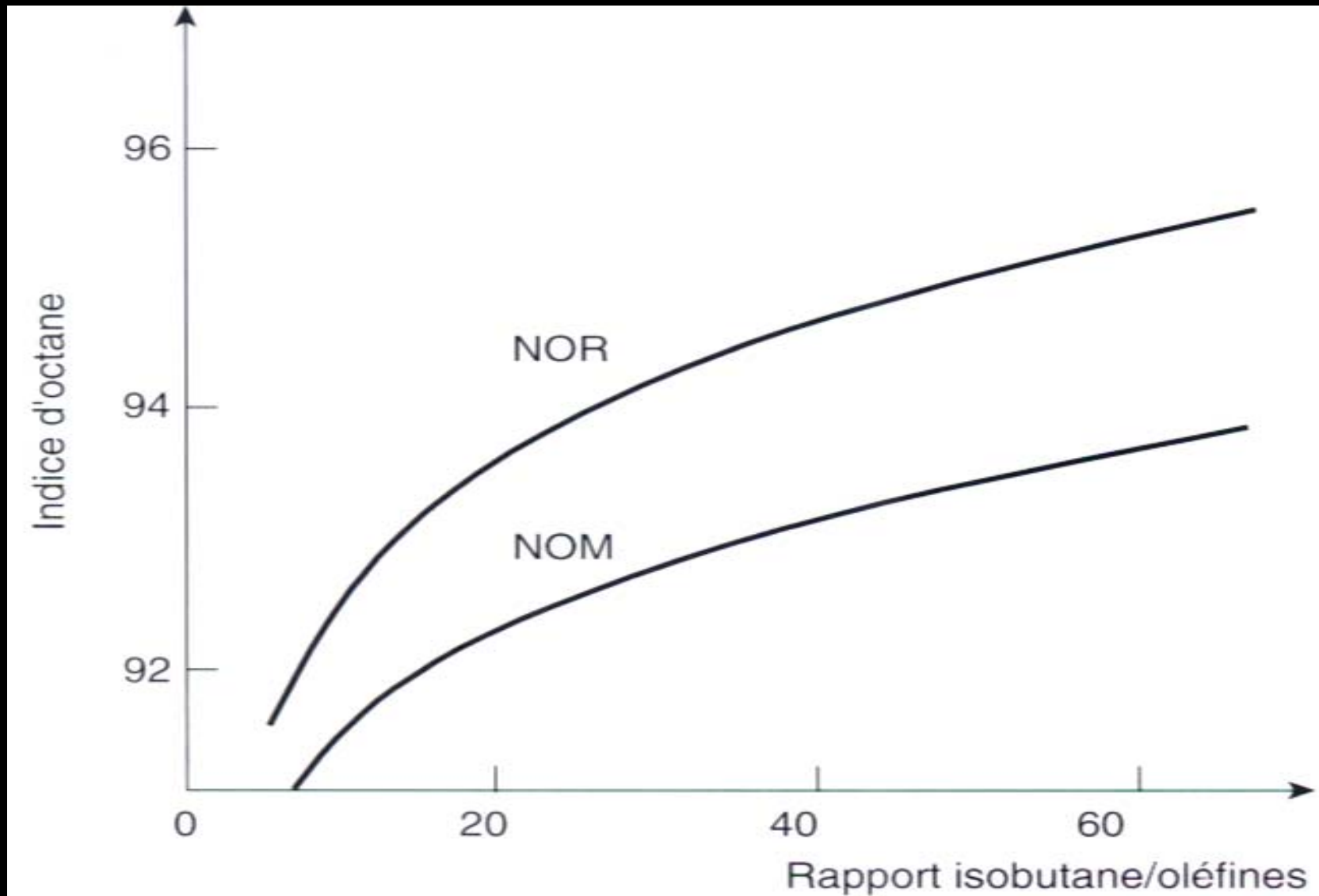
Có 4 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :

- *thành phần của chất xúc tác ;*
- *nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng ;*
- *tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine ;*
- *thời gian lưu*

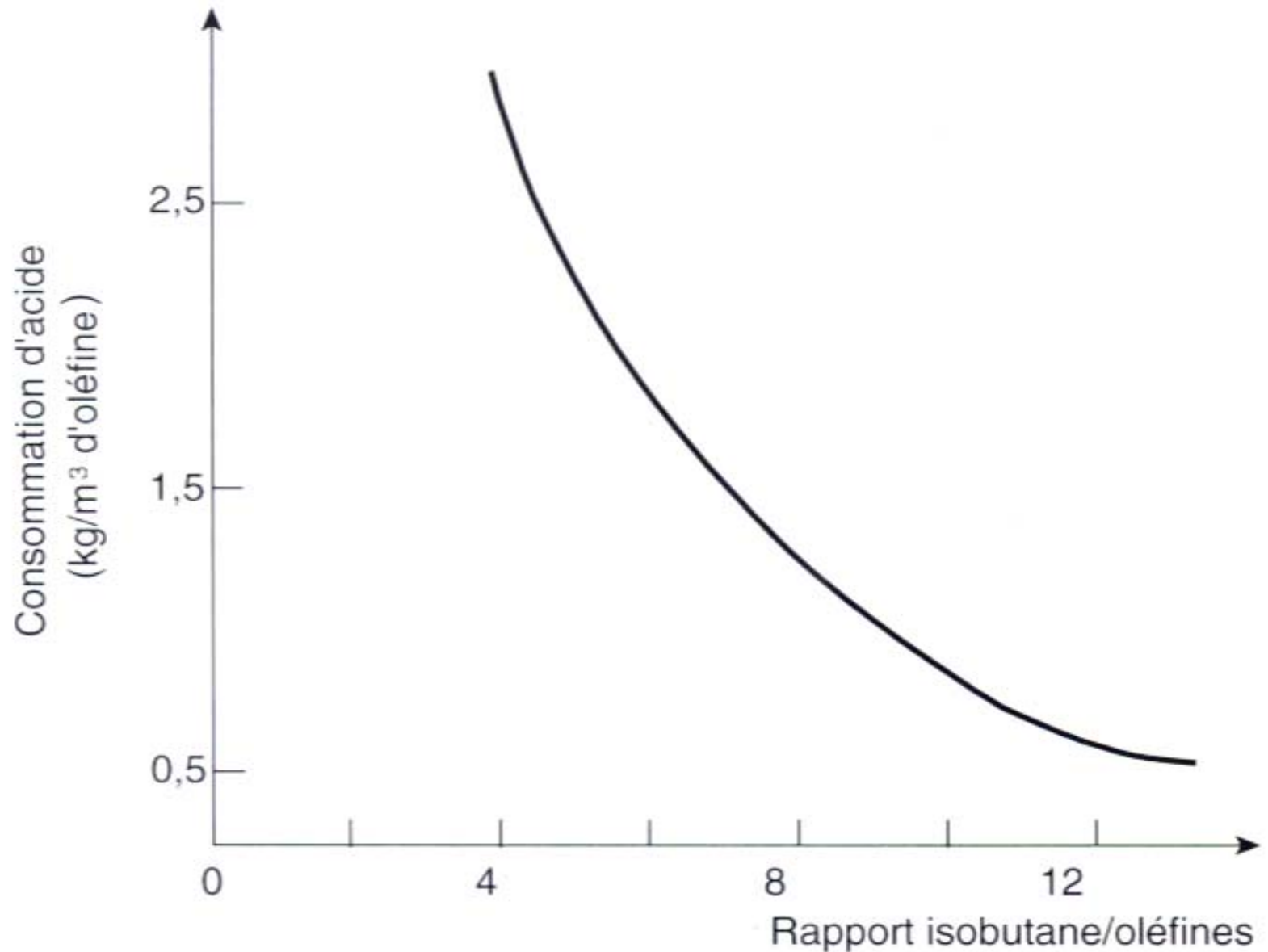
Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến RON của alkylat với nguyên liệu là phân đoạn C4 của FCC



Ảnh hưởng của tỉ số mol iso-butane / butène đến RON và MON của alkylat



Ảnh hưởng của tỉ số mol iso-butane / butène đến lượng tiêu tốn HF



Thời gian lưu

Tương đối ngắn hơn, khoảng 10 ÷ 20 phút

VIII- Sơ đồ công nghệ

- *Với chất xúc tác là H_2SO_4*
 - *Công nghệ Stratco*
 - *Công nghệ Exxon/Kellogg*
- *Với chất xúc tác là HF*
 - *Công nghệ Phillips*
 - *Công nghệ UOP*

Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là H_2SO_4

- *Bao gồm 2 công nghệ chính : Stratco và Exxon/Kellogg ;*
- *2 công nghệ này gồm các điểm chung sau : sơ đồ gồm 3 khu vực :*
 - *khu vực phản ứng : tạo thành nhũ tương hydrocarbon trong acide và tại đây xảy ra quá trình alkyle hóa ;*
 - *khu vực lắng và tách 2 pha : acide cho hồi lưu lại đầu quá trình, còn hydrocarbon được đưa sang khu vực phân tách ;*
 - *khu vực phân tách : tách iso-butane thừa/n-butane/ alkylat, iso-butane thừa cho hồi lưu lại khu vực phản ứng*

Sơ đồ cấu tạo của loại TBPW theo công nghệ Stratco

A : chùm ống hình chữ U

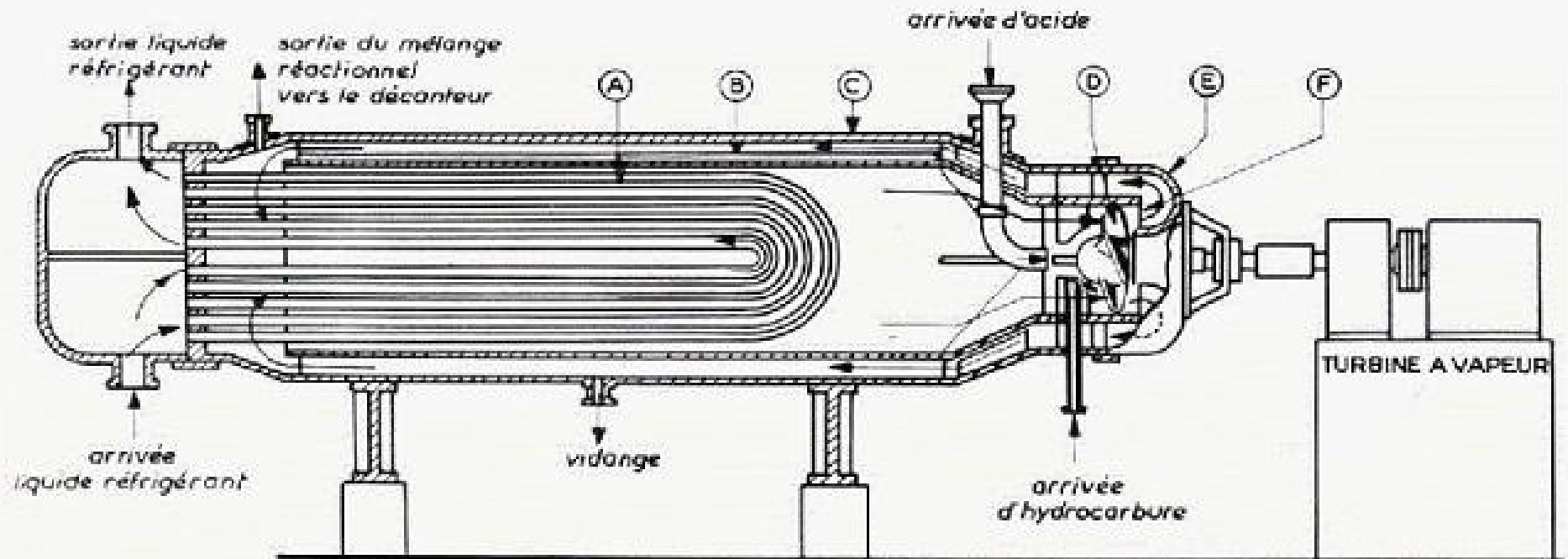
B : khu vực ngoại biên dọc theo thành
thiết bị

C : Vỏ TBPW

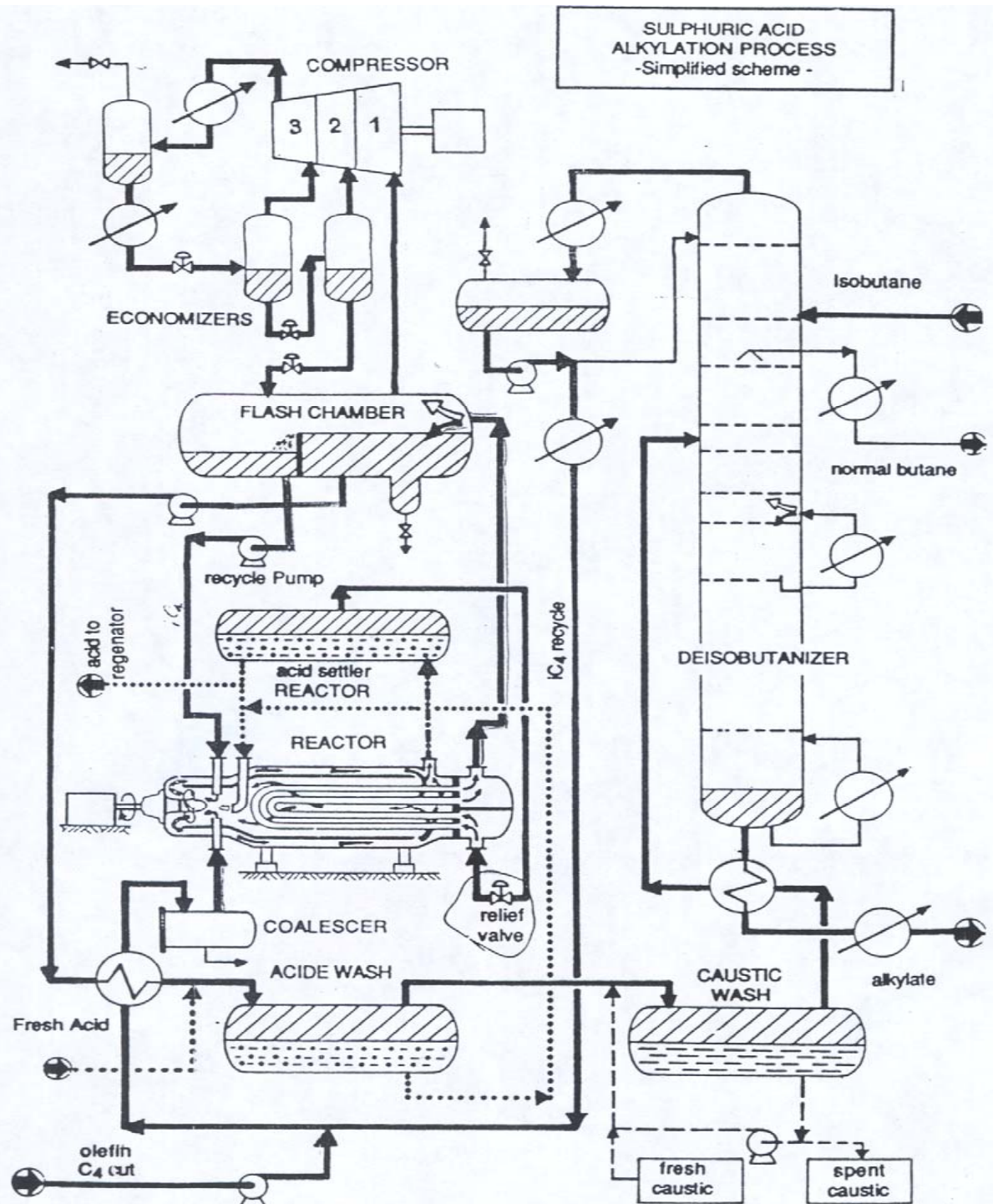
D : Turbine

E : Dầu thủy lực

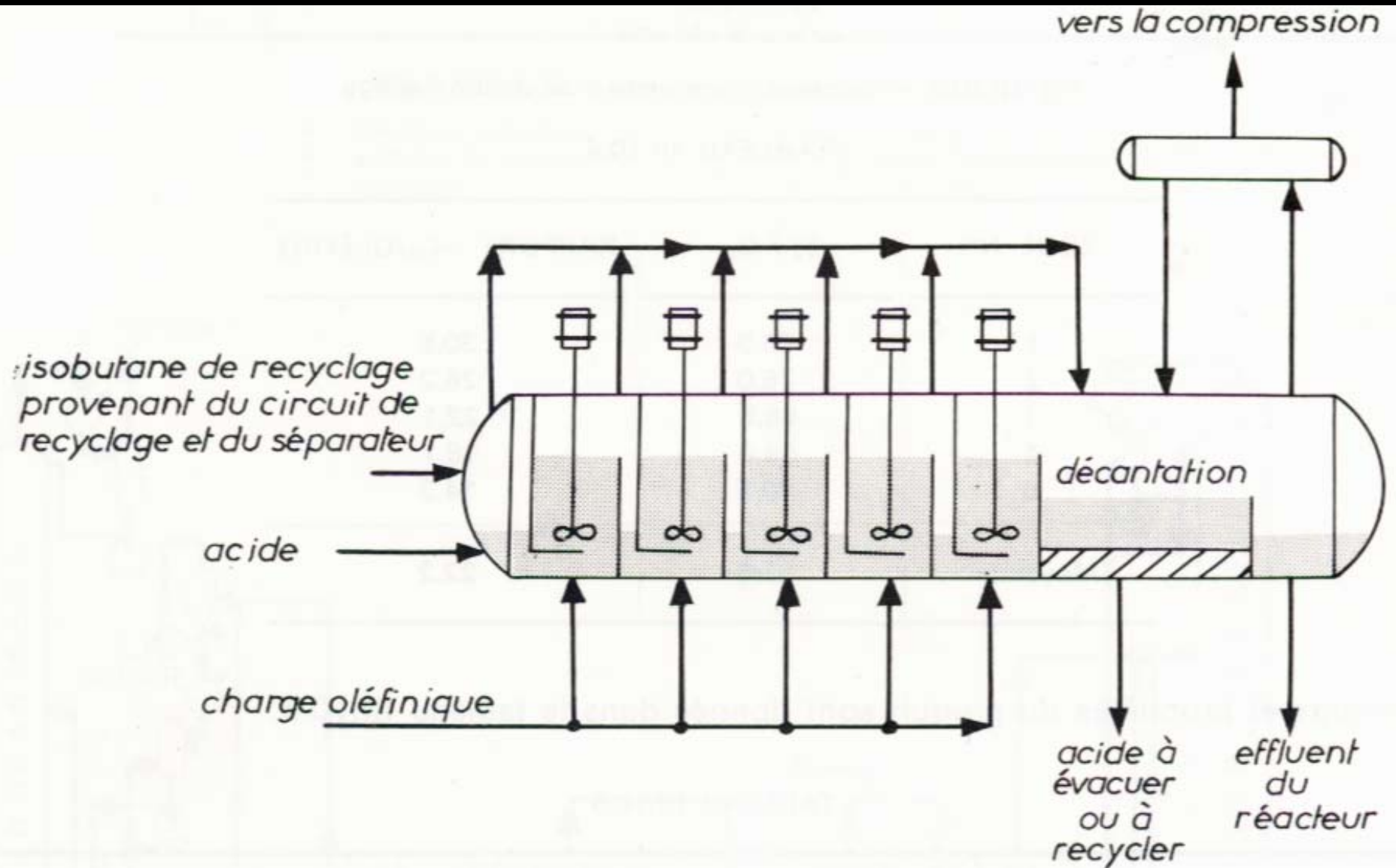
F : bộ phận phân tán



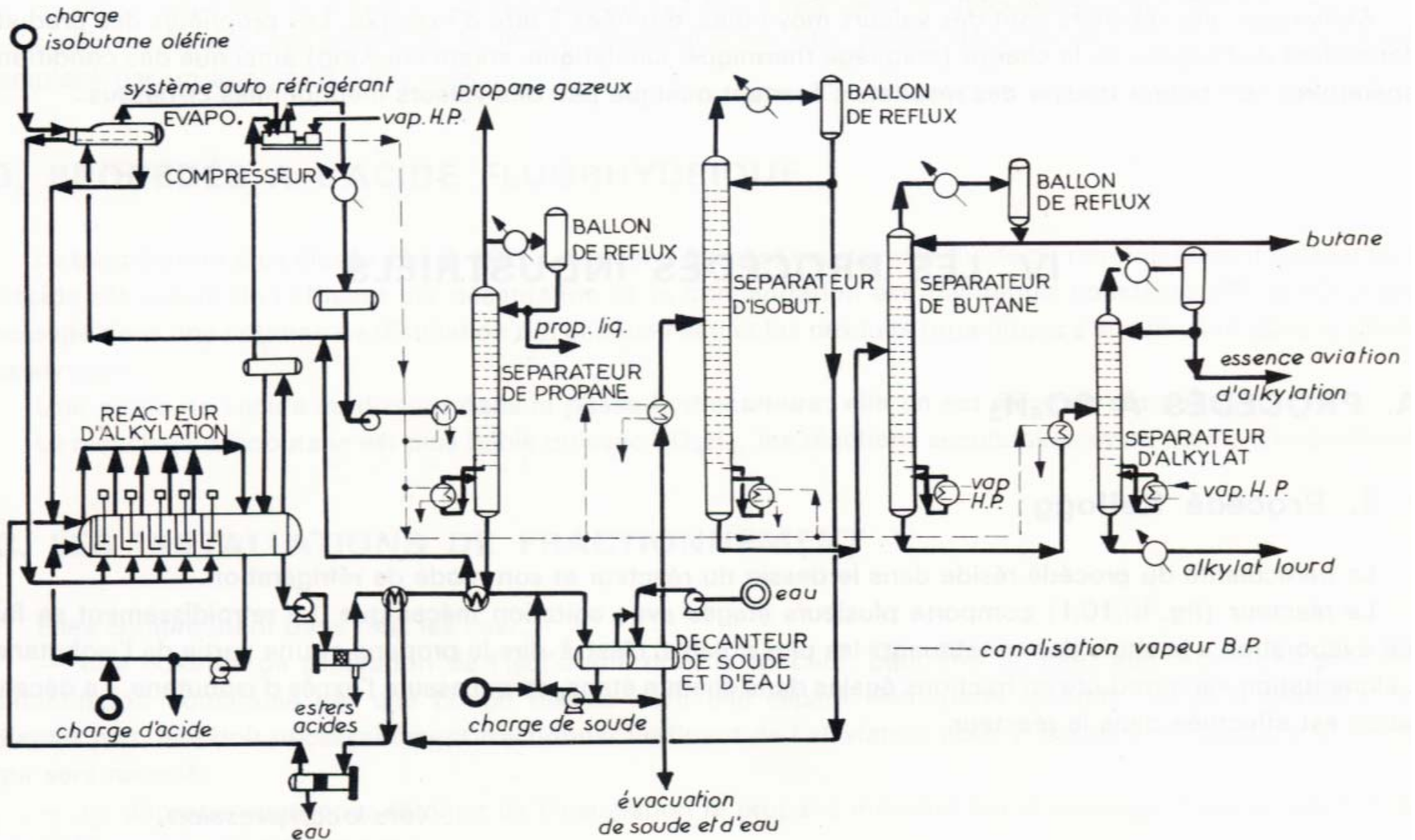
Sơ đồ quá trình alkyl hóa theo công nghệ Stratco sử dụng chất xúc tác H_2SO_4



Sơ đồ cấu tạo của loại thiết bị phản ứng theo công nghệ Exxon/Kellogg



Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Exxon/Kellogg sử dụng chất xúc tác H₂SO₄



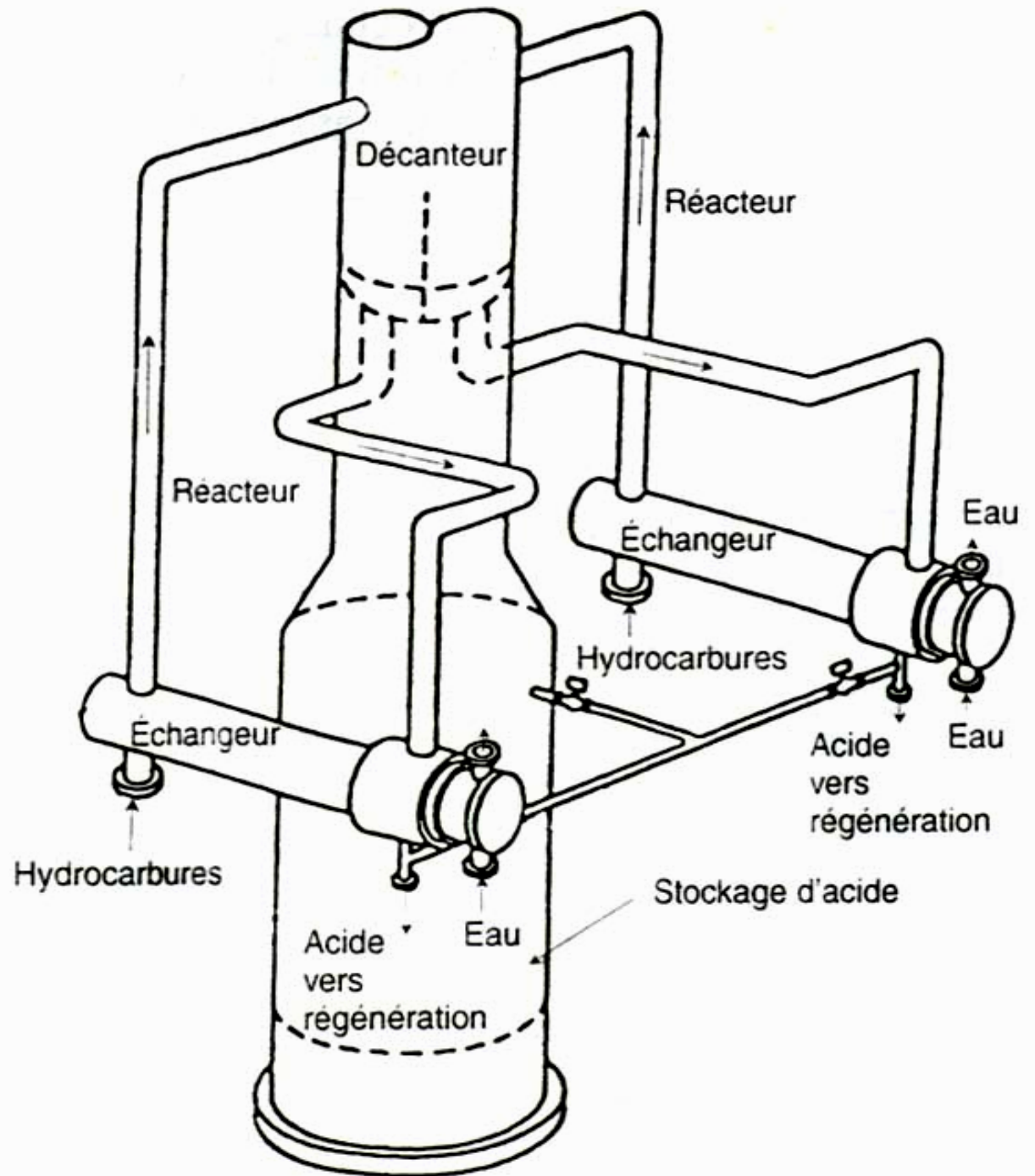
Quá trình tái sinh H_2SO_4

- Quá trình alkyle hóa sử dụng CXT là H_2SO_4 luôn tạo thành đồng thời một lượng rất lớn bùn acide (trong đó, H_2SO_4 chiếm 90% m. Quá trình xử lý bùn này rất phức tạp và tốn kém vì H_2SO_4 không thể tách ra khỏi các hợp chất dầu hòa tan bằng các phương pháp vật lý, mà trước hết phải tiến hành phân hủy bùn acide này, sau đó H_2SO_4 sẽ được tái tạo lại từ SO_2 là sản phẩm của quá trình khử H_2SO_4 bằng các hợp chất dầu hòa tan.
- Nguyên tắc của quá trình tái sinh H_2SO_4 gồm 3 bước sau :
 - phân hủy acide và các dầu hữu cơ thành SO_2 , H_2O , CO_2 và N_2 dưới tác động của không khí ;
 - chuyển hóa SO_2 thành SO_3 ;
 - cho SO_3 hợp với nước để tạo thành H_2SO_4 với nồng độ $\geq 98,5$ % m

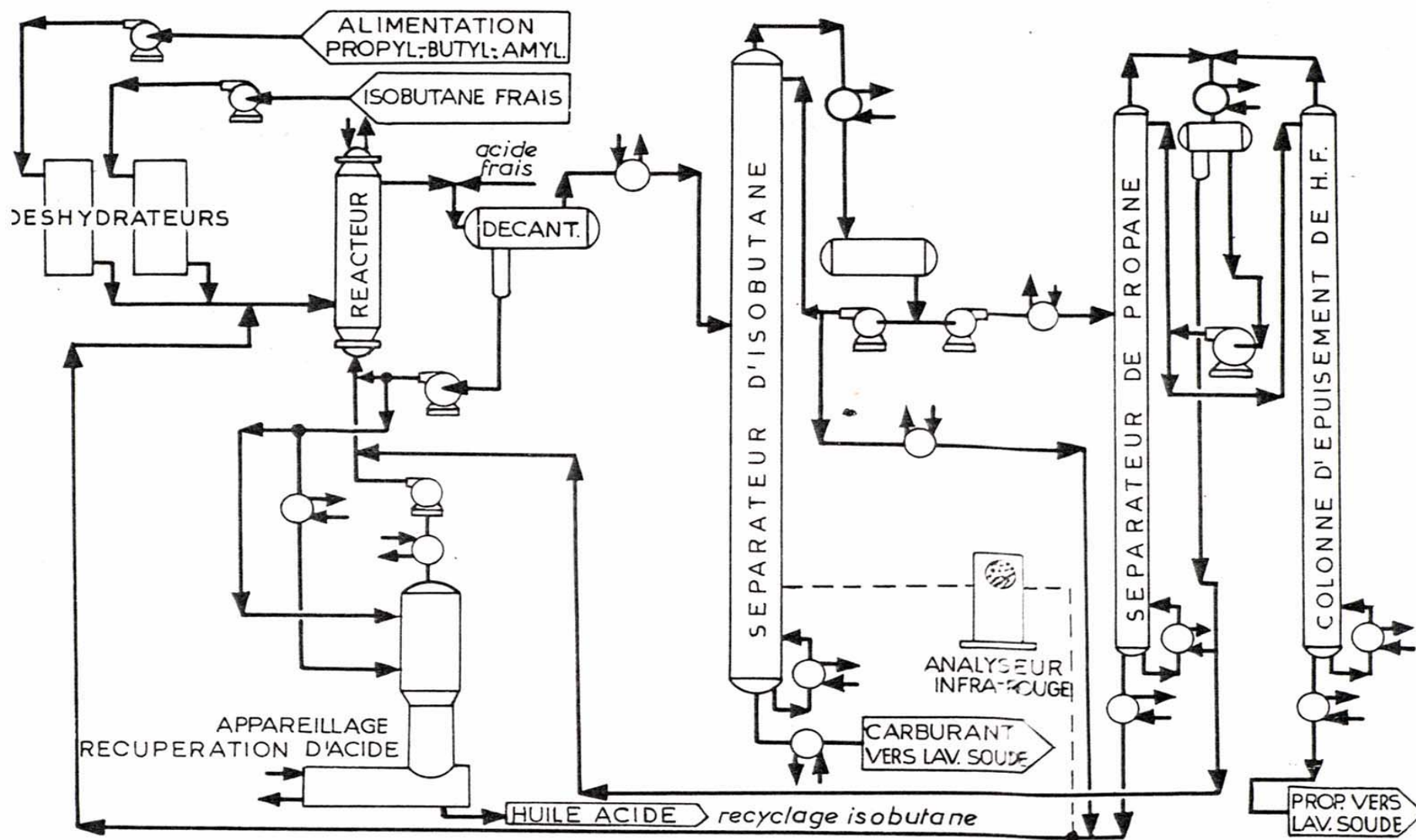
Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là HF

- *Bao gồm 2 công nghệ chính :Phillips và UOP ;*
- *Công nghệ với CXT là HF khác với công nghệ CXT H_2SO_4 ở chỗ là không sử dụng hệ thống khuấy trộn cơ học bằng turbine nên đơn giản hơn (do $\mu HF < \mu H_2SO_4$ đồng thời độ hòa tan của iso-butane trong HF lớn hơn nhiều)*
- *Hỗn hợp nhũ tương tạo thành với các hạt nhỏ HC khuếch tán trong pha liên tục là acide HF, sẽ được bơm vào phần dưới của TBPW qua hệ thống các ống nhỏ và sẽ đi từ dưới lên trên, sau đó quá trình tách 2 pha acide / HC cũng được thực hiện như đối với H_2SO_4 bằng phương pháp lắng.*
- *T phản ứng duy trì $\approx 30\text{ }^\circ\text{C}$ cho phép sử dụng nước làm tác nhân làm lạnh cho TBPW*

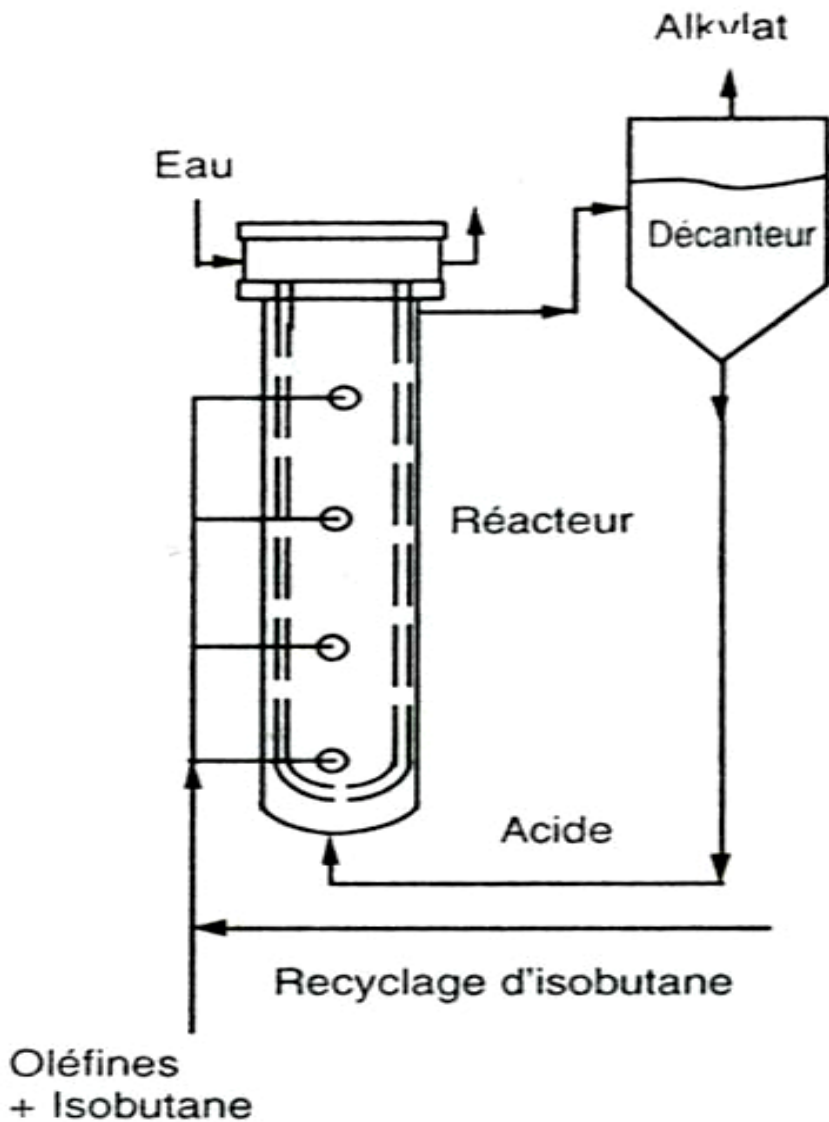
*Sơ đồ nguyên
tắc thiết bị
phản ứng dạng
ống theo công
nghệ Phillips*



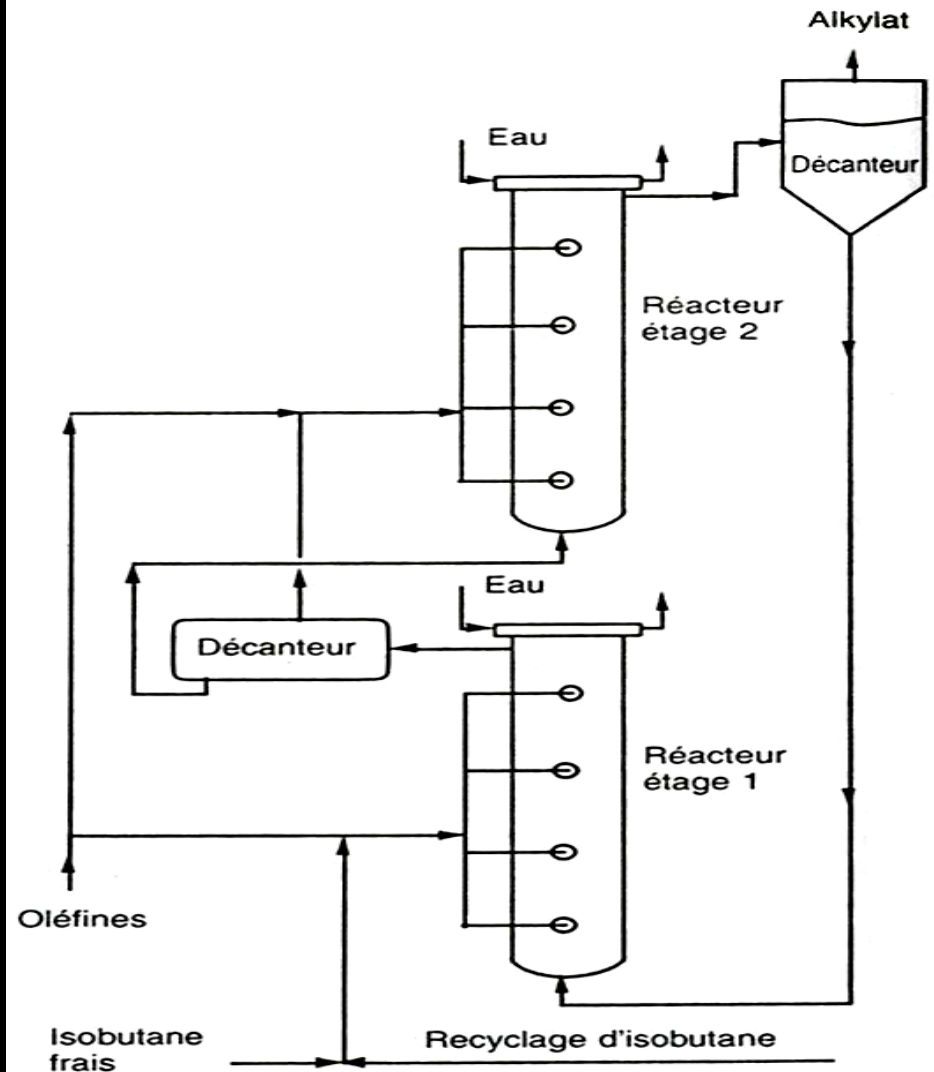
Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Phillips sử dụng chất xúc tác HF



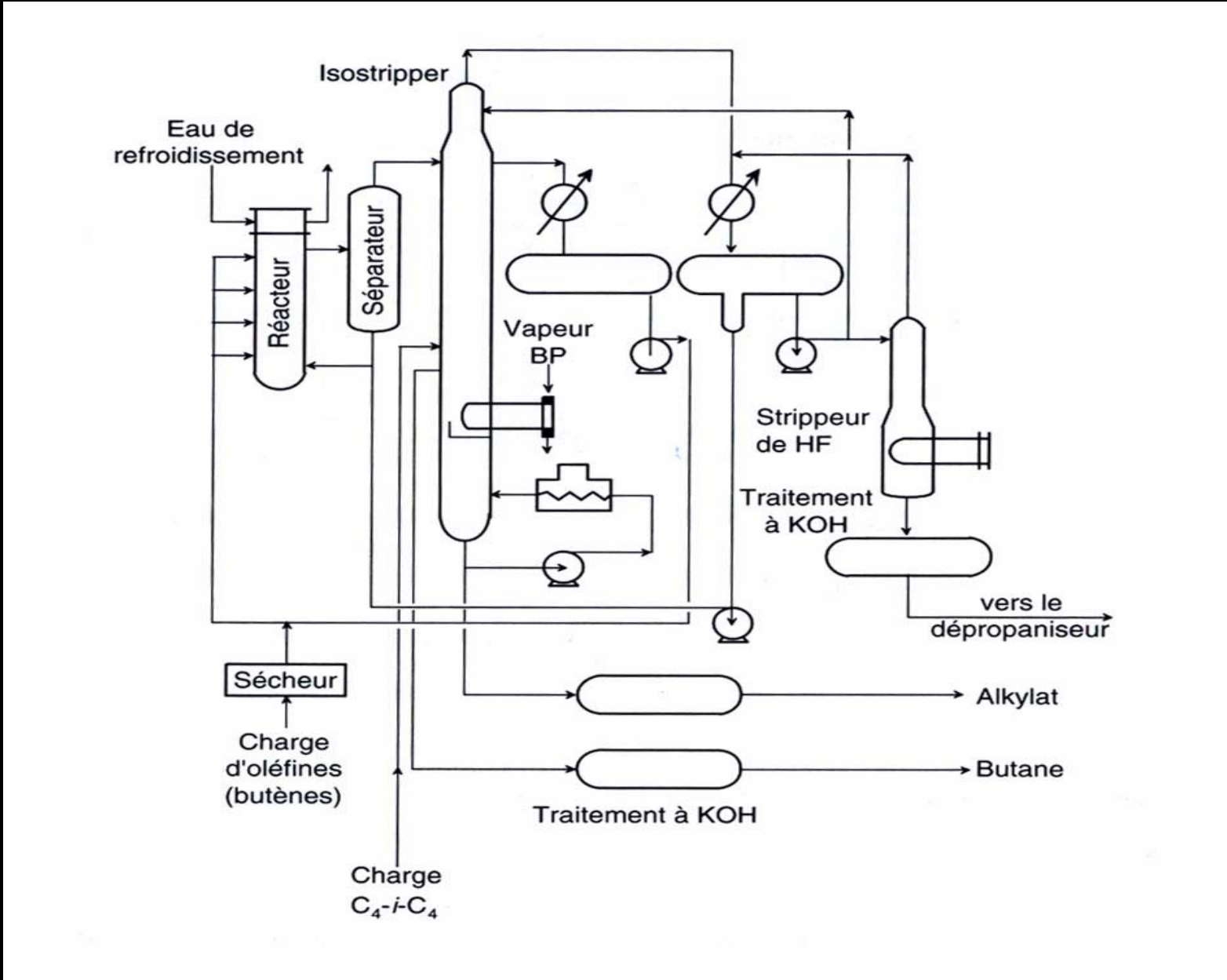
Sơ đồ nguyên lý TBPW thẳng đứng theo công nghệ UOP



Sơ đồ 2 TBPW thẳng đứng làm việc liên tục theo công nghệ UOP



Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ UOP sử dụng chất xúc tác HF



Các tiêu chuẩn để lựa chọn H₂SO₄ hoặc HF

Gồm 4 tiêu chuẩn :

1. Chất lượng của alkylat và bản chất nguyên liệu cần xử lý :

Chất lượng của alkylat gần như là như nhau đối với các công nghệ khác nhau sử dụng các chất xúc tác khác nhau ; Tuy nhiên, với nguyên liệu không chứa iso-butène (đến từ phân xưởng MTBE) chẳng hạn thì alkylat thu được từ quá trình sử dụng H₂SO₄ có RON cao hơn.

2. Giá thành chất xúc tác :

Tuy giá thành của HF đắt hơn H₂SO₄ nhưng nhìn chung chi phí cho chất xúc tác / giá thành sản phẩm chiếm đến 33% đối với H₂SO₄ và chỉ 5% đối với HF, do lượng tiêu thụ acide HF bé hơn vì người ta có thể tiến hành tái sinh HF ngay trong nhà máy

3. Giá thành của giai đoạn phân tách và làm lạnh :

- *Giá thành của giai đoạn làm lạnh cũng lớn hơn khi sử dụng chất xúc tác H_2SO_4 do phải lắp đặt các máy nén lớn ;*
- *Ngược lại, giá thành của giai đoạn phân tách lại lớn hơn khi sử dụng chất xúc tác HF do tỉ số iso-butane / oléfine cao hơn, trừ trường hợp sử dụng công nghệ UOP với nhiều thiết bị phản ứng làm việc liên tục.*

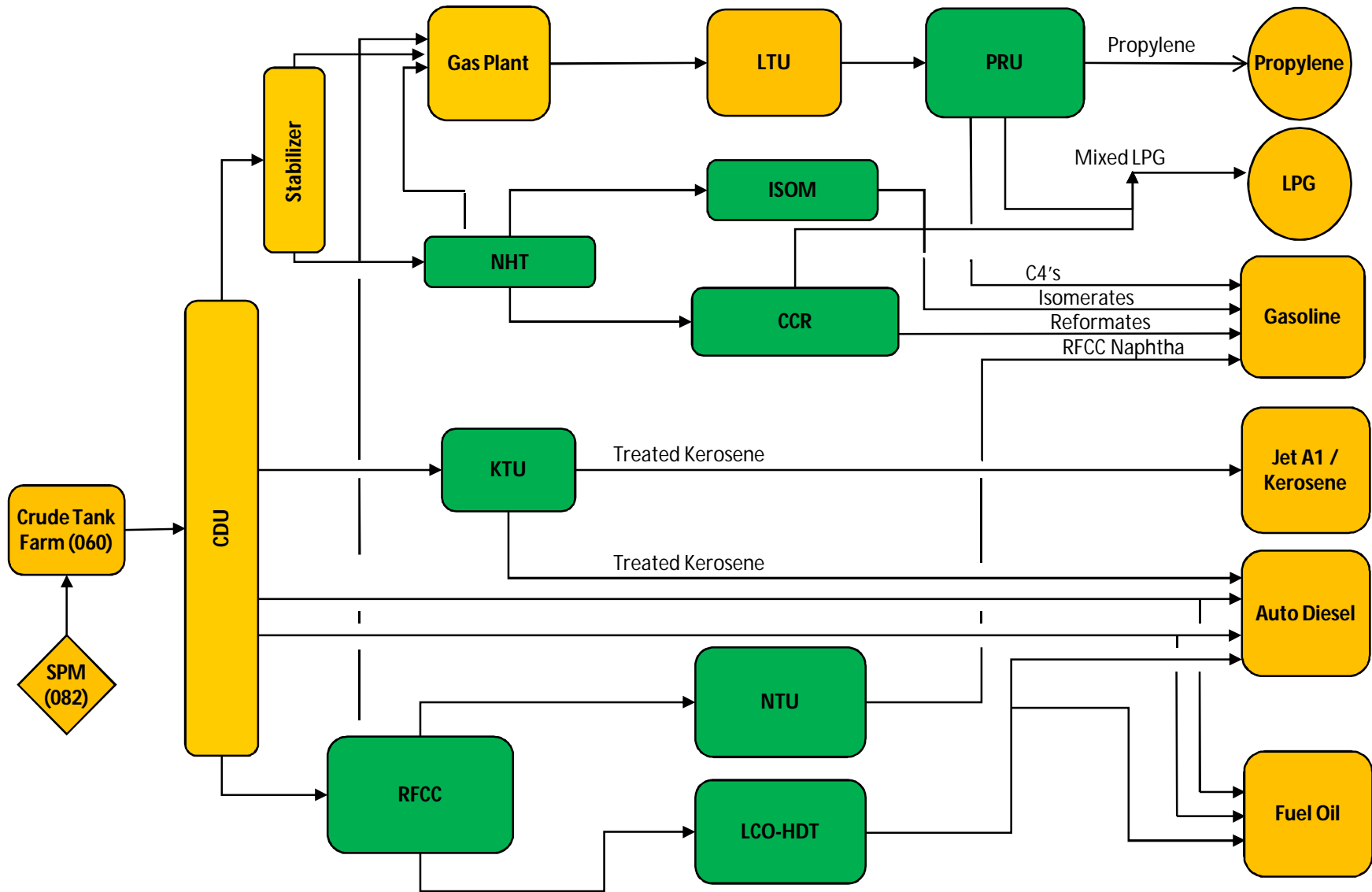
4. An toàn nhà máy :

- *Đây là một tiêu chuẩn rất quan trọng vì cả 2 loại acide đều ăn mòn rất mạnh ;*
- *Ở T môi trường, HF ở thể hơi ($T_s = 19,4\text{ }^\circ\text{C}$), có độ bay hơi lớn ; Trong khi đó H_2SO_4 lại ở thể lỏng có áp suất hơi bão hòa thấp ($T_s \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$)*

XÚC TÁC SỬ DỤNG TRONG NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUẤT

By Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ

SƠ ĐỒ CÁC PHÂN XỬ LÝ CÔNG NGHỆ CỦA DQR

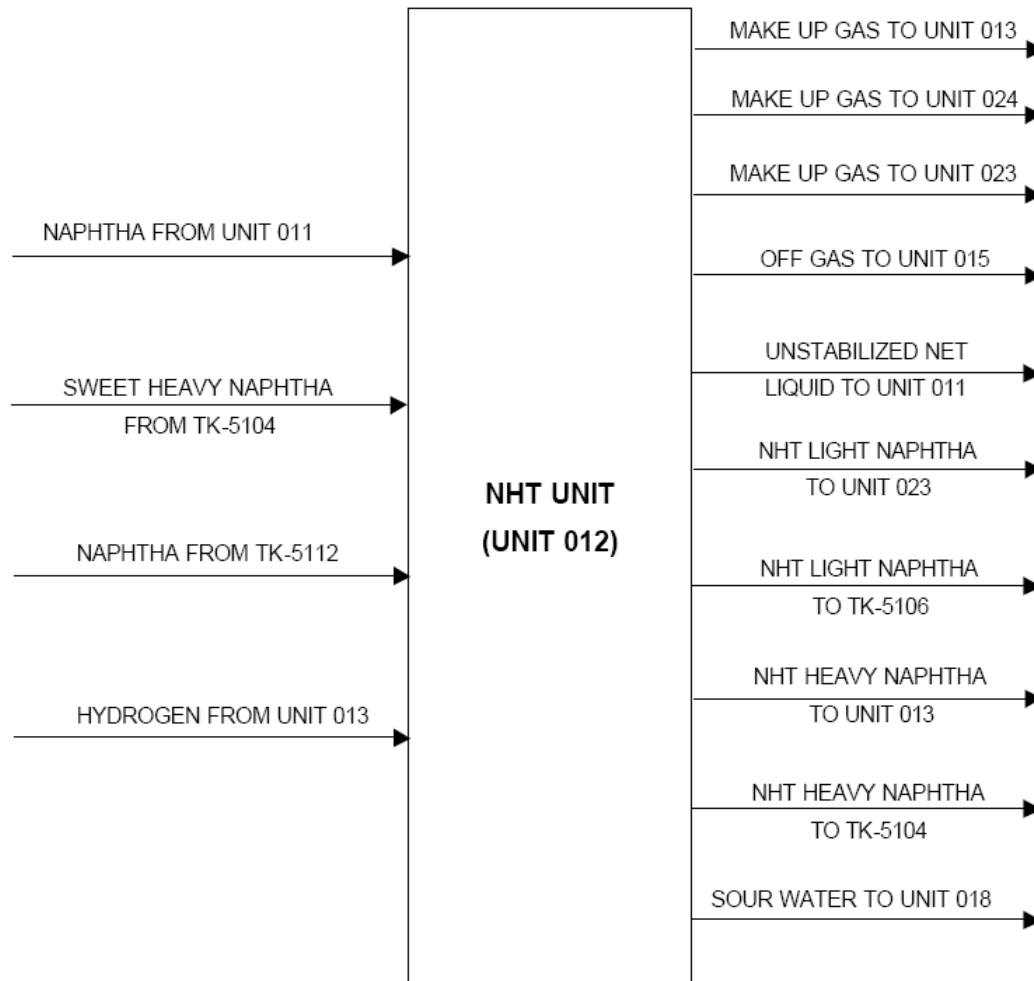


Stt	Phân xưởng	Tên xúc tác	Nhà cung cấp	Yêu cầu
1	NHT	<ul style="list-style-type: none"> ○ S-120 ○ Diethyl sulphide 	<ul style="list-style-type: none"> ○ UOP ○ ELF Atofina (Sing.) 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Không tái sinh. Thay mới xúc tác sau mỗi 4 năm ○ Xúc tác thải làm NL cho nhà máy thu hồi kim loại.
2	ISOMER	<ul style="list-style-type: none"> ○ I-8 ○ I-8 Plus ○ PURASPEC 2010 (xúc tác Methanator) ○ PURASPEC 2443 ○ PerchlordEthylene (xúc tác chloriding). 	<ul style="list-style-type: none"> ○ UOP ○ UOP ○ Johnson Mathey ○ Johnson Mathey 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Thay mới xúc tác sau mỗi 3 năm ○ Xúc tác thải làm NL cho nhà máy thu hồi kim loại.
3	CCR	<ul style="list-style-type: none"> ○ R-134 ○ Diethyl sulphide 	<ul style="list-style-type: none"> ○ UOP ○ ELF Atofina (Sing.) 	Xúc tác thải nhà cung cấp thu hồi để tái chế

Stt	Phân xưởng	Tên xúc tác	Nhà cung cấp	Yêu cầu
4	RFCC	AKZO NOBEL COBRA RMR	AKZO NOBEL	Xúc tác thải làm NL sx xi măng, nhựa đường
5	NTU	ARI 100EXL	US FILTER	
6	LCO-HDT	ACT 077 HR945 HR448 DMDS (xúc tác sulphiding)	Axens Axens Axens	Xúc tác được tái sinh sau mỗi 2 năm sử dụng.
7	KTU	ARI 100EXL ARI 120L MEA (Methylethanolamine - xúc tác chất mang)	US FILTER US FILTER Union Carb	
8	LCO-HDT	ACT 077 HR945 HR448 DMDS (xúc tác sulphiding)	Axens Axens Axens	Xúc tác được tái sinh sau mỗi 2 năm sử dụng.

XỬ LÝ NAPHTA BẰNG HYDRO (NHT)

Xử lý naphta bằng hydro - NHT



Xử lý naphta bằng hydro - NHT

- Phân xưởng NHT được thiết kế để xử lý toàn bộ phân đoạn Naphta từ phân xưởng chưng cất khí quyển.
- Phân xưởng gồm một lò phản ứng xúc tác tầng chạt và tuổi thọ xúc tác tối thiểu 2 năm.
- Sản phẩm naphta từ phân xưởng xử lý Naphta bằng Hydro được dẫn trực tiếp đến tháp tách Naphta.
- Khí thoát ra từ phân xưởng NHT sẽ được đưa vào cụm xử lý khí của phân xưởng RFCC và được làm sạch bằng quá trình hấp thụ bằng amin.

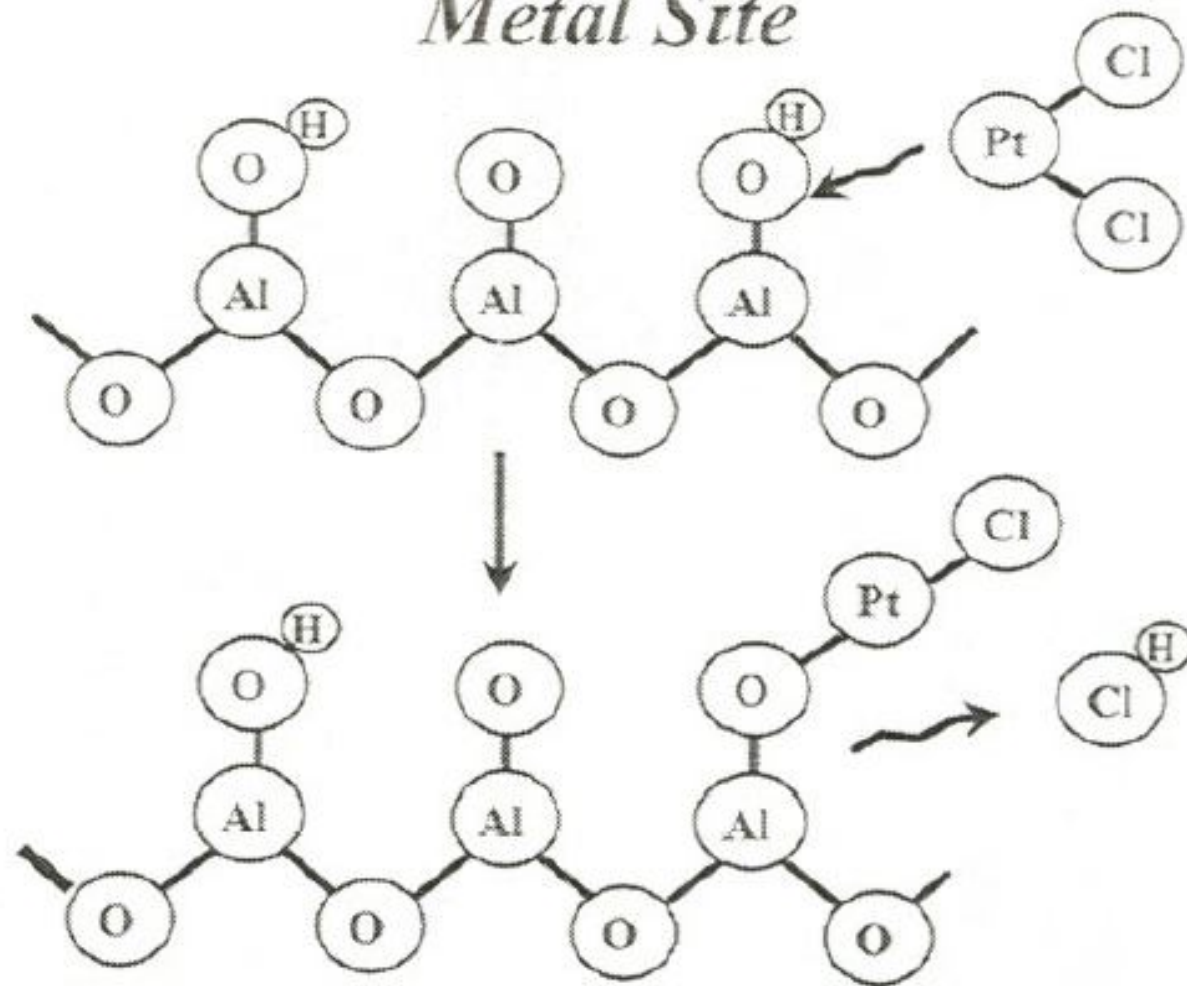
Tên thương mại	S-120
Khối lượng riêng	850 kg/m ³
Hình dạng	Viên vê
Kích thước	1/16"
Kim loại	Co, Mo
Chất nền	Oxít nhôm
Chu kỳ thay xúc tác	4 năm
Lượng xúc tác nạp	15.300 kg (18 m ³)

REFORMING XÚC TÁC LIÊN TỤC (CCR)

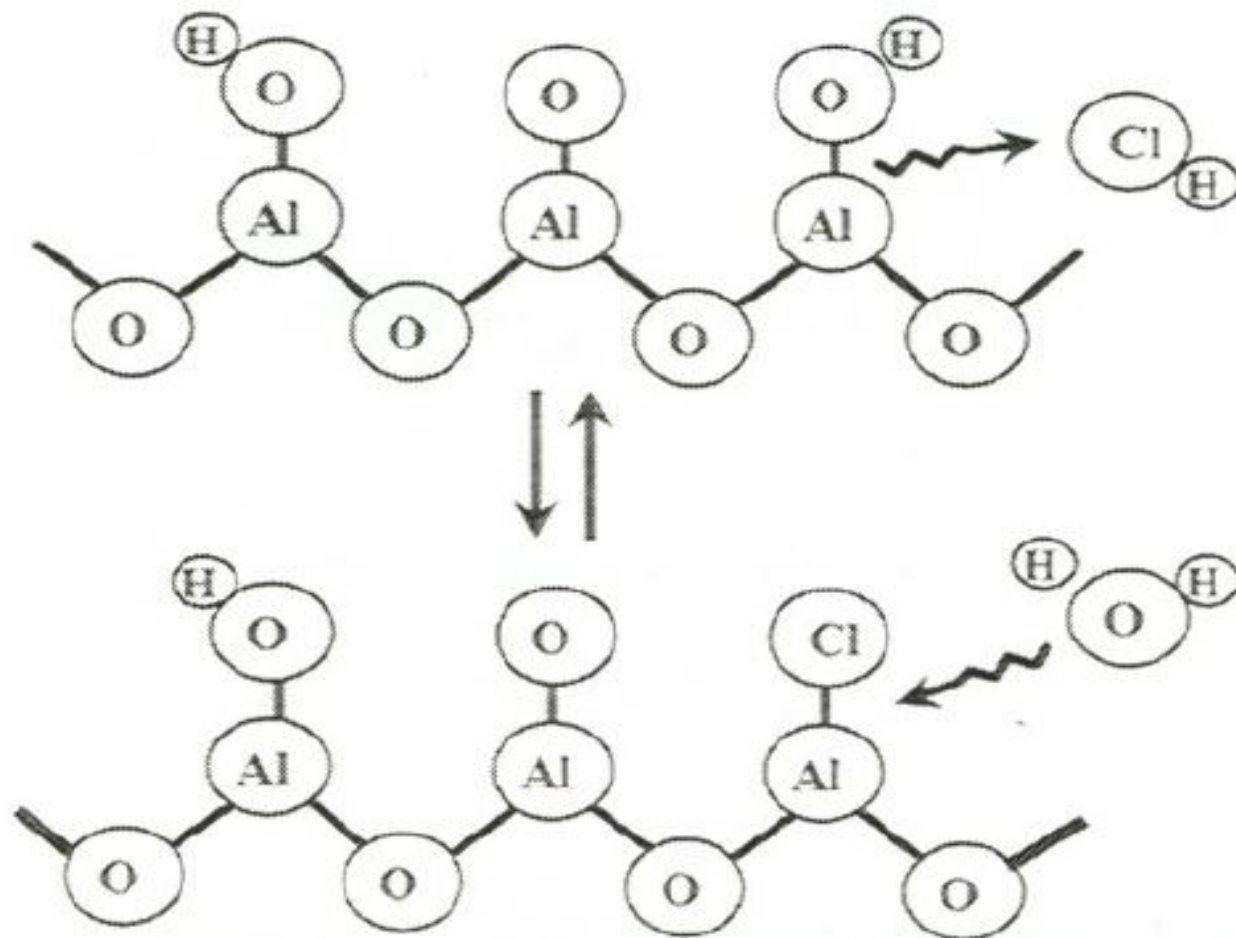
CCR Catalyst used for DQR

- **Catalyst type: R-134 (or R-234)**
 - Diameter: 1.6 mm
 - Density: 560 kg/m³;
 - Platinum: 0.29 wt-%
 - Generated catalyst chloride: 1.1-1.3 wt-%
 - Acid sites: Chloride
 - Metal sites: Platinum

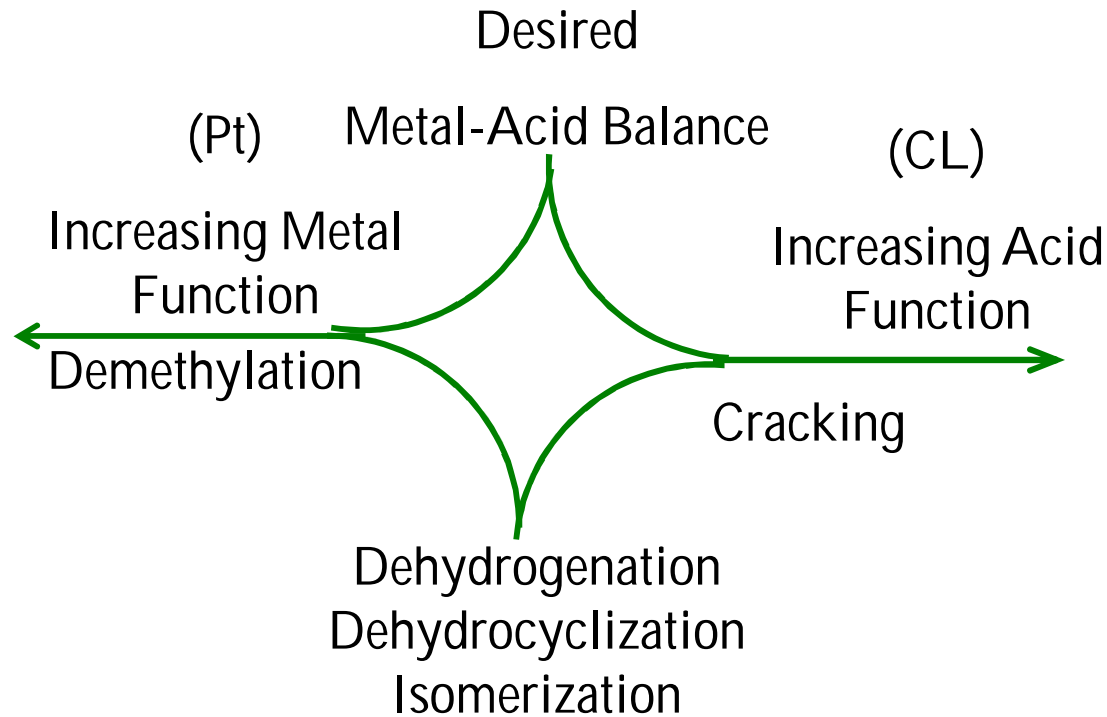
Metal Site



Acid Site



Properly Balanced Catalyst



CCR Catalyst Poisons Summary

<u>Poison</u>	<u>Effects</u>	<u>Max. Level</u>
Sulfur	Metal	0.5 ppm in Feed
Nitrogen	Acid	0.5 ppm in Feed
Water	Acid	30 ppm in Recycle Gas
Metals	Varies	Varies
High End Point	Stability	400°F (240°C)

CATALYST FOR PROCESSING

- Catalysts are used for isomerization to promote for forming carbonyl ion firstly. So, catalyst must be acidic.
- Metals promote for hydrogenation reaction as Pt, Pd

CATALYST AND MERCHANDISE

MERCHANDISE CATALYST	PENEX-DIH
Catalyst for reactor 1, ton	21.1
Catalyst for reactor 2, ton	22.1
Adsorbent for drying feedstock, ton	7.6
Adsorbent for drying make-up gas, ton	2.6
Chloride compound, kg/day	165

CATALYST

- Catalyst characteristics

Catalysts consist of a mix of nickel and molibdenum sulfides on an alumina support:

- A pre-treating catalyst is used first (HR-945) for saturation of unsaturated compounds contained in the cracked feedstock.
- The bulk of the desired reactions are performed through the HR-448 catalyst

- Method of catalyst regeneration: In-situ
- Cycle time for regeneration: 24 months
- Catalyst life: 60 months



CATALYST

- Catalyst contaminant
 - Inhibitors or activity moderators
 - Carbon monoxide and
 - Carbon dioxide
 - Temporary poisons
 - As, Sb, Pb
 - Permanent poison
 - Silicon



FIRST START-UP

- Catalyst treatment
 - H2 circulation
 - Recycle Compressor → Reactor Feed / Effluent Exchanger (shell side) → Reactor Heater → Reactor → Stripper Feed / Reactor Effluent Exchanger (tube side), Reactor Feed / Effluent Exchanger (tube side) → Reactor effluent Air Cooler → HP separator → Recycle Compressor KO Drum → Recycle Compressor
 - Prewetting
 - Slowly introduce the start-up gas oil into the reactor. 50% flowrate is brought to reactor and 50% of flowrate is sent to stripper.
 - When gas oil is shown in HP separator, close recirculation line and sent gas oil to slop. (to eliminate fine particles)
 - Increase flowrate to 100% design throughput.
 - Raise the pressure to the normal operating figure, keep reactor beds at 80 -90°C.
 - Catalyst Sulfiding



CRACKING XÚC TÁC TẦNG SÔI CẶN (RFCC)

- Grace có mặt trên thị trường với thương hiệu là ALCYON (TM) chất xúc tác tối đa hóa số lượng nhiên liệu dùng cho nhiên liệu động cơ như xăng và diesel
- Xúc tác MIDAS (R) 300: Xúc tác này giúp diesel đạt tiêu chuẩn về hàm lượng lưu huỳnh thấp

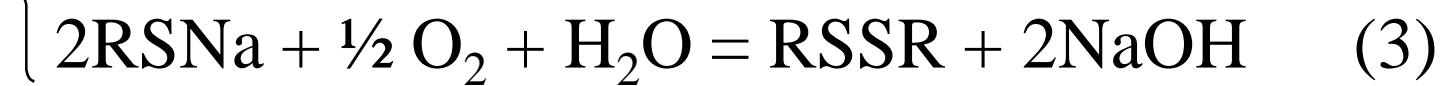
PHÂN XỬ ỜNG XỬ LÝ KEROSEN (KTU)

KTU

1. Tác nhân xử lý:
- Kiểm 20 °Be và 5 °Be
 - Nước khử khoáng (0% ppm wt CaCO_3)
 - Xúc tác Cobalt Phthalocyanine (ARI-100EXL ,ARI-120L)
 - Khí oxi hoá
 - Muối (Rock salt)
 - Đất sét (Attapulgus).
- Điều kiện thiết kế:
- $P = 18 \text{ kg/cm}^2$
 - $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

KTU

2. MERICAT II:



- Kiểm: $5 \text{ } ^0\text{Be}$ và $20 \text{ } ^0\text{Be}$ (~3,36% wt và 14,3 % wt)
- Xúc tác: Cobalt Phthalocyanine (ARI-100EXL và ARI-120L)

KTU

- Tốc độ phun không khí: **6,8 Nm³/h** (gấp 1,5 lần so với lý thuyết)
 - Ước tính 5 kg/h hàm lượng S cần tiêu tốn 4,5 Nm³/h oxi.
- Tốc độ tuần hoàn kiềm: **13,25 – 16,7 m³/h**
 - Kiềm sạch 5 ⁰Be được thêm vào hệ thống liên tục vì quá trình có sinh ra nước
 - Xúc tác ARI-100EXL thêm vào được tính theo lượng xúc tác khô 100%
- Tốc độ dòng Kerosen: **66.2 m³/h**

KTU

- Tầng Cacbon:
 - - Chiều cao: 6096 mm
 - - Tuổi thọ: 5-10 năm
 - - Giá đỡ: khung lưới Johnson (có lớp đệm)
 - - Tấm xúc tác: ARI-120L (1-2 năm/lần)
 - - Kiểm hoá (01 lần/tháng, tháng đầu tiên 01 lần/tuần)
 - - Rửa nước nóng: 90 °C

KTU

- 4. Tiêu thụ hoá phẩm, xúc tác:
- NaOH 5⁰ Be : 202210 kg/tháng
- NaOH 20⁰ Be : 8022 kg/tháng
- ARI-100 EXL : 47,5 kg/tháng
- ARI-120L : 11,7 kg/tháng
- Cacbon hoạt tính : 80.8 kg/tháng
- MEA 50% : 0,18 kg/tháng
- Muối : 5272 kg/tháng
- Đất sét Attapulugus : 3083 kg/tháng

XỬ LÝ NAPHTA NHẸ (NTU)

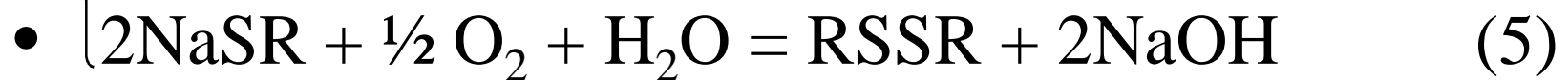
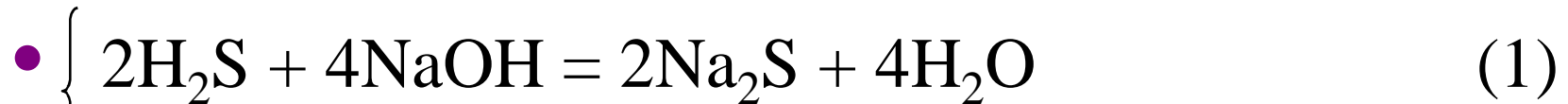
NTU

1. Tác nhân xử lý:

- - Kiềm 20 °Be (~14,3% wt)
- Nước khử khoáng (0% ppm wt CaCO_3)
- Xúc tác Cobalt Phthalocyanine (ARI-100EXL)
- Khí oxi hoá

NTU

2. Các phản ứng hoá học xảy ra:



NTU

3. Các thông số vận hành:

- Kiểm sạch đưa vào theo từng mẻ: $V=11,9 \text{ m}^3$
- - Nồng độ kiềm tự do giảm đến 4% wt: thay kiềm mới
- - Tuổi thọ mẻ kiềm: 17,8 ngày (dầu hỗn hợp) và 29,4 ngày (dầu BH)
- Xúc tác ARI-100EXL được đưa vào cho từng mẻ kiềm (tính theo xt khô 100% - nồng độ ban đầu 200 ppm)
- - mẻ đầu tiên: 3 kg
- - các mẻ tiếp theo: 2,7 kg
- (lượng bổ sung :1 kg/ngày)

NTU

- Tốc độ không khí: $44,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (gấp 1,5 lần so lý thuyết)
- $F_{\text{NaOH t/h}} = 60 \text{ m}^3/\text{h}$ (phụ thuộc nồng độ tạp chất)
- $F_{\text{HC}} = 217.000 \text{ kg/h}$
- $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{\text{NaOH}} > 15 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P(\text{min}) = 8 \text{ kg/cm}^2$ (đảm bảo độ hoà tan thích hợp của không khí vào dòng HC)

NTU

4. Tiêu thụ hoá phẩm, xúc tác:

- NaOH 20⁰Be : 23.500 kg/tháng
- ARI-100EXL : 35 kg/tháng
- Anti-oxidant
AO-22 hoặc AO-23: 6,120 kg/tháng

PHẦN II

- 1. QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC***
- 2. QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC***
- 3. QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA***

CHƯƠNG I

QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

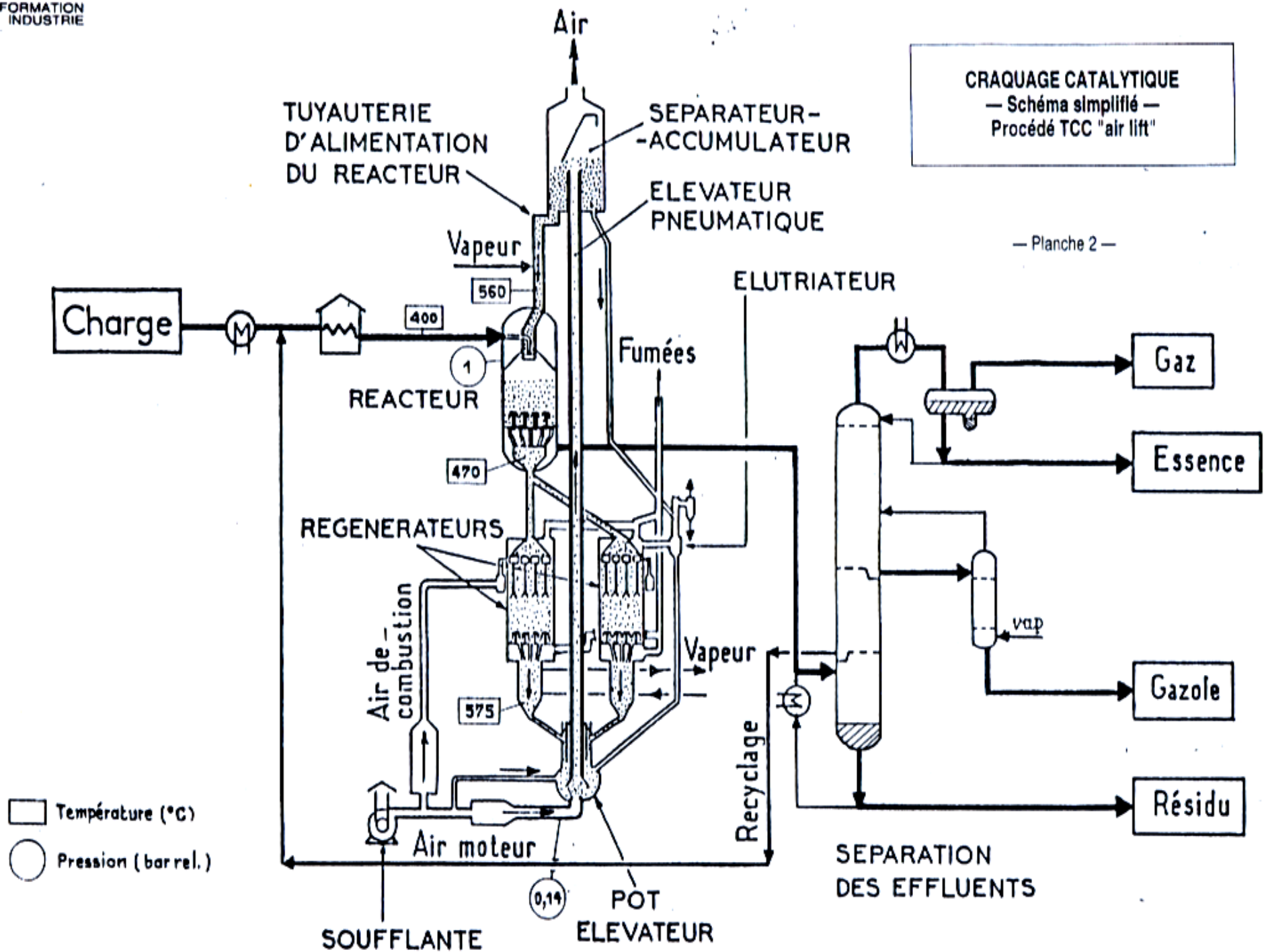
- I. MỤC ĐÍCH*
- II. QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN*
- III. NGUYÊN LIỆU*
- IV. SẢN PHẨM*
- V. XÃNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC*
- VI. HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH*
- VII. ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH*
- VIII. CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA*
- IX. CHẤT XÚC TÁC*
- X. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*
- XI. CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG*

I- MỤC ĐÍCH

Phân hủy các phân đoạn nặng, với sự có mặt của chất xúc tác, nhằm thu được xăng (mục đích chính), gasoil và GPL

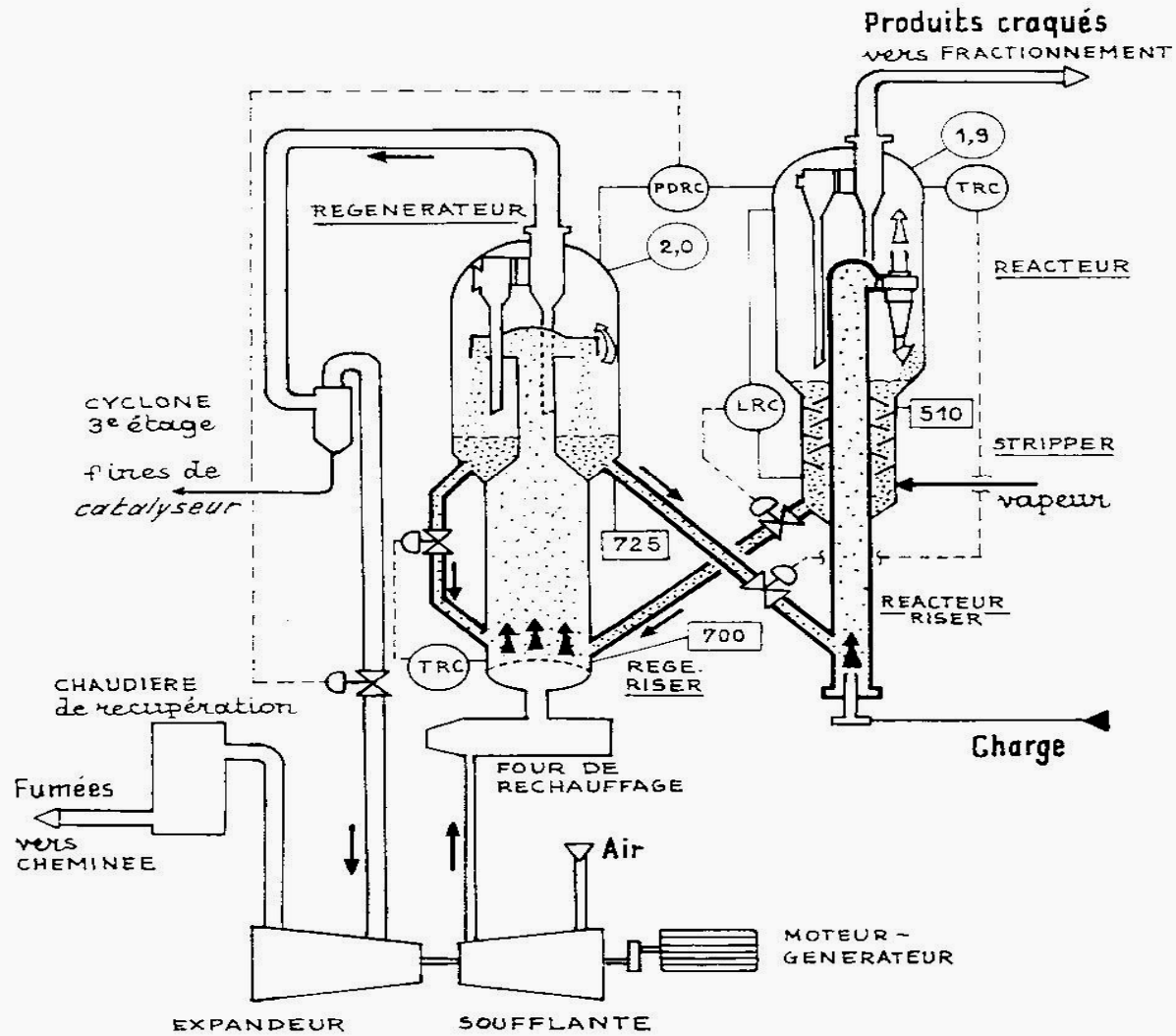
II- QUÁ TRÌNH PHÁT TRIỂN

- 1. Công nghệ cracking xúc tác tầng cố định*
- 2. Công nghệ cracking xúc tác tầng di động
(TCC : Thermofor Catalytic Cracking)*
- 3. Công nghệ cracking xúc tác tầng sôi
(FCC : Fluid Catalytic Cracking)*



FCC UOP "QUICK COMBUSTOR"
 — Schéma simplifié —

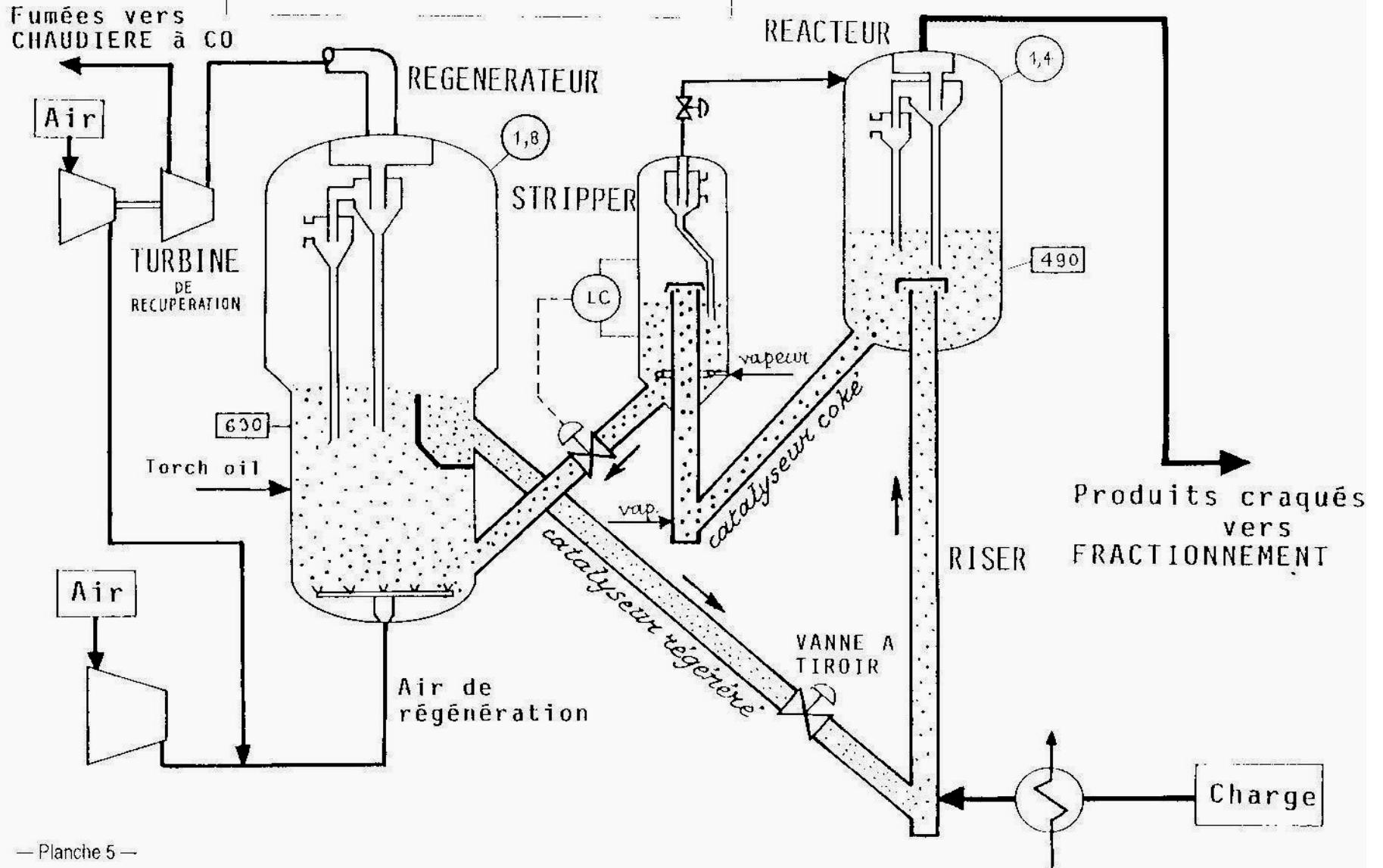
— Planche 8 —



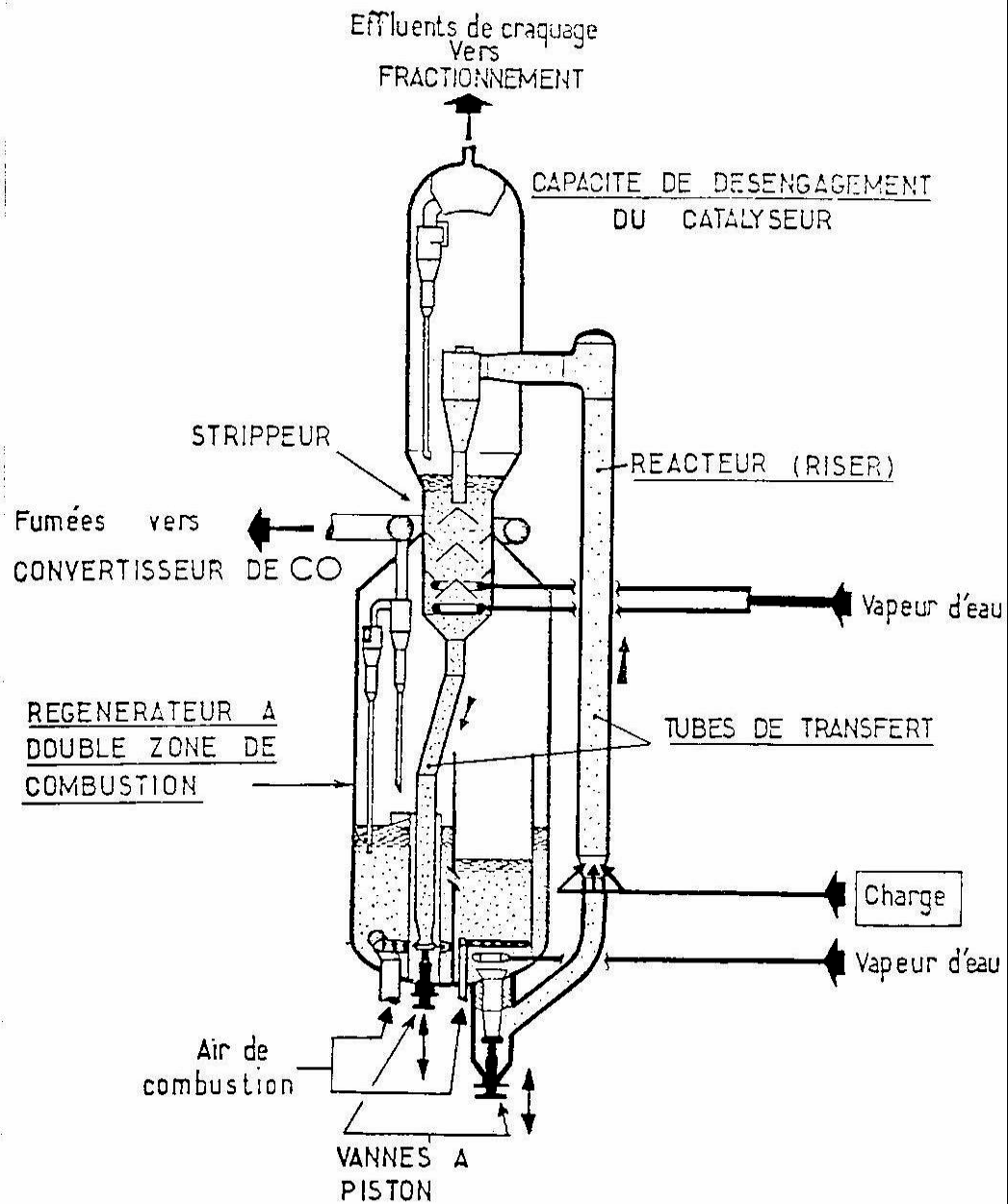
○ Pression bar e.F.F.

□ Température °C

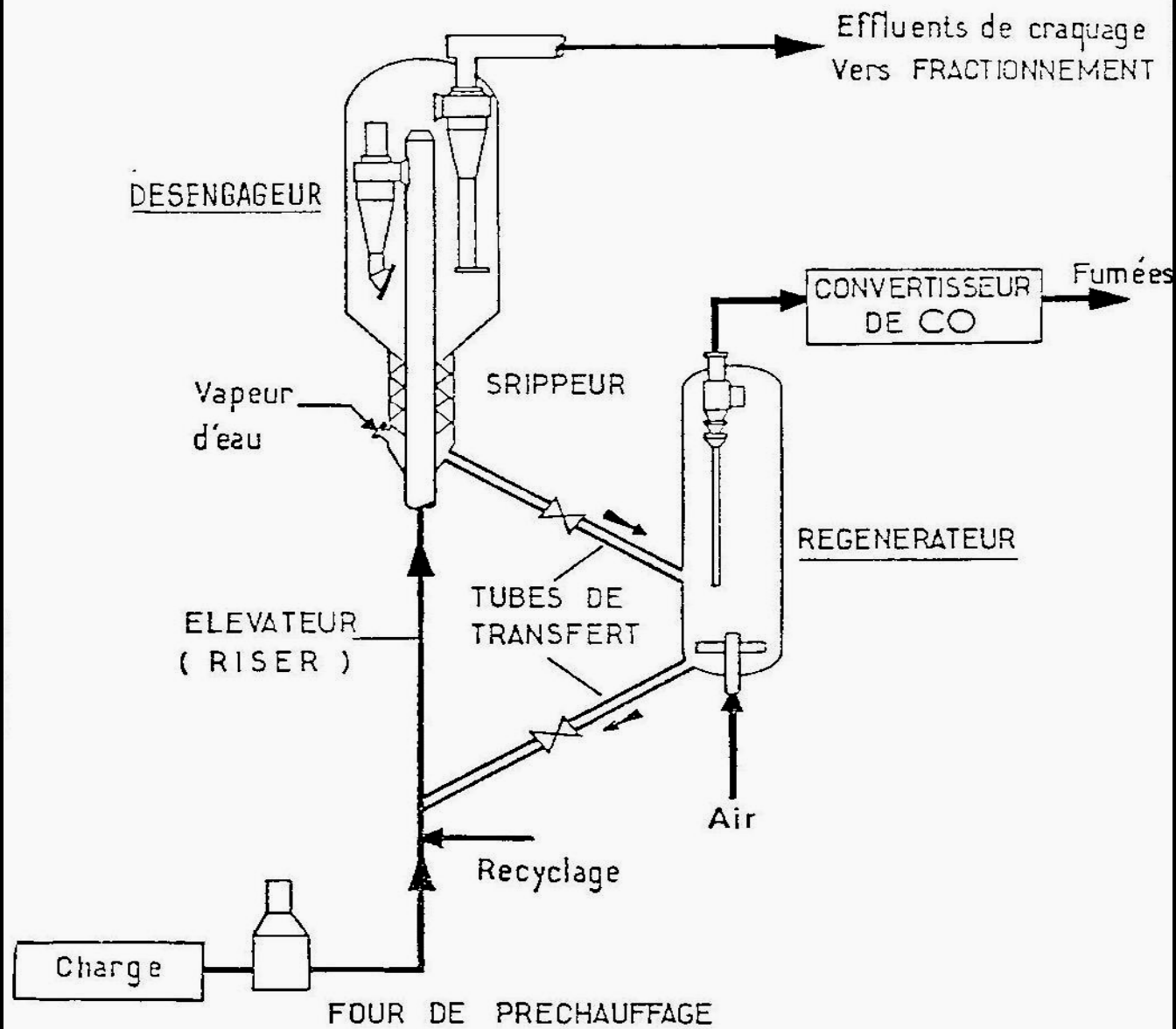
UNITÉ DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC
— Procédé Shell type Berre —



FCC "TOUT RISER"
Type Kellog
— Schéma simplifié —

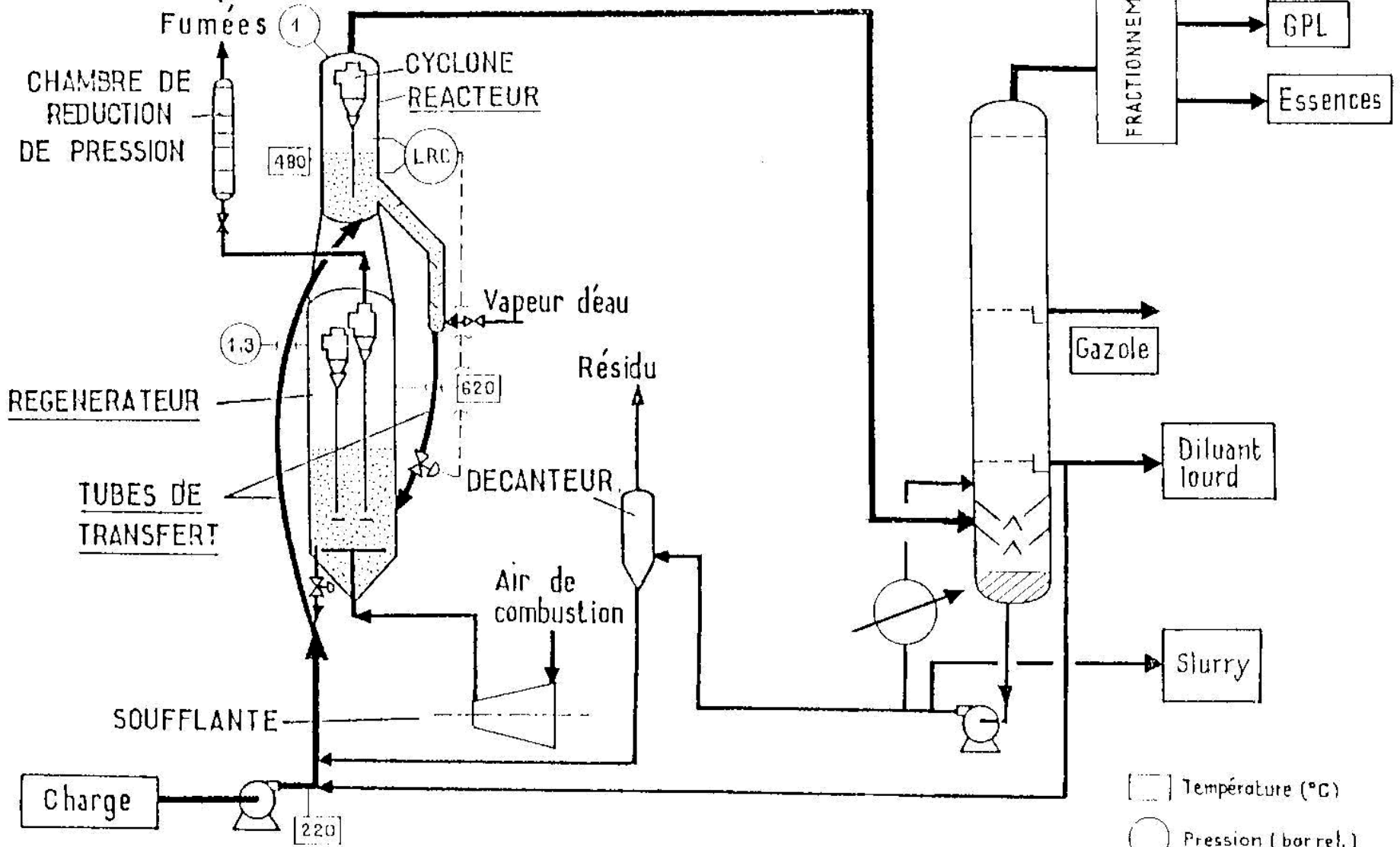


F C C UOP
"Straight riser quick quench"



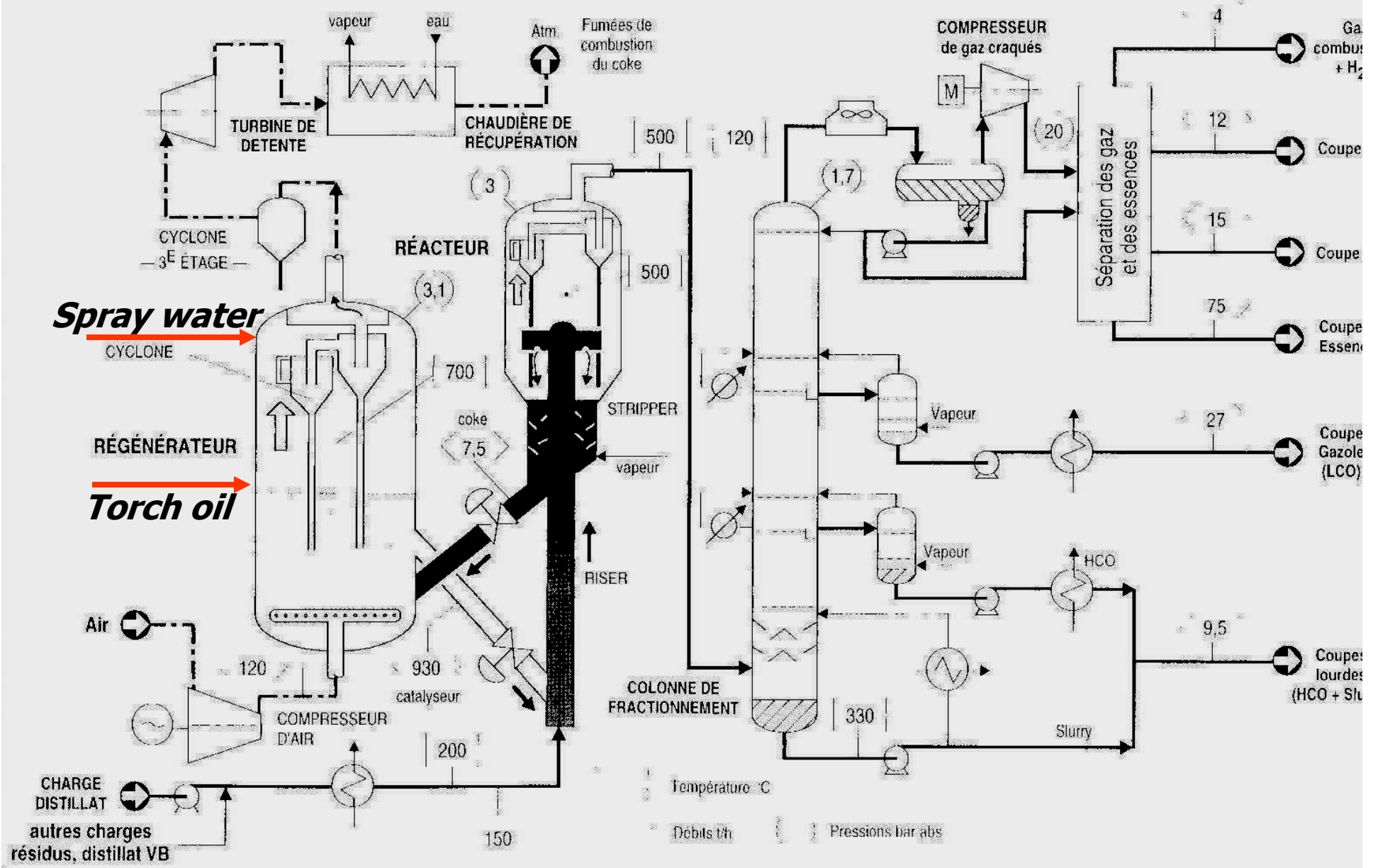
Vers CONVERTISSEUR DE CO

FCC UOP
— Schéma simplifié —
(Stacked unit)



□ Température (°C)
○ Pression (bar rel.)

CRAQUAGE CATALYTIQUE FCC
— Schéma simplifié —



III- NGUYÊN LIỆU

- *Chủ yếu: gasoil chân không (DSV) với khoảng nhiệt độ sôi 350 ÷ 550°C (hoặc 380 ÷ 550°C)*
- *Tuy nhiên, người ta thường trộn thêm các nguồn nguyên liệu nặng khác để tăng hiệu suất thu xăng như :*
 - *distillat nhẹ của quá trình chưng cất khí quyển (DA) có khoảng nhiệt độ sôi 380÷410oC*
 - *distillat của quá trình cốc hóa hoặc giảm nhớt*
 - *cặn goudron (RSV) đã tách nhựa asphatène 550°C+, ..*
- *Gần đây, do tình trạng dư thừa các sản phẩm nặng → trộn thêm cặn RA 380+ (10 ÷ 50%).*
- *$d \approx 0,9 \div 0,98$;*
- *Nếu hàm lượng các tạp chất như : Ni, V, các hợp chất của S, N, .. lớn thì phải tiến hành xử lý bằng hydro.*

IV- SẢN PHẨM

- 1. Khí đốt*
- 2. Khí hóa lỏng*
- 3. Xăng*
- 4. Gasoil nhẹ*
- 5. Gasoil nặng*
- 6. Slurry*
- 7. Cốc*

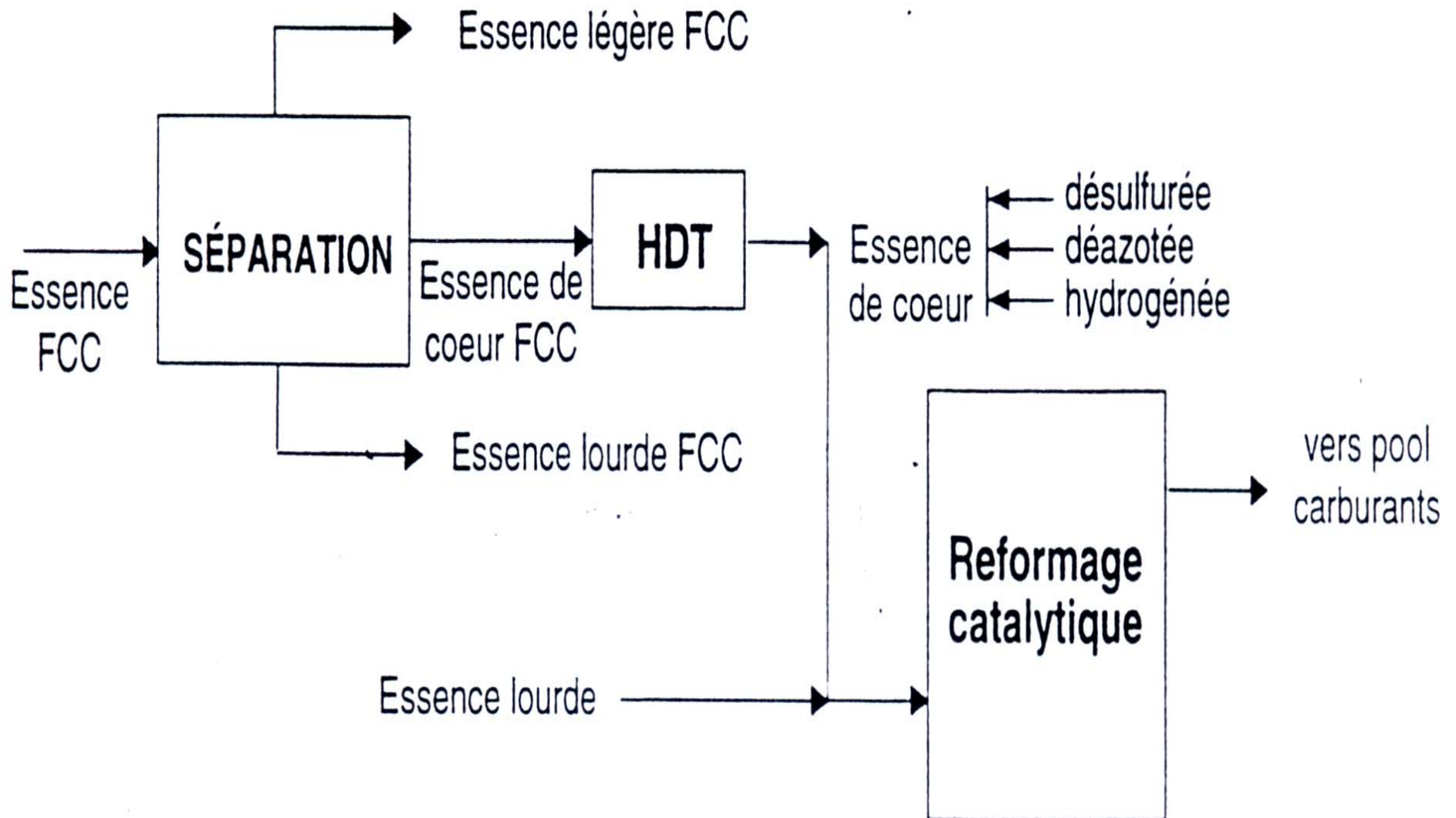
V- XĂNG CỦA QUÁ TRÌNH FCC

V.1- Thành phần - chỉ số octane

Bảng 1 : Thành phần PONA và giá trị RON và MON của xăng tổng, xăng nhẹ xăng nặng của quá trình FCC

	Xăng tổng	Xăng nhẹ ¹	Xăng nặng	
RON	91,6	93,1	88,8	
MON	79,9	80	79,8	
Độ nhạy	11,7	13,1	9	
Thành phần PONA				
% vol {	Paraffine	6,1	10	-
	Oléfine	25	29,3	18
	Naphtène	44	45,7	33
	Aromatic	24,9	15	49
Thành phần thể tích, %	100	60	40	

V.2- Sơ đồ xử lý phân đoạn xăng trung tâm của quá trình FCC



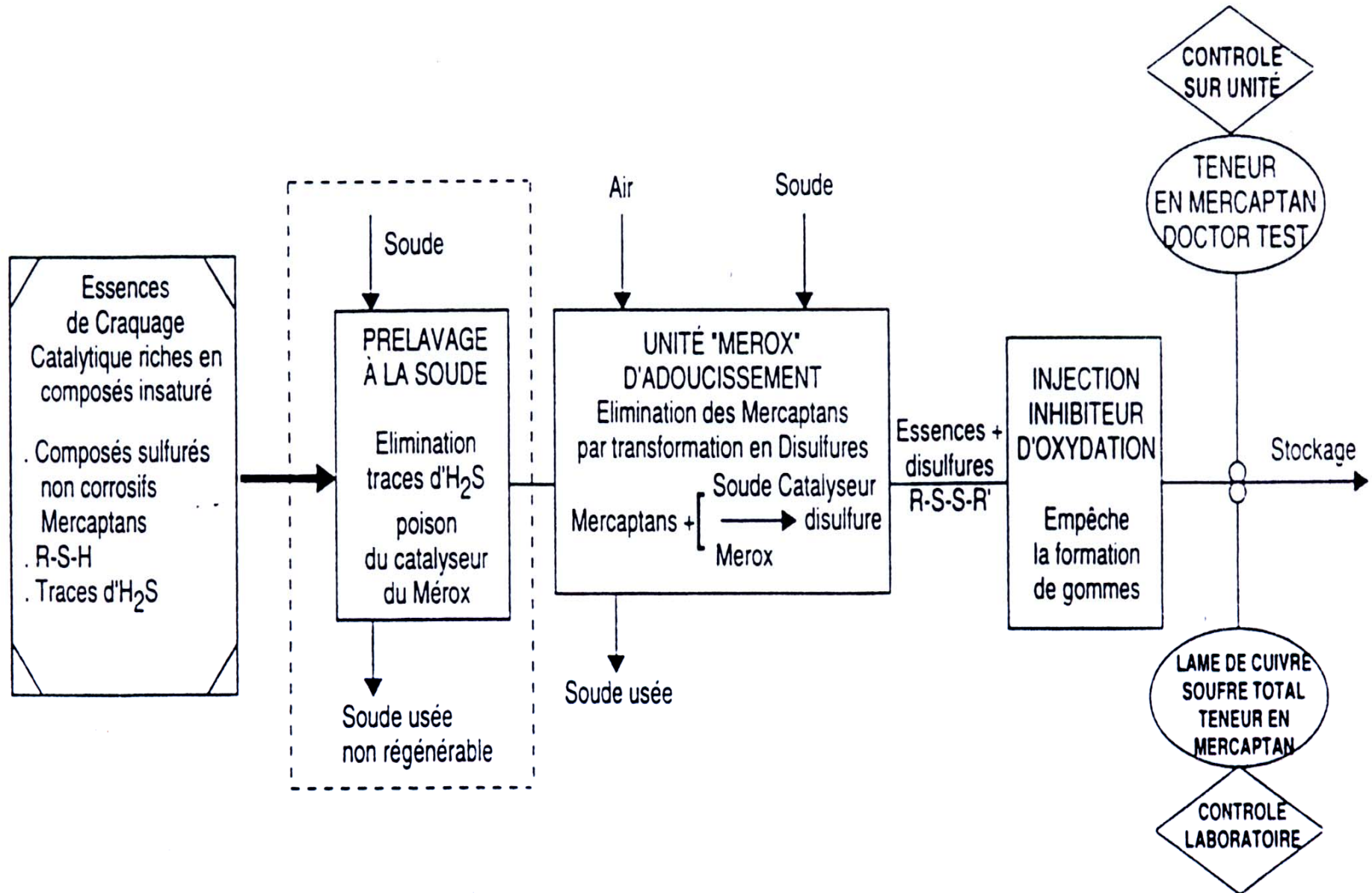
V.3- Tính ổn định của xăng FCC

- *Xăng FCC chứa một hàm lượng đáng kể các oléfine và có cả các dioléfine. Các HC không no này rất kém ổn định. Khi tiếp xúc với không khí, chúng dễ dàng bị oxy hóa và polymer hoá tạo ra các hợp chất mới dạng kết tủa thường gọi là nhựa → thường tạo cặn trong nhiên liệu, làm tắc nghẽn các ống phun nhiên liệu và soupape.*
- *⇒ Xăng FCC trong quá trình tồn chứa thường phải thêm vào các loại phụ gia chống oxy hóa khoảng vài ppm để ức chế quá trình tạo nhựa và thoả mãn tính ổn định của xăng thương phẩm*

V.4- Các tạp chất trong mạng FCC

- *Các hợp chất của lưu huỳnh*
- *Các hợp chất của oxy*
- *Các hợp chất của nitơ*

V.5- Sơ đồ xử lý xăng FCC



VI- HIỆU SUẤT CHUYỂN HÓA CỦA QUÁ TRÌNH

- $Conv = \Sigma (khí + xăng + cốc) \% \text{ masse}$
 $= 100 - (LCO+HCO+Slurry)$
- $Conv = 50 \div 75\%$

VII- ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Nhìn chung, các phản ứng xảy ra trong quá trình cracking xúc tác là phản ứng thu nhiệt và tăng số phân tử. Do đó, các phản ứng xảy ra thuận lợi ở điều kiện T cao và P thấp.
- Những điều kiện công nghệ của quá trình :
 - $T = 470 \div 550 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - $P = 1,5 \div 2,5 \text{ bar}$ tương đối ;
 - không có mặt của H_2 trong môi trường phản ứng (H_2 làm \searrow nhanh hoạt tính của CXT)

VIII- CÁC PHẢN ỨNG XẢY RA TRONG QUÁ TRÌNH CRACKING XÚC TÁC

1. Các phản ứng nhiệt

2. Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

- không thể tránh khỏi
- theo cơ chế chuỗi gốc.
- là những phản ứng đồng thể, xảy ra ở pha khí.
- không có tính chọn lựa \Rightarrow tạo thành một lượng lớn các HC nhẹ như C_1 , C_2 , $C_2=$ trong phân đoạn $C_1 - C_4$. Đồng thời, sản phẩm xăng thu được có chất lượng xấu (IO thấp và kém ổn định hóa học) \Rightarrow hạn chế các phản ứng này
- E^* các phản ứng này cao nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện T cao

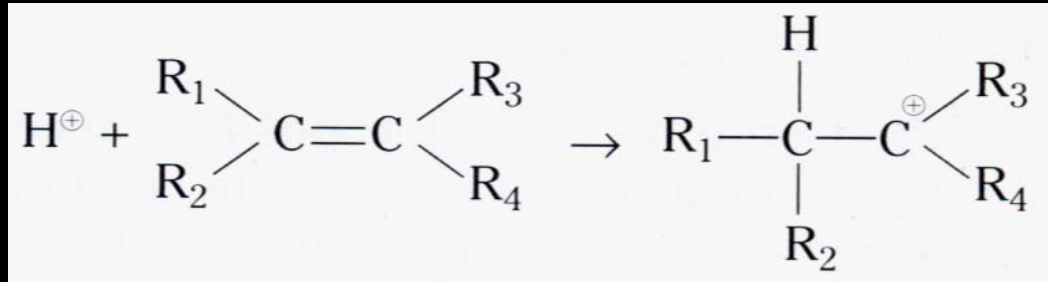
2- Các phản ứng xảy ra dưới tác dụng của xúc tác

- là các phản ứng dị thể
- xảy ra với sự tham gia phản ứng của các ion carboni trung gian không bền.
- Các phản ứng chính xảy ra theo cơ chế này :
 - phản ứng isomer hóa
 - phản ứng cắt mạch ở vị trí β
 - phản ứng chuyển vị hydro
 - phản ứng khử hydro
 - các phản ứng ngưng tụ khác

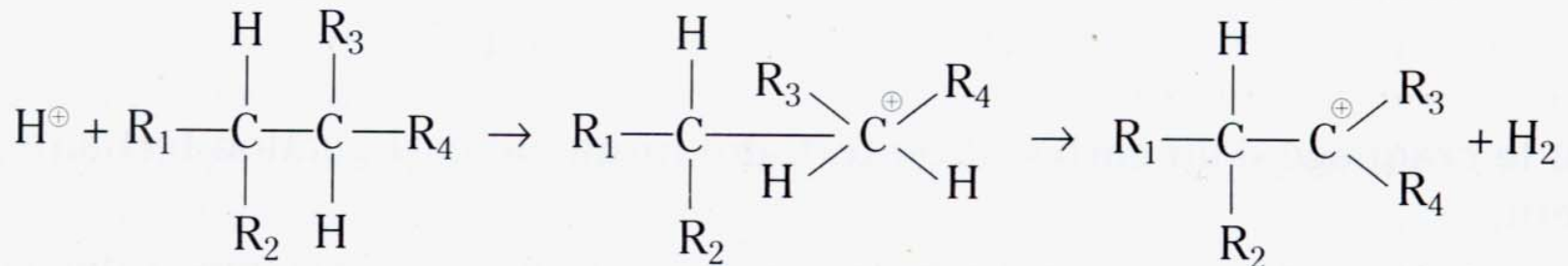
Sự tạo thành ion carboni

Có 3 giả thuyết được đưa ra :

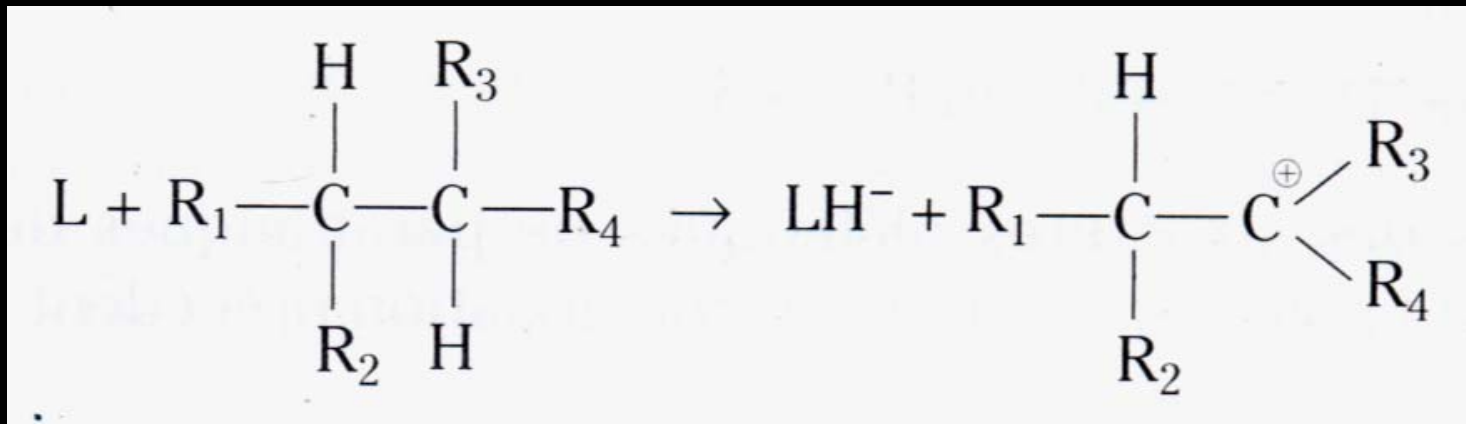
- Proton hóa một oléfine có mặt trong chất phản ứng hay được tạo thành trước đó bởi quá trình cracking nhiệt :



- Proton hóa 1 P (hay 1 N) để tạo thành ion carbonium → tiếp tục phân hủy ion carbonium này tạo thành ion carbénium = cách loại bỏ một phân tử H :



- *Tâm acide Lewis sẽ lấy một ion H⁺ của paraffine :*



- *Các ion carboni mới tạo thành sẽ có khả năng tự biến đổi từ dạng kém ổn định sang dạng ổn định nhất và chúng sẽ tác dụng với các phân tử trung hòa của nguyên liệu tạo ra sản phẩm mới và ion carboni mới. Quá trình cứ tiếp tục như vậy*

IX- CHẤT XÚC TÁC

- *Các phản ứng trong quá trình cracking xúc tác là các phản ứng dị thể, chủ yếu xảy ra trên bề mặt chất xúc tác rắn dưới dạng bi, trụ, bột mịn, ...*
- *Lượng chất xúc tác của quá trình FCC chiếm một tỉ lệ lớn so với tổng lượng chất xúc tác rắn được sử dụng trong công nghiệp lọc dầu (khoảng 80%)*

Chất xúc tác Zéolithe

- *Chất xúc tác zéolithe thuộc loại CXT acide dạng rắn, hỗn hợp của hai cấu tử chủ yếu là : zéolithe là tác nhân acide động được hoạt hóa trên một chất mang, hàm lượng zéolithe $\approx 10 \div 50$ % khối lượng. Ngoài ra, còn có các chất phụ khác.*
- *Chất xúc tác này nằm dưới dạng bột mịn với những hạt nhỏ có kích thước trung bình từ $50 \div 60 \mu\text{m}$ với cỡ hạt từ $20 \div 100 \mu\text{m}$.*
- *Gồm các cấu tử chủ yếu sau :*
 - *Zéolithe*
 - *Chất mang*

Sự lão hóa của chất xúc tác

- *Xúc tác ở trạng thái cân bằng*
- *Nguyên nhân sự lão hóa của chất xúc tác*
- *Các biện pháp ngăn ngừa sự lão hóa của chất xúc tác*

Các biện pháp ngăn ngừa sự lão hóa của chất xúc tác

Gồm 3 biện pháp chính :

- *Giảm hàm lượng Na trong zeolithe*
- *Giảm tác dụng phá hủy cấu trúc mạng của acide V bằng cách cho vào các loại oxyde khác tạo hợp chất bền vững với V_2O_5 . Các oxyde có hiệu quả nhất là các oxyde kim loại kiềm thổ (MgO , CaO), oxyde đất hiếm Re_2O_3 và các oxyde hỗn hợp khác như : TiO_2 và CaO , SrO và BaO*
- *Trung hòa hoặc làm mất hoạt tính của Ni bằng cách thêm vào các hợp chất của Chì hoặc bằng cách sử dụng chất mang*

Tái sinh chất xúc tác

- Trong quá trình FCC, CXT làm việc được một thời gian thì sẽ bị một lớp cốc (tạo thành do các phản ứng ngưng tụ có hại xảy ra trong quá trình cracking) bám trên bề mặt CXT, làm che phủ các tâm hoạt động của XT → làm giảm hoạt tính của CXT → hiệu suất của quá trình chuyển hóa cũng giảm theo.
- Để khắc phục → phải tiến hành tái sinh XT.
- Bản chất của quá trình tái sinh xúc tác là đốt cháy cốc bám trên bề mặt chất xúc tác bằng oxy của không khí.
- Các phản ứng xảy ra đều là phản ứng tỏa nhiệt :



X- SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ

Phân xưởng FCC bao gồm 4 khu vực :

- 1. khu vực phản ứng ;*
- 2. khu vực phân tách sản phẩm ;*
- 3. khu vực điều phối chất xúc tác ;*
- 4. khu vực xử lý khói thải.*

1- Khu vực phản ứng

- *Thiết bị phản ứng*
- *Thiết bị tái sinh*

XI- CRACKING XÚC TÁC NGUYÊN LIỆU NẶNG

- Nguyên liệu : cặn của quá trình chưng cất khí quyển (RA);
- Ở T cao và có mặt của hơi nước \rightarrow CXT sẽ bị phá huỷ thủy nhiệt do hàm lượng đáng kể của V có trong nguyên liệu ;
- T của xúc tác được tái sinh rất lớn \Rightarrow nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu và chất xúc tác ở ống riser lớn, dẫn đến quá trình cracking sâu, tạo ra nhiều khí và cốc là các sản phẩm không mong muốn.
- Để giải quyết vấn đề trên, người ta đã nghiên cứu và đưa ra hai công nghệ chính sau :
 - Công nghệ trích bớt nhiệt từ TBTS xúc tác
 - Công nghệ R2R

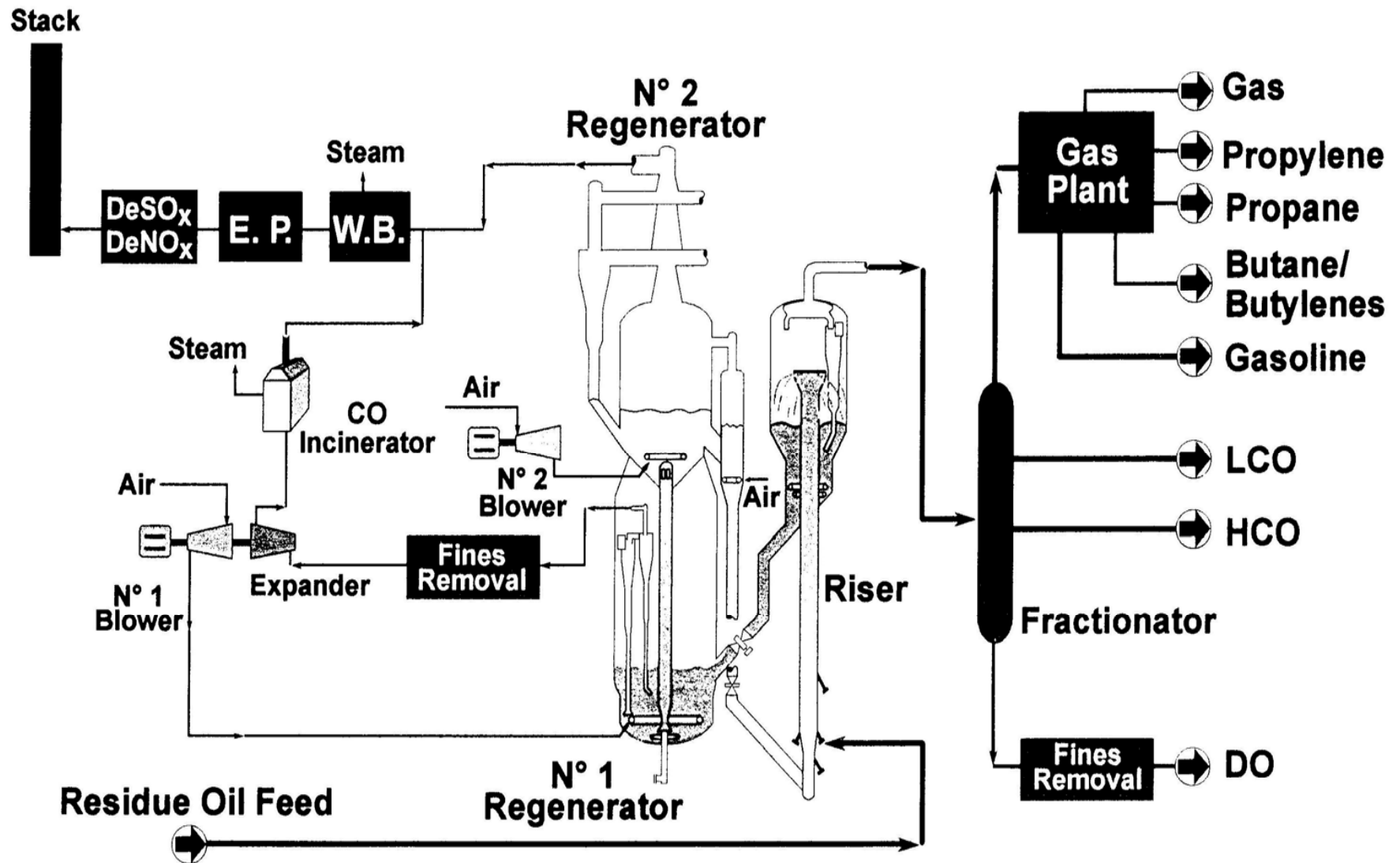
Công nghệ R2R

Công nghệ R2R sử dụng cho quá trình cracking xúc tác cận áp dụng các kỹ thuật mới sau :

- *Sử dụng 2 tầng tái sinh*
- *Sử dụng hệ thống MTC*
- *Xử lý khử CO, NO_x, SO_x cho khí thải*
- *Sử dụng thiết bị tách nhanh xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm RTD*
- *Thiết bị phun sương nguyên liệu*



R2R and Peripheral Equipment



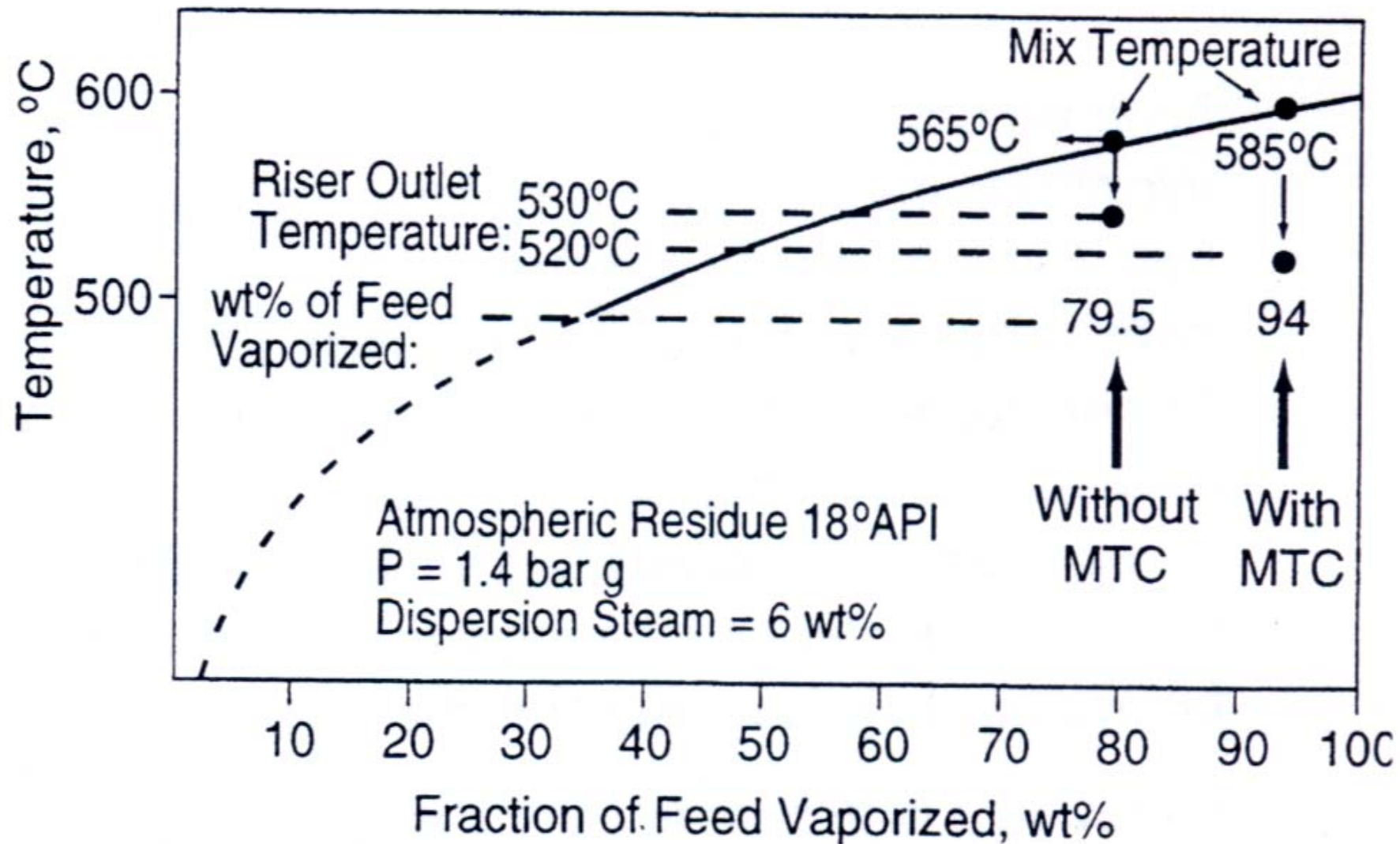


Figure 6
Profitability of MTC to Feed Vaporization

Hệ thống MTC

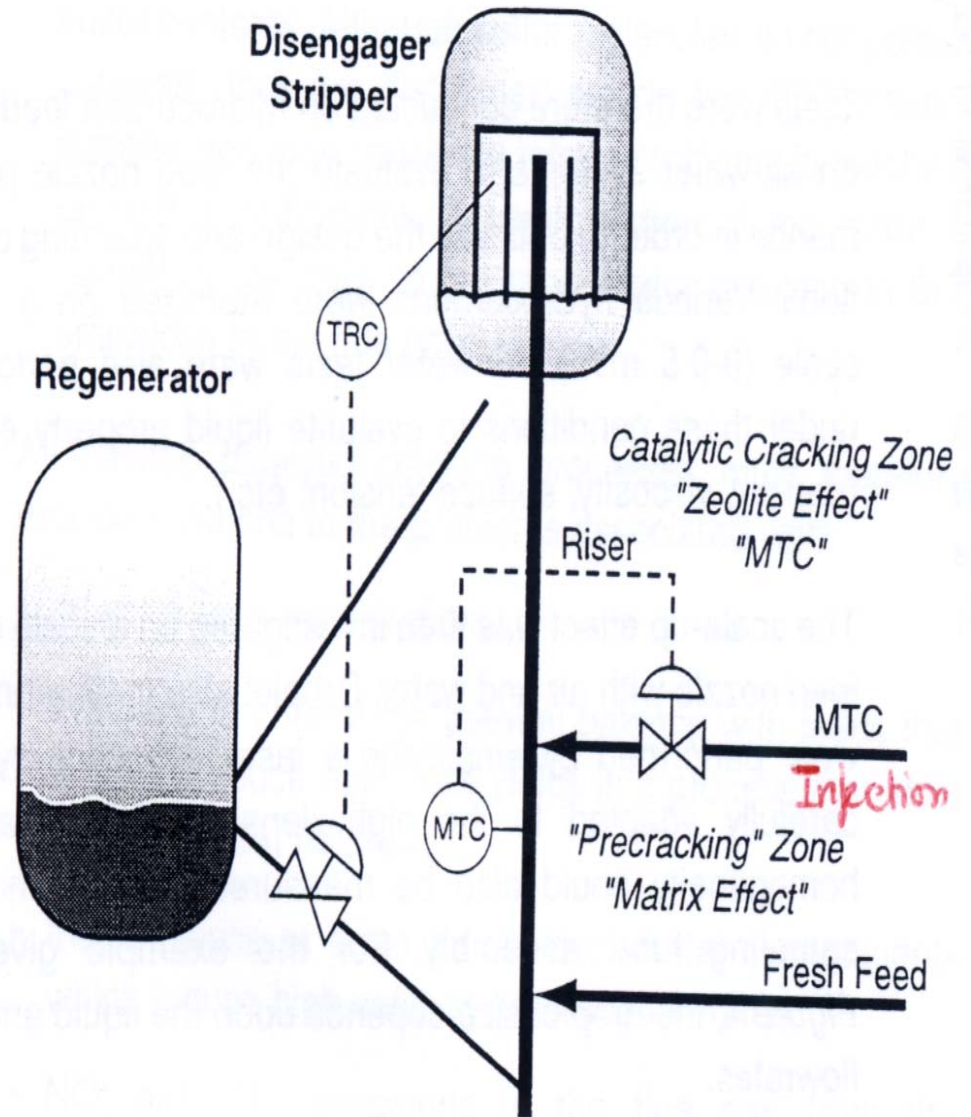


Figure 5
MTC Technology

Thiết bị phun sương nguyên liệu

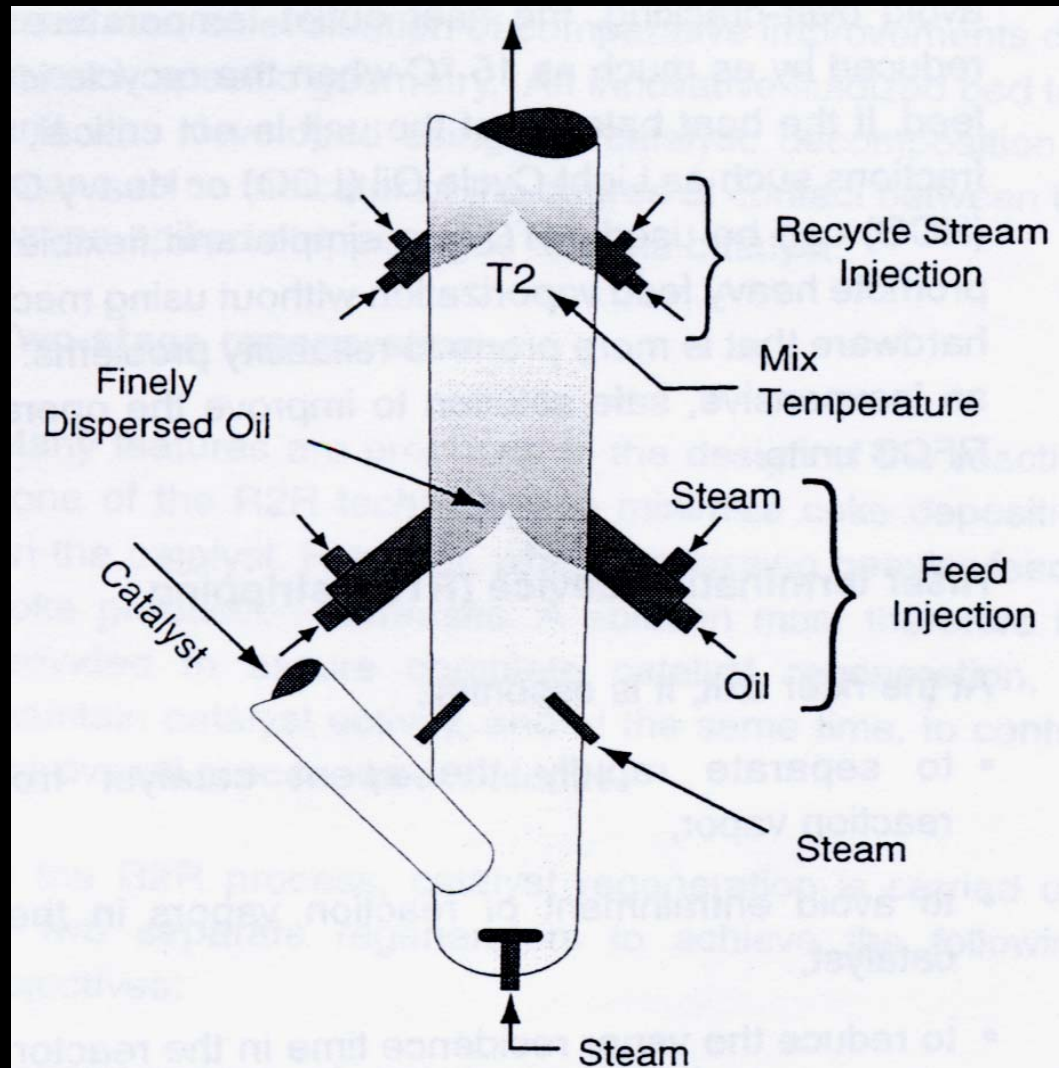


Figure 3
R2R Feed Injection Zone

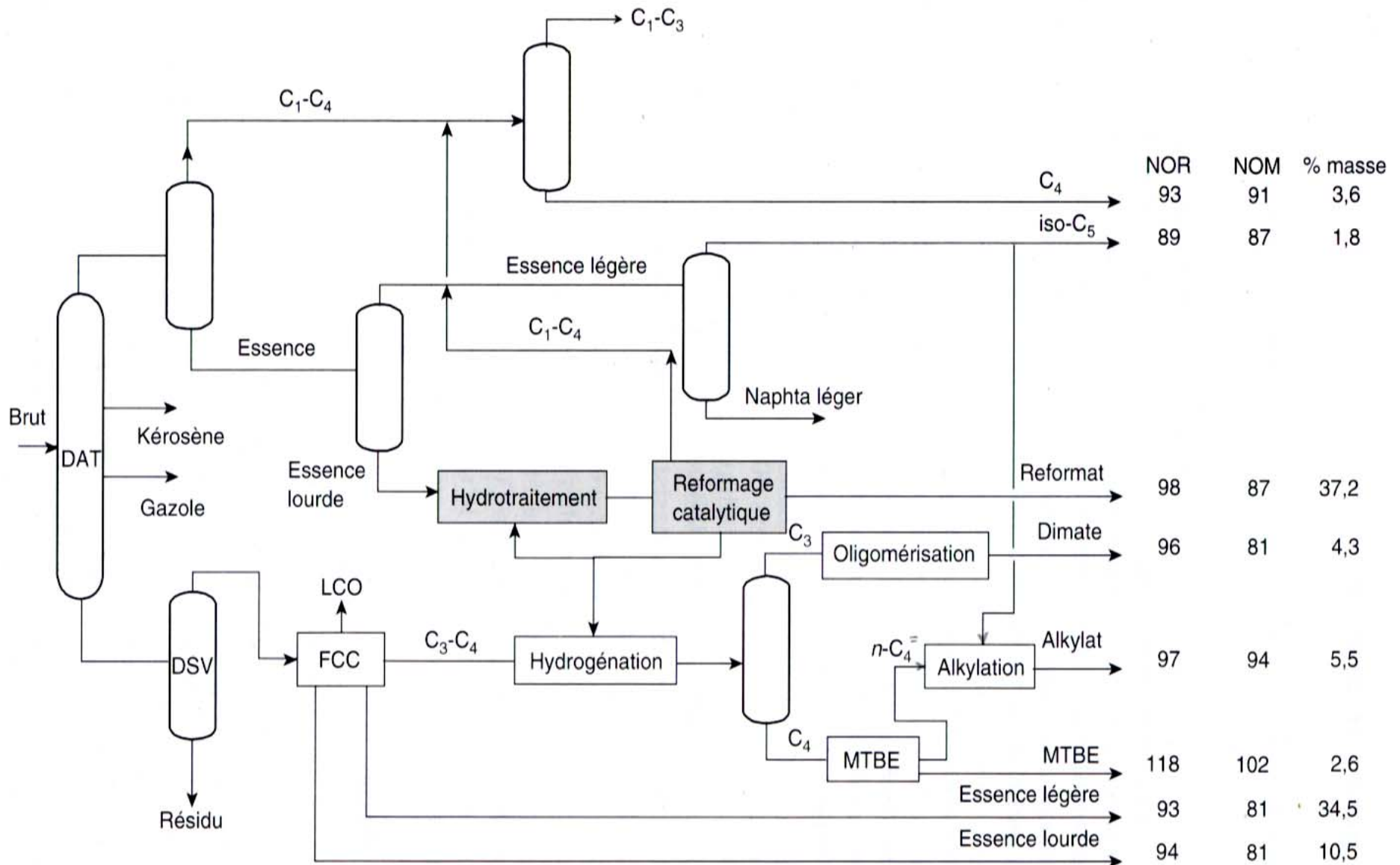
Chương II: QUÁ TRÌNH REFORMING XÚC TÁC

- 1. MỤC ĐÍCH*
- 2. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN*
- 3. NGUYÊN LIỆU*
- 4. SẢN PHẨM*
- 5. CHẤT XÚC TÁC*
- 6. CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH*
- 7. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG*
- 8. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH*
- 9. CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH*
- 10. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ*

I- MỤC ĐÍCH

Biến đổi thành phần HC các phân đoạn nhẹ của dầu mỏ, chủ yếu là các P và N có từ 6 ÷ 10 nguyên tử C (thường là 7, 8, 9) thành các HC thơm có số C tương ứng

Vị trí của phân xưởng RC trong nhà máy lọc dầu



III- NGUYÊN LIỆU

- Để sản xuất ra các HC thơm có từ 6 ÷ 10 C (thường là 7, 8, 9), quá trình RC cần các loại nguyên liệu chứa các P hoặc N có số C tương ứng.
- Thành phần nguyên liệu : Gồm 2 loại nguyên liệu :
 - loại P : có P = 60÷70%, N = 15 ÷ 25%, A = 10 ÷ 15% .
 - loại N : có P = 20÷30%, N = 60÷ 70%, A = 8 ÷ 15% .
Đặc biệt không có oléfine
- Để thu các loại hydrocarbon thơm riêng lẻ, ta chọn các phân đoạn xăng có giới hạn sôi hẹp như sau :
 - Để sản xuất Benzène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 62 ÷ 85oC ;
 - Để sản xuất Toluène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 85 ÷ 120oC ;
 - Để sản xuất Xylène : dùng phân đoạn xăng có giới hạn nhiệt độ sôi : 120 ÷ 140oC

IV- SẢN PHẨM

- **Khí giàu H₂** : 2 ÷ 4% m, một phần được sử dụng cho tuần hoàn lại quá trình, còn phần lớn được đưa ra khỏi hệ thống để sử dụng cho quá trình làm sạch sản phẩm và cho quá trình hydrocracking ;
- **Khí đốt C₁ - C₂** : 1 ÷ 4% m → làm nhiên liệu đốt
- **Phân đoạn C₃ - C₄** : 5 ÷ 14% m → sản xuất GPL :
 - hiệu suất thu C₄ max khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Aluminosilicat ;
 - hiệu suất thu C₄ min khi sử dụng chất xúc tác Pt/ Al₂O₃, đồng thời giảm pPH.
- **Xăng Reformat** : 80 ÷ 90% khối lượng, có :
 - RON = 98 ÷ 100 ;
 - S = RON - MON = 10 ;
 - Giàu hydrocarbon aromatic (~ 60%)

V- CHẤT XÚC TÁC

- *Tất cả các chất xúc tác được sử dụng hiện nay đều là dẫn xuất của chất xúc tác Pt trên chất mang alumine được chlore hoá do hãng UOP áp dụng từ năm 1949 ;*
- *Giá thành tương đối đắt : 35 F/kg so với 2 F/kg zéolithe xúc tác cho quá trình FCC ;*
- *Gồm 2 loại chất xúc tác :*
 - *Chất xúc tác Pt trên chất mang alumine*
 - *Chất xúc tác 2 chức kim loại (bimétallique)*

Chu kỳ tái sinh và tuổi thọ của chất xúc tác

- *Đối với công nghệ tái sinh bán liên tục : chu kỳ tái sinh khoảng $6 \div 15$ tháng, trung bình là 1 năm. Tuổi thọ của chất xúc tác khoảng $5 \div 7$ năm ;*
- *Đối với công nghệ tái sinh liên tục : chu kỳ tái sinh khoảng $2 \div 10$ ngày, trung bình chất xúc tác được tái sinh khoảng 100 lần/năm. Tuổi thọ của chất xúc tác khoảng $2 \div 4$ năm, ngắn hơn do bị mài mòn và phá huỷ trong các tầng xúc tác di động.*

Các chất ngộ độc xúc tác

- *Nước*
- *Nitơ*
- *Lưu huỳnh*
- *Các kim loại Pb, As, Hg, Si*

VI- CÁC PHẢN ỨNG CỦA QUÁ TRÌNH

- *Các phản ứng chính*
- *Các phản ứng phụ*

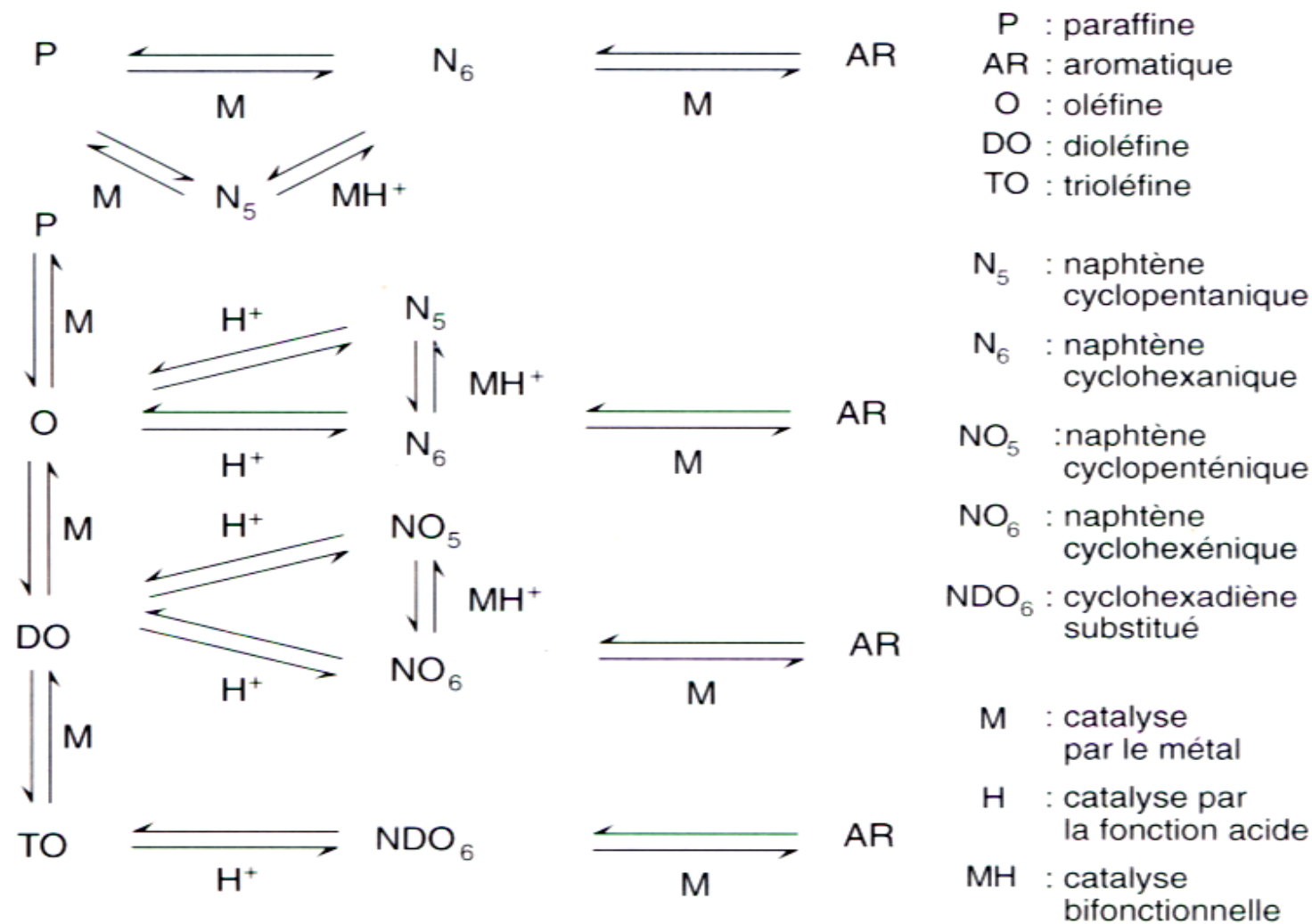
Bảng 2 : Nhiệt của các phản ứng chủ yếu của quá trình reforming xúc tác

<i>Loại phản ứng</i>	<i>Nhiệt phản ứng, kJ/mol</i>
<i>Phản ứng khử hydro các P</i>	<i>+ 125</i>
<i>Phản ứng khử hydro các N</i>	<i>+ 210</i>
<i>Phản ứng khử hydro và khép vòng các P</i>	<i>+ 250</i>
<i>Phản ứng isomer hóa các nP</i>	<i>-10</i>
<i>Phản ứng isomer hóa các N</i>	<i>-15</i>

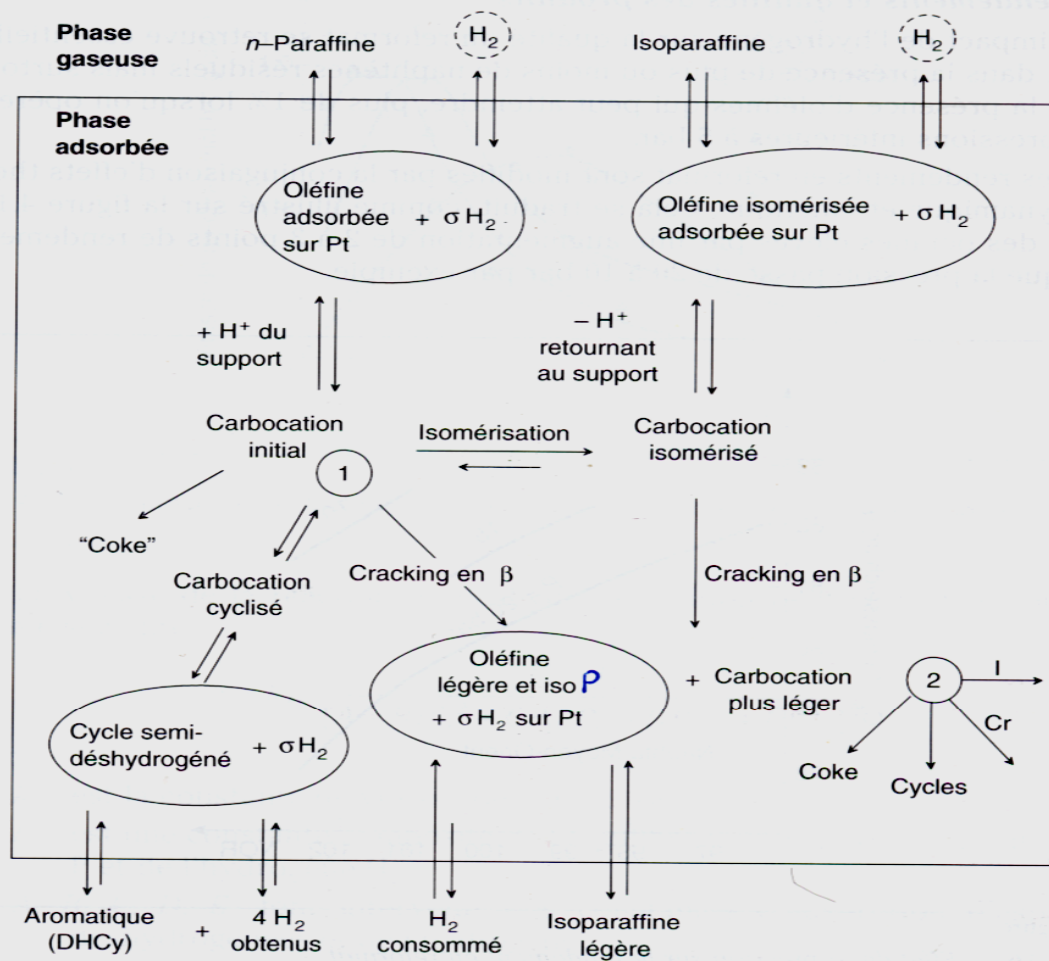
VII- CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

<i>Phản ứng</i>	<i>Cơ chế</i>	<i>Tâm động</i>
<i>Khử hydro P, N</i>	<i>1 chức</i>	<i>Pt</i>
<i>Khử hydro và khép vòng</i>	<i>1 chức và 2 chức</i>	<i>Pt</i> <i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Isomer hóa</i>	<i>2 chức</i>	<i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Hydrocracking</i>	<i>2 chức</i>	<i>Pt + chất mang acide</i>
<i>Alkyle hóa</i>	<i>1 chức</i>	<i>chất mang acide</i>
<i>Cốc hoá</i>	<i>1 chức và 2 chức</i>	<i>Pt hoặc chất mang acide</i> <i>Pt + chất mang acide</i>

Hình 2 : Các hướng phản ứng chính để chuyển hóa thành aromatic



Figure



- (1) Évolution des carbocations initiaux ;
 (2) Évolution des carbocations de seconde génération.

Les transformations sont les suivantes :

- Paraffines \rightleftharpoons isoparaffines
- Paraffines \rightarrow 2 (ou n) isoparaffines légères ; 1 H_2 consommé par craquage
- Paraffines \rightleftharpoons aromatiques + 4 H_2 4 H_2 produits par cyclisation
- L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée
- L'extérieur du cadre concerne la phase gazeuse
- A l'intérieur du cadre, les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine
- Sur les sites métalliques intervient également la réaction :
 naphènes \rightarrow aromatiques + 3 H_2
- H_2 désigne un hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul.

Hình 3: Các quá trình chuyển hóa chủ yếu của các paraffine xảy ra trên bề mặt CXT

VIII- ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH

- *Qua bảng 2, quá trình RC nhìn chung thu nhiệt mạnh nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ cao. Vì vậy, cần phải cung cấp nhiệt cần thiết cho quá trình bằng cách chia thành 3 hoặc 4 tầng xúc tác liên tiếp có các lò đốt xen kẽ.*
- *Việc chọn 3 hoặc 4 tầng xúc tác liên tiếp hoặc 3, 4 thiết bị phản ứng liên tiếp phụ thuộc vào bản chất của nguyên liệu :*
 - *3 đối với nguyên liệu thuộc loại P*
 - *4 đối với nguyên liệu thuộc loại N*

IX- CÁC ĐIỀU KIỆN TIẾN HÀNH QUÁ TRÌNH

- *$T = 490 \div 525 \text{ }^\circ\text{C} ;$*
- *$P = 12 \div 25 \text{ bar}$ nếu là tầng XT cố định ;
 $= 3 \div 10 \text{ bar}$ nếu là tầng XT di động.*
- *Tỉ lệ $\text{H}_2/\text{HC} = 5 \div 7$ nếu là tầng XT cố định
 $= 1,5 \div 4$ nếu là tầng XT di động*
- *Vận tốc truyền nguyên liệu : PPH (t nguyên liệu / t xúc tác / h) = $1 \div 3 \text{ h}^{-1}$*

X- CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH

- Các công nghệ khác nhau chủ yếu ở dạng TBPW :
 - dọc trục hay xuyên tâm
 - tầng XT cố định hay di động ;
- Trước đây, quá trình còn vận hành ở P cao (> 50 bar) thì ΔP do TBPW xem như không ảnh hưởng đáng kể. Do vậy, trong những năm này \rightarrow thường sử dụng TBPW dọc trục với cấu tạo đơn giản và giá thành rẻ.
- Đến năm 1960, khi xuất hiện CXT 2 chức kim loại (bimétallique) và giảm P vận hành còn 10 bar thì ΔP do TBPW trở nên đáng kể \rightarrow TBPW dạng xuyên tâm đã trở thành một sự lựa chọn duy nhất với ΔP nhỏ hơn nhiều so với dạng dọc trục

Hiện nay quá trình RC gồm 2 công nghệ chính :

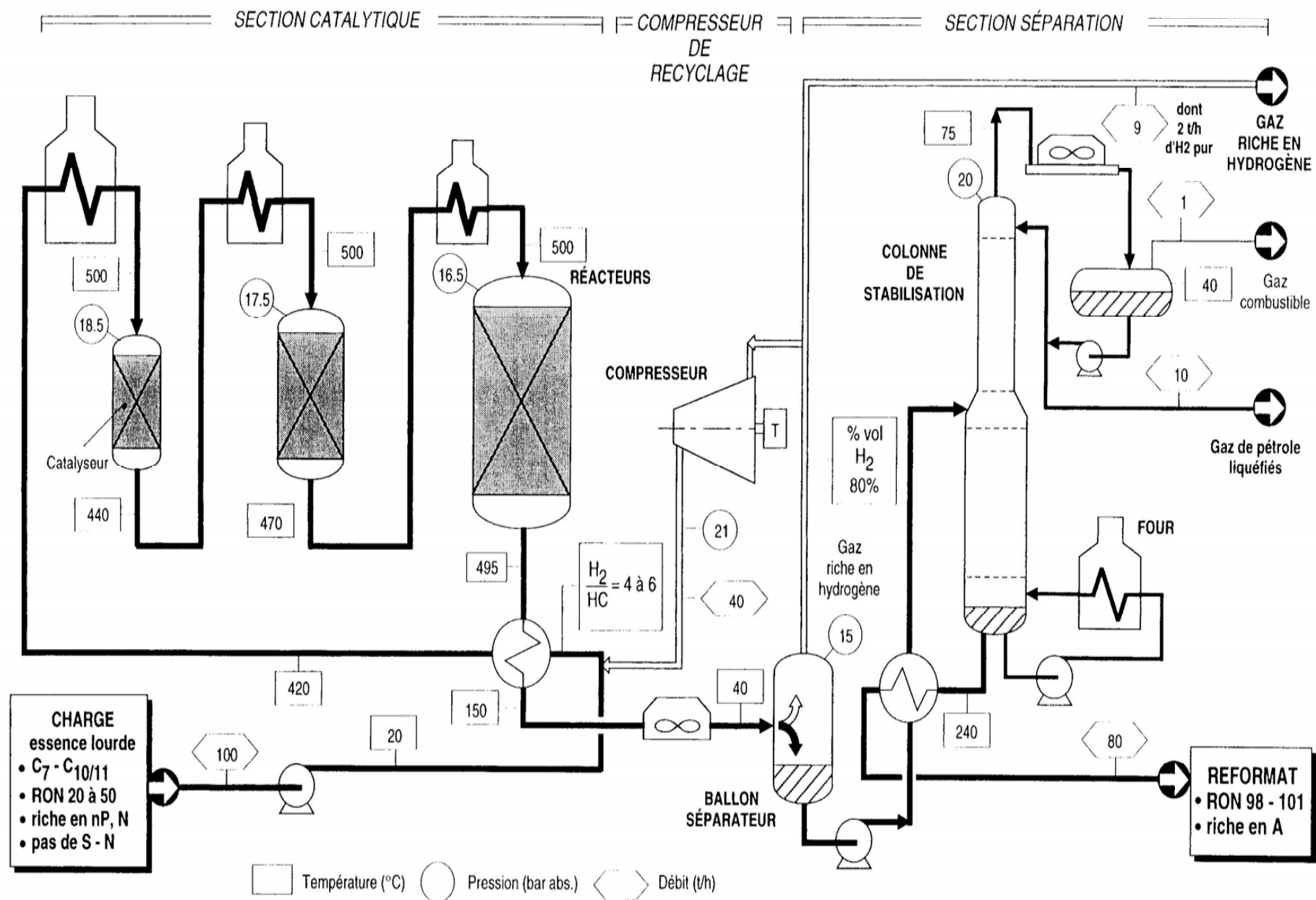
- *Công nghệ tái sinh bán liên tục với tầng xúc tác cố định (semi-régénératif) :*
 - *làm việc bán liên tục ;*
 - *chất xúc tác được tái sinh với chu kỳ từ 6 ÷ 15 tháng khi hàm lượng cốc bám trên bề mặt chất xúc tác lớn (15 ÷ 20%);*
- *Công nghệ tái sinh liên tục với tầng xúc tác di động (régénératif) :*
 - *làm việc liên tục ;*
 - *chu kỳ tái sinh chất xúc tác từ 2 ÷ 10 ngày : chất xúc tác làm việc đi qua lần lượt các thiết bị phản ứng nối tiếp nhau, sau đó chất xúc tác được tái sinh và quay lại thiết bị phản ứng đầu tiên.*

XI- Sơ đồ công nghệ

Gồm 3 khu vực chính :

- *Khu vực xử lý nguyên liệu*
- *Khu vực phản ứng*
- *Khu vực ổn định sản phẩm*

REFORMAGE CATALYTIQUE
Unité semirégénérative
— Schéma simplifié —

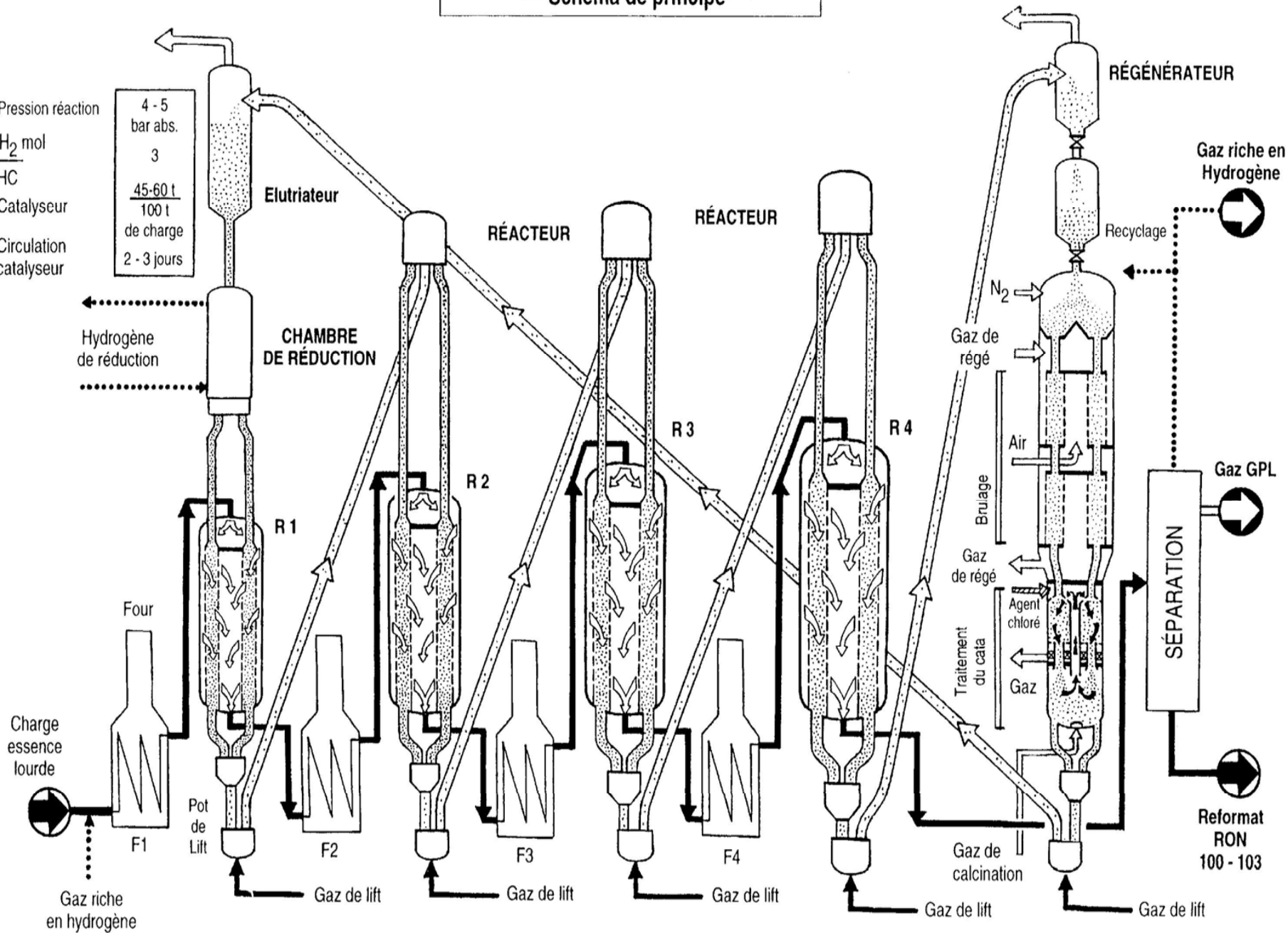


REFORMAGE CATALYTIQUE

Procédé régénératif I.F.P.¹

— Schéma de principe —

- Pression réaction 4 - 5 bar abs.
- H_2 mol 3
- HC $\frac{45-60 t}{100 t}$ de charge
- Catalyseur 2 - 3 jours
- Circulation catalyseur



Hydrogène de réduction

CHAMBRE DE RÉDUCTION

RÉACTEUR

RÉACTEUR

RÉGÉNÉRATEUR

Gaz riche en Hydrogène

Recyclage

N₂

Gaz de régé

Air

Bruilage

Gaz de régé

Traitement du cata

Agent chloré

Gaz

SÉPARATION

Gaz GPL

Reformat RON 100 - 103

Gaz de calcination

Gaz de lift

Charge essence lourde

Four

F1

Pot de Lift

F2

R1

Gaz de lift

F3

R2

Gaz de lift

F4

R3

Gaz de lift

R4

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz de lift

Gaz riche en hydrogène

Chương III

QUÁ TRÌNH ALKYLE HÓA

- 1. Mục đích*
- 2. Nguyên liệu*
- 3. Sản phẩm*
- 4. Các phản ứng xảy ra*
- 5. Chất xúc tác*
- 6. Cơ chế phản ứng*

I- Mục đích

- *Sản xuất xăng có thành phần chủ yếu là các hydrocarbon nhiều nhánh có chỉ số octane cao (chủ yếu là iso-octane) bằng cách alkyl hóa các iso-paraffine (chủ yếu là iso-butane) bởi các oléfine (chủ yếu là butène).*
- *Xăng này được gọi là alkylat, là cấu tử tốt nhất để pha trộn xăng cao cấp vì nó có chỉ số octane cao và độ nhớt nhỏ ($RON \geq 96$, $MON \geq 94$). Điều đó cho phép chế tạo được xăng theo bất kỳ công thức pha trộn nào*

So sánh tính chất của các loại xăng thu được từ các quá trình khác nhau

	<i>RON</i>	<i>MON</i>	<i>TVR</i>	<i>% vol A</i>	<i>% vol O</i>
<i>Xăng FCC</i>	<i>89 ÷ 93</i>	<i>78 ÷ 81</i>	<i>0,50</i>	<i>30</i>	<i>20</i>
<i>Reformat</i>	<i>96 ÷ 105</i>	<i>87 ÷ 92</i>	<i>0,37</i>	<i>70</i>	<i>0,7</i>
<i>alkylat</i>	<i>92 ÷ 97</i>	<i>90 ÷ 94</i>	<i>0,55</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>

II- Nguyên liệu

- *Nguồn nguyên liệu giàu oléfine chủ yếu thu được từ quá trình cracking xúc tác ;*
- *Nguồn nguyên liệu giàu iso-Paraffine chủ yếu thu được từ quá trình isomer hóa;*
- *3 phân đoạn nguyên liệu giàu oléfine chính :*
 - *Phân đoạn C4*
 - *Phân đoạn C3 + C4*
 - *Phân đoạn C4 có chứa C5*

Các tạp chất có hại trong nguyên liệu

- *Các tạp chất có hại trong nguyên liệu : nước, các dioléfine, các hợp chất của oxy, S, .. → ↗ lượng tiêu tốn chất XT và ↘ RON của xăng alkylat.*
- *Đặc biệt, hàm lượng $C_2^=$ trong nguyên liệu phải rất thấp : vì $C_2^=$ là 1 chất làm ngộ độc XT, lượng tiêu tốn XT cho $C_2^=$ là lớn nhất (30,6 kg xúc tác / kg $C_2^=$)*

*Lượng tiêu tổn CXT do các tạp chất
được trình bày trong bảng sau*

<i>Tạp chất</i>	<i>kg xúc tác/kg tạp chất</i>
<i>Nước</i>	<i>10,6</i>
<i>Butadiène</i>	<i>13,4</i>
<i>Ethylène</i>	<i>30,6</i>
<i>Mercaptan(cho 1 kg S)</i>	<i>17,6</i>
<i>Disulfure(cho 1 kg S)</i>	<i>12,8</i>
<i>Méthanol</i>	<i>26,8</i>
<i>Diméthyléther</i>	<i>11,1</i>
<i>MTBE</i>	<i>17,3</i>

III- Sản phẩm

- *Sản phẩm alkylat là một hỗn hợp vô cùng phức tạp của các paraffine từ C5 ÷ C12 và được trình bày trong bảng 7.4.*
- *Alkylat chứa chủ yếu các iso paraffine nhiều nhánh, trong đó hàm lượng phân đoạn C8 chiếm từ 62 ÷ 74 % thể tích. Và 6 trong số 18 đồng phân của C8 chiếm 90% phân đoạn này, gồm :
2,3 DMH ; 2,4 DMH ; 2,5 DMH ; 2,2,4 TMP ;
2,3,4 TMP ; 2,3,3 TMP*

IV- Các phản ứng xảy ra

- *Phản ứng chính là phản ứng giữa 1 mol iso-butane và 1 mol oléfine, chủ yếu là butène để tạo thành 1 mol iso-paraffine, chủ yếu là iso-octane :*



- *Theo qui ước : iso-octane có RON = 100*

- *Phản ứng alkyl hóa tỏa nhiệt và kèm theo sự giảm số mol nên xảy ra thuận lợi ở điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao.*
- *Nhiệt phản ứng phụ thuộc vào bản chất của oléfine sử dụng và được ước lượng như sau :*
 - *195 kcal/kg alkylat : với propène ;*
 - *175 kcal/kg alkylat : với butène ;*
 - *140 kcal/kg alkylat : với pentène*

V- Chất xúc tác

- Phản ứng alkyl hóa iso-butane bằng các olefine có thể thực hiện được mà không cần các chất xúc tác nhưng với những điều kiện tiến hành quá trình rất khắc nghiệt : nhiệt độ khoảng 500 oC, áp suất từ 200 ÷ 400 bar ;
- Khi có mặt chất xúc tác acide, phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp (≤ 50 oC) và áp suất thấp (≤ 30 bar) ;
- Hai chất xúc tác thường được sử dụng nhất trong công nghiệp sản xuất alkylat là : HF và H₂SO₄ ở trạng thái lỏng ;

Phản ứng alkyle hóa xảy ra hoặc ở bề mặt phân chia pha hoặc trong pha acide, vì vậy độ hòa tan của các chất phản ứng khác nhau là một yếu tố rất quan trọng. Các oléfine thường hòa tan rất tốt trong pha acide, nhưng ngược lại, các iso-butane lại hòa tan rất ít trong acide. Cụ thể trong :

- *H₂SO₄ 99,5 %, chỉ hòa tan 0,1 % iso-butane ;*
- *HF 99,5 %, chỉ hòa tan 2,4 ÷ 3,6 % iso-butane*

Tính chất hoá lý của 2 loại acide

	HF	H ₂ SO ₄
Khối lượng phân tử	20,01	98,08
Nhiệt độ sôi, °C	19,4	290
Điểm chảy, °C	-82,8	10
Tỉ trọng d_4^{15}	0,99	1,84
Độ nhớt động lực, cP	0,256 (0°C)	33 (15°C)
Tính tan, % trọng lượng		
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ / acide 100% (27 °C)	2,7	-
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ / acide 99,5% (13 °C)	-	0,1
HF / <i>i</i> -C ₄ H ₁₀ (27 °C)	0,44	-
HF / C ₃ H ₈ (27 °C)	0,90	-

VI- Cơ chế phản ứng

- *Quá trình alkyl hóa $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bởi các oléfine là một quá trình hết sức phức tạp với rất nhiều các phản ứng phụ có thể xảy ra ;*
- *Với các chất xúc tác là HF và H_2SO_4 , phản ứng xảy ra theo cơ chế ion carbonium*

Phản ứng chính

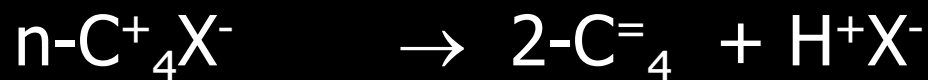
Là phản ứng alkyl hóa $i-C_4$ bởi $C_4^= \rightarrow 3$ giai đoạn :

- **Giai đoạn khởi đầu mạch :**

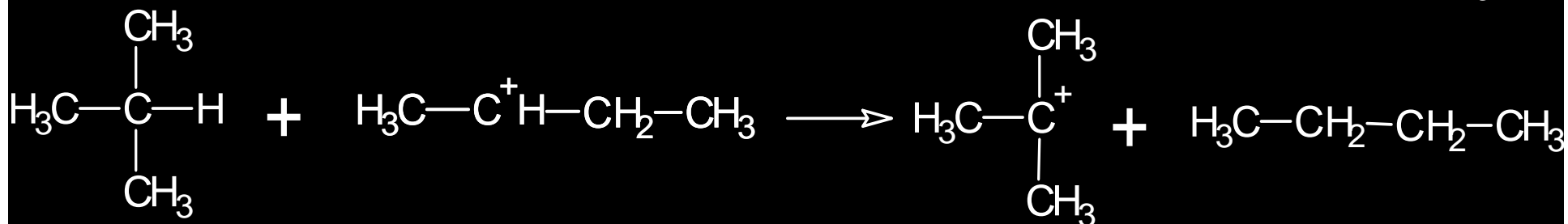
Oléfine, butène-1 hoặc butène-2, được proton hoá bởi acide (HF , H_2SO_4) để tạo thành 1 ion carbonium bậc 2



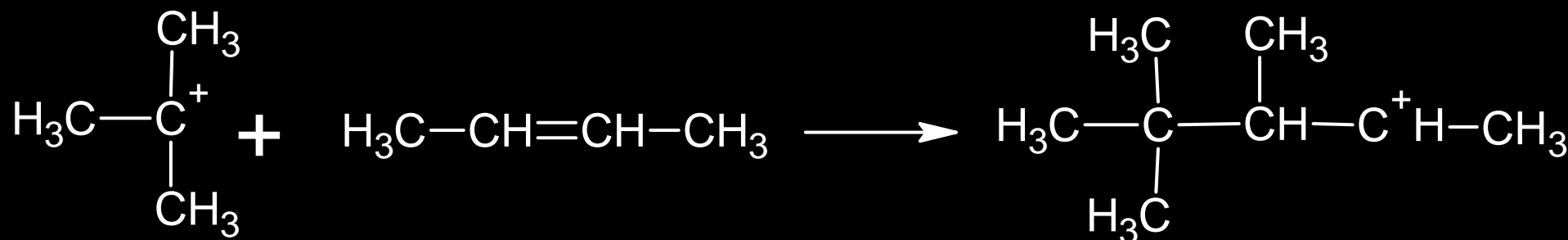
Các ion carbonium bậc 2 được tạo thành sẽ cân bằng với hỗn hợp butène-1 và butène-2 (butène-2 chiếm đa số):



Các ion carbonium bậc 2 này đồng thời sẽ phản ứng với các $i-C_4$ = cách trao đổi 1 nguyên tử H $\rightarrow iC_4^+ + n-C_4H_{10}$:

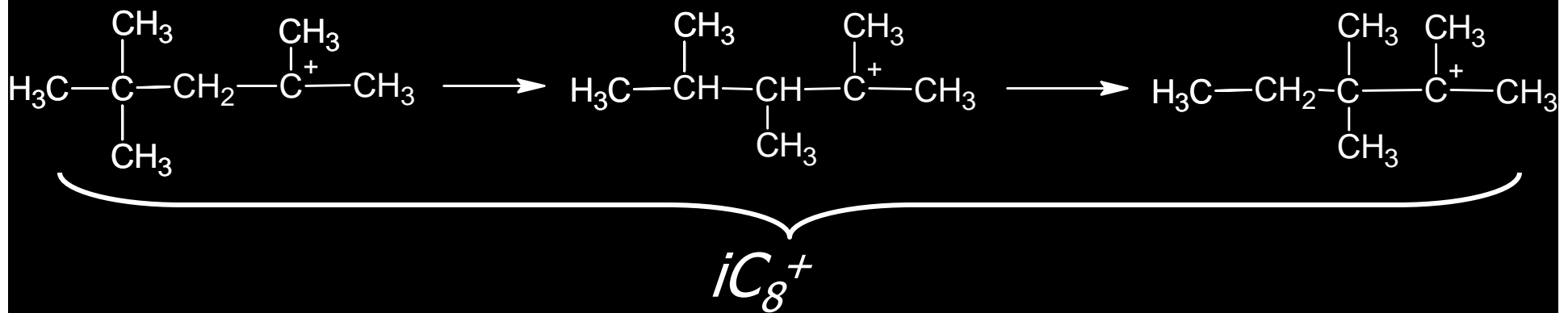


- ***Giai đoạn phát triển mạch :***
- *Bao gồm 3 phản ứng liên tiếp nhau : phản ứng alkyle hóa, isomer hóa và trao đổi H*
- ***Phản ứng alkyle hóa :***
- *Khi nồng độ của carbocation tertibutyle iC_4^+ đủ lớn, butène-2 sẽ tiến hành phản ứng alkyle hóa với chúng để tạo thành các $2,2,3TMP^+$:*



■ **Phản ứng isomer hóa :**

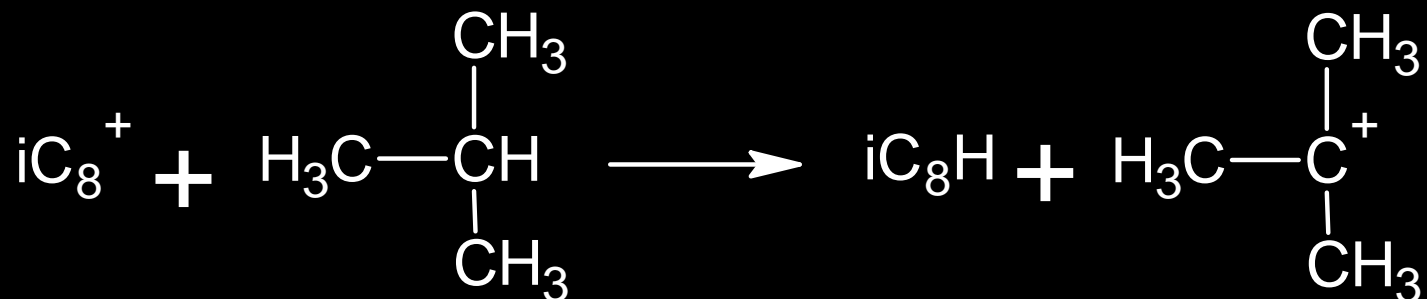
Trên đây là một ion carbonium bậc 2, nó có xu hướng tự chuyển hóa sang dạng các ion carbonium bậc 3 bền vững hơn bằng cách di chuyển nhóm $-CH_3$ dọc theo chiều dài của mạch C



Với chất xúc tác là H_2SO_4 , hầu hết các butène-1 sẽ tiến hành isomer hóa thành butène-2 trước khi phản ứng với carbocation tertibutyle iC_4^+ . Còn đối với chất xúc tác HF, quá trình isomer hóa này xảy ra không hoàn toàn.

■ **Phản ứng trao đổi H :**

Quá trình khử proton được tiến hành khi i-butane trao đổi một nguyên tử H với iC_8^+ để tạo thành C_8H và carbocation tertibutyle iC_4^+ :



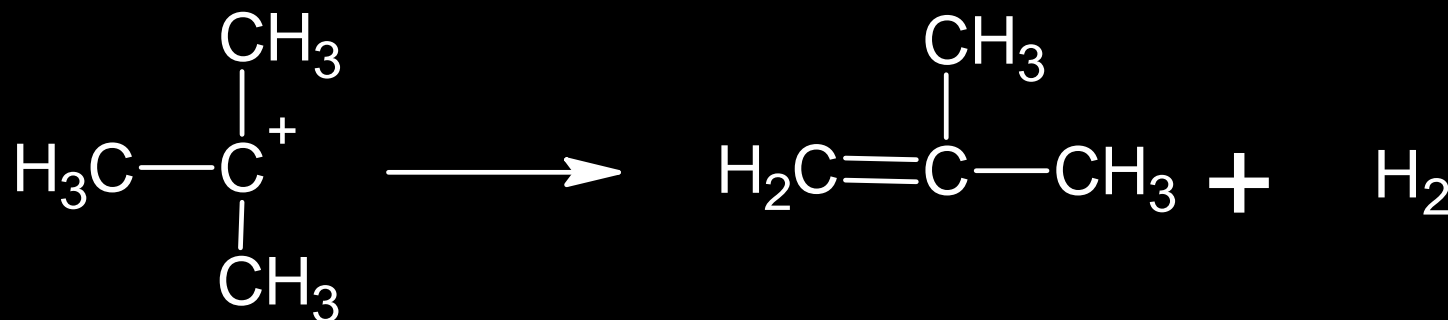
$iC_8H = 2,2,4TMP$ (2,2,4-triméthylpentane)

hoặc 2,3,4TMP (2,3,4-triméthylpentane)

hoặc 2,3,3TMP (2,3,3-triméthylpentane)

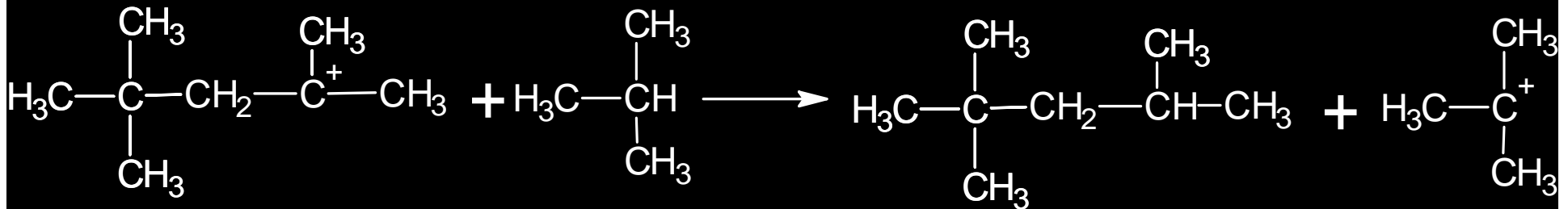
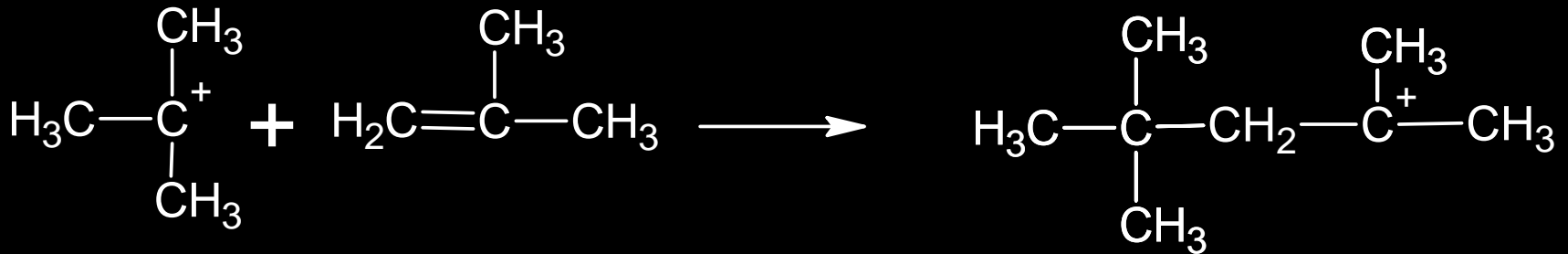
■ ***Giai đoạn đứt mạch :***

Bao gồm những phản ứng làm giảm nồng độ của các carbocation tertibutyle iC_4^+ . Trong đó, có thể kể đến phản ứng khử proton các carbocation tertibutyle iC_4^+ tạo thành iso-butène :



(iso-butène)

- Các iso-butène được tạo thành lại tham gia vào quá trình alkyle hóa các iso-butane, tiếp tục tạo thành sản phẩm, do đó, làm tăng vọt lượng tiêu thụ iso-butane lên rất nhiều :



- Trên đây là cơ chế của quá trình alkyle hóa $i\text{-C}_4$ bằng $n\text{C}_4^-$. Nếu xét quá trình alkyle hóa bởi C_3^- , bởi $i\text{-C}_4^-$ và bởi C_5^- sẽ phức tạp hơn nhiều và được xem là các phản ứng phụ vì sản phẩm của các phản ứng này chỉ đạt $\approx \leq 30\%$ m của alkylat.

Các phản ứng phụ

- *Là các phản ứng tạo thành các phân đoạn nhẹ $C_5 \div C_7$ và các phân đoạn nặng $C_9 \div C_{14}$*
- *Gồm các phản ứng chính sau :*
 - *Polyalkyle hóa*
 - *Cracking*
 - *Trao đổi hydro*

- *Polyalkyle hóa* : tạo thành các phân đoạn nặng $C_9 \div C_{14}$



- *Cracking* : xảy ra theo cơ chế đứt mạch β , tạo thành các phân đoạn nhẹ $C_5 \div C_7$



- *Trao đổi hydro :*

- *là phản ứng không mong muốn vì :*
- *làm tăng lượng tiêu tốn iso-butane và tạo thành các paraffine nhẹ ;*
- *tạo thành iso-butène, với chất xúc tác H₂SO₄ sẽ làm tăng lượng sản phẩm nặng.*
- *Thường xảy ra theo cơ chế xúc tác acide :*



- *Tóm lại, ta có :*



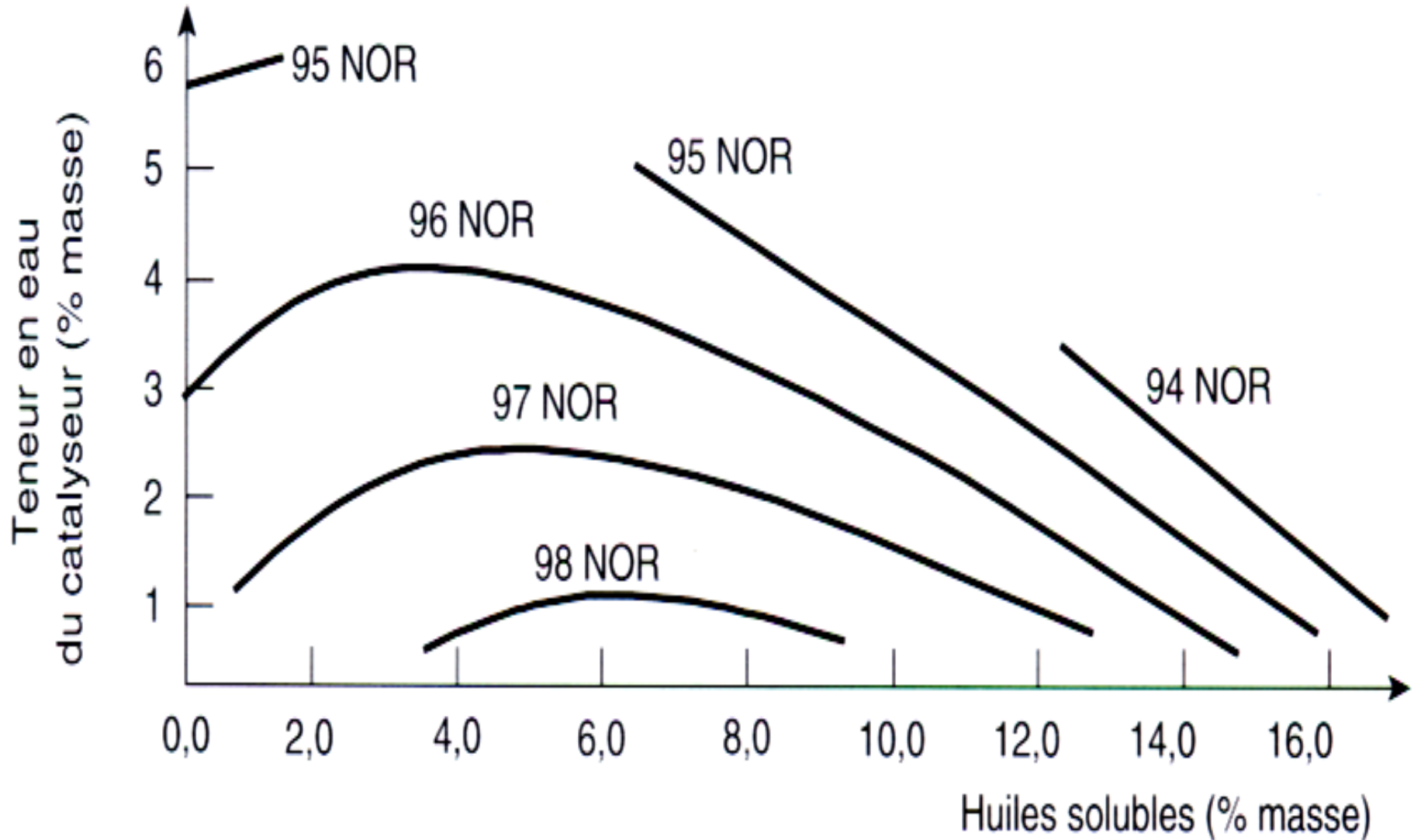
VII- Điều kiện tiến hành quá trình

- *Với chất xúc tác H_2SO_4*

Có 5 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :

- *thành phần của chất xúc tác ;*
- *nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng ;*
- *tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine ;*
- *mức độ khuấy trộn ;*
- *thời gian lưu.*

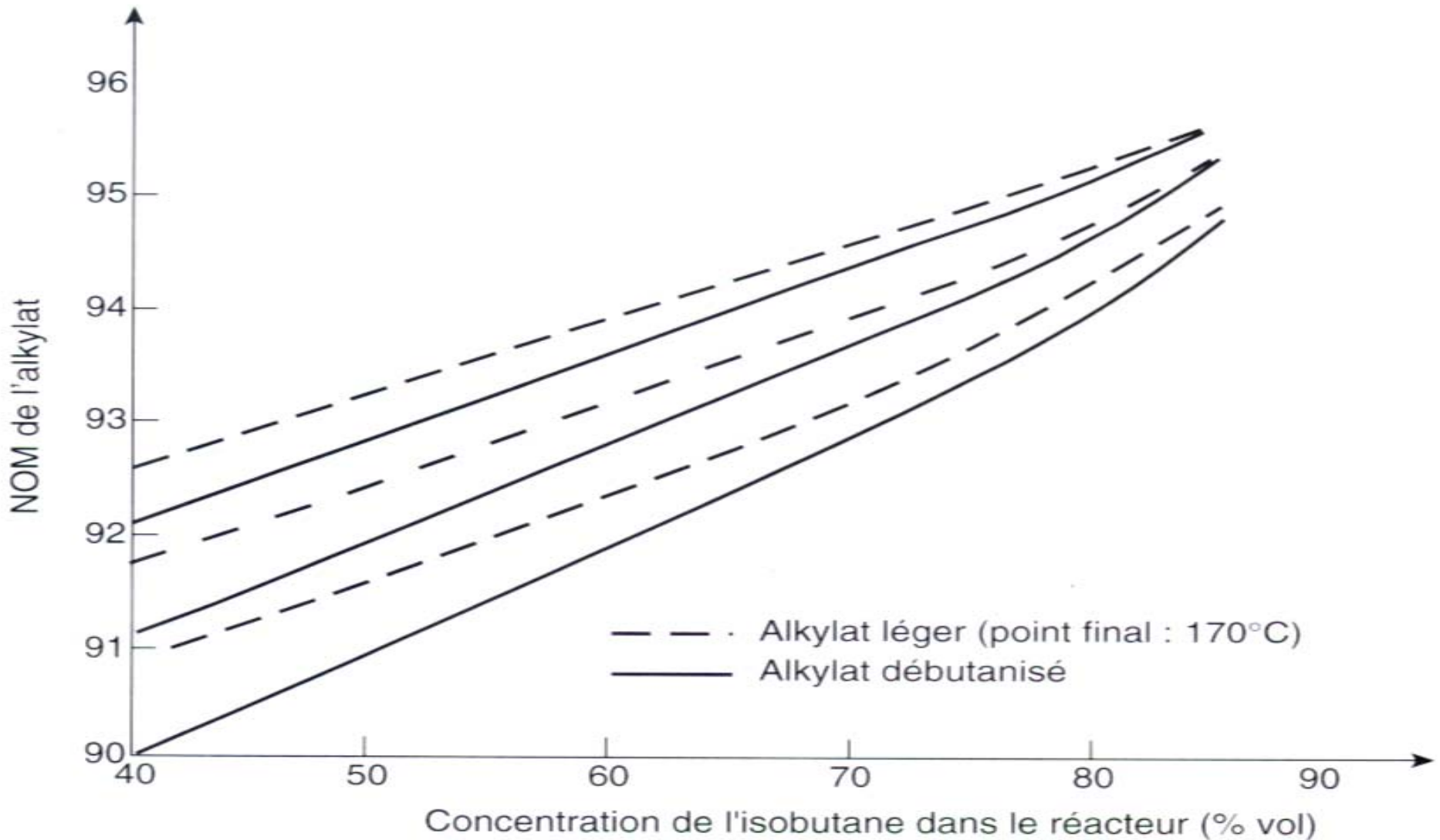
Ảnh hưởng của hàm lượng nước và dầu hòa tan trong H_2SO_4 đến chất lượng của alkylat



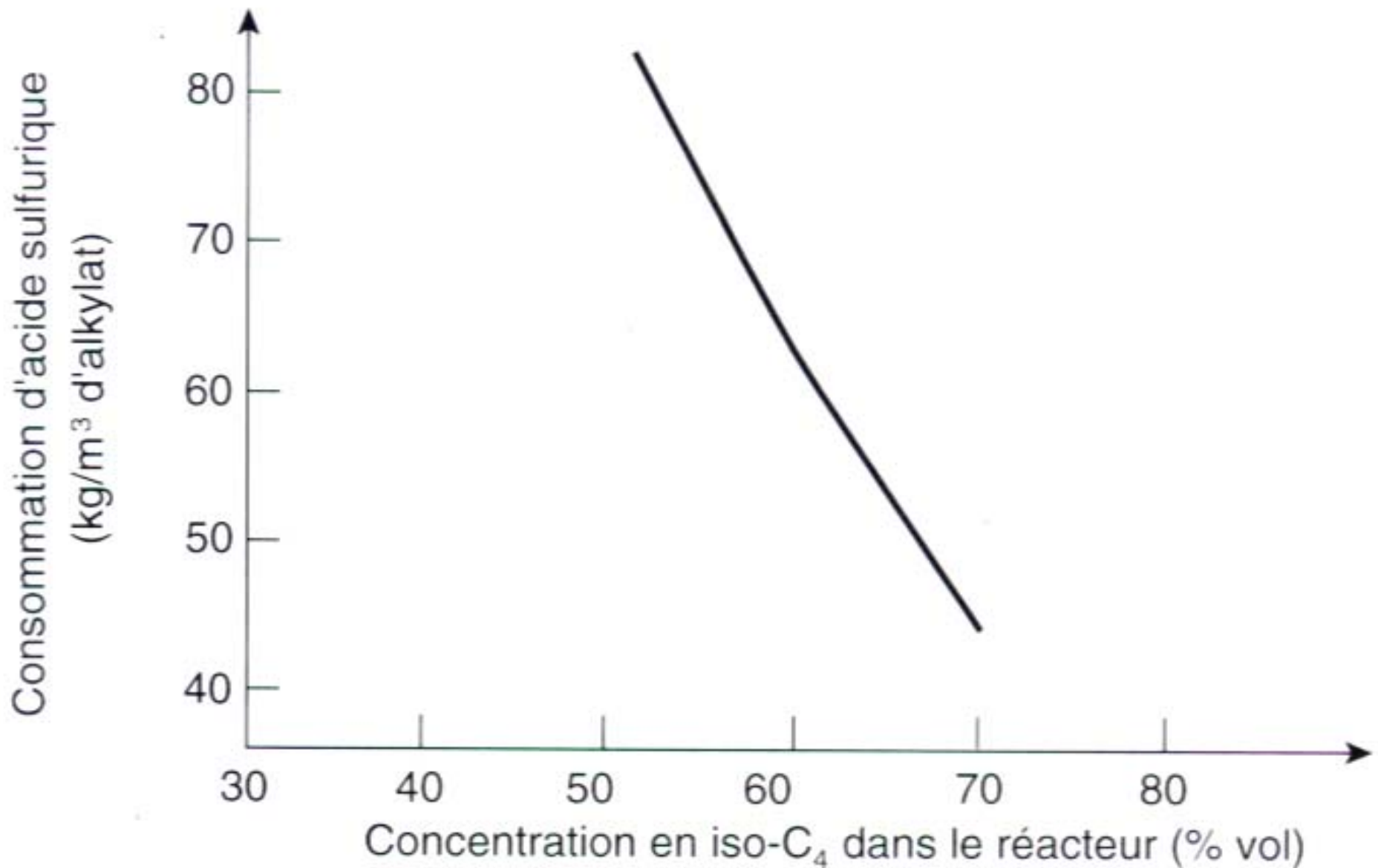
Tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine

- *Tỉ số này khoảng = $5 \div 15$;*
- *Nếu < 5 : sẽ làm giảm rất nhiều chất lượng của alkylat*
- *Nếu > 15 : thực tế không mang lại hiệu quả gì*

Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến MON của alkylat



Ảnh hưởng của nồng độ iso-butane trong vùng phản ứng đến lượng tiêu tốn H₂SO₄



- **Mức độ khuấy trộn :**

- Yếu tố này ảnh hưởng rất lớn đối với quá trình sử dụng CXT H_2SO_4 (ít hơn đối với quá trình sử dụng CXT HF do H_2SO_4 đặc hơn HF) ;
- quá trình khuấy trộn phải đạt hiệu quả để đảm bảo sự tiếp xúc giữa 2 pha là tốt nhất ;
- Nếu \nearrow tốc độ khuấy trộn 1000 \nearrow 3000 rpm \rightarrow sẽ tăng RON cho xăng lên 7,5 đơn vị

- **Thời gian lưu.**

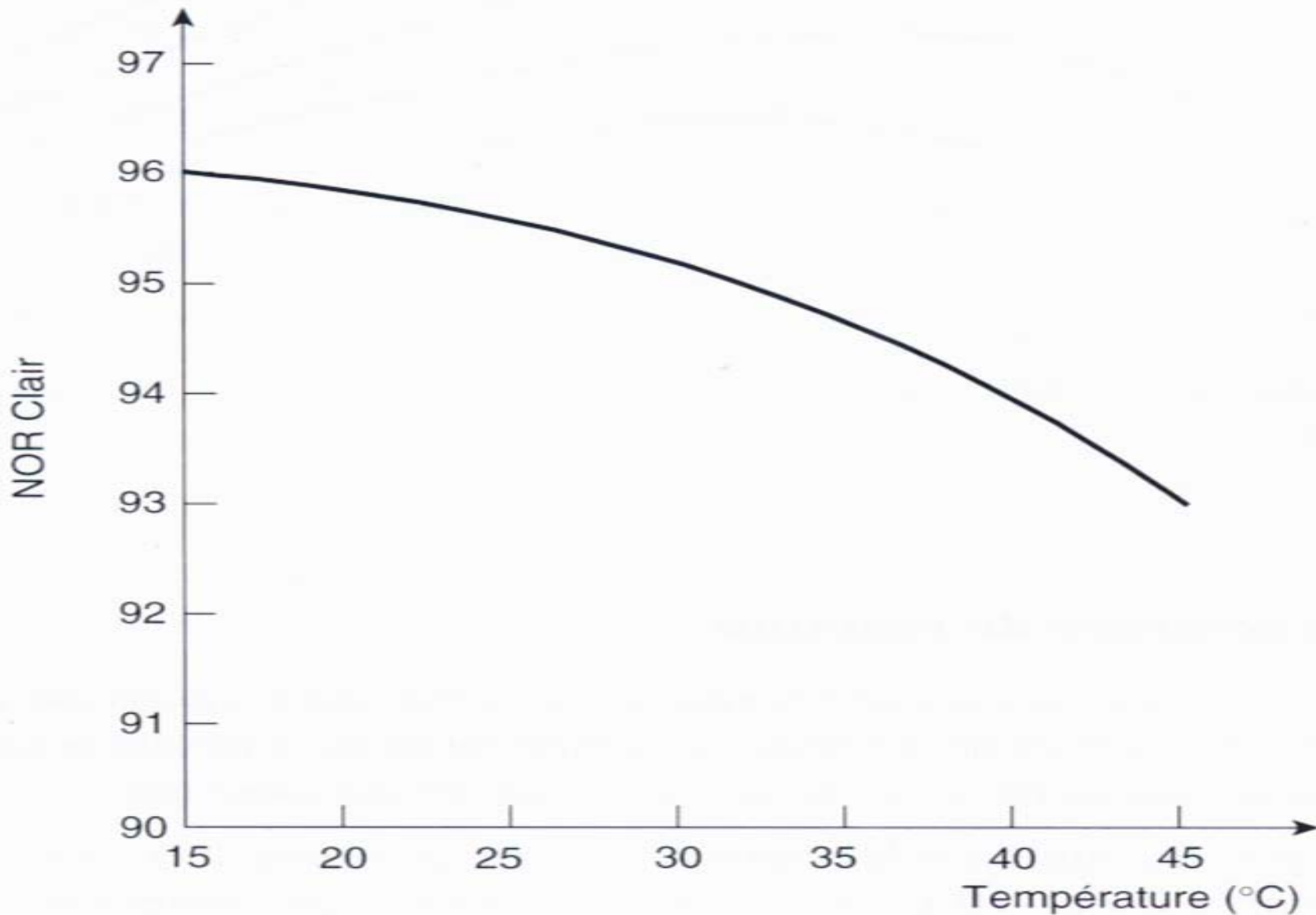
Để tránh các phản ứng phụ xảy ra, đòi hỏi thời gian lưu trong TBPW càng ngắn càng tốt. Tuy nhiên, trong trường hợp alkyl hóa với CXT H_2SO_4 thì thời gian lưu tương đối dài $\approx 20 \div 30$ phút. Nguyên nhân là do môi khí kết thúc phản ứng, cần phải có thời gian để pha acide đạt được trạng thái bão hòa iC_4 do độ hòa tan \ll của HC này trong H_2SO_4

Với chất xúc tác HF

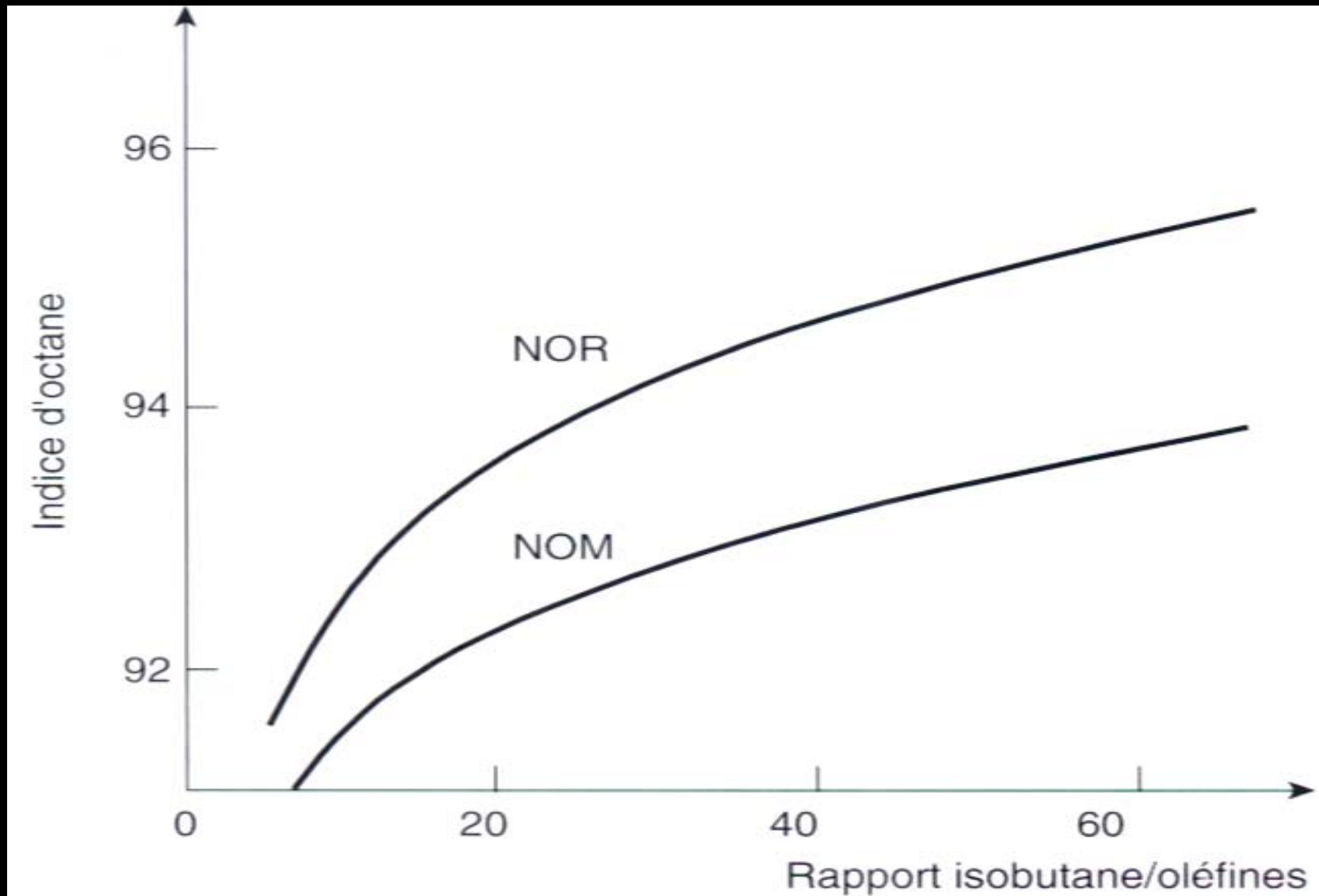
Có 4 yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng alkylat và lượng tiêu tốn chất xúc tác là :

- *thành phần của chất xúc tác ;*
- *nhiệt độ và áp suất tiến hành phản ứng ;*
- *tỉ số mol giữa iso-butane/oléfine ;*
- *thời gian lưu*

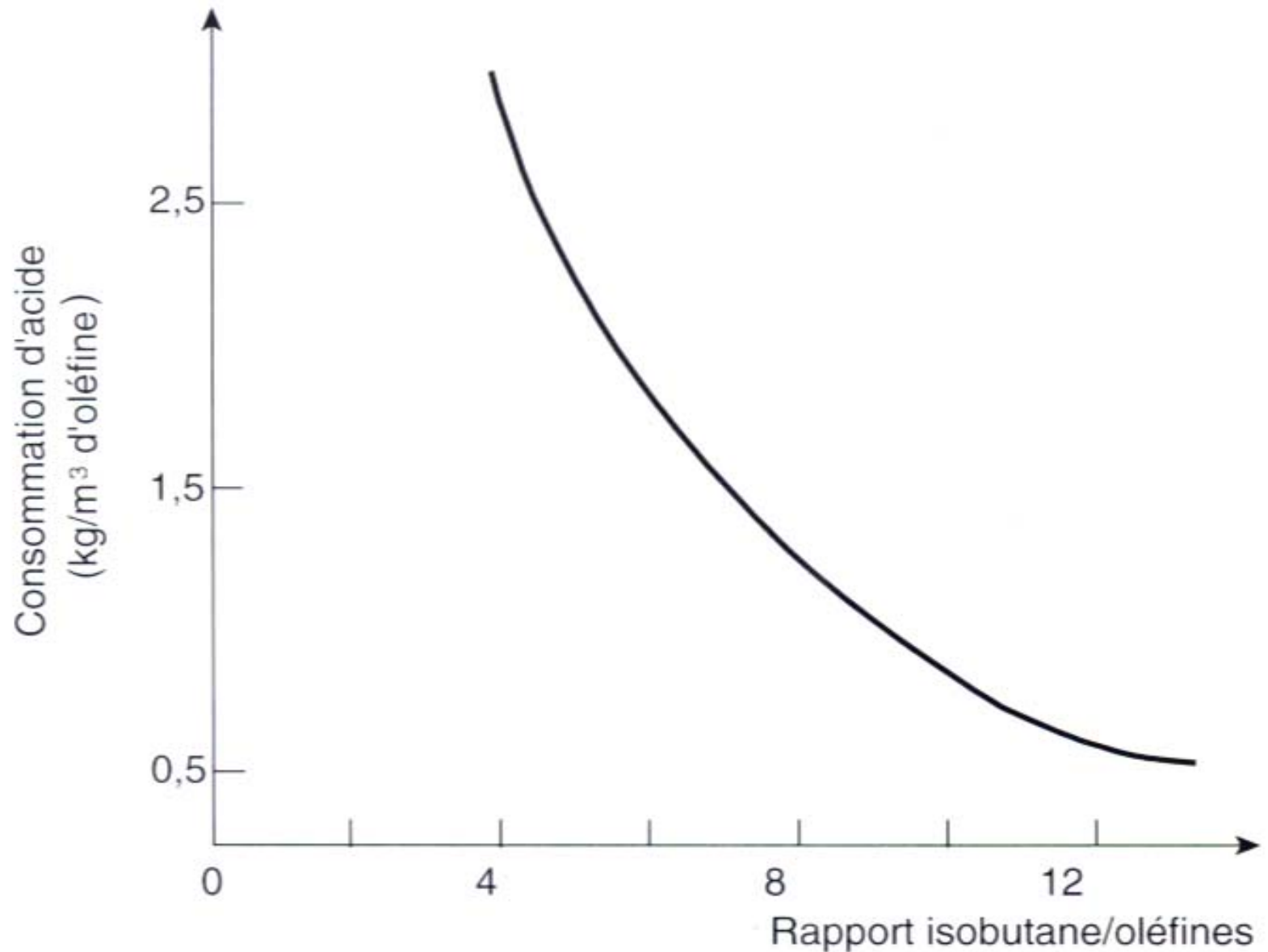
Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến RON của alkylat với nguyên liệu là phân đoạn C4 của FCC



Ảnh hưởng của tỉ số mol iso-butane / butène đến RON và MON của alkylat



Ảnh hưởng của tỉ số mol iso-butane / butène đến lượng tiêu tốn HF



Thời gian lưu

Tương đối ngắn hơn, khoảng 10 ÷ 20 phút

VIII- Sơ đồ công nghệ

- *Với chất xúc tác là H_2SO_4*
 - *Công nghệ Stratco*
 - *Công nghệ Exxon/Kellogg*
- *Với chất xúc tác là HF*
 - *Công nghệ Phillips*
 - *Công nghệ UOP*

Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là H_2SO_4

- *Bao gồm 2 công nghệ chính : Stratco và Exxon/Kellogg ;*
- *2 công nghệ này gồm các điểm chung sau : sơ đồ gồm 3 khu vực :*
 - *khu vực phản ứng : tạo thành nhũ tương hydrocarbon trong acide và tại đây xảy ra quá trình alkyle hóa ;*
 - *khu vực lắng và tách 2 pha : acide cho hồi lưu lại đầu quá trình, còn hydrocarbon được đưa sang khu vực phân tách ;*
 - *khu vực phân tách : tách iso-butane thừa/n-butane/ alkylat, iso-butane thừa cho hồi lưu lại khu vực phản ứng*

Sơ đồ cấu tạo của loại TBPW theo công nghệ Stratco

A : chùm ống hình chữ U

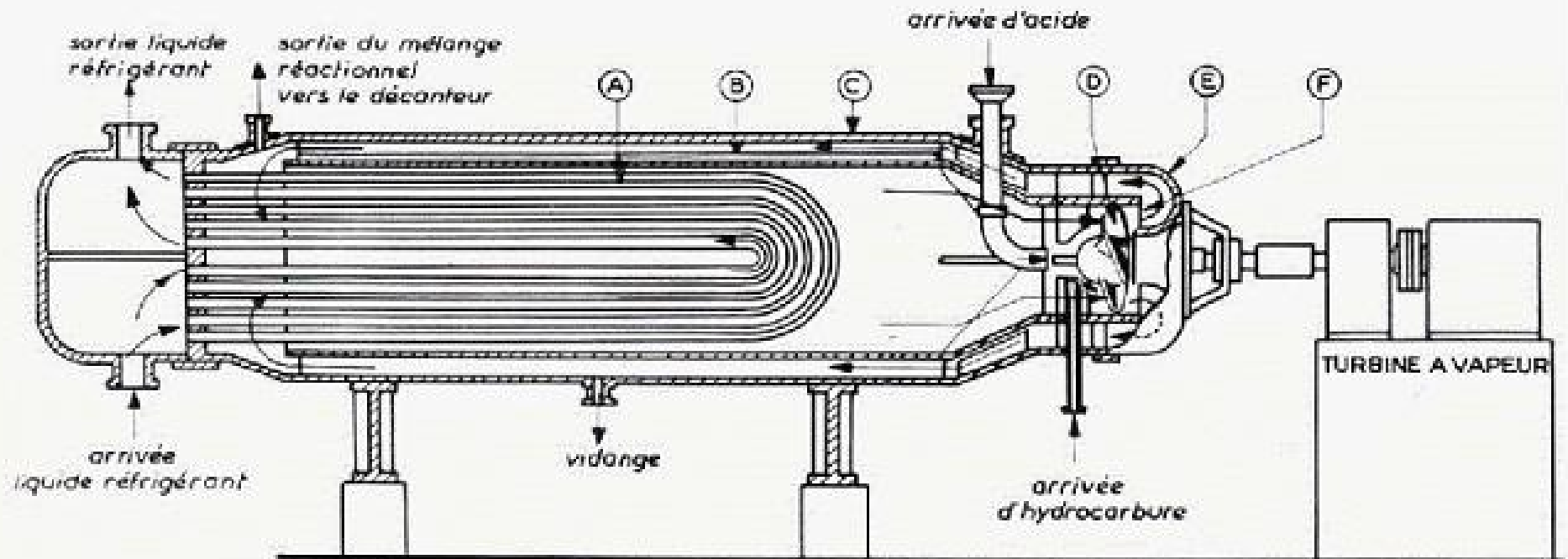
B : khu vực ngoại biên dọc theo thành
thiết bị

C : Vỏ TBPW

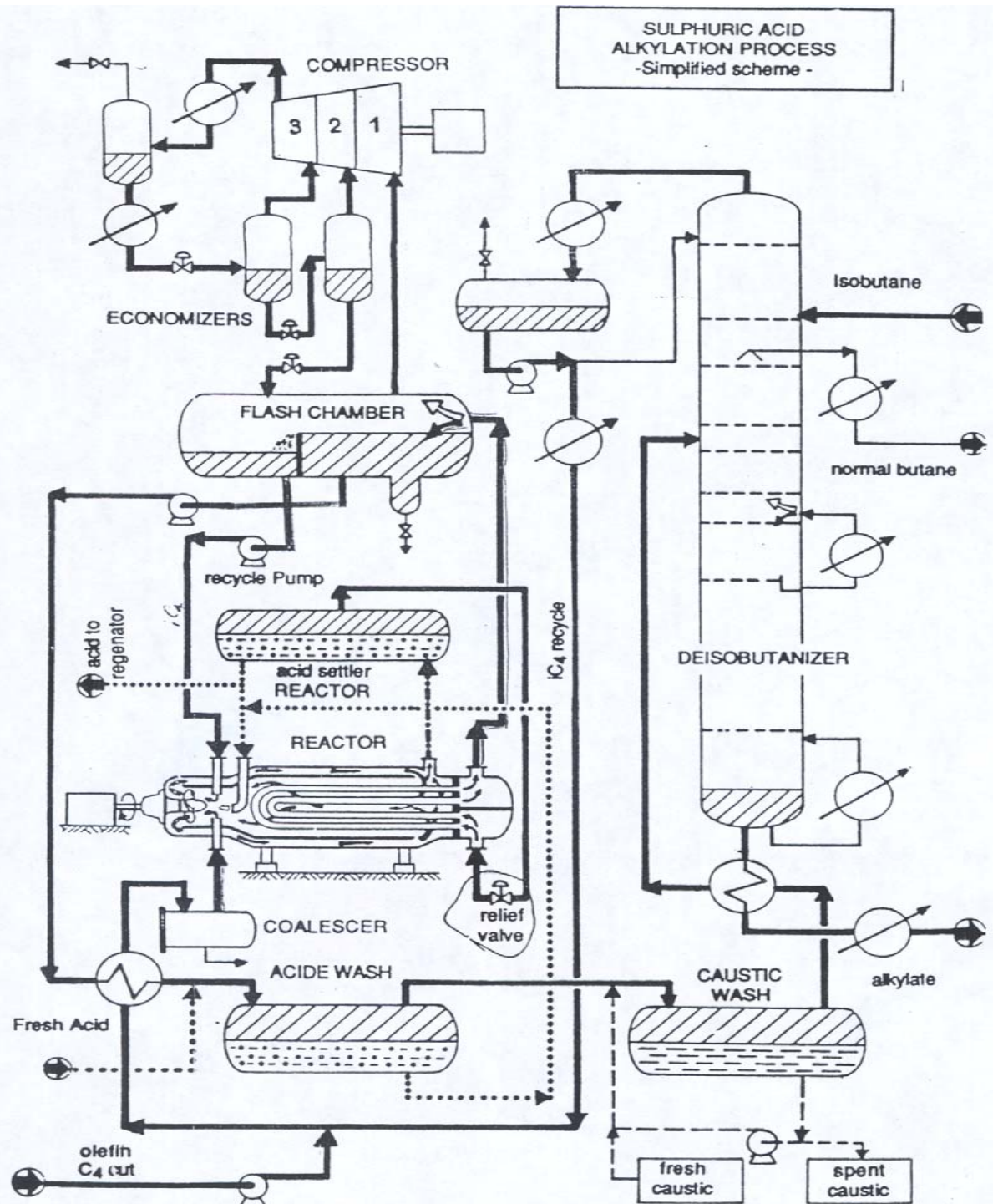
D : Turbine

E : Dầu thủy lực

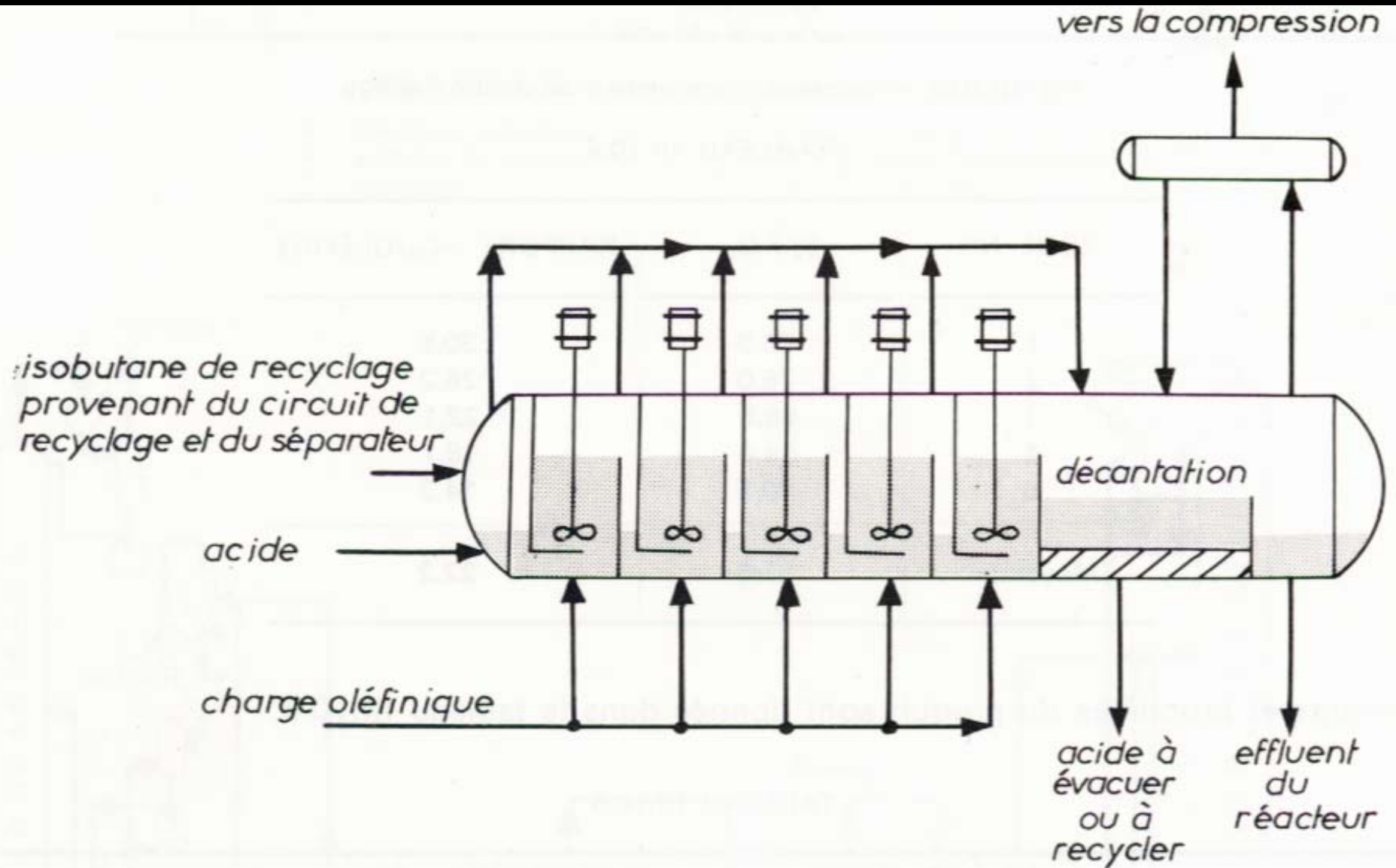
F : bộ phận phân tán



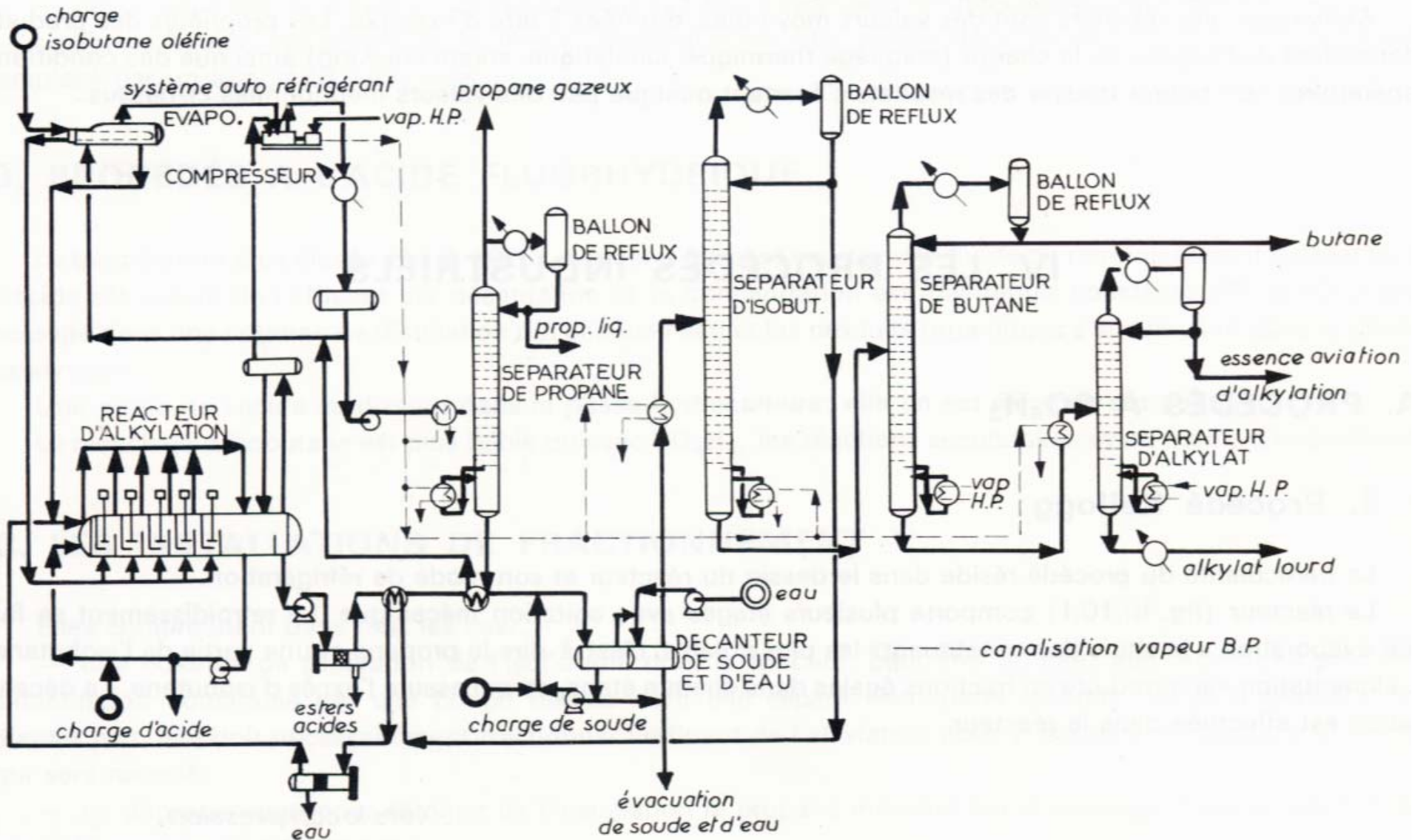
Sơ đồ quá trình alkyl hóa theo công nghệ Stratco sử dụng chất xúc tác H_2SO_4



Sơ đồ cấu tạo của loại thiết bị phản ứng theo công nghệ Exxon/Kellogg



Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Exxon/Kellogg sử dụng chất xúc tác H₂SO₄



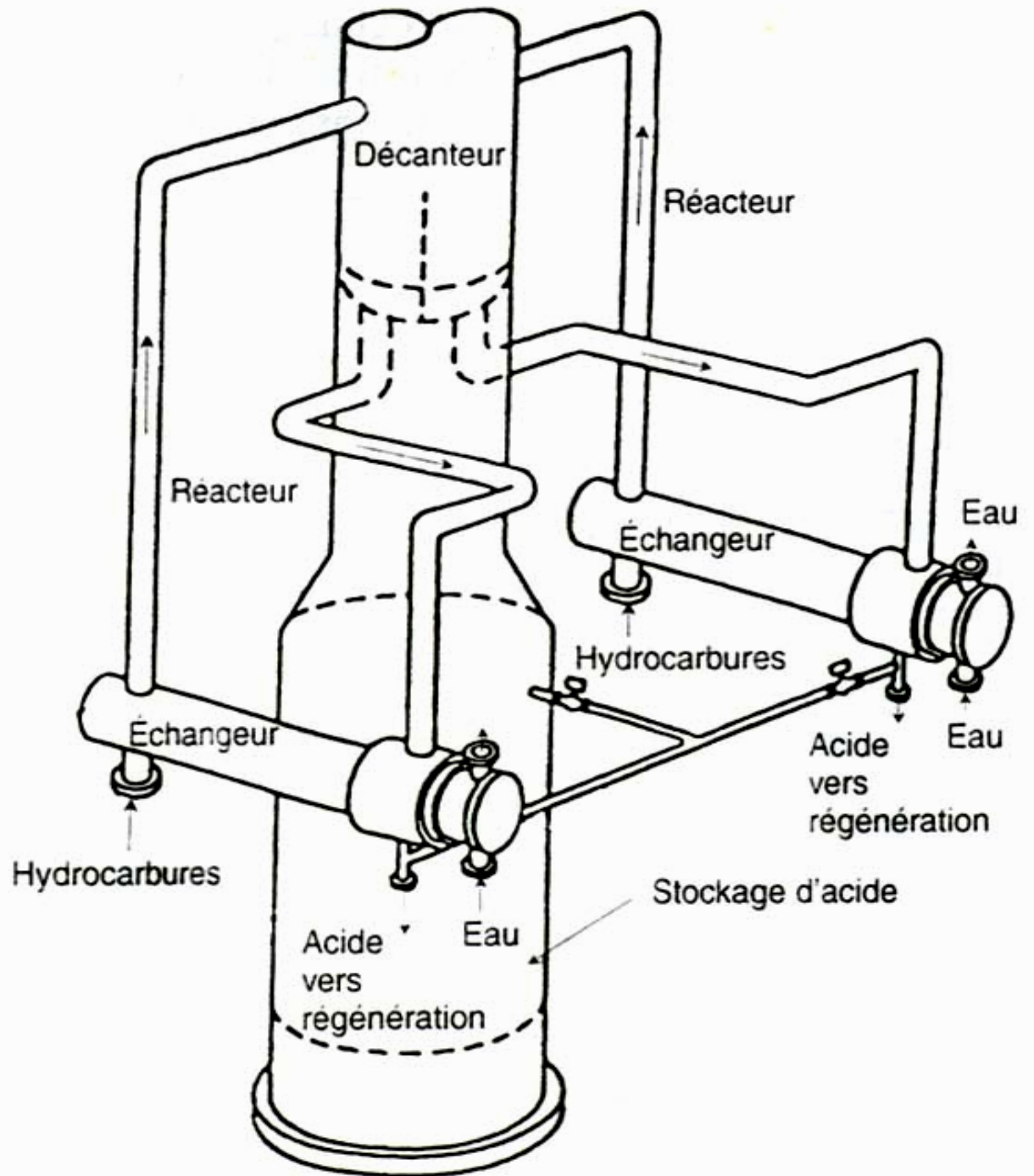
Quá trình tái sinh H_2SO_4

- Quá trình alkyle hóa sử dụng CXT là H_2SO_4 luôn tạo thành đồng thời một lượng rất lớn bùn acide (trong đó, H_2SO_4 chiếm 90% m. Quá trình xử lý bùn này rất phức tạp và tốn kém vì H_2SO_4 không thể tách ra khỏi các hợp chất dầu hòa tan bằng các phương pháp vật lý, mà trước hết phải tiến hành phân hủy bùn acide này, sau đó H_2SO_4 sẽ được tái tạo lại từ SO_2 là sản phẩm của quá trình khử H_2SO_4 bằng các hợp chất dầu hòa tan.
- Nguyên tắc của quá trình tái sinh H_2SO_4 gồm 3 bước sau :
 - phân hủy acide và các dầu hữu cơ thành SO_2 , H_2O , CO_2 và N_2 dưới tác động của không khí ;
 - chuyển hóa SO_2 thành SO_3 ;
 - cho SO_3 hợp với nước để tạo thành H_2SO_4 với nồng độ $\geq 98,5$ % m

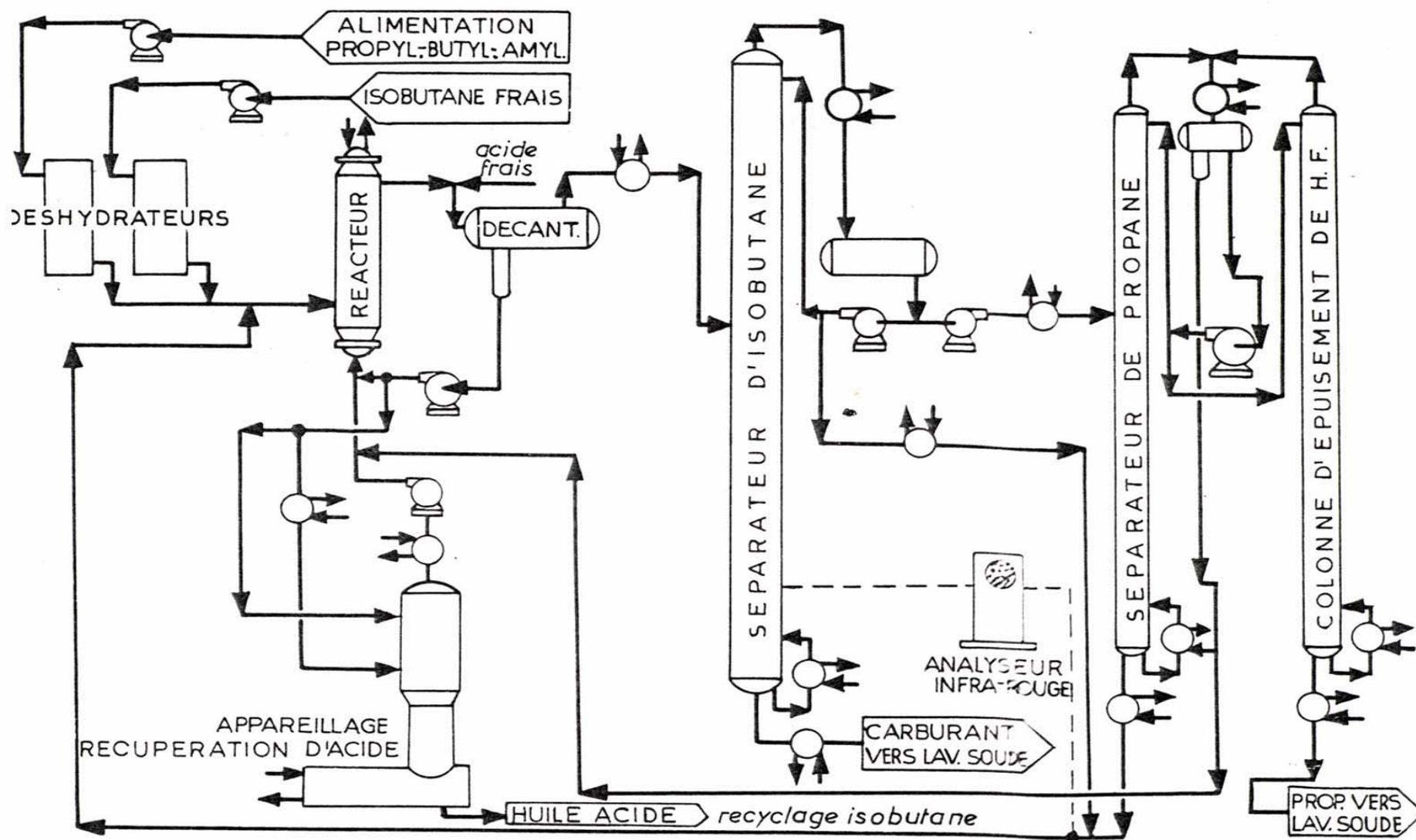
Sơ đồ công nghệ với chất xúc tác là HF

- *Bao gồm 2 công nghệ chính :Phillips và UOP ;*
- *Công nghệ với CXT là HF khác với công nghệ CXT H_2SO_4 ở chỗ là không sử dụng hệ thống khuấy trộn cơ học bằng turbine nên đơn giản hơn (do μ HF < μ H_2SO_4 đồng thời độ hòa tan của iso-butane trong HF lớn hơn nhiều)*
- *Hỗn hợp nhũ tương tạo thành với các hạt nhỏ HC khuếch tán trong pha liên tục là acide HF, sẽ được bơm vào phần dưới của TBPW qua hệ thống các ống nhỏ và sẽ đi từ dưới lên trên, sau đó quá trình tách 2 pha acide / HC cũng được thực hiện như đối với H_2SO_4 bằng phương pháp lắng.*
- *T phản ứng duy trì ≈ 30 °C cho phép sử dụng nước làm tác nhân làm lạnh cho TBPW*

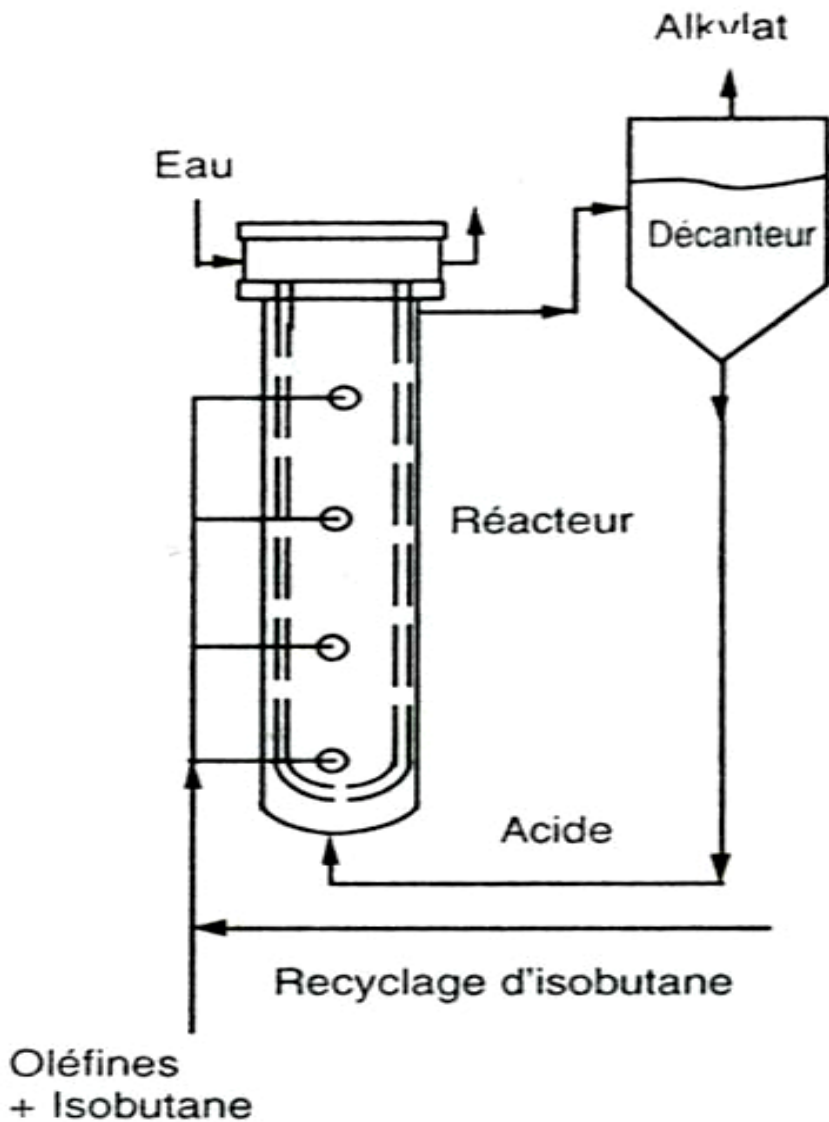
*Sơ đồ nguyên
tắc thiết bị
phản ứng dạng
ống theo công
nghệ Phillips*



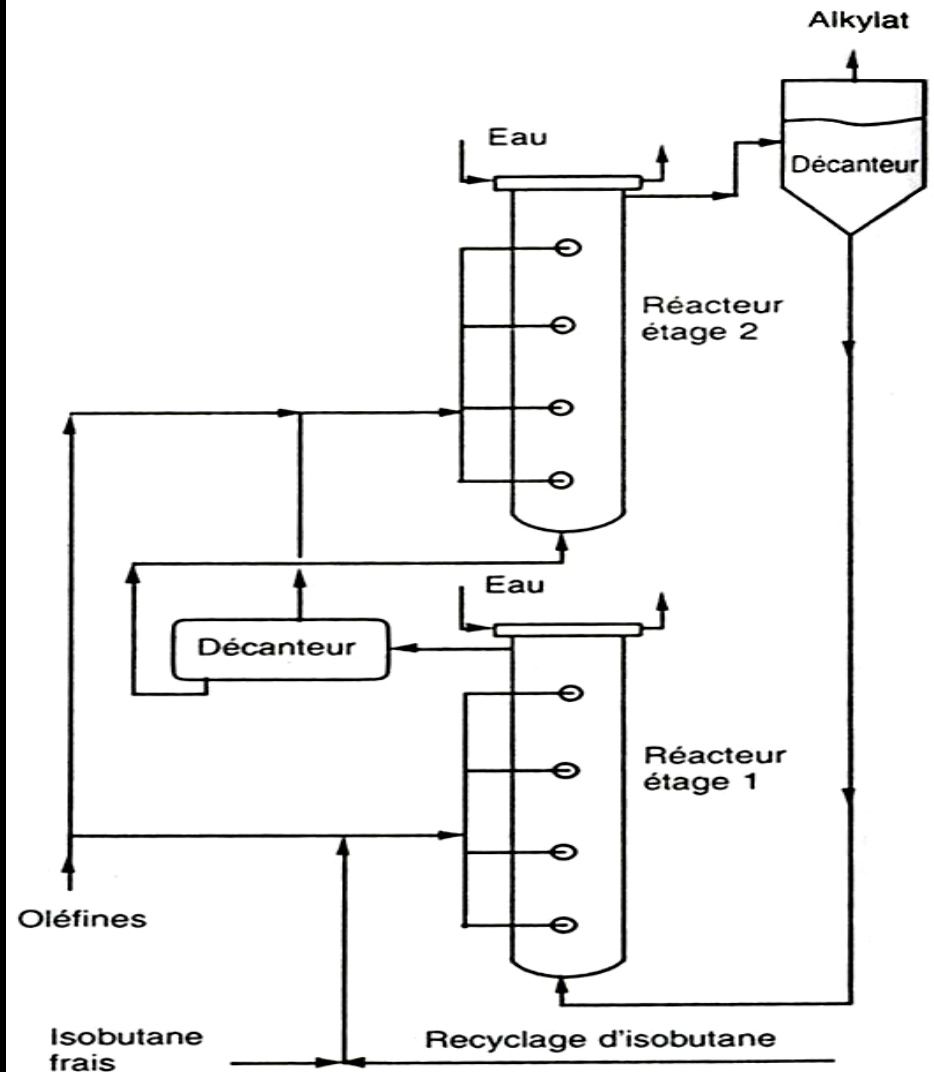
Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ Phillips sử dụng chất xúc tác HF



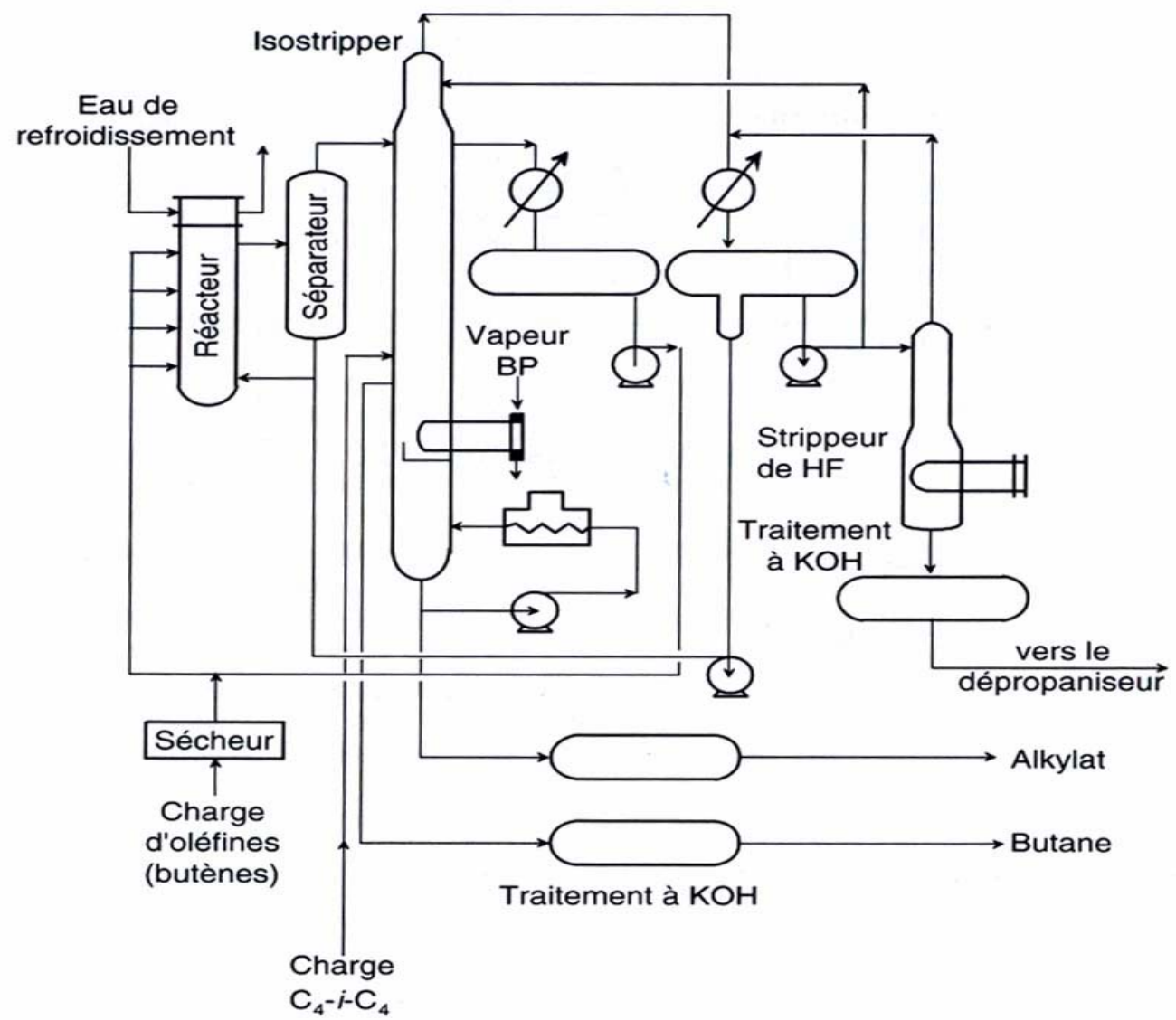
Sơ đồ nguyên lý TBPW thẳng đứng theo công nghệ UOP



Sơ đồ 2 TBPW thẳng đứng làm việc liên tục theo công nghệ UOP



Sơ đồ quá trình alkyle hóa theo công nghệ UOP sử dụng chất xúc tác HF



Các tiêu chuẩn để lựa chọn H₂SO₄ hoặc HF

Gồm 4 tiêu chuẩn :

1. Chất lượng của alkylat và bản chất nguyên liệu cần xử lý :

Chất lượng của alkylat gần như là như nhau đối với các công nghệ khác nhau sử dụng các chất xúc tác khác nhau ; Tuy nhiên, với nguyên liệu không chứa iso-butène (đến từ phân xưởng MTBE) chẳng hạn thì alkylat thu được từ quá trình sử dụng H₂SO₄ có RON cao hơn.

2. Giá thành chất xúc tác :

Tuy giá thành của HF đắt hơn H₂SO₄ nhưng nhìn chung chi phí cho chất xúc tác / giá thành sản phẩm chiếm đến 33% đối với H₂SO₄ và chỉ 5% đối với HF, do lượng tiêu thụ acide HF bé hơn vì người ta có thể tiến hành tái sinh HF ngay trong nhà máy

3. Giá thành của giai đoạn phân tách và làm lạnh :

- *Giá thành của giai đoạn làm lạnh cũng lớn hơn khi sử dụng chất xúc tác H_2SO_4 do phải lắp đặt các máy nén lớn ;*
- *Ngược lại, giá thành của giai đoạn phân tách lại lớn hơn khi sử dụng chất xúc tác HF do tỉ số iso-butane / oléfine cao hơn, trừ trường hợp sử dụng công nghệ UOP với nhiều thiết bị phản ứng làm việc liên tục.*

4. An toàn nhà máy :

- *Đây là một tiêu chuẩn rất quan trọng vì cả 2 loại acide đều ăn mòn rất mạnh ;*
- *Ở T môi trường, HF ở thể hơi ($T_s = 19,4\text{ }^\circ\text{C}$), có độ bay hơi lớn ; Trong khi đó H_2SO_4 lại ở thể lỏng có áp suất hơi bão hòa thấp ($T_s \geq 300\text{ }^\circ\text{C}$)*