

TRƯỜNG ĐẠI HỌC HÀNG HẢI VIỆT NAM
VIỆN MÔI TRƯỜNG

THUYẾT MINH
ĐỀ TÀI NCKH CẤP TRƯỜNG

***Đề tài:* “Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình loại bỏ lưu huỳnh trong dầu nhớt thải bằng phương pháp rửa kiềm. Ứng dụng cho dầu nhớt thải của động cơ tàu thủy tải trọng 14.000 DWT”**

Chủ nhiệm đề tài : ThS. NGUYỄN THỊ MINH NGUYỆT

Hải Phòng, tháng 4 /2016

MỞ ĐẦU

Dầu nhờn thải thuộc nhóm chất thải nguy hại cần phải quản lý chặt chẽ, tuy nhiên việc thu gom và xử lý còn quá nhiều bất cập. Hiện nay, dầu nhờn thải được thải ra môi trường một cách tùy tiện hoặc chúng được sử dụng vào một số lĩnh vực không mang lại hiệu quả kinh tế, việc buôn bán dầu nhờn thải diễn ra tràn lan, trôi nổi làm cho các cơ quan quản lý không kiểm soát được.

Gần đây, việc tái sử dụng nhờn thải thành nhiên liệu được đặc biệt quan tâm. Nhu cầu về nguyên liệu, nhiên liệu phục vụ cho các ngành như: công nghiệp, giao thông vận tải và các lĩnh vực khác của Việt Nam ngày càng tăng. Do đó, song song với việc nghiên cứu nhằm tìm ra các nguồn nhiên liệu thay thế dầu mỏ truyền thống thì nghiên cứu để sản xuất nhiên liệu từ dầu thải trở cũng vô cùng quan trọng.

“Cracking xúc tác dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng là một hướng đi mới và cho hiệu suất thu nhiên liệu cao. Muốn quá trình cracking xúc tác dầu nhờn thải đạt hiệu quả cao thì nguyên liệu phải được xử lý sơ bộ để loại bỏ các thành phần gây ngộ độc xúc tác như các hợp chất chứa S, các tạp chất cơ học, atphasten, H₂O và các hợp chất chứa dị nguyên tố khác... [2, 4]. Phương pháp đơn giản và cho hiệu quả cao để xử lý S trong dầu nhờn thải là phương pháp rửa kiềm [4]. Rửa kiềm cũng là phương pháp được dùng nhiều trong công nghiệp lọc hóa dầu để làm sạch các hợp chất chứa S và các hợp chất có tính axit” [5,6].

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. DẦU NHỜN ĐỘNG CƠ

1.1.1. Giới thiệu chung

Dầu nhờn sử dụng cho động cơ là nhóm dầu nhờn quan trọng nhất trong tất cả các loại dầu bôi trơn. Trên thế giới, dầu động cơ chiếm gần 40% tổng các loại dầu bôi trơn, còn tại Việt Nam chúng chiếm khoảng 70% [5].

Tính chất hóa lý và hiệu quả sử dụng của từng loại dầu động cơ phụ thuộc vào kết cấu, công suất động cơ và dạng sử dụng. Vì vậy, mà rất nhiều sản phẩm được nghiên cứu để đáp ứng các yêu cầu bôi trơn rất khác nhau. Nhiều loại dầu gốc với các phụ gia tương ứng đã được dùng để đạt được các tính chất lý hóa cũng như đáp ứng yêu cầu bôi trơn đề ra [5], [10], [14]. Tùy vào lĩnh vực sử dụng mà dầu bôi trơn chứa khoảng 5 đến 20% chất phụ gia. Các phụ gia sử dụng nhiều nhất là: phụ gia chống oxy hóa, phụ gia phân tán – tẩy rửa, chất chống tạo gỉ và phụ gia chống ăn mòn với dầu mùa đông hoặc mùa hè, phụ gia ổn định độ nhớt và phụ gia tăng chỉ số độ nhớt với dầu bốn mùa.

Mỗi loại động cơ cần một loại dầu với tính chất lý hóa và tính năng riêng, nhưng vẫn có một số công dụng chung cho dầu bôi trơn của mọi loại động cơ. Các công dụng đó là: tính bôi trơn, khả năng làm mát, khả năng làm kín và làm sạch. Các công dụng này có đạt được hay không phụ thuộc vào kết cấu của động cơ, loại nhiên liệu động cơ sử dụng, điều kiện hoạt động, chế độ bảo dưỡng của động cơ, từ đó, ảnh hưởng tới tuổi thọ và chu kỳ thay dầu của động cơ.

1.1.2. Các sản phẩm dầu động cơ đang được sử dụng tại Việt Nam

Hiện tại, ở thị trường nước ta có rất nhiều các sản phẩm bôi trơn của nhiều hãng sản xuất khác nhau như PLC, BP, Total... Bảng 1.1, giới thiệu một vài sản phẩm bôi trơn của PLC [7].

Bảng 1.1. Các chỉ tiêu kỹ thuật của một số loại dầu bôi trơn động cơ

| TT | Các chỉ tiêu kỹ thuật | Loại dầu | | | |
|----|--|-------------|-------------|-------------|-----------|
| | | EXTRA 30 | EXTRA 40 | EXTRA 50 | Đ 40 |
| 1 | Phân loại theo cấp SAE | SAE 30 | SAE 40 | SAE 50 | SAE 40 |
| 2 | Tỷ trọng, 15 ⁰ C | 0,89 – 0,93 | 0,89 – 0,93 | 0,89 – 0,93 | 0,86–0,96 |
| 3 | Nhiệt độ chớp cháy, ⁰ C, min | 200 | 200 | 200 | 180 |
| 4 | Độ nhớt 100 ⁰ C, cSt | 10,1-12,6 | 13,1-16,4 | 17,1-21,6 | 12,6-16,4 |
| 5 | Chỉ số độ nhớt, min | 96 | 96 | 96 | 99 |
| 6 | H ₂ O, %kl, max | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |

| | | | | | |
|---|------------------------------|------|------|------|------|
| 7 | Khả năng tạo bọt, ml/ml, max | 50/0 | 50/0 | 50/0 | 50/0 |
| 8 | Kim loại, %kl, max | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| 9 | Trị số axit, mgKOH/g, max | 11 | 11 | 11 | 7,0 |

1.2. DẦU THẢI VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁI SINH DẦU THẢI

1.2.1. Tình hình dầu nhờn thải hiện nay

“Dầu nhờn có hai loại phổ biến là dầu công nghiệp và dầu động cơ. Ngoài ra, còn một số dầu khác ít phổ biến hơn là dầu biến thế, dầu cắt gọt ... Các loại dầu này đều có thời hạn sử dụng nhất định. Thời gian thay thế dầu được các nhà sản xuất dầu nhờn cùng các chuyên gia về máy móc thiết bị đưa ra với quy trình thay dầu cụ thể”.

Máy móc muốn bền, tuổi thọ cao, người vận hành phải “tuân thủ quy trình và thời hạn thay dầu, sử dụng đúng chủng loại và mục đích của dầu bôi trơn. Vậy, dầu bôi trơn thải ra sẽ được thu gom, bảo quản và quản lý nó như thế nào?”

“Mỗi năm, thế giới sản xuất khoảng hơn năm mươi triệu tấn dầu bôi trơn [2] và như vậy một nửa lượng dầu trên sẽ được thải ra môi trường dưới nhiều dạng khác nhau. Vì vậy, việc tái sinh để có thể sử dụng dầu thải, hạn chế ô nhiễm môi trường là vấn đề cấp bách. Bên cạnh đó, thu gom, xử lý dầu thải còn có tác dụng tiết kiệm nguồn nguyên liệu dầu thô đang dần cạn kiệt và tăng lợi ích kinh tế” [9].

“Việt Nam, tiêu thụ khoảng 270.000 tấn dầu bôi trơn /năm, gần đây lượng dầu sử dụng năm sau cao hơn năm trước khoảng 10 -15%”. Tại Việt Nam, có nhiều loại dầu bôi trơn nhưng được phân chia thành các nhóm dầu nhờn sau:

Bảng 1.2. Các loại dầu bôi trơn ở Việt Nam

| STT | Loại dầu | Khối lượng (%) |
|-----|--|----------------|
| 1 | Dầu bôi trơn động cơ | 60,0 – 70,0 |
| 2 | Dầu dùng cho biến thế | 5,0 – 10,0 |
| 3 | Dầu bôi trơn công nghiệp, chất lỏng thủy lực | 10,0 – 15,0 |
| 4 | Mỡ nhờn | 10,0 |

“Dầu nhờn thải gây ra nhiều vấn đề về môi trường, mỗi tấn dầu thải có thể phá hủy 3 ha đất hoặc 10 km² mặt nước. Dầu thải có thể tồn tại lâu dài trong đất, trong nước và gây ra những ảnh hưởng thứ cấp nghiêm trọng trong hệ sinh thái đất và cuối cùng ảnh hưởng đến chuỗi thức ăn. Dầu thải có chứa nhiều các hợp chất độc hại như: các hợp chất hydrocacbon đa vòng (PAH), các kim loại nặng. Dầu nhẹ hơn nước, không tan trong nước nên dầu nổi trên mặt nước, ngăn cản sự hòa tan khí và ngăn cản

sự truyền ánh sáng vào nước khiến nước thiếu oxy, thiếu ánh sáng và làm chết các sinh vật trong nước” [9], [16]. Dầu thải cũng gây nên các ảnh hưởng lớn đối với các hệ thống thoát nước, khiến cho các hệ thống này ngừng hoạt động.

1.2.2. Phân loại dầu nhờn thải [16]

Dầu nhờn thải thường được phân thành 3 nhóm như sau:

- Nhóm 1:.

Dầu động cơ thải lại được chia ra làm 3 loại để thuận tiện cho quá trình tái sinh và sử dụng vào các lĩnh vực khác.

- “Loại 1: Các dầu nhờn thải động cơ và dầu nhờn thải từ xe máy.
- Loại 2: Dầu thải động cơ và dầu công nghiệp khác.
- Loại 3: Dầu truyền động, dầu bánh răng và dầu hộp số.

- Nhóm 2: Gồm tất cả các loại dầu thải công nghiệp, dầu thải tua bin, dầu thải máy nén.

- Nhóm 3: Dầu thải đã dùng cho máy biến thế, máy cắt điện”

1.2.3. Các tính chất của dầu thải

Sự thất thoát của dầu bôi trơn gây ảnh hưởng lớn đến quá trình vận hành của động cơ do sự có mặt của các tạp chất bẩn. Các chất bẩn gồm:

Chất bẩn bên ngoài

- Nguồn bẩn từ không khí như: bụi, bẩn, hơi ẩm.
- Nguồn bẩn từ động cơ: các hạt kim loại do động cơ bị ăn mòn, sự oxi hóa không hoàn toàn nhiên liệu sinh ra C, các oxit kim loại, H₂O và sự rò rỉ nhiên liệu xuống cacte chứa dầu nhờn.

Sản phẩm của quá trình biến chất dầu nhờn

- “Bùn là hỗn hợp của dầu, H₂O, bụi, bẩn và các hạt C từ quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu. Bùn bám vào động cơ hoặc phân tán dưới dạng keo trong dầu nhờn”.

- “Sơn là kết quả của các chất bùn tạo thành khi động cơ làm việc ở nhiệt độ cao. Sơn là hợp chất rắn hoặc gum và thường bám lên thành động cơ”.

- Sản phẩm hòa tan trong dầu hình thành do sự oxi hóa dầu và chúng bị giữ lại trong dầu do không được loại bỏ. Ở nhiệt độ thấp, cặn bẩn thường là sản phẩm của quá trình oxy hóa không hoàn toàn.

1.2.4. Ảnh hưởng của dầu bôi nhờn thải đến môi trường [9]

- Môi trường đất: Dầu nhờn thải khiến cho vi khuẩn, vi sinh vật trong đất bị chết do dầu thải chứa các chất axit, các hợp chất dị nguyên tố. Axit trong dầu nhờn thải tác dụng với chất vô cơ khoáng trong đất tạo ra các kết tủa. Ngoài ra, nhựa trong dầu thải rất lâu mới bị phân hủy nên đất sẽ bị biến chất, giảm giá trị sử dụng.

- Môi trường nước: Động thực vật trong H₂O chết do các axit có trong dầu nhờn thải. Tỷ trọng của dầu nhờn thải nhỏ hơn nước nên dầu thải nằm trên mặt nước dẫn đến hiện tượng tạo nhũ. Nhũ này rất khó bị phân huỷ nên gây ô nhiễm nguồn nước làm cho nguồn nước không sử dụng được.

- Đối với động thực vật: Nguồn sống của động vật, thực vật lấy chủ yếu từ đất và nước. Đất và nước bị ô nhiễm sẽ làm hủy hoại động thực vật.

- Đối với con người: Tại những nơi thay thế dầu động cơ, không khí bị ô nhiễm do dầu nhờn thải ra gây ảnh hưởng trực tiếp tới người tiếp xúc với dầu thải. Khi hít phải khí dầu thải con người sẽ bị các bệnh về hô hấp, thần kinh.

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP, CÔNG NGHỆ TÁI SINH DẦU NHỜN THẢI HIỆN NAY.

Nhu cầu tiêu thụ dầu bôi trơn ở Việt Nam mỗi năm tăng khoảng 15%. “Vì vậy, lượng dầu thải thải ra hàng năm rất lớn. Tuy nhiên, việc thu gom dầu thải mới được tiến hành với quy mô nhỏ lẻ và chưa đồng bộ”.

Hiện nay, chỉ có khoảng 50% lượng dầu thải ở Việt Nam được thu hồi. Trong đó, dầu thải động cơ là ~ 60 - 70%, dầu thải công nghiệp là ~30 – 60%. “Dầu thải tại các khu công nghiệp và các tỉnh thành lớn được thu gom tập trung hơn. Tuy nhiên, việc tái sinh dầu thải chưa được tiến hành theo phương pháp thân thiện với môi trường. Ngoài ra việc còn 50% lượng dầu thải (khoảng 135.000 tấn/năm) vẫn chưa được thu gom. Lượng dầu này có thể được thải loại vào môi trường. Dầu thải nếu không được thu gom và xử lý hợp lý sẽ là nguồn gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng” [8].

1.3.1. Các công nghệ tái sinh dầu trên thế giới

1.3.1.1. Xử lý bằng axit – đất sét

Trước tiên, dầu thải được đưa vào lọc và loại nước, các tạp chất và các hạt rắn. Tiếp theo, cho 92% - 93% H₂SO₄ vào dầu để loại muối kim loại, các axit, các hợp chất vòng thơm, asphalten và các tạp chất khác. Cặn axit được hình thành và lắng xuống.

Sau đó, dầu được trộn với cao lanh với mục đích loại mecaptan, các chất bẩn khác và để cải thiện màu sắc. Cuối cùng dầu được trung hòa và chưng cất. “Sản phẩm ở phía trên đỉnh là dầu được tái chế lại còn cao lanh thải được lấy ra ở đáy nhờ thiết bị lọc”.

Tuy còn có một số nhược điểm nhưng quá trình xử lý axit – đất sét sinh ra dầu có chất lượng tốt. Các thực nghiệm trước đây đã chỉ ra rằng “70% các kim loại được loại bỏ hàm lượng chì và kẽm trong dầu giảm tương ứng là 70% và 77% “[15].

1.3.1.2. Công nghệ PROP (tái sinh dầu của Phillip)

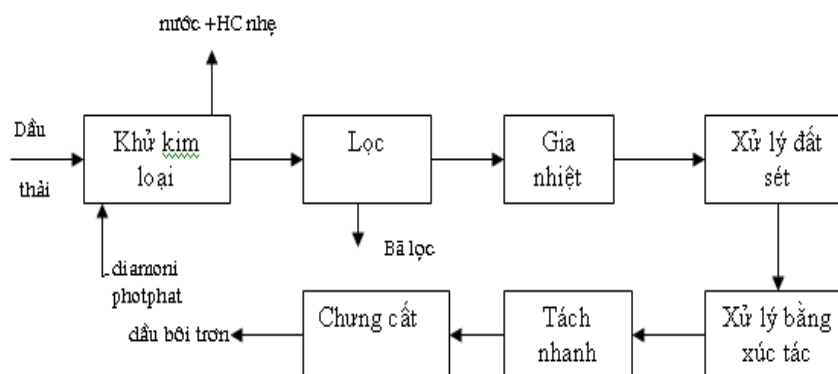
Người ta trộn lẫn dầu thải với dung dịch diamoni photphat và thêm nhiệt để hàm lượng kim loại trong dầu thải giảm. Tại nhiệt độ và áp suất thích hợp, các muối

PO_4^{3-} của kim loại được tách ra bằng phương pháp lọc. Khi kim loại được lọc bỏ thì nước và các hydrocarbon nhẹ được tạo thành và được lấy ra ở đỉnh.

Tiếp theo, dầu còn lại được gia nhiệt, trộn với hidro, đi qua lớp đất sét và xúc tác Ni, Mo. Mục đích là nhằm loại bỏ S, N_2 , O_2 , Cl_2 và các hợp chất vô cơ dạng vết và cải thiện màu của dầu. Sau đó, dầu thải được làm lạnh và chưng cất phân đoạn nhằm loại bỏ các chất bẩn còn lại.

Ưu điểm của PROP là hiệu suất đạt hơn 90%, hàm lượng kim loại dưới 10ppm và hàm lượng S, N thấp. Ngoài ra, công nghệ này cũng sinh ra các sản phẩm phụ như các hydrocarbon nhẹ và xăng nặng. Người ta có thể sử dụng các sản phẩm này làm nhiên liệu.

Công nghệ PROP có “nhược điểm là độ phức tạp và giá thành cao. Công nghệ này không linh động; PROP phù hợp với loại dầu cacte động cơ”.



Hình 1.1 : Công nghệ PROP.

1.3.1.3. Công nghệ KTI (Quá trình B.V)

“Công nghệ KTI gồm có quá trình chưng cất và hydrotreating để loại bỏ hầu hết các chất bẩn trong dầu thải. Tháp chưng cất thứ nhất loại nước và hydrocarbon nhẹ và tháp chưng cất chân không sinh ra dòng sản phẩm đỉnh được dùng làm phân đoạn của dầu bôi trơn. Dầu còn lại được trộn với hydro, gia nhiệt, và đi qua thiết bị phản ứng xúc tác để cải thiện màu sắc của dầu và làm giảm mùi. Dầu được hydrotreating cuối cùng được stripping bằng hơi nước hoặc chưng cất phân đoạn thành các phân đoạn dầu bôi trơn phụ thuộc vào sản phẩm và yêu cầu kỹ thuật”.

Ưu điểm của công nghệ KTI là ít sản phẩm phụ; chất lượng sản phẩm tốt; hiệu suất tới 82%, linh động. Nhược điểm của công nghệ này là độ nhạy của xúc tác hydrotreating theo loại chất bẩn kém.

1.3.1.4. Công nghệ chiết bằng propan

Theo IFP, propan được sử dụng là chất chọn lọc để loại bỏ phụ gia và tạp chất chứa trong dầu thải. C_3H_8 tan được trong dầu gốc và được loại bỏ ở đỉnh của thiết bị

chiết. “Tại đáy thiết bị là các sản phẩm có nhiệt độ sôi cao, các hydrocacbon dạng nhựa đường có màu tối và các hydrocacbon bị oxy hóa và các chất rắn lơ lửng. Sản phẩm ở đáy được trộn với nhiên liệu và được sử dụng làm nhiên liệu cho nhà máy; còn propan được tách ra khỏi dầu và tuần hoàn trở lại.

Công nghệ chiết bằng propan cho sản phẩm dầu chất lượng tốt ở hiệu suất tương đối cao ở 70 – 80%. Độ bền màu và mùi của sản phẩm tốt hơn so với quá trình xử lý bằng axit – đất sét”.

Ngoài các công nghệ trên, còn có các công nghệ như:

Công nghệ tài nguyên, quá trình INC: “Công nghệ này cho dầu sản phẩm tương đối sạch với hàm lượng kim loại dưới 5ppm. Ngoài ra, khoảng 80% dầu thải đi vào được tái sinh thành dầu bôi trơn gốc. Các chất thải rắn không sinh ra trong quá trình vì tất cả các sản phẩm phụ đều có thể tiêu thụ hoặc sử dụng”.

Công nghệ chưng cất – lọc – xử lý bằng đất sét [8], [9] : “Công nghệ này đang được sử dụng trong công ty dầu Booth, ở Buffalo, NewYork với công suất 5 triệu gal/năm theo chế độ hoàn toàn tự động và liên tục”.

1.3.2. Các quá trình tái sinh dầu ở Việt Nam

Ở nước ta, do điều kiện về kinh tế kỹ thuật nên các quy trình tái sinh dầu nhờn thải còn đang rất hạn chế.

1.3.2.1. Các quy trình tái sinh dầu bôi trơn khác đang áp dụng tại Việt Nam

Giai đoạn 1: Chưng cất sơ bộ

Dầu thải ban đầu được gia nhiệt để tách H₂O và các phân đoạn nhẹ.

Giai đoạn 2. Tách cặn tạp chất bằng chất đông tụ

Quá trình đông tụ đóng vai trò quan trọng trong quá trình xử lý dầu thải. Đông tụ, nhằm tách các tạp chất rất mịn, khó lắng lọc ra khỏi dầu. Đông tụ tách bỏ được phần lớn các phụ gia, sản phẩm phân hủy của phụ gia, các sản phẩm của quá trình oxy hóa, atphan, nhựa và các hợp chất không bền [7].

Giai đoạn 3. Chưng cất chân không

Mục đích của chưng cất chân không là tách dầu đã xử lý với chất đông tụ thành các phân đoạn dầu bôi trơn khác nhau.

Quá trình này còn có tác dụng làm sạch các phân đoạn dầu bôi trơn vì loại bỏ được phần phụ gia còn lại và các sản phẩm của quá trình xử lý bằng chất đông tụ.

Giai đoạn 4. Tẩy màu bằng chất hấp phụ

Tẩy màu là một phương pháp hóa lý. Người ta dùng các chất hấp phụ có bề mặt riêng rất lớn như silicagel, Al₂O₃, sét tẩy trắng. “Mục đích của quá trình tẩy màu là cải thiện màu dầu, tách lần cuối cùng các hợp chất không bền. Các hợp chất chứa O như các axit hữu cơ, este,... dễ bị hấp phụ, các hydrocacbon no hầu như không bị hấp phụ”.

1.3.2.2. Quá trình cracking xúc tác.

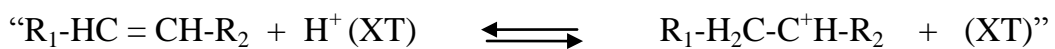
“Công nghệ cracking xúc tác là một quy trình kỹ thuật nhằm mục đích chế biến sâu các phân đoạn nặng và trung bình thành các phân đoạn nhẹ [1], [2]. Phản ứng cracking xảy ra dưới tác dụng của chất xúc tác ở nhiệt độ cao. Cùng với Reforming, Hydrotreating, cracking xúc tác là một quá trình quan trọng hàng đầu trong việc chế biến dầu mỏ” [1].

Cơ sở lý thuyết của quá trình cracking xúc tác

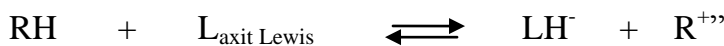
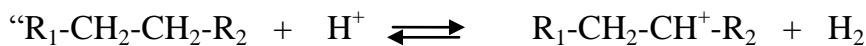
Phản ứng cracking xúc tác xảy ra theo các giai đoạn sau:

Giai đoạn 1: Hình thành cacbocation:

- “Cacbocation tạo ra do sự tác dụng của các olefin với các tâm axit Bronsted trên bề mặt xúc tác”:

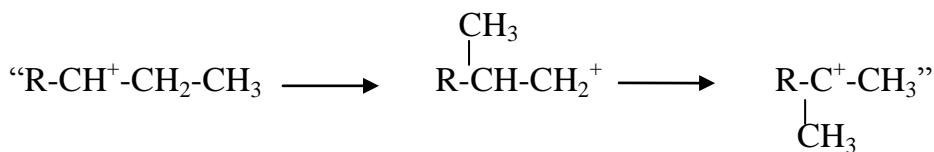


- “Cacbocation tạo ra do sự tác dụng của paraffin với tâm axit Bronsted và tâm axit Lewis của xúc tác”.



Giai đoạn 2: Biến đổi cacbocation:

- Chuyển dịch hydrua nội phân tử:

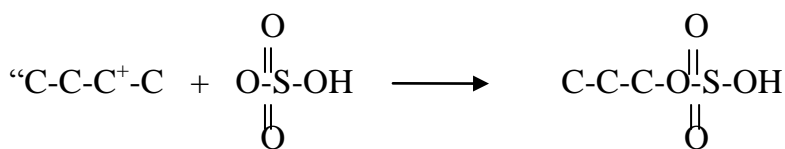


- Chuyển dịch hydrua liên phân tử:

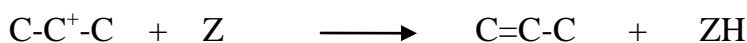


“Giai đoạn 3: Phản ứng làm mất cacbocation:

Các cacbocation phản ứng với các ion trái dấu”:



Các cacbocation có thể nhường H⁺”:



Hoặc:



Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cracking xúc tác

Bảng 1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cracking

| Quá trình | Đơn vị | FCC | DCC | SC |
|---------------------|----------------|----------|-----------|-----------|
| Nhiệt độ | ⁰ F | 950-1020 | 1020-1100 | 1400-1600 |
| Áp suất | atm | 1-2 | 1-2 | 1 |
| Xúc tác/nguyên liệu | g/g | 5-10 | 9-15 | - |
| Thời gian lưu | giây | 1-10 | 1-10 | 0.1-0.2 |

Ảnh hưởng của nguyên liệu

“Nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác bao gồm các phân đoạn có nhiệt độ sôi giới hạn trong khoảng 300-550⁰C. Các parafin sẽ cho hiệu quả cao nhất. Hydrocarbon thơm cho hiệu suất tạo xăng kém hơn và mức độ tạo cốc cao.

Trong nguyên liệu cracking xúc tác không được có mặt các phân đoạn có nhiệt độ sôi $\leq 200^0\text{C}$ vì phân đoạn này bị phân hủy sẽ tạo khí và giảm hiệu suất tạo xăng, diesel. Trong nguyên liệu không được chứa lượng lớn các hydrocarbon thơm đa vòng, nhựa, asphaten, cốc và các hợp chất chứa N, S, ... vì trong quá trình cracking xúc tác các chất này dễ ngưng tụ tạo cốc bám trên bề mặt xúc tác làm xúc tác nhanh giảm hoạt tính.

Nguyên liệu của quá trình cracking xúc tác phải chứa ít dị nguyên tố, nhất là không chứa nhiều V, Ni. [1]:

Cặn cacbon < 10% khối lượng
 Hàm lượng hydro > 11.2%
 Ni + V < 50 ppm”

Ảnh hưởng của nhiệt độ

“Trong quá trình cracking xúc tác, nhiệt độ ảnh hưởng đến hiệu suất, độ chuyển hóa và đến tỷ lệ các sản phẩm. Quá trình cracking xúc tác thường tiến hành trong khoảng nhiệt độ 450-520⁰C” [3].

“Khi nhiệt độ tăng thì tốc độ chuyển hóa nguyên liệu tăng làm cho hiệu suất các sản phẩm cracking xúc tác đều tăng. Nhưng nhiệt độ chỉ tăng đến một mức độ cho phép, nếu tăng quá cao thì hiệu suất tạo sản phẩm lỏng giảm xuống, còn hiệu suất tạo cốc và khí lại tăng mạnh”.

Khi nhiệt độ tăng thì thành phần các khí chứa từ 1-3 nguyên tử C tăng, còn chứa 4 nguyên tử C giảm.

Ảnh hưởng của áp suất

“Khi áp suất tăng, khả năng bay hơi của nguyên liệu giảm, lượng hơi nước và nhiệt đưa vào thiết bị phản ứng cùng với nguyên liệu phải lớn. Ngoài ra, khi tăng áp suất trong thiết bị phản ứng hiệu suất hydrocarbon parafin tăng lên, còn hiệu suất khí

C₁-C₃, olefin và hydrocacbon thơm giảm xuống. Việc tăng áp suất đối với quá trình cracking xúc tác không cho hiệu quả kinh tế cao, vì vậy quá trình này thường tiến hành ở điều kiện áp suất thường”.

Ảnh hưởng của thời gian lưu

“Thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng càng lâu, thì hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu càng cao, tuy nhiên sản phẩm phản ứng càng dễ ngưng tụ, các phản ứng trùng hợp càng dễ xảy ra với một tốc độ nhanh khiến cho quá trình tạo cốc dễ xảy ra và giảm hiệu suất tạo sản phẩm lỏng.

Thời gian lưu của nguyên liệu trong vùng phản ứng nhỏ, thì hiệu suất chuyển hóa nguyên liệu thấp, và thời gian để đạt đến các phản ứng mong muốn không đạt. Vậy, thời gian lưu của nguyên liệu phải hợp lý để đạt được hiệu suất phản ứng và các sản phẩm mong muốn”.

Ảnh hưởng của xúc tác

“Xúc tác có vai trò quan trọng, quyết định đến quá trình cracking. Xúc tác ảnh hưởng đến chế độ công nghệ của quá trình. Với mỗi sản phẩm mong muốn thì các quá trình cracking xúc tác phải tương ứng với một loại xúc tác thích hợp” [3], [6].

“Xúc tác dùng cho quá trình cracking có thành phần và cấu trúc phức tạp, phải đáp ứng các yêu cầu sau: hoạt tính xúc tác, độ chọn lọc, độ ổn định cao, bền nhiệt và bền thủy nhiệt, đảm bảo độ thuần nhất, bền với chất ngộ độc xúc tác, có khả năng tái sinh, dễ sản xuất và giá thành rẻ. Hoạt tính của xúc tác là yêu cầu quan trọng nhất trong quá trình cracking”.

“Xúc tác phải có độ chọn lọc cao để tăng hiệu suất của quá trình và đạt các sản phẩm mong muốn. Ví dụ, để thu được hiệu suất xăng là cao nhất, khí cracking có hàm lượng lớn các hydrocacbon có cấu trúc phân nhánh, hoặc là tạo ra các olefin bậc thấp cho quá trình tổng hợp hữu cơ”.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG S CỦA DẦU NHỒN THẢI

Để xác định hàm lượng S có một số phương pháp sau:

- Phương pháp ASTM D129 – S (phương pháp dùng bom). Phương pháp này được áp dụng để xác định tổng hàm lượng S trong mọi loại dầu với điều kiện hàm lượng S ít nhất là 1%. Nguyên tắc: bật tia lửa điện để đốt cháy một lượng nhỏ mẫu trong môi trường oxy ở áp suất cao. Sản phẩm cháy được thu lại, S ở dạng kết tủa bari sunfat và được đem cân [17].

- Phương pháp đèn (ASTM D1266) dùng để xác định hàm lượng S tổng có nồng độ từ 0,01 đến 0,4% trong các sản phẩm dầu lỏng có sử dụng đèn đốt. Xác định S trong các sản phẩm dầu mỏ có hàm lượng S cao ta không thể dùng phương pháp đốt trực tiếp mà phải dùng phương pháp pha trộn [17].

S có mặt trong dầu mỏ dưới dạng H₂S, mecaptan và những sản phẩm cháy SO₂, SO₃ là những chất ăn mòn, phá hoại sinh cảnh. Một trong những hợp chất S đáng quan tâm là H₂S. Kiểm tra định tính sự có mặt sunfua hydro (H₂S): Trộn 5ml mẫu với 5ml dung dịch NaOH 4% trong phễu chiết và lắc mạnh H₂S lúc đó ở dạng muối axit NaHS chuyển vào lớp kiềm. Sau khi phân lớp lấy khoảng 2-4 ml của phần dung dịch kiềm vào ống nghiệm cho tác dụng với khoảng 1ml axit HCl đặc và vừa lắc vừa đun nhẹ không cho sôi. Đặt giấy chỉ thị màu lên miệng ống nghiệm. Giấy chỉ thị màu chuẩn bị bằng cách thấm ướt giấy lọc bằng 10% dung dịch muối chì tan trong.

2.2. TỶ TRỌNG [17]

(Theo phương pháp ASTM D 1298-96; TCVN 6594 : 2000).

Ống đồng hình trụ, có đường kính trong của ống ≥ 25 mm so với đường kính ngoài của tỷ trọng kế. Chiều cao của ống đồng phải đủ để tỷ trọng kế nổi trong mẫu và đáy của tỷ trọng kế cách đáy của ống đồng ít nhất 25 mm. Đưa nhiệt độ ống đồng và nhiệt độ tỷ trọng kế gần bằng nhiệt độ mẫu thử.

Rót mẫu nhẹ nhàng vào ống đồng sao cho tránh tạo bọt và tránh sự bay hơi của các phân đoạn nhẹ sao cho đủ lượng để tỷ trọng kế nổi được và đọc được số. Gạt bỏ tất cả các bọt khí .

Đặt ống đồng chứa mẫu ở vị trí thẳng đứng, thả từ từ tỷ trọng kế thích hợp vào sao cho không chạm vào thành ống và để yên. Chú ý phần nổi của tỷ trọng kế không được ướt. Dùng nhiệt kế để khuấy mẫu sao cho bầu thủy ngân luôn ngập trong mẫu thử. Ngay sau khi số đọc của nhiệt kế ổn định, ghi lại nhiệt độ của mẫu chính xác đến 0,25⁰C sau đó lấy nhiệt kế ra.

Ấn tỷ trọng kế xuống khoảng hai vạch và sau đó thả tỷ trọng kế ra hoặc có thể xoay nhẹ để đưa tỷ trọng kế về trạng thái cân bằng, nổi tự do không chạm vào thành ống. Đặt mắt ngang bề mặt chất lỏng, đọc đúng vạch cắt của thang chia độ và mặt chất lỏng theo hai trường hợp: chất lỏng trong suốt và chất lỏng đục.

2.3. XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ CHỚP CHÁY

Xác định nhiệt độ chớp cháy có ý nghĩa rất quan trọng trong việc bảo quản, tồn chứa nhiên liệu và an toàn cháy nổ.

2.3.1. Nhiệt độ chớp cháy cốc hở [17]

Theo ASTM D 92-02; TCVN 2699-1995.

Xác định bằng thiết bị chớp cháy cốc hở Cleveland Open Cup - COC.

Quy trình xác định:

- Nạp dầu vào cốc đến vạch mức, không nạp cao hơn hoặc thấp hơn vạch mức.
- Cắm nhiệt kế vào giữa cốc, sao cho bầu nhiệt kế chạm đáy cốc rồi nhấc lên 2 – 3 mm.
- Gia nhiệt: ban đầu tốc độ gia nhiệt là 10⁰C/phút. Khi cách nhiệt độ chớp cháy dự đoán khoảng 40⁰C thì tốc độ gia nhiệt chậm hơn 4⁰/phút.
- Châm lửa thử: từ từ đưa ngọn lửa từ phía này qua phía đối diện của miệng cốc, song song với mặt cốc. Cứ mỗi khi tăng hai độ lại thử một lần.

2.3.2. Nhiệt độ chớp cháy cốc kín [17]

Theo ASTM D 93-02; TCVN 2693-1995.

Xác định bằng thiết bị chớp cháy cốc kín Pensky-Martens close Cup Tester.

Quy trình xác định của nhiệt độ chớp cháy cốc kín tương tự như quy trình xác định nhiệt độ chớp cháy cốc hở. Chỉ khác ở chỗ: nhiệt độ chớp cháy cốc kín được xác định trong điều kiện chén đựng mẫu được đậy nắp, nắp này được chỉ mở trong thời gian rất ngắn khi đưa ngọn lửa thử điếm chớp cháy vào; trong quá trình đo mẫu được khuấy liên tục.

Bảng 2.1 : Sai số cho phép của phép đo:

| Phép thử | Độ lặp lại | Độ tái lặp |
|----------------------------|------------------|-------------------|
| Nhiệt độ chớp cháy cốc hở | 8 ⁰ C | 17 ⁰ C |
| Nhiệt độ chớp cháy cốc kín | 5 ⁰ C | 10 ⁰ C |

2.4. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG H₂O [17]

Bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn theo ASTM D 95-99; TCVN 2692-1995.

Quy trình tiến hành:

- Lấy mẫu thử vào bình cất: tùy theo lượng H₂O có trong mẫu, ước tính lượng mẫu cần lấy vào trong cốc sao cho lượng H₂O thu được phù hợp với ống thu hồi H₂O.

- Thêm một lượng dung môi cần thiết vào bình chưng cất. Dung môi này cần phải được cất ra với H₂O trong mẫu. Mặt khác, H₂O và dung môi không hòa tan với nhau ở trạng thái lỏng.

- Cho tâm sôi vào bình chưng cất nguội.
- Lắp đặt dụng cụ theo quy chuẩn chú ý các vấn đề sau:
 - Ống bẫy H₂O cắm sâu trong bình chưng 15 – 20 mm.
 - Mép sát ống sinh hàn đối diện với lỗ giữa ống thu hồi H₂O.
 - Phía trên ống sinh hàn có lắp miếng chống ẩm hoặc miếng bông khô để tránh ảnh hưởng hơi ẩm của không khí ngưng tụ.

- Tăng nhiệt với tốc độ 2 – 3 giọt/giây. Khi chưng cất, dung môi cùng với H₂O được ngưng tụ và H₂O liên tục được tách ra ở ống thu hồi H₂O. H₂O nằm lại ở phần đuôi của ống thu hồi H₂O, còn dung môi ở lớp trên chảy qua trở lại bình chưng cất.

- Kết thúc chưng cất khi mức H₂O trong ống đong thu hồi H₂O không tăng trong khoảng 5 phút. Thời gian thử nghiệm trong khoảng 30 - 60 phút, không nên kéo dài quá vì sẽ có ảnh hưởng ngưng ẩm của không khí sẽ làm kết quả sai lệch.

- Tính kết quả hàm lượng H₂O (% khối lượng):

$$H_2O, \% = 100 \frac{V}{M} \quad (2.1)$$

Trong đó:

V : thể tích H₂O hứng được.

M : khối lượng hay thể tích mẫu.

Đánh giá kết quả: lượng H₂O thu được sau 2 lần thử nghiệm không khác nhau quá một vạch chia của ống thu hồi H₂O.

Bảng 2.2. Đánh giá kết quả xác định hàm lượng H₂O

| Lượng H ₂ O thu được | Độ lặp lại | Độ tái lặp |
|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 0,0 – 0,1 ml | 0,1 ml | 0,2 ml |
| 1,1 – 25 ml | 0,1 ml hoặc 2% giá trị trung bình | 0,2 ml hoặc 10% giá trị trung bình |

2.5. ĐỘ NHỚT ĐỘNG HỌC

Độ nhớt được xác định theo công thức [13]: $V = k.t$ (2.2)

Trong đó:

k – là hằng số nhớt kế.

t – là thời gian chảy của mặt khum của dầu (tính bằng giây) trong nhớt kế từ vạch 1 đến vạch 2 của bầu đo. Thời gian chảy của dầu không được quá nhanh hoặc quá chậm (200 – 800 giây).

2.6. NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC

Nhiệt độ đông đặc được xác định theo ASTM D 97(TCVN 3753-1995).

Nhiệt độ đông đặc thường thấp hơn điểm đục từ 4,5 – 5,5⁰C cũng có khi từ 8 - 11⁰C tùy loại nhiên liệu.

2.7. CẶN CACBON [17]

Cặn C được xác định theo phương pháp ASTM D 189 (TCVN 2704-1995) và được sử dụng rộng rãi với các nhiên liệu.

$$\text{Cặn C (X\%)} = 100 \frac{m_2 - m_1}{w} \quad (2.3)$$

Trong đó:

m_2 – khối lượng chén có cặn cốc tạo thành, g.

m_1 – khối lượng chén sứ ban đầu, g.

w – khối lượng mẫu thử nghiệm, g.

CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quy trình xử lý ban đầu dầu thải có hàm lượng S cao theo phương pháp rửa kiềm được tiến hành như sau:

Ban đầu, dầu nhờn thải được tách cặn, tạp chất cơ học, nước bằng phương pháp lắng tách cơ học sơ bộ rồi đưa vào bình phản ứng có gắn máy khuấy, thiết bị gia nhiệt và sinh hàn hồi lưu. Nhiệt độ tăng đều khoảng 2- 3°C/phút, và khuấy trộn mạnh. Bổ sung kiềm và duy trì ở nhiệt độ phản ứng cùng với khuấy trộn để thực hiện việc loại bỏ S, loại bỏ các hợp chất chứa S trong dầu thải. Sau một thời gian phản ứng, ngừng gia nhiệt, ngừng khuấy và để lắng trong vòng 6-8h, tách lấy phần dầu bên trên. Phần dầu được rửa nước nóng ở 55- 60°C đến khi trung tính thì chuyển sang thiết bị gia nhiệt. Dầu nhờn được tăng đến nhiệt độ 100-105°C cùng với khuấy trộn để đuổi H₂O thu để được dầu đã xử lý S.

3.1. CÁC CHỈ TIÊU CỦA DẦU NHỜN THẢI

Nguyên liệu dầu nhờn thải lấy từ tàu M/V Comatce Sun, tải trọng 14.000 DWT. Tiến hành đo các chỉ tiêu hóa lý 03 mẫu dầu thải nguyên liệu M1, M2, M3- lấy từ các vị trí khác nhau. Kết quả thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Chỉ tiêu kĩ thuật của các mẫu dầu thải ban đầu

| TT | Chỉ tiêu | Kết quả | | |
|----|---------------------------|---------|-------|-------|
| | | M1 | M2 | M3 |
| 1 | Màu dầu | đen | đen | đen |
| 2 | Tỉ trọng | 0,899 | 0,912 | 0,930 |
| 3 | Độ nhớt 40°C, cSt | 106 | 133 | 191 |
| 4 | Độ nhớt 100°C, cSt | 11 | 14,5 | 17,1 |
| 5 | Điểm chớp cháy, °C | 150 | 183 | 189 |
| 6 | Chỉ số axit TAN, mg KOH/g | 1,98 | 1,40 | 2,41 |
| 7 | Điểm đông đặc, °C | - 3 | - 3 | 0 |
| 8 | Hàm lượng nước, % kl | 3,65 | 4,99 | 3,36 |
| 9 | Cặn cacbon, % kl | 1,81 | 2,90 | 2,98 |
| 10 | Tạp chất cơ học, % kl | 2,3 | 2,75 | 1,98 |
| 11 | Hàm lượng S, % kl | 1,54 | 1,76 | 1,59 |

3.2. KHẢO SÁT CÁC THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ CỦA QUÁ TRÌNH RỬA KIỀM

3.2.1. Ảnh hưởng của tác nhân kiềm tới hiệu quả xử lý

a. Ảnh hưởng của các loại kiềm khác nhau tới hiệu quả xử lý

Chúng tôi tiến hành phản ứng trong điều kiện khác nhau, với lượng dầu nhờn thải 200ml, nhiệt độ xử lý 60°C, thời gian thực hiện 10 phút, khuấy với tốc độ 50 vòng/phút, lượng dung dịch kiềm bằng 10% khối lượng dầu nhờn thải.

Nhằm tăng hiệu suất, chúng tôi bổ sung lựa chọn một số chất làm tăng khả năng tan vào kiềm như: CH_3OH , $i - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ với 4% khối lượng. Thành phần các thử nghiệm: Thí nghiệm (TN) 1: (dd) NaOH 20%; Thí nghiệm 2: dd KOH 20%; Thí nghiệm 3: dd NaOH 20% + $i - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; Thí nghiệm 4: dd NaOH 25%; Thí nghiệm 5: dd NaOH 20% + CH_3OH ; Thí nghiệm 6: dd NaOH 20% + $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$; Thí nghiệm 7: dd NaOH 15%.

Bảng 2. Ảnh hưởng của các loại tác nhân kiềm khác nhau tới hiệu quả xử lý S

| | | TN 1 | TN 2 | TN 3 | TN 4 | TN 5 | TN 6 | TN 7 |
|-------------------|--------|-------|-------|--------|-------|--------------|-------|------|
| S, % kl | Mẫu M1 | 1,37 | 1,47 | 1,30 | 1,44 | 1,18 | 1,19 | 1,52 |
| | Mẫu M2 | 1,55 | 1,69 | 1,46 | 1,63 | 1,34 | 1,36 | 1,60 |
| | Mẫu M3 | 1,41 | 1,52 | 1,37 | 1,499 | 1,24 | 1,25 | 1,46 |
| Hiệu quả xử lý, % | Mẫu M1 | 11,04 | 4,545 | 15,588 | 6,49 | 23,38 | 22,73 | 1,30 |
| | Mẫu M2 | 11,9 | 3,98 | 17,05 | 7,39 | 23,87 | 22,73 | 9,09 |
| | Mẫu M3 | 11,32 | 4,408 | 13,84 | 5,72 | 22,02 | 21,38 | 8,18 |

Nhận xét: NaOH có hiệu quả cao hơn so với KOH cùng nồng độ. Khi dùng NaOH trên 30% xuất hiện hiện tượng mỡ hóa dầu thải. Dung dịch NaOH 20 % cho hiệu quả xử lý là cao hơn so với dùng NaOH 15% và 25%.

Nếu dùng $i - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, CH_3OH cho hiệu quả cao hơn so với không sử dụng. Khi dùng NaOH 20% + $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ thu được dầu thải có hàm lượng S thấp nhất, hiệu quả xử lý cao nhất. Tuy nhiên, TN5 (dd NaOH 20% + CH_3OH) có hiệu quả kinh tế hơn so với TN 6 mà kết quả xử lý đạt được gần giống nhau. Vậy, chúng tôi dùng CH_3OH làm chất tăng tan và dung dịch NaOH 20% + CH_3OH được lựa chọn để loại bỏ S trong dầu thải.

b. Ảnh hưởng của thành phần chất tăng tan trong tác nhân kiềm

Chúng tôi làm các thí nghiệm loại bỏ S cho mẫu M1 bằng các tác nhân kiềm với thành phần chính là dd NaOH 20% cùng với chất tăng tan CH₃OH chiếm lần lượt 5%, 10% và 15% khối lượng trong tác nhân kiềm. Kết quả thu được như sau.

Bảng 3. Ảnh hưởng của hàm lượng metanol tới hiệu quả của quá trình

| | 5% CH ₃ OH | 10 % CH ₃ OH | 15 % CH ₃ OH |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| S trước xử lý, % kl | 1,55 | 1,55 | 1,55 |
| S sau xử lý, % kl | 1,20 | 1,07 | 1,07 |
| Hiệu quả xử lý, % | 22,58 | 30,97 | 30,97 |

Như vậy, khi tăng hàm lượng CH₃OH trong tác nhân kiềm thì hiệu quả xử lý S tăng, nhưng khi dùng quá 10% khối lượng thì hiệu quả xử lý S không tăng. Do đó, chúng tôi dùng dung dịch CH₃OH với 10% kl trong tác nhân dd NaOH 20%.

c. Ảnh hưởng của tỷ lệ tác nhân kiềm so với dầu thải

Lượng dầu nhờn thải là 200ml. Tác nhân kiềm là dd NaOH 20% + 10%kl CH₃OH, nhiệt độ phản ứng 60°C, thời gian phản ứng 10 phút, tốc độ khuấy 50 vòng/phút. Thực hiện với các tác nhân kiềm chiếm 2,4,6,8,10,12% khối lượng so với dầu nhờn thải. Kết quả thu được như sau:

Bảng 4. Ảnh hưởng của lượng tác nhân kiềm tới hiệu quả của quá trình

| | | <i>Lượng tác nhân kiềm so với dầu thải, % kl</i> | | | | | |
|--------------------------|--------|--|-------|-------|-------|--------------|-------|
| | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| <i>S, % kl</i> | Mẫu M1 | 1,25 | 1,23 | 1,16 | 1,06 | 1,04 | 1,03 |
| | Mẫu M2 | 1,41 | 1,37 | 1,32 | 1,19 | 1,16 | 1,18 |
| | Mẫu M3 | 1,31 | 1,26 | 1,22 | 1,13 | 1,12 | 1,12 |
| <i>Hiệu quả xử lý, %</i> | Mẫu M1 | 18,83 | 20,13 | 24,67 | 31,17 | 32,47 | 33,12 |
| | Mẫu M2 | 19,89 | 22,16 | 25,00 | 32,39 | 34,09 | 32,95 |
| | Mẫu M3 | 17,61 | 20,75 | 23,27 | 28,93 | 29,56 | 29,56 |

Kết quả của bảng 4 cho thấy khi lượng kiềm tăng thì S trong dầu nhờn giảm, hiệu quả xử lý S càng cao. Tuy nhiên, khi lượng kiềm lớn hơn 10% khối lượng dầu nhờn thì S giảm không đáng kể. Ở mẫu M2, khi lượng kiềm là 12% thì hỗn hợp phản

ứng đặc hơn rõ rệt làm cho hiệu quả xử lý S giảm và hàm lượng S sau xử lý còn cao hơn so với dùng kiềm 10%.

Vậy, chúng tôi dùng kiềm 10% khối lượng so với dầu thải cần xử lý để thực hiện các phản ứng tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý

Chúng tôi tiến hành các thí nghiệm với lượng dầu nhờn thải 200ml, tác nhân là dd NaOH 20% + CH₃OH, tác nhân kiềm chiếm 10% khối lượng của dầu nhờn thải, tốc độ khuấy 50 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Nhiệt độ tiến hành trong khoảng từ 30 – 80°C. Kết quả thu được ở bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả quá trình xử lý S

| | | Nhiệt độ, °C | | | | | |
|-------------------|--------|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| | | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Hàm lượng S, % kl | Mẫu M1 | 1,35 | 1,25 | 1,07 | 0,97 | 0,95 | 0,93 |
| | Mẫu M2 | 1,46 | 1,31 | 1,18 | 1,00 | 0,98 | 0,98 |
| | Mẫu M3 | 1,39 | 1,29 | 1,14 | 0,96 | 0,94 | 0,95 |
| Hiệu quả xử lý, % | Mẫu M1 | 12,34 | 18,83 | 30,52 | 37,01 | 38,31 | 39,61 |
| | Mẫu M2 | 17,05 | 25,57 | 32,95 | 43,18 | 44,32 | 44,32 |
| | Mẫu M3 | 12,58 | 18,87 | 28,30 | 39,62 | 40,88 | 40,25 |

Từ các kết quả phân tích thấy rằng nhiệt độ phản ứng thích hợp nhất là ở 60°C.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý

Tiến hành các thí nghiệm với lượng dầu nhờn thải 200ml, tác nhân là dd NaOH 20% + 10% CH₃OH, tác nhân kiềm chiếm 10% khối lượng của dầu nhờn thải, tốc độ khuấy 50 vòng/phút, nhiệt độ xử lý là 60°C. Thời gian xử lý từ 5 – 30 phút. Kết quả thu được ở bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu quả quá trình xử lý S

| | | Thời gian, phút | | | | | |
|--------------------------|--------|-----------------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| <i>S, % kl</i> | Mẫu M1 | 1,35 | 0,95 | 0,81 | 0,67 | 0,67 | 0,66 |
| | Mẫu M2 | 1,47 | 0,99 | 0,84 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| | Mẫu M3 | 1,42 | 0,96 | 0,81 | 0,74 | 0,73 | 0,72 |
| <i>Hiệu quả xử lý, %</i> | Mẫu M1 | 12,34 | 38,31 | 47,40 | 56,49 | 56,49 | 57,14 |
| | Mẫu M2 | 16,48 | 43,75 | 52,27 | 57,39 | 57,39 | 57,39 |
| | Mẫu M3 | 10,69 | 39,62 | 49,06 | 53,46 | 54,09 | 54,72 |

Như vậy, thời gian xử lý tối ưu là 20 phút.

3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tiến hành các thí nghiệm với lượng dầu nhờn thải 200ml, tác nhân là dd NaOH 20% + 10% CH₃OH, tác nhân kiềm chiếm 10% khối lượng của dầu nhờn thải, nhiệt độ xử lý là 60°C với thời gian xử lý từ 5 – 30 phút. Tốc độ khuấy từ 100 vòng/phút – 200 vòng/phút. Kết quả thu được ở bảng 7.

Bảng 7. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới hiệu quả xử lý S

| | | Tốc độ khuấy, vòng/phút | | | | | |
|--------------------------|--------|-------------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| | | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
| <i>S, % kl</i> | Mẫu M1 | 1,25 | 0,83 | 0,69 | 0,58 | 0,58 | 0,57 |
| | Mẫu M2 | 1,33 | 0,89 | 0,76 | 0,61 | 0,61 | 0,58 |
| | Mẫu M3 | 1,24 | 0,81 | 0,75 | 0,59 | 0,59 | 0,59 |
| <i>Hiệu quả xử lý, %</i> | Mẫu M1 | 18,83 | 46,10 | 55,19 | 62,34 | 62,34 | 62,99 |
| | Mẫu M2 | 24,43 | 49,43 | 56,82 | 65,34 | 65,34 | 67,05 |
| | Mẫu M3 | 22,01 | 49,06 | 52,83 | 62,89 | 62,89 | 62,89 |

Khi tốc độ khuấy thì hiệu quả xử lý tăng, tuy nhiên khi tốc độ khuấy lớn hơn 160 vòng/phút thì hiệu quả xử lý tăng không đáng kể. Từ đó, chúng tôi chọn tốc độ khuấy 160 vòng/phút cho quá trình xử lý lưu huỳnh.

3.3. CÁC CHỈ TIÊU HÓA, LÝ CỦA CÁC MẪU DẦU SAU XỬ LÝ RỬA KIỀM

Tiến hành các thí nghiệm với lượng dầu nhờn thải 200ml, tác nhân là dd NaOH 20% + 10% CH₃OH, tác nhân kiềm chiếm 10% khối lượng của dầu nhờn thải, nhiệt độ xử lý là 60°C với thời gian xử lý từ 5 – 30 phút. Tốc độ khuấy từ 160 vòng/phút

Các thí nghiệm được thực hiện cho cả 3 mẫu M1, M2, M3. Kết quả thu được ở bảng 8.

Bảng 8. Tính chất hóa lý của các mẫu dầu nhờn thải đã xử lý S

| TT | Chỉ tiêu | Đơn vị | Kết quả | | |
|----|-----------------|----------|---------|-------|-------|
| | | | M1 | M2 | M3 |
| 1 | Màu dầu | - | đen | 8,0 | đen |
| 2 | Tỉ trọng | - | 0,890 | 0,910 | 0,915 |
| 3 | Độ nhớt 40°C | cSt | 104 | 130 | 214 |
| 4 | Độ nhớt 100°C | cSt | 11,98 | 14,89 | 19,41 |
| 5 | Điểm chớp cháy | °C | 185 | 188 | 183 |
| 6 | Chỉ số axit TAN | mg KOH/g | 0,40 | 0,45 | 0,32 |
| 7 | Điểm đông đặc | °C | - 5 | - 5 | - 5 |
| 8 | Hàm lượng nước | % kl | 0,70 | 0,85 | 0,70 |
| 9 | Cặn cacbon | % kl | 1,20 | 1,70 | 2,00 |
| 10 | Tạp chất cơ học | % kl | 0,30 | 0,31 | 0,30 |
| 11 | Hàm lượng S | % kl | 0,55 | 0,58 | 0,56 |

Kết quả ở bảng 8 cho thấy dầu nhờn thải sau khi xử lý có hàm lượng S thấp, hàm lượng cặn C, lượng tạp chất cơ học đều giảm. Dầu nhờn thải sau khi xử lý có thể dùng làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác.

KẾT LUẬN

Sau một thời gian nghiên cứu phương pháp rửa kiềm cho hiệu quả xử lý S tới trên 60% chúng tôi thu được các kết quả với các thông số công nghệ như sau:

- Tác nhân kiềm: dung dịch NaOH 20% + 10% khối lượng CH₃OH;
- Hàm lượng kiềm: 10% kl dầu nhờn thải;
- Nhiệt độ phản ứng tốt nhất: 60°C;
- Thời gian phản ứng tối ưu: 20 phút;
- Tốc độ khuấy tối ưu: 160 vòng/phút.

Dầu nhờn thải sau xử lý có hàm lượng S thấp (0,5-0,6% khối lượng), có thể dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. **TS. Phan Tử Bằng** (2002), *Giáo trình công nghệ lọc dầu*, Nhà xuất bản Xây dựng, Hà Nội.
- [2]. **TS. Phan Tử Bằng** (2002), *Giáo trình hóa học dầu mỏ và khí tự nhiên*, Nhà xuất bản Giao thông vận tải.
- [3]. **GS. C.Kajas** (2003), *Dầu mỡ bôi trơn*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. **Lê Văn Hiếu**, 2006, *Công nghệ chế biến dầu mỏ*, Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội.
- [5]. **Đinh Thị Ngọc**, 2006, *Hóa học dầu mỏ và khí*, Nhà xuất bản KHKT, Hà Nội
- [6]. **GS.TSKH Nguyễn Hữu Phú** (2005), *Cracking xúc tác*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [7]. **Kiều Đình Kiểm** (1999), *Các sản phẩm và hóa dầu*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [8]. **Firas Awaja, Dumitru Pavel** (2006), *Design aspects of used lubricating oil re-refining*, Elsevier B.V, Elsevier's science and Technology rights department in Oxford, UK.
- [9]. **Mueller Associated** (1989), *Waste oil, Reclaiming technology, Utilization and disposal*, Noyes data corporation, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [10]. **R.M Mortier, S.T Orszulik** (1992) *Chemistry and Technology of Lubricants*, Blackie, Glasgow and VHC Publishers, Inc., NY.
- [11]. **Bruce C.Gates, Jams R.Katzer, G.C.A.Schuit** (1979), *Chemistry of catalytic processes*, McGraw – Hill, Inc.
- [12]. **Coma, Dchille's.A.V** (2000), *Current viewson the mechanism of catalytic cracking, Microporous and mesopous material*, 35 -36.
- [13]. **Wojciechowski B.W., Coma A.** (1986), *Catalytic cracking*, Dekker, NewYork.
- [14]. **A R Lansdown, M J Neale, T A Polak and M Priest**, *Lubrication and Lubricant Selection*, Professional Engineering Publishing Limited London and Bury St Edmunds, UK.
- [15]. **Reza Sadeghbeigi** (2000), *Fluid catalytic cracking handbook*, Guft Publishing Company, Houston, TX.
- [16]. **Franklin Associates, Ltd and PEDCo Enviromental, Inc** (1983), *Evoluation of Health and Enviromental Problems and Associated with the Use of Waste oil a Dust suppressant*, Enviromental Protection Agency, Washington DC.
- [17]. <http://www.astm.org/>

MỤC LỤC

| | Trang |
|--|--------------|
| Mở đầu | 1 |
| CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN | 2 |
| 1.1. Dầu động cơ | 2 |
| 1.1.1. Giới thiệu chung | 2 |
| 1.1.2. Một số sản phẩm dầu bôi trơn động cơ Diesel sử dụng trên thị trường Việt Nam hiện nay | 2 |
| 1.2. Dầu thải và các phương pháp tái sinh dầu nhờn thải | 3 |
| 1.3.3. Tình hình dầu nhờn thải hiện nay | 3 |
| 1.3.4. Phân loại dầu nhờn thải | 4 |
| 1.3.5. Các tính chất của dầu thải | 4 |
| 1.3.6. Ảnh hưởng của dầu bôi nhờn thải đến môi trường | 4 |
| 1.4. Các phương pháp, công nghệ tái sinh dầu nhờn thải hiện nay | 5 |
| 1.4.1. Các công nghệ tái sinh dầu trên thế giới | 5 |
| 1.4.2. Các quá trình tái sinh dầu ở Việt Nam | 7 |
| CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM | 11 |
| 2.1. Xác định hàm lượng lưu huỳnh của dầu nhờn thải | 11 |
| 2.2. Tỷ trọng | 11 |
| 2.3. Xác định nhiệt độ chớp cháy | 12 |
| 2.4. Xác định hàm lượng nước | 12 |
| 2.5. Độ nhớt động học | 13 |
| 2.6. Điểm đông đặc | 14 |
| 2.7. Cặn cacbon | 14 |
| CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 15 |
| 3.1. Các chỉ tiêu hóa lý của dầu nhờn thải | 15 |
| 3.2. Khảo sát các thông số công nghệ của quá trình rửa kiềm | 16 |
| 3.2.1. Ảnh hưởng của tác nhân kiềm tới hiệu quả xử lý | 16 |
| 3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý | 18 |
| 3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý | 18 |

| | |
|--|----|
| 3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy | 19 |
| 3.3. Chỉ tiêu hóa lý của các mẫu dầu sau xử lý rửa kiềm | 20 |
| KẾT LUẬN | 21 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 22 |