



## Tổng hợp và ứng dụng phụ gia polymer làm giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô trong khai thác, vận chuyển

### Synthesis and application of polyer additive system for reducing the pour point depressant of crude oil in exploitation, transportation

Dao Quoc Tuy<sup>1,\*</sup>, Dao Viet Than<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Life Science, Hanoi University of Science and Technology

\*Email: [tuy.daoquoc@hust.edu.vn](mailto:tuy.daoquoc@hust.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 31/3/2024

Accepted: 20/5/2024

Published: 30/6/2024

#### Keywords:

Additives, PPD, WAT, Crude oil

#### ABSTRACT

Problems encountered when exploiting and transporting crude oil containing solid paraffins is that it easily crystallizes under normal temperature, causing many challenges such as paraffin wax deposition, reduced flow rate, gel formation, loss of pipe pressure... When the crude oil temperature is below the wax appearance temperature (WAT), paraffin will precipitate and separate from the oil. Many solutions that have been and are being used such as insulation, mechanical, thermal, chemical methods, using wax inhibitors - pour point depressants (PPD) and dispersants... The method of using additives to increase solidification temperature or inhibit wax, improve the rheology of crude oil and reduce paraffin deposition is considered one of the most effective method.

In this study, polymers made from a combination of three monomers, behenyl acrylate, stearyl methacrylate and vinyl acetate, were studied to find the most optimal combination for the purpose of manufacturing pour point lowering additives for oils.

## 1. Giới thiệu chung

Một trong những vấn đề thường gặp phải khi khai thác, vận chuyển dầu thô chứa nhiều n-parafin rắn đó là các n-parafin này dễ bị kết tinh trong điều kiện nhiệt độ thường, gây ra nhiều thách thức như lắng đọng sáp parafinic, giảm tốc độ dòng chảy, tạo gel, mất áp suất đường ống, hoặc thậm chí gây tắc đường ống hoàn toàn [1].

Thành phần dầu thô của các mỏ dầu khai thác thuộc Vietsopetro có hàm lượng paraffin nằm trong khoảng từ 17-27%, nhiệt độ đông đặc trong khoảng từ 29-36oC (là loại dầu có độ nhớt và nhiệt độ đông đặc

cao), trong khi nhiệt độ nước biển dao động trong khoảng từ 25 – 28°C [2]. Do đó, để vận chuyển dầu thô giàu n-parafin rắn, nhiều phương án đã được đưa ra để ngăn chặn, hạn chế hiện tượng lắng đọng này như: phương pháp cách nhiệt, cơ học, nhiệt, hóa học, sử dụng chất ức chế sáp – các chất hạ điểm đông đặc (pour point depressants – PPD), chất phân tán và các phương pháp khác như sử dụng từ trường, sốc lạnh, sóng siêu âm, vi khuẩn...[2]. Trong đó, phương pháp sử dụng các phụ gia làm hạ nhiệt độ đông đặc hay ức chế sáp, cải thiện tính lưu biến của dầu thô và giảm lắng đọng parafin được coi là một trong những phương pháp hiệu quả và kinh tế hơn cả, hiện đang rất được quan tâm nghiên cứu [3, 4].

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.039>

Nguyên lý của phương pháp này là sử dụng polyme hoặc copolyme phân cực với cấu trúc và kích thước thích hợp, khi tan trong dầu thô sẽ tương tác với các parafin rắn, làm gián đoạn sự phát triển tinh thể của chúng, hoặc ức chế sự hình thành tinh thể thông qua thay đổi hình thái của sáp [5, 6].

Trong công trình này, các copolymer tạo thành từ tổ hợp ba monomer là behenyl acrylat, stearyl metacrylat và vinyl axetat sẽ được nghiên cứu để tìm ra sự kết hợp tối ưu nhất cho mục đích chế tạo phụ gia hạ điểm đông đặc cho dầu thô tại Việt Nam. Sản phẩm polymer tổng hợp được đã tiến hành pha chế với dung môi để sử dụng làm phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc cho dầu thô, kết quả thực nghiệm cho thấy, khi pha phụ gia vào dầu thô đã có thể giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô từ 36°C xuống còn 24°C.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Monome: stearyl metacrylat, lauryl acrylat, behenyl acrylat, lauryl metacrylat và behenyl metacrylat - BASF, Đức. Monome vinyl axetat - Sigma Aldrich, Merck Đức. Chất khơi mào: 2,2'-azobis(isobutyronitril) (AIBN) - Sigma Aldrich, Merck, Đức. Dung môi: Solvent-100 hay Solvesso 100 (một hỗn hợp các hydrocacbon thơm (thành phần chính là C9) - Exxon Mobile, Mỹ. Etanol, tert-butanol (TBA) - Sigma Aldrich, Merck, Đức.

### Dụng cụ

Quá trình tổng hợp polymer được thực hiện trong bình cầu có gắn cánh khuấy, sinh hàn hồi lưu, bộ phận sục khí nitơ và nhiệt kế, được đặt vào trong hệ thống điều nhiệt (hình 1).



Hình 1: Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp polymer

### Quy trình tổng hợp polymer

Monomer hoặc hỗn hợp monomer nguyên liệu và dung môi được nạp vào bình phản ứng, được khuấy với tốc độ nhất định.

Nồng độ monome khác nhau thay đổi từ 15, 30, 45 đến 60 g Behenyl acrylate trong 45 g dung môi Solvent 100. Các monomer Stearyl methacrylate, Vinyl acetate sẽ được cho vào với lượng thay đổi nhưng luôn giữ một tỷ lệ khối lượng cố định là Behenyl acrylate/ Stearyl methacrylate/ Vinyl acetate = 15/2/2

Hệ thống bình phản ứng được hút chân không trong vòng 30 phút để loại bỏ không khí. Hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt tới nhiệt độ nhất định trước khi thêm chất khơi mào. Sản phẩm sau phản ứng được pha loãng thành dung dịch 40% trong dung môi Solvent 100.

Quá trình tách polymer để tính toán hiệu suất phản ứng được thực hiện như sau: lấy dung dịch sau phản ứng pha loãng trong etanol (hoặc tert-butanol) để thu được kết tủa polymer, vì polymer không tan trong các dung môi này, nhưng lại hòa tan các monomer và chất khơi mào. Lọc kết tủa, tinh chế sản phẩm hai lần bằng cách hòa tan trong Solvent 100 và kết tủa lại trong etanol (hoặc tert-butanol).

Kết tủa sau đó được sấy khô ở 45°C trong ít nhất 12 giờ để thu sản phẩm polymer dùng cho việc xác định các đặc trưng như: khối lượng phân tử trung bình và độ đa phân tán bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC); xác định hình thái học bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM); xác định thành phần nguyên tố bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX); xác định cấu trúc phân tử bằng phổ hồng ngoại (FT-IR) và phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR:  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR); xác định độ bền nhiệt bằng phương pháp phân tích nhiệt TG-DSC.

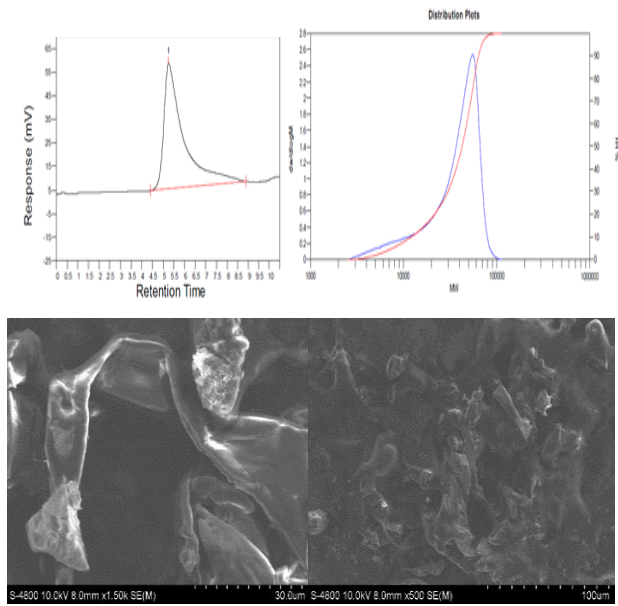
Nhiệt độ đông đặc của dầu thô được xác định thông qua phương pháp phổ phân tích nhiệt quét vi sai (DSC)

## 3. Kết quả và thảo luận

Kế thừa kết quả từ các công trình đã được công bố [3, 5, 6]. Sản phẩm polymer (BK01) trong công trình này được tổng hợp từ 3 monomer bao gồm: behenyl acrylat, stearyl metacrylat và vinyl axetat. Khối lượng phân tử trung bình khối  $\overline{M}_w$  của sản phẩm BK01 được xác định qua phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC), với giản đồ GPC được biểu diễn trong Hình 2.

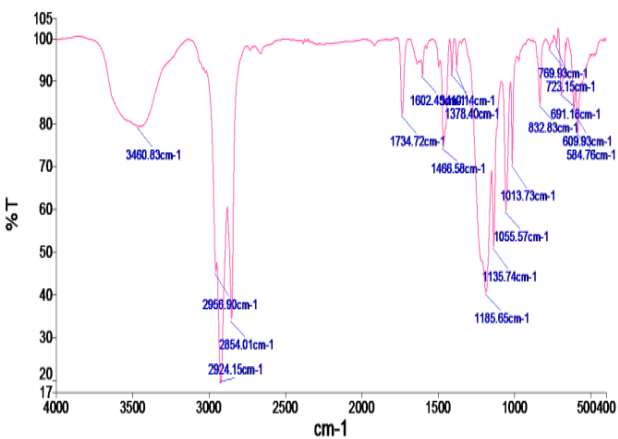
Kết quả cho thấy, polymer BK01 có  $\overline{M}_w$  đạt 40.238 dalton,  $\overline{M}_n$  đạt 25.195 dalton và PDI đạt 1,597. Việc tạo ra được KLPT vừa phải và độ đa phân tán hợp lý hứa hẹn sẽ giúp polymer BK01 có hiệu quả cao trong việc giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô. Có thể cho rằng, các phân tử polymer này đủ lớn để tạo ra hiệu ứng không gian cản trở quá trình kết tinh của tinh thể sáp parafin, nhưng không quá lớn để có thể phân tán dễ dàng trong dung môi cũng như trong dầu thô, tạo hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc.

Nguyên nhân polymer BK01 có KLPT khối vừa phải và chỉ số PDI thấp đã được giải thích là do sự kết hợp quá trình polymer hóa behenyl acrylat với một monomer mạch dài phản ứng chậm là stearyl metacrylat, và một monomer mạch rất ngắn, phản ứng nhanh là vinyl axetat. Sự kết hợp này tận dụng được ưu điểm của cả ba loại monomer, đồng thời hạn chế nhược điểm của chúng, vì thế tạo ra một loại polymer có các tính chất mong muốn. Ảnh SEM của polymer BK01 được thể hiện như trong Hình 2.



Hình 2: Giải đồ GPC và SEM của polymer BK01

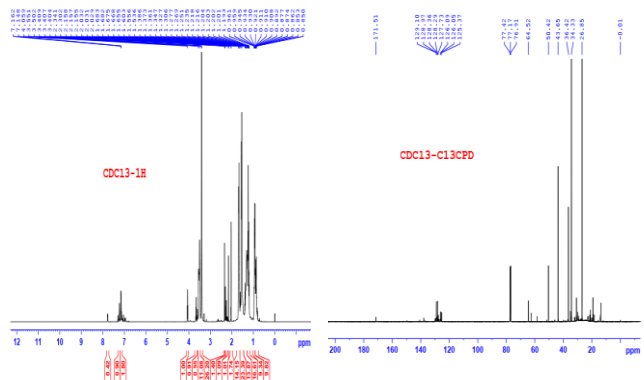
Ảnh SEM của BK01 tại các độ phóng đại khác nhau cho thấy đây là một loại polyme cấu thành bởi hạt polymer kết tụ thành các đám vô định hình có hình dạng tự do, tuy nhiên lại phân bố khá đồng đều. Thành phần nguyên tố của BK01 được xác định qua phổ EDX, kết quả chỉ ra polymer BK01 chỉ chứa C và O với các hàm lượng tương ứng là 80,54% và 19,46%. Phổ FT-IR của polymer OP 01 được thể hiện như trong Hình 3.



Hình 3: Phổ FT-IR của polymer BK01

Từ kết quả phổ FT-IR cho thấy BK01 chứa các nhóm chức đặc trưng với đại diện là các pic như sau: hai pic đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> tại số sóng 2924,15 cm<sup>-1</sup> và 2854,01 cm<sup>-1</sup>; pic đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=O trong este tại số sóng 1734,72 cm<sup>-1</sup>; pic đặc trưng cho dao động biến dạng bất đối xứng của các nhóm CH<sub>3</sub> và CH<sub>2</sub> tại số sóng 1466,58 cm<sup>-1</sup>; pic đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C-O-C trong este tại số sóng 1185,65 cm<sup>-1</sup>; pic đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm C-H tại số sóng 723,15 cm<sup>-1</sup>. Tín hiệu của nhóm C-CH<sub>3</sub> thấp, do việc sử dụng hỗn hợp stearyl metacrylat và vinyl axetat đã hạn chế mật độ các nhóm này trong polyme sản phẩm [7, 8, 9].

Các phổ NMR-<sup>1</sup>H và NMR-<sup>13</sup>C của polymer BK01 cũng được thể hiện trong Hình 4.

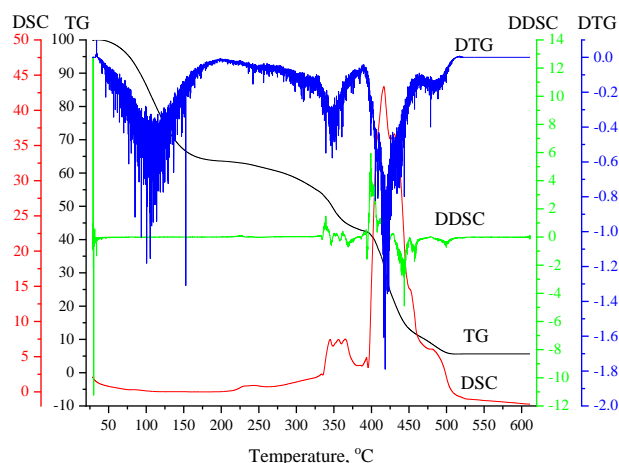


Hình 4: Phổ NMR-<sup>1</sup>H, NMR-<sup>13</sup>C của polymer BK01

Các kết quả thu được cho thấy các chuyển vị hóa học đặc trưng cho các nhóm chức -OCH<sub>2</sub> và -OCH- trong este, các nhóm C<sub>aryl</sub>-H, các nhóm metyl (CH<sub>3</sub>) trong polymer, các nhóm metylen của mạch polymer... Khi phân tích số các nguyên tử H tương đương về mặt hóa học đối với mỗi loại nhóm chức, có thể thấy các giá trị này đã giảm đi và phân bố đều hơn so với các polymer của các nghiên cứu trước [4, 5, 8]. Điều này chứng tỏ mạch polymer đã được đa dạng hơn khi có mặt của cả 3 loại polymer, và quá trình trùng hợp xảy ra đúng với dự định là kết hợp cả 3 monomer trong một copolymer cuối cùng là BK01. Phổ NMR-<sup>13</sup>C của polyme BK01 cũng cho thấy sự xuất hiện của các pic như trong các polymer trước đây.

Như vậy dựa vào phổ NMR, có thể khẳng định được thành phần, cấu tạo các nguyên tố C, H và kiểu liên kết giữa C và H trong copolymer. Ngoài ra, cũng chứng tỏ rằng, polymer chứa H, điều mà ở tín hiệu của phổ EDX không thể hiện do nguyên tố H có khối lượng quá nhỏ, không phát hiện được bằng phương pháp này.

Giản đồ phân tích nhiệt TG-DTD-DSC-DDSC được thể hiện trong Hình 5.



Hình 5: Giản đồ TG-DTD-DSC của polymer BK01

Ngoài các khoảng mất khối lượng thông thường do sự nóng chảy, kèm phân hủy và đốt cháy polymer tại các nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt 345,03°C, 417,15°C và 481,24°C. Kết hợp cả 4 giản đồ TG-DTD-DSC-DDSC, có thể thấy, giai đoạn từ nhiệt độ đầu đến khoảng 225°C thực ra có một hiệu ứng thu nhiệt nhẹ và phân bố đồng đều trong khoảng nhiệt độ đó, chính là nhiệt lượng cần thiết để tách H<sub>2</sub>O hấp thụ trong khối polymer ra khỏi nó. Như vậy có thể thấy, nước rất dễ dàng hấp thụ vào cấu trúc polymer, nhưng cũng rất dễ dàng tách ra khỏi polymer. Trong khoảng nhiệt độ này, không thấy xuất hiện hiệu ứng nhiệt đặc trưng cho giai đoạn tinh thể hóa polymer, chứng tỏ đây là loại vật liệu ổn định khi chuyển pha từ lỏng sang rắn. Polymer BK01 có thể ổn định nhiệt đến 225°C mà không bị phân hủy.

So sánh các đặc tính hóa lý cho thấy BK01 có khối lượng phân tử khối không quá cao cũng không quá thấp, độ đa phân tán thấp trong khoảng 1-2, không bị tinh thể hóa khi chuyển pha từ lỏng sang rắn, đây chính là vật liệu có nhiều tiềm năng nhất trong việc chế tạo ra hỗn hợp phụ gia (hệ phụ gia) hạ điểm đông đặc cho dầu thô.

Xuất phát từ phân tích so sánh đó và để có cơ sở thuyết phục hơn về tính ưu việt của polymer BK01, chúng tôi đã thử nghiệm gia polymer BK01 vào việc giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô. Quá trình được thực hiện bằng cách pha loãng các polymer đã tổng hợp ở trên bằng dung môi Solven 100, với hàm lượng polymer 40%, hàm lượng phụ gia này sử dụng là 2000 ppm trong dầu thô Diamond, kết quả đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả hạ nhiệt độ đông đặc của dầu thô mỏ Diamond khi sử dụng phụ gia chứa polymer BK01 được pha loãng với dung môi Solvent 100

TT	Hệ polymer và dung môi	Nhiệt độ đông đặc dầu thô, °C
1	Không sử dụng phụ gia	36
2	40% BK01 + 60% Solvent 100	24

Từ kết quả của Bảng 1 có thể thấy, polymer BK01 cho hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc tốt (giảm từ 36°C xuống còn 24°C). Từ kết quả khảo sát bước đầu này cho thấy, sản phẩm polymer BK01 có khả năng làm giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô xuống mức nhiệt độ nước biển. Đây là cơ sở để nhóm nghiên cứu thực hiện các bước khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp polymer, nhằm đưa ra sản phẩm có tính chất ưu việt hơn cho quá trình chế tạo phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc cho dầu thô.

#### 4. Kết luận

Đã khảo sát sơ bộ quá trình tổng hợp hệ 03 monomer là behenyl acrylat, stearyl metacrylat và vinyl axetat cho kết quả hệ polymer tạo thành có các tính chất ưu việt hơn so với việc tổng hợp từ các monomer đơn lẻ.

Đã thử nghiệm pha chế polymer tổng hợp được với dung môi để sử dụng làm phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc cho dầu thô, kết quả có thể giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô từ 36°C xuống còn 24°C.

#### Tài liệu tham khảo

1. Fei Yang, Yansong Zhao, Johan Sjöblom, Chuanxian Li & Kristofer G. Paso, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36 (2015) 213-225. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.901917>
2. Nguyen Hoai Vu, Tu Thanh Nghia, Pham Ba Hien, Pham Xuan Son, Tong Canh Son, Ngo Thuong San, Nguyen Van Minh, Nguyen Thuc Khang, *Tạp chí Dầu khí*, 5 (2015) 20-25. <https://www.tapchidaukhivn/index.php/TCDK/article/view/454>
3. Ashbaugh, H.S., Radulescu, A., Prud'homme, R.K., Schwahn, D., Richter, D., and Fetters, L.J., *Macromolecules*, 35 (2002) 7044-7053. <https://doi.org/10.1021/ma0204047>
4. Đào Thị Hải Hà, Hoàng Linh, Lương Văn Tuyên, *Dầu khí*, 5 (2013) 26-35. <http://pvj.vn/index.php/TCDK/article/view/662>
5. Yang, F., Li, C., and Lin, M., *Journal of China University of Petroleum*, 33 (2009) 108-113. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2014.901917>

6. Dao Viet Than, Thai Hong Chuong, Dao Quoc Tuy. The 3rd International Conference on Chemical Engineering, Food and Biotechnology – ICCFB2017, 1878 (2017) 020002. <https://doi.org/10.1063/1.5000170>
7. Ashbaugh H.S., Guo X., Schwahn D., Prud'homme R.K., Richter D., Fetters L.J., Energy Fuels 19 (2005) 138–144. <https://doi.org/10.1021/ef049910i>
8. Chen, Z., Wang, X., Zhang, H., Yang, C., Shan, H., Petrol. Sci. Technol. 32 (2014) 2151–2157. <https://doi.org/10.1080/10916466.2013.769571>
9. Wu, Y., Ni, G., Yang, F., Li, C., Dong, G., Energy Fuels 26 (2012), 995–1001. <https://doi.org/10.1021/ef201444b>
10. Wu, Y., Ni, G., Yang, F., Li, C., Dong, G., Energy Fuels 26 (2012) 995–1001. <https://doi.org/10.1021/ef201444b>