

# TỔNG HỢP PHỤ GIA GIẢM NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CHO DẦU THÔ NHIỀU PARAFFIN MỎ BẠCH HỔ TRONG KHAI THÁC VÀ VẬN CHUYỂN TRÊN NỀN ESTER CỦA POLY-TRIETHANOLAMINE

ThS. Đào Thị Hải Hà, CN. Hoàng Linh, KS. Lương Văn Tuyên  
Viện Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

Sự có mặt của paraffin trong dầu thô dẫn đến nhiều hệ lụy trong khai thác và vận chuyển. Dầu nhiều paraffin dễ đông đặc ở nhiệt độ cao, nhất là trong điều kiện đường ống khai thác và vận chuyển trong môi trường nước biển không được bọc cách nhiệt với môi trường bên ngoài. Một số phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc (PPD - pour point depressant) được nhập khẩu và sử dụng trong nước có chất nền là polymer hay copolymer có gốc alkyl (met)acrylate hay maleic [1 - 3]. Gần đây, một số nghiên cứu tổng hợp phụ gia PPD trên cơ sở các hợp chất amine và acid béo cho kết quả khả quan, có chức năng đồng thời giảm nhiệt độ đông đặc và cải thiện tính lưu biến cho dầu thô. Ester của polyalkanolamine có nhiều đặc tính của một chất nền giảm nhiệt độ đông đặc hiệu quả cho dầu thô nhiều paraffin đã mở ra hướng tiếp cận mới trong việc tổng hợp chất giảm nhiệt độ đông đặc trong phòng thí nghiệm. Nghiên cứu sau đây tiếp thu những thành quả đó và đề xuất hướng nghiên cứu áp dụng cho dầu thô nhiều paraffin mỏ Bạch Hổ.

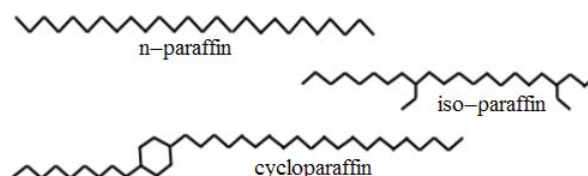
## 1. Giới thiệu

Việc sử dụng các biện pháp tăng cường thu hồi dầu khiến lượng nước khai thác theo dầu tăng mạnh và là một trong những nguyên nhân chính làm giảm nhiệt độ miệng giếng. Việc thay đổi các điều kiện cân bằng hóa lý, đặc biệt là việc giảm nhiệt độ dễ gây ra hiện tượng kết tinh và lắng đọng paraffin trong các ống khai thác, trong hệ thống thu gom, xử lý và vận chuyển dầu, gây ra hiện tượng tắc nghẽn đường ống và giảm năng suất khai thác. Hiện nay, phương pháp phổ biến được các công ty khai thác dầu khí áp dụng cho dầu thô nhiều paraffin là sử dụng hóa phẩm giảm nhiệt độ đông đặc (PPD).

Paraffin trong dầu thô chủ yếu là những hydrocarbon no mạch thẳng (n-paraffin, chiếm 80 - 90%), còn lại là một lượng nhỏ hydrocarbon no mạch nhánh, mạch vòng (iso-paraffin, cycloparaffin).

Dầu thô của Việt Nam thuộc họ nhiều paraffin với hàm lượng > 20%kl. Tính chất đông đặc của dầu thô phụ thuộc vào hàm lượng và bản chất phân bố của n-paraffin. Do đó, dầu thô của Việt Nam có nhiệt độ đông đặc dao động từ 20 - 36°C (Bảng 1).

Đặc tính paraffin và sự phân bố n-paraffin của dầu thô ở các mỏ có nhiều điểm khác nhau. Bảng 1 cho thấy hàm lượng n-paraffin của dầu thô mỏ Đại Hùng thấp hơn nhiều so với dầu thô mỏ Bạch Hổ và các mỏ khác. Dầu thô



Hình 1. Cấu trúc của paraffin

Bảng 1. Tính chất và nhiệt độ đông đặc của dầu thô tại một số mỏ ở Việt Nam [1, 3, 4]

TT	Đặc tính	Mỏ Rồng		Mỏ Đại Hùng	PM-3	Mỏ Bạch Hổ
		RC-2	RP-1	Bể Nam Côn Sơn	Bể Mã Lai - Thổ Chu	Bể Cửu Long
1	Tỷ trọng ở 20°C	0,851	0,892	0,874	0,834	0,823
2	Hàm lượng n-paraffin (%kl)	19,6	14,4	15	28	27
3	Nhiệt độ đông đặc (°C)	32	30	22	36	36

**Bảng 2.** Nhiệt độ đông đặc của dầu thô nhiều paraffin của một số nước trên thế giới

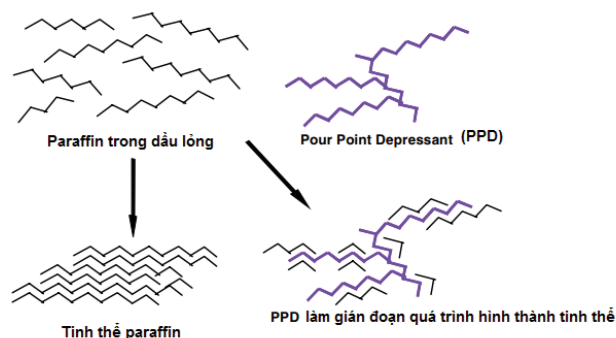
Quốc gia	New Zealand	Trung Quốc (Zhongyua)	Ấn Độ (Nada)	Pakistan	Libya (Sarir)	Mexico
Hàm lượng n-paraffin (%)	35	25	27,83	15,6	13,6	3,83
Nhiệt độ đông đặc (°C)	30-32	33	30	18	24	-24

Nguồn: IEA/2010, Hydrocarbon World Vol 5/2010 [5, 6, 7]

có hàm lượng paraffin càng nhiều thì nhiệt độ đông đặc càng cao và ngược lại (Bảng 2).

**2. Thục nghiệm tổng hợp chất nền giảm nhiệt độ đông đặc**

Hiện nay, sản lượng khai thác của Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro" chủ yếu là từ mỏ Bạch Hổ. Trong quá trình khai thác và vận chuyển dầu, lắng đọng paraffin xuất hiện trên đường ống thu gom dầu, trong các bình chứa, các phin lọc hay các van nằm trên đường thu gom thậm chí ở trong cần khai thác khi nhiệt độ rất cao (50 - 70°C). Do dầu thô mỏ Bạch Hổ có nhiều paraffin nên xử lý và vận chuyển dầu thô từ các giếng khai thác về tàu chứa rất khó khăn và phức tạp. Trong điều kiện đường ống vận chuyển

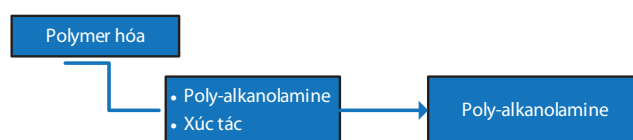


**Hình 2.** Cơ chế tác dụng của phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc (PPD) lên dầu thô

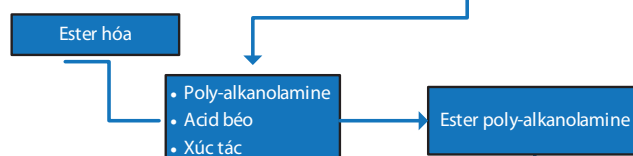
dầu thô không cách nhiệt với môi trường nước biển, nhiệt độ ở vùng cận đáy mỏ Bạch Hổ dao động từ 22 - 28°C, thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dầu thô khoảng 10°C. Do đó, rất dễ xảy ra sự cố lắng đọng paraffin, tắc nghẽn đường ống, gây thiệt hại về kinh tế.

Chất nền giảm nhiệt độ đông đặc theo dạng biến tính tinh thể paraffin có khả năng ức chế hoặc xen cài trong quá trình phát triển của tinh thể này. Chất biến tính tinh thể thường là các chất polymer có khả năng ngăn ngừa

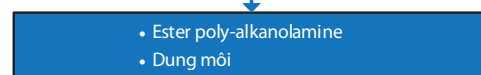
**Giai đoạn 1**



**Giai đoạn 2**



**Chế tạo phụ gia PPD**



**Hình 3.** Tổng hợp chất giảm nhiệt độ đông đặc

**Bảng 3.** Một số đặc tính hóa lý chung của dầu thô mỏ Bạch Hổ [19]

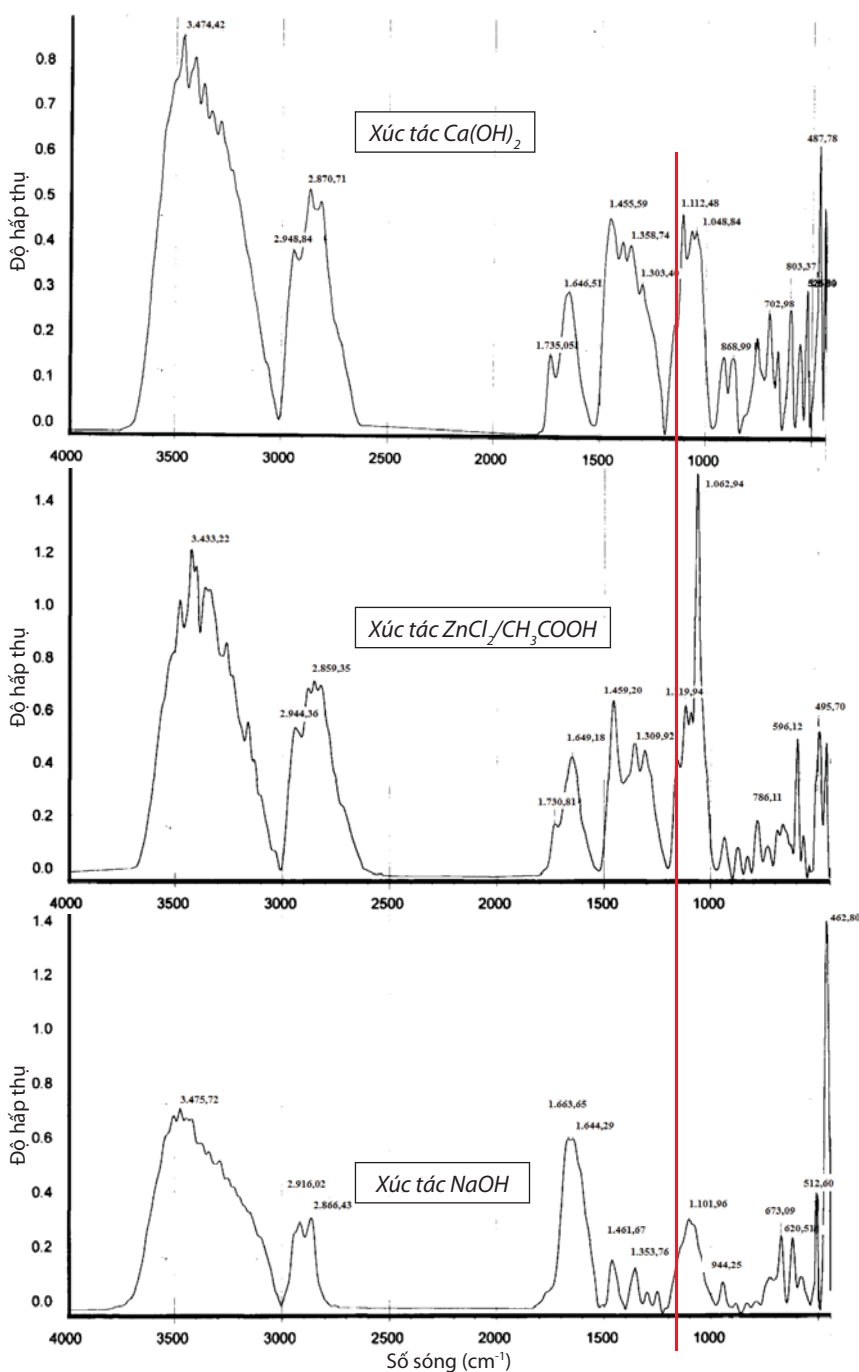
Đặc tính	Tầng	Miocen dưới	Oligocen trên	Oligocen dưới	Đá móng
Tỷ trọng ở 20°C		0,8646	0,8477	0,8354	0,8326
Nhiệt độ đông đặc (°C)		33,8	34,8	35,5	34,8
Trọng lượng phân tử (g/mol)		272,9	265,9	248,8	244,4
Độ nhớt ở nhiệt độ 50°C (cSt)		12,78	19,88	6,31	6,14
Độ nhớt ở nhiệt độ 70°C (cSt)		7,18	9,31	3,77	3,54
Hàm lượng lưu huỳnh (% kl)		0,093	0,0332	0,0371	0,0319
Hàm lượng n-paraffin (% kl)		20,6	22,8	25,8	25,6
Nhiệt độ nóng chảy n-paraffin (°C)		59	58	58	58
Hàm lượng nhựa và asphaltene (% kl)		9,86	6,19	1,80	2,07
Tỷ lệ (Asphaltene + Resin)/Paraffin		0,48	0,27	0,07	0,08

lắng đọng paraffin thông qua việc phá vỡ mầm kết tinh, đồng kết tinh hoặc thay đổi cấu trúc tinh thể; đồng thời cũng có thể hấp phụ lên các tinh thể paraffin để ngăn cản sự kết tụ hoặc lắng đọng. Đây cũng là hướng nghiên cứu đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm [8 -10].

Theo nghiên cứu [11, 12], polymer hóa alkanolamine làm tăng khối lượng phân tử. Poly-alkanolamine khi phản ứng với các acid béo khối lượng cao tạo thành ester có tính chất hoạt động bề mặt, có khả năng điều chỉnh quá trình kết tinh, tránh việc kết tụ hay tạo mạng bền vững của các tinh thể paraffin. Quá trình tổng hợp và chế tạo chất giảm nhiệt độ đông đặc sử dụng amine và acid béo là nguyên liệu phổ biến, sẵn có trong nước, phục vụ cho nhiều ngành công nghiệp. Nhờ các đặc tính này mà việc tổng hợp thành công phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc sẽ đem lại hiệu quả cao và giá thành phù hợp với điều kiện của Việt Nam.

**2.1. Giai đoạn 1 - tổng hợp poly-triethanolamine**

Trùng ngưng triethanolamine ở nhiệt độ cao (> 200°C) tạo liên kết ether (-O-), tách nước (H<sub>2</sub>O) và hình thành poly-triethanolamine. Độ polymer hóa tối đa của phản ứng trùng ngưng triethanolamine đạt được ở điều kiện nhiệt độ này là 6 (m = 6), polymer còn được gọi là hexa-triethanolamine.

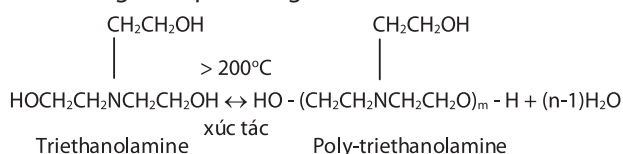


Hình 4. Phổ hồng ngoại của sản phẩm với các xúc tác khác nhau

Bảng 4. Đánh giá hiệu quả của các loại xúc tác đặc tính và hiệu suất thu polymer

Xúc tác	Nhiệt độ (°C)	180	200	220	240	250	260	270	280
NaOH	Sinh ra nước	-	+	+	+	+	+	-	-
	Tính tan của sản phẩm trong nước	-	Tan					-	-
ZnCl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> COOH	Sinh ra nước	-	+	+	++	++	++	-	-
	Tính tan của sản phẩm trong nước	-	Không tan					-	-
Ca(OH) <sub>2</sub>	Sinh ra nước	-	+	+	+++	+++	++	-	-
	Tính tan của sản phẩm trong nước	-	Không tan					-	-
	Lượng nước sinh ra (ml)	0	3	11	22	25	24	8	5
	Hiệu suất phản ứng (%)	0	5	20	40	46	45	15	10

Phương trình phản ứng:



- Nguyên liệu: triethanolamine tinh khiết, xúc tác, acid acetic 5%, ether dầu mỏ (nhiệt độ sôi 40 - 60°C).

- Thiết bị, dụng cụ: bình cầu 3 cổ, sinh hàn hồi lưu ngang, bếp khuấy từ nhiệt độ cao.

- Thực nghiệm: cho 149g triethanolamine vào bình cầu 3 cổ, sau đó cho từ từ xúc tác kiềm vào nguyên liệu đang được khuấy đều. Duy trì phản ứng ở nhiệt độ trên 200°C đến khi thu được lượng nước theo lý thuyết là 54ml. Sản phẩm thu được rửa qua dung dịch acid acetic 5% để hòa tan lượng kiềm dư. Sau khi trung hòa, sản phẩm polymer được hòa tan trong ether dầu mỏ (nhiệt độ sôi 40 - 60°C) để loại bỏ các thành phần chưa tham gia phản ứng. Lớp hữu cơ thu được sau khi chưng cất được tách ra khỏi dung môi là poly-triethanolamine lỏng, quánh, màu vàng nhạt.

**Bảng 5.** Các nhóm chức có trong sản phẩm thu được với xúc tác Ca(OH)<sub>2</sub>

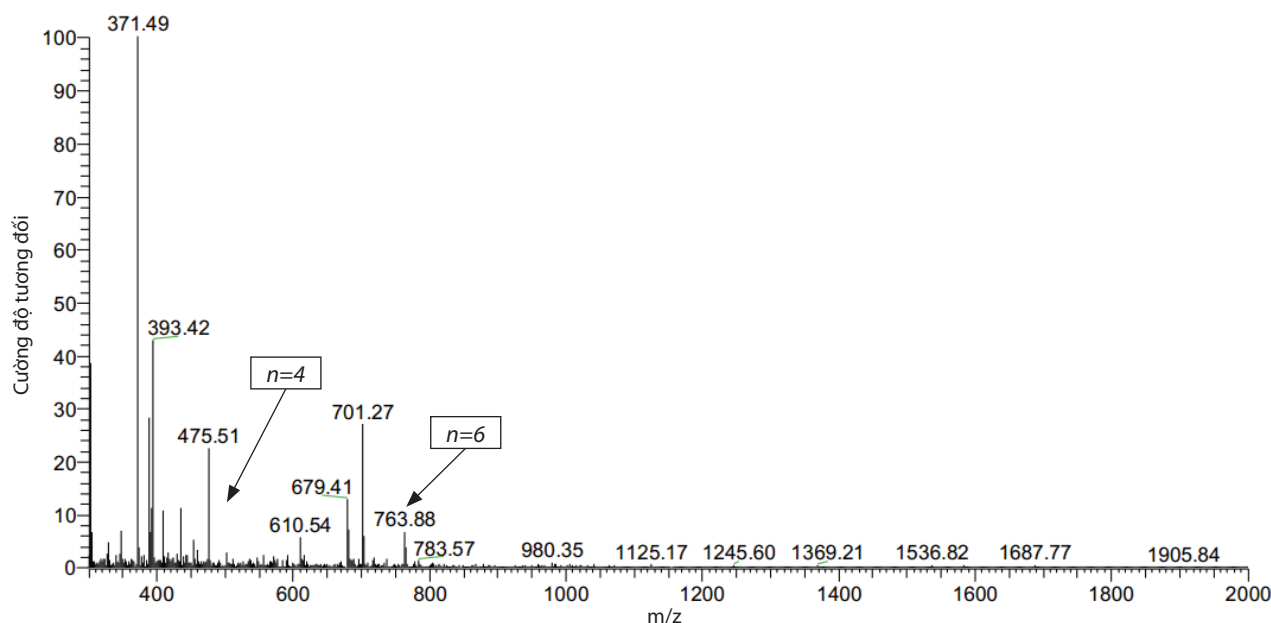
Tần số dao động (cm <sup>-1</sup> )	Pic hấp thụ	Dao động của nhóm	Nhóm chức
3.474,42	1 mũi nhọn	O-H	Alcol thẳng
2.870,70 - 2.948,84	3 mũi nhọn	C-H	CH <sub>2</sub>
1.455,50	1 mũi nhọn	C-H	CH <sub>2</sub> nitroethane
1.112,48	1 mũi nhọn	C-O-C	ether
1.358,74	1 mũi nhọn	C-N	amine bậc 3
1.048,84	1 mũi nhọn	C-H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> liên kết với OH

Kết quả: Đánh giá các yếu tố như nhiệt độ, xúc tác và lượng nước sinh ra ảnh hưởng tới hiệu suất phản ứng polymer hóa. Hiệu suất phản ứng được tính dựa trên khối lượng polymer thu được sau khi chưng cất để tách ra khỏi dung môi tinh khiết so với khối lượng sản phẩm theo lý thuyết.

Ngoài tiêu chí về lượng nước tách ra, độ tan của polymer trong nước cũng giúp nhận biết liên kết ether của polymer có được tạo thành hay không. Kết quả Bảng 4 cho thấy chỉ có Ca(OH)<sub>2</sub> và hỗn hợp ZnCl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH là xúc tác phù hợp. Phân tích phổ hồng ngoại (IR) để xác định chính xác hơn cấu trúc của sản phẩm tạo thành.

So sánh với pic hấp thụ và dao động từ thư viện phổ, kết quả phổ hồng ngoại trong Hình 4 và Bảng 5, với xúc tác Ca(OH)<sub>2</sub> và hỗn hợp ZnCl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH, sản phẩm polymer thu được có chứa liên kết ether ở bước sóng 1.112,48cm<sup>-1</sup> - nhóm chức đặc trưng của poly-triethanolamine. Với đặc tính hạn chế được quá trình tạo thành sản phẩm mạch vòng đối với các alkanolamine, Ca(OH)<sub>2</sub> là xúc tác vượt trội so với các xúc tác với ưu điểm tách nước và hiệu suất tạo polymer cao hơn.

Sắc ký lỏng khối phổ LC/MS (Hình 5) cho thấy polymer tổng hợp được với điều kiện nhiệt độ xúc tác tối ưu là hỗn hợp các polymer có độ dài mạch từ 4 trở lên và đạt độ dài mạch trung bình lớn nhất là 6 (tương ứng với mảnh khối lượng 763). Polymer thu được đáp ứng điều kiện về cấu trúc đặc trưng để có thể tiến hành giai đoạn 2 của quá trình tổng hợp chất giảm nhiệt độ đông đặc.



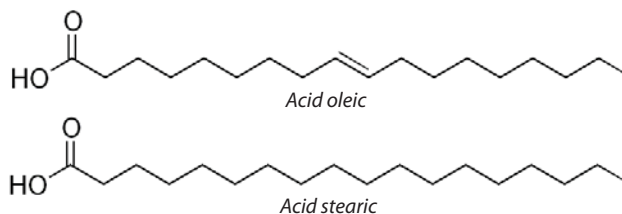
**Hình 5.** Khối phổ LC/MS của poly-triethanolamine

Kết luận: Điều kiện tối ưu để phản ứng trùng ngưng tạo poly-triethanolamine có liên kết ether trong cấu trúc: tỷ lệ chất tham gia phản ứng TEA/ xúc tác là 1/0,01 khối lượng, phản ứng được duy trì trên bếp khuấy từ ở nhiệt độ 250°C với xúc tác chính là Ca(OH)<sub>2</sub>.

**2.2. Giai đoạn 2 - ester hóa poly-triethanolamine**

Sản phẩm của phản ứng là ester (R<sub>1</sub>-COO-R<sub>2</sub>) khi cho acid hữu cơ phản ứng với nhóm chức rượu của polymer. Polyalkanolamine tạo ra ở giai đoạn 1 phản ứng với acid carboxylic tạo ester có hiệu quả trong việc biến đổi kết tinh tinh thể paraffin trong dầu thô. Acid cho phản ứng ester hóa là nguyên liệu quan trọng ảnh hưởng đến đặc tính của sản phẩm. Các acid có khối lượng phân tử cao (như acid lauric C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, acid myristic C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, acid palmitic C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, acid stearic C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, acid oleic C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, acid linoelic C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, acid ricinoleic C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, acid mylissic C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>) được sử dụng để tăng xu hướng hòa tan trong pha dầu của ester sản phẩm, tính chất hút dầu (lipophile) của sản

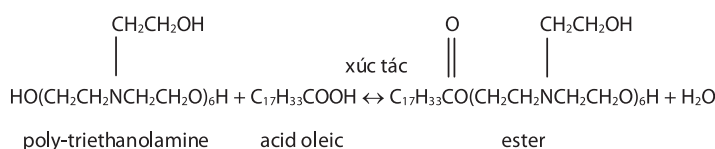
phẩm sẽ tăng lên. Sử dụng acid béo như acid oleic (C<sub>18</sub> không bão hòa) hoặc acid stearic (C<sub>18</sub> bão hòa) thì tính thấm dầu của ester tạo thành được tăng lên đáng kể.



Hình 6. Cấu trúc hóa học của acid oleic và acid stearic

Acid oleic có hệ số cân bằng nước dầu (HLB) thấp nhất (≈1) nên có thể hòa tan tốt trong dầu mà lại tan rất ít trong nước. Vì vậy, acid oleic được lựa chọn làm nguyên liệu để thực hiện phản ứng ester hóa với polymer tạo thành.

Phương trình phản ứng:



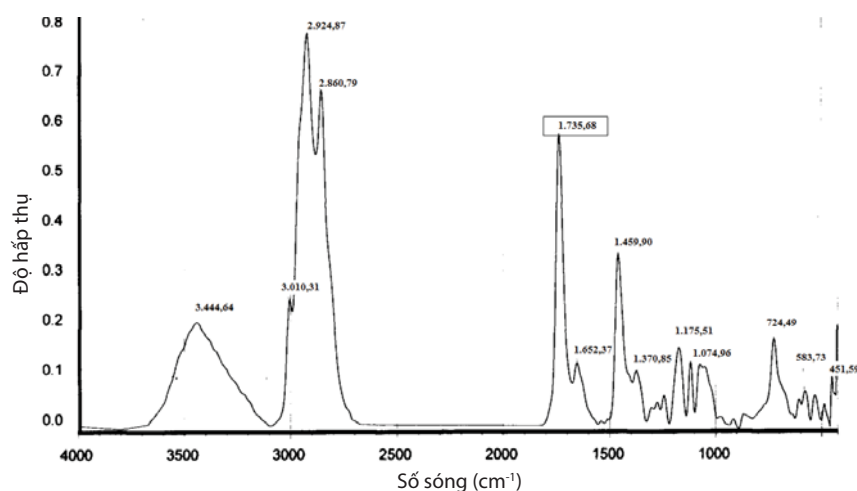
Nguyên liệu: polyalkanolamine tổng hợp được ở giai đoạn 1, acid oleic, p-toluene sulfonic, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nóng 5%, ether dầu mỏ (nhiệt độ sôi 40 - 60°C).

- Thiết bị, dụng cụ: bình cầu 3 cổ, sinh hàn hồi lưu ngang, bếp khuấy từ.

- Thực nghiệm: Rót từ từ 282g acid oleic vào bình cầu 3 cổ chứa 45g poly-triethanolamine tổng hợp được ở giai đoạn 1. Xúc tác khơi mào cho phản ứng này là acid p-toluene sulfonic. Phản ứng được duy trì ở nhiệt độ 150°C đến khi thu được lượng nước theo lý thuyết. Sản phẩm thu được rửa qua dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5% nóng để trung hòa hết lượng acid dư. Lớp hữu cơ thu được sau khi được hòa tan rồi tách ra khỏi dung môi ether dầu mỏ là ester poly-triethanolamine.

Kết quả: Điều kiện tối ưu để duy trì phản ứng ester hóa: nhiệt độ phản ứng 150°C, tỷ lệ polymer/acid oleic là 0,15kl, tốc độ khuấy 600 vòng/phút, thời gian phản ứng là 12 giờ.

Phân tích cấu trúc sản phẩm thu được bằng phổ có cấu trúc qua phổ hồng ngoại như Hình 7.



Hình 7. Phổ hồng ngoại (IR) của ester poly-triethanolamine

Bảng 6. Các nhóm chức có trong ester poly-triethanolamine tổng hợp được

Tần số dao động (cm <sup>-1</sup> )	Pic hấp thụ	Dao động của nhóm	Nhóm chức
3.444,64	1 mũi nhọn	O-H	Rượu
2.924,87 - 2.860,79	1 mũi nhọn	C-H	CH <sub>2</sub>
1.735,68	1 mũi nhọn	C=O	carbonyl của ester
1.652,37	1 mũi nhọn	C=C	CH=CH của nhánh acid
1.459,90	1 mũi nhọn	C-H của CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> của nhánh acid
1.370,85	1 mũi nhọn	C-N	amine bậc 3
1.175,51	1 mũi nhọn	C-C	CC của nhánh acid
1.048,84	1 mũi nhọn	C-C của CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> liên kết với OH

So sánh tần số dao động với các các nhóm chức liên quan trong thư viện phổ thấy các pic hấp thụ tương ứng với cấu trúc sản phẩm ester poly-triethanolamine (Bảng 6). Liên kết carbonyl C=O ở tần số dao động 1.735,68cm<sup>-1</sup> - điển hình của nhóm ester, xuất hiện rõ ràng nhất trên phổ hồng ngoại IR của sản phẩm thu được.

### 3. Dung môi cho phụ gia

Phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc gồm chất giảm nhiệt

độ đông đặc tổng hợp được và dung môi thích hợp. Chất nền của phụ gia là ester poly-triethanolamine tổng hợp ở giai đoạn 2. Dung môi được lựa chọn dựa trên tiêu chí hòa tan tốt chất nền để thuận tiện khi áp dụng và hỗ trợ chất nền trong việc cải thiện tính lưu biến cho dầu thô khi vận chuyển. Tuy có hàm lượng thấp nhưng asphaltene tác động đến nhiệt độ xuất hiện paraffin của dầu thô. Asphaltene tác động đến paraffin ở quy mô phân tử, đóng vai trò làm mầm kết tinh cho paraffin. Vì cấu trúc của asphaltene có

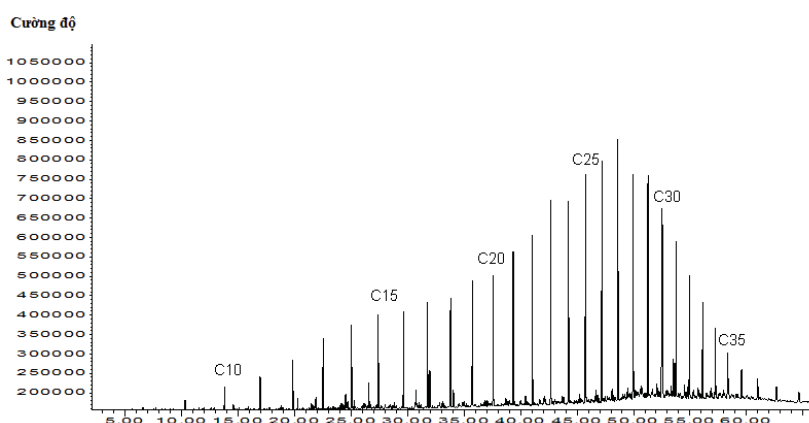
nhiều nhân thơm aromatic với chuỗi alkyl bên ngoài ở cấu trúc lớp. Các lớp này được bao quanh bởi môi trường phân tán có thể kết hợp và tạo thành các nhóm kết tụ. Dầu thô đạt nhiệt độ đông đặc khi các asphaltene tách hoàn toàn khỏi paraffin [13 - 15]. Nếu asphaltene vẫn tồn tại ở dạng hòa tan trong dầu thì dầu vẫn giữ được trạng thái lỏng, nhờ đó tính lưu biến của dầu được cải thiện. Dung môi trong phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc có chức năng hòa tan tốt các micelle của asphaltene. Các dung môi hòa tan tốt asphaltene là carbon tetrachloride, benzene và xylene. Hiệu quả của các dung môi này được thể hiện trên độ nhớt của dầu thô khi chất giảm nhiệt độ đông đặc được pha loãng bằng các dung môi thích hợp.

Nghiên cứu áp dụng cho 2 đối tượng dầu thô của mỏ Bạch Hổ là: BH-806 và BH-401 với các đặc tính hóa - lý quan trọng ảnh hưởng tới nhiệt độ đông đặc của dầu thô (Bảng 7).

Ngoài chất nền là hợp chất giảm nhiệt độ đông đặc chính, sự có mặt một lượng nhỏ dung môi vừa cải thiện tính chảy cho dầu thô vừa thuận tiện cho việc hòa tan chất giảm nhiệt độ đông đặc khi ứng dụng vào thực tế. Trong Bảng 8, khi hòa tan thêm vào dầu thô có chất giảm nhiệt độ đông đặc với 1,5% thể tích, xylene là dung môi có khả năng giảm độ

**Bảng 7.** Tính chất hóa - lý của đối tượng dầu thô mỏ Bạch Hổ

TT	Tính chất	Phương pháp phân tích	Dầu thô tầng Miocen	
			Dầu thô I (BH-806)	Dầu thô II (BH-401)
1	Tỷ trọng d <sup>20/4</sup>	ASTM D1298	0,875	0,863
2	Nhiệt độ đông đặc (°C)	ASTM D97	36	38
3	Độ nhớt động học (cSt) ở 50°C	ASTM D445	59,1	63,75
	Độ nhớt động học (cSt) ở 70°C		19,20	19,95
4	Hàm lượng n-paraffin (%kl)	GC	23,67	25,37
5	Hàm lượng asphaltene (%kl)	IP 143	1,51	1,24
6	Hàm lượng nhựa (%kl)	GOST 11858	1,7	2,0
7	Trọng lượng phân tử (g/mol)	ASTM D2502	392	375
8	Chỉ số acid, mg KOH/g	ASTM D664-89	0,04	0,03
9	Hàm lượng nước (%kl)	ASTM D95	12	20



Thời gian (phút)

**Hình 8.** Phân bố n- qua paraffin phổ sắc ký khí của dầu thô mỏ Bạch Hổ (BH-806)

**Bảng 8.** Hiệu quả của dung môi và chất giảm nhiệt độ đông đặc lên độ nhớt của dầu thô

Dung môi	Nồng độ (% thể tích)	Độ nhớt ở 70°C (cSt)			
		Dầu thô I (BH-806)	Dầu thô I + 1.000ppm	Dầu thô II (BH-401)	Dầu thô II + 1.000ppm
Carbon tetrachloride	0	19,20	15,80	19,95	17,35
	1,5	18,0	15,50	17,66	16,75
Benzene	0	19,20	15,80	19,95	17,35
	1,5	17,19	14,90	17,11	16,59
Xylene	0	19,20	15,80	19,95	17,35
	1,5	16,89	14,51	16,92	14,59

nhớt nhiều nhất từ 19,20cSt xuống 14,51cSt. Trong nghiên cứu này, phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc được chế tạo với chất nền giảm nhiệt độ đông đặc tổng hợp và dung môi xylene ở tỷ lệ 1/1 thể tích - đây là tỷ lệ tối ưu hiện đang được sử dụng tại Vietsovpetro [1, 4].

**4. Hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc của phụ gia tổng hợp được [16]**

Nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia tổng hợp được tới nhiệt độ đông đặc của dầu thô Bạch Hổ trên máy xác định nhiệt độ đông đặc Lawler theo quy trình được đưa ra trong tiêu chuẩn ASTM D97 [17].

Mẫu dầu thô đánh giá được lấy ở đầu côn giếng khai thác (trước khi được đưa lên đường ống dẫn dầu về giàn trung tâm) và chưa có bất kỳ phụ gia nào. Kết quả ở Bảng 9 cho thấy, phụ gia tổng hợp được có hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô I (BH - 806) từ 36°C xuống 28°C,  $\Delta T_{pp} = 8^\circ\text{C}$ ; nhiệt độ đông đặc của dầu thô II (BH - 401) giảm từ 38°C xuống 32°C,  $\Delta T_{pp} = 6^\circ\text{C}$ . Đối chứng với các chỉ tiêu về dầu thô đã phân tích ở Bảng 7, dầu thô II có hàm lượng nước khá cao 20%, hàm lượng paraffin trên 25%. Nước trong dầu gây hiện tượng nhũ hóa, tăng độ nhớt gây khó khăn khi vận chuyển, nhiệt độ đông đặc cũng tăng cao. Như vậy, phụ gia có hiệu quả rõ rệt với dầu thô I (có hàm lượng nước 12%, hàm lượng paraffin khoảng 24%). Vì vậy, nghiên cứu tập trung sử dụng dầu thô I của giếng này cho các đánh giá về sau trong nghiên cứu.

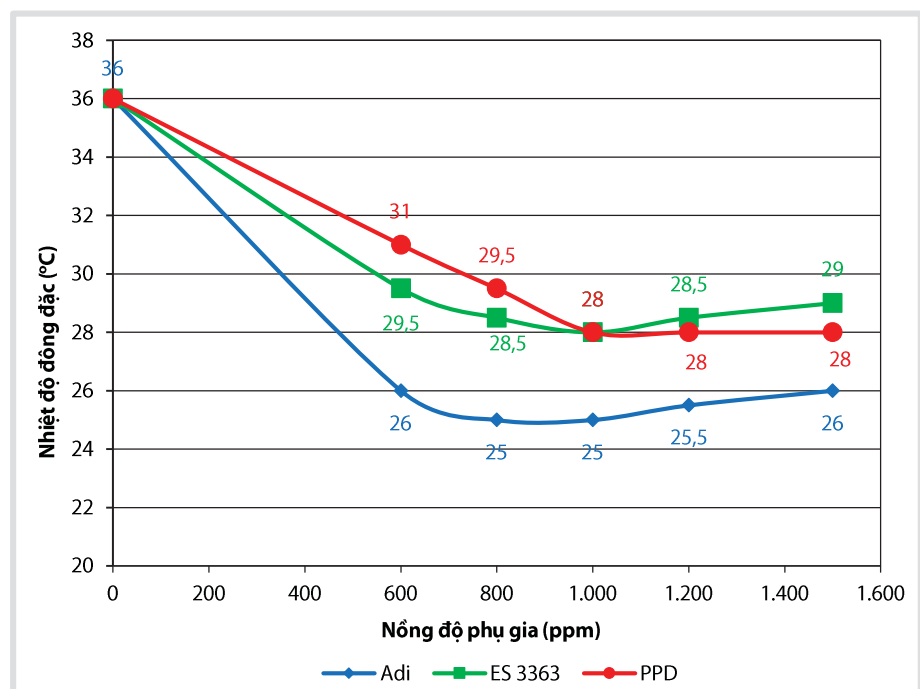
Nhóm tác giả so sánh hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc của phụ gia tổng hợp được trong đề tài (ký hiệu PPD) với phụ gia ES 3363 hiện đang

sử dụng tại Vietsovpetro và 1 phụ gia thương mại Adi (Đức) lên dầu thô Bạch Hổ ở một số nồng độ để tìm ra nồng độ tối ưu khi sử dụng.

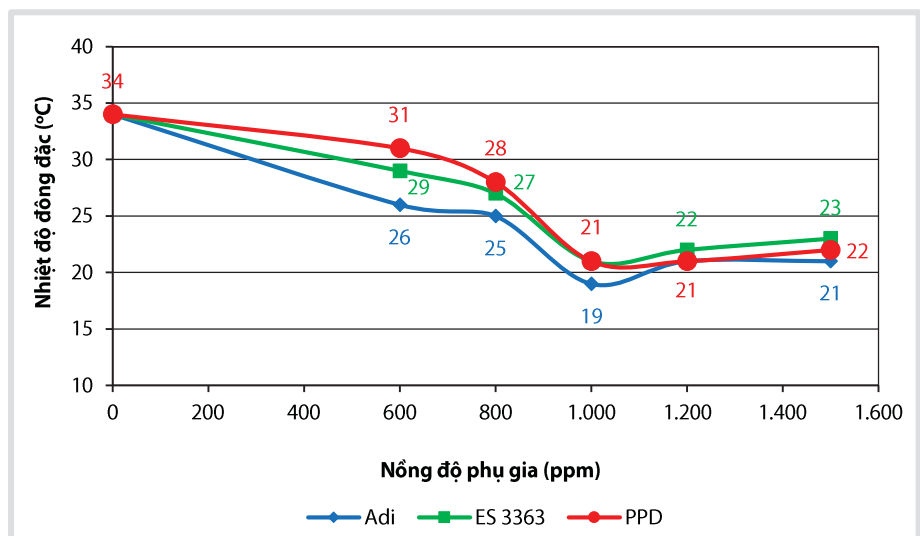
**Bảng 9.** Hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc của phụ gia tổng hợp được lên dầu thô Bạch Hổ chưa tách nước

Loại dầu thô	Nồng độ PPD (ppm)	Nhiệt độ đông đặc (°C)					
		0	600	800	1.000	1.200	1.500
Dầu thô I (BH - 806)		36	31	29,5	28	28	28
Dầu thô II (BH - 401)		38	36	33,5	33	32	32

Ghi chú: Lượng dầu thô theo ống đong tiêu chuẩn ASTM D97 [17]



**Hình 9.** Ảnh hưởng của nồng độ phụ gia lên nhiệt độ đông đặc của dầu thô Bạch Hổ chưa tách nước



**Hình 10.** Ảnh hưởng của nồng độ phụ gia lên nhiệt độ đông đặc của dầu thô Bạch Hổ đã tách nước

Kết quả Hình 9 và 10 cho thấy, ở nồng độ 1.000ppm, phụ gia tổng hợp được có tác dụng giảm nhiệt độ đông đặc cho dầu thô Bạch Hổ đã tách nước (hàm lượng nước < 1%) từ 34°C xuống 21°C,  $\Delta T_{pp} = 13^\circ\text{C}$ . Như vậy, hàm lượng nước trong dầu thô ảnh hưởng rất lớn đến quá trình giảm nhiệt độ đông đặc của các phụ gia PPD. Khi lẫn nước, các cấu tử có khả năng hòa tan trong nước của dầu thô như các chất hoạt động bề mặt có sẵn trong dầu hòa tan, phân tán một phần gây mất cân bằng hóa học. Do đó, dầu lẫn nhiều nước có xu hướng kết tinh ở nhiệt độ cao, dẫn đến nhiệt độ đông đặc cao hơn so với khi đã tách nước. Đây là lý do vì sao đa số các phụ gia không đạt hiệu quả cao trong việc giảm nhiệt độ đông đặc cho đối tượng dầu thô chứa nước hay có hàm lượng nước cao.

**5. Hiệu quả cải thiện tính lưu biến của phụ gia tổng hợp được [16]**

**5.1. Độ nhớt động học**

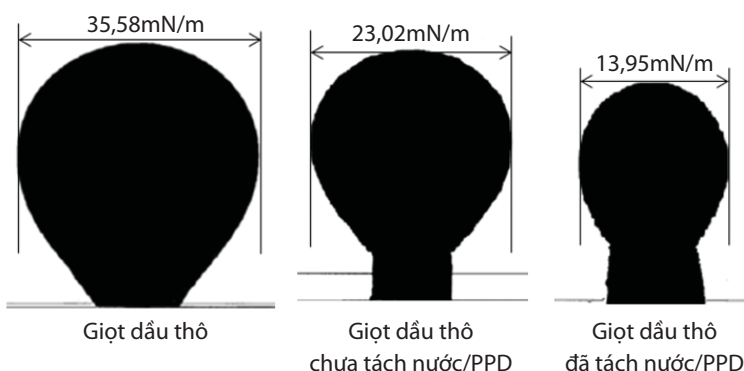
Độ nhớt được đo theo tiêu chuẩn ASTM D445 [18] trên máy đo độ nhớt Buber ở 2 nhiệt độ đặc trưng là 50°C và 70°C. Dầu thô I được bổ sung thêm phụ gia ở nồng độ tối ưu 1.000ppm.

Hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc của phụ gia PPD tổng hợp được tương đương với phụ gia hiện đang sử dụng tại Vietsovpetro nhưng về tính lưu biến, phụ gia tổng hợp được có ưu thế vượt trội hơn. Bảng 10 cho thấy, dầu thô khi cho thêm phụ gia PPD đã giảm độ nhớt động học rõ rệt xuống 16,62cSt so với phụ gia ES 3363 chỉ giảm độ nhớt xuống 18,03cSt ở nhiệt độ 70°C. Như vậy,

**Bảng 10.** Ảnh hưởng của phụ gia lên độ nhớt động học của dầu thô

Chỉ tiêu	Dầu thô	Dầu thô/ ES 3363	Dầu thô/ PPD
Độ nhớt động học ở 50°C (cSt)	63,75	59,43	47,65
Độ nhớt động học ở 70°C (cSt)	19,20	18,03	16,62

Ghi chú: Lượng dầu thô theo ống đong tiêu chuẩn ASTM D445 [18]



**Hình 11.** Sức căng bề mặt ở nhiệt độ 70°C

khi sử dụng phụ gia PPD tổng hợp được, tính lưu biến của dầu thô trong vận chuyển được cải thiện hơn so với phụ gia hiện đang sử dụng tại Vietsovpetro.

**5.2. Sức căng bề mặt ở áp suất, nhiệt độ cao**

Phụ gia biến tính tinh thể paraffin trên nền ester của poly-triethanolamine có đặc tính của một chất hoạt động bề mặt. Các phân tử chất hoạt động bề mặt khi tạo thành các micelle, sự kết cụm xảy ra thông qua liên kết kỵ nước (hydrophobic) của chuỗi alkyl phải thắng được lực đẩy giữa các đầu hoạt động bề mặt có chức năng như lực dẫn thúc đẩy liên kết.

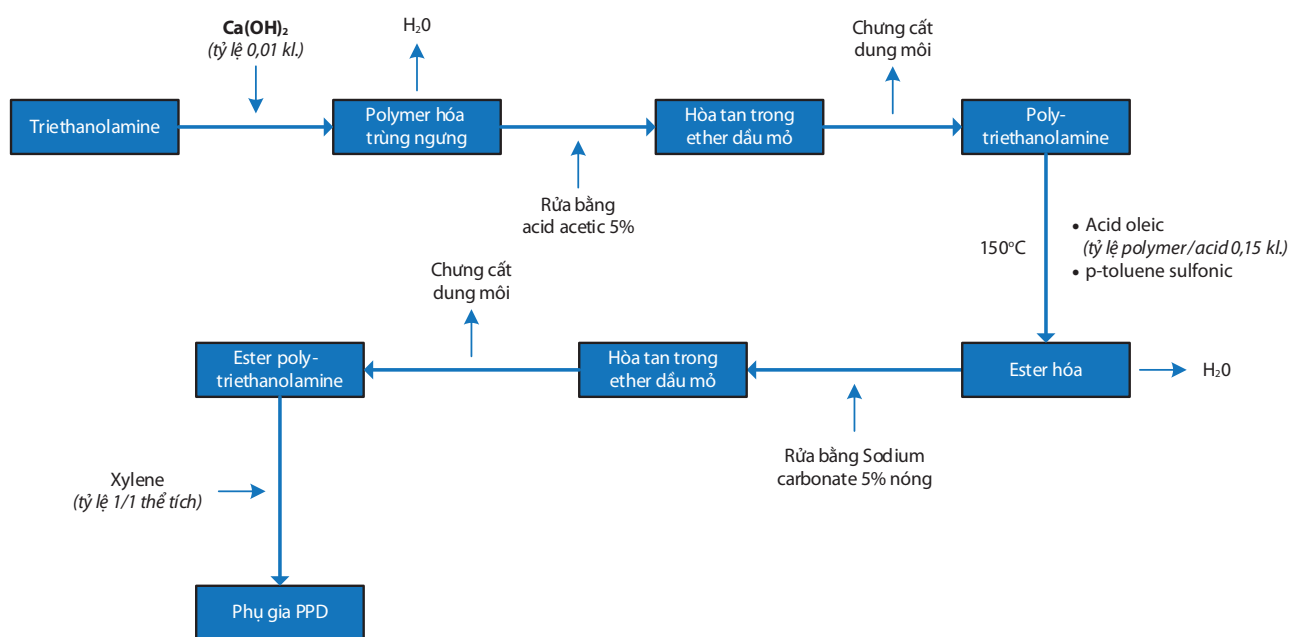
Sức căng bề mặt là một tiêu chí quan trọng đối với chất giảm nhiệt độ đông đặc dạng ester polyalkanolamine có hoạt tính bề mặt này. Phép đo cho phép xác định hiệu quả của hợp chất khi tương tác với dầu ở nhiệt độ gia nhiệt 70°C. Hình 11 thể hiện kết quả đánh giá sức căng bề mặt của giọt dầu thô khi cho thêm phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc nồng độ 1.000ppm trong môi trường muối (mô phỏng môi trường nước biển).

Ở nhiệt độ cao, phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc ester polytriethanolamine vẫn giữ được đặc tính giảm sức căng bề mặt khi hòa tan trong dầu thô. Phụ gia PPD có tác dụng giảm sức căng bề mặt tương tác dầu/nước. Nhờ chức năng này mà dòng chảy của dầu thô trong vận chuyển được cải thiện hơn khi có thêm phụ gia. Đây là một ưu điểm của phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc có chất nền là chất hoạt tính bề mặt dạng ester của poly-triethanolamine mà không phải phụ gia PPD nào cũng có được.

Từ kết quả tổng hợp và đánh giá thu được, nhóm tác giả nghiên cứu đề xuất quy trình tổng hợp phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc (PPD) từ nguyên liệu ban đầu là triethanolamine cho dầu thô nhiều paraffin trên Hình 12.

**6. Kết luận**

- Các kết quả thực nghiệm cho thấy chất nền giảm nhiệt độ đông đặc được tổng hợp với điều kiện tối ưu tại phòng thí nghiệm trên nguyên liệu cơ bản là triethanolamine cho ester poly-triethanolamine qua 2 giai đoạn phản ứng: (1) polymer hóa trùng ngưng triethanolamine ở nhiệt độ 250°C với xúc tác  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tỷ lệ 1/0,01kl; (2) ester poly-triethanolamine thu được khi tiến hành ester hóa polymer với acid oleic tỷ lệ 0,15kl, ở tốc độ khuấy trộn tối ưu 600 vòng/phút ở nhiệt độ 150°C;



Hình 12. Sơ đồ khối quy trình tổng hợp phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc

- Đối với dầu thô nhiều paraffin mỏ Bạch Hổ, phụ gia tổng hợp trên nền ester polytriethanolamine và dung môi xylene có khả năng giảm nhiệt độ đông đặc 8°C (từ 36°C xuống 28°C) đối với dầu chưa tách nước và giảm nhiệt độ đông đặc 13°C (từ 34°C xuống 21°C) đối với dầu đã tách nước tương đương với phụ gia đối chứng ES 3363 hiện đang sử dụng tại Vietsovpetro và hóa phẩm thương mại Adi (Đức).

- Việc tổng hợp thành công phụ gia có hiệu quả giảm nhiệt độ đông đặc cho dầu thô nhiều paraffin mỏ Bạch Hổ tương đương phụ gia thương mại hiện đang sử dụng và đặc tính cải thiện tính lưu biến vượt trội của phụ gia - một trong những tiêu chí quan trọng trong đánh giá lựa chọn loại phụ gia này khi ứng dụng trong khai thác và vận chuyển dầu thô có giá trị thực tiễn lớn. Phụ gia tổng hợp được đạt yêu cầu của phụ gia PPD ứng dụng cho khâu khai thác vận chuyển dầu thô nhiều paraffin không chỉ của mỏ Bạch Hổ mà còn mở ra triển vọng ứng dụng cho các đối tượng dầu thô nhiều paraffin khác trong việc ngăn ngừa lắng đọng paraffin, tăng năng suất khai thác, đảm bảo chất lượng dầu.

**Tài liệu tham khảo**

1. Lưu Văn Bôi. *Nghiên cứu, chế tạo phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô Việt Nam giàu paraffin*. Mã số đề tài ĐTĐL 2003/05. 2008.
2. Nguyễn Phương Tùng, Nguyễn Thị Phương Phong, Bùi Quang Khánh Long, Vũ Tam Huế. *Một số chất hoạt động bề mặt ức chế lắng đọng, nâng cao khả năng khai thác*

và vận chuyển dầu thô. Tạp chí Dầu khí. 2002; 2: p. 41 - 45.

3. Nguyễn Văn Ngọ. *Nghiên cứu chế tạo phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc, cải thiện tính lưu biến áp dụng cho xử lý dầu thô mỏ Rồng*. Mã số đề tài 6363/QĐ-BCN. 2008.
4. Nguyễn Thị Cúc, Đinh Thị Quỳnh Như. *Nghiên cứu, phân tích thành phần paraffin lắng đọng, khảo sát lựa chọn phụ gia, hóa phẩm có hiệu quả chống lắng đọng paraffin cho dầu thô Bạch Hổ, Rồng, phục vụ vận chuyển dầu thô từ ống khai thác đến tàu chứa và nhà máy lọc dầu số 1*. Mã số đề tài PV/NCKH/CBDK/1999/04.
5. Laura V.Castro, Flavio Vazquez. *Copolymers as flow improvers for Mexican crude oils*. Energy Fuels. 2008; 22 (6), p. 4006 - 4011.
6. Layla M.Alghanduri, Mohamed M.Elgharni, Jean-Luc Daridon, Joao A. P.Coutinho. *Characterization of Libyan Waxy crude oils*. Energy Fuels. 2010; 24 (5): p. 3101 - 3107.
7. Srushti Deshmukh, D.P.Bharambe. *Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology*. 2007.
8. S.M Amoilov, V.N Monastyrskii. *New polymeric pour-point depressant additives*. All union scientific research institute for petroleum processing (VN II NP). 1973.
9. T.T Khidr, E.M.S Azzam, S.Sahar. Mutaawa, A.M.A.Oma. *Study of some anionic surfactants as pour point depressants additives for a waxy gas oil*. Industrial Lubrication and Tribology. 2007.
10. Taisir T.Khidr, Soad A.Mohmoud. *Dispersion of waxy*

gas oil by some nonionic surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2007; 28 (8), p.1309 - 1315.

11. Thomas J. Bellos. *Block polymers of alkanolamines*. US Patent N° 4404362. 1983.

12. Bellos, J.Thomas, Lovett, G.Eva. *Polyalkanolamines*. US Patent N° 4840748. 1987.

13. T.T.Khidr. *Synthesis and evaluation of copolymers as pour-point depressants*. *Petroleum Science and Technology*. 2007; 25(5), p. 671 - 681.

14. Albin H. Warth. *The chemistry and technology of waxes*. Reinhold Publishing Corporation. 1956. *Journal of the American Pharmaceutical Association*. 1948; 37 (3).

15. J.R.Van Wazer, J.W.Lyons, K.Y.Kim, R.E.Colwell. *Viscosity and flow measurements*. Wiley Interscience, New

York. 1963.

16. Karen S. Pedersen, Hans P. Rønningsen. *Influence of wax Inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils*. *Energy Fuels*, 2003, 17 (2), pp 321 - 328.

17. ASTM. *Standard test method for pour point of petroleum products*. D97. 2004.

18. ASTM. *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids*. D445. 2006.

19. Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển. *Báo cáo đề tài nghiên cứu khoa học NIPI-II.7*. 2011.

## Synthesis of pour point depressant additives for production and transportation of high-paraffin Bach Ho crude oil based on ester of poly-triethanolamine

Dao Thi Hai Ha, Hoang Linh, Luong Van Tuyen  
Vietnam Petroleum Institute

### Summary

***The presence of paraffin in crude oil has caused severe implications in production and transportation. The high-paraffin crude oil easily freezes at high temperatures, especially in the condition where the production and transportation pipeline is not heat-insulated from the external environment of seawater. Thus, a number of pour point depressant additives (PPD) that are based on polymer or copolymer with alkyl (met)acrylate or maleic are now being imported and used domestically. Recently, studies on the synthesis of pour point depressant based on amine compounds and fatty acids have made good achievements in both reducing the pour point and improving the flow of crude oil. Particularly, ester of polyalkanolamine has many dominant properties of a base pour point compound that effectively reduce the pour point of high-paraffin crudes. It has opened an alternative approach in synthesising the pour point additives in laboratory. This study acquires those results and proposes a new application for the waxy crude oils in Vietnam, specifically for the Bach Ho crude oil.***