

Tổng hợp các copolime ankyl acrylat-anhidrit maleic amit hóa làm chất phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô giàu Parafin

Luu Văn Bôi^{*}, Nguyễn Thị Sơn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 2 tháng 4 năm 2007

Tóm tắt. Đã nghiên cứu tổng hợp copolime ankyl acrylat-anhidrit maleic amit hóa trên cơ sở phản ứng giữa ankyl acrylat với anhidrit maleic và amit hóa bằng amin mạch hidrocarbon dài. Sản phẩm copolime amit hóa được sử dụng làm nguyên liệu để chế tạo phụ gia giảm nhiệt độ đông đặc cho dầu thô giàu parafin.

1. Mở đầu

Dầu thô khai thác ở các vùng khác nhau thường chứa từ 6-27% các parafin phân tử lượng cao [1]. Trong quá trình vận chuyển, khi gặp lạnh parafin kết tinh và tách ra trong dầu thô. Quá trình kết tinh và triển mạng tinh thể của parafin làm tăng độ nhớt, giảm sự lưu biến của dầu thô, thậm chí làm tắc nghẽn ống dẫn dầu, gây ra những hậu quả khó lường ảnh hưởng đến năng suất khai thác và vận chuyển dầu. Vì vậy việc nghiên cứu tìm được chất phụ gia thích hợp để ức chế quá trình kết tinh của parafin trong dầu thô đã được nhiều trường phái khoa học trên thế giới chú ý nghiên cứu [2-5].

Mục tiêu của công trình là nghiên cứu tổng hợp chất phụ gia làm giảm nhiệt độ đông đặc của dầu thô giàu parafin phục vụ cho việc vận chuyển dầu mỏ khai thác ở vùng biển Việt Nam.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp ankyl acrylat

Cho 0,2mol hỗn hợp ancol theo tỷ lệ thích hợp và 100ml toluen vào bình cầu đáy tròn có lắp bẫy tách nước và sinh hàn hồi lưu. Thêm vào đó 21,6g (0,3 mol) axit acrylic, 0,5g chất xúc tác axit *p*-toluensulphonic và 0,6g hydroquinon làm chất ức chế polyme hoá. Đun sôi hỗn hợp phản ứng tới khi nước không còn được tách ra nữa (lượng nước tách ra được tính theo số mol ancol). Sau khi cất loại toluen dưới áp suất thấp, hỗn hợp phản ứng được chiết bằng một lượng dư *n*-hexan, rửa bằng nước cất tới môi trường trung tính để loại chất xúc tác và axit acrylic chưa phản ứng. Sản phẩm thô được kết tinh lại hai lần trong axeton (3ml axeton/1g ankyl acrylat) ở nhiệt độ thấp.

Sản phẩm thu được màu trắng, dạng sáp ở nhiệt độ 0°C.

Hiệu suất tổng hợp, và các dữ liệu phổ hồng ngoại được đưa ra trong bảng 1.

^{*} Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-8253503.
E-mail: luu.vanboi@vnu.edu.vn

Bảng 1. Hiệu suất tổng hợp và dữ kiện phổ hồng ngoại của ankyl acrylat

TT	R	H(%)	IR (cm ⁻¹)
1	C ₁₆ H ₃₃	82	ν_{C-H} : 2926; $\nu_{C=O}$: 1729; $\nu_{C=C}$: 1636; ν_{C-O} : 1190;
2	C ₁₆ H ₃₃ - (30,5%) + C ₁₈ H ₃₇ - (67,6%)	79	ν_{C-H} : 2925; $\nu_{C=O}$: 1728; $\nu_{C=C}$: 1633; ν_{C-O} : 1191;

2.2. Copolyme hoá ankyl acrylat-anhydrit maleic

Ankyl acrylat và anhydrit maleic tỷ lệ mol 1:1 và dung môi toluen được cho vào bình cầu bốn cổ, có lắp máy khuấy, sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế và ống dẫn khí. Hỗn hợp được đuổi oxy bằng cách tạo áp suất thấp và sục mạnh khí N₂ trong 20 phút đầu, Gia nhiệt và duy trì nhiệt độ của hỗn hợp ở 93-96°C trong suốt quá trình phản ứng. Benzoyl peoxit (0.5% khối lượng dung dịch) được hoà tan trong toluen và cho vào hỗn hợp những lượng bằng nhau (0.5h/lần). Phản ứng được tiến hành trong 6h. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm copolyme được

kết tủa bằng một lượng dư metanol. Lọc thu kết tủa, tinh chế sản phẩm bằng cách hòa tan trong toluen, và tủa lại bằng metanol. Sản phẩm được sấy khô ở nhiệt độ 40°C dưới áp suất thấp trong 4h.

Phân tử lượng của copolime được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (GPC): thời gian chạy 24 phút; dung môi polystyren ở nhiệt độ 25°C.

Hiệu suất tổng hợp, một số thông số hóa lý, phân tử lượng trung bình (Mtb) và các dữ kiện phổ được đưa ra trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả tổng hợp, một số hằng số hóa lý và các dữ kiện phổ hồng ngoại của copolime

TT	R	H(%)	T _{nc} (°C)	M(tb)	IR(cm ⁻¹)
1	C ₁₆ H ₃₃	50	61-63	5.320	ν_{C-H} : 2918; $\nu_{C=O}$: 1783-1725; ν_{C-O} : 1171;
2	C ₁₆ H ₃₃ (30,5%) + C ₁₈ H ₃₇ (67,6%)	63	58-59	9.690	ν_{C-H} : 2918; $\nu_{C=O}$: 1780-1734; ν_{C-O} : 1174;

2.3. Amit hoá copolime

Copolyme ankyl acrylat-anhydrit maleic được amit hóa bằng các amin mạch hidrocarbon dài theo tỷ lệ mol 1: 0,75 tính theo anhydrit có trong copolyme

Phản ứng amit hoá được tiến hành trong bình cầu bốn cổ có lắp sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, ống sục khí N₂ và máy khuấy. Copolyme được hoà tan trong lượng dung môi toluene dư. Gia nhiệt và sục khí N₂ mạnh để đuổi oxy khỏi hỗn hợp. Khi nhiệt độ đạt 85°C thì cho từ từ 6.2ml amin C₁₆H₃₃NH₂ vào bình phản ứng. Tiếp

tục khuấy và duy trì nhiệt độ 85-90°C trong vòng 4h. Sau khi phản ứng kết thúc, cất loại toluen dưới áp suất thấp. Tủa sản phẩm bằng một lượng dư metanol, lọc thu sản phẩm thô.

Sản phẩm thô được tinh chế bằng cách hoà tan trong toluen, sau đó tủa lại bằng một lượng dư metanol. Lọc và sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ 40°C trong 8h. Sản phẩm thu được có màu vàng nhạt.

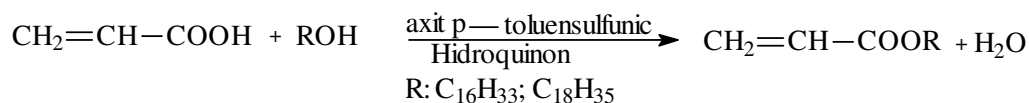
Hiệu suất, một số hằng số hóa lý, các dữ kiện phổ và phân tử lượng trung bình được ghi trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả tổng hợp, một số hằng số hóa lý và các dự kiện phổ của copolime amit hóa

TT	Gốc ankyl dài R+ amin	H(%)	T _{nc} (⁰ C)	M(tb)	IR(cm ⁻¹)
1	(C ₁₆ H ₃₃ -)+ C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	54	57-58	14418	ν_{C-H} : 2923; $\nu_{C=O}$: 1732; ν_{C-N} : 1555 ν_{C-O} : 1171
2	[C ₁₆ H ₃₃ -(30,5%) + C ₁₈ H ₃₇ -(67,6%)]+ C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	46	54-55	10.620	ν_{C-H} : 2921; $\nu_{C=O}$: 1733; ν_{C-O} : 1169

3. Thảo luận kết quả

3.1. Điều chế este ankyl acrylat



Ở đây đã dùng axit p-toluen sunfonic làm xúc tác, vì nó vừa là axit mạnh, vừa tránh xảy ra sự oxi hoá các tác nhân và sản phẩm tạo thành. Toluen được sử dụng làm dung môi, vì dễ hoà tan các chất tham gia phản ứng nhất là rượu có gốc hydrocacbon dài. Mặt khác tolue tạo hỗn hợp đẳng phí, do đó nước được tách khỏi phản ứng làm cho cân bằng chuyển dịch về phía tạo sản phẩm este. Do axit acrylic và ankyl acrylat tạo thành sau phản ứng chứa liên kết đôi, dễ bị trùng hợp nên phải sử dụng hydroquinon làm chất ức chế polyme hoá. Trong phản ứng đã lấy lượng axit acrylic dư để tận

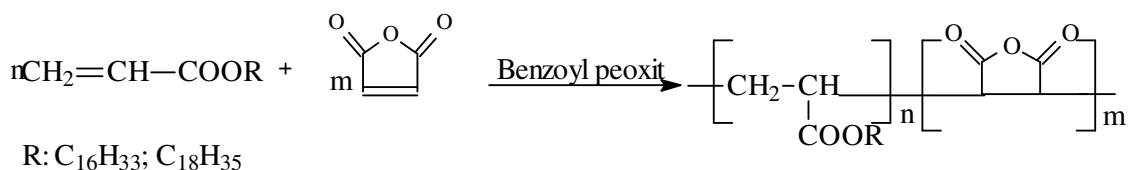
Este xetyl acrylat được điều chế trên cơ sở phản ứng este hoá axit acrylic bằng ancol theo tài liệu [6]. Quá trình phản ứng được biểu diễn trên sơ đồ sau:

dùng hết lượng ancol (vì ancol cao có giá thành đắt hơn axit).

Sau khi phản ứng kết thúc, toluen được cất loại dưới áp suất thấp. Hỗn hợp được rửa bằng nước vài lần để loại bỏ hydroquinon và axit acrylic dư. Sản phẩm được chiết bằng n-hexan. Sau khi loại bỏ n-hexan, este được kết tinh lại bằng axeton.

3.2. Tổng hợp Copolyme xetyl acrylat và anhydrit maleic

Quá trình Copolime hóa được trình bày theo sơ đồ sau:



Dựa trên các kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu tối ưu hóa phản ứng giữa ankyl acrylat và anhydrit maleic [7] đã sử dụng monome ankyl acrylat và anhydrit maleic tỷ lệ 1:1 để tổng hợp copolime. Bằng thực nghiệm đã

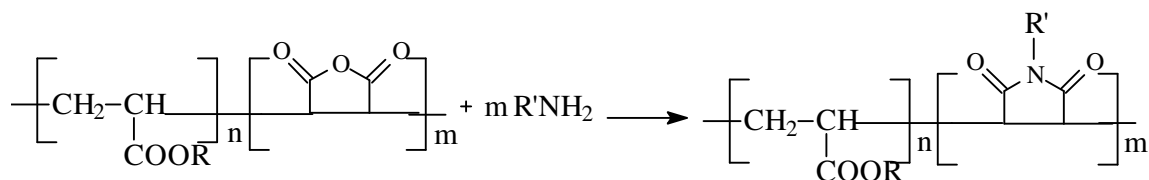
chứng tỏ copolime thu được có khả năng hạ nhiệt độ đông đặc của dầu thô xuống dưới 20⁰c. Tuy nhiên ở đây chỉ sử dụng hàm lượng chất khơi mào benzoyl peoxit là 0.5% khối lượng dung dịch, bởi vì với hàm lượng cao hơn, tốc độ

phản ứng của ankyl acrylat tăng mạnh, sự phân bố các mắt xích monome càng ít đồng đều làm giảm hoạt tính của phụ gia. Cũng với mục đích tạo copolime có sự bố trí các mắt xích monome không quá chênh lệch, quá trình copolime hóa tiến hành ở nhiệt độ không cao quá 100°C. Chất khơi mào trong toluene được cho từ từ vào hỗn

hợp phản ứng cách quãng thời gian dài hơn (30 phút/lần).

3.3. Biến tính copolime bằng amin mạch hidrocarbon dài

Phản ứng amit hóa copolime ankyl acrylat – anhidrit maleic xảy ra theo sơ đồ sau:

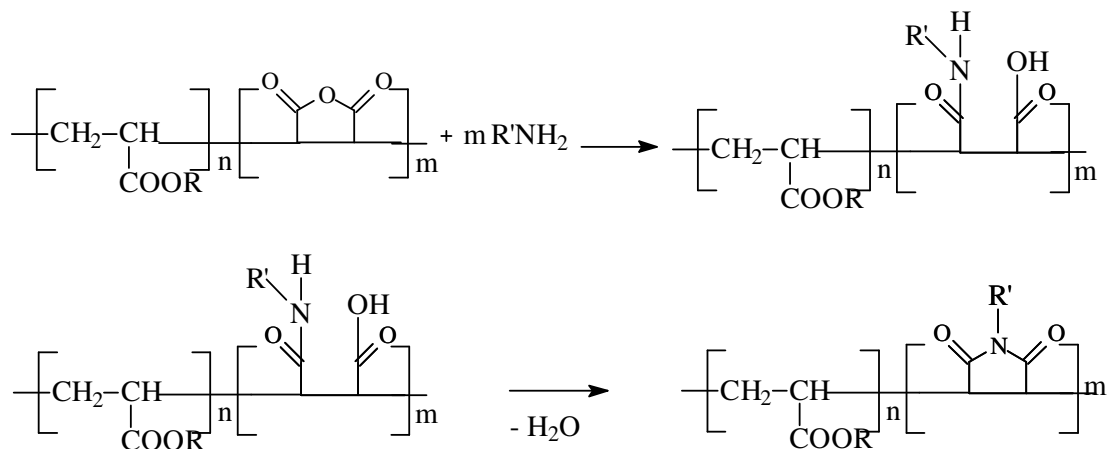


R: C₁₆H₃₃; C₁₈H₃₅; R': C₁₂H₂₅; C₁₆H₃₃

Theo tài liệu [6] copolime ankyl acrylat – anhidrit maleic (1:1) có khả năng gha nhiệt độ đông đặc của dầu thô giàu parafin (>20%) xuống dưới 20°C. Tuy nhiên khi dầu thô chứa nhiều nước thì nhóm anhidrit dễ bị thủy phân tạo axit. Sản phẩm copolime thủy phân một mặt, làm giảm hoạt tính của phụ gia vì tăng độ nhớt của dầu thô, mặt khác gây ăn mòn thiết bị.

Để khắc phục nhược điểm này đã nghiên cứu amit hoá copolime bằng các amin mạch dài.

Phản ứng amit hóa xảy ra theo hai giai đoạn. đầu tiên là phản ứng thế nucleopin tạo ra amit và nhóm cacboxyl. Tiếp theo là phản ứng ngưng tụ giữa amit và nhóm cacboxyl để tạo vòng imit:



Việc tách nước và tạo vòng imit đã được khẳng định bằng các dữ kiện phổ. Trên phổ

hồng ngoại dao động hóa trị của nhóm c=O đã giảm từ 1780-1783 (trong vòng anhidrit xuống

còn 1730-1733 (trong vòng imit). Hiệu suất phản ứng amit hóa không cao (tối đa 57%). Điều này có thể do áp lực không gian gây nên bởi các nhóm ankyl dài của nhóm amin.

Kết luận

1. Đã tiến hành este hoá axit acrylic bằng xetyl ancol và hỗn hợp của xetyl-stearyl ancol trong toluen có mặt xúc tác axit *p*-toluen-sulfonic với hiệu suất este đạt trên 80%.

2. Đã tiến hành phản ứng copolyme hoá giữa este ankyl acrylat với anhydrit maleic tỷ lệ 1:1 đạt hiệu suất trên 60%.

3. Đã tiến hành amit hoá copolyme ankyl acrylat- anhydrit maleic với amin mạch hidrocarbon dài. Sản phẩm copolyme amit hóa được dùng làm chất phụ gia ức chế sự kết tinh parafin trong dầu mỏ.

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành với sự tài trợ kinh phí của đề tài độc lập mã số ĐTĐL 2003/05.

Tài liệu tham khảo

- [1] Báo cáo của Vietsovetro at the Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference 2001, Alberta, Canada, June 12-14, 2001.
- [2] US Pat. 4559155, 1985.// Jr. Dorer, J. Casper, Hayashi Kasumi, Hydrocarbyl substituted carboxylic acylating agent derivative containing combination, and fuels containing same.
- [3] US Pat. 4613342, 1986. // Jr. Dorer, J. Casper, Hayashi Kasumi, Hydrocarbyl substituted carboxylic acylating agent derivative containing combination, and fuels containing same.
- [4] US Pat. 4110283, 1978. //Cappele a., Crystallisation inhibitor for parafin.
- [5] I.M. El-Gamal, A.M. Sabbagh, Polymeric additives for improving the flow properties of waxy distillate fuels and crudes. *Fuel* 75 (1996) 743.
- [6] I.M.El. Gamal, T.T. Khidir, F. M. Ghuiba, Nitrogen based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oil, *egyrian petroleum research intitute*, Nars city, cairo egyrt (Rescived 23 August, 1997).
- [7] Đồng Thế Nguyên, Hoàng Thanh Tùng, Lưu Văn Bôi, Nghiên cứu chế tạo, tính chất và ứng dụng copolyme của α -olefin với anhydric maleic, *Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị khoa học và công nghệ Hóa Hữu cơ lần thứ III*, tháng 11/2005, trang 100-106.

Synthesis of amidated ankyl acrylate-anhydride maleic copolymers utilysing for flow improvement of wax crude oil

Luu Van Boi, Nguyen Thi Son

Department of Chemistry, College of Science, VNU, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Amidated copolymers ankyl acrylate-anhydride maleic have been synthesized by reaction copolymerization of ankylacrylate and anhydride maleic following amidation with long chain amine. The amidated copolymers are used as starting materials for production of pour point depressants for wax crude oil