

# Nghiên cứu tổng hợp hệ ức chế ăn mòn imidazoline từ dầu dừa Việt Nam bảo vệ đường ống, thiết bị khai thác dầu khí

ThS. Phạm Vũ Dũng, ThS. Nguyễn Hồng Quân, KS. Lê Thị Hồng Giang  
ThS. Phan Công Thành, ThS. Hoàng Linh Lan  
Viện Dầu khí Việt Nam

**Trong thực tế, đa số khuyết tật trên đường ống dẫn dầu, khí và trang thiết bị công nghệ là do các tác nhân ăn mòn như  $CO_2$ ,  $H_2S$  gây ra. Để khống chế quá trình này, người ta đã sử dụng các chất hoạt động bề mặt hữu cơ nguồn gốc nitơ. Imidazoline là một trong những chất có hoạt tính chống ăn mòn cao, được sử dụng để giảm thiểu ăn mòn do  $CO_2$ ,  $H_2S$  gây ra trong lĩnh vực khai thác dầu khí [5, 10]. Ngoài ra, imidazoline còn được sử dụng trong đường ống bơm ép nước vỉa để giảm tốc độ ăn mòn thép bên trong đường ống đạt tiêu chuẩn  $< 0,1mm/năm$ . Ở Việt Nam, các hệ ức chế ăn mòn gốc imidazoline hầu hết phải nhập từ nước ngoài, do đó việc nghiên cứu tổng hợp hệ ức chế ăn mòn này từ nguồn nguyên liệu trong nước là rất cần thiết, góp phần tiết kiệm ngoại tệ cho đất nước, giảm chi phí sản xuất trong việc nâng cao tuổi thọ cho hệ thống đường ống, thiết bị...**

## 1. Thực nghiệm

### 1.1. Nghiên cứu tổng hợp hệ ức chế imidazoline [3, 5, 9]

Imidazoline là hợp chất hữu cơ đa dạng về chủng loại, hiện đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới làm chất ức chế ăn mòn cho thép rất hiệu quả. Phần lớn imidazoline sử dụng trong thương mại được sản xuất từ những poliamin như: DETA (diethylentriamin -  $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ ), AEEA (aminoethyletanolamin -  $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2OH$ ), EDA (ethylendiamin -  $H_2N(CH_2)_2NH_2$ ), TETA (triethylentetraamin -  $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ ) và acid béo, các acid béo có thể thu được từ dầu thực vật hoặc tổng hợp từ các hóa chất công nghiệp. Trên cơ sở đó, nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp hệ ức chế ăn mòn imidazoline từ dầu thực vật ở Việt Nam (dầu dừa). Quá trình tổng hợp hệ ức chế chia làm 2 giai đoạn, bao gồm: giai đoạn 1 là quá trình tách acid béo từ dầu dừa; giai đoạn 2 là quá trình tổng hợp hệ ức chế imidazoline.

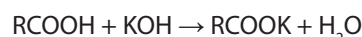
#### 1.1.1. Quá trình tách acid béo từ dầu dừa

Cho 500g dầu dừa và 1.000ml dung dịch KOH 12% vào bình phản ứng. Khuấy và gia nhiệt đến 40 - 100°C, giữ nhiệt độ trong thời gian 0,5 - 1 giờ 30 phút. Lấy hỗn hợp phản ứng ra, dùng  $H_2SO_4$  trung hòa lượng kiềm dư và cho  $H_2SO_4$  1:4 đến phản ứng acid (tách acid béo), kiểm tra bằng chỉ thị methyl da cam hoặc giấy pH (khi có chỉ thị acid thì dừng việc cho  $H_2SO_4$ ). Sau khi phân lớp, loại bỏ

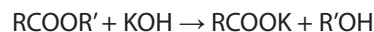
lớp nước ở dưới. Rửa sản phẩm bằng nước nóng 70 - 80°C đến hết acid. Thử bằng chỉ thị methyl da cam hoặc thử ion sunfat.

Phản ứng tổng hợp acid béo từ dầu dừa xảy ra như sau:

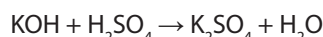
Khi cho KOH vào dầu thực hiện phản ứng xà phòng hóa trước tiên KOH tạo xà phòng với acid béo tự do



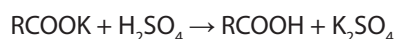
Tiếp theo là các glyxerit phản ứng với KOH



Acid béo được thu hồi bằng phản ứng acid hóa xà phòng bằng dung dịch  $H_2SO_4$ . Đầu tiên là phản ứng trung hòa lượng kiềm dư:

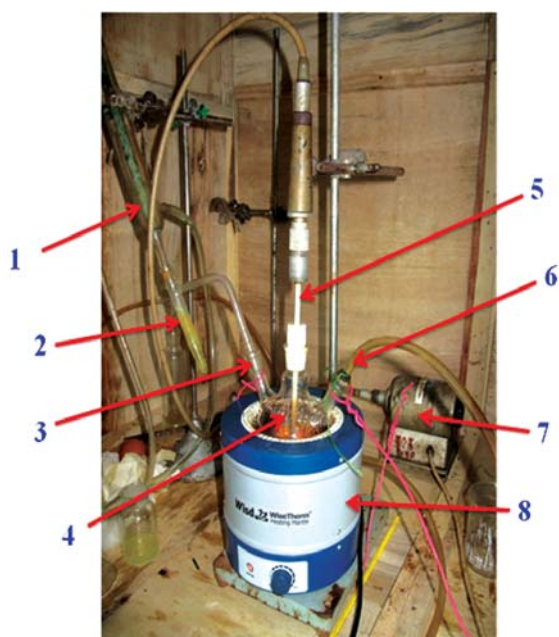


Sau đó là phản ứng tách ra acid béo



#### 1.1.2. Quá trình tổng hợp ức chế imidazoline

Thiết bị thực nghiệm bao gồm một bình ba cổ, dung tích 250ml. Một cổ có cảm nhiệt kế 300°C để thổi khí nitơ trong quá trình phản ứng và cho amin vào để phản ứng, một cổ lắp sinh hàn để ngưng tụ nước bay hơi lên và một thiết bị gia nhiệt để gia nhiệt cho phản ứng. Một thiết bị điều chỉnh tốc độ khuấy trộn dầu và amin.



**Hình 1.** Thiết bị phản ứng

1: Sinh hàn; 2: Ống đóng thu nước; 3: Đường hút chân không; 4: Bình cầu 3 cổ; 5: Que khuấy; 6: Đường thổi nitơ, nạp liệu, đo nhiệt độ; 7: Máy khuấy; 8: Bếp gia nhiệt

Các bước tiến hành phản ứng như sau:

+ Sau khi chuẩn bị dụng cụ đầy đủ, kiểm tra lại hệ thống: Bơm chân không khi đóng van nitơ và theo dõi chân không có lên cực đại không. Trong trường hợp phát sinh chân không thấp sau khi tắt chân không, cần phải vặn lại các van và chỗ nối.

+ Sau khi tắt chân không thổi nitơ vào để đuổi hết oxy trong không khí. Cho dầu dừa vào và đun đến 160°C. Bật khuấy từ trong lúc đun và không ngừng thổi khí nitơ.

+ Tốc độ khuấy trộn 150 vòng/phút.

+ Sau khi bình phản ứng được làm đầy bởi nitơ, cho amin vào một cách từ từ, giữ nhiệt độ ở 160°C, tránh tạo bọt.

+ Tiếp tục thêm amin cho đến khi đạt được tỷ lệ số mol theo lý thuyết (acid béo/amin 1/1). Sau khi cho hết lượng amin định sẵn, cắm ống thổi nitơ và giữ trong vòng 1 giờ để tạo monoamid. Sau đó giảm lượng nitơ thổi vào, lấy mẫu trong bình phản ứng ra bằng pipet 5ml, khối lượng của phần này khoảng 2 - 3g (đem chụp phổ hồng ngoại - IR).

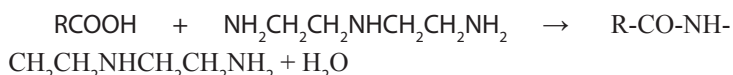
+ Tăng nhiệt độ bình phản ứng lên 210°C, giữ ở nhiệt độ đó ít nhất là 4 giờ để vòng Imidazoline đóng mạch.

+ Khi gần hết 2 giờ lấy mẫu như lần đầu. Trước khi lấy mẫu thì tắt chân không, chú ý tăng lượng nitơ lên.

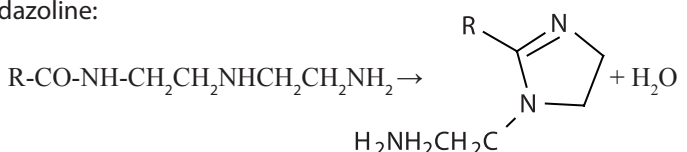
+ Sau khi lấy mẫu ra 1 lần nữa mở chân không (nitơ vẫn để mức như cũ) và tăng nhiệt độ đến 250°C và để bình phản ứng thêm 1 giờ. Tắt chân không, phản ứng đi đến hồi kết thúc.

Phản ứng tổng hợp imidazoline xảy ra như sau:

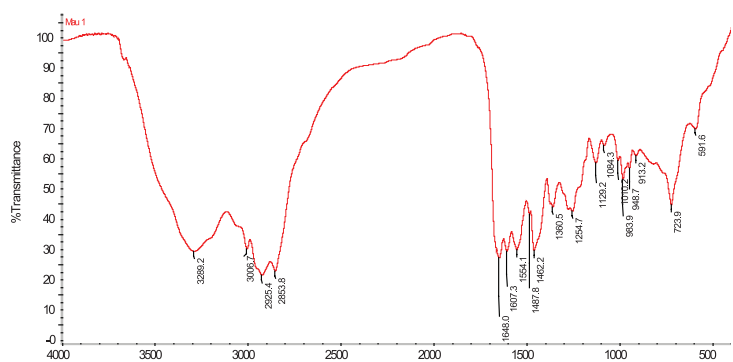
Khi cho diethyltriamin vào acid béo phản ứng tạo monoamid:



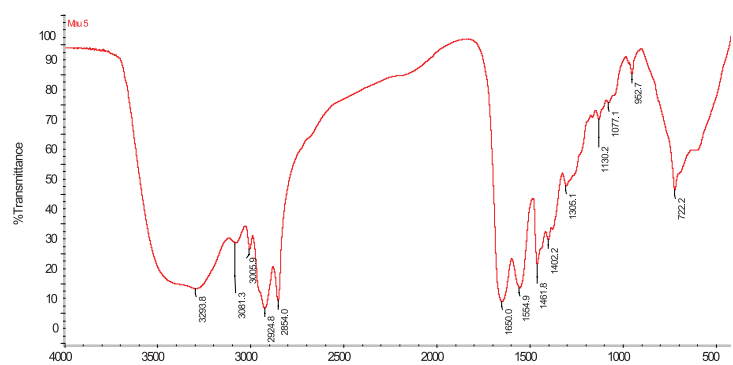
Sau đó tăng nhiệt độ để monoamid đóng vòng tạo Imidazoline:



Trên Hình 2 và 3 thể hiện pic đặc trưng của monoamid và imidazoline trong quá trình tiến hành tổng hợp chất ức chế imidazoline.



**Hình 2.** Phổ hồng ngoại của monoamid (monoamid xuất hiện ở pic 1554 cm<sup>-1</sup>)



**Hình 3.** Phổ hồng ngoại của imidazoline điều chế được (imidazoline xuất hiện ở pic 1.650cm<sup>-1</sup>)

**1.2. Nghiên cứu đánh giá tính năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của hệ ức chế imidazoline tổng hợp được [6, 8, 11]**

Các hệ ức chế sau khi tổng hợp được, tiến hành pha chế các hệ ức chế này theo thành phần cụ thể trong Bảng 1 (tỷ lệ thành

phần pha chế tham khảo của hãng Akzo Nobel), để đánh giá tính năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại của chúng trong môi trường cụ thể.

**Bảng 1.** Thành phần các hệ ức chế

Tên	Thành phần	Tỷ lệ (% thể tích)
UC1	Iso propanol	80
	Monoamid (dầu dừa + triamin)	20
UC2	Iso propanol	80
	Imidazoline (dầu dừa + diamin)	20
UC3	Iso propanol	80
	Imidazoline (dầu dừa + triamin)	20
UC4	Iso propanol	75
	Imidazoline (dầu dừa + diamin)	20
	Chất phụ gia phân tán	5
UC5	Iso propanol	75
	Imidazoline (dầu dừa + triamin)	20
	Chất phụ gia phân tán	5
Amohib 209	Iso propanol	80
	Amohib 209	20

(Ghi chú: Amohib 209 là chất ức chế nhập ngoại dùng để so sánh với các hệ ức chế điều chế được)

**1.2.1. Đánh giá tính năng bảo vệ chống ăn mòn thép qua phép đo điện trở phân cực**

Trong kỹ thuật điện hóa này, áp một giá trị điện thế nhỏ (thông thường khoảng 10 - 20mV so với điện thế ăn mòn) và đo giá trị dòng điện tạo ra. Giá trị điện trở phân cực được tính bằng  $\Delta E/\Delta I$ . Từ giá trị điện trở phân cực, có thể tính được dòng điện ăn mòn bởi phương trình Stern - Geary:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}}$$

Trong đó:

R<sub>p</sub>: Điện trở phân cực

I<sub>corr</sub>: Dòng ăn mòn

B: Hằng số

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)}$$

Trong đó: b<sub>a</sub>, b<sub>c</sub> là hệ số góc Tafel anot và catot.

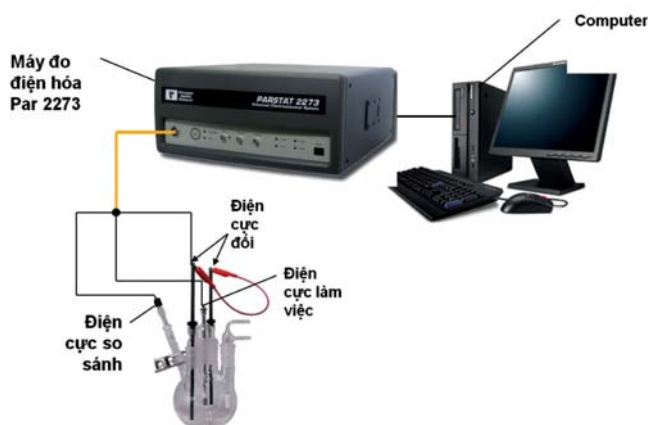
Hệ số Tafel có thể được xác định từ giá trị đường cong phân cực hoặc từ tài liệu.

**Bảng 2.** Thành phần mẫu thép điện cực

Nguyên tố	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	Ni	Cu	Sn	Al
Hàm lượng, %	0,28	1,48	0,26	0,015	0,015	0,1	0,2	0,8	1,46	0,1	0,007

Mẫu thép được gia công với kích thước phù hợp với cell đo của hệ điện hóa, diện tích bề mặt mẫu thép là 1cm<sup>2</sup>. Mẫu thép được lấy từ thép đường ống giàn khai thác của Vietsovpetro với thành phần như sau:

Tiến hành đo hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của các hệ ức chế trên thiết bị điện hóa Par 2273-USA, mô hình thử nghiệm như trên Hình 4.



**Hình 4.** Hệ thống điện hóa đánh giá tính năng hệ ức chế

**1.2.2. Đánh giá tính năng bảo vệ chống ăn mòn thép qua điện cực trụ quay**

Đây là phương pháp điện hóa thông dụng đánh giá hiệu quả bảo vệ chất ức chế đối với bề mặt kim loại. RCE có đặc tính thủy động học tốt trong điều kiện dòng chảy có phân lớp, mặc dù chưa giống với điều kiện thực tế bên trong đường ống dẫn dầu, nước vỉa. Hiện nay, công thức chuyển đổi các phép đo ăn mòn từ RCE sang ăn mòn thật bên trong đường ống vẫn chưa thiết lập được. Tuy nhiên, bằng phép đo này có thể đánh giá tính năng ức chế chống ăn mòn kim loại giữa các chất ức chế khá tốt.

Dựa trên chế độ chảy của dòng chất lỏng trong thực tế có thể tính toán tốc độ quay của điện cực hình trụ quay như sau:

- Với chế độ chảy dòng  $Re \leq 2320$  tốc độ quay tương ứng 90 vòng/phút.
- Với chế độ chảy quá độ  $2320 < Re < 10.000$ , tốc độ quay 366 vòng/phút.
- Với chế độ chảy xoáy  $Re \geq 10.000$ , tốc độ quay 695 vòng/phút.

Vật liệu điện cực tương tự như ở mục 2.1, chỉ khác về kích thước điện cực, điện cực làm việc hình trụ có chiều dài 1cm, diện tích bề mặt 1,5cm<sup>2</sup>.

1.2.3. Đánh giá tính năng bảo vệ chống ăn mòn thép qua phương pháp khối lượng

Đây là phương pháp cổ điển xác định tốc độ ăn mòn thép. Sau thời gian đặt mẫu thử nghiệm, các mẫu thép sẽ được tẩy rửa sạch, đem cân mẫu với độ chính xác 0,1mg để xác định lượng thép bị hao hụt. Tốc độ ăn mòn được tính toán theo công thức:

$$V = \frac{K \times W}{A \times T \times D}$$

V: Tốc độ ăn mòn, mm/năm

W: Lượng thép bị hao hụt trước và sau khi thử nghiệm, gram

K: Hằng số, (K = 8,76.10<sup>4</sup> với tốc độ ăn mòn tính theo mm/năm)

T: Thời gian thử nghiệm, h

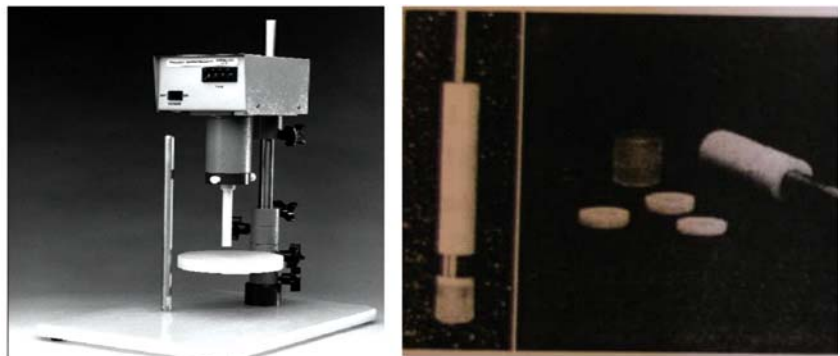
A: Diện tích mẫu thép, cm<sup>2</sup>

D : Khối lượng riêng của thép, 7,86g/cm<sup>3</sup>

Mẫu thép thử nghiệm được lấy từ giàn khai thác của Vietsopetro, sau đó gia công và đánh bóng theo tiêu chuẩn ASTM G1-03 với kích thước: 50 x 15 x 3. Tiến hành đặt mẫu thép ngâm trong môi trường thử nghiệm trong thời gian 8 ngày. Sau đó lấy mẫu thép ra, tẩy gỉ, làm sạch sấy khô rồi đem cân lại trọng lượng.

1.2.4. Phương pháp sử dụng thiết bị flow loop

Phương pháp Flow Loop nhằm mô phỏng đánh giá ăn mòn kim loại xảy ra trong đường ống khi tốc độ dòng chảy trong đường ống thay đổi. Mô hình Flow Loop là hệ thống đường ống dẫn trong thực tế được thu nhỏ. Hệ thống thiết bị Flow Loop cần có các bộ phận cơ bản sau:

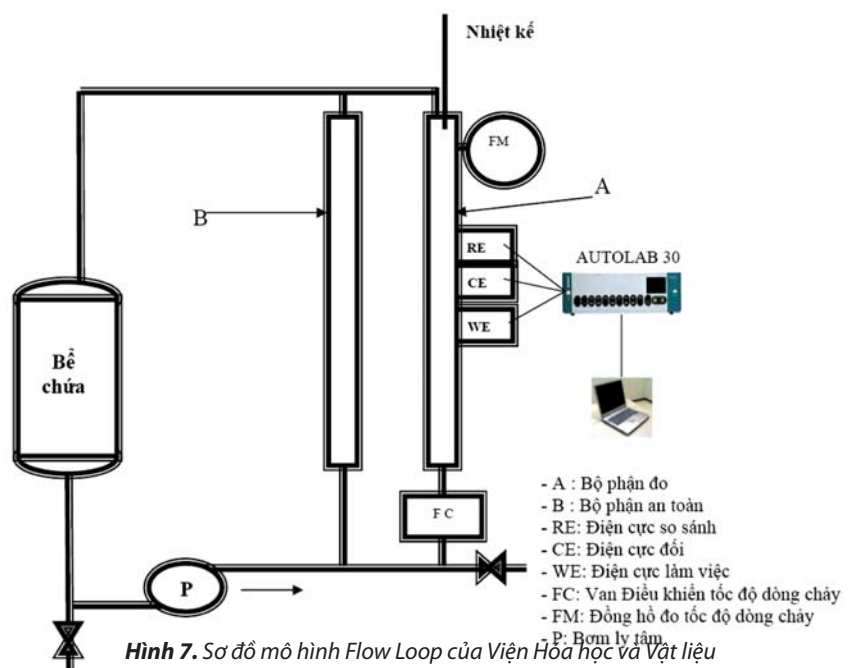


Hình 5. Ảnh điện cực hình trụ quay và thiết bị điều khiển của hãng Princeton



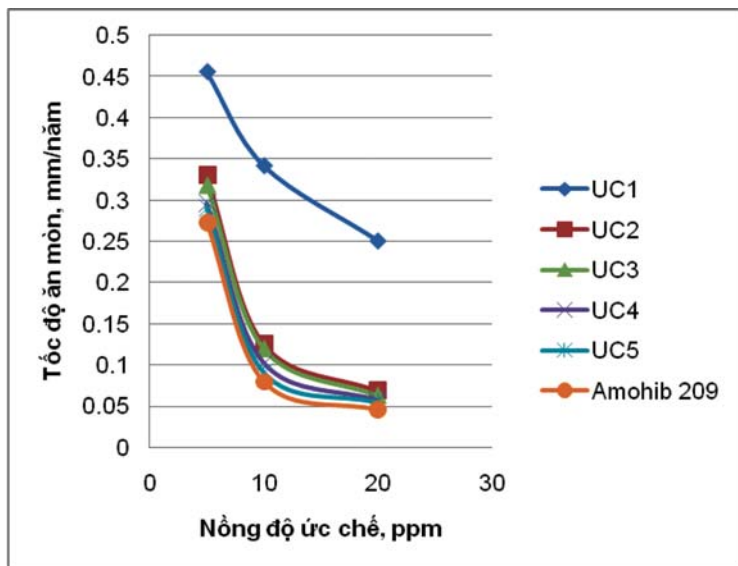
a. Hệ thống Flow Loop ở quy mô lớn. b. Hệ thống Flow Loop phòng thí nghiệm

Hình 6. Một số dạng thiết bị Flow Loop

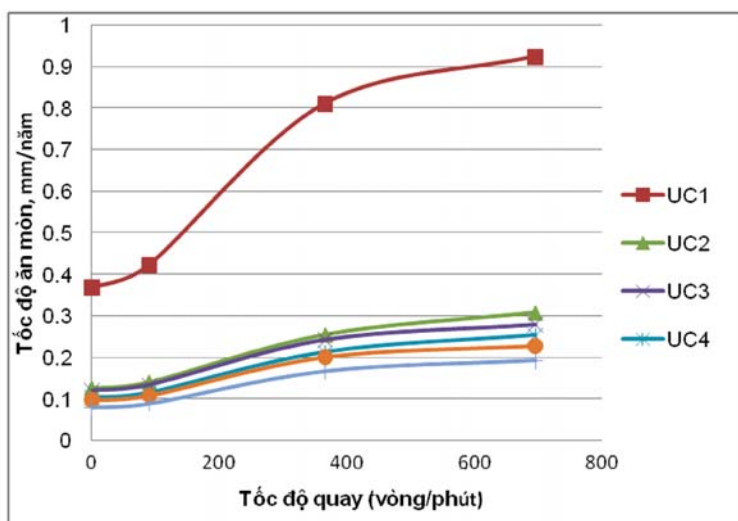


Hình 7. Sơ đồ mô hình Flow Loop của Viện Hóa học và Vật liệu

- + Đường ống chịu được áp suất và nhiệt độ đến 100°C.
- + Thiết bị điều khiển tốc độ dòng chảy.



Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ ức chế tới tốc độ ăn mòn thép



Hình 9. Ảnh hưởng tốc độ quay tới tốc độ ăn mòn thép

Bảng 3. Hiệu quả bảo vệ mẫu UC5 trong điều kiện dòng chảy 0,1m/s

TT	Nồng độ (phần triệu)	Rp (Ω)	v (mm/năm)	HQBV (%)
1	0	3,47.10 <sup>1</sup>	2,45	
2	10	3,15.10 <sup>2</sup>	2,69.10 <sup>-1</sup>	89,0
3	20	4,13.10 <sup>2</sup>	2,05.10 <sup>-1</sup>	91,6
4	30	5,10.10 <sup>2</sup>	1,66.10 <sup>-1</sup>	93,2

Bảng 4. Hiệu quả bảo vệ mẫu Amohib 209 trong điều kiện dòng chảy 0,1m/s

TT	Nồng độ (phần triệu)	Rp (Ω)	v (mm/năm)	HQBV (%)
1	0	3,47.10 <sup>1</sup>	2,45	-
2	10	3,09.10 <sup>2</sup>	2,74.10 <sup>-1</sup>	88,8
3	20	4,28.10 <sup>2</sup>	1,98.10 <sup>-1</sup>	91,9
4	30	5,17.10 <sup>2</sup>	1,64.10 <sup>-1</sup>	93,3

- + Thiết bị ghi nhận kết quả đo ăn mòn (corrosion metter).
- + Bể chứa chất lỏng thử nghiệm: dầu thô, nước.
- + Bơm chịu ăn mòn.

Mẫu được thử nghiệm tại phòng thí nghiệm của Viện Hóa học và Vật liệu - Viện Khoa học Công nghệ - Quân sự với mô hình Flow Loop như Hình 7.

## 2. Kết quả và thảo luận

### 2.1. Ảnh hưởng của nồng độ ức chế tới tốc độ ăn mòn thép

5 hệ ức chế tổng hợp được (UC1 - UC5) và hệ ức chế nhập ngoại Amohib 209 được thử nghiệm ở 3 nồng độ: 5, 10 và 20ppm, kết quả thể hiện ở Hình 8.

Kết quả cho thấy, khi nồng độ hệ ức chế tăng lên tốc độ ăn mòn thép giảm, chứng tỏ hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của hệ ức chế tăng. Cũng theo đồ thị trên, hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của monoamid không bằng imidazoline (hệ UC1 kém hơn hẳn các hệ UC2 - UC5), hiệu quả bảo vệ của hệ imidazoline tổng hợp được gần bằng với hiệu quả bảo vệ của hệ ức chế amohib 209 nhập ngoại. Hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn thép của các hệ ức chế UC2-UC5 đạt trên 90% khi sử dụng nồng độ 10ppm.

### 2.2. Ảnh hưởng của tốc độ quay tới tốc độ ăn mòn thép

Tiến hành đánh giá ảnh hưởng của tốc độ quay tới tốc độ ăn mòn thép với các hệ ức chế ở nồng độ 10ppm thu được kết quả như Hình 9 (tốc độ quay thử nghiệm với các giá trị 90 vòng/phút, 366 vòng/phút, và 695 vòng/phút).

Kết quả cho thấy, khi tốc độ quay tăng, tốc độ ăn mòn thép tăng theo; khi sử dụng các hệ ức chế thì tốc độ ăn mòn tăng nhưng tốc độ tăng chậm hơn so với khi không có ức chế. Các chất ức chế

UC4, UC5 khi có thêm chất phụ gia phân tán thì hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn thép được cải thiện hơn đối với UC2, UC3 là các hệ ức chế không có phụ gia. Qua đây cho thấy tính năng của phụ gia phân tán giúp hệ ức chế bền hơn trong điều kiện khắc nghiệt hơn.

### 2.3. Đánh giá hiệu quả bảo vệ của hệ ức chế trên mô hình Flow Loop

Sau khi đánh giá hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn thép của các hệ ức chế tại phòng thí nghiệm nhận thấy hệ ức chế UC5 có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn tốt nhất trong các hệ ức chế tổng hợp được. Vì vậy hệ ức chế UC5 và hệ ức chế nhập ngoại Amohib 209 được lựa chọn để thử nghiệm trên mô hình Flow Loop. Kết quả thu được như sau:

Qua kết quả đánh giá trên mô hình Flow Loop của phòng thí nghiệm Viện hóa học & Vật liệu - Viện khoa học Công nghệ - Quân sự cho thấy hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn thép của hệ ức chế UC5 gần bằng với hệ Amohib 209, kết quả này khẳng định hiệu quả bảo vệ rất tốt của hệ ức chế imidazoline tổng hợp được.

### 3. Kết luận

1. Đã nghiên cứu tổng hợp được hệ ức chế imidazoline từ dầu dừa; phân tích phổ hồng ngoại của sản phẩm tạo thành cho thấy đỉnh pic ở  $1.650\text{cm}^{-1}$  đặc trưng của hợp chất imidazoline, có nitơ dị vòng.

2. Đã tiến hành đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại các hệ ức chế tổng hợp được dựa trên các phương pháp điện hóa khác nhau, kết quả cho thấy hiệu quả bảo vệ của hệ ức chế imidazoline tổng hợp được rất tốt, với nồng độ khoảng 10 - 20ppm hiệu quả bảo vệ đạt trên 90% và hiệu quả bảo vệ của hệ ức chế imidazoline tổng hợp được gần bằng hiệu quả bảo vệ so với chất ức chế nhập ngoại Amohib 209.

3. Đã tiến hành đánh giá hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn kim loại trên mô hình Flow Loop, mô hình mô phỏng điều kiện thực tế của đường ống hoạt động trong lĩnh vực khai thác, kết quả cho thấy hiệu quả bảo vệ của hệ ức chế imidazoline tổng hợp được rất tốt và có khả năng áp dụng vào thực tiễn.

### Tài liệu tham khảo

1. Alain Galerie, Nguyễn Văn Tư. *Ăn mòn và bảo vệ vật liệu*. Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật. 2002.
2. GS.TSKH. Nguyễn Đức Hùng, TS. Mai Xuân Đông. *Ăn mòn kim loại và chống ăn mòn kim loại*. Giáo trình cao

học, Nhà xuất bản Quân đội Nhân dân. 2004.

3. Phạm Văn Nguyên. *Những cây có dầu béo ở Việt Nam*. Nhà xuất bản Khoa học & Kỹ thuật Hà Nội. 1987.
4. Pierre R. Roberge. *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill, US. 1999.
5. European federation of corrosion publications. *The use of corrosion inhibitors in oil and gas production*.
6. ASTM G1 - *Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens*.
7. ASTM G31 - *Standard Practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*.
8. ASTM G170 - *Evaluating and qualifying oilfield and refinery corrosion inhibitors in the laboratory*.
9. Divy Bajpal and V.K Tyagi. *Fatty Imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications*. Journal of Oleo Science. 2006; Vol 55: p. 3319 - 329.
10. A.J.McMahon. *The mechanism of action of an oleic Imidazoline based corrosion inhibitor for oilfield use*. Colloids and surfaces. 1991; 59: p. 187 - 205.
11. Pine research instrumentation. *Study of mass - transport limited corrosion using pine rotated cylinder electrodes*. An overview of theory and practice. 2006.
12. Y.M.Gunaltun, D.Larrey. *Correlation of cases of top of the line corrosion with calculated water condensation rate*. Corrosion Journal. 2000.