

## NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ ỨC CHẾ SỰ KẾT TINH MUỐI PHOTPHONAT HỮU CƠ

**Mã số: 5 51 5.1.1**

Chủ nhiệm đề tài: **TS. NGUYỄN THỊ PHƯƠNG PHONG**

Cơ quan: Phân viện Khoa học Vật liệu tại Tp Hồ Chí Minh,

Địa chỉ: 1 Mạc Đĩnh Chi, Q. 1, TP Hồ Chí Minh

Điện thoại: (08) 824 3507;

Email: [npphong@vast-hcm.ac.vn](mailto:npphong@vast-hcm.ac.vn) ;

Thành viên tham gia:

- PGS.TS. Nguyễn Phương Tùng
- ThS. Phạm Việt Hùng
- Nguyễn Hoàng Duy
- Nguyễn Quốc Hùng
- Nguyễn Trung Hiếu
- Nguyễn Thị Thu Trang

### 1. Tóm tắt mục đích, nội dung nghiên cứu

Tổng hợp được một số hợp chất photphonat hữu cơ như: Aminotri (methylene phosphonic acid) (ATMP), 1-hydroxyethylidien-1,1-diphosphonic acid (HEDP); Ethylendiaminetetra (methylene phosphonic acid) (EDTMP) ; Diethylenetriaminepenta (methylene phosphonic acid) (DETPMP) theo cơ chế phản ứng Mannich. Hiệu suất phản ứng đạt được khá cao từ 80-90% tùy theo loại chất photphonat. Các hợp chất EDTMP, DETPMP nhận được được nhận danh bằng phổ IR,  $^{13}\text{CRMN}$ ,  $^1\text{HRMN}$ , DEPT 90, DEPT 135, và phổ MS. Các chất ATMP và HEMP được nhận danh bằng phổ IR.

Khảo sát hiệu quả ức chế sự sa lắng muối  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{CaSO}_4$  của các hợp chất photphonat riêng lẻ EDTPMP, DETPMP, ATMP, HEDP và nhận được kết quả như sau: với lắng đọng  $\text{CaSO}_4$ : DETPMP > EDTPMP > ATMP > HEDP; với chất lắng đọng  $\text{CaCO}_3$ , hiệu quả ức chế theo thứ tự ngược lại. Sử dụng các phương pháp cơ học lượng tử *Ab Initio*, phương pháp phổ tán xạ Raman và các ảnh chụp từ kính hiển vi điện tử quét đã giải thích khá thuyết phục cơ chế tác động khác nhau của các chất photphonat hữu cơ trên hai loại muối  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{CaSO}_4$ . Đã khảo sát hiệu quả ức chế sự sa lắng muối bằng tổ hợp chất ức chế và các chất càn hóa như EDTMP phối trộn với axit maleic, DETPMP phối trộn với axit citric. Đã khảo sát hiệu quả ức chế sự sa lắng đồng thời hai loại muối  $\text{CaSO}_4$  và  $\text{CaCO}_3$  phù hợp với điều kiện thực tế khi khai thác dầu. Các hiệu quả ức chế được giải thích dựa trên mối tương quan giữa cấu trúc của các chất ức chế và loại muối lắng đọng.

### 2. Kết quả nghiên cứu đề tài về mặt khoa học

Đã giải thích được cơ chế tác động ức chế sự sa lắng muối vô cơ của các hợp chất photphonat hữu cơ.

### 3. Ý nghĩa thực tiễn và hiệu quả ứng dụng thực tiễn

Đã tổ hợp được hai chất ức chế đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của Vietsopetro, có thể áp dụng chống sa lắng muối tại vùng mỏ Bạch Hổ

### 4. Kết quả đào tạo sau đại học

Thạc sỹ: 01 (Nguyễn Hoàng Duy “*Nghiên cứu xây dựng hệ chất ức chế chống sa lắng muối ứng dụng tại vùng mỏ Bạch Hổ*”, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh, đã hoàn thành và chuẩn bị bảo vệ vào tháng 12/2005)

### 5. Sản phẩm khoa học đã hoàn thành

#### 5.1. Các công trình đã công bố trên các tạp chí khoa học

- [1]. Nguyen Phuong Tung, Nguyen Thi Phuong Phong, Nguyen Hoang Duy, *Scale inhibitors for co-deposited Calcium Sulfate and Calcium Carbonate in Squeeze process in White Tiger Oilfield*, Petrovietnam Review, Vol.2, 2004.
- [2]. Nguyen Thi Phuong Phong, *Investigation Of Calcium Carbonate Scale Inhibition And Scale Morphology By Scanning Electron Microscopy*, Journal of Chemistry, Vol.43(3), P.384-387, 2005.
- [3]. N. P. Tung, N. T. P. Phong, et al., *Effect of Temperature and Chelants on The Calcium Sulphate Inhibition Efficiency of Organic Phosphonate (DETPMP)*, PetroVietnam Review, Vol.4, 22-29, 2003.
- [4]. Nguyễn Phương Tùng, Nguyễn Thị Phương Phong, Nguyễn Hoàng Duy, et.al, *Nghiên cứu tìm chất ức chế sa lắng muối vô cơ hiệu quả cao, ổn định với điều kiện vỉa và ít gây ô nhiễm môi trường bằng phương pháp simplex*, Tạp chí Dầu khí, Số 4, 2005.

#### 5.2. Các công trình đã hoàn thành sẽ công bố

- [1]. Nguyen Thi Phuong Phong, *Effect Of Chelants On The Calcium Carbonate Inhibition Efficiency Of Organic Phosphonate (DETPMP)*, Journal of Chemistry, in processing

#### 5.3. Các báo cáo khoa học tại các hội nghị, hội thảo Quốc gia, Quốc tế.

- [1]. N. P. Tung (SPE), N. T. P. Phong, B. Q. K. Long, N. H. Duy, *Scale Inhibitors for Co-Deposited Calcium Sulfate and Calcium Carbonate in Squeeze Process in White Tiger Oilfield*, SPE 87467, The 6<sup>th</sup> International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 26-27 May 2004.
- [2]. Nguyen Phuong Tung, Nguyen Thi Phuong Phong, *Reducing negative impacts on marine environment by designing safe scale inhibition mixtures used in oil industry*, The Sixth Vietnamese-German seminar on Physics and Engineering, Halong Bay, 3/2004
- [3]. Nguyen Phuong Tung, Nguyen Thi Phuong Phong, Nguyen Hoang Duy, Nguyen Trung Hieu, *Design of The High Effective Green Scale Inhibitors Stable In Harsh Reservoir Conditions*, Processdings of the 8<sup>th</sup> German-

Vietnamese seminar on Physics and Engineering, Erlangen, 03-08, April, 2005

- [4]. N.T.P Phong, N.P.Tung, N.H. Duy, NTT Trang, *Study of scale Inhibition Behavior of Phosphonate-type Compounds by Advanced Analytical Tools and by Quantum Mechanical Method Ab Initio*, the 11<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, August 24-26, 2005, Korean University, Seoul, Korea.

## 6. Đánh giá và kiến nghị

Hoàn thành đầy đủ các nội dung đã đăng ký. Các chất photphonat hữu cơ được tổng hợp với hiệu suất và độ tinh khiết cao. Các kết quả thu được cùng với các kết quả phân tích hoá lý cũng như các kết quả từ phương pháp cơ lượng tử Ab Initio đã giải thích khá thuyết phục cơ chế tác động ức chế của các chất photphonat hữu cơ trên muối  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{CaSO}_4$ . Đã tổ hợp được chất ức chế đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của Vietsopetro, có thể áp dụng chống sa lắng muối vô cơ ở vùng mỏ Bạch Hồ.

### Các kiến nghị:

Được tiếp tục đăng ký đề tài nghiên cứu cơ bản: “Nghiên cứu cơ chế tác động ức chế sự sa lắng muối vô cơ của các hợp chất polyme, copolyme”

## STUDYING OF THE MECHANISMS OF MINERAL SCALE INHIBITION OF ORGANIC PHOSPHONATE COMPOUNDS

### ABSTRACT

Some of phosphonate-type inhibitors such as Aminotri (methylenephosphonic acid) (ATMP); 1-Hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP); Ethylene diamine tetra (methylenephosphonic acid) (EDTMP); Diethylenetriamine penta (methylene phosphonic acid) (DETPMP) were synthesized with high yields (from 80-90%). Calcium sulfate scale inhibition behavior of these compounds were investigated by using ab initio quantum mechanical methods. Energy and structure of the ligands (i.e. phosphonate compounds) were determined at higher level of theory after performing an evaluation of basis sets ranging in quality from 3-21G to 6-31G\*. The calculated binding energies show that inhibition efficiency of phosphonates increases in order  $\text{HEDP} < \text{ATMP} < \text{EDTMP} < \text{DETPMP}$ . These results agree well with  $\text{CaSO}_4$  inhibition experiments, but with  $\text{CaCO}_3$ . The use of micro-Raman Spectroscopy and Scanning Electronic Microscopy (SEM) techniques to investigate the changes of morphology and size of calcium carbonate crystals in the absence and presence of different inhibitors were discussed. The differences of absorption peak area ratios in Raman Spectroscopy and the change of crystal morphology in SEM photos illustrate the behavior of scale inhibition of inhibitors. The adsorption of inhibitor on the crystal surface causes the deformation of crystal morphology. The amorphous morphologies of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ , and mixed  $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaCO}_3$  crystals were seen in SEM photos. These morphologies depend on the kind of inhibitors. The relation between the inhibition efficiency and the scale morphology was clearly illustrated. The suppression of the adhesion of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ , and mixed  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaSO}_4$  by the addition of inhibitors is attributed to adsorption on the embryos and crystal growth retardation.