

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ TÍNH CHẤT HỆ HÓA PHẨM KHỬ NHŨ PHÙ HỢP VỚI DẦU KHAI THÁC TRÊN THỀM LỤC ĐỊA VIỆT NAM Ở QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

Hoàng Linh Lan, Lê Thị Thu Hường, Hà Thu Hương, Trần Thanh Phương, Hoàng Long, Ngô Hồng Anh

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: huonglt@vpi.pvn.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2021.01-04>

### Tóm tắt

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo hệ hóa phẩm khử nhũ quy mô phòng thí nghiệm và đánh giá tổng thể tính chất hóa lý của các hệ hóa phẩm nhằm xem xét khả năng đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của các nhà thầu dầu khí. Kết quả cho thấy hệ hóa phẩm khử nhũ chế tạo được cho hiệu quả tách nhũ tốt (tương đương với hóa phẩm thương mại, nhưng hàm lượng nước tách ra có chất lượng cao hơn), bền nhiệt và phù hợp với một số loại dầu đang được khai thác tại Việt Nam. Kết quả phân tích tính chất hóa lý như: tỷ trọng, nhiệt độ đông đặc, pH, tính tan... đáp ứng tốt yêu cầu của các nhà thầu dầu khí đang hoạt động tại Việt Nam.

**Từ khóa:** Hóa phẩm khử nhũ, nhũ tương nước trong dầu, chất hoạt động bề mặt, chất xúc tiến, keo tụ, dung môi dẫn.

### 1. Giới thiệu

Nhũ tương là vấn đề nghiêm trọng trong vận chuyển, tàng trữ và chế biến dầu khí. Nhũ tương được hình thành trong quá trình khai thác do dòng chảy hỗn loạn và sự có mặt của các tác nhân tạo nhũ và làm bền nhũ. Việc hình thành nhũ tương trong quá trình khai thác (thường là nhũ tương nước trong dầu thô) sẽ khiến dòng chất lưu tăng thể tích, tăng độ nhớt, tăng tỷ trọng, tăng nguy cơ gây ăn mòn đường ống, thiết bị, gây cản trở dòng chảy dẫn đến sản lượng bị suy giảm cũng như chất lượng dầu khi xử lý không đạt tiêu chuẩn để vận chuyển và xuất bán thương mại, thậm chí gây ngộ độc xúc tác trong các quá trình lọc hóa dầu và đặc biệt làm giảm giá thành xuất bán dầu thô. Do vậy, cần tách nước để đảm bảo chất lượng dầu thô cho các công đoạn tiếp theo. Để phá nhũ tương nước trong dầu thô có thể sử dụng phương pháp cơ học, phương pháp nhiệt, phương pháp điện hoặc hóa chất, trong đó, phổ biến nhất là sử dụng các hóa phẩm khử nhũ.

Mỗi loại khử nhũ thường chỉ phù hợp với một số loại dầu. Dầu thô Việt Nam chủ yếu thuộc loại dầu nhẹ và ngọt, với hàm lượng asphalten, nhựa không cao nhưng lại chứa hàm lượng lớn paraffin rắn. Đây là yếu tố ảnh hưởng lớn đến hiệu quả khử nhũ của các hệ hóa phẩm. Vì vậy, việc nghiên cứu để pha chế

hệ hóa phẩm khử nhũ riêng cho dầu khai thác trên thềm lục địa Việt Nam nhằm nâng cao hiệu quả khử nhũ là cần thiết.

### 2. Chế tạo hệ hóa phẩm khử nhũ

#### 2.1. Nghiên cứu lựa chọn cấu tử chính của hệ hóa phẩm khử nhũ

Thành phần của hệ hóa phẩm khử nhũ thường gồm các nhóm chất sau đây:

- Thành phần có tính năng keo tụ: các loại phân tử chứa đồng thời nhóm chức ưa nước - ưa dầu khối lượng phân tử lớn là chất hoạt động bề mặt không ion đi từ dẫn xuất alcoxylate như: Alkylphenol ethoxylate, copolymer EO/PO, ethoxylated propoxylated amine polyol, ethylenediamine alcoxylate, glycerine alcoxylate...

- Thành phần hoạt tính pha liên diện cao và khuếch tán nhanh: các hợp chất alkyl sulfonates, methyl trioctyl ammonium chloride, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, polyvinylpyrrolidone...

- Các dung môi dẫn: xylene, toluene và aromatic naphtha nặng, các hợp chất chứa nhóm -OH tan trong nước như methanol, butanol-2, propanol-2, etandiol-1,2...



Ngày nhận bài: 21/12/2020. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 21/12/2020 - 27/1/2021.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 27/1/2021.



## 2.2. Chất hoạt động bề mặt có tính năng keo tụ

Trong chất khử nhũ tương thương mại, thành phần polymer khối lượng phân tử lớn có chứa nhóm chức đóng vai trò là các chất hoạt động bề mặt có chức năng keo tụ được cho là thành phần có tính năng quan trọng nhất. Các chất hoạt động bề mặt có tính năng keo tụ này khi phân tán trong dầu thô có tác dụng làm thay đổi sức căng bề mặt giữa các giọt nước và làm mất ổn định hệ thống nhũ tương nước/dầu bằng cách phá vỡ lớp màng bao quanh các hạt nhũ. Nhờ lực tương tác phân tử (lực hút giữa các đại phân tử polymer) các giọt nước sẽ tiến lại gần nhau hơn tạo hiện tượng keo tụ.

Quá trình lựa chọn này dựa trên các dòng chất hoạt động bề mặt keo tụ sử dụng phổ biến hiện nay trong các công thức khử nhũ tương thương mại. Các chất hoạt động bề mặt này đa phần là các hợp chất không ion. Theo các công trình nghiên cứu đã được công bố trên thế giới, các chất hoạt động bề mặt không ion có khả năng ổn định cao trong môi trường có hàm lượng muối khoáng lớn, khả năng khử nhũ hiệu quả đối với hạt nhũ tương có độ phân tán cao. Tuy nhiên hiệu quả tách nhũ của các loại polymer phụ thuộc vào nhiều thông số, có thể kể đến như sau:

- Khối lượng phân tử: các tài liệu chỉ ra rằng các polymer sử dụng trong chất khử nhũ thường có khối lượng phân tử từ 10.000 - 120.000 g/mol.

- RSN (Relative Solubility Number - chỉ số tan tương đối) là chỉ số thể hiện tính ưa nước hay ưa dầu của polymer. Đối với các polymer dùng để khử nhũ tương nước trong dầu thì giá trị RSN phải nằm trong khoảng 8 - 15, tức là ưa dầu (pha phân tán).

Trên cơ sở đó, một số polymer (Bảng 1) đã được thu thập để nghiên cứu và lựa chọn.

Chất hoạt động bề mặt được lựa chọn là chất có hiệu quả khử nhũ tốt nhất đối

với 5 nhũ tương nước trong dầu thu thập từ 5 mỏ dầu Bạch Hổ, Hải Sư Trắng/Đen, Tê Giác Trắng, Thỏ Trắng và Rồng với các tính chất như trong Bảng 2.

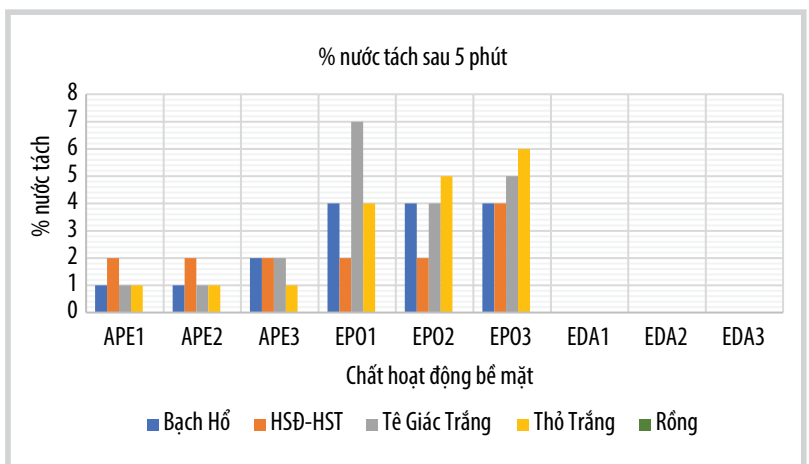
Thí nghiệm đánh giá hiệu quả khử nhũ được thực hiện bằng phương pháp bottle test ở nhiệt độ 65 °C với 50 ppm hóa phẩm trong 50 ml dầu thô đại diện của 5 mỏ. Chất lượng nước tách được đánh giá bằng hàm lượng dầu trong nước tách. Chất lượng bề mặt dầu nước được đánh giá

**Bảng 1.** Khối lượng phân tử các chất hoạt động bề mặt có tính năng keo tụ

Loại polymer	Khối lượng (g/mol)	Chỉ số RSN	Ký hiệu
Alkylphenol ethoxylate	10.000	11	APE1
	80.000	9,7	APE2
	120.000	7,9	APE3
Copolymer EO/PO	10.000	12	EPO1
	80.000	10,3	EPO2
	120.000	9,5	EPO3
Ethylenediamine alkoxylyate	10.000	13	EDA1
	80.000	11	EDA2
	120.000	10	EDA3

**Bảng 2.** Tính chất của 5 mẫu dầu tại Việt Nam

Tính chất dầu thô	Bạch Hổ	Hải Sư Trắng/Đen	Tê Giác Trắng	Thỏ Trắng	Rồng
Tỷ trọng (°API)	38,37	37,87	39,12	33,58	35,53
Độ nhớt động học ở 50 °C (cSt)	8,04	4,82	4,23	3,35	3,17
Hàm lượng paraffin (% trọng lượng)	22,13	13,37	14,45	21,68	23,63
Hàm lượng aromatic (% trọng lượng)	7,66	7,73	4,23	6,48	7,97
Hàm lượng nhựa (% trọng lượng)	4,58	1,73	2,98	1,48	2,83
Hàm lượng asphaltene (% trọng lượng)	1,19	0,91	0,79	1,07	1,40



**Hình 1.** Kết quả khử nhũ theo thời gian của các loại chất hoạt động bề mặt có tính keo tụ đối với 5 mẫu dầu, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm, thời gian sau 5 phút

bằng trực quan theo 3 mức độ: tốt (T), đạt (Đ), xấu (X). Kết quả được quan sát tại các thời điểm sau 5 phút, 10 phút, 15 phút, 30 phút, 45 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút và 180 phút. Tuy nhiên, bài báo này chỉ trình bày kết quả tại thời điểm sau 5 phút, 30 phút (để đánh giá tốc độ khử nhũ) và 180 phút (để đánh giá hiệu quả khử nhũ). Kết quả đánh giá hiệu quả khử nhũ với 5 mẫu dầu được thể hiện trong các Hình 1 - 5.

Các kết quả đánh giá hiệu quả khử nhũ của các loại polymer keo tụ trong cả 5 mẫu dầu cho thấy:

- Dòng polymer APE cho lượng nước tách được nhiều nhất đối với cả 5 mẫu dầu so với các dòng polymer EPO, EDA.
- Dòng EPO có tốc độ tách tốt nhất trong vòng 5 phút đầu tiên.
- Dòng APE cho kết quả tổng thể tốt nhất xét về chất lượng nước tách.
- Dòng APE cho kết quả chất bề mặt nước/dầu tốt nhất.

Để có thêm đánh giá và lựa chọn được tổ hợp chất khử nhũ tối ưu, nhóm tác giả tiến hành tổ hợp 2 nhóm chất hoạt động bề mặt APE và EPO để khảo sát sự tương tác, tương thích giữa các nhóm bằng cách phối trộn 6 loại chất hoạt động bề mặt keo tụ và khảo sát hiệu quả khử nhũ trong tổ hợp. Để giảm tính phức tạp của các biến số, ban đầu hợp chất hoạt động bề mặt keo tụ được phối trộn theo tỷ lệ 1/1 giữa các thành phần đánh giá được dựa trên hiệu quả tách nước cuối cùng của các tổ hợp. Số tổ hợp chất hoạt động bề mặt keo tụ được phối trộn từ 6 chất hoạt động bề mặt được xác định bằng phương pháp tổ hợp tuyến tính:

$$\begin{aligned} \text{Số tổ hợp chất hoạt động bề mặt} &= C_6^2 + C_6^3 + C_6^4 + C_6^5 + 1 \\ &= 15 + 20 + 15 + 6 + 1 = 57 \text{ tổ hợp.} \end{aligned}$$

Trong đó:

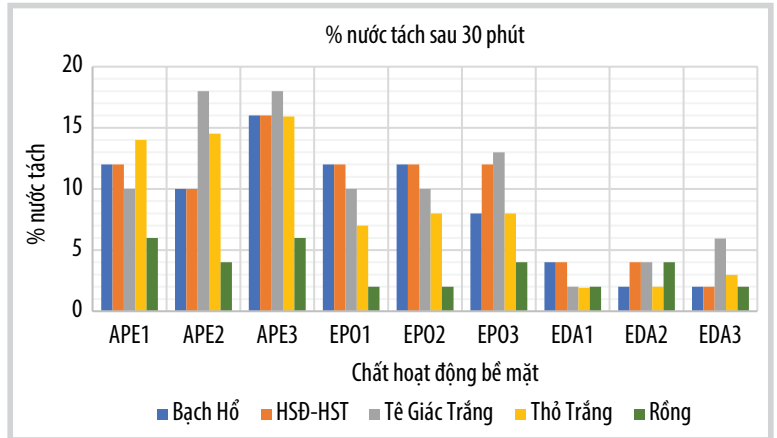
15 tổ hợp có thành phần là 2 loại chất hoạt động bề mặt thứ tự từ 1 đến 15;

20 tổ hợp có thành phần là 3 loại chất hoạt động bề mặt thứ tự từ 16 đến 35;

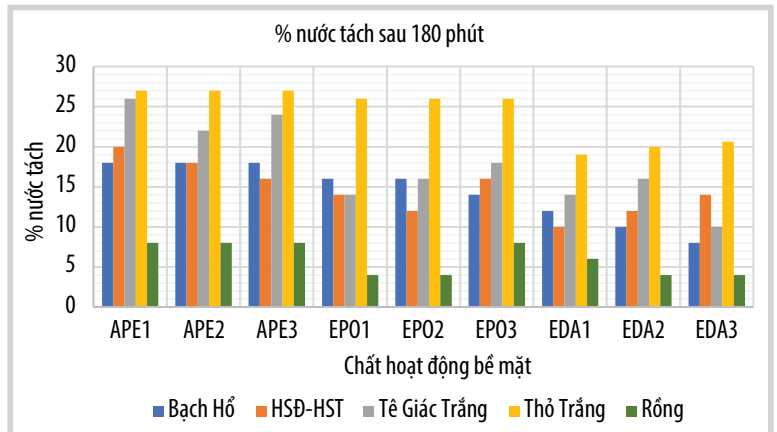
15 tổ hợp có thành phần là 4 loại chất hoạt động bề mặt thứ tự từ 36 đến 50;

6 tổ hợp có thành phần là 5 loại chất hoạt động bề mặt thứ tự từ 51 đến 56;

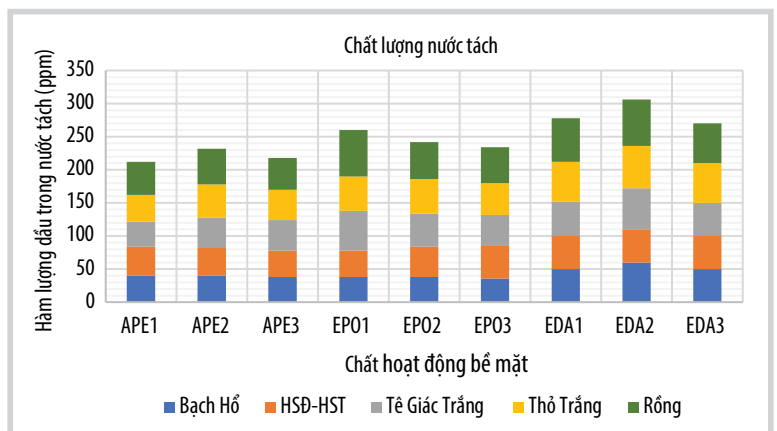
1 thành phần là có cả 6 chất hoạt động bề mặt thứ tự 57.



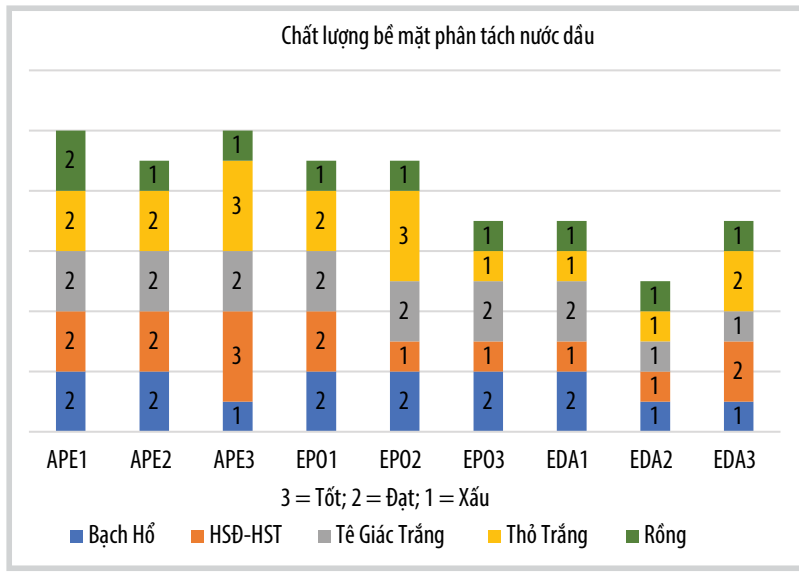
Hình 2. Kết quả khử nhũ theo thời gian của các loại chất hoạt động bề mặt có tính keo tụ đối với 5 mẫu dầu, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm, thời gian sau 30 phút



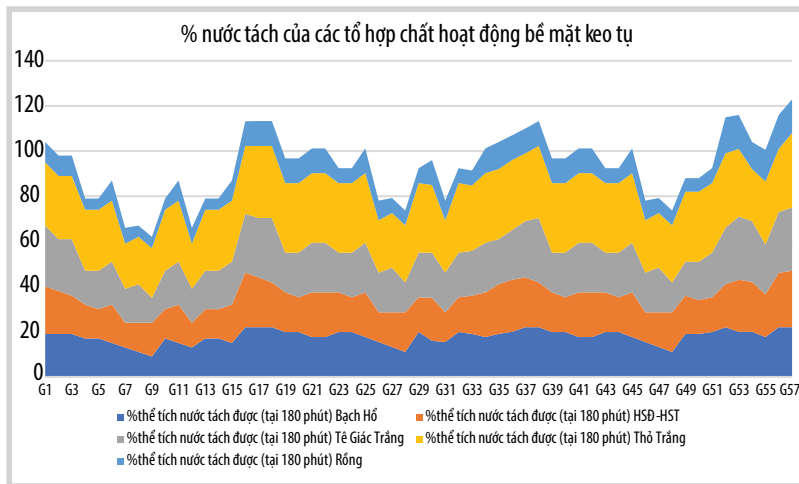
Hình 3. Kết quả khử nhũ theo thời gian của các loại chất hoạt động bề mặt có tính keo tụ đối với 5 mẫu dầu, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm, thời gian sau 180 phút



Hình 4. Đồ thị chất lượng nước tách của các loại chất hoạt động bề mặt có tính keo tụ đối với 5 mẫu dầu, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm



Hình 5. Đồ thị chất lượng bề mặt nước tách của các loại chất hoạt động bề mặt có tính keo tụ đối với 5 mẫu dầu, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm



Hình 6. Hàm lượng nước tách của 57 tổ hợp chất hoạt động bề mặt trên 5 mẫu dầu đại diện

Bảng 3. Tổ hợp 6 chất hoạt động bề mặt keo tụ ở các tỷ lệ khác nhau

Mẫu	Tỷ lệ các chất hoạt động bề mặt					
	APE1	APE2	APE3	EPO1	EPO2	EPO3
H1	1	2	3	4	5	6
H2	6	1	2	3	4	5
H3	5	6	1	2	3	4
H4	4	5	6	1	2	3
H5	3	4	5	6	1	2
H6	2	3	4	5	6	1

Bảng 4. Tỷ lệ tổ hợp 6 chất hoạt động bề mặt keo tụ (% khối lượng)

Mẫu	Tỷ lệ các chất hoạt động bề mặt					
	APE1	APE2	APE3	EPO1	EPO2	EPO3
H1	5	10	13	19	24	29
H2	29	5	10	13	19	24
H3	24	29	5	10	13	19
H4	19	24	29	5	10	13
H5	13	19	24	29	5	10
H6	10	13	19	24	29	5

Kết quả đánh giá hiệu quả khử nhũ của 57 tổ hợp chất hoạt động bề mặt keo tụ được thể hiện trên Hình 6.

Như vậy, tổ hợp các thành phần từ các dòng khác nhau sẽ tốt hơn 1 dòng chất, điều này phù hợp với các tài liệu tham khảo [1] cho thấy các gốc polymer khác nhau trong tổ hợp có tác dụng đồng thời lên các thành phần khác nhau của dầu, dẫn đến tăng hiệu quả khử nhũ của tổ hợp. Kết quả khảo sát cho thấy tổ hợp chất khử nhũ có 6 thành phần chất hoạt động bề mặt keo tụ đạt hiệu quả tách nước tốt nhất, vì vậy tổ hợp này được lựa chọn và tiến hành tối ưu hóa tỷ lệ các chất trong tổ hợp.

Để khảo sát tỷ lệ tối ưu của các thành phần nhóm tác giả tiến hành phối trộn 6 chất hoạt động bề mặt keo tụ chính với các tỷ lệ khác nhau (Bảng 3).

Quy đổi tỷ lệ thành phần ra tỷ lệ % khối lượng các chất hoạt động bề mặt như Bảng 4.

Tổ hợp thu được được xác định thông số hóa lý nhằm lựa chọn tỷ lệ tối ưu. Các thông số chính đặc trưng được thể hiện qua Bảng 5.

Bảng 5 cho thấy tốc độ khuếch tán của H2 là lớn nhất tương ứng  $30,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  trong khi đó H1 có tốc độ khuếch tán nhỏ nhất  $15,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . H2 có tính lưu biến màng dầu nhỏ nhất và tốc độ khuếch tán tương đối cao so với các hỗn hợp.

Sau khi đánh giá hiệu quả tách nước (Bảng 6) kết hợp với phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm, phần mềm sẽ tự động lặp lại các thí nghiệm và đưa ra kết quả của hàm mục tiêu mong muốn là hàm lượng nước tách pha lớn nhất. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các thành phần trong chất khử nhũ đến hiệu quả phá nhũ theo quy trình thử nghiệm cho thấy vùng tối ưu để thiết lập các tỷ lệ thành phần trong chất khử nhũ như Bảng 7.

**Bảng 5.** Tính chất cơ bản của các tổ hợp chất hoạt động bề mặt keo tụ

Loại polymer	RSN	Sức căng bề mặt (dyn/cm)	Tính lưu biến (E, dyn/cm)	Tốc độ khuếch tán (D, cm <sup>2</sup> /s)
H1	10	7,86	8,320	15,2 × 10 <sup>-4</sup>
H2	10,3	8,56	6,356	30,1 × 10 <sup>-4</sup>
H3	10,2	9,09	9,738	25 × 10 <sup>-4</sup>
H4	9,6	8,86	8,320	15,2 × 10 <sup>-4</sup>
H5	10,1	7,53	7,146	19,2 × 10 <sup>-4</sup>
H6	10,2	7,98	8,250	20,2 × 10 <sup>-4</sup>

**Bảng 6.** Bảng kết quả khử nhũ theo thời gian của các tổ hợp chất hoạt động bề mặt keo tụ đối với mẫu dầu Vietsovpetro, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm

Mô	Thời gian	Tỷ lệ (% thể tích) nước tách ra theo thời gian (phút)										Hàm lượng nước còn lại (%)
		5	10	15	30	45	60	90	120	150	180	
Bạch Hồ (BK-7)	H1-BH	2	6	10	12	16	19	20	22	22	22	2
	H2-BH	2	5	10	12	16	18	20	23	23	23	1
	H3-BH	3	6	14	16	16	18	19	22	22	22	2
	H4-BH	2	7	10	12	16	16	18	20	22	23	1
	H5-BH	3	6	8	10	14	18	20	22	22	22	2
	H6-BH	4	6	14	16	16	18	20	21	21	21	1
Thỏ Trắng (THT-1)	H1-TT	2	4	10	12	15	20	26	30	32	32	1
	H2-TT	5	7	8	10	18	25	30	33	33	33	2
	H3-TT	2	8	10	15	18	25	28	32	32	33	2
	H4-TT	4	8	10	12	24	30	30	30	31	31	4
	H5-TT	4	7	8	10	14	20	25	30	30	30	5
	H6-TT	6	15	19	22	23	25	28	30	31	31	4
Rồng (RP2)	H1-R	4	6	10	12	15	15	15	15	15	15	15
	H2-R	2	7	8	10	11	12	14	14	14	14	16
	H3-R	3	6	14	16	16	18	15	15	15	15	15
	H4-R	3	6	8	10	12	14	15	15	15	15	15
	H5-R	4	6	10	12	14	15	15	16	16	16	14
	H6-R	1	2	4	6	8	10	12	13	13	13	17

**Bảng 7.** Tỷ lệ tối ưu các chất hoạt động bề mặt keo tụ

Mẫu	Tỷ lệ % các chất hoạt động bề mặt					
	APE1	APE2	APE3	EPO1	EPO2	EPO3
TH	7,9	18,4	23,7	15,8	15,8	18,4

**Bảng 8.** Tính chất cơ bản của chất xúc tiến

Tính năng	Chất xúc tiến					
	XT1	XT2	XT3	XT4	XT5	XT6
Sức căng bề mặt (mN/m)	5,4	5,67	5,67	5,3	5,3	5,5
Tính lưu biến (E, dyn/cm)	22,649	22,643	22,643	20,025	21,045	21,675
Tốc độ khuếch tán (cm <sup>2</sup> /s)	34 × 10 <sup>-4</sup>	32 × 10 <sup>-4</sup>	34 × 10 <sup>-4</sup>	31 × 10 <sup>-4</sup>	30 × 10 <sup>-4</sup>	29 × 10 <sup>-4</sup>
Chỉ số tan tương đối	15	15,5	15,5	14	16	15
Hệ số phân bố Kp	0,02	0,02	0,015	0,03	0,02	0,015

**Bảng 9.** Tổ hợp phối trộn các chất xúc tiến

Tổ hợp chất xúc tiến	XT1	XT2	XT3
XT1	+		
XT2		+	
XT3			+
A1	1	2	3
A2	2	1	3
A3	3	2	1
A4	1	1	1

**Bảng 10.** Bảng kết quả khử nhũ theo thời gian của các tổ hợp chất hoạt động bề mặt keo tụ đối với mẫu dầu Vietsovpetro, nhiệt độ 65 °C, nồng độ 50 ppm

Mô	Tỷ lệ (% thể tích) nước tách ra theo thời gian (phút)											Hàm lượng nước còn lại (%)
	Thời gian	5	10	15	30	45	60	90	120	150	180	
Bạch Hồ (BK-7)	XT1-BH	3	7	11	13	17	20	21	23	23	23	2
	XT2-BH	3	7	11	13	17	19	21	22	22	22	3
	XT3-BH	2	5	8	11	15	18	22	23	22	22	3
	A1-BH	3	8	11	13	17	17	19	21	23	24	1
	A2-BH	4	8	10	12	15	19	21	23	23	23	2
	A3-BH	5	8	15	17	17	19	21	22	22	22	3
	A4-BH	6	7	15	17	17	19	20	23	24	24	1
Thỏ Trắng (THT-1)	XT1-TT	3	5	11	13	16	21	27	31	33	33	2
	XT2-TT	3	9	11	16	19	26	29	32	32	32	3
	XT3-TT	5	8	9	11	15	21	26	31	31	31	2
	A1-TT	5	9	11	13	25	31	31	31	32	32	3
	A2-TT	5	8	9	11	19	26	31	33	33	33	4
	A3-TT	7	15	20	23	24	26	29	31	32	32	3
	A4-TT	6	8	9	11	19	26	31	33	33	33	2
Rồng (RP2)	XT1-R	2	3	5	7	9	11	13	14	14	14	16
	XT2-R	3	8	9	11	12	13	15	15	15	15	15
	XT3-R	2	4	5	8	9	12	14	14	14	14	16
	A1-R	4	7	9	11	13	15	16	16	16	16	14
	A2-R	5	7	11	13	15	16	16	17	17	17	13
	A3-R	4	7	15	17	17	19	16	16	16	16	14
	A4-R	5	7	11	13	16	16	17	17	17	17	13

### 2.3. Lựa chọn chất xúc tiến

Chất xúc tiến trong hóa phẩm khử nhũ thường là chất hoạt động bề mặt có khối lượng phân tử thấp, có vai trò khuếch tán nhanh đến bề mặt phân chia nước/dầu, thấm ướt và thay đổi độ ổn định của màng dầu tạo điều kiện cho các polymer keo tụ xúc tiến nhanh hơn quá trình phá vỡ màng dầu. Do đó chất hoạt động bề mặt anionic được lựa chọn làm chất xúc tiến vì có khả năng bào mòn lớp màng dầu cao do dầu ưa nước có chứa nhiều điện tích.

Dựa trên các tiêu chí đó 5 chất hoạt động bề mặt được khảo sát là:

- Alkylphenylendiamine (APD) - XT1
- Sodium lauryl ether sulfate (SLES) - XT2
- Alkylpolyethoxy ethylenesulfonate (APES) - XT3
- Sodium nonanoyloxybenzenesulfonate (NOBS) - XT4
- Sodium alkyl sulfate (SAS) - XT5

Một số tính chất cơ bản của 5 hóa phẩm lựa chọn làm chất xúc tiến (Bảng 8).

Kết quả đánh giá tác động cộng hưởng của chất xúc tiến lên tính năng của polymer keo tụ cho thấy 3 chất xúc tiến có hiệu quả tốt là: alkylphenylendiamine (XT1), sodium lauryl ether sulfate (XT2), alkylpolyethoxy ethylene-

**Bảng 11.** Tỷ lệ thành phần chất xúc tiến

Tổ hợp chất xúc tiến	XT1	XT2	XT3
XT (% khối lượng)	30,5	30,2	30,2

**Bảng 12.** Kết quả xác định độ đồng nhất các phân tử hoạt tính

Tỷ lệ hỗn hợp dung môi	1/1	5/1	10/1
Xylene/methanol	-	+	+
Xylene/isopropanol	-	+	+
Xylene/ethylene glycol	-	+	+
Toluene/methanol	-	+	+
Toluene/isopropanol	-	+	+
Toluene/ethylene glycol	-	+	+

**Bảng 13.** Kết quả xác định tốc độ khuếch tán của các thành phần chất khử nhũ khi hòa tan dung môi

Loại dung môi	Tốc độ khuếch tán (D, cm <sup>2</sup> /s)			
	Tỷ lệ	1/1	5/1	10/1
Xylene/methanol	-	25,6 × 10 <sup>-4</sup>	24,6 × 10 <sup>-4</sup>	24,6 × 10 <sup>-4</sup>
Xylene/isopropanol	-	22,7 × 10 <sup>-4</sup>	21,3 × 10 <sup>-4</sup>	21,3 × 10 <sup>-4</sup>
Xylene/ethylene glycol	-	20,8 × 10 <sup>-4</sup>	19,6 × 10 <sup>-4</sup>	19,6 × 10 <sup>-4</sup>
Toluene/methanol	-	23,7 × 10 <sup>-4</sup>	22,4 × 10 <sup>-4</sup>	22,4 × 10 <sup>-4</sup>
Toluene/isopropanol	-	21,3 × 10 <sup>-4</sup>	20,6 × 10 <sup>-4</sup>	20,6 × 10 <sup>-4</sup>
Toluene/ethylene glycol	-	20,5 × 10 <sup>-4</sup>	19,4 × 10 <sup>-4</sup>	19,4 × 10 <sup>-4</sup>

sulfonate (XT3). Nghiên cứu [1, 2] cho thấy việc phối trộn các chất xúc tiến làm tăng cường hiệu quả khử nhũ. Nhóm tác giả tiến hành tổ hợp chất xúc tiến như trong Bảng 9.

**Bảng 14.** Kết quả thí nghiệm đánh giá tốc độ khuếch tán và nhiệt độ chớp cháy của 5 tổ hợp dung môi

Tổ hợp dung môi	Xylene/methanol	Toluene/isopropanol	Ethylene glycol	Tốc độ khuếch tán (cm <sup>2</sup> /s)	Nhiệt độ chớp cháy (°C)
DM1	1	1	0,1	23,2	70
DM2	3	1	0,1	24,1	68
DM3	5	1	0,1	24,6	65
DM4	7	1	0,1	24,9	55
DM5	9	1	0,1	25,3	40

Các chất xúc tiến được phối trộn với tổ hợp chất hoạt động bề mặt nhằm đánh giá hiệu quả khử nhũ.

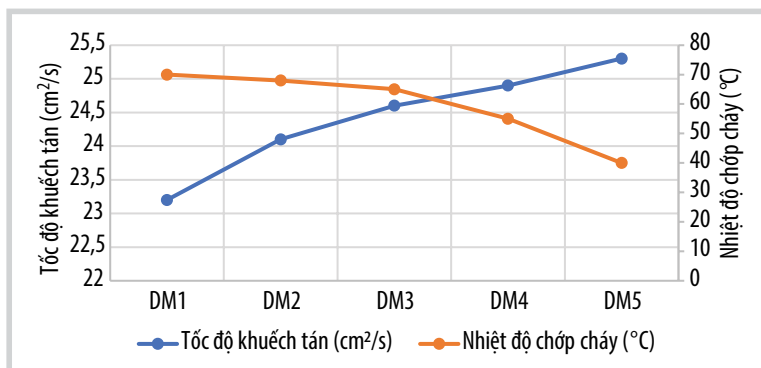
Tiến hành mô hình hóa trên cơ sở xây dựng ma trận quy hoạch hóa thực nghiệm nhằm xác định tỷ lệ tối ưu giữa các thành phần. Tỷ lệ thành phần chất xúc tiến trong chất khử nhũ được xác định như Bảng 11.

**2.4. Lựa chọn hệ dung môi dẫn**

Trong các hệ hóa phẩm khử nhũ, dung môi đóng vai trò quan trọng, có tác dụng hòa tan và phân tán các thành phần khác như các polymer đóng vai trò keo tụ, các chất hoạt động bề mặt đóng vai trò xúc tiến. Vì vậy, việc lựa chọn hệ dung môi phải phù hợp với nhóm chức cũng như khối lượng phân tử của các hợp chất này.

Thành phần chính của hệ hóa phẩm khử nhũ là polymer nhóm alkyl, EO, PO và vòng thơm, vì vậy hệ dung môi được lựa chọn phải có thành phần chính là các dung môi thơm như xylene, toluene. Bên cạnh đó, một số loại alcol mạch ngắn (như methanol, ethylene glycol) cũng được bổ sung hàm lượng nhỏ vào hệ dung môi nhằm tăng khả năng khuếch tán của polymer từ đó đẩy nhanh quá trình keo tụ, tách pha của các giọt nước. Tiến hành phối trộn dung môi thơm và rượu đơn chức theo các tỷ lệ khác nhau và khảo sát độ đồng nhất để tìm ra tỷ lệ sử dụng tối ưu. Kết quả xác định độ đồng nhất của các loại dung môi thơm và rượu bậc nhất khi pha các phân tử hoạt tính ở các tỷ lệ khác nhau (Bảng 12).

Bảng 12 cho thấy các tỷ lệ dung môi được đánh dấu "+" là các dung môi có khả năng hòa tan tốt các thành phần hoạt tính trong chất khử nhũ tương, các tỷ lệ dung môi được đánh dấu "-" là các dung môi hòa tan hạn chế các



**Hình 7.** Khảo sát đánh giá tốc độ khuếch tán và nhiệt độ chớp cháy của 5 tổ hợp dung môi

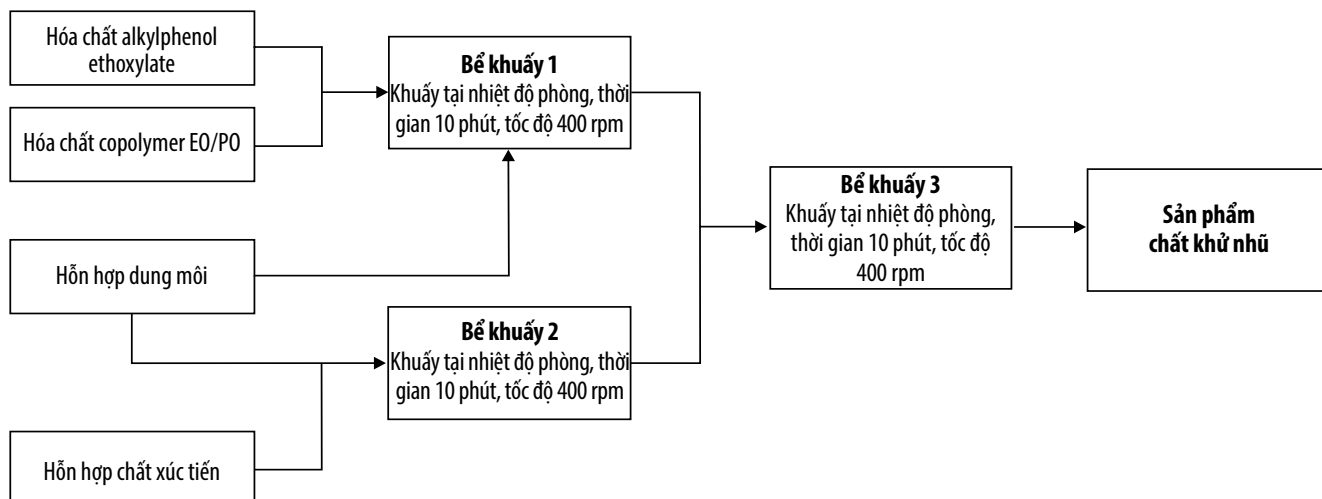
**Bảng 15.** Tỷ lệ thành phần dung môi tổ hợp

	Xylene	Toluene	Methanol	Isopropanol	Ethylene glycol
Tỷ lệ, % khối lượng	74,4	12,7	10,2	2,6	0,1

thành phần hoạt tính. Kết quả xác định độ đồng nhất các phân tử hoạt tính cho thấy, chỉ khi phối trộn các dung môi hữu cơ (xylene, toluene) và rượu đơn chức (methanol, isopropanol, ethylene glycol) theo tỷ lệ 5/1 trở lên thì các thành phần hoạt tính trong chất khử nhũ hòa tan tốt, do thành phần của tổ hợp chủ yếu là các loại polymer chứa các nhóm alkyl, EO, PO và vòng thơm, vì vậy thành phần chính là dung môi hữu cơ. Dung môi rượu đơn chức đóng vai trò trợ tan làm tăng tốc độ khuếch tán. Để đánh giá tác dụng của dung môi, nhóm tác giả xác định tốc độ khuếch tán của thành phần chất khử nhũ khi hòa tan dung môi (Bảng 13).

Kết quả xác định tốc độ khuếch tán của các thành phần hoạt tính khi pha dung môi cho thấy ở tỷ lệ dung môi thơm/rượu bậc nhất trong khoảng 5/1 tốc độ khuếch tán các thành phần hoạt tính lớn nhất. Trong đó, tỷ lệ dung môi xylene/methanol cho tốc độ khuếch tán lớn nhất tương ứng  $25,6 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s. Hỗn hợp dung môi xylene/isopropanol và toluene/isopropanol cho các kết quả tốc độ khuếch tán tốt. Do xylene/methanol, toluene/methanol là dung môi dễ bay hơi nên hỗn hợp có nhiệt độ chớp cháy thấp, không an toàn trong việc tàng trữ bảo quản. Do đó, nhóm tác giả phối trộn các loại dung môi nhằm đảm bảo tốc độ khuếch tán và đảm bảo nhiệt độ chớp cháy.

Chuẩn bị tổ hợp dung môi 1 gồm xylene/methanol tỷ lệ 5/1 và dung môi 2 gồm toluene/isopropanol tỷ lệ 5/1, ethylene glycol theo



Hình 8. Sơ đồ khối quy trình chế tạo chất khử mùi

Nồng độ	CT1	CT2	CT3	DMO086318
50 ppm				
100 ppm				

Hình 9. Kết quả tách nước của các hệ hóa phẩm khử mùi

các tỷ lệ khác nhau để khảo sát nhiệt độ chớp cháy của hỗn hợp (Hình 7).

Tiến hành mô hình hóa trên cơ sở xây dựng ma trận quy hoạch hóa thực nghiệm nhằm xác định tỷ lệ tối ưu giữa các thành phần. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các thành phần trong chất khử mùi đến hiệu quả phá mùi theo quy trình thử nghiệm cho thấy vùng tối ưu để thiết lập các tỷ lệ thành phần trong chất khử mùi như Bảng 15.

### 2.5. Tổ hợp chất khử mùi

Sơ đồ khối quy trình chế tạo chất khử mùi thể hiện trên Hình 8.

Sau đó, nhóm tác giả tiến hành tối ưu hóa tỷ lệ nồng độ các thành phần sao cho phù hợp với một số loại dầu đang khai thác tại Việt Nam. Hàng loạt tổ hợp các thành

phần có tỷ lệ hàm lượng khác nhau được tạo ra để khảo sát, lựa chọn tỷ lệ tối ưu cho từng loại dầu.

Đối với dầu Bạch Hồ (CT1):

- + Hàm lượng chất keo tụ: Z1 = 23,41%
- + Hàm lượng chất xúc tiến: Z2 = 0,23%
- + Hàm lượng dung môi dẫn: Z3 = 76,36%

Đối với dầu Thỏ Trắng (CT2):

- + Hàm lượng chất keo tụ: Z1 = 24,56%
- + Hàm lượng chất xúc tiến: Z2 = 0,21%
- + Hàm lượng dung môi dẫn: Z3 = 75,23%

Đối với dầu Rồng (CT3):

- + Hàm lượng chất keo tụ: Z1 = 28,67%



**Bảng 16.** Các chỉ tiêu phân tích đánh giá hiệu quả của các chất khử nhũ VPI-D1, VPI-D2, VPI-D3

TT	Tính chất	VPI-D1	VPI-D2	VPI-D3
1	Hiệu quả tách nhũ	Tách nước tốt	Tách nước tốt	Tách nước tốt
2	Bền nhiệt	Bền đến 130 °C	Bền đến 130 °C	Bền đến 130 °C
3	Nhiệt độ thấp nhất có thể tách nhũ (°C)	40 °C	40 °C	40 °C
4	Hàm lượng nước còn lại	<0,5%	<0,5%	<0,5%
5	Nước tách	Cảm quan: nước trong, mặt tách nước rõ	Cảm quan: nước trong, mặt tách nước rõ	Cảm quan: nước trong, mặt tách nước rõ
6	Mặt tách dầu nước			
7	Dầu tách nước			

**Bảng 17.** Các chỉ tiêu phân tích tính chất hóa lý hóa phẩm khử nhũ VPI-D1, VPI-D2, VPI-D3

TT	Tính chất	Tiêu chuẩn	VPI-D1	VPI-D2	VPI-D3
1	Màu sắc, trạng thái	Cảm quan	Lông, màu nâu vàng	Lông, màu nâu vàng	Lông, màu nâu vàng
2	Tỷ trọng tại 15 °C	ASTM D4052	0,990	0,989	0,990
3	Nhiệt độ đông đặc (°C)	ASTM D97	<-60	<-60	<-60
4	pH	ASTM E 70	7	6-7	6-7
5	Tính tan		Tan trong dầu	Tan trong dầu	Tan trong dầu
6	Khả năng ăn mòn	Phương pháp mất khối lượng	Không gây ăn mòn hệ thống khai thác theo tiêu chuẩn	Không gây ăn mòn hệ thống khai thác theo tiêu chuẩn	Không gây ăn mòn hệ thống khai thác theo tiêu chuẩn

- + Hàm lượng chất xúc tiến: Z2 = 0,29%
- + Hàm lượng dung môi dẫn: Z3 = 71,04%

Kết quả đánh giá hiệu quả khử nhũ trên đối tượng nhũ tương tự nhiên CTK-2 cho thấy, khi tăng nồng độ chất khử nhũ từ 50 đến 100 ppm hiệu quả khử nhũ cuối cùng đều tăng. Tốc độ tách của CT1 tương đương chất khử nhũ tương thương mại; CT2, CT3 chậm hơn nhưng hiệu quả tách pha cuối cùng ở 100 ppm là tương đương. Vì vậy, tùy thuộc vào từng loại dầu, hàm lượng các nhóm chất trong hệ hóa phẩm khử nhũ thay đổi. Tuy nhiên, sự thay đổi này không lớn đối với các dầu đang khai thác tại Việt Nam.

Ngoài ra, hiệu quả khử nhũ của các hệ hóa phẩm còn được so sánh với hóa phẩm thương mại (DMO086318). Kết quả cho thấy khả năng tách nhũ của các hệ chế tạo được tương đương với của hóa phẩm thương mại, nhưng nước tách ra có chất lượng cao hơn (Hình 9).

### 3. Đánh giá tính chất của hệ hóa phẩm khử nhũ phù hợp với dầu khai thác trên thềm lục địa Việt Nam

Sau khi tối ưu hóa các điều kiện chế tạo như nhiệt độ, tốc độ và thời gian khuấy, các hệ hóa phẩm VPI-D1, VPI-D2, VPI-D3 thu được tại phòng thí nghiệm được đánh giá tổng thể về tính chất hóa lý để đánh giá khả năng đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của các nhà thầu dầu khí đang hoạt động trên lãnh thổ Việt Nam. Kết quả được thể hiện trên các Bảng 16 và 17.

### 4. Kết luận

Nhóm tác giả đã chế tạo được 3 hệ hóa phẩm khử nhũ phù hợp với một số loại dầu tại Việt Nam với thành phần các chất hoạt động bề mặt keo tụ nằm trong khoảng 23 - 30%, hàm lượng chất xúc tiến từ 0,2 - 0,3%, hàm lượng dung môi từ 71 - 76%. Hàm lượng các chất có thể điều chỉnh để phù hợp với từng loại dầu.

Các hệ hóa phẩm được đánh giá tổng thể về tính chất hóa lý nhằm xem xét khả năng đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật của các nhà thầu dầu khí đặt ra.

### Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công Thương (theo Hợp đồng số 002.19.CNKK.QG/HĐK ngày 15/1/2019), Viện Dầu khí Việt Nam (theo Quyết định số 4292/QĐ-VĐKVN ngày 3/9/2019) đã hỗ trợ nguồn lực và tài trợ kinh phí thực hiện nghiên cứu này.

### Tài liệu tham khảo

[1] Duy T. Nguyen, "Demulsifier composition and method of using same", Patent US20130261227A1, 2012.

[2] Nahid Hassanshahi, Guangji Hu, and Jianbing Li, "Application of ionic liquids for chemical demulsification: A review", *Molecules*, Vol. 25, No. 21, 2020.

[3] Đinh Thị Quỳnh Như, Phạm Thị Ngọc Bích, Trương Đình Hợi, Nguyễn Thị Cúc, Đặng Quốc Dũng, Nguyễn Phan Trí và Bùi Đình Huy, "Nghiên cứu tính chất hệ nhũ nước



trong dầu thô mỏ Rồng và phương pháp khử nhũ bằng gia nhiệt và phụ gia hóa phẩm", 1998.

[4] Nguyễn Thị Cúc, Phạm Văn Lâm, Nguyễn Linh Giang, Phạm Văn Khang, Phạm Thị Ngọc Bích và Hà Văn Bích, "Nghiên cứu tính chất nhũ nước trong dầu, dầu trong nước của dầu thô Bạch Hổ và phương pháp khử nhũ bằng nhiệt hóa", 1993.

[5] Vũ Công Thắng, Nguyễn Văn Thắng, Lê Xuân Ba, Nguyễn Thu Hà, Trần Văn Tân, Vũ Văn Trọng, Trịnh Kiến Quốc, Hồ Xuân Linh, và Mai Thị Hảo, "Nghiên cứu sự tạo nhũ trong dầu, nhũ dầu trong nước và phương pháp tách nhũ", 1992.

[6] Ayman M. Atta, H.S. Ismail, A.M. Elsaed, R.R. Fouad, A.A. Fada, and A.A.H. Abdel-Rahman, "Preparation and application of nonionic polypropylene oxide-graft-polyethylene glycol copolymer surfactants as demulsifier for petroleum crude oil emulsions", *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 34, pp. 161 - 172, 2013. DOI: 10.1080/01932691.2012.657538.

[7] Ahmed M. Al-Sabagh, Nadia G. Kandile, and Mahmoud R. Noor El-Din, "Functions of demulsifiers in the petroleum industry", *Separation Science and Technology*, Vol. 46, No. 7, pp. 1144 - 1163, 2011.

[8] Alexandre Goldszal and Maurice Bourrel, "Demulsification of crude oil emulsions: correlation to microemulsion phase behavior", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, No. 8, pp. 2746 - 2751, 2000. DOI: 10.1021/ie990922e.

[9] H. Vernon Smith and Kenneth E. Arnold, "Chapter 19: Crude oil emulsions", *Petroleum engineering handbook*, 1989.

[10] Johan Sjoblom, *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. CRC Press, 2001.

[11] João Batista V.S. Ramalho, Fernanda C. Lechuga, and Elizabete F. Lucas, "Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: Elucidation of the emulsification mechanism", *Química Nova*, Vol. 33, No. 8, 2010.

[12] Yuming Xu, Jiangying Wu, Tadeusz Dabros, Hassan Hamza, and Johann Venter, "Optimizing the polyethylene oxide and polypropylene oxide contents in diethylenetriamine-based surfactants for destabilization of a water-in-oil emulsion", *Energy Fuels*, Vol. 19, No. 3, pp. 916 - 921, 2005. DOI: 10.1021/ef0497661.

## LAB-SCALE MANUFACTURING OF DEMULSIFIER SYSTEMS SUITABLE FOR VIETNAMESE OIL AND EVALUATION OF THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

**Hoang Linh Lan, Le Thi Thu Huong, Ha Thu Huong, Tran Thanh Phuong, Hoang Long, Ngo Hong Anh**

Vietnam Petroleum Institute

Email: huonglt@vpi.pvn.vn

### Summary

The paper presents the results of the research on formulation of demulsifiers at laboratory scale and overall assessment of the physical and chemical properties of the demulsifiers to consider their ability to meet the technical requirements of oil companies. The results showed that the formulated demulsifier has good demulsifying efficiency (equivalent to commercial chemical products and the quality of separated water is higher), thermal stability and is suitable for crude oils currently produced in Vietnam. The results from physical and chemical properties testing and analysis such as density, pour point, pH, and solubility also meet the requirements of oil and gas companies in Vietnam.

**Key words:** Demulsifier, water-in-oil emulsion, surfactant, additives, flocculation, solvent.