

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VẾT CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT CARBOXYLATE TRONG CÔNG NGHỆ THU HỒI DẦU MỎ

ThS. Hoàng Thị Phương, TS. Phan Văn Đoàn, ThS. Trịnh Thanh Sơn  
Viện Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

**Trong công nghiệp khai thác dầu khí, việc nghiên cứu tìm ra loại hóa chất ứng dụng trong công nghệ thu hồi dầu là vấn đề cần được quan tâm. Khi sử dụng chất hoạt động bề mặt được bơm ép petroleum sulfonate hoặc alkyl aryl sulfonate thì chất kiềm được bổ sung sẽ làm tăng độ pH và tạo ra điện tích (-) trên bề mặt sét. Từ đó, giảm lực hấp dẫn tĩnh điện đối với các anion chính của chất hoạt động bề mặt bị hấp phụ lên bề mặt sét. Tuy nhiên, do có thêm kiềm, polymer nên khi thực hiện phương pháp này cần phải sử dụng các loại hóa chất đất tiên để mềm hóa nước. Bài báo giới thiệu phương pháp phân tích nồng độ vết chất hoạt động bề mặt carboxylate sử dụng máy đo quang phổ UV để đánh giá tính năng của tác nhân hóa học sử dụng trong thời gian bơm dung dịch ASP (alkaline/surfactant/polymer).**

**Từ khóa:** Chất hoạt động bề mặt carboxylate, hyamine 1622, bromcresol xanh, máy đo quang phổ UV.

## 1. Giới thiệu

Sau giai đoạn khai thác sơ cấp và thứ cấp, một lượng dầu rất lớn (chiếm khoảng 2/3 đến 4/5 trữ lượng) còn lưu lại trong đá vỉa, rất khó khai thác. Để tăng cường thu hồi lượng dầu này, có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau. Trong đó, phương pháp bơm ép dung dịch ASP được nghiên cứu và đánh giá là đạt hiệu quả cao. Theo đó, dung dịch chất hoạt động bề mặt được trộn với các chất NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, polyacrylamide... để tạo môi trường kiềm sau đó được bơm xuống vỉa. Các chất này hòa tan trong dung dịch chất hoạt động bề mặt sẽ phản ứng với acid hữu cơ hiện diện trong dầu và tạo thành chất hoạt động bề mặt ngay tại bề mặt phân cách dầu - nước, làm giảm sức căng bề mặt dầu - nước. Với sự phát triển của công nghiệp khai thác dầu, chất hoạt động bề mặt carboxylate được đánh giá hiệu quả khi sử dụng để tăng cường thu hồi dầu. Việc xác định nồng độ vết chất hoạt động bề mặt carboxylic trong thời gian bơm dung dịch ASP được thực hiện bằng phương pháp định lượng đo nồng độ của chất hoạt động bề mặt carboxylate trong chất lỏng ASP, dựa trên lý thuyết cơ bản cho vùng mỏ bơm ép kết hợp. Theo nghiên cứu [6], hàm lượng của chất hoạt động bề mặt carboxylate có thể được xác định trực tiếp bằng phép đo ngưỡng mức hàm lượng chất hoạt động bề mặt cation sau khi phản ứng với chất hoạt động bề mặt carboxylate trên máy đo quang phổ UV. Phương pháp đơn giản, nhanh chóng và phù hợp yêu cầu phát hiện ra vết chất hoạt động bề mặt cacboxylate trong mỏ dầu nước.

## 2. Thực nghiệm

Hàm lượng chất hoạt động bề mặt cation được tính toán định lượng trước, sau đó cho phản ứng với chất hoạt

động carboxylate. Nếu lượng chất hoạt động bề mặt cation đem đo còn dư lại thì lượng chất hoạt động bề mặt carboxylate cũng có thể thu lại được. Nồng độ chất hoạt động bề mặt anion carboxylate có thể được xác định trực tiếp bằng phép đo hấp thụ màu của muối phức, chất này thu được từ phản ứng của ngưỡng màu acid còn chất hoạt động bề mặt cation được chiết bằng dung môi hữu cơ.

Theo định luật của Lambert-Beer:

$$A = \epsilon hc \tag{1}$$

$$A = \epsilon h(c_0 - c_1)V_w/V_0 = \epsilon h c_0 V_w/V_0 - \epsilon h c_1 V_w/V_0 \tag{2}$$

$$A = K - K_1 c' \tag{3}$$

Trong đó:

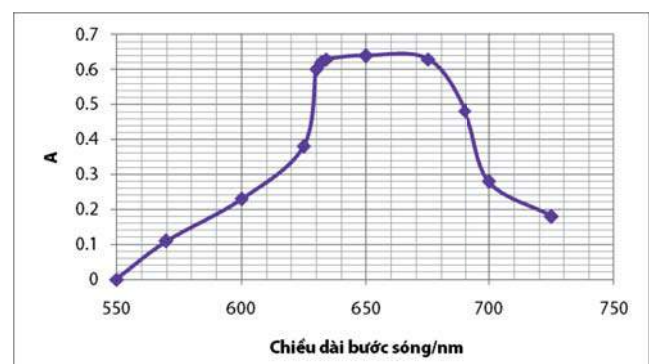
A: Độ hấp thụ;

$\epsilon$ : Hệ số phân tử hấp thụ;

h: Độ dày của cuvet chứa mẫu để so màu;

K, K<sub>1</sub>: Các hằng số dưới các điều kiện thực nghiệm;

c: Nồng độ của phức màu của muối trong pha hữu cơ  
( $c = (c_0 - c_1)V_w/V_0$ )



Hình 1. Độ hấp thụ với chiều dài bước sóng

$V_w$ : Thể tích pha lỏng;

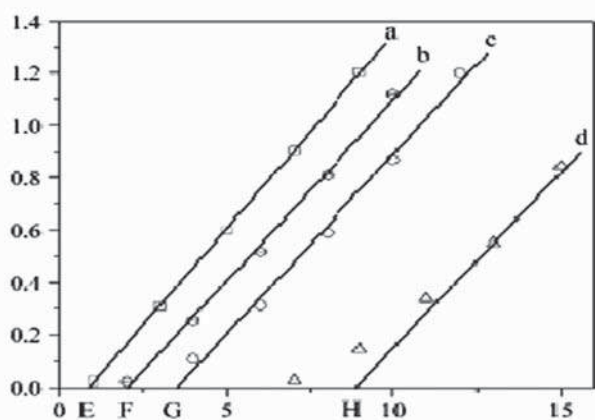
$V_o$ : Thể tích pha hữu cơ;

$c_o$ : Nồng độ của chất hoạt động bề mặt cation được đổ bên trong phễu riêng;

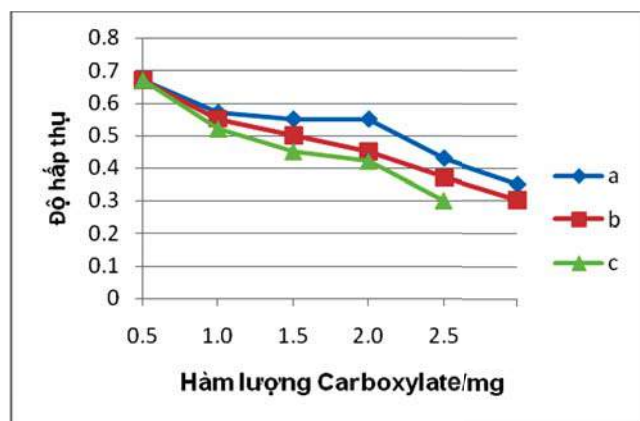
$c_i$ : Nồng độ của carboxylate đo được trong pha hữu cơ

$c'$ : Nồng độ của carboxylate để kiểm tra.

Như vậy, thiết bị đo quang phổ UV có thể đo trực tiếp, tại đó đường quan hệ giữa độ hấp thụ A và nồng độ của chất hoạt động bề mặt anion carboxylate  $c'$  (đơn vị được tính mol/l hoặc mg/ml) dưới điều kiện thực nghiệm.



**Hình 2.** Mối quan hệ giữa chất hoạt động bề mặt carboxylate và hyamin 1622; a = 5ml; b = 10ml; c = 20ml; d = 40ml, E, F, G, H là các điểm giữa các đường



**Hình 3.** Ảnh hưởng của thời gian đo (a - 0 giờ; b - sau 12 giờ; c - sau 36 giờ)

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của NaOH, HPAM, dầu mỏ đến kết quả thực nghiệm

NaOH		HPAM		Dầu mỏ	
Nồng độ (%)	Độ hấp thụ (A)	Nồng độ (µg/ml)	Độ hấp thụ (A)	Hàm lượng thể tích (%)	Độ hấp thụ (A)
0	0,552	0	0,553	0	0,543
0,3	0,500	50	0,556	4	0,559
0,5	0,537	100	0,560	8	0,685
0,7	0,531	160	0,558	13	0,782
1,0	0,516	220	0,545		
1,5	0,534	280	0,547		

Thiết bị đo quang phổ Lambda 25 (Mỹ), cân điện tử (Đức), nước cất tinh khiết.

Chất hoạt động bề mặt họ sulfonate LAS, AOS, alkyl benzene ethoxylate sulfonate, alkyl ethoxylate sulfonate,  $Na_2CO_3$  và NaOH,  $Na_2HCO_3$ ,  $(C_{21}H_{14}Br_4O_5S)$ , benzene, yêu cầu độ tinh khiết > 99%. Sử dụng hyamine 1622 (benzethanium chloride).

Chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# (độ tinh khiết khoảng 98%), carboxylate 2# (độ tinh khiết khoảng 50%), polyacrylamide 3330 và dầu thô mẫu 27 MSP - BK - VSP. Chuẩn bị dung dịch đệm,  $Na_2CO_3$  nồng độ 10%. Bromocresol xanh nồng độ 0,4%. Dung dịch carboxylate với nồng độ 100µg/ml. Lấy 500ml dung dịch chất hoạt động bề mặt cation với nồng độ 60µg/ml và 40µg/ml tương ứng với 0,0300g và 0,0200g của hyamine 1622.

- Quy trình thực nghiệm

+ Mẫu nước vùng mỏ dầu được sử dụng sau khi lọc qua giấy lọc. Lấy 10ml dung dịch  $Na_2CO_3$  nồng độ 10% được chuyển qua phễu tách riêng.

+ Pha loãng dung dịch trên với 60ml nước cất. Sau đó thêm 10ml dung dịch hyamine 1622 và đổ tiếp chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# nồng độ 60µg/ml vào.

+ Dung dịch được trộn đều, khuấy khoảng 5 phút và để tĩnh trong 5 phút.

+ Cho tiếp 5ml bromocresol xanh nồng độ 0,4% vào dung dịch trên bằng phễu riêng, để tĩnh trong khoảng 5 phút để hỗn hợp đồng nhất. Chiết dung dịch 3 lần bằng cách sử dụng 25ml benzene, sau đó đo độ hấp thụ trên máy đo quang phổ UV. Kết quả cho thấy nồng độ chất hoạt động bề mặt carboxylate xác định ở bước sóng  $\lambda = 657nm$ .

### 3. Kết quả và thảo luận

- Tối ưu độ hấp thụ chiều dài bước sóng

Căn cứ kiểm tra trên hệ số đơn, lấy 10ml dung dịch chất hoạt động bề mặt carboxylate 2# (100µg/ml) và 10ml dung dịch chất hoạt động bề mặt cation (40µg/ml) để thu bước sóng tối ưu theo phép đo như quy trình đã nêu ở

trên. Với benzene như là chất chuẩn, độ hấp thụ được đo trên kính so màu ở các bước sóng khác nhau. Hình 1 cho thấy độ hấp thụ cao nhất ở bước sóng 657nm.

- *Chọn lựa lượng chất hoạt động bề mặt anion và cation*

Lấy lần lượt 5ml, 10ml, 20ml, 40ml chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# cho vào các phễu chiết riêng, sau đó cho thêm dung dịch chất hoạt động bề mặt cation (60µg/ml) vào từng phễu và lắc đều hỗn hợp dung dịch. Kết quả đo độ hấp thụ trên máy đo quang phổ UV được thể hiện trong Hình 2.

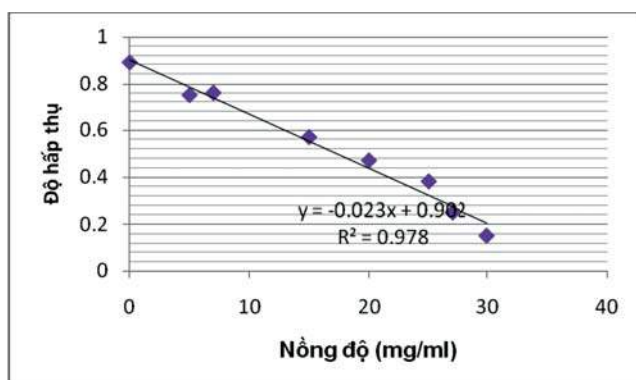
Bốn đường thẳng (a, b, c và d) được vẽ từ các điểm thực nghiệm theo phương pháp hồi quy. Các đường song song với nhau, Dễ dàng nhận thấy rằng EF = FG, nhưng EF khác GH. Vì vậy, có một đường quan hệ trong số lượng giữa các chất hoạt động bề mặt anion và cation trong đó các chất hoạt động bề mặt anion là trong khoảng 20ml (2,0mg) và chất hoạt động bề mặt là hơn 7ml. Dựa trên kết quả thực nghiệm, nhóm tác giả lựa chọn thang nồng độ carboxylate từ 0 - 2mg và hyamine 1622 (60µg/ml) thể tích là 10ml.

- *Ảnh hưởng của thời gian phản ứng*

Màu sắc của hỗn hợp được giữ ổn định trong một chu kỳ thời gian ở nhiệt độ phòng. Thời gian phản ứng giữa các chất hoạt động bề mặt cation và anion là 10 phút; thời gian phản ứng giữa chất hoạt động bề mặt cation và phức màu là 5 phút.

- *Ảnh hưởng của giá trị pH*

Giá trị của pH có thể ảnh hưởng nhiều đến kết quả đo độ hấp thụ. Độ hấp thụ cao khi giá trị pH thấp và ngược lại. Vì vậy, có thể sử dụng pha nước kiềm 10ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nồng độ 10% như là dung dịch đệm trong thực nghiệm. Giá trị pH có thể điều chỉnh ở khoảng 11 vì pH của pha nước kiềm giao động trong khoảng 9,2 - 11.



Hình 4. Nồng độ carboxylate (mg/ml)

- *Ảnh hưởng của thời gian chuẩn bị*

Nguyên nhân dẫn đến sai số trong khi đo có thể do ester thủy phân được trong acid carboxylic và carboxylate. Trộn thêm NaOH nồng độ 0,2% vào dung dịch chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# 100µg/ml, sau đó dùng nước cất để pha loãng dung dịch trên thành các nồng độ 20µg/ml, 30µg/ml, 40µg/ml hoặc 50µg/ml. Hình 3 là kết quả đo độ hấp thụ ở các thời điểm sau 0 giờ, sau 12 giờ và 36 giờ.

Sự khác nhau giữa kết quả đo độ hấp thụ ở các thời điểm khác nhau (a, b, c) không phải là từ chất hoạt động bề mặt cation mà là từ chất hoạt động bề mặt anion. Điều này cho thấy nguyên liệu chứa ester có thể bị thủy phân theo thời gian do sự có mặt của NaOH. Vì vậy, cần phải tính toán chính xác thời gian chuẩn bị dung dịch đưa vào thí nghiệm.

- *Ảnh hưởng của HPAM*

Nồng độ dung dịch chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# là 100µg/ml. Ảnh hưởng của nồng độ được trình bày trong Bảng 1.

- *Ảnh hưởng của dầu mỏ*

Dầu mỏ (với hàm lượng thể tích lần lượt là 0%, 4%, 8% và 13%) và chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# nồng độ 100µg/ml được khuấy trộn ở nhiệt độ 90 - 120°C, rồi để 4 giờ trong bộ ổn nhiệt. Sau đó dung dịch được trộn và làm lạnh xuống nhiệt độ phòng, và sử dụng giấy lọc để lọc lấy 20ml cho vào trong 4 phễu (mỗi phễu 20ml) để làm thí nghiệm. Kết quả cho thấy sự có mặt của dầu mỏ ảnh hưởng rất lớn đến độ hấp thụ (Bảng 1). Do đó, cần phải tách bỏ phần dầu dư bằng nước trước khi xác định độ hấp thụ trên máy đo quang phổ UV.

- *Tiêu chuẩn cuvet chuẩn*

Một loạt các dung dịch carboxylate 1# được chuẩn bị để cho vào các cuvet chuẩn. Kết quả thể hiện trong Hình 4.

Kết quả đo độ hấp thụ của dung dịch chất hoạt động bề mặt carboxylate 1# với các nồng độ từ 0 - 30µg/ml là một phương trình đường thẳng (Hình 4). Đó là đường biểu diễn mối quan hệ giữa số lượng của vết carboxylate và độ hấp thụ.

#### 4. Kết luận

Kết quả thực nghiệm cho thấy nồng độ NaOH từ 0 - 1% không ảnh hưởng đến kết quả đo. Giá trị pH có thể ảnh hưởng nhiều đến độ hấp thụ (độ hấp thụ cao khi giá trị pH thấp và ngược lại). Giá trị pH có thể điều chỉnh ở khoảng

11. Kết quả thực nghiệm cho thấy, việc sử dụng kết quả đo độ hấp thụ từ máy đo quang phổ UV giúp phân tích nhanh vết chất hoạt động bề mặt carboxylate, từ đó đánh giá tính năng của tác nhân hóa học sử dụng trong công nghệ bơm ép dung dịch ASP. Đây là bước quan trọng khi đánh giá khả năng bơm ASP vào vỉa mỏ. - Với sự có mặt của ion chất kiềm sẽ làm giảm sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt lên đá vỉa. Với vỉa mỏ có thành phần khoáng cao sẽ làm bịt kín các lỗ rỗng, khó kiểm soát các phản ứng và sự phân tán trong vỉa.

### Tài liệu tham khảo

1. Enrique Carrero, Nestor V. Queipo, Salvador Pintos, Luis E. Zerpa. *Global sensitivity analysis of Alkali-Surfactant-Polymer enhanced oil recovery processes*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2007; 58(1 - 2): p. 30 - 42.
2. C.B. Govindram, V. Krishnan. *Analysis of complex surfactant systems a classical approach*. Tenside Surfactants Detergents. 1998; 35(2): p. 104 - 107.
3. Li Gan-Zuo, Shen Qiang, Zheng Li-Qiang, Mao Hong-Zhi. *Natural mixed carboxylates as surfactants for EOR*. Oilfield Chemistry. 1999; 1: p. 57 - 59.
4. Johannes Fink. *Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids*. 2007.
5. Ismail A. Aiad, Salah M. Tawfik, Samy M. Shaban, Ali A. Abd-Elal, Mohamed El-Shafie. *Enhancing off corrosion inhibition and the biocidal effect of phosphonium surfactant compounds for oil field equipment*. Journal of Surfactants and Detergents. 2014; 17(3): p. 391 - 401.
6. Ling-Wei Meng, Wan-Li Kang, Ying Wang, Shu-Ren Liu, Hong-Yan Zhang. *An analysis method of trace carboxylate surfactant in oilfield produced water*. Chinese Journal of Chemistry. 2008; 26 (10): p. 1853 - 1856.
7. H.H.J. Girault, D.J. Schiffrin, B.D.V. Smith. *The measurement of interfacial tension of pendant drops using a video image profile digitizer*. Journal of Colloid and Interface Science. 1984; 101 (1): p. 257 - 266.
8. Wang Hongyan, Cao Xulong, Zhang Jichao, Zhang Aimei. *Development and application of dilute surfactant-polymer flooding system for Shengli oilfield*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2009; 65(1 - 2): p. 45 - 50.
9. S. Qutubuddin, C.A. Miller, T. Fort Jr. *Phase behavior of pH-dependent microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science. 1984; 101(1): p. 46 - 58.
10. Anne Kari Vikingstad, Morten Gunnar Aarra. *Comparing the static and dynamic foam properties of a fluorinated and an alpha olefin sulfonate surfactant*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2009; 65(1 - 2): p. 105 - 111.
11. B. Aikawa, R.C. Burk. *Determination of chlorinated acetic acids in drinking water by in-situ derivatization and solid phase microextraction*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1997; 66(3): p. 215 - 224.

## A method for analysis of trace carboxylate surfactant in oil recovery technology

Hoang Thi Phuong, Phan Van Doan, Trinh Thanh Son  
Vietnam Petroleum Institute

### Summary

**The study of chemical agents for use in oil recovery technology has received much attention in recent years. When surfactant is injected together with petroleum sulfonate or alkyl aryl sulfonate, the additional alkali will increase the pH level and create negative charges on the surface of the clay. However, with the addition of alkaline and polymer, this method will require expensive chemicals to soften the water. This article presents a method for analysis of trace carboxylate surfactant using UV spectrophotometer to evaluate the features of chemical agents used in ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding.**

**Keywords:** Carboxylate surfactant, hyamine 1622, bromocresol green, UV spectrophotometry.