

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT KHÔNG ION SỬ DỤNG CHO TĂNG CƯỜNG THU HỒI VÀ XỬ LÝ KÍCH THÍCH VỈA DẦU KHÍ TỪ CÁC NGUỒN PHENOL THU HỒI Ở VIỆT NAM

ThS. Tạ Quang Minh, TS. Nguyễn Tuấn Anh, ThS. Vũ An, ThS. Phan Trọng Hiếu  
ThS. Hoàng Mai Chi, ThS. Nguyễn Thị Thu Hiền  
Viện Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

**Chất hoạt động bề mặt được sử dụng nhiều trong công nghiệp [4, 5, 7], trong đó có lĩnh vực dầu khí như tăng cường thu hồi dầu [3, 8 - 11], xử lý kích thích vỉa bằng nhũ tương acid [2]... Chất hoạt động bề mặt không ion dạng alkylphenol ethoxylate có thể được sản xuất từ các nguồn phenol thu hồi trong nước như dầu than cốc (Thái Nguyên) với lượng phenol có thể thu hồi tối đa đạt gần 1.000 tấn/năm. Tuy nhiên, việc sử dụng dầu than cốc tại Việt Nam chưa đạt hiệu quả kinh tế cao và nước ta vẫn đang phải nhập khẩu chất hoạt động bề mặt không ion alkylphenol ethoxylate để sử dụng cho các ngành công nghiệp trong nước. Bài báo giới thiệu nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt không ion sử dụng cho tăng cường thu hồi và xử lý kích thích vỉa dầu khí từ phenol thu hồi từ dầu than cốc của Nhà máy Cốc hóa Thái Nguyên.**

**Từ khóa:** Chất hoạt động bề mặt không ion, alkylphenol ethoxylate, nonylphenol ethoxylate, than cốc.

## 1. Giới thiệu

Alkylphenol ethoxylate thuộc nhóm hợp chất alcol ethoxylate, là các hợp chất hoạt động bề mặt không ion [4, 5]. Khả năng tan trong nước của các chất hoạt động bề mặt không ion được hỗ trợ bởi các đoạn mạch ethylene oxide. Các nhóm polyoxyethylene này được tạo thành do phản ứng có xúc tác giữa ethylene oxide với những hợp chất có chứa nguyên tử hydro linh động, do vậy cấu trúc của các nhóm là đa dạng và tan trong nước khi bị ethoxylate hóa. Phần kỵ nước về bản chất là các mạch hydrocarbon dài, có từ 8 - 12 nguyên tử carbon, dính vào phần nhân và tạo thành alkylphenol. Nhân phenol đóng vai trò cầu nối để liên kết hai đầu ưa nước và kỵ nước trong phân tử alkylphenol ethoxylate.

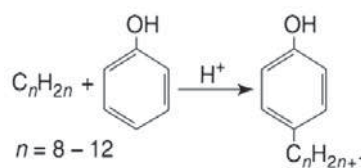
Các alcol ethoxylate được tạo thành nhờ phản ứng giữa các alcol với ethylene oxide. Do bản chất của quá trình ethoxylate hóa, sự phân bố số phân tử ethylene oxide trong một phân tử alcol ethoxylate (mức độ ethoxylate hóa) nằm trên một dải khá rộng. Tỷ lệ giữa sản phẩm và các chất phản ứng ban đầu phụ thuộc vào các thông số khác nhau của quá trình (mức độ polymer hóa, bản chất bazơ hoặc acid của chất xúc tác...).

Các chất hoạt động bề mặt không ion có thể tương hợp với các chất hoạt động bề mặt khác, với độ bền hóa học rất lớn. Các chất hoạt động bề mặt này được ứng dụng trong rất nhiều ngành công nghiệp khác nhau, cũng như trong các sản phẩm gia dụng. Chúng là những chất

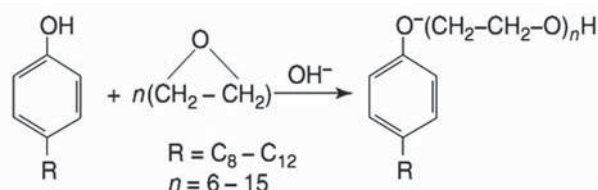
tẩy rửa tốt và thường đem lại hiệu quả cao khi được kết hợp với các chất hoạt động bề mặt dạng ion khác. Ngoài ra, không chỉ có khả năng chịu nước có độ cứng lớn, khi ở một nồng độ nhất định, các hợp chất hoạt động bề mặt còn có thể giúp hòa tan các muối calcite hoặc magiê của chất hoạt động bề mặt LAS.

Các hợp chất alkylphenol ethoxylate được tổng hợp từ phenol thông qua hai phản ứng:

- Phản ứng alkyl hóa phenol để tạo ra alkylphenol:



- Phản ứng ethoxylate hóa alkylphenol để tạo ra alkylphenol ethoxylate



## 2. Kết quả thu hồi phenol từ dầu than cốc và tinh chế phenol từ dầu than cốc Thái Nguyên

### 2.1. Phân tích thành phần dầu than cốc Thái Nguyên

Bảng 1 thể hiện một số tính chất hóa lý của dầu than cốc thu được từ Nhà máy Cốc hóa Thái Nguyên.

**Bảng 1.** Một số tính chất hóa lý của dầu than cốc

Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp đánh giá	Kết quả đo					Kết quả trung bình
			Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 4	Lần 5	
Tỷ trọng (nhiệt độ thường)	-	ASTM D1298	1,102	1,102	1,103	1,104	1,105	1,103
Chỉ số acid	mg KOH/g	TCVN 6127:2007	12,8	12,5	12,4	12,9	12,4	12,6
Nhiệt độ bắt cháy cốc kín	°C	ASTM D93	125	124	125	124	126	125
Hàm lượng amoni	% khối lượng	Phổ UV-VIS	0	0	0	0	0	0
Độ nhớt động học (nhiệt độ thường)	cSt	TCVN 3171:2007	16,83	16,71	16,89	16,90	16,78	16,82
Hàm lượng lưu huỳnh	% khối lượng	Phổ huỳnh quang tia X	0	0	0	0	0	0
Hàm lượng cặn nhựa	% khối lượng	ASTM D189	1,5	1,2	1,3	1,4	1,2	1,3
Hàm lượng tro	% khối lượng	ASTM D482	0,082	0,085	0,084	0,085	0,085	0,085
Nhiệt độ kết tinh	°C	ASTM D2386	27	25	28	24	24	25,6

**Bảng 2.** Kết quả phân tích hàm lượng của các hợp chất có trong mẫu dầu than cốc bằng phổ GC-MS

Peak (thời gian lưu)	Chất	Hàm lượng tương đối	Hàm lượng trong dầu cốc (%)
5.32	Phenol	90	6,40
5.968	Benzene, cyclopropyl-	30	2,13
6.148	Phenol, 2-methyl-	40	2,84
6.385	Phenol, 3-methyl-	40	2,84
6.700	Phenol, 2,6-dimethyl-	90	6,40
7.060	Phenol, 2,4-dimethyl-	17	1,21
7.240	Phenol, 3,5-dimethyl-	75	5,33
7.409	Naphthalene	100	7,11
7.837	Isoquinoline	60	4,27
8.220	Naphthalene, 1-methyl-	72	5,12
8.366	Naphthalene, 2-methyl-	60	4,27
8.805	Biphenyl	72	5,12
8.929	Naphthalene, 1-ethyl-	27	1,92
9.042	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	60	4,27
9.143	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	60	4,27
9.188	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	58	4,13
9.323	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	32	2,28
9.436	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	10	0,71
9.627	Nonadecane	15	1,07
9.695	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	55	3,91
9.774	Acenaphthene	82	5,83
9.976	1-Isopropenylnaphthalene	6	0,43
9.886	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	7	0,50
10.100	Dibenzofuran	80	5,69
10.156	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	10	0,71
10.382	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	6	0,43
10.877	Fluorene	80	5,69
11.068	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	14	1,00
11.282	9H-Xanthene	16	1,14
11.507	Dibenzofuran, 4-methyl-	8	0,57
12.172	Heptadecane	1	0,07
13.658	Naphtho[2,3-b]thiophene	1	0,07
14.277	Phenanthrene	24	1,71
14.480	Anthracene	8	0,57

Dầu than cốc được phân tích hàm lượng của các hợp chất có trong mẫu dầu than cốc (Bảng 2) bằng phương

**Bảng 3.** Thành phần phenol và các dẫn xuất của phenol trong dầu than cốc

Chất	Hàm lượng trong dầu than cốc (%)	Hàm lượng trên tổng phenol và dẫn xuất (%)
Phenol	6,40	25,58
Phenol, 2-methyl-	2,84	11,35
Phenol, 3-methyl-	2,84	11,35
Phenol, 2,6-dimethyl-	6,40	25,58
Phenol, 2,4-dimethyl-	1,21	4,84
Phenol, 3,5-dimethyl-	5,33	21,30

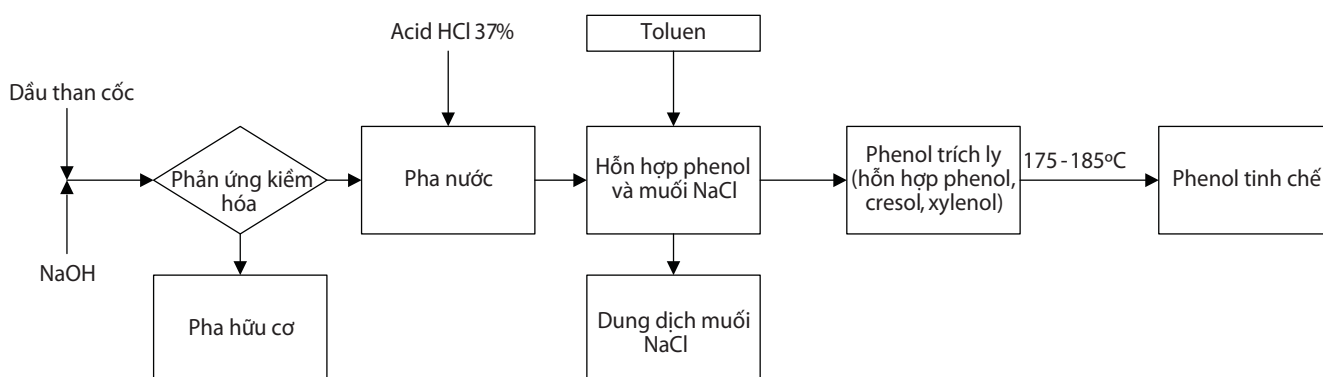
pháp sắc ký khí - khối phổ (GC-MS) trên thiết bị đo GC-MS Quattro-Micro GC (Waters - Mỹ) tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Từ đó, nhóm tác giả tính toán thành phần của phenol có trong dầu than cốc Thái Nguyên (Bảng 3).

**2.2. Quy trình trích ly phenol từ dầu than cốc (Hình 1)**

Lấy 100ml dầu than cốc trộn lẫn với dung dịch NaOH trong bình điều nhiệt ở các điều kiện nhiệt độ, nồng độ NaOH và thời gian khuấy khác nhau. Phần phenol và các dẫn xuất có tỷ trọng nặng hơn nước, nên pha hữu cơ này sẽ ở phía dưới, còn pha nước nhẹ hơn ở phía trên. Chiết và thu lấy pha nước chứa các muối phenolate và alkylphenolate. Pha nước chứa các muối phenolate và alkylphenolate được acid hóa bằng HCl 37% với các lượng acid khác nhau, sau đó được chiết bằng toluene. Phần chiết thu được đem chưng cất để loại dung môi, thu được hỗn hợp chất rắn màu trắng, bao gồm phenol, cresol và xylenol. Thành phần của các chất trong hỗn hợp được phân tích bằng hệ thống sắc ký lỏng cao áp (HPLC).

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình hòa tan dầu cốc vào dung dịch NaOH; thời gian hòa tan dầu cốc; lượng NaOH; lượng HCl; lượng toluene cho thấy hiệu suất trích ly tối đa đạt được trên 96% ở các điều kiện xác định: nhiệt độ của quá trình hòa tan 60°C, tỷ lệ NaOH/



Hình 1. Sơ đồ trích ly phenol từ dầu than cốc Thái Nguyên

Bảng 4. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của phenol, cresol và xylenol

Chất	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)
Phenol	40,9	181,8
Phenol, 2-methyl-	31,0	191,0
Phenol, 3-methyl-	12,2	202,2
Phenol, 4-methyl-	34,7	201,9
Phenol, 2,3-dimethyl-	72,6	216,9
Phenol, 2,4-dimethyl-	24,5	210,9
Phenol, 2,3-dimethyl-	74,9	211,1
Phenol, 2,6-dimethyl-	45,6	201,0
Phenol, 3,4-dimethyl-	65,1	227,0
Phenol, 3,5-dimethyl-	63,3	221,7

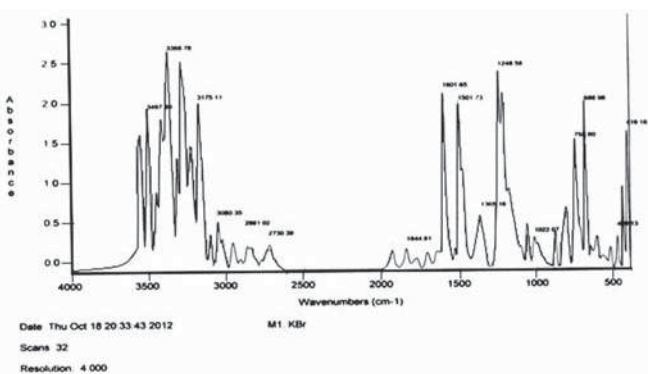
dầu than cốc 4%, tỷ lệ dung dịch HCl 37%/dầu than cốc 10% tỷ lệ toluene/dầu than cốc 8%.

### 2.3. Quy trình tinh chế phenol từ phenol trích ly

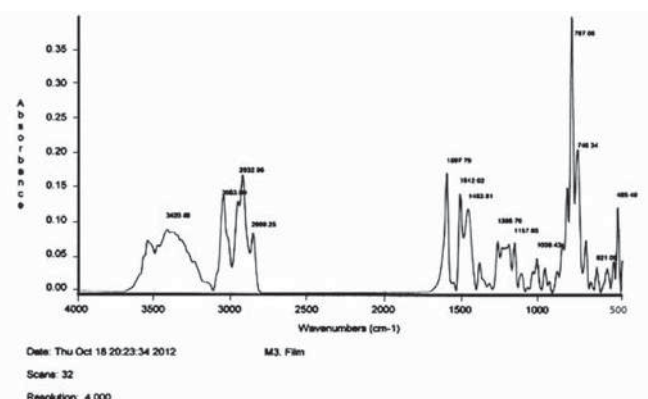
Quy trình trích ly phenol từ dầu than cốc bao gồm các công đoạn sau:

Phenol được tinh chế từ hỗn hợp gồm phenol, cresol và xylenol bằng cách chưng cất, dựa trên nhiệt độ sôi khác nhau (Bảng 4). Phenol tinh chế có độ tinh khiết 99,5%.

Phổ hồng ngoại của 2 mẫu phenol trích ly (Hình 2) và phenol tinh khiết (Hình 3) đều xuất hiện các số sóng tương ứng với các dao động đặc trưng của các liên kết trong phân tử phenol. Đối với mẫu phenol tinh chế, cường độ của các peak đặc trưng cho nhóm -OH của phenol khá mạnh, trong khi cường độ của các peak đặc trưng cho nhóm -CH của gốc hydrocarbon no rất yếu. Đối với mẫu phenol trích ly, cường độ của các peak đặc trưng cho nhóm -CH của gốc hydrocarbon no khá mạnh, trong khi peak đặc trưng cho nhóm -OH tương đối yếu chứng tỏ tồn tại những hợp chất chứa nhóm alkyl mạch ngắn như cresol và xylenol.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của mẫu phenol trích ly



Hình 3. Phổ hồng ngoại của phenol tinh chế

### 3. Kết quả nghiên cứu alkyl hóa phenol thu hồi từ dầu than cốc Thái Nguyên

#### 3.1. Lựa chọn loại phenol nguyên liệu thu hồi từ dầu than cốc Thái Nguyên

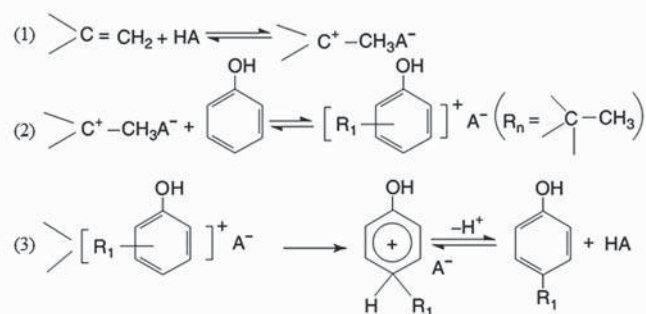
Theo kết quả thu hồi phenol từ dầu than cốc ở trên, nhóm tác giả thu được 2 loại phenol:

- Phenol trích ly: chiếm 25% trọng lượng dầu than cốc, là hỗn hợp của phenol, cresol (methyl phenol) và xylenol (dimethyl phenol).
- Phenol tinh chế: chiếm 6,4% trọng lượng dầu than cốc, gần như là phenol tinh khiết.

Lượng phenol trích ly cao gấp gần 4 lần so với lượng

phenol tinh chế thu được nên quá trình tổng hợp chất hoạt động bề mặt alkylphenol ethoxylate sẽ thu được lượng sản phẩm nhiều hơn. Nhóm tác giả đã đánh giá khả năng sử dụng phenol trích ly để tổng hợp chất hoạt động bề mặt không ion alkylphenol ethoxylate.

Phản ứng alkyl hóa phenol là phản ứng thế carbocation:



Theo đó, mật độ electron ở vòng thơm càng cao, phản ứng xảy ra càng dễ. Các phân tử cresol và xylenol có 1 hoặc 2 nhóm -CH<sub>3</sub> đính vào vòng thơm. Các nhóm methyl này có hiệu ứng cảm ứng đẩy electron vào vòng benzene, khiến cho mật độ electron trong vòng thơm cao hơn so với phenol, do đó khả năng alkyl hóa của các hợp chất này sẽ tốt hơn so với phenol. Kích thước của các nhóm -CH<sub>3</sub> rất nhỏ, không đủ để gây ra sự cản trở không gian đối với phản ứng ethoxylate hóa nhóm -OH hoặc ảnh hưởng đến độ tan của hợp chất APE trong nước.

### 3.2. Quy trình alkyl hóa

Quy trình tổng hợp nonylphenol từ phenol trích ly (là hỗn hợp phenol, cresol và xylenol) thu được từ dầu than cốc với 1-nonene sử dụng xúc tác đồng thể là dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%.

Hiệu suất của quá trình alkyl hóa được tính theo lượng nonene đầu và lượng nonene còn dư:

$$H = \frac{m_o - m_l}{m_o} \times 100 \%$$

Trong đó:

H: Hiệu suất phản ứng;

m<sub>o</sub>: Khối lượng nonene đầu (g);

m<sub>l</sub>: Khối lượng nonene còn dư (g).

Thiết bị phản ứng sử dụng cho quá trình alkyl hóa là thiết bị phản ứng tự động Atlas Automated Synthesis System (Syrris). Một số hình ảnh của quá trình alkyl hóa được thể hiện ở Hình 4.



(a) Thiết bị phản ứng (b) Sản phẩm sau quá trình trung hòa acid

Hình 4. Một số hình ảnh của quá trình alkyl hóa

Bảng 5. Điều kiện thí nghiệm cho quá trình alkyl hóa

Mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Nhiệt độ (°C)	Áp suất (atm)	Thời gian (giờ)
Mức trên (+1)	140	1,5	3
Mức cơ sở (0)	120	1,0	2
Mức dưới (-1)	100	0,5	1
Khoảng biến thiên	20	0,5	1

### 3.3. Quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hóa quy trình alkyl hóa phenol thu được từ dầu than cốc

- Chọn miền khảo sát

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất của quá trình alkyl hóa, nhóm tác giả xây dựng điều kiện thí nghiệm (Bảng 5).

- Chọn phương án quy hoạch trực giao cấp II (TYT 2<sup>k</sup>) thực nghiệm yếu tố toàn phần 2 mức, k yếu tố ảnh hưởng. Phương trình hồi quy có dạng:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (*)$$

Trong đó:

x<sub>1</sub>: Nhiệt độ;

x<sub>2</sub>: Áp suất;

x<sub>3</sub>: Thời gian.

- Thực hiện thí nghiệm trực giao cấp II

Với số biến độc lập k = 3, n<sub>o</sub> = 1 thì giá trị a<sup>2</sup> = 1,467.

Số thực nghiệm: N = 2<sup>k</sup> + 2.k + n<sub>o</sub> = 15 gồm số thí nghiệm ở nhân: 2<sup>k</sup> = 8 và ở các điểm sao: 2.k = 6.

Trong đó, biến độc lập: k = 3; số thí nghiệm ở tâm n<sub>o</sub> = 1; a<sup>2</sup> = 1,467 với k = 3.

Phương trình hồi quy (\*) của hiệu suất quá trình alkyl hóa phenol vào các yếu tố nhiệt độ, áp suất và thời gian



**Bảng 7.** Một số tính chất hóa lý đặc trưng của nonylphenol tổng hợp

Tính chất	Đơn vị đo	Phương pháp đánh giá	Nonylphenol từ phenol trích ly	Nonylphenol từ phenol tinh chế
Tỷ trọng (nhiệt độ thường)	-	ASTM D1298	0,948	0,935
Chỉ số acid	mg KOH/g	TCVN 6127:2007	267	272
Nhiệt độ bắt cháy cốc kín	°C	ASTM D93	144	138
Hàm lượng amoni	% khối lượng	Phổ UV-VIS	0	0
Độ nhớt động học (nhiệt độ thường)	cSt	TCVN 3171:2007	7,8	7,1
Hàm lượng lưu huỳnh	% khối lượng	Phổ huỳnh quang tia X	0	0
Hàm lượng cặn nhựa	% khối lượng	ASTM D189	0	0
Hàm lượng tro	% khối lượng	ASTM D482	0	0
Nhiệt độ kết tinh	°C	ASTM D2386	81	84
Độ ẩm	% khối lượng	Xác định độ mất khối lượng khi đặt trong bình kín chứa vôi sống	0,9	0,7
Nhiệt độ chảy mềm (nhiệt độ nóng chảy)	°C	ASTM D87	-4	-5



**Hình 8.** Thiết bị phản ứng sử dụng cho quá trình ethoxylate hóa

giờ. Khi đó hiệu suất sẽ đạt giá trị  $H = 95,23\%$ . Hiệu suất của phản ứng tổng hợp nonylphenol từ phenol tinh chế với các điều kiện trên cũng đạt giá trị xấp xỉ 95%. Ngoài ra, một số tính chất hóa lý cơ bản của hai sản phẩm nonylphenol từ phenol trích ly và phenol tinh chế không khác nhau nhiều.

#### 4. Kết quả nghiên cứu tổng hợp nonylphenol ethoxylate

##### 4.1. Quy trình ethoxylate hóa nonylphenol

Chất hoạt động bề mặt không ion nonylphenol ethoxylate được tổng hợp nhờ phản ứng alkoxylation của nonylphenol thu được ở trên. Quy trình alkoxylation của phenol gồm các công đoạn: thử áp suất của thiết bị và nạp liệu; quá trình loại nước và lấy mẫu; bổ sung ethylene oxide và thực hiện phản ứng; loại ethylene oxide dư và trung hòa xúc tác; tách và thu hồi sản phẩm.

**Bảng 8.** Điều kiện thí nghiệm cho phản ứng ethoxylate hóa

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Nhiệt độ (°C)	Áp suất (atm)	Thời gian (giờ)
Mức trên (+1)	170	6	9
Mức cơ sở (0)	150	5	8
Mức dưới (-1)	130	4	7
Khoảng biến thiên	20	1	1

Thiết bị phản ứng áp suất cao nhiệt độ cao được thể hiện ở Hình 8.

##### 4.2. Quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hóa quy trình ethoxylate hóa nonylphenol

- Chọn miền khảo sát: Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất của quá trình ethoxylate hóa như trên, nhóm tác giả xây dựng các điều kiện thí nghiệm (Bảng 8).

- Chọn phương án quy hoạch trực giao cấp II (TYT 2<sup>k</sup>) thực nghiệm yếu tố toàn phần 2 mức, k yếu tố ảnh hưởng. Phương trình hồi quy có dạng:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (*)$$

Trong đó:

$x_1$ : Nhiệt độ;

$x_2$ : Áp suất;

$x_3$ : Thời gian.

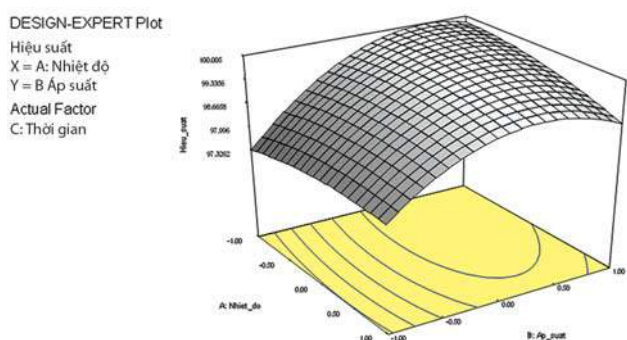
- Tổ chức thí nghiệm trực giao cấp II

Với số biến độc lập  $k = 3$ ,  $n_0 = 1$  thì giá trị  $a^2 = 1,467$ .

Số thực nghiệm:  $N = 2^k + 2.k + n_0 = 15$  bao gồm số thí nghiệm ở nhân:  $2^k = 8$  và ở các điểm sao:  $2.k = 6$ .

**Bảng 9.** Ma trận quy hoạch thực nghiệm đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình ethoxylate hóa

Số thí nghiệm	Các yếu tố ảnh hưởng			Tỷ lệ sản phẩm thu được (%)
	Nhiệt độ (T)	Áp suất (P)	Thời gian (t)	
1	+	+	+	98,8
2	-	+	+	97,6
3	+	-	+	96,0
4	-	-	+	94,9
5	+	+	-	96,3
6	-	+	-	95,5
7	+	-	-	95,9
8	-	-	-	98,9
9	+α	0	0	98,8
10	-α	0	0	96,5
11	0	+α	0	95,6
12	0	-α	0	96,2
13	0	0	+α	98,8
14	0	0	-α	98,7
15	0	0	0	97,3



**Hình 9.** Đồ thị ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất quá trình ethoxylate hóa nonylphenol thu được

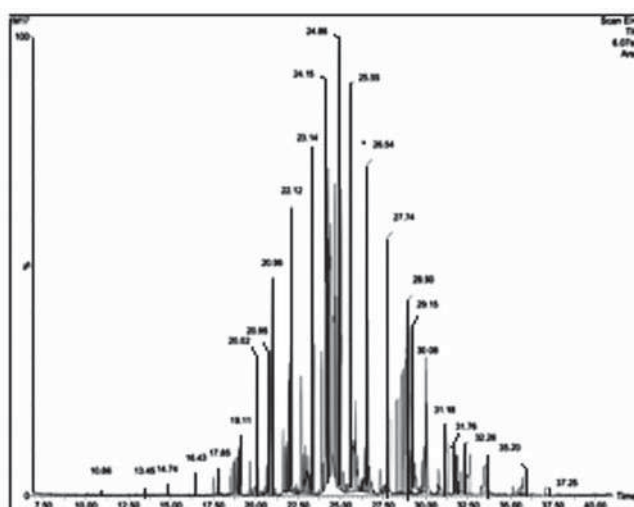
Trong đó, biến độc lập  $k = 3$ ; số thí nghiệm ở tâm  $n_0 = 1$ ;  $a^2 = 1,467$  với  $k = 3$ .

Dựa vào bảng ma trận thực nghiệm, các hệ số  $b_j$  trong phương trình hồi quy thu được theo công thức (\*). Sử dụng phần mềm Design Expert để lập kế hoạch thực nghiệm, chọn mô hình, phân tích phương sai... và tìm ra phương trình hồi quy.

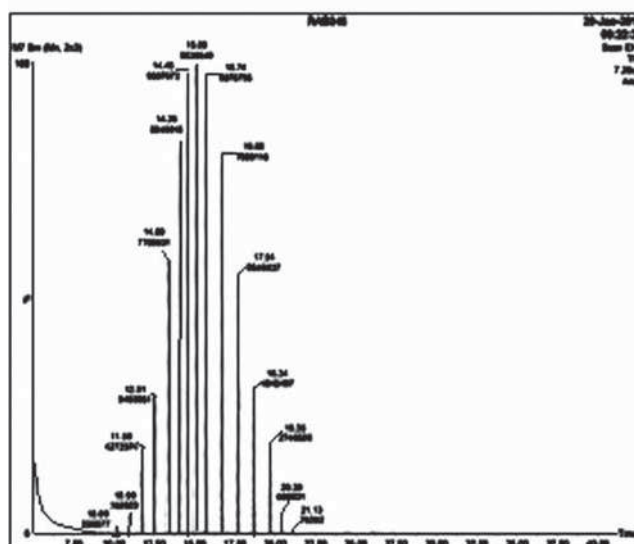
Phương trình hồi quy của hiệu suất quá trình ethoxylate hóa phụ thuộc vào các yếu tố nhiệt độ, áp suất và thời gian thu được từ quá trình tối ưu hóa bằng phần mềm Design Expert như sau:

$$\text{Tỷ lệ} = 98,51 - 0,16x_1 + 0,91x_2 + 0,46x_3 - 0,22x_1^2 - 1,07x_2^2 - 0,7x_3^2 - 0,34x_1x_2 - 0,41x_1x_3 + 0,09x_2x_3$$

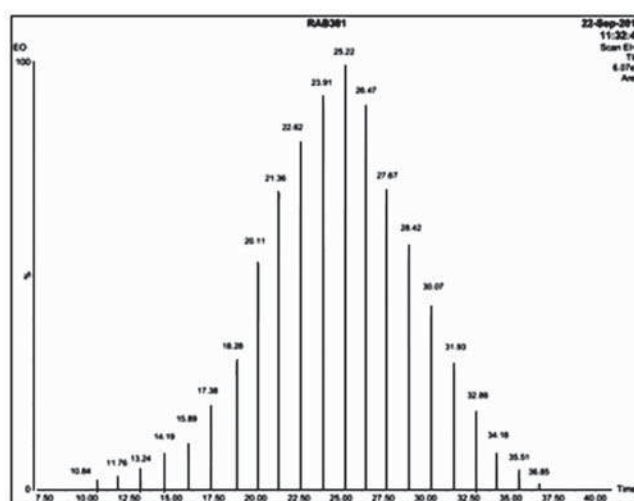
Chuyển đổi sang giá trị thực tương ứng thu được các giá trị tối ưu cho tỷ lệ khối lượng giữa sản phẩm thu được so với lượng hỗn hợp các chất ban đầu của quá trình ethoxylate hóa là: nhiệt độ  $T = 130^\circ\text{C}$ , áp suất  $P = 4,75\text{atm}$ , thời gian  $t = 7,88$  giờ.



a) Nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly



b) Tergitol™ NP-9



c) Nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế

**Hình 10.** Phổ GC-MS của mẫu nonylphenol ethoxylate tổng hợp và mẫu Tergitol™ NP-9

**4.3. Tính chất hóa lý của nonylphenol ethoxylate tổng hợp và so sánh với sản phẩm thương mại tương đương**

Nhóm tác giả đánh giá tính chất hóa lý của nonylphenol ethoxylate tổng hợp được và so sánh với sản phẩm tương đương là Tergitol™ NP-9 (The Dow Chemical Company) đang được bán trên thị trường.

**4.3.1. Thành phần của sản phẩm nonylphenol ethoxylate**

Thành phần của nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly, Tergitol™ NP-9 và nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế được phân tích bằng phổ GC-MS (Hình 10).

Kết quả phân tích thành phần của các đồng đẳng ethoxylate có trong mẫu nonylphenol ethoxylate tổng hợp và mẫu Tergitol™ NP-9 được thể hiện ở Bảng 10.

Bảng 10 cho thấy các hợp chất có trong nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly và phenol tinh chế đều có số nhóm ethylene oxide (EO) trong phân tử dao động từ 0 - 20, trong khi sản phẩm Tergitol™ NP-9 có nhóm ethylene oxide nằm trong khoảng 4 - 16.

Ngoài ra, sự phân bố của các đồng đẳng ethoxylate theo trọng lượng của các sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp và Tergitol™ NP-9 đều có hình chuông, tuân theo phân bố chuẩn Gauss (Hình 11).

Số nhóm ethylene oxide trung bình trong sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp và Tergitol™ NP-9 được tính dựa vào thành phần của các đồng đẳng ethylene oxide có trong sản phẩm, theo công thức:

$$N_{EO} = \sum_{i=1}^n EO_i \times p_i$$

Trong đó:

EO<sub>i</sub>: Số nhóm ethylene oxide trong phân tử i;

p<sub>i</sub>: Hàm lượng của phân tử thứ i.

Kết quả thu được cho thấy số nhóm ethylene oxide trung bình trong sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly là 9,08; số nhóm ethylene oxide trung bình trong sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế là 9,54 trong khi số nhóm ethylene oxide trung bình trong sản phẩm Tergitol™ NP-9 có bán trên thị trường là 9,14.

**4.3.2. So sánh tính chất hóa lý đặc trưng của sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp và Tergitol™ NP-9**

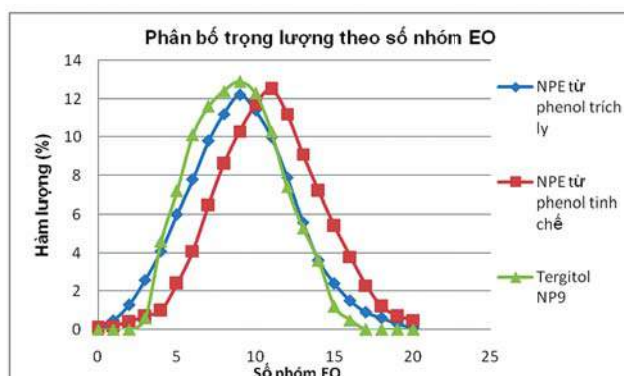
Bảng 11 cho thấy thực hiện được quá trình ethoxylate hóa giữa ethylene oxide và nonylphenol ethoxylate thu được từ phenol trích ly nhờ thiết bị phản ứng áp suất cao nhiệt độ cao.

- Khảo sát và đánh giá ảnh hưởng của một số yếu tố đến tỷ lệ sản phẩm ethoxylate thu được.

- Tiến hành quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hóa quá trình ethoxylate để xác định các giá trị nhiệt độ, áp suất và thời gian tối ưu của phản ứng. Với điều kiện nhiệt độ: 130°C; áp suất: 4,75atm và thời gian: 7,88 giờ khi đó, tỷ lệ sản phẩm thu được so với lượng các chất ban đầu đạt giá trị khoảng 98,8%. Tỷ lệ tương tự cũng đạt được khi sử dụng nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế tại các điều kiện tối ưu này, cho thấy quy trình ethoxylate hóa có thể áp dụng cho cả phenol trích ly và phenol tinh chế.

**Bảng 10.** Thành phần của các đồng đẳng ethoxylate có trong mẫu nonylphenol ethoxylate tổng hợp và mẫu Tergitol™ NP-9

Thành phần (% khối lượng)	Nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly	Nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế	Tergitol™ NP-9
EO-0	0,2	0,1	-
EO-1	0,5	0,2	-
EO-2	1,3	0,4	0,3
EO-3	2,6	0,7	1
EO-4	4,1	1	5,6
EO-5	6	2,4	7,2
EO-6	7,8	4,1	10,1
EO-7	9,8	6,5	11,6
EO-8	11,2	8,6	12,2
EO-9	12,2	10,3	12,5
EO-10	11,4	11,7	11,9
EO-11	10	12,5	10,3
EO-12	7,9	11,2	7,4
EO-13	5,6	9,1	5,3
EO-14	3,6	7,2	3,6
EO-15	2,4	5,4	0,9
EO-16	1,5	3,8	0,1
EO-17	0,9	2,3	-
EO-18	0,6	1,2	-
EO-19	0,3	0,7	-
EO-20	0,1	0,5	-
Số nhóm EO trung bình	9,08	9,54	8,84



**Hình 11.** Phân bố trọng lượng của các đồng đẳng ethoxylate có trong nonylphenol ethoxylate tổng hợp và Tergitol™ NP-9

**Bảng 11.** Một số tính chất hóa lý đặc trưng của sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp và Tergitol™ NP-9

Tính chất	Phương pháp đánh giá	Nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly	Nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế	Tergitol™ NP-9
Thành phần chính		Nonylphenol ethoxylate có số nhóm ethylene oxide phân bố từ 0 - 20	Nonylphenol ethoxylate có số nhóm ethylene oxide phân bố từ 0 - 20	Nonylphenol ethoxylate có số nhóm ethylene oxide phân bố từ 4 - 16
Điểm đông đặc (điểm chảy) (°C)	ASTM D0097	1	-1	-1
Độ nhớt động học (cSt) (nhiệt độ thường)	ASTM D0445	233	227	229
Tỷ trọng (20°C)	TCVN 8444:2010	1,058	1,054	1,055
Độ nhớt động lực (cP) (nhiệt độ thường)	ASTM D4016	253	239	241
Trọng lượng phân tử (giá trị trung bình)	Dựa vào thành phần các chất trong phổ GC-MS	629,5	628,4	601,9
Điểm bắt cháy cốc kín (°C)	ASTM D0093	249	244	245
Độ pH của dung dịch 1%	ASTM D1293	6	6	6
Số mol ethylene oxide trung bình		9,08	9,54	9,14
Chỉ số độ cân bằng ưa kỵ nước (HLB)		12,3	13,1	12,9

- Khảo sát thành phần và một số tính chất hóa lý đặc trưng của sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly và phenol tinh chế thu được, đồng thời so sánh với sản phẩm cùng loại hiện đang được bán rộng rãi trên thị trường là Tergitol™ NP-9.

- Kết quả đánh giá tính chất và so sánh cho thấy nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly có thành phần và tính chất hóa lý tương đương với sản phẩm nonylphenol ethoxylate thương mại Tergitol™ NP-9 và sản phẩm nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol tinh chế theo quy trình tương tự.

#### 4.4. Tính toán hiệu quả kinh tế

Với các bước thực hiện công việc cùng với các điều kiện cụ thể cho từng công đoạn được thể hiện như trên, giá thành sơ bộ của 1 mẻ tổng hợp ra 2 lít chất hoạt động bề mặt không ion nonylphenol ethoxylate được thể hiện trong Bảng 12.

Theo nghiên cứu, chi phí cho 1 mẻ sản xuất ra 2 lít nonylphenol ethoxylate tổng hợp từ phenol trích ly là 108.319 đồng. Dầu than cốc là sản phẩm phụ được sử dụng để tách 25% phenol, 75% dầu cốc còn lại sử dụng làm dầu đốt "sạch". Giá thành của 1 lít nonylphenol ethoxylate tổng hợp bằng 60% giá Tergitol™ NP-9 đang được bán trên thị trường (90.000 đồng/lít).

#### 5. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu trên, nhóm tác giả đã trích ly thành công hỗn hợp gồm phenol, cresol và xylenol từ dầu than cốc của Nhà máy Cốc hóa Thái Nguyên; thực

**Bảng 12.** Chi phí cho quy trình sản xuất mẻ 2 lít chất hoạt động bề mặt nonylphenol ethoxylate tổng hợp

	Hạng mục	Số lượng	Đơn giá (đồng)	Thành tiền (đồng)
1	Hoà chất			
	Dầu than cốc	6 lít;	-	-
	NaOH	0,24kg;	12.000	2.880
	Acid HCl 37%	0,6lít;	5.300	3.180
	Toluene	0,48lít	23.000	11.040
	1-Nonene	0,212kg;	32.000	6.784
	Acid H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	0,14lít	4.200	294
	Ethylene oxide	1,416kg	20.000	28.320
	Khí nitơ	20lít	10	200
2	Lương nhân công			
	Chuyên viên	0,05	126.477 (đồng/ngày)	6.324
	Kỹ thuật viên	0,3	111.205 (đồng/ngày)	33.362
3	Điện (kW)	10	1.369 (đồng/kW)	13.690
4	Nước (l)	70	3,5 (đồng/lít)	245
5	Chi phí khác			2.000
	<b>Tổng</b>			<b>108.319</b>

hiện thành công quá trình alkyl hóa và ethoxylate hóa từ phenol trích ly và phenol tinh chế thu được từ dầu than cốc để tạo ra chất hoạt động bề mặt không ion nonylphenol ethoxylate; đề xuất được các điều kiện tối ưu (nhiệt độ, áp suất, thời gian) cho các quy trình alkyl hóa và ethoxylate hóa phenol trích ly và phenol tinh chế từ dầu than cốc

Chất hoạt động bề mặt không ion nonylphenol ethoxylate được tổng hợp từ phenol trích ly có tính chất hóa lý đặc trưng và tính năng tương đương với chất hoạt

động bề mặt không ion được tổng hợp từ phenol tinh chế và chất hoạt động bề mặt cùng loại Tergitol™ NP-9 đang bán trên thị trường. Giá thành sản xuất 1 lít chất hoạt động bề mặt không ion nonylphenol ethoxylate từ phenol trích ly bằng 60% giá Tergitol™ NP-9 đang được bán trên thị trường.

#### Tài liệu tham khảo

1. Tạ Quang Minh. Báo cáo kết quả nghiên cứu Đề tài cấp Ngành "Nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt không ion sử dụng cho tăng cường thu hồi và trong các xử lý kích thích vỉa dầu khí từ các nguồn phenol thu hồi ở Việt Nam". 2013.
2. Trần Văn Hồi, Cao Mỹ Lợi, Nguyễn Văn Kim, Lê Việt Hải. Các giải pháp công nghệ xử lý giếng nhằm nâng cao hệ số thu hồi dầu ở giai đoạn khai thác cuối cùng của mỏ Bạch Hổ. Tạp chí Dầu khí. 2009; 5: trang 31 - 39.
3. Hoàng Linh. Báo cáo kết quả nghiên cứu Đề tài cấp Ngành "Nghiên cứu sử dụng tổ hợp các chất HĐBM bền nhiệt cho bơm ép tăng cường thu hồi dầu tại các vỉa chứa có nhiệt độ cao". 2012.
4. Michael Allured. *McCutcheon's. Detergents and Emulsifiers*. Published by McCutcheon's Publications. 2010.
5. Martin J.Schick (ed.). *Nonionic surfactants: Physical chemistry*. Surfactant Science Series, volume 23. Published by CRC Press. 1987.
6. Martin J.Schick (ed.). *Non-ionic surfactants*. Surfactant Science Series, volume 1. Published by CRC Press. 1966.
7. Tharwat F.Tadros. *Applied surfactants - Principles and application*. Published by Wiley-VCH. 2005. 654 pages.
8. M.Bavière. *Basic concepts in enhanced oil recovery processes*. Published for SCI by Elsevier Applied Science. 1991; 33: p. 89 - 122.
9. William A.Goddard III, Yongchun Tang, Patrick Shuler, Mario Blanco, Seung Soon Jang, Shiang-Tai Lin, Prabal Maiti, Yongfu Wu, Stefan Iglauer, Xiaohang Zhang. *Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) via surfactant flooding*. Technical Report for DOE Project: DE-FC26-01BC15362. 2004.
10. Malcolm Pitts, Jie Qi, Dan Wilson, Phil Dowling, David Stewart, Bill Jones. *Coupling the alkaline-surfactant-polymer technology and the gelation technology to maximize oil production*. Topical Report, Award Number DE-FC26-03NT15411. 2003 - 2005.
11. Paul H.Krumrine, Thomas C.Campbell, James S.Falcone. *Surfactant flooding 1: The effect of alkaline additives on IFT, surfactant adsorption and recovery efficiency*. Paper SPE 8998. Published by Society of Petroleum Engineers. 1982.
12. K. Shinoda, T. Nagakawa, B. I. Tamamushi, T. Isemura: "Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties" Academic Press, London, 1963.

## Study on synthesis of nonionic surfactants from recovered phenol in Vietnam for use in enhanced oil recovery and oil well stimulation

Ta Quang Minh, Nguyen Tuan Anh, Vu An, Phan Trong Hieu  
Hoang Mai Chi, Nguyen Thi Thu Hien  
Vietnam Petroleum Institute

#### Summary

**Surface active agents (Surfactants) are used the most in industries [4, 5, 7], particularly in the petroleum sector for enhanced oil recovery [3, 8 - 11] and well stimulation with acidic emulsion [2]. Nonionic surfactants in alkylphenol ethoxylate form can be produced from recovered phenol in local factories such as coal tar (Thai Nguyen province) with the amount of phenol that can be recovered reaching nearly 1000 tons per year. Currently, the use of recovered phenol from coal tar of the coke plants in Vietnam has not been economically efficient and Vietnam still has to import nonionic surfactant alkylphenol ethoxylate for use in the domestic industries. In this paper, the authors present a study on synthesis of nonionic surfactants used in enhanced oil recovery and oil well stimulation from recovered phenol of coal tar from the coke factory in Thai Nguyen province.**

**Key words:** Recovered phenol, coal tar, alkylphenol ethoxylate, nonionic surfactant, oil field.