

**DEMULSIFICATION OF PHET CRUDE BY BLOCK COPOLYMER
SURFACTANTS**

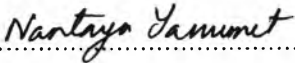
Ms. Ularika Udomthada

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007

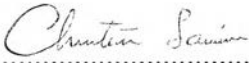
502027


Thesis Title: Demulsification of Phet Crude by Block Copolymer
Surfactants
By: Ularika Udomthada
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Dr. Emmanuel Behar
Dr. Siriporn Jongpatiwut

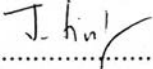
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

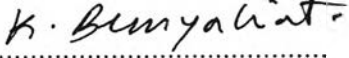

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)


.....
(Dr. Emmanuel Behar)


.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)


.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)


.....
(Mr. Somporn Rassadanukul)

ABSTRACT

4873021063: Petroleum Technology Program

Ularika Udomthada: Demulsification of Phet Crude by Block Copolymer Surfactants.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Emmanuel, and Dr. Siriporn Jongpatiwut 91 pp.

Keywords: Water-in-oil emulsion/ Oil-in-water Emulsion/ Demulsification/ Block copolymer/ Surfactant

The formation of petroleum emulsions during oil production is a costly problem. Petroleum emulsions have to be treated to meet crude specifications that water content must be less than 0.5% by volume. Chemical demulsification, which is the addition of minute amounts of a demulsifier (surfactant), was used in this study. The effects of water-to-oil ratio (0.5-71.3 vol%), demulsifier concentration (20-500 ppm), temperature (45-60°C), and separation time (0.5-3 h) on the demulsification efficiency of different types of nonionic surfactants (EO-PO block copolymers with 6 and 17 ethylene oxides, oxoalcohol EO-PO block copolymers and ethylenediamine EO-PO block copolymers) in breaking the petroleum emulsions of Phet crude (Thailand) were investigated. Water remaining in the crude oil was determined by the Karl-Fischer method and water remaining in the emulsion was determined by mass balance. The results revealed that EO-PO block copolymers of ethylenediamine gave the best separation results. The optimum conditions are; 55°C, 50 ppm of demulsifier concentration, 2-3 h separation time, and water content include of at least 40% could gave higher demulsification efficiency. Demulsification efficiency increased with increasing demulsifier concentration and temperature. Mixed demulsifiers showed no synergistic effect. Furthermore, large scale test gave water remaining in the crude at less than 0.5 vol% at 2 h separation time.

บทคัดย่อ

อุพาริกา อุดมธาดา : กระบวนการแยกน้ำออกจากน้ำมันดิบเพชรโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบบล็อกโคพอลิเมอร์ (Demulsification of Phet Crude by Block Copolymer Surfactants) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. จินตนา สายวรรณ, ดร. เอมมานูเอล บีฮาร์, และ ดร. ศิริพร จงผาคิวดี 91 หน้า

การเกิดอิมัลชันปิโตรเลียมในระหว่างการผลิตน้ำมันเป็นปัญหาที่สร้างความสิ้นเปลือง อิมัลชันปิโตรเลียมต้องได้รับการบำบัดเพื่อให้ได้น้ำมันดิบตามข้อกำหนดคือปริมาณน้ำต่ำกว่าร้อยละ 0.5 โดยปริมาตร การศึกษาที่ใช้วิธีทางเคมีโดยเติมสารลดแรงตึงผิวหรือดีมัลซิฟายเออร์ในปริมาณเล็กน้อย ศึกษาผลของอัตราส่วนของน้ำต่อน้ำมัน (0.5-71.3% โดยปริมาตร), ความเข้มข้นของดีมัลซิฟายเออร์ (20-500 ส่วนในล้านส่วน) อุณหภูมิ (45-60 องศาเซลเซียส) และเวลาในการแยก (0.5-3 ชม.) ที่มีต่อประสิทธิภาพในการแยกน้ำออกจากน้ำมันดิบเพชรโดยใช้สารลดแรงตึงผิวแบบไม่มีประจุหลายชนิด (บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดที่มีเอทิลีนออกไซด์หกและสิบเจ็ดกลุ่ม ออกโซแอลกอฮอล์บล็อกโคพอลิเมอร์และเอทิลีนไดเอมีนบล็อกโคพอลิเมอร์) วัตถุประสงค์เพื่อหาปริมาณน้ำที่เหลือในน้ำมันดิบโดยใช้วิธีคาร์ล-ฟิสเชอร์และหาปริมาณน้ำที่เหลือในอิมัลชันโดยสมดุลเชิงมวล ผลการทดลองพบว่าดีมัลซิฟายเออร์ชนิดเอมีนให้ผลในการแยกน้ำได้ดีที่สุด สภาวะของการแยกน้ำออกจากน้ำมันที่ดีที่สุดคือที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส, ความเข้มข้นของดีมัลซิฟายเออร์ 50 ส่วนในล้านส่วน, ระยะเวลาในการแยก 2-3 ชั่วโมงและร้อยละของน้ำในน้ำมันดิบตั้งแต่ 40 ขึ้นไป ประสิทธิภาพในการแยกน้ำออกจากน้ำมันเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของดีมัลซิฟายเออร์และอุณหภูมิเพิ่ม การผสมดีมัลซิฟายเออร์สองชนิดไม่ให้เกิดการแยกน้ำที่ดีขึ้น นอกจากนี้ในการทดลองโดยใช้ขนาดของสารตัวอย่างมากขึ้นพบว่าปริมาณน้ำที่เหลือในน้ำมันดิบต่ำกว่าร้อยละ 0.5 ที่เวลาในการแยกสองชั่วโมง

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very good experience. It would not be successful without the assistance of the following individuals and organization.

First of all, my sincere gratitude goes to the scholarship and financial support of this work which were partially funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, and the PTTEP public company limited.

I would also like to give my deepest appreciation to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Emmanuel Behar, and Dr. Siriporn Jongpatiwut for providing invaluable recommendation, knowledge, and encouragement throughout this research. This thesis would not be completed without their consistent help.

My great appreciation goes to Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, and Mr. Somporn Rassadanukul, my thesis committee for their kind suggestions and comments. In addition, I would like to thank Mr. Robert Wright for improving my English.

I would like to take this opportunity to thank to East Asiatic (Thailand) Public Company Limited and Clariant Company Limited for providing the surfactant chemicals.

I would like to extend my thanks to all staff and my friends at The Petroleum and Petrochemical College for their support, help and encouragement.

Finally, I would like to express the sincerest gratitude to my parents, and my family for endless love, understanding and everything in my life.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Table of Contents	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 20
3.1 Materials and chemicals	20
3.2 Experimental Procedures	21
3.2.1 Characterization of Crude Oil Samples	21
3.2.2 Experimental Design Study	23
3.2.3 Demulsification Study	25
3.2.4 Preliminary Test for Large Scale	27
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 28
4.1 Characterization of Crude Oil Samples	28
4.2 Experimental Design Study	35
4.3 Demulsification Study	39
4.3.1 Screening of Demulsifier	40
4.4 Effect of Water-to-oil Ratio	46
4.5 Effect of Temperature	48
4.6 Effect of Demulsifier Concentration	50
4.7 Effect of Separation Time	53
4.8 Optimum Conditions and Mixed Demulsifiers	55

CHAPTER	PAGE
4.9 Large Scale Test	56
4.10 Economic Assessment	57
V CONCLUSIONS AND RECOMENDATIONS	59
REFERENCES	60
APPENDICES	63
Appendix A Characterization of Crude Oil Samples	63
Appendix B Experimental Data	66

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Properties of the surfactants	20
3.2	Factors and levels in experimental design	23
3.3	All treatment combinations corresponding to the experimental condition	24
3.4	Total number of run and label in the 2^3 design	25
4.1	Characterization of crude oil samples	28
4.2	The observed response of all experiments	36
4.3	Analysis of variance for percent water separation response (ANOVA)	37
4.4	Cost and specific gravity of demulsifiers	58
4.5	Cost and specific gravity of solvents	58

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Formation of water-in-oil emulsion. 3
2.2	Mechanism in chemical demulsification. 11
3.1	Molecular structures of the surfactants used in demulsification tests. 21
4.1	Carbon number distribution of 12 crude oil samples obtained by Sim-Dist GC. 33
4.2	Relationship between viscosity and % water content. 34
4.3	Relationship between viscosity and demulsifier concentration and water remaining and demulsifier concentration. 35
4.4	Normal % probability plot of the effects. 37
4.5	Main effect plots between factors and % water separation. (a) temperature and % water separation (b) demulsifier type and % water separation 38
4.6	Interaction plot: AC interaction and % water separation. 39
4.7	Screening of demulsifiers with original water in crudes at 60°C, demulsifier concentration of 1000 ppm with varying time. 44
4.8	Water remaining in crude in screening of demulsifiers at 60°C, 1000 ppm, and 3 hours. 46
4.9	Effect of water-to-oil ratio on water separation using demulsifier concentration of 1000 ppm at 60°C for 3 hours. 47
4.10	Effect of water-to-oil ratio on water remaining in crude using demulsifier concentration of 1000 ppm at 60°C for 3 hours. 47
4.11	Effect of temperature on water separation using demulsifier concentration of 500 ppm for 3 hours. 49
4.12	Effect of temperature on water remaining using demulsifier

	concentration of 500 ppm for 3 hours.	50
4.13	Effect of demulsifier concentration on water separation at 55°C for 3 hours.	51
4.14	Effect of demulsifier concentration on water remaining at 55°C for 3 hours.	52
4.15	Effect of separation time on water remaining at 3 hours and 55°C using demulsifier concentrations of 20 and 50 ppm.	55
4.16	Demulsification using optimum conditions at 55°C and mixed surfactants of Teric PE 61 and Genapol ED 3060 demulsifier concentration of 50 ppm. (a) water separation, and (b) water remaining in crude	56
4.17	Large scale test (250 ml) at 55°C using demulsifier concentration of 50 ppm for 3 hours by 100%Genapol ED 3060.	57
4.18	Cost of demulsifier injection at optimum condition with varying the demulsifier concentration.	59