



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105778985 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610185692.0

(22)申请日 2016.03.28

(71)申请人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

(72)发明人 方申文 陈斌 段明 熊艳 施鹏

(74)专利代理机构 成都正华专利代理事务所

(普通合伙) 51229

代理人 李林合

(51)Int.Cl.

C10G 33/04(2006.01)

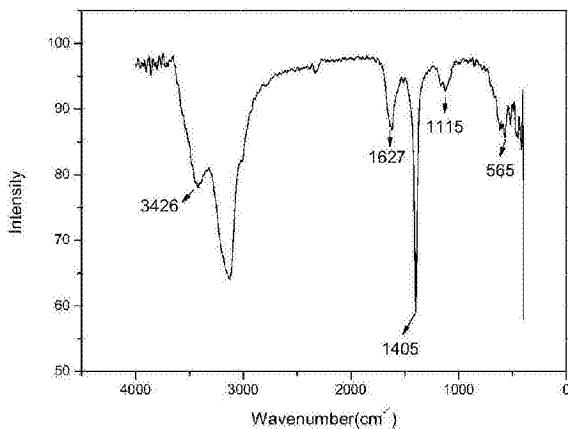
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

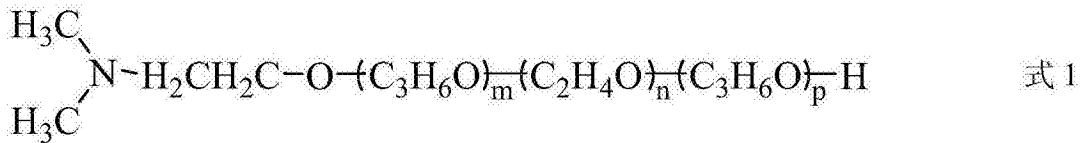
一种新型磁性破乳剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂及其制备工艺,所述新型磁化嵌段聚醚破乳剂含有一定比例的嵌段聚醚和四氧化三铁,其制作方法是向溶剂热反应釜中加入嵌段聚醚和乙酰丙酮铁,搅拌均匀后,用氮气吹扫置换,升温至一定温度,反应一定时间,冷却至室温后开釜,用甲醇洗涤产物并干燥产物,得到新型磁化嵌段聚醚破乳剂。本发明所制备的磁性破乳剂具有优秀的破乳效果,而且对外加磁场响应信号强,易于回收利用,是一种绿色环保的破乳剂,对原油破乳具有极好的应用价值;本发明的制备方法中使用的材料价格低廉、来源广泛,采用一步法合成磁化破乳剂,大大节约了反应时间和生产成本,制备工艺简单高效,可重复性强,易于推广。



1. 一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂, 其特征在于, 含有嵌段聚醚和四氧化三铁, 所述的嵌段聚醚的结构式为:



所述的嵌段聚醚的结构式中: $m=1, n=6, p=9$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂, 其特征在于, 本发明还提供制备方法, 包括以下步骤:

(1)向溶剂热反应釜中加入嵌段聚醚和乙酰丙酮铁, 并搅拌均匀, 形成悬浊液;

(2)用氮气对热溶剂反应釜吹扫置换, 将釜体内部的氧气抽走, 替换为氮气;

(3)对溶剂热反应釜加热, 让釜体内部处于恒温环境中, 使步骤(1)中的悬浊液发生反应, 乙酰丙酮铁发生氧化还原反应以后生成四氧化三铁, 在嵌段聚醚的包裹下, 四氧化三铁成为呈现单分散状态的磁性纳米粒子, 形成化学性能稳定的核壳结构的反应产物;

(4)冷却至室温后打开热溶剂反应釜, 取出步骤(3)中所生成的反应产物, 并用甲醇洗涤反应后过量的嵌段聚醚;

(5)烘干洗涤后的产物上残留的甲醇, 得到成品。

3. 根据权利要求2所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法的步骤(1)中, 嵌段聚醚和乙酰丙酮铁的质量比为下述任意一种:1:1、2:1、3:1、4:1和5:1。

4. 根据权利要求2所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法的步骤(2)中, 从热溶剂反应釜釜体下部通入氮气, 并将空气从釜体上部排出, 氮气吹扫置换时间为30分钟。

5. 根据权利要求2所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法的步骤(3)中, 生成产物从180℃开始随温度增加而增多, 反应温度大于等于200℃后趋于稳定。

6. 根据权利要求5所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法的步骤(3)中, 反应温度为下述任意一种:200℃、210℃和220℃。

7. 根据权利要求2所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法的步骤(3)中, 反应时间为6-10小时。

8. 根据权利要求7所述的一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂的制备方法, 其特征在于, 所述的制备方法的步骤(3)中, 反应时间为下述任意一种:6小时、7小时、8小时、9小时和10小时。

一种新型磁性破乳剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石油开采采油集输处理过程中油包水的原油乳状液处理领域,尤其涉及一种新型磁性破乳剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 近些年,我国大部分油田的原油开采都进入到高含水期,随着“三次采油”技术的开发和大量聚合物、表面活性剂、碱的应用,采出液含水量上升,部分油田采出液含水率已经达到90%以上,油水分离速度变慢,甚至表现出严重的乳化倾向,油水不分,形成了稳定的乳状液,给采出液脱水处理造成相当大的难度。

[0003] 针对上述的情况,在油包水乳液处理的过程中,一般需要采用破乳剂对乳状液进行破乳处理,一些功能化合物负载在磁性颗粒(如:Fe₃O₄)表面,即可得到功能磁性颗粒。这些功能磁性颗粒保留了被负载的功能性化合物优点,例如破乳、絮凝、吸附等,同时还具有较强的饱和磁场强度易于分离回收。

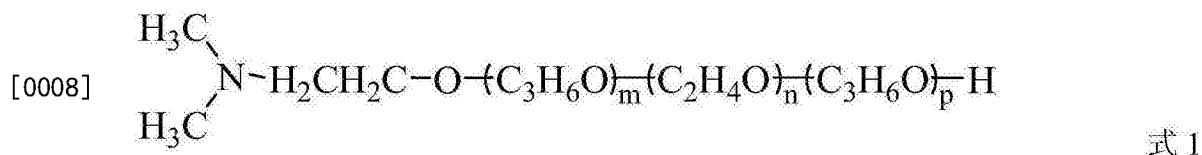
[0004] 目前,国内外对油包水乳液处理所采用的破乳剂进行了广泛的研究,也取得了一些成果,如)申请号为201310534158.2的《一种磁性反相破乳剂的制备方法》、申请号为201410494294.8的《一种重油除水用磁性双面颗粒型破乳剂的制备方法》、申请号为201410324184.7的《针对油包水体系乳液的磁性可控回收的高效破乳剂及其制备方法》。但这些破乳剂,在制作成本和工艺难度上,依然有待改进。

[0005] 在目前使用的破乳剂中,嵌段聚醚由于其破乳速度快、对油包水乳液处理后油水两相纯净度较高等优点而广受欢迎。但如何降低其生产使用成本,让整个破乳的工艺环节更加的绿色环保,也日益已经成为亟待克服的问题。因此,将嵌段聚醚作为一种具有破乳性能的功能化合物与磁化学相结合,在保留破乳性能的同时,使其能够回收利用,便捷生产,降低生产使用成本,对油田生产具有重大的意义。

发明内容

[0006] 针对上述问题,本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种新型磁化嵌段聚醚破乳剂,含有嵌段聚醚和四氧化三铁,所述的嵌段聚醚的结构式为:



[0009] 所述的嵌段聚醚的结构式中:m=1,n=6,p=9。

[0010] 其制备方法包括以下步骤:

[0011] (1)向溶剂热反应釜中加入嵌段聚醚和乙酰丙酮铁,并搅拌均匀,形成悬浊液;

[0012] (2)用氮气对热溶剂反应釜吹扫置换,将釜体内部的氧气抽走,替换为氮气;

[0013] (3)对溶剂热反应釜加热,让釜体内部处于恒温环境中,使步骤(1)中的悬浊液发生反应,乙酰丙酮铁发生氧化还原反应以后生成四氧化三铁,在嵌段聚醚的包裹下,四氧化三铁成为呈现单分散状态的磁性纳米粒子,形成化学性能稳定的核壳结构的反应产物;

[0014] (4)冷却至室温后打开热溶剂反应釜,取出步骤(3)中所生成的反应产物,并用甲醇洗涤反应后过量的嵌段聚醚;

[0015] (5)烘干洗涤后的产物上残留的甲醇,得到成品。

[0016] 进一步的,所述的制备方法的步骤(1)中,嵌段聚醚和乙酰丙酮铁的质量比为下述任意一种:1:1、2:1、3:1、4:1和5:1。

[0017] 进一步的,所述的制备方法的步骤(2)中,从反应釜釜体下部通入氮气,并将空气从釜体上部排出,氮气吹扫置换时间为30分钟。

[0018] 进一步的,所述的制备方法的步骤(3)中,生成产物从180℃开始随温度增加而增多,反应温度大于等于200℃后趋于稳定。

[0019] 进一步的,所述的制备方法的步骤(3)中,反应温度为下述任意一种:200℃、210℃或220℃。

[0020] 进一步的,所述的制备方法的步骤(3)中,反应时间为6~10小时。

[0021] 进一步的,所述的制备方法的步骤(3)中,反应时间为下述任意一种:6小时、7小时、8小时、9小时和10小时。

[0022] 本发明的优点在于:

[0023] 1、本发明提供的破乳剂可以针对油包水体系乳液,高效快速的实现破乳过程,且利用磁场即可完全回收,易于分离,避免破乳剂因不能回收而造成额外耗能及资源浪费的弊端。分离后的破乳剂经过简单地清洗过程即可重复使用,即便重复多次其破乳效率依然保持稳定,可广泛应用于石油开采含油污水的处理领域;

[0024] 2、本发明的制备方法中使用材料价格低廉、来源广泛;

[0025] 3、相比传统方法需要采用多台设备,进行多步骤加工才能制得达标产品,本发明采用一步法即可合成磁化破乳剂,其制备工艺简单高效,可重复性强,易于推广。

附图说明

[0026] 图1是本发明实施例1磁性破乳剂的红外谱图;

[0027] 图2是本发明实施例1磁性破乳剂XRD谱图;

[0028] 图3是本发明实施例1嵌段聚醚和磁性破乳剂的热重曲线图;

[0029] 图4是本发明实施例1磁性破乳剂磁滞回线图。

具体实施方式

[0030] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0032] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0033] 实施例1、

[0034] 按照嵌段聚醚和乙酰丙酮铁为4:1的质量比称取12克嵌段聚醚和3克乙酰丙酮铁置于溶剂热反应釜中,搅拌均匀后,通入氮气吹扫置换氧气30分钟,然后置于200℃的烘箱中反应6个小时,待溶剂热反应釜冷却至室温后,开釜用甲醇洗涤产物,烘干即得产物磁性破乳剂。

[0035] 对本发明磁性破乳剂的结构表征进行分析,分析情况如下。

[0036] 如图1所示,将实施例1所制备的磁性破乳剂用溴化钾压片法压片后用傅立叶红外光谱仪进行红外光谱扫描,得到图1所得红外谱图,谱图中 3426cm^{-1} 和 1627cm^{-1} 分别代表嵌段聚醚中羟基的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, 1405cm^{-1} 和 1115cm^{-1} 分别代表嵌段聚醚酯基中羰基和碳氧键的振动吸收峰, 565cm^{-1} 为 Fe_3O_4 的特种吸收峰。

[0037] 如图2所示,将本发明所制备的磁性破乳剂使用Pert Pro X-ray衍射计(Cu靶,波长=0.1541nm,管电压40kV,管电流20mA)测定晶体结构,得到XRD谱图。在2角为 30.09° , 35.44° , 43.07° , 53.43° , 56.96° , 62.55° 和 74.00° 的衍射峰分别对应 Fe_3O_4 的(220),(311),(400),(422),(511),(440)和(533)晶面。

[0038] 如图3所示,将嵌段聚醚与本发明所制得的磁性破乳剂在氮气氛围中进行热重分析。嵌段聚醚由300℃开始分解,到410℃时分解完全,磁性破乳剂也在这个温度范围内出现第一次失重,在630℃出现第二次失重,第二次失重是因为有机物分解的蒸汽还原 Fe_3O_4 所致。

[0039] 如图4所示,将所制备的磁性破乳剂在磁场强度-20000奥斯特到20000奥斯特之间用振动样品磁强计进行饱和磁场强度测试。磁性破乳剂的饱和磁场强度为41emu/g,且剩磁和矫顽力均为0,呈现超顺磁性。

[0040] 结合上述三种分析手段可知,已由嵌段聚醚和乙酰丙酮铁成功制备了磁性破乳剂,其中的有机组分为聚醚,无机组分为四氧化三铁。

[0041] 对本发明制得的磁性破乳剂破乳性能进行脱水性能实验,过程如下:

[0042] 以80mL某原油乳状液(由50%的原油+50%百分之一的氯化钠水溶液构成,综合含水50%)为处理对象,磁化破乳剂用量为0.05g,温度为70℃时,以实施例1所合成的产物作为破乳剂,温度为70℃时不同破乳剂加量的脱水效果见表1。由表1可知,当磁化破乳剂加量超过0.05g时,脱水效果能达到100%。

[0043] 表1 实施例1中破乳剂剂量与脱水率关系

[0044]

破乳剂加量 脱水体积 时间	脱水时间					
	10min	20min	30min	40min	50min	60min
0.01g	15%	15%	20%	25%	50%	65%
0.02g	55%	62.5%	65%	62.5%	70%	87.5%
0.05g	62.5%	70%	67.5%	67.5%	100%	100%
0.08g	55%	55%	55%	55%	100%	100%
0.10g	62.5%	65%	65%	60%	100%	100%

[0045] 以上述原油为处理对象,以实施例1所合成的产物作为破乳剂,温度为70℃,破乳剂加量为0.05g时,磁化破乳剂回收次数对脱水效果的影响见表3。由表3可知,磁化破乳剂在三次回收利用后仍然具有较好的脱水效果,脱水率依然有85%以上。

[0046] 表2 实施例1中磁化破乳剂回收次数与脱水率关系

[0047]

回 收 次 数 \ 脱 水 时 间 脱 水 体 积	10min	20min	30min	40min	50min	60min
0	62.5%	70%	67.5%	67.5%	100%	100%
1	50%	57.5%	62.5%	65%	80%	97.5%
2	40%	47.5%	57.5%	62.5%	77.5%	95%
3	40%	50%	55%	65%	72.5%	87.5%
4	5%	10%	30%	42.5%	50%	57.5%
5	0%	5%	12.5%	27.5%	32.5%	40%

[0048] 实施例2、

[0049] 采用实施例1中的制作方法,调整嵌段聚醚和乙酰丙酮铁的质量比为1:1,设置反应釜温度为220℃,反应10小时。

[0050] 将所得产物用实施例1所述的实验方法进行破乳实验,破乳实验效果如表3和表4所示:

[0051] 表3 实施例2中破乳剂剂量与脱水率关系

[0052]

破 乳 剂 加 量 \ 脱 水 时 间 脱 水 体 积	10min	20min	30min	40min	50min	60min
0.01g	5%	5%	5%	15%	35%	52.5%
0.02g	27.5%	40%	42.5%	52.5%	62.5%	67.5%
0.05g	37.5%	47.5%	62.5%	62.5%	80%	80%
0.08g	42.5%	55%	55%	55%	65%	72.5%
0.10g	45%	50%	60%	60%	67.5%	77.5%

[0053] 表4 实施例2中磁化破乳剂回收次数与脱水率关系

[0054]

回 收 次 数 脱 水 体 积	脱水时间					
	10min	20min	30min	40min	50min	60min
0	37.5%	47.5%	62.5%	62.5%	80%	80%
1	37.5%	37.5%	57.5%	62.5%	67.5%	72.5%
2	35%	40%	55%	65%	70%	77.5%
3	37.5%	37.5%	50%	57.5%	65%	75%
4	5%	5%	5%	17.5%	22.5%	37.5%
5	0%	0%	7.5%	20%	20%	25%

[0055] 实施例3、

[0056] 采用实施例1中的制作方法,调整嵌段聚醚和乙酰丙酮铁的质量比为3:1,设置反应釜温度为200℃,反应8小时。

[0057] 将所得产物用实施例1所述的实验方法进行破乳实验,破乳实验效果如表5和表6所示:

[0058] 表5 实施例3中破乳剂剂量与脱水率关系

[0059]

破 乳 剂 加 量 脱 水 体 积	脱水时间					
	10min	20min	30min	40min	50min	60min
0.01g	12.5%	15%	15%	35%	50%	67.5%
0.02g	32.5%	42.5%	42.5%	57.5%	65%	72.5%
0.05g	37.5%	42.5%	55%	67.5%	72.5%	82.5%
0.08g	40%	40%	50%	60%	82.5%	90%
0.10g	45%	50%	57.5%	70%	75%	87.5%

[0060] 表6 实施例3中磁化破乳剂回收次数与脱水率关系

[0061]

同收次数 脱水体积	脱水时间					
	10min	20min	30min	40min	50min	60min
0	37.5%	42.5%	55%	67.5%	72.5%	82.5%
1	35%	42.5%	55%	60%	77.5%	87.5%
2	40%	47.5%	62.5%	62.5%	70%	85%
3	25%	35%	57.5%	67.5%	80%	80%
4	17.5%	27.5%	27.5%	35%	40%	42.5%
5	0%	7.5%	15%	22.5%	22.5%	32.5%

[0062] 实施例4、

[0063] 采用实施例1中的制作方法,调整嵌段聚醚和乙酰丙酮铁的质量比为1:1、2:1、3:1、4:1和5:1,设置反应釜温度为200℃,反应8小时。以上述原油为处理对象,不同产物在不同时间下的脱水率如表7所示。

[0064] 表7 不同产物在不同时间下的脱水率

[0065]

产物类型 脱水体积	脱水时间					
	10min	20min	30min	40min	50min	60min
产物1	40%	45%	45%	45%	45%	45%
产物2	30%	30%	32.5%	35%	37.5%	37.5%
产物3	55%	60%	75%	80%	85%	85%
产物4	57.5%	70%	100%	100%	100%	100%

[0066]

产物5	50%	70%	100%	100%	100%	100%
-----	-----	-----	------	------	------	------

[0067] 综上性能评价结果,从实施例1~4可知,本发明所制备的磁性破乳剂具有优秀的破乳效果,而且对外加磁场响应信号强,易于回收利用,是一种绿色环保的破乳剂,对原油乳状液破乳具有极好的应用价值。

[0068] 嵌段聚醚和乙酰丙酮铁反应的时候形成核壳结构,四氧化三铁在中间形成核心,外面包被嵌段聚醚,在油包水乳液处理过程中嵌段聚醚发挥主要的破乳作用,结束处理后,通过设置外加磁场(如在脱水瓶外面放块磁铁)就可以把磁化破乳剂吸下来,分离步骤操作简便,易于推广,破乳剂经过处理后可循环利用。

[0069] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,本发明并不局限于上述方式,在不脱离本发明原理的前提下,还能进一步改进,这些改进也应视为本发明的保护范围。

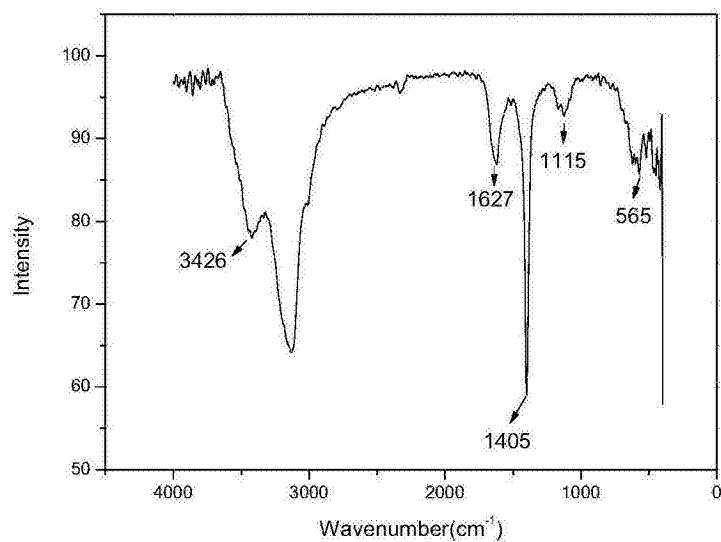


图1

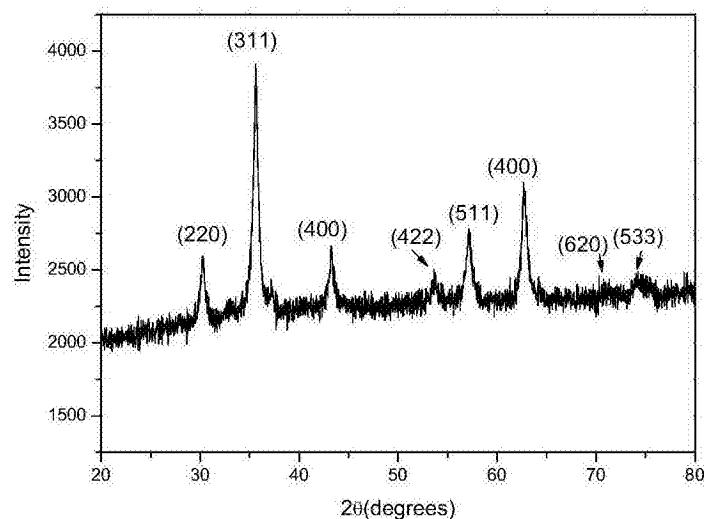


图2

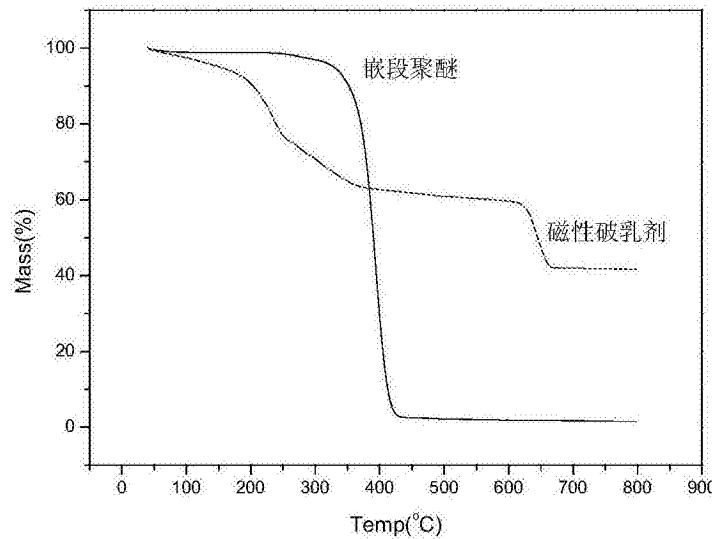


图3

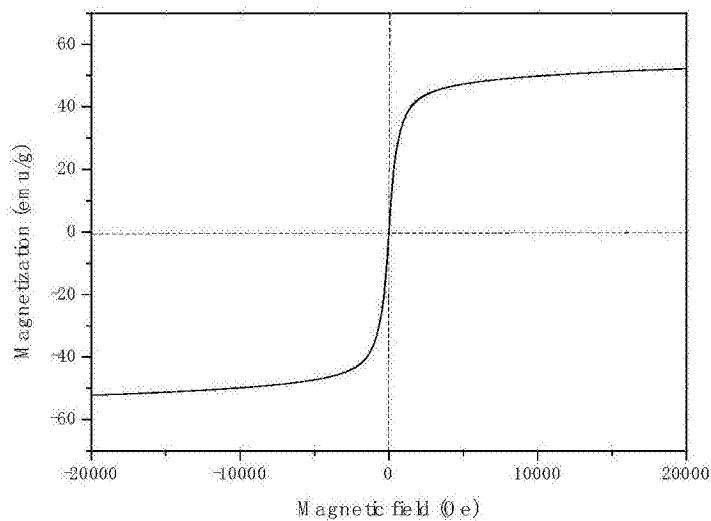


图4