



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103396828 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201310318303. 3

(22) 申请日 2013. 07. 26

(73) 专利权人 金浦新材料股份有限公司

地址 210047 江苏省南京市六合区化学工业  
园区大纬东路 188 号

(72) 发明人 余志兵 吴倩 葛圣才 诸勤明

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任  
公司 32112

代理人 蒋家华

(51) Int. Cl.

C10G 33/04 (2006. 01)

审查员 吴成

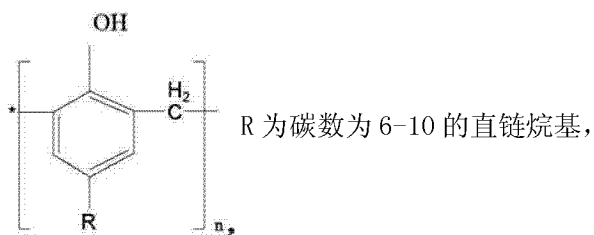
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

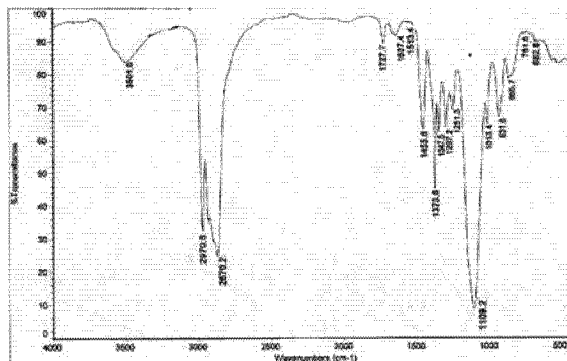
以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、其制备方法及其应用

(57) 摘要

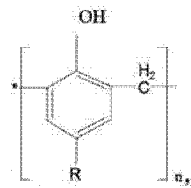
本发明公开一种以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、其制备方法及其应用。以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂，其通式为 A-(PO)<sub>a</sub>-(PO)<sub>b</sub>-(EO)<sub>c</sub>-(PO)<sub>m</sub>，其中 PO 为 -(CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-，EO 为 -(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-，A 为



n 为 5-13 的整数，a+b=m，通式中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量之和的 15%-25%。本发明制备的聚醚破乳剂制备工艺简单，表面活性好，破乳能力和扩散能力强，具有良好的脱水效果，原油破乳脱水率达 80 ~ 92%，尤其在改善油水界面乳化性能上表现优异，具有很强的普适性。



1. 一种以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂,其特征在于:其通式为  $A-(PO)_a-(PO)_b-(EO)_c-(PO)_m$ , 其中 PO 为  $-(CH_2-O-CH_2CH_2)-$ , EO 为  $-(O-CH_2CH_2)-$ , A 为



R 为碳数为 6-10 的直链烷基, n 为 5-13 的整数,  $a+b=m$ , 通式的重均分子量为

5000 ~ 10000, 通式中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量之和的 15%-25%。

2. 如权利要求 1 所述的以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂,其特征在于:R 为碳数为 9 的直链烷基。

3. 如权利要求 2 所述的以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂,其特征在于:通式中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量之和的 15%、20% 或 25%。

4. 制备权利要求 1-3 任意一项所述的以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)以直链烷基酚醛树脂作为起始剂,在碱催化剂下,在温度为 115 ~ 155°C,压力为 0.1 ~ 0.8MPa 的反应条件下,通入 PO 进行聚合反应,待釜内压力降为零后,反应结束,得中间体,其中,起始剂与 PO 的投料质量比为 1:(30 ~ 51);

(2)将步骤(1)所得的中间体与碱催化剂,在温度 115 ~ 155°C,压力 0.1 ~ 0.8MPa 的反应条件下,先通入 PO 进行聚合反应,待釜内压力为零后,再通入 EO 进行聚合反应,待釜内压力为零后,最后再通入 PO 进行聚合反应,待釜内压力为零后,聚合反应结束,脱水后出料,得以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂;

上述步骤(1)和(2)中,所通 EO 的质量为 PO 与 EO 质量之和的 15%-25%,步骤(1)中通入的 PO 质量与步骤(2)中第一次通入的 PO 质量的和等于步骤(2)第二次通入的 PO 质量。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,直链烷基酚醛树脂的制备为:将熔融的直链烷基酚,在碱催化剂下,温度为 50°C ~ 80°C 下,缓慢滴加 37% 的甲醛溶液,直链烷基酚与甲醛的摩尔比为 1:(0.8 ~ 1.5);甲醛溶液滴加完后,升温至 100°C ~ 120°C,反应 1.5 ~ 2.0h,再在真空度为 -0.08Mpa ~ -0.1Mpa、温度为 145°C ~ 155°C 的条件下,脱水 2 ~ 3h 后,得直链烷基酚醛树脂。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法,其特征在于:直链烷基酚为直链壬基酚;步骤(1)和步骤(2)中所用的碱催化剂均为氢氧化钾或氢氧化钠。

7. 权利要求 1-3 任意一项所述的以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂的应用。

8. 如权利要求 7 所述的以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂的应用,其特征在于:将以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、重芳烃和甲醇按照质量比为 (4 ~ 6):(3.5 ~ 5.5):(0.5 ~ 1.5) 的比例混匀,得破乳剂溶液,然后将破乳剂溶液加入到原油中破乳。

9. 如权利要求 8 所述的以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂的应用,其特征在于:破乳剂溶液的加入量为 5-15ppm,破乳温度为 120-145°C,破乳时间为 8-25min。

## 以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、其制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是用于消除原油开采冶炼过程中原油乳化状态的破乳剂，具体是以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、其制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 近年来随着石油工业的发展，特别是由于强化注水采油技术、尤其是热采技术的应用，原油乳状液的含水量明显增加。现有技术中，在二次采油后期和三次采油阶段，实施了酸化、压裂、堵水、调剖等多种增产措施，各种化学驱油的注入以及稠油比例的提高，采出液也变的越来越复杂。一些常规的破乳剂已不能满足日益变化的原油破乳需要。扩散和破乳能力是反映破乳剂性能优劣的两个主要指标。

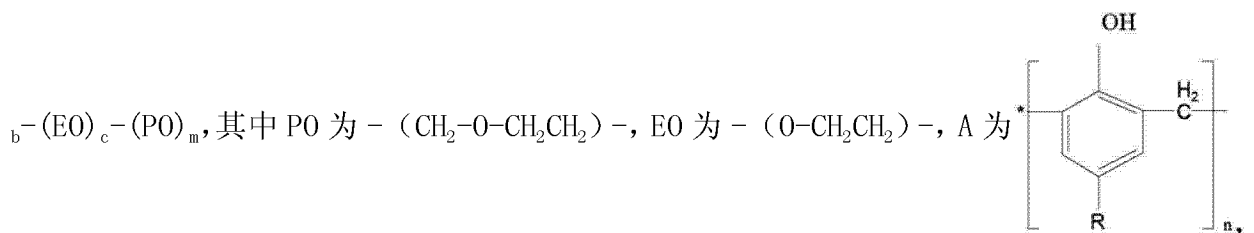
[0003] 油田采出原油和原油中的水，在天然乳化剂的作用下会形成乳状液，而这些油水乳状液在开采和集输过程中经过再次搅拌，会进一步分散，最终形成了稳定的原油乳状液。随着油田生产进入高含水期，并且各种高酸、高硫、粘度大、比重大的各种劣质原油参炼比例越来越高，原油乳化现象日趋严重，现有破乳剂很多已不能适应当前的破乳要求，国内现有的破乳剂多存在着以下缺点：单一破乳剂的破乳能力普适性差，针对当前的原油状况破乳能力下降，破乳剂的用量逐渐加大，为了应对这些情况，迫切需要开发一种普适性广，破乳能力强，用量少的破乳剂。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、其制备方法及其应用。

[0005] 为解决上述技术问题，本发明的技术方案是：

[0006] 一种以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂，其通式为  $A-(PO)_a-(PO)$



R 为碳数为 6-10 的直链烷基，n 为 5-13 的整数， $a+b=m$ ，通式的重均分子量为 2800 ~ 3500，通式中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量之和的 15%-25%。

[0007] 本发明中，PO 为丙烯氧基，EO 为乙烯氧基。

[0008] 为了增强破乳效果，R 为碳数为 9 的直链烷基。

[0009] 为了增强破乳效果，通式中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量之和的 15-25%，优选为 15%、20% 或 25%。

[0010] 为了制备方便，同时保证产品的破乳效果，一种以直链烷基酚醛树脂为起始剂的

聚醚原油破乳剂的方法,包括以下步骤:

[0011] (1)以直链烷基酚醛树脂作为起始剂,在碱催化剂下,在温度为 115 ~ 155℃,压力为 0.1 ~ 0.8MPa 的反应条件下,通入 P0 进行聚合反应,待釜内压力降为零,反应结束,得中间体,其中,起始剂与 P0 的投料质量比为 1:(300 ~ 510);

[0012] (2)将步骤(1)所得的中间体与碱催化剂,在温度 115 ~ 155℃,压力 0.1 ~ 0.8MPa 的反应条件下,先通入 P0 进行聚合反应,待釜内压力为零后,再通入 E0 进行聚合反应,待釜内压力为零后,最后在通入 P0 进行聚合反应,待釜内压力为零后,聚合反应结束,脱水后出料,得以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂。

[0013] 为了制备方便、提高收率、同时保证产品的破乳效果,步骤(1)中,直链烷基酚醛树脂的制备为:将烘焙的直链烷基酚,在碱催化剂下,温度为 50℃ -80℃下,缓慢滴加 37% 的甲醛溶液,直链烷基酚与甲醛的摩尔比为 1:(0.8-1.5);甲醛溶液滴加完后,升温至 100℃ -120℃,反应 1.5-2.0h,再在真空度为 -0.08Mpa ~ -0.1Mpa、温度为 145℃ ~ 155℃ 的条件下,脱水 2 ~ 3h 后,得直链烷基酚醛树脂。

[0014] 为了进一步提高破乳效果,直链烷基酚为直链壬基酚。

[0015] 为了方便易得,同时提高反应速率、保证产品性能;步骤(1)和步骤(2)所用的碱催化剂为氢氧化钾或氢氧化钠,用量参照现有技术。

[0016] 为了进一步提高破乳效果,上述以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂的应用。

[0017] 上述应用优选将以直链烷基酚醛树脂为起始剂的聚醚原油破乳剂、重芳烃和甲醇按照质量比为(4 ~ 6):(3.5 ~ 5.5):(0.5 ~ 1.5)的比例混匀,得破乳剂溶液,然后将破乳剂溶液加入到原油中破乳。

[0018] 为了保证破乳效果,同时节约成本,破乳剂溶液的加入量为 5-15ppm,破乳温度为 120-145℃,破乳时间为 8-25min。

[0019] 本发明未特别说明的技术均为现有技术。

[0020] 本发明制备的聚醚破乳剂制备工艺简单,表面活性好,破乳能力和扩散能力强,具有良好的脱水效果,原油破乳脱水率达 80 ~ 92%,尤其在改善油水界面乳化性能上表现优异,在使用本发明制备的破乳剂进行的破乳实验中,油水界面清晰紧实,水相清澈,不存在油水界面乳化现象。通过对派瑞尼斯原油,胜利原油,俄罗斯原油,维亚兹原油,达尔原油,大庆原油等的进行破乳实验,均得到很好的破乳脱水结果,充分证明本发明所述破乳剂具有很强的普适性。

#### 附图说明

[0021] 图 1 为实施例 3 所得聚醚的分子量谱图;

[0022] 图 2 为实施例 3 所得聚醚的凝胶色谱分析谱图;

[0023] 图 3 实施例 3 所得聚醚的红外光谱图。

#### 具体实施方式

[0024] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0025] 实施例 1

[0026] 产品中 EO 的质量 PO 与 EO 质量和的 15% :

[0027] (1) 起始剂壬基酚醛树脂的合成

[0028] 将烘焙的壬基酚 190g 加入玻璃三口瓶中, 搅拌, 加入氢氧化钾 1g, 控制温度在 50℃ ~ 80℃ 缓慢滴加 37% 的甲醛溶液 150g ; 加完甲醛溶液后, 升温至 100℃ ~ 120℃ , 反应 1.5 ~ 2.0 时间, 再在真空度 -0.08Mpa ~ -0.1Mpa 及 145℃ ~ 155℃ 条件下脱水 2 ~ 3h 后, 降温, 出料。

[0029] (2) 中间体的合成

[0030] 将步骤(1)所得的起始剂 200g 与催化剂 KOH33g 投入高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P010200g。

[0031] (3) 聚醚的合成

[0032] 将步骤(2)所得的中间体 40g 与催化剂 KOH3.2g, 投入 1L 高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P0215g, 而后聚接 E090g, 然后再聚接 P0255g, 脱水后出料, 得聚醚。

[0033] 实施例 2

[0034] 产品中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量和的 20% :

[0035] 将实施例 1 中步骤(2)合成的中间体 40g 与催化剂 KOH3.2g, 投入 1L 高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P0200g, 而后聚接 E0120g, 然后再聚接 P0240g, 脱水后出料, 得聚醚。

[0036] 实施例 3

[0037] 产品中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量和的 25% :

[0038] 将实施例 1 中步骤(2)合成中间体 40g 与催化剂 KOH3.2g, 投入 1L 高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P0185g, 而后聚接 E0150g, 然后再聚接 P0225g, 脱水后出料, 得聚醚。

[0039] 实施例 4

[0040] 产品中 EO 的质量为 PO 与 EO 质量和的 15% :

[0041] 将实施例 1 中步骤(2)合成中间体 20g 与催化剂 KOH3.2g, 投入 1L 高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P0205g, 而后聚接 E090g, 然后再聚接 P0255g, 脱水后出料, 得聚醚。

[0042] 实施例 5

[0043] 产品中 EO 的质量 PO 与 EO 质量和的 15% :

[0044] (1) 中间体的合成

[0045] 将实施例 1 中步骤(1)所得的起始剂 200g 与催化剂 KOH33g 投入高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P06000g。

[0046] (2) 聚醚的合成

[0047] 将步骤(2)所得的中间体 40g 与催化剂 KOH3.2g, 投入 1L 高压反应釜中, 在温度 115 ~ 155℃ , 反应压力 0.1 ~ 0.8MPa 的条件下, 聚接 P0215g, 而后聚接 E090g, 然后再聚接 P0255g, 脱水后出料, 得聚醚。

[0048] 上述实施例 1-5 所得聚醚的的凝胶色谱分析谱图的实验条件为 :

[0049] 柱温:25℃;溶剂:THF(HPLC);流速:1ml/min;HPLC泵:Waters515;检测器:RI:Wyatt OptilabrEX;色谱柱:HR3, HR4 和 HR5Styagel 色谱柱三根串联;标样:PS ( $\bar{M}$  =900 ~ 1.74×10<sup>6</sup>g/mol, D<1.1)。

[0050] 实验结果:实施例3所得产物的重均分子量为5800g/mol,实施例4所得产物的重均分子量为9200g/mol。实施例1、2、5所得产物的重均分子量均在5000~10000内。

[0051] 对上述实施例1-3的产物进行静态脱水实验,分别将上述实施例所得的聚醚原油破乳剂与C10重芳烃、甲醇按照4:5:1的比例混匀,得破乳剂溶液,在原油乳状液中加入该破乳剂溶液充分混合,恒温静置沉降脱水,记录不同时间脱水量,观察脱出污水的颜色及油水界面状况,其中破乳剂的用量均为10ppm,以原油乳状液样品质量为基准,从脱水速度,脱水率,脱出水质,油水界面等方面综合评价合成破乳剂的性能。以此检测本发明制备的破乳剂的使用性能,具体实验方法参考SY/T5281-2000,取油水乳化液100ml进行实验,实验结果见表1。

[0052] 从表1可以看出,将本发明涉及的破乳剂应用于多种原油均有较强的破乳效果,广普性好,脱水率高达80~92%,并且油水界面基本不存在乳化,具有油水界面清晰紧实,水相清洁度好等优点。

[0053] 表1 实施例产物静态脱水实验结果

[0054]

序号	破乳温度 ℃	原油种类	原油破乳剂		不同时间脱水量 ml					界面状况	水色
			名称	加药浓度 ppm	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min		
1	80	俄罗斯原油	实施例1产物	10	36	38	39	41	42	齐	清
2	80		实施例2产物	10	36	37	39	40	42	齐	清
3	80		实施例3产物	10	36	38	40	42	44	齐	清
4	80		空白	0	5	6	7	8	8	不齐	黄
5	80	胜利原油	实施例1产物	10	37	38	39	40	42	齐	清
6	80		实施例2产物	10	35	38	39	41	43	齐	清
7	80		实施例3产物	10	37	38	40	41	43	齐	清
8	80		空白	0	7	8	9	9	9	不齐	黄

[0055]

9	80	大庆 原油	实施例 1 产物	10	36	37	38	39	42	齐	清
10	80		实施例 2 产物	10	36	38	40	41	43	齐	清
11	80		实施例 3 产物	10	37	39	40	42	45	齐	清
12	80		空白	0	6	8	9	9	10	不齐	黄
13	80	维亚 兹原 油	实施例 1 产物	10	34	36	39	41	43	齐	清
14	80		实施例 2 产物	10	35	37	38	41	43	齐	清
15	80		实施例 3 产物	10	36	38	43	45	46	齐	清
16	80		空白	0	5	6	8	8	9	不齐	黄
17	80	达尔 原油	实施例 1 产物	10	35	37	39	40	41	较齐	清
18	80		实施例 2 产物	10	34	36	38	39	41	齐	清
19	80		实施例 3 产物	10	36	38	39	40	41	齐	清
20	80		空白	0	6	8	9	9	9	不齐	黄
21	80	派瑞 尼斯 原油	实施例 1 产物	10	35	36	37	38	40	较齐	清
22	80		实施例 2 产物	10	36	37	39	40	42	齐	清
23	80		实施例 3 产物	10	37	39	40	42	44	齐	清
24	80		空白	0	5	6	7	8	8	不齐	黄

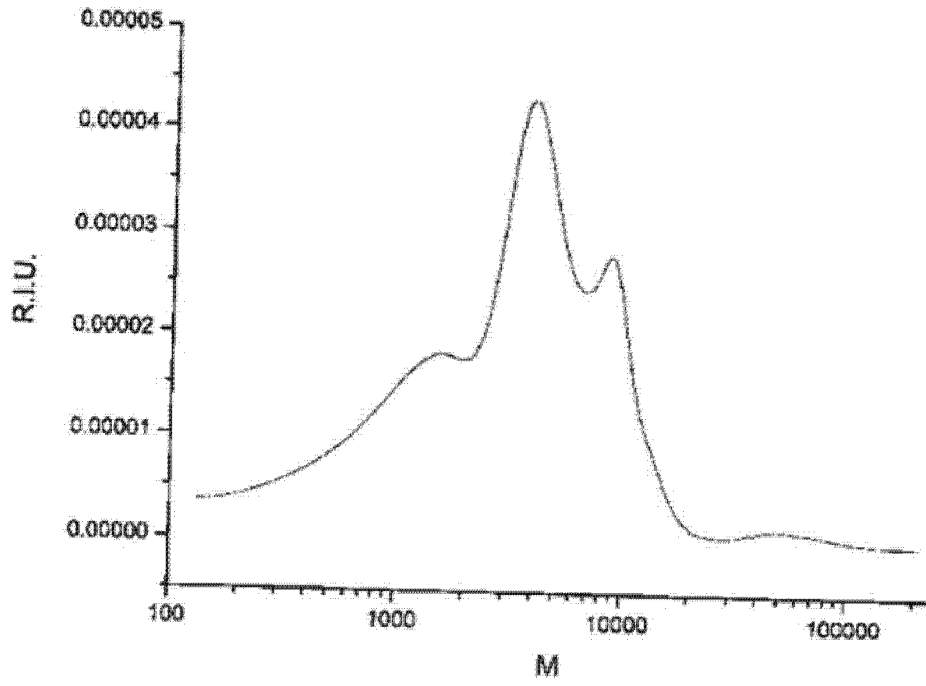


图 1

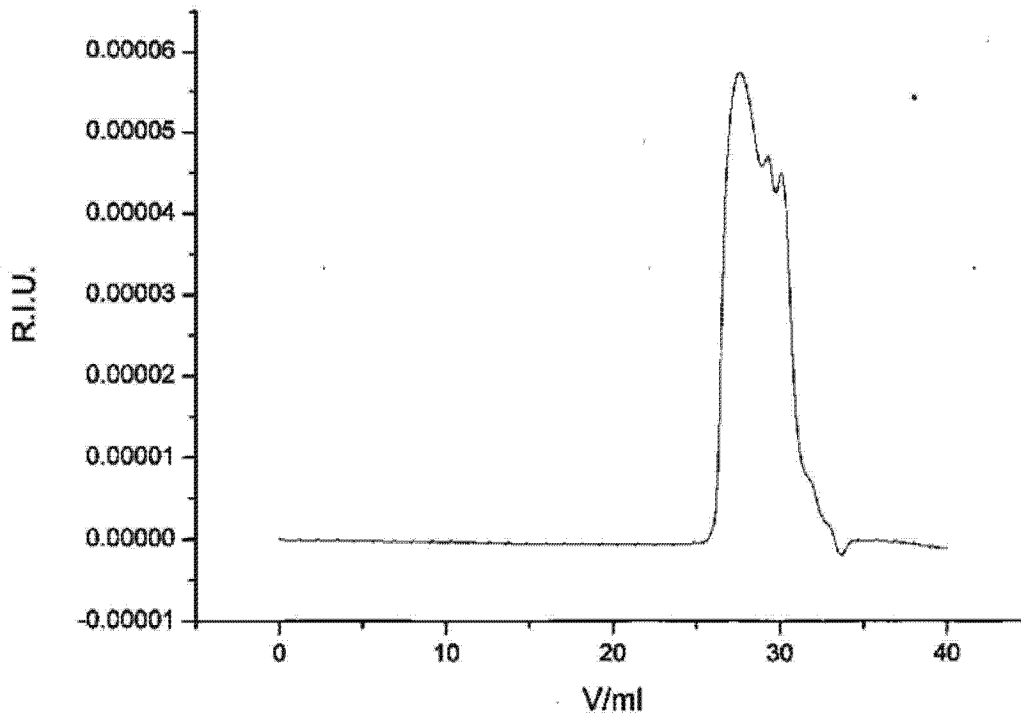


图 2



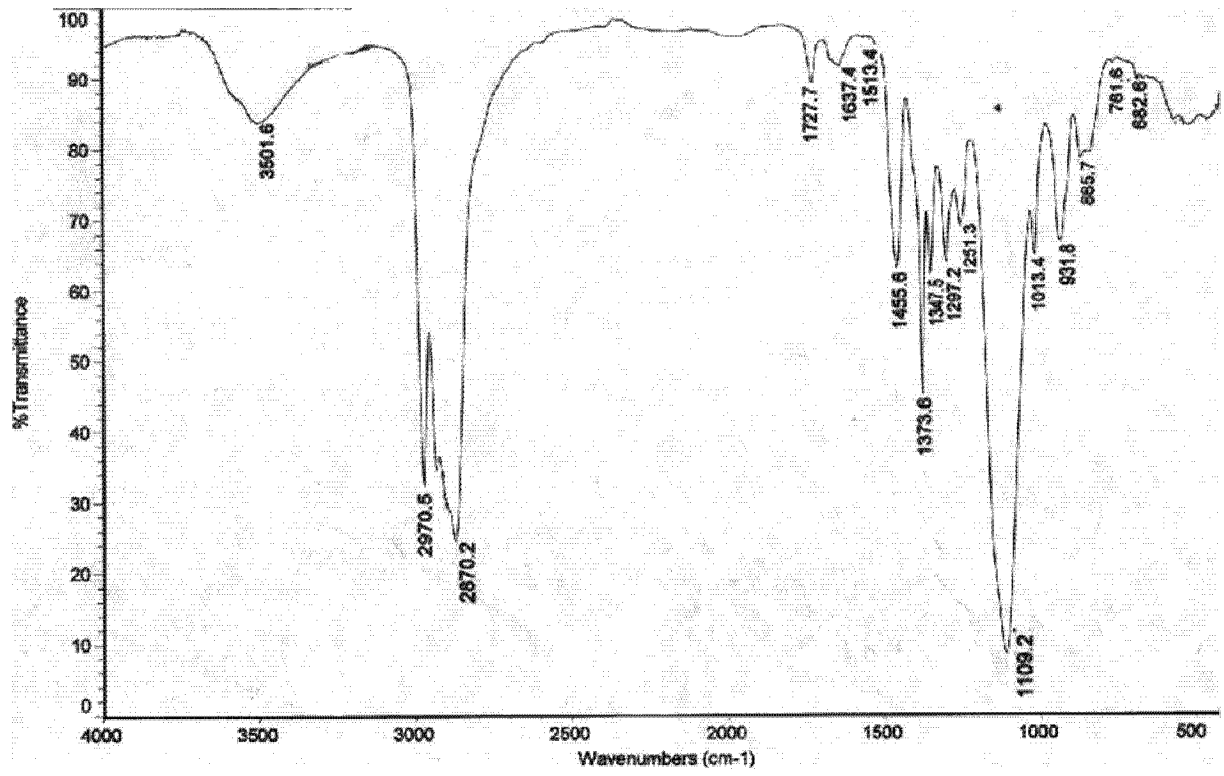


图 3