



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114958417 B

(45) 授权公告日 2023.08.08

(21) 申请号 202110199869.3

(22) 申请日 2021.02.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114958417 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 王振宇 于丽 陆语 张峰
沈明欢 苗杰

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283
专利代理师 刘国平 顾映芬

(51) Int.Cl.

C10G 53/02 (2006.01)

C10G 33/04 (2006.01)

C10G 29/20 (2006.01)

C10G 29/22 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108264926 A, 2018.07.10

CN 110325623 A, 2019.10.11

CN 110462001 A, 2019.11.15

CN 111518586 A, 2020.08.11

US 2016032161 A1, 2016.02.04

审查员 李健

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

生物基润湿剂的应用、处理含铁硫化物的组合物及处理方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及石油化工领域,公开了一种生物基润湿剂的应用、处理含铁硫化物的组合物及处理方法和应用。该处理含铁硫化物的组合物中含有各自独立保存或两者以上混合保存的以下组分:生物基润湿剂、油溶性破乳剂和水溶性破乳剂;所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种。采用本发明所述生物基润湿剂来处理含铁硫化物的乳化原油时,能够比现有技术的润湿剂更容易生物降解,不会带来环境污染问题。

1. 生物基润湿剂在处理乳化原油中的应用,其特征在於,所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种;

其中,所述槐糖脂甲酯由包括以下步骤的方法制备得到:在酸性催化剂I存在下,将槐糖脂与甲醇进行接触反应I;

所述槐糖脂羧酸由包括以下步骤的方法制备得到:在碱性催化剂I存在下,将槐糖脂、水和乙醇进行接触反应II。

2. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述乳化原油中的铁元素的含量为100-200ppm。

3. 一种处理含铁硫化物的组合物,其特征在於,该组合物中含有各自独立保存或两者以上混合保存的以下组分:

生物基润湿剂、油溶性破乳剂和水溶性破乳剂;

所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种;

所述油溶性破乳剂中含有苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯和/或烷基酚醛树脂聚醚;

所述水溶性破乳剂中含有丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚和/或阳离子羟基硅油;

相对于100重量份的所述油溶性破乳剂,所述生物基润湿剂的含量为80-10000重量份,所述水溶性破乳剂的含量为80-1500重量份;

其中,所述槐糖脂甲酯由包括以下步骤的方法制备得到:在酸性催化剂I存在下,将槐糖脂与甲醇进行接触反应I;

所述槐糖脂羧酸由包括以下步骤的方法制备得到:在碱性催化剂I存在下,将槐糖脂、水和乙醇进行接触反应II。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,相对于100重量份的所述油溶性破乳剂,所述生物基润湿剂的含量为500-1800重量份,所述水溶性破乳剂的含量为200-500重量份。

5. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述酸性催化剂I选自浓度为70wt%以上的硫酸。

6. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述酸性催化剂I、所述槐糖脂和所述甲醇的用量质量比为1:10-30:30-80。

7. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述接触反应I的条件包括:温度为30-50℃,时间为0.5-5h。

8. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述碱性催化剂I为KOH。

9. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述槐糖脂、所述水和所述乙醇的用量质量比为1:1-3:3-5,所述槐糖脂与所述碱性催化剂I的用量质量比为15-25:1。

10. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述接触反应II的至少条件满足:时间为1-4h。

11. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述油溶性破乳剂为含量质量比为0.2-2:1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯和烷基酚醛树脂聚醚的组合。

12. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,在所述油溶性破乳剂中,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯与烷基酚醛树脂聚醚的含量质量比为0.5-1.5:1。

13. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯是由包括以下步骤的方法制备得到的:

(a) 在引发剂存在下,将苯乙烯单体与马来酸酐单体进行共聚反应,得到苯乙烯-马来

酸酐共聚物；

(b) 在酸性催化剂II存在下,将苯乙烯-马来酸酐共聚物与碳数为12-30的脂肪醇进行酯化反应。

14. 根据权利要求13所述的组合物,其中,所述脂肪醇的碳数为16-20。

15. 根据权利要求13或14所述的组合物,其中,所述苯乙烯单体与所述马来酸酐单体的用量摩尔比为0.8-1.5:1。

16. 根据权利要求13或14所述的组合物,其中,所述苯乙烯单体与所述马来酸酐单体的用量摩尔比为0.9-1.1:1。

17. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的重均分子量为500-20000。

18. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的重均分子量为1000-10000。

19. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂聚醚为烷基链为 C_3-C_{10} 的烷基酚醛树脂的烷氧化物。

20. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂聚醚为烷基链为 C_5-C_7 烷基酚醛树脂的烷氧化物。

21. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂聚醚是由包括以下步骤的方法制备得到的:在碱性催化剂II存在下,将烷基酚醛树脂依次与环氧丙烷、环氧乙烷进行合成反应。

22. 根据权利要求21所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂、所述环氧丙烷、所述环氧乙烷的用量摩尔比为1:5-20:1-10。

23. 根据权利要求21或22所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂、所述环氧丙烷、所述环氧乙烷的用量摩尔比为1:7-15:3-6。

24. 根据权利要求21或22所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂的重均分子量为500-10000。

25. 根据权利要求21或22所述的组合物,其中,所述烷基酚醛树脂的重均分子量为1000-5000。

26. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,所述水溶性破乳剂为含量质量比为2-10:1的丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚和阳离子羟基硅油的组合。

27. 根据权利要求26所述的组合物,其中,所述丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚与所述阳离子羟基硅油的含量质量比为3-7:1。

28. 权利要求3-27中任意一项所述的组合物在处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油中的应用。

29. 一种处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油的方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 在溶剂存在下,将乳化原油与权利要求3-27中任意一项所述的组合物中的各组分进行混合,得到混合油;

(2) 将所述混合油进行油水分离,以分别得到水相和油相。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中,在步骤(1)中,所述将乳化原油与权利要求3-27中任意一项所述的组合物中的各组分进行混合的步骤包括:在溶剂I存在下,将所述乳化原

油、生物基润湿剂和油溶性破乳剂混合后进行第一级电脱盐处理,得到物料I;然后在溶剂II存在下,将所述物料I和水溶性破乳剂混合后进行第二级电脱盐处理。

31. 根据权利要求29或30所述的方法,其中,在步骤(1)中,相对于1g的乳化原油,所述生物基润湿剂的用量为50-1000 μg ,所述油溶性破乳剂的用量为10-60 μg ,所述水溶性破乳剂的用量为50-150 μg 。

32. 根据权利要求29或30所述的方法,其中,在步骤(1)中,相对于1g的乳化原油,所述生物基润湿剂的用量为100-500 μg ,所述油溶性破乳剂的用量为20-40 μg ,所述水溶性破乳剂的用量为70-120 μg 。

33. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述溶剂I和所述溶剂II均为水。

34. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述乳化原油与所述溶剂I的用量质量比为3-20:1。

35. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述乳化原油与所述溶剂I的用量质量比为6-15:1。

36. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述乳化原油与所述溶剂II的用量质量比为3-20:1。

37. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述乳化原油与所述溶剂II的用量质量比为6-15:1。

38. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述第一级电脱盐处理的条件包括:温度为60-140 $^{\circ}\text{C}$,电场强度为100-300V/cm,时间为0.5-3h。

39. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述第一级电脱盐处理的条件包括:温度为90-120 $^{\circ}\text{C}$,电场强度为150-250V/cm,时间为1-2h。

40. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述第二级电脱盐处理的条件包括:温度为60-140 $^{\circ}\text{C}$,电场强度为100-300V/cm,时间为0.5-3h。

41. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述第二级电脱盐处理的条件包括:温度为90-120 $^{\circ}\text{C}$,电场强度为150-250V/cm,时间为1-2h。

42. 根据权利要求29或30所述的方法,其中,所述乳化原油中的铁元素的含量为100-200ppm。

43. 根据权利要求29或30所述的方法,其中,所述乳化原油在20 $^{\circ}\text{C}$ 下的密度为不高于960g/cm³,在80 $^{\circ}\text{C}$ 的黏度不高于150mm²/s。

生物基润湿剂的应用、处理含铁硫化物的组合物及处理方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石油化工领域,具体地涉及一种生物基润湿剂的应用、处理含铁硫化物的组合物及处理方法和应用。

背景技术

[0002] 原油中含有盐、沉淀物和水(Bs&W)、固体和金属等杂质,前述杂质的存在会导致腐蚀、换热器结垢、加热炉结焦、催化剂失活和产品质量下降。

[0003] 原油中的固体包括泥沙、粘土、火山灰、钻井泥浆、硫化亚铁和垢等,其中,含铁的硫化物固体颗粒的原油会导致比较严重的乳化问题,特别是含铁的硫化物固体颗粒的稠油,这些很细的铁的硫化物固体颗粒在油水界面形成原油乳化层,会导致电流升高或跳闸的现象,另外乳化层增厚会导致排水含油增加,从含油废水中回收的污油很难处理,如果回用到电脱盐会对电脱盐造成冲击,加剧电脱盐操作的恶化。因此,如何解决由铁的硫化物固体颗粒带来的乳化问题,成为国内外研究学者的热点。

[0004] CN108264926A公开了一种处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油的方法,该方法先使用油溶性破乳剂处理乳化原油,再采用水溶性破乳剂处理,从而将铁的硫化物固体颗粒从油相转移到水相中,这种方法对铁的硫化物固体颗粒含量较低的原油是适用的,但由于铁的硫化物固体颗粒容易被油相润湿,从而成为乳化剂,在油水界面吸附,无法进入水相,对于含铁的硫化物固体颗粒铁含量较高的原油单纯采用破乳剂处理效果不佳。

[0005] 目前,通常采用润湿剂和破乳剂联合使用的方法来处理含铁的硫化物固体颗粒铁含量较高的乳化原油。工业上常用的润湿剂是壬基酚聚氧乙烯醚类,但该润湿剂的润湿效果不佳,而且该润湿剂本身具有毒性,进入水体会对环境造成伤害。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决现有技术存在的处理含铁硫化物含量较高的乳化原油效果不佳且污染环境的问题。

[0007] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种生物基润湿剂在处理乳化原油中的应用,所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种。

[0008] 本发明第二方面提供一种处理含铁硫化物的组合物,该组合物中含有各自独立保存或两者以上混合保存的以下组分:

[0009] 生物基润湿剂、油溶性破乳剂和水溶性破乳剂;

[0010] 所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种;

[0011] 所述油溶性破乳剂中含有苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯和/或烷基酚醛树脂聚醚;

[0012] 所述水溶性破乳剂中含有丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚和/或阳离子羟基硅油;

[0013] 相对于100重量份的所述油溶性破乳剂,所述生物基润湿剂的含量为80-10000重

量份,所述水溶性破乳剂的含量为80-1500重量份。

[0014] 本发明第三方面提供第二方面所述的组合物在处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油中的应用。

[0015] 本发明第四方面提供一种处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油的方法,该方法包括:

[0016] (1) 在溶剂存在下,将乳化原油与第二方面所述的组合物中的各组分进行混合,得到混合油;

[0017] (2) 将所述混合油进行油水分离,以分别得到水相和油相。

[0018] 发明人发现,采用本发明所述的生物基润湿剂来处理含铁硫化物的乳化原油时,能够比现有技术的润湿剂更容易生物降解,不会带来环境污染问题。

[0019] 特别地,发明人还发现,采用本发明所述的生物基润湿剂,协同配合特定含量、特定种类的油溶性破乳剂和水溶性破乳剂等组分形成如本发明第二方面中所述的组合物,采用该组合物中的各组分处理含铁硫化物较高的乳化原油,能够更有效地脱除乳化原油中的含铁硫化物。

具体实施方式

[0020] 在本文中披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0021] 在本发明中,在未作相反说明的情况下,所述芳烃溶剂I、芳烃溶剂II各自独立地选自苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。

[0022] 在本发明中,在未作相反说明的情况下,所述的压力均为表压。

[0023] 在本发明中,在未作相反说明的情况下,所述铁元素是指以固体颗粒或络合状态存在的分子形态的铁元素。所述排水中含铁量、所述上层油含铁量和下层油含铁量均指相应内容物中的以固体颗粒或络合状态存在的分子形态的铁元素的含量。

[0024] 在本发明中,在未作相反说明的情况下,所述碱性催化剂II、所述碱性催化剂III和所述碱性催化剂IV各自独立的选自氢氧化钠和/或氢氧化钾。

[0025] 如前所述,本发明的第一方面提供了一种生物基润湿剂在处理乳化原油中的应用,所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种。

[0026] 优选地,所述乳化原油中的铁元素的含量为100-200ppm。

[0027] 如前所述,本发明的第二方面提供了一种处理含铁硫化物的组合物,该组合物中含有各自独立保存或两者以上混合保存的以下组分:

[0028] 生物基润湿剂、油溶性破乳剂和水溶性破乳剂;

[0029] 所述生物基润湿剂选自槐糖脂甲酯、槐糖脂羧酸中的至少一种;

[0030] 所述油溶性破乳剂中含有苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯和/或烷基酚醛树脂聚醚;

[0031] 所述水溶性破乳剂中含有丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚和/或阳离子羟基硅油;

[0032] 相对于100重量份的所述油溶性破乳剂,所述生物基润湿剂的含量为80-10000重

量份,所述水溶性破乳剂的含量为80-1500重量份。

[0033] 优选地,相对于100重量份的所述油溶性破乳剂,所述生物基润湿剂的含量为500-1800重量份,所述水溶性破乳剂的含量为200-500重量份。

[0034] 根据一种特别优选的具体实施方式,所述槐糖脂甲酯由包括以下步骤的方法制备得到:在酸性催化剂I存在下,将槐糖脂与甲醇进行接触反应I。

[0035] 优选地,所述酸性催化剂I选自浓度为70wt%以上的硫酸。示例性地,所述酸性催化剂I选自浓度为70wt%的硫酸。

[0036] 优选地,所述酸性催化剂I、所述槐糖脂和所述甲醇的用量质量比为1:10-30:30-80。

[0037] 优选地,所述接触反应I的条件包括:温度为30-50℃,时间为0.5-5h。

[0038] 根据一种特别优选的具体实施方式,所述槐糖脂羧酸由包括以下步骤的方法制备得到:在碱性催化剂I存在下,将槐糖脂、水和乙醇进行接触反应II。

[0039] 优选地,所述碱性催化剂I为KOH。

[0040] 优选地,所述槐糖脂、所述水和所述乙醇的用量质量比为1:1-3:3-5,所述槐糖脂与所述碱性催化剂I的用量质量比为15-25:1。

[0041] 优选地,所述接触反应II的至少条件满足:时间为1-4h。

[0042] 优选地,所述接触反应II的反应温度为使得所述反应体系能够发生回流。

[0043] 根据一种特别优选的具体实施方式,所述油溶性破乳剂为含量质量比为0.2-2:1的苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯和烷基酚醛树脂聚醚的组合。

[0044] 更优选地,在所述油溶性破乳剂中,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯与烷基酚醛树脂聚醚的含量质量比为0.5-1.5:1。在该优选情况下,能够将乳化原油中明显更多的含铁硫化物固体颗粒洗涤到水相中,显著提高排水中含铁量。

[0045] 根据一种特别优选的具体实施方式,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的烷基酯是由包括以下步骤的方法制备得到的:

[0046] (a) 在引发剂存在下,将苯乙烯单体与马来酸酐单体进行共聚反应,得到苯乙烯-马来酸酐共聚物;

[0047] (b) 在酸性催化剂II存在下,将苯乙烯-马来酸酐共聚物与碳数为12-30的脂肪醇进行酯化反应。

[0048] 在本发明中,所述步骤(a)和所述步骤(b)可以在芳烃溶剂I中进行,两者的芳烃溶剂I可以相同或不同。优选地,所述步骤(a)和所述步骤(b)的芳烃溶剂I相同。

[0049] 优选地,在步骤(a)中,所述引发剂选自过氧化苯甲酰(BPO)、偶氮二异丁腈中的至少一种。

[0050] 优选地,在步骤(a)中,所述引发剂的用量为单体总重量的0.1-1wt%,优选为0.3-0.8wt%。

[0051] 优选地,在步骤(a)中,所述苯乙烯单体与所述马来酸酐单体的用量摩尔比为0.8-1.5:1,优选为0.9-1.1:1。

[0052] 本发明中步骤(a)所述的共聚反应过程中可以采用例如分子量调节剂得到理想分子量的苯乙烯-马来酸酐共聚物,示例性地,所述分子量调节剂为十二烷基硫醇。

[0053] 优选地,在步骤(a)中,所述苯乙烯-马来酸酐共聚物的重均分子量为500-20000,

优选为1000-10000。

[0054] 优选地,在步骤(a)中,所述共聚反应的条件包括:温度为80-90℃,时间为1-8h。

[0055] 优选地,在步骤(b)中,所述脂肪醇的碳数为16-20。

[0056] 优选地,在步骤(b)中,所述酸性催化剂II选自硫酸、磷酸和对甲苯磺酸中的至少一种。

[0057] 优选地,在步骤(b)中,所述酯化反应的条件至少包括:回流温度,时间为0.5-10h。

[0058] 根据一种特别优选的具体实施方式,所述烷基酚醛树脂聚醚为烷基链为 C_3-C_{10} 的烷基酚醛树脂的烷氧化物,优选为烷基链为 C_5-C_7 烷基酚醛树脂的烷氧化物。

[0059] 优选地,所述烷基酚醛树脂聚醚是由包括以下步骤的方法制备得到的:在碱性催化剂II存在下,将烷基酚醛树脂依次与环氧丙烷、环氧乙烷进行合成反应。

[0060] 优选地,所述烷基酚醛树脂、所述环氧丙烷、所述环氧乙烷的用量摩尔比为1:5-20:1-10,优选为1:7-15:3-6。

[0061] 优选地,所述烷基酚醛树脂的重均分子量为500-10000,优选为1000-5000。

[0062] 根据一种特别优选的具体实施方式,所述烷基酚醛树脂聚醚是由包括以下步骤的方法制备得到的:在芳烃溶剂II和碱性催化剂II存在下,将烷基酚醛树脂与环氧丙烷进行接触反应III,然后将得到的反应产物与环氧乙烷进行接触反应IV。

[0063] 优选地,以烷基酚醛树脂、环氧丙烷和环氧乙烷的总重量为基准,所述碱性催化剂II的用量为0.3-2重量%,所述芳烃溶剂II的用量为5-10重量%。

[0064] 优选地,所述接触反应III的条件包括:温度 $130 \pm 5^\circ\text{C}$,压力0.1-0.5MPa,时间15min-120min。

[0065] 优选地,所述接触反应IV的条件包括:温度 $110 \pm 5^\circ\text{C}$,压力0.1-0.5MPa,时间15min-120min。

[0066] 本发明对所述烷基酚醛树脂的来源没有特别的限定,可以通过商购,也可以自行制备。优选地,所述烷基酚醛树脂由包括以下步骤的方法制备得到:在催化剂存在下,将烷基酚和甲醛进行缩合反应,前述催化剂可以为酸或碱,具体的反应条件为本领域技术人员所熟知,在此不再赘述,本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

[0067] 本发明对所述烷基酚的种类没有特别的限定,示例性地,所述烷基酚可以为叔丁基酚或壬基酚。

[0068] 优选地,所述水溶性破乳剂为含量质量比为2-10:1的丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚和阳离子羟基硅油的组合。

[0069] 优选地,所述丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚与所述阳离子羟基硅油的含量质量比为3-7:1。发明人发现,在该优选情况下,本发明方法能够将乳化原油中明显更多的含铁硫化物固体颗粒洗涤到水相中,从而显著提高排水中含铁量。

[0070] 在本发明方法中,所述丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚可以通过商购获得,也可以自行制备。根据一种特别优选的具体实施方式,所述丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚是由包括以下步骤的方法制备得到:在碱性催化剂III存在下,将丙三醇与环氧丙烷进行接触反应V,然后将得到的中间产物与环氧乙烷进行接触反应VI。

[0071] 优选地,相对于1mol的丙三醇,环氧丙烷的用量为20-90mol,环氧乙烷的用量为10-70mol。更优选地,相对于1mol的丙三醇,环氧丙烷的用量为50-70mol,环氧乙烷的用量

为20-50mol。

[0072] 优选地,以丙三醇和环氧丙烷的总重量为基准,所述碱性催化剂III的用量为0.3-2重量%。

[0073] 优选地,所述接触反应V的条件包括:温度 $135\pm 5^{\circ}\text{C}$,压力0.1-0.5MPa,时间15min-120min。

[0074] 优选地,所述接触反应VI的条件包括:温度 $125\pm 5^{\circ}\text{C}$,压力0.1-0.5MPa,时间15min-120min。

[0075] 在本发明方法中,所述阳离子羟基硅油可以通过商购获得,也可以自行制备。根据另一种特别优选的具体实施方式,所述阳离子羟基硅油是由包括以下步骤的方法制备得到的:向反应容器中加入阳离子型乳化剂和碱性催化剂IV,使其溶解于水中;在搅拌条件下,向反应容器中逐滴加入重均分子量不高于500的小分子硅氧烷,同时升温至50-100 $^{\circ}\text{C}$,并在50-100 $^{\circ}\text{C}$ 下保温反应2-12h;将反应物冷却后,加入冰醋酸中和至中性,得到微带蓝光、半透明的阳离子羟基硅油乳液。

[0076] 优选地,所述阳离子型乳化剂为阳离子型双季铵盐表面活性剂,进一步优选为二溴化N,N-二(十四烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵、二溴化N,N-二(十六烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵、二溴化N,N-二(十烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵中的至少一种。

[0077] 优选地,所述阳离子型乳化剂的用量为阳离子羟基硅油乳液总重量的1-10wt%。

[0078] 优选地,所述碱性催化剂IV的用量为阳离子羟基硅油乳液总重量的0.08-0.8wt%。

[0079] 优选地,所述小分子硅氧烷为八甲基环四硅氧烷。

[0080] 优选地,所述八甲基环四硅氧烷的用量为阳离子羟基硅油乳液总重量的20-40wt%。

[0081] 如前所述,本发明的第三方面提供了第二方面所述的组合物在处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油中的应用。

[0082] 如前所述,本发明的第四方面提供了一种处理含铁的硫化物固体颗粒的乳化原油的方法,该方法包括:

[0083] (1) 在溶剂存在下,将乳化原油与第二方面所述的组合物中的各组分进行混合,得到混合油;

[0084] (2) 将所述混合油进行油水分离,以分别得到水相和油相。

[0085] 优选地,在步骤(1)中,所述将乳化原油与第二方面所述的组合物中的各组分进行混合的步骤包括:在溶剂I存在下,将所述乳化原油、生物基润湿剂和油溶性破乳剂混合后进行第一级电脱盐处理,得到物料I;然后在溶剂II存在下,将所述物料I和水溶性破乳剂混合后进行第二级电脱盐处理。

[0086] 优选地,相对于1g的乳化原油,所述生物基润湿剂的用量为50-1000 μg ,所述油溶性破乳剂的用量为10-60 μg ,所述水溶性破乳剂的用量为50-150 μg 。

[0087] 优选地,相对于1g的乳化原油,所述生物基润湿剂的用量为100-500 μg ,所述油溶性破乳剂的用量为20-40 μg ,所述水溶性破乳剂的用量为70-120 μg 。发明人发现,采用该优选的实施方式,能够将乳化原油中更多的含铁硫化物固体颗粒洗涤到水相中,从而提高排水中含铁量。

- [0088] 优选地,所述溶剂I和所述溶剂II均为水。
- [0089] 优选地,所述乳化原油与所述溶剂I的用量质量比为3-20:1,优选为6-15:1。
- [0090] 优选地,所述乳化原油与所述溶剂II的用量质量比为3-20:1,优选为6-15:1。
- [0091] 优选地,所述第一级电脱盐处理的条件包括:温度为60-140℃,电场强度为100-300V/cm,时间为0.5-3h。更优选地,所述第一级电脱盐处理的条件包括:温度为90-120℃,电场强度为150-250V/cm,时间为1-2h。
- [0092] 优选地,所述第二级电脱盐处理的条件包括:温度为60-140℃,电场强度为100-300V/cm,时间为0.5-3h。更优选地,所述第二级电脱盐处理的条件包括:温度为90-120℃,电场强度为150-250V/cm,时间为1-2h。
- [0093] 优选地,所述乳化原油中的铁元素的含量为100-200ppm。
- [0094] 优选地,所述乳化原油在20℃下的密度为不高于960g/cm³,在80℃的黏度不高于150mm²/s。
- [0095] 需要说明的是,本发明所述接触反应I、接触反应II、接触反应III、接触反应IV、接触反应V和接触反应VI等中的“I”、“II”、“III”、“IV”、“V”、“VI”仅用于表示这涉及的是六次接触反应,而并不是同一次接触反应,但是,在没有特别说明的情况下,这并不代表先后次序。
- [0096] 以下将通过实例对本发明进行详细描述。以下实例中,在没有特别说明的情况下,使用的各种原料均为市售品。
- [0097] 槐糖脂:内酯型,购自山东齐鲁生物科技集团有限公司;
- [0098] 苯乙烯:购自伊诺凯试剂公司;
- [0099] 马来酸酐:购自伊诺凯试剂公司;
- [0100] 分子量调节剂:十二烷基硫醇,购自伊诺凯试剂公司;
- [0101] 脂肪醇:十八醇,购自伊诺凯试剂公司;
- [0102] 脂肪醇:十六醇,购自伊诺凯试剂公司;
- [0103] 烷基酚醛树脂:叔丁基酚醛树脂,重均分子量为4000,购自上海圣莱科特公司;
- [0104] 烷基酚醛树脂:壬基酚醛树脂,重均分子量为3000,购自上海圣莱科特公司;
- [0105] 阳离子型乳化剂:二溴化N,N-二(十四烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵,购自伊诺凯试剂公司;
- [0106] 阳离子型乳化剂:二溴化N,N-二(十六烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵,购自伊诺凯试剂公司;
- [0107] 环氧丙烷:购自伊诺凯试剂公司;
- [0108] 环氧乙烷:购自伊诺凯试剂公司;
- [0109] 70wt%硫酸:购自伊诺凯试剂公司;
- [0110] 油性破乳剂:POI2420,购自吉化辽源化工有限责任公司;
- [0111] 水性破乳剂:SP169,购自吉化辽源化工有限责任公司;
- [0112] 壬基酚聚氧乙烯醚:牌号为NP7,购自江苏海安石油化工厂;
- [0113] SEM-EDS分析:采用扫描电镜热重仪器进行分析。
- [0114] 在没有相反情况下,以下实例中:
- [0115] 所述乳化原油为原油和含铁的硫化物的清罐油组成的混合油其性质如表1所示。

[0116] 表1

[0117]	项目	
	密度 (20°C), g/cm ³	960.0
	黏度 (80°C), mm ² ·s ⁻¹	136.7
	w(Fe), μg/g	150.8

[0118] 将所述乳化原油用二甲苯洗涤,过滤出机械杂质,做SEM-EDS分析,机械杂质中各元素的相对含量见表2。从表2可以看出,机械杂质中主要为铁的硫化物固体颗粒。

[0119] 表2

[0120]	机械杂质元素种类	杂质含量/wt%
	w(Na)	0.20
	w(Mg)	0.43
	w(S)	1.49
	w(Ca)	0.78
	w(Fe)	4.19

[0121] 各实施例和对比例中,采用等离子体电感耦合发射光谱法(ICP)测定排水中含铁量、上层油含铁量、下层油含铁量。

[0122] 制备例1

[0123] 本制备例用于说明苯乙烯-马来酸酐共聚物十八酯的制备方法。

[0124] 向三口瓶中加入9.8g马来酸酐、60ml甲苯,在60°C下溶解,然后加入10.3g苯乙烯和0.2g十二烷基硫醇,在85°C下,滴加40ml溶有0.24g的BPO的甲苯溶液,反应6h后过滤,产品在80°C下真空干燥4h,得到重均分子量为5000的苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)。

[0125] 向三口瓶中加入100ml甲苯、十八醇8.6g、对甲苯磺酸0.5g和前述制备得到的SMA(0.032mol),回流反应1h后,装上分水器,回流分水6h,得到苯乙烯-马来酸酐共聚物十八酯A1。

[0126] 制备例2

[0127] 本制备例用于说明苯乙烯-马来酸酐共聚物十六酯的制备方法。

[0128] 按照制备例1的方法,不同的是,将制备例1中的8.6g十八醇替换为7.7g十六醇,得到苯乙烯-马来酸酐共聚物十六酯A2。

[0129] 制备例3

[0130] 本制备例用于说明烷基酚醛树脂聚醚的制备方法。

[0131] 将70.5g重均分子量为4000的叔丁基酚醛树脂与1.1g氢氧化钾加入到高压釜中,加入17.6g二甲苯,用氮气置换空气,搅拌升温至130°C,在0.3MPa、温度130°C下,连续投加环氧丙烷114.8g,投加结束后,继续反应0.5h,冷却;然后在温度110°C、压力0.3MPa下,连续投加环氧乙烷87.1g,投加结束后,继续反应0.5h,冷却出料,得到烷基酚醛树脂聚醚B1。

[0132] 制备例4

[0133] 本制备例用于说明烷基酚醛树脂聚醚的制备方法。

[0134] 按照制备例3的方法,不同的是,烷基酚醛树脂为重均分子量为3000的壬基酚醛树脂,得到烷基酚醛树脂聚醚B2。

[0135] 制备例5

[0136] 本制备例用于说明丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法。

[0137] 将3.7g丙三醇与1.74g氢氧化钾加入到高压釜中,用氮气吹扫,排除空气,抽真空,启动搅拌,加热升温至130℃,在0.3MPa、温度135℃下,滴加170.5g环氧丙烷,滴加完毕后,继续反应0.5h,降温出料得中间产物;

[0138] 将100g中间产物与1.86g氢氧化钾加入至高压反应釜中,用氮气吹扫并抽真空,启动搅拌并升温至120℃,在压力0.3MPa、反应温度125℃下,滴加环氧乙烷49.6g,滴加完毕后,继续反应0.5h,冷却出料,得到丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚C1。

[0139] 制备例6

[0140] 本制备例用于说明丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法。

[0141] 将3.7g丙三醇与2g氢氧化钾加入到高压釜中,用氮气吹扫,排除空气,抽真空,启动搅拌,加热升温至130℃,在0.3MPa、温度135℃下,滴加环氧丙烷197.6g,滴加完毕后,继续反应0.5h,降温出料得中间产物;

[0142] 将100g中间产物与1.32g氢氧化钾加入至高压反应釜中,用氮气吹扫并抽真空,启动搅拌并升温至120℃,在压力0.3MPa、反应温度125℃下,滴加环氧乙烷31.6g,滴加完毕后,继续反应0.5h,冷却出料,得到丙三醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚C2。

[0143] 制备例7

[0144] 本制备例用于说明阳离子型羟基硅油的制备方法。

[0145] 在装有回流冷凝管、滴液漏斗、搅拌器、温度计的四口烧瓶中,加入0.5g阳离子型乳化剂二溴化N,N-二(十四烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵、0.04g催化剂氢氧化钾和34.46g蒸馏水,搅拌至阳离子型乳化剂和催化剂完全溶解于水中;

[0146] 然后在搅拌条件下,向四口烧瓶中逐滴加入15g八甲基环四硅氧烷,同时逐渐升温至50℃,保温反应2小时,反应停止后,将反应物冷却,加入冰醋酸中和至中性,得到微带蓝光的、半透明的阳离子型羟基硅油乳液D1。

[0147] 制备例8

[0148] 本制备例用于说明阳离子型羟基硅油的制备方法。

[0149] 在装有回流冷凝管、滴液漏斗、搅拌器、温度计的四口烧瓶中,加入2g阳离子型乳化剂二溴化N,N-二(十六烷基二甲基)-3-氧杂-1,5-戊二铵、0.16g催化剂氢氧化钾和37.84g蒸馏水,搅拌至阳离子型乳化剂和催化剂完全溶解于水中;

[0150] 然后在搅拌条件下,向四口烧瓶中逐滴加入10g八甲基环四硅氧烷,同时逐渐升温至75℃,保温反应6小时,反应停止后,将反应物冷却,加入冰醋酸中和至中性,得到微带蓝光的、半透明的阳离子型羟基硅油乳液D2。

[0151] 制备例9

[0152] 本制备例用于说明槐糖脂甲酯的制备方法。

[0153] 将50g槐糖脂加入190ml甲醇中,搅拌成均相溶液,控制温度为 $40 \pm 2^\circ\text{C}$,滴加1.5ml的70wt%硫酸,滴加完毕后在40℃下反应1.5h,得到槐糖脂甲酯E1。

[0154] 制备例10

[0155] 本制备例用于说明槐糖脂甲酯的制备方法。

[0156] 按照制备例9的方法,不同的是,用40g槐糖脂替换制备例9中的50g槐糖脂,得到槐糖脂甲酯E2。

[0157] 制备例11

[0158] 本制备例用于说明槐糖脂羧酸的制备方法。

[0159] 将100g槐糖脂置于1000ml圆底烧瓶中,加入200ml水和乙醇500ml,搅拌成均相,加入5.5g的KOH,回流2h,得到槐糖脂羧酸F1。

[0160] 制备例12

[0161] 本制备例用于说明槐糖脂羧酸的制备方法。

[0162] 按照制备例11的方法,不同的是,将110g槐糖脂替换制备例11中的100g槐糖脂,得到槐糖脂羧酸F2。

[0163] 实施例1

[0164] 取60g乳化原油,85℃预热后向其中加入6000μg生物基润湿剂、10g去离子水和2400μg油溶性破乳剂,混调器混合,在90℃,加电场180V/cm条件下破乳分水1h;向得到的油相中加入10g去离子水和7200μg水溶性破乳剂,混调器混合,在90℃,加电场180V/cm条件下破乳分水2h。其中,生物基润湿剂为E1,油溶性破乳剂为A1+B1,A1与B1的含量质量比为1.5:1;水溶性破乳剂为C1+D1,C1与D1的含量质量比为7:1。

[0165] 将水相抽出,加入足量酸使水相中的金属溶解,过滤,测定滤液中的铁含量,即为排水中含铁量。

[0166] 取上层45g油作为上层油,下层15g油作为下层油,分别测上层油和下层油中的铁含量。

[0167] 各参数的试验结果见表3。

[0168] 实施例2

[0169] 按照实施例1的方法,不同的是,取60g乳化原油,85℃预热后向其中加入18000μg生物基润湿剂、4g去离子水和1200μg油溶性破乳剂,混调器混合,在120℃,加电场250V/cm条件下破乳分水1.5h;向得到的油相中加入4g去离子水和4500μg水溶性破乳剂,混调器混合,在120℃,加电场250V/cm条件下破乳分水1h。其中,生物基润湿剂为F2,油溶性破乳剂为A2+B2,A2与B2的含量质量比为0.5:1;水溶性破乳剂为C2+D2,C2与D2的含量质量比为3:1。

[0170] 各参数的试验结果见表3。

[0171] 实施例3

[0172] 按照实施例1的方法,不同的是,取60g乳化原油,85℃预热后向其中加入12000μg生物基润湿剂、6g去离子水和1800μg油溶性破乳剂,混调器混合,在100℃,加电场200V/cm条件下破乳分水2h;向得到的油相中加入6g去离子水和6000μg水溶性破乳剂,混调器混合,在100℃,加电场200V/cm条件下破乳分水1.5h。其中,生物基润湿剂为F1,油溶性破乳剂为A1+B1,A1与B1的含量质量比为1:1;水溶性破乳剂为C1+D1,C1与D1的含量质量比为5:1。

[0173] 各参数的试验结果见表3。

[0174] 实施例4

[0175] 按照实施例3的方法,不同的是,生物基润湿剂的种类为E2。

[0176] 各参数的试验结果见表3。

[0177] 实施例5

[0178] 按照实施例3的方法,不同的是,生物基润湿剂的用量为3000μg。

[0179] 各参数的试验结果见表3。

- [0180] 实施例6
- [0181] 按照实施例3的方法,不同的是,生物基润湿剂的用量为48000 μg 。
- [0182] 各参数的试验结果见表3。
- [0183] 实施例7
- [0184] 按照实施例3的方法,不同的是,油溶性破乳剂的种类全部为A1。
- [0185] 各参数的试验结果见表3。
- [0186] 实施例8
- [0187] 按照实施例3的方法,不同的是,用等质量的油溶性破乳剂P0I2420替换实施例3中的油溶性破乳剂(A1+B1)。
- [0188] 各参数的试验结果见表3。
- [0189] 实施例9
- [0190] 按照实施例3的方法,不同的是,油溶性破乳剂的用量为3600 μg 。
- [0191] 各参数的试验结果见表3。
- [0192] 实施例10
- [0193] 按照实施例3的方法,不同的是,水溶性破乳剂全部为C1。
- [0194] 各参数的试验结果见表3。
- [0195] 实施例11
- [0196] 按照实施例3的方法,不同的是,用水溶性破乳剂SP169替换水溶性破乳剂(C1+D1)。
- [0197] 各参数的试验结果见表3。
- [0198] 实施例12
- [0199] 按照实施例3的方法,不同的是,水溶性破乳剂的用量为3000 μg 。
- [0200] 各参数的试验结果见表3。
- [0201] 实施例13
- [0202] 按照实施例3的方法,不同的是,不加油溶性破乳剂,即,取60g乳化原油,85 $^{\circ}\text{C}$ 预热后向其中加入12000 μg 生物基润湿剂(F1)和6g去离子水,混调器混合,在100 $^{\circ}\text{C}$,加电场200V/cm条件下破乳分水2h;向得到的油相中加入6g去离子水和6000 μg 水溶性破乳剂(C1+D1,C1与D1的含量质量比为5:1),混调器混合,在100 $^{\circ}\text{C}$,加电场200V/cm条件下破乳分水1.5h,然后进行各参数的测定。
- [0203] 各参数的试验结果见表3。
- [0204] 对比例1
- [0205] 按照实施例3的方法,不同的是,不加生物基润湿剂,取60g乳化原油,85 $^{\circ}\text{C}$ 预热后向其中加入6g去离子水和1800 μg 油溶性破乳剂(A1+B1,A1与B1的含量质量比为1:1),混调器混合,在100 $^{\circ}\text{C}$,加电场200V/cm条件下破乳分水2h;向得到的油相中加入6g去离子水和6000 μg 水溶性破乳剂(C1+D1,C1与D1的含量质量比为5:1),混调器混合,在100 $^{\circ}\text{C}$,加电场200V/cm条件下破乳分水1.5h,然后进行各参数的测定。
- [0206] 各参数的试验结果见表3。
- [0207] 对比例2
- [0208] 按照实施例3的方法,不同的是,用壬基酚聚氧乙烯醚替换生物基润湿剂。

[0209] 各参数的试验结果见表3。

[0210] 对比例3

[0211] 按照实施例3的方法,不同的是,不加生物基润湿剂和水溶性破乳剂,即,取60g乳化原油,85℃预热后向其中加入6g去离子水和1800μg油溶性破乳剂(A1+B1,A1与B1的含量质量比为1:1),混调器混合,在100℃,加电场200V/cm条件下破乳分水2h,然后进行各参数的测定。

[0212] 各参数的试验结果见表3。

[0213] 对比例4

[0214] 按照实施例3的方法,不同的是,不加生物基润湿剂和油溶性破乳剂,即,取60g乳化原油,85℃预热后向其中加入6g去离子水和6000μg水溶性破乳剂(C1+D1,C1与D1的含量质量比为5:1),混调器混合,在100℃,加电场200V/cm条件下破乳分水1.5h,然后进行各参数的测定。

[0215] 各参数的试验结果见表3。

[0216] 表3

	上层油含铁量/(μg/g)	下层油含铁量/(μg/g)	排水中含铁量/(μg/g)
[0217] 实施例 1	68	203.2	490
实施例 2	65	204.2	510
实施例 3	60	195.2	562
实施例 4	63	202.2	530
实施例 5	75	214.2	410
实施例 6	50	189.2	660
实施例 7	83	221.2	340
实施例 8	70	390.0	<0.1
实施例 9	55	194.2	610
实施例 10	66	205.2	500
实施例 11	96	270.0	105
[0218] 实施例 12	70	209.2	460
实施例 13	90	253.2	200
对比例 1	80	194.4	414
对比例 2	75	195.0	450
对比例 3	90	330.0	<0.1
对比例 4	80	274.4	214

[0219] 从表3可以看出,采用本发明所述的生物基润湿剂,协同配合特定含量特定种类的油溶性破乳剂和水溶性破乳剂等组分形成用于处理含铁硫化物的组合物,采用该组合物中的各组分处理含铁硫化物较高的乳化原油,能够明显提高排水含铁量。

[0220] 测试例

[0221] 分别对本发明制得的生物基润湿剂及对比例中的壬基酚聚氧乙烯醚进行生物降解性测试,用生物耗氧量(BOD)和化学耗氧量(COD_{Cr})的比(B/C)来表示可生化性,具体测试结果见表4。

[0222] 其中,BOD采用标准HJ505-2009《水质五日生化需氧量》的测定方法进行检测;

[0223] COD_{Cr}采用标准HJ828-2017《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》进行检测。

[0224] 表4

[0225]	B/C
--------	-----

E1	0.28
E2	0.28
F1	0.31
F2	0.30
壬基酚聚氧乙烯醚	0

[0226] 从表4可以看出,与常规的润湿剂相比,本发明采用的生物基润湿剂具有更好的生物降解性能,不会带来环境污染问题。

[0227] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。