



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112852475 B

(45) 授权公告日 2023.02.28

(21) 申请号 202011564721.7

C07C 59/64 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.25

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101312943 A, 2008.11.26

申请公布号 CN 112852475 A

CN 103073410 A, 2013.05.01

CN 109574812 A, 2019.04.05

(43) 申请公布日 2021.05.28

CN 102068937 A, 2011.05.25

(73) 专利权人 天津长芦新材料研究院有限公司

CN 105111352 A, 2015.12.02

地址 300000 天津市津南区双港镇双港工
业区丽港园9号楼

范晓锋. 全氟辛酸钠表面活性剂制备及其助
破乳和助洗绒特性.《全氟辛酸钠表面活性剂制
备及其助破乳和助洗绒特性》.2007,(第02期),

(72) 发明人 姚素梅 高国红 肖鑫 贺光瑞

审查员 冯家祥

(74) 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有
限公司 12107

专利代理师 杨欢

(51) Int. Cl.

C10G 33/04 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

含氟破乳复合物及油田用破乳剂

(57) 摘要

本发明属于油田破乳领域,具体涉及一种含
氟破乳复合物及油田用破乳剂,包括下述质量份
组分:全氟羧酸盐1.5-5份,含氟聚醚羧酸盐1.2-
8份,脂肪醇3.2-20份,水45-90份;其中,所述
的全氟羧酸盐为 R_fCOOM_2 ,含氟聚醚羧酸盐
 $CF_3CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCFHCF_2O-C_6H_6-COOM_1$,
其中, R_f 为C2-C4的全氟烷基化合物;n为0-5的整
数, M_1 、 M_2 为 Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ 中的一种。含氟破乳
剂具有优良的界面活性,加入含氟破乳剂能够作
用于油水界面,明显降低油水界面张力,促进破
乳效果。

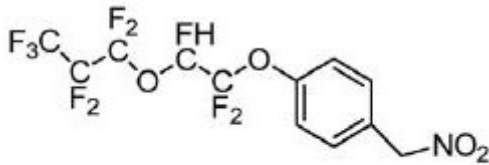
1. 一种油田用含氟破乳剂的制备方法,其特征在于,采用下述方式:

将全氟丙酸钠1.5g,含氟聚醚羧酸钠 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ 1.2g溶于45克水中,常温搅拌至完全溶解,向其中加入乙醇3.2g混匀即可得到含氟表面活性剂复合物;

1g上述含氟表面活性剂复合物、1g浓度为1%的聚合氯化铝溶液与2000g浓度为0.5%的聚丙烯酰胺溶液在常温下进行搅拌均匀混合即可得到油田用含氟破乳剂;

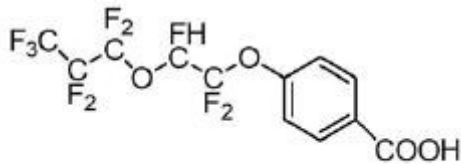
其中,所述的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ 采用下述方式制备:

(1) 在室温下,将8.64g全氟丙基乙烯基醚加入溶有6.42g对羟基硝基甲基苯和0.45g叔丁醇钾的DMF溶液中,DMF的体积为50mL,搅拌过夜,然后向其中倒入30mL浓度为1mol/L的盐酸水溶液,之后通过乙醚萃取,硫酸镁干燥,过滤,蒸馏得到中间体(I);



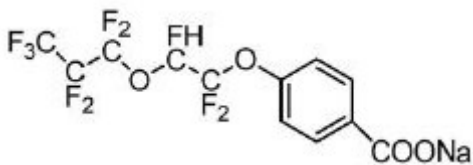
(I);

(2) 取中间体(I) 3.69g溶于水,向其中加入醋酸1.5g,TBAI 0.2g于耐压反应釜内搅拌至完全溶解,将反应釜升温至80℃,在搅拌条件下持续反应24小时,待反应釜降至室温后缓慢打开放液阀,将反应釜内液体转移至精馏塔釜,精馏得到中间体(II);



(II);

取1.5g中间体(II)溶于10g水中,搅拌条件下向其中缓慢滴加1mol/L KOH水溶液4.5mL,继续搅拌0.5小时,将液体转移至旋转蒸发器蒸馏瓶中,通过旋转蒸发得到干燥固体粉末产物含氟聚醚羧酸钠(III);



(III)。

含氟破乳复合物及油田用破乳剂

技术领域

[0001] 本发明属于油田破乳领域,具体涉及一种含氟破乳复合物及油田用破乳剂。

背景技术

[0002] 含氟表面活性剂能够一定程度上通过改变原油的流动性,提高原油的开采效率,某些含氟的表面活性剂在石油工业中也可用作破乳剂,石油中加入的破乳剂,吸附到油水形成的乳状液的界面上,促进乳状液破乳,原油会与水分形成乳状液。为达到油水的分离,可以选择加入界面活性高,破坏界面能力强的含氟破乳剂。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种含氟破乳复合物及油田用破乳剂。

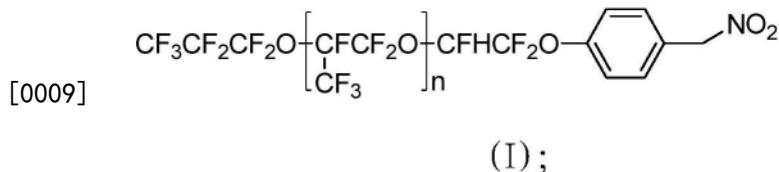
[0004] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0005] 一种含氟破乳复合物,包括下述质量份组分:全氟羧酸盐1.5-5份,含氟聚醚羧酸盐1.2-8份,脂肪醇3.2-20份,水45-90份;其中,所述的全氟羧酸盐为 R_fCOOM_2 ,含氟聚醚羧酸盐为 $CF_3CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCFHCF_2O-C_6H_4-COOM_1$,其中, R_f 为C2-C4的全氟烷基化合物; n 为1-5的整数, M_1 、 M_2 为 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 中的一种。

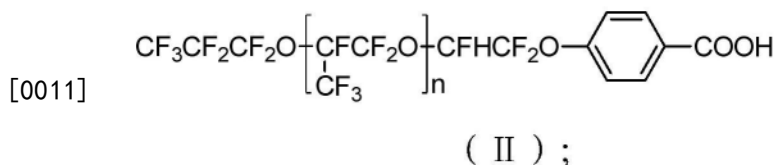
[0006] 所述的脂肪醇为甲醇,乙醇,乙二醇,或者丙三醇中的一种。

[0007] 具体的,所述的含氟聚醚羧酸盐采用下述方式制备:

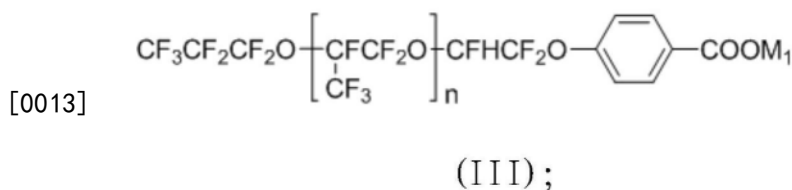
[0008] 1) 将全氟乙烯基醚加入溶有对羟基硝基甲基苯和叔丁醇钾的DMF溶液中,搅拌过夜,然后倒入盐酸水溶液中,通过乙醚萃取,硫酸镁干燥,过滤,蒸馏得到中间体(I):



[0010] 2) 所得产物(I)在50~150℃、酸性水溶液中,催化剂作用下转化为中间体(II):



[0012] 3) 向所得含氟聚醚羧酸中加入碱性水溶液即得含氟聚醚羧酸盐(I I I):



[0014] 其中, n 为0-5的整数, M_1 、 M_2 为 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 中的一种。

[0015] 本发明还包括一种油田用破乳剂,包括所述的含氟破乳复合物、聚合氯化铝溶液

以及聚丙烯酰胺溶液。

[0016] 具体的,含氟破乳复合物、聚合氯化铝溶液以及聚丙烯酰胺溶液的质量比为1:1:2000;聚合氯化铝溶液的浓度为1wt%;聚丙烯酰胺溶液为0.5wt%。

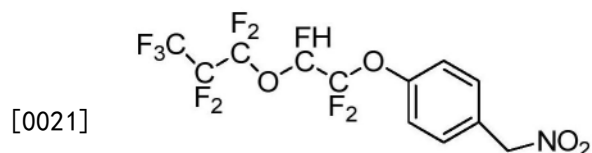
[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0018] 含氟破乳剂具有优良的界面活性,加入含氟破乳剂能够作用于油水界面,明显降低油水界面张力,促进破乳效果。使用含氟破乳剂能够达到比传统的破乳剂更好的破乳效果,具有使用量少、脱水速率快、脱水程度高等特点。氟表面活性剂应用其高稳定性、抗盐耐碱等性能,使其能够在严苛开采条件下,仍然具有良好的适用性。

具体实施方式

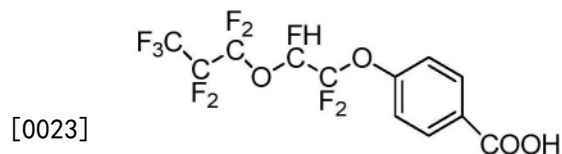
[0019] 为了使本技术领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合最佳实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0020] 实施例1:含氟聚醚酸盐的制备:包括下述步骤:(1)在室温下,将8.64g全氟丙基乙氧基醚加入溶有6.42g对羟基硝基甲基苯和0.45g叔丁醇钾的DMF溶液中,DMF的体积为50mL,搅拌过夜,然后向其中倒入30mL浓度为1mol/L的盐酸水溶液,之后通过乙醚萃取,硫酸镁干燥,过滤,蒸馏得到中间体(I):



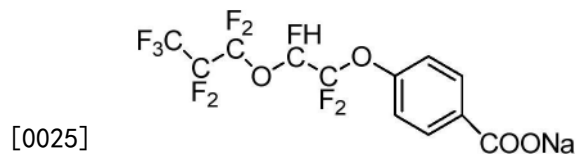
(I);

[0022] (2)取中间体(I)3.69g溶于水中,向其中加入醋酸1.5g,TBAI 0.2g于耐压反应釜内搅拌至完全溶解,将反应釜升温至80℃,在搅拌条件下持续反应24小时,待反应釜降至室温后缓慢打开放液阀,将反应釜内液体转移至精馏塔釜,精馏得到中间体(II):



(II);

[0024] 取1.5g中间体(II)溶于10g水中,搅拌条件下向其中缓慢滴加1mol/LNaOH水溶液4.5mL,继续搅拌0.5小时,将液体转移至旋转蒸发器蒸馏瓶中,通过旋转蒸发得到干燥固体粉末产物含氟聚醚酸钠:



(III);

[0026] 实施例2:将全氟丙酸钠1.5g,含氟聚醚羧酸钠 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{OC}_6\text{H}_6\text{COONa}$ (实施例1得到的产物III) 1.2g溶于45克水中,常温搅拌至完全溶解,向其中加入乙醇3.2g混匀即可得到含氟表面活性剂复合物。1g上述含氟表面活性剂复合物、1g浓度为1%的聚合氯化铝溶液与2000g浓度为0.5%的聚丙烯酰胺溶液在常温下进行搅拌均匀混合即可得到油田用含氟破乳剂。

[0027] 实施例3:全氟乙酸钠盐3g,含氟聚醚羧酸钾 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{OC}_6\text{H}_6\text{COOK}$ (制备方法同实施例1中含氟聚醚羧酸盐的制备) 2g溶于90g水中,常温搅拌至完全溶解,向其中加入乙醇5g混匀即可得到含氟表面活性剂复合物;1g上述含氟表面活性剂复合物、1g浓度为1%的聚合氯化铝溶液与2000g浓度为0.5%的聚丙烯酰胺溶液在常温下进行搅拌均匀混合即可得到油田用含氟破乳剂。

[0028] 实施例4:全氟丁酸钠5g,含氟聚醚羧酸钠 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{OC}_6\text{H}_6\text{COONa}$ 8g, (制备方法同实施例1中含氟聚醚羧酸盐的制备),溶于90g水中,常温搅拌至完全溶解,向其中加入乙醇20g混匀即可得到含氟表面活性剂复合物。1g上述含氟表面活性剂复合物、1g浓度为1%的聚合氯化铝溶液与2000g浓度为0.5%的聚丙烯酰胺溶液在常温下进行搅拌均匀混合即可得到油田用含氟破乳剂。

[0029] 表1

实施例	污水含油量 (mg/L)	加除油剂后含 油量 (mg/L)	除油率 (%)	絮团上升时间 (S)
[0030] 2	283.5	6.24	97.8%	91
3	283.5	4.25	98.5%	90
4	283.5	4.82	98.3%	90

[0031] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。