

بررسی آزمایشگاهی کاهش نقطه ریزش و روان سازی نفت خام با مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیم

علی اصغر پاسبان^{۱*}، علی اکبر میران بیگی^۲، نسترن حضرتی^۳ و مجید عبدوس^۴

۱. مربی و کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲. استادیار شیمی تجزیه، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳. دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۸، بازنگری: اسفند ۱۳۹۸، پذیرش: اسفند ۱۳۹۸

چکیده: در این پژوهش، روان سازی نفت خام در دمای پایین بر نمونه‌های نفت خام ایران با دو مایع یونی $[C_{12}mim][NTF_2]$ و $[C_{14}mim][NTF_2]$ که بر پایه ایمیدازول هستند، بررسی شد. هر دو ترکیب مورد بررسی از حلالیت بسیار خوبی در انواع نفت‌های خام برخوردار هستند. بررسی‌ها نشان داد که $[C_{14}mim][NTF_2]$ توانایی بالایی در کاهش نقطه ریزش به مقدار $12^\circ C$ در غلظت 2000 ppm را دارد. همچنین، تشکیل بلورهای واکس در نفت خام با و بدون افزودنی با روش‌های گرماسنجی پوشی تفاضلی و میکروسکوپی نوری قطبیده، بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که هر دو مایع یونی با تغییر در فرایند تشکیل بلورهای واکس، رسوب شدن آن‌ها را به تعویق می‌اندازند. همچنین، سیالیت نفت خام در حضور $[C_{14}mim][NTF_2]$ بهبود یافت و گرانروی در دمای $23.5^\circ C$ و $15^\circ C$ به ترتیب 73 و 87% کاهش پیدا کرد.

واژه‌های کلیدی: نفت خام، مایعات یونی، مواد کاهش‌دهنده نقطه ریزش و دمای ظهور واکس

مقدمه

به رسوب می‌کنند که قدرت چسبندگی بالایی نیز دارند [۵ تا ۹]. بلورهای واکسی بر اثر نیروهای واندروالسی سبب ایجاد شبکه‌ای از حجم‌های جامد در مایع شده و مواد مایع در تله این شبکه گیر کرده و مقاومت در مقابل حرکت مایع افزایش می‌یابد که با کاهش بیشتر دما خط لوله را کامل می‌بندد [۱۰ تا ۱۲]. بلورهای جامد واکس در هیدروکربن‌های مایع، جریان را از یک سیال نیوتنی با

رسوب واکس یکی از مهمترین معضلات صنعت نفت است که در سالیان اخیر در زمینه‌های بهره‌برداری و در خطوط انتقال و در مخازن نگه‌داری نفت خام گزارش شده است [۱ تا ۴]. وقتی که دمای نفت خام و هیدروکربن‌های نفتی کاهش می‌یابد، بلورهای واکس که از هیدروکربن‌های زنجیری بلند پارافینی هستند، شروع

گران‌روی کم به یک سیال ژله‌ای با رفتار خیلی پیچیده با تنش برشی بالا تبدیل می‌کند [۱۳ تا ۱۵].

پس از نقطه ابری شدن و با افزایش برودت نفت خام، هسته‌های اولیه واکس به هم متصل شده و بلورهای سه‌بعدی توسعه می‌یابد. با گسترش این شبکه منظم بلوری نفت خام به‌طور کامل جامد شده و قدرت پمپ شونده‌گی آن از بین می‌رود که به این نقطه از نظر دمایی، دمای نقطه ریزش می‌گویند [۱۶ تا ۱۸]. از این‌رو، به تعویق انداختن نقطه ریزش همواره مورد توجه بوده است. یکی از این روش‌های به تعویق انداختن نقطه ریزش به‌کارگیری مواد کاهنده نقطه ریزش است. این مواد که به آن‌ها بهبود دهنده جریان و اصلاح‌کننده بلور واکس نیز گفته می‌شود، فرایند تشکیل و رشد بلور واکس را تغییر می‌دهند [۱۹ و ۲۰]. به دلیل اهمیت موضوع، در سال‌های اخیر برای تعیین سازوکار عملکرد این مواد در افزایش سیالیت نفت خام پژوهش‌های زیادی شده است [۲۱ تا ۲۴].

در سال ۱۹۳۱ میلادی، گروه‌های الکیل که شامل ساختارهای واکسی پارافینی بودند، معرفی شدند [۲۵]. پس از آن مواد تجاری متنوعی به‌عنوان مواد کاهنده نقطه ریزش وارد بازار شدند که بیشتر از مشتق‌های بسیاری با وزن مولکولی سنگین مانند استرهای مائیک اسید [۲۶]، استرهای اکریلیک بسیاری و متاکریلات [۲۷]، هم‌بسپارها و بسپارهای اتیلن-ونیل استات بودند [۲۸ تا ۲۹].

مایعات یونی که دارای کاتیون آلی بزرگ (بیشتر ترکیبات نیتروژن‌دار) و یک آنیون کوچک غیرآلی هستند، در دمای کمتر از 100°C ذوب می‌شوند. با توجه به این موضوع هنگامی که بخش‌های کاتیونی و آنیونی مایعات یونی از تنوع ترکیب برخوردار شوند، توانایی آن‌ها افزایش می‌یابد [۳۰]. بنابراین، یک مایع یونی که در بخش آنیونی از یک گروه با پایه الکیل واکسی و آنیون آبریز تشکیل شود، بنظر می‌رسد کاهنده خوبی برای نقطه ریزش باشد. کازمیک^۱ و همکارانش [۳۱] نشان دادند که مواد هیتروسیکلیک نیتروژن‌دار به‌عنوان کاهنده نقطه ریزش قادرند در

اندازه بلورهای واکس اخلاص ایجاد کرده و در دمای پایین موجب حفظ سیالیت نفت خام شوند. به هنگامی که به جای یک کربن موجود در حلقه، اتم نیتروژن جایگزین شود، پراکندگی بلور واکس در نفت خام بهتر اتفاق می‌افتد [۳۲]. با توجه به بررسی‌های انجام شده در این پژوهش از ایمیدازولیم به‌عنوان کاتون برای مایع یونی استفاده شده است. برای ارتقای بازدهی کاهندگی نقطه ریزش، آنیون NTF_2 با یک شاخه بلند الکیلی ایمیدازولیم برای تولید یک مایع یونی قوی آب‌گریز ترکیب شده است [۳۳]. با این روش، قابلیت حل‌شوندگی مایع یونی در نفت خام افزایش یافته و موجب افزایش برخورد شاخه الکیل مایع یونی با پارافین‌های واکسی موجود در نفت خام می‌شود.

ترکیبات یونی $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTF}_2]$ و $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTF}_2]$ در این پژوهش به‌عنوان کاهنده نقطه ریزش انتخاب شدند زیرا برخلاف بسیاری از مایعات یونی‌های دیگر ایمیدازولیم موجود با زنجیره آلکیل متفاوت (۲-۱۴) و آنیون‌های متفاوت (PF_6^- ، BF_4^- ، NTF_2^- ، دی‌سیانامید، متیل‌سولفات و هالید) که انحلال‌پذیری بسیار کمی در نفت خام دارند، این مواد انحلال‌پذیری مناسبی در نفت خام دارند. افزون بر این، از نظر گرمایی پایدار بوده و هیچ‌گونه خوردگی در تاسیسات نفتی از آن‌ها مشاهده نشده است [۳۴ تا ۳۵]. هدف اصلی در این کار، پژوهش در زمینه تاثیر مایع یونی به‌عنوان کاهنده نقطه ریزش در شکل و اندازه بلورهای واکس و ویژگی سیالیت نفت خام واکسی است. برای این کار تاثیر مایع یونی در فرایند بلوری شدن واکس با روش‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی^۲ (DSC) و میکروسکوپی نوری قطبیده^۳ (POM) بررسی شد. همچنین، شارش‌شناسی نفت خام در حالت بدون افزودنی و با افزایش مایع یونی بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد

نفت خام مورد بررسی از شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب تهیه شد که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. سایر مواد

1. Kuzmić 2. Differential scanning calorimetry 3. Polarized optical microscopy

اتمسفری نیتروژن و در دمای °C ۷۰ به مدت ۳ روز هم زده شد. فراورده با دی اتیل اتر شسته و در دمای °C ۶۰ و خلأ ۱ میلی متر جیوه خشک شد.

۱-دودسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید و ۱-تترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید در یک واکنش تبادل یونی با نمک لیتیم بیس (تری فلورومتان سولفونیل) ایمید شرکت داده شدند. مقدار ۰٫۰۵ مول $LiNTf_2$ و ۰٫۰۵ مول مایعی یونی کلردار در آب ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه به شدت هم زده شد. فاز غیر آبی جدا و با آب شسته و تحت خلأ و در دمای °C ۶۰ خشک شد.

روش های تعیین مشخصات

برای بررسی ساختار مایع یونی از طیف سنجی 1H NMR و دستگاه بروکر اونس مدل ۵۰۰ ساخت آلمان استفاده شد. همچنین، تجزیه عنصری مایعات یونی با روش CHNSO و به کارگیری دستگاه Vario MAX ساخت شرکت Elementar آلمان انجام شد.

اندازه گیری نقطه ریزش

نقطه ریزش کمترین دمایی است که یک نفت خام سیالیت خود را حفظ می کند و در این پژوهش، برای تعیین آن، برپایه روش استاندارد ASTM D5853، دستگاه Linteronic Technologies مدل LT/RB-53100/M ساخت آلمان به کار گرفته شد.

در این روش، برای حفظ تاریخچه دمایی نمونه، ابتدا نفت خام تا دمای °C ۶۰ گرم و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری و سپس، اجازه داده شد تا دمای آن بتدریج به دمای محیط برسد. این نمونه در یک ظرف ویژه لوله ای ریخته شد و هنگامی که دمای آن در شرایط آزمایشگاه ثابت شد، به درون دستگاه منتقل و با سرعت °C ۱ در دقیقه سرد شد. با هر ۳ درجه سانتی گراد کاهش دما، ظرف نمونه از دستگاه بیرون آورده می شد و تا ۴۵ درجه خم می شد. به دمایی که در آن تا ۵ ثانیه لایه نفت خام هیچ حرکتی نداشته باشد، نقطه ریزش گفته می شود.

بررسی تشکیل بلور

روش های متنوعی برای اندازه گیری دمای ظهور واکس^۱

فراورده شرکت مرک بودند و به دلیل خلوص بالا مستقیم استفاده شدند.

تعیین مشخصات نفت خام

برای تعیین مقدار آسفالتین نفت خام از روش استاندارد IP143 استفاده شد. در این روش، حلال نرمال هپتان با نفت خام به نسبت حدود ۳۰ به ۱ مخلوط و ترکیبات آسفالتین رسوب می شوند. سپس، فاز جامد دوباره با حلال داغ نرمال هپتان شسته می شود تا اگر ترکیبات واکسی هنوز در آسفالتین باقی مانده باشد دوباره حل و از محیط جامد خارج شود. فاز جامد آسفالتین پس از خشک شدن وزن و درصد وزنی آن در نفت خام محاسبه می شود. مقدار واکس نفت خام نیز در نفت خامی که آسفالتین آن جداسازی شده بود، با محلول دی کلرومتان و کاهش دما تا دمای °C ۳۲- و صاف شدن با روش استاندارد BP237 محاسبه شد.

جدول ۱ عامل های مهم نفت خام مورد بررسی

نام آزمایش	نتیجه	روش استاندارد
درجه API*	۲۴٫۵	ASTM D1298
گران روی سینماتیک در °C ۱۵ (سانتی استوک)	۳۱٫۰۵	ASTM D445
مقدار واکس (درصد وزنی)	۵۱۰	BP 237
مقدار آسفالتین (درصد وزنی)	۷٫۵۰	IP 143

*American Petroleum Institute

تهیه مایعات یونی

در این پژوهش، دو مایع یونی ۱-دودسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید و ۱-تترادسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید برپایه روش ارائه شده در کار پیشین تهیه شد [۳۲]. برای واکنش مقدار ۰٫۰۵ مول متیل ایمیدازول با ۰٫۰۵۵ مول ۱-کلرو آلکان (کلرودودسین، کلروتترادکان) در یک بالن ته صاف ریخته و در بالای بالن چگالنده برای برگشت بخار قرار داده شد. این مخلوط تحت فشار

1. Wax appearance temperature (WAT)

نمونه در گستره دمای صفر تا 60°C با میکروسکوپ مشاهده شده و تصاویر در کامپیوتر ذخیره شدند.

شارش‌شناسی^۱

آزمون‌های شارش‌شناسی با شارش‌سنج MCR 302 Anton Paar با مخروطی به قطر 25 mm و زاویه 1 درجه انجام شد. گران‌روی نیز با دستگاه Anton Paar مدل SVM-3000 اندازه‌گیری شد. دقت اندازه‌گیری گران‌روی $\pm 1 \times 10^{-4}$ mpa.s با عدم قطعیت استاندارد دمایی 0.1°C بود. اندازه‌گیری‌ها برپایه استاندارد ASTM D7042 (روش اندازه‌گیری استاندارد گران‌روی دینامیک و وزن مخصوص به روش استینگر^۲) انجام شد. پیش از اندازه‌گیری برای حذف پیشینه گرمایی نمونه‌ها تا 60°C گرم و 30 دقیقه در این دما نگه داشته شدند. در پایان، نمودارهای تنش برشی^۳ - نرخ برش^۴ و گران‌روی سرعت برش در دمای نقطه ریزش و دماهای بالاتر و پایین‌تر به دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصات طیفی و تجزیه‌عنصری دو مایع یونی استفاده شده در این پژوهش:

1 - d o d e c y l - 3 - m e t h y l i m i d a z o l i u m
bis(trifluoromethanesulphonyl) imide: ¹H NMR
(CDCl₃, 500MHz): δ (ppm): 0.87 (t, 3H) J=0.03
Hz, 1.25 (d, 18H), 1.83 (d, 2H), 3.93 (s, 3H), 4.15
(q, 2H), 7.33 (d, 2H), 8.71 (s, 1H); C₁₈H₃₁F₆N₃O₄S₂
(531.577): calculated C (40.7), H (5.9), N (7.9), O
(12.0), S (12.1); found C (40.9), H (6.0), N (7.9), O
(12.2), S (12.0)

2 - t e t r a d e c y l - 3 - m e t h y l i m i d a z o l i u m
bis(trifluoromethanesulphonyl) imide: ¹H NMR
(CDCl₃, 500MHz): δ (ppm) 0.85 (t, 3H) J=0.03
Hz, 1.23 (d, 22H), 1.74 (d, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.10

(WAT) وجود دارد. مهم‌ترین این روش‌ها، اندازه‌گیری دمای انتقال فاز هنگامی که بلور واکس تشکیل می‌شود که به این روش گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) گفته می‌شود و روش میکروسکوپی نوری قطبیده (POM) برپایه چرخش نوری بلور واکس است. این در حالی است که هیدروکربن مایع از چنین ویژگی برخوردار نیست.

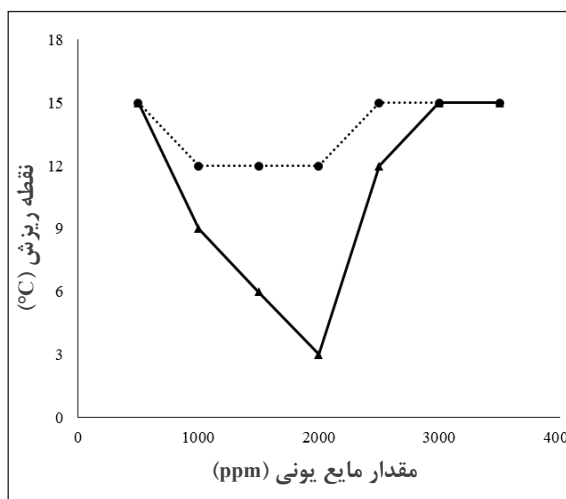
مقداری که برای دمای ظهور بلور واکس به دست می‌آید، به روش مورد استفاده وابسته است. برای مثال، روش میکروسکوپی می‌تواند بلورهای خیلی کوچک را شناسایی کند. در حالی که، سامانه‌هایی که در آن‌ها از چشم غیر مسلح استفاده می‌شود، بلورهای درشت‌تر مشاهده می‌شود.

در این پژوهش، برای اندازه‌گیری تاثیر افزایش مایع یونی بر تشکیل بلور واکس از روش DSC و دستگاه پرکین المر (PerkinElmer DSC) سری 800 ساخت آمریکا استفاده شد. نمونه در سل ویژه تحت و تحت فشار اتمسفر نیتروژن از دمای اتاق تا دمای 60°C گرم شد. سپس، از این دما تا صفر درجه با کاهش هر 1°C در دقیقه فرایند بلوری شدن پویا شد. از میکروسکوپ نوری متقاطع قطبی نیز برای ریخت‌شناسی بلورهای موم در نفت خام با و بدون افزودنی استفاده شد. برای این کار، میکروسکوپ OLYMPUS BX51 ساخت ژاپن به کار گرفته شد. نور قطبی اجازه می‌دهد تا بلورهای موم به عنوان نقاط روشن در زمینه سیاه و سفید برجسته شوند. این روش، می‌تواند بالاترین مقدار WAT را برای نفت خام فراهم کند. در این روش، میکروسکوپ به حمام مجهز به گرم‌کن و سردکن نمونه است. حمام THMS600 ساخت شرکت لینکام به کار گرفته شد، که نمونه نفت خام را می‌تواند با سرعت ثابت خنک کند. نمونه‌های نفت خام (با و بدون افزودنی) ابتدا تا 60°C گرم و به مدت 30 دقیقه در این دما برای تکمیل حلالیت ثابت ماند. سپس، نمونه بر لام شیشه‌ای قرار داده شده و یا روی آن با لام شیشه‌ای پوشانده شد. نمونه‌ها با سرعت 1°C در دقیقه با دقت و پایداری 0.1°C درجه سانتی‌گراد سرد شد. رفتار

1. Rheology 2. Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by Stabinger Viscometer 3. Shear stress
4. Shear rate

جدول ۲ نتایج تجربی نقطه ریزش و WAT برای نفت خام با و بدون افزودنی

WAT (°C)		نقطه ریزش (°C)	نمونه
DSC	POM		
۲۳٫۵	۲۳٫۶	۱۵	نفت خام بدون افزودنی
۲۳٫۰	۲۳٫۰	۱۲	نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از [C ₁₂ mim][NTf ₂]
۱۹٫۴	۱۹٫۴	۳	نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از [C ₁₄ mim][NTf ₂]



شکل ۱ نقطه ریزش نفت خام با مقادیر متفاوت [C₁₂mim][NTf₂] (خط نقطه) و [C₁₄mim][NTf₂] (خط مممتد) برپایه استاندارد ASTM D5853

مطالعات تبلور

برای بررسی دمای ظهور واکس، از روش DSC و میکروسکوپ استفاده شد. نتایج به دست آمده در جدول ۳ ارائه شده است. همان طوری که مشاهده می شود، افزایش مایعات یونی مانند هر افزودنی دیگر تاثیر زیادی در WAT نفت خام ندارد، زیرا دمای تشکیل هسته به ماهیت نفت خام بستگی دارد و مواد کاهنده ریزش می توانند فقط از گسترش منظم شبکه بلور جلوگیری کنند.

مطالعات تشکیل بلور با میکروسکوپ

در اینجا مقادیر WAT زمانی تعیین شد که نخستین بلورهای

(q, 2H), 7.33 (d, 2H), 8.70 (s, 1H). C₂₀H₃₅F₆N₃O₄S₂ (559.630): calculated C (42.9), H (6.3), N (7.5), O (11.4), S (11.5); found C (43.1), H (6.5), N (7.4), O (12.5), S (11.9)

کاهش نقطه ریزش

اثر مایع های یونی تهیه شده [C₁₂mim][NTf₂] و [C₁₄mim][NTf₂] بر نقطه ریزش نفت خام در جدول ۲ داده شده است. هر دو مایع یونی در کاهش نقطه ریزش مؤثر بوده اند و با افزایش غلظت مایع یونی، نقطه ریزش کاهش می یابد تا جایی که غلظت به ۲۰۰۰ ppm می رسد. در مقایسه دو مایع یونی، [C₁₄mim][NTf₂] بهترین نتیجه را داشت و نقطه ریزش را با غلظت های ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ppm به ترتیب به مقدار ۶ و ۳ °C کاهش داد، در حالی که [C₁₂mim][NTf₂] در غلظت های ۲۵۰ و ۲۰۰۰ ppm نقطه ریزش را به ۱۲ °C کاهش داد.

هر دو مایع یونی در غلظت های بیشتر از ۲۰۰۰ ppm نقطه ریزش را کمتر کاهش می دهند. افزایش بیشتر غلظت مایع یونی منجر به افزایش واکس بیشتر سامانه و در نتیجه موجب عملکرد عکس می شود. همچنین، بالا بودن نقطه ذوب مایعات یونی موجب رسوب مقادیر اضافی مایع یونی با کاهش دما می شود. به بیان دیگر، هر دو عامل موجب افزایش نقطه ریزش در غلظت های بالاتر می شوند.

طول های متفاوت زنجیره های جانبی آلکیل می توانند مکان های مطلوب تری برای جذب بلورهای موم ایجاد کنند. تفاوت بین مایعات یونی در کاهش نقطه ریزش در شکل ۱ نشان داده شده است. [C₁₄mim][NTf₂] نقطه ریزش را بهتر از [C₁₂mim][NTf₂] کاهش داده زیرا زنجیره جانبی طولانی تر آلکیل می تواند با مولکول های واکس نفت خام واکنش نشان دهد و بلور جانبی تشکیل می دهند که موجب بهم ریختگی نظم در ساختار شبکه بلورهای واکس شده و نقطه ریزش را کاهش می دهند.

شبکه بلورها همکاری می‌کنند برای تشکیل بلورهای جدا از هم همکاری کنند. در مرحله نخست، حلقه‌های آروماتیکی ایمیدازولیم مایع یونی می‌توانند با آسفالتین موجود در نفت خام با نیروهای جاذبه $\pi - \pi$ ارتباط برقرار کند. در مرحله دوم، تجمع آب‌گریزی بین و داخل مولکولی زنجیره‌های جانبی آلکیل برقرار می‌شود. زنجیره‌های جانبی آلکیل مایع یونی که کامل با پارافین در تعامل نیستند، برای جذب پارافین از مکان‌های با زنجیره کوتاه‌تر که در دسترس هستند، جذب شده تا با کاهش دما بتوانند بلورهای بزرگ ایجاد کنند [۲۱]. بنابراین، آن‌ها با ایجاد بلور جانبی با پارافین واکس‌های موجود در نفت خام، در رشد بلورهای واکسی نفت اختلال ایجاد می‌کنند و در نتیجه نفت خام با افزودنی، در دماهای پایین‌تر سیالیت خود را حفظ می‌کند. این برهم‌کنش‌ها در نتیجه تغییر ریخت بلور واکس اتفاق می‌افتد. پس از تغییر شکل، این بلورها نمی‌توانند به‌طور عادی مراحل تجمع را طی کنند و نقطه ریزش به تعویق می‌افتد.

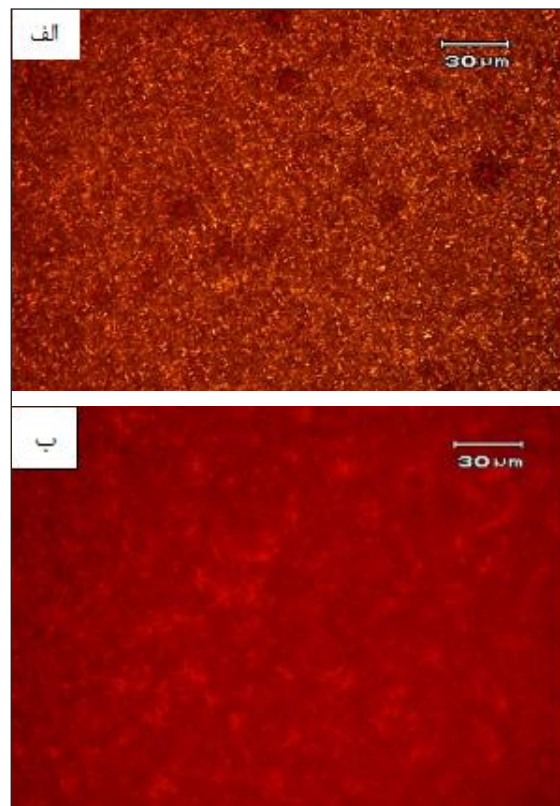
مطالعات رفتار گرمایی نمونه با روش DSC

روش DSC دقت و صحت بالایی دارد و اطلاعات زیادی در مرحله حل‌شدن می‌دهد. در دمای WAT که در آن بلورهای واکس ظاهر می‌شوند، هم‌زمان در تجزیه DSC نمودار صعود کرده و پیکی ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده تغییر فاز است. روش DSC تاکنون توسط پژوهشگران زیادی برای بررسی رفتار واکس در حال جامدشدن و برهم‌کنش بین افزایش و واکس مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴، ۳۶ و ۳۷].

در دمای WAT جریان گرما^۱ به علت رسوب بلورهای واکس به‌طور مشخصی افزایش می‌یابد و تغییر فازی در این دما رخ می‌دهد. دمای WAT نخستین دمای آغاز تغییر فاز در نظر گرفته می‌شود. نمودارهای DSC نفت خام با و بدون افزودنی در شکل ۳ ارائه شده است. در هر سه نمودار دو پیک مجزا وجود دارد که نمایانگر دو مرحله بلوری‌شدن هستند که علت آن حضور انواع

موم پارافین با بزرگنمایی ۲۰ برابر بصری شناسایی شدند. تصویر میکروسکوپی POM در شکل ۲ آورده شده است.

شکل ۲-الف، نشان می‌دهد که بلورهای واکس نفت خام خالص به شکل سوزنی هستند که دارای سطح واکسی بلوری عالی با انرژی سطح بالایی هستند. با کاهش دما، بلورهای واکس به یکدیگر وصل می‌شوند تا ساختار ژل را تشکیل دهند. بنابراین، سیالیت نفت خام در دمای پایین‌تر بدتر می‌شود. از طرف دیگر، با حضور $[C_{14}mim][NTf_2]$ به مقدار ۲۰۰۰ ppm (شکل ۲-ب)، بلورهای بزرگ کروی جدا از هم قابل تشخیص است که با مطالعات پیشین همخوانی دارند [۳۵].



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی نفت خام (الف) و نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از $[C_{14}mim][NTf_2]$ (ب) در دمای ۱۵ °C

در اینجا ممکن است برخی از نیروهای مولکولی که برای رشد

1. Heat flow

شارش‌شناسی

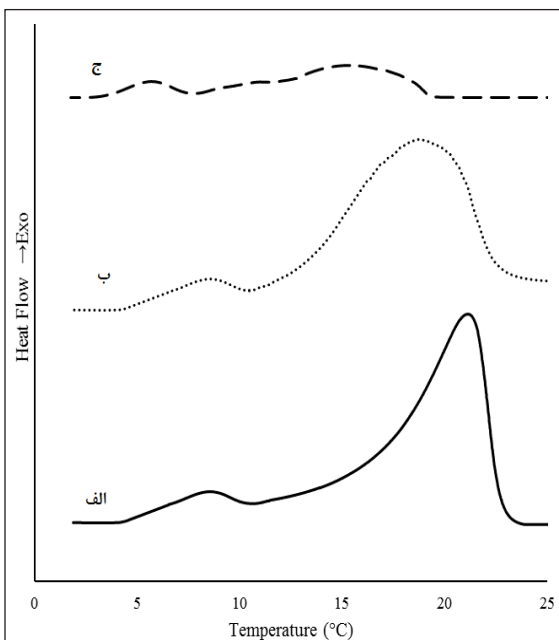
یکی از اهداف اصلی اندازه‌گیری‌های شارش‌شناسی، بررسی توانایی سیالات در مقابل تغییرات ساختاری طی جریان برشی ساده است. برای انجام آزمون‌های شارش‌شناسی، به ازای تغییر افزایشی سرعت برش از 0.10 تا 100 s^{-1} ، داده‌های گرانروی و تنش برشی به‌دست آمد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، با افزودن مایعات یونی به نفت خام، به‌راحتی این نفت خام می‌تواند در 6°C و بالاتر جریان یابد. همچنین، گرانروی به مقادیر کم کاهش می‌یابد. این داده‌ها نشان می‌دهد که مایعات یونی افزوده شده به نفت خام موجب کاهش گرانروی و تنش برشی در مقایسه با نفت خام بدون افزودنی می‌شوند. این عامل‌ها در نفت خام مخلوط شده با $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ بیشتر از $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ کاهش می‌یابد. هرچندکه، این تفاوت بین مایعات یونی در دمای کم، قابل توجه نبود. دلیل بازدهی بیشتر در مورد $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ را می‌توان به تعامل بین زنجیره آلکیل طولانی‌تر مایعات یونی با آسفالتین‌های پراکنده در اطراف بلورهای واکس دانست که سدی برای تجمع بلور موم ایجاد کرده و مانع رشد آن می‌شود. افزودن بر این مایع یونی با زنجیره آلکیل طولانی‌تر که سر غیرقطبی بزرگتر دارد، با زنجیره‌های واکس بهتر می‌تواند بلور ایجاد کند و مانع چسبیدن سایر بلورهای واکس به آن می‌شود و بلورهای واکس را به‌صورت ذرات کوچک پراکنده می‌کند.

جدول ۳ گرانروی نفت خام بدون افزودنی و با افزودنی در دماهای متفاوت

گرانروی (mPa.s)		نفت خام	دما ($^\circ\text{C}$)
نفت خام + ۲۰۰۰ ppm $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	نفت خام + ۲۰۰۰ ppm $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$		
۱۲۶۰	۱۸۹۶	۲۱۴۰	۶
۱۱۰۱	۴۰۱۲	۸۷۳۰	۱۵
۰٫۰۸	۰٫۱۵	۰٫۲۹	۲۵
۰٫۰۷	۰٫۰۶	۰٫۰۶	۳۵
۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۴۵

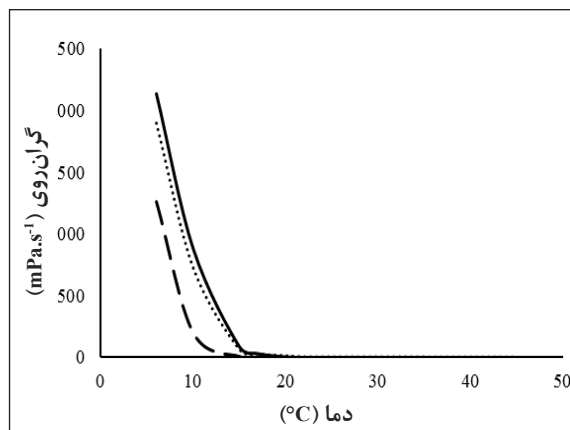
گسترده‌ای از واکس در بستر نفت خام است.

WAT در نفت خام با $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ و $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ به ترتیب در دماهای 41°C و 75°C کمتر از نفت خام بدون افزایش است. مقایسه نتایج به‌دست آمده از این دو مایع یونی نشان می‌دهد که $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ بازده بهتری نسبت به دیگری دارد. با توجه به اینکه تنها تفاوت آن‌ها در طول زنجیر آلکیلی است، می‌توان نتیجه گرفت که هر چه شاخه آلکیلی بلندتر باشد، مولکول بیشتر با مولکول‌های واکس برهم‌کنش داده و نقطه ریزش و نقطه ظهور واکس به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. همچنین، پیک ظاهرشده در نمونه بدون افزایش واضح‌تر است و پیک دوم نیز پس از افزودن مایعات یونی به دمای پایین‌تر جابه‌جا شده است. این نتایج بیانگر آن است که افزایش مایع یونی، فرایند رسوب واکس را تغییر داده و زمان رسوب را طولانی‌تر می‌کند و موجب بهبود سیالیت نفت خام می‌شود.



شکل ۳ نمودارهای DSC در حالت نفت خام (الف)، نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (ب) و نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (ج)

گرفتند. نقطه ریزش در نفت خام به ترتیب با افزودن ۲۰۰۰ ppm از $[C_{12}mim][NTf_2]$ و $[C_{14}mim][NTf_2]$ به ترتیب به ۱۲ و ۳ °C کاهش یافت. تأثیر مایع یونی در کاهش نقطه ریزش و بررسی تأثیر آن بر رشد بلورهای واکس و رفتار پارافین‌های واکسی در فرایند تشکیل بلور با روش‌های DSC و POM بررسی شد. ترکیبی از روش‌های DSC و POM امکان بررسی اثر موادکاهنده نقطه ریزش بر مقادیر WAT و رشد ذرات را فراهم می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که مایعات یونی استفاده شده در این پژوهش، اندازه بلور واکس را کاهش می‌دهد و تشکیل پلاکت‌های بلوری را به تعویق انداخته و به دماهای پایین‌تری ماکول می‌کند. در نتیجه، دمای نقطه ریزش کاهش می‌یابد. افزون بر این، رفتار سیالیت نفت خام خالص و با افزودنی، بررسی شد. با افزودن مایعات یونی کاهش گرانروی تا ۷۳٪ در دمای ۲۳٫۵ °C و ۸۷٪ در دمای ۱۵ °C اتفاق افتاده است.



شکل ۴ گرانروی بر حسب دما نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از $[C_{12}mim][NTf_2]$ (نقطه چین) و نفت خام + ۲۰۰۰ ppm از $[C_{14}mim][NTf_2]$ (خط چین)

نتیجه‌گیری

مایعات یونی $[C_{12}mim][NTf_2]$ و $[C_{14}mim][NTf_2]$ به‌عنوان کاهنده نقطه ریزش در نفت خام ایران مورد استفاده قرار

مراجع

- [1] Farimani, S.K.; Vafaie Sefti, M.; Masoudi, S.; Journal of Petroleum Research 24, 89-99, 2014.
- [2] Jafari Behbahani, T.; Miran Beighi, A.A.; Ghanbari, B.; Iranian Chemical Engineering Journal 14(80), 22-28, 2015.
- [3] Yip, Y.H.; Soh, A.K.; Foo, J.J.; Chemical Engineering Research and Design 126, 172-187, 2017.
- [4] Rehan, M.; Nazami, A.; Taylan, O.; Al-Sasi, B.O.; Demirbas, A.; Petroleum Science and Technology 34(9), 799-804, 2017.
- [5] Huang, H.; Wang, W.; Peng, Z.; Ding, Y.; Li, K.; Li, Q.; Gong, J.; Fuel 221, 257-268, 2018.
- [6] Ehsani, M.R.; Farazmand, S.; Shadman, M.M.; Iranian Journal of Chemical Engineering 35(3), 115-126, 2016.
- [7] Moradi, A.M.; Heravi, M.M.; Oskoei, A.H.; Mahmoodi, A.S.; Eskandari, M.; Journal of Petroleum Research 23(74), 144-150, 2013.
- [8] Liu, T.; Fang, L.; Liu, X.; Zhang, X.; Fuel 143, 448-454, 2015.
- [9] Xie, M.; Chen, F.; Liu, J.; Yang, T.; Yin, S.; Lin, H.; Xue, Y.; Han, S.; Fuel 255, 1-9, 2019.
- [10] Sanchez-Minero, F.; Ancheyta, J.; Silva-Oliver, G.; Flores-Valle, S.; Fuel 110, 318-321, 2013.
- [11] Duncke, A.C.; Marinho, T.O.; Barbato, C.N.; Freitas, G.B.; Oliveira, M.C.K.; Nele, M.; Energy and Fuels 30, 3815-3820, 2016.
- [12] Suryanarayana, I.; Rao, S.R.; Duttachaud-

- hury, B.; Saikia, B.K.; Fuel 69(12), 1546-1551, 1990.
- [13] Sharma, S.; Mahto, V.; Sharma, V.P.; I&EC research 53(12), 4525-4533, 2014.
- [14] Mendes, R.; Vinay, G.; Ovarlez, G.; Coussot, P.; Journal of Rheology 59 (3), 703-732, 2015.
- [15] Soto-Castruita, E.; Ramirez-González, P.V.; Martinez-Cortés, S.E.; Energy and Fuels 29(5), 2883-2889, 2015.
- [16] Ashbaugh, H.S.; Radulescu, A.; Prud'Homme, R.K.; Schwahn, D.; Richter, D.; Fetters, L.J.; Macromolecules 35(18), 7044-7053, 2002.
- [17] Japper-Jaafar, A.; Bhaskoro, P.T.; Mior, Z.S.; J. Pet. Sci. Eng. 147, 672-681, 2016.
- [18] Taheri-Shakib, A.M.; Shekarifard, A.; Naderi, H.; J. Pet. Sci. Eng. 161, 530-540, 2018.
- [19] Al-Sabagh, A.M.; Betiha, M.A.; Osman, D.I.; Hashim, A.I.; El-Sukkary, M.M.; Mahmoud, T.; Energy and fuels 30(9), 7610-7621, 2016.
- [20] Ren, Y.; Fang, L.; Chen, Z.; Du, H.; Zhang, X.; I&EC research 57(25), 8612-8619, 2018.
- [21] Yang, F.; Zhao, Y.; Sjöblom, J.; Lu, L.; Paso, K.G.; J. Dispers. Sci. Technol. 36(2), 11161-11166, 2015.
- [22] Lei, Y.; Han, S.; Zhang, J.; Bao, Y.; Yao, Z.; Xu, Y.; Energy and fuels 28(4), 2314-2321, 2016.
- [23] He, C.; Ding, Y.; Chen, J.; Wang, F.; Gao, C.; Zhang, S.; Yang, M.; Fuel 167, 40-48, 2016.
- [24] Soliman, E.A.; Elkatory, M.R.; Hashem, A.I.; Ibrahim, H.S.; Fuel, 216, 898-907, 2018.
- [25] Zhao, Z.; Xue, Y.; Xu, G.; Zhou, J.; Lian, X.; Liu, P.; Chen, D.; Han, S.; Lin, H.; Fuel 193, 65-71, 2017.
- [26] Yang, F.; Yao, B.; Li, C.; Shi, X.; Sun, G.; Ma, X.; Fuel 207, 204-213, 2017.
- [27] Goossens, K.; Lava, K.; Bielawski, C.W.; Binnemans, K.; Chem. Rev. 116(8), 4643-4807, 2016.
- [28] Ahmadi, A.; Fateminassab, F.; Mehdizadeh, A.; Journal of Applied Research in Chemistry 10(4), 49-58, 2017.
- [29] Yousefi, M.; Goodarzi, V.; Abdouss, M.; Miran Beigi, A.A.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(2), 89-99, 2018.
- [30] Kuzmić, A.; Radošević, M.; Bogdanić, G.; Srića, V.; Vuković, R.; Fuel 87(13-14), 2943-2950, 2008.
- [31] Li, L.; Guo, X.; Adamson, D.H.; Pethica, B.A.; Huang, J.S.; Prud'homme, R.K.; Ind. Eng. Chem. Res. 50, 316-321, 2011.
- [32] Hazrati, N.; Abdouss, M.; Miran Beigi, A.A.; Pasban, A.A.; Rezaei, M.; J. Chem. Eng. Data. 62(10), 3084-3094, 2017.
- [33] Parajó, J.J.; Teijeira, T.; Fernández, J.; Salgado, J.; Villanueva, M.; The Journal of Chemical Thermodynamics 112, 105-113, 2017.
- [34] Xu, J.; Xing, S.; Huiqin, Q.; Chen, S.; Wei, X.; Zhang, R.; Li, L.; Guo, X.; Fuel 103, 600-605, 2013.
- [35] Pedersen, K.S.; Rønningsen, H.P.; Energy Fuels 17(2), 321-328, 2003.
- [36] Wu, Y.; Ni, G.; Yang, F.; Li, C.; Dong, G.; Energy Fuels 26(2), 995-1001, 2012.
- [37] Liu, T.; Fang, L.; Liu, X.; Zhang, X.; Dong, G.; Fuel 143, 448-454, 2015.

Experimental study of pour point and improving the rheological properties of Crude Oil using imidazolium-based ionic liquids

Ali Asghar Pasban^{1,*}, Ali Akbar Miran Beigi², Nastran Hazrati³, Majid Abdos⁴

1. Instructor of Chemical Engineering, Petroleum Refining and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Petroleum Refining and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
3. Ph.D in Applied Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
4. Prof. of Organic Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Received: November 2017, Revised: March 2017, Accepted: March 2017

Abstract: In this research, fluidity of crude oil at low temperatures was investigated on several Iranian oil samples by using two imidazolium-based ionic liquids (ILs). Both ILs have high solubility in crude oil. A 2000 ppm solution of $[C_{14}mim][NTf_2]$ exhibited more ability in decreasing pour point down to 12 °C. Wax crystals nucleation and growth were studied before and after of the addition of ILs. The results revealed that both the studied ILs could significantly decrease pour point of samples via delay in nucleation mechanism of wax crystals. Furthermore, in the presence of ILs rheological behavior of tested crude oils was improved. Besides, the viscosity at 23.5 °C and 15 °C was decreased 73% and 87%, respectively.

Keywords: Crude oil, Ionic liquids, Pour point depressant, Wax appearance temperature