

## تهیه و شناسایی چهار مایع یونی آب‌دوست و کاربرد آن‌ها در ازدیاد برداشت نفت

مریم یوسفی<sup>۱</sup>، وهاب‌الدین گودرزی<sup>۲</sup>، مجید عبدوس<sup>۳\*</sup>، علی ناصری<sup>۴</sup> و علی‌اکبر میران بیگی<sup>۵</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
- ۲- استادیار مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی کاربردی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران
- ۳- استاد شیمی آلی، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
- ۴- استادیار مهندسی شیمی، گروه ازدیاد برداشت نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
- ۵- دانشیار شیمی تجزیه، گروه ارزیابی نفت خام، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۵، بازنگری: آذر ۱۳۹۵، پذیرش: بهمن ۱۳۹۵

**چکیده:** در سال‌های اخیر، تزریق آب، یکی از روش‌های ازدیاد برداشت نفت (EOR)، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند زمانی مؤثرتر خواهد بود که آب تزریق شده، همراه با افزودنی‌هایی که منجر به کاهش کشش بین سطحی یا تغییر ترشوندگی شوند، غنی شود. در این پژوهش، چهار مایع یونی آب‌دوست تهیه و با استفاده از <sup>1</sup>HNMR و تجزیه عنصری CHN شناسایی شدند. این مایع‌های یونی شامل ۱- (اکتیل، دودسیل و تترادسیل) -۳- متیل ایمیدازولیم کلرید هستند. افزون بر این، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند چگالی، گرانشی، ضریب شکست و pH در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰ °C اندازه‌گیری شد. این مواد، به عنوان افزودنی برای کاهش کشش بین سطحی در فرایند تزریق آب مورد استفاده قرار گرفتند. غلظت بحرانی میسل (CMC) و کشش بین سطحی (IFT) مابین آب دریای غنی‌شده با مایع یونی و نفت خام به عنوان تابعی از غلظت مایع یونی، به دست آمد. نتایج نشان داد که با توجه به کاهش کشش بین سطحی و مقدار مصرف بسیار کم، مایع‌های یونی می‌توانند انتخاب خوبی برای فناوری EOR باشند. هر چه طول زنجیره آلکیل در بخش کاتیونی مایع یونی بلندتر باشد، مقادیر IFT و CMC کاهش می‌یابند. به طوری که، تنها با مصرف ۵۰ ppm از [C<sub>14</sub>mim][Cl] مقدار کشش بین سطحی به ۰.۶۵ mN.m<sup>-1</sup> رسید.

**واژه‌های کلیدی:** مایع‌های یونی آب‌دوست، کشش بین سطحی، غلظت بحرانی میسل، ازدیاد برداشت نفت

### مقدمه

تولید شود. روش‌های ازدیاد برداشت، برای بازیافت مقادیر زیاد نفت خام که در حفره‌های سنگ مخزن به دام افتاده‌اند و با روش‌های رایج برداشت نمی‌شوند، توسعه یافته است [۴ تا ۸]. به دلیل نیمه عمر برداشت میادین نفتی ایران و منطقه و با افت فشار مخزن، فرایندهای ازدیاد برداشتی از قبیل تزریق آب و یا گاز برای این

با توجه به کاهش منابع نفتی در دسترس، افزایش تقاضای جهانی و قیمت بالای نفت، فناوری‌های نوین ابداع شده‌اند تا بیشترین مقدار نفت از مخازن استخراج شود [۱ تا ۳]. تنها ۲۰ تا ۳۵ درصد از نفت به صورت درجا می‌تواند با انرژی طبیعی مخزن

قیمت و سمیت بالای ماده فعال در سطح، مقدار دوز مصرفی زیاد آن‌ها و بسیاری از اثرات جانبی دیگر، از دو گروه مایع‌های یونی به‌عنوان افزودنی‌های مقرون به‌صرفه و سبز در فرایند تزریق آب استفاده شد. مایع‌های یونی نمک‌های مذابی هستند که جایگزینی مناسب برای حلال‌های آلی هستند، به‌طوری‌که امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۲۰]. رایج‌ترین مایع‌های یونی شامل کاتیون‌های آلی و آنیون‌های آلی یا معدنی هستند که با تغییر نوع یون‌ها در آنیون و کاتیون ویژگی مایع یونی برای یک کاربرد خاص تغییر می‌کند. مایع‌های یونی ویژگی‌های منحصر به فردی در زمینه‌های متفاوت از قبیل صنعت نفت، فعالیت زیستی، مهندسی مواد، الکتروشمی و غیره دارند [۲۱ تا ۲۵]. از جمله ویژگی قابل توجه مایع‌های یونی می‌توان به پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، فشار بخار کم، اشتعال ناپذیری، نقطه ذوب پایین و رسانایی الکتریکی بالا اشاره کرد [۲۶ تا ۲۹].

کاربرد مایع‌های یونی در صنعت نفت، از پالایش نفت خام گرفته تا جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین و پارافین در نفت خام و تولید فراورده‌های با ارزش پتروشیمیایی، بسیار گسترده است [۲۲]. مایع‌های یونی به لحاظ ساختار مولکولی‌شان که تشکیل شده از شاخه آلکیل بلند در دم و حلقه ایمیدازول در سر هستند، ویژگی ماده‌های فعال در سطح کاتیونی را نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر، بسیاری از پژوهشگران از مایع‌های یونی به‌عنوان ماده فعال در سطح در ازدیاد برداشت نفت استفاده کردند. بنزاگوتا<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۴ از مایع‌های یونی به نام آموانگ<sup>۲</sup> که شامل آمونیم‌های غیرحلقه‌ای است، به‌منظور کاهش IFT در فرایند ازدیاد برداشت استفاده کردند [۳۰]. در سال ۲۰۱۵، بین-داهبگ<sup>۳</sup> و همکارانش ۹ مایع یونی بر پایه آمونیم و فسفونیم را به‌عنوان ماده فعال در سطح مورد بررسی قرار دادند. سپس، حالیت آن‌ها را در ترکیب‌های متفاوت محلول نمکی، پایداری گرمایی و توانایی کاهش سطحی بین فاز آبی و نفتی را مطالعه کردند [۲]. زین‌العابدینی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ تاثیرهای دو گروه متفاوت مایع‌های یونی (ایمیدازولیم و پیریدیمیم) در کاهش

میادین نفتی پیشنهاد می‌شوند. از بین این دو فرایند، تزریق آب اغلب به‌عنوان انتخاب برتر مورد نظر مهندسیین مخزن قرار گرفت. بنابراین، با دانستن این پیش فرض که سیلاب‌زنی در مقیاس میدان نفتی فرایندی بسیار پرهزینه و به‌لحاظ عملیاتی سنگین است، می‌بایستی همواره در پی افزایش بازده عملکرد ناشی از تزریق آب به میدان باشیم. رایج‌ترین روش‌های به‌کارگرفته شده برای بهبود بهره‌وری از مخازن، شامل دو طبقه‌بندی اصلی تزریق امتزاج‌پذیر و امتزاج‌ناپذیر است [۹ تا ۱۱]. در میان این فناوری‌ها، روش تزریق آب (تزریق امتزاج ناپذیر) فرایند موثری است که یک یا چند ماده شیمیایی به منظور بهبود کارایی جاروب‌زنی و به حرکت درآوردن نفت به دام افتاده در مخازن، به آب تزریقی افزوده می‌شوند [۱۲ تا ۱۵]. کاهش کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی برای بهبود عدد موینگی دو سازوکار اصلی در به‌کارگیری آب تزریقی غنی‌شده با مواد شیمیایی هستند که منجر به افزایش برداشت نفت می‌شوند [۱۶ تا ۱۷]. ارتباط بین عدد موینگی و کشش بین سطحی در معادله ۱ آورده شده است. در این معادله  $u$  سرعت سیال جابه‌جا کننده،  $\mu$  گرانشی سیال جابه‌جا کننده و  $\sigma$  کشش بین سطحی نفت و سیال است [۱۸].

$$N_C = \frac{u \times \mu}{\sigma} \quad (1)$$

بر اساس معادله ۱، کشش بین سطحی یکی از عامل‌های مهم و قابل تغییر برای افزایش عدد موینگی است. در نتیجه افزایش عدد موینگی، کشش بین سطحی سامانه نفت/آب کاهش یافته و از این طریق منجر به حرکت نفت باقی‌مانده و بهبود فرایند ازدیاد برداشت می‌شود. سیلاب‌زنی با مواد شیمیایی و افزودنی‌هایی از قبیل ماده فعال در سطح برای بهبود فرایند سیلاب‌زنی با آب کاربرد فراوانی دارد. ماده فعال در سطح با افزایش گرانشی آب تزریقی، منجر به کنترل تحرک‌پذیری آب شده و کارایی جاروب کردن آن را بهبود می‌بخشد. لازم به ذکر است که ماده‌های فعال در سطح رایج، توانایی تحمل شرایط دمایی و شوری بالای مخزن را در حد مطلوب ندارند [۱۹]. همچنین، در این پژوهش به دلیل

1. Benzagouta 2. Ammoeng 3. Bin-Dahbag

کلرو تترادکان با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک خریداری و پیش از استفاده تقطیر شدند. دی‌اتیل اتر  $\leq 99\%$  و نقره نیترات  $\leq 99\%$  نیز از شرکت مرک خریداری و بدون آماده‌سازی اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. گاز نیتروژن از شرکت رهام خریداری شد. ویژگی فیزیکی نفت خام مورد استفاده که از یکی از میدان‌های نفتی ایران به‌دست آمده بود در جدول ۱ و نتیجه تجزیه شیمیایی آب دریا در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱ ویژگی فیزیکی نفت مورد استفاده

ویژگی	نفت خام
چگالی نفت باقی‌مانده در شرایط محیطی (g/lit)	۰٫۹۱۳۵
جرم مولکولی (g/mol)	۲۹۸
گرانروی در شرایط محیطی (cP)	۴٫۲۳۲۵
*API°	۲۳٫۲۵۰۰

\* چگالی نفت در واحد API که به‌وسیله مؤسسه نفت آمریکا (American petroleum institute) تعریف شده، بیان می‌شود.

جدول ۲ تجزیه شیمیایی آب دریا

مقدار (ppm)	اجزای موجود
۵۰۰	کلسیم
۱۶۴۲	منیزیم
۱۲۶۵۰	سدیم
۴۶۰	پتاسیم
۰٫۱	لیتیم
۰٫۶	باریم
۴٫۷	استرانسیم
< ۰٫۰۵	آهن
۲۳۰۴۲	کلرید
۴	کربنات
۹۲	بیکربنات
۳۷۰	سولفات
۲	سولفید
۴۳۷۸۸	TDS

#### دستگاه‌ها

دستگاه طیف‌سنج <sup>1</sup>HNMR مدل (Bruker Avance 500 MHz)

کشش بین سطحی آب و نفت مورد بررسی قرار دادند [۱۶]. همچنین، در سال ۲۰۱۲ لاگو<sup>۱</sup> و همکارانش از مایع‌های یونی بر پایه فسفونیم به‌عنوان جایگزینی مناسب برای ماده‌های فعال در سطح رایج استفاده کردند [۹].

در این کار پژوهشی، چهار مایع یونی آب‌دوست بر پایه ایمیدازولیم تهیه و با استفاده از <sup>1</sup>HNMR و تجزیه عنصری CHN شناسایی شدند. این چهار مایع یونی که چهار زنجیره آلکیلی متفاوت و یک آنیون مشترک دارند، عبارت‌اند از: [C<sub>14</sub>mim][Cl]، [C<sub>12</sub>mim][Cl]، [C<sub>10</sub>mim][Cl] و [C<sub>8</sub>mim][Cl]. لازم به ذکر است که [C<sub>10</sub>mim][Cl] و [C<sub>8</sub>mim][Cl] مایع هستند. ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن‌ها از قبیل چگالی، گرانروی، ضریب شکست و pH در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰°C اندازه‌گیری و تاثیرهای دما و طول زنجیره آلکیل بر ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بررسی شد. در ادامه، کاربرد مایع‌های یونی تهیه شده در کاهش کشش بین سطحی نفت و آب تزریقی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های پیشین نشان داد که تاکنون تأثیر مایع‌های یونی بر کشش بین سطحی آب سازند و نفت خام بررسی شده است. در این پژوهش، اندازه‌گیری کشش بین سطحی آب تزریقی (که به‌طور معمول آب دریا است) و نفت خام به‌عنوان گزینه برتر در فرایند تزریق آب مطرح شده است. تاثیرهای غلظت مایع یونی و طول زنجیره آلکیل بر کاهش کشش سطحی نفت خام / آب بررسی شد. افزون بر آن غلظت بحرانی میسل (CMC)، به‌عنوان تابعی از کارایی مایع‌های یونی به‌عنوان ماده فعال در سطح برای تمامی مایع‌های یونی به‌دست آمد. به این منظور، محلول‌هایی از مایع‌های یونی و آب دریا تهیه و مقادیر IFT بین محلول‌های مایع یونی و نفت خام اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های IFT در غلظت‌های متفاوت مایع یونی، در فشار و دمای محیط بررسی شد.

#### بخش تجربی

##### مواد شیمیایی

۱- متیل ایمیدازول، ۱- کلرو اکتان، ۱- کلرو دودکان و ۱-

1. Lago

شد. درجه‌بندی این دستگاه با ایزوپروپیل الکل و آب در دماهای متفاوت انجام شد. سرانجام، برای اندازه‌گیری pH، محلول‌های آبی ۱٪ از مایع یونی تهیه و از دستگاه Metrohm مدل CH 9101 Herisau استفاده شد. درجه‌بندی این دستگاه نیز در فواصل زمانی معین با استفاده از بافرهای متفاوت pH، انجام شد.

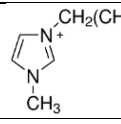
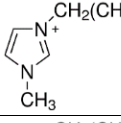
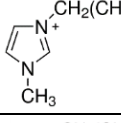
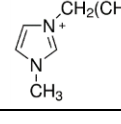
#### روش‌ها

##### تهیه مایعات یونی

برای تهیه مایع‌های یونی، ۰٫۱ مول از متیل ایمیدازول تقطیر شده را با مقدار مول اضافی (۰٫۱۱ mol) از ۱- کلرو آلکان (۱- کلرو اکتان، ۱- کلرو دکان، ۱- کلرو دودکان و ۱- کلرو تترا دکان) بدون هیچ حلالی، در یک بالن ته گرد مجهز به کندانسور و همزن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط کرده و به مدت ۷۲ تا ۱۲۰ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن گرما داده شد. سپس، این مخلوط تا دمای اتاق سرد و به منظور حذف واکنشگرهای واکنش نداده، سه بار با مقدار ۵۰ میلی‌لیتر از دی‌اتیل اتر شسته شد. به منظور تبخیر تمامی حلال‌ها، فراورده‌های نهایی به مدت ۴۸ ساعت تحت آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند [۳۱]. سرانجام، مقدار

و دستگاه تجزیه عنصری CHN مدل (Vario Max Elementar) برای اثبات مقدار خلوص مایع‌های یونی تهیه شده، استفاده شدند. کشش بین سطحی بین محلول‌های مایع یونی و نفت خام با استفاده از روش قطره معلق و دستگاه KRUSS مدل (KRUSS, SITE-100) اندازه‌گیری شد. مقدار آب و کلر در مایع‌های یونی به ترتیب با دستگاه‌های کارل فیشر مدل 851 Titrandو Metrohm و دستگاه Metrohm مدل CH 9101 Herisau به روش پتانسیل‌سنجی<sup>۱</sup> تعیین شد. برای اندازه‌گیری مقادیر خاکستر در مایع‌های یونی، دستگاه کوره الکترونیکی مدل Thermo Scientific ELED FB1415M مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، از دستگاه کدورت سنج مدل Hach Q2100 برای اندازه‌گیری مقدار سولفات استفاده شد. اندازه‌گیری چگالی و گرانیروی با استفاده از دستگاه Anton Paar SVM-3000 در فشار محیط و گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰°C انجام شد. درجه‌بندی دستگاه در فواصل معین با مایع‌های مرجع با چگالی و گرانیروی مشخص در هر دما، که توسط شرکت Cannon تهیه شده بود، بررسی شد. ضریب شکست نمونه‌های تهیه شده با دستگاه شکست‌سنج<sup>۲</sup> مدل (J357, Rudolph) اندازه‌گیری

جدول ۳ ساختار شیمیایی مایعات یونی سنتز شده

جرم مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	نام اختصاری	بخش آنیونی	بخش کاتیونی	مایع یونی
۲۳۰٫۷۸	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub>	[C <sub>8</sub> mim][Cl]	Cl <sup>-</sup>		۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید
۲۵۸٫۲	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub>	[C <sub>10</sub> mim][Cl]	Cl <sup>-</sup>		۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید
۲۸۶٫۸۸	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub>	[C <sub>12</sub> mim][Cl]	Cl <sup>-</sup>		۱-دودسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید
۳۱۴٫۹۴	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub>	[C <sub>14</sub> mim][Cl]	Cl <sup>-</sup>		۱-تترا دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید

1. Potentiometry 2. Refractometer

جدول ۴ ناخالصی‌های مایع‌های یونی تهیه شده

نمونه				ناخالصی
[C <sub>14</sub> mim][Cl]	[C <sub>12</sub> mim][Cl]	[C <sub>10</sub> mim][Cl]	[C <sub>8</sub> mim][Cl]	
۳۱۰	۳۴۰	۴۸۰	۶۴۰	مقدار آب <sup>a</sup> ، ppm
۱۰۸۹۶۳	۱۲۳۶۲۸	۱۳۷۱۸۳	۱۵۲۹۱۴	کلرید <sup>b</sup> ، ppm
۱۰>	۱۰>	۱۰>	۱۰>	برومید <sup>b</sup> ، ppm
۵>	۵>	۵>	۵>	سولفات <sup>c</sup> ، ppm
۰٫۲>	۰٫۲>	۰٫۲>	۰٫۲>	فلزات سنگین <sup>c</sup> ، ppm
۰٫۰۰۱>	۰٫۰۰۱>	۰٫۰۰۱>	۰٫۰۰۱>	مقدار خاکستر <sup>d</sup> ، mass%

روش‌های آزمایش شامل a: کارل فیشر، b: پتانسیومتری، c: کدورت سنجی و d: کوره الکتریکی و گرمایشی

(3H, s), ۱٫۷۳۴ (2H, m), ۱٫۲۴-۱٫۱ (10H, m), ۰٫۷۴۵ (3H, t).  
 [C<sub>10</sub>mim][Cl]: <sup>1</sup>HNMR (۵۰۰ MHz, D<sub>2</sub>O): δH= ۹٫۲۹ (1H, s), ۷٫۷۶ (1H, s), ۷٫۷۲ (1H, s), ۴٫۱۵ (2H, t), ۳٫۸ (3H, s), ۱٫۷۲ (2H, m), ۱٫۲۳ (14H, m), ۰٫۸۲ (3H, t).

[C<sub>12</sub>mim][Cl]: <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δH= ۹٫۱۲ (1H, s), ۷٫۵۸ (1H, s), ۷٫۷۷ (1H, s), ۴٫۱ (2H, t), ۳٫۸ (3H, s), ۱٫۷۸ (2H, dd), ۱٫۳۰-۱٫۲۱ (18H, m), ۰٫۸۶ (3H, t).

[C<sub>14</sub>mim][Cl]: <sup>1</sup>HNMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δH= ۸٫۹۷ (1H, s), ۷٫۹۷ (1H, s), ۷٫۷۵ (1H, s), ۴٫۰۷ (2H, t), ۳٫۶۵ (3H, s), ۱٫۸۳ (2H, dd), ۱٫۳۴-۱٫۲ (22H, m), ۰٫۷۹ (3H, t).

ناچیزی از مایع‌های یونی به‌دست آمده با نقره نیترات مورد آزمون قرار گرفت و رسوب سفید AgCl مشاهده شد. از این‌رو، دیگر نیازی به خالص‌سازی بیشتر نبود. ساختار شیمیایی و مقدار ناخالصی‌های موجود، به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ آمده‌اند.

### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی مایع‌های یونی

مایع‌های یونی تهیه شده با استفاده از روش <sup>1</sup>HNMR و تجزیه عنصری CHN شناسایی شدند که داده‌های تجزیه عنصری در جدول ۵ آمده است.

[C<sub>8</sub>mim][Cl]: <sup>1</sup>HNMR (۵۰۰ MHz, D<sub>2</sub>O): δH= ۸٫۶۰۶ (1H, s), ۷٫۳۶ (1H, s), ۷٫۳۲۲ (1H, s), ۴٫۰۴۸ (2H, t), ۳٫۷۷۵

جدول ۵ تجزیه عنصری CHN برای مایع‌های یونی تهیه شده

% N		% H		% C		جرم مولکولی g/mol	فرمول شیمیایی	مایع یونی
تجربی	نظری	تجربی	نظری	تجربی	نظری			
۱۲٫۱۴	۱۱٫۹۸	۱۰٫۱۱	۱۰٫۰۴	۶۲٫۳۳	۶۲٫۴۵	۲۳۰٫۷۸	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> mim Cl
۱۰٫۸۲	۱۰٫۷۲	۱۰٫۷۰	۱۰٫۵۱	۶۴٫۸۰	۶۴٫۹۶	۲۵۸٫۲	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> mim Cl
۹٫۷۶	۹٫۸۲	۱۰٫۷۷	۱۰٫۸۹	۶۷٫۰۶	۶۶٫۹۸	۲۸۶٫۸۸	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> mim Cl
۸٫۸۹	۸٫۷۷	۱۱٫۰۶	۱۱٫۲۰	۶۹٫۰۱	۶۸٫۶۵	۳۱۴٫۹۴	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> mim Cl

ویژگی فیزیکی و شیمیایی مایع‌های یونی

شده است. چگالی، گرانروی، ضریب شکست و pH از روش حداقل

مربعات، معادله درجه دوم که در ادامه آمده است، پیروی می‌کنند.

$$Z = A_0 + A_1 \times T + A_2 \times T^2 \quad (2)$$

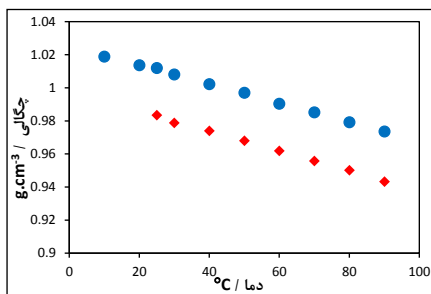
در جدول ۶ ویژگی فیزیکی و شیمیایی  $[C_8mim][Cl]$  و  $[C_{10}mim][Cl]$  در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد آورده

جدول ۶ چگالی، گرانروی، ضریب شکست و pH مایع‌های یونی تهیه شده

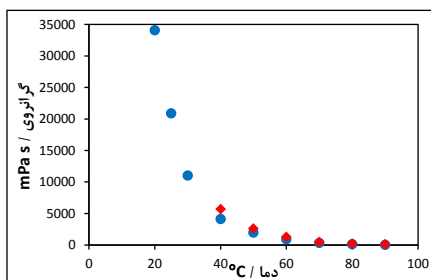
مایع یونی	دما (°C)	چگالی (g/ml)	گرانروی (mPa s)	ضریب شکست	pH
$[C_8mim][Cl]$	۱۰	۱,۰۱۸۹	-	۱,۵۱۱۶	۹,۶۲
	۲۰	۱,۰۱۳۷	۳۴۱۰۰	۱,۵۱۰۱	۹,۵۰
	۲۵	۱,۰۱۱۹	۲۰۹۰۰	۱,۵۰۸۷	۹,۴۴
	۳۰	۱,۰۰۸۱	۱۱۰۴۰	۱,۵۰۷۲	۹,۳۹
	۴۰	۱,۰۰۲۲	۴۱۳۰	۱,۵۰۴۳	۹,۲۵
	۵۰	۰,۹۹۷۰	۱۹۸۰	۱,۵۰۱۵	۹,۱۳
	۶۰	۰,۹۹۰۳	۹۴۰	۱,۴۹۸۷	۹,۰۳
	۷۰	۰,۹۸۵۲	۳۳۸	۱,۴۹۵۹	۸,۹۰
	۸۰	۰,۹۷۹۱	۱۳۷	۱,۴۹۳۴	۸,۷۷
	۹۰	۰,۹۷۳۶	۵۶	۱,۴۹۰۸	۸,۶۵
$[C_{10}mim][Cl]$	۱۰	-	-	-	۶,۴۹
	۲۰	-	-	۱,۵۰۰۲	۶,۳۸
	۲۵	۰,۹۸۳۴	-	۱,۴۹۸۸	۶,۳۱
	۳۰	۰,۹۷۸۸	-	۱,۴۹۷۱	۶,۲۳
	۴۰	۰,۹۷۳۹	۵۷۲۱	۱,۴۹۳۶	۶,۰۹
	۵۰	۰,۹۶۸۰	۲۶۴۸	۱,۴۸۹۶	۵,۹۶
	۶۰	۰,۹۶۱۹	۱۲۹۲	۱,۴۸۶۵	۵,۸۵
	۷۰	۰,۹۵۵۸	۴۸۹,۳	۱,۴۸۳۳	۵,۷۷
	۸۰	۰,۹۵۰۱	۲۴۸,۱۵	۱,۴۸۰۶	۵,۶۶
	۹۰	۰,۹۴۳۳	۱۵۲,۴۶	۱,۴۷۸۷	۵,۵۸

جدول ۷ عامل‌های موردنیاز برای معادله‌های ۲ و ۳

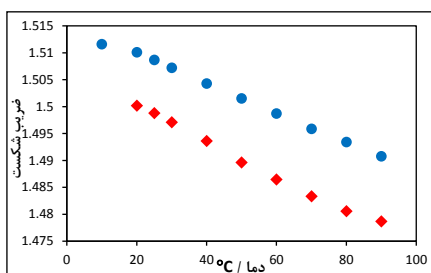
خواص فیزیکی	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
<b><math>[C_8mim][Cl]</math></b>				
چگالی (g/ml)	۱,۰۲۴۹	-۰,۰۰۰۰۶	-۲×۱۰ <sup>-۷</sup>	۰,۹۹۹۹۲
ضریب شکست	۱,۵۱۴۸	-۰,۰۰۰۰۳	-۲×۱۰ <sup>-۷</sup>	۰,۹۹۹۸۰
گرانروی (mPa s)	-۲۱,۹۹۹	۹۵۲۱/۸	-	۰,۹۹۹۶۳
<b><math>[C_{10}mim][Cl]</math></b>				
چگالی (g/ml)	۰,۹۹۷۱	-۰,۰۰۰۰۶	-۳×۱۰ <sup>-۷</sup>	۰,۹۹۹۸۸
ضریب شکست	۱,۵۰۹	-۰,۰۰۰۰۴	۱×۱۰ <sup>-۶</sup>	۰,۹۹۹۸۴
گرانروی (mPa s)	-۱۸,۵۳۶	۸۵۲۴,۷	-	۰,۹۹۹۵۶



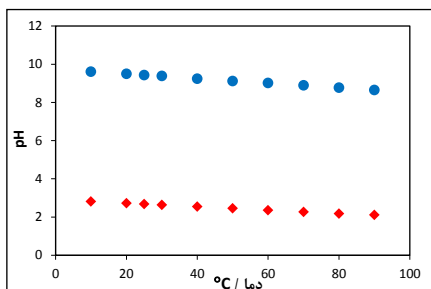
شکل ۱ داده‌های تجربی چگالی (g/ml) برحسب دما (°C) برای [C<sub>10</sub>mim][Cl] (♦) و [C<sub>8</sub>mim][Cl] (●)



شکل ۲ داده‌های تجربی گرانیوی (mPa s) برحسب دما (°C) برای [C<sub>10</sub>mim][Cl] (♦) و [C<sub>8</sub>mim][Cl] (●)



شکل ۳ داده‌های تجربی ضریب شکست برحسب دما (°C) برای [C<sub>10</sub>mim][Cl] (♦) و [C<sub>8</sub>mim][Cl] (●)



شکل ۴ داده‌های تجربی pH برحسب دما (°C) برای [C<sub>10</sub>mim][Cl] (♦) و [C<sub>8</sub>mim][Cl] (●)

داده‌های گرانیوی نیز از معادله ۳ پیروی می‌کنند.

$$\ln \eta (\text{mpa s}) = A_0/T - A_1 \quad (3)$$

در معادله شماره ۲، Z می‌تواند چگالی، ضریب شکست یا pH باشد و منظور از T دما است. همچنین، A0، A1، A2 عوامل‌های قابل تغییر هستند که در جدول ۷ آورده شده‌اند [۳۲].

### چگالی و گرانیوی

داده‌های مربوط به تاثیرهای دما و طول زنجیره آلکیل بر چگالی و گرانیوی مایع‌های یونی در شکل‌های ۱ و ۲ و جدول ۶ ارائه شده‌اند. همان‌طور که از پیش انتظار می‌رفت، با افزایش دما، چگالی و گرانیوی مایع‌های یونی کاهش یافتند. مطابق شکل‌های ۱ و ۲، در هر دمایی با افزایش طول زنجیره آلکیل در بخش کاتیونی مایع یونی، چگالی کاهش یافت. همچنین، برخلاف چگالی، از داده‌های گرانیوی می‌توان دریافت که هر چه طول شاخه آلکیل افزایش یابد، گرانیوی افزایش پیدا می‌کند زیرا نیروهای واندروالس بین زنجیره آلکیل افزایش یافته است [۳۳ و ۳۶].

### ضریب شکست و pH

وابستگی دمایی ضریب شکست مایع‌های یونی تهیه شده در شکل ۳ و جدول ۶ آورده شده است. داده‌های ضریب شکست مایع‌های یونی با افزایش دما، به صورت خطی کاهش یافتند. همچنین، نتایج نشان داد که با کوتاه‌تر شدن زنجیره آلکیل مقدار ضریب شکست افزایش یافت، زیرا مایع‌های یونی با زنجیره آلکیل بلندتر، به‌سختی می‌توانند در ساختار میکروسکوپی به صورت متراکم کنار هم تجمع یابند [۳۵].

همچنین، در شکل ۴ و جدول ۶ مقادیر pH اندازه‌گیری شده برای محلول‌های ۱٪ مایعات یونی که از آب دریا تهیه شده، آورده شده است. نتایج نشان داد که تغییرهای pH نسبت به دما بسیار کم بوده است.

## غلظت بحرانی میسل

غلظت بحرانی میسل یکی از ویژگی مواد فعال در سطح است. در این غلظت مولکول‌های مواد فعال در سطح که در سطح محلول قرار گرفته‌اند، به صورت میسل تجمع یافته و افزایش مقدار بیشتری از ماده فعال در سطح، دیگر منجر به کاهش کشش بین سطحی نمی‌شود. در واقع غلظت بحرانی میسل کارایی هر ماده فعال در سطح را تعیین می‌کند. به طوری که هر چه مقدار غلظت بحرانی میسل کمتر باشد، ماده فعال در سطح کارایی بهتری دارد، زیرا کمترین غلظت از ماده فعال در سطح، برای دستیابی به کمترین مقدار کشش بین سطحی نیاز است [۳۰ و ۳۶]. به منظور به دست آوردن غلظت بحرانی میسل برای مایع‌های یونی تهیه شده، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از مایع یونی در آب دریا تهیه شده و کشش بین سطحی محلول‌های مایع یونی و نفت خام اندازه‌گیری شدند. با توجه به اینکه تأثیر مقدار شوری بر کاهش کشش بین سطحی در بررسی‌های پیشین توسط سایر پژوهشگران، بررسی شده است [۶ و ۱۶]. در این کار پژوهشی مقدار شوری آب دریا ثابت در نظر گرفته شده است. با این وجود، برای بررسی پایداری مایع‌های یونی در شوری آب دریا، مقدار شوری بالایی که مقدار آن ۴۳۰۰۰ ppm بود، به کار گرفته شد. تمام مایع‌های یونی در شرایط شوری آب دریا، پایدار بوده و کارایی بسیار خوبی داشتند.

غلظت‌های بحرانی میسل مایع‌های یونی در جدول ۸ آمده است. نتایج نشان داد که با افزایش زنجیره آلکیل، مقدار غلظت بحرانی میسل کاهش یافت. با توجه به مقادیر بسیار پایین CMC برای مایع‌های یونی مورد استفاده، می‌توان ادعا کرد که این مواد انتخاب‌های خوبی برای کاهش کشش بین سطحی هستند، به‌ویژه زمانی که مسائل اقتصادی در اولویت باشد.

جدول ۸ غلظت بحرانی میسل به دست آمده برای مایع‌های یونی

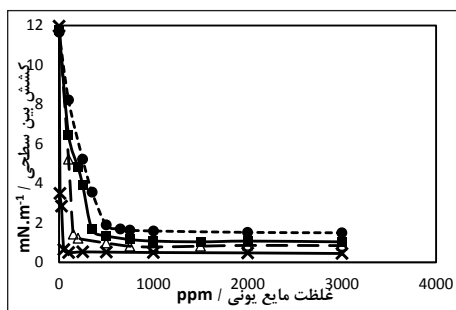
مایع یونی	غلظت بحرانی میسل (ppm)	کشش بین سطحی ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$	۵۰۰	۱٫۹۰
$[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cl}]$	۳۵۰	۱٫۶۷
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$	۱۵۰	۱٫۴۳
$[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Cl}]$	۵۰	۰٫۶۵

## اثر غلظت مایع‌های یونی بر کاهش کشش بین سطحی آب دریا

## و نفت خام

در این بخش، کشش بین سطحی آب دریا (که با استفاده از مایع‌های یونی، غنی شده است) و نفت خام در غلظت‌های متفاوت از مایع یونی اندازه‌گیری شد. افزون بر آن، تأثیر اندازه زنجیره آلکیل و مقدار غلظت مایع‌های یونی در کاهش کشش بین سطحی نیز بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده از جدول ۹، هر چهار مایع یونی رفتار بسیار جالبی در کاهش کشش بین سطحی داشته‌اند. به طوری که، می‌توان به قطعیت بیان کرد که مایع‌های یونی تهیه شده در شرایط شوری آب دریا پایدار هستند. همچنین، با توجه به مقدار کاهش IFT، به عنوان گزینه‌های بسیار مطلوبی در فرایندهای ازدیاد برداشت به کار گرفته شدند.

به طور کلی، مایع‌های یونی با شاخه آلکیل بلند، مانند مواد فعال در سطح، از یک سر آب‌دوست (حلقه ایمیدازولیم) و دم آب‌گریز (زنجیره بلند آلکیل در بخش کاتیونی)، تشکیل شده‌اند. دم آب‌گریز در فاز نفتی قرار گرفته و سر آب‌دوست به بخش آبی تمایل دارد. با افزایش طول زنجیره آلکیل، توانایی مایع یونی در کاهش IFT افزایش یافت که به دلیل اثر آب‌گریزی زنجیره آلکیل بلند است [۳۶]. مطابق با نتایج به دست آمده از شکل‌های ۴، ۵ و ۹، با افزایش غلظت مایع‌های یونی از ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ ppm مقدار IFT کاهش یافت. با توجه به مقدار بسیار کم IFT برای  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Cl}]$ ، غلظت این ماده از ۱۰ تا ۳۰۰۰ ppm افزایش یافت. بررسی‌های بیشتر نشان داد که پیش و پس از غلظت بحرانی میسل، کاهش شدیدی در مقدار IFT رخ داده است.



شکل ۵ اثر غلظت مایع‌های یونی بر کشش بین سطحی آب دریا/نفت خام برای  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$  (●)،  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cl}]$  (■)،  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$  (Δ) و  $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{Cl}]$  (×)



جدول ۹ اثر مایع‌های یونی تهیه شده بر کشش بین سطحی آب دریا، نفت خام

کشش بین سطحی (mN/m)				غلظت مایع یونی (ppm)
[C <sub>14</sub> mim][Cl]	[C <sub>12</sub> mim][Cl]	[C <sub>10</sub> mim][Cl]	[C <sub>8</sub> mim][Cl]	
۱۱,۹۷	۱۲,۰۳	۱۱,۷۸	۱۱,۶۶	۰
۳,۴۹	-	-	-	۱۰
۲,۸۵	-	-	-	۲۵
۰,۶۵	-	-	-	۵۰
-	-	-	-	۷۵
۰,۵۰	۵,۲۳	۶,۴۶	۸,۲۳	۱۰۰
-	۱,۴۳	-	-	۱۵۰
-	-	۴,۸۳	-	۲۰۰
۰,۵۳	۱,۲۲	۳,۹۲	۵,۲۳	۲۵۰
-	-	۱,۶۷	۳,۵۶	۳۵۰
۰,۵۲	۰,۹۸	۱,۳۵	۱,۹۰	۵۰۰
-	۰,۸۲	۱,۱۶	۱,۶۳	۷۵۰
۰,۵۰	۰,۷۸	۱,۰۸	۱,۵۹	۱۰۰۰
-	۰,۸۲	۱,۰۴	-	۱۵۰۰
-	۰,۸۶	۱,۰۸	۱,۵۲	۲۰۰۰
-	۰,۸۵	۱,۰۴	۱,۵۰	۳۰۰۰

### نتیجه‌گیری

شد. همچنین، کشش بین سطحی به عنوان تابعی از جاروب‌زنی کارا در فرایند تزریق آب، در غلظت‌های متفاوت مایع یونی با استفاده از روش قطره آویزان، اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که با افزایش طول زنجیره آلکیل در بخش کاتیونی مایع‌های یونی، غلظت بحرانی میسل و مقدار کشش بین سطحی، کاهش یافتند. این بدان معنی است که غلظت کمتری از مایع یونی برای دستیابی به حداقل مقدار کشش بین سطحی نیاز است. بنابراین، این مایع‌های یونی در کاربردهای اقتصادی بسیار مورد توجه خواهند بود. پس، در صورتی که تنها ۵۰ ppm از [C<sub>14</sub>mim][Cl] به آب دریا افزوده شود، کمترین مقدار کشش بین سطحی به دست می‌آید.

به‌عنوان یک نوآوری در این کار پژوهشی می‌توان گفت که اثر مایع‌های یونی تهیه شده در فرایند تزریق آب که به عنوان موضوعی برتر در ازدیاد برداشت ثانویه است، برای نخستین بار بررسی شده است. در بین چهار مایع یونی تهیه شده، [C<sub>8</sub>mim][Cl] و [C<sub>10</sub>mim][Cl] در دمای محیط مایع هستند و ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مانند چگالی، گرانشی، ضریب شکست و pH در گستره دمایی ۱۰ تا ۹۰ °C اندازه‌گیری شدند. با توجه به نتایج به دست آمده، برخلاف گرانشی، سایر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل چگالی، ضریب شکست و pH با افزایش طول زنجیره آلکیل، کاهش یافتند. غلظت بحرانی میسل، به عنوان تابعی از غلظت بهینه و مؤثر برای مایع‌های یونی تعیین

## مراجع

- [1] Mandal, A.; Samanta, A.; Bera, A.; Ojha, K.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 12756–12761, 2010.
- [2] Bin-Dahbag, M.S.; AlQuraishi, A.A.; Benzagouta, M.S.; *J. Petroleum Exploration and Production Technology* 5, 353-361, 2015.
- [3] Lago, S.; Francisco, M.; Arce, A.; Soto, A.; *Energy Fuels* 27, 5806–5810, 2013.
- [4] Nguyen, D.; Sadeghi, N.; Houston, C.; *Energy Fuels* 26, 2742–2750, 2012.
- [5] Joonaki, E.; Ghanaatian, S.; Zargar, G.; *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology* 1, 37-42, 2012.
- [6] Hezave, A.Z.; Dorostkar, S.; Ayatollahi, S.; Nabipour, M.; Hemmateenejad, B.; *J. Molecular Liquids* 187, 83-89, 2013.
- [7] Sakthivel, S.; Gardas, R.L.; Sangwai, J.S.; *Energy Fuels* 30, 2514–2523, 2016.
- [8] Bin-Dahbag, M.S.; Al-Quraishi, A.A.; Benzagouta, M.S.; Kinawy, M.M.; Al-Nashef, I.M.; Al-Mushaegh, E.; *J. Petroleum and Environmental Biotechnology* 4, 165-171, 2014.
- [9] Lago, S.; Rodri'guez, H.; Khoshkbarchi, M.K.; Soto, A.; *RSC Advances* 2, 9392–9397, 2012.
- [10] Sakthivel, S.; Velusamy, S.; Nair, V.C.; Sharma, T.; Sangwai, J.S.; *Fuel* 191, 239–250, 2017.
- [11] Chukwudeme, E.A.; Hamouda, A.A.; *Energies* 2, 714-737, 2009.
- [12] Xie, D.; Hou, J.; Doda, A.; Trivedi, J.; *Energy Fuels* 30, 4583–4595, 2016.
- [13] Zhang, H.; Chen, G.; Dong, M.; Zhao, S.; Liang, Z.; *Energy Fuels* 30, 3860–3869, 2016.
- [14] Riahinezhada, M.; Romero-Zerónb, L.; McManusa, N.; Penlidis, A.; *Fuel* 203, 269–278, 2017.
- [15] Bikkina, P.K.; Uppaluri, R.; Purkait, M.K.; *J. Petroleum Science and Technology* 31, 755–762, 2013.
- [16] Hezave, A.Z.; Dorostkar, S.; Ayatollahi, S.; Nabipour, M.; Hemmateenejad, B.; *Fluid Phase Equilibria* 360, 139–145, 2013.
- [17] Abdi, M.; Moradi, S.; Habibniya, B.; Kord, S.; *International Journal of Science & Emerging Technologies* 7, 302-308, 2014.
- [18] Hezave, A.Z.; Dorostkar, S.; Ayatollahi, S.; Nabipour, M.; Hemmateenejad, B.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 421, 63–71, 2013.
- [19] Chegenizadeh, N.; Saeedi, A.; Quan, X.; *Petroleum* 11, 197-211, 2016.
- [20] Rogers, R.D.; Voth, G.A.; *Accounts of Chemical Research* 40, 1077-1078, 2007.
- [21] Hou, Y.; Ren, Y.; Peng, W.; Ren, S.; Wu, W.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 18071-18075, 2013.
- [22] Jose-Alberto, M.H.; Aburto, J.; “Current Knowledge and Potential Applications of Ionic Liquids in the Petroleum Industry”, in “Ionic Liquids: Applications and Perspectives”, Kokorin, A. Ed.; InTech Publications, Rijeka, Croatia, 2011.
- [23] Smiglak, M.; Pringle, J.M.; Lu, X.; Han, L.; Zhang, S.; Gao, H.; MacFarlane, D.R.; Rogers, R.D.; *Chemical Communications* 50, 9228-9250, 2014.
- [24] Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S.; *Advanced Materials* 22, 1196-1221, 2010.
- [25] Weil, D.; Ivaska, A.; *Analytica Chimica Acta* 607, 126-135, 2008.
- [26] Siedlecka, E.M.; Czerwicka, M.; Stolte, S.; Stepnowski, P.; *Current Organic Chemistry* 15, 1974-1991, 2011.

- [27] Hekayati, J.; Roosta, A.; Javanmardi, J.; J. Molecular Liquids 225, 118-126, 2017.
- [28] Dean, P.M.; Pringle, J.M.; MacFarlane, D.R.; Physical Chemistry Chemical Physics 12, 9144-9153, 2010.
- [29] Zech, O.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Kunz, W.; J. Chemical & Engineering Data 55, 1774-1778, 2010.
- [30] Benzagouta, M.S.; AlNashef, I.M.; Karnanda, W.; Khidir, K.A.; Korean Journal of Chemical Engineering 11, 2108-2117, 2013.
- [31] Wasserscheid, P.; Welton, T.; "In Ionic Liquids in Synthesis", 2nd Edition, Willey Publications, New York, 2007.
- [32] Shamsipur, M.; Miranbeigi, A. A.; Teymori, M.; Pourmortazavi, S.M.; Irandoust, M.; J. Molecular Liquids 157, 43-50, 2010.
- [33] Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M.A.B.H.; Watanabe, M.; J. Physical Chemistry B, 109, 6103-6110, 2005.
- [34] Moosavi, M.; Khashei, F.; Sharifi, A.; Mirzaei, M.; Industrial & Engineering Chemistry Research 55, 9087-9099, 2016.
- [35] Yan, X.J.; Li, S.N.; Zhai, Q.G.; Jiang, Y.C.; Hu, M.C.; J. Chemical & Engineering Data 59, 1411-1422, 2014.
- [36] Hezave, A.Z.; Dorostkar, S.; Ayatollahi, S.; Nabipour, M.; Hemmateenejad, B.; J. Dispersion Science and Technology 35, 1483-1491, 2014.