

ارتقای فعالیت مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی در فصل مشترک نفت خام و آب

منا خرازی^۱، جواد صاین*^۱، میثم یاری^۲ و محمدعلی زلفی گل^۲

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۲- گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۸/۱۷

چکیده

طی سال‌های اخیر، مایعات یونی دوقلو، به‌عنوان دسته جدیدی از مواد فعال سطحی، توجه زیادی را به‌خود جلب نموده است. استفاده از این مواد برای کاهش کشش بین سطحی نفت خام-آب و افزایش بازیابی نفت دارای مزایای زیادی است. در این پژوهش، به بررسی تأثیر غلظت، دما و pH بر کشش بین سطحی نفت خام-آب در حضور مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی با طول زنجیره هیدروکربنی متفاوت پرداخته می‌شود. بدین منظور، دو مایع یونی دوقلوی فعال سطحی بر پایه ایمیدازولیوم، با علائم اختصاری $[C_4\text{im}-C_4\text{-im}C_4][Br_2]$ و $[C_8\text{im}-C_4\text{-im}C_8][Br_2]$ ، سنتز و مورد استفاده قرار گرفتند. با اندازه‌گیری کشش بین سطحی، تحت شرایط مختلف، تغییرات مربوطه مد نظر قرار گرفتند. نتایج نشان داد که کاهش کشش بین سطحی به‌شدت به طول زنجیره هیدروکربنی مایعات یونی و غلظت وابسته بوده و بیشترین درصد کاهش کشش بین سطحی به‌ترتیب به‌میزان ۷۲/۵ و ۹۷/۵٪ در غلظت بحرانی تشکیل مایسل و در دمای ۲۹۸/۲ K حاصل شد. مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی در دمای بالا و در گستره وسیعی از pH پایدار بوده و افزایش هر یک از این عوامل باعث ارتقای عملکرد مایعات یونی می‌گردد. در بررسی نظری، معلوم شد که داده‌های تجربی با ایزوترم جذب سطحی فرومکین مطابقت داشته و پارامترهای به‌دست آمده دارای روند تغییرات منطقی هستند.

کلمات کلیدی: مایعات یونی دوقلو بر پایه ایمیدازولیوم، کشش بین سطحی، افزایش بازیابی نفت، طول زنجیره آلکیل، نفت خام

مقدمه

مخازن نفتی با استفاده از روش‌های موجود قابل استحصال است [۱]. در این رابطه طبق بررسی‌های به عمل آمده، کشش بین سطحی مهم‌ترین عاملی است که سبب می‌شود بیش از دو سوم نفت درجا غیرقابل برداشت باشد [۲]. بنابراین یکی از روش‌های مناسب برای افزایش بازیابی نفت، کاهش کشش بین سطحی فازها با تزریق مواد شیمیایی است [۳-۵].

با توجه به اهمیت روزافزون انرژی و کاهش منابع و ذخایر در دسترس نفت خام، یافتن روش‌های نوین جهت ازدیاد برداشت نفت از اهمیت بالایی برخوردار است. در دنیا تنها ۲۰ تا ۴۰٪ از نفت موجود در

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی saien@basu.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4342.2965)

در غلظت‌های مختلف نمک (تا ۲۰۰۰۰۰ ppm)، نشان دادند که این مواد نه تنها بر کاهش کشش بین سطحی نفت خام و آب مؤثر هستند، بلکه با افزایش غلظت نمک کشش بین سطحی را به میزان بیشتری کاهش می‌دهند [۴].

به‌علاوه، مایعات یونی جزء مواد شیمیایی سبز هستند و نقش مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب‌زننده به محیط زیست در صنعت دارا هستند [۱۱]. بر این اساس، نیاز به مایعات یونی با فعالیت بیشتر که منجر به تجمع مؤثر در سطح و کاهش بیشتر کشش بین سطحی شوند، وجود دارد. بنابراین، سنتز مایعات یونی با خواص بهبود یافته برای کاهش کشش بین سطحی نفت خام و آب مخصوصاً در شرایط واقعی مخازن نفتی ضروری است. در این راستا، دسته جدیدی از مایعات یونی، معروف به مایعات یونی دوقلو^۲ که فعالیت سطحی بیشتری دارند، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مایعات یونی تک‌زنجیره فعال سطحی فقط از یک سر قطبی و یک دنباله غیر قطبی تشکیل شده‌اند که موجب بروز خواص توأم آب‌دوست و آب‌گریز در مولکول آن‌ها می‌شود. لیکن، اگر دو زنجیره توسط یک زنجیره فاصل^۳ به هم متصل شوند مایع یونی دوقلو ساخته می‌شود [۱۲]. این مایعات یونی نسبت به مایعات یونی تک‌زنجیره مشابه دارای خواص سطحی بالاتری بوده و غلظت بحرانی تشکیل مایسل^۴ در آن‌ها حدود یک تا دو برابر کم‌تر است و بدین گونه، کاربرد آن‌ها در صنایع حائز اهمیت است [۱۲ و ۱۰]. علاوه بر این، این دسته از مایعات یونی قابلیت طراحی مولکولی داشته و عملکرد آن‌ها قابل بهبود است. در این خصوص، طول زنجیره هیدروکربنی یکی از عوامل مهم و اساسی در رفتار سطحی مایعات یونی است که بر میزان آب‌گریزی مولکول‌ها اثرگذار است.

این کاهش کشش موجب تحرک و جابه‌جایی نفت به دام افتاده شده، انتقال جرم و جداسازی آسان‌تر و استخراج نفت افزایش می‌یابد. همچنین، این اثر بر توزیع سیالات و نحوه حرکت آن‌ها در محیط متخلخل اثر می‌گذارد و نقش اساسی در تولید طبیعی و فرآیندهای ازدیاد برداشت خواهد داشت [۲]. با تزریق مواد فعال سطحی در مخازن نفتی، این مواد جذب سطحی شده و با ضعیف کردن نیروهای بین مولکولی فازها یعنی نفت خام و آب منجر به کاهش کشش بین سطحی می‌شوند [۶]. بر این اساس در پژوهش‌های مختلف از مواد فعال سطحی گوناگونی از جمله کاتیونی، آنیونی، زوج یونی^۱ و پلیمری به منظور افزایش استخراج نفت خام استفاده شده است [۶ و ۲]. معلوم شده که مواد فعال سطحی معمول در شرایط سخت دمایی بالا و نمک بالا که در مخازن نفتی حاکم است، عملکرد خود را از دست می‌دهند [۷]. به همین دلیل مطالعات فراوانی به منظور بررسی تأثیر مواد مناسب و سازگار با شرایط موجود در مخازن نفتی در حال انجام است. از جمله مواد مناسب در این زمینه، مایعات یونی هستند که با داشتن خواص دوگانه می‌توانند به‌عنوان جایگزین مناسبی برای مواد فعال سطحی معمولی در نظر گرفته شوند [۸]. به‌طور کلی، مایعات یونی به‌دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی اطلاق می‌شود که از یون‌های مختلف تشکیل شده‌اند و در گروه نمک‌ها قرار گرفته‌اند ولی به‌علت ضعیف بودن نیروهای کلمبی و الکتروستاتیک، ناشی از نامتقارن بودن ساختار آنیون و کاتیون، برخلاف نمک‌های متداول، در شرایط عادی دما و فشار به‌صورت مایع هستند [۹]. با تحقیقات انجام گرفته مشخص شده است که بخشی از مایعات یونی کشش بین سطحی را کاهش داده و در دما و شوری بالای مخازن نیز عملکرد بسیار خوبی دارند [۱۰]. به‌عنوان مثال، ساکتیول و همکاران با بررسی مایعات یونی بر پایه لاکتام، آمونیوم و هیدروکسیل آمونیوم، [BT] $[[C_6H_{13}COO], [CP][C_6H_{13}COO]$ و $[3-HPA][CF_3COO]$

1. Zwitterionic Surfactants

2. Gemini

3. Spacer

4. Critical Micelle Concentration, CMC

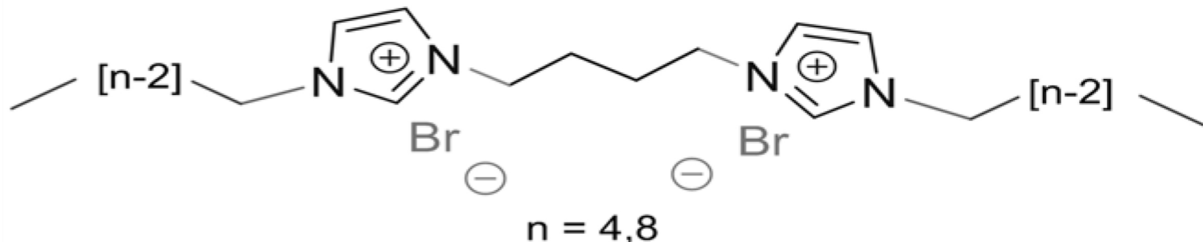
باشد. در نهایت، با برآزش داده‌ها از طریق مدل‌های مناسب، نتایج مورد تجزیه و تحلیل نظری قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

در انجام این پژوهش از نفت خام جنوب ایران استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی و ترکیب سازنده‌های نفت خام در جدول ۱ ذکر شده‌اند. محلول‌های آبی مایعات یونی با استفاده از آب بدون یون با هدایت الکتریکی کمتر از $0.07 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ تهیه شدند. برای تنظیم pH از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکساید با غلظت $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ استفاده گردید. خلوص مواد مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است. لازم به توضیح است که تمام مواد شیمیایی بدون خالص‌سازی بیشتر به کار برده شدند.

همچنین، نحوه قرارگیری مولکول‌ها در سطح مشترک و تعداد مولکول‌های جذب سطحی شده با تغییر طول زنجیره آب‌گریز مایعات یونی تغییر می‌یابد [۱۳]. در این پژوهش، دو مایع یونی دوقلوی فعال سطحی بر پایه ایمیدازولیوم (شکل ۱) با زنجیره هیدروکربنی چهارتایی و هشتایی سنتز و تأثیر هر یک بر کشش بین سطحی نفت خام و آب مورد بررسی قرار گرفته و نتایج به دست آمده مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای هر مایع یونی شرایط دما و pHهای مختلف اعمال و کارایی هر یک در شرایط نزدیک به مخازن نفتی سنجیده شد. این عوامل از نظر کاربردی و اقتصادی در صنعت نفت حائز اهمیت هستند چرا که از یک سو دمای مخازن نفتی بالا بوده و از سوی دیگر براساس نحوه تشکیل و نوع مخزن آب همراه و سیال تزریقی می‌تواند دارای بازه گسترده‌ای از pH باشد و لذا لازم است که ماده فعال سطحی مورد استفاده در بازه گسترده‌ای از pH پایدار



شکل ۱ مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی به کار رفته با زنجیره هیدروکربنی متفاوت، $[\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-4}\text{N}_2]^+[\text{Br}]^-$

جدول ۲ خلوص مواد مورد استفاده

خلوص	ترکیب
۰/۹۹	ایمیدازول
>۰/۹۸	۱- برومو اکتان
>۰/۹۸	۱- برومو بوتان
۰/۹۹	۴،۱- دی برومو بوتان
۰/۳۷	هیدرو کلریک اسید
>۰/۹۷	سدیم هیدروکساید

جدول ۱ مشخصات و ترکیب نفت خام مورد استفاده

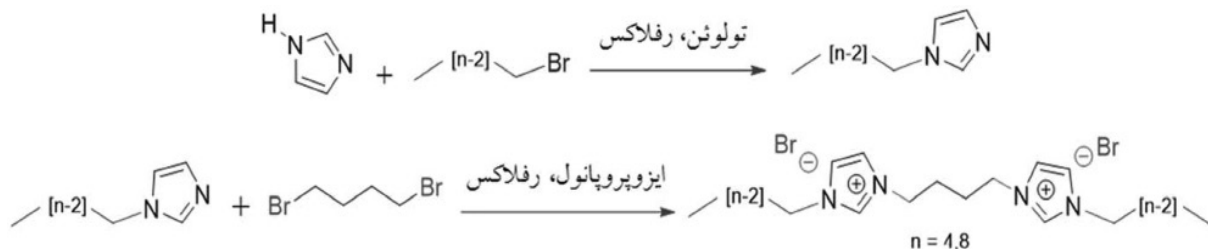
۲/۷۰	درجه °API
۰/۹۱۵	چگالی در 20°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
۵۵	گرانروی در 70°F (cP)
۱۰	نقطه ریزش ($^\circ\text{F}$)
۷۰	نقطه اشتعال ($^\circ\text{F}$)
۰/۰۹	عدد اسیدی (mg KOH/g oil)
۲۲/۳	درصد آروماتیک (wt%)
۷/۷	درصد آسفالت (wt%)
۶/۷	درصد رزین (wt%)
۱/۶۳	محتوای سولفور (wt%)
اندک	محتوای آب (wt%)
۴	محتوای نمک (lbs per 1000 bbls)

سنتز و شناسایی مایعات یونی

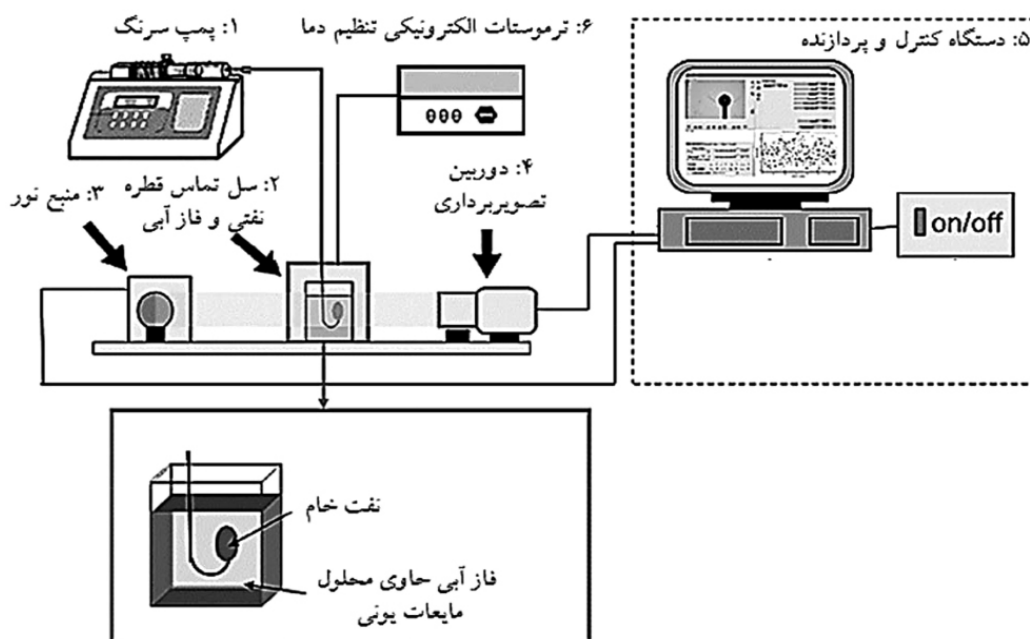
مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی $[C_n\text{-im-C}_4\text{-imC}_n][Br_2]$ و $[C_8\text{-im-C}_4\text{-imC}_8][Br_2]$ طبق روش دو مرحله‌ای ذکر شده در مراجع [۱۴ و ۱۵] سنتز شدند (شکل ۲). به‌طور خلاصه، ابتدا ۱-آلکیل ایمیدازول از واکنش ایمیدازول با ۱-برومو آلکان تحت جریان برگشتی در محلول تولوئن به‌دست آمد. در مرحله بعد، مایع یونی دوقلوی مورد نظر از واکنش محصول به‌دست آمده و ۴،۱-دی برومو بوتان تحت جریان برگشتی به‌دست آمد و شناسایی با آنالیزهای HNMR و CNMR انجام گرفت.

تجهیزات و روش اندازه‌گیری

به منظور اندازه‌گیری کشش بین سطحی کلیه آزمایش‌ها با روش قطره آویزان که روشی مناسب، با دقت بالا و نسبتاً کم هزینه است انجام شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده، این دستگاه شامل بخش‌های مختلف است. در این دستگاه خام از طریق پمپ وارد یک لوله باریک شده و قطره درون فاز پیوسته آبی تشکیل می‌شود. با پردازش تصویرهای ثبت شده توسط دستگاه، کشش بین سطحی برای هر تصویر محاسبه می‌شود.



شکل ۲ مراحل سنتز مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی $[C_n\text{-im-C}_4\text{-imC}_n][Br_2]$ -(1,1) [butane-1,4-diyl]bis(3-alkyl-1H-imidazol-3-ium) bromide



شکل ۳ بخش‌های مختلف دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی با روش قطره آویزان

طول زنجیره آلکیلی متفاوت بر کشش بین سطحی تحت دماهای مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشهود است در دمای ثابت، با افزایش غلظت هر کدام از مایعات یونی، کشش بین سطحی کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل خاصیت دوگانه مولکول‌های مایع یونی است که باعث مهاجرت آن‌ها به سطح مشترک می‌شود. در سطح مشترک، قسمت زنجیره و نیز زنجیره فاصل مایعات یونی که خاصیت آب‌گریزی دارند در فاز نفتی، و حلقه‌های باردار ایمیدازولیوم آبدوست در فاز آبی قرار می‌گیرند. در این حالت، مولکول‌ها دارای پایداری خوبی بوده و از نظر انرژی کمترین انرژی آزاد ممکن را خواهند داشت. با قرار گرفتن مولکول‌های مایع یونی در فصل مشترک، نیروهای بین مولکولی سیستم تضعیف شده و کشش بین سطحی کاهش می‌یابد [۱۷]. با افزایش غلظت مایع یونی در توده فاز آبی، مولکول‌های بیشتری به سطح مهاجرت نموده و بنابراین غلظت سطحی مایعات یونی افزایش می‌یابد و کاهش بیشتری در کشش بین سطحی مشاهده می‌شود. از طرفی، در غلظت‌های کمتر، کاهش در کشش بین سطحی مشهودتر است (محور افقی با مقیاس لگاریتمی) زیرا برای حصول پایداری ترمودینامیکی، تمایل زیادی برای جذب سطحی شدن مایع یونی وجود دارد.

هنگامی که یک مایع از نوک لوله‌ای با ضخامت کم آویزان و یک قطره تشکیل می‌شود، شکل این قطره نتیجه تعادل بین نیروهای سطحی و ثقلی است و کشش بین سطحی از طریق شکل این قطره قابل محاسبه خواهد بود. بر این اساس، با یک سیستم عکس‌برداری، از قطره آویزان تصویر برداری و با تجزیه و تحلیل شکل هندسی و زاویه لبه قطره با مجرا تعیین و کشش بین سطحی از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۶]:

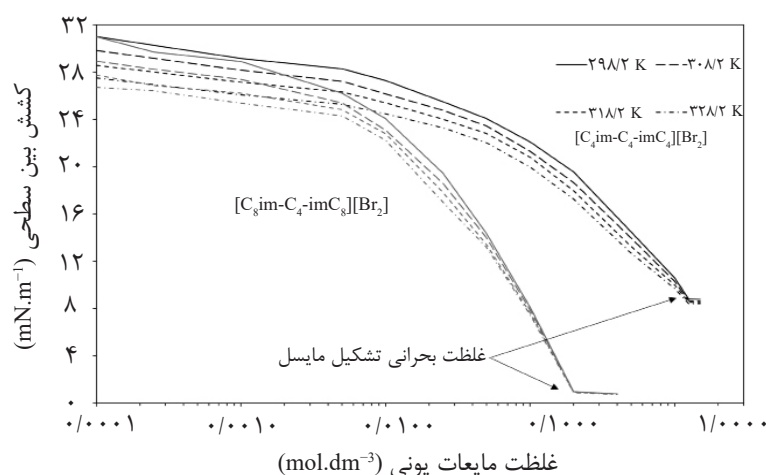
$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H} \quad (1)$$

در این رابطه $\Delta\rho$ اختلاف چگالی دو فاز، g شتاب گرانش، D قطر قطره و H کمیت وابسته به شکل قطره هستند. کمیت H به فاکتور شکلی $S = d/D$ بستگی دارد. مقادیر $1/H$ برحسب S در مراجع ذکر شده است. چگالی محلول مایعات یونی در دماهای مختلف با استفاده از دستگاه چگالی سنج آنتون پار (۴۵۰۰ DMA) اندازه‌گیری شد. همچنین برای اندازه‌گیری‌ها از نازل با قطر خارجی $1/628 \text{ mm}$ استفاده و به منظور اطمینان، هر اندازه‌گیری حداقل دو مرتبه تکرار می‌شد.

نتایج و بحث

اثر طول زنجیره هیدروکربنی و غلظت

اثر غلظت مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی با



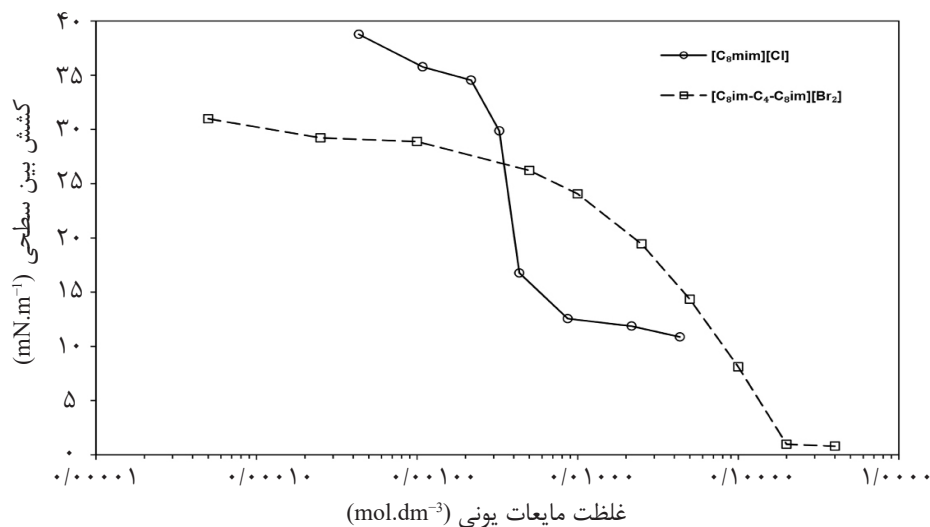
شکل ۴ تغییر کشش بین سطحی با غلظت و طول زنجیره هیدروکربنی مایعات یونی دوقلو در دماهای مختلف

(بدون مایع یونی) است. بنابراین، با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی کاهش زیادی در کشش بین سطحی ایجاد می‌شود. وجود گروه‌های متیلن ($-CH_2$) بیشتر در قسمت آب‌گریز و در نتیجه عدم آب‌پوشی مناسب مایع یونی بلند زنجیر منجر به افزایش تمایل برای مهاجرت به فصل مشترک می‌شود [۱۳]. به عبارتی دیگر، غلظت مورد نیاز برای رسیدن به یک مقدار مشخص از کشش بین سطحی برای مایع یونی با زنجیره بلندتر، به مراتب کمتر خواهد بود. نکته مهم در صنعت نفت، کاهش کشش بین سطحی تا میزان کمتر از $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ با استفاده از مایع یونی دوقلوی بلند زنجیر است که این میزان کاهش با مواد فعال سطحی معمولی حاصل نمی‌شود. به منظور مقایسه بهتر، تأثیر مایع یونی تک زنجیره $[C_8\text{mim}][Cl]$ و مایع یونی $[C_4\text{im}-C_4\text{-im}C_8][Br_2]$ در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج مربوط به مایع یونی تک زنجیره از مرجع [۱۹] گرفته شده است. از آنجا که بخش فعال سطحی این مایعات یونی قسمت کاتیونی آن‌ها است، تفاوت در نوع آنیون‌ها بر فعالیت سطحی این مواد اثرگذار ناست. همان‌طور که مشاهده می‌شود با وجود طول یکسان زنجیره هیدروکربنی، مایع یونی دوقلو کشش بین سطحی را به میزان خیلی بیشتری کاهش می‌دهد. علت این امر ساختار منحصر به فرد مایعات یونی دوقلو است.

این در حالی است که با افزایش غلظت، برهم‌کنش‌های غیر ایده‌آل بین دو گونه یکسان در توده محلول بر روی تمایل به مهاجرت به فصل مشترک اثر گذاشته و نمودار با آهنگ کندتری تغییر پیدا می‌کند. روند جذب سطحی با افزایش غلظت تا جایی ادامه می‌یابد که سطح توسط مایع یونی کاملاً پوشیده شود. پس از این مرحله، امکان جذب بیشتر وجود ندارد. بنابراین در این شرایط مولکول‌های مایع یونی مجبور به خودتجمعی و تشکیل مایسل می‌شوند و به گونه‌ای داخل فاز آبی جهت‌گیری می‌کنند که سرهای آب‌دوست به سمت خارج و دنباله‌های آب‌گریز به سمت یکدیگر قرار گیرند [۱۸]. بعد از رسیدن به این غلظت با افزودن بیشتر مایع یونی، تغییر محسوسی در کشش بین سطحی مشاهده نمی‌گردد. به منظور مقایسه بهتر، کشش بین سطحی در حالت خالص (γ)، کشش بین سطحی در غلظت بحرانی تشکیل مایسل (γ_{CMC})، کمترین میزان کشش بین سطحی به دست آمده (γ_{min}) و نیز بیشترین درصد کاهش کشش بین سطحی در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مایعات یونی $[C_4\text{im}-C_4\text{-im}C_4][Br_2]$ و $[C_8\text{im}-C_4\text{-im}C_8][Br_2]$ مقدار کشش بین سطحی را از $31/8$ به ترتیب به $8/8$ و $0/7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ کاهش می‌دهند که به ترتیب معادل $72/5$ و $97/5\%$ کاهش نسبت به مقدار خالص

جدول ۳ کشش بین سطحی در شرایط مختلف و بیشترین کاهش کشش بین سطحی در دماهای مختلف

مایع یونی	دما (K)	γ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_{CMC} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	γ_{min} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	بیشترین کاهش کشش بین سطحی (%)
$[C_4\text{im}-C_4\text{-im}C_4][Br_2]$	۲۹۸/۲	۳۱/۷۹	۸/۸۱	۸/۷۹	۷۲/۳۵
	۳۰۸/۲	۲۹/۸۲	۸/۶۶	۸/۶۲	۷۱/۰۹
	۳۱۸/۲	۲۸/۵۷	۸/۵۴	۸/۵۱	۷۰/۲۱
	۳۲۸/۲	۲۸/۲۳	۸/۴۲	۸/۴۳	۷۰/۱۴
$[C_8\text{im}-C_4\text{-im}C_8][Br_2]$	۲۹۸/۲	۳۱/۷۹	۲/۷۲	۰/۷۹	۹۷/۴۹
	۳۰۸/۲	۲۹/۸۲	۲/۶۸	۰/۷۸	۹۷/۴۰
	۳۱۸/۲	۲۸/۵۷	۲/۶۱	۰/۷۶	۹۷/۳۴
	۳۲۸/۲	۲۸/۲۳	۲/۵۷	۰/۷۲	۹۷/۴۴



شکل ۵ مقایسه اثر مایع یونی دوقلو و تک زنجیره با زنجیره هیدروکربنی یکسان بر کشش بین سطحی نفت خام و آب

وجود گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز ونیز زنجیره فاصل باعث قرارگیری منظم مولکول‌ها در سطح و کاهش دافعه بین بارهای هم‌نام آن‌ها می‌شود. نحوه قرار گرفتن مایعات یونی دوقلوی کوتاه زنجیر و بلند زنجیر در سطح مشترک نفت خام و آب به صورت طرح وار در شکل ۶ نشان داده شده است. از نمودار تغییرات کشش بین سطحی، مقادیر متوسط غلظت بحرانی مایسل در دماهای مختلف برای دو مایع یونی استفاده شده با طول زنجیره کوتاه و بلند به ترتیب 0.99 و $0.17 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ به دست آمدند. با مقایسه رفتار مایعات یونی آشکار می‌شود که با افزایش طول زنجیره آلکیلی تشکیل مایسل در غلظت‌های خیلی کمتر انجام می‌شود. علت این امر اشباع شدن سریع‌تر سطح و آب‌گریزی بالاتر مولکول‌ها با زنجیره هیدروکربنی بلندتر است.

اثر pH

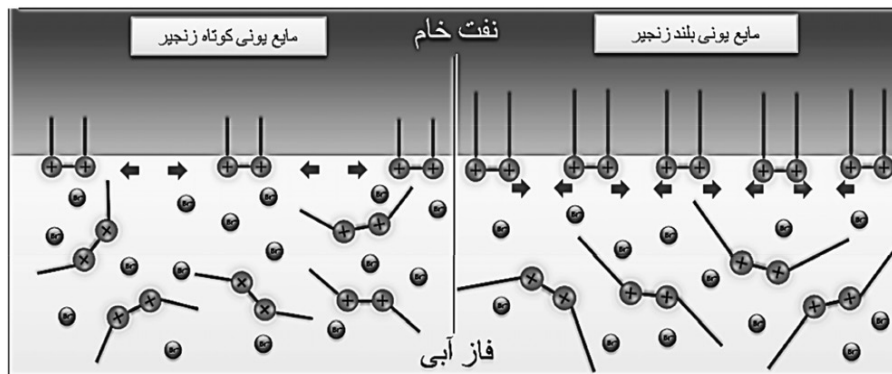
تغییرات کشش بین سطحی مایعات یونی در pHهای مختلف و دمای ثابت برای غلظت نمونه $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ در شکل ۸ ارائه شده است که معرف کاهش کشش بین سطحی با افزایش pH است. بیشترین کاهش در کشش بین سطحی نسبت به pH طبیعی برابر با $49/5\%$ و $34/5\%$ به ترتیب برای مایعات یونی با زنجیره چهارتایی و هشتایی مربوط به $\text{pH}=9/5$ است (با عنایت به مقدار اولیه هر یک).

اثر دما

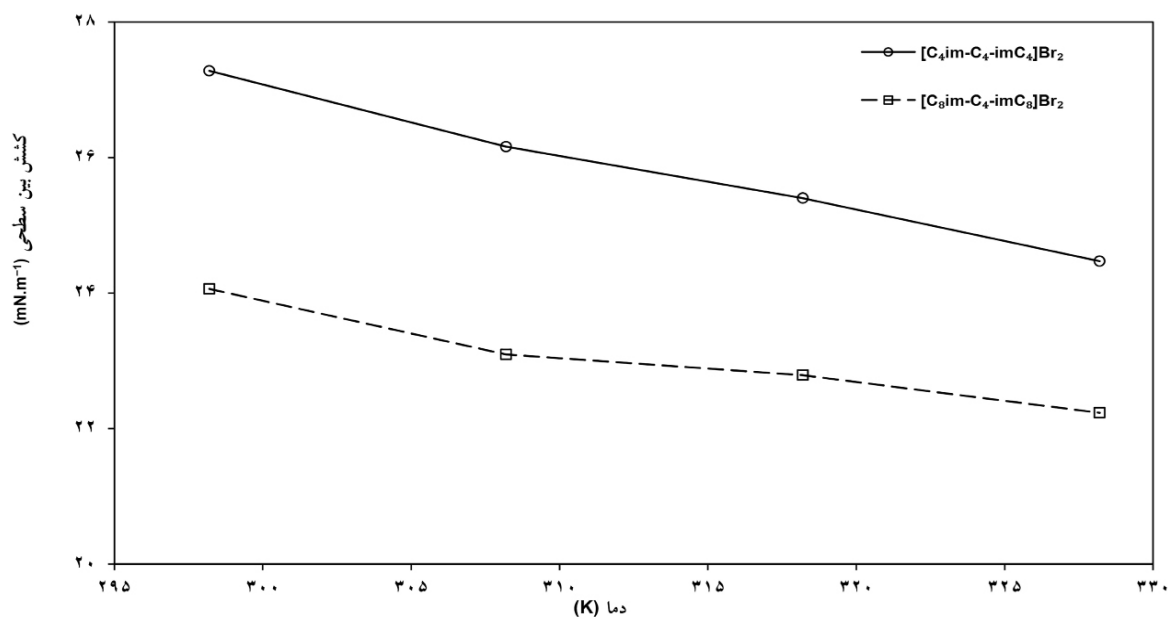
شکل ۷ تغییرات کشش بین سطحی با دما را برای غلظت نمونه $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ از مایعات یونی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، کاهش بیشتری در کشش بین سطحی مشاهده می‌شود. در شکل ۴ نیز نمایان است که اثر دما با افزایش غلظت مایعات یونی کاهش می‌یابد. دما آنتروپی سیستم و انرژی جنبشی ذرات را افزایش می‌دهد که این امر منجر به بهم خوردن نظم

اثر دما

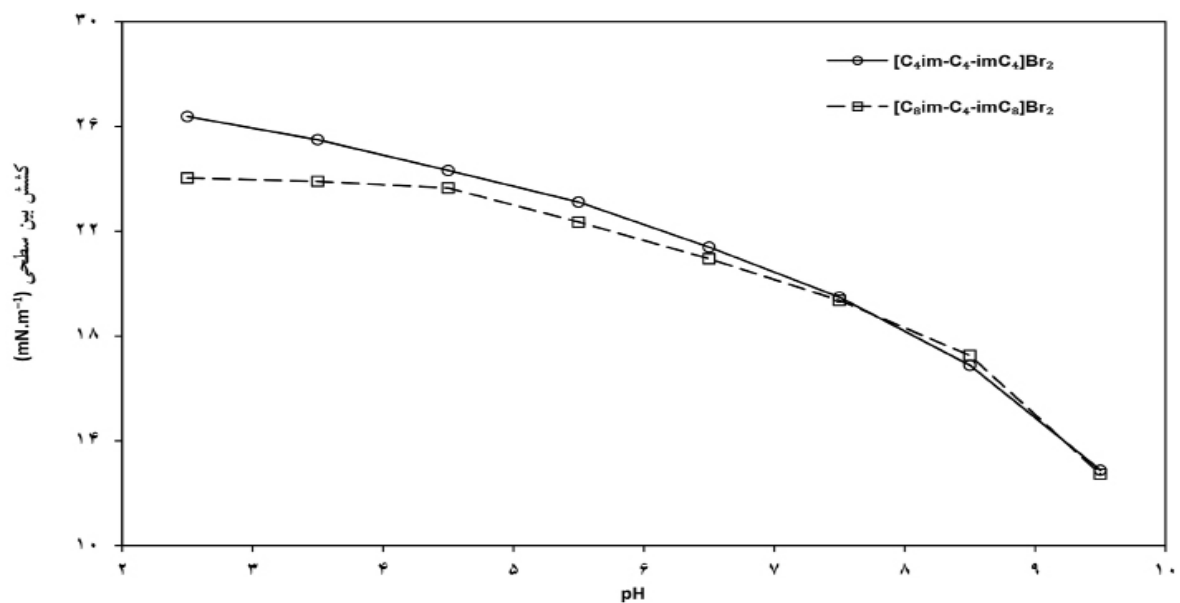
وجود گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز ونیز زنجیره فاصل باعث قرارگیری منظم مولکول‌ها در سطح و کاهش دافعه بین بارهای هم‌نام آن‌ها می‌شود. نحوه قرار گرفتن مایعات یونی دوقلوی کوتاه زنجیر و بلند زنجیر در سطح مشترک نفت خام و آب به صورت طرح وار در شکل ۶ نشان داده شده است. از نمودار تغییرات کشش بین سطحی، مقادیر متوسط غلظت بحرانی مایسل در دماهای مختلف برای دو مایع یونی استفاده شده با طول زنجیره کوتاه و بلند به ترتیب 0.99 و $0.17 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ به دست آمدند. با مقایسه رفتار مایعات یونی آشکار می‌شود که با افزایش طول زنجیره آلکیلی تشکیل مایسل در غلظت‌های خیلی کمتر انجام می‌شود. علت این امر اشباع شدن سریع‌تر سطح و آب‌گریزی بالاتر مولکول‌ها با زنجیره هیدروکربنی بلندتر است.



شکل ۶ طرح نحوه قرار گرفتن مایعات یونی دوقلوی کوتاه زنجیر و بلند زنجیر در سطح مشترک نفت خام و آب



شکل ۷ تغییرات کشش بین سطحی با دما برای غلظت نمونه $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ مایعات یونی کوتاه زنجیر و بلند زنجیر



شکل ۸ تغییرات کشش بین سطحی با pH در غلظت نمونه $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ مایعات یونی و دمای $298/2 \text{ K}$

به ترتیب غلظت ماده فعال سطحی و الکترولیت (در صورت وجود) هستند. همچنین، پوشش سطحی برابر با $\theta = \Gamma / \Gamma_{m,F}$ است. سایر کمیت‌های ایزوترم جذب سطحی فرومکین شامل $\Gamma_{m,F}$ ، بیشترین فزونی سطح فرومکین، β ، پارامتر برهم‌کنش بین مولکولی و b_F ، ثابت تعادلی جذب فرومکین هستند. کمترین مساحت اختصاص یافته به هر مولکول (A_m) را نیز می‌توان از طریق رابطه زیر به دست آورد:

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_{m,F} N_{Av}} \quad (4)$$

که در آن N_{Av} عدد آووگادرو است. همچنین، می‌توان انرژی آزاد جذب سطحی گیبس (ΔG_{ads}) را براساس

$$\Delta G_{ads} = -2RT \ln \left[\frac{b_F \rho}{2} \right] \quad (5)$$

که در آن، ρ غلظت مولی آب، $\rho' = \rho_w / 18$ ، (مقدار خاص خود در هر دما) است. کمیت‌های به دست آمده برای هر دو مایع یونی در دماهای مختلف در جدول ۴ آورده شده‌اند. بر مبنای برازش انجام شده، بیشترین فزونی سطح فرومکین $\Gamma_{m,F}$ با افزایش دما افزایش می‌یابد. این کمیت معرف بیشترین مقدار جذب در سطح اشباع است و به دلیل کاهش آب پوشی قسمت آب‌دوست در نتیجه افزایش انرژی جنبشی از یک سو و بهم خوردن نظم مولکول‌های آب اطراف قسمت آب‌دوست از سوی دیگر، مقدار آن با افزایش دما افزایش می‌یابد.

با افزایش pH، غلظت آنیون هیدروکسید (OH^-) افزایش می‌یابد و با مهاجرت این یون به سطح، دافعه الکتروستاتیکی بین سرهای آب‌دوست ایمیدازولیومی با بار مثبت مایع یونی کاهش یافته و فرصت جذب سطحی شدن برای مولکول‌ها بیشتر می‌شود و در نتیجه، کاهش بیشتری در کشش بین سطحی فراهم می‌شود [۱۰].

بررسی نظری داده‌های تجربی

به منظور بررسی فرآیند جذب سطحی، داده‌های تجربی به دست آمده در دماهای مختلف، برای غلظت‌های کمتر از غلظت بحرانی تشکیل مایسل، توسط نرم‌افزار "ایزوفیت" با ایزوترم جذب سطحی فرومکین منطبق شدند. این ایزوترم برگرفته از مدل لانگمویر بوده و اثر برهم‌کنش‌های بین مولکول‌ها در لایه جذب سطحی را در نظر می‌گیرد. معادله حالت و ایزوترم جذب سطحی فرومکین به صورت زیر هستند [۲۰]:

$$\Pi = -2RT\Gamma_{m,F} [\ln(1-\theta) + \beta\theta^2] \quad (2)$$

$$b_F f_{\pm} C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\beta\theta) \quad (3)$$

که در آن $\Pi = \gamma - \gamma_0$ فشار سطحی است. فشار سطحی است. در این رابطه γ و γ_0 به ترتیب برابر با کشش بین سطحی در حالت خالص و کشش بین سطحی به دست آمده برای هر غلظت مایع یونی هستند. به علاوه، R ثابت جهانی گازها و f_{\pm} ضریب فعالیت میانگین یونی بوده و C و $C_{electrolyte}$

جدول ۴ کمیت‌های به دست آمده بر مبنای ایزوترم جذب سطحی فرومکین در دماهای مختلف

ΔG_{ads}° (kJ·mol ⁻¹)	b_F (dm ³ ·mol ⁻¹)	β	$10^{26} \times A_m$ (m ²)	$10^6 \times \Gamma_{m,F}$ (mol·m ⁻²)	T (K)	مایع یونی
-۴۷/۰	۴۷۷/۰	-۴/۱	۴/۲	۲/۸	۲۹۸/۲	[C ₄ im-C ₄ -imC ₄][Br ₂]
-۴۳/۰	۱۶۰/۰	-۵/۰	۳/۱	۳/۷	۳۰۸/۲	
-۴۰/۹	۸۳/۱	-۶/۸	۲/۳	۵/۰	۳۱۸/۲	
-۴۲/۷	۹۲/۸	-۹/۹	۱/۹	۶/۳	۳۲۸/۲	
-۴۷/۱	۴۸۱/۱	-۵/۰	۳/۵	۳/۳	۲۹۸/۲	[C ₈ im-C ₄ -imC ₈][Br ₂]
-۴۴/۵	۲۱۳/۶	-۶/۱	۲/۸	۴/۲	۳۰۸/۲	
-۴۴/۸	۱۷۳/۹	-۸/۵	۲/۲	۵/۳	۳۱۸/۲	
-۴۳/۳	۱۰۳/۱	-۱۰/۱	۱/۸	۶/۷	۳۲۸/۲	

نتیجه گیری

هدف از این پژوهش یافتن راهکاری برای ارتقای اثر مایعات یونی دوقلوی فعال سطحی بر کاهش کشش بین سطحی نفت خام- آب بود. بدین منظور دو مایع یونی با طول زنجیره هیدروکربنی متفاوت شامل $[C_4\text{-im-C}_4\text{-imC}_4][\text{Br}_2]$ و $[C_8\text{-im-C}_4\text{-imC}_8][\text{Br}_2]$ به عنوان گونه‌های جدید از مواد فعال سطحی سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که مایعات یونی متناسب با طول زنجیره هیدروکربنی اثرگذار بودند به نحوی که کشش بین سطحی برای سیستم محتوی مایع یونی با زنجیره آلکیلی کوتاه به میزان ۷۲/۵٪ کاهش یافت در حالی که با افزایش طول زنجیره آلکیلی در غلظت خیلی کمتر به ۹۷/۵٪ رسید. نکته دیگر نیاز به کاهش کشش بین سطحی تا میزان کمتر از $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ است که با استفاده از مایع یونی دوقلوی بلند زنجیر به کار رفته حاصل شد. بعلاوه، مقایسه مایع یونی تک زنجیر و مایع یونی دوقلوی بلند زنجیر نشان داد که با وجود طول یکسان زنجیره هیدروکربنی، مایع یونی دوقلو کشش بین سطحی را به میزان خیلی بیشتری کاهش می‌دهد. همچنین، نتایج معرف کاهش غلظت بحرانی تشکیل مایسل با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی بود. بررسی عملکرد مایعات یونی تحت شرایط واقعی مخازن نفتی در دما و pHهای مختلف نشان داد که مایعات یونی دوقلو در دمای بالا و بازه گسترده‌ای از pH فعالیت مطلوبی نشان می‌دهند. در بررسی نظری، داده‌های تجربی به خوبی با مدل شناخته شده فرومکین برازش، پارامترهای مربوطه تعیین و روند تغییرات منطقی هر یک معلوم گردید. داده‌های تجربی با ایزوترم جذب سطحی فرومکین بخوبی منطبق و پارامترهای مربوطه به اضافه کمیت‌های ترمودینامیکی تعیین شدند. براساس نتایج حاصل می‌توان ادعا نمود که کاربرد مایعات یونی دوقلو در صنعت نفت نتایج مطلوبی را در افزایش برداشت از مخازن نفتی موجب می‌شود.

به عبارتی، اگر قسمت‌های قطبی توسط مولکول‌های آب به خوبی حلال پوشی نشوند، مهاجرت به سطح افزایش یافته و غلظت سطحی افزایش می‌یابد. همان‌طور که در بالا اشاره شد، β پارامتر برهم‌کنش بین مولکولی است. زمانی که β مثبت باشد به معنی حاکم بودن نیروی جاذبه بین مولکول‌های جذب شده است، در حالی که علامت منفی معرف نیروی دافعه است و اگر مقدار β صفر باشد، ایزوترم فرومکین به ایزوترم لانگمویر تبدیل می‌شود. روند تغییرات این پارامتر نشان می‌دهد که با افزایش دما و افزایش تعداد مولکول‌های جذب شده در سطح، دافعه الکتروستاتیک بین ذرات بیشتر می‌شود زیرا قسمت آب‌دوست مایع یونی دارای دو حلقه آروماتیک حجیم با بار مثبت بوده و انتظار می‌رود که با قرار گرفتن اجزاء مثبت در کنار یکدیگر، دافعه الکتروستاتیک افزایش یابد. مشاهده می‌گردد که برعکس دو پارامتر قبلی، ثابت تعادلی جذب فرومکین، b_F ، با افزایش دما روندی کاهشی دارد. این پارامتر نشان‌دهنده تمایل برای جذب سطحی شدن است. به دلیل افزایش تعداد مولکول‌ها در سطح و افزایش انرژی جنبشی از یک سو و افزایش نیروی دافعه بین سرهای مثبت مایعات یونی از سوی دیگر، تمایل برای جذب سطحی شدن با افزایش دما کاهش می‌یابد. با این حال مایع یونی با زنجیره بلند، به دلیل تمایل بیشتر برای جذب سطحی، دارای b_F بیشتری می‌شود.

انرژی آزاد جذب سطحی گیبس، $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ ، نشان‌دهنده میزان خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب سطحی است و هر چه قدر مطلق بیشتری داشته باشد معرف تمایل بیشتر برای جذب سطحی است [۲۱]. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش دما، قدر مطلق $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ کاهش می‌یابد. تغییرات این کمیت حسب رابطه ۵ مرتبط با ثابت b_F است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا و صندوق حمایت از پژوهش‌گران و فناوران کشور به لحاظ حمایت از این پژوهش سپاس‌گزاری می‌نمایند.

قابل ذکر است که مطالعات بیشتری بر روی نمونه سنگ مخازن و نیز معیارهای اقتصادی مورد نیاز هستند.

مراجع

[1]. Tamayo-Mas E, Mustafa H, Dimitrakopoulos R (2016) Testing geological heterogeneity representations for enhanced oil recovery techniques, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146:222–240.

[2]. Esene C, Rezaei N, Aborig A, Zendeheboudi S (2019) Comprehensive review of carbonated water injection for enhanced oil recovery, *Fuel*, 237:1086–1107.

[3]. Pal N, Saxena N, Mandal A (2018) Studies on the physicochemical properties of synthesized tailor-made gemini surfactants for application in enhanced oil recovery, *Journal of Molecular Liquids*, 258:211–224.

[4]. Sakthivel S, Chhotaray PK, Velusamy S, Gardas RL, Sangwai JS (2015) Synergistic effect of lactam, ammonium and hydroxyl ammonium based ionic liquids with and without NaCl on the surface phenomena of crude oil/water system, *Fluid Phase Equilibria*, 398:80–97.

[5]. Kharazi M, Saien J, Yarie M, Zolfigol MA (2019) Different spacer homologs of gemini imidazolium ionic liquid surfactants at the interface of crude oil-water, *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111748.

[6]. Wang L, Tian Y, Yu X, Wang C, Yao B, Wang S (2017) Advances in improved/enhanced oil recovery technologies for tight and shale reservoirs, *Fuel*, 210: 425–445.

[7]. Bera A, Agarwal J, Shah M, Shah S, Vij RK (2020) Recent advances in ionic liquids as alternative to surfactants/chemicals for application in upstream oil industry, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 82: 17–30.

[8]. Saien J, Kharazi M, Asadabadi S (2015) Adsorption behavior of short alkyl chain imidazolium ionic liquids at n-butyl acetate+ water interface: experiments and modeling, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 12:59–74.

[9]. Ren Y, Guo J, Liu Z, Sun Z, Wu Y, Liu L, Yan F (2019) Ionic liquid-based click-ionogels, *Science Advances*, 5:1–10.

[10]. Saien J, Kharazi M, Yarie M, Zolfigol MA (2019) Systematic investigation of a surfactant type nano gemini ionic liquid and simultaneous abnormal salt effects on crude oil/water interfacial tension, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58:3583–3594.

[11]. Zhang W, Huang G, Wei J, Li H, Zheng R, Zhou Y (2012) Removal of phenol from synthetic waste water using Gemini micellar-enhanced ultrafiltration (GMEUF), *Journal of Hazardous Materials*, 235: 128–137.

[12]. Frizzo CP, Gindri IM, Bender CR, Tier AZ, Villetti MA, Rodrigues DC, Machado G, Martins MA (2015) Effect on aggregation behavior of long-chain spacers of dicationic imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 468:285–294.

[13]. Saien J, Kharazi M, Asadabadi S (2015) Adsorption behavior of long alkyl chain imidazolium ionic liquids at the n-butyl acetate+ water interface, *Journal of Molecular Liquids*, 212:58–62.

[14]. Zhao X, An D, Ye Z (2016) A comprehensive study on the synthesis and micellization of disymmetric gemini imidazolium surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents*, 19:681–691.

[15]. Kharazi M, Saien J, Yarie M, Zolfigol MA (2020) The superior effects of a long chain gemini ionic liquid on the interfacial tension, emulsification and oil displacement of crude oil-water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195: 107543.

[16]. Stauffer CE (1965) The measurement of surface tension by the pendant drop technique, *The Journal of Physical Chemistry*, 69: 1933–1938.

[17]. Zhao Y, Yue X, Wang X, Huang D, Chen X (2012) Micelle formation by N-alkyl-N methylpiperidinium bromide ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 412:90–95.

[18]. Nandwani SK, Malek NI, Chakraborty M, Gupta S (2020) Insight into the application of surface-active ionic liquids in surfactant based enhanced oil recovery processes—a guide leading to research advances, *Energy and Fuels*, 34:6544–6557.

[19]. Zeinolabedini Hezave A, Dorostkar S, Ayatollahi S, Nabipour M, Hemmateenejad B (2013) Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system, *Fluid Phase Equilibria*, 360: 139–145.

[20]. Stubenrauch C, Fainerman V, Aksenenko E, Miller R (2005) Adsorption behavior and dilational rheology of the cationic alkyl trimethylammonium bromides at the water/air interface, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:1505–1509.

[21]. Möbius D, Miller R, Fainerman VB (2001) *Surfactants: chemistry, Interfacial Properties, Applications*, 1st edition, Elsevier, 1-649.

□

As illustrated in Figure 5, more IFT reductions are corresponding to higher pHs, which it leads to 49.5 and 34.5% more IFT reductions for short and long chain ILs, respectively (considering their initial values). This event is due to the adsorption of hydroxyl ions (OH⁻) at the interface, which reduces the electrostatic repulsive between the IL molecules [1].

Fig. 5 The IFT variation with pH at 298.2 K for typical IL concentration of 0.025 mol·dm⁻³.

RESULTS AND DISCUSSION

The provided IFT data were analyzed with the Frumkin adsorption isotherm for concentrations less than

Table 1 The theoretical parameters at different temperatures.

IL	T (K)	$\tilde{A}_{m,F} \times 10^6$ (mol·m ⁻²)	$A_m \times 10^{36}$ (m ²)	□	b_F (dm ³ ·mol ⁻¹)	$\tilde{\Delta}G_{ads}^D$ (kJ·mol ⁻¹)
n = 4	298	2.78	4.19	-4.1	477.0	-47.0
	308	3.70	3.14	-5.0	160.0	-43.0
	318	5.00	2.33	-6.8	83.1	-40.9
	328	6.25	1.86	-9.9	92.8	-42.7
n = 8	298	3.3	3.5	-5.0	481.1	-47.1
	308	4.2	2.8	-6.1	213.6	-44.5
	318	5.3	2.2	-8.5	173.9	-44.8
	328	6.7	1.8	-10.1	103.1	-43.3

Conclusions

In this study, the aim was how to improve the influence of Gemini ILs surfactant on the crude oil-water IFT. Accordingly, the effects of concentration, temperature and pH were investigated. The maximum IFT reduction of, respectively, 72.5 and 97.5% for [C₄im-C₄-imC₄][Br₂] and [C₈im-C₄-imC₈][Br₂] ILs demonstrated the high performance of these materials to reduce the IFT. Indeed, the longer alkyl chain caused the higher decrease in the IFT, especially at low concentrations, which it is relevant to stronger hydrophobicity. Also, much lower CMC was corresponding to longer alkyl chain length. Obviously, the performance of the ILs was improved by increasing temperature and pH. Ad-

ditionally, the Gemini IL was much more effective than mono analog IL.

In summary, the used Gemini ILs represent amazing properties in EOR applications; however, more investigations should be accomplished on economic aspects and in contact with reservoir rocks.

$$\Pi = -2RT\Gamma_{m,F} \left[\ln(1 - \theta) + \beta\theta^2 \right] \tag{2}$$

$$b_{F\pm} \left[C(C + C_{electrolyte}) \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2\beta\theta) \tag{3}$$

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_{m,F} N_{Av}} \tag{4}$$

On the other hand, the Gibbs free energy of adsorption can be calculated using Equation 5:

$$\tag{5}$$

In the above equations, Π is the interfacial pressure. $\Gamma_{m,F}$ and θ are pure system IFT and any IFT value. $\Gamma_{m,F}$ and b_F are the Frumkin maximum interface excess concentration and the adsorption equilibrium constant. Additionally, θ is the interface layer coverage. Furthermore, γ_{\pm} is the ions average activity coefficient. Also, C and $C_{electrolyte}$, respectively, are the concentrations of the surface-active and the electrolyte (if there is any) in bulk. Furthermore, β is the van der Waals molecular interaction parameter. The corresponding parameters for the Gemini ILs at different temperatures are listed in Table 1. Reasonable absolute and relative values are appropriate.

References

1. Saïen J, Kharazi M, Yarie M, Zolfigol MA (2019) Systematic investigation of a surfactant type nano gemini ionic liquid and simultaneous abnormal salt effects on crude oil/water interfacial tension, Industrial and Engineering Chemistry Research, 58: 3583–3594.

2. Zhang W, Huang G, Wei J, Li H, Zheng R, Zhou Y (2012) Removal of phenol from synthetic waste water using Gemini micellar-enhanced ultrafiltration (GMEUF), *Journal of Hazardous Materials*, 235:128–137.
3. Zhao X, An D, Ye Z (2016) A comprehensive study on the synthesis and micellization of disymmetric gemini imidazolium surfactants, *Journal of Surfactants and Detergents*, 19:681–691.
4. Zhao Y, Yue X, Wang X, Huang D, Chen X (2012) Micelle formation by N-alkyl-N methylpiperidinium bromide ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 412:90–95.
5. Zeinolabedini Hezave A, Dorostkar S, Ayatollahi S, Nabipour M, Hemmateenejad B (2013) Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system, *Fluid Phase Equilibria*, 360:139–145.