

# ارتقای کیفیت ترکیبات سنگین نفتی با استفاده از مایعات یونی اصلاح شده توسط نمک‌های $Al^{+3}$ و $Fe^{+3}$

مسعود نجف‌پور<sup>۱</sup>، اسماعیل فاتحی‌فر<sup>۱\*</sup>، رضا خوشبوی<sup>۱</sup> و سید علیرضا طباطبایی‌نژاد<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، ایران

۲- دانشکده مهندسی نفت، پژوهشکده نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۰

## چکیده

مایعات یونی با داشتن خاصیت کاتالیستی خود باعث شکسته شدن ملکول‌های آسفالتنی و رزینی شده و در نتیجه باعث بهبود کیفیت برش‌های سنگین نفتی می‌گردند. برتری این روش نسبت به سایر روش‌های ارتقای کیفیت، پایین بودن شرایط عملیاتی و عدم تأثیر منفی ترکیبات گوگردی و فلزات سنگین بر روی نقش کاتالیستی مایعات یونی است. در این پژوهش، قابلیت تبدیل برش‌های سنگین نفتی به برش‌های سبک با استفاده از یک نوع مایع یونی (ایمیدازولیوم) خریداری شده ([OMIM][Cl]) و دو نوع مایع یونی اصلاح شده توسط نمک‌های فلزات آهن و آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار ویسکوزیته، درصد آسفالتن و درصد گوگرد جهت بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی برش‌های سنگین نفتی آنالیز گردید. همچنین، در این تحقیق میزان تأثیرگذاری چهار پارامتر دما، زمان ماند، درصد مایع یونی افزوده شده و نوع نمونه بر روی کیفیت برش‌های سنگین نفتی توسط نرم‌افزار مینی‌تب ارزیابی گردید. براساس نتایج به دست آمده، حضور فلزات Fe و Al در ساختار مایعات یونی اصلاح شده [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] و [OMIM][AlCl<sub>3</sub>] باعث افزایش چشم‌گیر در توانایی این مایعات در بهبود کیفیت برش‌های سنگین نفتی گردید که منجر به کاهش ویسکوزیته و همچنین، کاهش میزان ترکیبات آلاینده حاوی گوگرد و نیتروژن موجود در برش‌های سنگین نفتی شد. از میان پارامترهای بررسی شده، درصد مایع یونی استفاده شده به‌عنوان موثرترین پارامتر مشخص گردید. در این پژوهش، مایعات یونی اصلاح شده [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] و [OMIM][AlCl<sub>3</sub>] توانستند در بهترین حالت به ترتیب ۷۴/۴۴ و ۸۰/۴۱٪ از ویسکوزیته برش سنگین نفتی را کاهش دهند. میزان گوگرد برش سنگین نفتی از ۲/۹٪ به ترتیب به ۱/۴۳٪ و ۰/۹۵٪ کاهش یافت و آسفالتن نمونه به ترتیب ۵۷/۰۱٪ و ۶۸/۴۶٪ کاهش نشان داد. در شرایط یکسان عملیاتی، مایع یونی اصلاح شده با نمک فلز آلومینیوم [AlCl<sub>3</sub>] عملکرد بهتری نسبت به [FeCl<sub>3</sub>] در افزایش کیفیت برش‌های سنگین نفتی از خود نشان داد. از دلایل این برتری نسبی در عملکرد بهتر را می‌توان به بالا بودن اسیدیته AlCl<sub>3</sub> نسبت به FeCl<sub>3</sub> و همچنین نزدیک بودن سطح انرژی پیوندی Al به اتم گوگرد دانست. این پژوهش نشان داد که استفاده از مایعات یونی می‌تواند گزینه مناسبی برای ارتقای کیفیت برش‌های سنگین نفتی در شرایط عملیاتی پایین باشد.

**کلمات کلیدی:** برش‌های سنگین نفتی، ارتقای کیفیت، افزودنی، مایعات یونی اصلاح شده، کاهش ویسکوزیته

## مقدمه

هیدروژنی اشاره نمود. این روش‌ها نیازمند شرایط عملیاتی بالا (دما و فشار بالا) هستند و به دلیل وجود نیتروژن و گوگرد در خوراک، کاتالیست‌های فرآیند ارتقا، سریعاً غیرفعال می‌گردند [۷ و ۸].

مایعات یونی (نمک‌های مایع در دمای اتاق و فشار اتمسفریک) از یک قسمت کاتیونی آلی و یک قسمت آنیونی تشکیل شده است. ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد این مایعات مثل دمای ذوب پایین، فشار بخار پایین، غیرسمی و غیرآتش‌زا بودن، باعث استفاده گسترده از آنها در زمینه‌های مختلفی همچون مهندسی نفت، تبدیل زیست توده‌ها، بازیافت منابع قیر، گوگردزدایی و کاهش آسفالتن از جریان‌های سنگین نفتی شده است [۹-۱۲]. همچنین در سال‌های اخیر از این مایعات در صنعت نفت جهت ازدیاد برداشت نفت استفاده شده است [۱۳]. امروزه این مایعات به دلیل وجود سایت‌های فعال، به‌عنوان یک کاتالیست هموزن در فرآیند ارتقا شناخته می‌شوند. لذا، استفاده از مایعات یونی به‌عنوان یک حلال سبز، که در دماهای بالا پایدار بوده و دارای خواص کاتالیستی هستند، در حال توسعه است [۱۴]. همچنین، این مایعات خواص کاتالیستی خود را در مقابل آلاینده‌هایی مانند گوگرد و فلزات سنگین از دست نمی‌دهند. در سال‌های اخیر، به دلیل بالا بودن شرایط عملیاتی و کم بازده بودن روش‌های متداول ارتقای برش‌های نفتی، صنایع پالایشگاهی به دنبال روش‌های نوین هستند. یکی از این روش‌ها استفاده از مواد افزودنی است. طی تحقیقات انجام شده نانوکاتالیست نیکل در فشار ۶/۴ MPa و دمای ۲۸۰°C می‌تواند میزان سولفور و ویسکوزیته را کاهش دهد. با این وجود، استفاده از محلول‌های یونی در دما و فشار پایین‌تر، نتایج بهتری را ارائه می‌کنند [۱۵]. اخیراً از نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با مایعات یونی [۱۶] و نانوکامپوزیت گرافنی مغناطیسی عامل‌دار شده با مایع یونی [۱۷] جهت حذف ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار گرفته است.

گسترش صنایع در کشورها و نیاز روزافزون جوامع به منابع انرژی، ضرورت توجه به بهره‌برداری از ذخایر نفت سنگین و برش‌های سنگین و فوق سنگین تولید شده در پالایشگاه‌ها را افزایش می‌دهد. درصد بالایی از ذخایر نفت جهان را نفت خام سنگین تشکیل می‌دهد، بطوری‌که تنها در حدود ۳۰٪ از مخازن نفت جهان در دسته مخازن نفتی سبک طبقه‌بندی می‌گردند [۱ و ۲]. کشورهای کانادا و ونزوئلا بیشترین ذخایر نفت سنگین جهان را دارند و ایران با حداقل ۶۰ میلیارد بشکه در مقام پنجم جای گرفته است [۳]. از طرفی به دلیل پایین بودن راندمان پالایشگاه‌ها، برش‌های سنگین نفتی به طور ناخواسته در فرآیند تقطیر تولید می‌گردند. این برش‌های سنگین ارزش حرارتی پایین‌تری دارند و آلودگی محیط‌زیستی فراوانی ایجاد می‌کنند. به‌طور میانگین در حدود ۳۰٪ نفت خام ورودی به پالایشگاه‌های ایران به برش‌های سنگین نفتی (ته‌ماند تقطیر، نفت کوره و ...) تبدیل می‌شوند. برش‌های سنگین نفتی دارای زنجیره‌ها و حلقه‌های هیدروکربنی متعدد هستند، که به دلیل بالا بودن ترکیبات رزینی و آسفالتنی، دو تفاوت عمده با برش‌های سبک دارند: الف) بالا بودن ویسکوزیته و دانسیته ب) بالا بودن میزان گوگرد و نیتروژن. درصد بالای گوگرد باعث ایجاد خوردگی در خطوط انتقال و غیرفعال شدن کاتالیست‌های مرسوم در فرآیندهای بهبود کیفیت می‌شود و بالا بودن ویسکوزیته باعث افزایش ۱/۵ تا ۲/۵ برابری هزینه‌های توسعه مخازن نفت سنگین نسبت به مخازن نفت سبک می‌گردد [۴، ۵ و ۶]. هدف از ارتقای کیفیت برش‌های سنگین نفتی، کاهش ویسکوزیته و میزان گوگرد این برش‌ها است، که این امر در نهایت با افزایش نسبت H/C صورت می‌پذیرد. از روش‌های عمده صنعتی در فرآیند ارتقای کیفیت برش‌های سنگین نفتی می‌توان به عملیات تبدیل حرارتی، تبدیل کاتالیستی و تصفیه

جریان های سنگین نفتی می باشد [۲۲]. در این تحقیق، تأثیر مایع یونی [OMIM][Cl] و مایعات یونی اصلاح شده با نمک فلزاتی که دارای اربیتال خالی در لایه والانس خود بوده و توانایی ایجاد پیوند داتیو را دارند (نمک فلزات آهن و آلومینیوم  $[OMIM][FeCl_3]$  و  $[OMIM][AlCl_3]$ ) بر روی ارتقای کیفیت برش های سنگین مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

### مواد و روش ها

#### برش های سنگین نفتی و مایعات یونی

در این تحقیق دو نمونه از برش های سنگین نفتی مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات اصلی این برش ها در جدول ۱ ارائه گردیده است. مایع یونی [OMIM][Cl] و نمک های آهن کلراید ( $FeCl_3$ ) و آلومینیوم کلراید ( $AlCl_3$ ) از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شد.

#### سنتز مایعات یونی اصلاح شده

مایعات یونی اصلاح شده با استفاده از مایع یونی خریداری شده، توسط نمک های فلزات آهن و آلومینیوم مطابق روش ذیل سنتز شدند. [OMIM][Cl] به مدت ۱ h در دمای  $60^\circ C$  در محیط نیتروژن بهم زده شد، سپس نمک بدون آب  $FeCl_3$  با نسبت مشخص به آرامی به محیط واکنش اضافه گردید و دمای واکنش تا  $100^\circ C$  افزایش یافت.

همچنین، مطالعات نشان می دهد که مایعات یونی در ارتقا نفت های سنگین مؤثر هستند. فان زی، با استفاده از مایع یونی توانست API و مقدار گوگرد نفت سنگین زین جیانگ<sup>۱</sup> را از  $12/5$  به  $21/2$  و از  $5/56$  به  $1/7$  بهبود بخشد [۱۸]. نارس، با استفاده از مایع یونی که شامل  $2\%$  مولیبدن و  $10\%$  آهن بود، API نفت خام حاصل از خلیج مکزیک را از  $12/5$  به  $20$  ارتقا داد [۸]. گوگردزایی استخراجی بر روی یک نمونه مدل گازوئیل که شامل ترکیبات آلکیل تیولی و تیوفنی بود توسط فرزین نژاد و همکارانش [۱۹] با استفاده از دو نوع مایع یونی انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایشات نشان دهنده تأثیر مثبت استفاده از مایعات یونی در کاهش  $92/5\%$  مقادیر ترکیبات گوگردی در گازوئیل است. در پژوهشی دیگر توسط هنس مایر و همکارانش، قابلیت استخراج ترکیبات آروماتیکی گوگردی و نیتروژنی از سوخت گازوئیلی و دیزلی با بهره گیری از مایعات یونی نشان داده شد [۲۰]. از بین انواع مایعات یونی، مایعات بر پایه ایمیدازولیوم دارای ویژگی های منحصر به فردی مثل استخراج انتخابی ترکیبات گوگردی از نفت های سنگین در شرایط عملیاتی پایین (دمای متوسط و فشار پایین) می باشد [۲۱]. همچنین، نتایج مطالعات اخیر نشان می دهد که مایعات یونی از نوع اوکتا- ایمیدازولیوم  $[OMIM]^+$  نسبت به نوع بوتیل- ایمیدازولیوم  $[BMIM]^+$  دارای عملکرد بهتر و بازده بالاتری در کاهش ترکیبات گوگردی از

جدول ۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی برش های سنگین نفتی

روش تست	نمونه ۲ (سلاپس واکس) <sup>۲</sup>	نمونه ۱ (نفت کوره) <sup>۱</sup>	واحد	خاصیت
۴۴۵ ASTM D	۲۸۰ در $50^\circ C$	۷۲ در $100^\circ C$	cSt	ویسکوزیته
۲۸۷ ASTM D	۰/۹۷۱	۰/۹۸۶	$g/cm^3$ at $15/56^\circ C$	دانسیته
۴۲۹۴ ASTM D	۲/۴	۲/۹	% wt.	مقدار گوگرد
۴۱۲۴ ASTM D	۶/۷	۱۰/۴	% wt.	مقدار آسفالتن

1. XinJiang  
2. Fuel Oil  
3. Slops Wax

به دست آمده مورد آنالیز قرار گرفت. فشار محیط در تمامی واکنش‌ها اتمسفری بود.

### نتایج و بحث

#### استفاده از [OMIM][Cl]

سری اول آزمایشات بر روی نمونه ۱ با مایع یونی [OMIM][Cl] در دمای ثابت ۸۰ °C انجام شد. نتایج در جدول ۳ آمده است. میزان درصد کاهش ویسکوزیته نشان‌دهنده بی اثر بودن و حتی تأثیر منفی ماده [OMIM][Cl] بر روی نمونه نفتی است. در ساختار ملکولی برش‌های نفتی، پیوندهای C-S و C-N دارای کمترین انرژی پیوند هستند، به همین دلیل اولین و محتمل‌ترین نقطه قابل توجه در شکست ملکول‌های سنگین نفتی به ملکول‌های سبک‌تر پیوندها است [۲۳]. مکانیسم پیشنهادی در شکل ۱، عدم کاهش ویسکوزیته توسط [OMIM][Cl] را توجیه می‌نماید. در این مکانیسم یون کلر به اتم کربن متصل به اتم گوگرد در حلقه تیوفن حمله می‌کند و اتم گوگرد جفت الکترون ناپیوندی خود را با کربن حلقه ایمیدازولیوم به اشتراک می‌گذارد و حلقه تیوفن شکسته می‌شود.

بعد از ۱۰ h دمای واکنش با نرخ ۲ °C/min کاهش و بعد از ۴۰ min مایع یونی اصلاح‌شده [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] به رنگ قهوه‌ای به دست آمد. فرآیند سنتز مایع یونی اصلاح‌شده [OMIM][AlCl<sub>3</sub>] نیز به همین روش تهیه گردید.

#### طراحی آزمایشات با روش فاکتوریل کامل<sup>۱</sup>

از میان پارامترهای موثر بر واکنش، سه پارامتر اصلی دما، زمان ماند و درصد مایع یونی افزوده شده انتخاب گردید. ۲ برش نفتی سنگین استفاده شده در آزمایشات نیز به‌عنوان یک متغیر کیفی در نظر گرفته شد. طراحی آزمایشات برای متغیرهای انتخاب شده، در دو سطح، توسط نرم‌افزار مینی‌تب به روش فاکتوریل کامل انجام شد.

#### دستورالعمل انجام واکنش

برای انجام آزمایشات از یک راکتور ۵۰۰ mL از جنس فولاد ضد زنگ استفاده شد. در هر آزمایش ۶۰ g از برش سنگین نفتی در داخل راکتور بارگذاری و سایر متغیرها براساس جدول ۲ به محیط واکنش اعمال شد. همچنین به منظور جلوگیری از واکنش‌های پلیمریزاسیون، تمامی آزمایشات در محیط نیتروژن انجام گرفت. بعد از طی زمان واکنش، محصول

جدول ۲ لیست پارامترها و حدود

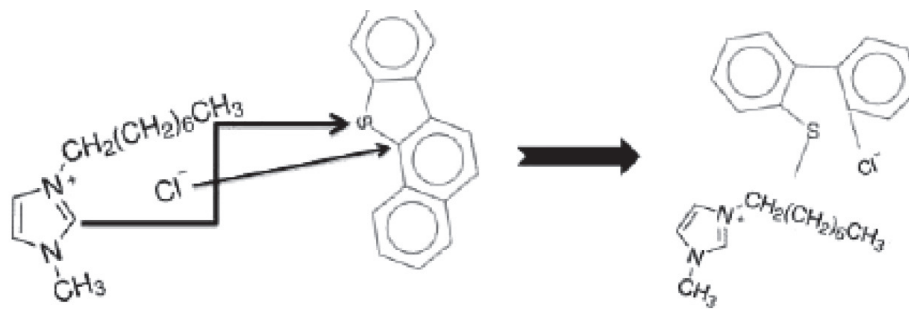
پارامتر	واحد	مقدار حدود	تعداد حدود
دما	°C	۶۰، ۸۰ و ۱۰۰	۳
زمان ماند	h	۲۴ و ۴۸	۲
مقدار مایع یونی افزوده شده	%wt.	۲ و ۵	۲
نمونه برش نفتی	-	-	۲

جدول ۳ اثر مایع یونی [OMIM][Cl] بر نمونه ۱

نمونه	زمان (h)	مایع یونی افزوده شده (%)	دما (°C)	کاهش آسفالتن (%)	کاهش مقدار گوگرد (%)	کاهش ویسکوزیته (%)
روغن سوخت	۲۴	۲	۸۰	۱۰/۴	۲/۸۸	۰/۷
روغن سوخت	۲۴	۵	۸۰	۱۰/۳۶	۲/۷۷	۰/۲
روغن سوخت	۴۸	۲	۸۰	۱۰/۴۳	۲/۸۶	-۰/۹
روغن سوخت	۴۸	۵	۸۰	۱۰/۳۸	۲/۷۶	-۲/۱

1. Full Factorial

2. Viscosity Reduction Ratio =  $(\mu_{\text{initial}} - \mu_{\text{final}}) / \mu_{\text{initial}} * 100$



شکل ۱ مکانیسم واکنش بین [OMIM][Cl] و برش نفتی

روند نتایج به دست آمده در این قسمت مشابه روند نتایج به دست آمده از آزمایشات هنگام استفاده از [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] است که تحلیل نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. درصد مایع یونی اصلاح شده، تأثیرگذارترین پارامتر بوده و زمان ماند کمترین تأثیر را در بازه‌های بررسی شده بر روی میزان ارتقای کیفیت برش‌های سنگین نفتی دارد. بهترین نتیجه به دست آمده در این قسمت، برای دو نمونه برش نفتی مورد مطالعه در جدول ۵ نشان داده شده است.

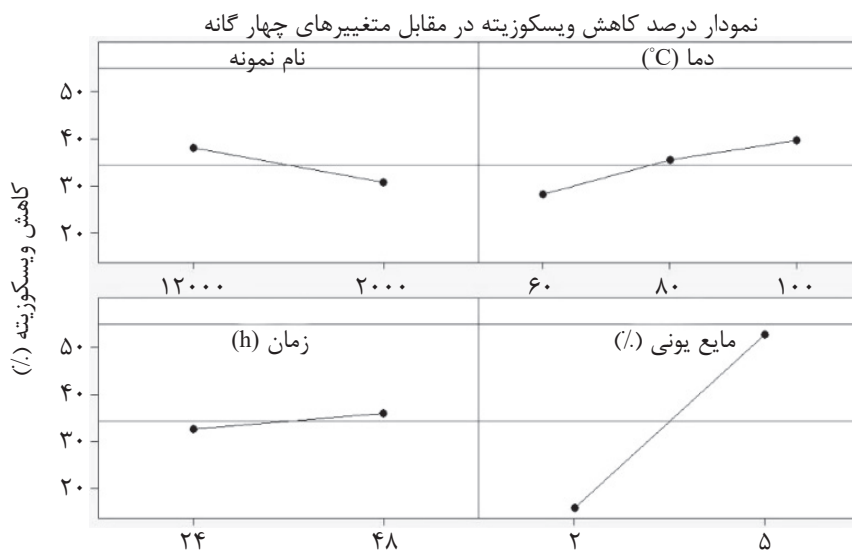
با توجه به جدول ۳ و عدم پیشرفت واکنش [OMIM][Cl] با برش نفتی از طریق کاتالیستی می‌توان پیش‌بینی کرد که با افزودن نمک فلزات آهن و آلومینیوم به مایع یونی، برهمکنش میان مایع یونی و ملکول‌های نفتی، از طریق واکنش کاتالیستی کنترل گردد؛ زیرا هنگام برخورد ملکول نفتی با مایع یونی، به دلیل خالی بودن اوربیتال لایه والانس این فلزات، اتم‌هایی از ملکول‌های نفت، که جفت الکترون ناپیوندی دارند، الکترون‌های خود را به اشتراک می‌گذارند و این امر باعث می‌شود اتم دارای جفت الکترون ناپیوندی دارای بار جزئی منفی شود و کربن متصل به آن، بار جزئی مثبت داشته باشد. از طرفی، اتم کربن که دارای بار منفی است، با حمله به اتم کربن دارای بار مثبت باعث شکسته شدن پیوند اتم کربن با اتمی می‌گردد که الکترون غیرپیوندی خود را با او با اوربیتال خالی اتم Fe یا Al به اشتراک گذاشته است.

در این واکنش مایع یونی به‌عنوان کاتالیست عمل نمی‌کند و با ملکول‌های نفتی واکنش داده و جذب آنها می‌شود.

#### استفاده از مایع یونی اصلاح شده [OMIM][FeCl<sub>3</sub>]

این سری از آزمایشات، بر روی دو نمونه ۱ و ۲ و با توجه به طراحی آزمایش صورت گرفته توسط نرم‌افزار مینی‌تب انجام شد که نتایج توسط همین نرم‌افزار تحلیل گردید. این نتایج در شکل ۲ ارائه شده است. مایع یونی اصلاح شده [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] توانست بسته به مقادیر سایر متغیرها (دما، درصد مایع یونی، زمان ماند و نوع برش نفتی) اثر مطلوبی در بهبود کیفیت برش‌های سنگین بگذارد. مقدار مطلق شیب خطوط رسم شده در چهار قسمت A, B, C, D نشانگر میزان تأثیرگذاری آن پارامتر در فرآیند ارتقا است. تأثیر درصد ماده یونی افزوده شده به واکنش، بیشتر از سایر متغیرها ارزیابی گردید. همچنین، میزان تأثیر پارامتر دما، کمی بیشتر از تأثیر پارامتر نوع نمونه است. البته میزان تأثیر افزایش دما در بازه (۶۰-۸۰ °C) بیشتر از بازه (۸۰-۱۰۰ °C) است. شیب کم خطوط در بازه دمایی (۸۰-۱۰۰ °C) نشان از عدم توجیه اقتصادی افزایش دما از ۸۰ °C به بالا را دارد. پارامتر زمان ماند کمترین تأثیر را بر روی میزان ارتقای کیفیت برش‌های سنگین دارد، یعنی در ۲۴ h ابتدایی قسمت اعظم واکنش صورت گرفته است. بهترین نتیجه به دست آمده در این قسمت برای دو نمونه برش نفتی در جدول ۴ ارائه شده است.

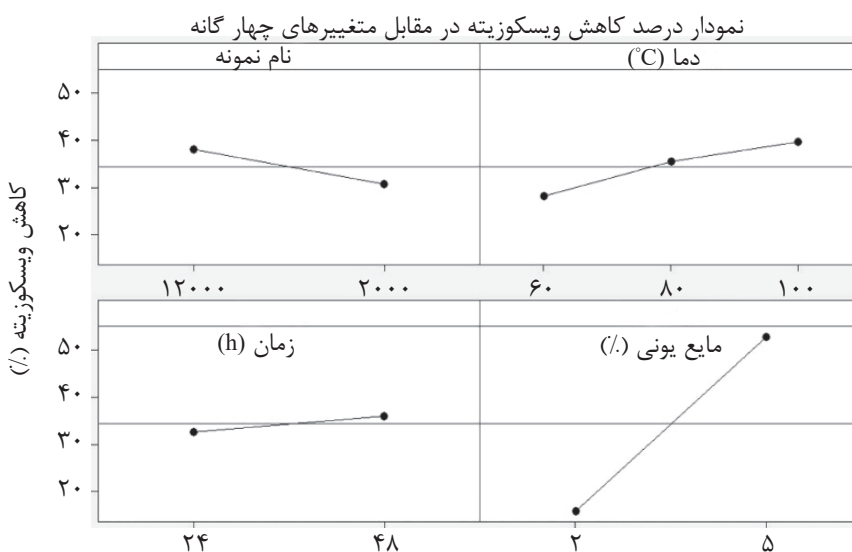
#### استفاده از مایع یونی اصلاح شده [OMIM][AlCl<sub>3</sub>]



شکل ۲ نتایج حاصل از واکنش [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] و برش‌های نفتی سنگین

جدول ۴ بهترین نتایج ارتقای کیفیت برش‌های نفتی با استفاده از [OMIM][FeCl<sub>3</sub>]

نمونه	زمان (h)	مایع یونی افزوده شده (%)	دما (°C)	کاهش آسفالتن (%)	کاهش مقدار گوگرد (%)	کاهش ویسکوزیته (%)
روغن سوخت	۴۸	۵	۱۰۰	۲/۳±۵۷/۰۱	۳/۱±۵۰/۷۲	۶/۳±۷۴/۴۴
سلاپس واکس	۴۸	۵	۱۰۰	۲/۵±۴۶/۱۹	۲/۸±۴۰/۴۱	۴/۴±۵۸/۵



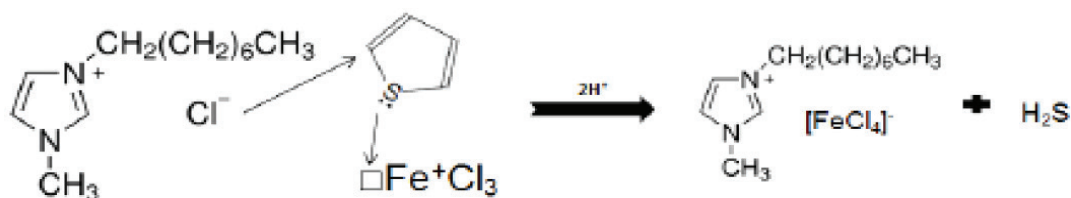
شکل ۳ نتایج حاصل از واکنش [OMIM][AlCl<sub>3</sub>] و برش‌های نفتی سنگین

جدول ۵ بهترین نتایج ارتقای کیفیت برش‌های نفتی با استفاده از [OMIM][AlCl<sub>3</sub>]

نمونه	زمان (h)	مایع یونی افزوده شده (%)	دما (°C)	کاهش آسفالتن (%)	کاهش مقدار گوگرد (%)	کاهش ویسکوزیته (%)
روغن سوخت	۴۸	۵	۱۰۰	۱/۲±۶۸/۴۶	۴/۳±۶۷/۲۴	۴/۶±۸۰/۴۱
سلاپس واکس	۴۸	۵	۱۰۰	۳/۷±۵۲/۳۸	۶/۳±۵۲/۸۱	۲/۵±۶۶/۲۹

مقایسه جداول ۴ و ۵ نشان می‌دهد که در شرایط یکسان، مایع یونی اصلاح‌شده [OMIM][AlCl<sub>3</sub>] عملکرد بهتری نسبت به [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] در فرآیند ارتقای کیفیت دارد. از دلایل این برتری عملکرد می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود. (۱) اگرچه هر دو ترکیب AlCl<sub>3</sub> و FeCl<sub>3</sub> جزو اسیدهای لوئیس هستند، اما میزان اسیدیته AlCl<sub>3</sub> بیشتر از FeCl<sub>3</sub> است [۲۴] و (۲) همچنین سطح انرژی اتم Al بسیار نزدیکتر از سطح انرژی اتم Fe به اتم S است که باعث ایجاد پیوند قوی‌تری مابین اتم‌های Al و S می‌گردد. این عوامل سبب تأثیرگذاری بیشتر [OMIM][AlCl<sub>3</sub>] نسبت به [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] در فرآیند ارتقای کیفیت می‌گردند.

از طرفی دیگر، می‌دانیم که در برش‌های سنگین نفتی، میزان گوگرد و فلزات سنگین به‌دلیل بالا بودن درصد آسفالتن، زیاد است، و انرژی پیوند C-S و C-N ضعیف‌ترین پیوند موجود در برش‌های نفتی است. به همین دلیل، بیشترین شکست ملکولی از این ناحیه ایجاد می‌گردد. پس از شکست پیوند C-S، اتم گوگرد به‌علت ناپایداری از محیط واکنش پروتون می‌گیرد و به‌صورت H<sub>2</sub>S خارج می‌گردد و با کاهش گوگرد و در نتیجه کاهش آسفالتن، ویسکوزیته برش نفتی کاهش می‌یابد. مکانیسم مذکور که در شکل شماره ۴ به‌صورت شماتیک مشاهده می‌گردد بیان می‌کند که هرچه میزان گوگرد نمونه‌های نفتی بیشتر باشد راندمان فرآیند ارتقای کیفیت افزایش می‌یابد، که با نتیجه به‌دست آمده در جداول ۴ و ۵ هم‌خوانی دارد.

شکل ۴ مکانیسم واکنش بین [OMIM][FeCl<sub>3</sub>] و برش نفتی



## نتیجه گیری

این برتری نسبی در عملکرد بهتر را می توان به بالا بودن اسیدیته  $AlCl_3$  نسبت به  $FeCl_3$  و همچنین، نزدیک بودن سطح انرژی پیوندی Al به اتم گوگرد دانست. این پژوهش نشان داد که استفاده از مایعات یونی اصلاح شده می تواند گزینه مناسبی برای ارتقای کیفیت برش های سنگین نفتی باشد.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشکده نفت و گاز دانشگاه صنعتی سهند و آزمایشگاه شرکت پالایش نفت تبریز به خاطر همکاری در انجام آنالیزهای مربوط به این تحقیق، کمال تشکر و قدردانی را دارد. همچنین این تحقیق با حمایت "صندوق حمایت از پژوهشگران و فن آوران کشور"، معاونت علمی و فن آوری ریاست جمهوری، انجام شده است.

استفاده از مایعات یونی اصلاح شده توسط نمک های فلزات آهن و آلومینیوم توانست باعث ارتقای کیفیت چشم گیری در کیفیت برش های سنگین نفتی مورد استفاده در این تحقیق شود. در این پژوهش، مایعات یونی  $[OMIM][FeCl_3]$  و  $[OMIM][AlCl_3]$  توانستند در بهترین حالت بترتیب ۷۴/۴۴ و ۸۰/۴۱٪ از ویسکوزیته برش سنگین نفتی را کاهش دهند. میزان گوگرد برش سنگین نفتی از ۲/۹٪ به ترتیب به ۱/۴۳٪ و ۰/۹۵٪ کاهش یافت و آسفالتن نمونه به ترتیب ۵۷/۰۱٪ و ۶۸،۴۶٪ کاهش نشان داد. در نتیجه در شرایط یکسان عملیاتی، مایع یونی اصلاح شده با نمک فلز آلومینیوم  $[OMIM][AlCl_3]$  عملکرد بهتری نسبت به  $[OMIM][FeCl_3]$  در افزایش کیفیت برش های سنگین نفتی از خود نشان داد. از دلایل

## مراجع

- [1] Chao k, Chen Y, Li J, Zhang X, Dong B (2012) Upgrading and visbreaking of super-heavy oil by catalytic aquathermolysis with aromatic sulfonic copper, Fuel Processing Technology, 104: 174-180.
- [2] Desouky S, Alsabagh A, Betiha M, Badawi A, Ghanem A, Khalil S (2013) Catalytic aquathermolysis of Egyptian heavy crude oil, International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering, 7, 8: 48-53.
- [3] Bjornseth F (2013) Challenges and the effects of nano sized metals on the viscosity of heavy oil, Norwegian University of science and Technology.
- [4] Li W, Zhu j, Qi J (2007) Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aquathermolysis, Journal of fuel chemistry and tvechnology, 35: 2, 176-180.
- [5] Wang J, Hill JM, Pereira Alamo PR (2004) Controllable synthesis in a continuous mode of unsupported molybdenum catalysts with micro/nano size of heavy oil upgrading, Canadian international petroleum conference, Canada, 2004-041.
- [6] Fan H, Li Z, Liang T (2007) Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil, Journal of fuel chemistry and technology, 35, 1: 32-35.
- [7] Nares HR, Schacht-Hernandez P, Ramirez-Garnica MA, Cabrera-Reyes MC (2007) Upgrading heavy and extraheavy crude oil with ionic liquid, International oil conference and exhibition, Mexico, SPE 108676.
- [8] Nares HR, Schacht-Hernandez P, Ramirez-Garnica MA, Cabrera-Reyes MC (2007) Heavy crude oil upgrading with transition metals, Latin American and Caribbean petroleum engineering conference, Argentina, SPE 107837.
- [9] Velusamy S, Sakthivel S, Gardas RL, Sangwa JS (2015) Substantial enhancement of heavy crude oil dissolution in low waxy crude oil in the presence of ionic liquid, Industrial & Engineering Chemistry Research, Argentina, 54, 33, 7999-8009.
- [10]. Velusamy S, Sakthivel S, Gardas RL, Sangwa JS (2015) Use of aromatic liquids in the reduction of surface phenomena of crude oil-water system and their synergism with brine, Industrial & Engineering Chemistry Research, Argentina, 53, 3: 968-978.
- [11]. Sakthivel S, Gardas RL, Sangwa JS (2016) Effect of alkyl ammonium ionic liquids on the interfacial tension of the crude oil-water system and their use for the enhanced oil recovery using ionic liquid-polymer flooding, Energy and Fuels, 30, 3: 2514-2523.
- [12]. Velusamy S, Sakthivel S, Gardas RL, Sangwa JS (2014) Eco-efficient and green method for the enhanced dissolution of aromatic crude oil sludge using ionic liquids, RSC Advances, 4: 31007-31018.
- [13]. Nandwani SK, Malek NI, Lad VN, Chakraborty M, Gupta S (2017) Study on interfacial properties of imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 516: 383 – 393.
- [14]. Marciniak A (2010) The solubility parameters of ionic liquids, International Journal of Molecular Sciences, 11, 1973-



1990.

[۱۵]. نجف‌پور م.، فاتحی‌فرا ا. و خوشپوی ر.، "بررسی عملکرد مواد افزودنی در کاهش ویسکوزیته و گوگرد جهت ارتقای ترکیبات سنگین نفتی"، اولین همایش ملی تکنولوژی‌های نوین در شیمی و پتروشیمی، تهران، ۱۳۹۳.

[۱۶]. پورصابری ط.، حسنی س.، ترکستانی ک. و کریمی زند ا.، "بررسی عملکرد مواد افزودنی در کاهش ویسکوزیته و گوگرد جهت ارتقای ترکیبات سنگین نفتی"، پژوهش نفت، دوره ۲۲، شماره ۷۰، صفحات ۷۷-۸۴، ۱۳۹۱.

[۱۷]. پورصابری ط.، "استفاده از نانوکامپوزیت گرافنی مغناطیسی عامل‌دار شده با مایع یونی در گوگردزدایی"، پژوهش نفت، دوره ۲۴، شماره ۷۷، صفحات ۱۲۳-۱۳۴، ۱۳۹۳.

[18]. Fan Z, Wang T, He Y (2009) Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIN][AIC14] ionic liquids, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37, 6: 690-693.

[19]. Farzin Nejad N, Miran Beigi AA (2015) Efficient desulfurization of gasoline fuel using ionic liquid extraction as a complementary process to adsorptive desulfurization, *Petroleum Science*, 12: 330-339.

[20]. Hansmeier AR, Meindersma GW, De Haan aB (2011) Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids, *Green Chemistry*, 13: 1907-1913.

[21]. Morsy SMI, Shaban SA (2014) Investigation of ionic liquid with and without suspension of nanomaterials as catalysis for sulfur removal from gas oil at room temperature, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 3: 67-180.

[22]. Velusamy S, Sakthivel S, Sangwai JS (2018) Effects of imidazolium-based ionic liquids on the rheological behavior of heavy crude oil under high-pressure and high-temperature conditions, *Energy and Fuels*, 31, 8: 8764-8775.

[23]. Wu Ch, Lei G, Yao Ch, Jia X (2010) In situ upgrading extra-heavy oil by catalytic aquathermolysis treatment using a new catalyst based anamphiphilic molybdenum chelate, *International oil and gas conference and exhibition, China, SPE-130333*.

[24]. Sun X, Zhao S (2019) Application of ionic liquid in upgrading 6# solvent oil, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17, 4: 703-706.



# Upgrading of Heavy Oil Components using Modified Ionic Liquids with Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> Salts

Masoud Najafpour<sup>1</sup>, Esmail Fatehifar<sup>1\*</sup>, Reza khoshbouy<sup>1</sup>, Seyed Ali Reza Tabatabaei Nezhad<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

<sup>2</sup>Faculty of Oil and Gas Engineering, SAHAND University of technology, Tabriz, Iran

fatehifar@sut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.3691.2695

Received: April/08/2019

Accepted: April/29/2020

## Introduction

Heavy oil sections have several hydrocarbon chains and rings, which due to the high resin and asphaltene compositions, they have two main differences with light sections: a) high viscosity and density b) high sulfur and nitrogen. The high percentage of sulfur causes corrosion in transmission lines and deactivation of conventional catalysts in upgrading processes. The purpose of upgrading of heavy oil cuts is to reduce the viscosity and sulfur content of these cuts, which it is ultimately done by increasing the H/C ratio. The industrial methods in upgrading of heavy oil cuts are (1) cracking, (2) catalytic conversion and (3) hydrogen treatment. These methods require high operating conditions (high temperature and pressure) and due to the presence of nitrogen and sulfur in the feed, the catalysts of the upgrade process are quickly deactivated [1,2]. Ionic liquids, due to their catalytic properties, break down asphaltene and resin molecules, and thereby, the quality of heavy oil cuts is improved. The advantages of this method over other methods of upgrading are as follows: (1) low operating conditions and (2) no negative effect of sulfur compounds and heavy metals on the catalytic role of ionic liquids [3,4]. In this study, the capability of conversion of the heavy oil cuts into light oil cuts via an IL([OMIM][Cl]) and two modified ILs, which have been modified

with iron and aluminum salts, has been investigated. Moreover, the viscosity, asphaltic percentage and sulfur content were analyzed for characterization of the physicochemical properties of the heavy oil cuts. Furthermore, the influences of several parameters such as (1) the type of heavy oil cuts, (2) the temperature of reaction, (3) the residence time and (4) the percentage of utilization of modified ILs on upgrading of heavy oil cuts were evaluated by Minitab software.

## Materials and Methods

In this study, the ability to convert heavy oil cuts to light oil cuts using one type of ionic liquid (imidazolium) purchased ([OMIM][Cl]) and two types of modified ionic liquids by salts of iron metals and aluminum has been investigated. Moreover, viscosity, asphaltene and sulfur content were analyzed to investigate the physical and chemical properties of heavy oil sections. Also, in this study, the effects of four parameters of (1) temperature, (2) retention time, (3) percentage of ionic liquid and (4) the type of sample on the quality of heavy oil cuts were evaluated by Minitab software. Among the parameters that affecting the reaction, three main parameters of (1) temperature, (2) retention time and (3) percentage of ionic liquid were selected. Furthermore, the two heavy oil cuts were used in the

experiments, and they were also considered as qualitative variables. As shown in Table 1, experiments were designed for selected variables in two levels, by Minitab software using full factorial method.

**Table 1** List of parameters and limits.

Parameter	Unit	Amount	Number
Temperature	°C	60, 80 and 100	3
Time remained	h	24, 48	2
The amount of IL	wt. %	2, 5	2
Sample of oil cutting		Samples 1 and 2	2

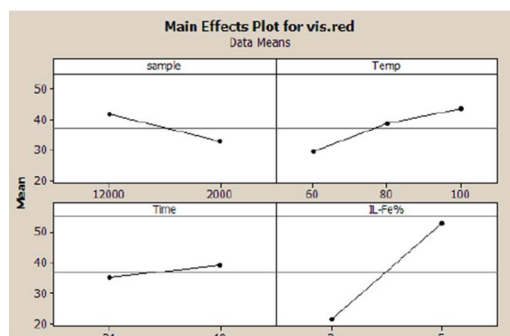
### Using [OMIM] [Cl]

The first series of experiments was performed on sample 1 with ionic liquid [OMIM] [Cl] at a constant temperature of 80 °C. The results are shown in Table 2.

**Table 2** Effect of ionic liquid [OMIM] [Cl] on sample 1.

Sample	Time (h)	Added IL (%)	Temperature (C)	Asphalt reduction (%)	Reduction of sulfur content (%)	Viscosity reduction <sup>1</sup> (%)
Fuel oil	24	2	80	10.4	2.88	0.7
Fuel oil	24	5	80	10.36	2.77	0.2
Fuel oil	48	2	80	10.43	2.86	-0.9
Fuel oil	48	5	80	10.38	2.76	-2.1

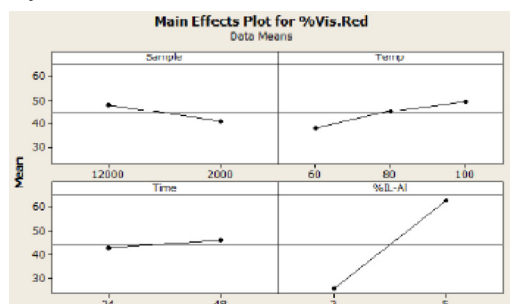
1. Viscosity Reduction Ratio = \*100



**Fig. 1** Results from the [OMIM] [FeCl<sub>3</sub>] reaction and heavy oil cuts (Also, the unit of temperature in this figure is °C).

### Use of modified ionic liquid [OMIM] [AlCl<sub>3</sub>]

The process of the results obtained in this section is similar to the process of the results obtained from the experiments when [OMIM] [FeCl<sub>3</sub>] is used, the results are presented in Figure 2. The percentage of modified IL is the most effective parameter, and the residence time has the least effect on the quality improvement of heavy oil cuts in the studied intervals.



**Fig. 2** Results of the [OMIM] [AlCl<sub>3</sub>] reaction and heavy oil cuts.

### Use of modified ionic liquid [OMIM] [FeCl<sub>3</sub>]

This series of experiments was performed on two samples 1 and 2, and according to the design of the experiment performed by Minitab software, the results were analyzed by the same software. These results are presented in Figure 1.

Modified ionic fluid [OMIM] [FeCl<sub>3</sub>] could have a desirable effect on upgrading of heavy cuts, depending on the values of other variables (temperature, percentage of IL, retention time and type of oil cut). The absolute value of the slope of the lines drawn in the four parts indicates the effectiveness of that parameter in the upgrade process. The effect of the percentage of ionic substance added to the reaction was evaluated more than other variables.

Based on the results, the presence of Fe and Al metals in the structure of modified ILs [OMIM] [FeCl<sub>3</sub>] and [OMIM] [AlCl<sub>3</sub>] significantly increased the ability of these liquids for upgrading heavy oil cuts, which led to reduced viscosity, and thereby, the amount of pollutants containing sulfur and nitrogen in heavy oil fields was reduced. Among the studied parameters, only the percentage of IL used, was identified as the most effective parameter. Furthermore, under the same operating conditions, modified IL with aluminum metal salt [AlCl<sub>3</sub>] showed better performance than [FeCl<sub>3</sub>] in upgrading of heavy oil cuts. The reasons for this relative superiority in better performance can be attributed to the high acidity of AlCl<sub>3</sub> in comparison with FeCl<sub>3</sub> as well as the proximity of the bonded energy level of Al to the sulfur atom.

### Conclusions

According to this study which has been carried out, it is concluded that the modified ILs [OMIM] [FeCl<sub>3</sub>] and [OMIM] [AlCl<sub>3</sub>] were able to reduce at best 74.44 and 80.41% of the heavy oil shear viscosity, respectively. The sulfur content of heavy oil cut decreased from 2.9% to 1.43% and 0.95%, respectively, and the asphaltene of the sample decreased by 57.01% and 68.46%, respectively. In conclusion, in this study, it is illustrated that the modified ILs can be considered to be a suitable approach for upgrading the quality of heavy oil cuts at moderate condition.

### References

- Nares HR (2007) Schacht-Hernandez P, Ramirez-

- Garnica MA, Cabrera-Reyes MC, “Upgrading heavy and extraheavy crude oil with ionic liquid”, International oil conference and exhibition, Mexico, SPE 108676.
2. Nares HR (2007) Schacht-Hernandez P, Ramirez-Garnica M.A., Cabrera-Reyes M.C., Heavy crude oil upgrading with transition metals, Latin American and Caribbean petroleum engineering conference, Argentina, SPE 107837.
  3. Nandwani SK, Malek NI, Lad VN, Chakraborty M, Gupta S (2017) Study on interfacial properties of imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516: 383 – 393.
  4. Marciniak A (2010) The solubility parameters of ionic liquids, *International Journal of molecular sciences*, 11: 1973-1990.