

АЛКИЛИРОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ, ПОНИЖАЮЩЕЙ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ И УЛУЧШАЮЩЕЙ РЕОЛОГИЮ СЫРОЙ НЕФТИ

© 2021 г. Nastaran Hazrati¹, Majid Abdouss¹, Ali-Akbar Miran-Beigi^{2,*}, Ali-Asghar Pasban²

¹ Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Hafez St., 1591634312 Tehran, Iran

² Research Institute of Petroleum Industry, West Blvd. of Azadi Sport Complex, 1485733111 Tehran, Iran

*E-mail: amiranbeigi@yahoo.com; miranbeigiaa@gmail.com

Поступила в редакцию 06 ноября 2019 г.

После доработки 25 августа 2020 г.

Принята к публикации 17 октября 2020 г.

Свойства текучести иранской сырой нефти при низких температурах были исследованы с использованием двух различных имидазольных ионных жидкостей, включая 1-додецил-3-метилимидазоль-бис(трифторметансульфонил) имид ($[C_{12}mim][NTf_2]$) и 1-тетрадецил-3-метилимидазоль-бис(трифторметансульфонил) имид ($[C_{14}mim][NTf_2]$). Жидкость $[C_{12}mim][NTf_2]$ продемонстрировала высокую способность снижать температуру застывания до 12°C при оптимальных характеристиках при ее добавлении в концентрации 2000 ppm. Характеристики процесса кристаллизации парафина в необработанной и обработанной сырой нефти контролировали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и поляризационной оптической микроскопии (POM). Результаты DSC и POM показали, что присутствие обеих ионных жидкостей изменяет процесс кристаллизации и увеличивает время осаждения парафина. Кроме того, благодаря добавлению $[C_{14}mim][NTf_2]$ реологические свойства сырой нефти улучшились, а вязкость снизилась на 73% при 23.5°C и на 87% при 15°C.

Ключевые слова: сырая нефть, имидазоль, ионная жидкость (ИЖ), температура застывания, температура появления парафина

DOI: 10.31857/S0028242121020118

Отложение парафина – один из ведущих параметров при хранении и транспортировке парафинистой сырой нефти [1, 2]. При понижении температуры сырой нефти в ней образуются кристаллы парафина в виде осаждения парафиновых цепей [3]. Ван-дер-Ваальсовы силы взаимодействия между кристаллами вызывают образование охватывающей весь объем сетки, которая задерживает жидкую нефть и ограничивает поток, что приводит к закупориванию трубопроводов [4–6]. Кристаллы твердого парафина в жидкой нефти изменяют ее реологические свойства, превращая ньютоновскую жидкость с низкой вязкостью в гель с очень сложным реологическим поведением с пределом текучести [7–10]. Среди химических параметров сырой нефти преимущественным является температура образования центров кристаллизации парафина [11, 12]. Эта проблема может быть исследована с помощью температуры появления парафина (WAT)

(или «точки помутнения»), которая очень специфична для любой сырой нефти [13].

В литературе сообщалось о нескольких способах улучшения текучести, сырой нефти при низких температурах [14–16]. Депрессорная присадка, понижающая температуру застывания (PPD), также известная как улучшитель текучести или модификатор кристаллов парафина, может замедлить рост кристаллов парафина и изменить процесс кристаллизации парафина [17–19]. В последнее время изучение механизма PPD для изменения реологических свойств сырой нефти стало новым фокусом исследований [16, 20, 21].

Структура естественных депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, которые представляют собой парафинистые материалы, предоставила нужные ключи к решению современных проблем в области синтеза. Предыдущий синтез природных углеводов в качестве де-

Таблица 1. Общие свойства иранской тяжелой сырой нефти

Эксперименты	Единица измерения	Стандартный метод	Результаты
Плотность по шкале API при 15°C	–	ASTM D1298	24.51 ± 0.50
Вязкость при 15°C	мПа·с	ASTM D445	31.05 ± 0.10
Содержание парафина	мас. %	BP 237	11.40 ± 0.05
Асфальтены	мас. %	IP 143	2.80 ± 0.05

прессорных присадок, понижающих температуру застывания, выпускаемых в форме воскообразных материалов, предоставил дополнительные данные для исследования материалов этого типа [22]. В 1931 г. были внедрены алкилированные нафталины, алкильные группы которых содержали линейные парафиновые углеводородные структуры [23]. В конечном итоге на рынке появилось множество других синтетических материалов, используемых в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру застывания. Большинство из них основаны на высокомолекулярных полимерах, таких как сложные эфиры малеиновой кислоты [24], полимерные сложные эфиры акриловой и метакриловой кислот [25], полимеры и сополимеры этилена и винилацетата [26].

По-видимому, все упомянутые PPD содержат как полярные, так и неполярные части, которые сильно влияют на эффективность PPD. Неполярные фрагменты могут образовывать кристаллы с молекулами парафина, адсорбируя их в процессе совместной кристаллизации. Кристаллы парафина будут отталкиваться полярными фрагментами под действием электростатической силы и дезорганизовать процесс кристаллизации парафина [17].

Ионные жидкости (ИЖ) с большим содержанием органических катионов (в основном азотсодержащих) и небольшим содержанием неорганических анионов представляют собой вещества с температурой плавления ниже 100°C. В соответствии с этим описаны различные сочетания катионов и анионов, способные образовывать ИЖ [27]. Поэтому для изучения характеристик ионных жидкостей, используемых в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, можно использовать ИЖ на основе парафинистой алкильной группы, содержащей катион, связанный с гидрофобным анионом.

Kuzmić и др. [28] выявили, что гетероциклический азот PPD может изменять размер кристаллов

парафина и уменьшать прочность геля сырой нефти, и что можно получать более высокую диспергирующую активность, применяя азотсодержащее кольцо в структуре [29]; впоследствии в качестве катиона ИЖ был выбран имидазолий. Чтобы повысить эффективность снижения температуры застывания, с имидазолием с длинной алкильной цепью был соединен анион NTf₂ для получения высокогидрофобной ИЖ [30], что может повысить растворимость ИЖ в сырой нефти и усилить взаимодействие между алкильной цепью в присадке и парафином в сырой нефти. ИЖ [C₁₄mim][NTf₂] и [C₁₂mim][NTf₂] были выбраны потому, что в отличие от многих других доступных жидкостей на основе имидазолия с разной длиной алкильной цепи (2–14) и различными анионами (PF₆, BF₄, NTf₂, дицианамид, метилсульфат и галогенид), которые имеют очень низкую растворимость в отобранной сырой нефти, эти ИЖ полностью смешиваются с жидкими нефтепродуктами. Кроме того, они термически стабильны, не проявляют коррозионного воздействия на чугун в окружающей среде [31].

Образование активных центров кристаллизации, сокристаллизация и адсорбция — вот идеи, объясняющие механизмы действия PPD. PPD изменяют размер и форму кристаллов и препятствуют скоплению кристаллов парафина [32]. Цель данной работы — исследование влияния IL-PPD на форму и размер кристаллов парафина и реологические свойства парафинистой сырой нефти.

Кроме того, с помощью DSC и POM было изучено влияние ионных жидкостей на процесс кристаллизации парафина, а также проведены реологические исследования обработанной и необработанной сырой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Сырая нефть была получена на одном из нефтяных месторождений, расположенных

на юге Ирана (табл. 1). Химические вещества для синтеза ИЖ были приобретены у компании Merck и использовались без дополнительной очистки.

Характеристики сырой нефти. Для определения содержания асфальтенов в сырой нефти применялась методика IP 143. Согласно этой методике отделяли асфальтены от парафинистой сырой нефти с помощью *n*-гептана, а затем промывали осажденную фазу обратным потоком горячего гептана для удаления парафинов. В завершение, взвешивали и рассчитывали конечное содержание асфальтенов.

Для определения процентного содержания осажденного парафина по массе использовалась методика BP 237, согласно которой раствор сырой нефти, не содержащей асфальтенов, растворяли в дихлорметане и охлаждали до -32°C .

Синтез ионных жидкостей. ИЖ были синтезированы и охарактеризованы, как описано в предыдущей работе [30]. В соответствии с ранее описанной процедурой, хлорид 1-додецил-3-метилимидазолия и хлорид 1-тетрадецил-3-метилимидазолия были синтезированы с использованием реакции 0.05 моля метилимидазола с 0.055 моля 1-хлоралкана (хлордодекана, хлортетрадекана) в колбе с круглым дном в атмосфере азота с обратным холодильником и с перемешиванием при 70°C в течение 3 дней. Продукт промывали диэтиловым эфиром и сушили при 60°C под вакуумом. В реакции ионного обмена использовали хлорид 1-додецил-3-метилимидазолия и хлорид 1-тетрадецил-3-метилимидазолия вместе с солью бис(трифторметансульфонил)имид лития. 0.05 моля LiNTf_2 и 0.05 моля хлоридных ИЖ растворяли в воде и интенсивно перемешивали в течение 15 мин. Неводную фазу промывали водой и сушили при 60°C под вакуумом.

Методы характеристики. Для исследования структуры ИЖ использовали метод ядерно-магнитного резонанса высокого разрешения (^1H ЯМР) на спектрометре Bruker Avance 500 (Германия). Элементный анализ синтезированных ИЖ проводили на элементном анализаторе Vario Max производства компании Elementar (Германия).

Измерение температуры застывания. Этот параметр определяется как самая низкая температура, при которой сырая нефть свободно течет в определенных условиях испытаний. Для определе-

ния температуры застывания сырой нефти на основе метода ASTM D5853 использовали холодильник производства компании Linteronic Technologies (LT/RB-53100/M), предназначенный для определения температуры помутнения и застывания. Чтобы исключить термическую предысторию, образцы сырой нефти выдерживали при 60°C в течение 30 мин и статически охлаждали до комнатной температуры. Предварительно нагретые образцы сырой нефти помещали в пробирки и затем выдерживали при комнатной температуре до тех пор, пока температура образцов не становилась постоянной. После этого образцы охлаждали в холодильнике Linteronic с постоянной скоростью 1°C и наклоняли на 45 градусов до тех пор, пока сырая нефть не переставала течь. Температуру регистрировали как температуру застывания образца нефти. Каждое измерение выполняли трижды для подтверждения повторяемости при 1°C .

Характеристики кристаллизации. Для определения температуры появления парафина можно использовать различные экспериментальные методы.

В частности:

– дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) – для измерения теплоты фазового перехода при кристаллизации парафина.

– поляризационная оптическая микроскопия (POM) – основана на том факте, что нерастворимые кристаллы парафина поворачивают поляризованный свет, а жидкие углеводороды – нет.

Значение температуры появления парафина (WAT) зависит от метода анализа. Например, микроскопия позволяет наблюдать гораздо более мелкие кристаллы, чем визуальный метод наблюдения невооруженным глазом. Здесь использовались следующие методы.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. С целью изучения взаимодействия ИЖ с кристаллами парафина был проведен термический анализ с использованием DSC для определения температуры появления парафина (WAT).

Измерения методом DSC проводили на приборе PerkinElmer DSC 8000 (США). Образцы помещали в поддон для образцов в атмосфере азота и нагревали от комнатной температуры до 60°C , а затем охлаждали до 0°C со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Микроскопия. Для изучения морфологии кристаллов парафина в обработанной и необработанной сырой нефти использовали световой микроскоп со взаимно-ортогональной поляризацией (OLYMPUS BX51, Япония). Использование поляризованного света позволяет выделять кристаллы парафина яркими пятнами на черном фоне. Этот метод может обеспечить самое высокое значение WAT для сырой нефти.

Согласно этому методу для наблюдения за образцом нефти используется микроскоп со ступенями нагрева и замораживания. Использовалась ступень THMS600 производства компании Linkam, которая охлаждала образец сырой нефти с постоянной скоростью. Образцы сырой нефти (необработанные и обработанные) сначала нагревали до 60°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин для очистки термической предыстории, а затем образец помещали на предметное стекло и накрывали покровным стеклом. Образцы охлаждали со скоростью 1°C/мин с точностью и стабильностью 0.01°C, наблюдали под микроскопом в диапазоне температур от 60 до 0°C, а изображения регистрировали вручную.

Реологические измерения. Реологические эксперименты были выполнены на реометре MCR 302 Anton Paar с конусом с углом раствора 1 градус и диаметром 25 мм.

Кажущуюся вязкость обработанной и необработанной сырой нефти измеряли автоматическим цифровым двухтрубным вискоденсиметром SVM-3000 (вискозиметр Штабингера) производства компании Anton Paar (Австрия).

Точность была выше, чем $\pm 1 \times 10^{-4}$ мПа·с, со среднеквадратической погрешностью измерения температуры $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Измерения проводили на основе метода ASTM D7042 (Стандартный метод испытания динамической вязкости и плотности жидкостей с помощью вискозиметра Штабингера). Для очистки термической предыстории и предыстории сдвига образцов образцы нагревали до 60°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин.

Кривые зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига и вязкости от скорости сдвига были определены при температуре застывания и значениях выше и ниже нее.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика ионных жидкостей. Элементный анализ был выполнен с помощью элементного анализатора Vario Max Elemental. Спектры ядерно-магнитного резонанса высокого разрешения (^1H ЯМР) получены на спектрометре Bruker Avance 500.

Бис(трифторметансульфонил)имид 1-додecil-3-метилимидазолия: ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц): δ : 0.87 (t, 3H), $J = 0.03$ Гц, 1.25 (d, 18H), 1.83 (d, 2H), 3.93 (s, 3H), 4.15 (q, 2H), 7.33 (d, 2H), 8.71 (s, 1H). $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (531.577): вычислено, %: C 40.7, H 5.9, N 7.9, O 12.0, S 12.1; измерено, %: C 40.9, H 6.0, N 7.9, O 12.2, S 12.0.

1-Тетрадецил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид: ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц): δ : 0.85 (t, 3H) $J = 0.03$ Гц, 1.23 (d, 22H), 1.74 (d, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.10 (q, 2H), 7.33 (d, 2H), 8.70 (s, 1H). $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (559.630): вычислено, %: C 42.9, H 6.3, N 7.5, O 11.4, S 11.5; измерено, %: C 43.1, H 6.5, N 7.4, O 12.5, S 11.9.

Физико-химические свойства ионных жидкостей. Чтобы оценить эффективность ИЖ как присадок к сырой нефти, были получены зависимости физико-химических свойств, а именно экспериментальных данных по плотности (ρ), динамической и кинематической вязкости (η и ν), показателю преломления (n_D), поверхностному натяжению (σ) и коэффициенту теплового расширения (α_p), от температуры в диапазоне от 283.15 до 363.15 К, как подробно описано в работе Hazrati и др. [30]. Краткое описание важных свойств представлено в табл. 2.

Понижение температуры застывания. Влияние синтезированных ИЖ $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ на температуру застывания сырой нефти показано в табл. 3. Температура застывания снижалась при каждой концентрации ИЖ, и эффективность этого снижения возрастала с увеличением концентрации присадки в сырой нефти до 2000 ppm.

Присадка $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ имела больший эффект снижения температуры застывания и понижала температуру застывания на 6°C при концентрации 250 ppm и до 12°C при 2000 ppm; при этом дозы более 2000 ppm могут дополнительно снизить температуру застывания в небольшой степени, од-

Таблица 2. Характеристика ионных жидкостей при температуре 40°C и давлении 1 атм [30]

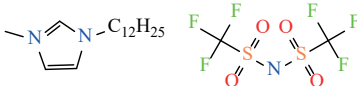
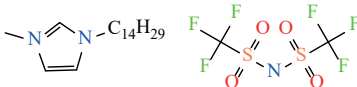
Ионная жидкость	Молекулярное строение	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³ при 40°C	Вязкость, мПа·с при 40°C
[C ₁₂ mim][NTf ₂]		531.6±0.1	22.5±0.1	1.2322±0.0001	63.54±0.01
[C ₁₄ mim][NTf ₂]		559.6±0.1	34.4±0.1	1.1971±0.0001	83.54±0.01

Таблица 3. Экспериментальные данные по температуре застывания и WAT для необработанной сырой нефти и сырой нефти с различными присадками

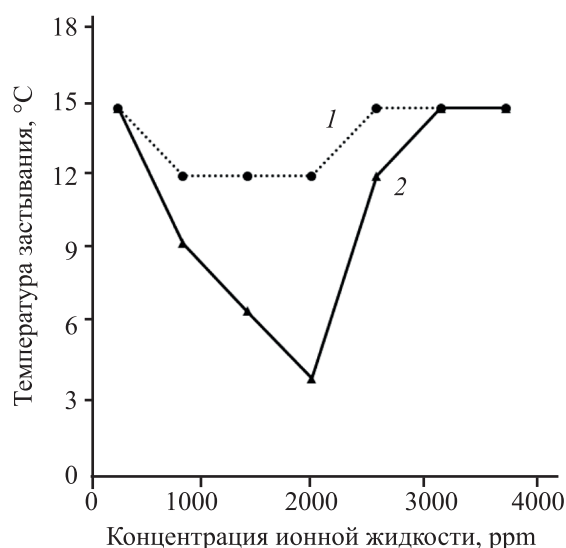
Нефть	Температура застывания, °C	WAT, °C	
		DSC	POM
Сырая нефть	+15±1	+23.5±0.2	+23.6±0.1
Сырая нефть + 2000 ppm [C ₁₂ mim][NTf ₂]	+12±1	+23.0±0.1	+23.0±0.1
Сырая нефть + 2000 ppm [C ₁₄ mim][NTf ₂]	+6±1	+19.4±0.1	+19.4±0.1

нако это экономически нецелесообразно. Дальнейшее увеличение концентрации депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, сопряжено лишь с добавлением парафина в систему, что в конечном итоге приводит к обратному эффекту, возможно, из-за высокой температуры кристаллизации ионных жидкостей. Различная длина алкильных боковых цепей может обеспечить более благоприятные места для адсорбции кристаллов парафина; следовательно, присадка [C₁₂mim][NTf₂] использовалась как ИЖ с более короткой подвешенной цепью. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что [C₁₂mim][NTf₂] может снизить температуру застывания на 3°C при концентрации 250 ppm. Разница между ИЖ в способности к понижению температуры застывания показана на рис. 1: присадка [C₁₄mim][NTf₂] снижает температуру застывания более эффективно, чем [C₁₂mim][NTf₂], что связано с тем, что ее более длинная алкильная боковая цепь может лучше реагировать с молекулами парафина в сырой нефти и кристаллизоваться совместно с ними, снижая температуру застывания.

Исследования кристаллизации. Для оценки температуры появления парафина использовали метод DSC и микроскопию. Результаты примене-

ния этих методов представлены в табл. 3. По ним видно, что присадка [C₁₄mim][NTf₂] в концентрации 2000 ppm может снизить WAT с 23.5 до 19.4°C.

Микроскопия. Значения WAT были определены в момент визуальной идентификации первых кристаллов парафина при 20-кратном увеличении. Микрофотографии POM приведены на рис. 2.

**Рис. 1.** Температура застывания сырой нефти в зависимости от концентрации присадок [C₁₂mim][NTf₂] (1) и [C₁₄mim][NTf₂] (2) на основе метода ASTM D 5853.

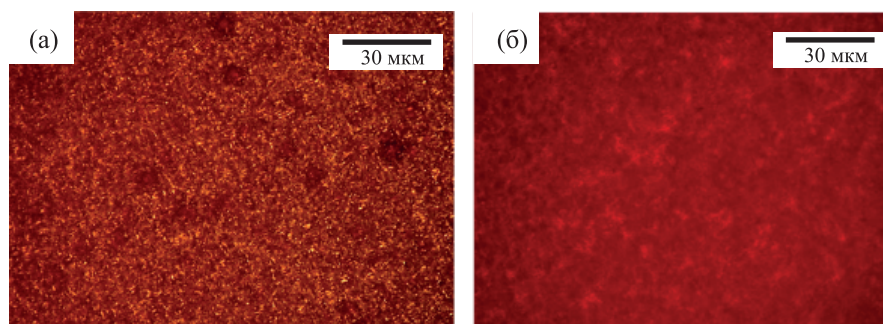


Рис. 2. Микроскопические изображения: а) необработанная сырая нефть и б) сырая нефть + 2000 ppm $[C_{14}mim][NTf_2]$.

На рис. 2а показано, что кристаллы парафина необработанной сырой нефти имеют игольчатую форму, которая имеет большую площадь поверхности сопряжения кристалл-нефть с высокой поверхностной энергией. При понижении температуры кристаллы парафина сцепляются друг с другом, образуя гелевые структуры; следовательно, текучесть сырой нефти в низкотемпературных условиях ухудшается. С другой стороны, в присутствии присадки $[C_{14}mim][NTf_2]$ с концентрацией 2000 ppm (рис. 2б) образуются большие сферические кристаллы, что согласуется с предыдущими исследованиями [33]. Могут существовать некоторые молекулярные силы, способствующие росту кристаллов парафина с образованием агрегатов. Во-первых, имидазолиевые ароматические кольца ИЖ могут взаимодействовать с асфальтенами благодаря силам притяжения π - π . Во-вторых, происходит межмолекулярное и внутримолекулярное гидрофобное накопление алкильных боковых цепей. Алкильные боковые цепи ИЖ, которые не полностью провзаимодействовали с парафином, имеют доступные участки адсорбции для парафина с короткой цепью, позволяющие создавать большие агрегаты при понижении температуры [20]. Следовательно, они взаимодействуют с растущими парафинами сырой нефти в процессе совместной кристаллизации с природными парафинами сырой нефти, что приводит к улучшению текучести обработанной сырой нефти. Эти взаимодействия приводят к деформации морфологии кристаллов парафина. После деформации эти кристаллы не могут пройти обычную серию стадий агрегации, в результате чего происходит сдвиг температуры застывания.

Термограммы DSC. Температура появления парафина (WAT) представляет собой значение, при котором в сырой нефти появляются самые первые кристаллы парафина, тогда как в анализе DSC этот параметр соответствует значению температуры, при котором кривая отклоняется от базовой линии. Метод DSC широко используется для изучения затвердевания парафина и взаимодействия между ингибиторами и парафинами [24, 34, 35], поскольку он обладает высокой воспроизводимостью и точностью и потенциально предоставляет больше информации о процессе гелеобразования, чем просто начальная температура.

При WAT значительно увеличивается тепловой поток. Причина в том, что на этой стадии выпадают кристаллы парафина. Следовательно, в этом эксперименте при достижении WAT наблюдается изменение фазы. Точное значение WAT может быть установлено по изменениям теплового потока в районе WAT.

На рис. 3 показаны кривые DSC для сырой нефти, обработанной ИЖ, и для необработанной сырой нефти. Из термограммы видно, что все кривые содержат два отдельных пика, соответствующих двум областям кристаллизации, что связано с большим разнообразием молекул парафина. Первый пик температуры в сырой нефти, обработанной присадками $[C_{14}mim][NTf_2]$ и $[C_{12}mim][NTf_2]$, был, соответственно, на 4.1 и 0.5°C ниже, чем у сырой нефти, что демонстрирует сдвиг WAT. При сравнении результатов обработки с использованием двух ионных жидкостей присадка $[C_{14}mim][NTf_2]$ продемонстрировала более высокую эффективность, чем присадка $[C_{12}mim][NTf_2]$, что связано с различием в алкильной боковой цепи. Более длинная ал-

кильная боковая цепь заставляет молекулы взаимодействовать с парафинами и сильнее снижать WAT и температуру застывания. Кроме того, пик в сырой нефти более резкий, чем на других кривых, что приводит к меньшему времени осаждения. Второй пик после добавления ИЖ смещается в сторону более высоких температур. Это объясняется тем, что добавление ИЖ изменяет процесс кристаллизации парафина и увеличивает время осаждения парафина, улучшая, таким образом, низкотемпературную текучесть обработанной сырой нефти.

Реологические свойства. На рис. 4а–в показаны реограммы (зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига) необработанной и обработанной сырой нефти при 6, 15 и 20°C, соответственно.

При температуре 20°C (выше температуры застывания) необработанная сырая нефть подчиняется ньютоновскому закону, при этом напряжение сдвига возрастает с увеличением скорости сдвига линейно, с пренебрежимо малым пределом текучести (рис. 4в). При увеличении скорости сдвига вязкость уменьшается, пока не станет практически постоянной при высоких скоростях сдвига: 0.5 мПа·с при скорости сдвига 30 с⁻¹.

При температуре 15°C и ниже сырая нефть ведет себя как бингамово пластическое тело, поэтому для сохранения текучести она должна иметь предел текучести 25.2 Па (рис. 4б). Вязкость снижается с 87.3 до 1.5 мПа·с за счет увеличения скорости сдвига с 0.01 до 2.24 с⁻¹, соответственно. С увеличением скорости сдвига вязкость непрерывно снижается с более низкой скоростью, достигая в конечном итоге постоянного значения. При температуре 15°C вязкость составляла 87.3 мПа·с, что в 18 раз больше, чем при 20°C.

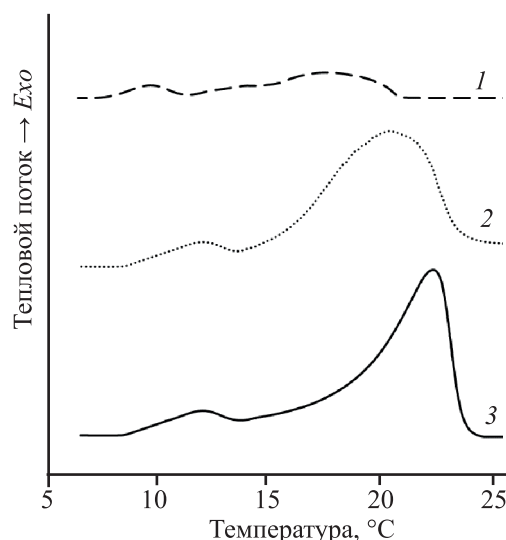


Рис. 3. Кривые DSC: (1) необработанная сырая нефть; (2) сырая нефть + 2000 ppm [C₁₂mim][NTf₂]; (3) сырая нефть + 2000 ppm [C₁₄mim][NTf₂].

По результатам реологических экспериментов с сырой нефтью при температуре застывания или ниже (рис. 4а) видно, что сырая нефть полностью приобрела неньютоновские свойства, что соответствует модели Бингама, в которой первоначально сырая нефть ведет себя как неньютоновская жидкость, а затем с увеличением скорости сдвига становится ньютоновской жидкостью.

Показано, что после добавления ИЖ обработанная сырая нефть может легко течь при 6°C и выше. Также показано, что вязкость снижается до низких значений, см. табл. 4 и рис. 5.

Эти данные показывают, что обработка сырой нефти обеими ИЖ снижает вязкость и предел те-

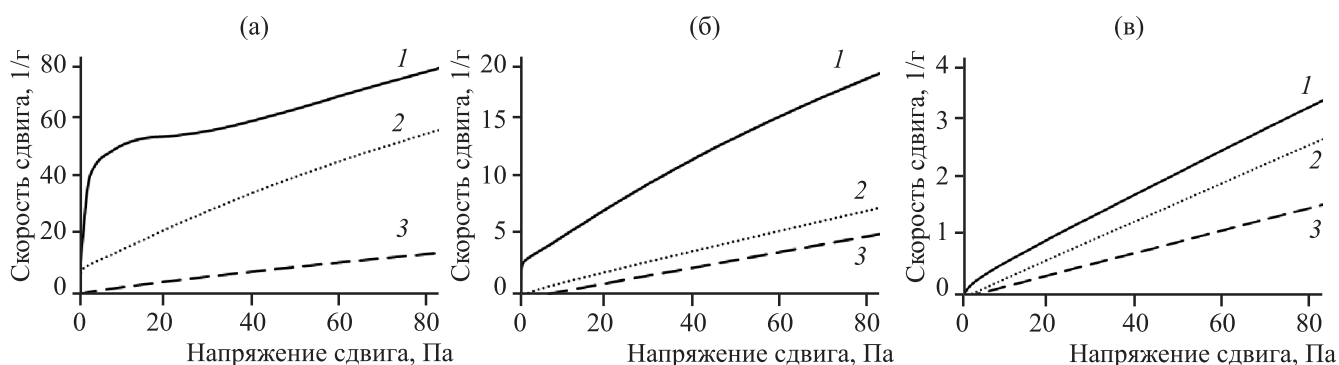


Рис. 4. Реограммы: необработанная сырая нефть (а), сырая нефть + 2000 ppm [C₁₂mim][NTf₂] (б) и сырая нефть + 2000 ppm [C₁₄mim][NTf₂] (в) при температуре: (1) 6°C, (2) 15°C и (3) 20°C.

Таблица 4. Вязкость необработанной и обработанной сырой нефти в зависимости от температуры, мПа·с

$T, ^\circ\text{C}$	Вязкость сырой нефти	Вязкость сырой нефти + 2000 ppm $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	Вязкость сырой нефти + 2000 ppm $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$
6	2140±1	1896±1	1260±1
15	87.30±0.01	40.12±0.01	11.01± 0.01
25	0.291±0.002	0.150±0.001	0.0791±0.002
35	0.0561±0.0005	0.0633±0.0005	0.0758±0.0005
45	0.0354±0.0005	0.0352±0.0005	0.0352±0.0005

кучести по сравнению с необработанной сырой нефтью. С другой стороны, уменьшение этих параметров происходило в большей степени в случае обработки сырой нефти присадкой $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ по сравнению с обработкой присадкой $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Эта разница между ИЖ была менее заметна при низких температурах. Более высокая эффективность $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ может быть связана с взаимодействием с более длинными алкильными цепями этой ИЖ, что приводит к диспергированию асфальтенов вокруг кристаллов парафина, препятствующему агломерации кристаллов парафина и их росту. Кроме того, ИЖ с более длинной алкильной цепью, имеющей более крупный неполярный фрагмент, лучше сокристаллизуется с парафинными цепями и диспергирует другие кристаллы парафина, удерживая мелкие частицы.

Таким образом, в настоящем исследовании ИЖ $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ были использованы в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру застывания иранской сырой

нефти. Присадки $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ снизили температуру застывания на 12 и 3°C, соответственно, при добавлении в концентрации 2000 ppm. Для изучения влияния ИЖ на снижение температуры застывания и на рост кристаллов парафина были исследованы характеристики процесса кристаллизации парафина методами DSC и POM. Сочетание методов анализа DSC и POM позволяет изучить влияние ингибитора на значения WAT и рост частиц.

Результаты показывают, что ИЖ явно уменьшают размер кристаллов парафина и сдвигают образование кристаллических пластинок в область более низких температур. Следовательно, температура появления парафина снижается. Кроме того, были исследованы реологические свойства необработанной и обработанной сырой нефти и продемонстрировано снижение вязкости до 73% при 23.5°C и до 87% при 15°C за счет добавления ИЖ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Все авторы просмотрели и одобрили представляемую рукопись.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Nastaran Hazrati; доцент кафедры прикладной химии, научный сотрудник Технологического университета Амиркабира, ORCID – 0000-0002-9666-2345.

Majid Abdouss; профессор кафедры органической химии, декан химического факультета Технологического университета Амиркабира, ORCID – 0000-0003-2305-7985.

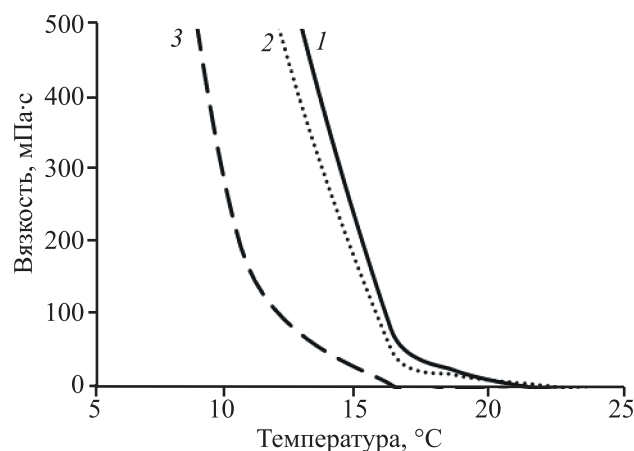


Рис. 5. Вязкость в зависимости от температуры: необработанная сырая нефть (1); сырая нефть + 2000 ppm $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (2); сырая нефть + 2000 ppm $[\text{C}_{14}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (3).

Ali Akbar Miran Beigi; доцент кафедры аналитической химии, начальник производства в НИИ нефтяной промышленности, ORCID – 0000-0003-2233-4047.

Ali Asghar Pasban; доцент кафедры аналитической химии, начальник производства в НИИ нефтяной промышленности, ORCID – 0000-0002-9560-0070.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rehan M., Nizami A.-S., Taylan O., Al-Sasi B.O., Demirbas A.* Determination of wax content in crude oil // *Pet. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 799–804.
2. *Yip Y.H., Soh A. K., Foo J.J.* Mitigation against crude oil wax solidification using TES fin // *Chem. Eng. Res. Des.* 2017. V. 126. P. 172–187.
3. *Chen G., Lin J., Hu W., Cheng C., Gu X., Du W., Zhang J., Qu C.* Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior // *Fuel.* 2018. V. 218. P. 213–217.
4. *Sanchez-Minero F., Ancheyta J., Silva-Oliver G., Flores-Valle S.* Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR // *Fuel.* 2013. V. 110. P. 318–321.
5. *Duncke A.C.P., Marinho T.O., Barbato C.N., Freitas G.B., de Oliveira M.C.K., Nele M.* Liquid crystal observations in emulsion fractions from brazilian crude oils by polarized light microscopy // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. P. 3815–3820.
6. *Suryanarayana I., Rao K.V., Duttachaudhury S.R., Subrahmanyam B., Saikia B.K.* Infrared spectroscopic studies on the interactions of pour point depressants with asphaltene, resin and wax fractions of bombay high crude // *Fuel.* 1990. V. 69. P. 1546–1551.
7. *Sharma S., Mahto V., Sharma V.P.* Effect of flow improves on rheological and microscopic properties of indian waxy crude oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 4525–4533.
8. *Mendes R., Vinay G., Ovarlez G., Coussot P.* Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history // *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* 2015. V. 59. P. 703–732.
9. *Soto-Castruita E., Ramirez-González P.V., Martinez-Cortés U., Quiñones-Cisneros S.E.* Effect of the Temperature on the non-newtonian behavior of heavy oils // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. P. 2883–2889.
10. *Ashbaugh H.S., Radulescu A., Prud'Homme R.K., Schwahn D., Richter D., Fetters L.J.* Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 7044–7053.
11. *Malkin A.Y.* Oil as an object of rheology (review). // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. P. 1092–1107.
12. *Malkin A.Y., Khadzhiev S.N.* On the rheology of oil (review) // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. P. 541–551.
13. *Japper-Jaafar A., Bhaskoro P.T., Mior Z.S.* A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: comparison between DSC, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 147. P. 672–681.
14. *Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H.* Characterization of the wax precipitation in iranian crude oil based on wax appearance temperature (WAT): Part 1. The influence of electromagnetic waves // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 161. P. 530–540.
15. *Al-Sabagh A.M., Betiha M.A., Osman D.I., Hashim A.I., El-Sukkary M.M., Mahmoud T.* Preparation and evaluation of poly(methy methacrylate)-graphene oxide nano-hybrid polymers as pour point depressants and flow improves for waxy crude oil // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. P. 7610–7621.
16. *Ren Y., Chen Z., Du H., Fang L., Zhang X.* Preparation and evaluation of modified ethylene–vinyl acetate copolymer as pour point depressant and flow improver for Jiangnan crude oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 11161–11166.
17. *Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G.* Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: A critical review // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2015. V. 36. P. 213–225.
18. *Lei Y., Han S., Zhang J., Bao Y., Yao Z., Xu Y.* Study on the effect of dispersed and aggregated asphaltene on wax crystallization, gelation, and flow behavior of crude oil // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 2314–2321.
19. *Jing G., Ye P., Zhang Y.* The action mechanism of wax inhibitors (WI) on pour point and viscosity of daqing mixed waxy oil // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. P. 293–298.
20. *He C., Ding Y., Chen J., Wang F., Gao C., Zhang S., Yang M.* Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil // *Fuel.* 2016. V. 167. P. 40–48.
21. *Huang H., Wang W., Peng Z., Ding Y., Li K., Li Q., Gong J.* The Influence of nanocomposite pour point depressant on the crystallization of waxy oil // *Fuel.* 2018. V. 221. P. 257–268.
22. *Thanh N.X., Hsieh M., Philp R.P.* Waxes and asphaltenes in crude oil // *Org. Geochem.* 1999. V. 30. P. 119–132.
23. *Davis G.H.B.* Hydrocarbon oil and process for manufacturing the same. Patents US1815022A. 1930. <https://patents.google.com/patent/US1815022A/en>
24. *Soliman E.A., Elkatory M.R., Hashem A.I., Ibrahim H.S.* Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point

- depressants for waxy crude oil // *Fuel*. 2018. V. 211. P. 535–547.
25. Xu G., Xue Y., Zhao Z., Lian X., Lin H., Han S. Influence of poly (methacrylate-comaleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel // *Fuel*. 2018. V. 216. P. 898–907.
 26. Yang F., Yao B., Li C., Shi X., Sun G., Ma X. Performance improvement of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) pour point depressant by small dosages of the polymethylsilsesquioxane (PMSQ) microsphere: An experimental study // *Fuel*. 2017. V. 207. P. 204–213.
 27. Goossens K., Lava K., Bielawski C.W., Binnemans K. Ionic liquid crystals: versatile materials // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 4643–4807.
 28. Kuzmić A.E., Radošević M., Bogdanić G., Srića V., Vučković R. Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives // *Fuel*. 2008. V. 87. P. 2943–2950.
 29. Li L., Guo X., Adamson D.H., Pethica B.A., Huang J.S., Prud'homme R.K. Flow improvement of waxy oils by modulating long-chain paraffin crystallization with comb polymers: an observation by X-ray diffraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 50. P. 316–321.
 30. Hazrati N., Abdouss M., Miran Beigi A.A., Pasban A.A., Rezaei M. Physicochemical properties of long chain alkylated imidazolium based chloride and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. V. 62. P. 3084–3094.
 31. Parajó J.J., Teijeira T., Fernández J., Salgado J., Villanueva M. Thermal stability of some imidazolium [NTf₂] ionic liquids: Isothermal and dynamic kinetic study through thermogravimetric procedures // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 112. P. 105–113.
 32. Xu J., Xing S., Qian H., Chen S., Wei X., Zhang R., Li L., Guo X. Effect of polar/nonpolar groups in comb-type copolymers on cold flowability and paraffin crystallization of waxy oils // *Fuel*. 2013. V. 103. 600–605.
 33. Pedersen K.S., Rønningsen H.P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 321–328.
 34. Wu Y., Ni G., Yang F., Li C., Dong G. Modified maleic anhydride co-polymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. P. 995–1001.
 35. Liu T., Fang L., Liu X., Zhang X. Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism // *Fuel*. 2015. V. 143. P. 448–454.