

УДК: 544.353+665.7.033.28

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ДИСПЕРГАТОРЫ АСФАЛЬТЕНОВ: СРАВНЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

© 2024 г. Edris Mardani<sup>1</sup>, Babak Mokhtari<sup>1,\*</sup>, Bahram Soltani Soulgani<sup>2</sup>, Shirin Baghersaei<sup>1</sup><sup>1</sup> Chemistry Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran<sup>2</sup> Petroleum Engineering Department, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran

\* E-mail: bmokhtari@scu.ac.ir

Поступила в редакцию 21.07.2022

Доработана 31.08.2023

Принята к публикации 19.02.2024 г.

В исследовании были синтезированы и использованы в качестве диспергаторов асфальтенов две группы функционализированных алифатических и ароматических ионных жидкостей с одинаковыми анионами. Для анализа были использованы кварцевые микровесы и УФ-спектроскопия, и результаты этих методов достаточно хорошо согласовывались. Было показано, что ароматические ионные жидкости обычно обладают более высокими ингибирующими свойствами, чем алифатические. На диспергирование асфальтенов в растворе толуола сильное влияние оказала молекулярная структура анионов ионных жидкостей. Представляется, что основной причиной более высоких характеристик ароматических ионных жидкостей являются  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между молекулами асфальтенов и ароматическими катионами. Эта гипотеза была подтверждена наблюдением более высокой дисперсионной способности аниона малеата, имеющего двойную связь углерод–углерод, по сравнению с другими изученными анионами.

**Ключевые слова:** асфальтены; диспергирование; агрегация; ионные жидкости; ароматические соединения; ингибирующая способность

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-108; EDN: MIPBCP

### ВВЕДЕНИЕ

Асфальтены, самые тяжелые и высокополярные компоненты нефти, представляют собой полиядерные ароматические соединения, в структуру которых могут входить алкильные хвосты, циклоалканы, гетероатомы (азот, кислород и сера) и следы тяжелых металлов (Ni, V, Fe). Они растворимы в ароматических растворителях, таких как толуол, и нерастворимы в линейных алканах, таких как *n*-гексан и *n*-гептан. Содержание и состав асфальтенов в различных видах нефти не одинаковы и варьируются от одной нефти к другой [1–4].

Если термодинамическая стабильность коллоидного раствора асфальтенов в нефти нарушается при небольшом изменении давления, температуры или состава, асфальтены выпадают в осадок, вызывая образование отложений. Это явление вызывает многочисленные проблемы в производственных и эксплуатационных процессах и трубопроводах [5–7]. Например, отложение асфальтенов в пласте

значительно снижает его проницаемость, особенно вблизи ствола скважины, и изменяет смачиваемость породы в сторону состояния «смоченности» нефтью, что приводит к снижению нефтеотдачи [8, 9]. Кроме того, асфальтены могут откладываться внутри труб, уменьшая доступный диаметр потока, что увеличивает перепад давления и снижает дебит нефти [10].

Следовательно, предотвращение отложения асфальтенов повышает рентабельность добычи, транспортировки и переработки нефти при использовании асфальтеновой нефти в качестве сырья. Сегодня существуют различные химические и механические методы удаления отложившихся асфальтенов. Однако эти методы довольно дорогостоящи и, кроме того, не способны обеспечить полное удаление отложившихся асфальтенов [11]. Среди различных методов, разработанных для борьбы с отложением асфальтенов, химические методы более привлекательны благодаря простоте их применения, дешевизне и эффективности [12–14].

В последнее время все большее внимание как средство предотвращения агрегации асфальтенов привлекают ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой новый класс органических растворителей и катализаторов. Уникальные свойства ИЖ, такие как улучшенная растворимость, низкая летучесть, негорючесть, термостойкость, низкое давление паров, целевые реологические свойства и широкий температурный диапазон жидкой фазы, делают их выбор оптимальным для промышленного применения [15–17]. Кроме того, просто меняя катионы и анионы, можно изменять химические и физические свойства ИЖ, делая их пригодными для выполнения определенных функций, например, стабилизации асфальтенов. За последние два десятилетия в нефтедобывающей промышленности был использован целый ряд различных коммерческих и синтетических ИЖ [18].

Ну с сотр. [19] изучали влияние ИЖ на основе алкилпиридиния и алкилизохинолиния на предотвращение осаждения асфальтенов. Представленные в работе результаты показали, что катионы этих ИЖ характеризуются низкой плотностью заряда и не могут быть использованы для диспергирования агрегатов асфальтенов. Velusamy с сотр. [20] использовали различные ароматические и алифатические ИЖ для растворения тяжелой нефти в нефти с низким содержанием парафинов и установили, что алифатические ИЖ позволяют увеличивать растворимость этой нефти в *n*-гептане до ~70%. Vai с сотр. [21] описали применение протонсодержащих ИЖ для извлечения асфальтенов из остатков прямого сжижения угля и пришли к выводу, что эти ИЖ обладают большей эффективностью, чем нефункционализированные ИЖ. Boukherissa с сотр. [22] показали, что диспергирование асфальтеновых агрегатов ионными жидкостями, функционализированными бороновой кислотой, возможно благодаря сильным стабилизирующим взаимодействиям между молекулами асфальтена и борной кислотой. Firoozabadi с соавт. [23] исследовали различные межмолекулярные взаимодействия ИЖ хлорида додецилпиридиния как модификатора вязкости. Авторы пришли к выводу, что за уменьшение размера и радиуса частиц агрегатов асфальтенов могут быть ответственны кислотно-основной механизм, алифатический механизм, механизм  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия и механизм переноса заряда. Кроме того, длина алкильного хвоста, плотность заряда противоиона и катионная головная группа влияют на способность снижать вязкость. Большая длина алкильного хвоста (C8–C12), более высокая плотность анионного заряда и использование додецилпиридиния в качестве головной группы катиона связаны со значительным

снижением вязкости. Ogunlaja с соавт. [24] оценили молекулярные взаимодействия аллилимидазолиевых ИЖ с асфальтенами в смеси толуол/*n*-гептан и пришли к выводу, что диспергирование происходит за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий и водородных связей.

Atta с соавт. [25] исследовали влияние гидрофобных аллилимидазолиевых ИЖ на дисперсию асфальтенов в тяжелой нефти; показано, что ИЖ с гидрофенанцереновыми группами были более эффективными, чем ИЖ с алкильными или феноксильными группами в качестве анионов. Rasheed с соавт. [26] также использовали ИЖ с гидрофобными анионами (1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид и 1-бутилпиридиний бис(трифторметилсульфонил)имид) для исследования их способности ингибировать осаждение асфальтенов; показано, что исследованные ИЖ имеют тенденцию снижать агрегацию асфальтенов и поэтому могут применяться в качестве дефлокулянтов. Ghanem с соавт. [27] оценили эффективность использования ИЖ на основе имидазолия в качестве диспергаторов асфальтенов; показано, что ИЖ, характеризующиеся длинными алкильными цепями и высокой поверхностной активностью, являются наиболее эффективными диспергаторами. Wilfred с соавт. [28] приготовили три ИЖ (включая 1-бутил-3-метилимидазолийтрифлат, 1-этил-3-метилимидазолий-*n*-толуолсульфонат и додецилсульфат метилтриоктиламмония) и изучили их влияние на агрегаты асфальтенов; обнаружено, что ИЖ на основе додецилсульфата метилтриоктиламмония уменьшают размер агрегатов асфальтенов больше, чем два других. Thulasiraman с соавт. [29] исследовали влияние хлорида 1-этил-3-метилимидазолия на материал и электрические характеристики тонких асфальтеновых пленок, используемых в качестве транспортного слоя в органической электронике.

Таким образом, в литературе в настоящее время изучены различные аспекты использования различных типов ИЖ для диспергирования асфальтеновых наполнителей и снижения вязкости тяжелой сырой нефти. Однако, несмотря на полученные выводы, все еще существует необходимость в дальнейших исследованиях в этой области, чтобы пролить больше света на механизм взаимодействия асфальтенов с ИЖ.

В настоящей работе, являющейся продолжением нашего предыдущего исследования механизмов действия диспергаторов асфальтенов [30–33] разработаны и синтезированы две группы дикаationных ИЖ. В отличие от монокаationных ИЖ, дикаationные ИЖ характеризуются более высокими значениями термостойкости, вязкости, температуры стеклования и плотности. Полученные ИЖ содержали такие

анионы, как хлорид и три дикарбоксилатных дианиона: оксалатный, малеатный и адипатный. Следует отметить, что ИЖ с карбоксилат-анионами имеют некоторые преимущества перед ИЖ с неорганическими анионами, в частности, более высокую растворимость в воде и более высокую теплоемкость [34]. Благодаря высокой термостойкости и водорастворимости эти ИЖ можно с успехом использовать в стволах скважин в том случае, если они эффективны при диспергировании асфальтеновых агрегатов. Помимо межмолекулярного взаимодействия ИЖ с асфальтенами, возможно, что дикарбоксилат-анионы этих ИЖ связываются с металлами в молекулах асфальтенов, улучшая процесс диспергирования.

Основная цель данного исследования — синтез функционализированных ИЖ с алифатическими и ароматическими дикатионами и оценка их способности диспергировать асфальтены тяжелой иранской нефти методами с использованием кварцевых микровесов (QCM) и УФ-спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и методы.** Нефть была добыта на месторождении, расположенном на юго-западе Ирана, и содержала большое количество асфальтенов (табл. 1). Асфальтены отделяли от дегазированной пластовой нефти, отобранной из резервуара-хранилища. Для оценки содержания углерода, водорода, серы и азота в пробах нефти и асфальтенов элементный анализ проводили на анализаторе Vario EL-III ultimate (Elementar Analysensysteme GmbH, Лангензельбольд, Германия). Экспериментальная точность элементного анализа составила 0.2%. Соотношение Н/С в нефти и ее асфальтенах составило 1.64 и 1.17 соответственно (см. табл. 1), что свидетельствует об относительно высоком ароматическом характере данного образца нефти и ее асфальтеновой фракции.

Асфальтены отделяли от пробы нефти с помощью *n*-гексана. Эффективность каждой протестированной ИЖ измеряли методами QCM и УФ-спектроскопии. Для осаждения асфальтенов в качестве растворителя и антирастворителя использовали толуол и *n*-гексан соответственно.

Для измерения минимальных изменений массы были использованы кварцевые микровесы (QCM), основанные на принципе пьезоэлектрического эффекта. Данный метод применяли при исследованиях осаждения асфальтенов благодаря его экономичности, компактности, высокой чувствительности, простоте эксплуатации, высокой точности и небольшому объему требуемого образца [35]. Мас-

су асфальтенов, адсорбированных на поверхности золота, измеряли с помощью анализатора кварцевого микробаланса Q-Sense™ (Biolin Scientific, Швеция). Кристалл кварца, использованный в этом устройстве, имел АТ-огранку и был покрыт золотой фольгой.

Исследуемые растворы помещали в стандартные кварцевые спектроскопические кюветы диаметром 10 мм и анализировали; для коррекции базовой линии использовали толуол. Концентрацию раствора асфальтенов определяли количественно по светопоглощению при длине волны 298 нм в отсутствие и в присутствии ИЖ с использованием спектрофотометра в УФ- и видимой областях спектра (UV-VIS) (JENWAY 6705, Великобритания), поскольку на этой длине волны светопоглощение линейно изменялось в зависимости от концентрации асфальтенов.

Метод ЯМР-спектроскопии использовали для идентификации структуры полученных ИЖ. Химические сдвиги проверяли на спектрометре Varian Inova-NMR 500 МГц (Varian, Пало-Альто, США) с использованием диметилсульфоксида (DMSO) в качестве растворителя и тетраметилсилана в качестве эталонного раствора.

Исследование ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье проводили в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> с использованием ИК-Фурье-спектрометра PerkinElmer (PerkinElmer, Ирландия) и дисков KBr (Merck Chemical, Индия).

Содержание насыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов (SARA) в пробе нефти анализировали стандартным методом ASTM D4124-09, чтобы получить представление о природе и химическом составе нефти (табл. 2).

Индекс коллоидной нестабильности (СН), используемый для определения нестабильности тяжелой нефти, рассчитывали по уравнению:

$$СН = \frac{\text{Насыщенные углеводороды} + \text{Асфальтены}}{\text{Ароматические углеводороды} + \text{Смолы}} \quad (1)$$

Этот индекс, полученный в результате анализа SARA, составил 1.88. Следует отметить, что нефть со значением СН, превышающим 0.9, считается нестабильной [32]. Таким образом, исследуемый образец нефти оказался нестабильным.

Содержание насыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов (SARA) в пробе нефти анализировали стандартным методом ASTM D4124-09, чтобы получить представление о природе и химическом составе нефти (табл. 2).

Все химикаты были приобретены у компании Merck Chemicals и использованы без дополнитель-

**Таблица 1.** Элементный состав пробы нефти и ее асфальтенов

Образец, мас%	Химический элемент				Всего	Остаток	Н/С
	С	Н	N	S			
Нефть	84.4	11.5	0.5	2.5	98.9	1.1	1.64
Асфальтен	83.2	8.1	0.8	6.5	98.6	1.4	1.16

**Таблица 2.** Результаты анализа SARA образца нефти

Компоненты нефти, мас%					Индекс коллоидной неустойчивости СП
насыщенные	ароматические углеводороды	смолы	асфальтены	смола/асфальтен	
48.7	29.3	6.70	15.3	0.44	1.88

ной очистки. Все растворители были перегнаны непосредственно перед применением. За ходом реакции следили с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле 60 F<sub>254</sub> (Merck Chemical Company, Бангалор, Индия) и визуализации окрашиванием иодом (I<sub>2</sub> на силикагеле) или УФ-подсветкой.

**Общая процедура синтеза ИЖ.** Синтез ИЖ с хлоридным противоионом. К раствору соляной кислоты (3.00 г, 36%, 30 ммоль) при постоянном перемешивании по каплям добавляли эпихлоргидрин (2.45 г, 26 ммоль). Смесь перемешивали в течение 5 ч при температуре 40°C. После завершения реакции органическую фазу (верхний слой) отделяли, трижды промывали 15 мл воды, обезвоживали с использованием Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перегоняли при атмосферном давлении [33]. К раствору соответствующего амина (трибутиламина или N-метилимидазола; 0.25 моль) в 15 мл этанола добавляли чистый 1,3-дихлорпропан-2-ол (0.1 моль, 1.29 г), полученный на предыдущем этапе. Смесь перемешивали в течение 16–24 ч при температуре 60°C. После выпаривания в вакууме растворителя получали неочищенную ИЖ, очистку проводили трехкратной промывкой диэтиловым эфиром. Указанные в работе выходы продуктов А1 и В1 были рассчитаны на основе количества 1,3-дихлорпропан-2-ола.

N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-Гексабутил-2-гидроксипропан-1,3-диаминий хлорид (А1). Вязкое масло, выход 84%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub> (ppm)): 6.3 (1H, s), 3.88 (1H, m), 3.52 (4H, d), 3.09 (12H, t), 1.69 (12H, m), 1.33 (12H, m), 0.95 (18H, d). ИК-Фурье (KBr): 3430, 2963, 2876, 1485.7, 1381, 1285.6, 1125, 1039 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ: расчетные данные для C<sub>27</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O: С, 64.90; Н, 12.10; Cl, 14.19; N, 5.61; фактические данные: С, 65.10; Н, 11.83; Cl, 13.89; N, 6.08.

3,3'-(2-Гидроксипропан-1,3-диил) бис(1-метил-1H-имидазол-3-ий)хлорид (В1). Вязкое масло,

выход 92%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub> (ppm)): 9.29 (2H, s), 7.83–7.77 (4H, d), 6.31 (1H, s), 4.45 (4H, d), 4.15 (4H, d), 3.86 (6H, s). ИК-Фурье (KBr): 3426, 2961.2, 1645.7, 1550, 1390.6, 1103 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ: расчетные данные для C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O: С, 45.06; Н, 6.19; Cl, 24.18; N, 19.11; фактические данные: С, 45.10; Н, 6.21; Cl, 24.2; N, 19.08.

Замена противоиона Cl на OH и титрование ИЖ, содержащих противоион OH, дикарбоновыми кислотами. В этанольный раствор ИЖ (0.01 моль, 3 г), содержащий противоион хлорида и приготовленный на предыдущей стадии, добавляли гидроксид натрия (0.02 моль, 0.8 г). Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при температуре окружающей среды, фильтровали и упаривали с получением желаемых ИЖ с противоионом OH. Эти ИЖ растворяли в воде (0.01 моль каждой ИЖ на 10 мл H<sub>2</sub>O) и титровали соответствующей кислотой. Титрование проводили до полной нейтрализации. Затем растворитель выпаривали и получали чистую ИЖ с карбоксилатным противоионом.

N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-Гексабутил-2-гидроксипропан-1,3-диаминий оксалат (А2). Вязкое масло, выход 89%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub> (ppm)): 6.3 (1H, s), 3.92 (1H, m), 3.50 (4H, d), 3.09 (12H, t), 1.69 (12H, m), 1.37(12H, m), 0.95 (18H, t). ИК-Фурье (KBr): 3424, 2906, 2885, 1685.7, 1318, 1263, 1126, 1035 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ: расчетные данные для C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: С, 67.40; Н, 11.70; N, 5.42; экспериментальные данные: С, 66.63; Н, 12.3; N, 4.87.

N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-Гексабутил-2-гидроксипропан-1,3-диадипат (А3). Вязкое масло, выход 86%. <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub> (ppm)): 6.3 (1H, s), 3.81 (1H, m), 3.54 (4H, d), 3.09 (12H, t), 2.23 (4H, t), 1.66 (12H, m), 1.53 (4H, m), 1.30 (12H, m), 0.95 (18H, t). ИК-Фурье (KBr): 3444, 2929, 2875, 1694, 1448, 1363, 1126, 1035 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ: расчетные данные для C<sub>33</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: С, 69.18; Н, 11.96; N, 4.89; экспериментальные данные: С, 68.72; Н, 12.4; N, 5.23.

$N^1, N^1, N^1, N^3, N^3, N^3$ -Гексабутил-2-гидроксипропан-1,3-диаминия малеат (**A4**). Вязкое масло, выход 89%.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, DMSO- $d_6$  (ppm)): 6.21 (1H, s), 6.34 (2H, d), 3.87 (1H, m), 3.52 (4H, d), 3.12 (12H, t), 1.67 (12H, m), 1.33 (12H, m), 0.95 (18H, t). ИК-Фурье (KBr): 3434, 2916, 2885, 1674, 1318, 1265, 1120, 1037  $cm^{-1}$ . Элементный анализ: расчетные данные для  $C_{31}H_{62}N_2O_5$ : C, 68.59; H, 11.51; N, 5.16; экспериментальные данные: C, 69.12; H, 11.24; N, 4.98.

3,3'-(2-Гидроксипропан-1,3-диил)бис(1-метил-1H-имидазол-3-ий)оксалат (**B2**). Вязкое масло, выход 93%.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, DMSO- $d_6$  (ppm)): 9.3 (2H, s), 7.81–7.75 (4H, d), 6.34 (1H, s), 4.45 (4H, d), 4.18 (4H, d), 3.81 (6H, s). ИК-Фурье (KBr): 3424, 2963, 1685, 1550, 1390.6, 1263, 1126  $cm^{-1}$ . Элементный анализ: расчетные данные для  $C_{13}H_{18}N_4O_5$ : C, 50.32; H, 5.85; N, 18.06; экспериментальные данные: C, 50.29; H, 5.89; N, 17.94.

3,3'-(2-Гидроксипропан-1,3-диил)бис(1-метил-1H-имидазол-3-ий)адипат (**B3**). Вязкое масло, выход 95%.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, DMSO- $d_6$  (ppm)): 9.32 (2H, s), 7.86–7.79 (4H, d), 6.28 (1H, s), 4.45 (4H, d), 4.15 (4H, d), 3.83 (6H, s), 2.3 (4H, t), 1.61 (4H, m). ИК-Фурье (KBr): 3433, 2964.2, 2875, 1661.7, 1570.4, 1166.6, 1085  $cm^{-1}$ . Элементный анализ: расчетные данные для  $C_{17}H_{26}N_4O_5$ : C, 55.73; H, 7.15; N, 15.29; экспериментальные данные: C, 55.68; H, 7.20; N, 15.32.

3,3'-(2-Гидроксипропан-1,3-диил)бис(1-метил-1H-имидазол-3-ий)малеат (**B4**). Вязкое масло, выход 90%.  $^1H$  ЯМР (500 МГц, DMSO- $d_6$  (ppm)): 9.25 (2H, s), 7.83–7.77 (4H, d), 6.41 (2H, d), 6.34 (1H, s), 4.53 (4H, d), 4.2 (4H, d), 3.89 (6H, s). ИК-Фурье (KBr): 3426, 3161.3, 2961, 1656.9, 1464.6, 1396, 1041.7, 1012.8, 570.63  $cm^{-1}$ . Элементный анализ: расчетные данные для  $C_{15}H_{20}N_4O_5$ : C, 53.57; H, 5.99; N, 16.66; экспериментальные данные: C, 53.52; H, 6.21; N, 16.51.

**Процедура извлечения асфальтенов.** Образец нефти (10 г) центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения 5000 об/мин, разбавляли, используя 400 мл *n*-гексана, перемешивали в течение 1 ч, затем оставляли при комнатной температуре на 24 ч и фильтровали. Смолы и воскообразные вещества удаляли промывкой осадка горячим *n*-гексаном в экстракторе Сокслета. Растворитель выпаривали в вакууме, а образовавшиеся асфальтены хранили вдали от света.

**Измерение QCM.** Для расчета адсорбированной массы использовали уравнение Зауэрбрея (2). Оно отражает взаимосвязь между изменением частоты ( $\Delta f$ ) для QCM и изменением поверхностной массы ( $\Delta m$ ):

$$\Delta m = \frac{-(C\Delta f)}{n}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  — изменение соотношения массы на единицу площади;  $C$  — константа массовой чувствительности, равная  $0.177 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Гц}^{-1}$  для кварцевого датчика с частотой 5 МГц;  $\Delta f$  — изменение частоты (Гц);  $n$  — номер обертона, равный 1, 3, 5, 7 или 9.

**Оценка ингибирующей способности (IC) ИЖ.** 5 мл водного раствора ИЖ (10000 ppm) добавляли к 10 мл раствора асфальтенов в толуоле (1000 ppm) и энергично перемешивали (800 об/мин) в течение 1 ч с помощью магнитной мешалки. После отделения органической фазы добавляли 5 мл *n*-гексана в качестве осаждающего средства, полученную смесь перемешивали еще в течение 5 мин. После отстаивания раствора в него погружали кристалл кварца и измеряли частоту в течение 1800 с. Все измерения проводили при постоянной температуре (25°C), каждое измерение повторяли 3–5 раз для обеспечения воспроизводимости результатов.

**Измерение коэффициента увеличения степени диспергирования ИЖ.** Процедуру диспергирования проводили добавлением 5 мл водного раствора ИЖ (0, 2000, 4000, 6000, 8000 и 10000 ppm) к 10 мл раствора асфальтенов в толуоле (1000 ppm). Смесь энергично перемешивали (800 об/мин) с помощью магнитной мешалки. Затем отделяли органическую фазу и добавляли 5 мл *n*-гексана в качестве осаждающего средства. Все образцы перемешивали в течение 2 ч при скорости вращения 500 об/мин и оставляли в темноте на 24 ч. После центрифугирования в течение 30 мин при скорости вращения 3000 об/мин образцы фильтровали через микрофильтр с размером пор 0.22 мкм. Каждый фильтрат (0.2 мл) разводили в 3 мл толуола и измеряли его светопоглощение для определения концентрации диспергированных асфальтенов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Химическое строение ИЖ.** По своему строению ИЖ могут содержать разные функциональные группы, и каждая такая группа по-своему взаимодействует с асфальтенами. Кроме того, взаимодействие ИЖ с асфальтенами происходит как через катионы, так и через анионы. В данном исследовании ИЖ были разработаны таким образом, чтобы можно было детально изучить некоторые их специфические взаимодействия с асфальтевыми соединениями. Всего разработаны и синтезированы две группы ИЖ, содержащие алифатические и ароматические дикатионы и четыре аниона, включая хлорид, оксалат, адипат и малеат.

Схема синтеза и структуры разработанных ИЖ показаны на рис. 1. Процесс синтеза очень прост и высокоэффективен, а желаемые ИЖ можно получить с высокими выходами даже в больших масштабах. Кроме того, исходные материалы для получения этих ИЖ доступны на рынке и относительно недороги. Поэтому их можно легко производить в промышленных масштабах по экономически обоснованной стоимости. Как показано на рис. 1, два катиона дикатионной составляющей ИЖ имеют одинаковую основную цепь и соединены трехуглеродной цепью с гидроксильной группой при среднем атоме углерода.

**Оценка эффективности диспергаторов.** После синтеза и очистки ИЖ с помощью методов QCM и УФ-спектроскопии исследовали их способность диспергировать асфальтены (процент ингибирующей способности (PIC)) и коэффициент увеличения

степени диспергирования (DIF) соответственно. Значение PIC для каждой ИЖ было получено из анализа QCM и использовано в качестве индекса для сравнения эффективности каждой ИЖ в отношении контроля отложения асфальтенов, как показано в уравнении (3):

$$PIC = \left( 1 - \frac{\text{масса асфальтенов с ИЖ}}{\text{масса асфальтенов без ИЖ}} \right) \times 100, (3)$$

Всего было синтезировано восемь ИЖ и детально исследовано влияние двух параметров (типов катионов и анионов). Результаты представлены в табл. 3.

Коэффициент увеличения степени диспергирования (DIF) каждой синтезированной ИЖ определяли в соответствии с уравнением (4) с использованием метода УФ-спектроскопии, основанного на осажде-

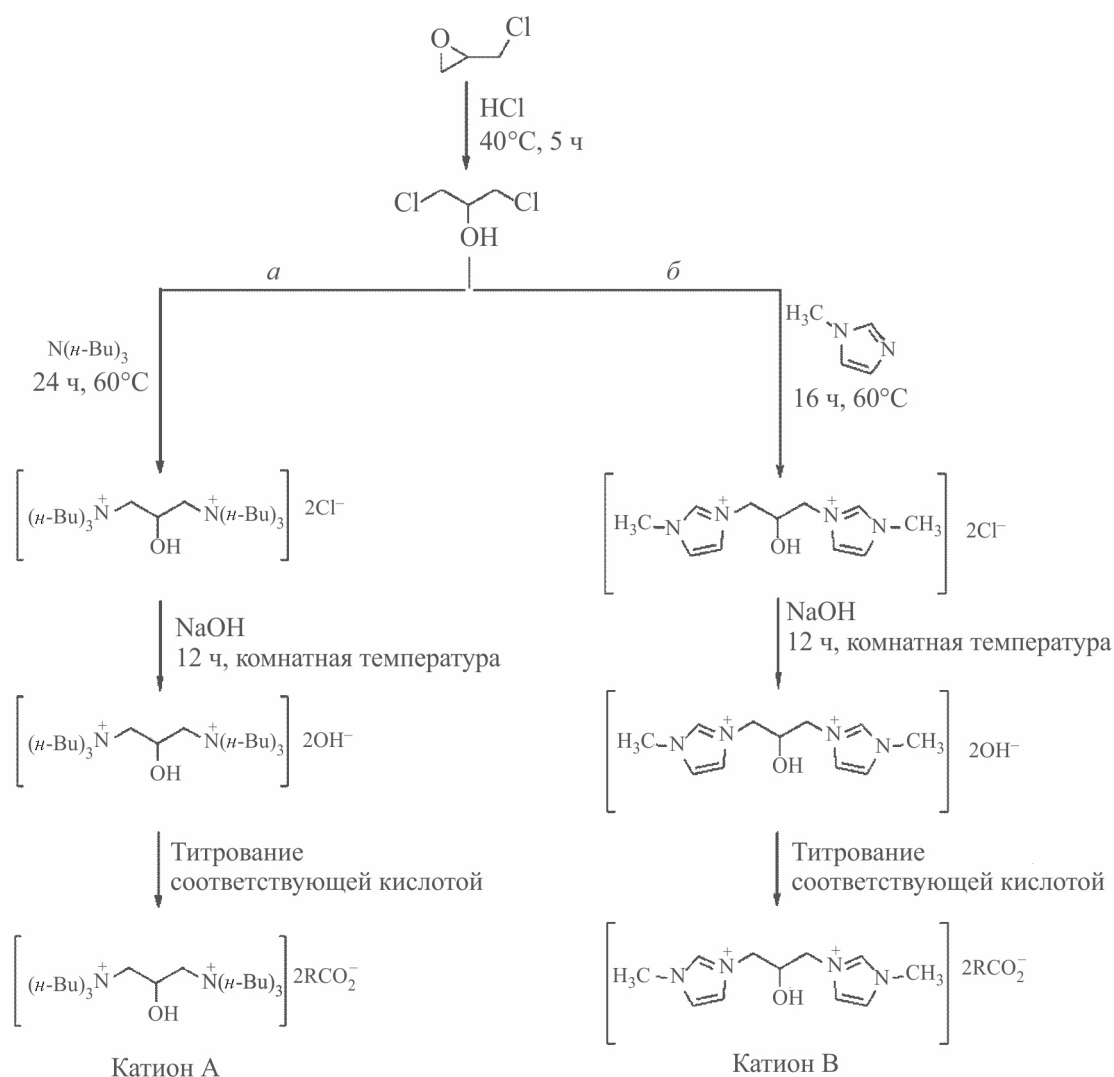
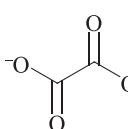
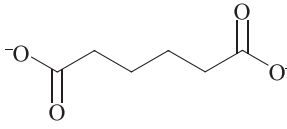
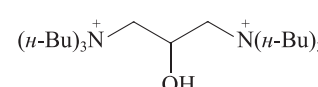
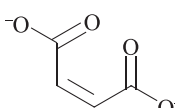
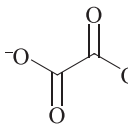
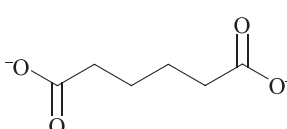
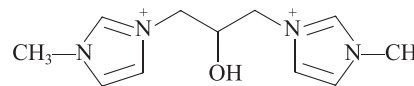
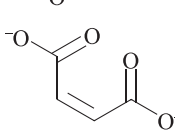


Рис. 1. Схема реакции синтеза дикатионных ИЖ.

**Таблица 3.** Процент ингибирующей способности (PIC) синтезированных ИЖ, определенный методом QCM

PIC, %	$\Delta m$ , мг/м <sup>2</sup>	$\Delta f$ , Гц	ИЖ	Катион/Анион	
13	52.7	-894.3	A1	Cl <sup>-</sup>	
28	43.6	-739.9	A2		
40	36.9	-626.7	A3		
69	18.7	-316.8	A4		
44	34	-364	B1	Cl <sup>-</sup>	
58	25.6	-431.1	B2		
68	19.2	-293.7	B3		
84	9.28	-157.3	B4		

нии асфальтенов в синтетической нефти, смешанной с *n*-гексаном, как описано в экспериментальной части:

$$DIF = \frac{A - A^{\circ}}{A} \times 100 \quad (4)$$

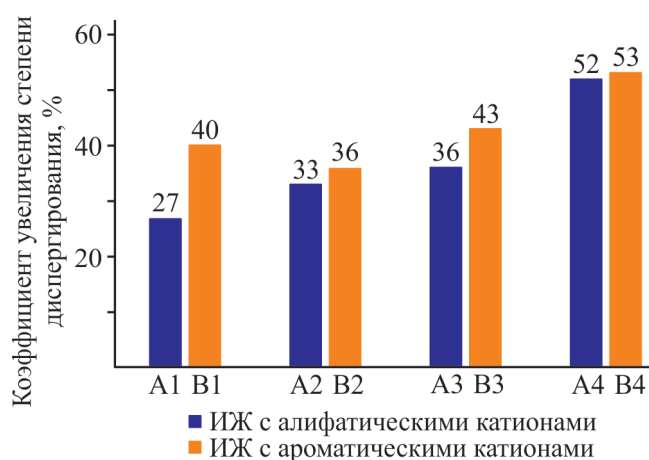
где  $A$  и  $A^{\circ}$  представляют собой поглощение асфальтенов в присутствии или в отсутствие ИЖ соответственно.

Для обеспечения большей точности каждое измерение повторяли трижды. Результаты анализа представлены на рис. 2.

Как показано в табл. 3 и на рис. 2, результаты QCM-анализа относительно хорошо согласуются с результатами УФ-анализа. Для каждого метода ионные жидкости серии В с ароматическими дикатионными концевыми группами показали лучшую способность диспергировать агрегаты асфальтенов, чем жидкости серии А, характеризующиеся алифатическими дикатионными концевыми группами.

Ожидается, что алифатический дикатион будет взаимодействовать с асфальтенами посредством гидрофобных сил (через бутильные группы) и электро-

статических сил (через заряженные концевые группы), а также посредством водородной связи (через гидроксильную группу), тогда как ароматический дикатион будет взаимодействовать с асфальтенами посредством электростатического взаимодействия



**Рис. 2.** Коэффициент увеличения степени диспергирования (DIF) ионной жидкости, определенный методом УФ-спектроскопии.

(через заряженные концевые группы),  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга (через имидазолиевые концевые группы) и водородной связи (через гидроксильную группу). Для обеих групп водородные связи и электростатические силы почти одинаковы, и, по-видимому, различия в их дисперсионной способности определяются взаимодействием ароматической дикатионной концевой группы с молекулами асфальтенов посредством  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга.

Кроме того, результаты использования обоих методов продемонстрировали влияние анионных составляющих этих ИЖ на дисперсию асфальтенов. Дисперсионная способность возрастала в следующем порядке: хлорид < оксалат < адипат < малеат. Эти результаты можно интерпретировать на основе количества и типа возможного взаимодействия между каждым анионом и молекулами асфальтенов. Анионы могут по-разному взаимодействовать с асфальтенами в зависимости от их структуры. Например, хлорид-ион может участвовать в электростатических и анион- $\pi$ -взаимодействиях; малеат-анион может участвовать в электростатических взаимодействиях (через заряженные атомы кислорода),  $\pi$ - $\pi$ -стэкинге (через двойные связи C=C) и водородных связях (через атомы кислорода); оксалат может участвовать в электростатических взаимодействиях (через заряженные атомы кислорода) и водородных связях (через атомы кислорода); адипат-анионы могут участвовать в электростатических взаимодействиях (через заряженные атомы кислорода), водородных связях (через атомы кислорода) и (в некоторой степени) в гидрофобных взаимодействиях (через углеродную цепь между двумя кислотными группами). Учитывая, что все анионы, кроме хлорида, могут иметь относительно схожие электростатические и водородные связи с асфальтенами, можно заключить, что большая способность адипат- и малеатсодержащих ионных жидкостей диспергировать агрегаты асфальтенов объясняется гидрофобными и  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействиями адипат- и малеат-анионов соответственно.

**Влияние различных концентраций ИЖ.** Концентрация ИЖ – один из решающих факторов, влияющих на диспергирование асфальтенов. Так, была исследована зависимость диспергирования асфальтенов от различных концентраций синтезированных ИЖ; результаты представлены на рис. 3 и 4. Повышение концентрации ИЖ приводило к увеличению степени диспергирования асфальтенов. Однако степень диспергирования асфальтенов при высоких концентрациях ИЖ (>10000 ppm) уменьшалась для всех ИЖ, что можно объяснить самоассоциацией ионных жидкостей, происходящей при таких концентрациях.

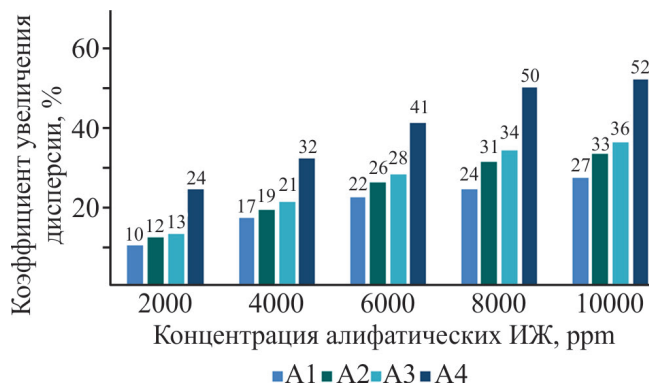


Рис. 3. Зависимость диспергирования асфальтенов от концентрации алифатических ИЖ.

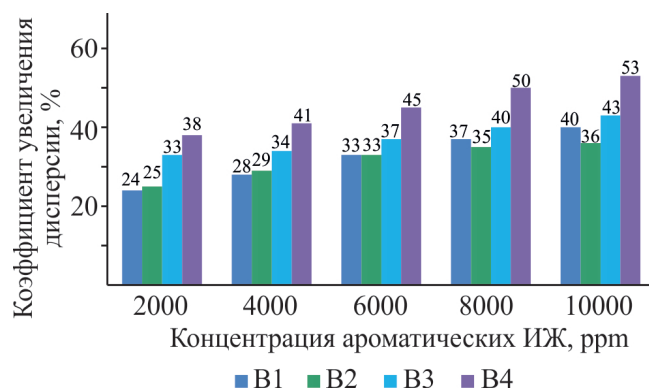


Рис. 4. Зависимость диспергирования асфальтенов от концентрации ароматических ИЖ.

### ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании были получены две группы дикатионных ИЖ с алифатическими и ароматическими концевыми группами дикатионов и использованы в разных концентрациях для изучения их взаимодействия с асфальтенами в толуольном растворе с применением двух разных методов. Результаты показали, что ионные жидкости с ароматическими дикатионными концевыми группами, которые могли взаимодействовать с молекулами асфальтенов посредством  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга, характеризовались лучшей способностью к диспергированию асфальтенов, чем ионные жидкости с алифатическими дикатионными концевыми группами. Среди протестированных анионов малеат продемонстрировал гораздо более высокие характеристики в отношении диспергирования асфальтенов, вероятно, из-за его способности взаимодействовать с молекулой асфальтенов посредством  $\pi$ - $\pi$ -стэкинга.

Результаты настоящей работы закладывают основу для дополнительных исследований по синтезу функционализированных ионных жидкостей и их



применению в качестве диспергаторов асфальтенов. Исследования молекулярного моделирования способны детально прояснить механизм взаимодействия этих ионных жидкостей с асфальтенами и помочь в разработке и синтезе новых ионных жидкостей с максимально возможными функциональными характеристиками.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование проводилось при финансовой поддержке Университета Шахида Чамрана в Ахвазе (Shahid Chamran University of Ahvaz) (проект № 1395).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Edris Mardani*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6889-3341>

*Babak Mokhtari*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-5644>

*Bahram Soltani Soulgani*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4038-7572>

*Shirin Baghersaei*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-5111-2334>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alimohammadi S., Zendeboudi S., James L.* A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips // *Fuel*. 2019. V. 252. P. 753–791. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
2. *Leon O., Rogel E., Urbina A., Andujar A., Lucas A.* Study of the adsorption of alkyl benzene-derived amphiphiles on asphaltene particles // *Langmuir*. 1999. V. 15. N 22. P. 7653–7657. <https://doi.org/10.1021/la9812370>
3. *Dolomatov M. Y., Shutkova S. A., Bakhtizin R. Z., Dolomatova M. M., Latypov K. F., Gilmanshina K. A., Badretdinov B. R.* Structure of asphaltene molecules and nanoclusters based on them // *Pet. Chem*. 2020. V. 60. N 1. P. 16–21. <https://doi.org/10.1134/s0965544120010077>
4. *Petrova L. M., Abbakumova N. A., Foss T. R., Romanov G. V.* Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions // *Pet. Chem*. 2011. V. 51. N 4. P. 252–256. <https://doi.org/10.1134/s0965544111040062>
5. *Kord S., Mohammadzadeh O., Mir R., Soulgani B. S.* Further investigation into the mechanisms of asphaltene deposition and permeability impairment in porous media using a modified analytical model // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.038>
6. *Mansoori G. A.* Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions // *J. Pet. Sci. Eng*. 1997. V. 17. N 1–2. P. 101–111. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(96\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(96)00059-9)
7. *Mansoori G. A., Jiang T. S., Kawanaka S.* Asphaltene deposition and its role in petroleum production and processing // *Arab. J. Sci. Eng*. 1988. V. 13. N 1. P. 17–34.
8. *Mohammed I., Mahmoud M., El-Husseiny, A., Al Shehri D., Al-Garadi K., Kamal M. S., Alade O. S.* Impact of asphaltene precipitation and deposition on wettability and permeability // *ACS Omega*. 2021. V. 6. N 31. P. 20091–20102. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03198>
9. *Soulgani B. S., Rashtchian D., Tohidi B., Jamialahmadi M.* Integrated modelling methods for asphaltene deposition in wellstring // *J. Japan Pet. Inst*. 2009. V. 52. N 6. P. 322–331. <https://doi.org/10.1627/jpi.52.322>
10. *Allenson S. J., Walsh M. A.* A novel way to treat asphaltene deposition problems found in oil production // *Int. Symp. on Oilfield Chemistry*, February 18–21, 1997, Houston, Texas. Paper number SPE-37286-MS. <https://doi.org/10.2118/37286-MS>
11. *Chang C.-L., Fogler H. S.* Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization // *Langmuir*. 1994. V. 10. N 6. P. 1749–1757. <https://doi.org/10.1021/la00018a022>
12. *Goual L., Sedghi M., Wang X. X., Zhu Z. M.* Asphaltene aggregation and impact of alkylphenols // *Langmuir*. 2014. V. 30. N 19. P. 5394–5403. <https://doi.org/10.1021/la500615k>
13. *Mardani E., Mokhtari B., Soulgani B. S.* Comparison of the inhibitory capacity of vegetable oils, and their nonionic surfactants on Iran crude oil asphaltene precipitation using Quartz crystal microbalance // *Pet. Sci. Technol*. 2018. V. 36. N 11. P. 744–749. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1445103>
14. *Huang Y. Q., Zhang Y. B., Xing H. B.* Separation of light hydrocarbons with ionic liquids: A review // *Chin. J. Chem. Eng*. 2019. V. 27. N 6. P. 1374–1382. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.01.012>
15. *Kumar A.* A review on ionic liquids as novel absorbents for SO<sub>2</sub> removal. In: *Environmental Processes and Management: Tools and Practices* / Eds. R. M. Singh, P. Shukla, P. Singh, 2020. P. 285–307. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-38152-3\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-030-38152-3_15)
16. *Paucar N. E., Kiggins P., Blad B., De Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K.* Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: a review // *Environ. Chem. Lett*. 2021. V. 19. N 2. P. 1205–1228. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01135-1>

17. *Ullah Z., Khan A. S., Muhammad N., Ullah R., Alqahtani A. S., Shah S. N., Ghanem O. B., Bustam M. A., Man Z.* A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 266. P. 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.024>
18. *Zhao Y. S., Chen Z. H., Yang F., Zhen Y. P.* Ionic liquid: A promising material for petroleum production and processing // *Curr. Org. Chem.* 2020. V. 24. N 15. P. 1763–1774. <https://doi.org/10.2174/1385272824999200716151819>
19. *Hu Y. F., Guo T. M.* Effect of the structures of ionic liquids and alkylbenzene-derived amphiphiles on the inhibition of asphaltene precipitation from CO<sub>2</sub>-injected reservoir oils // *Langmuir.* 2005. V. 21. N 18. P. 8168–8174. <https://doi.org/10.1021/la050212f>
20. *Velusamy S., Sakthivel S., Gardas R. L., Sangwai J. S.* Substantial enhancement of heavy crude oil dissolution in low waxy crude oil in the presence of ionic liquid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 33. P. 7999–8009. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01337>
21. *Bai L., Nie Y., Li Y., Dong H., Zhang X.* Protic ionic liquids extract asphaltenes from direct coal liquefaction residue at room temperature // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 108. P. 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.008>
22. *Boukherissa M., Mutelet F., Modarressi A., Dicko A., Dafri D., Rogalski M.* Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. N 5. P. 2557–2564. <https://doi.org/10.1021/ef800629k>
23. *Subramanian D., Wu K., Firoozabadi A.* Ionic liquids as viscosity modifiers for heavy and extra-heavy crude oils // *Fuel.* 2015. V. 143. P. 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.051>
24. *Ogunlaja A. S., Hosten E., Tshentu Z. R.* Dispersion of asphaltenes in petroleum with ionic liquids: Evaluation of molecular interactions in the binary mixture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 48. P. 18390–18401. <https://doi.org/10.1021/ie502672q>
25. *Atta A. M., Ezzat A. O., Abdullah M. M., Hashem A. I.* Effect of different families of hydrophobic anions of imidazolium ionic liquids on asphaltene dispersants in heavy crude oil // *Energy Fuels.* 2017. V. 31. N 8. P. 8045–8053. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01167>
26. *Rashid Z., Wilfredand C. D., Murugesan T.* Effect of hydrophobic ionic liquids on petroleum asphaltene dispersion and determination using UV-visible spectroscopy. 2nd Int. Conf. on Applied Science and Technology (ICAST), 2017, Malaysia. AIP Conf. Proc. 2017. 1891. P. 020118. <https://doi.org/10.1063/1.5005451>
27. *Ghanem A., Alharthy R. D., Desouky S. M., El-Nagar R. A.* Synthesis, and characterization of imidazolium-based ionic liquids and evaluating their performance as asphaltene dispersants // *Materials.* 2022. V. 15. N 4. P. 1600. <https://doi.org/10.3390/ma15041600>
28. *Yunus N. M. M., Dhevarajan S., Wilfred C. D.* Studies on the effect of sulfonate based ionic liquids on asphaltenes // *J. Mol. Liq.* 2022. P. 119567. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119567>
29. *Thulasiraman S., Yunus N. M. M., Kumar P., Kesuma Z. R., Norhakim N., Wilfred C. D., Roffi T. M., Hamdan M. F., Burhanudin Z. A.* Effects of ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl), on the material and electrical characteristics of asphaltene thin films // *Materials.* 2022. V. 15. N 8. P. 2818. <https://doi.org/10.3390/ma15082818>
30. *Buttry D. A., Ward M. D.* Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. N 6. P. 1355–1379. <https://doi.org/10.1021/cr00014a006>
31. *Vieira J. C., Villetti M. A., Frizzo C. P.* Thermal stability and decomposition mechanism of dicationic imidazolium-based ionic liquids with carboxylate anions // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 330. P. 115618. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115618>
32. *Asomaning S.* Test methods for determining asphaltene stability in crude oils // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. N 3–4. P. 581–890. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018540>
33. *Jokić N. B., Straubinger C. S., Goh S. L. M., Herdtweck E., Herrmann W. A., Kühn F. E.* Symmetrical bis-(NHC) palladium (II) complexes: Synthesis, structure, and application in catalysis // *Inorganica Chim. Acta.* 2010. V. 363. N 15. P. 4181–4188. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.06.028>