

عملکرد مایعات یونی سازگار با محیط زیست در بهبود خواص نفت خام و گاز طبیعی: مطالعه موردی میدان گازی پارس جنوبی

عباس هاشمی زاده^{1*}، یاسین خلیلی³، فاطمه ایل سعادت مند¹

¹ دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

² دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه قم، قم، ایران.

³ دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

* دکتری مهندسی نفت، a.hashemizadeh@hsu.ac.ir، تلفن: 05144012851

چکیده

امروزه بیش از ۸۰٪ انرژی جهان از سوخت های فسیلی تامین می شود که استخراج این سوخت های فسیلی از جمله نفت و گاز توام با مصائب و مشکلات متعددی است که نیازمند راهکارهایی قابل دسترسی و مقرون به صرفه می باشد. از سری مشکلات می توان ویسکوزیته ی بالای نفت های خام و نتیجتاً سختی جریان یافتن در خطوط لوله و خوردگی خطوط لوله توسط هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید همراه با گاز های طبیعی نام برد. هر دوی این مشکلات هزینه های گزافی را به همراه خواهند داشت برای حل این مشکلات از تکنولوژی های متداولی مانند استفاده از آمینها در شیرین سازی گاز طبیعی استفاده شده است که خود موجب بروز مسایل زیست محیطی و یا مشکلات ناشی از خوردگی می شوند. از این رو در سالهای اخیر دستیابی به تکنولوژی های نوین جهت جایگزینی مواد شیمیایی پر خطر در صنایع گوناگون به خصوص صنعت نفت و گاز به منظور کاهش آلاینده ها مورد توجه خاص قرار گرفته است. مایعات یونی به دلیل خصوصیات منحصر بفردی که دارند به خصوص فشار بخار پایین به عنوان حلال های سبز در صنعت نفت توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. به همین منظور در این پژوهش به بررسی جامع دانش رایج مایعات یونی و پتانسیل کاربرد آنها در صنعت نفت و گاز پرداخته شده و با توجه به خواص سیال تولیدی میدان نفتی هنگام به معرفی و امکان سنجی استفاده از مایعات یونی در یکی از میادین هیدروکربوری مشترک کشور پرداخته است.

واژگان کلیدی: مایعات یونی، حلال سبز، بهبود خواص گاز طبیعی، بهبود خواص نفت خام.

Comprehensive study on the performance of environmentally friendly ionic liquids in improving the properties of crude oil and natural gas

Abbas Hashemizadeh^{1,2*}, Yasin Khalili³, Fatemeh Ilsaadatmand¹

¹ Petroleum and Petrochemical Engineering School, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

² Chemical Engineering Department, University of Qom, Qom, Iran.

³ Petroleum Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

* PhD in Petroleum Engineering (Hakim Sabzevari University), a.hashemizadeh@hsu.ac.ir, Tel: 05144012851

Abstract

Today, more than 80% of the world's energy supplied from fossil fuels, including oil and gas, which require access and cost-effective solutions. Among the problems are the high viscosity of crude oils and consequently the difficulty of flowing in pipelines and the corrosion of pipelines by hydrogen sulfide and carbon dioxide with natural gases. Both of these problems will come at a high cost. To solve these problems, common technologies such as the use of amines in natural gas desalination have been used, which themselves cause environmental problems or problems caused by corrosion. Therefore, in recent years, the acquisition of new technologies to replace hazardous chemicals in various industries, especially the oil and gas industry in order to reduce pollutants has received special attention. Ionic liquids have attracted a lot of attention in the oil industry due to their unique properties, especially low vapor pressure as green solvents. Therefore, in this study, the current knowledge and potential of ionic liquids in the oil and gas industry have been investigated.

Keywords: Ionic liquids, Green solvents, Natural gas properties, Crude oil properties.

مقدمه

امروزه بیشتر تقاضای انرژی جهانی توسط سوخت‌های فسیلی همچون نفت، گاز طبیعی، ذغال سنگ تامین می‌شود. از این رو سوخت‌های فسیلی به عنوان عامل اصلی در انتشار گازهای گلخانه‌ای بخصوص دی اکسید کربن شناخته شده‌اند. از بین سوخت‌های فسیلی تنها گاز طبیعی اثرات محیطی کمتری دارد. در نتیجه گاز طبیعی نسبت به ذغال سنگ برای کسب جایگاه دوم پس از نفت سبقت و تقاضا برای گاز طبیعی رو به افزایش است و تا سال 2040 به بیش از 60٪ خواهد رسید [1]. گاز طبیعی بسته به شرایط زمین شناسی با ترکیبات آلاینده‌ای مانند دی اکسید کربن، هیدروژن سولفید، منوکسید کربن و مرکاپتان‌ها ترکیب می‌شود. وجود چنین ترکیباتی در فرآیند فراورش گاز طبیعی مشکلات متعددی به وجود می‌آورد و همچنین ورود این ترکیبات به اتمسفر تهدید جدی برای محیط زیست خواهد بود. باید قبل از استفاده از گاز طبیعی، دی اکسید کربن و سایر گازهای گلخانه‌ای حذف شوند. روش‌های متعددی برای شیرین سازی گاز طبیعی از قبیل فرآیند جذب (جذب شیمیایی و فیزیکی)، فرآیندهای جذب سطحی بر روی سطحی جامد، روش‌های برودتی، جداسازی فیزیکی توسط غشاء و محلول‌های هیبرید (مخلوطی از حلال فیزیکی و شیمیایی) وجود دارند [2].

به دلیل معایب مختلفی همچون اتلاف آلکانول آمین در طی فرآیند دفع گازی‌های اسیدی، مسائل خوردگی، انرژی زیاد مورد نیاز و تجمع با محلول آبی آلکانول آمین، اخیراً گروه جدیدی از مواد به نام مایعات یونی که دارای خصوصیات فیزیکی شیمیایی منحصر به فردی همچون مایع بودن در دامنه وسیعی از دما، پایداری حرارتی، ناچیز بودن فشار بخار و قابلیت نگهداری و حلالیت قابل قبول دی اکسید کربن هستند، گزارش شده است [3].

تاریخچه مایعات یونی

مایعات یونی برای اولین بار در سال 1914 با سنتز اتیل آمونیوم نیترات توسط پاول والدن¹ ساخته شد که با نقطه

ذوب 12 درجه سلسیوس شناخته شدند [2]. والدن هنگام مطالعه بر روی هدایت سنجی و بررسی خواص الکتریکی محلول‌های نمکی و به خصوص نمک‌های آلی به این ترکیب رسید. مطالعات اصلی بر روی مایعات یونی در سال 1940 توسط گروهی به سرپرستی فرانک هورلی² و تام ویبر³ در دانشگاه رایس⁴ انجام شد. آنها در پی یافتن روش جدیدی برای تهیه آلومینیوم به طریق الکترولیت با مخلوط کردن دو پودر سفید رنگ آلکیل پیریدینیوم کلرید با $AlCl_3$ ، مشاهده کردند که این دو با یکدیگر واکنش می‌دهند و مایع بی رنگ آلکیل پیریدینیوم تترا کلرو آلومینات تولید می‌شود. در سال 1980 نمک‌های ایمیدازولیوم⁵ با کشف 1-اتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلرو آلومینات به جهان معرفی شدند و از آن پس مطالعات در حوزه مایعات یونی شتاب گرفت. اصطلاح مایع یونی به طور عمومی از سال 1943 به بعد رایج گشت [4و5]. مایعات یونی در واقع نمک‌های مذابی هستند که دمای ذوب پایینی دارند (کمتر از 100 درجه سلسیوس). مایعات یونی به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهای پیوند هیدروژنی، نیروهای پراکندگی و الکترواستاتیک به هم متصل می‌شوند. مهم‌ترین ویژگی کاتیون این ترکیبات تقارن کم و تمرکز ضعیف بار مثبت است که مانع از تشکیل یک شبکه کریستالی منظم و کاهش نقطه ذوب نمک به وجود آمده می‌شود. بنابراین از کریستالیزاسیون ممانعت به عمل می‌آورند [2]. در مولکول مایعات یونی کاتیون‌ها به شکل گروه‌های استخلافی و زنجیر شکل هستند مثل زنجیره‌های آلکیل، فلوروآلکیل، متوکسی، یون‌های آمونیوم چهارتایی، ایمیدازولیوم، پریدینیوم و آنیون‌ها در اندازه کوچکتر و شکل متقارن‌تری دارند مانند هالیدها و نیترات‌ها [5و6]. خواص مایعات یونی را با تغییر آنیون و یا گروه‌های متصل به کاتیون می‌توان تغییر داد. به عنوان مثال افزایش طول زنجیر آلکیل می‌تواند با تغییر آب‌گریزی کاتیون حلالیت آب را کاهش دهد و یا با افزایش طول زنجیر آلکیل دمای ذوب افزایش خواهد یافت. این موضوع سبب فراهم شدن محیط مایع

⁴ Rice⁵ 1-ethyl 3-methylimidazolium¹ Paul Walden² Frankn Hurley³ Tom Weir

غیرآبی در دماهای پایین (نه صرفاً دمای محیط) و در نتیجه تنوع کاربرد آنها در صنایع مختلف شیمیایی است [6].

طبقه‌بندی مایعات یونی

مایعات یونی بر اساس نوع کاتیون، آنیون و گروه‌های عاملی متصل به آنها به چندین دسته تقسیم می‌شوند. در ادامه هر گروه به تفکیک آورده شده است [7].

مایعات یونی پروتونی

مایعات یونی پروتونی به سادگی از ترکیب کردن اسید و باز برونستد حاصل می‌شود. همه مایعات یونی پروتونی یک پروتون روی کاتیون دارند که برای پیوند هیدروژنی در دسترس خواهد بود (شکل 1). این مایعات یونی فشار بخار پایینی دارند و معمولاً نقطه جوش آنها پایین تر از دمای تخریب آنهاست. یکی دیگر از مزایای مایعات یونی پروتونی سهولت تقطیر آن می‌باشد [7].

مایعات یونی آنیونی

تفاوت اساسی میان این دسته از مایعات یونی با گروه مایعات یونی پروتونی در این است که این گروه از مایعات یونی روی کاتیون، پروتون اسیدی ندارند. اما آنیون می‌تواند پروتون اسیدی داشته باشد. مانند دیگر مایعات یونی این دسته نیز آنیون‌های متنوعی دارند. بسته به نوع آنیون، این مایعات در دو دسته جای می‌گیرند: 1) مایعات یونی غیرپروتونی برونستد اسید، که آنیون در آن پروتون اسیدی دارد مانند هیدروژن سولفید. 2) مایعات یونی غیرپروتونی برونستد باز، که آنیون خاصیت بازی دارد مانند نیترات [8].

مایعات یونی عامل دارشده

مطالعات در مورد مایعات یونی تنها به گروه‌های کوچک کاتیون و آنیون محدود می‌شود. این محدودیت می‌تواند با همراه کردن یک گروه عاملی با کاتیون یا آنیون جبران شود تا خواص مایعات یونی مانند نقطه ذوب، ویسکوزیته، دانسیته و حلالیت همراه با ویژگی گروه عاملی، مایعات یونی جدیدی

ایجاد کند که برای یک واکنش خاص مورد استفاده قرار گیرد. این گروه‌های عاملی سبب می‌شوند که مایعات یونی نه تنها به عنوان حلال، بلکه به عنوان واکنشگر یا کاتالیزور نیز عمل کنند. راهبرد مایعات یونی عامل دار شده اولین بار توسط کویو و همکارانش معرفی شد. در شکل 2 ساختار این مایعات یونی را ارائه گردید. اگر چه در سنتز مایعات یونی عامل دارشده، گروه‌های عاملی را می‌توان هم به آنیون و هم به کاتیون متصل کرد، اما در مورد مایعات یونی بر پایه ایمیدازول، گروه‌های عاملی اکثراً به کاتیون متصل شده اند [9].

حلالیت گازها در مایعات یونی را می‌توان با تغییر طراحی مایع یونی و انتخاب آنیون و کاتیون مناسب تغییر داد. به عنوان مثال با انتخاب آنیون‌های متفاوت و کوتاه کردن طول زنجیر آلکیل، ثابت هنری دی اکسید کربن به نصف کاهش می‌یابد. در شکل 3 ثابت هنری گازها و بخارات گوناگون در مایع یونی متانول و تولوئن با یکدیگر مقایسه شده است. اختلاف در حلالیت و تفاوت در ثابت هنری گازها و بخارات مختلف می‌تواند مبنای استفاده از مایعات یونی برای جداسازی گازها باشد [9].

همانطور که در شکل 3 مشاهده می‌شود بخار آب بشدت حل می‌شود اما در متان بسیار کم حل می‌شود. از این اختلاف جهت جداسازی گاز می‌توان بهره‌برداری کرد. مثلاً از برای حذف دی اکسید کربن و آب از گاز طبیعی با گزینش پذیری مورد انتظار با ثابت‌های هنری 1000 و 32 می‌توان استفاده کرد [10].

خواص مایعات یونی

دانسیته

عموماً مایعات یونی با دانسیته در حدود $1/2 - 0/8 \text{ gr/cm}^3$ چگال‌تر از آب هستند و دانسیته آنها با افزایش وزن مولکولی آنیون افزایش می‌یابد، در صورتی که با افزایش طول زنجیره آلکیل دانسیته کاهش می‌یابد. به عنوان مثال با جایگزین

⁶ Kuo

کردن کاتیون‌های ایمیدازولیوم دانسیته از 1/209 به مقدار 1/563 افزایش می‌یابد [11].

ویسکوزیته

اغلب مایعات یونی از حلال‌های مرسوم ویسکوزتر هستند و در شرایط محیط ویسکوزیته آنها در محدوده $1800-mpa.s$ 7 می‌باشد. مشاهده شده است که برای مایعات یونی با آنیون مشابه ویسکوزیته با افزایش طول زنجیره آلکیل افزایش خواهد یافت و این به سبب وجود برهم کنش‌های قوی واندروالس می‌باشد. کاتیون‌های نامتقارن ویسکوزیته کمتری دارند [11].

نقطه ذوب

معمولا مایعات یونی با یون‌های بزرگ و نامتقارن نقاط ذوب کمتری دارند. کاتیون‌ها و آنیون‌ها هر دو در پایین بودن نقطه ذوب سهیم هستند. افزایش در سایز آنیون باعث کاهش در نقطه ذوب می‌شود. به عنوان مثال نقاط ذوب 1-اتیل 3-متیل ایمیدازولیوم با آنیون‌های مختلف از قبیل $[C_2H_5SO_4]$ $[BF_4]$ - $[Tf_2N]$ به ترتیب برابر با 15، 3، 20- درجه سلسیوس می‌باشد. همچنین تقارن و سایز کاتیون‌ها اثر مهمی بر روی نقطه ذوب مایعات یونی دارد. به طور کلی فاکتورهای تاثیرگذار بر روی نقطه ذوب مایع یونی شامل سایز و تقارن یون‌ها، توزیع بار روی یون‌ها، پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس هستند [12].

پایداری حرارتی و ظرفیت گرمایی

در انتخاب مایعات یونی برای واکنش‌ها و فرآیندهای جداسازی مختلف، پایداری حرارتی و ظرفیت گرمایی فاکتورهای مهمی هستند. مایعات یونی تا دماهای بالای 500 درجه سلسیوس مقاوم هستند [6].

کشش سطحی

کشش سطحی نقش مهمی در مایع بودن مایعات یونی ایفا می‌کند. مایعات یونی در مقایسه با آب دارای کشش سطحی

کمتری است. این مقدار در حدود $72/7 N/m$ است که این مقدار در مقایسه با کشش سطحی حلال‌های آلی بیشتر است [13]. به طور کلی دانسیته، ویسکوزیته، نقطه ذوب، پایداری حرارتی و ظرفیت گرمایی متکی بر سایز و تقارن یون‌ها هستند به گونه‌ای که عدم تقارن و وجود یون‌های بزرگتر، موجب نقطه ذوب کمتر پایداری حرارتی و ظرفیت گرمایی بالاتر و امتزاج پذیری کمتر با آب می‌شود [2و12]. مایعات یونی، غیرفرار هستند بنابراین در سیستم‌هایی با خلأ زیاد قابل استفاده‌اند که این موضوع از بروز برخی مشکلات فرآیندی جلوگیری می‌کند [13]. بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی در آنها قابل حل هستند. عدم حلالیت مایعات یونی در برخی از حلال‌ها مانند آلکان‌ها یک محیط قطبی غیرآبی ایجاد می‌کند که این عامل در سیستم‌های جداسازی دوفازی و چند فازی بازیابی کاتالیست را آسان می‌کند (فرآیند سبز) و این ترکیبات می‌توانند نه تنها به عنوان یک حلال بلکه به عنوان یک کاتالیست فعال نیز در واکنش شرکت کنند [14]. در مجموع مایعات یونی با داشتن ویژگی‌هایی مانند فشاربخار ناچیز، پایداری حرارتی خوب، دامنه گسترده مایع بودن و به خصوص قابلیت انحلال گونه‌های قطبی (به دلیل ماهیت یونی خود) می‌توانند جایگزین مناسبی برای حلال‌های در حقیقت آلی که فاقد چنین ویژگی‌های بارزی هستند، باشند. یکی از کاربردهای مایعات یونی در صنعت نفت و گاز، جداسازی گاز-های اسیدی از گاز طبیعی است [6و12و14].

کاربرد مایعات یونی در بهبود خواص نفت خام و گاز

طبیعی

جداسازی ترکیبات آلاینده آلی از آب

اغلب مایعات یونی آبگریز تمایل کمی برای مخلوط شدن با آب دارند که این ویژگی می‌تواند در جهت جداکردن ترکیبات آلی از محلول‌های آبی موثر واقع شود. در تولید نفت و گاز معمولا مقدار زیادی آب آلوده به ترکیبات هیدروکربنی که آب تولیدی نامیده می‌شود وجود دارد. این حجم از جریان آب آلوده که مقدار آن تریلیون گالن در سال می‌رسد یک مشکل عمده در صنعت نفت می‌باشد. یکی از روش‌های اصلاح شده

برای حذف آلودگی‌ها از آب تولیدی به کارگیری مایعات یونی آب گریز می‌باشد که این ترکیبات به علت داشتن کاتیون‌های آلی تمایل زیادی برای جذب هیدروکربنها از محلول آبی دارند [11].

استخراج و جداسازی قیر از شن‌های نفتی

استخراج و جداسازی قیر از شیل‌های نفتی برای تولید سوخت به طور نسبی فرآیندی پرهزینه می‌باشد. به سختی می‌توان از دو تن شن نفتی یک بشکه نفت تولید کرد. همچنین جداسازی قیر از شن به مقدار خیلی زیادی انرژی و آب نیاز دارد. اخیراً نشان داده شده است که به کمک مایعات یونی و حلال‌های آلی به راحتی می‌توان قیر را از نمونه‌های شنی نفت کانادا جداسازی کرد. به طور ذاتی می‌توان از مخلوط کردن مایعات یونی، حلال آلی و شن نفتی در شرایط محیط فرآیند جداسازی را با بازده 90 درصد انجام داد. در این فرآیند جداسازی، تنها آب در مرحله آخر برای احیا مجدد مایعات یونی از شن مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش باعث بهبود مشکلات محیط زیستی در ارتباط با روش‌های استخراج متداول می‌گردد [15].

کاهش ویسکوزیته نفت سنگین و افزایش تولید نفت

یکی از مشکلات که در صنایع بالا دستی نفت و گاز به چشم می‌آید، بازیابی نفت خام سنگین و فوق سنگین است، که گمان برده می‌شود که بیش از دو برابر حجم پیش فرض کم تا متوسط نفت خام کشف شده در سراسر زمین است. درصد ترکیبات سنگین نظیر واکس، آسفالتین و رزین همراه با نفت خام باعث ویسکوزیته و چگالی بالای نفت خام هستند که علاوه بر واحدهای تولیدی، مشکلاتی را در عملیات‌های سطحی بار می‌آورند. به دلیل قابلیت استخراج نفت‌های سبکتر چرخه، تولید مستقیماً به خصوصیات استخراجی نفت‌های سنگین و فوق سنگین بستگی دارد که هزینه‌های زیادی با خود به همراه دارد [16].

به منظور بازیابی نفت‌های سنگین، روش‌های متعددی وجود دارد که می‌تواند نفت را از مخزن به سطح زمین بیاورد اما در

جابجایی و خطوط لوله با مشکلات متعددی رو به رو خواهیم بود. در جابجایی نفت از مخزن به سطح روش‌هایی از قبیل روش‌های حرارتی از جمله تزریق بخار به داخل چاه بسیار موفق‌اند در حالی که روش‌های غیر حرارتی همچون تزریق گاز امتزاجی و تزریق حلال با بازدهی محدودی که دارند را می‌توان نام برد. مشکل اصلی جابجایی نفت سنگین و فوق سنگین برای مسافت‌های طولانی خط لوله است که از بزرگترین مسائل تلقی می‌شود [11]. از آنجایی که تاکیدمان بر جریان از ذرات میکروسکوپی نفت سرچشمه می‌گیرد راه حل‌های حرارت دادن و انحلال معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرد. رقیق سازی نفت‌های سنگین و فوق سنگین از طریق اضافه کردن نفت‌هایی با ویسکوزیته پایین تر، رسوب، گازوئیل، کروژن یا نفتا انجام می‌شود. به هر حال قیمت بالای مواد رقیق کننده، مشکلات در جداکننده‌ها و بازیافتشان و رسیدن مخازن نفت سبک به نفت سنگین در طی زمان و اقلیم و محیط موضوعات جدی در رقیق سازی هستند. همچنین موضوع فشرده سازی و مخلوط کردن نفت خام و حلال که ممکن است تولید رسوب کنند و باعث مسدود شدن خطوط لوله شود نیز مطرح است. این محدودیت باعث افزایش حلال تقارنی یا استفاده از حلال‌های اروماتیکی برای جلوگیری از رسوب آسفالتین و نتیجتاً بسته شدن خط لوله را در پی دارد [17].

این موانع و مشکلات باعث شد تا تحقیقات بر روی مایعات یونی گسترش یابد و از بهترین موضوعات تلقی شود.

از ابتدایی ترین پژوهش‌هایی که بر روی نفت خام بهبود خواصش شکل گرفت، افزودن مایع یونی 1-بوتیل 3-متیل ایمیدازولیوم کلرید توسط آقای فن و همکارانش⁷ گزارش شده است. در این تحقیق نتیجه‌ی کاهش ویسکوزیته تا بیش از 60٪ در مجاورت نمک‌های فلزی بود. این پروسه پر بازده تر بود زمانی که مقدار مشخصی از سولفور در نفت وجود داشت و درصد آب موجود در نفت کمتر از 10٪ بود. بیشتر پژوهش‌های مشابه مایعات یونی، شکل تغییر یافته 1-بوتیل 3-متیل ایمیدازولیوم تتراکلوروفلوروات است که توسط آقای شبان و همکارانش⁸ ارائه شد. مطالعات بر روی شیمی فیزیکی نمونه‌ها و اندازه گیری فعالیت کاتالیستی با تاکید بر واکنش‌هایی

⁸ Shaban et al

⁷ fan et al

مخازن در فرآیند از یاد برداشت نفت با گاز کربن دی اکسید از مایعات یونی استفاده گردیده است که این محصول باعث کاهش چشم گیر اسفالتین در مخازن و تجهیزات شده است [19].

جداسازی گاز دی اکسید کربن از گازهای طبیعی

یک مرحله اساسی در تولید گاز طبیعی جداسازی گاز دی اکسید کربن از متان و نیتروژن می‌باشد. جداسازی دی اکسید کربن از گاز طبیعی بسیار مهم می‌باشد به این دلیل که وجود دی اکسید کربن باعث کاهش محتوی انرژی و خوردگی اسیدی در سیستم‌های انتقال و ذخیره می‌گردد. بر طبق آمار- های به دست آمده برای حذف دی اکسید کربن در کارخانه- های نیرو، هزینه کل برای فرآیند تمیز کاری توسط آمین شامل افزودن حلال جدید و نگهداری تجهیزات حدود 40-70 دلار به ازای یک تن دی اکسید کربن می‌باشد. به طور تقریبی 1/6 کیلوگرم از حلال مورد نظر به ازای حذف یک تن دی اکسید کربن از بین می‌رود [14 و 15].

حذف دی اکسید کربن از فرآورده‌های گازی

اگرچه تکنولوژی به کارگیری حلال‌های آمینی برای حذف دی اکسید کربن تقریباً شکست خورده باقی مانده است اما به تازگی حلال‌های جدیدی پا به عرصه نهاده‌اند. به طور عمومی مخلوط چندین حلال از قبیل ترکیب کردن چندین آمین مختلف با حلال‌های فیزیکی یا مواد فعال دیگر تا حدودی توانسته از مشکلات واحدهای آمینی بکاهد. یکی از کاربردهای مهم مایعات یونی به کارگیری آنها به عنوان حلال‌های جذب کننده برای جداسازی دی اکسید کربن از متان و اتیلن از اتان می‌باشد. حلالیت دی اکسید کربن، متان، اتان و اتیلن در مایعات یونی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. منحنی ایزوترم جذب برای مطالعه اثر آنیون و کاتیون‌های مختلف محلول‌های مایعات یونی بر جذب دی اکسید کربن مورد استفاده قرار گرفته و مشخص شد که انحلال پذیری دی اکسید کربن به نوع آنیون مایعات یونی وابسته است. از طرفی

دمایی و حجم آب در نفت‌های سنگین انجام شد. نتیجتاً مشخص شد که از خانواده مایعات یونی بهترین اثر [bmim][FeCl₄] را بر نفت‌های سنگین دارد که دمای بین 70 الی 90 درجه سانتی گراد و مقدار آب کمتر از 8٪ گزارش شد [17 و 18].

سکتیوال و همکارانش⁹ تحقیق کرد که مجموعه‌ای از هشت مایع یونی مختلف همراه با 5 حلال هپتان، تولوئن، دکان، اتیل اکتات و هگزان برای تجزیه‌ی نفت‌های خام سنگین انتخاب شد به نام‌های زیر [17]:

- 1-Diethyl ammonium phosphate
- 2-Diethyl ammonium sulphate
- 3-Triethyl ammonium acetate
- 4-Triethyl ammonium tetrafluoroborate
- 5-Tripropylammonium sulphate
- 6-Tributyl ammonium sulphate
- 7-Triethyl ammonium sulphate

مشاهده شد که، معمولاً هیدروکربن‌های سنگین تر همچون اسفالتین با حلال‌های آروماتیک همچون بنزن، زایلن و تولوئن حل می‌شود. در این پژوهش حدود 10٪ از مایع یونی که به کار برده شد و اثر انحلال نفت خام سنگین مطالعه شد.

در کار دیگر، اثر تعدادی از مایعات یونی بر پایه مولیبدن و آهن برای بهبود ویژگی‌های نفت سنگین مورد بررسی قرار گرفت. با به کارگیری این مایعات یونی تحرک نفت در مخازن افزایش یافت که در نتیجه کاهش چشم گیر ویسکوزیته نفت سنگین را به دنبال داشت. همچنین کیفیت نفت به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافت (مقدار سولفور و اسفالتین کاهش یافت). اثر مایعات یونی بر روی ویسکوزیته ترکیب هیدروکربن‌ها و وزن مولکولی متوسط از نفت سنگین به وسیله محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که مایعات یونی می‌توانند به طور قابل ملاحظه‌ای ویسکوزیته نفت سنگین را کاهش دهند. پس از واکنش نفت سنگین با مایعات یونی مقدار ترکیبات اشباع شده، ترکیبات آروماتیکی و رزین‌ها افزایش می‌یابد در حالی که مقدار اسفالتین و سولفور در آن کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که مایعات یونی به پایه فلزات ویژه خاصیت کاتالیزوری دارند. اخیراً برای جلوگیری از رسوب اسفالتین در

⁹ Sakthival et al

هپتان و مایعات یونی شامل کاتیون نرمال-بوتیل پیریدینیوم و 2-متیل-نرمال-بوتیل پیریدینیوم و 3-متیل-نرمال بوتیل پیریدینیوم و 4-متیل-نرمال-بوتیل پیریدینیوم و آنیون بیسمید در دمای 313/2 کلوین و فشار اتمسفری بررسی کرده‌اند. به علاوه نسبت توزیع و منحنی‌های فاکتور جداسازی برای این سیستم‌ها محاسبه و رسم شده و همچنین نتایج با حلال سولفولان مقایسه شده است. نتایج نشان داده است هر چهار سیستم نسبت توزیع بالاتری را نسبت به حلال سولفولان نشان داده‌اند، اما مقادیر فاکتور جداسازی آنها در محدوده ترکیب درصد کم از سولفولان کمتر بوده است. [20 و 21].

همچنین نتایج نشان می‌دهد که از میان مایعات یونی مورد استفاده، بالاترین پتانسیل را به عنوان جایگزینی برای حلال در فرآیند استخراج اروماتیک‌ها دارد. این مایع یونی مقادیر فاکتور جداسازی و نسبت توزیع مولی تولوئن بیشتری نسبت به سولفولان دارد. به علاوه دانسیته [emim][DCA] و ویسکوزیته مناسبی برای فرآیندهای صنعتی دارد. فاکتور جداسازی [emim][DCA] دو برابر مقدار سولفولان به دست آمده اما نسبت توزیع تولوئن کمتری را نشان داده است. این مایع یونی را می‌توان برای فرآیندهای بسیار گزینش پذیر استخراج هیدروکربن‌های اروماتیک مورد استفاده قرار داد زیرا خواص فیزیکی مناسبی دارند. همچنین خواص استخراجی [emim][DCA] شبیه [bmim][DCA] بدست آمده است اما، ویسکوزیته دینامیک بالاتر یک محدودیت بارز به شمار می‌آید [22 و 23].

انتخاب مایعات یونی مناسب برای استخراج هیدروکربن‌های اروماتیک از مخلوط هیدروکربنی و کاهش ویسکوزیته

داده‌های تعادلی مایع-مایع برای مخلوط سه جزئی تولوئن، هپتان و مایعات یونی به عنوان حلال در دماهای مختلف جمع آوری شده است. ضریب توزیع¹² تولوئن و هپتان ($D_{Tol/T_{Hep}}$) مستقیماً از نسبت کسرهای مولی تولوئن و

اندازه کاتیون بر روی ظرفیت حجمی مایع اثرگذار است. هنگامی که گروه‌های آمینی نوع اول به مایعات یونی اتصال داده می‌شوند انحلال پذیری دی اکسید کربن به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و ظرفیت حلال‌های اصلاح شده با گروه‌های آمینی برای انحلال پذیری دی اکسید کربن تقریباً سه برابر از مایعات یونی اصلاح نشده بیشتر می‌شود. جذب متان بر روی مایعات یونی اصلاح شده مطابق با جذب فیزیکی است در حالی که جذب دی اکسید کربن بر روی مایعات یونی اصلاح شده مکانیسم شیمیایی و فیزیکی دارد. مایعات یونی اصلاح شده تغییرات کمی در آنتالپی جذب دارند نسبت به حلال‌های آمینی و این نشان می‌دهد که آنها انرژی کمتری برای احیا شدن دوباره نیاز دارند [17 و 18].

بهبود خواص نفت استخراجی

در سال 2013 استخراج مایع-مایع تولوئن از هپتان با استفاده از مایعات یونی 1-اتیل-3-متیل ایمیدازولیوم دیسان-آمید [emim][DCA] و 1-اتیل-3-[bmim][DCA] و 1-اتیل-3-متیل ایمیدازولیوم تری-سیانومتانید [emim][DCA] در دمای 313 درجه کلوین توسط لاریبا و همکارانش¹⁰ مورد مطالعه قرار گرفته است. آنها این مایعات یونی را با توجه به ویسکوزیته پایین و خاصیت بالای اروماتیکی انتخاب کرده‌اند. مقدار دانسیته و ویسکوزیته این مایعات یونی در گستره دمایی 293 تا 353 کلوین بررسی گردیده است. به منظور آنالیز پتانسیل این مایعات یونی برای کاربرد در فرآیند صنعتی استخراج اروماتیک‌ها، نسبت توزیع هپتان و تولوئن، فاکتور-های جداسازی و خواص فیزیکی این مایعات یونی با حلال سولفولان مقایسه گردیده است. در شکل 4 مقادیر استخراج مایع-مایع سیستم سه تایی هپتان(1)+تولوئن(2)+مایع یونی در دمای 313/2 کلوین برای مایعات یونی مختلف نشان داده شده است [19 و 20].

گارسیا و همکارانش¹¹ استخراج مایع-مایع اروماتیک‌ها از مخلوط آنها به همراه آلکان‌ها را در حضور مایعات یونی بررسی کرده‌اند. آنها چهار سیستم سه تایی شامل تولوئن،

¹² Distribution Coefficient

¹⁰ Larriba et al

¹¹ García et al

40 درجه صورت گرفته شده و محدوده ترکیب درصد مولی تقریباً 5٪ تولوئن در فاز آلفاتیک به عنوان شاخص در نظر گرفته شده است. همان طوری که شکل نشان می‌دهد حلال سولفولان در دمای مذکور انتخاب پذیری و ضریب توزیع تولوئن به ترتیب 30/86 و 0/314 را دارا می‌باشد [27].

شکل 7 نشان می‌دهد که 12 مایع با شماره‌های 5,6,7,14,15,18,19,20,21 و 24 اصولاً برای استخراج تولوئن از مخلوط تولوئن هپتان مناسبند چرا که در غلظت‌های کم تولوئن، از انتخاب پذیری و توزیع پذیری بالاتری نسبت به سولفولان برخوردارند و می‌توانند به عنوان حلال بهتری نسبت به سولفولان انتخاب شوند. اگر محدوده ترکیب درصد مولی تقریباً 5٪ تولوئن در فاز آلفاتیک به عنوان شاخص در نظر گرفته شده، اما می‌توان نشان داد که برای سایر ترکیب درصد‌های تولوئن در خوراک نیز، این مایعات می‌توانند از انتخاب پذیری و ضریب توزیع بالاتری نسبت به سولفولان برخوردار باشند. شکل انتخاب پذیری 12 مایع برتر را در مقایسه با سولفولان در تمامی ترکیب درصد‌های مولی تولوئن در فاز آلفاتیک در دمای 40 درجه نشان می‌دهد [28].

همانطور که از شکل بر می‌آید افزایش ضریب توزیع هپتان برای سولفولان بسیار بیشتر از مایعات یونی می‌باشد و این بدان معناست که برای سولفولان، علاوه بر آروماتیک در فاز حلال، آلیفاتیک نیز در این فاز در سولفولان حل شده و از مقدار آلیفاتیک موجود در فاز آلیفاتیک کاسته می‌شود که باعث می‌شود سولفولان به فاز آلیفاتیک وارد شده و در آلیفاتیک این فاز حل شود که این عوامل نشان از عیب این حلال در عمل استخراج می‌باشد، این در حالی است که برای مایعات یونی به عنوان حلال، آروماتیک در فاز حلال، حل شده و می‌توان گفت انحلال پذیری ناچیزی میان آلیفاتیک و مایع یونی وجود دارد به طوری که در اکثر مخلوط‌های سه جزئی موجود با مایعات یونی به عنوان حلال، مقدار ترکیب درصد مایع یونی در فاز آلیفاتیک برابر با صفر می‌باشد که اینها نشان دهنده این است که ناحیه امتزاج پذیر در سیستم‌های موجود

هپتان در فاز حلال به فاز آلیفاتیک در تعادل تعریف شده و طبق معادلات زیر تعیین می‌شود [24]:

(1)

$$D_{Tol} = (X_{Tol}^{solvent}) / (X_{Tol}^{Aliphatic})$$

(2)

$$D_{Hep} = (X_{Tol}^{solvent}) / (X_{Tol}^{Aliphatic})$$

که در آن X بیانگر جزء مولی، solvent و Aliphatic نمایانگر فاز حلال و فاز آلیفاتیک و Hep و Tol به هپتان و تولوئن اشاره دارند. انتخاب پذیری¹³ تولوئن/هپتان ($S_{Tol/Hep}$) به صورت نسبت ضریب توزیع تولوئن به ضریب توزیع هپتان تعریف شده و طبق معادله به دست می‌آید [25]:

(3)

$$S_{Tol/Hep} = (D_{Tol}) / (D_{Hep})$$

با توجه به این تعاریف، ملزومات یک حلال مناسب برای استخراج عبارت اند از:

1) قابلیت انحلال بالای هیدروکربن‌های آروماتیک در آن
2) انحلال پذیری کم یا انحلال ناپذیری هیدروکربن‌های آلیفاتیک

3) ضریب توزیع بالای آروماتیک و انتخاب پذیری بالا

4) بازیابی آسان حلال از فاز های حلال

5) انتقال جرم سریع از فاز خوراک به فاز حلال [25 و 26].

حلال سولفولان¹⁴ به عنوان معیاری برای مقایسه مایعات یونی انتخاب شده است چرا که با داشتن شرایط ذکر شده در بالا، یکی از رایج ترین حلال‌ها برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک از مخلوط هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک مورد استفاده در صنعت می‌باشد. شکل 5 انتخاب پذیری 4 نمونه از حلال‌های مرسوم؛ سولفولان بنزیل الکل¹⁵، تری اتیلن گلیکول¹⁶ و نرمال متیل پیرولیدین¹⁷ را در دمای 25 درجه نشان می‌دهد [26].

همانطور که مشاهده می‌شود برای تمامی ترکیب درصد‌های تولوئن در فاز آلیفاتیک، انتخاب پذیری سولفولان بیشتر از سایر حلال‌ها می‌باشد. در شکل 6 انتخاب پذیری و ضریب توزیع تولوئن برای تمامی مایعات یونی کار شده به عنوان حلال در مقایسه با سولفولان آورده شده است. این مقایسه در دمای

¹⁵ Alcohol Benzyl

¹⁶ Triethyleneqglycol

¹⁷ N-methylpyrrolidone

¹³ Selectivity

¹⁴ Sulfolane

باشند و یا در حالتی که مایعات یونی، جزئی از ترکیبات موجود در مخلوط باشند، به کار گیری این روش علمی نیست [31]. به عنوان مثال اگر مخلوط مایعات یونی تنها شامل آب، اتانول، استون و یا حلال‌های فرار دیگر باشد می‌توان با استفاده از فرآیند تقطیر و کاهش فشار این اجزا را از سیستم خارج نمود و در نتیجه مایع یونی خالصی به دست آورد که بدون کاهش کیفیت قابلیت استفاده مجدد را داشته باشد. شکل 10 شمایی از فرآیند بازیابی مایع یونی از مخلوط مایع یونی/جز آلی/اسید نشان داده است [31].

در ابتدا با اضافه کردن آب عمل استخراج انجام می‌شود و مقدار اسید نیتریک واکنش نداده به همراه اسید استیک (HOAc) که توسط واکنش با آب تولید شده خارج می‌گردد، سپس ماده آلی فرار از مایعات یونی به کمک عملیات تقطیر با بخار آب جدا می‌گردد. ماده آلی تشکیل یک فاز جدا را می‌دهد که بایستی توسط فیلتراسیون یا استخراج با حلال خالص سازی شود، سپس مایع یونی توسط افزایش دما و کاهش فشار خشک می‌گردد. چنانچه مایع یونی آب گریز باشد با استفاده از یک کیف جدا کننده می‌توان آب را حذف کرده و پس از خشک کردن آن را مجدد مورد استفاده قرار داد [31 و 32].

با استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی به روش استخراج

استخراج ترکیبات آلی غیر فرار که در مایعات یونی حل شده- اند بدون استفاده کردن از حلال‌های آلی متداول یکی از بزرگترین چالش‌های تکنیکی برای استفاده از مایعات یونی در صنایع شیمیایی می‌باشد. برای جدا نمودن اجزای حل شده با نقطه جوش بالا از مایعات یونی، فرآیند تقطیر قابل استفاده نیست و برای این کار از دی اکسید کربن فوق بحرانی می‌توان استفاده نمود. این ماده یک حلال بی ضرر برای محیط زیست می‌باشد که دما و فشار آن تا بالاتر از دما و فشار بحرانی افزایش یافته است. این سیال هم فراوان و ارزان بوده و هم غیر سمی و اشتعال ناپذیر است. این روش یک فرآیند جداسازی مطمئن بوده که برای بازیابی مایعات یونی از محلول‌های آبی و آلی استفاده می‌شود. تحقیقات نشان داده

با حلال‌هایی همچون سولفولان، بیشتر از ناحیه امتزاج پذیر برای سیستم‌هایی با مایع یونی به عنوان حلال می‌باشد [29]. شکل 8 و شکل 9 نشان دهنده خطوط رابط در دیاگرام‌های سه تایی برای سیستم تولوئن، هپتان با سولفولان و مایع یونی به عنوان حلال در دمای 40 درجه سانتی گراد می‌باشد. همانطور که شکل نشان می‌دهد ناحیه امتزاج پذیر در شکل 8 بیشتر از این ناحیه در شکل 9 می‌باشد [29].

انواع روش‌های بازیابی مایعات یونی

بسیاری از واکنش‌های شیمیایی در حلال‌های متداول آلی انجام می‌شود. در یک روند کلی بعد از کامل شدن واکنش جداسازی حلال از محصولات و استفاده مجدد آن در فرآیند بعدی انجام می‌گیرد که در این خصوص روش‌های نظیر تقطیر و استخراج توسط حلال بسیار متداول بوده و به سادگی قابل انجام می‌باشند. بدیهی است که انتخاب نوع حلال و شرایط لازم از جمله دما، فشار و تجهیزات برای فرآیندهای مذکور اهمیت زیادی دارد که در بسیاری از موارد ملاحظات محیط زیستی و هزینه‌های مورد نیاز باعث ایجاد محدودیت‌هایی در انجام فرآیند مورد نظر می‌شود. مایعات یونی به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مطلوب به عنوان حلال واکنش و استخراج انتخاب مناسبی برای واکنش‌های مختلف شیمیایی می‌باشند. با وجود گران قیمت بودن این ترکیبات که به دلیل دشواری‌های ناشی از خالص سازی آنها در هنگام مراحل ساخت و روش نگهداری آنها می‌باشد. داشتن قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در فرآیندهای بعدی امکان افزایش تولید آنها را در مقیاس صنعتی فراهم نموده است. بر اساس تحقیقات انجام شده روش‌های مختلفی در خصوص بازیابی و خالص سازی مایعات یونی انجام شده که به طبیعت مایع یونی و سایر مواد موجود در مخلوط بستگی دارد. در زیر به مهمترین این روش‌های بازیابی به اجمال پرداخته شده است [30].

با استفاده از روش تقطیر

مایعات یونی به دلیل فشار بخار ناچیزی که دارند می‌توانند با استفاده از تقطیر از ترکیبات با نقطه جوش پایین جدا شوند. اگر مواد نقطه جوش بالا داشته باشند یا از نظر حرارتی ناپایدار

18 میلیارد بشکه میعانات گازی است که حدود 7.5 درصد، از کل گاز دنیا و نزدیک به نیمی از ذخایر گاز کشور را شامل می‌شود. ترکیبات غیرهیدروکربوری متعددی در گاز تولیدی میدان گازی پارس جنوبی وجود دارد (جدول 1). بنابراین با توجه به مایعات یونی مختلف معرفی شده در بخش‌های قبلی این پژوهش، فرصت‌های بالقوه فراوانی در استفاده از این محصولات برای بهبود، شیرین‌سازی، حذف ناخالصی‌ها و در نتیجه افزایش ارزش حرارتی گاز این میدان وجود دارد.

نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

توجه زیاد به مایعات یونی در شیمی سبز و پیشرفت‌های زیاد در طراحی‌های جدید و فن‌آوری‌های جایگزین، نتیجه‌خواص منحصر به فرد مایعات یونی به ویژه فشار بخار پایین است که مانع از تبخیر آنها می‌شود و به سادگی امکان جداسازی و بازیابی آنها را فراهم می‌کند. مایعات یونی بر اساس نوع کاتیون، آنیون و گروه‌های عاملی متصل به آنها پروتونی، غیر پروتونی و عامل دار تقسیم می‌شوند. اغلب مایعات یونی آبگریز تمایل کمتری برای مخلوط شدن با آب دارند که این ویژگی می‌تواند برای جداکردن ترکیبات آلی از محلول‌های آبی بسیار موثر باشد. در نتیجه مشخص شد که مایعات یونی قابلیت جایگزینی حلال‌های معمولی در صنایع نفت و گاز از جمله آمین‌ها را دارند با این وجود معایبی همچون هزینه بالای ساخت مایعات یونی در مقایسه با حلال‌های متداول، ویسکوزیته بالای مایعات یونی که اغلب موجب کاهش نرخ انتقال جرم می‌شود و به علاوه اطلاعات و داده‌های ناکافی از خصوصیات فیزیکی شیمیایی، خوردگی و سمیت مایعات یونی، سبب محدود شدن کاربرد این مواد در صنعت شده است. همچنین استفاده از مایعات یونی برای حذف گوگرد از سوخت‌هایی مانند سوخت دیزلی جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی مرسوم است. مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، یا کینولینیوم با آنیون‌هایی از قبیل آلکیل سولفات، آلکیل فسفات یا هالوژن‌ها بیشترین مایعات یونی هستند که خواص استخراجی دارند. مایعات یونی ایده آل خواصی مثل ضریب پخش بالا برای ترکیبات گوگردی،

است که دی‌اکسید کربن فوق بحرانی را برای استخراج ترکیبات فرار و غیر فرار می‌توان استفاده نمود [32 و 33]. مزایای استفاده از این نوع سیال¹⁸ شامل هزینه پایین، طبیعت غیر سمی و قابلیت بازیافت و جداسازی آسان آن از محصولات است. اغلب دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، به دلیل مشخصات غیر سمی و غیر قابل اشتعالش به طور گسترده‌ای به عنوان سیال فوق بحرانی بکار برده می‌شود. همچنین این ماده گزینه مناسبی برای احیای مایعات یونی می‌باشد، زیرا این سیال قابلیت تجزیه شدن در مایعات یونی را داشته و ترکیبات مذکور نمی‌توانند در سیال فوق بحرانی تجزیه گردند. این ویژگی منحصر به فرد منجر به جداسازی مایعات یونی از سیستم مایعات یونی/ماده حل شونده، بدون آلودگی مایع یونی می‌شود [33].

اخیرا نشان داده شده که دی‌اکسید کربن گازی با فشار نسبتا پایین می‌تواند منجر به جداسازی فاز آلی (مانند متانول) و حلال‌های آبی که در تماس با مایع یونی هستند، قرار گیرد. به عنوان مثال، مخلوطی از متانول و مایع یونی (1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات ($[PF_6][C4mim]$) در حضور دی‌اکسید کربن، سه فاز تشکیل می‌دهد. مقدار بازیابی به همان دوقطبی ماده حل شونده و مقدار دی‌اکسید کربن استفاده شده برای استخراج وابسته است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی می‌توان 1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم هگزا فسفات را در دمای 313 کلوین و فشار 13/8 مگاپاسکال، تا 95٪ بازیابی نمود. همچنین برای سیستم‌های مایع یونی/آب/دی‌اکسید کربن رفتار مشابهی را نشان می‌دهد [34].

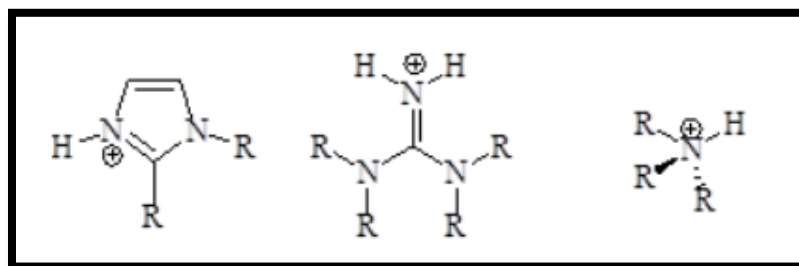
میدان گازی پارس جنوبی

میدان گازی پارس جنوبی بزرگترین منبع گازی جهان است که بر روی خط مرزی مشترک ایران و قطر در خلیج فارس قرار دارد و یکی از اصلی‌ترین منابع انرژی کشور به شمار می‌رود. مساحت این میدان 9700 کیلومتر مربع است که سهم متعلق به ایران 3700 کیلومتر مربع وسعت دارد. ذخیره گاز این بخش از میدان 14 تریلیون متر مکعب گاز به همراه

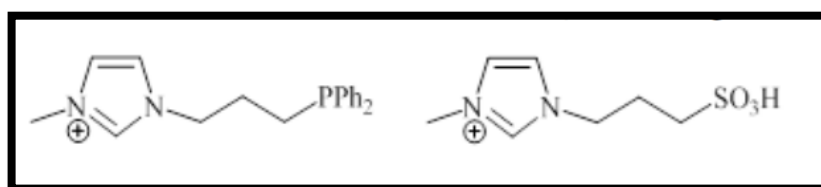
¹⁸ Super Critical Fluid

حلالیت کمتر برای هیدروکربن‌ها، ویسکوزیته کمتر، تسریع در جداسازی فازها بعد از مخلوط شدن دارند. متاسفانه استفاده از مایعات یونی واقعی برای استخراج مایع-مایع کمتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین مایعات یونی ضریب پخش بالایی برای ترکیبات گوگردی مثل دی بنزوتیوفن دارند. اگر ترکیبات آلی گوگرد دار قبلا به ترکیبات سولفوکسید و سولفون‌ها اکسید شده باشند، کارایی فرایند استخراج با مایعات یونی افزایش می‌یابد زیرا ترکیبات گوگردی اکسید شده دارای ضریب توزیع بالاتر هستند. در نتیجه استفاده از مایعات یونی به منظور بهبود خواص (حذف ناخالصی‌های) گاز تولیدی میدان گازی پارس جنوبی موجب افزایش ارزش اقتصادی و کاهش اثرات مخرب زیست محیطی آن می‌گردد.

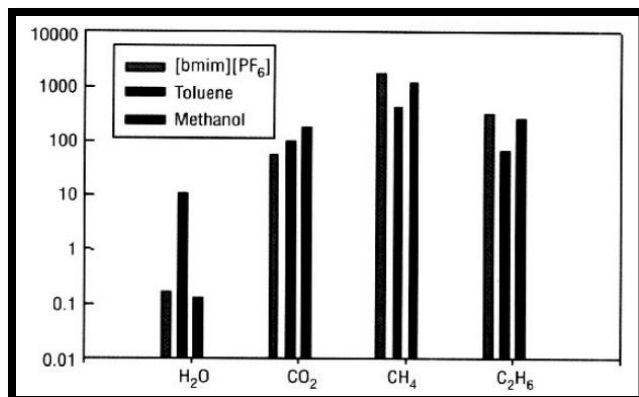
اشکال و جداول



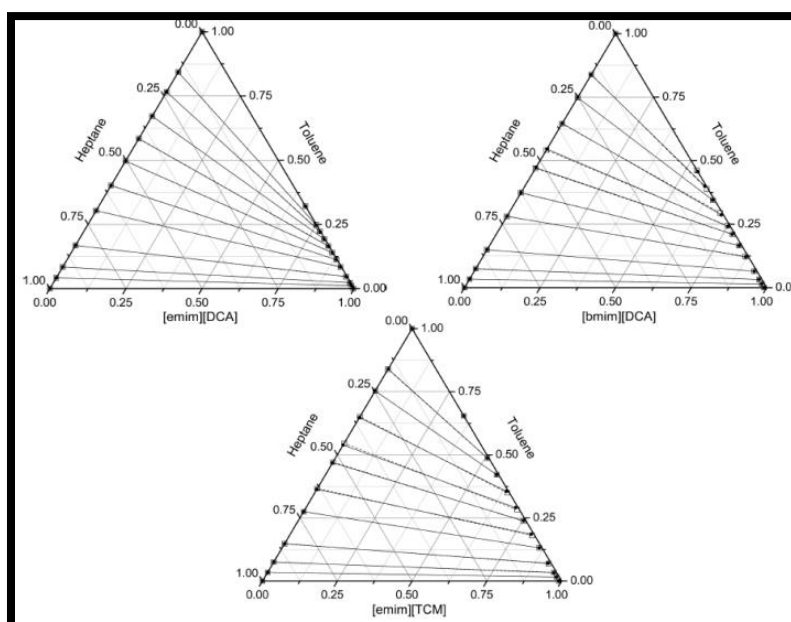
شکل 1) کاتیون‌های متداول در ساختار مایعات یونی پروتونی [7].



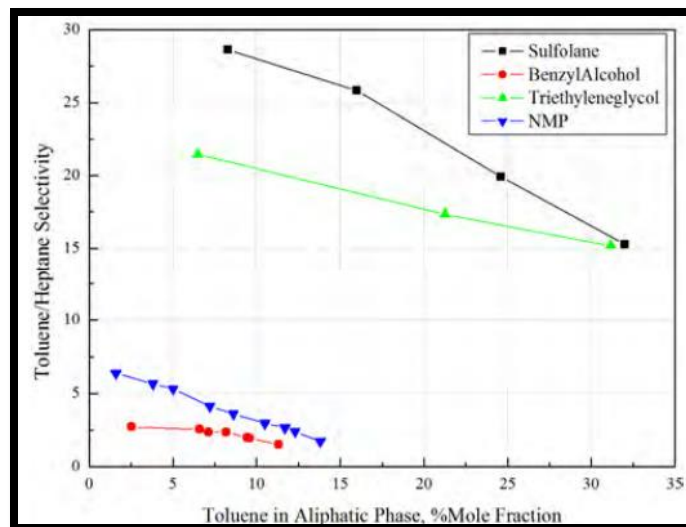
شکل 2) برخی از کاتیون‌های مایعات یونی عامل دار شده [8].



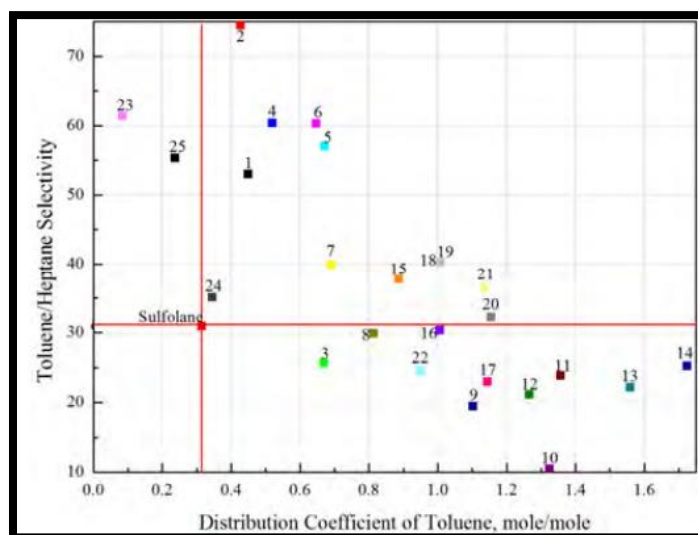
شکل 3) مقایسه ثابت هنری گازهای مختلف در حلال‌های متانول، تولوئن و [bmim][PF₆] در دمای 25 سلسیوس [7].



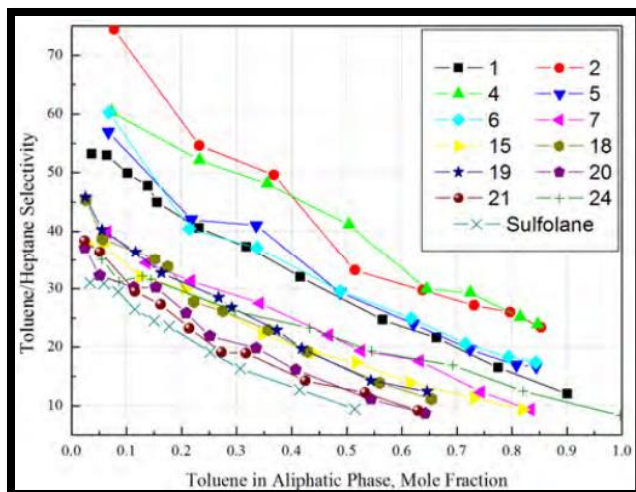
شکل 4) مقادیر استخراج مایع-مایع سیستم سه تایی هپتان (1)+تولوئن (2)+مایع یونی در دمای 313/2 کلوین برای مایعات یونی مختلف [19].



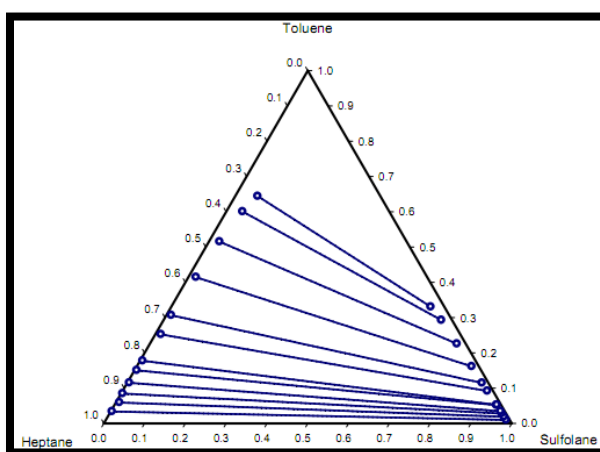
شکل 5) انتخاب پذیری تولوئن/هپتان بر حسب درصد مولی تولوئن در فاز آلیفاتیک در دمای 25 درجه [26].



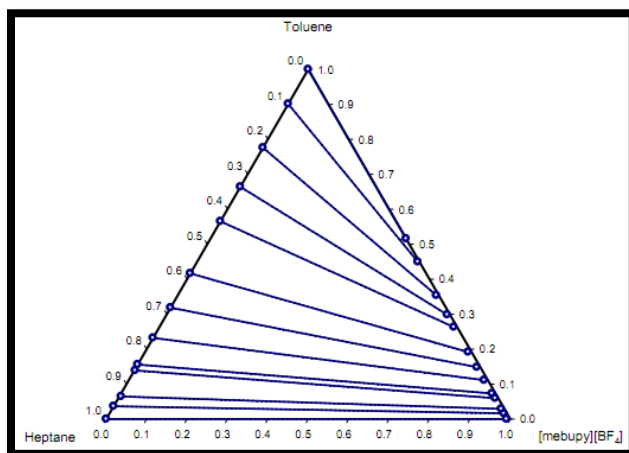
شکل 6) انتخاب پذیری تولوئن/هپتان و ضریب توزیع تولوئن برای مایعات یونی در مخلوط 5٪ مولی تولوئن در فاز آلیفاتیک در دمای 40 درجه [27].



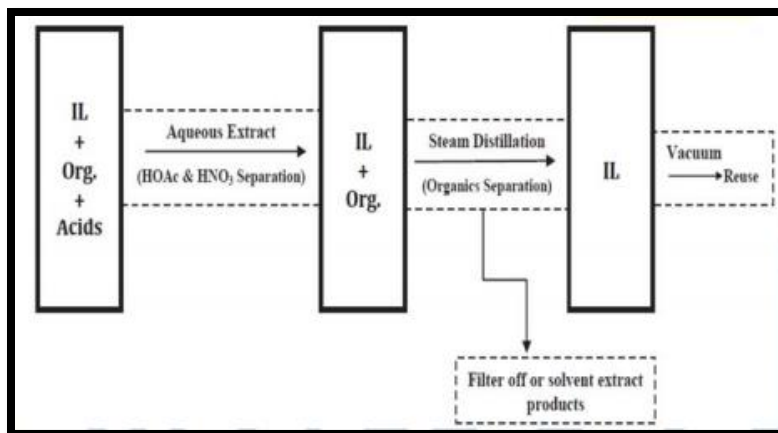
شکل 7) انتخاب پذیری تولوئن/هپتان برای مایعات یونی در تمامی ترکیب درصدهای تولوئن در فاز آلیفاتیک در دمای 40 درجه [28].



شکل 8) خطوط رابط در دیاگرام سه تایی برای مخلوط سه تایی تولوئن،هپتان و سولفولان در دمای 40 درجه [29].



شکل 9) خطوط رابط در دیاگرام سه تایی برای مخلوط سه تایی تولوئن،هپتان و مایع یونی در دمای 40 درجه [29].



شکل 10) شمایی از فرآیند بازیابی مایع یونی از مخلوط مایع یونی/جزء آلی/اسید [24].

جدول 1) ترکیبات گاز تولیدی میدان گازی پارس جنوبی

دبی جرمی کل ورودی به لخته گیر (kg/h)	جزء
۶۱۸۳۶۱/۳۱	C ₁
۶۹۸۶۴/۱۵	C ₂
۳۹۷۸۸/۳۷	C ₃
۱۰۷۲۵/۳۳	IC ₄
۱۶۰۱۹/۵۵	NC ₄
۹۲۰۸/۴	IC ₅
۸۵۹۴/۱۴۶	NC ₅
۱۹۰۱۰/۸۳	C ₆
۲۸۷۵۹/۳۸	C ₇
۳۵۱۵۲/۶۵	C ₈
۲۷۴۸۲/۸۳	C ₉
۳۱۹۳۷/۴۷	C ₁₀
۱۷۷۱۸/۷۷	C ₁₁
۱۴۱۸۶/۶۶	C ₁₂
۱۱۹۷۴/۳۴	C ₁₃
۸۱۷۰/۴۳	C ₁₄
۶۶۱۷/۸۶	C ₁₅
۴۳۸۶/۰۳	C ₁₆
۳۰۲۷/۵	C ₁₇
۲۴۸۴/۱۲	C ₁₈
۱۴۱۶/۷۳	C ₁₉
۶۲۱/۰۳	C ₂₀
۵۴۳/۴	C ₂₁
۵۷۴۴/۶	H ₂ S
۴۵۹۳۸/۸	N ₂
۴۴۱۰۸/۱۱	CO ₂
۲۲۱۲/۴۲	Benzene
۴۱۱۴/۳	Toluene
۷۹۵/۷	Ethylbenzene
۶۹۲۸/۳۷	Xylene
۱۰۹۵۸۹۴	مجموع
	فشار جریان ورودی: ۱۱۴/۱ barg دمای جریان ورودی: ۶۰/۵°C

منابع

- chemical processing." *AICHe Journal*, VOL. 47.11. 2001. 2384-2389.
- [9]. Greaves, Tamar L., and Calum J. Drummond. "Protic ionic liquids: properties and applications." *Chemical reviews*, VOL. 108.1. 2008. 206-237.
- [10]. شهرآبادی، ع. و همکاران. بررسی عملکرد مایعات یونی به عنوان یک حلال دوست دار محیط زیست در صنعت نفت و گاز. اولین همایش ملی تکنیک‌های نوین در تجهیزات و مواد آزمایشگاهی صنعت نفت ایران. 1394. مرکز پژوهش‌های صنعتی و معدنی هم‌اندیشان چرخه علم و صنعت.
- [11]. Hanamertani, Alvinda Sri, Rashidah M. Pilus, and Sonny Irawan. "A Review on the Application of Ionic Liquids for Enhanced Oil Recovery." *ICIPEG 2016*. Springer, Singapore, 2017. 133-147.
- [12]. داودی، ع.ا. و ب. بهزادی. پیش‌بینی میزان جذب گاز دی‌اکسیدکربن در مایعات یونی بعنوان حلال‌های سبز. سمینار تخصصی نفت، گاز و محیط زیست. 1387. مرکز تحقیقات محیط زیست و توسعه پایدار دانشگاه شیراز.
- [13]. Endres, Frank, and Sherif Zein El Abedin. "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry." *Physical chemistry chemical physics*, VOL. 8.18. 2006. 2101-2116.
- [14]. Wasserscheid, Peter, and Wilhelm Keim. "Ionic liquids—new "solutions" for transition metal catalysis." *Angewandte Chemie International Edition*, VOL. 39.21. 2000. 3772-3789.
- [15]. باقری، ح. کاربرد مایعات یونی در صنایع نفت و گاز. دومین کنفرانس ملی توسعه دانش بنیان صنایع نفت، گاز و پتروشیمی و ششمین کنفرانس روز مهندسی پتروشیمی بندر امام. 1394. شرکت پتروشیمی بندر امام.
- [16]. Sakthivel, Sivabalan, and Sugirtha Velusamy. "Eco-efficient rheological improvement of heavy crude oil using lactam based ionic liquids at high temperature high pressure condition."
- [1]. Saito, Muneo. "History of supercritical fluid chromatography: instrumental development." *Journal of bioscience and bioengineering*, VOL. 115.6. 2013. 590-599.
- [2]. Dahbag, Mabkhot Bin, Abdulrahman AlQuraishi, and Mohammed Benzagouta. "Efficiency of ionic liquids for chemical enhanced oil recovery." *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, VOL. 5.4. 2015. 353-361.
- [3]. Rumpf, B., and G. Maurer. "An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes." *Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische chemie*, VOL. 97.1. 1993. 85-97.
- [4]. Gerbase, A. E., Vichi, E. J., Stein, E., Amaral, L., Vasquez, A., Hörner, M., & Maichle-Mössmer, C. "Preparation, characterization and electrochemical studies of 1, 1'-bis (diphenylphosphino) ferrocene (dppf) derivatives. Crystal structure of [dppfCo (NO) 2][SbF6]." *Inorganica chimica acta*, VOL. 266.1. 1997. 19-27.
- [5]. Yoneyama, Masaru, and Yuichi Matsui. "Direct polycondensation of aromatic tetracarboxylic acids with aromatic diamines in ionic liquids." *High Performance Polymers*, VOL. 18.5. 2006. 817-823.
- [6]. Span, Roland, and Wolfgang Wagner. "A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa." *Journal of physical and chemical reference data*, VOL. 25.6. 1996. 1509-1596.
- [7]. Wang, T., Peng, C., Liu, H., & Hu, Y. "Description of the pVT behavior of ionic liquids and the solubility of gases in ionic liquids using an equation of state." *Fluid phase equilibria*, VOL. 250.1-2. 2006. 150-157.
- [8]. Brennecke, Joan F., and Edward J. Maginn. "Ionic liquids: innovative fluids for

- Engineering Chemistry Research 43.12 (2004): 3049-3054.
- [24]. وطنی، م. غ. وکیلی نژاد، و م. اصغری، کاربرد مایعات یونی در فرایندهای استخراج مواد آروماتیک از مخلوط‌های هیدروکربوری.
- سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی. 1390. دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر.
- [25]. Peng, C. J., H. L. Liu, and Y. Hu. "Gas solubilities in molten polymers based on an equation of state." *Chemical engineering science*, VOL. 56.24 .2001. 6967-6975.
- [26]. ابراهیمی گردش، م. فرآیند بازیابی مایعات یونی از مخلوط‌های آلی و آبی. چهارمین همایش علمی مهندسی فرآیند. 1394. شرکت هم اندیشان انرژی کیمیا.
- [27]. Scurto, Aaron M., Sudhir NVK Aki, and Joan F. Brennecke. "CO₂ as a separation switch for ionic liquid/organic mixtures." *Journal of the American Chemical Society*, VOL. 124.35 2002. 10276-10277.
- [28]. Abu-Eishah, Samir I. "Ionic liquids recycling for reuse." *Ionic Liquids-Classes and Properties*. 2011. 239-272.
- [29]. Liu, Honglai, and Ying Hu. "Equation of state for systems containing chainlike molecules." *Industrial & engineering chemistry research*. VOL. 37.8 .1998. 3058-3066.
- [30]. Andreu, Jordi S., and Lourdes F. Vega. "Capturing the solubility behavior of CO₂ in ionic liquids by a simple model." *The Journal of Physical Chemistry C*, VOL. 111.43 2007. 16028-16034.
- [31]. Wu, Bo, et al. "Do we understand the recyclability of ionic liquids?." *Chemistry—A European Journal*, VOL. 15.8 .2009. 1804-1810.
- [32]. Siedlecka, Ewa Maria, et al. "Ionic liquids: methods of degradation and recovery." *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*. IntechOpen, 2011.
- Fuel, VOL. 276 .2020. 118027.
- [17]. Martínez-Palou, Rafael, and Rafael Luque. "Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: an industrial perspective." *Energy & Environmental Science*, VOL. 7.8 .2014. 2414-2447.
- [18]. Prausnitz, J., R. Lichtenthaler, and E. D. Azevedo. "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 3rd edn Prentice Hall PTR." Englewood Cliffs (1999).
- [19]. Larriba, Marcos, et al. "Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using [emim][DCA], [bmim][DCA], and [emim][TCM] ionic liquids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.7 (2013): 2714-2720.
- [20]. Scovazzo, P., Camper, D., Kieft, J., Poshusta, J., Koval, C., & Noble, R. "Regular solution theory and CO₂ gas solubility in room-temperature ionic liquids." *Industrial & engineering chemistry research*, VOL. 43.21 .2004. 6855-6860.
- [21]. García, J., García, S., Torrecilla, J. S., & Rodríguez, F. "N-butylpyridinium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of aromatics from their mixtures with alkanes: Isomeric effect of the cation." *Fluid phase equilibria*, VOL. 301.1 .2011. 62-66.
- [22]. داودی نسب، پ. ا. رهبر کلیشمی، و م. راجی اسدآبادی. مطالعه و بررسی فرآیند استخراج مایع-مایع پیشرفته با استفاده از مایعات یونی. دومین همایش علمی مهندسی فرآیند. 1393 هم اندیشان انرژی کیمیا.
- [23]. Camper, Dean, et al. "Gas solubilities in room-temperature ionic liquids." *Industrial &*

biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations." Journal of the American Chemical Society, VOL. 125.22 .2003. 6632-6633.

[33]. Wang, Xiaoliang, et al. "Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electro dialysis." Desalination, VOL. 285 .2012. 205-212.

[34]. Gutowski, Keith E., et al. "Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous