

# مطالعه آزمایشگاهی تعیین خواص دی‌الکتریک نفت‌های خام

علی محمد گارده<sup>۱</sup>، علی شکاری فرد<sup>۱\*</sup> و جابر طاهری شکیب<sup>۲</sup>

۱- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، ایران

۲- گروه پژوهش و فن‌آوری‌های سیال مخزن، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱/۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۴

## چکیده

خواص دی‌الکتریک یک ماده، خواصی هست که می‌توان به‌وسیله آن، نتیجه اعمال امواج الکترومغناطیسی بر آن ماده را مطالعه کرد. برای بررسی روش گرمایش الکترومغناطیسی و بهینه‌سازی آن، باید این خواص را بررسی کرد. در این آزمایش‌ها از ۷ نمونه نفتی از میادین مختلف که عبارت‌اند از: آسماری، سروک، سهراب، فهلیان، کوه موند، منصور و یاران استفاده گردیده است. در این مطالعه ترکیبات آلی و همچنین گروه‌های عاملی نفت‌های خام شناسایی و اندازه‌گیری شدند و تأثیر آن‌ها بر خاصیت دی‌الکتریک نفت مشاهده شد. با بررسی پارامترهای مؤثر بر خاصیت دی‌الکتریک این نتیجه دریافت شد که هرچه ترکیبی پیوندهای قطبی بیشتری داشته باشد، دارای دی‌الکتریک بالاتر و در نتیجه توانایی جذب بالای امواج ماکروویو را دارد. مقدار خاصیت دی‌الکتریک کوه موند که جزو نفت فوق سنگین است برابر با ۲/۸۵۳ و فهلیان که جزو نفت سبک است برابر با ۲/۰۰۶ به‌دست آمد که نشان می‌دهد بین این دو نمونه نفت هرچه نفت سنگین‌تر شود دی‌الکتریک آن نمونه بیشتر و در نهایت، خاصیت جذب امواج ماکروویو بالاتری دارد. از طرفی، خود پیوندهای درون نفت نیز بر دی‌الکتریک مؤثر هستند. طبق تست FTIR، پیوندهای OH، NH، CN و SH در نمونه‌ها رابطه مستقیمی با دی‌الکتریک دارند. هرچه غلظت این پیوندها بیشتر باشد، دی‌الکتریک نیز بیشتر می‌شود. در این پروژه پیوندها و گروه‌های عاملی مورد نیاز و مطرح درون نمونه‌های نفتی بررسی و بحث شده است.

**کلمات کلیدی:** نفت خام، خواص دی‌الکتریک، مایکروویو، آسفالتین، FTIR

## مقدمه

درصد گوگرد بالا و وجود فلزات سنگین) بسیار سخت و پیچیده است و قیمت آن در بازارهای جهانی نیز به‌مراتب کمتر از نفت خام سبک است. عمده مشکلات مخازن نفت سنگین و فوق سنگین را می‌توان گرانروی بالا، نسبت بالای کربن به هیدروژن، ایجاد امولسیون و رسوبات آلی بیان کرد.

استحصال از مخازن نفت سنگین و فوق سنگین به‌دلیل خواص نامتعارف (شامل گرانروی بالا،

تابش این موج به آن‌ها گرم می‌شوند. گرم شدن در اثر تابش امواج مایکروویو با سه فرآیند صورت می‌گیرد:

اولین فرآیند که به پلاریزاسیون دو قطبی معروف است؛ فرآیندی است که طی آن افزایش دما ناشی از جذب انرژی امواج توسط مولکول‌های قطبی است. نکته مهم در این فرآیند این است که فرکانس امواج باید به نحوی انتخاب شود که اجازه واکنش متقابل بین مولکولی را به ماده بدهد. اگر فرکانس بیش از حد زیاد باشد نیروهای بین مولکولی از حرکت مولکول قطبی جلوگیری کرده و در صورتی که فرکانس کمتر از حد معمول باشد، مولکول زمان کافی برای جهت گیری با میدان را خواهد داشت که در این حالت اتفاق خاصی بین مولکول‌ها نمی‌افتد. بازه این فرکانس از  $0/3$  تا  $30$  GHz است. گشتاور دو قطبی مولکول‌ها در واکنش به میدان الکترومغناطیس با جهت میدان الکتریکی هم‌راستا خواهد شد. با این حال، حرکت مولکول‌ها توسط نیروهای مخالف (نیروهای بین‌ذره‌ای و بین‌مولکولی) مهار شده و حرکات تصادفی غیریکنواخت ایجاد و ماده گرم می‌شود. فرآیند دوم براساس هدایت یا رسانایی ماده است. در این مکانیزم، گرما به واسطه مقاومت در برابر یک جریان الکتریکی تولید می‌شود. میدان الکترومغناطیسی مستقیماً بر روی یون‌ها و الکترون‌ها تأثیر گذاشته و باعث ایجاد جریان الکتریکی در ماده و نهایتاً گرما خواهد بود. این جریان با مقاومت‌های داخلی روبروست که باعث گرم شدن هادی می‌شود. محدودیت اصلی این روش عدم کارایی آن برای مواد با رسانش بالاست؛ زیرا این مواد بیشتر انرژی تابیده شده را منعکس می‌کند. فرآیند سوم که ترکیبی از دو فرآیند قبلی است، پلاریزاسیون موازی نام دارد. این فرآیند برای گرم کردن محیط حاوی مواد رسانای پخش شده در ماده‌ای عایق قابل توصیف است.

مخازن نفت سبک ایران در نیمه دوم عمر خود بوده و با کاهش تولید روبرو هستند، اما علی‌رغم مخازن نفت سنگین و فوق‌سنگین کشور، به دلیل عدم ورود فناوری مؤثر به ایران، این مخازن یا به صورت بالقوه باقی مانده یا اینکه با راندمان بسیار پایین (با فناوری‌های قدیمی) مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند. با این وصف، ضرورت تحقیقات گسترده در زمینه نفت سنگین و فوق‌سنگین، به‌ویژه به‌کارگیری فرآیندهای مؤثر با راندمان بالا، مورد نیاز است. بنابراین، کاهش گرانشی، ارتقاء کیفیت نفت خام سنگین، کاهش رسوبات آسفالتین و از بین بردن امولسیون‌های پایدار نفت و آب می‌توانند اصلی مهم در تولید از مخازن نفت سنگین و فوق‌سنگین باشند. یکی از روش‌های ارتقای کیفیت نفت مخازن نفتی، استفاده از امواج مایکروویو است [۵-۱۱]. امواج مایکروویو، فرکانسی بین  $300$  MHz تا  $30$  GHz دارند و طول موج آن‌ها از  $10$  mm تا  $1$  m متغیر است. در فرکانس‌های بالاتر از  $30$  GHz موج مایکروویو به موج رادیویی شباهت پیدا می‌کند. سازمان FCC تعیین‌کننده فرکانس‌های مجاز امواج مایکروویو برای استفاده صنعتی در آمریکای شمالی است. این فرکانس‌ها عبارت‌اند از  $5800, 2450, 915$  و  $22000$  MHz. فرکانس پیشنهادی برای آزمایشگاه،  $2450$  MHz است؛ که دلیل آن عمق نفوذ مناسب برای اکثر نمونه‌های آزمایشگاهی بیان شده است. مهم‌ترین مزیت استفاده از امواج مایکروویو، انتقال انرژی به‌طور مستقیم به مواد جاذب موج مایکروویو است؛ که در این صورت مشکلاتی از قبیل دوره زمانی گرم شدن، افت دما و اتلاف انرژی به محیط تا حد زیادی کاهش می‌یابد. در بسیاری از موارد، گرم شدن به‌وسیله امواج مایکروویو در مقابل گرم شدن به‌صورت هدایتی، نتایج بهتری داشته است. از جمله این مزایا می‌توان به کاهش زمان گرم کردن یا کاهش دمای مورد نیاز برای یک فرآیند مشخص اشاره کرد. مواد جاذب مایکروویو در اثر

تحرك پذیری است. از مزایای دیگر استفاده از امواج الکترومغناطیسی نسبت به سایر روش‌های حرارتی و الکتریکی، امکان استفاده آن در مخزن به‌طور مستقیم به‌منظور افزایش دما و کاهش گرانیروی نفت سنگین است. علاوه بر این هدر رفت دما در این روش بسیار کمتر از سایر روش‌های معمول از جمله تزریق بخار و احتراق درجا می‌باشد. بدین صورت که نفت سنگین موجود در مخزن از درون شروع به گرم شدن و افزایش دما کرده و همانند روش‌های معمول دیگر از منبع انرژی گرما دریافت نخواهد کرد و بدین صورت امکان هدر رفت دما به سایر لایه‌ها به کمترین حد ممکن می‌رسد [۹].

براساس آزمایش‌های صورت گرفته امواج میکروویو در برخی نمونه نفت‌ها سبب کاهش مقادیر آسفالتین می‌گردد که این مهم به‌شدت، تابع مدت زمان تابش خواهد بود [۱۰]. میزان جذب امواج میکروویو توسط نفت، به‌میزان و نوع ترکیبات قطبی نفت خام بستگی دارد. آسفالتین مولکول‌های درشت و بزرگی هستند که داری هیدروژن و کربن با سه ماده سولفور، اکسیژن یا نیتروژن در هر مولکول می‌باشند. ساختار اصلی آن حلقه‌های آروماتیکی است که از سه تا چند حلقه در هر مولکول تشکیل شده‌اند. بخش‌های غیر هیدروکربنی می‌توانند قسمتی از حلقه بوده یا به حلقه متصل باشند. آسفالتین قابلیت حل شدن در نفت را ندارد و به‌صورت کلوئیدی پخش می‌شوند و همچنین جامد، خشک و به‌صورت پودرهای سیاه رنگ و غیرفرار است [۱۱]. وجود ترکیبات آسفالتینی توان بالایی را در جذب امواج الکترومغناطیسی دارند [۱۲].

امواج میکروویو سبب شکسته شدن ذرات طویل آسفالتینی می‌گردد [۱۳]. دلیل این امر ایجاد گرما و انرژی فراوان توسط امواج می‌باشد که با تأثیر گذاشتن بر روی پیوند این درشت مولکول‌ها باعث شکستن این پیوند می‌گردد.

به‌عنوان مثال، می‌توان به ذرات فلزی که در محیط گوگردی پخش شده‌اند اشاره کرد. با وجود اینکه گوگرد امواج الکترومغناطیسی را جذب نمی‌کند و ذرات فلزی منعکس کننده آن هستند، اما ترکیب این ۲ ماده باعث جذب امواج خواهد شد [۶].

استفاده از امواج میکروویو بر روی نفت خام، سبب افزایش ناگهانی دما، کاهش حجم پسماند آن، حرارت‌دهی انتخابی، بهبود سرعت و کیفیت واکنش‌های شیمیایی می‌گردد. یکی از پدیده‌هایی که منجر به افزایش سرعت واکنش با استفاده از امواج میکروویو می‌گردد، خاصیت ایجاد نقاط داغ و همچنین گرمایش داخلی<sup>۱</sup> است. بدین صورت که برخی عناصر و ترکیبات دارای پتانسیل بالایی در جذب امواج میکروویو می‌باشند که همین امر منجر به ایجاد مناطقی با دماهای بالاتر در مایع تحت تابش امواج می‌گردد. همچنین استفاده از امواج الکترومغناطیسی، سبب می‌گردد که افزایش دما از مرکز عنصر ایجاد و به‌سطح انتقال یابد؛ این در حالی است که در سایر روش‌های گرمادهی، انتقال گرما از سطح به مرکز صورت می‌گیرد [۷].

نفت‌های سنگینی که دارای مقادیر نسبتاً بالایی از گوگرد می‌باشند، دارای پتانسیل بالاتری نسبت به جذب امواج الکترومغناطیسی می‌باشند. یکی از نکات ضروری در ارائه محصولات نفتی حذف گوگرد از نفت خام سنگین و ارتقاء کیفیت نفت است. برخی محققین با استفاده از امواج میکروویو درصد کاهش میزان گوگرد موجود در نفت سنگین بودند. بدین منظور ریبورت و همکاران یک نمونه از نفت سنگین را با قدرت، فرکانس و زمان‌های تابش مختلف در معرض امواج میکروویو قرار دادند. آنها مشاهده کردند امواج الکترومغناطیسی باعث ایجاد تغییرات محسوسی در ساختار ترکیبات آسفالتینی می‌گردد و مقدار کمی از درصد آسفالتین بعد از آزمایش کاهش یافت [۸].

یکی دیگر از پدیده‌هایی که در فرآیند تابش امواج میکروویو با آن روبرو هستیم، کاهش گرانیروی نفت سنگین و افزایش قابلیت

برای محاسبه مقدار دی‌الکتریک از دستگاه شبکه آنالیزگر E8364A استفاده شده است. این دستگاه، قابلیت ایجاد فرکانس‌هایی بین ۴۵ MHz تا ۱۸ GHz را دارد. یکی دیگر از آزمایش‌هایی که می‌توان با این دستگاه انجام داد سنجش درصد جذب است. در این سنجش با تاباندن فرکانس در بازه مربوطه می‌توان درصد جذب نمونه در آن فرکانس را بررسی و مشاهده کرد. هدف محاسبه میزان جذب یک نمونه است. هرچه میزان این درصد بیشتر باشد توانایی جذب بالاتری برای امواج میکروویوی را دارد. با قرار دادن نمونه‌های نفتی در محفظه مورد نظر و تاباندن امواج میکروویوی در بازه فرکانسی ذکر شده در دما و فشار استاندارد به مدت ۳ s دی‌الکتریک نمونه‌های مدنظر به دست آمد. در این آزمایش از محفظه‌ای تفلونی در ابعاد ۹×۹×۲۰ mm با دی‌الکتریک ۱ استفاده شده است و با تزریق نمونه‌های نفتی، نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. شماتیکی از دستگاه در شکل ۱ آورده شده است.

#### آنالیز FTIR

تمامی باندهای مربوط به زیربخش<sup>۱</sup> های آسفالتین به وسیله FTIR تعیین می‌گردند. انجام این آنالیز با استفاده از روش استاندارد ASTM D6348 است و توسط دستگاه FT-IR VERTX70 اندازه‌گیری شده است. با استفاده از این آنالیز ترکیبات و پیوندهای مورد نیاز در نمونه‌های نفتی را می‌توان بررسی کرد. این آنالیز در پژوهشگاه صنعت نفت تهران مورد آزمایش قرار گرفت.

هدف در این مطالعه تعیین پتانسیل جذب امواج میکروویو چندین نمونه نفت خام آسماری، سروک، سهراب، فهلیان، کوه موند، منصوری و یاران می‌باشد. بدین منظور پس از تعیین برخی خواص نفت‌های خام نظیر تعیین ترکیبات SARA، عناصر CHSNO و همچنین پیوندها و باندهای موجود در نفت خام توسط آزمایش‌های FTIR به تعیین و آنالیز میزان جذب امواج الکترومغناطیسی توسط این نفت‌ها پرداخته می‌شود. در واقع با استفاده از میزان و نوع ترکیبات و همچنین گروه‌های عاملی موجود در نفت و تأثیر آن‌ها بر خاصیت دی‌الکتریک نفت مورد ارزیابی قرار گرفت. از نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان برای بررسی هر نوع نمونه نفت خام از نقطه نظر میزان جذب امواج الکترومغناطیسی قبل از اعمال این امواج به منظور اثرگذاری آنها بر روی نفت خام، استفاده نمود.

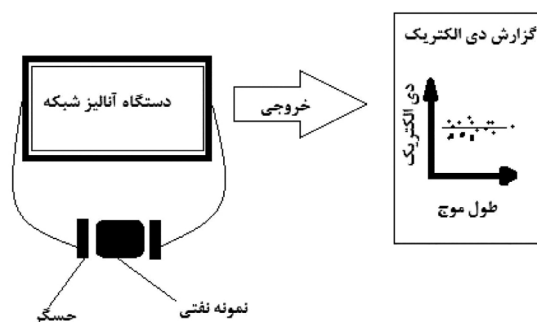
#### مواد و نمونه‌ها

##### نمونه‌های نفتی

در آزمایش‌ها از نمونه نفت‌های آسماری، سروک، سهراب، فهلیان، کوه موند، منصوری و یاران ایران استفاده شده است. آنالیز SARA از روش استاندارد ASTM D4294 و ASTM D6560 و IP 143 می‌باشد. این آنالیز در بخش خواص سنگ و سیال پژوهشگاه صنعت نفت تهران مورد آزمایش قرار گرفته است.

##### آنالیز خواص دی‌الکتریک

این آنالیز براساس استاندارد ASTM D 150 است.



شکل ۱ شماتیک دستگاه آنالیز شبکه مورد آزمایش در این مطالعه

## آنالیز عنصری

انجام این آنالیز با استفاده از روش‌های استاندارد ASTM D4194 و ASTM D5291 است و هدف از آن، کمک به تحلیل آزمایش FTIR برای شناسایی و بررسی بهتر میزان غلظت ترکیبات آلی است. این آنالیز در پژوهشگاه صنعت نفت تهران انجام گردید.

## کروماتوگرافی گازی

انجام آزمایش با استفاده از روش استاندارد ASTM D2887 است. ترکیبات کربنی توسط GC-Sim Dis Ag-ilent-7890A model اندازه‌گیری گردید. این قسمت از آزمایش‌ها در بخش پژوهش و فناوری سنگ و سیال مخزن پژوهشگاه صنعت نفت انجام گردید.

## نتایج و بحث

## دی‌الکتریک

نتایج دی‌الکتریک نمونه‌ها در **جدول ۱** گزارش شده است.

**جدول ۱** دی‌الکتریک نمونه‌های نفتی مورد آزمایش در این مطالعه

نمونه نفتی	دی‌الکتریک نفت
آسماری	۲/۲۲۱
سروک	۲/۳۳۹
سهراب	۲/۳۵۰
فهلپیان	۲/۰۰۶
کوه موند	۲/۸۵۳
منصوری	۲/۱۰۷
یاران	۲/۲۷۱

همان‌طور که مشاهده شد مقدار خاصیت دی‌الکتریک نمونه نفتی کوه موند با مقدار ۲/۸۵۳ بیشترین میزان و نمونه نفتی فهلپیان با مقدار ۲/۰۰۶ کمترین میزان از بین نمونه‌های نفتی بوده است. یکی از پارامترهایی که بر دی‌الکتریک تأثیرگذار است، خاصیت حساسیت الکتریکی است. خاصیت حساسیت الکتریکی، یک ثابت تناسب بدون

واحد است که درجه قطبیدگی ماده دی‌الکتریک در پاسخ به میدان الکتریکی را نشان می‌دهد. هرچه این ضریب بزرگ‌تر باشد، ظرفیت قطبیدگی ماده در پاسخ به میدان الکتریکی بیشتر می‌شود و در نتیجه میدان الکتریکی کل درون ماده کم خواهد شد (و انرژی ذخیره می‌شود). به این صورت حساسیت الکتریکی بر گذردهی الکتریکی ماده تأثیر می‌گذارد که نتیجتاً بر خیلی از متغیرهای دیگر (مانند ظرفیت خازنی و سرعت نور) مؤثر است [۱۵]. در نتیجه هرچه ترکیبات قطبی درون یک ماده بیشتر باشد، مقدار دی‌الکتریک آن ماده نیز بیشتر خواهد شد [۱۶]. هر چه مقدار دی‌الکتریک یک نمونه نفتی بیشتر باشد، میزان جذب امواج الکترومغناطیسی توسط آن نمونه بیشتر خواهد شد. به‌عنوان مثال نمونه نفتی کوه موند دارای بیشترین ترکیب قطبی از بین نمونه‌های نفتی است که دارای دی‌الکتریک بالا است. دلیل این امر وجود ظرفیت بالای آن ترکیب در مقابل میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی است. هر چه این ظرفیت بالا باشد این ترکیبات تمایل در جذب بیشتر امواج الکترومغناطیسی را دارند. طبق مکانیزم‌های سه‌گانه ای که در قبل گفته شد با جذب بالای این امواج دمای نمونه‌ها به مراتب بیشتر خواهد شد. پس عملاً می‌توان گفت هرچه دی‌الکتریک یک ماده بیشتر باشد، جذب امواج ماکروویوی بیشتر خواهد شد و در نتیجه ماده سریع‌تر گرم خواهد شد و البته این گرما در مقایسه با ترکیبات با دی‌الکتریک کمتر بیشتر است [۳].

## سنجش سارا

دلیل بیشتر بودن مقدار دی‌الکتریک در نمونه‌های سنگین، وجود آسفالتین بیشتر است. از طرفی، هر چه ترکیبی قطبی‌تر باشد، میزان دی‌الکتریک آن نیز بیشتر می‌شود. آسفالتین یک ترکیب کاملاً قطبی است. هر چه میزان این ترکیب در نمونه‌ها بیشتر باشد، دی‌الکتریک آن نمونه بیشتر خواهد بود.

ولی نه به اندازه دو ترکیب دیگر.

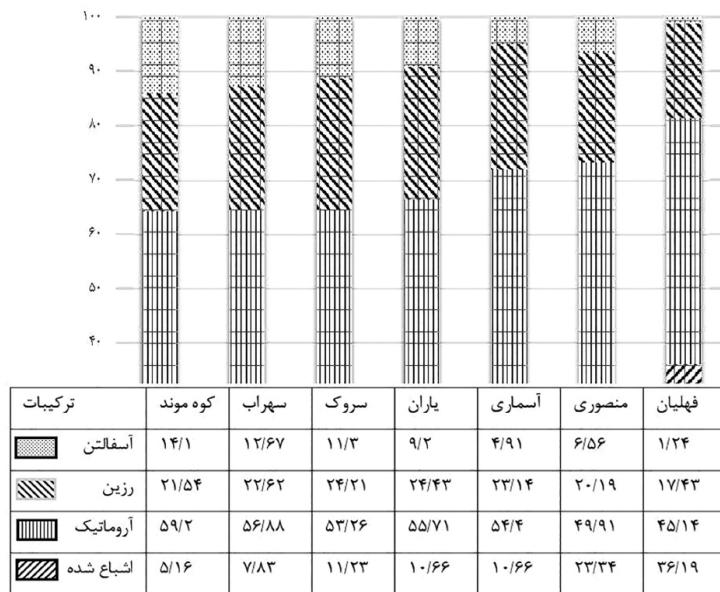
**سنجش FTIR**

• تأثیر OH آزاد هیدروکسیل

با مقایسه نتایج FTIR و دیالکتریک این اصل بیان می‌شود که غلظت پیوند OH آزاد کربوکسیل و حالت دایمر می‌تواند بر دیالکتریک تأثیرگذار باشد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در کوه موند دیالکتریک بیشترین مقدار است. از طرفی، این غلظت در کوه موند بیشترین است. البته در این حالت یاران و فهلیان مستثنی هستند. می‌توان دلیل آن را وجود پیوندهایی دیگر در این فرکانس نام برد. یکی از این پیوندها، پیوند NH است که حالت قطبیت آن از OH کمتر است.

آسفالتین تنها ترکیب قطبی درون نفت خام نیست. رزین نیز به اندازه آسفالتین دارای خاصیت قطبی است و تفاوت آن با آسفالتین محلول بودن آن در نفت است [۱].

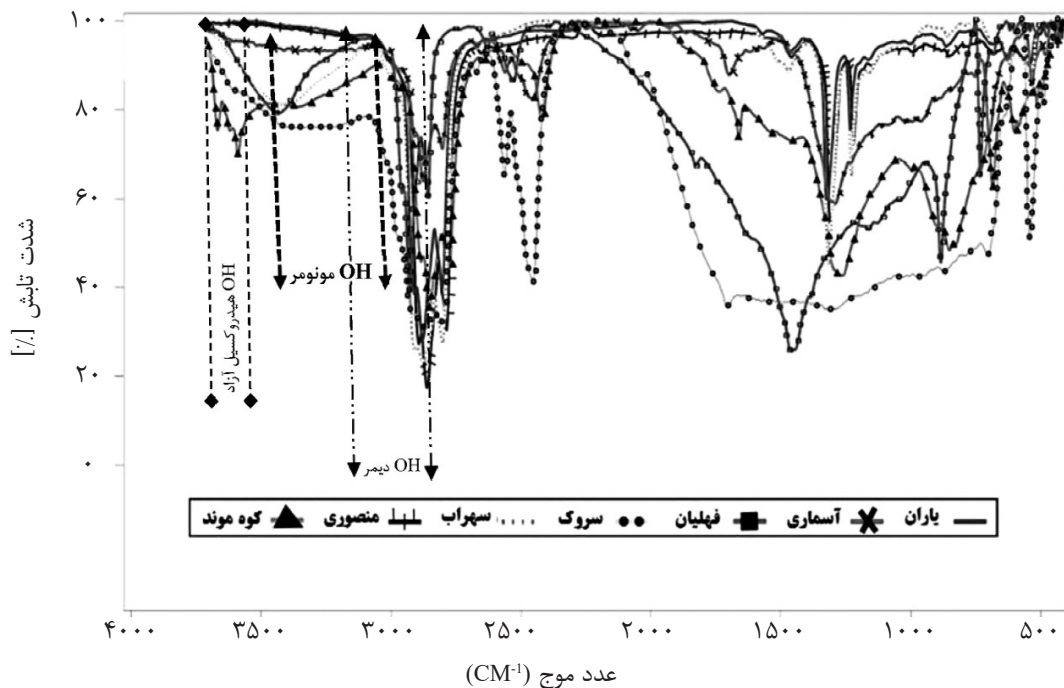
هر چه میزان رزین و آسفالتین در نمونه‌های نفتی بیشتر باشد، قطبیت آن نمونه بیشتر می‌شود (شکل ۲). در این صورت میزان دیالکتریک بیشتر و در نهایت دارای درصد جذب  $\alpha$  بالا و آنگاه توانایی جذب بیشتری در برابر امواج مایکروویو دارد. حال در صورتی که میزان درصد رزین و آسفالتین چند نمونه نزدیک هم باشد می‌بایست درصد ترکیبات آروماتیک در نمونه‌ها را نیز دخیل کرد جدول ۲ چرا که ترکیبات آروماتیک قطبی هستند



شکل ۲ نتایج آزمایش سارا برای نمونه‌های نفتی در دما و فشار استاندارد

جدول ۲ بررسی ترکیبات قطبی در نمونه‌های نفتی

دیالکتریک (°)	ترکیبات قطبی (رزین، آسفالتن)	ترکیبات قطبی (آروماتیک، رزین، آسفالتن)	ترکیبات ناقطبی	
۲/۸۵۳	۳۵/۶۴	۹۴/۸۴	۵/۱۶	کوه موند
۲/۳۵	۳۵/۲۹	۹۲/۱۷	۷/۸۳	سهراب
۲/۳۳۹	۳۵/۵۱	۸۸/۷۷	۱۱/۲۳	سروک
۲/۲۷۱	۳۳/۶۳	۸۹/۳۴	۱۰/۶۶	یاران
۲/۲۲۱	۲۸/۰۵	۸۲/۴۵	۱۷/۵۵	آسماری
۲/۱۰۶	۲۶/۷۵	۷۶/۶۶	۲۳/۳۴	منصوری
۲/۰۰۶	۱۸/۶۷	۶۳/۸۱	۳۶/۱۹	فهلیان

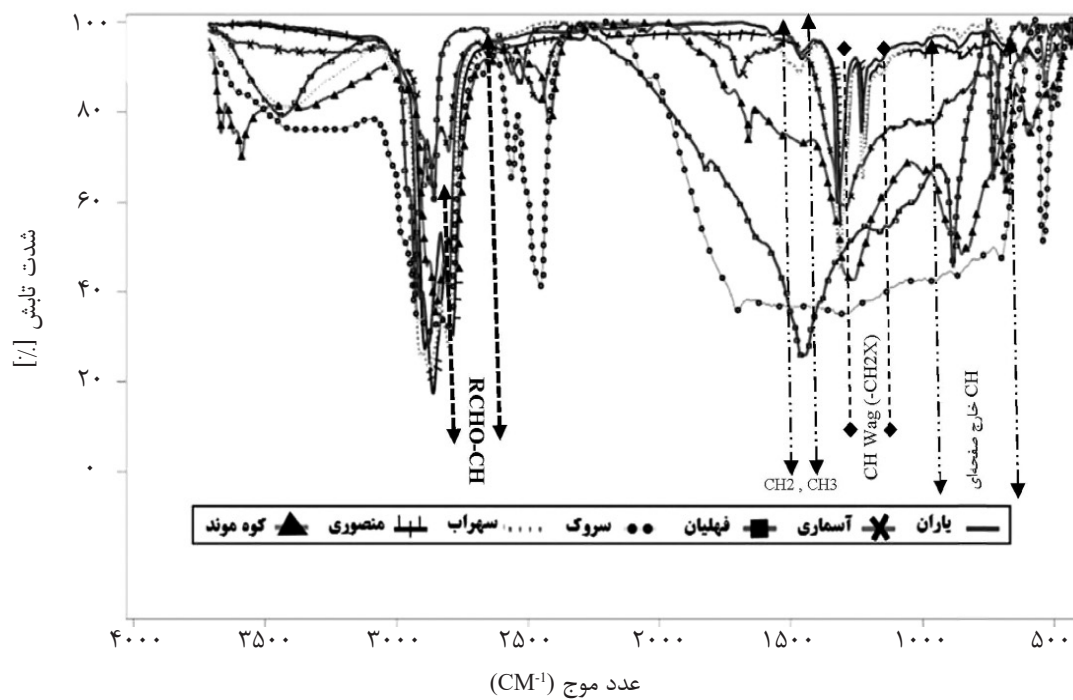


شکل ۳ فرکانس شناسایی پیوند OH

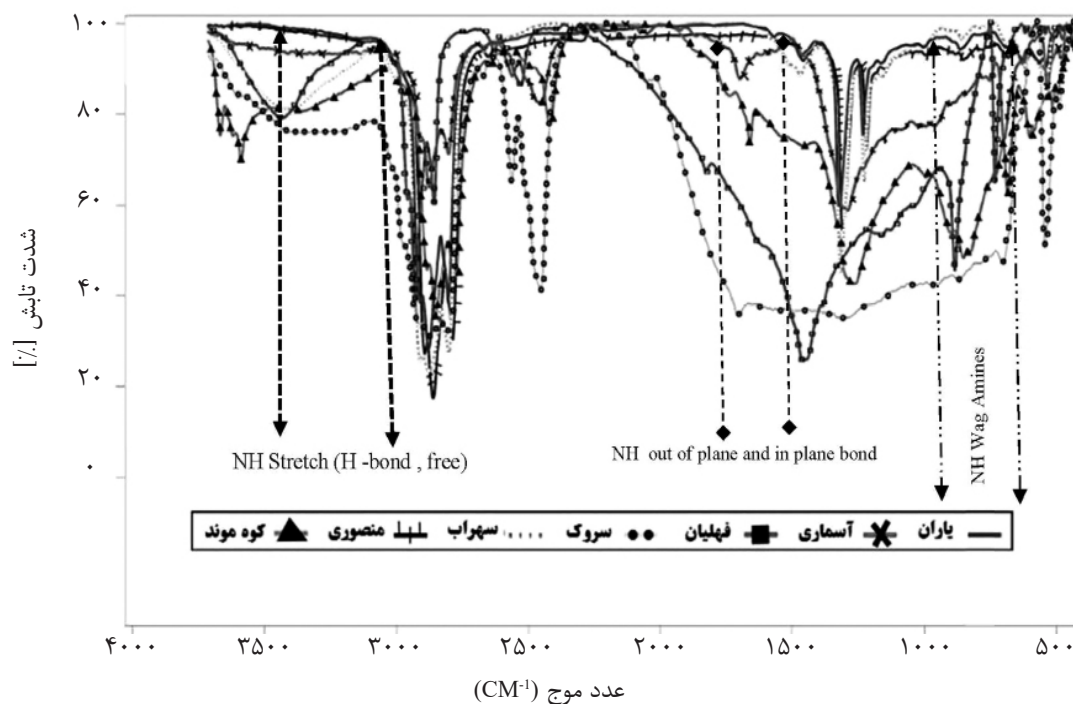
• تأثیر N-H پیوند NH سه بازه فرکانسی دارد (شکل ۵): الف) ۲۸۰۰-۳۰۰۰: این فرکانس در بخش OH بررسی شده است. ب) ۱۵۵۰-۱۷۰۰: در این فرکانس چند پیوند دیگر وجود دارند که عبارت‌اند از:  $C=O$ ،  $C=C$ ،  $C=N$ ،  $C=C$  و  $N=O$ . اگر قرار بر بررسی دی‌الکتریک از طریق خواص قطبیت باشد این اصل متوجه بیان می‌شود که خواص ترکیبات قطبی به مقدار ناچیزی بر خواص ترکیبات غیر قطبی غلبه می‌کند. از طرفی، چون نمونه‌های مورد آزمایش از نوع هیدروکربور هستند، پس پیوند غیرقطبی  $C=C$  زیادی دارند (با مقایسه با آلکن در فرکانسی ۵۰۰-۶۰۰). از این جهت می‌توان گفت که مستثنی بودن فهلیان، سروک و یاران به این دلیل است چرا که اگر این پیوند غیرقطبی نبود و یا نمونه‌های مورد آزمایش نفتی نبودند می‌توان در این فرکانس رابطه‌ای بین N-H و دی‌الکتریک یافت. ج) ۶۰۰-۹۰۰: این فرکانس در بخش  $CH_2$  بررسی شده است.

این غلظت در فهلیان بیشتر از نمونه نفت‌های آسماری و منصوری است که باعث می‌شود نمونه یاران که ترکیبات قطبی در آن بیشتر از فهلیان است در زیر نمونه نفتی فهلیان در این فرکانس قرار گیرد. در نتیجه وجود NH بر OH غلبه می‌کند آنگاه فهلیان بالاتر از نمونه‌هایی قرار می‌گیرد که دور از انتظار بود.

• تأثیر  $CH_2$  خارج صفحه‌ای،  $CH=$  و  $CH\equiv$  با مقایسه نتایج دو آزمایش می‌توان فهمید که در فرکانس بالا (عدد موج ۲۸۰۰-۳۰۰۰) که تنها مربوط به پیوند  $CH_2$  است، هر چه غلظت  $CH_2$  بالاتر باشد مقدار دی‌الکتریک کمتر است. می‌توان این نتیجه را از تأثیر کم بودن خاصیت قطبی بودن پیوند  $CH_2$  برداشت کرد. البته باید این غلظت را به‌صورت میانگین در این فرکانس بررسی کرد. در فرکانس پایین (عدد موج ۶۰۰-۹۰۰) انتظار می‌رود به همین صورت باشد. ولی وجود پیوندهای قطبی مانند S-OR و C-Cl، C-S، N-H WAG و همچنین، وجود پیوندهای غیرقطبی  $C=C$  و  $C\equiv C$  فراوان باعث می‌شود که نتوان در این فرکانس رابطه‌ای بین غلظت پیوند و دی‌الکتریک مدل کرد (شکل ۴).



شکل ۴ فرکانس شناسایی پیوند CH



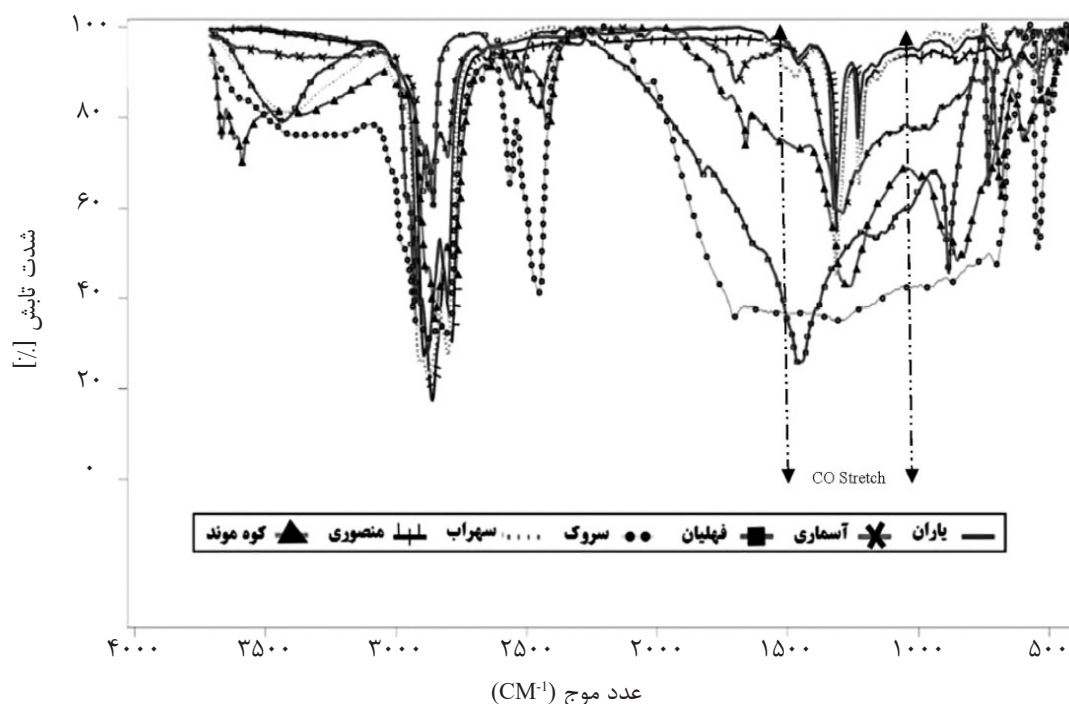
شکل ۵ فرکانس شناسایی پیوند NH

• تأثیر CO

نمونه سروک، فهلپان و باران، بقیه نمونه‌ها از روند تغییرات دی‌الکتریک تبعیت می‌کند. دلیل مستثنی بودن آن سه نمونه عبارت‌است از: در این بازه فرکانس پیوندهای خیلی مهم  $CH$ ،  $CF$ ،  $N=O$  و  $C=S$ ،  $C=N$ ،  $S=O$  وجود دارد.

پیوند C-O دو بازه فرکانسی دارد (شکل ۶): الف)  $1600-1500$ : که در بخش  $NO$  بررسی شده است. ب)  $1400-1000$ : در این بازه فرکانس به غیر از ۳





شکل ۶ فرکانس شناسایی پیوند CO

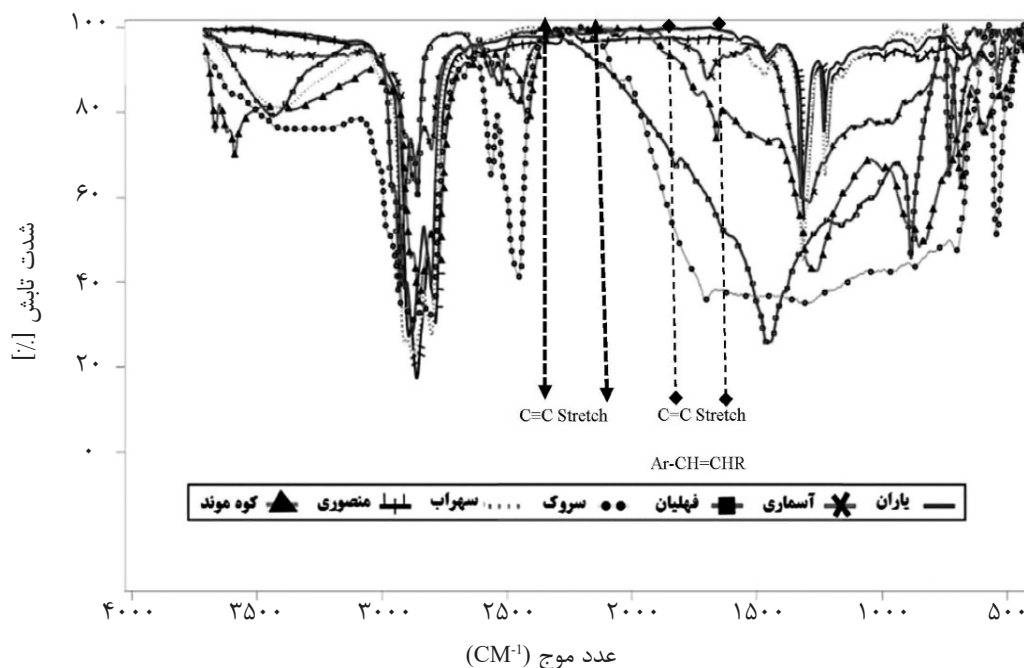
#### • تأثیر پیوند C≡C

این پیوند در بازه فرکانس ۲۱۹۰-۲۲۰۰ است (شکل ۷). پیوند دیگری که در این بازه وجود دارد پیوند C≡N است. پیوند C≡N قطبی و پیوند C≡C غیرقطبی است. پس انتظار می‌رود که مانند نتایج قبلی، این بازه از فرکانس نیز برای نمونه‌های نفتی دارای مستثنی باشد، ولی اینگونه نیست. به دلیل بالا بودن غلظت C≡C، پیوندهای غیرقطبی به صورت چشم‌گیری بر پیوندهای قطبی غلبه می‌کند. پس نتیجه همان‌گونه که انتظار می‌رود است. به مفهوم ساده‌تر هرچه پیوند C≡C بیشتر، میزان دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. اگر تنها پیوند C≡N بود، می‌توان این نتیجه را گرفت که غلظت این پیوند رابطه مستقیم با میزان دی‌الکتریک دارد.

#### • تأثیر پیوند S-H

این پیوند برای ترکیب مرکپتان‌ها می‌باشد که یک ترکیب به شدت قطبی است. انتظار می‌رود که رابطه آن با دی‌الکتریک مستقیم باشد، چون این پیوند نسبت به دیگر پیوندها در نمونه‌ها از غلظت بسیار کمی برخوردار است.

از بین این پیوندها، میزان غلظت CH به دلیل آلکن، آلکین و آلکن بیشتر است. از طرفی چون در فهلیان آلکان بیشتری نسبت به آلکن و آلکین است (بررسی در فرکانس ۵۰۰-۶۰۰) می‌توان گفت تفاوت غلظت ترکیبات قطبی با غیرقطبی کمتر از تفاوت بقیه نمونه‌ها است. به همین دلیل نمونه نفت فهلیان دارای دی‌الکتریک کمتری نسبت به بقیه نمونه‌ها است، ولی در بررسی غلظت پیوند C-O غلظت بالایی دارد، پس نسبت به بقیه نمونه‌ها مستثنی است. اما نمونه نفتی یاران دقیقاً برعکس فهلیان است. اگر در فرکانس ۵۰۰-۶۰۰ بررسی شود، مشاهده می‌شود که مقدار آلکان آن کمتر از بقیه نمونه‌ها است. پس میزان تفاوت غلظت ترکیبات قطبی با غیرقطبی بیشتر از بقیه است. می‌توان نتیجه گرفت که این خاصیت در این نمونه نسبت به بقیه بیشتر است ولی طبق بررسی سنجش FTIR میزان C-O پایین است. نمونه نفتی سروک دارای پیوند CH فراوان است پس دلیل بالاتر بودن نمونه سروک نسبت به بقیه نمونه‌ها این مورد است.



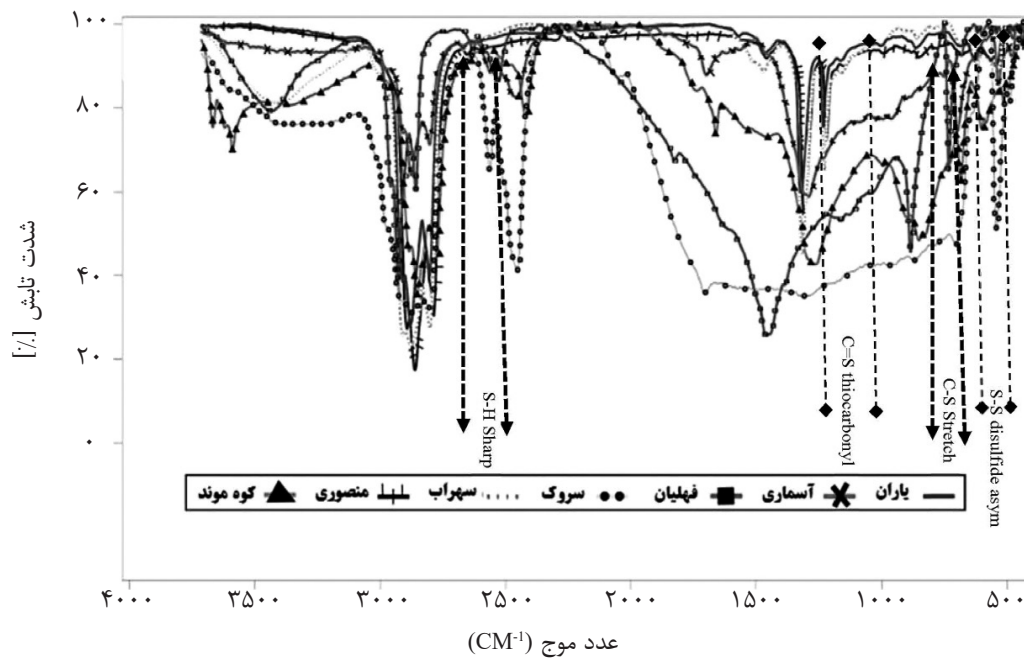
شکل ۷ فرکانس شناسایی پیوند CC

ترکیبی دارای درصد وزنی ۵ به بالا باشد، می‌توان گفت که بیش از نیمی از ترکیبات آن دارای گوگرد می‌باشند [۱۷]. اگر میزان دی‌الکتریک عنصر گوگرد بررسی شود، مشاهده می‌گردد که عدد آن ۳/۵ است که نسبت به دیگر عناصر بیشتر خواهد بود. البته مقدار عددی دی‌الکتریک کربن ۱۵-۱۲ است ولی به دلیل نزدیک بودن میزان آن در نمونه‌ها نمی‌توان نتیجه کاملی گرفت. با بررسی دی‌الکتریک گوگرد می‌توان گفت که دی‌الکتریک نمونه نفتی کوه موند بیشترین میزان را داراست، و بالعکس نمونه نفتی فهلیان کمترین میزان است. نمونه‌های سهراب، یاران، منصوری، سروک و آسماری به ترتیب بعد از کوه موند قرار دارند. با مقایسه این نتایج با نتایج سنجش دی‌الکتریک مشاهده می‌شود که نمونه‌های منصوری و یاران مستثنی هستند. در این صورت می‌توان گفت تأثیر پارامتر دی‌الکتریک عناصر بر دی‌الکتریک ترکیب در غلظت‌های پایین کم است و نمی‌توان به صورت قطعی نتیجه‌گیری کرد ولی می‌توان در بقیه پارامترها آن را دخیل کرد.

تنها روی دو نمونه نفت کوه موند و سروک خود را نشان می‌دهد شکل ۸ چرا که غلظت این پیوند در این دو نفت بیشتر از بقیه نمونه‌ها است. البته با بررسی سنجش CHSNO میزان گوگرد در این دو نمونه بیشتر بوده است. البته در حالت کلی می‌توان گفت که رابطه بین غلظت پیوند S-H و دی‌الکتریک به صورت مستقیم است.

#### سنجش عنصری

همان‌طور که در قبل اشاره شد، مهم‌ترین و اصلی‌ترین پارامتر برای تعیین خصوصیت دی‌الکتریک میزان قطبیت است. عنصر کربن و هیدروژن بحث جد است چرا که پایه اصلی ایجاد هیدروکربن هستند. هر چه مقدار هیدروژن کمتر باشد، نشان‌دهنده وجود پیوندهای دوگانه و سه‌گانه در ترکیبات نفتی است. هرچه این پیوندها بیشتر باشد نفت حالت قطبیدگی بیشتری پیدا می‌کند. نتایج عنصری در جدول ۳ نشان داده شده است. حال برای اینکه بتوان از این نتایج استفاده کرد بهتر است نسبت عناصر را با هم بررسی کرد. این نسبت‌ها در جدول ۴ آورده شده است. اگر



جدول ۳ بررسی سنجش elemental

درصد وزنی							
کوه موند	سهراب	سروک	یاران	آسماری	منصوره	فهلین	
H	۸/۷۱	۹/۰۷	۱۰/۱	۹/۸۱	۱۰/۱۶	۹/۶۷	۱۰/۶۳
C	۸۲/۲۲	۸۳/۶۱	۸۴/۱۶	۸۴/۶۳	۸۳/۶۴	۸۴/۶۶	۸۵/۱۶
N	۲/۱۹	۲/۳۴	۱/۴۸	۱/۷۱	۲/۴۶	۱/۱۹	۰/۳۴
O	۲/۲۱	۰/۸۵	۱/۰۹	۰/۳۶	۱/۵۵	۱/۲۵	۲/۵۲
S	۵/۶۷	۴/۱۳	۳/۱۷	۳/۴۹	۲/۱۹	۳/۲۳	۱/۳۵
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	

جدول ۴ بررسی نسبت‌های N/H و C/H، O/S، O/N در نمونه‌های نفتی

نسبت N/S	نسبت O/N	نسبت O/S	نسبت C/H	دی الکتریک	نمونه
۰/۳۸	۰/۵۵	۰/۲۱۳	۹/۴۳۹	۲/۸۵۳	کوه موند
۰/۵۶	۰/۳۶	۰/۲۰	۹/۲۱۸	۲/۳۵۰	سهراب
۰/۴۶	۰/۷۵	۰/۳۴	۸/۳۳۲	۲/۳۳۹	سروک
۰/۴۸	۰/۲۱	۰/۱۰	۸/۶۲۰	۲/۲۷۱	یاران
۱/۱۲	۰/۶۳	۰/۷۰	۸/۲۳۲	۲/۲۲۱	آسماری
۰/۳۶	۱/۰۵	۰/۳۸	۸/۷۵۰	۲/۱۰۶	منصوره
۰/۲۵	۷/۴۱	۱/۸۶	۸/۰۱۱	۲/۰۰۶	فهلین

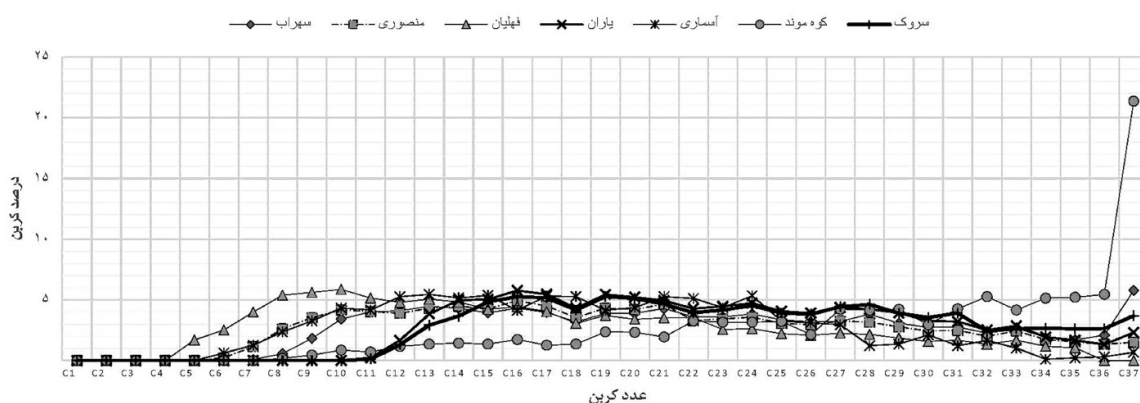
### سنجش کروماتوگرافی گازی

همان‌طور که در قبل اشاره شد، این آزمایش میزان درصد وجود اتم کربن در نمونه‌های نفتی را نشان می‌دهد. دلیل انجام این آزمایش تأثیر تعداد عدد کربن‌ها در نمونه‌های نفتی است. قابل ذکر این که هرچه میزان عدد کربن در یک ترکیب بیشتر باشد آن نمونه نفتی سنگین‌تر و دارای API کمتری است و بدیهی است که عدد کربن بالا نشان‌دهنده مولکول بزرگ کربنی است. در شکل ۹ نتایج کروماتوگرافی گازی نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

### نتیجه‌گیری

در کل می‌توان گفت که دی‌الکتریک نمونه‌های نفتی بستگی به تعداد وجود مولکول‌های بزرگ و خاصیت قطبیدگی آن ترکیب دارد. هرچه این دو پارامتر در نمونه‌ها بیشتر باشد، قطعاً دی‌الکتریک آن نمونه بیشتر است و در مقابل، امواج میکروویو بر روی آن‌ها بیشتر تأثیر می‌گذارد. هرچه عدد کربن یک ترکیب بیشتر باشد آن مولکول بزرگ‌تر خواهد بود. در نتیجه دی‌الکتریک آن بیشتر خواهد شد. وجود گوگرد در نفت، تعیین‌کننده خاصیت دی‌الکتریک است. هرچه نسبت C/H بیشتر باشد وجود ترکیبات آلکنی و آلکینی بیشتر و آنگاه خاصیت دی‌الکتریک نیز به مراتب بیشتر خواهد شد. هر چه نسبت N/O بیشتر شود مقدار خاصیت دی‌الکتریک کمتر می‌شود. دلیل این امر تفاوت در

خاصیت الکترون‌گاتیوی بین نیتروژن و اکسیژن است که با افزایش عناصر دارای الکترون‌گاتیوی بیشتر در نمونه‌ها مقدار این خاصیت (دی‌الکتریک) بیشتر خواهد شد. در این حالت، اگر امواج میکروویو به نمونه‌ها تابیده شود انتظار می‌رود که نمونه‌های نفت سنگین نسبت به نمونه‌های نفت سبک زودتر واکنش نشان می‌دهند و سریعاً گرم می‌شوند و البته دیرتر گرمای خود را از دست خواهند داد. در مورد پیوندهای موجود در نفت می‌توان رابطه‌ای بین آن‌ها با دی‌الکتریک یافت. پیوندهای OH، CN، NH و SH در نمونه‌ها رابطه مستقیمی با دی‌الکتریک دارند. هرچه غلظت این پیوندها بیشتر باشد، دی‌الکتریک نیز بیشتر می‌شود. البته بعضی پیوندها باعث کاهش مقدار خاصیت دی‌الکتریک خواهد شد. این پیوندها عبارت‌اند از: CH، CO و C≡C. دلیل این ارتباط، خاصیت الکترون‌گاتیوی و همچنین ایجاد شدن قطبیت در مولکول‌ها است. ترکیبات آروماتیک، رزین و آسفالتین جزو ترکیبات قطبی و ترکیبات اشباع جزو ترکیبات ناقطبی هستند. هر چه در نمونه‌ها ترکیبات آسفالتین و رزین بیشتر باشد آن ترکیب دارای قطبیت بالا و در نتیجه دارای خاصیت دی‌الکتریکی بیشتر خواهد بود. البته ترکیبات آروماتیک قطبی هستند ولی نه به میزان آسفالتین و رزین، ولی اگر غلظت ترکیبات رزین و آسفالتین در نمونه‌ها یکسان باشد، آنگاه ترکیبات آروماتیک دخیل می‌گردد، ولی اولویت با ترکیبات رزین و آسفالتین است.



شکل ۹ نتایج سنجش کروماتوگرافی گازی برای نمونه‌های نفتی در دما و فشار استاندارد

## مراجع

- [1]. Huc A Y (2010) Heavy crude oils: from geology to upgrading: an overview, Editions Technip.
- [2]. Vargas F M, Tavakkoli M (2018) Asphaltene deposition: Fundamentals, prediction, prevention, and remediation, CRC Press.
- [3]. Ginzton E L (1957) Microwave measurements, McGraw-Hill.
- [4]. Chia-lun J H (1979) Online measurements of the fast changing dielectric constant in oil shale due to high-power microwave heating, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 27, 1: 38-43.
- [5]. Jesch R L, McLaughlin R H (1984) Dielectric measurements of oil shale as functions of temperature and frequency, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2: 99-10.
- [6]. Ranji A (2014) Review in microwave heating application in pyrolysis, Arabian Journal of Business and Management Review (Oman Chapter), 3, 11: 80.
- [7]. Reimbert C G, Minzoni A, Smyth N (1996) Effect of radiation losses on hotspot formation and propagation in microwave heating, IMA Journal of Applied Mathematics, 57, 2: 165-179.
- [8]. Carrizales M A, Lake L W, Johns R T (2008) Production improvement of heavy-oil recovery by using electromagnetic heating, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers.
- [9]. Mozafari M, Nasri Z (2017) Operational conditions effects on Iranian heavy oil upgrading using microwave irradiation, Journal of Petroleum Science and Engineering, 151: 40-48.
- [10]. Taheri-Shakib J, Shekarifard A, Naderi H (2017) The experimental investigation of effect of microwave and ultrasonic waves on the key characteristics of heavy crude oil, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 128: 92-101.
- [11]. Taheri-Shakib J, Shekarifard A, Naderi H (2017) The experimental study of effect of microwave heating time on the heavy oil properties: Prospects for heavy oil upgrading. Journal of Analytical And Applied Pyrolysis, 128: 176-186.
- [12]. Taheri-Shakib J, Shekarifard A, Naderi H (2018) Analysis of the asphaltene properties of heavy crude oil under ultrasonic and microwave irradiation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 129: 171-180.
- [15]. Cardarelli F (2008) Materials handbook: a concise desktop reference. Springer Science and Business Media
- [16]. Razak K A, Asadov A, Yoo J, Haemmerle E, Gao W (2008) Structural and dielectric properties of barium strontium titanate produced by high temperature hydrothermal method. Journal of Alloys and Compounds, 449, 1-2: 19-23.
- [17]. McCain W D, Spivey J P, Lenn C P (2011) Petroleum reservoir fluid property correlations, PennWell Books.



# Experimental Study to Determine the Dielectric Properties of Crude Oils

Ali Mohammad Gardeh<sup>1</sup>, Ali Shekarifard<sup>1\*</sup> and Jaber Taheri-Shakib<sup>2</sup>

1. Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

2. Rock and Fluid Reservoir Research and Technology Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran  
ashekary@ut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2021.4434.3008

Received: March/27/2021

Accepted: August/26/2021

## Introduction

The production process from heavy and super heavy oil tanks due to their properties (high viscosity, high sulfur content, containing heavy metals) is not only very difficult and complex to extract and transport, but also its price in world markets is much lower than crude oil. The main problems of heavy and super heavy oil tanks can be high viscosity, high ratio of carbon to hydrogen, emulsification and organic sediments. Iran's light oil reservoirs are in the second half of their life and are facing a decrease in production, but despite the country's heavy and super heavy oil reservoirs, due to the lack of effective technology to enter Iran, these reservoirs either remain potentially or with high efficiency. Low (with old technologies) are exploited. However, the need for extensive research in the field of heavy and super heavy oil, especially the use of effective processes with high efficiency, is needed. Therefore, reducing viscosity, improving the quality of heavy crude oil, reducing asphaltene deposits and removing stable oil and water emulsions can be important in the production of heavy and super heavy oil reservoirs. One of the ways to improve the oil quality of oil tanks is the use of microwaves [1-5]. The aim of this study was to determine the microwave absorption potential of several samples of Asmari, Sarvak, Sohrab, Fahlian, Kuhmond, Mansouri and Yaran crude oil. For this purpose, after determining some properties of crude oils such as SARA compounds, CHSNO elements as well as bonds and bands in crude oil by FTIR tests to determine and

analyze the absorption of electromagnetic waves by these oils. In fact, the amount and type of compounds as well as the functional groups in oil, and their effect on the dielectric properties of oil were evaluated. The results of this study can be used to investigate any type of crude oil sample in terms of the absorption of electromagnetic waves before applying these waves in order to affect them on crude oil.

## Materials and Methods

In the experiments, samples of Asmari, Sarvak, Sohrab, Fahlian, Kuhmond, Mansouri and Yaran Iran oils have been used. SARA analysis is carried out by ASTM D4294, ASTM D6560 and IP 143 standard methods. This analysis has been tested in the rock and fluid properties section of Tehran Petroleum Industry Research Institute. Dielectric properties analysis is based on ASTM D150 standard. The E8364A analyzer network device was used to calculate the dielectric value. This device is capable of generating frequencies between 45 MHz to 18 GHz. All bands related to asphaltene fractions are determined by FTIR. This analysis is performed using the standard method of ASTM D6348, and it is measured by FT-IR VERTX70. Elemental analysis is using the standard methods of ASTM D4194 and ASTM D5291, and its purpose is to help analyze the FTIR test to better identify and investigate the concentration of organic compounds. Carbon fractions of crude oil were analyzed using Gas chromatography (ASTM D2887). Carbon compounds were measured by GC-Sim Dis Agilent-7890A model.

## Results and Discussion

In general, it can be said that the dielectric of oil samples depends on the number of large molecules and the polarization properties of the compound. The higher these two parameters are in the samples, the higher the dielectric of the sample is, and the more it is affected by microwave waves. The higher the carbon number of a compound is, the larger the molecule is. As a result, its dielectric will be higher. The presence of sulfur in oil determines the dielectric property. The higher the C/H ratio is, the greater the presence of alkene and alkyne compounds is, and then the greater the dielectric property is. The higher the N/O ratio is, the lower the value of the dielectric property is. The reason for this is the difference in electronegativity between nitrogen and oxygen, which will increase with the increase in elements with more electronegativity in the samples. In this case, if microwaves are emitted to the samples, it is expected that the heavy oil samples will react sooner than the light oil samples, and they will heat up quickly, and of course lose their heat later. In the case of bonds in crude oil, a relationship can be found between them and the dielectric. The OH, NH, CN and SH bonds in the samples are directly related to the dielectric. The higher the concentration of these bonds is, the higher the dielectric is. Of course, some bonds will reduce the amount of dielectric property. These bonds are CH, CO and C≡C. The reason for this connection is the electronegativity and the polarity of the molecules. Aromatic compounds, resin and asphaltene are polar compounds, and saturated compounds are non-polar compounds. The higher the asphaltene and resin compositions in the samples are, the higher the polarity of the composition is, and the higher the dielectric properties is. Of course, aromatic compounds are polar, but not as much as asphaltene and resin. But if the concentration of resin and asphaltene

compounds in the samples is the same, then aromatic compounds are involved. But priority is given to resin and asphaltene compounds.

## Conclusions

In general, it can be said that the dielectric of oil samples depends on the number of large molecules and the polarization properties of the compound. The higher these two parameters are in the samples, the higher the dielectric of the sample is, and the more it is affected by microwave waves. In this case, if microwaves are emitted to the samples, it is expected that the heavy oil samples will react faster than the light oil samples and will heat up quickly. Of course, they will lose their heat later.

## Nomenclatures

FTIR: Fourier-transform infrared spectroscopy

## References

1. Huc A Y (2010) Heavy crude oils: from geology to upgrading: an overview. Editions Technip.
2. Vargas F M, Tavakkoli M (2018) Asphaltene deposition: Fundamentals, prediction, prevention, and remediation. CRC Press.
3. Ginzton E L (1957) Microwave measurements, McGraw-Hill.
4. Chia-lun, J.H (1979) Online measurements of the fast changing dielectric constant in oil shale due to high-power microwave heating. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 27(1) 38-43.
5. Jesch, R.L. and R.H. McLaughlin (1984) Dielectric measurements of oil shale as functions of temperature and frequency. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 99-10.

