

Spectroscopic characterization of asphaltene deposition extracted from oil wells at the southwest of Iran using Raman and FT-IR spectroscopy

M. A. Haddad*, R. Izan, A. Behjat

* Assistant Professor, Department of Atomic-Molecular Physics, Faculty of Physics, Science Campus, Yazd University, Yazd, Iran

(Received: 16/11/2021; Accepted: 11/12/2021)

Abstract

Asphaltene is a component of crude oil that creates a variety of problems in the oil industry, including reservoir wettability alteration, corrosion in the pipelines, and pore plugging. In this paper, asphaltene samples collected from four oil wells in southwest Iran were characterized using Raman spectroscopy to investigate their molecular structures. The recorded spectra were analysed using the integrated intensities of the observed G and D1 modes, utilizing Tunistra and Koenig's proposed model. The analyses result in an estimation of the aromatic sheet diameter (L_a) of asphaltene samples in the range of 1.3-2.5 nm. The obtained results are consistent with those previously reported for asphaltene samples from other parts of the world. Furthermore, spectroscopic studies of recorded FT-IR spectra of samples allow estimating the structural parameters of asphaltene's Aliphatic, Aromatic, Long-chain, Substitution 1, and Substitution 2 indices with average values of 0.20, 1.36, 0.056, 0.32, and 0.28, respectively.

Keywords: Asphaltene sediments, Raman spectroscopy, FT-IR spectroscopy, Aromatic molecular sheet size, Functional groups.

This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

مشخصه‌یابی بینابی ترکیبات رسوبات آسفالتین میدان‌های نفتی جنوب غربی ایران با استفاده از

بیناب‌نگاری رامان و تبدیل فوریه فروسرخ

محمدعلی حداد^{۱*}، رقیه ایزن^۲، عباس بهجت^۳

۱- استادیار، ۲- دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد، ۳- استاد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد ایران

(دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۰)

چکیده

آسفالتین یکی از ترکیبات نفت خام به شمار می‌رود که باعث بروز مشکلات عدیده‌ای همچون خوردگی لوله‌های انتقال، انسداد در لوله‌های نفتی و تغییر شاخص ترشوندگی مخازن در صنایع نفت شده است. در این مقاله، به منظور مطالعه ساختار مولکولی آسفالتین، مشخصه‌یابی بینابی ترکیبات آسفالتین میدان‌های نفتی جنوب غربی ایران، با استفاده از بیناب‌نگاری رامان برای نخستین بار انجام شده است. بیناب‌های ثبت شده، با استفاده از مساحت متناظر با باندهای مشاهده‌شده G، DI و همچنین بهره‌گیری از مدل پیشنهادی تونیسترا و کونینگ^۱ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. بررسی‌های انجام شده، منجر به تخمین اندازه صفحه آروماتیک در بازه ۱/۳-۲/۵ نانومتر برای نمونه‌های آسفالتین شده است. نتایج به دست آمده در تطابق بسیار نزدیک با مقادیر گزارش شده پیشین برای نمونه‌های آسفالتین دیگر مناطق دنیا است. علاوه بر این، تحلیل بیناب‌های ثبت شده حاصل از بیناب‌نگاری تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های آسفالتین، منجر به تخمین تقریبی شاخص‌های آلیفاتیک، آروماتیک، زنجیره بلند کربنی، استخلافی ۱ و استخلافی ۲ به ترتیب با مقادیر ۰/۲۰، ۱/۳۶، ۰/۰۵۶، ۰/۳۲، ۰/۲۸ شده است.

کلیدواژه‌ها: رسوبات آسفالتین، بیناب‌نگاری رامان، بیناب‌نگاری تبدیل فوریه فروسرخ، اندازه صفحه آروماتیک، باندهای گروه‌های عاملی

۱- مقدمه

استفاده از فناوری نانو و غیره برای رفع و جلوگیری از رسوبات آسفالتین در دنیا به کار گرفته می‌شوند [۵-۷]. این روش‌ها در کنار مزایای خود، برای رفع رسوبات آسفالتین محدودیت‌هایی را در سیالات نفتی، جدار داخلی لوله‌های نفتی، خطوط انتقال و نیز آلودگی محیط‌زیست به همراه دارند و از سوی دیگر بعد از استفاده از این روش‌ها، رسوب آسفالتین به نوعی بازگشت پذیر است. با وجود این مشکلات، فقدان اطلاعات دقیق از ساختار مولکولی و سازوکار تشکیل دقیق آسفالتین، شناخت رسوبات آسفالتین را دشوارتر و درعین حال مبهم کرده است. مشخص نمودن ماهیت و ساختار آسفالتین در نفت، هدف مطالعات بسیاری از محققین در چند دهه اخیر بوده است. روش‌های متعددی برای شناسایی ساختار و جرم مولکولی آسفالتین بکار برده شده‌اند که در این میان می‌توان به روش ثبت الگوی پراش پرتو ایکس^۲، بیناب‌نگاری رامان^۳، بیناب‌نگاری تشدید مغناطیسی هسته^۴ و بیناب‌نگاری فروسرخ^۵ اشاره داشت [۸-۱۴]. آندرسون و همکاران، در مطالعه ساختار کریستالی مولکول آسفالتین

رسوب مواد هیدروکربنی سنگین از جمله آسفالتین و واکس‌ها، یکی از مهم‌ترین مشکلات صنعت نفت، در فرایند بهره‌برداری چاه‌های نفت، به شمار می‌آید [۱]. وجود رسوبات آسفالتین سبب بروز مشکلات زیادی در مراحل استخراج از خطوط لوله‌های انتقال و پالایش نفت می‌شوند [۲]. این رسوبات، شامل بخشی از اجزای نفت خام هستند که دارای حلقه‌های آروماتیکی با وزن بالا و همچنین حاوی (۱۰/۳-۰/۳ درصد) گوگرد، (۴/۸-۰/۳ درصد) اکسیژن و (۳/۳-۰/۶ درصد) نیتروژن هستند و عناصر فلزی مانند نیکل، آهن و وانادیم نیز به میزان کمتری در رسوبات آسفالتین یافت می‌شوند [۳-۴]. رسوبات آسفالتین در چاه‌های نفتی به علت تغییر در شرایط دما، فشار و سایر کمیت‌های مخزنی در چاه‌های تولیدی، رسوب و ته‌نشین شده و باعث انسداد کامل لایه تولیدی می‌شوند. در ایران مخازن متعددی با مشکل رسوبات آسفالتین و همچنین کاهش شاخص بهره‌دهی تولید در چاه‌ها مواجه هستند. روش‌های متعددی از جمله روش‌های شیمیایی، مکانیکی، حرارتی و روش مافوق صوتی و

¹ Tunistra and Koenig

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Raman Spectroscopy

⁴ Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

⁵ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

از نمونه‌های آسفالتین با استفاده از دستگاه قرص‌ساز، قرصی آزمایشگاهی با قطر ۱ سانتی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه گردید. برای انجام بیناب‌نگاری رامان نمونه‌ها، از دستگاه تکسان ساخت شرکت تک‌فام سازان استفاده شد. این دستگاه مجهز به پرتو لیزر نئودیمیوم - یاق (Nd:YAG) با طول‌موج ۵۳۲ نانومتر، با توان ۳۰ میلی‌وات است که امکان ثبت بیناب‌های رامان از نمونه با تفکیک فضایی بر نمونه تقریبی ۸ میکرومتر و تفکیک بینایی 10 cm^{-1} را فراهم می‌کند. در مراحل ثبت بیناب رامان نمونه‌ها، از آنجاکه نسبت سیگنال به نوفه داده‌های ثبت‌شده به محل تابش‌دهی پرتو لیزر بر نمونه‌ها وابسته است، بیناب‌هایی با بیشترین نسبت سیگنال به نوفه برای هر نمونه، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای انجام آزمایش بیناب‌نگاری فروسرخ، بر اساس آنچه که در طیف‌نگاری نمونه‌های مشابه مرسوم است، پودر نمونه‌های آسفالتین (F, K, E, D, B و A) با نمک پتاسیم برمید (KBr) تهیه شده از شرکت مرک (Merck) با نسبت‌های یکسان ۱ به ۱۰۰ مخلوط شده و نمونه تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفته است. به‌منظور ثبت بیناب‌های فروسرخ در این کار از دستگاه بیناب‌نگاری فروسرخ با نام Bruker مدل Equinox-55 ساخت کشور آلمان استفاده شده است. دستگاه بیناب‌نگاری دارای محدوده فرکانسی 3700cm^{-1} - 2500cm^{-1} و تفکیک بینایی حدود 0.5 cm^{-1} است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختار مولکولی آسفالتین با استفاده از بیناب‌نگاری رامان

برای تحلیل بیناب‌های رامان نمونه‌های آسفالتین، می‌توان در ابتدا از شباهت ساختار کریستالی آسفالتین با ترکیبات مشابه کربنی همچون گرافیت بهره برد. آنچه در بیناب‌نگاری ترکیبات مشابه کربنی مورد توجه قرار گرفته است، وجود دو قله مشخص بینایی در محدوده 1580cm^{-1} و 1350cm^{-1} به ترتیب با شناسه‌های G و D1 است. این دو قله به ترتیب مربوط به بسامد ارتعاش کششی اتم‌های کربنی sp^2 در صفحات حلقوی شش‌وجهی و زنجیره‌های کربنی و همچنین بسامد مرزی ارتعاشی ساختارهای شبه منظم همچون ترکیبات کربنی آسفالتین گونه است. مقایسه قله‌های بینایی یادشده در ترکیبات کربنی در مرجع [۱۷] نشان می‌دهد که در ساختار گرافیت تک کریستالی تنها قله بینایی در 1580cm^{-1} ظاهر می‌شود و در ترکیباتی که از ساختار چند کریستالی (Polycrystalline) برخوردارند، علاوه بر قله بینایی گزارش‌شده در 1580cm^{-1} ، قله بینایی رامان در

با استفاده از پراش پرتو ایکس، قطر صفحه آروماتیکی آسفالتین را در محدوده $1/67-1/04$ نانومتر گزارش کرده‌اند [۱۲]. در مطالعات دیگری و با استفاده از بیناب‌نگاری رامان اندازه قطر حلقه آروماتیکی آسفالتین بین $1/7-1/1$ نانومتر تخمین زده شده است [۱۱]. بهره‌گیری از بیناب‌نگاری فروسرخ، مطالعه ساختار مولکولی و گروه‌های عاملی آسفالتین موجود در نفت و ترکیبات آروماتیکی و آلیفاتیک آسفالتین را ممکن ساخته است [۱۳]. استفاده از بیناب‌نگاری تشدید هسته‌ای، روش دیگری برای مطالعه ساختار آروماتیکی و آلیفاتیک کربن آسفالتین بوده است [۱۴]. با گسترش صنایع و نیاز روزافزون انرژی، ضروری است که از ابزارهای دقیق و سریع در حوزه نفت به‌منظور رفع مشکل رسوبات آسفالتین استفاده شود. امروزه باتوجه به خصوصیات منحصربه‌فرد لیزر، استفاده از لیزر در حوزه‌های مختلف به‌ویژه صنعت نفت پیشرفت فراوانی داشته است. از جمله کاربردهای لیزر در صنعت نفت، می‌توان به توپ‌کرانی لوله‌های انتقال نفت و گاز برای حفاظت از محیط‌زیست و انتقال مطمئن نفت و گاز، تشخیص خوردگی و فرسایش لوله‌ها، مشبک‌کاری چاه‌های نفت و همچنین کاربرد آن در حوزه اکتشاف و تولید اشاره داشت [۱۵-۱۶]. امروزه بهره‌گیری از روش‌های لیزر-پایه در صنعت پالایش، به‌منظور فائق آمدن بر مشکلات ناشی از رسوبات آسفالتین که در بالا به آن اشاره شده است، مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله به‌منظور امکان‌سنجی اولیه بهره‌گیری از لیزر با طول‌موج و انرژی مناسب در تسریع فرایند رسوب‌زدایی آسفالتین در میدان‌های نفتی، مشخصه‌یابی بینایی ساختار مولکولی آسفالتین برخی از میدان‌های نفتی جنوب غربی ایران از جمله چاه نفتی میادین اهواز، رامشیر، رگ سفید و کوپال با استفاده از بیناب‌نگاری رامان و فروسرخ مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش آزمایشگاهی

در ابتدا، جهت انجام مطالعات آزمایشگاهی، هفت نمونه آسفالتین از چاه‌های مختلف نفتی جنوب غربی ایران که دارای مشکل تشکیل رسوبات آسفالتین و انسداد لوله‌های نفتی هستند، جمع‌آوری و نمونه‌برداری شدند سه نمونه آسفالتین، متعلق به چاه نفتی میدان اهواز هستند که از نواحی زیرین پمپ درون‌چاهی، روی لوله‌ها در ده شاخه بالاتر از پمپ و محل بیرونی لوله‌ها در ده شاخه بالاتر از پمپ جمع‌آوری شده‌اند. در این مقاله، این سه نمونه با نام‌های انتخابی A، B و D مشخص شده‌اند. همچنین نمونه‌های متعلق به چاه‌های نفتی میادین رامشیر، رگ سفید و کوپال نیز، با نام‌های انتخابی E، F و K در کنار نمونه‌های حاصل از چاه نفتی اهواز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در مراحل انجام آزمایش بیناب‌نگاری رامان، از هر کدام

در مقایسه با بیناب‌های دیگر از نسبت سیگنال به نوفه بهتری برخوردارند، انتخاب شده‌اند.

شکل‌های (۲) و (۳) بیناب‌های رامان دو نمونه آسفالتین F و D و برآزش آنها با سه و چهار تابع گاوسی در سه ناحیه (G, D₁) و (G*, G, D₁)، چهار محدوده بینایی (S و G* و G, D₁) و (C و G*, G, D₁) را نشان می‌دهد. در جدول (۱)، موقعیت ناحیه‌های انتخابی، پهنا و مساحت محاسبه شده‌ی متناظر با هر قله به همراه اندازه قطر صفحه آروماتیکی (L_a) به دست آمده را نشان می‌دهد. مقایسه‌ی مقادیر محل‌های بینایی به دست آمده و متناظر با هر یک از محل‌های S, G*, G, D₁ و C نشان می‌دهد که این مقادیر برای نمونه‌های گوناگون به صورت نسبی یکسان و در هم‌خوانی نزدیک با مقادیر گزارش شده در مقالات مشابه است [۱۱، ۱۴، ۱۸ و ۱۹]. مقادیر (L_a) حاصل از برآزش بیناب‌های ثبت شده در نواحی بینایی مختلف در جدول (۱) حاکی از آن است که اندازه تقریبی قطر حلقه آروماتیکی آسفالتین با انتخاب چهار گروه از برآزش‌های بینایی در نواحی (G, D₁)، (G, D₁) و (G*, G, D₁)، و چهار ناحیه (S و G*, G, D₁) و (C و G*, G, D₁) به ترتیب مقادیر میانگین با انحراف معیار ۱/۸۰±۰/۲۸ nm، ۱/۱۷۷±۰/۱۵ nm و ۲/۴۵±۰/۶۰ nm و ۱/۹۸±۰/۳۱ nm هستند. مقایسه‌ی مقادیر میانگین به دست آمده (L_a) در شکل (۴) نشان می‌دهد که استفاده از سه ناحیه بینایی (G*, G, D₁) و (G, D₁) منجر به تخمین مقدار (L_a) با خطای کمتری شده است. در مجموع مقادیر L_a به دست آمده در جدول (۱) نشان می‌دهد که قطر صفحه آروماتیکی برای نمونه‌های مورد مطالعه، در بازه ۲/۵ - ۱/۳ نانومتر قرار می‌گیرد. این مقادیر در تطابق بسیار نزدیک با مقادیر گزارش شده برای نمونه‌های آسفالتین کویت، ۱/۸۳ - ۱/۲۸ نانومتر و مناطق کانادا، مکزیک، آلاسکا و عربستان سعودی، ۱/۸۸ - ۱/۵۲ نانومتر و همچنین رسوبات مناطق نفتی حاسی مسعود کشور الجزیره، ۱/۷ - ۱/۱ نانومتر است [۱۱ و ۱۹ و ۲۱].

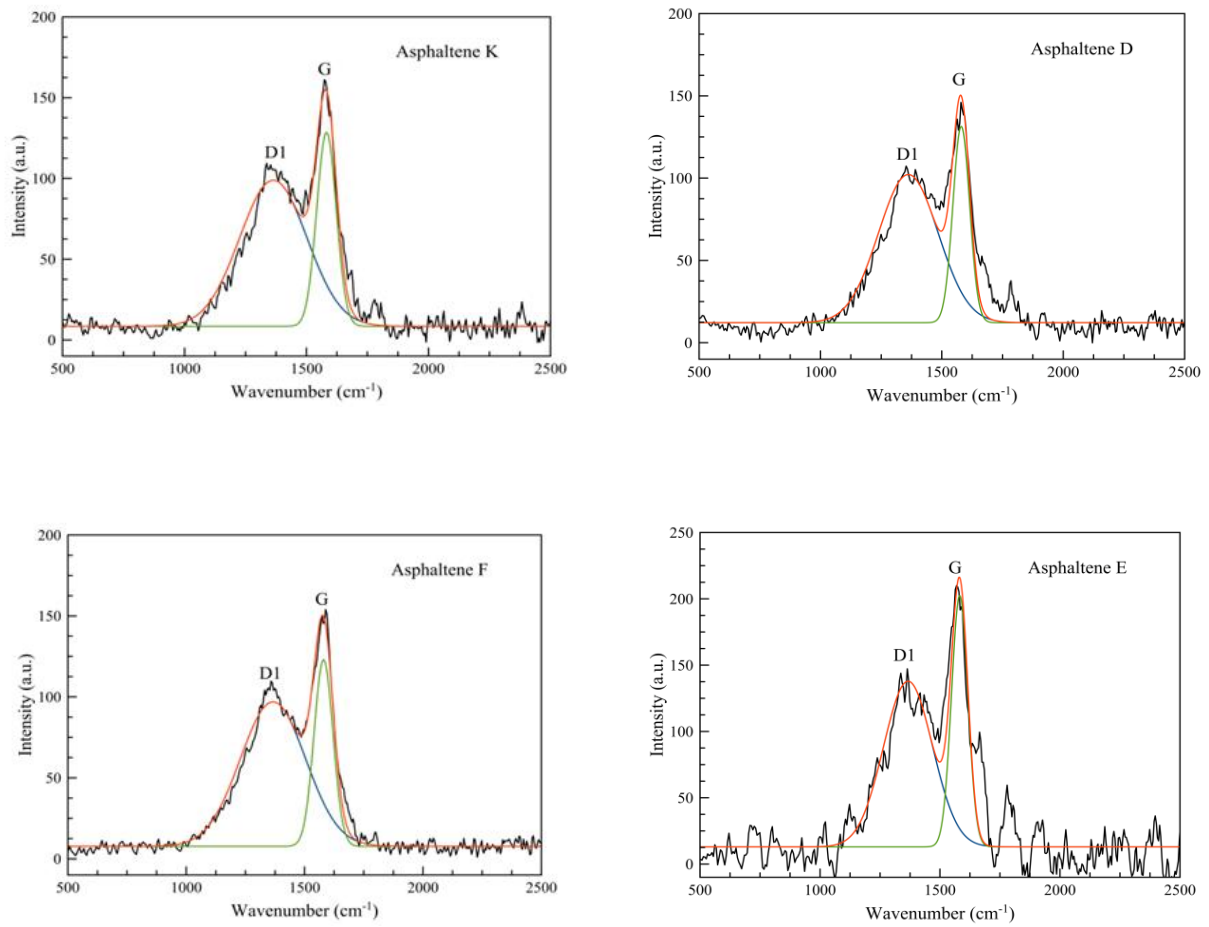
۳-۲- بررسی ساختار مولکولی آسفالتین با استفاده از بیناب‌نگاری فروسرخ

برای شناسایی گروه‌های عاملی آسفالتین در ابتدا، بیناب فروسرخ نمونه‌های آسفالتین ثبت شدند. شکل (۵) بیناب‌های ثبت شده شش نمونه آسفالتین را نشان می‌دهد. با بررسی انجام شده در بیشتر نمونه‌ها، در مجموع ۱۳ قله جذبی مرتبط با ترکیبات آسفالتین، باتوجه به نسبت سیگنال به نوفه موجود در بیناب‌های ثبت شده، مورد بررسی قرار گرفته شده‌اند.

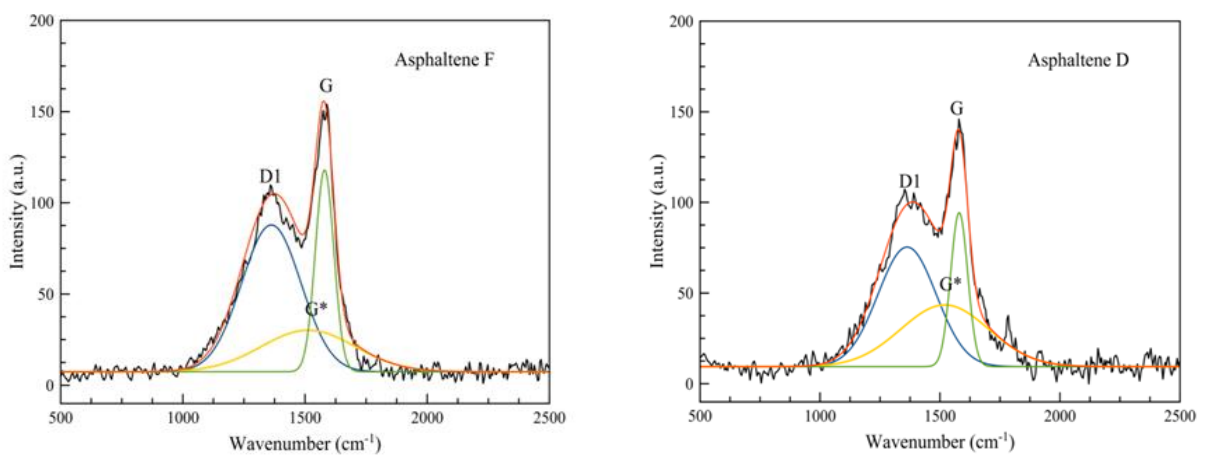
محل تقریبی 1350 cm^{-1} ظاهر می‌شود. تغییرات نسبت مساحت زیر قله‌های جذبی I_{D1} (متناظر با محل تقریبی 1350 cm^{-1}) به مساحت زیر قله‌های جذبی I_G (متناظر با محل تقریبی 1580 cm^{-1}) برحسب معکوس مقدار اندازه قطر حلقه آروماتیکی آسفالتین در مرجع [۱۷] اشاره شده است. با به‌کارگیری مدل پیشنهادی در این مرجع و اندازه‌های مساحت زیر منحنی این دو قله، اندازه قطر حلقه آروماتیکی ترکیبات کربنی از جمله آسفالتین به صورت زیر به دست می‌آید.

$$L_a = 4.4 \frac{I_G}{I_D} \quad (1)$$

که در این رابطه، L_a اندازه صفحه آروماتیکی، I_D و I_G به ترتیب مساحت زیر قله‌های متناظر در 1350 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} هستند. همان گونه که در مرجع [۲۱] تأکید شده است، استفاده از مقدار مساحت زیر قله‌های I_D و I_G منجر نتایج دقیق‌تر در مقایسه با استفاده از شدت قله جذبی در محل‌های بینایی I_D و I_G خواهد شد. از این رو در این مقاله مقدار مساحت متناظر هر یک از قله‌های I_D و I_G در تخمین مقدار L_a استفاده شده است. با استفاده از بیناب‌های رامان ثبت شده هر یک از نمونه‌ها، در دو ناحیه بینایی در D₁ و G مورد تحلیل قرار گرفته‌اند. با برآزش قله‌های ذکر شده با تابع گاوسی، مساحت تقریبی متناظر با هر قله محاسبه شد. شکل (۱) بیناب‌های رامان ثبت شده برای چهار نمونه آسفالتین (D, E, F و K) به همراه برآزش داده‌های بینایی در محل قله‌های G و D₁ را نشان می‌دهد. شایان ذکر است بیناب ثبت شده دو نمونه A و B از نسبت سیگنال به نوفه مناسبی برای تحلیل بینایی برخوردار نبوده‌اند. لذا بیناب‌های ثبت شده این دو نمونه در تحلیل بینایی مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. نتایج به دست آمده برای مقادیر مختلف اندازه صفحه آروماتیکی با استفاده از رابطه (۱)، در جدول (۱) آمده است. برای تحلیل دقیق‌تر بیناب‌های ثبت شده رامان آسفالتین، محل‌های بینایی دیگر در محدوده $1220-1270 \text{ cm}^{-1}$ با نماد S و متناظر با گروه عاملی متیل-اتر در ساختار پیوند یگانه (C-C) در حلقه آروماتیکی، محدوده $1430-1490 \text{ cm}^{-1}$ با نام C و مربوط به ساختار آمورف کربن در گروه عاملی متیل در حلقه آروماتیکی و ناحیه G* در بازه $1510-1540 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ساختار آمورف کربن را نیز می‌توان مورد توجه قرار داد [۱۱، ۱۷ و ۱۸]. همان گونه که در شکل (۱) دیده می‌شوند، بیناب‌های ثبت شده، از نسبت سیگنال به نوفه (SNR) یکسانی برخوردار نیستند. از این رو در استفاده هم‌زمان سه و چهار تابع گاوسی در برآزش بیناب‌های ثبت شده و تحلیل آنها، بیناب‌های ثبت شده دو نمونه F و D که



شکل (۱). بیناب‌های رامان آسفالتین برازش شده با دو تابع گاوسی در دو قله (D1 و G).

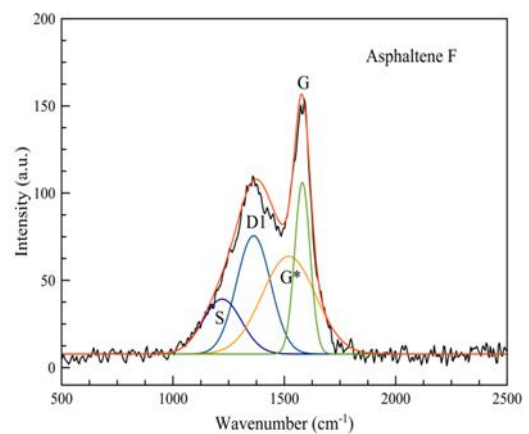
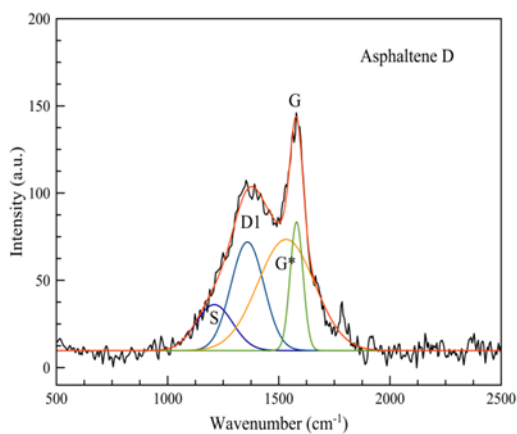


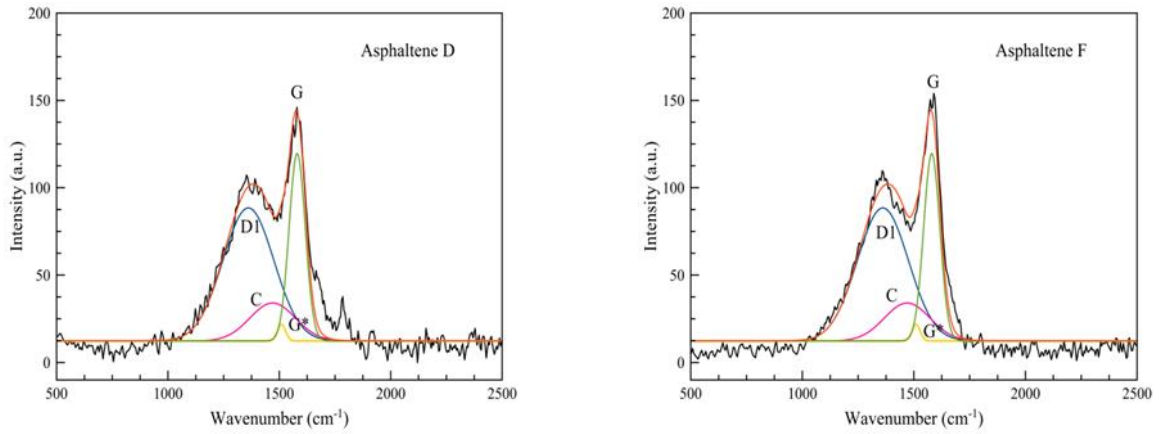
شکل (۲). بیناب‌های رامان آسفالتین دو نمونه D و F برازش شده با سه قله (D1، G* و G).

جدول (۱). نتایج به‌دست‌آمده با استفاده از برازش دو تابع گاوسی در محل بینایی (D_1 و G)، سه تابع گاوسی در (G^* و G, D_1) و برازش با استفاده از چهار تابع گاوسی در چهار محل بینایی (G, D_1, G^* و S) و (G, D_1, G^* و C).

نمونه آسفالتین	موقعیت تقریبی هر قله cm^{-1} (l)	پهنا تقریبی - FWHM cm^{-1} (l)	مساحت تقریبی زیر قله ($a.u$)	L_a (nm)
نمونه D	۱۳۶۲ D_1	۲۸۹/۱۸	۲۷۷۱۱/۴۳۲	۱/۶۲
	۱۵۸۰ G	۸۰/۸۰	۱۰۲۵۸/۲۰۳	
نمونه E	۱۳۶۷ D_1	۲۴۰/۶۸	۳۲۰۰۲/۸۱۷	۲/۲۲
	۱۵۸۲ G	۸۰/۱۸	۱۶۱۷۱/۴۲۹	
نمونه K	۱۳۶۷ D_1	۳۲۴/۷۰	۳۱۲۵۹/۰۱۳	۱/۶۹
	۱۵۸۲ G	۹۴/۲۸	۱۲۰۴۵/۱۷۳	
نمونه F	۱۳۶۷ D_1	۳۲۴/۴۷	۳۰۸۱۸/۷۴۲	۱/۶۵ ۱/۸۳*
	۱۵۸۰ G	۹۴/۲۸	۱۱۵۶۲/۱۲۲	
نمونه D	۱۳۶۳ D_1	۲۸۴/۹۹	۲۰۰۰۰/۴۷۶	۱/۶۶
	۱۵۸۰ G	۸۳/۷۱	۷۵۶۶/۲۹۴	
	۱۵۲۰ G^*	۴۳۲/۴۰	۱۵۶۵۹/۷۰۲	
نمونه F	۱۳۶۲ D_1	۲۸۵/۱۸	۲۴۴۲۱/۲۷۱	۱/۸۸ ۱/۴۶*
	۱۵۸۲ G	۸۹/۰۵	۱۰۴۷۶/۱۲۶	
	۱۵۱۳ G^*	۴۵۲/۱۱	۱۰۹۶۶/۴۷۸	
نمونه D	۱۲۱۰ S	۱۹۴/۱۲	۵۴۴۳/۳۳۹	۲/۰۲
	۱۳۵۹ D_1	۱۷۴/۵۳	۱۱۵۶۸/۴۱۷	
	۱۵۳۳ G^*	۳۰۰/۰۱	۲۰۳۶۴/۴۷۸	
	۱۵۸۰ G	۶۷/۸۵	۵۳۲۴/۱۶۲	
نمونه F	۱۲۲۱ S	۲۰۴/۱۸	۶۸۴۱/۲۴۹	۲/۸۸
	۱۳۶۲ D_1	۱۸۰/۲۷	۱۳۰۰۴/۲۳۴	
	۱۵۲۰ G^*	۲۸۲/۲۰	۱۶۸۱۱/۳۵۶	
	۱۵۸۱ G	۸۱/۴۱	۸۵۲۱/۱۲۱	
نمونه D	۱۳۶۱ D_1	۲۶۹/۹۲	۲۱۸۲۰/۵۵۹	۱/۶۹ ۱/۲۸*
	۱۵۱۰ C	۲۴۰/۱۴	۵۵۵۰/۵۷۰	
	۱۴۷۰ G^*	۴۳/۰۲	۴۳۱/۶۵	
نمونه F	۱۳۶۲ D_1	۲۴۰/۱۸	۲۰۷۵۵/۸۳۴	۲/۵۳
	۱۴۳۳ C	۲۳۸/۲۷	۶۳۰۴/۸۷۵	
	۱۵۳۳ G^*	۴۲/۳۸	۱۱۰۴/۱۶۷	
	۱۵۷۹ G	۷۰/۱۴	۱۰۲۸۳/۹۲۰۶	

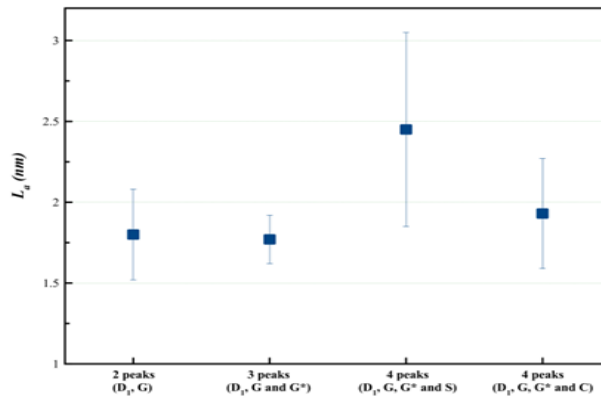
* مقدار گزارش‌شده نمونه‌های آسفالتین مشابه در مرجع [۲۱]



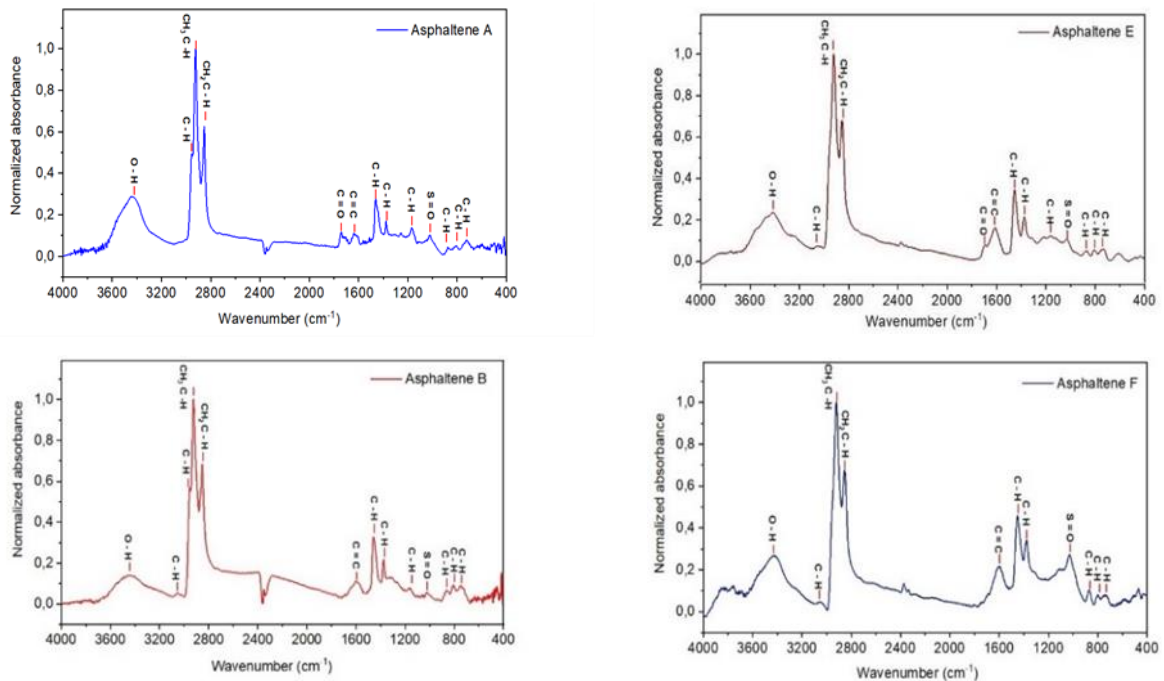


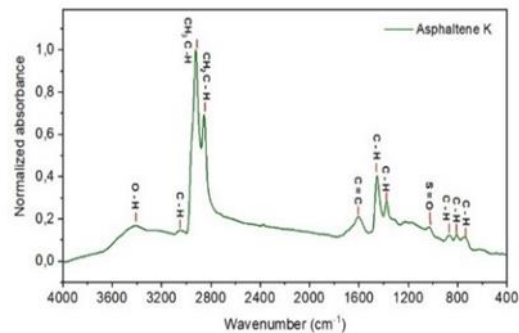
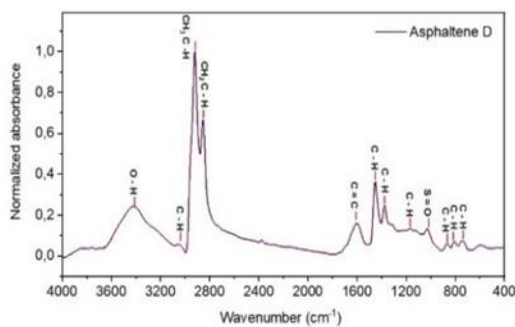
ب

شکل (۳). الف- بیناب‌های رامان آسفالتین دو نمونه D و F برازش شده با چهار قله (G, D₁, G* و S) و ب- بیناب‌های رامان آسفالتین برازش شده با چهار قله (C, G*, G, D₁).



شکل (۴). مقادیر قطر حلقه آروماتیکی نمونه‌های آسفالتین با انتخاب چهار گروه از برازش‌های بینابی در نواحی (G, D₁), (G* و G, D₁), (G* و G, D₁) و (S و G* و G, D₁) ناحیه (C و G* و G, D₁)





شکل (۵). بیناب‌های ثبت شده‌ی شش نمونه آسفالتین به همراه قله‌های جذبی مشاهده شده مرتبط با هر یک از گروه‌های عاملی موجود در ساختار مولکولی آسفالتین.

$$\text{Aliphatic index} = (A_{1460} + A_{1376}) / (A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{2953} + A_{2923} + A_{2862}) \quad (2)$$

$$\text{Aromatic index} = A_{1600} / (A_{814} + A_{743} + A_{724}) \quad (3)$$

$$\text{Long chain index} = A_{724} / (A_{1460} + A_{1376}) \quad (4)$$

$$\text{Substitution 1 index} = A_{864} / (A_{864} + A_{1376}) \quad (5)$$

$$\text{Substitution 2 index} = A_{814} / (A_{864} + A_{814} + A_{743}) \quad (6)$$

شاخص استخلافی ۱ نشان‌دهنده ساختارهای حلقه بنزنی هستند که یک اتم هیدروژن آن با اتم‌های حلقه بنزنی مشابه در مولکولی دیگر، پیوند دارد و همچنین شاخص استخلافی ۲ نشان‌دهنده ساختارهای بنزنی است که سه اتم هیدروژن آن به اتم‌های حلقه بنزنی ساختار دیگر متصل هستند. در جدول (۳) شاخص‌های ساختاری به‌دست‌آمده برای شش نمونه آسفالتین و مقدار میانگین اندازه‌گیری شده برای هر یک از شاخص‌ها درج شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود میانگین مقادیر شاخص‌های به‌دست‌آمده، برای نمونه‌های آسفالتین با نتایج قبلی مقدار گزارش شده در مرجع [۲۰] هم‌خوانی نزدیک دارد. از سوی دیگر مقادیر هر یک از شاخص‌ها برای نمونه‌های مختلف، نزدیک به یکدیگر است. در این میان شاخص آلیفاتیک نمونه F مربوط به آسفالتین چاه نفتی در میدان رگ سفید شاخص آروماتیک نمونه E مربوط به آسفالتین چاه نفتی میدان رامشیر بیشترین مقدار در مقایسه با نمونه‌های دیگر دارد. دیگر شاخص‌ها برای این دو نمونه نیز در مقایسه با مقادیر به‌دست‌آمده برای دیگر نمونه‌ها، به‌طور نسبی بیشتر است که علت آن را می‌توان تفاوت فرایندهای حرارتی و فیزیکی تشکیل رسوبات آسفالتین در این دو چاه نفتی مرتبط دانست.

جدول (۲) محل بینایی قله‌های جذبی مشاهده شده مربوط به گروه‌های عاملی آسفالتین و همچنین مقایسه آن با مقادیر گزارش شده در مرجع [۲۰] را نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در 2923 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشی کششی نامتقارن C-H در ساختار CH_2 ، قله‌های جذبی در 1700 cm^{-1} مربوط به مدهای کششی C=O در گروه کربوکسیل (COOH--). قله‌های جذبی در 1600 cm^{-1} مربوط به مدهای ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C و قله‌های جذبی در 1373 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی متیل (CH_3) هستند. همان‌گونه که در جدول (۲) پیداست، در بیناب ثبت شده برای بیشتر نمونه‌های آسفالتین، قله‌های جذبی مربوط به گروه‌های عاملی مد ارتعاش کششی مربوط به پیوند (C-O-C) در ساختار مولکولی اثر و همچنین پیوند (C-H) در گروه هیدروژن آلدئید به‌وضوح مشاهده نشدند که دلیل آن را می‌توان ضعیف‌بودن شدت قله این ارتعاشات و به ناکافی بودن قدرت تفکیک‌پذیری و یا ناکافی بودن نسبت سیگنال به نوفه بینایی دستگاه بیناب‌نگار مرتبط دانست. علاوه بر شناسایی و تعیین محل بینایی هر یک از گروه‌های عاملی، با استفاده از قله‌های مشاهده شده، شاخص‌هایی همچون شاخص آروماتیک، شاخص آلیفاتیک، شاخص زنجیره طولی و شاخص‌های استخلافی ۱ و ۲ مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. هر یک از این شاخص‌های یادشده در روابط (۲) الی (۶) تعریف می‌شوند [۱۰].

در این روابط منظور از مشخصه A_x مساحت ناحیه زیر نمودار برای هر قله جذبی در محل بینایی x آن است. در میان شاخص‌های بالا، شاخص آلیفاتیک، انبوهی تمام ترکیبات آلیفاتیک در ساختار مولکولی آسفالتین را بیان می‌کند و این در حالی است که شاخص آروماتیک، تمام حلقه‌های آروماتیک در آسفالتین را نشان می‌دهد. علاوه بر این، شاخص زنجیره بلند کربنی، زنجیره آلکان‌های مستقیم با ۴ اتم کربن یا بیشتر را در آسفالتین معرفی می‌کند.

جدول (۲). مقادیر مشاهده شده بسامد جذبی در هر یک از گروه‌های عاملی آسفالتین

شماره گروه	گروه‌های عاملی	مقادیر میانگین مشاهده شده در بیناب FTIR نمونه‌های مختلف بر حسب (cm ⁻¹)	مقادیر محل بینابی گزارش شده در مرجع [۲۰] بر حسب (cm ⁻¹)
۱	مد ارتعاش خمشی پیوند (C-H) در ساختار آروماتیکی	۷۲۲, ۷۴۴, ۸۱۳, ۸۶۵	۷۲۴, ۷۴۴, ۸۱۴, ۸۶۴
۲	مد ارتعاش کششی پیوند (S=O) در گروه سولفوکسیدها	۱۰۲۹	۱۰۳۰
۳	مد ارتعاش کششی پیوند (C-O-C) در ساختار مولکولی اتر	-	۱۱۰۰
۴	مد ارتعاش خمشی پیوند (C-H) در ساختار آروماتیکی	۱۱۵۸	۱۱۵۹
۵	مد ارتعاش خمشی متقارن پیوند (C-H) در CH ₃	۱۳۷۶	۱۳۷۶
۶	مد ارتعاش متقارن پیوند (C-H) در CH ₂ و نامتقارن در CH ₃	۱۴۵۶	۱۴۶۰
۷	مد ارتعاش کششی پیوند (C=C) در ساختار آروماتیکی	۱۶۰۱	۱۶۰۰
۸	مد ارتعاش کششی پیوند (C=O) در ساختار آروماتیکی	۱۶۹۹	۱۷۰۰
۹	مربوط ترکیبات CO ₂ در هوا	۲۳۵۳	۲۳۵۲
۱۰	پیوند (C-H) در گروه هیدروژن آلدئید	-	۲۷۲۶
۱۱	پیوند نامتقارن (C-H) در CH ₂	۲۸۵۳	۲۸۵۲
۱۲	پیوند نامتقارن (C-H) در CH ₂	۲۹۲۴	۲۹۲۳
۱۳	پیوند نامتقارن (C-H) در CH ₃	۲۹۵۴	۲۹۵۳
۱۴	پیوند (C-H) در ساختار آروماتیکی	۳۰۴۹	۳۰۵۰
۱۵	مربوط به پیوندهای کششی (O-H) و (N-H)	۳۴۲۲	۳۴۳۰

جدول (۳). پارامترهای ساختاری به دست آمده از نمونه‌های آسفالتین

مقدار گزارش شده در مرجع [۲۰]	مقادیر میانگین محاسبه شده	نمونه F	نمونه K	نمونه E	نمونه D	نمونه B	نمونه A
۰/۲۸۳ ± ۰/۰۳۵	۰/۲۰۵ ± ۰/۰۳۱	۰/۲۶	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۲۲	۰/۲۰
۱/۴۴۶ ± ۰/۱۲۳	۱/۳۶۰ ± ۰/۱۸۵	۱/۲۹	۱/۴۳	۱/۵۸	۱/۴۷	۱/۰۴	۱/۳۵
۰/۰۴۶ ± ۰/۰۰۵	۰/۰۵۶ ± ۰/۰۱۲	۰/۰۴۷	۰/۰۶۸	۰/۰۷۵	۰/۰۵۷	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵
۰/۴۸۳ ± ۰/۰۳۲	۰/۳۲۳ ± ۰/۰۲۸	۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۲۸	۰/۳۲	۰/۳۵	۰/۳۴
۰/۳۰۳ ± ۰/۰۲۸	۰/۲۸۸ ± ۰/۰۴۹	۰/۳۴	۰/۲۲	۰/۲۴	۰/۲۹	۰/۳۴	۰/۳۰

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله ساختار مولکولی نمونه‌های آسفالتین چند میدان نفتی مورد مطالعه بینابی قرار گرفتند. دیده شده است که بیناب-نگاری رامان و ثبت بیناب‌هایی با توان تفکیک بینابی بالا با این روش، در شناسایی ساختار و نیز تخمین شاخص‌های مولکولی آسفالتین قابل توجه است. در تحلیل بینابی نتایج رامان در این مقاله، در تطابق با آنچه صراحتاً در مرجع [۲۱] گزارش شده است، دیده می‌شود که استفاده از سه تابع گاوسی در سه ناحیه بینابی (D₁, G* و G)، منجر به تخمین مقدار قطر حلقه آروماتیکی مولکول‌های آسفالتین (L_a) با خطای کمتری نسبت به

دیگر روش‌ها می‌شود. شایان ذکر است برای اندازه‌گیری دقیق‌تر مقادیر یادشده، ثبت بیناب‌هایی با قدرت تفکیک بینابی بالا و نسبت سیگنال به نوفه مناسب، ضروری است. علاوه بر بیناب-نگاری رامان، استفاده از نتایج بیناب‌نگاری فروسرخ نمونه‌های

آسفالتین، امکان شناسایی گروه‌های عاملی و همچنین مطالعه شاخص‌های آروماتیکی و آلیفاتیک، شاخص‌های استخلافی ۱ و ۲ نمونه‌های آسفالتین را فراهم می‌آورد. نشان داده شده است که نمونه‌های متفاوت آسفالتین مورد مطالعه در این گزارش، از لحاظ ساختار مولکولی مشابه یکدیگرند و میانگین مقادیر به دست آمده‌ی شاخص‌های فوق برای نمونه‌های آسفالتین در این مقاله، در تطابق بسیار نزدیک با مقادیر گزارش شده قبلی است. روش‌های دیگری نیز همچون ثبت الگوی پراش پرتو ایکس، بیناب‌نگاری جرمی لیزر - پایه و نیز روش‌های مختلف بیناب-نگاری پرتو ایکس برای بررسی دقیق‌تر ساختار شیمیایی و فیزیکی نمونه‌های آسفالتین پیشنهاد می‌شوند. آسفالتین از جمله ترکیبات پیچیده کربنی محسوب می‌شود که شناخت ساختار مولکولی آن توسط تکنیک‌های مختلف تشدید مغناطیسی هسته (NMR) امکان‌پذیر است [۱۴ و ۲۳-۲۷]. بیناب‌نگاری تشدید مغناطیس هسته یک‌بعدی و دوبعدی نمونه‌های آسفالتین منجر به شناخت دقیق ساختار شیمیایی آسفالتین می‌شود. بیناب‌نگاری

۵- مراجع

- [1] E. W. Moore, C. W. Crowe, and A. R. Hendrickson, "Formation effect and prevention of asphaltene sludges during stimulation treatments," *J. Pet. Technol.*, vol. 17, no. 09, pp. 1023-1028, 1965.
- [2] E. Hong, and P. Watkinson, "A study of asphaltene solubility and precipitation," *Fuel*, vol. 83, no. 14-15, pp. 1881-1887, 2004.
- [3] T. Tavassoli, S. M. Mousavi, S. A. Shojaosadati, and H. Salehizadeh. "Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples," *Fuel*, vol. 93, pp. 142-148, 2012.
- [4] H. Groenzin, and O. C. Mullins, "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources," *Energy & Fuels*, vol. 14, no. 3, pp. 677-684, 2000.
- [5] K. Karan, A. Hammami, M. Flannery, and B. Artur Stankiewicz, "Evaluation of asphaltene instability and a chemical control during production of live oils," *Pet. Sci. Technol*, vol. 21, no. 3-4, pp. 629-645, 2003.
- [6] R. B. De Boer, K. Leerlooyer, M. R. P. Eigner, and A. R. D. Van Bergen, "Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors," *SPE Production & Facilities*, vol. 10, no. 01, pp. 55-61, 1995.
- [7] S. A. Shedid, "An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 42, no. 1, pp. 57-70, 2004.
- [8] A. E. Pomerantz, M. R. Hammond, A. L. Morrow, O. C. Mullins, and R. N. Zare. "Two-step laser mass spectrometry of asphaltenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 23, pp 7216-7217, 2008.
- [9] F. S. AlHumaidan, A. Hauser, M. S. RANA, H. M. Lababidi, and M. Behbehani, "Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study," *Fuel*, vol. 150, pp. 558-564, 2015.
- [10] A. Permanyer, L. Douifi, N. Dupuy, A. Lahcini, and J. Kister, "FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils," *Fuel*, vol. 84, no. 2-3, pp. 159-168, 2005.
- [11] W. A. Abdallah, and Y. Yang, "Raman spectrum of asphaltene," *Energy & fuels*, vol. 26, no. 11, pp. 6888-6896, 2012.
- [12] S. I. Andersen, J. Oluf Jensen, and J. G. Speight, "X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes," *Energy & fuels*, vol. 19, no. 6, pp. 2371-2377, 2005.
- [13] D. W. Mayo, F. A. Miller, and R. W. Hannah, "Course notes on the interpretation of

تشدید مغناطیسی هسته پخشی^۶ به‌خوبی در تعیین وزن و اندازه مولکولی آسفالتین می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۲۷]. این روش برای شناخت ساختار مولکولی نمونه آسفالتین مورد مطالعه در این مقاله، انجام نشده است. اما گزارش‌های منتشر شده، حاکی از آن است که استفاده از بیناب‌نگاری تشدید مغناطیسی هسته در محاسبه میانگین اندازه طول صفحات آروماتیک آسفالتین در تطابق بسیار نزدیک به مقادیر گزارش شده با استفاده از روش‌های بیناب‌نگاری رامان و مطالعه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های آسفالتین است [۲۳ و ۲۶].

اطلاعات ساختاری دیگری از آسفالتین در کنار روش‌های اشاره شده در بالا، با استفاده از کروماتوگرافی گازی، بیناب‌نگاری جرمی و یا ترکیبی از هر دو روش حاصل می‌شوند. این روش‌ها بیشتر در شناسایی و تحلیل عنصری ترکیبات آسفالتین سودمند است و بر خلاف روش‌های بیناب‌نگاری رامان، مطالعه پراش الگوی پرتو ایکس و بیناب‌نگاری تشدید مغناطیسی هسته با دقت کمتری در تعیین طول صفحات آروماتیکی و شاخصه‌های دیگر ساختاری مولکول بکار برده می‌شوند. ترکیبات عنصری آسفالتین در مراجع مختلفی گزارش شده‌اند [۲۸-۳۰].

در مقایسه با روش‌های بالا، با توجه به ساختار کریستالی و ترکیبات آلی مولکول آسفالتین، بیناب‌نگاری رامان این ترکیبات به دلایل متعددی دارای مزیت است. با این روش، در بازه زمانی بسیار کوتاه و نیز بدون نیاز به انجام مراحل پیچیده نمونه‌سازی، بیناب رامان به‌ویژه با به‌کارگیری تکنولوژی‌های جدید لیزری [۳۱] قابل ثبت است. از سوی دیگر این روش در مقایسه با روش‌های دیگر، یک روش غیرمخرب محسوب می‌شود. استفاده از این روش با توجه به خاصیت اثر انگشتی بیناب بسیاری از ترکیبات مولکولی، می‌تواند به‌عنوان ابزاری برای شناسایی بسیاری از ترکیبات آلی و غیرآلی بکار برده شود. از این‌رو، مشخصه‌یابی ساختار پیچیده مولکولی نمونه‌های آسفالتین چاه‌های نفت جنوب غربی ایران با استفاده از روش بیناب‌نگاری رامان قابل توجه است. روش‌های بیناب‌نگاری فروسرخ و رامان برای شناسایی دقیق ساختار مولکولی و مشخصه‌های دیگر آسفالتین و تشخیص خط لیزر مناسب برای گسست پیوندهای مولکولی آسفالتین در رفع و جلوگیری از رسوب‌زایی آسفالتین روشی کارآمد و مفید است. مطالعه تغییرات ساختار مولکولی و کریستالی آسفالتین قبل و بعد از تابش‌دهی لیزری نمونه‌ها با ثبت و تحلیل بیناب رامان در مقایسه با روش‌های دیگر به‌آسانی و با سرعت بیشتری قابل بررسی است.

⁶ Diffusion NMR

- Physics conference of Iran, University of Tabriz. Tabriz. 26-29 August. 2019. . (In Persian)
- [23] S. Ok, T.K. Mal, "NMR spectroscopy analysis of asphaltenes", *Energy & Fuels*. Vol. 33, no. 11, pp. 10391-10414, 2019.
- [24] N.V. Lisitza, D.E. Freed, P.N Sen, Y.Q Song, "Study of asphaltene nanoaggregation by nuclear magnetic resonance (NMR)", *Energy & Fuels*, Mar Vol. 23, no. 3, pp. 1189-1193, 2009.
- [25] J.P. Vuković, P. Novak, T. Jednačak, "NMR Spectroscopy as a Tool for Studying Asphaltene Composition", *Croatica Chemica Acta*, vol. 92, no. 3, pp. 323-329, 2019
- [26] T. Fergoug and Y. Bouhadda, "Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from ^1H & ^{13}C NMR analysis", *Fuel*, vol. 115, pp.521-526, 2014.
- [27] E. Durand, M. Clemancey, A.A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, J. M. Lancelin, " ^1H diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) nuclear magnetic resonance (NMR) as a powerful tool for the analysis of hydrocarbon mixtures and asphaltenes". *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2604-2610, 2008.
- [28] M. Nali, V. Calemma, and L. Montanari, "Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of asphaltene fractions. *Organic mass spectrometry*", vol. 29, no. 11, pp. 607-614, 1994.
- [29] R. Doherty, S. Rezaee, S. Enayat, M. Tavakkoli, and F.M. Vargas, "Crude oil and asphaltene characterization. In *Asphaltene Deposition*", CRC Press, pp. 15-72, 2018.
- [30] H. Khalifa, A.A. Ahmed, A. Abusaediyah, A. Yousuf, and S. Grimida, "Gas chromatography-mass spectrometry (gc-ms) in organic geochemical investigation of crude oils from kikinda and velebit fields in Serbia", *International Journal of Research-Granthaalayah*, vol. 5, no. 6, pp. 550-560, 2017.
- [31] M.Aliannezhadi, F.Shahshahani, V.Ahmadi, "Analysis of Raman QWS-DFB Fiber Laser Considering Nonlinear SPM and XPM Effects", *Scientific Journal of Applied Electromagnetics*, vol. 2, no. 4, pp. 43-47, 2016. (In Persian)
- infrared and Raman spectra. John Wiley & Sons", 2004.
- [14] W. Abdallah, A. E. Pomerantz, B. Sauerer, O. C. Mullins, and J. Buiting, "Asphaltene chemistry across a large field in Saudi Arabia," In *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference. OnePetro*, 2017.
- [15] R. A. Parker, B. C. Gahan, R. M. Graves, B. Samih, X. Zhiyue, and C. B. Reed, "Laser drilling: effects of beam application methods on improving rock removal," In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro*, 2003.
- [16] B. C. Gahan, R. A. Parker, S. Batarseh, H. Figueroa, C. B. Reed, and Z. Xu, "Laser drilling: determination of energy required to remove rock," In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro*, 2001.
- [17] F. Tuinstra, and J. Lo Koenig, "Raman spectrum of graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126-1130, 1970.
- [18] R. Rana, S. Nanda, A. MacLennan, Y. Hu, J. A. Kozinski, and A. K. Dalai, "Comparative evaluation for catalytic gasification of petroleum coke and asphaltene in subcritical and supercritical water," *J. Energy Chem.*, vol. 31 pp. 107-118, 2019.
- [19] Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, and M. Daou, "Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction," *Fuel*, vol. 86, no. 12-13, pp. 1855-1864, 2007.
- [20] A. Hemmati-Sarapardeh, B. Dabir, M. Ahmadi, A. H. Mohammadi, and M. M. Husein, "Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation." *J. Mol. Liq.*, vol. 264, pp. 410-424, 2018.
- [21] F.S. AlHumaidan, and M.S .Rana, "Determination of asphaltene structural parameters by Raman spectroscopy" *J. Raman. Spectrosc.* 52, no. 11, pp.1878-1891,2021.
- [22] R. Izan, M. A. Haddad, A. Behjat, "Crystalline structure characterization of Asphaltene using X-ray diffraction (XRD) analysis", *Proceeding of Annual*