



Experimental Study of the Effects of Heating Type on the Oil Produced from Iranian Oil Shale Samples

Hassan Naderi¹, Ali Shekarifard² and Jaber Taheri-Shakib³

1. Petroleum Department, Kish International Campus, University of Tehran, Kish, Iran

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

3-Department of Research and Technology of the Rock and Fluid Reservoirs, Research Institute of Petroleum Industry, (RIPI), Tehran, Iran

ashekary@ut.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2023.4951.3206

Received: October/18/2022

Accepted: February/13/2023

Introduction

If oil shale is heated, it produces a fluid like a hydrocarbon [1]. In fact, oil shale is defined as an unconventional reservoir of hydrocarbons, and it is predicted that the shale oil produced from these sources is more than four times the proven oil reserves in the whole world [2]. Regardless of the production processes of shale oil, the properties of shale oil cannot be used in any industries for many reasons, including high viscosity, high amounts of impurities such as sulfur, nitrogen, oxygen, heavy metals, etc., and the high percentage of asphaltene compounds. In such a way, their extraction and transportation are challenging and complicated, and their price in world markets is much lower than light crude oil [3].

Materials and Methods

30 g of oil shale samples of oil shale formations located in the Qalikh Mountain were used in each stage of the experiments [4]. This value is the minimum value that can be used to analyze tests related to oil produced from oil shale or so-called shale oil. The oil shale samples are irradiated once with conventional heating and once with the use of microwaves to extract the produced shale oil from them. For this purpose, the Fisher assay developed with microwaves and conventional heating was used. A schematic of this device is shown in Figure 1. First, we put the powdered oil shale samples under microwave radiation at various

powers and measured the temperature of the oil shale in different time intervals. Based on the temperatures recorded for the microwave-irradiated samples, the oil shale samples are subjected to conventional heating with the same heating interval. All efforts were made to reach the same temperatures under microwave radiation, which sometimes may have a slight difference. In all oil shale samples, 2% by weight of activated carbon was added to increase the absorption coefficient and uniform heating distribution. The process of microwaves and conventional heating in the device is entirely in a state where the entire device is saturated with helium gas. After the path to the gas meter is saturated with helium, the microwave heating process is carried out in the mentioned time intervals under the frequency of 2.45 GHz. As a result of heating the oil shale samples, the produced gas enters the gas meter. As a result of cracking, the amount of shale oil entered the collector container after being cooled by the cooling system. The amount of saturated, aromatic, resin and asphaltene compounds (SARA) of shale oil was determined at each stage (ASTM D-4124 and IP-143 methods). The elemental compounds of produced shale oil, including their carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen elements, were measured using the Vario Max-CHNS elemental device (ASTM D5453) - (ASTM D4294). Also, some compounds, bands, and bonds of the produced shale oil were determined using the Fourier transform infrared (FTIR) method.

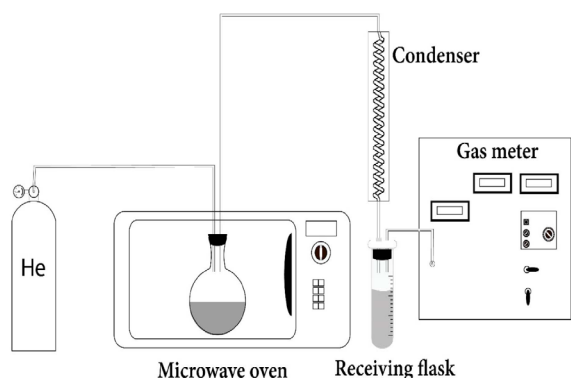


Fig. 1 Schematic of Modified fisher Assay by microwave Radiation.

Results and Discussion

The results related to the amount of shale oil produced for different oil shale samples are shown in Figure 2. As can be seen in all the samples, the oil shale samples that have been exposed to microwave radiation show the highest efficiency in shale oil production. By Microwave heating in sample M1 to C1 10.6% by weight Improved the recovery (12.6 °C/min), for sample M2 to C2 (19.9 °C/min) improving of Oil production increased to 31.1% and, and finally shale oil produced decreases to 16.27% by weight with heating rate to 27 °C/min in sample M3, There is an optimal temperature for the maximum yield of shale oil produced in oil shale samples under microwave radiation.

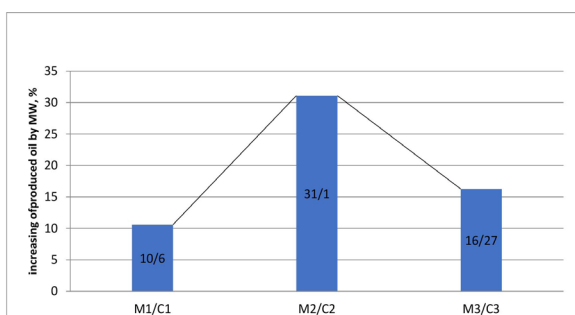


Fig. 2 Improved oil Production by Micro wave heating Vs. Convention

Figure 3 show SARA Analysis of sample 1 in microwave and convention heating, The result show that asphaltene and aromatic content more reduced by micro wave heating and Resin content increase due convention heating. Saturated content no change.

Figure 4 show SARA Analysis of sample 2 in microwave and convention heating, The result show that asphaltene content more reduced by micro wave heating and Saturated content increase due convention heating. Resin and Aromatic content no change.

Figure 5 show SARA Analysis of sample 3 in microwave and convention heating, The result show that asphaltene content more reduced by micro wave heating and Saturated content increase due convention heating. Resin and Aromatic content near to unchanged.

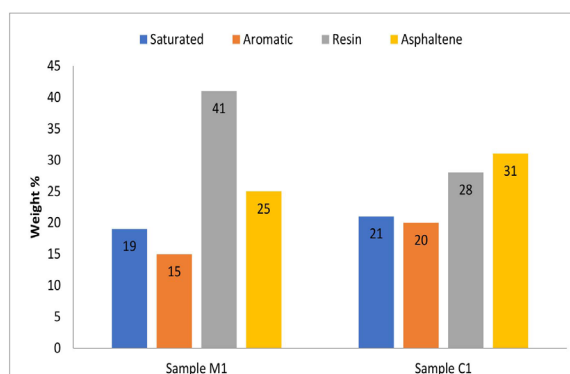


Fig. 3 SARA Analysis of sample 1 in microwave and convention heating.

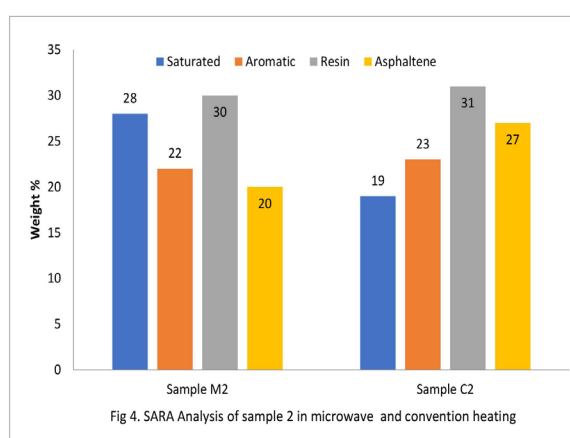


Fig. 4 SARA Analysis of sample 2 in microwave and convention heating

Fig. 4 SARA Analysis of sample 2 in microwave and convention heating.

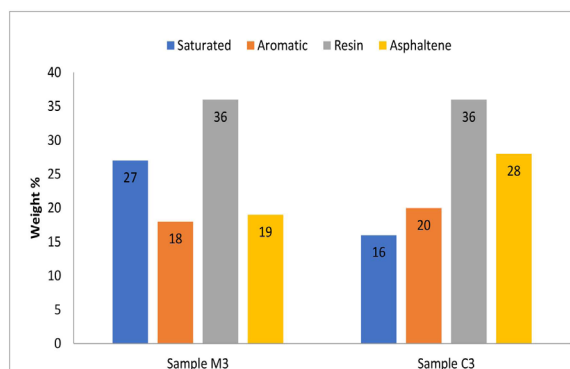


Fig. 5 SARA Analysis of sample 3 in microwave and convention heating.

Conclusions

Based on the results of this study, pyrolysis of oil shale using microwaves has a higher efficiency from the point of view of the amount of shale oil produced than pyrolysis with conventional heating.

In shale oil production from oil shales, by using microwaves, the amount of shale oil and properties of it dependent to power and time of process. In fact, in the pyrolysis of oil shale by microwaves, there is an optimal heating rate for the maximum amount of shale oil production with high quality of produced oil. In the other form there is a optimum rate of heating for more production and upgrading of produced oil by mi-

microwave heating, but in normal heating with increased of temperature reduced the saturated content and increased the resin.

References

1. Crawford, P., Biglarbigi, K., Dammer, A., & Knaus, E. (2008). Advances in world oil-shale production technologies. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, SPE-116570, doi.org/10.2118/116570-MS.
2. Dyni, J. R. (2006). Geology and resources of some world oil-shale deposits, Oil Shale, Scientific Investigations Report 2005-5294, 1-47.
3. Qian, J., Wang, J., & Li, S. (2003). Oil shale development in China, Oil shale, 20(3; SUPP), 356-359, doi.org/10.1016/j.coal.2009.02.001.
4. Shekarifard, A., Darybandeh, M., Rashidi, M., Hajian, M., & Roth, J. (2019). Petroleum geochemical properties of the oil shales from the Early Cretaceous Garau Formation, Qalikh, Zagros Mountains, IRAN, International Journal of Coal Geology, 206, 1-18, doi.org/10.1016/j.coal.2019.03.005.
5. Ala, M. A., Kinghorn, R.R.F., & Rahman, M. (1980). Organic geochemistry and source rock characteristics of the Zagros Petroleum Province, Southwest Iran, Journal of Petroleum Geology, 3(1), 61-89, doi.org/10.1111/j.1747-5457.1980.tb01004.x.

بررسی روش‌های حرارت‌دهی بر روی مقدار و کیفیت نفت تولیدی از نمونه شیل نفتی ایران

حسن نادری^۱، علی شکاری فرد^{۲*} و جابر طاهری شکیب^۲

۱- گروه مهندسی نفت، پردیس بین‌المللی کیش، دانشگاه تهران، کیش، ایران

۲- انستیتو نفت، دانشگاه تهران، ایران

۳- پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴

چکیده

افزایش استحصال و ارتقاء کیفیت نفت تولیدی یکی از موضوعات بسیار مهم و چالش برانگیز در بهره‌برداری از شیل‌های نفتی می‌باشد. در این مطالعه به بررسی و ارزیابی نرخ حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی بر روی مقدار و کیفیت نفت-شیل تولیدی از مخزن قالی کوه ایران پرداخته شده است. بدین منظور چند نمونه شیل نفتی با استفاده از فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو در بسامد ۲۴۵۰ kH، تحت حرارت‌دهی در توان‌های ۶۵۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ W تا دمای نهایی ۷۰۰ °C (دمای کک شدگی) قرار گرفت. مقدار و ترکیبات نفت-شیل‌های تولید شده با امواج مایکروویو مورد بررسی واقع شدند و در ادامه نتایج با مقادیر استحصالی از روش حرارت‌دهی معمولی مقایسه گردیدند. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد نفت تولید شده در فرایند حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو در تمامی نرخ‌های حرارتی بیش از حرارت‌دهی معمولی است. در حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی میزان نفت تولید شده کاهش یافته است، ولی در حرارت‌دهی با امواج مایکروویو روندی افزایش و کاهش دارد. در نفت تولیدی با امواج مایکروویو، با افزایش نرخ حرارت‌دهی ترکیبات آسفالتین کاهش و ترکیبات اشباع افزایش می‌یابد. در حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی ترکیبات اشباع و آسفالتین کاهش و ترکیبات رزین افزایش می‌یابد. مقادیر ترکیبات آروماتیکی نیز دارای نوسان است. در نفت-شیل‌های تولیدی با استفاده از امواج مایکروویو بیشترین گوگردزدایی مشاهده می‌شود، در حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی مقادیر سولفور و نیتروژن، کاهش و اکسیژن افزایش یافته است. براساس نتایج حاصل از طیف روش تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR نفت-شیل‌های تولیدی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی در هنگام استفاده از امواج مایکروویو علاوه بر حضور ترکیبات هیدروکسیلی، افزایش ترکیبات آلیفاتیکی نیز مشاهده می‌گردد. اما در حرارت‌دهی معمولی چنین پدیده‌ای مشاهده نگردید. استفاده از فن‌آوری مایکروویو نه تنها سبب افزایش بازدهی تولید نفت از نمونه شیل‌های نفتی می‌گردد، بلکه ارتقاء کیفیت آن را نیز به دنبال دارد.

کلمات کلیدی: شیل نفتی، مایکروویو، پیرولیز، نفت شیل، ارتقاء کیفیت، قالی کوه لرستان.

*مسئول مکاتبات

ashekary@ut.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4951.3206)

مقدمه

مخازن نامتعارف هیدروکربنی قسمت اعظمی از ذخایر نفت و گاز جهان را تشکیل می‌دهند که مخازن شیل- نفتی از مهمترین آنها محسوب می‌باشند. شیل‌های نفتی سنگ‌های رسوبی غنی از کربون هستند که نابالغ بوده و به سنگ منشاء شناخته می‌شوند. هیدروکربور موجود در این سنگ‌ها تحت فشار و دمای زمین طی سال‌ها به نفت بالغ تبدیل می‌شوند و به مخازن تولیدی مهاجرت می‌نمایند. امروزه سنگ‌های منشاء طی فرآیند حرارت‌دهی قادر به تولید نفت-شیل^۱ می‌باشند. در واقع، شیل‌های نفتی سنگ‌های رسوبی ریز دانه غنی از ماده آلی می‌باشند که با بهره‌گیری از فناوری‌های پیرولیز، هیدروژناسیون^۲ و انحلال حرارتی^۳ امکان استخراج نفت از این منابع حاصل می‌گردد [۱]. پیش‌بینی شده که نفت تولیدی از این منابع بیش از چهار برابر ذخایر نفت ثابت شده در جهان باشد [۲]. صرف‌نظر از فرایندهای تولید نفت-شیل، خواص نفت شیل به دلایل متعدد از جمله گرانبوی بالا، مقادیر بالای ناخالصی نظیر گوگرد، نیتروژن، اکسیژن، فلزات سنگین و درصد بالای ترکیبات آسفالتین، تقریباً در اکثر مواقع از کیفیت پایینی برخوردار است. نه تنها استحصال و انتقال آنها بسیار سخت و پیچیده است، بلکه قیمت آن در بازارهای جهانی نیز به مراتب کمتر از نفت خام سبک است [۳].

مطالعه ترکیبات و اجزاء مختلف شیمیایی نفت-شیل یک گام مهم و اساسی در فرایند ارتقاء کیفیت نفت-شیل می‌باشد. ارزیابی کاربرد بالقوه این نفت-شیل‌ها برای اهداف مختلف بسیار حائز اهمیت است. اما دشوارترین مانع استفاده از شیل‌های نفتی، فرآیند تولید نفت از شیل‌های نفتی است، که به مقدار زیادی انرژی نیازمند است [۴]. علاوه براین، انتقال حرارت دقیق و شرایط حرارت‌دهی برای رسیدن به بالاترین بازدهی و کیفیت نفت

شیل حائز اهمیت می‌باشد. خاکستر و گاز نیز در اثر شکست حرارتی شیل نفتی به همراه نفت تولید می‌شوند [۵]. با استفاده از عملیات حرارتی شیل‌های نفتی می‌توان تعدادی محصولات نفتی مفید به‌منظور سوخت وسایل حمل و نقل و صنایع پتروشیمی تولید نمود. از محصولات گازی به‌دست آمده نیز پس از گوگردزدایی^۴ و هیدروژناسیون می‌توان به عنوان سوخت برای گرم کردن استفاده کرد [۶]. در سال‌های اخیر، روش‌های پیرولیز جدید به‌منظور تولید نفت از شیل‌های نفتی ارائه شده است [۷]. ژو و همکاران نشان دادند که در صورتی که در نمونه شیل نفتی، نسبت آب/شیل نفتی معادل ۳ باشد، در این صورت در دمای ۳۶۵ می‌توان بیشترین مقدار نفت-شیل را استخراج نمود که این مقدار در درصدهای مختلف متفاوت می‌باشد. این در حالی است که براساس آزمایشات صورت گرفته توسط ژو و همکاران، نفت-شیل زمانی تولید می‌گردد که دما به بالاتر از ۳۶۶-۴۸۶ °C برسد. حرارت‌دهی با امواج میکروویو نسبت به حرارت‌دهی معمولی دارای مزایایی نظیر صرفه‌جویی در انرژی، زمان، حرارت‌دهی یکنواخت و همچنین حرارت‌دهی انتخابی می‌باشد که طی آن برخی مواد را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهند [۸]. پیرولیز شیل‌های نفتی با استفاده از امواج میکروویو به شدت زمان واکنش را کم نموده و باعث افزایش قابل توجه بهره‌وری انرژی می‌شود [۹]. بهره‌گیری از فناوری امواج الکترومغناطیس در صنعت نفت در چند سال اخیر بسیار توسعه یافته و بسیاری از شرکت‌های مطرح دنیا درصدد استفاده از این فناوری می‌باشند [۱۰]. تغییراتی که تابش میکروویو در خواص دی‌الکتریک شیل‌های نفتی به‌وجود می‌آورد کاملاً متفاوت از حرارت‌دهی معمولی می‌باشد که می‌تواند به دلیل سنیتیک

1. Shale Oil
2. Hydrogenation
3. Thermal Dissolution
4. Desulphurization

ایران با استفاده از امواج مایکروویو در نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف پرداخته شده است. همچنین با حرارت‌دهی معمولی در فرآیند پیرولیز مقایسه شده است.

بسیاری از مطالعات ژئو شیمیایی اخیر بیانگر وجود پتانسیل خوب نفت-شیل در نقاط مختلف ایران می‌باشد. [۲۰-۲۴]. این مطالعات نشان می‌دهد بهترین کیفیت سنگ مخزنی شیل در قالی کوه لرستان از رشته کوه زاگرس در جنوب غربی ایران قرار دارد. سازندهای سرگلو (ژوراسیک میانی) و گرو (کرتاسه زیرین) با ضخامت و حجم قابل قبول دیده شده است

خلاصه مشخصات نمونه‌های استفاده شده در **جدول ۱** آورده شده است. وجود TOC بالا بیانگر غنای زیاد مواد هیدروکربوری می‌باشد. انتخاب این نمونه‌ها به دلیل محدودیت در فیشر^۵ ساخته شده و حجم نمونه مورد نیاز جهت آنالیز نمونه‌های نفت تولیدی بود.

روش انجام آزمایشات

طراحی آزمایشات با استفاده از روش تاگوچی برای پارامترهای مختلف انجام گردید. با توجه به کم بودن نمونه با مشخصات یکسان از ترکیب پودر سه نمونه ذکر شده در **جدول ۱** استفاده شد و جهت اعتماد سنجی آزمایش‌ها یک بار تکرار گردید. در هر مرحله از آزمایش ۳۰ g نمونه شیل نفتی سازند سرگلو واقع در قالی کوه لرستان مورد استفاده قرار گرفته است.

شیمیایی رقابتی^۱ متفاوت در دو فرایند باشد [۱۱]. از طرفی مایکروویو سبب بهبود آسیاب‌پذیری^۲ شیل‌های نفتی می‌گردد که می‌تواند به دلیل تغییرات ماتریکس شیل نفتی یا تغییرات فاز رطوبتی در داخل ساختار شیل نفتی باشد [۱۲]. فیزیک این مسئله اکثراً مربوط به توانایی جذب امواج مایکروویو و ضریب انبساط حرارتی مواد معدنی^۳ شیل‌های نفتی است [۱۳]. بررسی افزایش فشار منفذی آب در اثر تابش امواج الکترومغناطیسی توسط چن و همکاران [۱۴] انجام گردیده است. آنها نشان دادند که حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر برای تولید هیدروکربن‌های سبک در مخازن شیل نفتی به کار گرفته شود، چرا که آب منفذی به وسیله تابش مایکروویو، به سرعت گرم شده و فشار متناسب با آن افزایش می‌یابد که ساز و کار بسیار مؤثری برای شکست سنگ است. برخی از محققان اعتقاد دارند که تأثیر مایکروویو بر روی شیل‌های نفتی به منظور تولید نفت شیل علاوه بر خواص دی الکتریک [۱۵] به حضور آب در ماتریکس [۱۶]، دمای شیل نفتی [۱۷] و میزان نفوذ امواج در ساختار شیل نفتی [۱۸] نیز بستگی دارد. تابش مایکروویو به دلیل سازوکار گرمایش انتخابی و حجمی^۴ سبب افزایش مقدار نفت تولیدی، همراه با کاهش عناصر گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و افزایش هیدروکربن‌های سبک و در نتیجه سبب ارتقاء کیفیت نفت تولیدی نیز می‌گردد [۱۹]. در این مطالعه به بررسی تولید و کیفیت نفت تولیدی از نمونه شیل‌های نفتی

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های استفاده شده آزمایش راک ول

TOC (%)	S ₁ (mg/g)	S ₂ (mg/g)	S ₃ (mg/g)	T _{max} (°C)	(%) MINC	نمونه	سازند	ناحیه
۶/۶۱	۱/۹۵	۱۰۲/۰۱	۰/۵۴	۶۴۴	۹	GH-T15-06	سرگلو	سم چال
۲۱/۷۵	۱/۴۷	۹۳/۳۶	۳/۳۱	۰۴۴	۶/۷۶	GH-T50-04	سرگلو	دره ناک
۲۱/۴۲	۲/۰۹	۱۰۹/۵۵	۱/۹	۳۴۴	۵/۸	GH-T41-09	سرگلو	پیر بادوش

1. Competitive chemical kinetics

2. Grindability

3. Thermal Expansion Coefficient of Minerals

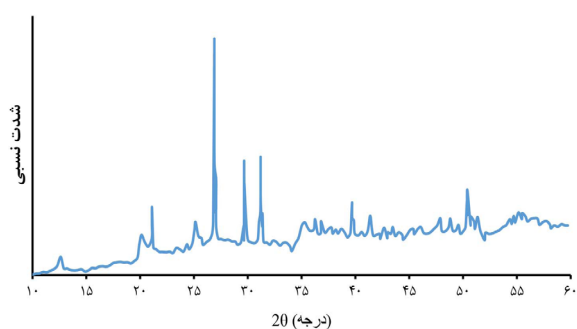
4. Selective and Volumetric Heating

5. Fischer Assay

سولفور، نیتروژن و اکسیژن آنها نیز با استفاده از دستگاه Vario Max-CHNS elementar اندازه‌گیری شدند (ASTM D5453-ASTM D4294). همچنین برخی ترکیبات و باندها و پیوندهای نفت شیل تولیدی نیز با استفاده از روش تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ (FTIR) تعیین گردیده‌اند.

آنالیز نتایج

شکل ۲ طیف پراش اشعه ایکس^۴ نمونه شیل نفتی حاوی محتوای آلی و کانی‌های معدنی را نشان می‌دهد. کلسیت، دولومیت، کوارتز همراه با کانی‌های رسی کائولینیت، موسکویت و آنکريت اصلی‌ترین کانی‌های سازنده فاز کریستالی شیل نفتی می‌باشند.

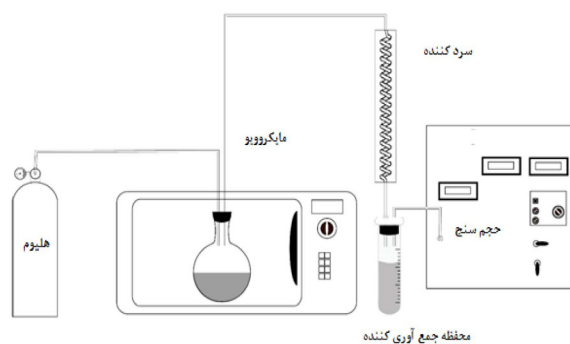


شکل ۲ طیف XRD نمونه شیل نفتی مورد مطالعه.

شکل ۳ طیف FTIR نمونه شیل نفتی را نشان می‌دهد. براساس انطباق نتایج **شکل‌های ۲ و ۳**، درصد فراوانی عناصر در شیل نفتی در **جدول ۲** آورده شده است.

نتایج مقدار نفت-شیل تولیدی حاصل از نمونه‌های شیل-نفتی با نرخ‌های حرارت‌دهی متفاوت از نظر حرارت‌دهی با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در **جدول ۳** آورده شده است. نتایج مربوط به مقدار نفت شیل تولیدی برای نمونه‌های مختلف شیل‌های نفتی در **جدول ۳** آورده شده است.

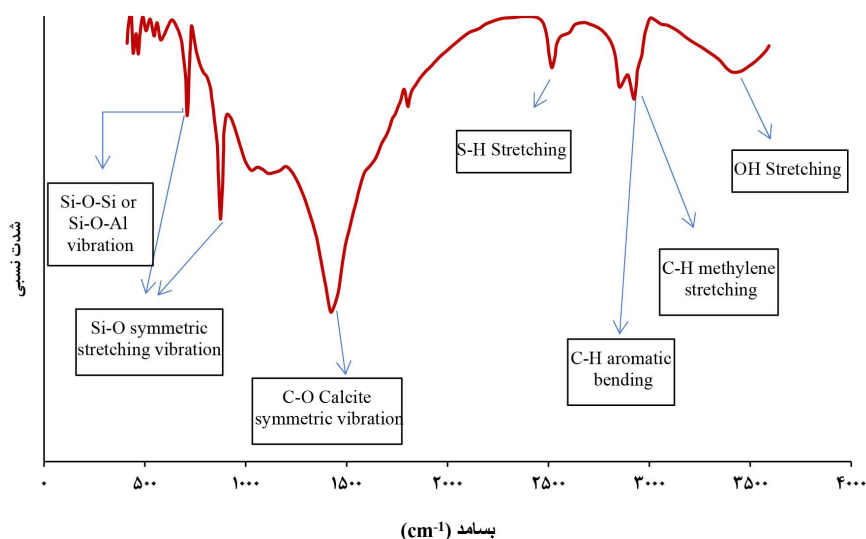
نمونه‌های شیل نفتی یکبار با حرارت‌دهی معمولی و یکبار نیز با استفاده از امواج مایکروویو تحت تابش قرار می‌گیرند تا نفت-شیل تولیدی از آنها استحصال گردد. برای این منظور از دستگاه فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی استفاده شد. شماتیکی از این دستگاه در **شکل ۱** آورده شده است. ابتدا نمونه شیل نفتی پودر شده را تحت تابش امواج مایکروویو در توان‌های ۶۵۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ W قرار می‌دهیم و در بازه‌های زمانی مختلف دمای شیل نفتی را اندازه‌گیری می‌کنیم.



شکل ۱ شماتیکی از دستگاه فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی.

براساس دماهای ثبت شده برای نمونه‌های تحت تابش امواج مایکروویو، نمونه‌های شیل نفتی تحت حرارت‌دهی معمولی با همان نرخ حرارت‌دهی قرار می‌گیرند. هدف رسیدن به همان دماهای تحت تابش مایکروویو بود که بعضاً احتمال داشت اختلاف اندکی نیز وجود داشته باشد. بعد از آنکه کل مسیر تا حجم سنج^۱ به وسیله هلیوم اشباع گردید، فرایند حرارت‌دهی مایکروویو در بازه‌های زمانی گفته شده تحت بسامد ۲/۴۵ GHz انجام می‌گیرد. در اثر حرارت‌دهی نمونه‌های شیل نفتی، گاز خروجی وارد حجم سنج می‌شود. مقدار نفت خروجی نیز در اثر شکست حرارتی پس از خنک‌شدن توسط سیستم خنک‌کننده وارد ظرف جمع‌آوری کننده^۲ گردیده است. مقدار ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین (SARA) نفت-شیل در هر مرحله تعیین گردیدند (ASTM D-4124 و IP-143). میزان ترکیبات عنصری نفت-شیل‌های تولیدی شامل عناصر کربن،

1. Gas Meter
2. Receiving Flask
3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
4. X-Ray Diffraction



شکل ۳ طیف FTIR نمونه شیل نفتی مورد مطالعه

جدول ۲ درصد فراوانی عناصر در ساختار شیل نفتی

کربن	اکسیژن	آلومینیوم	سیلیسیوم	گوگرد	کلسیم	آهن
۲۶/۹۲۷	۳۸/۲۱۵	۱/۰۷۸	۳/۵۳	۴/۵	۲۴/۳۱۸	۱/۴۳۲

جدول ۳ نمونه‌های شیل نفتی تحت حرارت‌دهی

نمونه	نوع حرارت‌دهی (توان اسمی)	دمای نهایی (°C)	زمان حرارت‌دهی (min)	درصد وزنی نفت تولیدی
M1	مایکروویو W 650	۷۰۷	۵۶	۵/۲
M2	مایکروویو W 900	۷۱۹	۳۶	۹/۵
M3	مایکروویو W 1200	۷۳۱	۲۷	۵
C1	معمولی	۷۱۰	۵	۴/۷
C2	معمولی	۷۲۰	۳۵	۵/۴
C3	معمولی	۷۳۰	۲۵	۳/۴

میزان بازدهی نفت-شیل تولیدی در نمونه‌های شیل نفتی تحت تابش امواج مایکروویو وجود دارد. در واقع در دماهای پایین نفت-شیل که هنوز بخار نشده، می‌تواند در طی فرایند کک‌سازی^۱ به چار^۲ تبدیل شود و فرایند پیرولیز به‌طور کامل صورت نگیرد که در این صورت بازدهی نفت-شیل تولیدی پایین خواهد بود [۲۵]. از سوی دیگر در دماهای بالا نیز به‌دلیل شکست حرارتی ثانویه^۳ نفت-شیل، می‌توان شاهد تبدیل آن به گازهای هیدروکربنی بود [۲۶]. با افزایش نرخ حرارت‌دهی

نتایج مربوط به مقدار نفت شیل تولیدی برای نمونه‌های مختلف شیل‌های نفتی در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها، نمونه شیل‌های نفتی که تحت تابش امواج مایکروویو قرار گرفته‌اند بیشترین بازدهی را در تولید نفت نشان می‌دهند. با افزایش نرخ حرارت‌دهی از نمونه M1 (°C/min) ۱۲/۶ به نمونه M2 (°C/min) ۱۹/۹ مقدار نفت شیل تولیدی به ترتیب از ۵/۲٪ به ۵/۹ درصد وزنی می‌رسد. اما با افزایش نرخ حرارت‌دهی به ۲۷°C/min در نمونه M3 بازدهی نفت شیل تولیدی به حدود ۵ درصد وزنی کاهش می‌یابد. در واقع یک نرخ بهینه برای بیشینه

1. Coking
2. Char
3. Secondary Cracking

همچنین به دلیل تولید نفت شیل در دماهای بالاتر، فرایند شکست حرارتی فاز گازی^۷ القاء می‌گردد و همین نیز سبب کاهش بازدهی نفت شیل تولیدی می‌گردد [۳۰]. البته برخی نتایج نشان می‌دهد با افزایش نرخ حرارت‌دهی، بازدهی نفت شیل نیز افزایش می‌یابد [۳۱]. استدلال آنها این بوده که با افزایش نرخ حرارت‌دهی، نفت شیل سریع‌تر از بلوک شیل نفتی تولید و خارج می‌گردد و در واقع فرصت کافی برای تحت حرارت قرار گرفتن در درون شیل نفتی وجود ندارد. این استدلال در مورد نفت-شیل‌هایی که در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند، صدق نمی‌کند.

به لحاظ بررسی کیفی نفت‌های تولیدی، آنالیز ترکیبات سارا و عناصر کربن، سولفور، نیتروژن و اکسیژن نمونه نفت‌های تولیدی از شیل‌های نفتی تحت نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف با امواج میکروویو و حرارت‌دهی معمولی در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

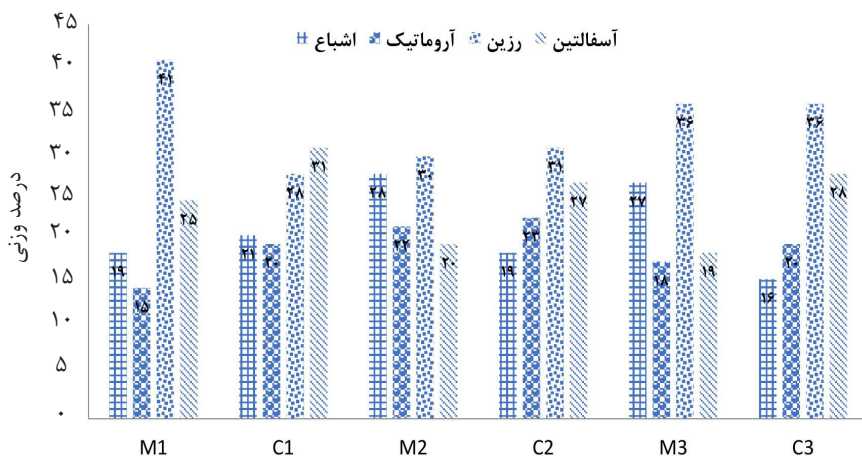
تغییرات برش اشباع: در نمونه‌های تحت حرارت‌دهی با امواج میکروویو، شاهد افزایش ترکیبات اشباع از نمونه M1 به M2 هستیم و در نمونه M3 تقریباً ثابت می‌ماند. در نمونه شیل‌های نفتی تحت پیرولیز با حرارت‌دهی معمولی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی، ترکیبات اشباع در نفت شیل‌های تولیدی روند کاهشی دارد و از ۲۱ درصد وزنی در نمونه C1 به حدود ۱۶ درصد وزنی در C3 می‌رسد.

تغییرات برش آروماتیک: ترکیبات آروماتیکی با افزایش نرخ حرارت‌دهی با امواج میکروویو ابتدا افزایش (حدود ۷ درصد وزنی) و در نمونه M3 روند کاهشی به خود می‌گیرد (حدود ۴ درصد وزنی).

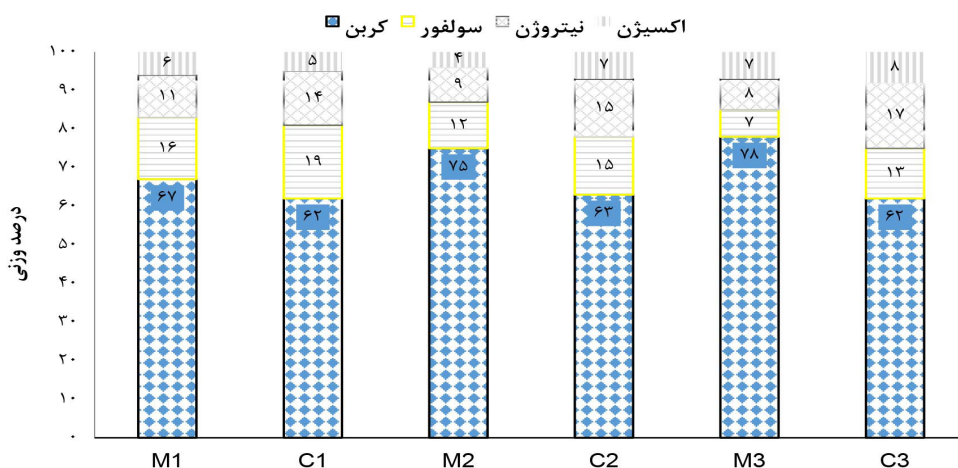
از نمونه M1 به M2، مقدار تولید نفت شیل افزایش می‌یابد، چرا که مقدار کاهش جرمی^۱ شیل نفتی افزایش یافته است. در واقع نرخ حرارت‌دهی با امواج میکروویو بر هر دو پارامتر تبدیل^۲ و بازدهی نفت شیل تولیدی یعنی بر آزاد سازی آب و هیدروکربن بین مولکولی^۳ و تجزیه کروژن تأثیرگذار است. اما با افزایش نرخ حرارت‌دهی از نمونه M2 به M3، در محدوده‌های اشاره شده، مقدار نفت شیل تولیدی کاهش می‌یابد که این کاهش ممکن است با تغییراتی در ترکیبات و خواص فیزیکی نفت شیل نیز همراه باشد [۲۷]. در نمونه‌های شیل نفتی تحت حرارت‌دهی معمولی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی، بازدهی نفت-شیل تولیدی روند کاهشی دارد و بیشترین بازدهی را در کمترین نرخ حرارت‌دهی می‌بینیم. این ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش نرخ حرارت‌دهی، عملاً فرایند پیرولیز بیشتر فعال شده و سبب می‌شود حجم بالایی از کروژن مستقیماً به گاز تبدیل شود [۲۸].

در محدوده زمانی مطالعات انجام شده، روش حرارت‌دهی با استفاده از امواج میکروویو، بازدهی بالاتری از حرارت‌دهی معمولی داشته است. در واقع فرایندهای درون ذره ای خودتولیدی^۴ مرتبط با تبخیر نفت شیل تنها موردی هست که می‌تواند سبب تولید و حذف نفت شیل از بلوک شیل نفتی گردد. در فرایند پیرولیز شیل نفتی در نرخ‌های حرارت‌دهی بالاتر در نمونه‌های C2، C3، و C3، ممکن است نفت شیل تولیدی به دلیل واکنش‌های شکست حرارتی ثانویه و تشکیل کک، کاهش یابد. فرایند کک‌شدگی یکی از اصلی‌ترین فرایندهای تجزیه نفت درون ذره‌ای^۵ است که با افزایش نرخ حرارت‌دهی می‌تواند کاهش یابد. از طرف دیگر، افزایش نرخ حرارت‌دهی سبب افزایش نفت شیل تولیدی از نمونه M1 به M2 می‌گردد که ممکن است به دلیل تولید بالاتر نرخ‌های جاروب نفت خودتولید شده^۶ در فرایند پیرولیز باشد [۲۹].

1. Mass Loss
2. Conversion
3. Liberation of Intermolecular
4. The self-generated Intraparticle
5. Intraparticle Oil Degradation
6. Self-generated Gas Sweep Rates
7. Gas Phase Cracking



شکل ۴ مقدار ترکیبات سارا نفت های تولید شده از نمونه شیل های نفتی.



شکل ۵ نتایج مربوط به مقادیر عناصر کربن، سولفور، نیتروژن و اکسیژن در نفت شیل های تولیدی از نمونه های شیل نفتی.

تغییرات برش آسفالتین: با افزایش نرخ حرارت دهی با امواج مایکروویو در نمونه M2، شاهد کاهش حدود ۵٪ ترکیبات آسفالتینی در نمونه نفت شیل هستیم. در نمونه M3 نیز کاهش ترکیبات آسفالتینی مشاهده می گردد اما تغییرات نسبت به نمونه M2 محسوس نمی باشد. در حرارت دهی مستقیم ترکیبات آسفالتینی نیز با افزایش نرخ حرارت دهی معمولی مقدار این ترکیبات از ۳۱ درصد وزنی در نمونه نفت شیل C1 به ۲۷ درصد وزنی در نمونه C2 می رسد و تقریباً در نمونه C3 تغییر محسوسی را نشان نمی دهد. نتایج در شکل ۴ آورده شده است. در تمامی نمونه نفت شیل های تولید شده با افزایش نرخ حرارت دهی با امواج مایکروویو، مقادیر

ترکیبات آروماتیکی بین ۲۰ تا ۲۳ درصد وزنی در نمونه نفت-شیل های تولیدی در نرخ های حرارت دهی معمولی نوسان دارند.

تغییرات برش رزین: بیشترین مقادیر ترکیبات رزینی در نمونه M1 می باشد (۴۱ درصد وزنی) که با افزایش نرخ حرارت دهی با امواج مایکروویو ابتدا کاهش یافته (۳۰ درصد وزنی) و با افزایش بیشتر نرخ حرارت دهی، روند افزایشی پیدا می کند (۳۶ درصد وزنی). در حرارت دهی مستقیم ترکیبات رزینی با افزایش نرخ حرارت دهی روند افزایشی را از خود نشان می دهند و از ۲۸ درصد وزنی به ۳۱ درصد وزنی و در نهایت در نمونه C3 به ۳۶ درصد وزنی می رسند.

هنگام افزایش دمای واکنش بر توزیع و ترکیبات محصولات اثرگذار می‌باشد [۳۲]. این امر می‌تواند به دلیل هیدروژن زدایی^۲ ترکیبات سنگین، دی آلکیلاسیون^۳ و واکنش اصلاحی^۴ مربوط باشد [۳۳]. علاوه بر این، افزایش نرخ حرارت‌دهی ممکن است افزایش چگالی نفت شیل را به دنبال داشته باشد، در حالی که مقدار گوگرد در آن کاهش می‌یابد [۳۴]. به صورت کلی، ترکیبات سولفوردار پتانسیل بالایی را در جذب امواج مایکروویو دارند [۳۵-۳۷] و همین امر سبب ایجاد مناطق داغ در مواد و در نتیجه حذف ترکیبات گوگردی از نمونه می‌گردند [۳۸-۴۰]. به همین دلیل نفت شیل‌های تولیدی در اثر پیرولیز با امواج مایکروویو در تمامی نمونه‌ها نسبت به پیرولیز با حرارت‌دهی معمولی، مقادیر کمتری سولفور را دارا می‌باشند.

در نرخ‌های حرارت‌دهی بالا ممکن است شاهد یک فرایند انتشار محدود^۵ باشیم که تحت تأثیر دما و محصول تولید شده می‌باشد [۴۱] چرا که با افزایش نرخ حرارت‌دهی در واقع میزان کنترل انتشار^۶ افزایش می‌یابد و محصولات سریع‌تر از منافذ شیل نفتی تولید و منتشر می‌شوند که منجر به رخ دادن واکنش‌هایی می‌گردد که کک‌شدگی ثانویه را رقم می‌زنند. از طرف دیگر، در فرایند پیرولیز شیل نفتی در نرخ‌های حرارت‌دهی بالا، بخارات پیرولیز با سرعت بیشتری تولید می‌شوند و می‌توانند از منافذ شیل فرار کنند، چرا که زمان کافی برای توسعه تخلخل در شیل نفتی وجود ندارد. در نتیجه کک‌سازی نفت شیل رخ می‌دهد [۴۲] و به دنبال آن بازدهی نفت شیل کاهش می‌یابد (جدول ۳) اما تغییراتی که ترکیبات نفت شیل اتفاق می‌افتد، به بهبود کیفیت آن منجر گردد (شکل‌های ۴ و ۵). با افزایش توان مایکروویو، عملاً نرخ حرارت‌دهی

سولفور کاهش می‌یابد و در نمونه M3 مقدار سولفور در حدود ۵۶٪ کاهش یافته است. در نمونه نفت شیل‌های تولیدی در اثر حرارت‌دهی معمولی نیز شاهد کاهش مقادیر سولفور هستیم و این کاهش در حدود ۳۱٪ می‌باشد (شکل ۵).

ترکیبات نیتروژنی نیز در نفت شیل‌های تولیدی روند کاهشی در برابر افزایش نرخ حرارت‌دهی با امواج مایکروویو به خود می‌گیرند و در نمونه‌های M1، M2 و M3 به ترتیب از ۱۱ به ۹ و سپس به ۸ درصد وزنی می‌رسد. این در حالی است که در نفت شیل‌های تولیدی در اثر حرارت‌دهی معمولی، شاهد افزایش مقادیر نیتروژن از ۱۴ به ۱۷ و نهایتاً به ۱۹ درصد وزنی به ترتیب در نمونه‌های C1، C2 و C3 می‌باشیم.

عنصر اکسیژن در نمونه نفت-شیل‌های تولیدی با امواج مایکروویو، با افزایش نرخ حرارت‌دهی ابتدا روند کاهشی و سپس افزایشی می‌یابد (از ۶ درصد وزنی در نمونه M1 به ترتیب به ۴ و سپس ۷ درصد وزنی در نمونه‌های M2 و M3 می‌رسد). در حالی که در نمونه‌های C1، C2 و C3 همانند نیتروژن مقادیر اکسیژن روند افزایشی را نشان می‌دهند و از ۵ درصد ابتدا به ۷ و سپس به ۸ درصد وزنی می‌رسد.

کمیت و کیفیت نفت تولیدی با استفاده از امواج مایکروویو، به درجه حرارت اعمالی طی پیرولیز شیل نفتی وابسته است. هنگامی که دمای اعمالی به شیل نفتی افزایش پیدا می‌کند، ترکیبات هیدروکربنی با وزن مولکولی کم تولید می‌شوند. این در حالی است که در طی فرایند، برش‌های سنگین نفت^۱ که دارای نقطه جوش بالایی نیز هستند، بخار می‌شوند. در عین حال در دماهای پایین پیرولیز نیز، ترکیبات با نقطه جوش بالا در نفت شیل، مقادیر بیشتری از نفت شیل را تشکیل خواهند داد. در واقع واضح است که در نرخ حرارت‌دهی پایین، به زمان بیشتری برای رسیدن به دمای واکنش بالاتر نیاز است، بنابراین میزان نفت شیل تولید شده

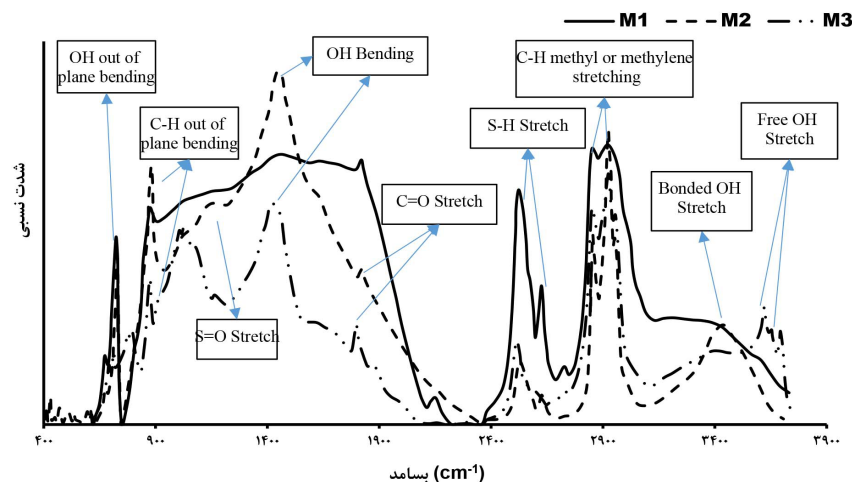
1. Heavy Oil Fractions
2. Dehydrogenation
3. The Dealkylation
4. Reforming Reaction
5. Diffusion Limited
6. Extent of Diffusion Control

آمده از کروژن و نیز خاکستر باقیمانده در طی فرایند پیرولیز پتانسیل بالایی را در جذب امواج میکروویو دارند [۴۷]. همین امر سبب افزایش بازدهی امواج میکروویو در شکست حرارتی ترکیبات سنگین‌تر و ارتقاء کیفیت نفت شیل تولیدی می‌گردد (شکل‌های ۶ و ۷). نفت شیل تولیدی در اثر تابش امواج میکروویو دارای ترکیبات آسفالتینی و قطبی کمتری نسبت به حالت حرارت‌دهی معمولی می‌باشد. با افزایش توان میکروویو درصد ترکیبات قطبی و آروماتیکی به دلیل تجزیه و تخریب مولکول‌های بزرگ کروژن و آسفالتین، کاهش می‌یابند [۴۹].

[۴۸]. در نمونه M3 شاهد افزایش ترکیبات آسفالتینی هستیم که ممکن است بیشتر به دلیل تجزیه سایر ترکیبات دیگر باشد. می‌توان نتیجه گرفت افزایش توان امواج میکروویو و افزایش سریع دما در فرایند حرارت‌دهی معمولی، واکنش‌های شکست حرارتی مرتبط با نرمال آلکان‌ها با زنجیره بلند^۳ را القاء می‌نمایند و سبب کاهش مقدار آنها در نفت شیل می‌گردند. مقدار پایین ترکیبات اشباع در نفت شیل تولیدی با حرارت‌دهی معمولی که با افزایش نرخ حرارت‌دهی نیز تشدید می‌گردد (نمونه‌های C2 و C3) نیز با این واقعیت تطابق دارد.

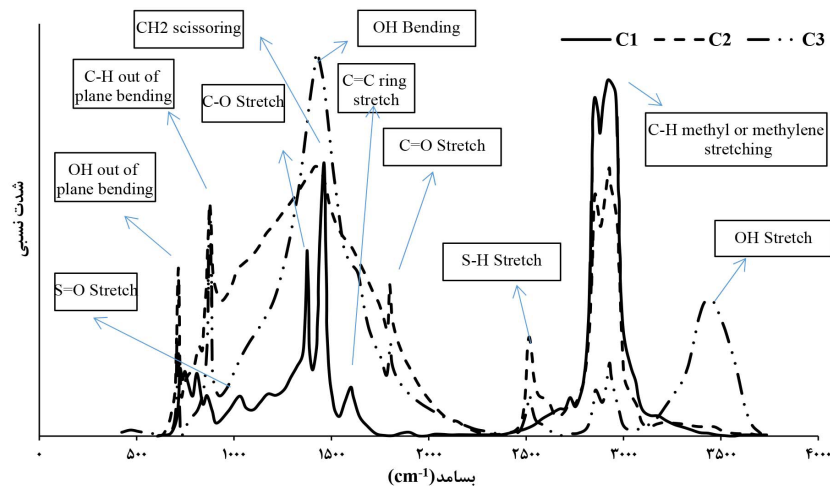
افزایش یافته و در نتیجه زمان قرار گرفتن ذرات در یک دمای مشخص کاهش می‌یابد. از طرفی، تشکیل نفت شیل پس از زمان نهان^۱ می‌باشد که با افزایش توان میکروویو، این زمان کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان گفت تشکیل نفت شیل به شیب فشاری و دمایی گاز داخل دانه‌های شیل نفتی نیز وابسته است که در توان‌های پایین میکروویو (زمان نهان پایین) ناچیز و در توان‌های بالا (نرخ حرارت‌دهی بالا) قابل توجه است [۴۳]. این پدیده به خواص پتروفیزیکی شیل نفتی از جمله اندازه دانه‌ها، تخلخل و تراوی نیز بستگی دارد که با افزایش توان میکروویو، افزایش می‌یابد. این پدیده‌ها به محض تشکیل نفت شیل در دانه‌های شیل نفتی امکان‌پذیر می‌گردد. افزایش سریع‌تر را فراهم می‌کنند [۴۴].

افزایش توان امواج میکروویو منجر به تخریب سریع‌تر کروژن و آغاز تجزیه ماتریکس مواد معدنی شیل نفتی در فرایند پیرولیز می‌گردد. نتیجه آن ممکن است منجر به ترکیبات قطبی شود که تلفات دی‌الکتریک^۲ بالایی دارند [۴۵]. همچنین ترکیبات یونی و رسانایی که با هدایت الکتریکی باعث گرم شدن یکنواخت شیل نفتی می‌گردند [۴۶]، این امر سبب افزایش شکست حرارتی ترکیبات آسفالتینی در نمونه‌های M2 و M3 گردیده است. تولیدات به‌وجود



شکل ۶ طیف FTIR نفت استحصال شده از نمونه شیل نفتی با استفاده از تابش امواج میکروویو

1. Latent Time
2. Dielectric Losses
3. Long-chain n-alkanes



شکل ۷ طیف FTIR نفت استحصال شده از نمونه شیل نفتی با استفاده از حرارت‌دهی معمولی

نمونه C3 پیک متناظر با گروه عاملی هیدروکسیل مشاهده شد. بنابراین نفت حاصل از تابش مایکروویو بر خلاف نفت حاصل از حرارت‌دهی معمولی همواره دارای گروه هیدروکسیل می‌باشد.

پیک‌های حاضر در بسامد $2700-3000 \text{ cm}^{-1}$ جزء قوی‌ترین پیک‌های طیف نمونه نفت می‌باشند. دو پیک در این محدوده بسامد مشاهده می‌شوند. پیک در بسامد $2923 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ متناظر با پیوند نامتقارن C-H و پیک واقع در $2853 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ متناظر با پیوند متقارن C-H هستند که هر دو پیک مربوط به گروه عاملی متیلن می‌باشند. پیک واقع در بسامد $2953 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ مربوط با پیوند نامتقارن C-H است که در گروه عاملی متیل واقع شده باشد. این پیک تنها در دو نمونه نفت خام M3 و M2 مشاهده شد. عدم ظهور پیک مذکور در طیف نفت خام M1 نشان می‌دهد نمونه مذکور کمتر آلیفاتیکی بوده و ترکیبات پارافینی در آنها نسبت به دو نمونه دیگر کمتر است. در روش حرارت‌دهی معمولی نیز، شدت پیک‌های متناظر با ترکیبات آلیفاتیکی در نمونه C1 بیشتر بوده و در نمونه C3 کمینه است. در بازه $2700-2300 \text{ cm}^{-1}$ پیک S-H موجود در گروه عاملی تیول به چشم می‌خورد.

طیف FTIR نمونه نفت شیل استحصال شده از شیل نفتی در اثر تابش امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در شکل‌های ۶ و ۷ قابل مشاهده هستند. در بازه $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ طیف نفت M3 سه پیک در بسامد 3694 cm^{-1} ، 3649 cm^{-1} و 3626 cm^{-1} به صورت واضح و مجاور هم قرار دارند. این سه پیک متناظر با گروه عاملی هیدروکسیل آزاد هستند که تحت پیوند هیدروژنی با ساختارهای مجاور قرار نگرفته‌اند و در نتیجه موقعیت آنها به سمت بسامدهای بیشتر شیفت پیدا کرده است. حضور هیدروکسیل آزاد دو دلیل عمده دارد؛ دلیل اول غلظت پایین گروه عاملی هیدروکسیل در نمونه می‌باشد. دلیل دوم حضور ساختارهای دیگر در نفت خام است که در نقش پوشش عمل کرده و مانع از برهم‌کنش هیدروژنی مولکول‌ها می‌شوند. در نفت شیل M1 بر خلاف نفت شیل M3، در بازه $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ هیچ پیکی مشاهده نشد. بنابراین در نفت M1 برش‌های هیدروکسیل‌دار آسفالتین و رزین فراوانی کمتری دارند. در نفت M2 نیز در بسامد 3425 cm^{-1} پیک پهن با شدت متوسط حضور دارد که متناظر با پیوند گروه هیدروکسیلی^۱ می‌باشد. این پیک نسبت به نمونه مشابه در نمونه M3 پهن‌تر بوده و در بسامد کمتری ظاهر شده است. در بین نفت‌های حاصل از روش حرارت‌دهی معمولی، تنها در طیف

1. Bonded O-H stretching in Hydroxyl Group

در بسامد 1420 cm^{-1} متناظر با پیوند O-H است که دلیل پهن بودن پیک آن نسبت به حالت معمولی ادغام آن با دو پیک مجاور CH_2 و C-O^۵ است. پیک واقع در بسامد 1166 cm^{-1} در طیف نفت خام M3 مربوط به پیوند C-O بوده و با توجه به بسامد وقوع آن نشان می‌دهد هیدروکسیل حاضر در این نمونه از نوع درجه سوم اشباع می‌باشد. دو پیک حاضر در بسامد 1079 cm^{-1} و 1032 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی سولفوکساید می‌باشند. با این تفاوت که پیک 1079 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی S=O است که در آن گوگرد به یک کربن آلیفاتیکی و یک کربن آروماتیکی متصل است. پیک 1032 cm^{-1} مربوط به S=O است که در آن گوگرد به دو اتم کربن اشباع متصل است. در نفت خام M1 دو پیک در بسامد 1454 cm^{-1} و 1648 cm^{-1} مشاهده می‌شوند که متناظر با حلقوی^۶ C-C هستند و بیانگر نمونه غالباً آروماتیکی می‌باشد. در نمونه نفت M2 پیک بسیار پهن و شدید در بسامد 1455 cm^{-1} حضور دارد که متناظر با پیوند O-H می‌باشد که البته پهن بودن این پیک به دلیل ادغام آن با پیک‌های مجاور است. پیک موجود در بسامد 1159 cm^{-1} نیز مربوط به پیوند^۷ C-O است.

در بازه $1000-700 \text{ cm}^{-1}$ که اصطلاحاً ناحیه آروماتیکی نامیده می‌شود، در نمونه نفت M3 و C3 سه پیک با شدت متوسط مشاهده شدند که متناظر با گروه آروماتیکی^۸ هستند. ظهور همزمان سه پیک در این ناحیه نشان می‌دهد که آرایش غالب حلقه‌های آروماتیکی احتمالاً به فرم ترکیبات سه حلقه‌ای است. پیک حاضر در بسامد 694 cm^{-1} متناظر با پیوند های به سمت خارج از صفحه^۹ است. در چهار

حضور تیول به نفت خام قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی می‌بخشد؛ اما از آنجایی که اختلاف الکترونگاتیوی گوگرد و هیدروژن زیاد نیست، پیوند S-H نسبت به پیوند O-H از ممان قطبی کمتری برخوردار بوده و در دسته پیوندهای نسبتاً قطبی طبقه‌بندی خواهد شد. در طیف هر سه نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط امواج مایکروویو این پیک در بسامد $2518 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد پیوند S-H در هر سه نمونه حضور دارد. علاوه بر این پیک دیگری در بسامد 2626 cm^{-1} در طیف دو نمونه نفت خام M1 و M2 مشاهده شد که متناظر با پیوند سولفور و گروه بنزنی^۱ می‌باشد که احتمالاً به دلیل ساختار مولکولی، در حالت آزاد قرار دارند. پیک شارپ متناظر با پیوند گروه تیول^۲ نیز در بسامد 727 cm^{-1} در هر سه نمونه مشاهده شد. پیک متناظر با تیول در دو نمونه C1 و C2 نیز با شدت قابل ملاحظه ظاهر شدند؛ با این حال در نمونه C3 توسط پیک‌های مجاور پوشانده شدند. در ضمن شدت پیک‌های متناظر با ترکیبات گوگردار در نفت حاصل از تابش امواج مایکروویو با توان پایین بسیار قابل توجه می‌باشد. اما تابش امواج با توان بالاتر نقش گوگردزدا نیز خواهند داشت؛ چراکه در دو نمونه M2 و M3 شدت پیک به طور قابل ملاحظه کاهش یافته است.

بازه $2000-1000 \text{ cm}^{-1}$ تحت عنوان ناحیه اثر انگشتی شناخته می‌شود. پیک‌های ظاهر شده در سه نمونه نفت حاصل شده در این ناحیه تا حدود زیادی با هم تفاوت دارند. در نمونه M3، پیک در بسامد 1797 cm^{-1} مشاهده می‌شود. این پیک مربوط به پیوند گروه^۳ C=O است؛ با این تفاوت که C=O متعلق به گروه عاملی کتون نیست و درون گروه عاملی کربوکسیلیک اسید حضور دارد. این موضوع از طریق بسامد پیک قابل استنباط است. حضور هیدروکسیل در مجاورت C=O سبب شده تا اثر القایی بر روی پیوند سیگما تقویت شده و در نتیجه بسامد ظهور آن نسبت به کتون خالص افزایش یابد. پیک بسیار پهن و شدید

1. S-H Stretch in Benzene Thiols

2. C-S Stretch in Thiol

3. C=O Stretching Band

4. CH_2 Scissoring Vibration

5. C-O Stretching

6. C-C Ring Stretch

7. C-O Stretching

8. Aromatic C-H Out of Plane Bending Vibration

9. O-H out of Plane Bending

شیل‌های تولیدی نیز با تغییرات نرخ حرارت‌دهی عملاً ترکیبات نفت شیل تولیدی تغییر می‌نماید. در نفت شیل‌های تولیدی با استفاده از حرارت‌دهی امواج میکروویو، با افزایش نرخ حرارت‌دهی ترکیبات آسفالتینی و رزینی در مجموع روند کاهش دارند و ترکیبات اشباع نیز در مجموع افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده افزایش کیفیت نفت-شیل تولیدی با افزایش نرخ حرارت‌دهی می‌باشد. اما در نفت-شیل‌های تولیدی با استفاده از حرارت‌دهی معمولی با افزایش نرخ حرارت‌دهی، ترکیبات آسفالتینی تغییرات محسوسی ندارند و ترکیبات اشباع روند کاهش پیدا می‌کنند و ترکیبات رزینی مقادیرشان افزایش می‌یابند. با افزایش نرخ حرارت‌دهی امواج میکروویو مقدار عناصر سولفور و نیتروژن در نفت-شیل کاهش می‌یابد و مقدار اکسیژن نیز ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش نرخ حرارت‌دهی معمولی تنها سولفور موجود در نفت شیل کاهش می‌یابد و عناصر نیتروژن و اکسیژن افزایش می‌یابند. نفت شیل تولیدی با امواج میکروویو در تمامی نرخ‌های حرارت‌دهی حاوی ترکیبات هیدروکسیلی است که در نفت شیل‌های تولیدی با حرارت‌دهی معمولی این ترکیبات مشاهده نمی‌شود. با افزایش نرخ حرارت‌دهی در امواج میکروویو، گروه عاملی متیلن در نفت شیل بوجود می‌آید که نشان‌دهنده آلیفاتیک بودن و افزایش ترکیبات پارافینی در آن است. در حالی که در حرارت‌دهی معمولی عکس این حالت رخ می‌دهد.

نمونه نمونه نفت C1، M2، M1 و C2 تنها یک پیک در بسامد 880 cm^{-1} مشاهده شد. طبق مطالعات پیشین، حضور یک پیک در ناحیه آروماتیکی در بازه $800-900 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر آرایش چهار حلقه‌ای ترکیبات آروماتیکی می‌باشد [۵۰].

نتیجه‌گیری

نرخ حرارت‌دهی یکی از فاکتورهای مهم در بحث افزایش مقدار تولید و ارتقاء کیفیت نفت-شیل تولیدی از شیل‌های نفتی می‌باشد. براساس نتایج به‌دست آمده از این مطالعه، پیرولیز شیل‌های نفتی با استفاده از امواج میکروویو بازدهی بالاتری از نقطه نظر مقدار نفت-شیل تولیدی نسبت به پیرولیز با حرارت‌دهی معمولی دارد. در فرایند تولید نفت-شیل از شیل‌های نفتی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی با استفاده از امواج میکروویو، مقدار نفت-شیل ابتدا افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر نرخ حرارت‌دهی روند کاهش به خود می‌گیرد. در واقع در پیرولیز شیل‌های نفتی توسط امواج میکروویو، یک نرخ حرارت‌دهی بهینه برای بیشترین مقدار تولید نفت شیل وجود دارد. در مورد پیرولیز شیل‌های نفتی با حرارت‌دهی معمولی نیز یک نرخ حرارت‌دهی بهینه وجود دارد، که در مورد این نمونه شیل‌های نفتی، با افزایش نرخ حرارت‌دهی، مقدار نفت-شیل تولیدی کاهش می‌یابد و ما در نرخ‌های حرارت‌دهی معمولی پایین، بیشترین میزان بازدهی نفت-شیل را از نقطه نظر مقدار تولید داریم. در بحث ارتقاء کیفیت نفت

مراجع

- [1]. Crawford, P., Biglarbigi, K., Dammer, A., & Knaus, E. (2008). Advances in world oil-shale production technologies. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, SPE-116570, doi.org/10.2118/116570-MS.
- [2]. Dyni, J. R. (2006). Geology and resources of some world oil-shale deposits, Oil Shale, Scientific Investigations Report 2005-5294, 1-47.
- [3]. Qian, J., Wang, J., & Li, S. (2003). Oil shale development in China, Oil Shale, 20(3; SUPP), 356-359, doi.org/10.1016/j.coal.2009.02.001.
- [4]. Speight, J. G. (2012). Shale oil production processes. Gulf Professional Publishing.
- [5]. Qian, Y., Yang, Q., Zhang, J., Zhou, H., & Yang, S. (2014). Development of an integrated oil shale refinery process with coal gasification for hydrogen production, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(51):

- 19970-19978, doi.org/10.1021/ie5024436.
- [6]. Lan, X., Luo, W., Song, Y., Zhou, J., & Zhang, Q. (2015). Effect of the temperature on the characteristics of retorting products obtained by yaojie oil shale pyrolysis, *Energy & Fuels*, 29(12): 7800-7806, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01645.
- [7]. Wang, Z., Deng, S., Gu, Q., Cui, X., Zhang, Y., Wang, H. (2014). Subcritical water extraction of Huadian oil shale under isothermal condition and pyrolysate analysis, *Energy & fuels*, 28(4): 2305-2313, doi.org/10.1021/ef5000062.
- [8]. Zhao, L., Yang, D., Kang, Z. Q., & Zhao, Y. S. (2015). Gas generation law of oil shale heated by superheated steam, *Journal of Taiyuan University of Technology*, 46(3): 323-326.
- [9]. Motasemi, F., & Afzal, M. T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330, doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.008.
- [10]. Mutyalala, S., Fairbridge, C., Paré, J. J., Bélanger, J. M., Ng, S., & Hawkins, R. (2010). Microwave applications to oil sands and petroleum, A review, *Fuel Processing Technology*, 91(2): 127-135, doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.009.
- [11]. 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, doi:10.1109/TMTT.1979.1129555.
- [12]. Qing, W., Liang, Z., Jingru, B., Hongpeng, L., & Shaohua, L. (2011). The influence of microwave drying on physicochemical properties of liushuhe oil shale. *Oil Shale*, 28(1), doi: 10.3176/oil.2011.1.04.
- [13]. Meng, Y., Yan, Y., Jiang, P., Zhang, M., Oladejo, J., Wu, T., & Pang, C. H. (2020). Investigation on breakage behaviour of oil shale with high grinding resistance: A comparison between microwave and conventional thermal processing, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 107909, doi.org/10.1016/j.cep.2020.107909.
- [14]. Chen, J. H., Georgi, D., Liu, H. H., & Lai, B. (2015). Fracturing tight rocks by elevated pore-water pressure using microwaving and its applications, In *SPWLA 56th Annual Logging Symposium*, Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts.
- [15]. 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): 99-105, doi: 10.1109/TGRS.1984.350600.
- [16]. Hakala, J. A., Stanchina, W., Soong, Y., & Hedges, S. (2011). Influence of frequency, grade, moisture and temperature on Green River oil shale dielectric properties and electromagnetic heating processes, *Fuel Processing Technology*, 92(1): 1-12, doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.08.016.
- [17]. Miller, R., Wang, F. D., DuBow, J., & Collins, F. (1978). Mechanical and thermal properties of oil shale at elevated temperatures, In *Proc. 11th Oil Shale Symposium*, Colorado School of Mines Press, Golden, 135-146.
- [18]. Rajeshwar, K., DuBow, J., & Thapar, R. (1980). Radio-frequency electrical properties of Green River oil shales, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 17(9): 1315-1321, doi.org/10.1139/e80-138.
- [19]. Chanaa, M. B., Lallemand, M., Mokhlisse, A. (1994). Pyrolysis of Timahdit, Morocco, oil shales under microwave field. *Fuel*, 73(10), 1643-1649, doi.org/10.1016/0016-2361(94)90145-7.
- [20]. Ala, M. A., Kinghorn, R.R.F., & Rahman, M. (1980). Organic geochemistry and source rock characteristics of the Zagros Petroleum Province, Southwest Iran, *Journal of Petroleum Geology*, 3(1), 61-89, doi.org/10.1111/j.1747-5457.1980.tb01004.x.
- [21]. Shekarifard, A., Darybandeh, M., Rashidi, M., Hajian, M., & Roth, J. (2019). Petroleum geochemical properties of the oil shales from the Early Cretaceous Garau Formation, Qalikh, Zagros Mountains, Iran, *International Journal of Coal Geology*, 206, 1-18, doi.org/10.1016/j.coal.2019.03.005.
- [22]. Mahbobipour, H., Kamali, M.R., & Solgi, A. (2016). Organic geochemistry and petroleum potential of Early Cretaceous Garau Formation in central part of Lorestan zone, Northwest of Zagros, Iran, *Marine and Petroleum Geology*, 77, 991-1009, doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.05.004
- [23]. Rasouli, A., Shekarifard, A., Jalali Farahani, F., Verşan Kök, M., Daryabandeh, M., & Rashidi, M. (2015). Occurrence of organic-rich deposits (Middle Jurassic to Lower Cretaceous) from Qalikh locality, Zagros Basin, South-West of Iran: a possible oil shale resource, *International Journal of Coal Geology*, 143, 34-42, doi.org/10.1016/j.coal.2015.03.010.
- [24]. Sarfi, M., Ghasemi-Nejad, E., Mahanipour, A., Yazdi-Moghadam, M., & Sharifi, M. (2014). Integrated biostratigraphy and geochemistry of the lower Cretaceous Radiolarian Flood Zone of the base of the Garau Formation, Northwest of Zagros Mountains, Iran, *Arabian Journal of Geosciences*, 8(9): 7245-7255.
- [25]. Williams, P. T., & Ahmad, N. (1999). Influence of process conditions on the pyrolysis of Pakistani oil shales, *Fuel*, 78(6): 653-662, doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00190-2.
- [26]. Liang, T., Zou, Y. R., Zhan, Z. W., Lin, X. H., & Shi, J. (2020). An evaluation of kerogen molecular structures during artificial maturation. *Fuel*, 265, 116979, doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116979.

- [27]. Huang, Y., Han, X., & Jiang, X. (2016). A tga-ms investigation of the effect of heating rate and mineral matrix on the pyrolysis of kerogen in oil shale. *Oil Shale*, 33(2): doi: 10.3176/oil.2016.2.03.
- [28]. Ishiwatari, M., Ishiwatari, R., Sakashita, H., Tatsumi, T., & Tominaga, H. O. (1991). Pyrolysis of chlorophyll a after preliminary heating at a moderate temperature: implications for the origin of prist-1-ene on kerogen pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 18(3-4), 207-218, doi.org/10.1016/0165-2370(91)87002-4.
- [29]. Campbell, J. H., Gallegos, G., & Gregg, M. (1980). Gas evolution during oil shale pyrolysis. 2. Kinetic and stoichiometric analysis. *Fuel*, 59(10), 727-732, doi.org/10.1016/0016-2361(80)90027-7.
- [30]. Wang, S., Liu, J., Jiang, X., Han, X., & Tong, J. (2013). Effect of heating rate on products yield and characteristics of non-condensable gases and shale oil obtained by retorting Dachengzi oil shale. *Oil Shale*, 30(1): 27, doi: 10.3176/oil.2013.1.04.
- [31]. Nazzal, J. M. (2002). Influence of heating rate on the pyrolysis of Jordan oil shale, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2): 225-238, doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00119-X.
- [32]. Ping'an, P., Yan, Q., Hui, Z., Dayong, L., Shanwen, Z., Fenggui, S., & Zheng, L. (2008). Kinetics of kerogen transformation by heating in closed system, *Marine Origin Petroleum Geology*, 2.
- [33]. Freund, H., & Kelemen, S. R. (1989). Low-temperature pyrolysis of Green River kerogen. *AAPG Bulletin*, 73(8): 1011-1017, doi.org/10.1306/44B4A2D5-170A-11D7-8645000102C1865D.
- [34]. Kobraei, M., Rabbani, A.R., & Taati, F. (2017). Source rock characteristics of the Early Cretaceous Garau and Gadvan formations in the western Zagros Basin-southwest Iran, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, doi.org/10.1007/s13202-017-0362-y.
- [35]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018d). Characterization of the wax precipitation in Iranian crude oil based on Wax Appearance Temperature (WAT): Part 1. The influence of electromagnetic waves, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161, 530-540, doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.012.
- [36]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2017a). 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, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.021.
- [37]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2017b). 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, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.012.
- [38]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., Naderi, H., & Hosseini, S. A. (2017c). Effect of microwave irradiation on wax and asphaltene content of heavy crude oil. In 79th EAGE conference and exhibition, 2017(1): 1-5, European Association of Geoscientists & Engineers, doi.org/10.3997/2214-4609.201700699.
- [39]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018e). Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique, *Fuel*, 232, 704-711, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.023.
- [40]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018f). The influence of electromagnetic waves on the gas condensate characterisation: experimental evaluation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, 568-576, doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.078.
- [41]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., & Naderi, H. (2018a). Experimental investigation of comparing electromagnetic and conventional heating effects on the unconventional oil (heavy oil) properties: Based on heating time and upgrading, *Fuel*, 228, 243-253, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.141.
- [42]. Worner, H. K., & Burton, P. (1989). Pyrolysis of oil containing shale using microwave irradiation, *Australian Patent*, (32524/89).
- [43]. Taheri-Shakib, J., & Kantzas, A. (2021). A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production, *Fuel*, 305, 121519, doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121519.
- [44]. Bridges, J. E., Taflove, A., & Snow, R. H. (1978). Net energy recoveries for the in-situ dielectric heating of oil shale, In Proc., 11th Oil Shale Symposium, Golden, Colorado, 311-330.
- [45]. Baker-Jarvis, J., & Inguva, R. (1988). Dielectric heating of oil shales by monopoles and modified coaxial applicators, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 23(3), 160-170, doi.org/10.1080/08327823.1988.11688051.
- [46]. Taheri-Shakib, J., Shekarifard, A., Naderi, H. (2018g). Analysis of the asphaltene properties of heavy crude oil under ultrasonic and microwave irradiation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 171-180, doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.015.
- [47]. Reddy, B. R., Ashok, I., & Vinu, R. (2020). Preparation of carbon nanostructures from medium and high ash Indian coals via microwave-assisted pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 31(3): 1229-1240, doi.org/10.1016/j.aapt.2019.12.017.
- [48]. Wang, C. C., Noble, R. D. (1983). Composition and kinetics of oil generation from non-isothermal oil shale retorting. *Fuel*, 62(5): 529-533, doi.org/10.1016/0016-2361(83)90221-1.

- [49]. Noble, R. D., Harris, H. G., & Tucker, W. F. (1981). Isothermal oil shale pyrolysis. 2. Kinetics of product formation and composition at various pressures, *Fuel*, 60(7): 573-576, doi.org/10.1016/0016-2361(81)90156-3.
- [50]. Zojaji, I., Esfandiarian, A., & Taheri-Shakib, J. (2021). Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy, *Advances in Colloid and Interface Science*, 289, 102314, doi.org/10.1016/j.cis.2020.102314.