



Investigation on the Effect of Ash and Moisture on the Oil Extraction Process from Iranian Oil Shale Samples heated by Microwave

Hassan Naderi¹, Ali Shekarifard^{*2}, and Jaber Taheri-Shakib³

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

2. Institute of Petroleum Engineering (IPE), College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

3. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Upstream Section, Tehran, Iran

ashekary@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5586.3481

Received: December 09, 2024

Modify Date: August 10, 2025

Accepted: August 27, 2025

Introduction

In recent years, new pyrolysis methods have been proposed for the production of oil from oil shales [1]. The use of electromagnetic wave technology in the oil industry has been greatly developed in the last few years, and many leading companies in the world are trying to use this technology [2]. Microwave heating has advantages over conventional heating, such as energy savings, time, uniform heating, and selective heating, which affects some materials more [3]. In the extraction method using hot recycled solids, heat is transferred to the oil shale by hot solid particles, usually oil shale ash. In direct heating, a rotary kiln is used for this process. In addition, the decomposition of oil shale at a temperature of 500 °C is completed through recycled particles, and gas, gas condensate, and produced oil are separated from the solids [4]. Moreover, Zhou et al. showed that if the water/shale ratio in the oil shale sample is 3, the maximum amount of shale oil can be extracted at a temperature of 365 °C, which varies in different percentages. However, according to the experiments conducted by Zhao et al., oil shale is produced when the temperature reaches above 366–486 °C [5, 6]. In this study, the effect of ash and moisture on oil extracted from oil shale by microwave heating was investigated and compared with direct heating.

Materials and Methods

In each stage of the experiment, 30 g of oil shale powder from the Serglou Formation located in the

carpet of Lorestan Mountain with a grain size of 4 mm was used. The oil shale samples were irradiated once by conventional heating and once by using microwaves to extract the produced oil-shale from them. For this purpose, the Fisher device developed with microwaves with a frequency of 2450 kHz and conventional heating was used. The power of the machine was set at 900 W and heated up to 700 oC (coking temperature) [7]. The amount of saturated, aromatic, resin and asphaltene (SARA) compounds of oil-shale was determined in each stage by ASTM D-4124 and IP-143 methods. The amount of elemental compounds of the produced oil-shales, including their carbon, sulfur, nitrogen and oxygen elements, were also measured using the Vario Max-CHNS elemental device (ASTM D5453) - (ASTM D4294). Also, some compounds and bonds and bonds of the produced oil shale were also determined using Fourier transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) methods [8]. The Fourier transform infrared spectrometer was measured using a Vortex 70 FTIR device made by Bruker, Germany. The basis of the device's work is that first the sample under test must be prepared and placed in the place where the sample is placed. The liquid sample (such as crude oil extracted from oil shale) is placed as a drop between two sodium chloride tablets. Sodium chloride is off at the frequency between 650-4000 cm⁻¹. As a result, they will not have an effect on the test. Then, based on the irradiation of P0 light and the exit of light with intensity P from the sample, the device calculates the wavelength of light and the

percentage of light passing through the sample and by applying the Fourier transform, it outputs the spectrum of the desired sample.

In order to investigate the presence and arrangement of hydrogen and carbon in the aromatic rings and aliphatic chains of the crude oil sample extracted from oil shale, two types of ¹H-NMR and ¹³C-NMR nuclear magnetic resonance tests were used.

To prepare the sample, 40 mg of the sample was poured with 1 cc of deuterated chloroform solvent into a test tube with a diameter of 0.5 cm and shaken. After mixing the sample, the test tube was placed in the space of the two poles of the magnet and was rotated by the

fast air flow so that the sample becomes uniform. The nuclear magnetic spectrum is ultimately based on the measurement of electromagnetic radiation in the radio frequency region.

Results and Discussion

In the microwave irradiation process, the presence of ash increases oil recovery. Also, the amount of oil produced is directly related to the weight of ash; in this way, an increase in the ash present leads to an increase in the amount of oil produced. However, such a trend does not apply to the conventional heating process. [Table 1](#).

Table 1 oil extracted from oil shale sample by conventional and microwave heating in the presence of ash.

Sample	conventional heating	Microwave heating
Oil shale	5.9	4.7
Oil shale & 25% Ash	6.3	4.9
Oil shale & 50% Ash	6.4	4.5

Qualitatively, there is an optimum value in microwave heating due to the increase in carbon and decrease in sulfur, but in conventional heating, increasing the weight of ash does not improve, [Fig 1](#).

From the perspective of saturated, aromatic, resin and asphaltene fractions, there is also an optimum value for microwave heating, in which the asphaltene fraction is minimal and the saturated fraction is maximal. In conventional heating, increasing the weight of ash does not show improvement in the fractions [Fig 2](#).

The results of FT-IR, C&H-NMR spectra also confirm

that in microwave heating, with increasing ash weight, aliphatic groups first increase and then decrease, and this is accompanied by a decrease and increase in the length of aliphatic chains. The aromatic group indices are also accompanied by a decrease and increase. All of which confirm the optimal value in microwave heating. In conventional heating, not only the aliphatic group index and chain length have not improved, but the aromatic groups and their entanglement have always increased. This indicates the lack of a constructive role of ash in improving the extracted oil in conventional heating, [Table 2](#).

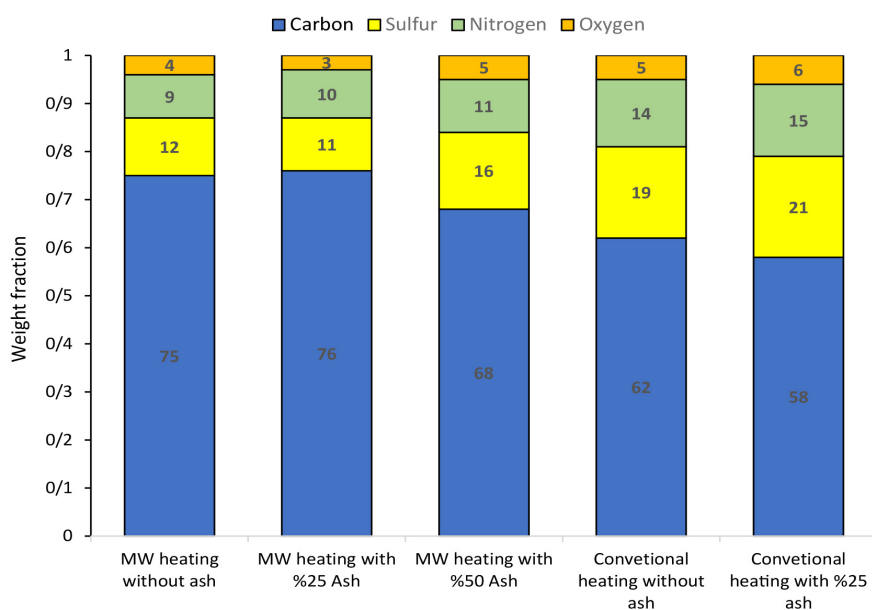


Fig. 1 Component of produced oil by ash in conventional and Microwave heating.

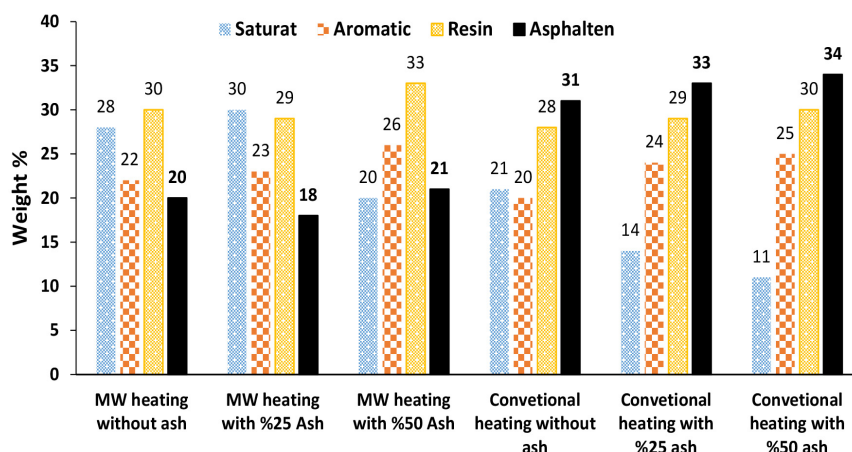


Fig. 2 SARA Analysis of produced oil by ash in conventional and Microwave heating.

Table 2 Base on CNMR & HNMR , Average molecular property of produced oil in the presence of ash and Microwave heating.

Sample	C _{al}	C _{ar}	f _a	n ₁	n ₂	9	ω	τ
Microwave Base	37.98	62.02	0.62	3.86	0.34	0.28	2.19	2.42
Microwave Ash 25%	43.49	56.51	0.56	3.3	0.32	0.21	2.53	2.15
Microwave Ash 50%	31.89	68.11	0.68	3.49	0.32	0.19	3.03	2.91

C_{al}: Sum of aliphatic area component
 C_{ar}: Sum of Aromatic area component
 n₁: No. of carbon in alkyl (paraffin) group
 f_a: Aromatic fraction (f_{al}+f_{ar}=1)

9: Aromatic Condensation Index
 τ: Substituent rings
 ω: Aromatic condensation degree
 As: peripheral aromatic carbon

The presence of moisture in the microwave heating process is not beneficial and causes a decrease in the extracted oil. Although this has improved the efficiency in conventional heating. Qualitatively, it is evaluated positively due to the increase in carbon content and the decrease in sulfur in microwave heating, but in conventional heating, adding moisture is not an improvement, Fig 3.

From the perspective of saturated, aromatic, resin and asphaltene fractions, for microwave heating, asphaltene fraction does not change significantly and saturation fraction also decreases. Moreover, in conventional heating, adding moisture causes a decrease in saturated fraction and an increase in asphaltene fraction, which indicates that moisture is not effective, Fig. 4.

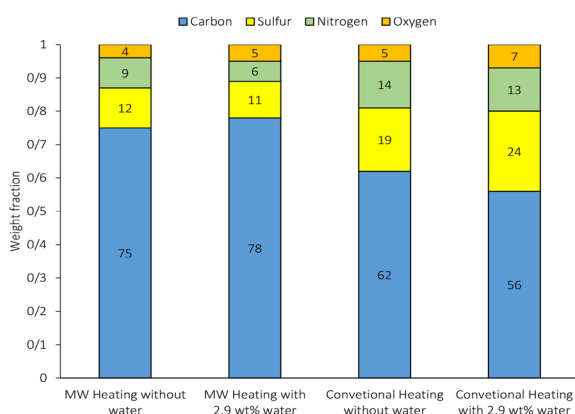


Fig. 3 Elemental analysis of extracted oil from oil shale by conventional and microwave heating in the presence of water.

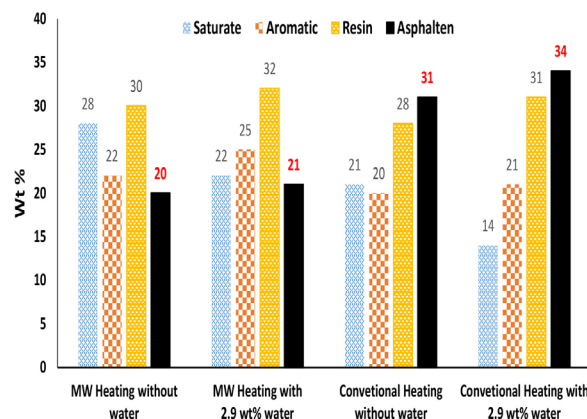


Fig. 4 SARA Analysis of extracted oil from oil shale by conventional and microwave heating in the presence of water.

The results of FT-IR and C&H-NMR spectra indicate that in both heating conditions, aliphatic groups are reduced and aromatic ring indices are increased. Therefore, the

overall results confirm the ineffectiveness of moisture in heating processes, [Table 3](#).

Table 3 Average molecular indices calculated from CNMR and HNMR spectra for crude oil extracted from oil shale by conventional and microwaves heating in the presence of water.

Sample	C _{al}	C _{ar}	f _a	n ₁	n ₂	9	ω		τ
Microwave Base	37.98	62.02	0.62	3.86	0.34	0.28	2.19	2.42	0.536
Microwave 2.9% water	32.68	67.32	0.67	3.33	0.33	0.21	3.12	2.87	0.597
Conventional Base	28.19	71.81	0.71	4.7	0.37	0.29	2.22	2.46	0.41
Conventional 2.9% water	24.52	75.84	0.75	5.94	0.37	0.44	2.72	2.89	0.49
C _{al} : Sum of aliphatic area component C _{ar} : Sum of Aromatic area component n ₁ : No. of carbon in alkyl (paraffin) group f _a : Aromatic fraction (f _{al} +f _{ar} =1) 9: Aromatic Condensation Index τ: Substituent rings ω: Aromatic condensation degree As: peripheral aromatic carbon									

Conclusions

During the microwave irradiation process, the presence of ash enhances oil recovery. Furthermore, the amount of oil produced is directly related to the weight of the ash; specifically, an increase in the amount of ash leads to an increase in oil yield. However, this trend does not apply to the conventional heating process.

Regarding the saturates, aromatics, resins, and asphaltene fractions, there exists an optimal microwave heating level at which the asphaltene fraction reaches a minimum and the saturate fraction reaches a maximum. In conventional heating, an increase in ash content does not result in an improvement in the fractions.

Results from FT-IR and ¹H-NMR spectra confirm that during microwave heating, as the ash content increases, the abundance of aliphatic groups initially rises and then falls—a trend accompanied by corresponding changes in aliphatic chain length. Aromatic group indices also exhibit similar fluctuations, all of which point to an optimal level for the microwave heating process. In contrast, under conventional heating, neither the aliphatic group indices nor the chain lengths show improvement; instead, aromatic groups and their degree of entanglement consistently increase. This indicates that ash plays no constructive role in enhancing the quality of the oil recovered via conventional heating.

The presence of moisture during microwave heating is detrimental, resulting in a reduction of recovered oil, whereas in conventional heating, it actually improves efficiency. Qualitatively, however, microwave heating yields positive results—specifically an increase in carbon content and a decrease in sulfur—while the addition of moisture offers no such benefit in conventional heating.

Regarding the saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions, microwave heating results in no significant change to the asphaltene fraction, while the saturate fraction decreases. In contrast, during conventional heating, the addition of moisture leads to a reduction in the saturate fraction and an increase in the asphaltene fraction, indicating that moisture is ineffective in this context.

The results obtained from FT-IR and ¹H-NMR spectra indicate that, under both heating conditions, aliphatic groups decreased while aromatic ring indices increased. Consequently, the collective results confirm that moisture does not play a significant role in the heating processes.

Nomenclatures

FTIR: Fourier Transform Infrared

NMR: Nuclear magnetic resonance

References

1. Mutyala, 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.
2. Zhu, J., (2019) The experimental study of microwave heating on the microstructure of oil shale samples. *Energy Science & Engineering*, 2019. 7(3): p. 809-820.
3. 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
4. Zendehboudi Sohrab, *Shale Oil and Gas Handbook*, ISBN: 978-0-12-802100-, 2017

- Elsevier Inc.pp 334
5. Zhu, J., et al., Evaluation of different microwave heating parameters on the pore structure of oil shale samples. *Energy Science & Engineering*, 2018. 6(6): p. 797-809.
6. 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.
7. Hassan Naderi¹, Ali Shekarifard and Jaber Taheri-Shakib, *Journal of Petroleum Science and Technology* 14(1): 41, 2024, Pages 71-84
8. Tong J, Han X, Wang S, Jiang X. (2011) Evaluation of structural characteristics of Huadian oil shale kerogen using direct techniques (solid-state ¹³C NMR, XPS, FT-IR, and XRD). *Energy Fuels*; 25(9): 4006-4013.

بررسی تاثیر خاکستر و رطوبت بر فرآیند استحصال نفت از نمونه شیل نفتی ایران در حرارت‌دهی با مایکروویو

حسن نادری^۱، علی شکاری فرد^{۲*} و جابر طاهری شکیب^۳

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

۲- انستیتو نفت، دانشگاه تهران، دانشگاه تهران، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۱۹ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۵/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۰۵

چکیده

در این مطالعه به بررسی اثر خاکستر و رطوبت بر روی مشخصه‌های نفت استحصال شده از شیل نفتی در حرارت‌دهی با استفاده از امواج مایکروویو و به صورت معمول پرداخته شده است. مقدار و ترکیبات نفت‌شیل‌های تولید شده با امواج مایکروویو مورد بررسی واقع شدند و در ادامه، نتایج با مقادیر حاصل از روش حرارت‌دهی معمولی مقایسه شد. در فرآیند تابش امواج مایکروویو، افزودن خاکستر به مقادیر ۲۵ و ۵۰ درصد وزنی به نمونه، سبب افزایش استحصال نفت گردید. در فرآیند حرارت‌دهی معمولی افزودن خاکستر همراه با افزایش و کاهش نفت استحصالی بود. افزایش درصد کربن و برش اشباع، کاهش طول زنجیره ترکیبات آلیفاتیک به همراه کاهش سولفور، برش آسفالتین و کاهش ترکیبات آروماتیکی و شاخص درهم تنیدگی آن به عنوان تابع بهبود نفت تولیدی در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از درصد اجزای کربن و سولفور، برش‌های اشباع و آسفالتین و طیف‌های FT-IR، C&H-NMR تایید می‌کنند که در حرارت‌دهی با مایکروویو با افزایش وزن خاکستر ابتدا روند افزایش و کاهش در بهبود کیفیت دیده می‌شود که بیانگر مقدار بهینه‌ای برای خاکستر افزوده شده می‌باشد. جهت مقایسه آزمایشات با حرارت‌دهی معمولی تکرار گردید که نتایج بیانگر عدم نقش سازنده خاکستر در بهبود نفت استحصال شده در حرارت‌دهی معمولی است. با افزودن ۲/۹ درصد وزنی آب به نمونه، وجود رطوبت در فرآیند حرارت‌دهی با امواج مایکروویو مورد ارزیابی قرار گرفت که سبب کاهش نفت استحصالی شد. به لحاظ کیفی نیز درصد کربن و برش اشباع روندی کاهشی داشتند، سولفور و برش آسفالتین تغییر محسوسی پیدا نکردند. نتایج حاصل از طیف‌های FT-IR، C&H-NMR نیز بیانگر عدم بهبود در کیفیت نفت استحصالی بود. در حرارت‌دهی معمولی اگرچه رطوبت مقدار نفت تولیدی را افزایش داد ولی بهبود کیفی مشاهده نشد. لذا به طور کلی رطوبت در فرآیند استحصال نفت مفید واقع نگردید.

کلمات کلیدی: شیل نفتی، رطوبت، خاکستر، نفت شیل، حرارت‌دهی با مایکروویو.

*مسئول مکاتبات

ashekary@ut.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5586.3481)

مقدمه

در سال‌های اخیر، روش‌های پیرولیز جدید به‌منظور تولید نفت از شیل‌های نفتی ارائه شده است [۱]. بهره‌گیری از فناوری امواج الکترومغناطیس در صنعت نفت در چند سال اخیر بسیار توسعه یافته و بسیاری از شرکت‌های مطرح دنیا در صدد استفاده از این فناوری می‌باشند [۲] حرارت‌دهی با امواج مایکروویو 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 می‌دهد [۳]. در روش استخراج با استفاده از جامدات بازیافتی داغ، گرما توسط ذرات جامد داغ، معمولاً خاکستر شیل نفتی به شیل نفتی منتقل می‌شود. در حرارت‌دهی مستقیم برای این فرآیند از کوره دوار استفاده می‌شود، تجزیه شیل نفتی در دمای 500°C از طریق ذرات بازیافتی کامل شده، گاز، میعانات گازی و نفت تولیدی از مواد جامد جدا می‌شوند [۴]. ژو و همکاران نشان دادند که در صورتی که در نمونه شیل نفتی، نسبت آب/شیل در کانی معادل ۳ باشد، در دمای 365°C 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 ژائو و همکاران، نفت-شیل زمانی تولید می‌گردد که دما به بالاتر از 366°C - ۴۸۶ برسد [۵ و ۶].

در این بررسی تأثیر خاکستر و رطوبت بر نفت استحصال از شیل نفتی در حرارت‌دهی با امواج مایکروویو مورد بررسی قرار گرفته و با حرارت‌دهی مستقیم مقایسه شده است.

مواد و روش‌ها

در هر مرحله از آزمایش ۳۰ g پودر شیل نفتی سازند سرگلو واقع در قالی کوه لرستان با دانه‌بندی ۴ mm مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های شیل نفتی

یکبار با حرارت‌دهی معمولی و یکبار نیز با استفاده از امواج مایکروویو تحت تابش قرار گرفتند تا نفت-شیل تولیدی از آنها استحصال گردد. برای این منظور از دستگاه فیشر توسعه یافته با امواج مایکروویو با فرکانس ۲۴۵۰ kHz و حرارت‌دهی معمولی استفاده شد. توان دستگاه در ۹۰۰ W قرار گرفت و تا دمای 700°C (دمای کک شدگی) حرارت‌دهی شد [۷ و ۱۳].

مقدار ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین (SARA) نفت-شیل در هر مرحله با روش‌های ASTM D-4124 و IP-143 تعیین گردیدند. میزان ترکیبات عنصری نفت-شیل‌های تولیدی شامل عناصر کربن، سولفور، نیتروژن و اکسیژن آنها نیز با استفاده از دستگاه Vario Max-CHNS elementar اندازه‌گیری شدند (ASTM D4294) - (ASTM D5453). همچنین برخی ترکیبات و باندها و پیوندهای نفت شیل تولیدی نیز با استفاده از روش‌های تبدیل فوریه مادون قرمز^۱ (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته^۲ (NMR) تعیین گردیدند [۸].

طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه با استفاده از دستگاه FTIR مدل وورتکس ۷۰ ساخت شرکت بروکر آلمان اندازه‌گیری شد. اساس کار دستگاه بدین صورت است که ابتدا بایستی نمونه تحت آزمایش آماده کرده و در محل قرارگیری نمونه قرار داده شود. نمونه مایع (نظیر نفت خام استحصال شده از شیل نفتی)، به صورت یک قطره بین دو قرص سدیم کلراید قرار داده می‌شود. سدیم کلراید در فرکانس بین $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$ خاموش است. در نتیجه در آزمایش تأثیری نخواهند داشت. سپس بر اساس تابیده شدن نور با شدت P_0 و خارج شدن نور با شدت P از نمونه، دستگاه، طول موج نور و درصد عبور نور از نمونه را محاسبه نموده و با اعمال تبدیل فوریه، طیف نمونه مورد نظر را به خروجی می‌دهد.

1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

2. Proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

H_{β}^{Par} نشان داده می‌شود.

- بازه ۱/۵-۲ ppm: هیدروژن‌هایی که در گروه‌های نفتنی در موقعیت بتا (β) نسبت به حلقه آروماتیک حضور داشته باشد و با H_{β}^{Nap} نشان داده می‌شود.
- بازه ۲-۴/۵ ppm: هیدروژن‌های پارافینی و نفتنی که در موقعیت آلفا (α) نسبت به حلقه‌های آروماتیکی قرار دارند و با H_{α} نشان داده می‌شوند.
- در طیف C-NMR نیز بازه ۷۵-۱۰ ppm به عنوان ناحیه آلیفاتیک و بازه ۱۶۰-۱۱۰ ppm به عنوان بازه آروماتیک در نظر گرفته شد. ناحیه آلیفاتیک به پنج بخش تقسیم‌بندی شده و سطح زیر هر ناحیه با استفاده از انتگرال‌گیری تعیین می‌شود. پنج ناحیه مذکور عبارتند از:

- بازه ۱۸-۳ ppm: کربن پارافینی حاضر در گروه عاملی متیل که با (C_{Par-CH_3}) نشان داده می‌شود.
- بازه ۱۸-۲۱/۵ ppm: کربن پارافینی حاضر در گروه عاملی متیل که در موقعیت آلفا نسبت به حلقه آروماتیک قرار دارد و با $C_{Par-CH_3}^{\alpha-Ar}$ نشان داده می‌شود.
- بازه ۲۱/۵-۵۰ ppm: کربن پارافینی یا نفتنی که در قالب گروه‌های عاملی متیلن یا C-H حضور دارد و با نماد C_{CH_2-CH} نشان داده می‌شود.
- بازه ۵۰-۶۰ ppm: کربن‌های پارافینی که با چهار اتم کربن تشکیل پیوند کووالانسی داده و اصطلاحاً کربن نوع چهارم پارافینی نامیده می‌شوند و به صورت C_{par-q} نشان داده می‌شوند.

- بازه ۶۰-۷۵ ppm: کربن‌های پارافینی که در موقعیت آلفا نسبت به گروه هیدروکسیل ($OH-$) قرار دارند و با نماد $C_{par}^{\alpha-OH}$ نشان داده می‌شوند.
- ناحیه آروماتیک نیز به سه زیربخش تقسیم می‌شود:

- بازه ۱۶۰-۱۳۷ ppm: شامل کربن آروماتیکی نوع چهارم است. این ساختار در آسفالتین در موقعیت موقعیت آلفا نسبت به اکسیژن، نیتروژن و گوگرد نیز مشاهده می‌شود. با C_{Ar-Sat} نشان داده می‌شود.
- بازه ۱۳۷-۱۲۹/۲ ppm: در این بازه دو سری کربن قابل مشاهده است. اول کربن آروماتیکی که در موقعیت آلفا متصل به یک گروه متیل می‌باشد.

جهت بررسی وجود و نحوه آرایش هیدروژن و کربن در حلقه‌های آروماتیکی و زنجیرهای آلیفاتیکی موجود نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی از آزمایش رزونانس مغناطیسی هسته در دو نوع $1H-NMR$ و $13C-NMR$ استفاده شد.

جهت آماده‌سازی نمونه، ۴۰ mg نمونه با ۱ cc حلال کلروفرم دوتره درون لوله آزمایشی به قطر ۵/۰ cm ریخته و تکان داده شد. بعد از مخلوط نمودن نمونه، لوله آزمایش در فضای دو قطب آهنربا قرار گرفته و توسط جریان هوای سریع چرخانده شد تا نمونه به یکنواختی برسد. طیف‌بینی مغناطیسی هسته در نهایت بر مبنای اندازه‌گیری تابش الکترومغناطیسی در ناحیه فرکانس رادیویی می‌باشد.

طیف FTIR به صورت کلی تنها قادر به تعیین نوع گروه‌های عاملی موجود در مولکول است. طیف‌سنجی NMR توانایی درک بهتر نوع ساختارهای موجود در نفت خام و مقدار عددی آنها را از طریق محاسبه پارامترهای مولکولی میانگین به ما می‌دهد. در این مطالعه برای درک بهتر نحوه آرایش کربن و هیدروژن در ساختار مولکولی نفت خام استحصال شده از شیل نفتی، طیف $13C NMR$ و $1H NMR$ آنها تهیه شد.

در طیف $1H NMR$ ، بازه ۴/۵ ppm - ۰/۵ به عنوان ناحیه آلیفاتیک و بازه ۹-۶ ppm به عنوان ناحیه آروماتیک شناخته می‌شوند. ناحیه آلیفاتیک در طیف به چهار بازه تقسیم می‌شود. مقدار هیدروژن حاضر در هر ناحیه با محاسبه سطح نمودار در بازه مذکور مشخص می‌شود.

- بازه ۱-۰/۱ ppm: هیدروژن‌هایی که در گروه‌های پارافینی نظیر CH_3 حضور داشته و در موقعیت گاما (γ) یا بیشتر نسبت به حلقه آروماتیکی قرار دارند.

- بازه ۱/۵-۱ ppm: هیدروژن‌هایی که در گروه‌های پارافینی نظیر CH_2 حضور داشته و در موقعیت بتا (β) نسبت به حلقه‌های آروماتیکی قرار دارند و با

$$\vartheta = \frac{C_{AR}^{CH_3-AA} + C_{AR}^{H-AA}}{C_{AR}^{H-AA} + C_{AR}^{CH_3-AA} + C_{Ar-Sat}} \quad (۴)$$

شاخص درجه آروماتیسیته^۲ (ω) به نحوه و مورفولوژی در هم تنیدگی حلقه‌های آروماتیکی می‌پردازد. این شاخص مطابق رابطه ۵ از تقسیم تعداد کربن آروماتیکی موجود در ساختار پری^۳ به کاتا^۴ محاسبه می‌شود. اهمیت این شاخص در خصوص نفت خام این است که اگر نمونه از ساختارهای کاتا بیشتری تشکیل شود، احتمال برهم‌کنش آنها به روش π - π افزایش می‌یابد.

درصد جایگزینی^۵ در محدوده کربن آروماتیکی^۶ با A_s نشان داده شده و طبق رابطه ۶ مستقیماً از تقسیم پروتون‌های آروماتیکی به کربن آروماتیکی محاسبه می‌شود. C_{1s} برابر با درصد کربن آروماتیکی جایگزین شده بوده و از رابطه ۷ محاسبه می‌شود. C_1 نیز برابر با درصد کربن غیرپیل بوده و از رابطه ۸ به دست می‌آید. $H/\%$ و $C/\%$ به ترتیب درصد هیدروژن و کربن موجود در آسفالتین حاصل از آنالیز عنصری است.

$$A_s = 100 \frac{C_{1s}}{C_1} \quad (۵)$$

$$C_{1s} = \frac{C_{\%} C_{al}}{n} \quad (۶)$$

$$C_{1s} = \frac{C_{\%} C_{al}}{n} \quad (۷)$$

شاخص A_s علاوه بر جایگزینی در کربن‌های پیرامونی^۱ تابعی از میزان درهم تنیدگی حلقه‌های آروماتیکی نیز می‌باشد. شاخص جایگزینی حلقه‌ها^۲ (τ) رابطه بین حلقه‌های آروماتیکی و پوزیشن پارا، متا و ارتو را نسبت به هم نشان می‌دهد و مقدار آن از رابطه ۹ محاسبه می‌شود. این شاخص منحصر به جایگزینی کربن‌های آروماتیکی بستگی داشته و این نکته مزیت آن نسبت به شاخص A_s محسوب می‌شود.

1. Aromatic Condensation Index, (9)
2. Aromatic Condensation Degree, (ω)
3. Peri-condensed
4. Cata-condensed
5. Substitution
6. peripheral Aromatic Carbon
7. Peripheral
8. Substituent Rings (τ)

دوم کربن سرپیل که در محل اتصال دو حلقه آروماتیکی قرار داشته باشد. با $C_{AR}^{CH_3-AA}$ نشان داده می‌شوند.

• بازه ppm: ۸۵-۱۲۹/۲ در این بازه دو سری پیک مشاهده می‌شود؛ اول کربن آروماتیکی که متصل به پروتون باشد و بازه گروه عاملی جایگزین نشده باشد و دوم کربن سرپیل که محل اتصال سه حلقه آروماتیکی باشد. مقدار انتگرال در این ناحیه با C_{Ar}^{H-AAA} نشان داده می‌شود.

برای محاسبه شاخص آروماتیسیته از رابطه ۱ استفاده می‌شود. این شاخص میزان ترکیبات آروماتیک در ساختار ماده را نشان می‌دهد.

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} \quad (۱)$$

که C_{ar} مساحت سطح زیر نمودار CNMR در بازه ppm ۱۱۰-۱۶۰ و C_{al} مساحت سطح زیر نمودار CNMR در بازه ppm ۷۵-۱۰ می‌باشد. طول متوسط کربن آلکیلی (n) به تعداد متوسط کربن موجود در هر گروه پارافینی گفته می‌شود. مقدار n با در نظر گرفتن دو برنامه، به دو روش مختلف محاسبه می‌شود. رابطه ۲ بدون در نظر گرفتن پیش‌فرض در خصوص موقعیت زنجیر پارافینی مقدار n را محاسبه می‌کند. این رابطه از داده‌های حاصل از HNMR استفاده می‌کند. اما در رابطه ۳، تنها طول زنجیرهای پارافینی مدنظر است که متصل به حلقه آروماتیکی هستند. این رابطه از نتایج طیف CNMR استفاده می‌کند.

$$n_1 = \frac{H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{H_{\alpha}} \quad (۲)$$

$$n_2 = \frac{C_{al}}{H_{al} - 2.C_{al}} \quad (۳)$$

شاخص ضریب آروماتیکی^۱ (ϑ) که به وسیله آن میزان ترکیبات مونو، دی- یا پلی آروماتیک حاضر در نفت خام تعیین می‌شود. مقدار آن به میزان کربن حاضر در موقعیت سرپیل نسبت به کربن حاضر در موقعیت peripheral تعیین می‌شود. رابطه ۴ برای محاسبه مقدار ϑ استفاده می‌شود.

نشان می‌دهد. علی‌رغم میزان نفت تولیدی بیشتر، نمونه نفت استحصال شده توسط امواج مایکروویو در حضور ۵۰ درصد وزنی خاکستر کیفیت پایین‌تری از نظر میزان برش کربنی و فراوانی عناصر هتراتمیک به خصوص گوگرد نسبت به نمونه مشابه در غیاب خاکستر نشان می‌دهد. با این حال با افزودن ۲۵ درصد وزنی خاکستر به نمونه شیل نفتی و سپس تابش امواج مایکروویو، علاوه بر افزایش ۰/۴٪ نفت استحصال شده، سبب کاهش دو درصدی عناصر اسیدی (گوگرد و اکسیژن) و افزایش یک درصدی فراوانی کربن شده است. به‌همین دلیل می‌توان نتیجه گرفت، افزایش ۲۵٪ خاکستر سبب بهبود کیفیت نفت تولیدی می‌شود؛ اما افزایش ۵۰٪ خاکستر تاثیر عکس داشته و سبب افزایش ۷٪ فراوانی عناصر اسیدی و کاهش ۷٪ فراوانی کربن می‌شوند [۱۰ و ۱۱].

افزودن ۲۵٪ خاکستر در متد حرارت‌دهی معمولی با وجود افزایش ۰/۲٪ نفت تولیدی، سبب کاهش در کیفیت نفت استحصال می‌شود؛ به نحوی که فراوانی کربن ۴٪ کاهش و فراوانی عناصر هتراتمیک گوگرد و اکسیژن به ترتیب ۲ و ۱٪ افزایش می‌یابد. تغییرات با افزودن ۵۰٪ خاکستر در این متد حرارت‌دهی تشدید می‌شود. به نحوی که محتوای کربنی ۵٪ کاهش یافته و فراوانی عناصر اسیدی در مجموع ۷٪ نسبت به نمونه پایه (فاقد خاکستر) افزایش می‌یابد. بنابراین افزودن ۵۰٪ خاکستر نه تنها مقدار نفت تولیدی را بهبود نمی‌دهد؛ بلکه کیفیت نفت استحصال شده را نیز تحت تاثیر قرار خواهد داد.

$$\tau = \left(\frac{H_{\gamma}}{H_{\beta}} + 0.12 \right) \left(\frac{n-1}{2} \right) \quad (9)$$

اثر خاکستر بر استحصال نفت از شیل نفت

برخی از مطالعات از اثر کاتالیستی خاکستر^۱ در فرآیند پرتودهی شیل نفتی جهت استحصال نفت خام سخن به میان آورده‌اند [۹]. در این مطالعه نیز تاثیر حضور خاکستر با دو نسبت ۲۵ و ۵۰ درصد وزنی در نمونه شیل نفتی جهت تابش امواج مایکروویو و فرآیند حرارت‌دهی معمولی مورد مطالعه قرار گرفتند. میزان درصد وزنی نفت استحصال شده در هر یک از نمونه در **جدول ۱** ارایه شده است. نتایج نشان داد در فرآیند تابش امواج مایکروویو، حضور خاکستر سبب افزایش بهره برداری نفت می‌شود. همچنین میزان نفت تولیدی با وزن خاکستر رابطه مستقیم دارد؛ بدین طریق که افزایش در درصد وزنی خاکستر حاضر منجر به افزایش در میزان نفت تولیدی می‌شود. با این حال چنین روندی در خصوص فرآیند حرارت‌دهی معمولی صدق نمی‌کند. حضور ۲۵ درصد وزنی خاکستر در نمونه شیل نفتی، میزان نفت استحصال شده از شیل نفتی را ۰/۲٪ افزایش می‌دهد، با این حال افزایش این میزان به ۵۰ درصد وزنی، نتیجه معکوس داشته و سبب کاهش ۰/۲٪ نفت تولیدی نسبت به نمونه مبنا می‌شود.

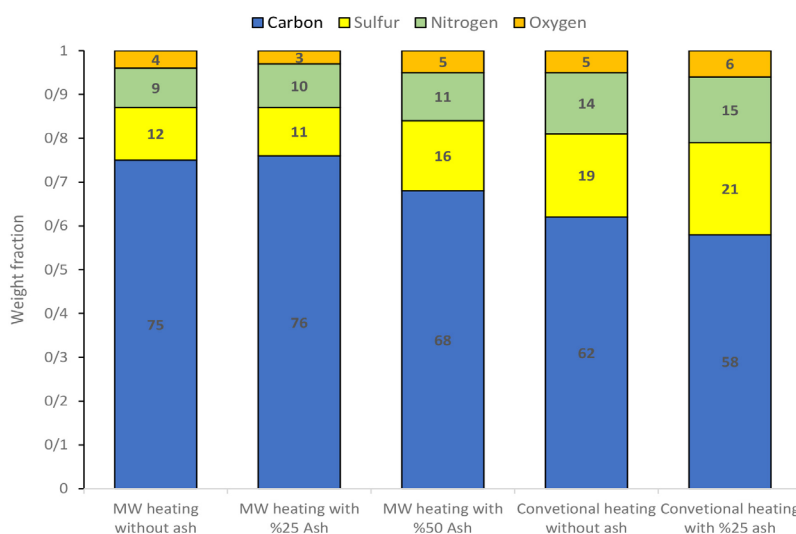
شکل ۱ فراوانی عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد را در نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی در حضور و عدم حضور خاکستر توسط دو فناوری تابش امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی

جدول ۱ درصد وزنی نفت استحصال شده از نمونه شیل نفتی در اثر تابش مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در عدم حضور خاکستر.

Table 1. oil extracted from oil shale sample by conventional and microwave heating in the presence of ash

Sample	Conventional heating	Microwave heating
Oil shale	5.9	4.7
Oil shale & 25% Ash	6.3	4.9
Oil shale & 50% Ash	6.4	4.5

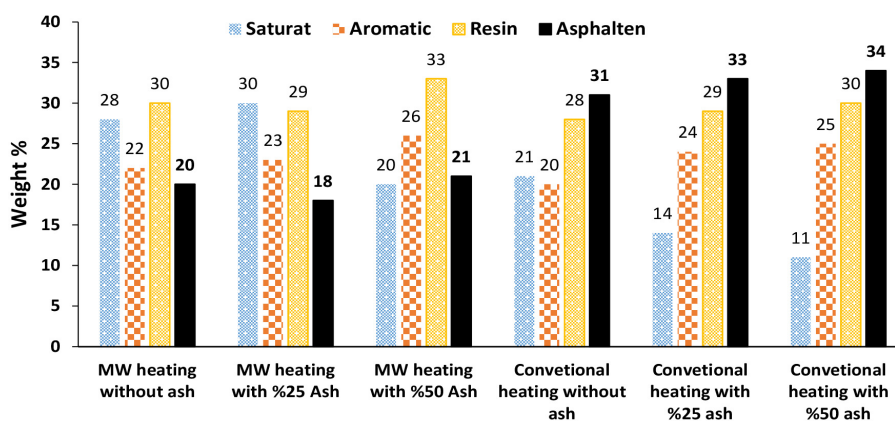
1. Ash



شکل ۱ میزان فراوانی عناصر در نمونه نفت خام تولیدی از شیل نفتی در حضور خاکستر و حرارت‌دهی معمولی و مایکروویو.
Fig. 1 Component of produced oil by ash in conventional and Microwave heating.

رزین، آسفالتین و آروماتیک می‌شود. با افزودن ۵۰ درصد وزنی خاکستر، روند مشابه در نفت تولیدی به روش حرارت‌دهی معمولی در حضور ۲۵ درصد وزنی خاکستر تشدید شده و فراوانی برش اشباع به ۱۱ درصد وزنی کاهش یافته و فراوانی برش آسفالتین ۳۴ درصد وزنی افزایش می‌یابد که در میان نمونه‌های مشابه بیشینه مقدار محسوب می‌شود. افزودن ۵۰ درصد وزنی خاکستر توام با تابش امواج مایکروویو نیز سبب بروز کاهش ۷٪ در فراوانی ترکیبات اشباع در نفت تولیدی نسبت به نمونه فاقد خاکستر شده است؛ با این حال فراوانی سایر برش‌های بین ۱ تا ۳٪ افزایش نشان می‌دهد [۱۰ و ۱۱].

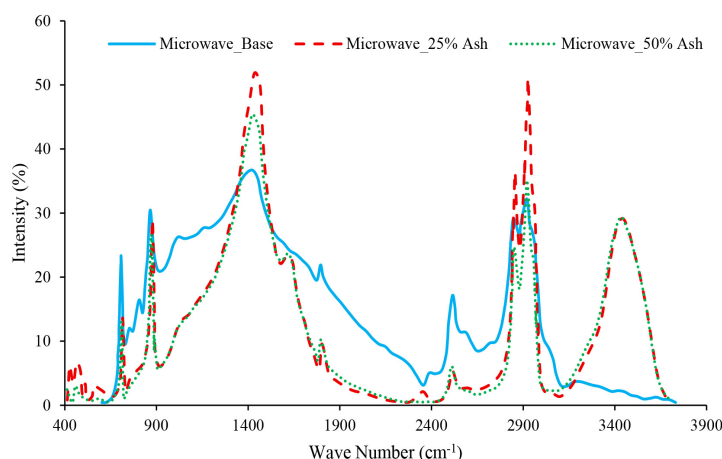
شکل ۲ فراوانی زیربخش‌های سارا (اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین) در نمونه‌های نفت خام تولیدی از دو متد تابش امواج مایکروویو و حرارت‌دهی معمولی در حضور متادیر مختلفی از خاکستر نشان می‌دهد. افزودن ۲۵ درصد وزنی خاکستر در متد مایکروویو سبب افزایش در فراوانی زیربخش‌های آروماتیک و اشباع و کاهش در فراوانی برش‌های قطبی رزین و آسفالتین می‌شوند؛ در حالی که افزودن ۲۵ درصد وزنی خاکستر در متد حرارت‌دهی معمولی، فراوانی برش اشباع را ۷ درصد وزنی کاهش داده و سبب افزایش فراوانی برش‌های



شکل ۲ ترکیبات سارا در نمونه نفت خام تولیدی از شیل نفتی در حضور خاکستر در حرارت‌دهی معمولی و مایکروویو.
Fig. 2 SARA Analysis of produced oil by ash in conventional and Micro Wave heating

در نمونه نفت خام تولیدی می‌باشند. افزودن ۲۵ درصد وزنی توام با تابش امواج مایکروویو سبب بروز کاهش در شدت هر دو پیک شده است. با این افزودن ۵۰ درصد وزنی خاکستر تغییر محسوس در شدت پیک $S=O$ ایجاد نمی‌کند؛ اما سبب بروز کاهش در شدت پیک $S-H$ می‌شود. پیک متناظر با ترکیبات آروماتیک در فرکانس 1605 cm^{-1} به دلیل فاصله گرفتن طیف از بیس لاین در نمونه پایه قابل مشاهده نیست. به همین دلیل از پیک‌های بازه ناحیه آروماتیک ($1000 - 700\text{ cm}^{-1}$) جهت بررسی آنها استفاده می‌شود. دو پیک شارپ در فرکانس‌های 810 cm^{-1} و 890 cm^{-1} در هر سه نمونه مشاهده می‌شود و شدت آنها نیز تقریباً مشابه است. پیک‌های مذکور متناظر با $C-H$ به سمت خارج^۵ هستند و آرایش مشابه آنها در طیف هر سه نمونه نشان از جایگزینی یکسان در حلقه‌های آروماتیکی و تعداد حلقه‌های در هم تنیده یکسان است. پیک حاضر در فرکانس 1420 cm^{-1} نیز متناظر با $C-H$ مد قیچی^۶ می‌باشد که متناظر با ترکیبات پارافینی بوده و در نمونه نفت ۲۵٪ خاکستر بیشینه است.

شکل ۳ طیف FTIR سه نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی با تابش امواج مایکروویو در حضور مقادیر گوناگونی از خاکستر را نشان می‌دهد. به طور کلی افزودن خاکستر سبب افزایش شدت پیک $O-H$ کششی^۱ در فرکانس 3440 cm^{-1} شده است. پیکی که در نمونه نفت فاقد خاکستر ظاهر نشده است. منشا اصلی این پیک خود ذرات خاکستر است که به صورت ناخالصی در نمونه نفت استحصال شده نیز حضور دارند. هیدروکسیل از گروه‌های عاملی اصلی سازنده خاکستر می‌باشد. پیک‌های بازه $2700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ متناظر با $C-H$ کششی^۲ می‌باشند که در قالب دو گروه متیل و متیلن در نفت تولیدی حضور دارند. شدت پیک‌های این ناحیه در نمونه نفت تولیدی در حضور ۲۵ درصد وزنی خاکستر افزایش یافته است که متناظر با افزایش ترکیبات اشباع در این نمونه طبق نتایج آزمایش سارا می‌باشد. با این حال در نمونه نفت خام تولیدی در حاضر ۵۰ درصد وزنی خاکستر تغییرات محسوسی در پیک‌های این ناحیه مشاهده نمی‌شود. پیک متناظر با $S-H$ کششی و پیک متناظر با سولفکسید^۴ در فرکانس‌های 2550 cm^{-1} و 1030 cm^{-1} اصلی‌ترین پیک‌های بیانگر گوگرد



شکل ۳ طیف FTIR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی با مدت تابش امواج مایکروویو در حضور مقادیر گوناگون خاکستر.
Fig. 3 FTIR of produced oil under microwave irradiation in the presence of ash.

1. O-H Stretching Vibration
2. C-H Stretching Vibration
3. S-H Stretching Vibration
4. S=O Sulfoxide
5. C-H Out Of Bending
6. C-H Scissoring Mod

می‌دهد. بر این اساس حضور ۲۵ درصد وزنی خاکستر در هنگام تابش امواج میکروویو به نمونه شیل نفتی سبب افزایش کربن / هیدروژن های آلیفاتیکی در نمونه نفت تولیدی می‌شود (بیش از ۵٪ افزایش در میزان کربن آلیفاتیکی). با این حال این میزان در حضور ۵۰ درصد وزنی خاکستر نسبت به نمونه پایه به طور قابل توجه کاهش یافته و به تبع میزان کربن آروماتیکی و شاخص آروماتیسیته افزایش می‌یابد (بیش از ۶٪ کاهش در مساحت سطح زیر نمودار ناحیه کربن آلیفاتیکی). حضور خاکستر به طور کلی سبب کاهش عدد کربنی نفت تولیدی می‌شود، با این حال کاهش در حضور ۲۵ درصد وزنی خاکستر قابل توجه‌تر است. همچنین افزودن خاکستر در حین تابش امواج میکروویو سبب کاهش میزان در هم تنیدگی حلقه‌های آروماتیکی می‌شود. میزان درهم تنیدگی حلقه‌های آروماتیکی در نمونه نفت ۵۰ درصد وزنی نسبت به نمونه ۲۵ درصد وزنی کمتر است (با وجود آروماتیسیته بالاتر نمونه نفت ۵۰ درصد وزنی خاکستر). شاخص AS در نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی در حضور ۲۵ درصد وزنی خاکستر کمترین و در نمونه مشابه با ۵۰ درصد وزنی خاکستر بیشینه است. دلیل این امر این است که از یک سو نمونه نفت استحصال شده در حضور ۵۰ درصد وزنی خاکستر، کربن آروماتیکی جایگزین شده با پروتون بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد؛ از سوی دیگر درصد کمتری از کربن آن به صورت غیرپیل می‌باشد. روندی مشابه در خصوص شاخص حلقه‌های جایگزین^۴ مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت نفت تولیدی در حضور ۵۰٪ خاکستر چون تعداد هیدروژن بالاتری در موقعیت گاما یا بیشتر داشته و تعداد هیدروژن یا کربن متوسط آن در هر شاخه جانبی متصل به هسته‌های پلی آروماتیکی بیشتر از سایر نمونه‌ها است، احتمالاً میزان برش‌های سنگین‌تر (آسفالتین و رزین) نیز در آنها بالاتر بوده و نمونه بیش از حد معمول حرارت داده شده است.

1. O-H Stretching Vibration

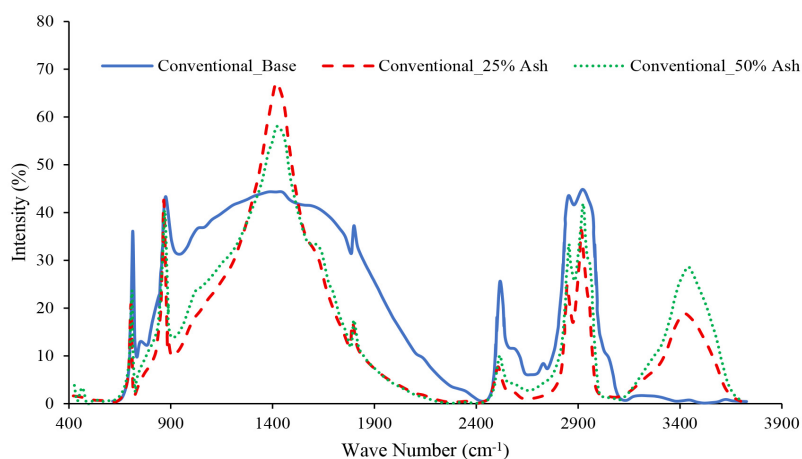
2. C-O Stretching Vibration

3. C-H Symmetric And Asymmetric Stretching Vibration

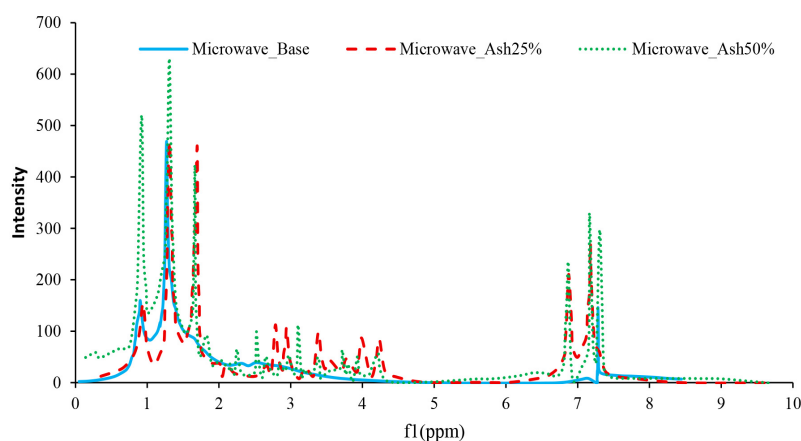
4. Substituent Rings

شکل ۴ طیف FTIR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی با حرارت‌دهی معمولی در حضور مقادیر مختلفی از خاکستر را نشان می‌دهد. حضور خاکستر سبب ظهور پیک جدید در فرکانس cm^{-1} ۳۴۴۰ شده است که متناظر با O-H^1 کششی می‌باشد. این پیک در نمونه نفت استحصال شده در غیاب خاکستر به دلیل شدت کمتر خود پیک و از طرفی شدت بالای پیک‌های حاضر در مجاورت آن (بازه cm^{-1} ۳۰۰۰ - ۲۷۰۰) مشاهده نمی‌شود. با توجه به ظهور پیک متناظر با C-O^2 کششی در فرکانس cm^{-1} ۱۷۲۰، حضور گروه عاملی کربوکسیلیک اسید در دو نمونه نفت استحصال شده در حضور خاکستر محتمل است. در بازه فرکانس cm^{-1} ۳۰۰۰ - ۲۷۰۰، دو پیک متناظر C-H کششی متقارن و نامتقارن^۳ ظاهر شده‌اند. شدت پیک مذکور در نمونه نفت در غیاب خاکستر بیشینه است. با افزایش درصد وزنی خاکستر در نمونه شیل نفتی، شدت این پیک در نمونه نفت کاهش یافته است که به طور غیرمستقیم نشانگر کاهش میزان آلیفاتیسیتی نفت می‌باشد. همچنین پیک‌های متناظر با گروه عاملی متیل در طیف ظاهر نشده‌اند و هر دو پیک متناظر با متیل هستند که نشان می‌دهد طول زنجیرهای پارافینی بر خلاف نمونه نفت استحصال شده توسط میکروویو چنان بالاست که از ظهور پیک‌ها ممانعت نموده است. شدت پیک‌های متناظر با ترکیبات گوگرددار به دلیل فاصله گرفتن طیف از بیس لاین اطلاعات چندانی به دست نمی‌دهد، با این حال حضور گروه‌های عاملی تیول در تمام نمونه‌ها قطعی است (همانند نمونه‌های استحصال شده از میکروویو). با این حال پیک متناظر با گروه عاملی در فرکانس cm^{-1} ۱۰۳۲ در هیچ یک از نمونه‌ها ظاهر نشده است. پیک‌های حاضر در بازه cm^{-1} ۱۰۰۰ - ۷۰۰ در هر سه نمونه شدت تقریباً یکسانی برخوردار هستند.

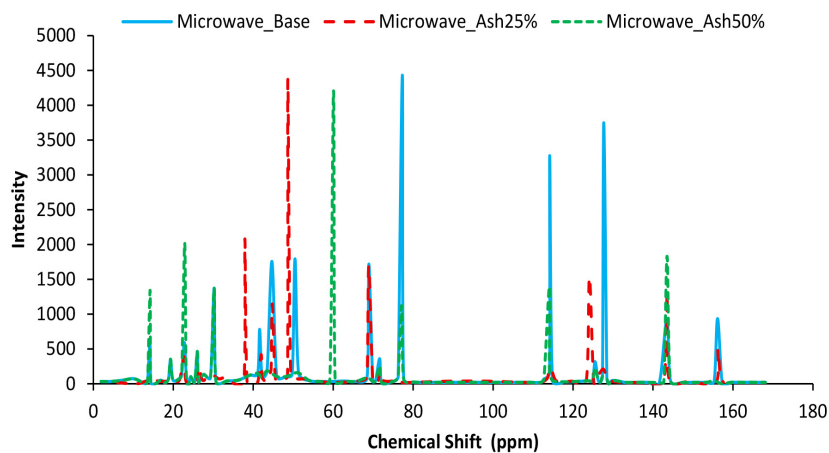
شکل‌های ۵ و ۶ طیف‌های HNMR و CNMR نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی در اثر تابش امواج میکروویو در حضور خاکستر را نشان می‌دهد. **جدول ۲** نیز شاخص‌های عددی محاسبه شده از طیف را نشان



شکل ۴ طیف FTIR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی با متد حرارت دهی معمولی در حضور مقادیر گوناگون خاکستر.
Fig. 4 FTIR of produced oil under conventional heating in the presence of ash.



شکل ۵ طیف H-NMR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی تحت تابش امواج مایکروویو در حضور خاکستر.
Fig. 5 H-NMR of produced oil under microwave irradiation in the presence of ash.



شکل ۶ طیف C-NMR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی تحت تابش امواج مایکروویو در حضور خاکستر.
Fig. 6 C-NMR of produced oil under microwave irradiation in the presence of ash.

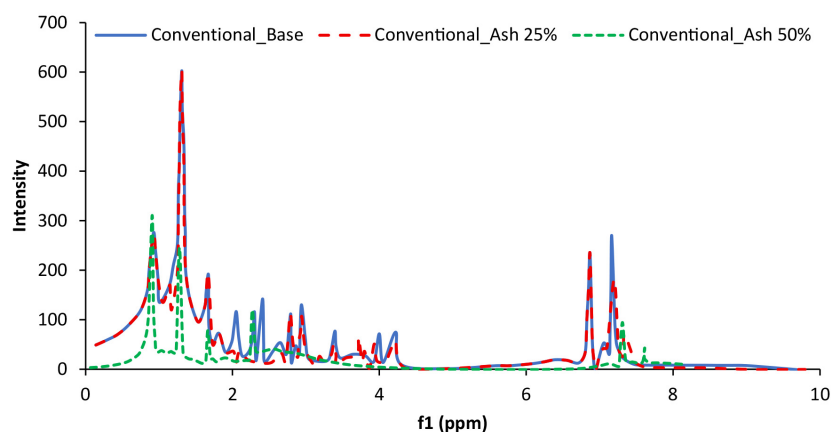
جدول ۲ شاخص‌های مولکولی متوسط محاسبه شده از طیف‌های CNMR و HNMR برای نفت خام استحصال شده از شیلی نفتی به روش مایکروویو در حضور خاکستر.

Table 2 Base on CNMR & HNMR , Average molecular property of produced oil in the presence of ash and Microwave heating.

Sample	C _{al}	C _{ar}	f _a	n ₁	n ₂	9	ω	A _s	τ
Microwave Base	37.98	62.02	0.62	3.86	0.34	0.28	2.19	2.42	0.536
Microwave Ash 25%	43.49	56.51	0.56	3.3	0.32	0.21	2.53	2.15	0.509
Microwave Ash 50%	31.89	68.11	0.68	3.49	0.32	0.19	3.03	2.91	0.614
C _{al} : Sum of aliphatic area component C _{ar} : Sum of Aromatic area component n ₁ : No. of carbon in alkyl (paraffin) group f _a : Aromatic fraction (f _{al} +f _{ar} =1)					9: Aromatic Condensation Index τ: Substituent rings ω: Aromatic condensation degree As: peripheral aromatic carbon				

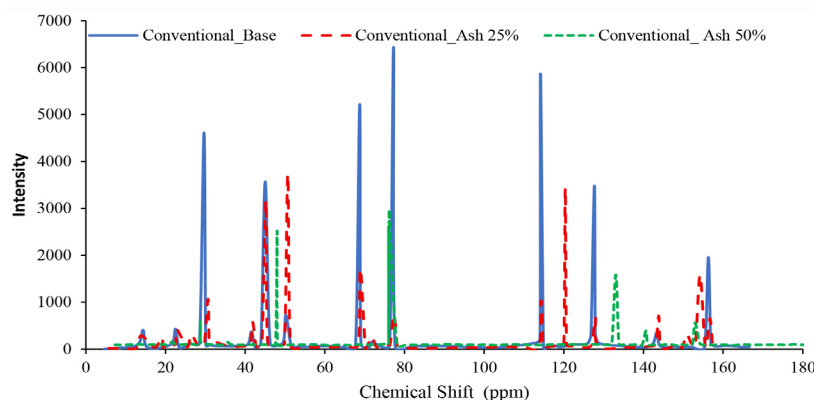
خصوص زنجیرهای متصل به حلقه‌های آروماتیکی با افزایش غلظت خاکستر افزایش یافته است که نشان از عدم بلوغ نفت در اثر فرآیند حرارت‌دهی است. روند مشابه در خصوص میزان در هم تنیدگی و جایگزینی حلقه‌های آروماتیکی نیز مشاهده شد. نفت تولیدی در حضور خاکستر از ساختارهای پلی آروماتیکی بیشتری تشکیل شده است که میزان در هم تنیدگی آنها بالاست. این موضوع می‌تواند ریشه در فراوانی بالای ترکیبات پلی آروماتیکی آسفالتین در این نمونه‌ها داشته باشد. آرایش حلقه‌های آروماتیکی در نمونه‌ای تولیدی در حضور خاکستر عمدتاً میعان‌ات اولیه می‌باشد.

شکل‌های ۷ و ۸ طیف‌های HNMR و CNMR و **جدول ۳** شاخص‌های عددی محاسبه شده برای نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط روش حرارت‌دهی معمولی در حضور خاکستر را نشان می‌دهند. افزودن خاکستر در روش حرارت‌دهی معمولی به هیچ عنوان تأثیر مثبتی بر خواص نفت تولیدی ندارد. افزایش درصد وزنی خاکستر سبب کاهش میزان آلیفاتیسیتی و افزایش درصد ترکیبات آروماتیک شده است؛ به نحوی که مساحت سطح زیر نمودار در ناحیه آلیفاتیک نمونه نفت ۵۰٪ خاکستر نسبت به نمونه مشابه در غیاب خاکستر بیش از ۷٪ کاهش یافته است. عدد کربنی متوسط نمونه‌های نفت خام چه در خصوص زنجیرهای پارافینی آزاد و چه در



شکل ۷ طیف H-NMR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی با مدت تابش حرارت‌دهی معمولی در حضور خاکستر.

Fig. 7 H-NMR of produced oil with and without ash by conventional heating.



شکل ۸ طیف C-NMR سه نمونه نفت خام استحصال شده از شیل نفتی با متد تابش حرارت‌دهی معمولی در حضور خاکستر.
Fig. 8. C-NMR Spectrum of three produced oil samples under electron linear accelerators or conventional microwave heating in the presence of ash.

جدول ۳ شاخص‌های مولکولی متوسط محاسبه شده از طیف‌های CNMR و HNMR برای نفت خام استحصال شده از شیل نفتی به روش حرارت‌دهی معمولی در حضور خاکستر.

Table 3. Base on CNMR & HNMR , Average molecular property of produced oil in the presence of ash and conventional heating.

Sample	C _{al}	C _{ar}	f _a	n ₁	n ₂	g	ω	A _s	τ
Conventional Base	28.19	71.81	0.71	4.7	0.37	0.29	2.22	2.46	0.41
Conventional Ash 25%	25.76	74.24	0.74	5.5	0.4	0.47	2.68	2.84	0.42
Conventional Ash 50%	21.46	78.54	0.78	5.8	0.4	0.53	3.05	3.36	0.47
C _{al} : Sum of aliphatic area component C _{ar} : Sum of Aromatic area component n ₁ : No. of carbon in alkyl (paraffin) group f _a : Aromatic fraction (f _{al} +f _{ar} =1)					g: Aromatic Condensation Index τ: Substituent rings ω: Aromatic condensation degree A _s : peripheral aromatic carbon				

یا منفی داشته باشد. برای مثال، در صورتی که نمونه شیل نفتی تحت مکانیسم حرارت‌دهی معمولی دارای آب باشد، میزان نفت استحصال شده از آن ۰/۲٪ افزایش می‌یابد؛ بنابراین آب سبب بهبود ریکآوری می‌شود. حال آنکه در مکانیسم تابش امواج میکروویو، حضور آب تاثیر منفی داشته سبب کاهش ۰/۳٪ میزان نفت تولیدی از شیل نفتی می‌شود. با توجه به درصد پایین تغییرات، بی اثر بودن رطوبت نمونه‌ها در استحصال نفت در فرآیندهای حرارت‌دهی محتمل می‌باشد.

تاثیر حضور آب بر کیفیت و میزان نفت شیل

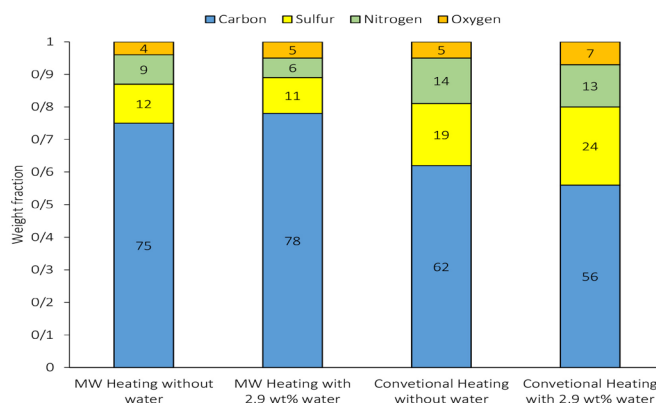
فرآیند استحصال نفت خام از شیل نفتی توسط دو مکانیسم حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج میکروویو در حضور و عدم حضور آب به منظور بررسی تاثیر آن پی گرفته شد. **جدول ۴** درصد وزنی میزان نفت استحصال شده در حضور و عدم حضور آب در نمونه شیل نفتی توسط دو مکانیسم حرارت‌دهی را نشان می‌دهد. حضور رطوبت در محیط تاثیر یکسانی نداشته و بسته به نوع مکانیسم می‌تواند اثر مثبت

جدول ۴ درصد وزنی نفت استحصال شده از نمونه شیل نفتی در اثر حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج میکروویو در حضور و عدم حضور آب.
Table 4 oil extracted from oil shale sample by conventional and microwave heating in the presence of water.

Sample	Microwave Heating	Conventional heating
Oil Shale	6.2	4.5
Oil Shale With 2.9 wt% water	5.9	4.7

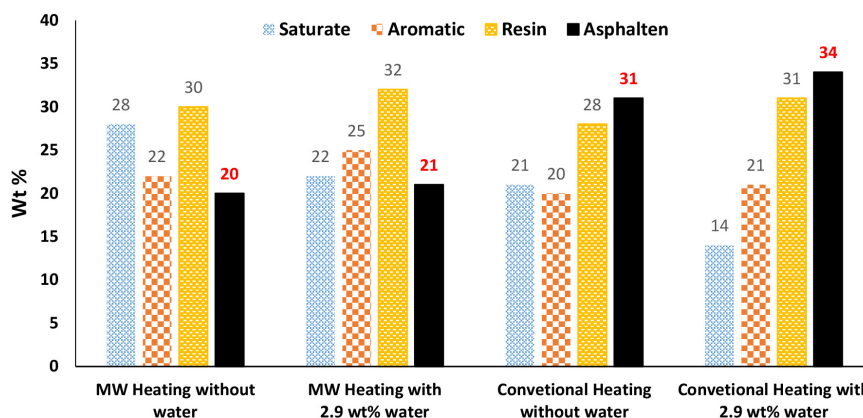
آروماتیک، رزین و آسفالتین را در نفت استحصال شده از شیل توسط دو مکانیسم حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب در محیط نشان می‌دهد. نفت تولیدی فارغ از نوع مکانیسم (حرارت‌دهی معمولی / مایکروویو) در صورت حضور آب، محتوای اشباع پایین‌تری خواهد داشت. میزان کاهش در فراوانی ترکیبات اشباع در هر دو مکانیسم ۷٪ گزارش شده است. فراوانی زیربخش آروماتیک در نمونه نفت تولیدی در اثر تابش امواج مایکروویو در حضور آب نسبت به نمونه مشابه در غیاب آب ۳٪ بیشتر است. این میزان در مکانیسم حرارت‌دهی معمولی تقریباً ثابت می‌ماند. حضور آب در هر دو مکانیسم حرارت‌دهی سبب افزایش میزان رزین و آسفالتین در نفت خام تولیدی می‌شود.

شکل ۹ فراوانی عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب سبب کاهش فراوانی کربن و افزایش فراوانی عناصر گوگرد و اکسیژن شده است. از آنجایی که اکسیژن و گوگرد عناصر متداول در زیربخش آسفالتین هستند، افزایش در فراوانی آنها سبب کاهش کیفیت نفت خواهد شد. با این حال، در فرآیند تابش امواج مایکروویو، تغییرات در عناصر سازنده نفت خام چندان محسوس نیست. حضور آب در این فرآیند سبب افزایش ۳٪ کربن، کاهش یک درصدی گوگرد و افزایش یک درصدی اکسیژن شده است. **شکل ۱۰** فراوانی زیربخش‌های اشباع،



شکل ۹ آنالیز عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب.

Fig. 9 Elemental analysis of extracted oil from oil shale by conventional and microwave heating in the presence of water.



شکل ۱۰ آنالیز فراوانی زیربخش‌های سارا در نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب.

Fig. 10 SARA Analysis of extracted oil from oil shale by conventional and microwave heating in the presence of water.

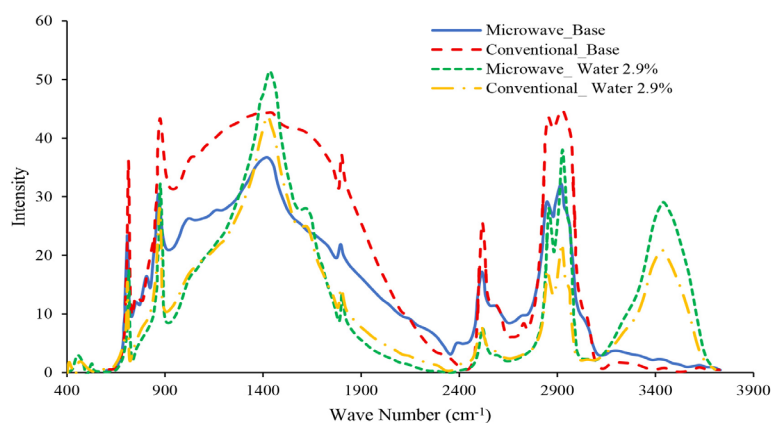
گوگردار S-H کششی^۲ کاسته است. پیک‌های حاضر در بازه فرکانس $1000-700\text{ cm}^{-1}$ نیز متناظر با C-H کششی آروماتیکی^۳ می‌باشند که در نمونه نفت خام حاصل از حرارت‌دهی معمولی در غیاب آب بیشترین شدت را داشته؛ اما حضور آب در نمونه شیل نفتی سبب کاهش شدت این پیک در نمونه نفت تولیدی شده است. شدت پیک‌های مذکور در نمونه نفت خام حاصل از تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب تقریباً ثابت بوده و تغییر چندانی نکرده است.

شکل‌های ۱۲ و ۱۳ طیف HNMR و CNMR نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب و **جدول ۵** شاخص‌های عددی محاسبه شده مبتنی بر طیف‌های NMR را نشان می‌دهد. حضور آب در فرآیند پرتودهی با امواج مایکروویو در حضور آب سبب کاهش ۵٪ در میزان آلیفاتیسیتی نمونه شده است. روندی مشابه در خصوص حرارت‌دهی معمولی در حضور آب نیز مشاهده شد؛ بدین معنی که حضور آب سبب کاهش ۴٪ میزان آلیفاتیسیتی نمونه نفت استحصال شده در این فرآیند شده است. حضور آب در فرآیند تابش امواج مایکروویو عدد کربنی متوسط زنجیرهای پارافینی موجود در نفت تولیدی را کاهش می‌دهد؛ با این حال این روند در پرتودهی معمولی به صورت معکوس مشاهده شد. در ضمن عدد کربنی زنجیرهای آلکانی متصل به حلقه آروماتیکی (به صورت زنجیرهای جانبی جایگزین شده به جای پروتون) با توجه به مقدار شاخص $n2$ تغییر چندانی در هیچ یک از مکانیسم‌ها نمی‌کند. در فرآیند پرتودهی با امواج مایکروویو به منظور تولید نفت شیلی، حضور آب سبب کاهش در هم تنیدگی و افزایش جایگزینی در کربن یال کناری می‌شود. تاثیری که با توجه به شاخص‌های عددی محاسبه شده، به طور مشابه در فرآیند گرمادهی معمولی نیز مشاهده شد.

شکل ۱۱ طیف FTIR نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت‌دهی معمولی و تابش امواج مایکروویو در حضور و عدم حضور آب را نشان می‌دهد. نمونه‌های نفت تولیدی در غیاب نفت هیچ گونه پیک در فرکانس 3440 cm^{-1} نشان ندادند. حال آنکه نمونه‌های استحصال شده از هر دو مکانیسم در حضور آب، پیک پهن در فرکانس 3440 cm^{-1} دارا می‌باشند. این پیک متناظر با O-H کششی بوده و از اصلی‌ترین مشخص‌های حضور آب در نمونه نفت خام می‌باشد. به علاوه حضور این پیک توانایی نفت خام در برقراری پیوند هیدروژنی را افزایش می‌دهد. شدت پیک مذکور در طیف نمونه تولیدی از مایکروویو نسبت به نمونه مشابه تولیدی از مکانیسم حرارت‌دهی معمولی بالاتر است. پیک‌های حاضر در فرکانس $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ متناظر با ترکیبات هیدروکربنی سازنده نفت خام می‌باشند. این پیک‌ها در طیف نمونه نفت خام تولیدی در غیاب آب توسط امواج مایکروویو بیشترین شدت را دارد که با توجه به نتایج آزمایش سارا، قابل توجیه می‌باشد. با توجه به افزایش میزان کربن در نمونه نفت خام تولیدی توسط امواج مایکروویو در حضور آب، شدت پیک‌های C-H کششی^۱ نیز افزایش یافته است؛ و همچنان شدت آن نسبت به پیک‌های مشابه در طیف نفت خام حاصل از مکانیسم حرارت‌دهی معمولی بالاتر می‌باشد.

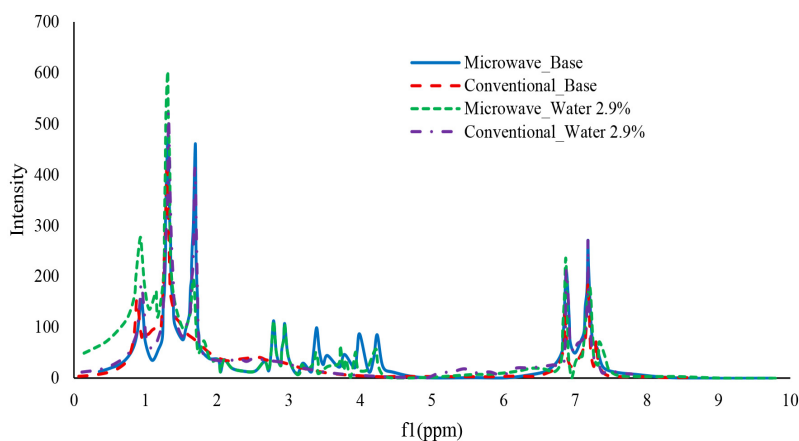
حضور آب در نمونه شیل نفتی در مکانیسم حرارت‌دهی معمولی سبب کاهش شدت پیک‌های متناظر با C-H کششی در نمونه نفت خام تولیدی شده است. که کاملاً منطبق بر نتایج حاصل از آزمایش سارا می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت پیک‌های بازه $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ شاخصه مطمئن برای تخمین میزان ترکیبات پارافینی در این نمونه نفت خام محسوب می‌شوند. ترکیبات گوگردار عمدتاً در قالب گروه عاملی تیول مشاهده می‌شوند و در فرکانس 1032 پیکی ظاهر نشده است. فراوانی گروه عاملی تیول در نفت خام حاصل از متد حرارت‌دهی معمولی نسبت به مایکروویو بالاتر می‌باشد. با این حال حضور آب از شدت پیک متناظر با ترکیبات

1. C-H Stretching Vibration
2. S-H Stretching Vibration
3. C-H Aromatic Stretching



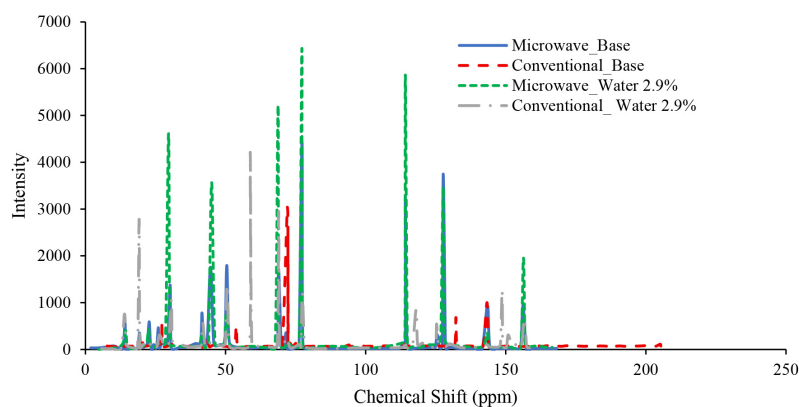
شکل ۱۱ طیف FTIR نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت دهی معمولی و تابش امواج میکروویو در حضور و عدم حضور آب

Fig. 11 FTIR spectrum of extracted oil by conventional and microwave heating in the presence of water.



شکل ۱۲ طیف HNMR نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط دو فناوری حرارت دهی معمولی و تابش امواج میکروویو در حضور و عدم حضور آب.

Fig. 12 HNMR spectrum of oil extracted from oil shale formation by conventional and microwave heating in the presence of water.



شکل ۱۳ طیف CNMR نمونه نفت استحصال شده از شیل نفتی توسط حرارت دهی معمولی و تابش امواج میکروویو در حضور آب.

Fig. 13 CNMR spectrum of extracted oil from oil shale by conventional and microwave heating in the presence of water.

جدول ۵ شاخص‌های مولکولی متوسط محاسبه شده از طیف‌های CNMR و HNMR برای نفت خام استحصال شده از شیلی نفتی به روش حرارت‌دهی معمولی و امواج مایکروویو در حضور آب.

Table 5 Average molecular indices calculated from CNMR and HNMR spectra for crude oil extracted from oil shale by conventional and microwaves heating in the presence of water.

Sample	C _{al}	C _{ar}	f _a	n ₁	n ₂	9	ω	A _s	τ
Microwave Base	37.98	62.02	0.62	3.86	0.34	0.28	2.19	2.42	0.536
Microwave 2.9% water	32.68	67.32	0.67	3.33	0.33	0.21	3.12	2.87	0.597
Conventional Base	28.19	71.81	0.71	4.7	0.37	0.29	2.22	2.46	0.41
Conventional 2.9% water	24.52	75.84	0.75	5.94	0.37	0.44	2.72	2.89	0.49
C _{al} : Sum of aliphatic area component C _{ar} : Sum of Aromatic area component n ₁ : No. of carbon in alkyl (paraffin) group f _a : Aromatic fraction (f _{al} +f _{ar} =1)					9: Aromatic Condensation Index τ: Substituent rings ω: Aromatic condensation degree As: peripheral aromatic carbon				

نتیجه‌گیری

در فرآیند تابش امواج مایکروویو، حضور خاکستر سبب افزایش استحصال نفت می‌شود. همچنین میزان نفت تولیدی با وزن خاکستر رابطه مستقیم دارد؛ بدین طریق که افزایش در خاکستر حاضر منجر به افزایش در میزان نفت تولیدی می‌شود. با این حال چنین روندی در خصوص فرآیند حرارت‌دهی معمولی صدق نمی‌کند.

به لحاظ کیفی با توجه به افزایش کربن و کاهش سولفور مقدار بهینه‌ای در حرارت‌دهی با امواج مایکروویو وجود دارد ولی در حرارت‌دهی معمولی افزایش وزن خاکستر بهبود دهنده نمی‌باشد. از دیدگاه برش‌های اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین نیز یک مقدار بهینه برای حرارت‌دهی با مایکروویو وجود دارد که در آن برش آسفالتین کمینه و برش اشباع بیشینه مقدار را پیدا می‌کنند. در حرارت‌دهی معمولی افزایش وزن خاکستر بهبودی را در برش‌ها نشان نمی‌دهد.

نتایج حاصل از طیف‌های FT-IR، C&H-NMR نیز تایید می‌کنند که در حرارت‌دهی با مایکروویو با افزایش وزن خاکستر ابتدا گروه‌های آلیفاتیک افزایش و سپس کاهش می‌یابند و این امر همراه با کاهش و افزایش طول زنجیره‌های آلیفاتیک است. شاخص‌های گروه آروماتیک نیز همراه با کاهش و افزایش می‌باشد. که همگی موید مقدار بهینه

در حرارت‌دهی با مایکروویو می‌باشد. در حرارت‌دهی معمولی نه تنها شاخص گروه‌های آلیفاتیک و طول زنجیره بهبود نیافته‌اند بلکه گروه‌های آروماتیک و درهم‌تنیدگی آنها همواره افزایش یافته‌اند. این امر بیانگر عدم نقش سازنده خاکستر در بهبود نفت استحصال شده در حرارت‌دهی معمولی می‌باشد. وجود رطوبت در فرآیند حرارت‌دهی با امواج مایکروویو مفید نبوده و سبب کاهش نفت استحصال شده می‌باشد. اگرچه این امر در حرارت معمولی سبب بهبود راندمان گردیده است. به لحاظ کیفی با توجه به افزایش مقدار کربن و کاهش سولفور در حرارت‌دهی با امواج مایکروویو مثبت ارزیابی می‌گردد ولی در حرارت‌دهی معمولی افزودن رطوبت بهبود دهنده نمی‌باشد.

از دیدگاه برش‌های اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین برای حرارت‌دهی با مایکروویو برش آسفالتین تغییر قابل توجهی ندارد و برش اشباع نیز کاهش می‌یابد. در حرارت‌دهی معمولی افزودن رطوبت سبب کاهش برش اشباع و افزایش برش آسفالتین می‌گردد که بیانگر موثر نبودن رطوبت است.

نتایج حاصل از طیف‌های FT-IR، C&H-NMR بیان می‌کنند که در هر دو حالت حرارت‌دهی، گروه‌های آلیفاتیک کاهش و شاخص‌های حلقه‌های آروماتیک افزایش یافته‌اند. لذا مجموع نتایج موید عدم موثر بودن رطوبت در فرآیندهای حرارت‌دهی می‌باشند.

مراجع

- [1]. Mutyala, 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.
- [2]. Zhu, J., Yang, Z., Li, X., Qi, S., Fang, Q., & Ding, Y. (2019). The experimental study of microwave heating on the microstructure of oil shale samples. *Energy Science & Engineering*, 7(3), 809-820. doi.org/10.1002/ese3.311 Digital Object Identifier (DOI).
- [3]. Wang, Z., Deng, S., Gu, Q., Cui, X., Zhang, Y., Gorelick, S., Wang, H. (2019). Subcritical water extraction of Huadian oil shale under isothermal condition and pyrolysate analysis, *Energy & fuels*, 28(4): 2305-2313, doi.org/10.1021/ef5000062.
- [4]. Zendejboudi Sohrab, *Shale Oil and Gas Handbook*, ISBN: 978-0-12-802100-, 2017 Elsevier Inc. pp 334.
- [5]. Zhu, J., Yang, Z., Li, X., Wang, N., & Jia, M. (2018). Evaluation of different microwave heating parameters on the pore structure of oil shale samples. *Energy Science & Engineering*, 6(6), 797-809. doi.org/10.1002/ese3.253 Digital Object Identifier (DOI).
- [6]. 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.
- [7]. Naderi, H., Shekarifard, A., & Taheri Shakib, J. (2024). Investigating the Effects of Heating Rate and Granulation on Extracted Oil-Shale using Microwaves and Conventional Heating Methods. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 14(1), 71-84. DOI:10.22078/jpst.2024.5375.1928.
- [8]. Tong, J., Han, X., Wang, S., & Jiang, X. (2011). Evaluation of structural characteristics of Huadian oil shale kerogen using direct techniques (solid-state ¹³C NMR, XPS, FT-IR, and XRD). *Energy & fuels*, 25(9), 4006-4013.
- [9]. Reddy, B. R., Ashok, I., Vinu, R. (2025). Preparation of carbon nanostructures from medium and high ash Indian coals via microwave-assisted pyrolysis. *Advanced Powder Technology*, 31(3), 1229-1240.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. Naderi H., Shekarifard A., Taheri Shakib, J. (2023) Considering and assessing electron accelerators' approaches on the amount and quality of the produced oil from Iran's oil shale sample, *Petroleum Research*, 129, 2023, 43-57.