



**ترکیب شیمیایی نفت خام**

**و**

**فرآورده‌های نفتی**

**Composition of Crude Oils**

**and**

**Petroleum Products**

## دیباچه

دنیای امروز تا حد زیادی به نفت وابسته است. هواپیماها، کشتی‌ها، قطارها و خودروها، از فرآورده‌های نفتی به عنوان سوخت استفاده می‌کنند. در نیروگاه‌ها، کارخانه‌ها، ادارات و منازل برای تهیه انرژی و گرما، نفت را به خدمت می‌گیرند. گرچه قسمت بیشتر نفت (حدود ۸۵ درصد) برای تامین انرژی به کار می‌رود، با این حال حدود ۱۵ درصد آن به سبب وجود انواع هیدروکربن‌ها قابل تبدیل به مواد گوناگونی از جمله پلاستیک‌ها، کودهای شیمیایی، انواع داروها، حشره‌کش‌ها، پاک‌کننده و ... می‌باشد. بدین ترتیب صنعت پالایش نفت و تبدیل و فرآورش ترکیبات نفتی یا به عبارتی صنایع پتروشیمی، از صنایع بزرگ و مهم دنیای امروز به شمار می‌روند. در این میان پالایش نفت خام به دلیل تهیه و تدارک سوخت و انرژی و به عبارتی تامین انرژی چرخ‌های صنعتی و اجتماعی کشور، از جایگاه خاصی برخوردار است و گسترش، نگهداشت و بهینه‌سازی آن چه از نظر سخت‌افزاری و چه از نظر فکرافزاری دارای اهمیت می‌باشد. نکته دارای اهمیت در ایجاد و ساخت پالایشگاه‌ها، انتخاب جنس مواد و فلزات به کار رفته در تاسیسات پالایشگاهی، طراحی واحدهای پالایشی، موازنه جرم و انرژی، مطالعات اقتصادی جهت فروش بر مبنای کیفیت فیزیکی و شیمیایی، نوع فرآورده‌های لازم برای مصارف منطقه‌ای و ملی، مسائل مربوط به حفاظت محیط زیست که مستلزم تهیه سوخت‌های پاک‌تر می‌باشد و ... بستگی به دانستن ماهیت شیمیایی نفت خام دارد. بدین جهت بخش اول کتاب *Crude Oil – Petroleum Products – Process Flow sheets* که به وسیله انجمن نفت فرانسه (*Institut Français du Pétrole*) به چاپ رسیده خدمت علاقمندان تقدیم می‌گردد. امیدواریم بتوانیم بخش‌های دیگر کتاب را که می‌تواند مفید واقع شود در فرصت‌های بعدی ترجمه و در اختیار عزیزان قرار دهیم. جا دارد از راهنمایی‌های سرکار خانم طباطبایی (مدرس محترم زبان انگلیسی) سپاسگزاری نمایم.

لازم به ذکر است که داده‌های مفیدی در زمینه ارزیابی نفت خام در کتاب:

**((اصول پالایش نفت خام – فرآیندها، فرآورده‌های نفتی، روش‌های آنالیز و ارزیابی نفت خام))**

تالیف "محمد تقی کوچک‌زاد" که به وسیله شرکت ایران چاپ (روزنامه اطلاعات) به چاپ رسیده موجود می‌باشد که علاقمندان می‌توانند به آن مراجعه نمایند.

## ترکیب نفت خام و فرآورده‌های نفتی

نفت‌های خام دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هستند که نه تنها از میدانی به میدان دیگر بسیار گسترده می‌باشد بلکه در همان میدان نفتی نیز دارای مشخصات گوناگونی است. تعابیر زیادی از طبقه‌بندی موجود است، با این حال نوعی دسته‌بندی که از دیدگاه اقتصادی حائز اهمیت است تقسیم‌بندی نفت خام به سبک (Light) و سنگین (Heavy) می‌باشد. از آنجایی که اساساً نفت خام از مولکول‌های هیدروکربن تشکیل شده است، بنابراین وزن مخصوص با نسبت اتمی H به C (H/C ratio) به طور معکوس تغییر می‌کند. وزن مخصوص برای نفت خام‌های گوناگون در محدوده 0.7 تا 1.0 می‌باشد؛ که اغلب به صورت درجه API (American Petroleum Institute) بیان می‌شود که مابین 70-5 متغیر است. همانطوریکه مشاهده خواهیم نمود روشن است که این تغییر، بازتاب ترکیب خانواده‌های شیمیایی است که هر یک نسبت به دیگری دارای تفاوت‌های زیادی است.

شکل ۱ تنوع فرآورده‌های به‌دست آمده از نفت را مطابق با دامنه تقطیر و تعداد اتم‌های کربن نمایش می‌دهد. البته ویژگی برش‌های به‌دست آمده از نفتی به نفت دیگر بسیار گسترده است. یک نمونه خوب در این باره برش بنزین است (یکی از برش‌ها با تقاضای تجاری بالا)؛ به عنوان نمونه یک نمونه نفت خام قطر حدود ۳۷ درصد حجمی بنزین می‌دهد در حالیکه نفت خام Boscan تنها منجر به تولید ۴/۵ درصد بنزین می‌شود.

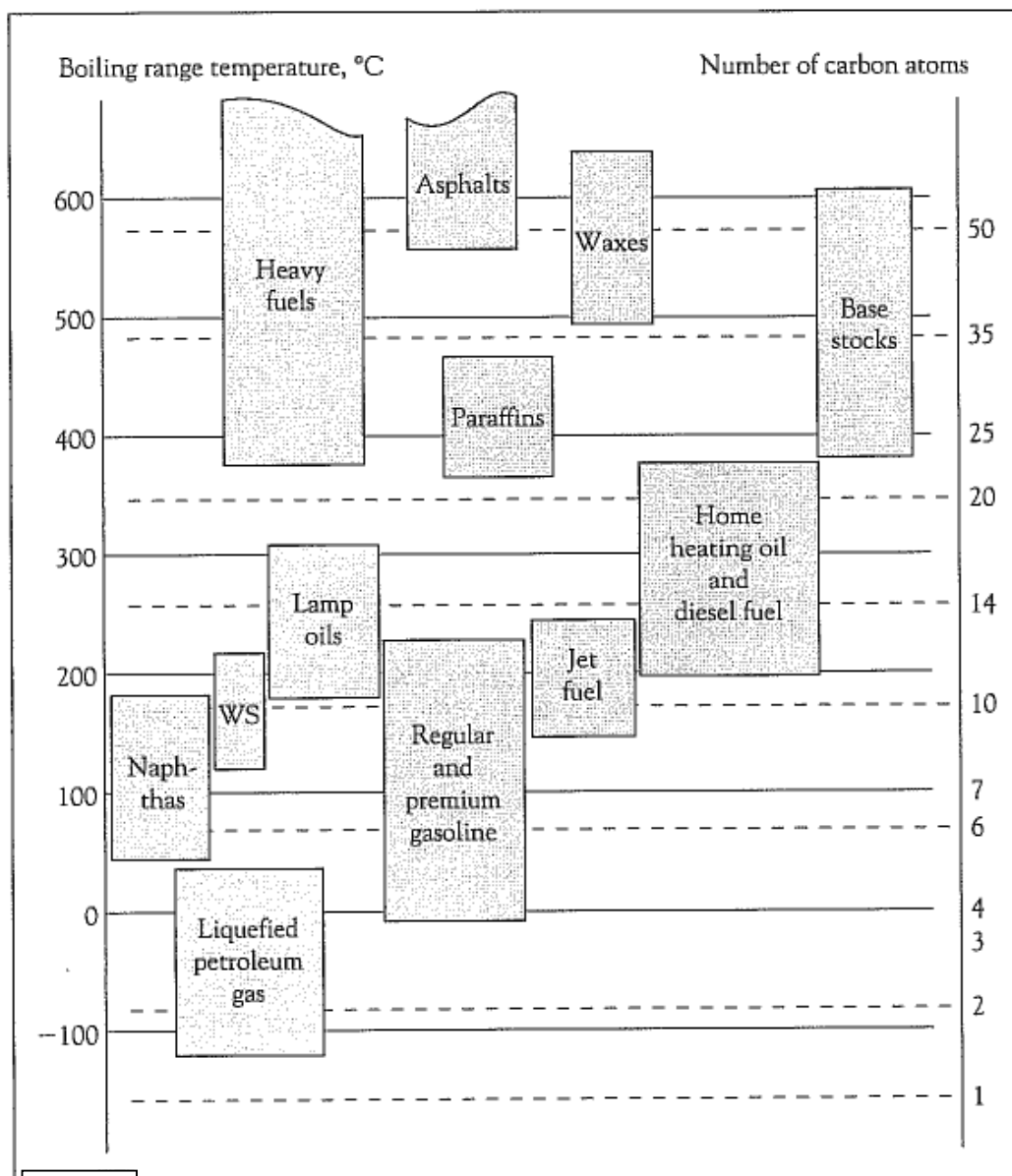
همه این تفاوت‌ها در شرایط تولید، حمل و نقل، ذخیره‌سازی و پالایش متناسب با نوع نفت خام و فرآورده‌های مشتق شده از آن تاثیر می‌گذارد. بنابراین لزوم دانستن ترکیب نفت خام با دقت هرچه ممکن ضروری می‌نماید.

### (۱) ترکیبات خالص

نفت خام آمیزه‌ای از ترکیبات خالص است، اما تعداد آنها بیشمار بوده و شرح آنها در برش‌ها با افزایش تعداد اتم‌های کربن مشکل است، بنابراین به طور خلاصه خانواده‌های گوناگون هیدروکربن‌ها بدون پرداختن به شیمی آلی بررسی می‌شود. بنابراین خواننده در صورت نیاز می‌تواند برای مطالعه در زمینه نامگذاری و ویژگی‌های این ترکیبات به منابع عمومی مراجعه نمایند. (Lefebvre, 1978).

#### (۱-۱) هیدروکربن‌ها (Hydrocarbons)

هیدروکربن‌ها جزء اصلی نفت خام را تشکیل می‌دهند. مولکول‌های آنها فقط شامل کربن و هیدروژن است. این ترکیبات با توجه به ساختارشان به گروه‌های مختلف شیمیایی تقسیم بندی شده‌اند. با این حال تمام ساختارها برپایه کربن چهارظرفیتی می‌باشد. زنجیره‌های مولکولی کربن-کربن به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



شکل ۱

Principal petroleum products, their boiling range temperatures and their number of carbon atoms.

(Source: ENSPM-FI).

- هر اتصال تنها با یک پیوند با پسوند  $(C-C)$  -ane
- هر اتصال با پیوند دوگانه با پسوند  $(C=C)$  -ene
- هر اتصال با پیوند سه گانه با پسوند  $(C\equiv C)$  -yne

که حالت دوم و یا سوم سیر نشده (unsaturated) نامیده می شود. هر مولکولی می تواند شامل چندین پیوند باشد. به عنوان نمونه چنانچه دو پیوند دوگانه در مولکول موجود باشد پسوند diene- به نام آن افزوده می شود. در حالتی که دو پیوند چندگانه با یک پیوند ساده جدا شده باشد مولکول conjugated یا مزدوج نامیده می شود.

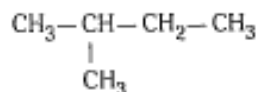
### ۱-۱-۱) هیدروکربن‌های آلیفاتیک سیر شده یا آلکان‌ها یا پارافین‌ها (Paraffins)

آلکان‌ها (Alkanes) شامل زنجیری از اتم‌های کربن است که به جز ساده‌ترین مولکول یعنی متان (Methane) با فرمول  $CH_4$  هر یک صفر تا ۳ هیدروژن دارند. هر اتم کربن در این دسته با چهار اتم دیگر پیوند شده که اتم‌های پیوند شده می‌توانند کربن یا هیدروژن باشند. فرمول عمومی آنها  $C_nH_{2n+2}$  است. آلکان‌ها می‌توانند به صورت ساختار راست زنجیر (Straight Chains) باشند که در این صورت به نام نرمال پارافین‌ها یا n-alkanes نامیده می‌شوند و فرمول کلی آنها به صورت زیر نمایش داده می‌شود.

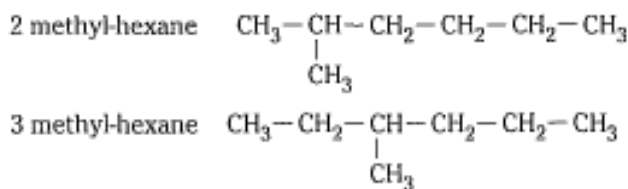


نقاط جوش این ترکیبات با افزایش تعداد اتم‌های کربن افزایش می‌یابد. افزایش یک اتم کربن موجب افزایش  $25^\circ C$  در نقطه جوش می‌شود. افزایش کربن‌های بعدی افزایش کمتری در نقطه جوش ایجاد خواهد کرد. دانسیته با وزن مولکولی افزایش می‌یابد به عنوان نمونه دانسیته نرمال پنتان  $0.626 \text{ kg/L}$  است که ۵ اتم کربن دارد و دانسیته pentacosane که ۲۵ اتم کربن دارد  $0.791 \text{ kg/L}$  است، با این حال دانسیته همیشه کمتر از  $1 \text{ kg/L}$  می‌باشد.

در حالاتی یک یا تعداد بیشتری اتم هیدروژن می‌تواند با یک اتم کربن یا زنجیری از هیدروکربن جانشین شود که بدین ترتیب isoparaffins یا isoalkanes به دست می‌آید. مانند: ایزوپنتان



همچنین شاخه‌دار شدن در موقعیت‌های متفاوت از یک زنجیر با تعداد اتم‌های یکسان می‌تواند رخ دهد که در این حالت ترکیبات حاصل ایزومر (Isomers) نامیده می‌شود. مانند دو ترکیب زیر:



ایزوپارافین‌ها دارای نقاط جوش (Boiling Points) پایین‌تری نسبت به نرمال پارافین‌ها با همان تعداد اتم هستند. (مترجم: این تفاوت به علت جاذبه‌های مولکولی بیشتر در مولکول‌های نرمال پارافین‌ها نسبت به همدیگر می‌باشد). جدول ۱ خواص فیزیکی برخی از پارافین‌ها را نشان می‌دهد.

	Overall formula	Structural* formula	Molecular weight	Boiling point, °C (1 atm)	Specific gravity $d_4^{15}$ (liquid)
Methane	CH <sub>4</sub>	C	16.0	-161.5	0.260
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C—C	30.1	-88.6	0.377
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C—C—C	44.1	-42.1	0.508
<i>n</i> -Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C—C—C—C	58.1	-0.5	0.585
Isobutane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	58.1	-11.7	0.563
<i>n</i> -Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C—C—C—C—C	72.1	+36.1	0.631
<i>n</i> -Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C—C—C—C—C—C—C	100.2	98.4	0.688


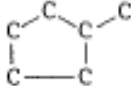

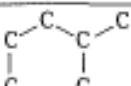
جدول ۱

*Physical constants of selected alkanes.*

\* Hydrogen atoms are omitted to simplify illustration.

### ۱-۱-۲) هیدروکربن‌های حلقوی سیر شده یا سیکلو پارافین‌ها یا نفتن‌ها (Naphthenes)

این هیدروکربن‌ها شامل ساختار حلقوی (ring) در قسمتی یا تمام اسکلت خود هستند. تعداد اتم‌های کربن در حلقه می‌تواند متغیر باشد. به جدول ۲ مراجعه شود. نقاط جوش و دانسیته این ترکیبات نسبت به آلکان‌ها با تعداد کربن برابر، بیشتر است. ترکیبات حلقوی که در نفت خام یافت می‌شوند بیشتر ۵ یا ۶ کربنی هستند. در این حلقوی‌ها، هر اتم هیدروژن می‌تواند با یک زنجیر پارافینی ((آکیل)) راست زنجیر یا شاخه‌دار جانشین شود.

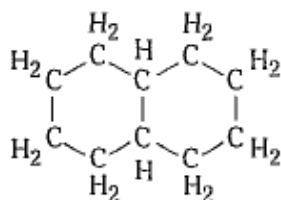
	Overall formula	Structural* formula	Molecular weight	Boiling point, °C (1 atm)	Specific gravity $d_4^{15}$ (liquid)
Cyclopentane	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		70.1	49.3	0.750
Methylcyclopentane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		84.2	71.8	0.753
Cyclohexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>		84.2	80.7	0.783
Methylcyclohexane	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		98.2	100.9	0.774

جدول ۲

*Physical constants of selected cycloparaffins.*

\* Hydrogen atoms are omitted to simplify illustration.

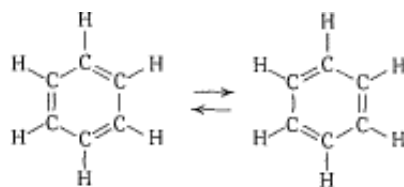
فرمول عمومی برای سیکلو پارافین‌های تک حلقه‌ای  $C_nH_{2n}$  است. همچنین سیکلوپارافین‌هایی با دو، سه یا چهار و بیشتر حلقه متصل به هم نیز وجود دارد. به عنوان نمونه دکالین (decalin) سیکلوآلکانی با دو حلقه متصل به هم است که فرمول عمومی آنها  $C_{10}H_{18}$  است.



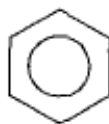
هیدروکربن‌هایی که در بخشی از ساختار مواد زنده منشأ نفت تشخیص داده شدند؛ سیکلو پارافین‌های چهار یا پنج حلقه‌ای بودند. (steranes and hopanes). این ترکیبات نشانه‌ای از حالت بیوشیمیایی هستند.

### ۱-۱-۳) هیدروکربن‌های آروماتیک

آروماتیک‌ها، ترکیبات حلقوی سیرنشده‌ای هستند که با غلظت بالایی در نفت خام حضور دارند. در ساختار این ترکیبات حداقل باید یک حلقه شامل سه پیوند دوگانه مزدوج برای اطلاق آروماتیک، وجود داشته باشد. در این میان سه ترکیب بنزن (benzene)، تولوئن (toluene) و زایلن (xylene) که مواد خام پایه برای صنایع پتروشیمی هستند بیشتر حائز اهمیت است. آنها همچنین سهم زیادی در عدد اکتان بنزین دارند. **از طرف دیگر، هومولوگ‌های سنگین‌تر آنها از جهت زیست‌محیطی و تاثیر بر سلامت عمومی دردسر ساز بوده و نیز فعالیت کاتالیزورها را با تشکیل کک از بین می‌برند.** الگوی پایه معمول برای همه آروماتیک‌ها حلقه بنزن است که با فرمول ککوله (Kekule's formula) به صورت زیر نشان داده می‌شود:



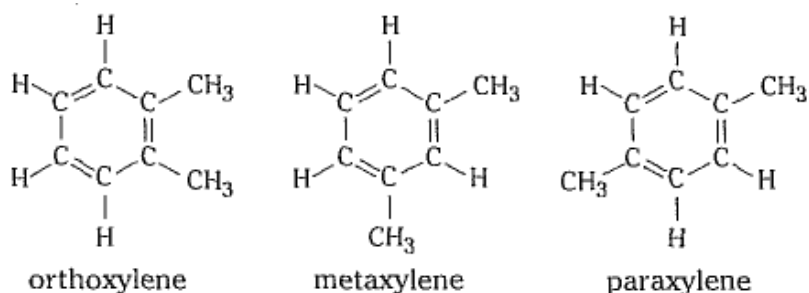
البته فرمول ساختاری بنزن اغلب به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



در ساختار بالا اتم هیدروژنی که به هر اتم کربن در ساختار شش ضلعی متصل می‌باشد، طبق قرارداد نشان داده نمی‌شود. بدین ترتیب فرمول عمومی این ترکیب  $C_6H_6$  می‌باشد.

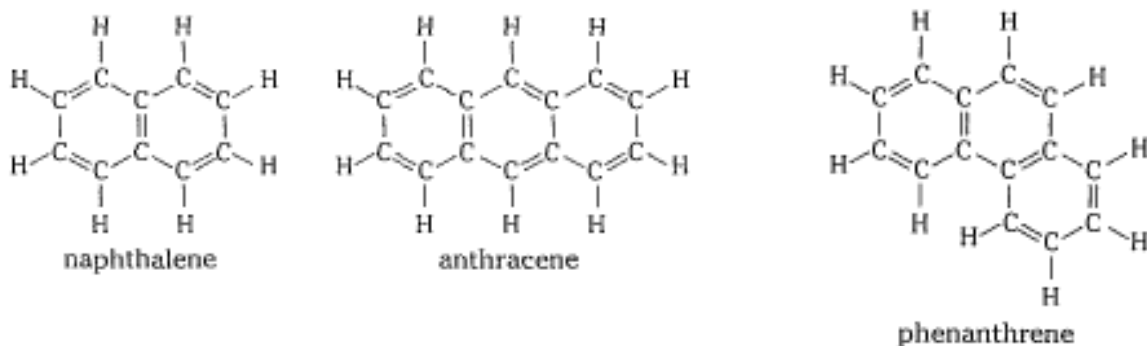
اتم‌های هیدروژن می‌توانند به شیوه‌های زیر جایگزین شوند:

- با گروه‌های آلکیل که با حرف R نشان داده شده و فرمول آن  $C_nH_{2n+1}$  است که در این صورت ترکیب به دست آمده آلکیل-آروماتیک (alkyl-aromatic) است. پیشوندهای اورتو (ortho)، متا (meta) و پارا (para) به منظور نشان دادن موقعیت جانشینی روی حلقه به کار می‌رود. به عنوان نمونه مولکول  $C_8H_{10}$  یا دی‌متیل بنزن‌ها (Xylenes) به صورت زیر نشان داده می‌شود:

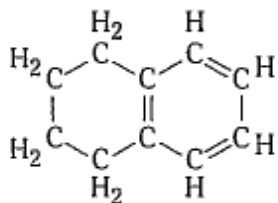


- شیوه دیگر جایگزین شدن با آروماتیک‌هاست.

نمونه‌ای از این جانشینی حالتی است که حلقه آروماتیک دوم با دو اتم هیدروژن همجوار جایگزین شود که در این حالت آروماتیک‌های چند هسته‌ای فشرده به وجود می‌آید به عنوان مثال ترکیبات زیر را داریم:



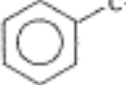
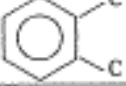




- حالت دیگر جانشینی، جانشینی اتم هیدروژن با یک حلقه نفتنی است که می‌تواند به جای دو هیدروژن همجوار در حلقه آروماتیک بنشیند. بدین ترتیب یک آروماتیک نفتنی نظیر تترا لین (tetralin) یا تتراهیدرو نفتالن (tetrahydronaphthalene) تشکیل می‌شود.



جدول ۳ داده‌های مختصری را برای برخی از هیدروکربن‌های آروماتیک آورده است.



	Overall formula	Structural* formula	Molecular weight	Boiling point, °C (1 atm)	Specific gravity $d_4^{15}$ (liquid)
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78.1	80.1	0.884
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92.1	110.6	0.871
Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	136.2	0.871
<i>o</i> -xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	144.4	0.884
<i>m</i> -xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	139.1	0.868
<i>p</i> -xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	138.4	0.865

Table

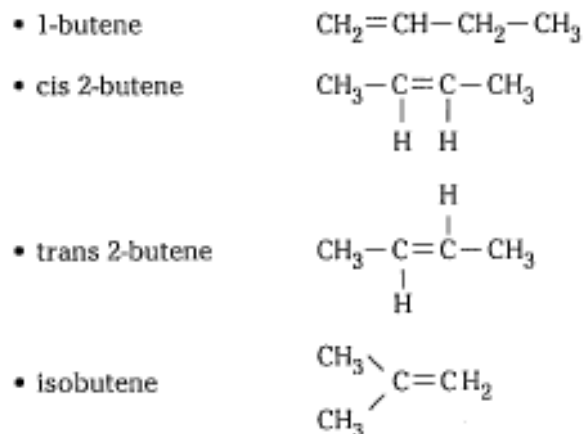
جدول ۳

Physical constants of selected aromatics\*.

\* The hydrogen atoms have been omitted for the sake of simplification.

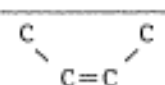
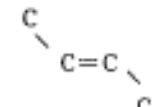

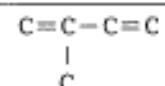
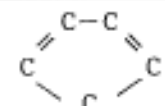
#### ۴-۱-۱) هیدروکربن‌های آلیفاتیک سیر نشده با الفین‌ها یا آلکن‌ها (Olefins)

در این گروه اتم‌های کربن معینی تنها با سه اتم دیگر پیوند داده‌اند، که این نمایانگر این است که یک و یا تعداد بیشتری پیوند دوگانه مابین اتم‌های کربن موجود است. وجود پیوند دوگانه، جانشینی‌های را موجب می‌شود که به مراتب نسبت به خانواده پیشین (آلکان‌ها) پیچیده‌تر است. برای مثال ایزومرهای بوتن C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> آرایش‌های گوناگون زیر را دارند:



عبارات سیس (cis) و ترانس (trans) به ترتیب به حالاتی گفته می‌شود که به ترتیب دو اتم هیدروژن با در نظر گرفتن صفحه عمودی بر پیوند دوگانه در یک طرف و یا در طرف مقابل یکدیگر قرار بگیرند.

ترکیبات الفینی در نفت خام یا برش‌های مستقیم ناشی از تقطیر نفت خام (Straight run) وجود نداشته و یا به مقادیر ناچیز یافت می‌شود با این حال این ترکیبات در برخی فرآورده‌های پالایشی به ویژه در اجزایی که از فرآیندهای تبدیلی (Conversion) بر روی برش‌های سنگین حاصل می‌شوند یافت می‌شوند. فرآیندهای تبدیلی یا حرارتی (thermal) بوده و یا کاتالیزوری (catalytic) هستند. چند ترکیب نخست ترکیبات الفینی از جمله اتیلن، پروپیلن و بوتن‌ها مواد خام بسیار مهمی برای صنایع پتروشیمی هستند. در جدول ۴ خواص فیزیکی برخی از الفین‌ها آورده شده است.

	Overall formula	Structural* formula	Molecular weight	Boiling point, °C (1 atm)	Specific gravity $d_4^{15}$ (liquid)
Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C=C	28.0	-103.7	
Propylene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C-C=C	42.1	-47.7	0.523
1-Butene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C=C-C-C	56.1	-6.3	0.601
Cis 2-butene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		56.1	+3.7	0.627
Trans 2-butene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		56.1	0.8	0.610
Isobutene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		56.1	-6.9	0.601
1-Pentene	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C=C-C-C-C	70.1	+30.0	0.646
1,3-Butadiene	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C=C-C=C	54.1	-4.4	0.627
Isoprene	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		68.1	34.1	0.686
Cyclopentadiene	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>		66.0	40.0	

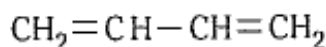
جدول ۴

Physical constants of selected unsaturated hydrocarbons.

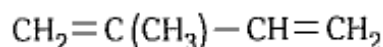
\* The hydrogen atoms have been omitted to simplify illustration.

### ۵-۱-۱) سایر هیدروکربن‌ها

این ترکیبات عموماً در نفت خام و فرآورده‌های به‌دست آمده از فرآیندهای تبدیلی یا وجود ندارند و یا مقادیرشان بسیار اندک است. از این دسته ترکیبات می‌توان به دی‌الفین‌ها، استیلن‌ها و ... اشاره نمود. در جدول ۴ مشخصات فیزیکی برخی از آنها آورده شده است. در این میان ۱-۳ بوتادین و همچنین ایزوپرن قابل توجهند چراکه مونومرهای اصلی برای تهیه تعدادی از پلیمرها هستند.



1-3 butadiene



isoprene

## ۲-۱) ترکیبات غیر هیدروکربنی

مولکول‌هایی که در این دسته قرار دارند دارای اتم‌هایی به غیر از کربن و هیدروژن هستند. این ترکیبات میان ترکیبات آلی و آلی فلزی (Organometallic) دسته‌بندی می‌شوند.

### ۱-۲-۱) ترکیبات آلی هترواتم (Heteroatomic Organic Compounds)

#### ترکیبات گوگرد دار

گوگرد هترو اتمی است که به مقدار زیادی در نفت‌های خام وجود دارد. (جدول ۵ را ببینید). غلظت گوگرد در محدوده ۰/۱ تا ۸ درصد وزنی قرار دارد. البته محتوای گوگرد افزون بر ارتباط با گراویته نفت خام با کیفیت آن از لحاظ سبک و سنگین بودن در ارتباط است.

Crude oil	Origin	Visc. mm <sup>2</sup> /s	Asph. wt. %	O wt. %	N wt. %	S wt. %	Ni ppm	V ppm
Batiraman	Turkey	1180	22.1	0.53	0.49	7.04	99	153
Boscan	Venezuela	595	14.1	0.79	0.74	5.46	125	1220
Lacq. sup.	France	81.7	13.2	0.57	0.42	4.94	19	29
Chauvin Source	Canada	28	6.0	0.48	0.66	2.80	35	67
Bellshill Lake	Canada	7.9	2.2	0.34	< 0.3	1.97	11	18
Emeraude	Congo	113	1.7	1.10	0.65	0.57	64	9
Anguille	Gabon	14.1	1.2	0.92	0.26	0.82	115	14
Duri	Sumatra	51	0.7	0.65	0.47	< 0.10	39	1.5
Pematang	Sumatra	10.2	0.1	0.51	0.26	< 0.10	15	0.6
Edjeleh	Algeria	5.3	0.1	0.73	0.34	< 0.10	1.5	2.3
Hassi Messaoud	Algeria	2.32	0.1	1.93	0.38	< 0.10	< 0.2	< 0.2

جدول ۵

Some characteristics of 250°C<sup>+</sup> fractions.

گوگرد می‌تواند به اشکال معدنی به صورت گوگرد عنصری S، سولفید هیدروژن H<sub>2</sub>S، کربونیل سولفید COS بوده و یا به صورت جای‌گرفته در مولکول‌های آلی به صورت ترکیبات زیر موجود باشد:

- **سولفیدها (Sulfides)**، که در این ترکیبات گوگرد در قسمتی از زنجیر سیرشده جای‌گرفته است:

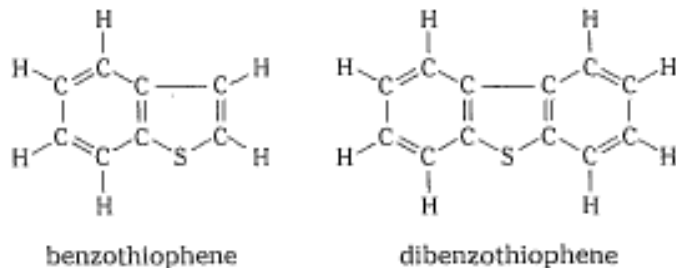


حالت دیگر سولفیدهای حلقوی است که دارای ۴ یا ۵ کربن اتم کربن می‌باشند.

- **دی سولفیدها (Disulfides)** که دارای فرمول عمومی  $R-S-S-R^1$  بوده و اغلب در برش‌های سبک یافت می‌شوند.

- **تیول‌ها یا مرکاپتان‌ها (Thiols or Mercaptans)** که فرمول عمومی آنها  $C_nH_{2n+1}SH$  می‌باشد. این ترکیبات در برش‌های با نقطه جوش پایین یافت می‌شود، هیدروژن پیوند یافته به گوگرد دارای خصلت اسیدی است. (مترجم: الکترونگاتیویته بیشتر اتم گوگرد موجب کشیده شدن ابر الکترونی پیوند گوگرد به هیدروژن به سمت گوگرد شده و بدین شکل پیوند کوالانسی حاصل یک پیوند قطبی است.  $(R-S^{\delta-} \blacktriangleright H^{\delta+})$ )

- **تیوفن‌ها (Thiophenes)** و مشتقاتشان، که اغلب در برش‌هایی با نقطه جوش بالاتر از  $250^\circ C$  دیده می‌شوند یک گروه مهم از ترکیبات گوگرد دار هستند. در این ترکیبات اتم گوگرد درون حلقه آروماتیک قرار دارد. به عنوان مثال ترکیبات زیر را ببینید:

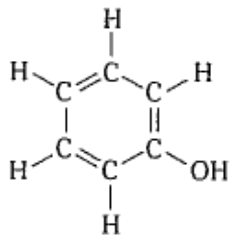


آگاهی داشتن از این ترکیبات مهم است چراکه آنها اغلب دارای خواص ناخواسته‌ای همچون بوی ناخوشایند (Unpleasant odor)، تولید کننده  $SO_2$  در اثر سوختن و نیز مسموم کننده کاتالیزور (Catalyst Poisoning) هستند. فرآیندهای پالایشی متعددی به منظور حذف ترکیبات سولفوردار وجود دارد.

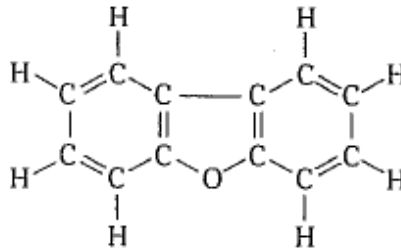
### ترکیبات اکسیژن دار (Oxygen Compounds)

نفت‌های خام معمولاً دارای اکسیژن کمتری نسبت به گوگرد هستند. (جدول ۵ را ببینید). **گرچه مقدار ترکیبات اکسیژن دار زیاد نیست با این حال وجود این ترکیبات دارای نقش مهمی است به ویژه از این نظر که موجب ایجاد اسیدیته در نفت می‌شود.** اکسیژن در ترکیبات زیر یافت می‌شود:

- **فنول‌ها (Phenols)** که در نتیجه جانشین شدن یک اتم هیدروژن با یک گروه هیدروکسیل OH در حلقه آروماتیک به دست می‌آید.



- **فوران‌ها (Furanes) و بنزوفوران‌ها (Benzofuranes)** که شامل حلقه اکسیژن‌دار شده‌ای است که مابین یک یا چند حلقه آروماتیک قرار دارند. به عنوان نمونه ترکیب دی‌بنزوفوران را ببینید:



- **اسیدهای کربوکسیلیک (Carboxylic acids)**

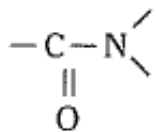
این ترکیبات با فرمول عمومی R-COOH شناخته می‌شوند که R یک بنیان آلکیل، یک حلقه آروماتیک و یا یک حلقه سیرشده است. در حالت آخر ترکیبات اسیدهای نفتنیک (Naphthenic acids) هستند که در آنها گروه کربوکسیلیک به یک سیکلو پنتان یا سیکلو هگزان پیوند خورده است. **وفور اسیدهای نفتنیک در برخی نفت‌های خام، موجب مشکلات خوردگی می‌باشد.**

- **استرها (Esters)**

این ترکیبات با فرمول عمومی R-COO-R<sup>1</sup> شناخته می‌شوند که R و R<sup>1</sup> بنیان‌های آلکیل یا آروماتیک هستند.

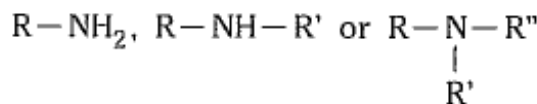
- **ترکیبات نیتروژن‌دار (Nitrogen Compounds)**

**در نفت خام، نیتروژن بیشتر در برش‌هایی با نقطه جوش بالای 250°C پیدا می‌شود، به ویژه اینکه در رزین‌ها (Resins) و ترکیبات آسفالتی (Asphaltenes) مقدار بیشتری وجود دارد. نیتروژن به اشکال زیر موجود می‌باشد:**

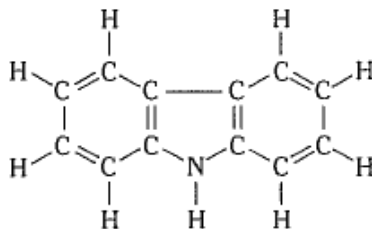


- **در آمیدهای سیرشده یا آروماتیک:**

- **به صورت آمین‌ها:**

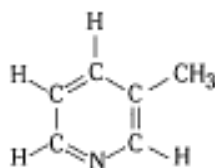


- **به صورت کربازول‌ها (Carbazoles)،** که در این ترکیبات حلقه دارای نیتروژن با یک یا چند حلقه آروماتیک احاطه شده است، که بدین شکل ترکیبات طبیعی تشکیل می‌شود. برای مثال، ترکیب دی‌بنزوپیرول را می‌توان نام برد:

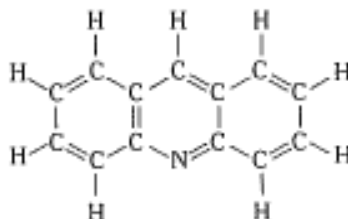


• به صورت پیریدین‌ها (Pyridines) با نیتروژن بازی:

در این گونه ترکیبات، نیتروژن در یک حلقه شش ضلعی که دارای سه پیوند دوگانه است قرار دارد. **ترکیبات این خانواده آنهایی هستند که خاصیت بازی به فرآورده‌هایی نفتی داده و بدین گونه موجب مسمومیت کاتالیزورهای اسیدی می‌شوند.** به عنوان نمونه ترکیبات زیر را ببینید:



2-methyl pyridine

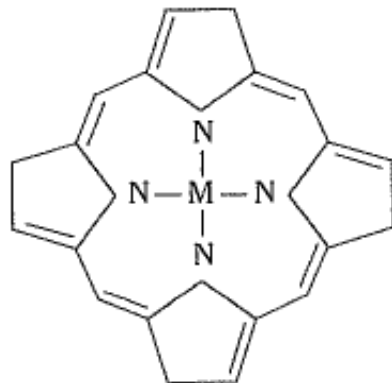


acridine

پس از فرآیندهای معین پالایشی نظیر کراکینگ کاتالیزوری، مقادیر قابل ملاحظه نیتروژن در برش‌های سبک ظاهر شده و موجب مشکلاتی در زمینه کیفیت به عنوان نمونه ناپایداری فرآورده برای ذخیره‌سازی، ایجاد رنگ قهوه‌ای و تشکیل صمغ (gum) می‌شود.

۲-۲-۱) ترکیبات آلی فلزی (Organometallic Compounds)

در برش‌های سنگین‌تر همچون رزین‌ها (Resins) و ترکیبات آسفالتی (Asphaltenes) اتم‌های فلزی همچون نیکل (Nickel) و وانادیم (Vanadium) پیدا می‌شوند. آنها در قسمتی از مولکول‌های متعلق به خانواده پورفیرین (Porphyrine) قرار می‌گیرند که الگوی پایه آنها به وسیله چهار حلقه پیرولیک (Pyrrolic) نشان داده می‌شود، فلز در مرکز این کمپلکس به شکل  $Ni^{2+}$  یا  $VO^+$  قرار می‌گیرد.



### ۱-۳) ترکیباتی که دارای توضیحات شیمیایی ناکامل هستند

هنگامی که به سمت برش‌های سنگین نفتی می‌رویم، روش‌های آنالیز پیشرفته قادر به جداسازی و مشخصه‌بندی این مولکول‌ها به طور کامل نمی‌باشد. در این حالت بهتر است تجزیه‌گر برش‌های سنگین را در دسته‌بندی‌های مختلف (Different Categories) قرار دهد که دارای توضیحاتی در زمینه کاربری آنها داشته باشد اما اطلاعات بیشتری درباره ساختار واقعی آنها در دست نخواهد بود.

#### ۱-۳-۱) ترکیبات آسفالتی (Asphaltenes)

ترکیبات آسفالتی در آزمایشگاه به وسیله ترسیب در نرمال هپتان به دست می‌آیند. به نمودار جریان جداسازی شکل ۲ مراجعه شود. این ترکیبات شامل توده‌های متراکم شده آروماتیک چند هسته‌ای متصل به زنجیره‌های سیر شده هستند. یک مخلوط ساختاری، نشان دهنده لایه‌های آروماتیک روی هم انباشته شده است، که به هم پیوستگی در نتیجه وجود الکترون‌های  $\pi$  پیوندهای دوگانه حلقه بنزنی است. این ترکیبات جامدهای سیاه درخشانی هستند که وزن مولکولیشان مابین ۱۰۰۰ تا ۱۰۰ هزار است. البته بخشی که در نرمال هپتان محلول است به نام مالتن‌ها (maltenes) شناخته می‌شود.

مطابق با ماهیت حلال به کار رفته، بهره و مقدار ترکیبات آسفالتی به دست آمده متفاوت خواهد بود. به عنوان نمونه در ایالات متحده، ترکیبات آسفالتی از ترسیب در نرمال هپتان به دست می‌آیند.

در صنعت، حذف ترکیبات آسفالتی از روغن‌ها با استفاده از پروپان یا بوتان انجام می‌گیرد. به کارگیری حلال‌های سبکتر (Lighter paraffins) موجب رسوب پارافین‌های سنگین‌تر به همراه ترکیبات آسفالتی شده و خواص آروماتیکی آنها کاهش می‌یابد. روغن خارج شده از ترکیبات آسفالتی روغن آسفالت زدایی شده (Deasphalted Oil) یا به اختصار DAO و بخش ترسیب شده نیز آسفالت (Asphalt) نامیده می‌شود.

#### ترکیبات آسفالتی غلظت بالایی از هترو عناصر گوگرد، نیتروژن، نیکل و وانادیم را به همراه دارند.

البته محتوای آنها در روغن‌های نفتی به طور گسترده‌ای متغیر است. (جدول ۵). این هترو ات‌م‌ها موجب بروز مشکلاتی در صنایع نفت می‌شوند.

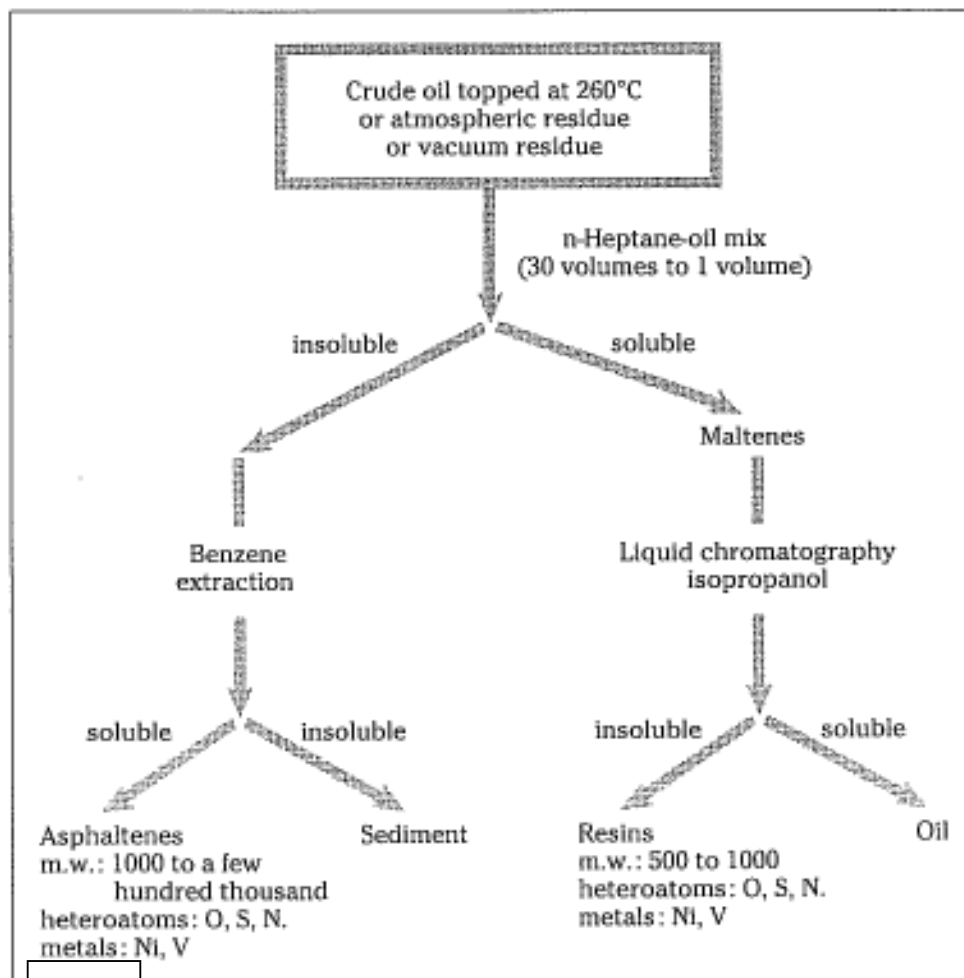
هنگام استخراج نفت، حضور ترکیبات شیمیایی قطبی آسفالتی احتمالاً موجب رطوبت‌پذیری بافت صخره‌ها نسبت به هیدروکربن‌ها شده (قابلیت نفوذ هیدروکربن‌ها به درون بافت صخره‌ای را افزایش می‌دهد) و بدین ترتیب باعث افت تولید می‌شود. همچنین در حین انجام فرآیند، تولید ترکیبات آسفالتی رسوب کرده و موجب گرفتگی لوله‌ها می‌شوند. ترکیبات آسفالتی بخشی از علت بالا بودن ویسکوزیته و وزن مخصوص نفت‌های خام را که منجر به مشکلات حمل و نقل است،

#### خواسته عمومی در صنعت پالایش نفت یا حذف ترکیبات آسفالتی است و یا تبدیل آنها به مواد

سبک‌تر، چراکه حضور هترو ات‌م‌ها نظیر گوگرد و نیتروژن موجب مشکلات آلودگی، مسمومیت کاتالیزور و خوردگی می‌شود. (هنگام سوختن چنین موادی، ترکیبات وانادات - فلز  $(MVO_3)$  ایجاد می‌شود).

همه مشکلات فوق که به طور مختصر شرح داده شد، تصدیق می‌کند که تلاش وسیعی در زمینه مشخصه‌بندی ترکیبات آسفالتی با تکنیک‌هایی به انجام رسیده که به ندرت در صنعت نفت یافت می‌شود. یکی از این تکنیک‌ها آنالیز ترکیبات آسفالتی به وسیله Steric Exclusion Chromatography است که تکنیک بسیار گسترده‌ای برای مطالعه پلیمرهاست. در این روش ترکیبات به وسیله یک حلال شست و شو داده شده و از میان یک ستون حاوی microporous packing گذرانده می‌شوند. جداسازی بر اساس توانایی نفوذ ذرات بزرگتر یا کوچکتر نسبت به اندازه ریزحفره‌ها (microporous)، به درون حفره‌ها است که بدین ترتیب فرآیند جداسازی با توجه به اندازه ذرات انجام می‌شود. (در حقیقت این جداسازی به وسیله حجم هیدرودینامیک انجام می‌شود). این روش کروماتوگرافی برای تعیین مشخصات ترکیبات آسفالتی به وسیله تعیین توزیع جرمی آنها به کار می‌رود، سیستم معمولاً با استفاده از یک پلیمر استاندارد کالیبره می‌شود. یک بررسی بر روی فرآیند کاهش ویسکوزیته (Visbreaking) بوده است، که اندازه و Polydispersity ترکیبات آسفالتی به میزان زیادی کاهش یافته بود.

از آنجایی که ترکیبات آسفالتی غنی از کربن شامل اجزای بسیاری از آروماتیک‌های متراکم شده است، بنابراین آنها می‌توانند در یک سازمان یافتگی فضایی به لایه‌های گرافیتی تبدیل شوند.



شکل ۲

Separation procedure for heavy fractions.



### ۱-۳-۲) رزین‌ها (Resins)

اگر مالتن‌ها (Maltenes) کروماتوگرافی مایع شوند، ترکیباتی که به وسیله حلال‌های قطبی شسته شوند، رزین (Resins) نامیده می‌شوند. البته ترکیب آنها بستگی به روش به‌کار رفته دارد. رزین‌ها عموماً مولکول‌هایی هستند که مشخصات آروماتیک‌های دارای هترواتم (N، O، S و برخی مواقع Ni و V) را دارند؛ و وزن مولکولی آنها از ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ می‌باشد.

در متون چاپ شده انگلیسی زبان، رزین‌ها بیشتر با اصطلاح «ترکیبات قطبی» (Polar Compounds) یا ترکیبات N,S,O یاد می‌شوند.