

بررسی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در ترکیب نفت خام سکوهای نفتی خلیج فارس

پژوهش نفت

سال بیست و سوم
شماره ۷۴

۱۳۹۲ صفحه، ۱۴۴-۱۵۰

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۹/۲۶
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۲/۱۳

علی ماشینچیان مرادی^۱، مجید مهدی هروی^۲، سیدحسین عبدالاسکویی^۳، اکرم سادات محمودی^{*۴} و مهندس محسن اسکندری^۳

- ۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه شیمی دریا
- ۲- دانشگاه الزهرا، دانشگاه علوم پایه، گروه شیمی
- ۳- پالایشگاه نفت شهید تندگویان

^{*}a.meshkat55@yahoo.com

مقدمه

اهمیت و ارزش اصلی خلیج فارس به خاطر وجود منابع سرشار نفت در این منطقه است که روز به روز بر اهمیت این منطقه می‌افزاید. کاربرد نفت به عنوان منبع انرژی در گسترش تکنولوژی باعث شده تا استفاده از آن سرعت گیرد. با کلیه منافعی که در پیشبرد تمدن دارد، اگر در کاربرد آن روش درستی اعمال نشود، زیان‌هایی به محیط زیست وارد خواهد شد که در برخی موارد جبران آن مستلزم هزینه‌های هنگفت و گاهی نیاز به سپری شدن زمانی طولانی دارد و در مواردی نیز صدمات واردہ جبران ناپذیر است. متأسفانه دریاهای جهان در دهه‌های اخیر به عنوان مدفن آلاینده‌ها، مخصوصاً آلاینده‌های نفتی از سوی انسان است. خلیج فارس آبراه مهم و استراتژیک انرژی در جهان، از این قاعده مستثنی نیست.

تحقیقات گسترده‌ای برای اندازه‌گیری ترکیب درصد هیدروکربن‌های نفت خام بر روی چاههای نفت در دنیا صورت گرفته است. در سال ۲۰۰۳ تحقیقات ژئوشیمیایی بر روی نفت خام تعدادی از چاههای نفت خلیج سوئز و بیابان‌های غربی مصر با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی

چکیده

خلیج فارس آبراهی است که در امتداد دریای عمان و در میان ایران و شبه جزیره عربستان قرار دارد. اعتبار این منطقه از شکل‌گیری اولین تمدن‌های بشری تا به امروز که عصر صنعت و زمان طرح شدن نفت به عنوان عنصر اصلی اقتصاد معاصر است، ادامه دارد. میزان آلدگی نفتی در این منطقه به دلیل نشت از سکوهای نفتی، یکی از مهم‌ترین منابع این آلدگی‌ها به شمار می‌رود. به همین دلیل تعیین و بررسی ترکیب درصد هیدروکربن‌ها در ترکیب نفت خام سکوهای نفتی خلیج فارس بسیار اهمیت دارد. در این مقاله با استفاده از روش سارا، آلیفاتیک‌ها جداسازی شده و با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی ترکیب درصد هیدروکربن‌های آلیفاتیک موجود در نمونه‌های نفت خام مورد شناسایی و بررسی قرار گرفته است. ترکیب درصدهای متفاوت به دست آمده از نفت خام هر سکوی نفتی نشان می‌دهد که این روش می‌تواند یک الگوی مناسب، جهت پیداکردن منشأ آلدگی‌های نفتی در خلیج فارس باشد.

واژه‌های کلیدی: خلیج فارس، هیدروکربن‌های آلیفاتیک، نفت خام، کروماتوگرافی گازی، روش SARA

که از اهداف اصلی این مقاله به شمار می‌رود، می‌تواند کمک شایانی به شناسایی منبع آلودگی نفتی در خلیج فارس نماید. در این زمینه و با این اهداف، هیچ پژوهشی در داخل کشور صورت نگرفته است. این پژوهه با فرض این که در هرسکوی نفتی ترکیب درصد هیدروکربن‌های آلیفاتیک مخصوص به همان سکو است و ترکیب درصد نسبی هیدروکربن‌ها در بین سکوهای مختلف خلیج فارس با یکدیگر متفاوت است، آغاز شد.

حوضه‌های نفتی و توزیع جغرافیایی آنها

حوضه نفتی محدوده جغرافیایی است که در آن میدان‌ها و مخازن نفتی متعددی وجود دارد و در یک مجموعه زمین‌شناسی با شرایط محیطی و رسوی مشخصی گرد آمده‌اند. دو محدوده بسیار مهم از نظر ذخایر نفتی، خاورمیانه و منطقه خلیج مکزیک و دریای کارائیب است. این دو منطقه در دوسوی متقابل کره زمین واقع هستند و سالهای است که مراکز اصلی تولیدات نفتی دنیا را تشکیل می‌دهند. مناطق نفت خیز دیگر در قاره آفریقا، کشورهای متعددی نظیر الجزایر، لیبی، مصر، نیجریه و آنگولا و در اروپا میدان‌ها و حوضه‌های نفتی در دریای شمال و مخازن عظیم گاز طبیعی در شمال روسیه در توازن تولید نفت دنیا، بسیار حائز اهمیت هستند.

موقعیت جغرافیایی میدان‌های نفتی مورد بررسی در این پژوهه

در این پژوهش، نمونه‌های نفت خام از چهار سکوی نفتی واقع در خلیج فارس شامل : بالال (ایستگاه شماره ۱) در ۱۰۰ کیلومتری جنوب غربی لاوان، سلمان (ایستگاه شماره ۲) در ۱۳۵ کیلومتری جزیره لاوان، هنگام (ایستگاه شماره ۳) در ۴۵ کیلومتری جزیره قشم و دنا (ایستگاه شماره ۴) در غرب جزیره سیری، تهیه گردید.

دستگاه‌ها و مواد شیمیایی

دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش شامل: دستگاه تبخیر

1. Polyaromatic Sulfur Heterocycles

2. Bohai

3. Fingerprint

4. GC: Gas Chromatography

گازی با دکتور نشر اتمی انجام گرفت. در این مطالعه، الگوی توزیع نفت خلیج سوئز در مقایسه با بیاناتی ای ارائه شده و ترکیب درصد ترکیبات پلی آروماتیک‌های چند حلقوی گوگردادار^۱ هر منبع مشخص گردید [۱].

همچنین در سال ۲۰۰۸ با تعیین ترکیب درصد هیدروکربن‌های چند منبع نفتی توسط طیف سنجی جرمی، مطالعه‌ای در دریای بوهای^۲ چین انجام گرفت و این روش وسیله مناسبی جهت شناسایی منبع آلودگی محیط دریای بوهای معرفی گردید [۲].

در سال ۲۰۰۷ نیز مطالعاتی بر روی ترکیب درصد گازهای ترش همراه نفت خام یک چاه در حوزه رسوبی کانادای غربی به روش کروماتوگرافی گازی^۳ دو بعدی انجام گرفت و به این نتیجه رسیدند که تعیین و بررسی ترکیب درصد گازهای همراه نفت خام ابزاری مفید برای اثر انگشت^۴ جریان‌های نفتی است [۳].

در سال ۲۰۰۹ در فرانسه مطالعاتی بر روی ترکیب درصد هیدروکربن‌های موجود در مخازن نفت خام انجام گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که ویژگی مخازن می‌تواند با استفاده از تکنیک‌های مختلف به دست آید که بررسی ترکیب درصد هیدروکربن‌های موجود در مخازن نفت با دستگاه کروماتوگرافی گازی نفت خام، یکی از ساده‌ترین آنها است [۴].

در سال ۲۰۰۹ نیز در آمریکا مطالعاتی بر روی چند چاه نفت مکزیک انجام شد. در این مطالعه با استفاده از کروماتوگرافی مایع و روش SARA، گروهی از ترکیبات شامل رزین‌ها، آسفالتین، آلیفاتیک‌ها و آروماتیک‌ها جداسازی شده و برخی از ویژگی‌های نفت خام مانند وزن مخصوص، نقطه جوش و میزان نمک و عناصری مانند نیکل و وانادیوم گزارش شده است [۵]. آمارها نشان می‌دهد خلیج فارس یکی از آلوده‌ترین خلیج‌های دنیا است. بزرگترین آلودگی ایجاد شده در خلیج فارس به زمان جنگ ایران و عراق باز می‌گردد و بعد از آن آتش سوزی چاههای نفتی که باعث ورود حجم زیادی از نفت خام به دریا شد. از این رو بررسی و اندازه‌گیری میزان ترکیب درصد هیدروکربن‌های آلیفاتیک نفت خام سکوهای نفتی در خلیج فارس و مقایسه این ترکیب درصدها در نفت خام سکوهای نفتی با یکدیگر

تبخیر کننده دوار تحت شرایط خلاء 100 mbar و دمای 41°C قرار گرفته تا حلال آن تبخیر شود. ای 3 cc هگزان به آن افزوده و به وسیله دستگاه اولتراسونیک آن را هموزن می‌نمایند، سپس محلول آماده شده توسط پیپت پاستور، داخل ستون تزریق می‌شود. در نهایت دیواره‌های ستون با حلال هگزان شسته شده و مقداری از حلال نیز به طور اضافی جهت عدم تماس هوا با ستون حاوی سیلیکاژل و آلومینا اضافه می‌شود. (برای استخراج هیدروکربین‌های آلیفاتیک حدود 50 cc هگزان در ستون ریخته می‌شود). برش آلیفاتیک موجود در نمونه و حلال در یک ارلن مایر 100 cc جمع آوری می‌شود. پس از عبور هگزان از بورت، برای اطمینان از خارج شدن کلیه برش آلیفاتیک از ستون، مقداری مخلوط هگزان و دی کلرومتان به نسبت پنجاه، پنجاه (حجمی/حجمی) داخل ستون ریخته و 5 cm قبل از اتمام حلال، شیر بورت بسته می‌شود. از آنجا که هیدروکربین‌های آلیفاتیک غیرقطبی هستند، هیچ جذبی بر روی ستون نداشته و بدون واکنش خارج می‌شوند. مایع خارج شده از ستون شفاف و بی‌رنگ است. جهت خالص‌سازی آلیفاتیک و به دست آوردن وزن آن در نمونه‌های نفت خام، از دستگاه تبخیر کننده دوار تحت شرایط خلاء 300 mbar و دمای 40°C استفاده می‌شود. این مرحله برای کلیه نمونه‌های نفت خام به طور جداگانه صورت می‌گیرد، پس از گذشت یک روز حلال آن کاملاً جدا شده و مقدار نمونه باقی مانده وزن می‌شود. اکنون نمونه برای تزریق به دستگاه به منظور آنالیز آماده است. پس از جداسازی آلیفاتیک از نمونه‌های نفت خام، این نمونه‌ها وزن می‌شوند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری آلیفاتیک نمونه‌های نفت خام در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان آلیفاتیک نفت خام نمونه‌های مورد مطالعه

نام نمونه	نام دنا	نفت دنگ	نفت بلال	نفت هنگام	نفت سلمان
مواد آلیفاتیک (%mass)	۴۳	۵۷/۱	۶۴/۹۷	۵۵	

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های نفت خام (میزان ترکیب درصد هیدروکربین‌های نفت خام هر سکو) در جدول ۲ ارائه شده است.

1. Rotary Evaporator
2. Ultrasonic
3. Chrompack
4. Lost
5. Maltene

کننده دوار^۱ (مدل Heidolph)، ستون کروماتوگرافی، دستگاه اولتراسونیک^۲ (مدل Kerry) و دستگاه کروماتوگرافی گازی (کروم پک^۳ A ۴۳۸ ۵ mm cpcil $50\text{ m} \times 25\text{ mm CB}$) می‌باشد. مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش شامل: هگزان، هپتان، سولفات سدیم، سیلیکاژل، دی کلرومتان و آلومینا با درجه خلوص حداقل ۹۹٪، از کارخانه مرک آلمان می‌باشد.

روش آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، روش مورد استفاده در این پژوهش، SARA نام دارد. این روش مخفف آروماتیک، رزین، آسفالت و ترکیبات اشباع شده است که ترکیبات هیدروکربنی شامل آلیفاتیک‌ها، آسفالت، رزین‌ها و آروماتیک‌ها را جداسازی می‌کند. در این پژوهش، ابتدا مقداری از نمونه نفت خام در بالن وزن شده و سپس به دستگاه تبخیر کننده دوار متصل می‌شود. پس از گذشت ۲ ساعت، بالن را برداشته و مجدداً وزن کرده تا کاهش وزن^۱ به دست آید و سپس به آن مقداری حلال هپتان افزوده، همزده و روی هیتر گذاشته تا گرم شود. (در دمای بالا، رسوب بهتر تشکیل می‌شود و در ستون کروماتوگرافی مزاحم جداسازی نمی‌شود). سپس به وسیله کاغذ صافی محلول صاف می‌شود. محلول جمع آوری شده مالتن^۲ نام دارد که جهت تفکیک هیدروکربن‌های آلیفاتیک به ستون کروماتوگرافی منتقل می‌شود. قابل ذکر است که این مرحله آماده‌سازی برای هر نمونه نفت خام سکوهای خلیج فارس به طور جداگانه انجام می‌گیرد.

آماده‌سازی ستون کروماتوگرافی

جهت آماده نمودن ستون کروماتوگرافی، درون یک بورت را از هگزان پرکرده و سپس به آن مقدار gr ۲۰۰ سیلیکاژل با مش ۱۰۰ تا 200 (که قبل از استفاده به دمای 130°C می‌رسد)، gr ۹۰ آلومینا و gr ۳۵ سولفات سدیم اضافه می‌شود. در بالای ستون به ضخامت 25 mm پشم شیشه گذاشته می‌شود. شیر را باز کرده تا هگزان از ستون عبور کرده و در داخل یک ارلن مایر 500 cc ریخته شود.

جداسازی آلیفاتیک‌ها در نمونه‌های نفت خام

در اینجا مالتن به دست آمده از مرحله آماده‌سازی در

جدول ۲- ترکیبات موجود در نمونه‌های نفت خام مورد مطالعه

ترکیبات موجود در نمونه	(/mass) دنا	(/mass) هنگام	(/mass) بالد	(/mass) سلمان
C ₁₁ -نرمال	۰/۲	۰/۲	۰/۴	۰/۵
n-C ₁₁ +iso	۰/۴	۰/۲	۰/۵	۰/۹
n-C ₁₂	۱/۰	۱/۱	۱/۷	۱/۸
n-C ₁₂ + iso	۱/۸	۱/۷	۳/۱	۳/۱
n-C ₁₃	۲/۲	۲/۵	۳/۲	۲/۸
n-C ₁₃ + iso	۵/۲	۷/۲	۷/۰	۷/۸
n-C ₁₄	۳/۳	۳/۷	۴/۰	۳/۹
n C ₁₄ + iso	۹/۳	۱۱/۴	۱۱/۱	۱۰/۱
n-C ₁₅	۵/۲	۶/۲	۶/۲	۵/۵
n-C ₁₅ + iso	۱۱/۱	۱۳/۸	۱۳/۱	۱۱/۰
n-C ₁₆	۵/۸	۷/۲	۷/۲	۵/۷
n-C ₁₆ + iso	۱۰/۴	۱۲/۰	۱۱/۵	۱۰/۳
n-C ₁₇	۵/۰	۷/۴	۷/۱	۵/۱
n-C ₁₇ + iso	۹/۵	۱۱/۷	۱۰/۰	۸/۹
n C ₁₈	۵/۸	۵/۷	۴/۷	۴/۸
n C ₁₈ + iso	۱۰/۷	۱۱/۸	۹/۲	۹/۲
n-C ₁₉	۳/۵	۳/۴	۳/۰	۳/۳
n-C ₁₉ + iso	۷/۲	۷/۶	۷/۱	۷/۳
n-C ₂₀	۳/۱	۲/۷	۳/۱	۲/۹
n-C ₂₀ + iso	۷/۶	۷/۶	۷/۴	۷/۴
n-C ₂₁	۲/۹	۲/۳	۲/۶	۲/۹
n-C ₂₁ + iso	۷/۰	۵/۴	۵/۳	۵/۶
n-C ₂₂	۲/۱	۱/۳	۲/۳	۲/۴
n-C ₂₂ + iso	۴/۸	۳/۶	۴/۴	۴/۹
n-C ₂₃	۱/۹	۱/۱	۱/۰	۱/۷
n-C ₂₃ + iso	۴/۸	۳/۳	۲/۹	۳/۷
n-C ₂₄	۱/۸	۰/۹	۱/۰	۱/۶
n-C ₂₄ + iso	۳/۷	۲/۱	۱/۸	۳/۴
n-C ₂₅	۱/۵	۰/۶	۰/۸	۱/۲
n-C ₂₅ +iso	۲/۸	۱/۲	۱/۲	۲/۲
n _c 26	۰/۸	۰/۳	۰/۷	۰/۷
n-C ₂₆ +iso	۱/۹	۰/۴	۱/۱	۱/۱
n C ₂₇	۰/۴	۰/۳	۰/۵	۰/۳
n-C ₂₇ +iso	۱/۲	۰/۴	۱/۱	۰/۹
n C ₂₈	۰/۴	۰/۲	۰/۴	۰/۵
n-C ₂₈ +iso	۰/۷	۰/۲	۰/۹	۰/۹
n C ₂₉	۰/۲	۰/۱	۰/۳	۰/۴

ادامه دارد...

ادامه جدول ۲

ترکیبات موجود در نمونه	دنا (%)	هنگام (%)	بالل (%)	سلمان (%)
n-C ₂₉ +iso	0/5	0/2	0/6	0/8
n-C ₃₀	0/2	0/1	0/3	0/2
n-C ₃₀ +iso	0/6	0/2	0/5	0/7
n-C ₃₁	0/2	0/2	0/2	0/3
n-C ₃₁ +iso	0/5	0/2	0/4	0/7
n-C ₃₂	0/2	0/1	0/2	0/2
n-C ₃₂ +iso	0/3	0/1	0/3	0/4

اصلی موجود در نمونه‌های نفت خام سکوهای مورد مطالعه از کربن ۲۱ تا ۳۲ مربوط به نفت خام سکوی هنگام و بیشترین میزان برش هیدروکربنی از کربن ۲۱ تا ۳۲ مربوط به نفت خام سکوی دنا است. از سوی دیگر، هر سکو ترکیب درصد مشخصی از هیدروکربن‌ها را دارا می‌باشد. به عبارت دیگر میزان ترکیب درصد هیدروکربن‌های نفت خام یک سکو با ترکیب درصد هیدروکربن‌های نفت خام سکوی دیگر متفاوت است و این نتیجه در روش SARA نیز مشاهده شده است.

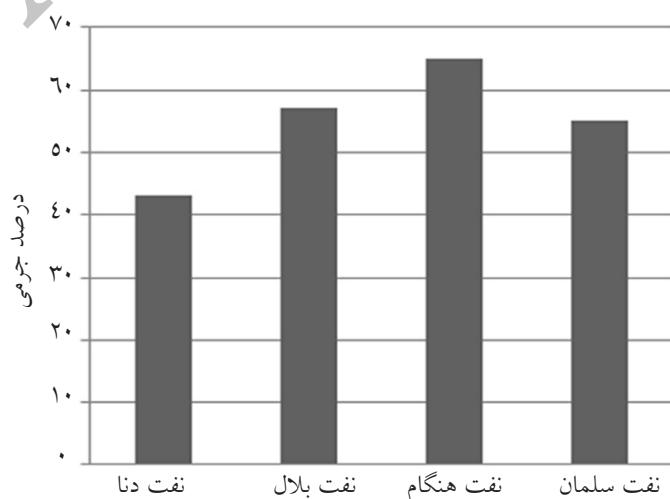
در شکل ۴ مجموع ترکیبات ایزومری موجود در برش جدا شده از نمونه‌های نفت خام از کربن C₁₁ تا C₂₀ رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مجموع ترکیبات ایزومری C₁₁ تا C₂₀ موجود در نفت خام سکوی هنگام نسبت به مجموع ترکیبات ایزومری مذکور موجود در نفت خام سکوهای دیگر بیشتر است. در شکل ۵ مجموع ایزومرهای برش سنگین C₂₁ تا C₃₂ نفت خام سکوهای مورد مطالعه به نمایش درآمده است.

میزان برش آلیفاتیک نمونه‌های نفت خام مورد مطالعه در شکل ۱ رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان مواد آلیفاتیک در نفت خام سکوی هنگام از سایر سکوهای بیشتر است. با تعیین این مقادیر در صورت خطر احتمالی نشت نفت از سکوهای نام برد، منشأ آلودگی سریع تر شناسایی شده و اقدامات پیشگیرانه به موقع انجام می‌شود.

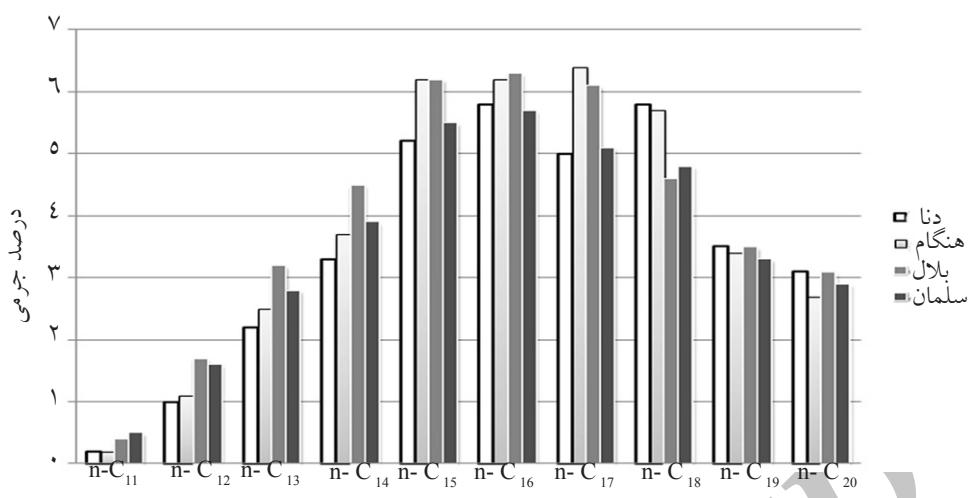
این شیوه در تعیین ترکیب درصد هیدروکربن‌های چاههای نفت خلیج سوئز، الگوی مناسبی عنوان شد. مطابق نتایج ارائه شده در جدول ۲، ترکیب درصد جرمی هیدروکربن‌ها در بین سکوهای مختلف خلیج فارس با یکدیگر متفاوت است.

میزان ترکیبات اصلی موجود در نمونه‌های نفت خام از C₁₁-C₂₀ در شکل ۲ رسم شده است. مطابق این شکل بیشترین ترکیبات اصلی موجود در نمونه‌های نفت خام سکوهای مورد مطالعه از کربن ۱۱ تا ۲۰ مربوط به نفت خام سکوی هنگام و کمترین میزان مربوط به نفت خام سکوی نفتی دنا می‌باشد.

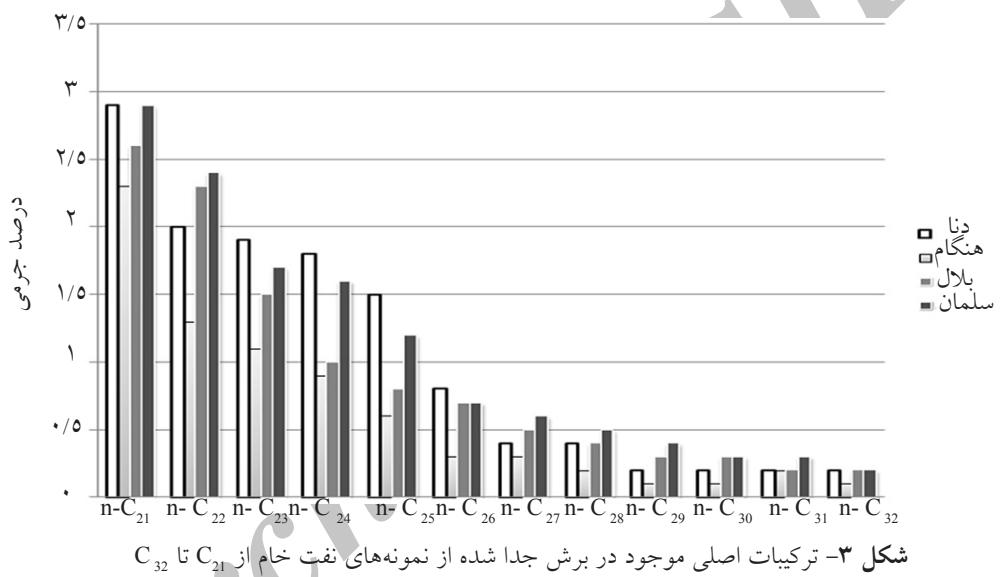
همچنین در شکل ۳ مشاهده می‌شود که کمترین ترکیبات



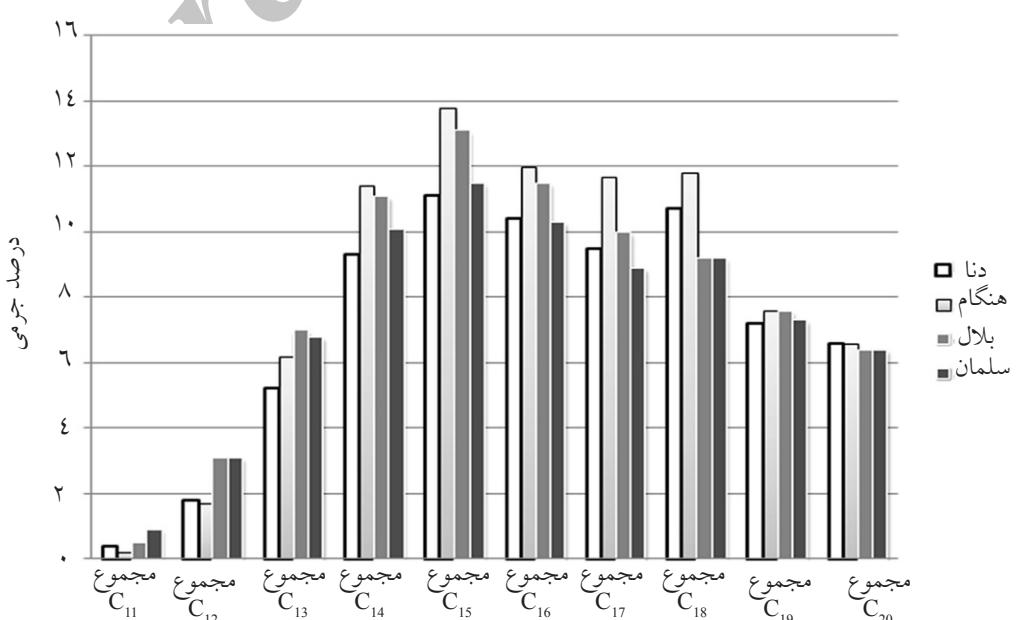
شکل ۱- برش آلیفاتیک جدا شده در ستون کروماتوگرافی برای نمونه‌های نفت خام مورد مطالعه



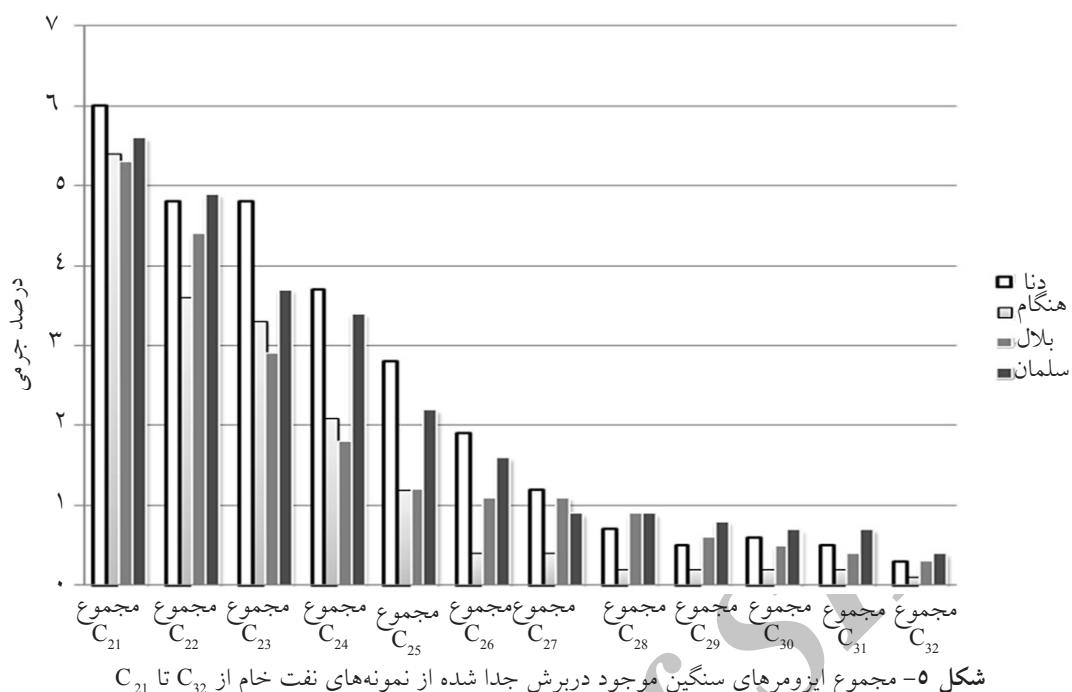
شکل ۲- ترکیبات اصلی موجود در برش جدا شده از نمونه‌های نفت خام از C₁₁ تا C₂₀



شکل ۳- ترکیبات اصلی موجود در برش جدا شده از نمونه‌های نفت خام از C₂₁ تا C₃₂



شکل ۴- مجموع ایزومرهای موجود در برش جدا شده از نمونه‌های نفت خام از C₁₁ تا C₂₀



شکل ۵- مجموع ایزومرهاي سنگين موجود دربريش جدا شده از نمونه های نفت خام از C₂₁ تا C₃₂

بیشتر از سایر سکوها است، اما میزان هیدروکربن های ۲۰ تا ۳۲ بهشت در این سکو پایین است. در حالی که هیدروکربن های سنگین در نفت خام سکوی دنا، سلمان و بلال بیشتر می باشد.

هر سکوی نفتی مورد بررسی دارای ترکیب درصد هیدروکربن های آلیاتیک مخصوص به خود است. اکنون با داشتن ترکیب درصد هیدروکربن های آلیاتیک و ویژگی های نفت خام هر سکو، به هنگام آلودگی نفتی در خلیج فارس و تعیین مشخصات نفت نشست شده در محیط، می توان منبع نشت را به سرعت تعیین نمود و محیط زیست دریایی را از آلودگی ایجاد شده نجات داد.

مطابق این شکل کمترین میزان مجموع ترکیبات ایزومری سنگین موجود در نفت خام مربوط به نفت خام سکوی هنگام و بیشترین مجموع ترکیبات ایزومرهاي سنگين موجود در نمونه های نفت خام، مربوط به نفت خام سکوی دنا می باشد.

نتیجه گیری

بیشترین درصد فراوانی هیدروکربن های آلیاتیک در نفت خام سکوی هنگام به دست آمد. ترکیبات موجود در نمونه های نفت خام از کربن ۱۱ تا کربن ۲۰ که جزء هیدروکربن های میان تقطیر در محدوده ترکیبات نفت چراغ تا گازویل می باشد، در نفت خام سکوی هنگام

مراجع

- [1]. Hegazi A. H., et al. "Application of gas chromatography with atomic emission detection to the geochemical investigation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles Egyptian in crude oils", Fuel Processing Technology 85, pp. 1-19, 2003.
- [2]. Peiyan Sun. et al., "Fingerprinting and source identification of an oil spill in China Bohai Sea by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry coupled with multi-statistical analyses", Journal of Chromatography A, 1216, pp. 830-836, 2009.
- [3]. Maowen Li., Et al., "Two – dimensional gas chromatograms as fingerprints of sour gas – associated oils", Organic Geochemistry 39, pp. 1144-1149, 2008.
- [4]. Xavier, Nouvelle and Delphine Coutrot, *The Malcom distribution analysis method: A consistent guideline for assessing reservoir compartmentalization from GC fingerprinting*, Organic Geochemistry xxx 2010.
- [5]. Laura V. Castro et al., "Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils", Journal of Chromatography.