

Nordsøolien

- fra biomolekyle til brændstof

Hvad består olie egentlig af, og hvordan er den dannet? Og hvordan kan de forskellige analytiske teknikker bruges til at afdække dette? Det søger artiklen at give et svar på.

Af Jonas Sundberg, Center for Olie & Gas, Danmarks Tekniske Universitet

Selvom den moderne olieindvinding begyndte for cirka 150 år siden i USA, så har olie været brugt af menneskeheden i umindelige tider. Der findes arkæologiske spor af, at olien er blevet benyttet inden for medicin, som lyskilde og som våben f.Kr.

I dag bruges olien ikke kun som brændstof, men til produktion af materialer og produkter som plast og lægemidler.

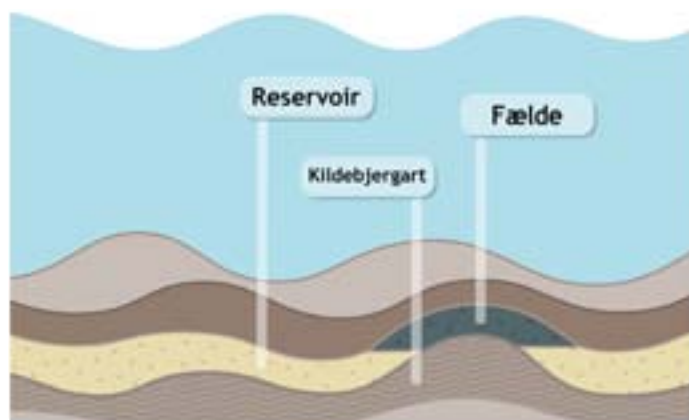
I mange år var oliens oprindelse ukendt, og det var et spørgsmål, der gav debat. I en farverig tegnet reklamefilm fra 70'erne fortalte olieselskabet Chevron os, at olien var dannet på basis af dinosaurer. Fantasifuldt ja, men er det rigtigt? Hvordan er olien egentlig dannet?

Den (stadig) uundværlige olie

Vores samfund er afhængigt af olie, og nok i endnu højere grad end vi kan lide at indrømme.

På vores breddegrader finder vi olien dybt nede under Nordsøen.

Oliens liv startede for mange millioner år siden som uorganisk kul i form af atmosfærisk kuldioxid, der blev bundet i levende materiale ved fotosyntese i planter. Planterne blev spist af dyr, der enten udskilte eller inkorporerede kulstoffet. Når den uundgåelige død kom, begyndte biomolekylerne en kompleks vej i form af nedbrydning og opbevaring. Det er det første vigtige skridt på vej til olien.



Figur 1. Skematisk billede af undergrunden, hvor olien transporteres fra kildbjergarten til reservoiret, hvor den til slut danner en fælde, hvorfra olien kan indvindes.

Små organiske materialer som pollen og planteaffald blev transporteret til havs vha. vinden, i floder eller som passagerer på landdyr. Havene selv var fulde af smådyr, plankton og diato-

mer, der tilsammen indeholder enorme mængder af kulstof. Når de dør, falder de til bunds og danner sedimenter.

I disse sedimenter nedbrydes biomolekyler som proteiner og sukker, primært af bakterier, i en form for omvendt fotosyntese.

De små molekulære enheder polymeriseres og omdannes til et uopløseligt materiale, kaldet kerogen. Det organiske materiale presses langsomt sammen og med stigende temperatur og tryk begynder kerogenet til slut at generere olie og gas.

Dette er en kompleks proces, der tager millioner af år og som kun sker under særlige betingelser.

Dannelse af reservoirer

Størstedelen af den dannede olie frigives til miljøet ved naturlige udslip og indvindes aldrig af menneskeheden. For at danne reservoirer kræves der et opbevaringsmedium, som under Nordsøen består af kalk og kridt. Disse bjergarter er porøse, og olien befinder sig inde i de små hulrum. Inde i reservoiret er olien spredt over lange afstande, mens den er i stadig bevægelse.

Til sidst når den et område, hvor den ikke kan komme videre. Porerne fyldes op med olie, og en såkaldt fælde er dannet. Der findes altså ikke olie i store åbne hulrum.

Kalkstenen i Nordsøen har en høj porøsitet og er god til at samle olien, men samtidig har den lav permeabilitet. Bevægelse af kulstoffer inde i bjerget sker derfor langsomt på geologiske tidsskalaer. Det indebærer også, at der kræves en del teknologi for at få olien op af undergrunden.

Undergrundskromatografi

Indvindingsmetoder opdeles i primære, sekundære og tertiære metoder.

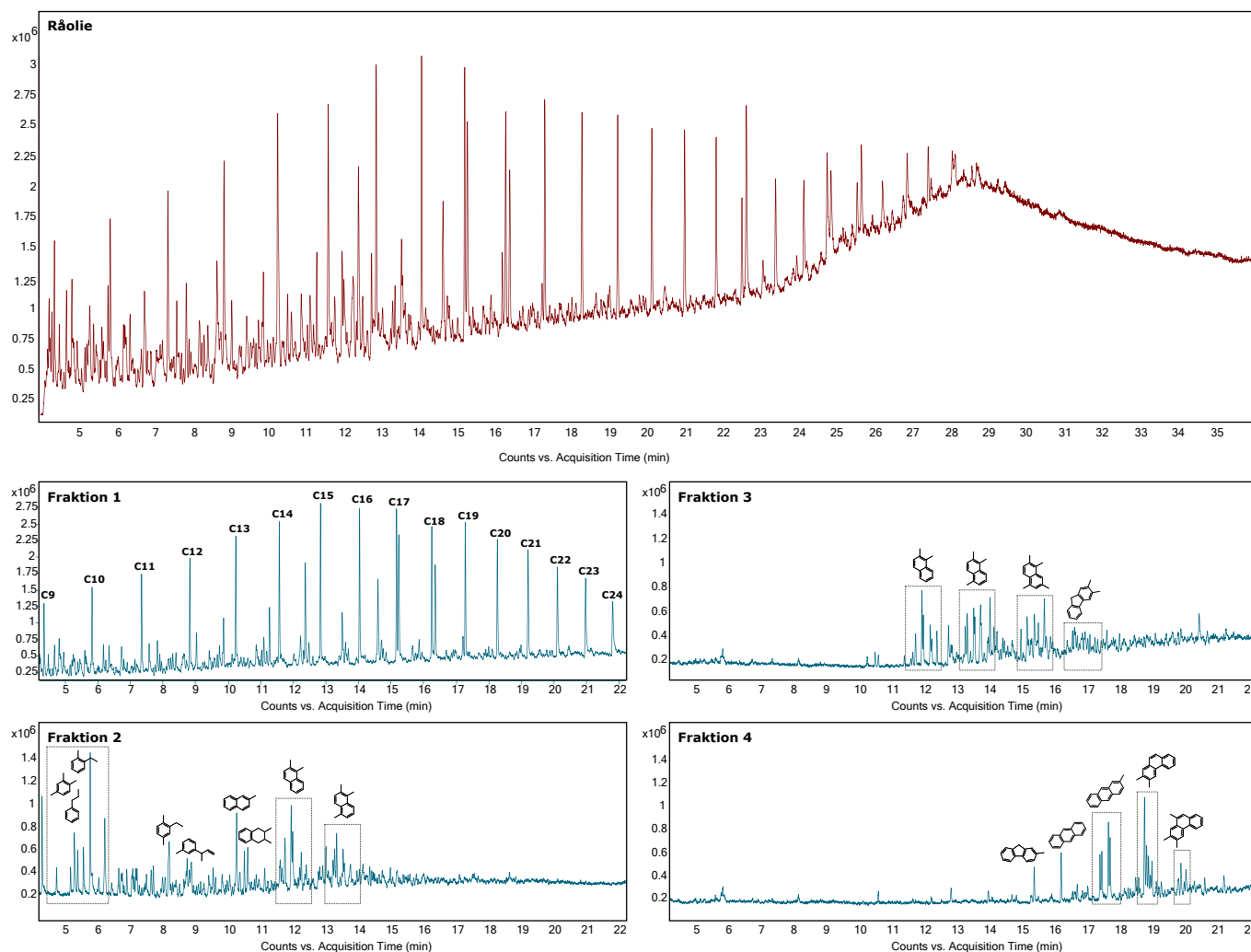
Ved primær indvinding presses olien ud af reservoiret vha. det høje interne overtryk. Når olien frigives, falder trykket, hvilket giver et fald i produktion. Typisk ligger indvindingsgraden her på op til 10%.

For at få yderligere olie op af undergrunden bruger man sekundære metoder. Den mest anvendte er "water flooding", hvor man injicerer vand i en sekundær brønd, der opretholder trykket og presser olien ud til produktionsbrønden. Man kan sammenligne det med en form for væsekromatografi, hvor olien er vores prøve, bjergarten vores kolonne og vand vores mobilfase. Med vandinjektion stiger indvindingsgraden i Nordsøen typisk med op til 20-25%, og der er fortsat efterladt store mængder olie.

Derfor arbejdes der på at udvikle nye og bedre løsninger også kaldet tertiære metoder (eng. "enhanced oil recovery"). For at kunne gøre dette, er vi nødt til at kende vores analytter.

SARA

Groft sagt kan råolien opdeles i fire fraktioner; mættede for-



Figur 2. GC-MS-kromatogram af råolie, før og efter oprensning til mættede og aromatiske fraktioner. Uden oprensning forsvinder stoffer med lav hyppighed i den kemiske støj.

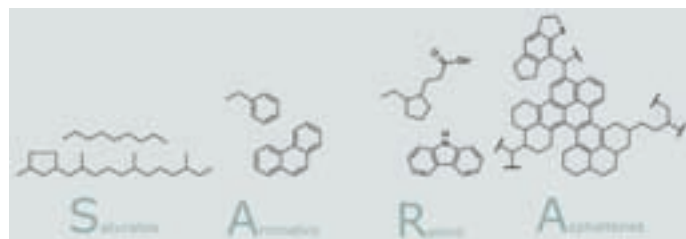
bindelser, aromatiske forbindelser, resiner og asfaltener (*eng. Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes; SARA*). Råoliens sammensætning afhænger af dens oprindelse. Nordsøoliens sammensætning er groft anslået 70-80% mættede forbindelser, 15-20% aromatiske forbindelser, 5% resiner og <2% asfaltener. På grund af kompleksiteten af denne suppe, der indeholder molekyler af forskellig størrelse, polaritet, funktionelle grupper og elementært indhold, vil ingen enkel karakteriseringsmetode give os hele billedet. Kompletterende teknikker er nødvendige for at forstå sammensætningen. For at reducere kompleksiteten ved analyse, opdeles råolien i første omgang i fraktioner vha. væskkromatografi. I dag sker dette ofte vha. SPE-kolonner (*eng. Solid Phase Extraction*) og/eller HPLC (*eng. High-Performance Liquid Chromatography*) for at kunne automatisere og opnå bedre selektivitet [1-3]. Fraktionerne opsamles til videre analyse med gas/væskkromatografi for yderligere at separere stofferne. Som detektor bruger man oftest massespektrometri (GC/LC-MS). Også andre metoder som NMR- og IR-spektroskopi bruges. Den mættede fraktion indeholder både cykliske og acykliske alkaner. De dannes under diagenes gennem spaltning og reduktion af blandt andet lipider og fedtsyrer, og de findes både i lineære og grenede former. Da de udgør en stor procentandel af olien, har de stor indflydelse på faseadfærd og fysiske egenskaber.

Den aromatiske fraktion har fået særlig opmærksomhed, da

polyaromatiske hydrocarboner er kræftfremkaldende og derfor monitoreres præcist ved undersøgelse af jordforurening og ved udslip af petroleumsprodukter. I undergrunden dannes de blandt andet ved aromatisering af mættede cykliske biomolekyler, f.eks. steroider.

Ligesom de mættede forbindelser har de aromatiske forbindelser kommerciel værdi og anvendes til fremstilling af en række forbrugerprodukter. Komponenterne i begge fraktioner har damptryk, der gør dem velegnede til at analysere med GC-MS [4-7].

Ved GC-MS fragmenteres analytterne. Det giver rigeligt med information, der kan bruges til at sammensætte strukturer, men det betyder også, at det ofte er svært at identificere formelen for det intakte molekyle.



Figur 3. Eksempel på molekylstrukturer, der findes i oliens forskellige fraktioner.

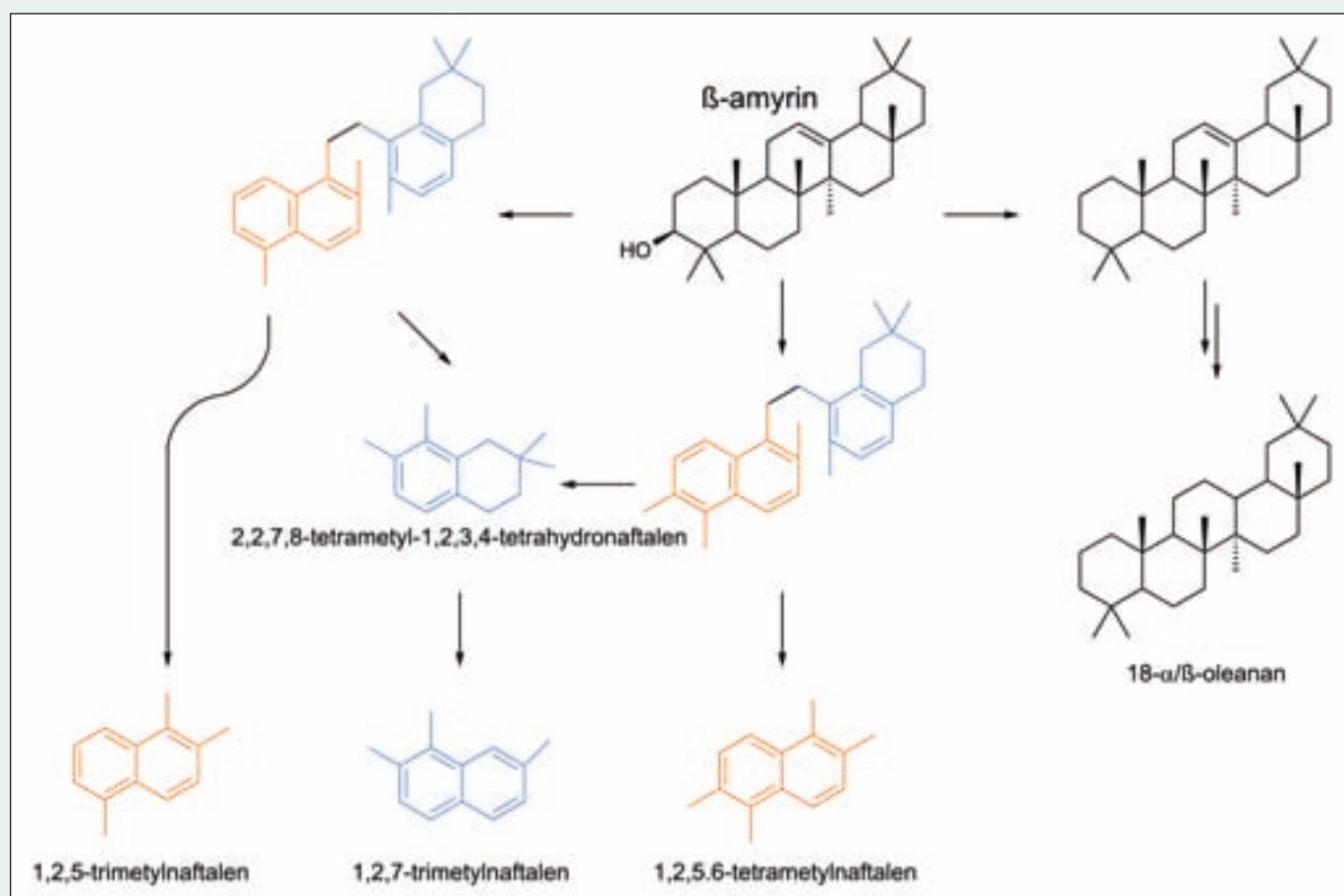
Faktaboks 1

Biomarkører

I råolien gemmer sig en gruppe af særligt spændende stoffer, nemlig biomarkørerne. Molekyler, der har overlevet i undergrunden i millioner af år, resistente mod nedbrydning af bakterier og termisk stress. Disse molekyllære fossiler giver hints om, hvordan livet på jorden var for millioner af år siden. F.eks. selv *n*-alkaner, med enkle, næsten kedelige strukturer, afspejler oliens genetik gennem deres distributionsmønstre. De afspejler med deres enkle, næsten kedelige strukturer distributionsmønstre af *n*-alkaner oliens genetik. En præference af ulige-til-lige alkaner indikerer, at hydrocarbonerne primært er af landoprindelse (modsat marin) og/eller har lav modenhed.

Et lidt mere spændende eksempel er β -amyrin, som findes i blade og bark fra forskellige planter. Afhængigt af faktorer som reservoirtemperatur og pH kan det nedbrydes via flere forskellige veje. En vej fører til alkylerede naftalener, som har ringe strukturel lighed med sin kilde og derfor ikke giver nogen spor til biologisk oprindelse (dog bruges de som modenhedsparametre og i "fingerprinting" til at identificere kilder og spore migrering). En anden mindre destruktiv vej fører til dihydroxylering og hydratisering, hvilket giver en blanding af isomererne α - og β -oleanan.

Her er den strukturelle information i høj grad bevaret, og dets forekomst i olie kan derfor bruges til at afdække oliens biologiske kilder og hvilken typer af planter, der fandtes på den pågældende tidsalder.



Lineære alkaner giver et karakteristisk massespektrum med klynger af fragment separeret af 14 amu (modsvarende CH_2), hvor den molekyllære ion er til stede, men med lav hyppighed. Forgrenede og cykliske alkaner giver typisk højere fragmentering, hvor molekyllærionen mangler. Til gengæld domineres massespektrene for aromatiske hydrocarboner af molekyllærionen, da de er resonansstabiliserede. Dog kan det være vanskeligt at adskille alkylerede isomerer, da de ikke altid resolveres på GC-kolonnen.

Mens de mættede og aromatiske fraktioner er rene hydrocarboner, finder vi polære molekyler med heteroatomer som nitrogen, svovl og ilt i resinfraktionen. Disse udgør en mindre bestanddel af råolien, men de skaber problemer som korrosion og dannelse af den giftige gas, svovlbrinte.

Polære stoffer med lavt damptryk er svære at analysere med GC-MS uden derivatisering, og alternativt kan man bruge LC-MS i stedet [8,9]. LC-MS bruger "soft ionization", hvor fragmentering af de molekyllære ioner ikke sker. Det gør det nemmere at bestemme formlen, men giver også mindre information til strukturbestemmelse. Som løsning kan man på nogle typer af instrumenter selektivt inducere fragmentering og på den måde ekstrahere mere data ved analysen.

En anden fascinerende, men problematisk komponent, er asfalterne, som løst defineres som den fraktion, der ikke er opløselig i *n*-heptan [10]. Asfalterne danner aggregat, der leder til bundfald, bl.a. når olien indvindes, hvilket fører til stop i rørledninger og opbevaringsbeholdere. Asfalterne er store forbindelser med høj molekylvægt (mellem 500-2.000 u), der er



En del af vores instrumentpark på Center for Olie & Gas; fra venstre mod højre:

1) Dionex HPLC til præparativ fraktionering og SARA-analyse, 2) Agilent GC-QTOF til strukturbestemmelse og kvalitativ analyse, 3) Agilent GC-MSD til "fingerprinting" og målrettet analyse og 4) Thermo Sci. Q-Exactive HF LC-MS til analyse af bl.a. polære stoffer.

sammensat af en blanding af aromatiske, alifatiske og heteroatomholdige regioner med udefineret struktur. På grund af deres molekylvægt er de vanskelige at separere vha. kromatografi, og de analyseres typisk med "direct infusion"-MS [11-14]. Når man ikke bruger nogen form for kromatografisk separation, er det nødvendigt at bruge højopløst massespektrometri for at kunne skille komponenterne fra hinanden. Her ser man typisk brug af FTICR-MS (*eng. Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance*) eller Orbitrap-teknologi.

Konklusion

Olie er en af de mest komplekse blandinger, vi kender, og det er umuligt at dække alle dens facetter i en kort artikel.

Historisk set har det været den hellige gral for analytiske kemikere, der har brugt et arsenal af værktøjer til at afdække dets hemmeligheder. Det har hjulpet med til at drive teknologisk innovation både inden for kromatografi og massespektrometri, og en ny generation af forskere er i øjeblikket engageret i det, der nu kaldes for "petroleomics".

At forstå, hvad vores olie består af, er ikke kun et spørgsmål om dets kommercielle værdi, men også et spørgsmål om at kunne følge de miljøspor, der sættes ved utilsigtede udslip, at forstå komplekse geologiske processer og endelig fortælle os om den fascinerende historie om livets udvikling på jorden.

Olie er et fascinerende materiale, med meget mere kompleksitet end den sorte væske giver indtryk af ved første øjekast. Men vores afhængighed rejser også vanskelige spørgsmål, hvor vi som samfund skal være forsigtige og bruge de fossile ressourcer, der stilles til os med ansvar, indtil vi kan finde alternativer.

Menneskeheden fuldender kulsyre-cyklussen, der begyndte med fotosyntese i planter, ved forbrænding af brændstoffer, der frigiver kuldioxid tilbage i atmosfæren.

E-mail:

Jonas Sundberg: jonsun@dtu.dk

Kilder

The Chemistry and Technology of Petroleum, 5th Ed. James G. Speight, Chapman and Hall/CRC, 2014.

The Biomarker Guide Vol. 1 and 2, 2nd Ed. Kenneth E. Peters, Clifford C. Walters, J. Michael Moldowan, Cambridge University Press, 2005.

Echoes of Life: What Fossil Molecules Reveal about Earth History. Susan M. Gaines, Geoffrey Eglinton, Jürgen Rullkötter, Oxford University Press, 2008.

Referencer

1. X. Ruan, Z. Yang, H. Xie, W. Xiong, Z. Pan, L. Chen, Fast chemical fingerprinting analysis for biodiesel/diesel blends using commercial solid phase extraction (SPE) cartridge and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), *Anal. Methods*. 5 (2013) 1205. doi:10.1039/c2ay26191j.
2. K.K. (Adry) Bissada, J. Tan, E. Szymczyk, M. Darnell, M. Mei, Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA), *Org. Geochem.* 95 (2016) 21-28. doi:10.1016/j.orggeochem.2016.02.007.
3. T. Fan, J.S. Buckley, Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils, *Energy & Fuels*. 16 (2002) 1571-1575. doi:10.1021/ef0201228.
4. Y. Zhao, B. Hong, Y. Fan, M. Wen, X. Han, Accurate analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs homologs in crude oil for improving the gas chromatography/mass spectrometry performance, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100 (2014) 242-250. doi:10.1016/j.ecoenv.2013.10.018.
5. C.M. Reddy, J.G. Quinn, GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill, *Mar. Pollut. Bull.* 38 (1999) 126-135. doi:10.1016/S0025-326X(98)00106-4.
6. M. Asif, K. Grice, T. Fazeelat, Assessment of petroleum biodegradation using stable hydrogen isotopes of individual saturated hydrocarbon and polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in oils from the Upper Indus Basin, Pakistan, *Org. Geochem.* 40 (2009) 301-311. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.12.007.
7. L. Mazzeas, H. Budzinski, Improved accuracy of GC-MS quantification of aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine sediments and petroleum. Validation on reference matrices and application to the Erika oil spill, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82 (2002) 157-173. doi:10.1080/1731714609.
8. X. Wang, K.L. Kasperski, Analysis of naphthenic acids in aqueous solution using HPLC-MS/MS, *Anal. Methods*. 2 (2010) 1715. doi:10.1039/c0ay00204f.
9. C.S. Hsu, G.J. Dechert, W.K. Robbins, E.K. Fukuda, Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*. 14 (2000) 217-223. doi:10.1021/ef9901746.
10. O.C. Mullins, The Asphaltenes, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 4 (2011) 393-418. doi:10.1146/annurev-anchem-061010-113849.
11. T.M.C. Pereira, G. Vanini, E.C.S. Oliveira, F.M.R. Cardoso, F.P. Fleming, A.C. Neto, V. Lacerda, E.V.R. Castro, B.G. Vaz, W. Romão, An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - APPI(±)FT-ICR MS, *Fuel*. 118 (2014) 348-357. doi:10.1016/j.fuel.2013.10.062.
12. P.A. Eckert, P.J. Roach, A. Laskin, J. Laskin, Chemical Characterization of Crude Petroleum Using Nanospray Desorption Electrospray Ionization Coupled with High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 84 (2012) 1517-1525. doi:10.1021/ac202801g.
13. A.M. McKenna, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Heavy petroleum composition. 4. Asphaltene compositional space, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 1257-1267. doi:10.1021/ef301747d.
14. W. Romão, L. V. Tose, B.G. Vaz, S.G. Sama, R. Lobinski, P. Giusti, H. Carrier, B. Bouyssié, Petroleomics by Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 27 (2016) 182-185. doi:10.1007/s13361-015-1266-z.