

Masteroppgave i Organisk Kjemi

**Effekten av ulike ekstraksjonsmetoder for
syreforbindelser i råolje med hensyn på
syresammensetning og fysikalske egenskaper**

Av

Anne-Birgit Holsen Skåtøy

Juni 2008



Kjemisk Institutt

Universitetet i Bergen

Forord

Dette arbeidet er utført ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen og utgjør den avsluttende og praktiske delen ved master studiet i Organisk Kjemi.

Jeg vil først og fremst takke min hovedfagsveileder, Professor Tanja Barth, for et godt samarbeid og god veiledning. Du er alltid positiv og imøtekommende!

Jeg vil også rette en stor takk til mine to biveiledere; Kristin Erstad og Anna Elisabeth Borgund for opplæring i analysemetoder og hjelp med ulike spørsmål og problemer. Dere har alltid tid til en frustrert masterstudent ☺.

Studenttilværelsen hadde ikke vært den samme uten alle medstudentene. En spesiell takk til Jone Mortensen og Per-Ola Rasmussen for at jeg fikk mulighet til å bli kjent med dere, og for alle de morsomme og interessante studiedagene vi har hatt sammen. Takk til alle ansatte og studenter som har hjulpet meg med problemer som har dukket opp underveis. En spesiell takk til Ina Hvidtsten for hjelp med tetthetsmålinger.

Takk til mamma og pappa, svigermor og mine to søstre for at dere har hatt tro på meg. Tusen takk for all hjelp på hjemmefronten. Jeg hadde ikke klart det uten dere!

Til slutt vil jeg takke min kjære samboer, Jan Tore, og våre to barn; Stine og Tuva for en fantastisk støtte gjennom hele studietiden. Dere klager aldri, og stiller alltid opp for meg. Dere har vært motivasjonen min hele veien! Takk for gode klemmer og blide fjes på tunge dager.

Bergen, juni 2008

Anne-Birgit Holsen Skåtøy

Sammendrag

Råolje er en kompleks blanding som består av et mangfold av komponenter og forbindelser. Det er vanskelig å identifisere enkeltforbindelser i en råolje, og for å bedre kunne studere de ulike forbindelsestypene blir oljen delt inn i fraksjoner. Hovedfokuset i denne oppgaven er rettet mot syrefraksjonen i råolje, som har vist seg å ha naturlige hydratplugg-inhiberende egenskaper som hindrer plugging av installasjoner og rørledninger på havbunnen. Komponentene er overflateaktive, det vil si at de påvirker faseoppførselen til en olje når den kommer i kontakt med en annen fase, som vann eller en fast overflate.

Det har vært spekulert i hvilke slags sure komponenter som ekstraheres fra råolje ved de to ulike ekstraksjonsmetodene, væske-væske ekstraksjon og ionebytter-ekstraksjon. Det er indikasjoner på at de svake syrene, som fenoler, ikke kommer med ved bruk av ionebytter metoden, mens væske-væske ekstraksjon har en begrensning med hensyn til løselighet som reduserer effektivitet i forhold til en del større molekyler som kan være både syrer og fenoler. Fenolene kan være viktig for hvordan oljen oppfører seg i forhold til faste overflater, for eksempel i forhold til om gasshydrater blir oljefuktende og dispergerer i olje, eller om de blir vannfuktende og klumper seg.

Syreekstrakter fra ionebytter metoden, væske-væske metoden, og kombinert metode av de to ekstraksjonstypene er kvantifisert ved hjelp av mikrovekt, og analysert ved hjelp av teknikker som HPLC og UV/Synlig spektroskopi. Restoljene fra de ulike ekstraksjonsmetodene er titrert for bestemmelse av gjenværende svake syrer, og grenseflatespenningen mellom olje og vann er testet på råoljer og restoljer fra de ulike ekstraksjonsmetodene.

Resultatene viser at en væske-væske ekstraksjon er en langt mindre effektiv ekstraksjonsmetode enn for en ionebytter-ekstraksjon eller den kombinerte metoden. Det er indikasjoner på at en væske-væske ekstraksjon og en kombinert metode får med seg syreforbindelser som en ren ionebytter-ekstraksjon ikke får med seg. Resultatene viser også at syresammensetningen kan ha en innvirkning på grenseflatespenningen mellom olje og vann.

Innholdsfortegnelse

Forord	III
Sammendrag	V
Innholdsfortegnelse	VII
<hr/>	
Kapittel 1 Innledning	1-10
<hr/>	
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Målsetning	2
1.3 Kjemisk sammensetning av petroleum	3
1.4 Polare komponenter, overflateaktive forbindelser	4
1.5 Syrer i råolje	5
1.6 Biodegradering, kjemisk endring av råolje	6
1.7 Hydratdannelse og hvordan forhindre hydratplugging	7
1.8 Prøvemateriale	9
Kapittel 2 Metode og eksperimentelt	11-36
<hr/>	
2.1 Innledning	11
2.2 Ionebytter-ekstraksjon	12
2.2.1 Innledning	12
2.2.2 Prosedyre ved ionebytter-ekstraksjon	13
2.3 Kvantifisering av ekstraherte syrer ved hjelp av mikrovekt	15
2.3.1 Prosedyre for kvantifiserte syrer ved hjelp av mikrovekt	15
2.4 Væske-væske ekstraksjon	16
2.4.1 Innledning	16
2.4.2 Prosedyre ved væske-væske ekstraksjon	17
2.5 Fraksjonering av organiske syrer ved hjelp av HPLC	18
2.5.1 Innledning	18
2.5.2 Prosedyre ved HPLC	20
2.6 Syretitrering	21
2.6.1 Innledning	21
2.6.2 Prosedyre ved syre-titrering	22

2.7 UV/Synlig spektroskopi	26
2.7.1 Innledning	26
2.7.2 Prosedyre ved UV/Synlig spektroskopi	30
2.8 Tetthetsmålinger	30
2.8.1 Innledning	30
2.8.2 Prosedyre ved tetthetsmålinger	32
2.9 Måling av grenseflatespenning mellom olje og vann	33
2.9.1 Innledning	33
2.9.2 Prosedyre ved Dråpe-Volum metoden	34
Kapittel 3 Resultater	37-48
<hr style="border: 1px solid black;"/>	
3.1 Innledning	37
3.2 Metode I: Ionebytter-ekstraksjon	38
3.3 Metode IIa og IIb: Væske-væske ekstraksjon og kombinert metode	39
3.4 Fraksjonering av organiske syrer ved hjelp av HPLC	41
3.5 Syretitrering	42
3.6 UV/Synlig spektroskopi	43
3.7 Tetthetsmålinger av restoljer	46
3.8 Måling av grenseflatespenning mellom olje og vann	47
Kapittel 4 Diskusjon	49-58
<hr style="border: 1px solid black;"/>	
4.1 Innledning	49
4.2 Metode I: Ionebytter-ekstraksjon	49
4.3 Metode IIa og IIb: Væske-væske ekstraksjon og kombinert metode	50
4.4 Fraksjonering av organiske syrer ved hjelp av HPLC	51
4.5 Evaluering av gjenværende svake syrer i restolje	54
4.6 Tolkning og sammenligning av UV/Synlig spektre	55
4.7 Evaluering av tetthetsmålinger	56
4.8 Evaluering av grenseflatespenning mellom olje og vann	56
4.9 Samlet evaluering	57

Kapittel 5 Konklusjon	59
Kapittel 6 Forslag til videre arbeid	61
Referanseliste	63-65
Appendiks	67-85
Appendiks A: Kjemikalieliste	67
Appendiks B: Eksperimentelle data og resultater fra de ulike ekstraksjonsmetodene	69
Appendiks C: HPLC-kromatogram av syrefraksjoner	71
Appendiks D: Titrerkurver av restoljer	77
Appendiks E: UV/Synlig spektre	81
Appendiks F: Tetthetsmålinger	83
Appendiks G: Grenseflatespenning	85

Kapittel 1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Petroleum/råolje er en kompleks blanding av parafiner, naftener og aromatiske hydrokarboner, samt forbindelser med nitrogen, svovel og oksygen. Råoljer inneholder også metaller som nikkell, vanadium, kobber og jern. Fordelingen av de ulike komponentene varierer fra olje til olje, og mengden av ikke-hydrokarboner øker med økende kokepunkt og molekylvekt (Speight, 1998).

Den komplekse blandingen av petroleum gir stor fordeling av molekylvekt og molekyl-typer, og det er derfor vanlig å dele oljen inn i ulike fraksjoner ved hjelp av ulike analysemetoder, for å studere de ulike forbindelsestypene.

Et velkjent og betydningsfullt problem i oljeindustrien er korrosjon av produksjon- og prosesseringsutstyr som følge av syreholdige forbindelser i råoljen. Syreforbindelser som er observert i syrefraksjoner av råolje består av karboksylsyrer og fenoler, men inkluderer også sure nitrogenforbindelser som indoler, carbasoler og amidderivater, svovelforbindelser og polyfunksjonelle forbindelser. En årsak til at oljen inneholder syreforbindelser er biodegradering av råoljen, der mikroorganismer konsumerer alkaner, forgreinede alkaner, sykloalkaner og monoaromater. Biodegraderingen av råoljer fører til en reduksjon av de lette forbindelsene og en økning av tyngre heteroatomære forbindelser (Barth *et al.* 2004; Tomczyk *et al.*,2001).

Selv om syreforbindelser i en årrekke har skapt problemer for oljeindustrien i form av korrosjon, tyder forskning på at syreforbindelser i råolje også kan ha positive egenskaper ved at de har en inhiberende effekt på gasshydrater. I produksjon og transport av råolje må det tas hensyn til de kjemiske og fysiske forholdene. Dersom rett trykk og temperatur er til stede kan det dannes gasshydrater i produksjonsrør og installasjoner på havbunnen. Dette kan føre til at gasshydrater plugges igjen produksjonsutstyr som igjen fører til store økonomiske tap. For å hindre hydratdannelse tilsetter oljeselskapene blant annet store mengder kjemikalier, som er uønskelig på grunn av de ekstra kostnadene det medfører, og av miljømessige årsaker.

Alternative inhibitorer er derfor av interesse. Naturlig inhiberende komponenter (NIC) finnes i de polare fraksjonene (NSO-forbindelser) av råolje. NIC er overflateaktive komponenter, som har vist seg å påvirke faseoppførselen når en olje kommer i kontakt med én eller flere andre faser som vann eller faste overflater. Spesielt er de organiske syrene viktig med tanke på grenseflateaktiviteten til en råolje. De organiske syrene kan hindre gasshydrater i å klumpe seg sammen til større pluggen som tetter igjen produksjonsrørene (Borgund, 2007).

1.2 Målsetning

- Hovedmålsetningen med denne oppgaven er å kvantitativt sammenligne syreekstrakter fra råoljer i forhold til ekstraksjonsmetode for å påvise hvilke slags sure komponenter som ekstraheres ved de ulike ekstraksjonsmetodene. Ved å dele syreekstraktet inn i ulike fraksjoner kan ulikheter i syresammensetningen bestemmes.
- Påvise svake syrer av fenol-type i restoljer da det er indikasjoner på at det kan være vanskelig å ekstrahere ut fenoler fra råoljen. Fenoler har vist seg å ha betydning i forhold til om det dannes gasshydrater eller ikke.
- Undersøke om de ulike syresammensetningene har en innvirkning på fysikalske egenskaper som grenseflatespenning mellom olje og vann.

1.3 Kjemisk sammensetning av petroleum

Petroleum, eller råolje, er et produkt av naturlige forandringer i dødt organisk materiale over millioner av år. Hovedbestanddelen av petroleum består av hydrokarboner, men også av forbindelser som inneholder nitrogen, oksygen, svovel og metaller (Speight, 1998). Viskositeten varierer fra tynne, mobile oljer til tykke viskøse oljer. Råoljene kan også være svært ulik på farge, og varierer fra strågul, grønn, brun, mørk brun til svart. Den komplekse blandingen av råolje kan deles inn i fire hovedfraksjoner:

- Mettede hydrokarboner

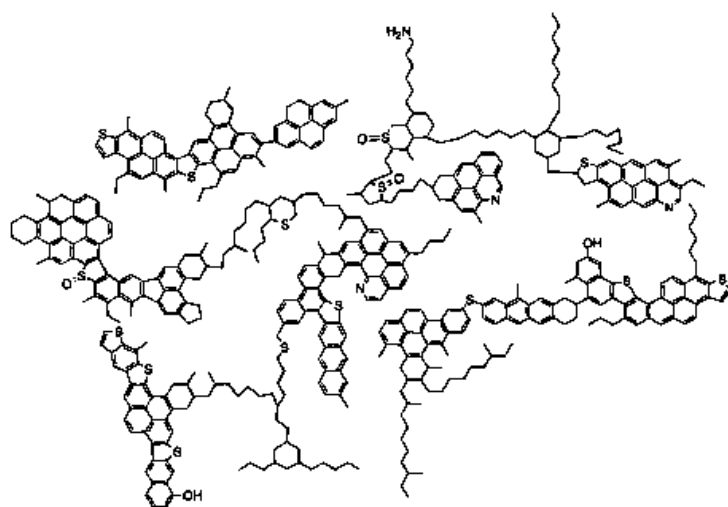
De mettede hydrokarbonene består av normale og forgreinede alkaner (parafiner) og sykloalkaner (naftener).

- Aromatiske hydrokarboner

De aromatiske hydrokarbonene består av mono-aromater, di-aromater og poly-aromater. De kan også være forbundet med naftenringer og/eller alkyl sidekjedder.

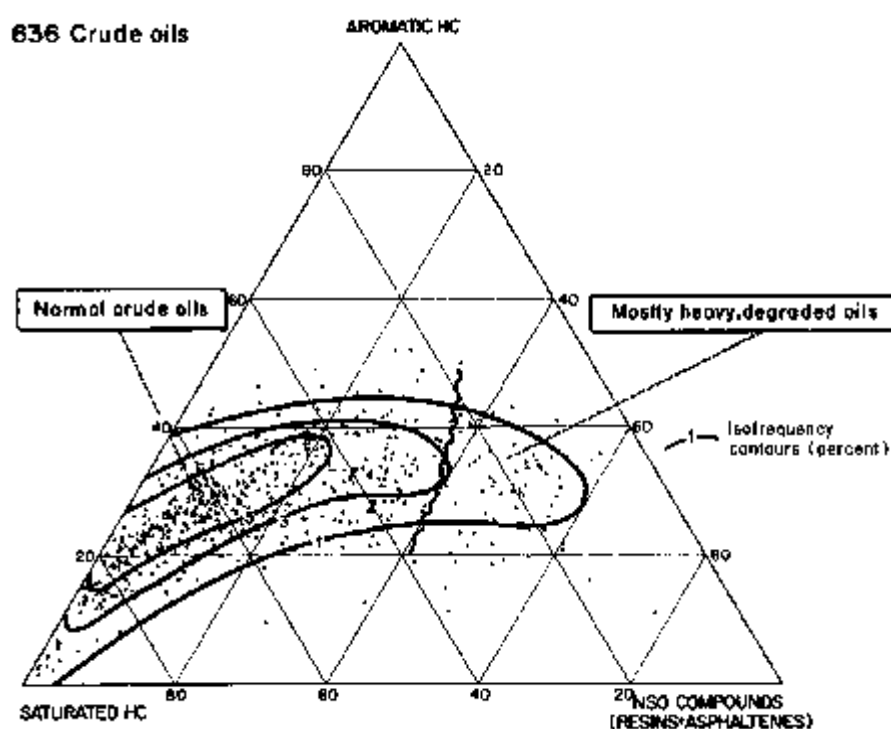
- Resins og Asfaltener

Resiner og Asfaltener er polysykliske fraksjoner av råolje som inneholder nitrogen, svovel og oksygen (NSO-forbindelser). Fraksjonene er av høy molekylvekt med komplekse forbindelser. Figur 1.3.1 viser et forslag til den komplekse strukturen til asfalten. Asfaltener er uløselig i lette alkaner, som for eksempel n-heptaner, mens resiner er mer løselig (Tissot og Welte, 1984; Speight, 1998)



Figur 1.3.1 Eksempel på strukturen til asfalten. Figuren er hentet fra Artok *et al.* (1999).

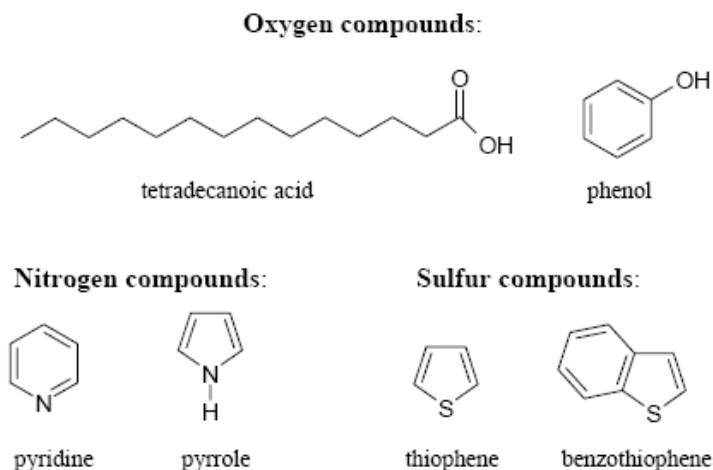
Figur 1.3.2 viser den kjemiske sammensetningen til 636 råoljer. Figuren er et triangeldiagram som er delt inn i mettede hydrokarboner, aromatiske hydrokarboner og NSO-forbindelser. Figuren viser at hovedbestanddelen i normale råoljer er mettede hydrokarboner, mens de tunge degraderte oljene har en overflod av NSO-forbindelser.



Figur 1.3.2 Triangeldiagram over den kjemiske sammensetningen til 636 råoljer. Figuren er hentet fra Tissot og Welte (1984).

1.4 Polare komponenter, overflateaktive forbindelser

Overflateaktive forbindelser er viktige komponenter i råoljer. Forbindelsene påvirker faseoppsøsningen til en råolje som kommer i kontakt med én eller flere faser, som vann eller faste overflater (Borgund, 2007). Overflateaktive forbindelser er polare forbindelser, det vil si forbindelser som inneholder nitrogen, svovel og oksygen. Oksygenforbindelser i råoljer er vanligvis sure, og inkluderer alkoholer, fenoler, syrer, ketoner, estere og etere. Typiske nitrogenforbindelser i råolje er pyridin og quinolin. Eksempler på svovelforbindelser er tiofen og bensotiofen. Figur 1.4.1 viser strukturen til ulike polare forbindelser.



Figur 1.4.1 Strukturer til ulike polare forbindelser. Figuren er hentet fra Borgund (2007).

1.5 Syrer i råolje

Syreinnholdet i råoljer blir målt som totalt syre tall (TAN), og angir mengde base (KOH), i mg, som trengs for å nøytralisere syre i 1 g olje. Denne metoden gir ikke informasjon om molekylsammensetningen til syrene, men gjør det mulig å anslå den totale mengden syrer i oljen. Oljer med høy TAN verdi er mindre ønskelig enn for oljer med lav TAN verdi på grunn av korrosjons- og raffineringproblemer syrene medfører. Problemene rundt høye TAN verdier gjør også at den økonomiske verdien på oljen synker. Oljer kan varieres i TAN fra < 0,1 til så høyt som 8 mg KOH/g. (Meredith *et al.*, 2000; Barth *et al.*, 2004).

Petroleum inneholder normalt mindre enn 4 wt % syrer (Borgund, 2007). Det er gjort ulike detaljerte analyser av karboksylsyre fraksjoner fra råoljer som viser forbindelser identifisert som lineære fettsyrer, isoprenoid syrer, monosykliske- og polysykliske syrer (naftener) og aromatiske syrer (Meredith *et al.*, 2000). Naftensyrer utgjør en stor del av karboksylsyrene og består av alkylsubstituerte asykliske og sykloalifatiske karboksylsyrer. Syrefraksjonen fra petroleum inneholder også fenoler og heteroatomære forbindelser med svovel og nitrogen (Borgund, 2007). I følge Meredith *et al.*(2000), inneholder råolje betydelige mengder lav molekylære alkylfenoler (C₀–C₃ alkylfenoler), som kan ha en innflytelse på TAN verdier. Det har vist seg at råoljer med lite voks og høyt TAN kan inneholde mellom to og sju ganger så mange fenolforbindelser som karboksylsyrer.

Ulike studier tyder på at biodegradering er opphavet til mye av syreinnholdet i råoljer. Det er i tillegg bevist at biodegradering endrer syresammensetningen i råoljen (Barth *et al.*, 2004; Tomczyk *et al.*, 2001).

1.6 Biodegradering, kjemisk endring av råolje

Biodegradering av petroleum er en endring i råoljen forårsaket av levende organismer (Peters *et al.*, 2005). Bakterier bryter ned mettede og aromatiske hydrokarboner i en oksidasjonsprosess der CO₂ og organiske syrer blir produsert. Heteroatomære forbindelser påvirkes i mindre grad av biologisk nedbrytning og anrikes som følge av biodegraderingsprosessen.

Biodegraderte oljer er ”tyngre” enn de ikke-biodegraderte oljene, og de har en høyere tetthet og er mer viskøse enn de ikke-biodegraderte oljene. Dette kan henge sammen med at det skjer en relativ økning av tunge komponenter ettersom de lette hydrokarbonene blir fjernet ved mikrobiell nedbrytning, eller det kan være forårsaket av produksjonen av tyngre komponenter (inkludert syrer) som et produkt av den mikrobielle prosessen. En annen årsak kan være degradering av død biomasse (Barth *et al.*, 2004).

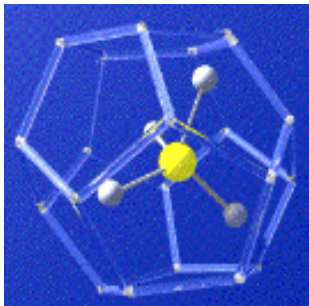
Mikrobiell degradering av råoljer i reservoarer har i en lang tid blitt assosiert med økende syremengde i oljefasen. Dette skaper store problemer for oljeindustrien siden syreholdig olje er en årsak til korrosjon. I tillegg er biodegraderte oljer mer viskøse, de har høy tetthet, høy andel NSO forbindelser og økende grad av metaller. Alle de nevnte faktorene fører til at kvaliteten, og dermed den økonomiske verdien på råoljen, reduseres med økende grad av biodegradering (Peters *et al.*, 2005; Barth *et al.*, 2004).

Biodegradering av råolje krever at forholdene ligger til rette for mikrobielt liv. Når forholdene er ideelle kan store mengder av olje bli degradert i løpet av kort tid sammenlignet med geologiske og geokjemiske prosesser. Det meste av biodegraderingen foregår i den nedre del av oljekolonnen, i nærheten av olje-vann kontakten, og ned til ~4km dyp. Reservoar-temperatur og oljens fyllingshistorikk er de dominerende faktorene med hensyn på grad av biodegradering. Sannsynligheten for å finne biodegraderte oljer øker med avtagende reservoar-temperatur under ~80 C. Med fyllingshistorikk menes hvor mye olje som er tilført eller lekket ut av oljereservoaret i en periode på flere millioner år. I reservoaret er det dermed en blanding

av gamle og nye oljer slik at det nesten er umulig å angi nøyaktig grad av biodegradering. Forholdet mellom mengde olje og vann og tilhørende grenseflatearealet er også av betydning (Head *et al.*, 2003; Peters *et al.*, 2005).

1.7 Hydratdannelse og hvordan forhindre hydratplugging.

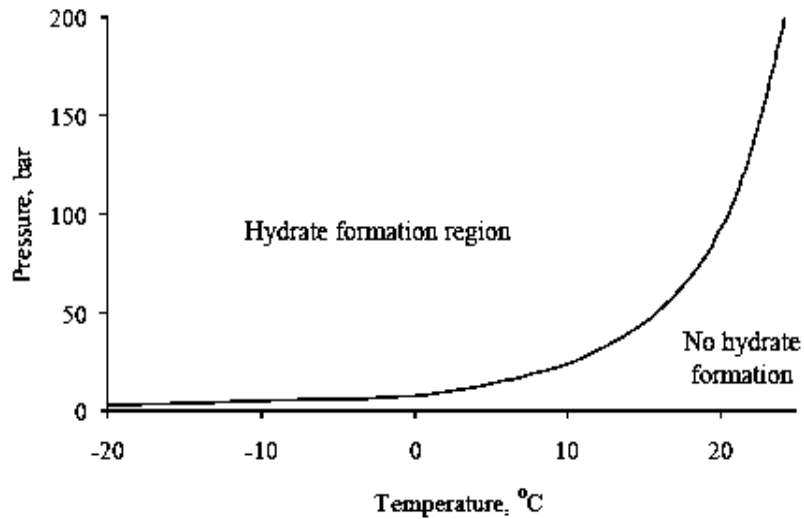
Gasshydrater er en forbindelse som dannes av vann og lette gassmolekyler når spesielle betingelser er til stede, det vil si høyt trykk og lave temperaturer. Temperaturer mindre enn 27 °C og trykk større enn 6 bar er tilstrekkelig for dannelse av gasshydrater (Borgund, 2007). Hydratene opptrer som krystallisk fast materiale som består av gassmolekyler som er fanget i et nettverk av vannmolekyler. Hydratstrukturen er avhengig av hvilke gassmolekyler som inngår i nettverket. Petroleumsgasser (naturgass) består primært av metan, mens etan og propan foreligger i mindre mengder. Figur 1.7.1 viser strukturen av gasshydrat der metan er omringet av vannmolekyler.



Figur 1.7.1 Struktur av et gasshydrat der metan er omringet av vannmolekyler. Figuren er hentet fra nettstedet <http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/what.html>.

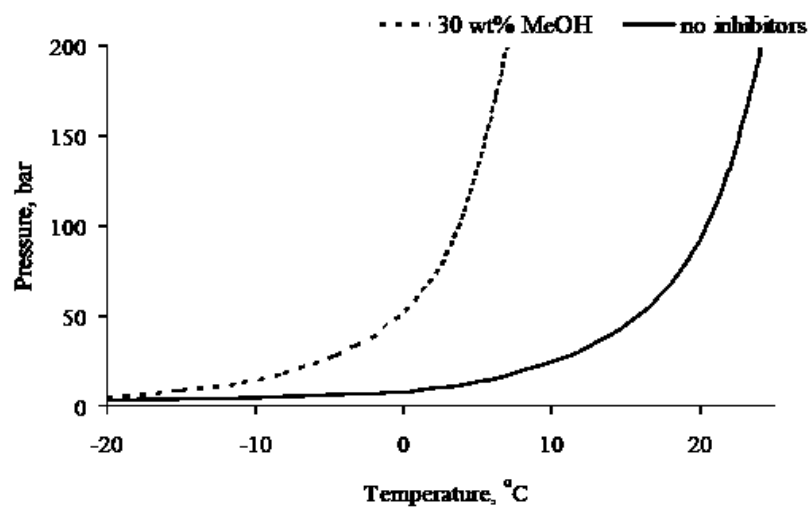
Hydrater ligner på is, men de kan dannes ved høyere temperaturer enn is. Under olje og gassproduksjon og transport ligger de termodynamiske forholdene til rette for dannelse av gasshydrater. Hydratkrystallene kan vokse seg store og plukke igjen produksjonsrør og installasjoner på havbunnen. Dette har lenge vært et stort problem i olje og gass industrien som vanligvis løser problemet ved å tilsette store mengder kjemikalier som alkoholer og/ eller glykoler til produksjonsstrømmer (Kvamme *et al.*, 2005; Borgund, 2007). De mest vanlige termodynamiske inhibitorene er metanol (MeOH) og monoetylglykol (MEG) (Borgund, 2007). Kjemikaliene fungerer som frostvæske og gjør at produksjonen kan skje ved en lavere temperatur og et høyere trykk uten at gasshydrater dannes.

Figur 1.7.2 er et fasediagram av naturgass. Diagrammet viser ved hvilke termodynamiske betingelser det dannes gasshydrater.



Figur 1.7.2 Hydrat fasediagram av naturgass. Figuren er hentet fra Borgund (2007).

I Figur 1.7.3 er det tilsatt 30 wt % MeOH til naturgassen. Diagrammet viser hvordan man ved å tilsette metanol som inhibitor kan endre de termodynamiske grensene for dannelse av gasshydrater.



Figur 1.7.3 Hydrat fasediagram av naturgass der 30 wt % MeOH er tilsatt. Figuren er hentet fra Borgund (2007).

Metanol og monoetylglykol kan regenereres slik at forbruket minskes. Det er uansett store mengder som skal tilsettes, og lagring, transport og farer ved miljøutslipp øker interessen for andre inhibitorer. Eksempler på andre potensielle inhibitorer er lav-dose inhibitorer, som kinetisk hydrat inhibitorer (KHIs) og anti-agglomerater (AAs) (Kelland, 2006). I tillegg har det vist seg at noen oljer, tross termodynamiske betingelser, ikke danner hydratplugg, selv uten tilsats av inhibitorer. Studier har vist at tendensen til å danne pluggende gasshydrater avhenger av såkalte naturlige inhiberende komponenter (NIC) i råoljen. De naturlige inhiberende komponentene er overflateaktive og absorberer på overflaten til gasshydrater. Spesielt karboksylsyrer har vist seg å være viktig for grenseflateaktiviteten til råolje. NIC hindrer gasshydratene i å klumpe seg sammen som store plugg slik at oljen kan strømme mer eller mindre fritt (Borgund, 2007).

1.8 Prøvemateriale

Et prøvesett på fem råoljer ble tatt ut til eksperimentelle forsøk. Råoljene bestod av biodegraderte og ikke-biodegraderte oljer, og er hentet fra ulike oljefelt i Nordsjøen. Alle råoljene er levert av Norsk Hydro. Før prøveuttak var det nødvendig at oljene var mest mulig homogene. Oljen ble derfor varmet i et varmeskap som holdt 60 °C i minst seks timer, og ristet før prøveuttak.

Oljene er kodet etter biodegraderte (B-oljer) og ikke-biodegraderte (S-oljer) etterfulgt av et tall som indikerer produksjonsfelt (for eksempel B4). Kodene inneholder også små bokstaver (for eksempel B4a og B4c) som skiller oljer som er tatt opp ved samme felt men fra ulike brønner. Noen av oljene er kodet med et nummer til slutt (for eksempel B4c 1 og B4c 2) som viser paralleller av den samme oljen.

Tabell 1.8.1 viser en oversikt over råoljer som er anvendt i oppgaven og tilhørende tilgjengelige fysiske og kjemiske parametere for hver olje. Alle data er hentet fra en intern database ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen. Biodegradering kan rangeres på en skala fra 1-10 basert på relative mengder av de ulike hydrokarbonklassene i råoljer. En olje som er lett biodegradert betegnes som 1 på biodegraderingsskalaen, mens sterke biodegraderte oljer betegnes som 10. Skalaen er utviklet av Peters og Moldowan (1993).

Olje	Biodegradering	TAN (mgKOH/g olje)	Tetthet (g/cm ³ , ved romtemperatur)	Viskositet (Pa·s, ved 20°C)	Asfalten- innhold (mg/g olje)
B4c	2	1,4	0,8970	0,0253	0,24
B4a	8	1,10	0,8945	0,0307	3,785
B1c	2	2,223	0,9411	0,3517	17,2
S3b	0*	0,16	0,8330	0,0073	2,8
S7b	0*	0,024	0,8456	0,0210	0,432

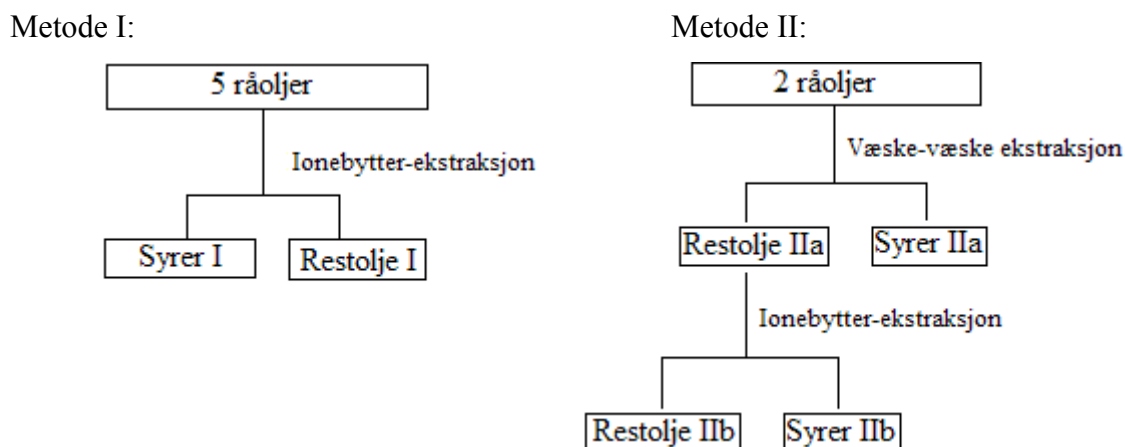
Tabell 1.8.1 Oversikt over oljene som er anvendt i oppgaven og tilhørende fysiske og kjemiske egenskaper. Data er hentet fra en intern database ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen. *Data hentet fra Borgund (2007).

Kapittel 2 Metode og eksperimentelt

2.1 Innledning

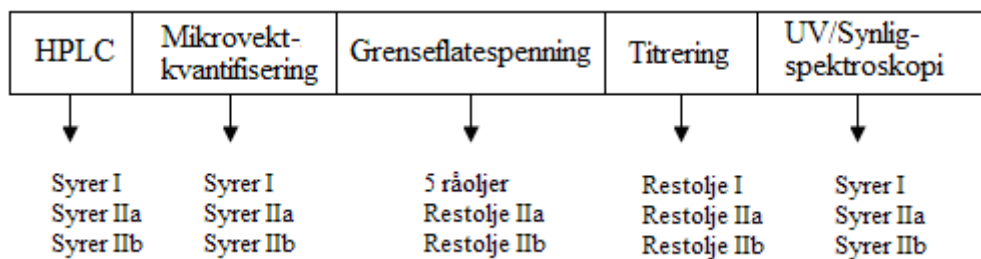
Det eksperimentelle arbeidet ble utført ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen, fra våren 2007 til våren 2008. Figur 2.1.1 gir en oversikt over ulike ekstraksjonsmetoder som er anvendt i oppgaven, og figur 2.1.2 viser ulike analysemetoder og analysemateriale.

Ekstraksjon av råoljer:



Figur 2.1.1 Flytdiagram over ekstraksjonsmetoder.

Analysemetoder:



Figur 2.1.2 Oversikt over analysemetoder og analysemateriale.

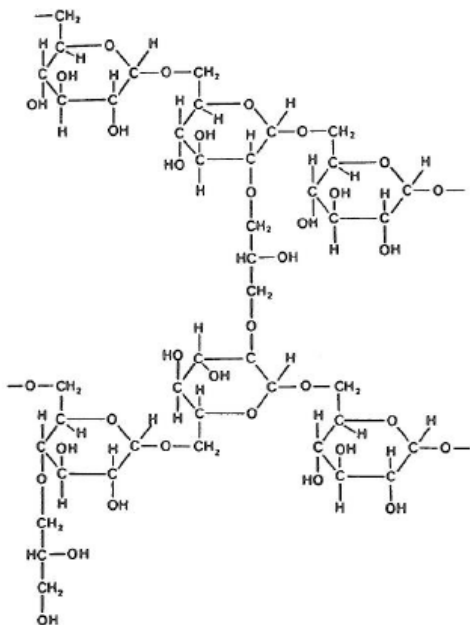
2.2 Ionebytter-ekstraksjon

Prinsipp: Selektiv isolasjon av karboksylsyrer fra råolje ved adsorpsjon på en ionebytter.

2.2.1 Innledning

En ionebytter består av en uløselig matriks av et polymert materiale eller av silika, med en kovalent bundet ioniserbar eller ionisk gruppe. Til den ioniske funksjon er det knyttet et motionet med motsatt ladning. Motionet kan byttes ut med andre ioner, derav navnet ionebytter (Greibrokk *et al.*, 1998).

Sephadex er et eksempel på en ionebytter, og lages ved tverrbindinger av dekstrankjeder med epiklorhydrin. Med forskjellig grad av tverrbindinger, produseres forskjellige materialer. Figur 2.2.1.1 viser en delstruktur av en Sephadex gel.



Figur 2.2.1.1 Delstruktur av en Sephadex gel. Figuren er hentet fra Greibrokk *et al.* (1998).

Ionebytter-ekstraksjon benyttes vanligvis til å isolere ioniserte stoffer fra vandige prøveløsninger. Aminer og karboksylsyrer er eksempler på stoffer som kan ioniseres og ekstraheres på denne måten.

I denne oppgaven er det brukt en ekstraksjonsmetode basert på Mediaas *et al.* (2003), tilpasset av Borgund *et al.* (2007). Metoden går ut på at en ionebyttermasse blir tilsatt en viss mengde

olje slik at de sure komponentene fra oljen fester seg til ionebytteren. De ikke-sure komponentene vil bli vasket bort. Deretter tilsettes det syre som eluent slik at ionebyttermassen slipper de ekstraherte organiske syrene som kan gjenvinnes og kvantifiseres.

2.2.2 Prosedyre ved ionebytter-ekstraksjon

Råolje ble varmet opp i ca. 45 minutter i et varmeskap som holdt 50 °C. Oljen ble deretter ristet forsiktig og ca. 50 g av oljen ble veid inn på vekt i et begerglass. Syretallet (TAN) til oljen ble brukt til å beregne mengde ionebyttermasse til ekstraksjonen. Ionebytteren som ble brukt i ekstraksjonen var QUA Sephadex A-25. Kapasiteten til ionebyttermassen er 2,5 mmol syreekvivalenter per gram ionebyttermasse.

Masse ionebyttermasse som var nødvendig ble beregnet fra ligning 2.2.2.1:

$$\text{masse}(g) = \text{syretall} / (56,1049 g / \text{mol KOH}) \cdot \text{antall gram olje} / 2,5 \text{mmol} \quad \text{Ligning 2.2.2.1}$$

Ionebyttermassen ble veid inn og overført til en filteroppsats med GF/C-filterpapir. 1 M bufferløsning $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ble laget ved å løse 42,005 g Na_2CO_3 og 52,995 g NaHCO_3 i 1 L superdestillert vann. Bufferløsning ble tilsatt ionebyttermassen slik at den fikk renne sakte gjennom filteret. Det ble brukt ca 75 ml bufferløsning per gram ionebyttermasse. Deretter ble ionebyttermassen vasket med de-ionisert vann til filtratet hadde en pH ~ 7. Det ble tilsatt minst 75 ml vann per gram ionebyttermasse. Alt vannet ble fjernet ved vakuumpfiltrering. Ionebyttermassen ble så mettet med metanol ved å la metanolen renne sakte gjennom filteroppsatsen. Det ble brukt ca. 25 ml metanol per gram ionebyttermasse.

Den innveide oljen ble tilsatt den vaskede ionebyttermassen, tilsatt en magnet og satt til røring i 16 timer under svak N_2 -atmosfære. Aluminiumsfolie ble tilsatt på toppen av glasset for å unngå avdamping av lette komponenter.

Oljen og ionebyttermassen ble deretter helt over en filteroppsats med GF/C filter og vakuumpfiltrering. Figur 2.2.2.1 viser en filteroppsats tilsatt olje til filtrering. For å løse opp eventuell voks var det av og til nødvendig å varme opp oljen under filtreringen ved hjelp av en hårføner eller varmepistol. Glasset med oljen og filteroppsatsen ble deretter skylt med toluen, og fikk stå en

stund for å få løst opp de tunge komponentene før vakuomet ble satt på. Det ble vasket til filtratet var blankt. Vaskeprosedyren ble repetert med en 2:1 blanding av toluen:MeOH.



Figur 2.2.2.1 Filteropsats med tilsatt olje.

Filtratet ble deretter filtrert på nytt gjennom et GF/F- filterpapir 2 ganger. Vaskeprosedyren ble gjentatt ved begge filtreringene. Filtratet ble til slutt merket som restolje og satt i kjøleskap / frys. De tre filterpapirene med ionebyttermasse ble overført til et glass og tilsatt 1:1 blanding av toluen:MeOH i mengde 50 ml per gram ionebyttermasse. Deretter ble det tilsatt 1 M maursyre i mengde 3,5 ml per gram ionebyttermasse. Filterpapirene ble skylt godt med 1:1 blandingen av toluen:MeOH. Løsningen ble satt til røring under nitrogenatmosfære i ca. 3-4 timer. Glasset ble dekket med aluminiumsfolie.

Etter ca. 3-4 timer ble løsningen filtrert først gjennom et GF/C filterpapir og deretter gjennom et GF/F filterpapir. Det ble vasket med en 2:1 blanding av toluen:MeOH. Filtratet ble overført til en rotavaporkolbe. Stoffet på filterpapirene ble deretter tilsatt et glass og vasket med en 1:1 blanding av toluen:MeOH i mengde 50 ml per gram ionebyttermasse, og tilsatt 1 M maursyre i mengde 0,5 ml per gram ionebyttermasse. Løsningen ble satt til røring i 3-4 timer under nitrogenatmosfære, og glasset ble dekket med aluminiumsfolie.

Etter røring ble løsningen igjen filtrert først gjennom et GF/C-filterpapir ved bruk av vakuum og deretter igjennom et GF/F-filterpapir. Det ble vasket med en 2:1 blanding av toluen:MeOH. Deretter kunne stoffet på filterpapirene kastes og filtratet ble overført til den samme rotavaporkolben som filtratet fra den første gjenvinningen. Filtratet ble dampet inn på

en rotavapor og løst i DCM:MeOH 93:7 for overføring til prøveglass. Stoffet ble deretter kvantifisert ved hjelp av mikrovekt.

Utstyr og kjemikalier til ionebytter-ekstraksjon

Utstyr:	Kjemikalier:
- Filteroppsats	- MeOH
- GF/C-filterpapir	- Toluen
- GF/F-filterpapir	- DCM:MeOH 93:7
- Engangs pipetter (til vask)	- Bufferløsning: 1M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃
- Magnetrører	- Destillert vann
- Begerglass	- 1 M Maursyre
- Aluminiumsfolie	- Toluen:MeOH 2:1
- Hårføner/varmepistol	- Toluen:MeOH 1:1
- Rotavapor	- Ionebyttermasse: QUA Sephadex A-25
- Prøveglass	

2.3 Kvantifisering av ekstraherte syrer ved hjelp av mikrovekt

Prinsipp: Ved å tilsette et kjent volum av en løsning på et veieskip av aluminiumsfolie kan mengden av ikke-flyktige komponenter bestemmes.

2.3.1 Prosedyre for kvantifisering av ekstraherte syrer ved hjelp av mikrovekt

For at syreekstraktene kunne bli kvantifisert ved hjelp av mikrovekt var det nødvendig å kjenne volumet av løsningen. Syreekstraktene ble løst i DCM:MeOH 93:7 som har en tetthet på 1,29 g/ml (Erstad K., 2004). Ved å kjenne tettheten til løsningen kunne massen av løsningen bli regnet om til volum. 5 µl av løsningen ble veid i nøyaktig 20 minutter på mikrovekt av typen Automatic Elektrobalance, og deretter ble vekten lest av. Mikrovekten har en nøyaktighet på ± 0,0001. Figur 2.3.1.1 viser et bilde av mikrovekten. Mengde syreekstrakt per vektenhet råolje ble bestemt fra ligning 2.3.1.1.



Figur 2.3.1.1 Mikrovekt

$$C(\text{mg} / \text{g}) = \frac{\text{Avlest mikrovekt (mg)} \times \text{Volum av løsning (ml)} \times 1000 (\mu\text{l} / \text{ml})}{\text{Volum av sprøyte} (\mu\text{l}) \times \text{Innveid råolje (g)}} \quad \text{Ligning 2.3.1.1}$$

Utstyr til bruk av mikrovekt

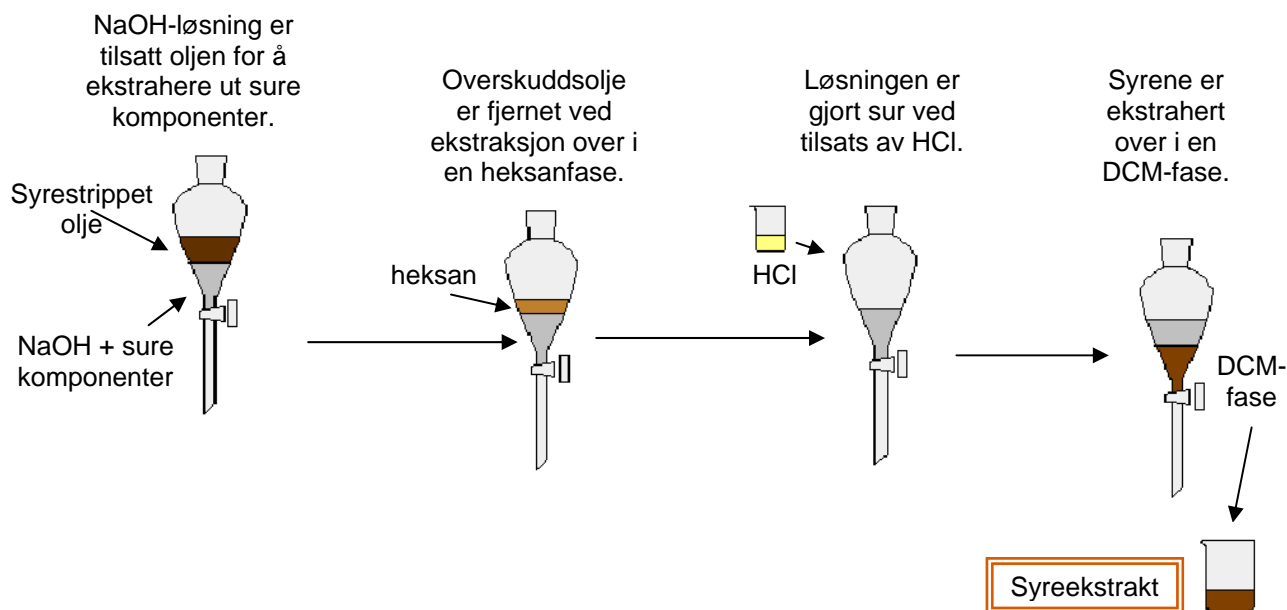
- Chan 25 Automatic Elektrobalance
 - Stoppeklokke
 - Mikrospr yte (5 μl)
 - Veieskip av aluminiumsfolie
-

2.4 Væske-væske ekstraksjon

Prinsipp: Ekstrahere sure komponenter fra råolje ved å tilsette en ikke-blandbar væske.

2.4.1 Innledning

Væske-væske ekstraksjon er den eldste ekstraksjonsmetoden, og baserer seg på stoffers fordeling mellom to ikke-blandbare væsker (Greibrokk *et al.*, 1998). Prosessen der to ikke-blandbare væsker bringes i kontakt med hverandre fører til at et stoff som er l st i den ene væsken diffunderer over i den andre, der stoffet er mer løselig. Ekstraksjonsmetoden som er anvendt i denne oppgaven er basert på prosedyren beskrevet av Constantinides og Arich (1967), og Høiland *et al.* (2001). Metoden går ut på å tilsette NaOH (løst i vann og etanol) til oljen for å ekstrahere ut sure komponenter. Lut-fasen med de sure komponentene blir vasket med heksan og surgjort til pH = 2. Syrene blir til slutt ekstrahert over i en DCM-fase. Figur 2.4.1.1 gir en oversikt over prosedyren ved væske-væske ekstraksjon.



Figur 2.4.1.1 Væske-væske ekstraksjon. Figuren er hentet fra Anna E. Borgund, Forsker ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen.

2.4.2 Prosedyre ved væske-væske ekstraksjon

En utvalgt olje ble varmet i varmeskap i ca. 20 min. Deretter ble ca.100 gram av oljen veid inn i et begerglass og overført til en skilletrakt. 100 ml heksan ble så tilsatt og skilletrakten ble ristet godt. 50 ml 1M NaOH ble laget ved å blande like volumer av 2M NaOH og ren etanol. Løsningen ble tilsatt skilletrakten og ristet godt. For at fasene skulle få skilt seg, måtte løsningen stå en stund.

Den nederste fasen, lutfasen, ble tappet på en erlenmeyerkolbe med kork. 50 ml 1 M NaOH ble tilsatt 2 ganger til, og alle lutfasene ble tappet på erlenmeyerkolben. Skilletrakten ble deretter skyllet med DCM, og lutfasene ble helt tilbake på trakta. For å vaske lutfasene ble 50 ml heksan tilsatt og skilletrakten ble ristet godt. Denne løsningen måtte stå en stund for at fasene skulle få skilt seg fullstendig. Den nederste fasen, lutfasen, ble tappet i en kolbe, mens heksanfassen ble tappet bort. Lutfasen ble så tilsatt skilletrakten igjen og tilsatt nye 50 ml heksan til ”vask”. Heksan ble tilsatt minst tre ganger, eller til heksanfassen var blank.

Lutfraksjonen i kolben ble surgjort med konsentrert HCl til pH = 2. Etter at skilletrakten var vasket, ble ”lutfraksjonen” helt tilbake på skilletrakten. Deretter ble det tilsatt 50 ml DCM og skilletrakten ble ristet godt. Løsningen måtte stå en stund. Den øverste fasen, lutfasen, ble litt blakket, mens DCM-fasen ble brun. DCM-fasen ble helt over på en kolbe med kork. Det ble

ekstrahert til sammen tre ganger med 50 ml ren DCM. Alle DCM-fasene ble samlet opp på kolben. For at DCM-fasen skulle tørke, ble det tilsatt Na_2SO_4 som fikk stå til over natten.

Tørkemiddelet ble filtrert bort og vasket med DCM flere ganger. Den tørkede DCM-fasen ble deretter dampet inn til tørrhet på en rotavapor og overført til et prøveglass ved hjelp av DCM:MeOH 93:7. Syreekstraktet ble så kvantifisert ved hjelp av mikrovekt.

Utstyr og kjemikalier til væske-væske ekstraksjon

Utstyr :

- Skilletrakt
- Begerglass
- Erlenmeyerkolbe m/ kork
- Rotavapor

Kjemikalier:

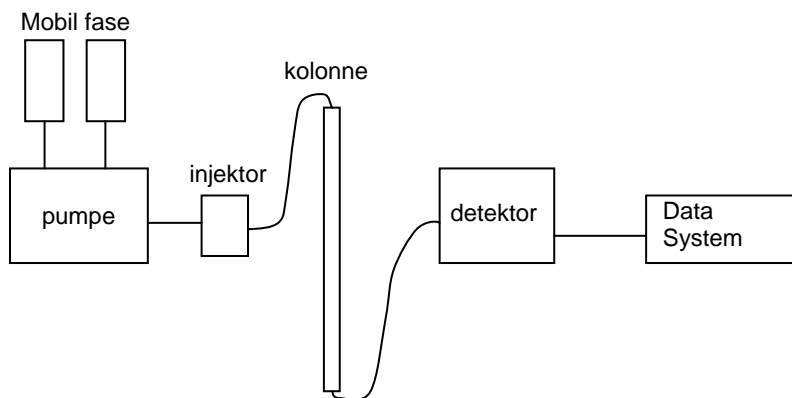
- DCM
 - MeOH
 - Heksan
 - Etanol
 - NaOH
 - Na_2SO_4
 - Konsentrert HCl
 - DCM:MeOH 93:7
-

2.5 Fraksjonering av organiske syrer ved hjelp av HPLC

Prinsipp: Hydrokarbon-type separasjon og identifikasjon av syrefraksjon fra råolje ved normalfase væskrokromatografi.

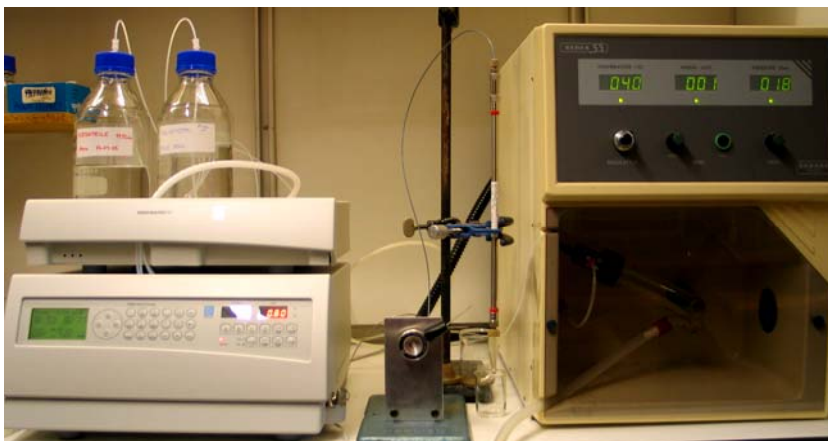
2.5.1 Innledning

HPLC er en forkortelse for High Performance Liquid Chromatography som betyr væskrokromatografi med høy kapasitet. Metoden blir anvendt i stor utstrekning når det gjelder ulike petroleumsfraksjoner og råoljer. Siden råolje er en kompleks blanding av ulike komponenter er det umulig å gjøre en fullstendig analyse av komponentene. HPLC- metode gir hydrokarbon-type separasjon og identifikasjon av ulike komponenter i petrokjemiske prøver (Barman *et al.*, 2000). Figur 2.5.1.1 viser en skjematisk skisse av en HPLC.



Figur 2.5.1.1 HPLC-instrument. Figuren er hentet fra Borgund (2007).

HPLC opererer med enten en normal-fase kolonne eller en revers-fase kolonne. Ved hydrokarbon-type separasjon blir det anvendt en normal-fase kolonne der overflaten på den stasjonære fasen er polar og den mobile fasen er upolar. Hydrokarbonene blir da separert fra de mer polare fraksjonene av olje. Silica og amino-, cyano-, eller diol-bundet silica kolonner er typiske normal-fase kolonner. I denne oppgaven er det brukt normal fase kromatografi med en cyano-bundet fase kolonne til å separere syre-ekstraktene i fire fraksjoner: lite polare forbindelser, mettede karboksylsyrer, fenoler og plyfunksjonale syrer. Detektoren som ble brukt er en ELSD (Evaporative Light Scattering Detector), som detekterer alle komponentene unntatt de lavt-kokende komponentene som fordamper med løsemiddelet. Dette gjelder spesielt fenoler. Figur 2.5.1.2 viser et bilde av HPLC-instrumentet som er brukt i denne oppgaven.



Figur 2.5.1.2 HPLC-instrumentet som er anvendt i oppgaven.

2.5.2 Prosedyre ved HPLC

Forsøkene ble gjort etter prosedyre vedlagt for bruk av instrumentet, utarbeidet av Anna E. Borgund, forsker ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen. Apparaturen som ble brukt er en P680 HPLC Pump (Dionex, California, USA), en Rheodyne 7725 manual injector (Rheodyne, California, USA) og en detektor av typen Sedex 55 Light Scattering Detector, France, som opererer med en temperatur på 40 °C (Se figur 2.5.1.2)

I alt tretten syreekstrakter ble løst i DCM:MeOH 93:7 til en konsentrasjon på 1mg/ml. Før prøvene kunne injiseres, ble ventilen på HPLC pumpen åpnet og apparaturen ble renset med løsemidler ved å trykke ”purge” i følgende rekkefølge:

1. Heksan 100 %
2. DCM 100 %
3. MeOH 100 %
4. DCM 100 %
5. DCM 3 % Heksan 97 %

Deretter ble ventilen stengt og N₂-gass ble slått på. Ved å trykke på ”flow” ble løsemiddelet pumpet inn til kolonnen, som er en cyano-bundet normalfase kolonne. Før prøven kunne injiseres ble det kjørt en vask og en blank på apparaturen. Deretter ble ”loopen” vasket med DCM:MeOH 93:7. ”Loopen” er 20 µl men for å være sikker på at den ble fylt, ble 40 µl av prøven injisert. Hver prøve kjørte i 65 min., og ”loopen” ble vasket godt med DCM:MeOH 93:7 etter hver prøve.

Utstyr og kjemikalier til HPLC

Utstyr:

- HPLC-instrument
- HPLC- sprøyte (minimum 40 µl)

Kjemikalier:

- Heksan
 - DCM
 - MeOH
-

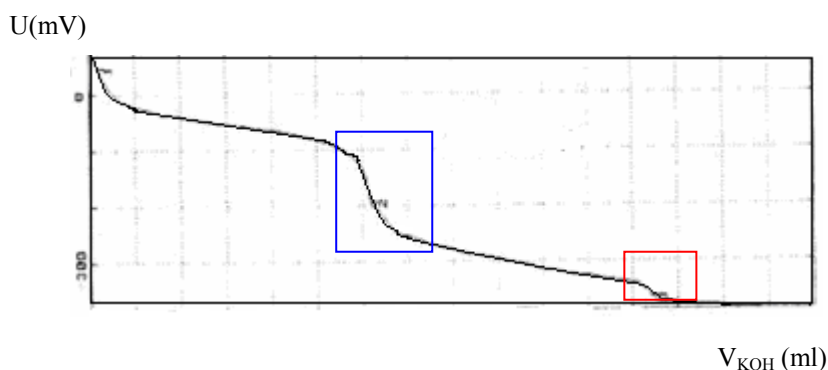
2.6 Syretitrering

Prinsipp: Syretitrere restoljer for bestemmelse av gjenværende svake syrer.

2.6.1 Innledning

Titring er en analysemetode der det gradvis tilsettes en titrant til en prøve til reaksjonen er fullstendig (Brady, 2000). Ved en slik metode er det mulig å finne konsentrasjonen av en analytt. Titranten tilsettes ved hjelp av en byrette og blandes inn i analytten ved hjelp av en magnetrører. Når omslagspunktet er nådd kan en verdi leses av på byretten. Denne verdien sier noe om hvor mye titrant som er tilsatt analytten.

I en syretitrering kan konsentrasjonen av en syre bestemmes ved å tilsette en base med kjent konsentrasjon. Standardmetoden for å bestemme syreinnholdet i råolje ved titring, er å bruke en ikke-vandig titring med kalium hydroksid som titrant. Denne metoden gir totalt syre tall (TAN) som er en måling på alle syre-komponentene i prøven (ASTM 664-89, 1989). Løsemiddelet som blir brukt er en blanding av isopropanol og toluen og egner seg for karboksylsyrer. Metoden får i midlertidig ikke med seg de svake syrene som fenoler. Det er derfor de siste årene blitt utviklet en ny metode som kan bestemme konsentrasjonen av både sterke og svake syrer (Strand, 2006). Den nyutviklede metoden inneholder en annen sammensetning av løsemidler enn standardmetoden. I stedet for isopropanol er det brukt anilin som viser seg å kunne bestemme de svake syrene i tillegg til de sterke. Dette fører til to omslagspunkt på titerkurven. Omslagspunktet for de svake syrene gir ikke like sterkt utslag som for de sterke syrene, men fremstår som et svakt endepunkt nederst på titerkurven (Se Figur 2.6.1.1).



Figur 2.6.1.1 En typisk titerkurve med omslagspunkt for sterke syrer (merket med blått) og svake syrer (merket med rødt). Figuren er hentet fra Strand (2006).

2.6.2 Prosedyre ved syre-titrering

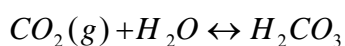
Prøvene ble titrert på en autotitrator av typen 798 MPT Titrino, tilknyttet en solvotrode og et grafisk LCD display (Se figur 2.6.2.1). Solvotroden er en kombinasjonselektrode og består av en glasselektrode som indikatorelektrode og innebygd referanselektrode. Den er spesielt utviklet for syre-base titreringer i ikke-vandige medium som petroleumprøver. Glasselektroden ble fylt med 0,4 mol/L tetraetylammoniumbromid i etylen glykol som referanseelektrolytt. Denne løsningen ble jevnlig fornyet. Titratorsystemet var tilkoblet en printer som skrev ut titerkurver presentert som: økning i volt (mV) som en funksjon av tilsatt volum titrant (ml). Innstillinger av titratoren ble fulgt i prosedyren vedlagt bruk av instrumentet utarbeidet av Anna E. Borgund og Kristn Erstad, Forskere ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen.



Figur 2.6.2.1 Autotitrator

2.6.2.1 Tillaging av KOH-løsning

3 g KOH ble veid inn på en analysevekt og tilsatt 1 L iso-propanol i en 2L rundkolbe. Løsningen ble forsiktig kokt med fullstendig tilbaketilbake i ca. 10 minutter til alt saltet hadde løst seg. Deretter skulle løsningen stå i 2 dager ved romtemperatur, og bobles med N₂ i 30 minutter for å fjerne eventuelle rester av vann. Løsningen ble deretter filtrert gjennom en filteroppsats med GF/F-filter for å fjerne karbonatutfelling. Flasken med KOH-løsningen ble tilsatt titratoren, og et tørkerør med kalsiumklorid ble festet til flasken for å unngå at CO₂ løste seg og dannet karbonat (Se ligning 2.6.2.1.1)



Ligning 2.6.2.1.1

2.6.2.2 Tillaging av titrerløsning

Titrerløsningen som ble brukt bestod av 50.0 wt % toluen og 50.0 wt % anilin. Blandingen ble veid inn i en 2L flaske, og ristet godt.

2.6.2.3 Tillaging av KHFT løsningen

KHFT ble tørket i en ovn ved 120°C i 24 timer og deretter avkjølt til romtemperatur i en eksikator. 0,5 g av KHFT ble veid inn i en 100 ml flaske, og 100 g destillert vann ble deretter tilsatt. Det var viktig å notere de eksakte innveide mengdene. Løsningen ble boblet med N₂ for å fjerne CO₂, og deretter ble den blandet godt og lagret i kjøleskap for å hindre fordamping av vannet.

Molalitet er et mål for styrken av en løsning, og er kalkulert fra ligning 2.6.2.3.1:

$$c_{KHFT} = \frac{n_{KHFT}}{m_{water}} = \frac{\frac{m_{KHFT} \cdot 1000}{Mw_{KHFT}}}{m_{water}} \quad \text{Ligning 2.6.2.3.1}$$

c_{KHFT} = Molaliteten av KHFT løsningen (mmol/g)

n_{KHFT} = Antall mol KHFT (mmol)

m_{water} = Massen av vannet (g)

m_{KHFT} = Mengde KHFT (g)

Mw_{KHFT} = Molekylmassen av KHFT (204.224 g/mol)

2.6.2.4 Standardisering av KOH-løsningen

Fem prøver i størrelsesorden 1-5 g av KHFT standardløsningen ble veid inn i et begerglass og tilsatt 50 ml av titrerløsningen. Blandingen ble rørt på en magnetrører i ca 2 minutter. Elektroden og byretten ble rensert først med destillert vann og deretter med titrerløsningen før de ble ført ned i begerglasset med løsningen. Innstillingen på magnetrøreren var kraftig, men løsningen skulle ikke sprute opp langs veggene på begerglasset. Under titreringen var påfyllshullet til elektroden alltid åpen. Titreringen startet ved å trykke START på titratoren.

Titringen pågikk helt til endepunktet var nådd og kurven begynte å flate ut. Titratoren ble da stoppet manuelt og elektroden og byretten ble vasket med destillert vann. Mellom hver titrering ble elektroden og byretten hensatt i destillert vann for å unngå dehydrering. Resultatene ble plottet i Excel og dannet en standardkurve der konsentrasjonen og blankverdien ble bestemt. Ved senere titreringer var det kun nødvendig med 1-2 målinger for å kontrollere konsentrasjonen av den innstilte løsningen. Dersom målingene låg på standardkurven var det unødvendig med flere målinger.

2.6.2.5 Beregning av konsentrasjonen av titranten og blank verdi

Regresjonskurven (standardkurven) kan beskrives på matematisk form som: $y = a \cdot x + b$, der b er mengde base som blir brukt for å nøytralisere løsningen, og er gitt som $n_{(blank)}$. Ved å titrere en nøyaktig innveid mengde KHFT-standardløsning, vil forbruket av KOH være støkiometrisk lik mengden KHFT + mengde syre i løsemiddelet (Ligning 2.6.2.5.1).

$$n_{KOH} = n_{KHFT} + n_{blank} \quad \text{Ligning 2.6.2.5.1}$$

Dette kan uttrykkes som:

$$C_{KOH} \cdot V_{KOH} = (m_{\text{innveid KHFT-løsning}} \cdot C_{KHFT\text{-løsning}}) + n_{blank} \quad \text{Ligning 2.6.2.5.2}$$

Løser ligning 2.6.2.5.2. med hensyn på V_{KOH} :

$$V_{KOH} = \left(\frac{C_{KHFT\text{-løsning}}}{C_{KOH}} \right) m_{KHFT\text{-løsning}} + \frac{n_{blank}}{C_{KOH}} \quad \text{Ligning 2.6.2.5.3}$$

$$y = a \cdot x + b$$

a er stigningstallet til ligningen:

$$a = \frac{C_{KHFT\text{-løsning}}}{C_{KOH}} \quad \text{Ligning 2.6.2.5.4}$$

Konsentrasjonen av titranten kan da beregnes ved:

$$C_{KOH} = \frac{c_{KHFT-l\ddot{o}sning}}{a} \quad \text{Ligning 2.6.2.5.5}$$

Volumet av blank kan bestemmes av konstantleddet b i standardkurven:

$$V_{blank} = \left(\frac{1}{C_{KOH}}\right) \cdot n_{blank} = b \quad \text{Ligning 2.6.2.5.6}$$

m = masse (g)

V = volum (ml)

C = molaritet (mmol/ml)

c = molalitet (mmol/g)

n = mengde prøve (mmol)

2.6.2.6 Titrering av restoljer

I alt 13 restoljer ble titrert på en titrator av typen 768 MPT Titrino (Se figur 2.6.2.1). Restoljene ble varmet opp i et varmeskap som holdt 50 °C. Etter ca. 30 minutters oppvarming ble de ristet godt for å få en mest mulig homogen blanding. Siden restoljene inneholdt mye løsemidler var det viktig å være varsom under oppvarming og risting av prøvene da løsemidlene er flyktige og fordamper lett. Antall gram prøve som ble veid inn for titrering varierte fra 3-14 g, avhengig av syreinnholdet i råoljen. 50 ml titrerløsning ble tilsatt et begerglass sammen med innveid mengde restolje. Det ble utført 2-3 paralleller for hver prøve. For at ikke de lette hydrokarbonene skulle fordampe, var det viktig å jobbe raskt med prøvene. Titreringsprosedyren ble fulgt som i avsnitt 2.6.2.4

TAN verdier av restoljene kan beregnes fra ligning 2.6.2.6.1.

$$TAN = Mm_{KOH} \cdot \frac{C_{KOH} \cdot (V_{EP} - V_{Blank})}{m_{restolje}} \quad \text{Ligning 2.6.2.6.1}$$

TAN = syretall for restoljen (mg KOH/g prøve)

Mm = molekylærvekt til KOH (56,106 g/mol eller mg/mmol)

C_{KOH} = konsentrasjon av KOH (mmol/ml)

V_{EP} = volum tilsatt base ved endepunktet (ml)

V_{Blank} = volum som tilsvarer V_{EP} for titrering av blank (ml)

$m_{restolje}$ = tilsatt mengde restolje (g)

Utstyr og kjemikalier til syre-titrering

Utstyr:

- Autotitrator
- Glasselektrode
- Skriver
- Magnetrører
- 150 ml begerglass
- Målesylinder
- Glasstrakt
- Pasteurpipetter

Kjemikalier:

- Toluen
 - Anilin
 - KOH-løsning
 - KHFT-standardløsning
 - Destillert vann
-

2.7 UV/Synlig spektroskopi

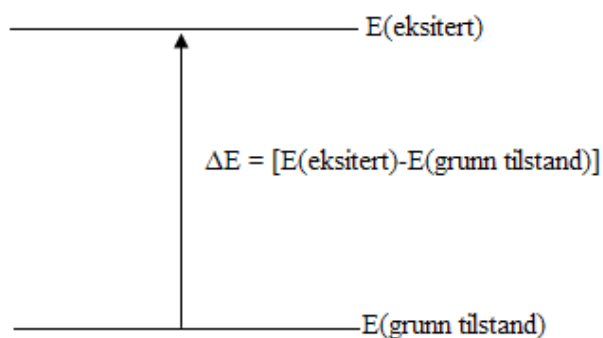
Prinsipp: Ta opp UV/synlig spekter av syreekstrakter fra råoljer for identifikasjon av svake syrer av fenoltype.

2.7.1 Innledning

De fleste organiske molekyler og funksjonelle grupper er transparent (gjennomsiktig) i det elektromagnetiske spektrum som vi kaller for UV/Synlig spektra, der regionen har en bølgelengde fra 190 nm til 800 nm (Pavia *et al.*, 2001). I denne regionen av det elektromagnetiske spektrum gjennomgår molekylene en elektronisk transisjon.

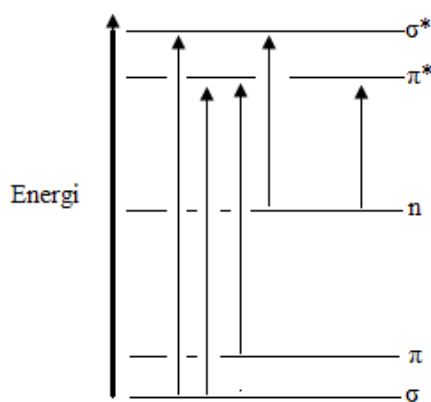
Når kontinuerlig stråling passerer gjennom en prøve vil en del av strålingen bli absorbert. Dersom det skjer, vil den residuelle strålingen gi et spektrum med brudd når det passerer

gjennom et prisme. Dette kalles et absorpsjons spektrum. Som et resultat av energi absorpsjon, vil atomer eller molekyler gå fra en tilstand med lav energi (grunntilstand) til en tilstand med høyere energi (eksitert tilstand). Figur 2.7.1.1 viser prosessen der et atom eller molekyl går fra en grunntilstand til en eksitert tilstand.



Figur 2.7.1.1 Eksiterings prosess. Figuren er hentet fra Pavia *et al.* (2001).

Når et molekyl absorberer energi blir et elektron flyttet fra et okkupert orbital til et uokkupert orbital av høyere potensiell energi. Den mest sannsynlige transisjonen skjer fra det høyeste okkuperte molekylære orbitale (HOMO) til det laveste uokkuperte molekylære orbitale (LUMO). Det laveste energi okkuperte molekylær orbitale er σ orbitaler, som korresponderer til σ – bindinger. π orbitaler ligger på et høyere energi nivå, og ikke-bindende orbitaler (n) ligger på et enda høyere energi nivå. De uokkuperte eller antibinding orbitalene (π^* og σ^*) er orbitalene av høyest energi. Figur 2.7.1.2 viser en typisk progresjon av elektroniske energi nivåer.



Figur 2.7.1.2. Elektroniske enrginivåer og transisjoner. Figuren er hentet fra Pavia *et al.* (2001).

Absorpsjonsintensiteten følger Lambert – Beers lov (Se ligning 2.7.1.1)

For en gitt bølgelengde:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon c l \quad \text{Ligning 2.7.1.1}$$

A = Absorbans

I_0 = Intensiteten av den innkommende strålen

I = Intensiteten av den transmitterte strålen, etter absorpsjon

c = molar konsentrasjon av løsningen

l = strålens veilengde (cellens bredde, cm)

ε = molar absorptivitet

I noen tilfeller kan det utledes nyttig informasjon fra UV-spektroskopi som kan lede til verdifulle strukturelle forslag. Generelt kan man si at:

For alkaner er den eneste mulige elektroniske transisjonen: $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Transisjoner av denne typen er av en slik høyenergi at de absorberer ultrafiolett energi ved veldig korte bølgelengder. Disse bølgelengdene er kortere enn bølgelengder som er eksperimentelt tilgjengelige ved bruk av et typisk spektrofotometer.

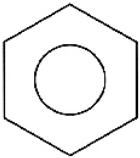
Alkoholer, etere, aminer og svovelforbindelser gjennomgår transisjonen $n \rightarrow \sigma^*$. Dette er også høyenergi transisjoner men de absorberer stråling som ligger innenfor et eksperimentelt tilgjengelig område. Alkoholer og aminer absorberer i et område fra 175 til 200 nm, mens organiske tioler og sulfider absorberer mellom 200 og 220 nm. Det meste av absorpsjonen er under ”cut off” verdien for vanlige løsemidler og er derfor ikke observert i spektrene.

Alkener og alkyner gjennomgår en transisjon av typen $\pi \rightarrow \pi^*$. Disse transisjonene er av høyenergi og absorberer rundt 175 nm for alkener og 170 nm for alkyner.

Umattede molekyler som inneholder atomer som oksygen eller nitrogen kan gjennomgå en $n \rightarrow \pi^*$ transisjon. De typiske karbonyl forbindelsene gjennomgår en transisjon på rundt 280-290 nm. Karbonylforbindelsene har også en $\pi \rightarrow \pi^*$ transisjon rundt 188 nm.

Absorpsjonen av transisjoner fra aromater kan være svært så komplekse. De elektroniske transisjonene er hovedsakelig av type $\pi \rightarrow \pi^*$. Det er vanskelig å formulere empiriske regler til å forutsi spektrene til aromatiske forbindelser. Det er mange faktorer som spiller inn: Substituent med udelte elektron, substituent med mulighet for π -konjugasjon, elektrongivende og elektrontiltrekkende effekter, disubstituerte benzen derivater, heterosykliske forbindelser og polyaromatiske forbindelser.

Tabell 2.7.1.1 gir en oversikt over primære og sekundære UV/Synlig maksimum for ulike aromatiske forbindelser, gruppert etter elektrongivende og elektrontiltrekkende substituent.

Substituent	Primær		Sekundær	
	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
	203.5	7,400	254	204
Elektrongivende substituent				
-CH ₃	206.5	7,000	261	225
-Cl	209.5	7,400	263,5	190
-Br	210	7,900	261	192
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-OCH ₃	217	6,400	269	1,480
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
Elektrontiltrekkende substituent				
-CN	224	13,000	271	1,000
-COOH	230	11,600	273	970
-COCH ₃	245,5	9,800		
-CHO	249,5	11,400		
-NO ₂	268,5	7,800		

Tabell 2.7.1.1 Ultrafiolett maksimum for varierte aromatiske forbindelser (Pavia *et al.* 2001)

2.7.2 Prosedyre ved UV/Synlig spektroskopi

I alt 13 syreekstrakter med en konsentrasjon på 0,01 mg/ml ble kjørt på et UV/Synlig spektrofotometer av typen Hewlett Packard HP 8453, som består av en lyskilde, en monokromator og en detektor. Spektrene ble tatt opp etter prosedyre vedlagt for bruk av instrumentet, utarbeidet av Anne Gulbrandsen Frøystein, Overingeniør ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen. Prøvene ble løst i DCM:MeOH 93:7 som viste seg å være et velegnet løsemiddel i område 200 nm-600 nm. Konsentrasjonen til prøvene ble fremstilt ved å fortynne konsentrasjonen fra prøver på 1 mg/ml til 0,01 mg/ml med DCM:MeOH 93:7 som er en passe konsentrasjon til å produsere gode spektra. Det ble brukt en 1 cm kyvette av kvarts og spektrene ble tatt opp på et område mellom 200 nm og 600nm. Det ble tatt opp et blank spektrum av løsemiddelet før prøvene, og ca. mellom hver 5-6 prøve. Spektrene som ble tatt opp ble sammenlignet med spektra av rene stoff i databaser på internett (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

Utstyr til UV/Synlig spektroskopi

Utstyr:

- Spektrofotometer
- 1 cm kyvette av kvarts
- Pasteurpipetter
- Servietter (til tørk av kyvette)

Kjemikalier:

- DCM:MeOH 93:7
-

2.8 Tetthetsmålinger

Prinsipp: Tettheten til restoljene og destillert vann ble målt for å kunne beregne grenseflatespenningen mellom olje og vann.

2.8.1 Innledning

Tetthet er masse per volum og uttrykkes som:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \text{Ligning 2.8.1.1}$$

der m = den totale massen, og V = det totale volumet

SI-enheten for tetthet er kg/m^3 , men enheter som g/cm^3 og kg/L blir også mye brukt.

Tettheten måles ved hjelp av et densitometer som består av et hult U-formet glassrør tvunget til harmoniske oscillasjoner ved hjelp av en elektromagnet. Perioden til oscillasjonen avhenger av tettheten til medium i oscillatoren. Ved å måle perioden til oscillasjonen dannes grunnlaget til utregning av tettheten til fluid (Alagic, 2005).

Hvis oscillatoren har masse m og volum V , er frekvensen gitt ved ligning:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + \rho V}} \quad \text{Ligning 2.8.1.2}$$

der ρ er tettheten til medium som fyller opp oscillatoren, og k er en kraftkonstant. Perioden, T , blir da:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho V}{k}} \quad \text{Ligning 2.8.1.3}$$

Ligning 2.8.1.3 er deretter kvadrert, og uttrykket er forenklet ved innføring av nye variabler:

$$B = \frac{1}{A} = \frac{4\pi^2 V}{k} \quad \text{Ligning 2.8.1.4}$$

$$C = \frac{4\pi^2 m}{k} \quad \text{Ligning 2.8.1.5}$$

Da er perioden gitt ved:

$$T^2 = B\rho + C \quad \text{Ligning 2.8.1.6}$$

Ved å kombinere sammen likning 2.8.1.2-2.8.1.6, får vi forholdet mellom frekvens og tetthet. Følgende uttrykk gir oss informasjon om differansen i tetthet mellom to prøver:

$$\rho - \rho^* = \frac{1}{A}(T^2 - T^{*2}) \quad \text{Ligning 2.8.1.7}$$

Der: T – perioden til fluid (s)
A – apparatkonstanten (g/scm³),
ρ – tetthet til fluid (g/cm³)

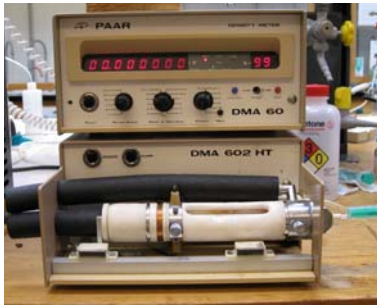
Størrelser med stjerne betegner et rent løsningsmiddel.

2.8.2 Prosedyre ved tetthetsmålinger

Tettheten til restoljene ble bestemt ved hjelp av et densitometer av typen DMA 60 med DMA 602 målecelle, produsert av Anton Paar K.G. (Se figur 2.8.2.1). Målecellen er plassert inne i et rør av rustfritt stål, og er isolert fra resten av instrumentet med isopor. En termostateringskappe sørger for å regulere inntaket av vann fra vannbadet til området rundt målecellen. For å oppnå best temperaturutjevning er den innerste delen av oscillatoren fylt med gass med stor termisk ledningsevne. Systemet er forankret i en massiv blyboks for å forhindre at vibrasjoner fra underlaget innvirker på bevegelsene til oscillatoren. Termostatering av målecellen til densitometeret ble realisert ved hjelp av et lukket system, der vannet kunne sirkulere fra vannbadet til området rundt målecellen. Vannbadet holdt en temperatur på ca 23 °C ved tetthetsmålingene.

Før start ble restoljene dampet inn på en rotavapor for å fjerne løsemidler. Densitometeret ble vasket med toluen og aceton, og deretter blåst tørt ved hjelp av en luftpumpe. Før injisering av oljeprøvene ble lufttrykket, luftfuktigheten og lufttemperaturen i rommet notert, og perioden til luft(T_{luft}) og destillert vann(T_{vann}) ble målt. Periodeverdiene ble benyttet til å beregne tettheten til luft og vann, og til å beregne apparaturkonstanten, A.

Ca. 2 ml av oljeprøvene ble injisert ved hjelp av en 5 ml sprøyte. Det ble utført to paralleller av hver prøve. Vaskeprosedyren ble utført mellom hver oljeinjisering og etter utført arbeid. Periodeverdien, T, til prøvene ble lest av på densitometeret og lagt inn i et regneark i Excel der tettheten ble beregnet.



Figur 2.8.2.1 Densitometer

Utstyr til tetthetsmålinger

Utstyr:

- 5 ml sprøyte
- Densitometer

Kjemikalier:

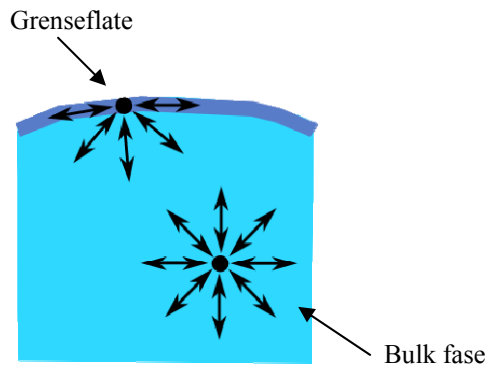
- Aceton
 - Destillert vann
 - Toluen
-

2.9 Måling av grenseflatespenning mellom olje og vann

Prinsipp: Test av grenseflatespenningen mellom olje og vann kan si noe om tilstedeværelse av overflateaktive komponenter i oljen.

2.9.1 Innledning

En grenseflate er definert som det sjiktet/laget som skiller en væskefase fra en annen væskefase eller et fast stoff (Pashley *et al.*, 2004). Grenseflatespenning er tiltrekningskrefter som virker mellom de to fasene, og skyldes at molekylene i fluidet binder seg sammen og danner en film mot det andre fluidet eller faste stoffet. Grenseflatespenningen mellom to ikke-blandbare væsker, som olje og vann, hindrer en eventuell emulsjon mellom de to væskene. Størrelsen på grenseflatespenning forteller hvor stor energi som må til for å holde fluidene skilt fra hverandre. Kraftene som virker på molekyler/atomer i en grenseflate er vidt forskjellig fra de som virker inne i fasen (bulk fasen)(Se figur 2.9.1.1). Generelt kan en si at grenseflatespenningen er en funksjon av konsentrasjonen av komponenter i grenseflaten. Overflateaktive komponenter har en tendens til å redusere grenseflatespenningen når konsentrasjonen ved grenseflaten overgår konsentrasjonen i bulk fasen.



Figur 2.9.1.1 Skisse over de ulike kreftene som virker i bulk fase og i grenseflaten. Figuren er hentet fra nettstedet <http://www.wikipedia.com>.

2.9.2 Prosedyre ved Dråpe-Volum metoden

Forsøkene ble utført ved hjelp av Dråpe-Volum metoden. Det ble brukt en mikrometersprøyte med invertert nål som er spesialkonstruert av Norsk Hydro. Mikrometersprøyten ble først rensert med etanol og DCM før den ble fylt med oljeprøve. Oljedråper ble målt omgitt av en bulk vannfase (Se figur 2.9.2.1). Volumet ble beregnet ved å ta et gjennomsnitt av 10 dråper og 3 paralleller for hver olje. Ved å beregne tettheten til de ulike oljene kunne grenseflaten beregnes etter Harkins-Brown likning (Se ligning 2.9.2.1).



Figur 2.9.2.1 Ojedråpe omgitt av en bulk vannfase.

$$\gamma = \frac{V \cdot \Delta\rho \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot F} \quad \text{Ligning} \quad 2.9.2.1$$

der γ = grenseflatespenning (mN/m)

V = volum av èn dråpe (m^3)

$\Delta\rho$ = tetthetsforskjellen mellom oljefase og vannfase (kg/m^3)

g = tyngdens akselerasjon (9.80665 m/s^2)

r = nåle-radius (m)

F = empirisk korreksjonskoeffisient, dimensjonsløs.

Den empiriske korreksjonskoeffisienten avspeiler hvor mye av dråpen som vil sitte igjen på nålespissen når dråpen slipper. F kan finnes fra følgende formel:

$$F = 0.4293\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)^2 - 0.7249\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) + 0.9054 \quad \text{Ligning} \quad 2.9.2.2$$

Utstyr til måling av grenseflatespenning mellom olje og vann

Utstyr:

- Mikrometersprøyte med invertert nål
- Begerglass
- Servietter til tørk av mikrometersprøyten

Kjemikalier:

- Destillert vann
- Etanol
- DCM

Kapittel 3 Resultater

3.1 Innledning

I dette kapitlet presenteres resultatene fra det eksperimentelle arbeidet. Tabell 3.1.1 er en hovedtabell som gir en oversikt over resultatene fra analysemetodene som er anvendt etter at de ulike ekstraksjonsmetodene er utført. For å gjøre resultatene mer oversiktlig er ekstraksjonsmetodene kodet. Ionebytter-ekstraksjonen presenteres som metode I og væske-væske ekstraksjonen for metode IIa. Den kombinerte metoden består av en ionebytter-ekstraksjon av restoljene fra væske-væske ekstraksjonen og blir presentert som metode IIb. Presentasjonen av resultatene er kortfattet og blir videre diskutert i Kapittel 4. Alle verdier og resultater er gitt i Appendiks.

	Olje	Ekstraksjons metode	mg syre / g olje	Fenol-fraksjon i HPLC	Tydelig omslagspunkt for svake syrer ved titrering av restoljer	Mulige fenolforbindelser i UV/Synlig spekter	Tetthet	Grenseflate-spenning
I	B1c	Ionebytter	10,51	Nei	Ja	Ja	0,9411	40,2
	B4c	Ionebytter	10,14	Nei	Nei	Ja	0,8970	34,3
	B4a	Ionebytter	8,33	Nei	Ja	-	0,8945	32,4
	S3b	Ionebytter	1,45	Nei	Nei	Ja	0,8330	45,4
	S7b	Ionebytter	0,46	Nei	Ja	-	0,8456	37,3
IIa	B1c 1	Væske-væske	2,26	Nei	Ja	Ja	0,9544	32,5
	B1c 2	Væske-væske	2,39	Nei	Ja	Ja	-	-
	B4c 1	Væske-væske	3,08	Nei	Ja	Ja	-	-
	B4c 2	Væske-væske	3,09	Nei	Ja	Ja	0,9068	32,3
IIb	B1c 1	Væske-væske + ionebytter	7,49	Nei	Ja	Ja	0,9540	34,1
	B1c 2	Væske-væske + ionebytter	10,26	Nei	Nei	Ja	-	-
	B4c 1	Væske-væske + ionebytter	6,14	Nei	Ja	Ja	-	-
	B4c 2	Væske-væske + ionebytter	6,28	Nei	Ja	Ja	0,9171	36,7

Tabell 3.1.1 Hovedtabell over resultatene.

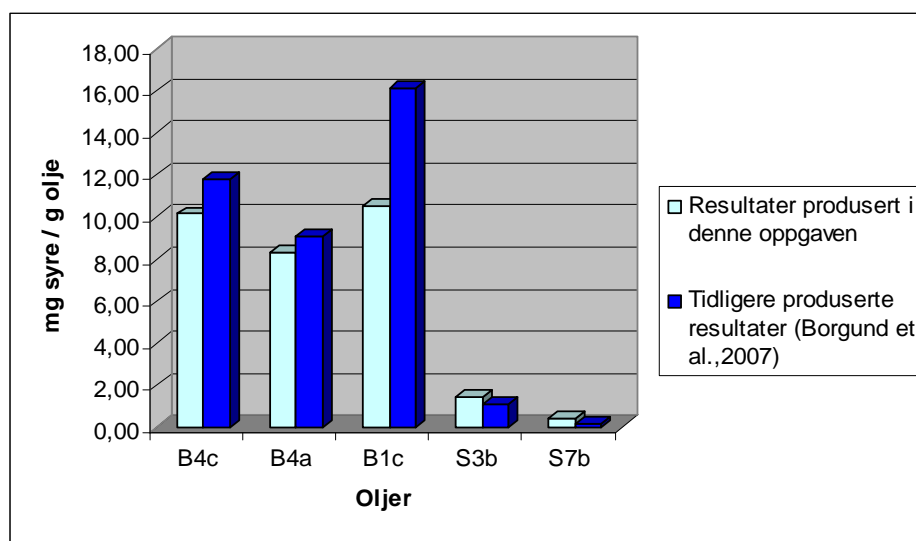
3.2 Metode I: Ionebytter-ekstraksjon

Fem råoljer ble ekstrahert ved hjelp av ionebyttermetoden. Ut i fra verdier fra ionebytter-ekstraksjonen og verdier fra mikrovektkvantifisering kan *mg syrer/ g olje* bestemmes. Det ble tatt minst to paralleller av hver syreekstrakt til mikrovektkvantifisering, eller til parallellene hadde et maksimalt godkjent avvik på 10 %. Tabell 3.2.1 gir en oversikt over resultatene fra ekstraksjonsmetode I.

Olje	TAN	mg syrer / g olje
B4c	1,4	10,14
B4a	1,1	8,33
B1c	2,18	10,51
S3b	0,16	1,45
S7b	0,024	0,46

Tabell 3.2.1 Oversikt over resultatene fra ionebytter-ekstraksjonen.

I Figur 3.2.1 er resultatene fra ionebytter-ekstraksjonen i denne oppgaven sammenlignet med tidligere produserte resultater av de samme råoljene.



Figur 3.2.1 Stolpediagram over resultater fra ionebytter-ekstraksjonen i metode I, sammenlignet med tidligere produserte resultater.

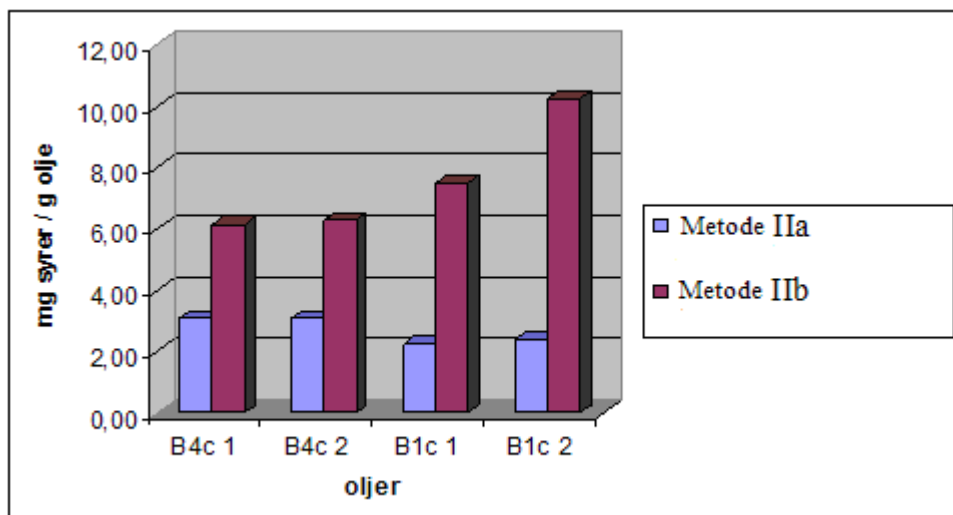
3.3 Metode IIa og IIb: Væske-væske ekstraksjon og kombinert metode.

De to råoljene, B1c og B4c, som ga størst mengder syre i ionebyttermetoden ble først ekstrahert ved hjelp av væske-væske ekstraksjon. Restoljene fra væske-væske metoden ble deretter ekstrahert ved hjelp av ionebyttermetoden (Se figur 2.1.1). Det ble ekstrahert to paralleller av hver olje. Mengde *mg syrer / g olje* ble deretter bestemt ved hjelp av mikrovekt. Tabell 3.3.1 viser resultatene fra metode IIa og IIb der alle parallellene er tatt med.

Ekstraksjons metode	Olje	mg syrer / g olje
IIa	B4c 1	3,08
	B4c 2	3,09
	B1c 1	2,26
	B1c 2	2,39
IIb	B4c 1	6,14
	B4c 2	6,28
	B1c 1	7,49
	B1c 2	10,26

Tabell 3.3.1 Resultater fra ekstraksjonsmetode II.

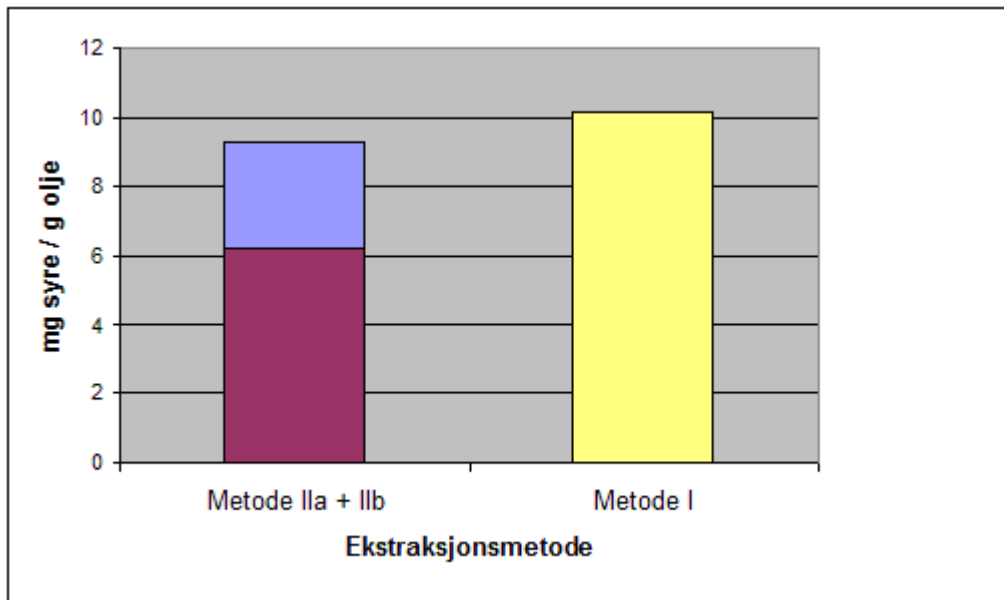
Tabellen viser at parallellene er gode, med unntak av olje B1c i metode IIb. Figur 3.3.1 viser et stolpediagram over *mg syrer / g olje* fra metode IIa og IIb for de to oljene.



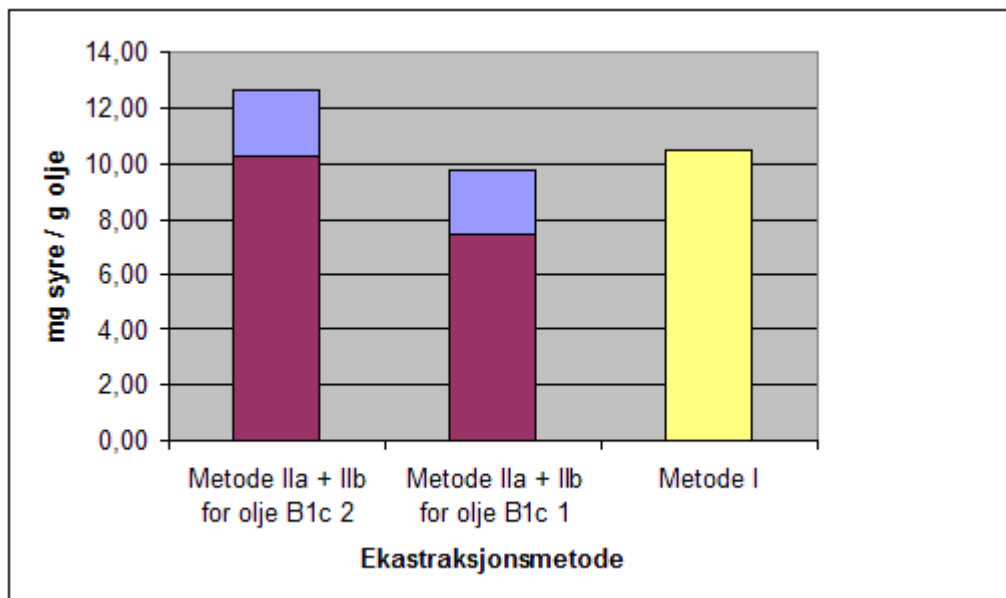
Figur 3.3.1 Stolpediagram over *mg syrer / g olje* av begge parallellene fra olje B4c og B1c i ekstraksjonsmetode IIa og IIb.

Dersom *mg syrer / g olje* fra metode IIa legges til verdiene fra metode IIb, vil verdien i *mg syrer / g olje* til sammen være noe mindre enn for metode I (Se figur 3.3.2). Dette gjelder ikke for olje B1c 2 som kommer ut med en høyere verdi av *mg syrer / g olje* enn for metode I.

I Figur 3.3.2 er gjennomsnittsverdi av *mg syrer / g olje* fra metode IIa og IIb av olje B4c lagt sammen og sammenlignet med *mg syrer / g olje* for metode I. For olje B1c ble parallellene i metode IIb nokså ulike, og dermed blir også den sammenlagte effekten ulik for de to parallellene.



Figur 3.3.2 Sammenligning av de ulike ekstraksjonsmetodene for olje B4c.



Figur 3.3.3 Effekten av de ulike ekstraksjonsmetodene for olje B1c.

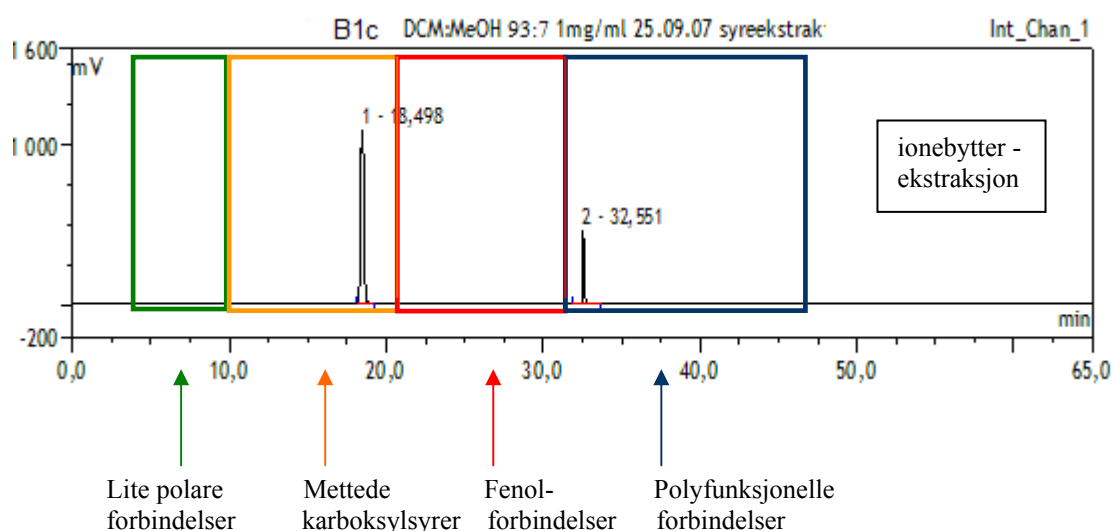
3.4 Fraksjonering av organiske syrer ved hjelp av HPLC

Ved hjelp av HPLC ble syreekstraktene fraksjonert i fire fraksjoner. Tabell 3.4.1 angir retensjonstiden til de ulike fraksjonene av syreekstraktene. Figur 3.4.1, 3.4.2 og 3.4.3 viser HPLC-kromatogram av syrefraksjoner fra olje B1c etter de ulike ekstraksjonsmetodene, der hydrokarbon-type separasjon av syrefraksjonen er identifisert. Alle de 13 syreekstraktene ble løst i DCM:MeOH 93:7 til en konsentrasjon på 1 mg/ml. HPLC-kromatogrammene av de øvrige syreekstraktene er gitt i Appendiks C, Figur C-1, C-2 og C-3.

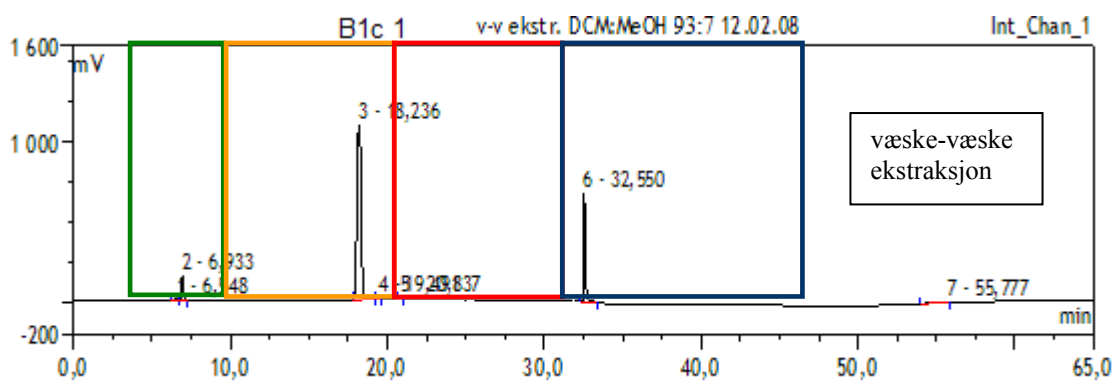
Type forbindelse	Retensjonstid (t_R)
Lite-polare	0-10 minutter
Mettede karboksylsyrer	10-20 minutter
Fenoler	20-32 minutter
Polyfunksjonelle	32-47 minutter

Tabell 3.4.1 Retensjonstiden til de ulike fraksjonene.

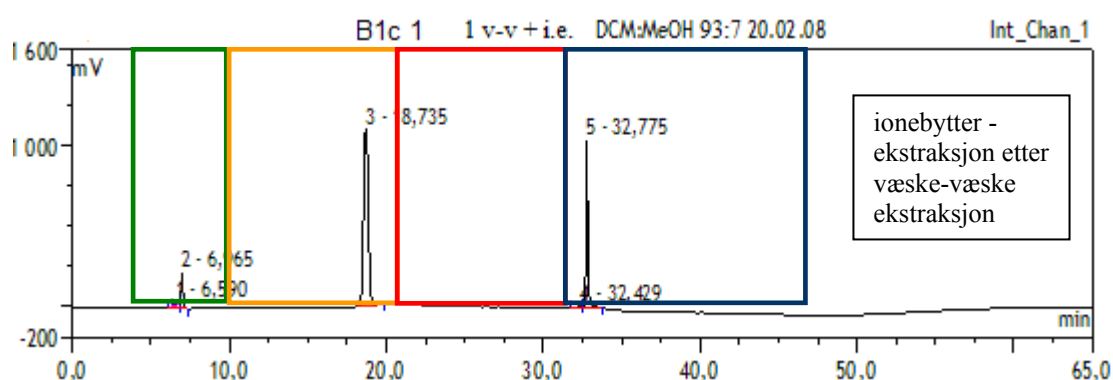
De lite-polare forbindelsene er i tidligere publikasjoner nevnt som ikke-polare forbindelser (Borgund *et al.*, 2007), men er blitt endret til lite-polare forbindelser ettersom det er gjort funn av enkelte polare forbindelser i fraksjonen.



Figur 3.4.1 HPLC-kromatogram av syrefraksjon fra olje B1c etter ekstraksjonsmetode I.



Figur 3.4.2 HPLC-kromatogram av syrefraksjon fra olje B1c 1 etter ekstraksjonsmetode IIa.

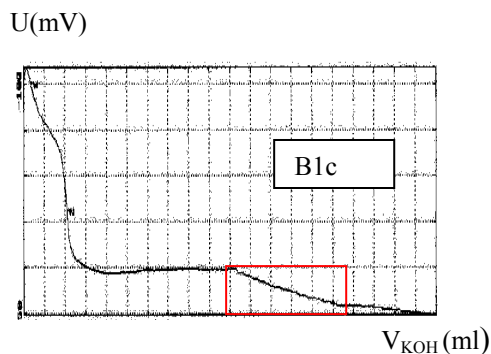


Figur 3.4.3 HPLC-kromatogram av syrefraksjon fra olje B1c 1 etter ekstraksjonsmetode IIb.

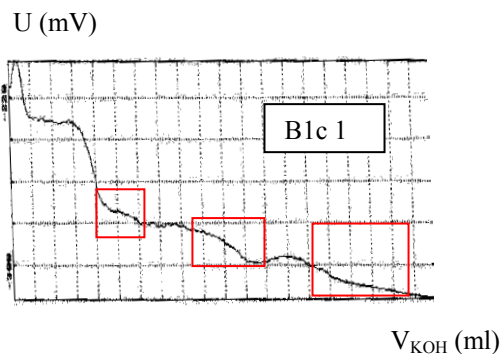
Ut i fra HPLC- kromatogrammene kan en se at fenolforbindelsene ikke gav utslag i noen av syreekstraktene fra de ulike ekstraksjonsmetodene. I Figur 3.4.1 er det heller ikke utslag for lite polare forbindelser.

3.5 Syretitrering

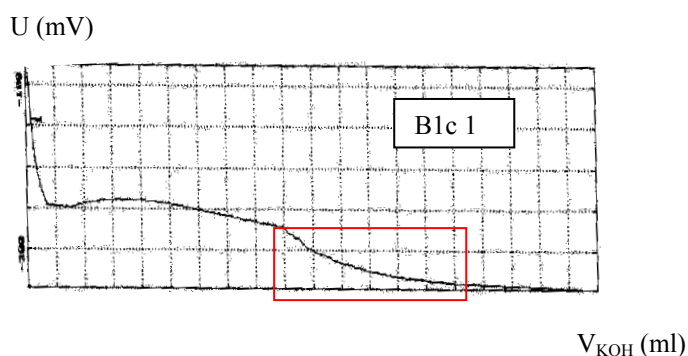
Alle de 13 restoljene fra de to ekstraksjonsmetodene ble titrert for påvisning av svake syrer. Figur 3.5.1 til 3.5.3 er eksempler på titerkurver. Figurene viser kurver for restolje B1c etter de ulike ekstraksjonsmetodene. Alle de produserte titeringsdiagrammene er gitt i Appendiks D, Figur D-1, D-2 og D-3.



Figur 3.5.1 Titreringsdiagram over restolje B1c fra ekstraksjonsmetode I.



Figur 3.5.2 Titreringsdiagram av restolje B1c 1 ekstraksjonsmetode IIa.



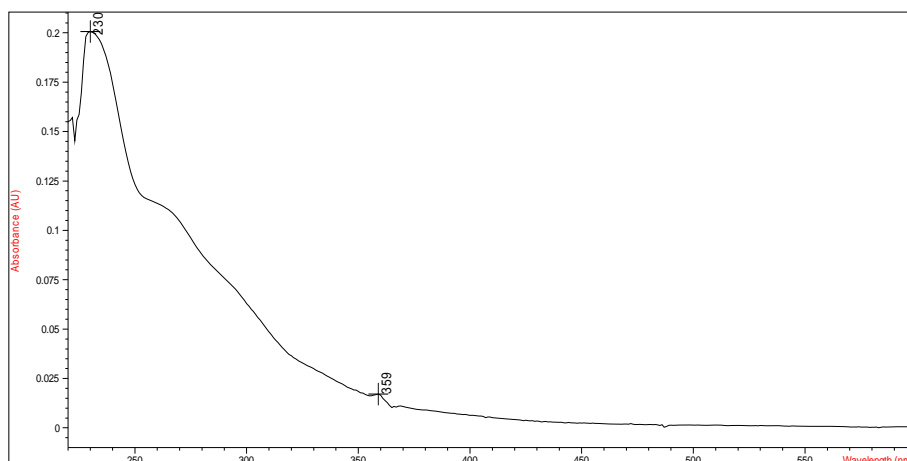
Figur 3.5.3 Titreringsdiagram av restolje B1c 1 etter Ekstraksjonsmetode IIb.

Alle titreringsdiagrammene i de gitte figurene viste omslagspunkt for svake syrer, som er område merket med rødt i diagrammene. Titrerkurven i Figur 3.5.2 viste også omslagspunkt for sterke syrer, og skiller seg ut i forhold til de to andre diagrammene med en mer ujevn kurve med flere omslagspunkt. Dette var karakteristisk for alle restoljene etter ekstraksjonsmetode IIa, og vil bli videre diskutert i kapittel 4.

3.6 UV/Synlig spektroskopi

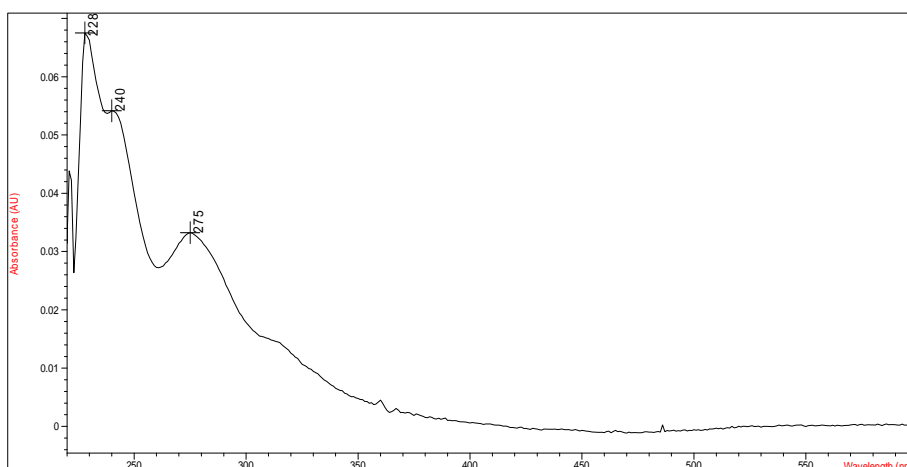
Et UV/ Synlig spekter er et plott av absorbans mot bølgelengde. Det er sjelden at spektre gjengis i vitenskapelige artikler; de fleste blir beskrevet med hensyn på maks bølgelengde og absorptivitet av hovedabsorpsjons-topper (Pavia *et al.* 2001). Siden syreekstraktene er en kompleks blanding av ulike syreforbindelser og strukturer, er det vanskelig å identifisere eksakte forbindelser av spektrene.

I alt 13 syreekstrakter fra de ulike ekstraksjonsmetodene ble undersøkt med UV/Synlig spektroskopi. Figur 3.6.1 viser et spekter av syreekstrakt fra olje B1c ved bruk av ekstraksjonsmetode I. Figur 3.6.2 og 3.6.3 viser spekter av den samme oljen ved bruk av ekstraksjonsmetode IIa og IIb. Alle øvrige spektra av syreekstrakter er gitt i Appendiks E, Figur E-1, E-2 og E-3.



Figur 3.6.1: UV/Synlig spekter av syreekstrakt fra Olje B1c etter ekstraksjonsmetode I.

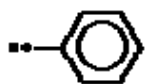
Olje B1c ble ekstrahert ved hjelp av metode I. UV/Synlig spekteret viser at syreekstraktet har λ_{maks} ved en bølgelengde på 230 nm, og en skulder på ca. 270 nm.



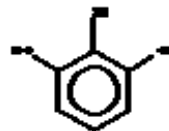
Figur 3.6.2: UV/Synlig spekter av syreekstrakt fra Olje B1c 1 etter metode IIa.

Figur 3.6.2 viser syreekstraktet av den ene parallellen av olje B1c som ble ekstrahert ved hjelp av metode IIa. I likhet med figur 3.6.1 har den en λ_{maks} på rundt 230 nm. I tillegg har den en

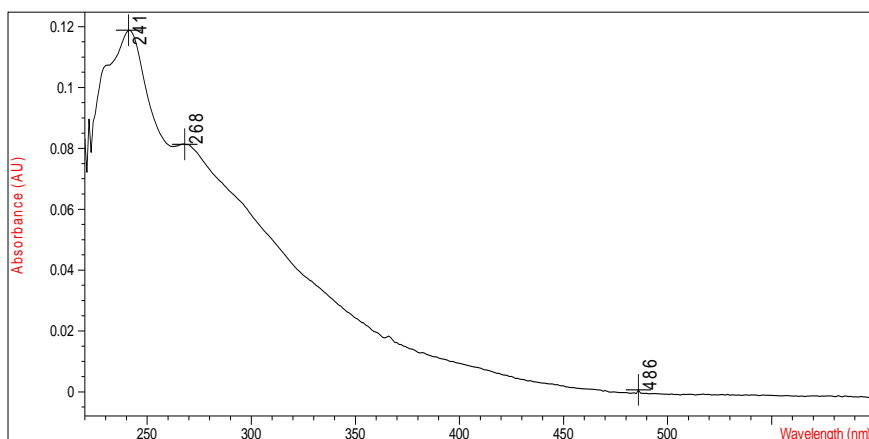
skulder ved 240 nm og en absorpsjonstopp på 275 nm. UV/Synlig spekteret av to fenolforbindelser på nettstedet <http://webbook.nist.gov/chemistry/> viser begge forbindelsene en absorpsjonstopp på rundt 270 nm. Forbindelsene er fenol (C_6H_6O)



og 1,2,3-Benzentriol ($C_6H_6O_3$)



Det er derfor mulig at absorpsjonstoppen på 275nm i Figur 3.6.2 og 270 nm i Figur 3.6.1 er av fenol-type.



Figur 3.6.3: UV/Synlig spekter av syreekstrakt fra Olje B1c 1 etter ekstraksjons metode IIb.

Figur 3.6.3 viser UV/synlig spekter av syreekstrakt fra olje B1c fra ekstraksjonsmetode IIb. Spekteret viser en topp på 268 nm som kan tyde på fenolforbindelser. Toppen på 241 er vanskelig å identifisere, men er en gjenganger i flere av de 13 UV/Synlige spektrene.

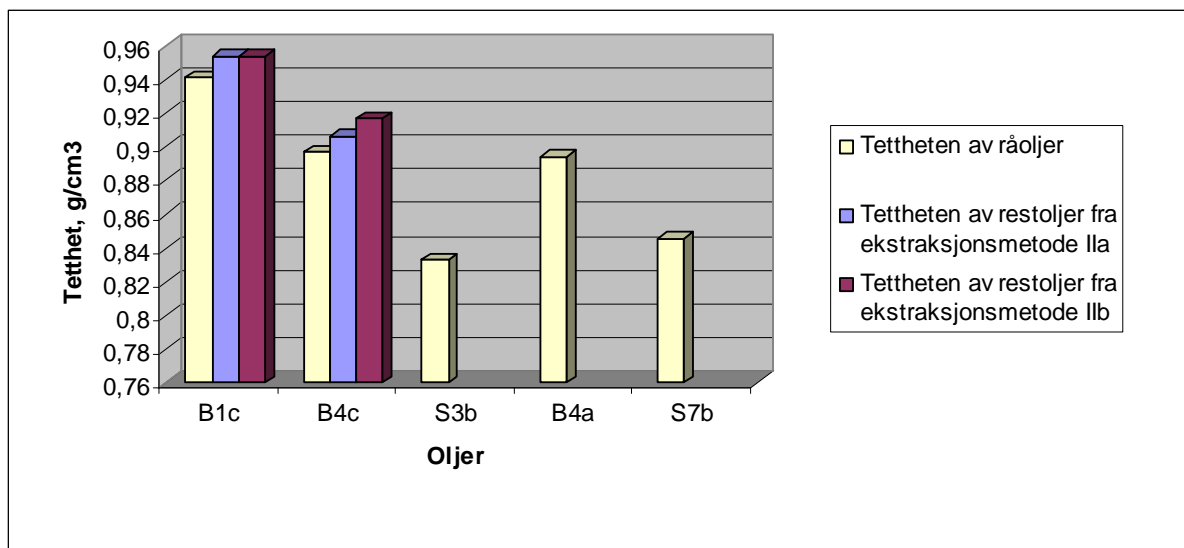
Tabell 3.6.1 oppsummerer bølgelengdene av alle syreekstraktene der prøvene hadde mest intens absorpsjon. Nesten alle syreekstraktene hadde en tydelig absorpsjonstopp på rundt 230 nm med unntak av B4c 2 og B1c 1 fra ekstraksjonsmetode IIb. De fleste syreekstraktene viste absorpsjonstopper på rundt 270 nm (268-277nm). Alle spektrene hadde en hale som fortsatte inn i den synlige delen av spekteret (> 400 nm), der ingen distinkt absorpsjon ble observert.

Ekstraksjons metode	Syreekstrakt	λ_{maks} (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
I	B1c	230	270	
	B4c	229	270	
	S3b	228	270	
	B4a	228	243	
	S7b	229	257	
IIa	B4c 1	228	274	
	B4c 2	229	274	
	B1c 1	228	240	275
	B1c 2	228	240	276
IIb	B4c 1	230	242	274
	B4c 2	245	277	311
	B1c 1	241	268	
	B1c 2	231	270	

Tabell 3.6.1 Bølgelengder der syreekstraktene absorberte i de UV/Synlige spektrene.

3.7 Tetthetsmålinger av restoljer

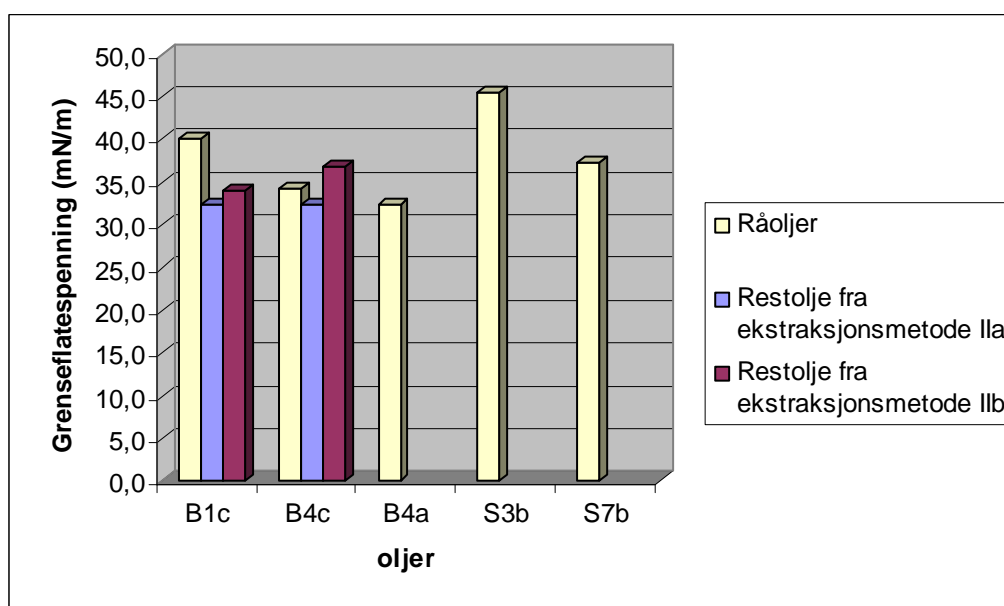
Tettheten til restoljene B1c 1 og B4c 2 fra ekstraksjonsmetode IIa og IIb ble målt ved hjelp av et densitometer. Forsøkene ble utført ved et lufttrykk på 992 mbar og en lufttemperatur på 22 °C. Luftfuktigheten ble målt til 51 %. Tettheten til råoljene ble hentet fra en intern olje-database basert på tidligere forsøk ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen. Figur 3.7.1 viser resultatene fra tetthetsmålingene av restoljene sammenlignet med ekstraksjonsmetoder og tettheten av råoljer.



Figur 3.7.1 Stolpediagram over tettheten til råoljer og tettheten til restoljene B1c 1 og B4c 2 etter ekstraksjonene i metode IIa og IIb.

3.8 Måling av grenseflatespenning mellom olje og vann

Grenseflatespenningen mellom olje og vann ble målt på de fem råoljene som ble brukt i oppgaven. I tillegg ble det målt grenseflatespenning mellom vann og restoljene B1c 1 og B4c 2 fra ekstraksjonsmetode IIa og IIb. Målet var å se om det var noen distinkt forskjell i grenseflatespenningen etter de ulike ekstraksjonsmetodene. Figur 3.8.1 viser grenseflatespenningen til de ulike oljene.



Figur 3.8.1 Grenseflatespenningen til de ulike råoljene og restoljene.

Ut i fra figur 3.8.1 kan en se at olje S3b er den oljen med størst grenseflatespenning. Olje B4a har lavest grenseflatespenning. For olje B1c og B4c gir en væske-væske ekstraksjon lavest grenseflatespenning, mens råoljen gir størst grenseflatespenning.

Kapittel 4 Diskusjon

4.1 Innledning

I dette kapitlet diskuteres resultatene fra Kapittel 3. De ulike ekstraksjonsmetodene vil bli vurdert opp mot hverandre i forhold til analyseresultatene. De fysikalske egenskapene til oljene, som tetthet og grenseflatespenning, vil bli vurdert i forhold til syresammensetning.

4.2 Metode 1: Ionebytter ekstraksjon

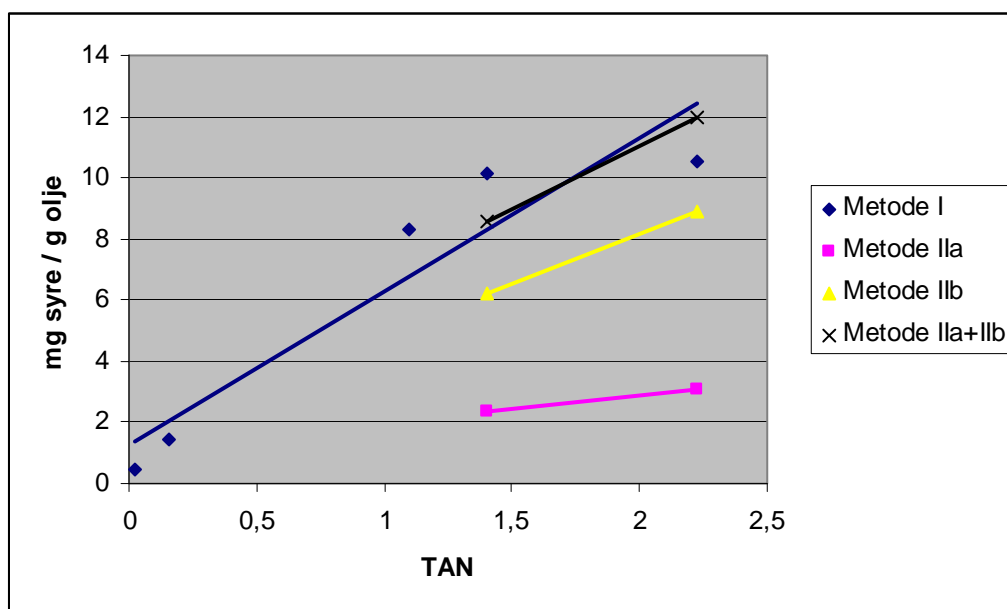
Ved å studere Tabell 3.2.1 og Figur 3.2.1 kan en se at de fem råoljene som ble ekstrahert ved hjelp av ionebyttermetoden viser stor variasjon i *mg syre / g olje*. De biodegraderte oljene inneholder større mengde syre enn de ikke-biodegraderte oljene. Olje B1c inneholder størst mengde syre og har en verdi på 10,51 *mg syre / g olje*. Olje S7b inneholdt minst mengde syre med en verdi på 0,46 *mg syre / g olje*. Olje B1c var også den oljen som var mest viskøs og vanskeligst å filtrere. Det er grunn til å tro at olje B1c er høyt biodegradert på grunn av høyt syretall (TAN) og stor viskositet, men oljen betegnes som 2 på biodegraderingsskalaen. I følge Meredith *et al.*(2000) kan andre faktorer enn biodegradering kontrollere syreinnholdet i enkelte oljer. Dette er faktorer som muligens er relatert til høyt svovelinnhold. Olje B4c og B4a er oljer som er tatt opp ved samme felt men fra ulike brønner. Begge oljene viser høyt syretall, men grad av biodegradering varierer. Olje B4c har en TAN verdi på 1,4 og nivå 2 på biodegraderingsskalaen, mens olje B4a har biodegraderingsnivå 8 og en TAN verdi på 1,10. For olje S7b og S3b er biodegraderingsnivået 0, og Figur 3.2.1 viser at de inneholder lite syrer. Tidligere forskning tyder på at det er en klar korrelasjon mellom syreinnhold i råolje og grad av biodegradering (Barth *et al.*, 2004)(Meredith *et al.*, 2000). Dette bekreftes av Figur 3.2.1.

Ved å sammenligne ekstraherte syrer med tidligere forsøk viser det seg at oljene gir samme rekkefølge av mengde syre / g olje. Men for noen av oljene, for eksempel B1c, vises det høyere verdi i *mg syre / g olje* for tidligere produserte resultater enn for resultater gjort i denne oppgaven. En mulig årsak til dette kan være at oljens kvalitet og sammensetning, som blant

annet syreinnhold, endrer seg når den blir hensatt over lengre tid. En annen feilkilde kan være tap av ionebyttermasse under ekstraksjonen. Det ble alltid veid inn litt mer ionebyttermasse enn det som ble beregnet som nødvendig for hver olje på grunn av at ionebyttermassen hadde en tendens til å klistre seg fast til ekstraksjonsutstyret. Det at ekstraksjonsmetoden er utført av to forskjellige operatører kan også være en feilkilde i forhold til ulike resultater.

4.3 Metode IIa og IIb: Væske-væske ekstraksjon og kombinert metode

Figur 4.3.1 viser at ved å ekstrahere olje B1c og B4c ved hjelp av ekstraksjonsmetode IIa ekstraheres det langt mindre syrer enn for de andre metodene. For olje B1c ekstraheres det mer enn 4 ganger så mye syrer ved metode I i forhold til metode IIa. Etter ekstraksjonsmetode IIb er mengde syre / g olje betraktelig høyere enn for metode IIa. Væske-væske ekstraksjonen alene er i all hovedsak en mindre effektiv ekstraksjonsmetode. Den kombinerte ekstraksjonsmetoden, IIb, viser i Figur 3.3.1 at tre av ekstraksjonene ga en tilnærmet lik, eller til og med mindre effektivitet enn for en ren ionebytter-ekstraksjon. For Olje B1c 2 viste det seg at ved å kombinere de to ekstraksjonsmetodene ble den totale mengde syre / g olje større enn ved en ren ionebytter ekstraksjon (Se figur 3.3.3).

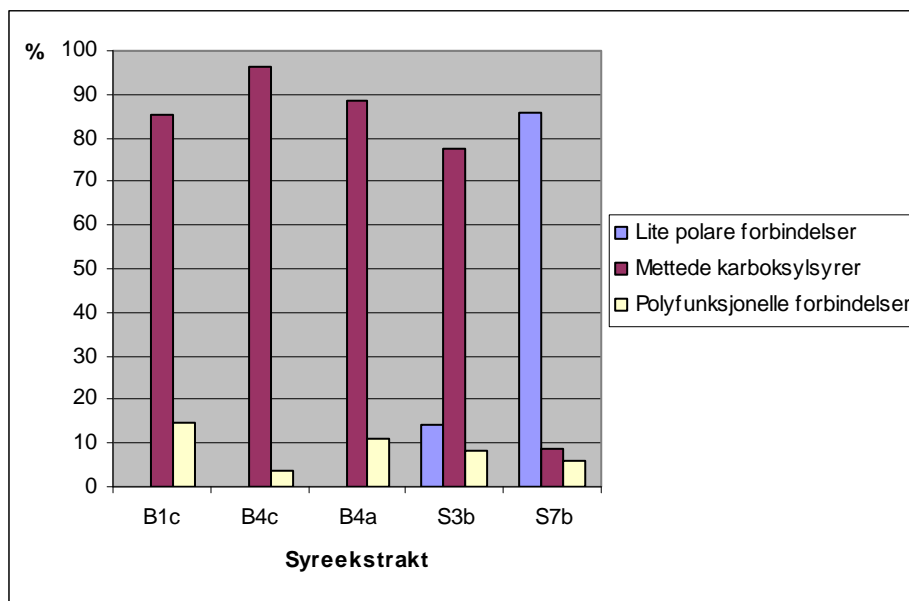


Figur 4.3.1 Sammenligning av effektiviteten til de ulike ekstraksjonsmetodene der *mg syre / g olje* er plottet mot *TAN* verdien av startoljen.

4.4 Fraksjonering av organiske syrer ved hjelp av HPLC

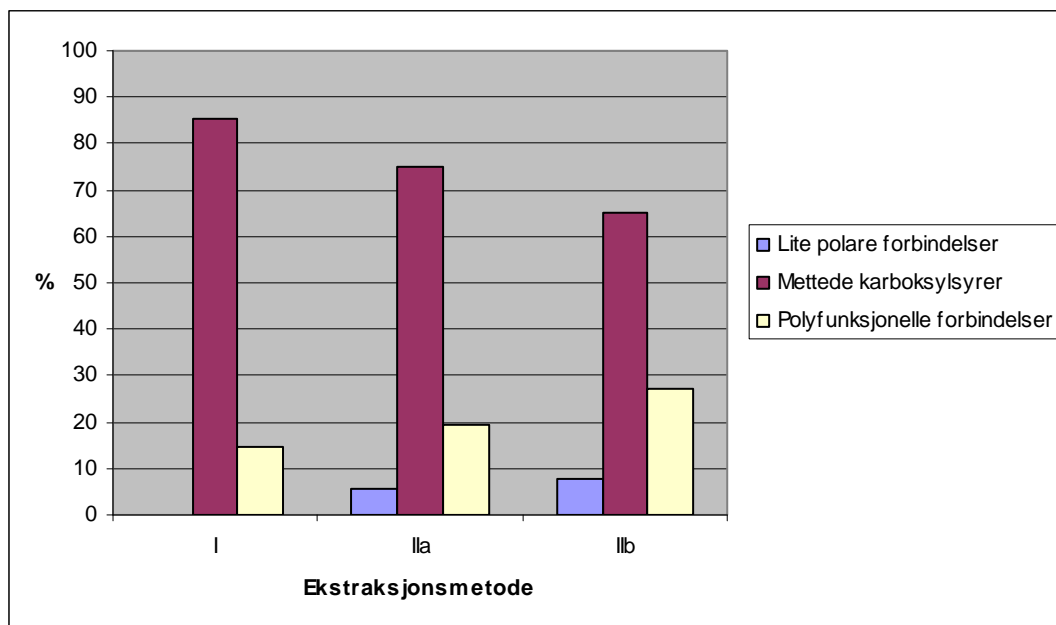
Ingen av de 13 syreekstraktene viste utslag i området for fenol fraksjoner ved HPLC analyse. En mulig årsak er at konsentrasjonen til prøvene var for lav. Tidligere forskning utført av Borgund *et al.* (2007) har vist at syreekstrakt med en konsentrasjon på 10 mg/ml, altså ti ganger større enn konsentrasjonen som er brukt i denne oppgaven, gir svake utslag på fenolforbindelser i syreekstrakt fra væske-væske ekstraksjon. En konsentrasjon på 10 mg/ml vil derimot føre til at toppen på utslaget til de andre fraksjonene i kromatogrammet blir for stor. En annen årsak til at fenolforbindelsene ikke ga utslag i HPLC kromatogrammene kan være at de fleste typer forbindelser kan detekteres med ELS detektor med unntak av forbindelser som fordamper med løsemiddelet. Slike forbindelser kan være enkle fenoler. Borgund *et al.* (2007) utførte derfor HPLC analyse på syreekstrakter (10 mg/ml) ved hjelp av en UV-detektor i tillegg til en ELS detektor med hensikt i å detektere fenolforbindelser. Fenolforbindelser som er vanskelig å detektere med ELS detektor kan lett detekteres ved UV-absorpsjon. Metoden viste at UV spekteret av syreekstrakt fra væske-væske ekstraksjon hadde større absorpsjon i regionene over 250 nm i fenol fraksjonene enn for syreekstrakt fra ionebyttermetoden. Dette tydet på at syreekstrakt fra en væske-væske ekstraksjon inneholdt komponenter av fenoltype som ikke syreekstrakter fra en ionebytter ekstraksjon inneholdt.

Kromatogrammene av de ulike syreekstraktene ble sammenlignet med hverandre ved å se på prosentandelen av de ulike fraksjonene i syreekstraktet. Figur 4.4.1 viser prosentfordelingen etter ekstraksjonsmetode I.



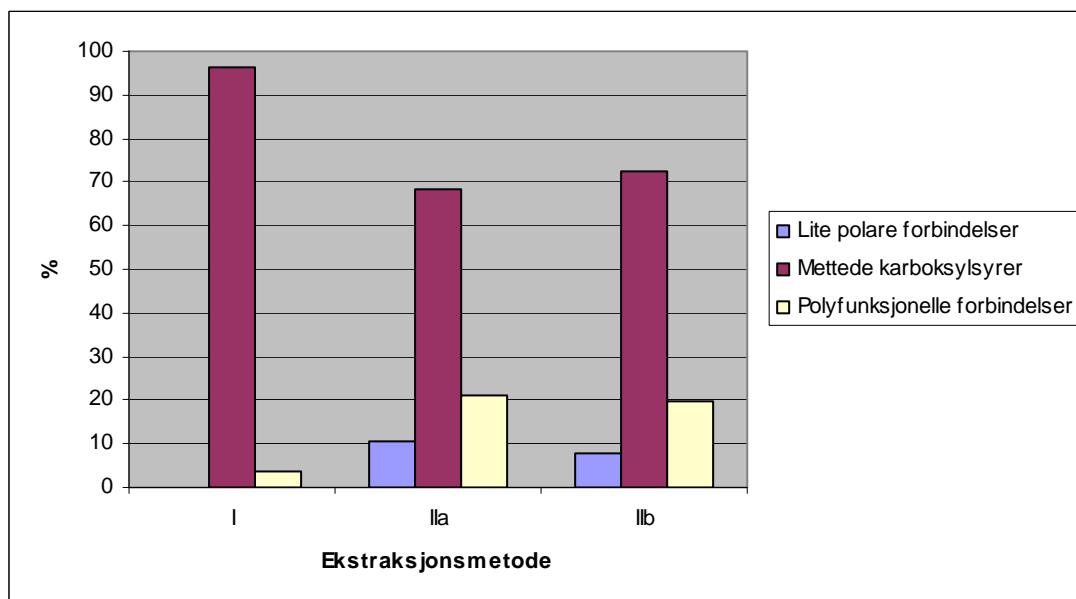
Figur 4.4.1 Prosentfordeling av de ulike fraksjonen av syreekstrakt etter ekstraksjonsmetode I.

Ut i fra Figur 4.4.1 ser man at alle syreekstraktene fra de biodegraderte oljene inneholdt stor prosentandel mettede karboksylsyrer, og de ga ingen utslag for lite-polare forbindelser. Syreekstraktet fra Olje S7b inneholdt under 10 % av mettede karboksylsyrer og polyfunksjonelle forbindelser, og består i all hovedsak av lite-polare forbindelser. Olje S7b var også den oljen med lavest syretall og minst mengde syrer / g olje. Syrefraksjonen til olje S3b inneholdt ca. 77 % karboksylsyrer. For å se nærmere på effekten av de ulike ekstraksjonsmetodene angir Figur 4.4.2 og 4.4.2 prosentfordelingen av de ulike fraksjonene ved ekstraksjonsmetode I, IIa og IIb.



Figur 4.4.2 Prosentfordelingen av fraksjonene ved HPLC analyse av syreekstrakt fra olje B1c etter de ulike ekstraksjonsmetodene.

Ved å sammenligne de tre ekstraksjonsmetodene for olje B1c og B4c i Figur 4.4.2 og 4.4.3 viser det seg at en ren ionebryter ekstraksjon gir størst prosentandel av mettede karboksylsyrer. Syreekstraktet fra ekstraksjonsmetoden gir derimot ikke utslag for de lite-polare forbindelsene. Syreekstraktet fra væske-væske ekstraksjonen og kombinert metode inneholder lite-polare forbindelser og en mindre andel av mettede karboksylsyrer enn for metode I. Prosentandelen av de polyfunksjonelle forbindelsene øker også ved en væske-væske ekstraksjon og kombinert metode.



Figur 4.4.3 Prosentfordelingen av fraksjonene ved HPLC analyse av syreekstrakt fra olje B4c etter de ulike ekstraksjonsmetodene.

Fraksjonene er fremdeles for komplekse til å identifisere individuelle forbindelser, men HPLC metoden viser at en væske-væske ekstraksjon eller kombinert metode kan få med seg forbindelser som ikke en ren ionebytter-ekstraksjon klarer. Hvorfor ionebytter-ekstraksjonen i metode IIB får med seg forbindelser som ikke ionebytter-ekstraksjonen i metode I får med seg, kan være at i metode IIB er allerede en del av syreforbindelsene fjernet ved en væske-væske ekstraksjon. Dette kan kanskje føre til at de polyfunksjonelle og lite-polare forbindelsene lettere fester seg til ionebytermassen.

4.5 Evaluering av gjenværende svake syrer i restoljer

De fleste restoljene hadde endepunktet nederst på titerkurven som kan indikere omslagspunkt for svake syrer. Autotitratoren angir vanligvis omslagspunktet med et nummer, men for de svake syrene måtte omslagspunktet angis manuelt ved å tegne inn linjer på titerkurven. Dette var ofte svært vanskelig på grunn av at kurvene ofte var ujevne, og det var vanskelig å anslå det riktige omslagspunktet. Dette ville gi stor usikkerhet i forhold til TAN verdien av restoljen, og resultatene av syretitreringen er derfor ikke kvantifisert.

Alle titerkurvene viser et umiddelbart skarpt brudd i starten av titreringen som kan være forårsaket av svikt i elektroden. De skarpe bruddene er også observert i titreringsforsøk utført av Krivec, 2007. I følge Krivec oppstod ofte bruddene ved høye forbruk av løsninger, og skapte problemer da de kunne oppstå i omslagspunktet for de svake syrene. Det er derfor en viss usikkerhet i påstander om at restoljene hadde omslagspunkt for svake syrer.

For noen restoljer var det vanskelig å se omslagspunkt. Dette gjaldt blant annet olje S3b, og kan ha en sammenheng med at de ikke-biodegraderte oljene har et lavt syretall. Titerkurvene av restolje B4c og B1c ble sammenlignet med de ulike ekstraksjonsmetodene. Restoljene fra væske-væske ekstraksjonen viste flere omslagspunkt, og hadde også omslagspunkt for sterke syrer. Dette kan ha en sammenheng med at ekstraksjonsmetoden viste seg å være mindre effektiv enn for ionebytter metoden. Restoljen fra væske-væske ekstraksjonen vil dermed inneholde flere syreforbindelser enn restoljene fra en ionebytter-ekstraksjon eller fra kombinert metode. Olje B1c 2 fra ekstraksjonsmetode IIB viste ingen omslagspunkt for svake syrer. Det virker fornuftig siden en kombinert ekstraksjonsmetode viste seg å ha størst effekt for denne oljen (Se figur 3.3.3).

For olje B4c ser det ut som om en ionebytter-ekstraksjon er mest effektiv. For olje B1c er det vanskelig å se hvilken ekstraksjonsmetode som er mest effektiv da de to parallellene av oljen var ulike. For olje B1c 2 ser det ut som restoljen fra en kombinert metode inneholder minst, eller ingen syrer, mens derimot for olje B1c 1 er det vanskelig å se om det er ekstraksjonsmetode I eller IIb som er mest effektiv.

Dersom man antar at de svake omslagspunktene i titerkurvene er svake syrer kan det tyde på at ingen av ekstraksjonsmetodene klarer å ekstrahere ut alle de sure komponentene fra enkelte råoljer.

4.6 Tolkning og sammenligning av UV/Synlig spektre

Alle de 13 syreekstraktene hadde 2-3 tydelige absorpsjonstopper i UV/Synlig spekter, med en λ_{maks} på rundt 230 nm. Det er vanskelig å si hvilke type forbindelse toppen på 230 representerer. Olje B4c 2 og B1c 1 fra ekstraksjonsmetode IIb skilte seg ut med en λ_{maks} på henholdsvis 245 nm og 241 nm. Rene forbindelser av fenoler har vist en primær absorpsjonstopp på 210,5 og en sekundær topp på 270 nm. Alle spektrene viste en mer eller mindre tydelig skulder rundt 270 nm. Spektret til syreekstraktet B4a fra ekstraksjonsmetode I skiller seg ut i forhold til de andre spektrene utseendemessig. Prøven kan være overdekket av annen absorpsjon og kan ikke brukes til tolkning. Det er uansett vanskelig å fastslå at absorpsjonstopper med en bølgelengde på rundt 270 nm fra spektrene i denne oppgaven kommer fra fenoler med tanke på at syreekstraktet er en kompleks blanding av både sterke og svake syrer. 6 av syreekstraktene inneholdt også absorpsjonstopper på rundt 240 nm. Disse toppene var til stede i alle de ulike ekstraksjonsmetodene men ikke i alle ekstraktene.

Det er vanskelig å se en distinkt forskjell mellom de ulike ekstraksjonsmetodene. Ved å studere tabell 3.6.2 og Appendiks E ser man at syreekstraktene fra metode I viser like absorpsjonstopper for 3 av de 5 syreekstraktene. Syreekstraktet fra olje S7b gir ikke utslag på 270 nm, men viser en tydelig skulder rundt 257 nm som ikke kan finnes igjen i de andre spektrene. Skulderen kan tyde på en lite-polar forbindelse da olje S7b viste seg fra HPLC-analysen å inneholde stor prosentandel av slike forbindelser. For olje B1c og B4c i metode IIa viser UV/ Synlig spektrene at parallellen av ekstraksjonene er gode.

Sammenligninger man olje B1c og B4c fra metode IIa med metode I, ser det ut som at syreekstraktet av olje B1c fra metode IIa inneholder forbindelser som ikke ekstraksjonsmetode I får med seg. Disse gir absorpsjonstopper mellom 240-245 nm. Ut i fra HPLC resultatene kan det tyde på at dette er de lite-polare forbindelsene. Spektrene fra metode IIb viser at parallellene av syreekstraktet ikke like.

Ut i fra resultatene fra UV/ Synlig spektroskopi kan det tyde på at en væske-væske ekstraksjon eller en kombinert metode ekstraherer syreforbindelser fra råoljen som ikke en ren ionebytter metode ekstraherer.

4.7 Evaluering av tetthetsmålinger

I utgangspunktet ble tettheten til restoljene målt for å kunne beregne grenseflatespenningen mellom olje og vann. Figur 3.7.1 viser tettheten til de fem råoljene som er anvendt i oppgaven, og til restoljer B1c 1 og B4c 2 fra ekstraksjonsmetode IIa og IIb. Det er ikke gjort tetthetsmålinger på restoljene fra ekstraksjonsmetode I. Figuren viser at det ikke er noen distinkt forskjell i tettheten til restoljene ved de ulike ekstraksjonsmetodene. Tettheten til råoljene ser ut til å være litt lavere enn for restoljene. Dette kan ha sammenheng med at målingene ikke er utført av samme operatør da tettheten av råoljene er hentet fra en intern database ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen. For råoljene ser det ut som om tettheten er størst for de biodegraderte oljene. Dette stemmer overens med tidligere forsøk og studier der det er bevist at det er en sammenheng mellom biodegradering og høy tetthet (Barth *et al.*,2004). Dersom de organiske syrene ekstraheres fra råoljen skulle man forvente at tettheten ble lavere. Dette er ikke tilfelle for de to restoljene som det ble målt tetthet til.

4.8 Evaluering av grenseflatespenning mellom olje og vann

Å kvantifisere grenseflatespenningen mellom olje og vann kan være vanskelig på grunn av ulike faktorer som påvirker målingene. Dette gjelder blant annet temperatur, vannløselige organiske forbindelser i råoljen og pH i vannfasen(Sams *et al.*, 1999; Rønningen, 1993).

De organiske syrene i råolje har vist seg å redusere grenseflatespenningen til råolje. Figur 3.8.1 viser at råolje S3b, som har et lavt syreinnhold, har størst grenseflatespenning. Olje B1c viser stor grenseflatespenning til tross for at syretallet er høyt. Dette kan ha sammenheng med

at oljen har høy viskositet. Det er gjort studier som indikerer at grenseflatespenningen øker med økende viskositet (Rønningen, 1993). Olje B4c og B4a, som har et høyt innhold av organiske syrer men var lite viskøse, ga lavest grenseflatespenning. Dersom man studerer de to oljene med lavest syreinnhold, S7b og S3b viser det seg at olje S3b har høyere grenseflatespenning enn olje S7b. Dette til tross for at syreinnholdet i oljen S3b er 3 ganger så høyt som for olje S7b. Ved å se på sammensetningen til syreekstraktene fra HPLC-analysen ser man at olje S7b inneholder under 10 % av mettede karboksylsyrer, mens olje S3b inneholder 70 % karboksylsyrer. Syrefraksjonen av olje S7b inneholder over 85 % av de lite-polare forbindelsene. Det kan tyde på at for de ikke-biodegraderte oljene vil en syrefraksjon med høy prosentandel av lite-polare forbindelser gi lavere grenseflatespenning enn for syrefraksjon med høy prosentandel av karboksylsyrer.

Ved å se på de ulike ekstraksjonsmetodene ser man at for olje B1c og B4c gir ekstraksjonsmetode IIa lavest grenseflatespenning. Det er ikke målt grenseflatespenning til restoljer fra ekstraksjonsmetode I. Ekstraksjonsmetode IIb gir høyere grenseflatespenning enn for metode IIa. Ut i fra de ulike analysemetodene som er anvendt i oppgaven tyder det på at restoljen fra metode IIa inneholder større mengder syre enn for ekstraksjonsmetode IIb. Figur 3.9.1 viser dermed at grenseflatespenningen for restoljene synker med økende mengde syreinnhold. I følge teorien skulle råoljene hatt lavest grenseflatespenning da de inneholder størst mengde syre. Resultatene viser også at det ikke er noen klar korrelasjon mellom tetthet og grenseflatespenning.

4.9 Samlet evaluering

Det er stor forskjell i mengde syre, og sammensetningen av syrefraksjonen mellom de biodegraderte og ikke-biodegraderte oljene. Både TAN og mengde ekstraherte syrer er større for de biodegraderte oljene. De ikke-biodegraderte oljene inneholder også lite-polare forbindelser i større grad enn de biodegraderte oljene.

Ved å sammenligne en væske-væske ekstraksjon med en ionebytter-ekstraksjon er det tydelig at en ionebytter metode er langt mer effektiv enn for en væske-væske ekstraksjon. HPLC-resultatene viser derimot at det er forskjell mellom de to ekstraksjonsmetodene i forhold til hvilke syreforbindelser som ekstraheres. Resultatene viser at en væske-væske ekstraksjon får med seg lite-polare forbindelser som ikke ionebytter-ekstraksjonen får med seg. I tillegg

inneholder syreekstrakter fra væske-væske ekstraksjonen og kombinert metode større andel av de polyfunksjonelle forbindelsene. Det tyder på at en kombinasjon av de to ekstraksjonsmetodene kan gi den beste totale effekten ved en syreekstraksjon. Kombinasjonsmetoden er derimot den mest tidkrevende ekstraksjonsmetoden.

UV/Synlig spektroskopi gir absorpsjon i område for fenoler for nesten alle de 13 syreekstraktene. I tillegg viser titerkurvene omslagspunkt for fenolforbindelser. Det kan tyde på at ingen av ekstraksjonsmetodene klarer å få med seg alle syreforbindelsene fra råoljen. Hva som er årsaken til at fenolforbindelser fremdeles er igjen i råoljen er usikkert. Fenolforbindelsene i restoljene etter væske-væske ekstraksjon kan forklares ved den dårlige effektiviteten til ekstraksjonsmetoden, men ved en ionebytter-ekstraksjon kan det tyde på at enkelte fenolforbindelser ikke fester seg til ionebyttermassen. Tidligere forsøk utført av Krivec (2007) tyder på at ionebyttermassen kan være mer effektiv for ekstraksjon av forbindelser innenfor et spesielt område av pK_a verdier.

Sannsynligvis så er det bare en del av syrefraksjonen som er overflateaktive, og mengden av denne typen forbindelser varierer med ulike råoljer (Borgund, 2007). I følge Borgund (2007) viser de polyfunksjonelle forbindelsene størst interaksjon med hydratoverflater. Resultatene fra HPLC-analysen viser at prosentandelen av de polyfunksjonelle forbindelsene er størst ved en væske-væske ekstraksjon og kombinert metode. Samtidig gir en ren ionebytter ekstraksjon størst prosentandel av karboksylsyrer i 3 av de 4 ekstraksjonene av olje B1c og B4c. Karboksylsyrer har vist seg å være viktig for grenseflateegenskaper til råolje, som igjen er viktig i forhold til om det dannes hydratplugger eller ikke.

Kapittel 5 Konklusjon

- Ved å se på den totale mengde syre / g olje som ekstraheres ved de ulike ekstraksjonsmetodene viser det seg at en væske-væske ekstraksjon er langt mindre effektiv i forhold til en ionebytter-ekstraksjon eller kombinert metode.
- En væske-væske ekstraksjon og en kombinert metode ekstraherer syreforbindelser som ikke en ionebytter ekstraksjon ekstraherer.
- En kombinert metode av væske-væske ekstraksjon og ionebytter-ekstraksjon viser seg å være den mest effektive metoden med tanke på at den kan ekstrahere større mengder syrer enn ved en ren væske-væske ekstraksjon, og den får med seg syreforbindelser som ikke en ionebytter-ekstraksjon får med seg.
- Restoljer fra de ulike ekstraksjonsmetodene inneholder svake syrer, særlig fenolforbindelser. I tillegg viser UV/Synlig spektre at de fleste syreekstraktene inneholder forbindelser av fenoltype. Dette kan tyde på at ingen av de to ekstraksjonsmetodene klarer å få med seg alle de svake syrene. I noen tilfeller derimot, ser det ut som om ekstraksjonsmetodene er mer effektive. Resultatene kan tyde på at ekstraksjonseffektiviteten varierer med ulike oljer.
- Oljer med høyt syreinnhold og lav viskositet viste seg å ha lavest grenseflatespenning. Oljer med høy viskositet gir stor grenseflatespenning selv med høyt innhold av syreforbindelser. Ikke-biodegraderte råoljer med høyt innhold av lite-polare forbindelser gir lavest grenseflatespenning. For restoljene er grenseflatespenningen minst for oljene fra væske-væske ekstraksjonen. Det beviser at polare forbindelser i råoljen reduserer grenseflatespenningen mellom olje og vann.

Kapittel 6 Forslag til videre arbeid

- Analysere syreekstraktene ved hjelp av GC-MS.
Metoden gjør det mulig å studere kjemiske strukturer på molekylærnivå. Problemer rundt denne analysemetoden er å finne en tilstrekkelig konsentrasjon av enkeltkomponenter i syreekstraktene. Syrefraksjonen består av svært komplekse forbindelser, og konsentrasjonen som er nødvendig for gode GC-MS spektre varierer med ulike oljer. Prøvene må også forbehandles for å gi gode analyser.
- Karakterisering av syreekstraktene ved hjelp av LC-MS.
Analysemetoden kan analysere et større område av forbindelser enn GC-MS, som for eksempel store komplekse polare forbindelser som ikke er detekterbare ved en GC. Ny metodeutvikling for instrumentet er nødvendig.
- Utføre HPLC-analyse av syreekstraktene ved en større konsentrasjon enn 1 mg/ml, for deteksjon av fenolforbindelser.
- Teste ulike ekstrakttyper i forhold til hydratdanning. Enkelte naturlige inhiberende forbindelser kan adsorbere på hydratoverflater, som kan hindre at hydratene utvikler seg til plugger. De adsorberte overflateaktive forbindelsene kan påvirke fuktegenskapene til reservoarbergarter, som igjen påvirker oljeutvinningen.

Referanseliste

Alagic E., (2005), *Ultralydsmålninger under høyt trykk – En undersøkelse av solubilisering av 1-heksanol i natrium dodecylsulfat som funksjon av trykk*, Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi, Universitetet i Bergen.

Artok L., Su Y., Hirose Y., Hosokawa M., Murata S., Nomura M., (1999), *Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene*, *Energy&Fuels*, 13, 287-296.

ASTM D 664-89 ,(1989), *Standard Test Method for Acid number of petroleum products by potentiometric titration*, Annual book of ASTM Standards, Section 5, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

Barman B. N., Cebolla V. L. and Membrado L., (2000), *Chromato- graphic Techniques for Petroleum and Related Products*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 30:2, 75-120.

Barth T., Høiland S., Fotland P., Askvik K.M., Pedersen B.S., Borgund A.E., (2004), *Acidic compounds in biodegraded petroleum*, *Organic Geochemistry*, 35, 1513-1525.

Borgund A.E., (2007), *Crude oil components with affinity for gas hydrates in petroleum production*, Dissertation for the degree of philosophiae doctor (PhD), University of Bergen, Norway.

Borgund A.E., Erstad K., Barth T., (2007), *Fractionation of crude oil acids by HPLC and characterisation of their properties and effects on gas hydrate surfaces*, Submitted to *Energy and Fuels*, in February 2007.

Brady J.E., (2000), *Generell Kjemi, grunnlag og prinsipper*, Tapir Akademisk Forlag/John Wiley & Sons, 136-145.

Costantinides G., Arich G., (1967), *Non-hydrocarbon compounds in petroleum*, In: Nagy, B.,Colombo, U. (Eds.), *Fundamental Aspects of Petroleum Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 109-175.

Erstad K., (2004), *Baser og Asfaltener i Petroleum*, Hovedfagsoppgave i organisk kjemi, Universitetet i Bergen.

Greibrokk T., Lundanes E., Rasmussen K.E., (1998), *Kromatografi*, Universitetsforlaget.

Head I.M., Jones M., Larter S.R., (3003) *Biological activity in the deep subsurface and Origion of heavy oil*, Nature, 426, 344-352.

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

<http://woodshole.er.usgs.gov/project-pages/hydrates/what.html>.

<http://www.wikipedia.com>

Høiland S., Barth T., Blokhus A.M., Skauge A., (2001), *The effect of crude oil acid fraction on wettability as studied by interfacial tension and contact angles*. Journal of Petroleum Science and Engineering 30, 91-103.

Kelland M.A., (2006), *History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors*, Energy&Fuels, 20, 825-847.

Krivec S., 2007, *Validating and new titration procedure for total acid number determination in crude oil*, Prosjektarbeid, Universitetet i Bergen.

Kvamme B., Kuznetsova T., Aasoldsen K., (2005) *Molecular simulations as a tool for selection of kinetic hydrate inhibitors*, Molecular simulation, 13, 1083-1094.

Mediaas H., Grande K.V., Hustad B. M., Rasch A., Rueslåtten H.G., Vindstad J.E., Statoil ASA, (2003), *The Acid-IER Method– a Method for Selective Isolation of Carboxylic Acids from Crude Oils and Other Organic Solvents*, Society of Petroleum Engineers.

Meredith W., Kelland S.J., Jones D.M., (2000) *Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition*, Organic Geochemistry, 31, 1059-1073.

Pashley R.M., Karaman M.E., (2004), *Applied Colloid and Surface Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 13-42.

Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., (2001), *Introduction to spectroscopy*, third edition, Thomson Learning, 353-386.

Peters K.E., Moldowan J.M., (1993), *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediment*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M., (2005) *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd Edition, 2, Cambridge University Press.

Rønningen H. P., 1993, *Prediction of Viscosity and Surface Tension of North Sea Petroleum Fluids by Using the Average Molecular Weight*, Energy & Fuels, Vol.7, No.5, 565-573.

Sams G.W og Zaouk M., 1999, *The Practiced Art of Emulsion Resolution in Electrostatic Processes*, National Tank Company, Inc., Houston, Texas.

Speight J. G., (1998) *Petroleum Chemistry and Refining*, Taylor&Francis, USA.

Strand M.H., (2006), *Organiske syrer i råoljer. En forbedret metode for titrering og karakterisering av totalt syretall*, Hovedfagsoppgave i organisk kjemi, Universitetet i Bergen.

Tissot B. P. og Welte D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Tomczyk N.A., Winans R.E., Shinn J.H., Robinson R.C., (2001) *On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum.1. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil*, Energy&Fuels, 15 (6), 1498-1504.

Appendiks A

Kjemikalieliste

Tabell A-1 Kjemikalier brukt i oppgaven

Forbindelse	Formel	Kvalitet	Merkevare
Aceton	C_3H_6O	> 99,5 %	Baker
Anilin	C_6H_7N	purum; $\geq 99,0$ % (GC)	Fluka
Destillert vann	H_2O	-	-
Diklormetan	CH_2Cl_2	> 99,9 %	Riedel-de Haën
Etanol	C_2H_6O	prima	Arcus
Heksan	C_6H_{14}	-	Rathburn
Isopropanol	C_3H_8O	prima	Arcus
Kaliumhydrogenftalat	$C_8H_5KO_4$	min 99,8 %	Merck
Kaliumhydroksid	KOH	min 86 %	EKA Nobel
Kalsiumklorid	$CaCl_2$	95 %	Merck
Maursyre	CH_2O_2	98-100 %	Riedel-de Haën
Metanol	CH_4O	min 99,9 %	Riedel-de Haën
Natriumhydroksid	NaOH	min 99 %	Riedel-de Haën
Natriumsulfat	Na_2SO_4	min 99 %	Merck
Nitrogen	N_2	-	-
Saltsyre	HCl	37 %	Riedel-de Haën
Sodium hydrogen karbonat	$NaHCO_3$	99,7 %	Riedel-de Haën
Sodium karbonat	Na_2CO_3	> 99,5 %	Merck
Toluen	C_7H_8	min 99,7 %	Riedel-de Haën

Appendiks B

Eksperimentelle data og resultater fra de ulike ekstraksjonsmetodene

Tabell B-1 Eksperimentelle data og resultater fra ekstraksjonsmetode I.

Råolje	Innveid olje, g	TAN	Ionebyttermasse, g	Syre/ionebyttermasse, mmol/g	Syrefraksjon, g	Antall µl til mikrovekt	Mikrovekt avlest, mg	mg organisk materiale i syrefraksjon	mg syrer / g olje
B4c	49,992	1,4	0,76	1,64	13,7277	5	0,2381 0,2153	506,76 458,23	10,14 9,17
B4a	50,07	1,1	0,76	1,29	29,4812	5	0,0913 0,0899	417,31 410,91	8,33 8,21
B1c	53,856	2,18	1,11	1,89	21,2099	5	0,1678 0,1721	551,79 565,93	10,25 10,51
S3b	40,163	0,16	0,61	0,19	18,8316	5	0,0184 0,0199 0,0176	53,72 58,10 51,39	1,34 1,45 1,28
S7b	61,721	0,024	0,52	0,05	12,5006	5	0,0134 0,0146	25,97 28,30	0,42 0,46

Tabell B-2 Eksperimentelle data og resultater fra ekstraksjonsmetode IIa

Olje	Innveid olje, g	Syrefraksjon, g	Antall µl til mikrovekt	Mikrovekt avlest, mg	mg organisk materiale i syrefraksjon	mg syrer / g olje
B4c 1	100,932	22,4229	5	0,0871 0,0894	302,80 310,79	3,00 3,08
B4c 2	101,3598	16,1380	5	0,1184 0,125	296,24 312,75	2,92 3,09
B1c 1	98,665	20,0342	5	0,0717 0,0653	222,71 202,83	2,26 2,06
B1c 2	97,163	25,0895	5	0,0597 0,0578	232,22 224,83	2,39 2,31

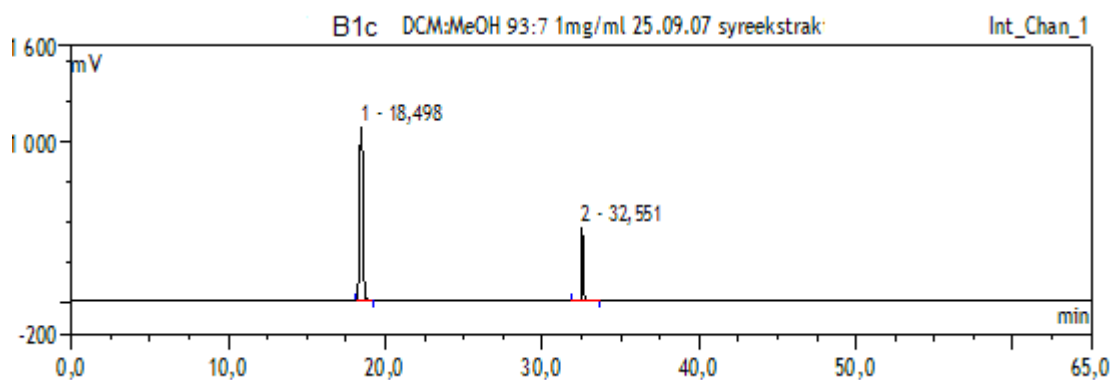
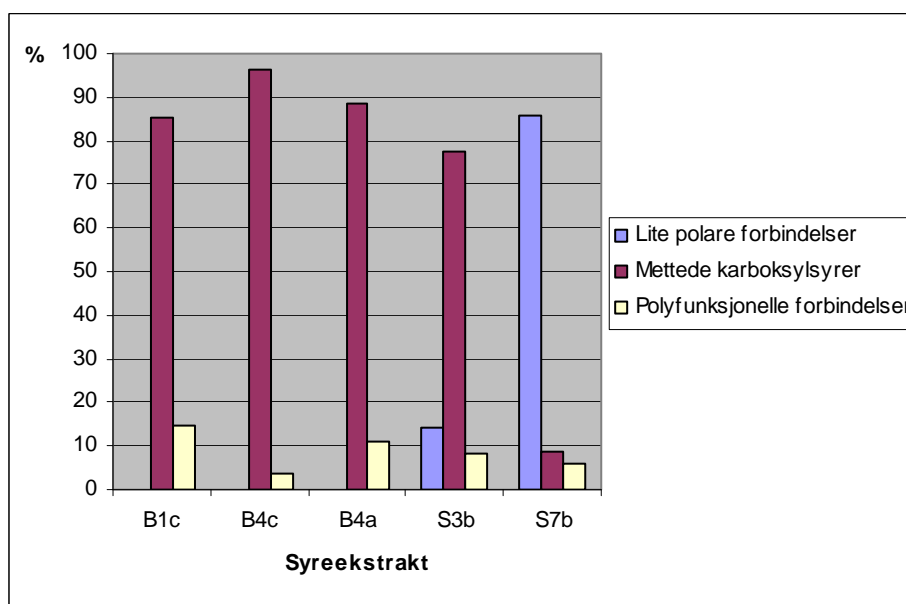
Tabell B-3 Eksperimentelle data og resultater fra ekstraksjonsmetode IIb.

Restolje	Innveid olje, g	Ionebytter -masse, g	Syre/Ionebytter -masse, mmol/g	Syre-fraksjon, g	Antall µl mikro-vekt	Mikro-vekt avlest, mg	mg organisk materiale i syre-fraksjon	mg syrer / g olje
B4c 1	51,742	0,81	1,60	16,4940	5	0,1243	317,86	6,14
						0,1202	307,38	5,94
B4c 2	50,995	0,85	1,50	23,5809	5	0,0876	320,26	6,28
						0,0826	301,98	5,92
B1c 1	50,322	1,05	1,87	18,9782	5	0,1212	356,61	7,09
						0,1281	376,92	7,49
B1c 2	56,643	1,22	1,80	24,0220	5	0,1473	548,60	9,70
						0,1560	581,00	10,26

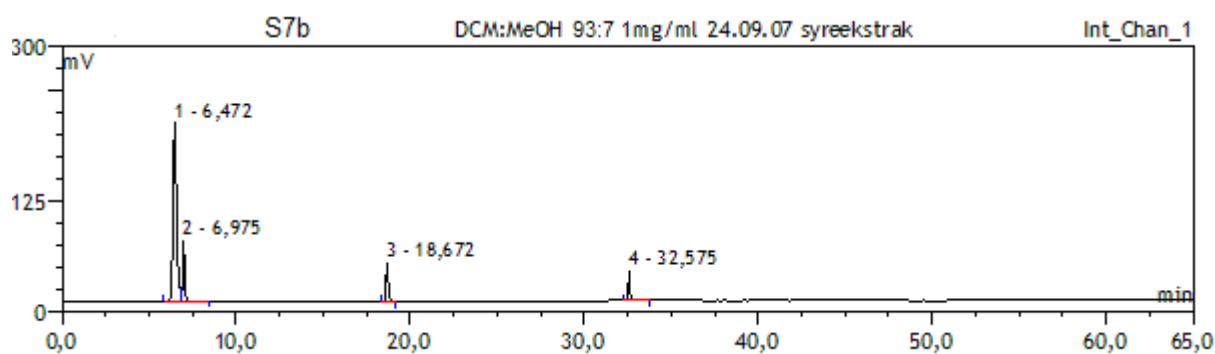
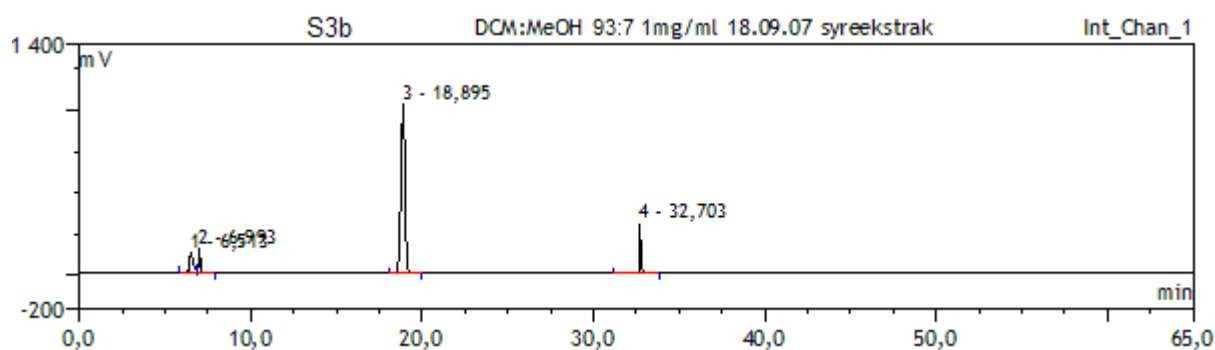
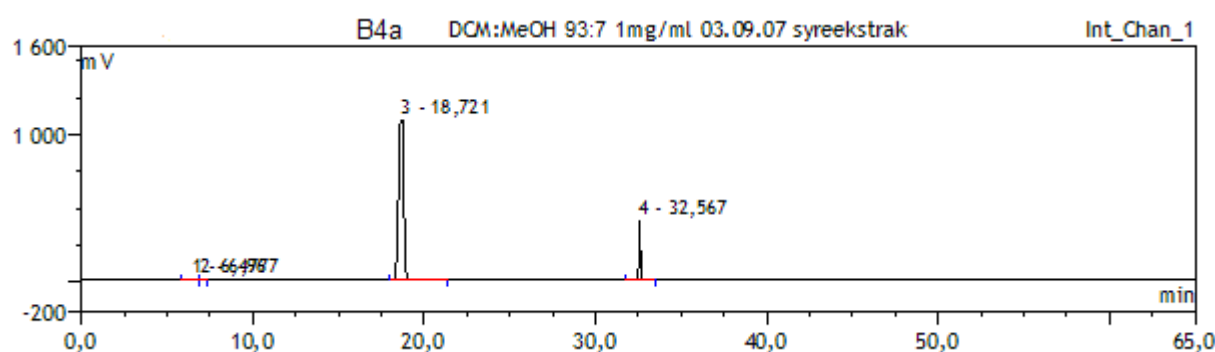
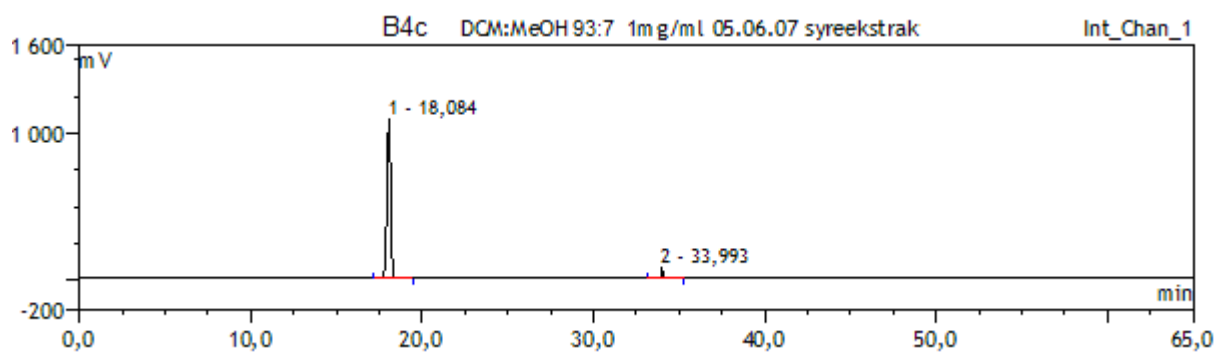
Appendiks C

HPLC-kromatogram av syrefraksjoner

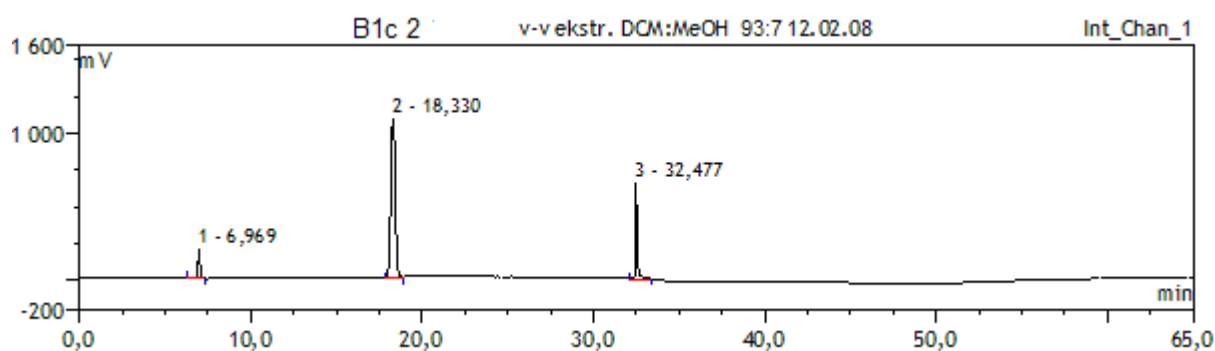
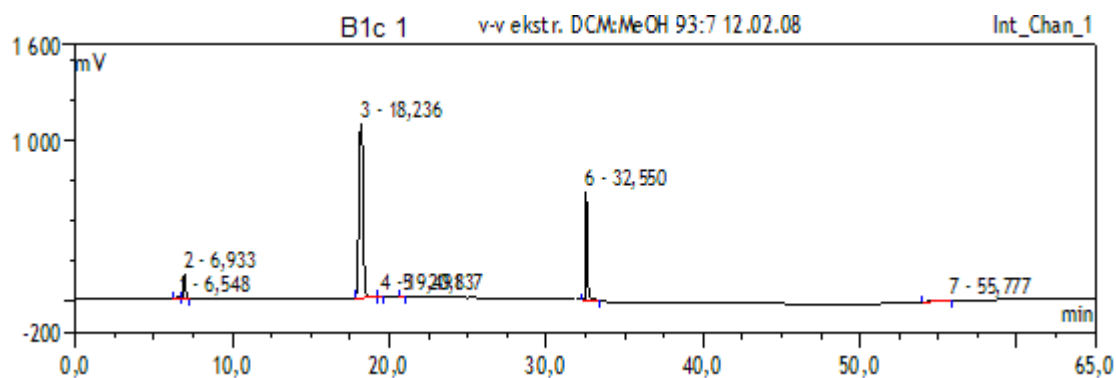
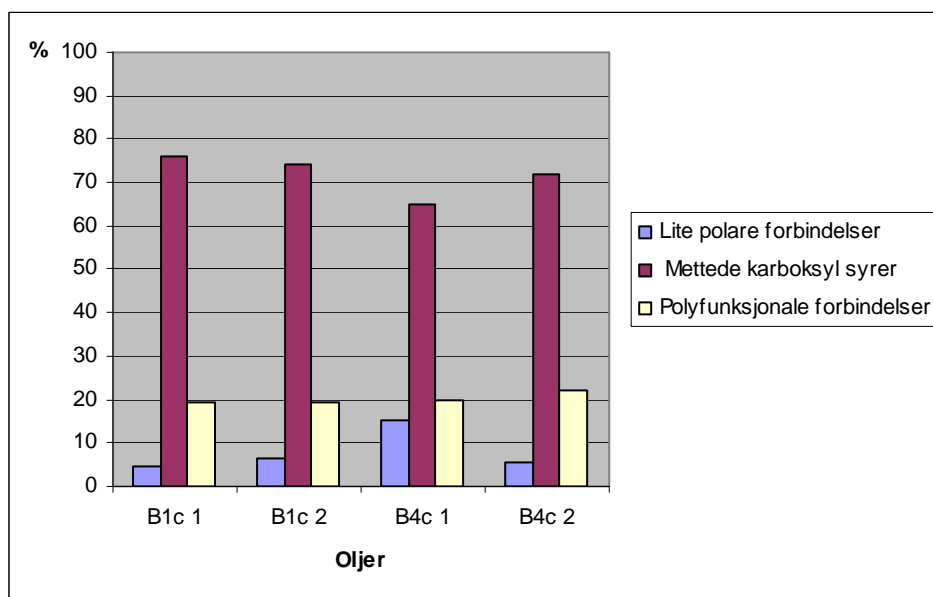
Figur C-1 Stolpediagram og HPLC-kromatogram av syrefraksjoner fra ekstraksjonsmetode I.



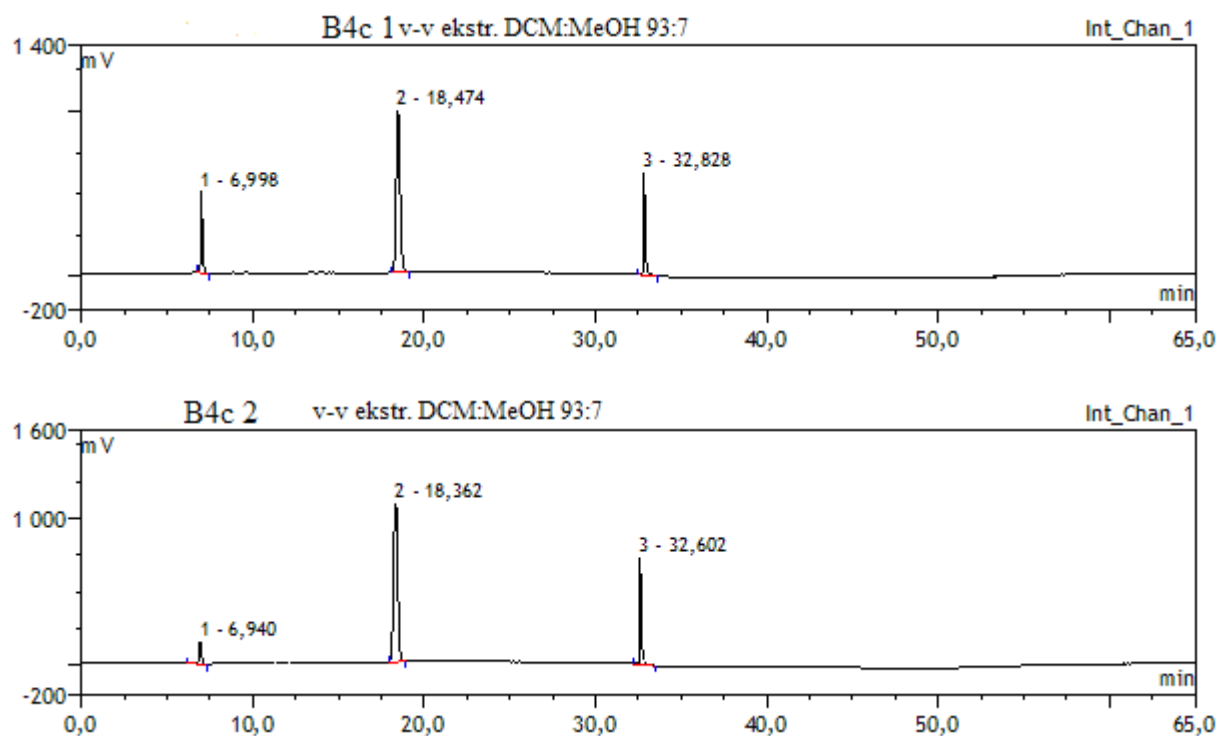
Forts. **Figur C-1**



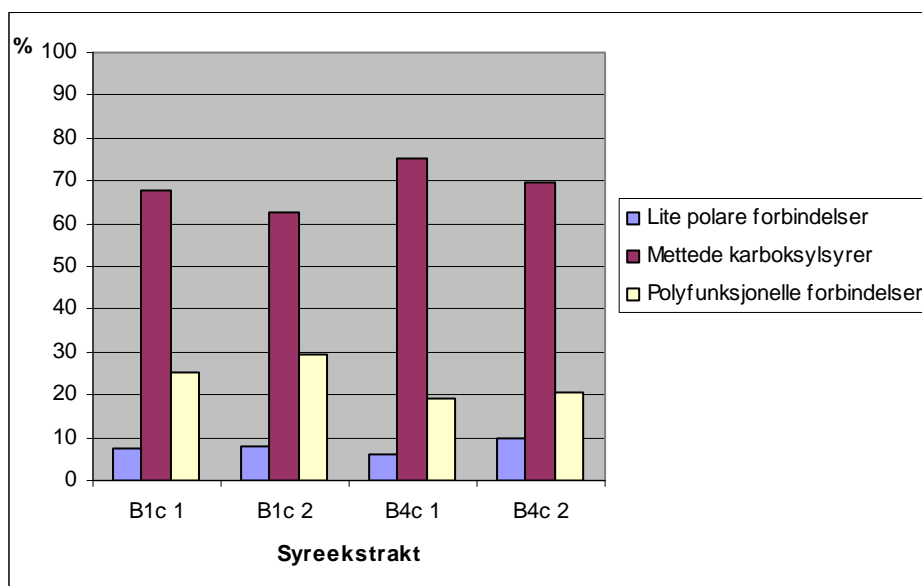
Figur C-2 Stolpediagram og HPLC-kromatogram av syreekstrakter fra ekstraksjonsmetode IIa.



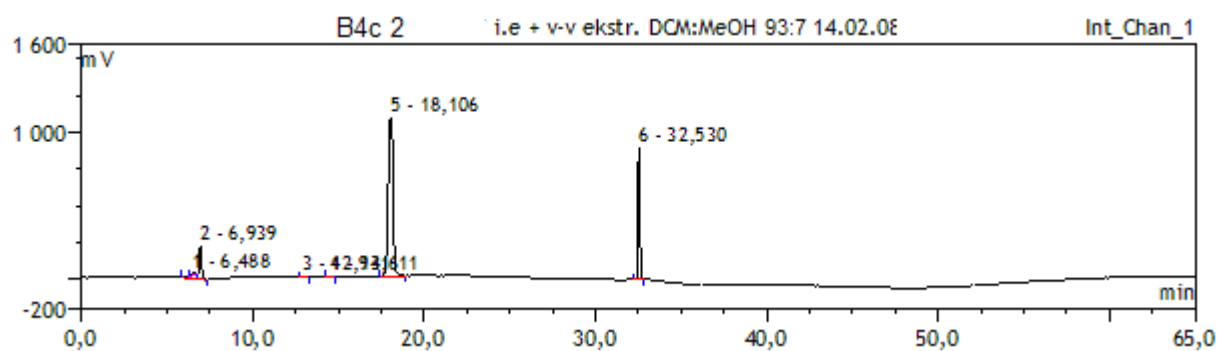
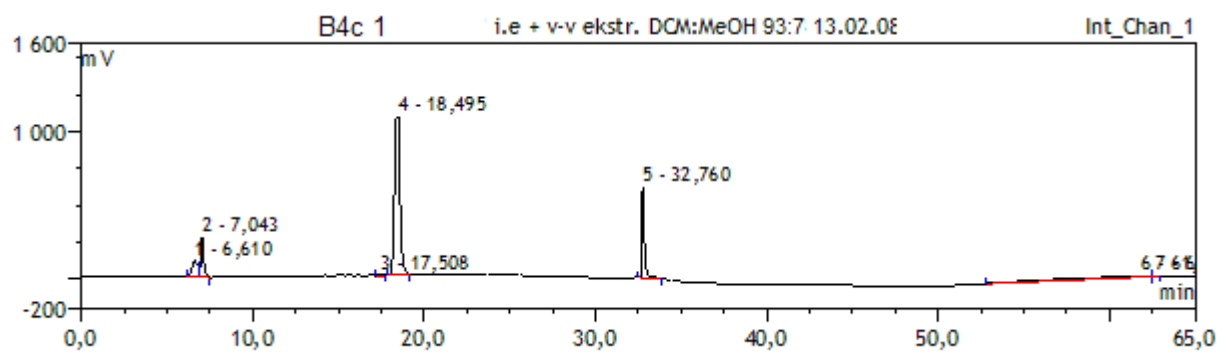
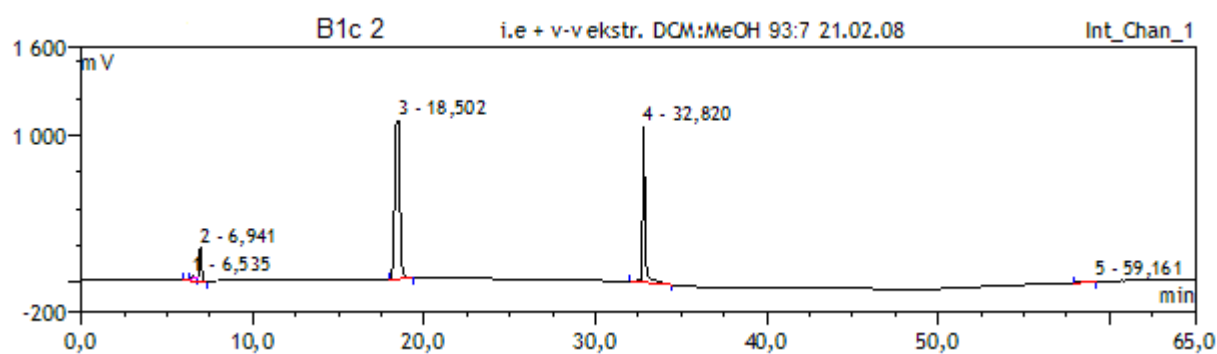
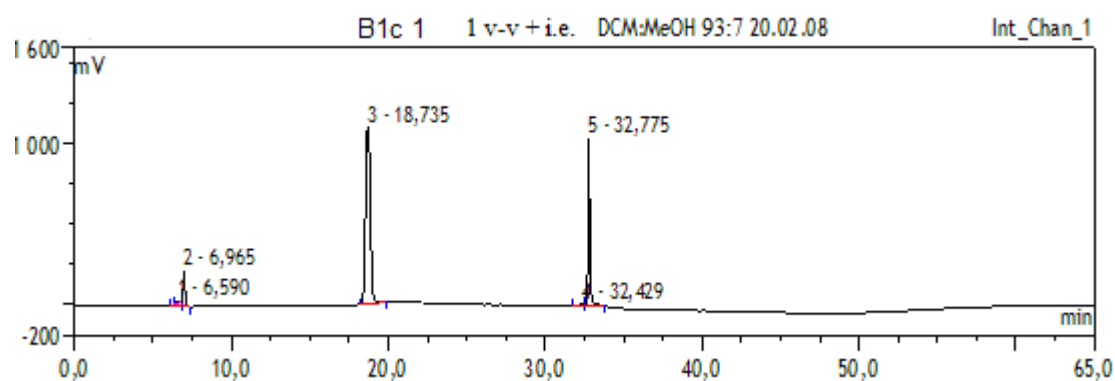
Forts. **Figur C-2**



Figur C-3 Stolpediagram og HPLC-kromatogram av syreekstrakter fra ekstraksjonsmetode IIb.



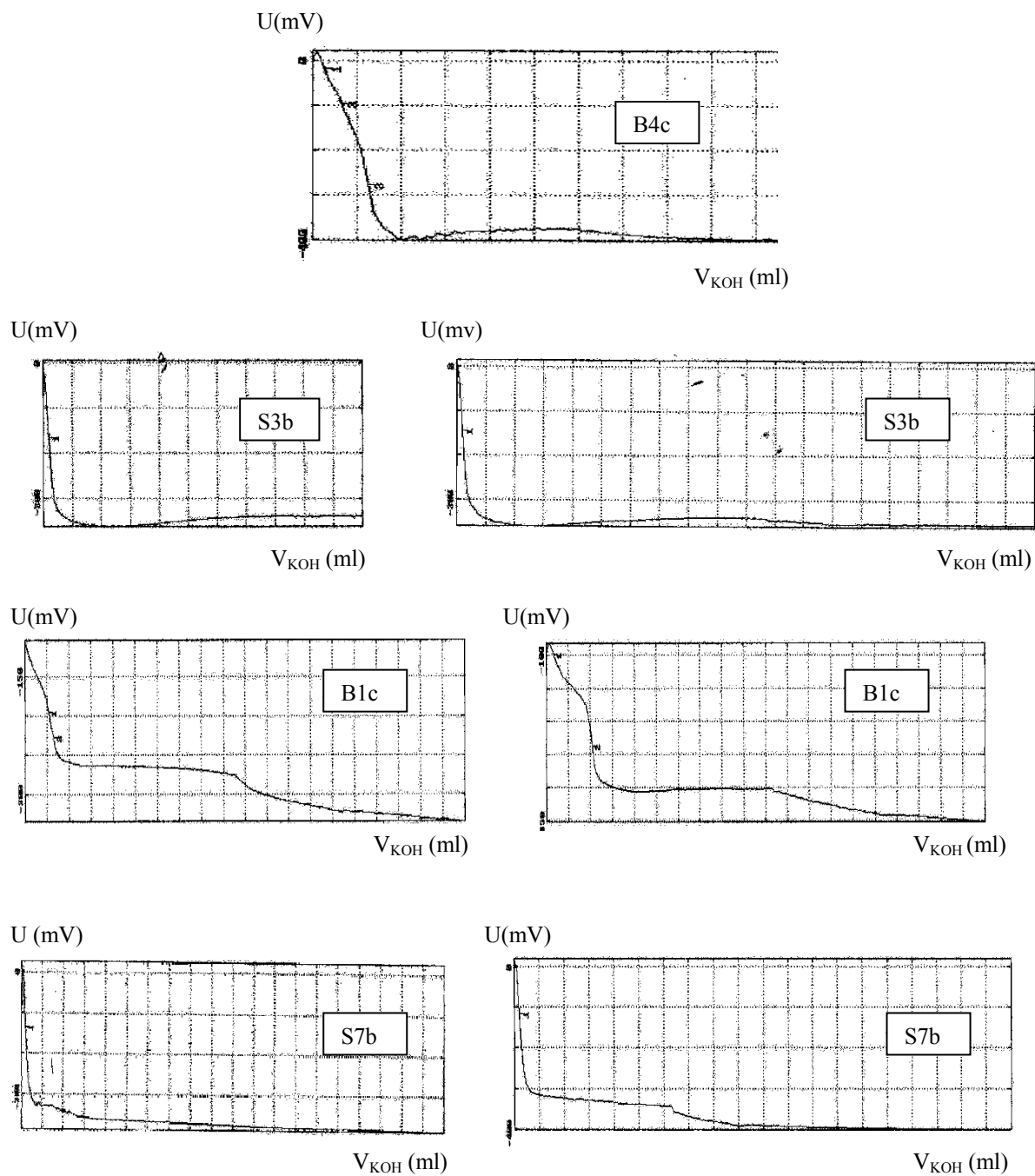
Forts. **Figur C-3**



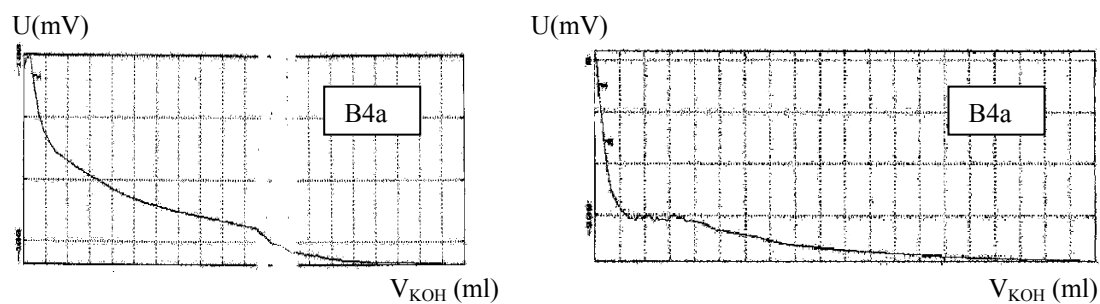
Appendiks D

Titreerkurver av restoljer

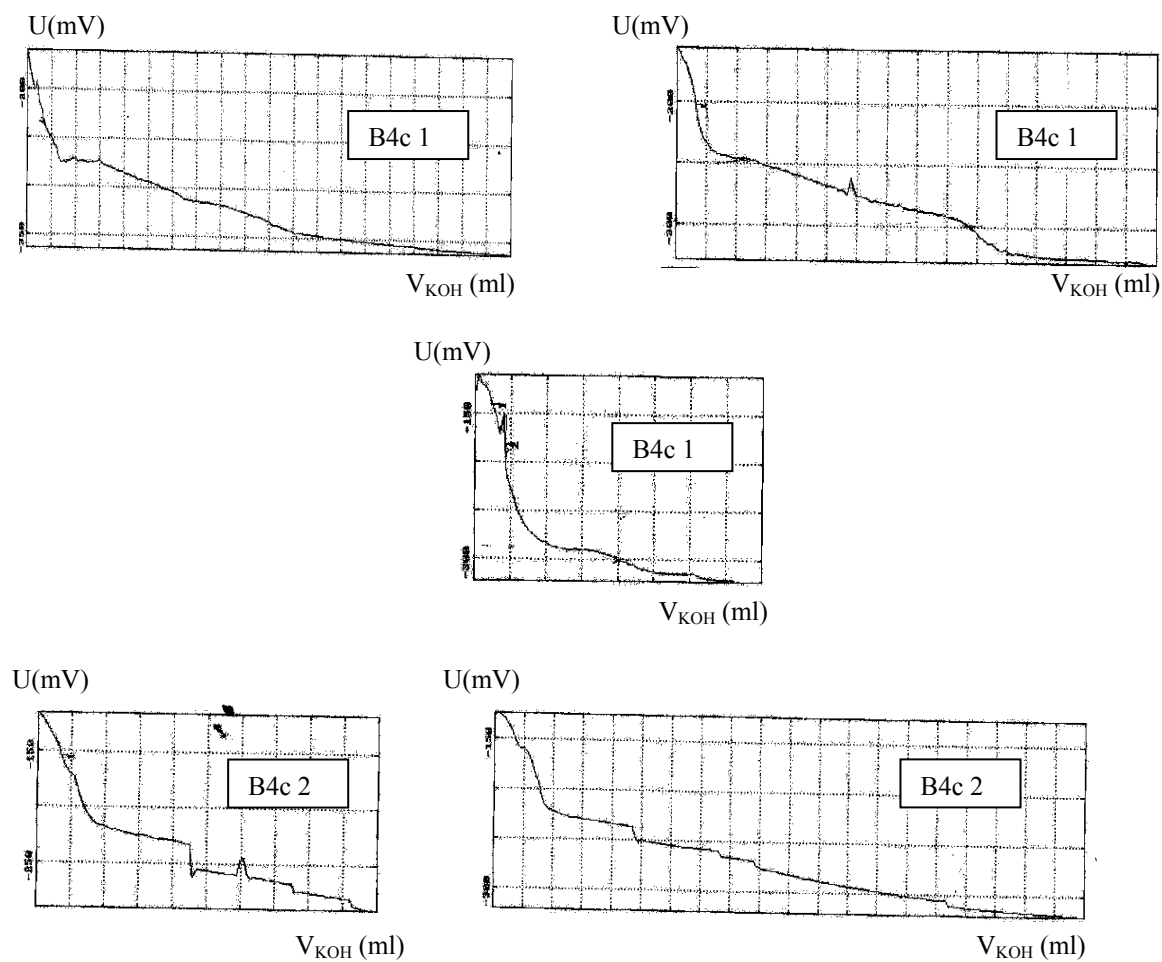
Figur D-1 Titreerkurver av restoljene fra ekstraksjonsmetode I.



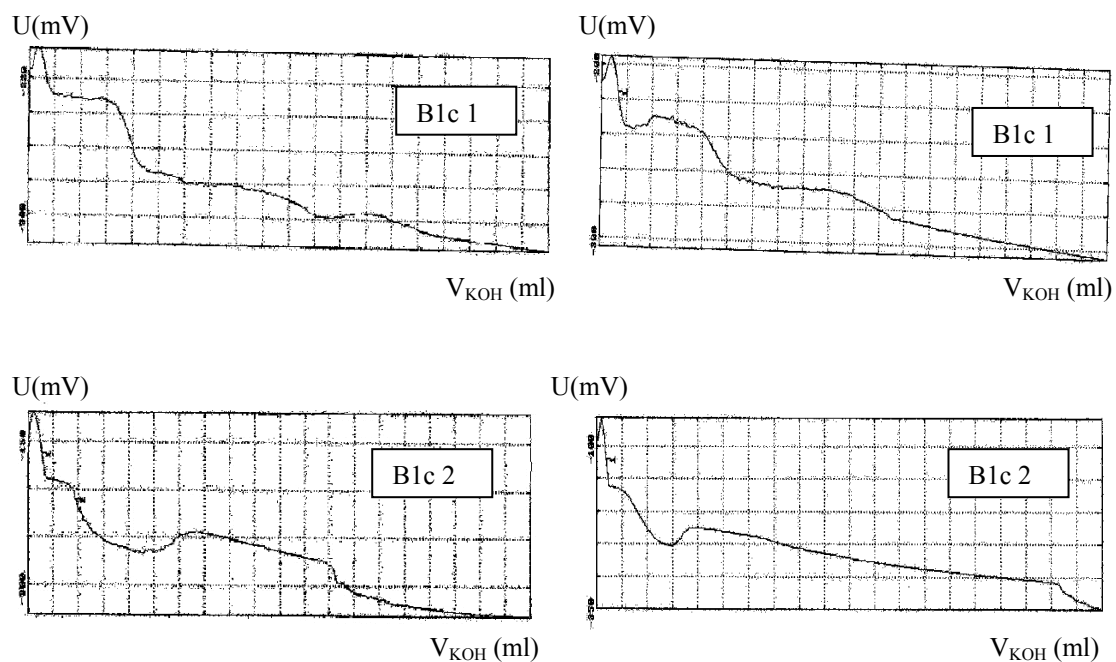
Forts. **Figur D-1**



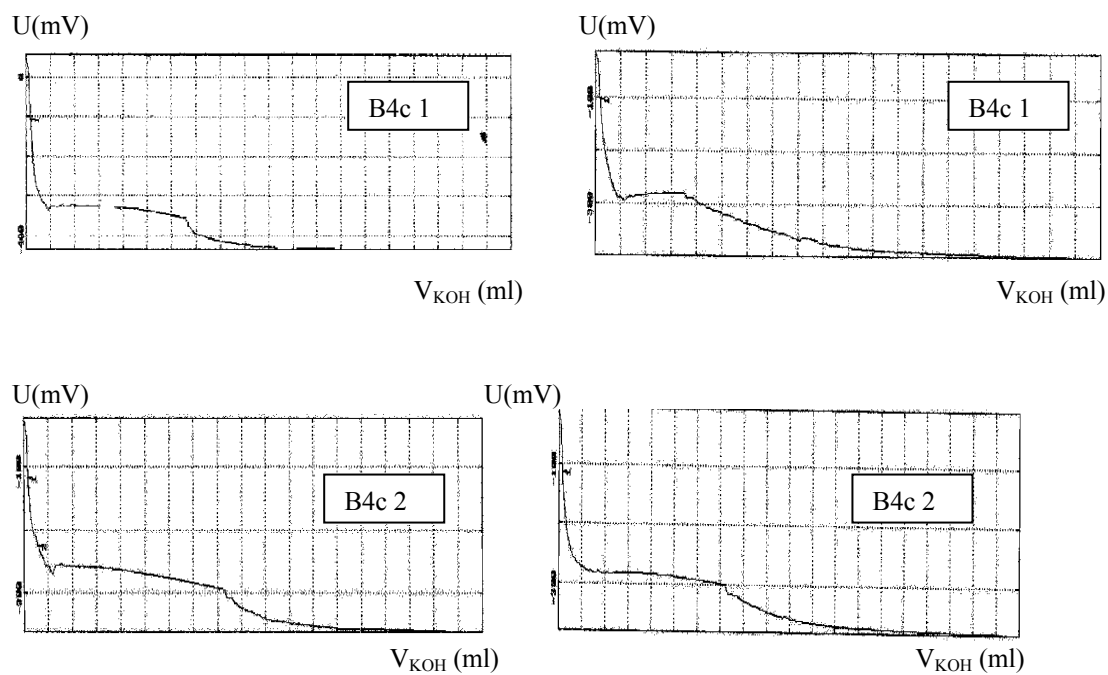
Figur D-2 Titrerkurver av restoljer etter ekstraksjonsmetode IIa.



Forts. **Figur D-2**

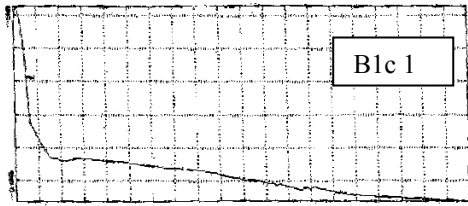


Figur D-3 Titreringskurver av restoljer fra ekstraksjonsmetode IIb.



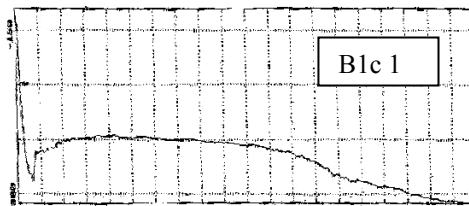
Forts. **Figur D-3**

U(mV)



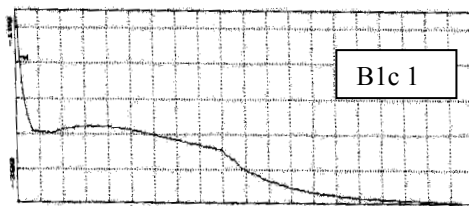
V_{KOH} (ml)

U(mV)



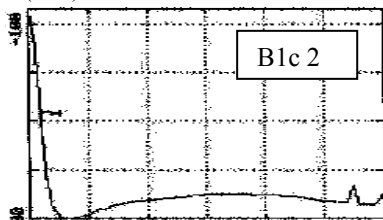
V_{KOH} (ml)

U(mV)



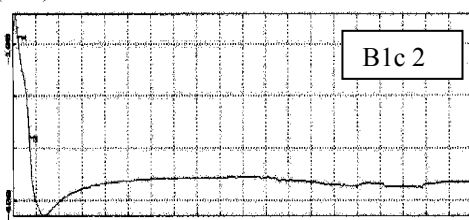
V_{KOH} (ml)

U(mV)



V_{KOH} (ml)

U(mV)

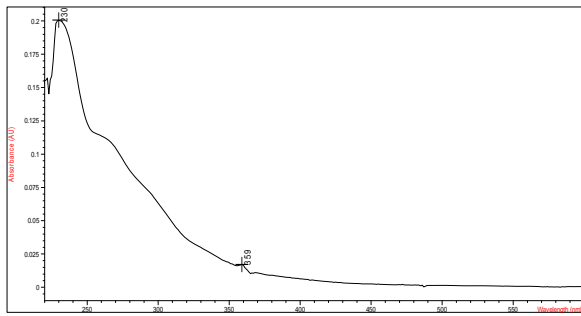


V_{KOH} (ml)

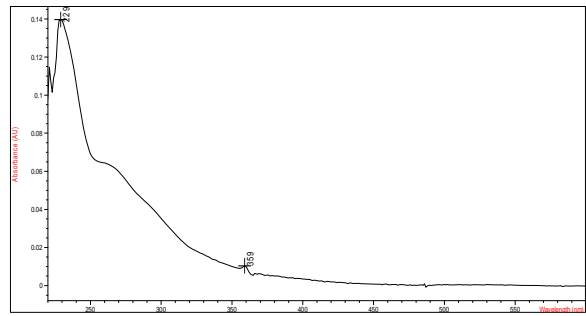
Appendiks E

UV/Synlig Spektre

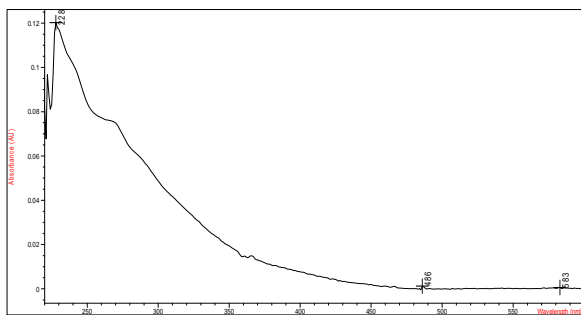
Figur E-1 UV/Synlig spektroskopi av syreekstrakter fra ekstraksjonsmetode I.



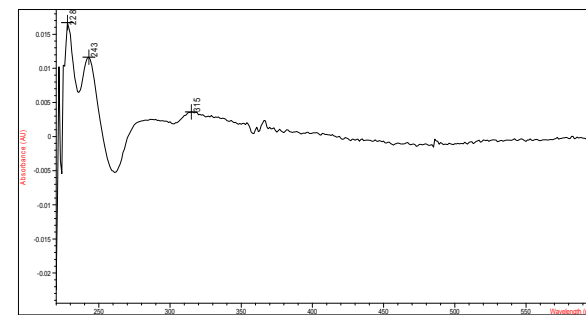
B1c



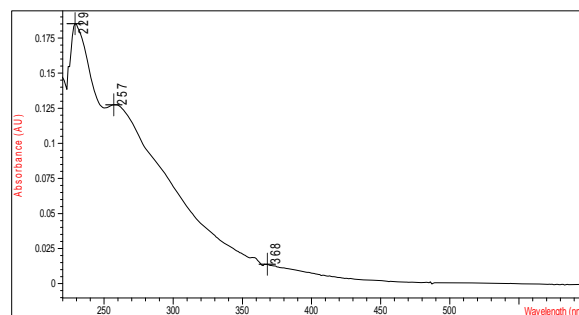
B4c



S3b

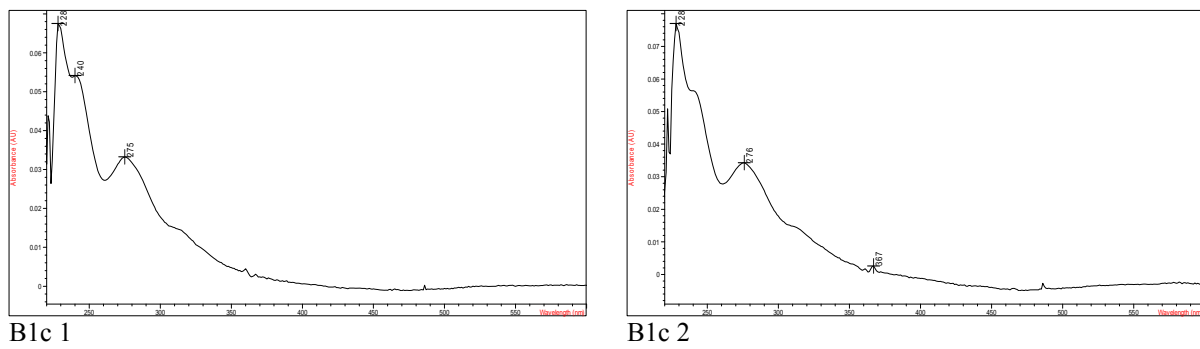
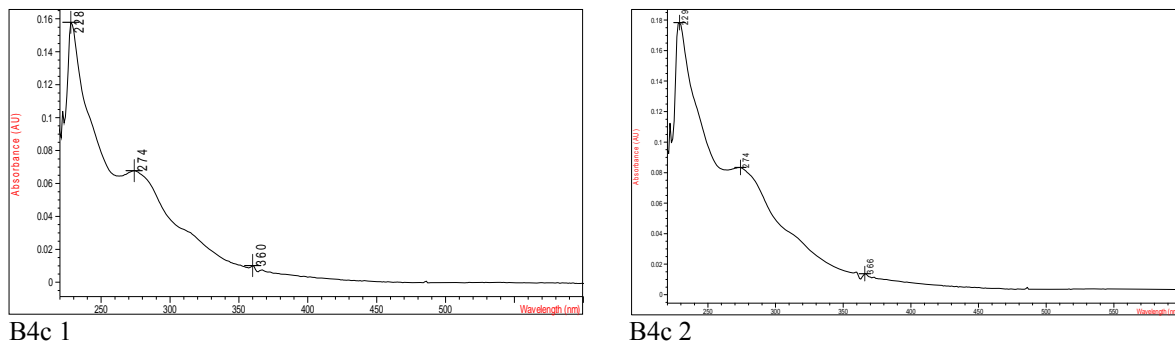


B4a

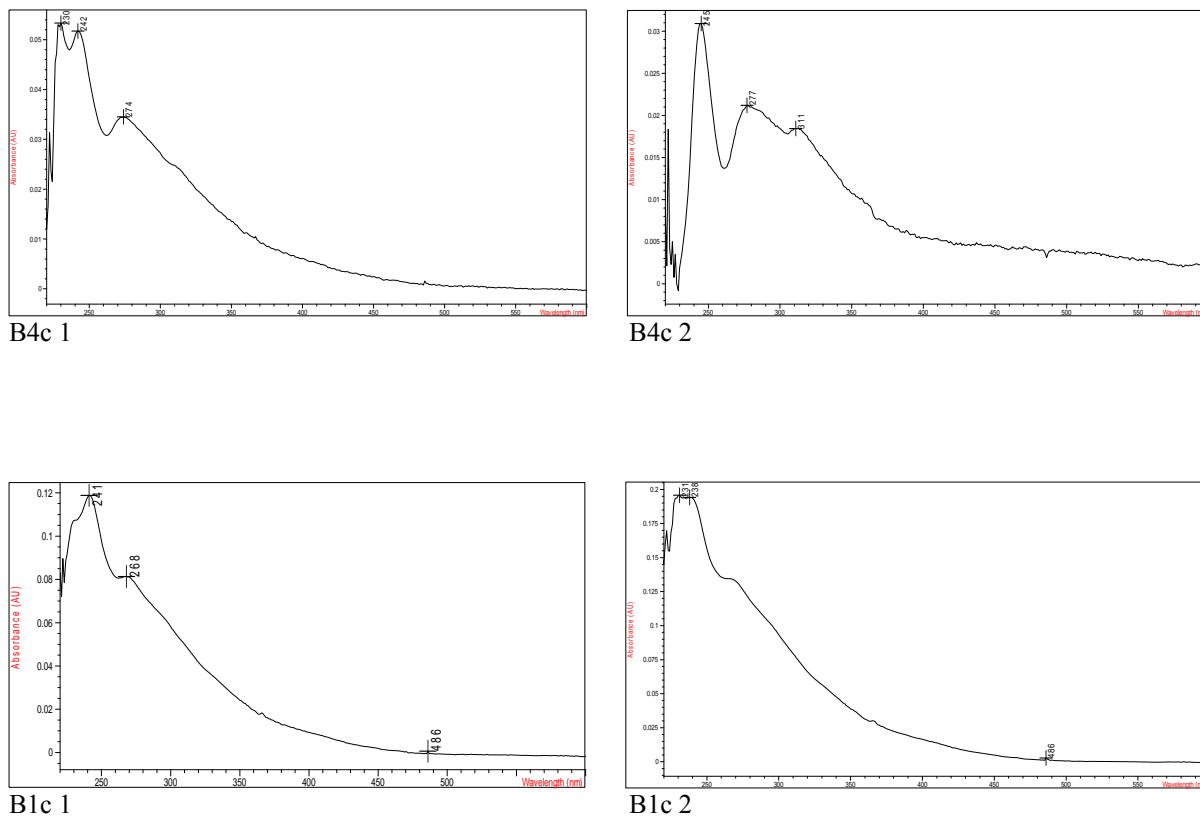


S7b

Figur E-2 UV/Synlig spektroskopi av syreekstrakt fra ekstraksjonsmetode IIa.



Figur E-3 UV/Synlig spektroskopi av syreekstrakter fra ekstraksjonsmetode IIb.



Appendiks F

Tetthetsmålinger

Tabell F-1 Oversikt over parametere målt for beregning av tettheten til restoljer.

Luftrykk (mbar)	Lufttemperatur (°C)	Luftfuktighet (%)	Periode T _{luft} (s)	Periode T _{vann} (s)	ρ _{luft} (g/cm ³)	ρ _{vann} (g/cm ³)	Apparat konstanten, A
992	22,0	51	1,984666	2,741334	1,164124E- 03	0,997539	3,589025

Tabell F-2 Tetthetsmålinger av restoljer B1c og B4c fra ekstraksjonsmetode IIa og IIb, og av destillert vann som ble brukt til måling av grenseflatespenninger.

Restolje	Ekstraksjonsmetode	Periode T (s)	ρ ved 23 °C (g/cm ³)
B1c 1	væske-væske	2,7119	0,9528
		2,7139	0,9559
B1c 1	væske-væske +ionebytter	2,7127	0,9540
		2,7126	0,9539
B4c 2	væske-væske	2,6812	0,9067
		2,6813	0,9068
B4c 2	væske-væske +ionebytter	2,6881	0,9171
		2,6881	0,9171
Superdestillertvann		2,742441	0,99923
		2,742441	0,99923

Tabell F-3 Tettheten til råoljer(hentet fra intern database ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Bergen.)

Råoljer	ρ ved 23 °C (g/cm ³)
B1c	0,9411
B4c	0,8970
B4a	0,8945
S3b	0,8330
S7b	0,8456

Appendiks G

Grenseflatespenning

Tabell G-1 Oversikt over eksperimentelle data og resultater fra måling av grenseflatespenningen av råoljene i ekstraksjonsmetode I og restoljene B1c og B4c i ekstraksjonsmetode IIa og IIb.

Råoljer		Volum av 10 dråper (ml)	Gjennomsnitt per dråpe (m ³)	Tettheten til vann (g/cm ³)	Tettheten til olje (g/cm ³)	F-faktor	Kalkulert grenseflatespenning(mN/m)
B1c		1,082	1,08E-07	0,99923	0,9411	0,863863	40,2
B4c		0,519	5,19E-08	0,99923	0,8970	0,852874	34,3
B4a		0,477	4,77E-08	0,99923	0,8945	0,851448	32,4
S3b		0,420	4,2E-08	0,99923	0,8330	0,849228	45,4
S7b		0,373	3,73E-08	0,99923	0,8456	0,847081	37,3
Restoljer	Ekstraksjonsmetode						
B1c 1	væske-væske	1,133	1,13E-07	0,99923	0,9544	0,864473	32,5
B1c 1	væske-væske + ionebytter	1,180	1,18E-07	0,99923	0,9540	0,865004	34,1
B4c 2	væske-væske	0,540	5,4E-08	0,99923	0,9068	0,853532	32,3
B4c 2	væske-væske + ionebytter	0,695	6,95E-08	0,99923	0,9171	0,857538	36,7

Nåle-radius = 0,283E-03m

