

MASTEROPPGÅVE I KJEMI

**Analytisk karakterisering av asfaltener felt ut ved
forskjellige betingelsar frå Athabasca bitumen**

Av

Stian Haukeland Fonnes

Juni 2014



Kjemisk Institutt
Universitetet i Bergen

Forord

Denne masteroppgåva er utført ved Kjemisk Institutt ved Universitetet i Bergen, og utgjør med det den praktiske delen av mitt masterstudium i organisk petroleumkjemisk.

Først og fremst vil eg takke min veileder Professor Tanja Barth som alltid tar seg tid til ein stresset masterstudent, og som har gitt god fagleg veiledning gjennom heile masterstudiet.

Eg vil også rekke ein stor takk til min bi-veileder Ørjan Andre Bjorøy som har vore til god fagleg hjelp og har kome med gode innspel til arbeidet gjort på laboratoriet, samt anskaffing av Athabasca bitumen og diverse utstyr for analyse.

Vidare vil eg takke ingeniør Inger Johanne Fjellanger for utføring av elementanalyse, avdelingsingeniør ved Kjemisk Institutt, UIB, Terje Lygre for hjelp til oppsett av GC og Pyro-GC-MS. Solmaz Ghoreishi for opplæring i GPC-måling på HPLC, Andreas Tomren for opplæring i Pyro-GC-MS og oppsett av Heilolje-GC, og Karl Wilhelm Tørnroos for utføring av røntgen-pulverdiffraksjon. Ved bruk av NMR har eg fått god hjelp og veiledning av John Georg Seland som også skal ha ein stor takk.

Utanom vil eg takke Ole Gilje Avaldsnes for interessante diskusjonar samt Gunnstein Osmundsvaag for mange trivelege lunsjpausar gjennom heile Bachelorstudiet samt Masterstudiet ved UIB.

Sist men ikkje minst vil eg rette ein stor takk til familie som har vore til stor støtte under heile masterstudiet, samt min kjæraste Pia og vener som har minnet meg på at eg også har et liv utanom laboratoriet og kjemibøkene.

Tusen takk

Bergen, Juni 2014

Stian Haukeland Fonnes

Forkortingar

DCM	Diklormetan
TCM	Triklormetan (kloroform)
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (væskekromatografi)
GPC	Gel Permeasjon Kromatografi
GC	Gasskromatografi
Pyro-GC-MS	Pyrolyse – Gasskromatografi – Massespektrometri
THF	Tetrahydrofuran
<i>n</i> -C ₅	<i>n</i> -Pentan
<i>n</i> -C ₇	<i>n</i> -Heptan
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (kjernemagnetisk resonans spektroskopi)
¹ H	¹ H nukleus (proton)
¹³ C	¹³ C nukleus
CDCl ₃	deuterert-kloroform
TMS	Tetrametylsilane
Krom(acac) ₃	krom(III)-(acetyl-acetonat) ₃
TBN	Total Base Number
ATR	Attenuated Total Reflection
NIST	National Institute of Science and Technology

Samandrag

Bitumen inneheld organiske sambindingar kor nokre har polare strukturelle trekk som varierar i oppbygnad, eigenskapar og molekylmasse. Dei største og mest polare av desse sambindingane blir under ein samlebetegnelse kalla asfaltener. I industrien kan desse sambindingane felles ut av olja og skape problem under produksjon, transport og prosessering. Asfaltener felt ut på laboratoriet kan inneha heilt andre eigenskapar enn asfaltener felt ut i industrien, da asfaltena i industrien ofte felles ut saman med andre bestanddelar av olje som resiner og voks.

I denne oppgåva har hovudfokuset lagt på karakterisering av asfaltener felt ut frå Athabasca bitumen med eit overskot av *n*-alkanar under forskjellige temperaturar. forskjellige analysemetodar har vore nytta for å vurdere strukturelle trekk samt likheit/skilnader mellom asfaltener frå bitumen og asfaltener felt ut frå ei tung Nordsjøråolje. forskjellige analysemetodar har også vore nytta på maltenfraksjonen av bitumen for å vurdere betydinga av asfaltenfjerning.

Mengde asfaltenutfelling har blitt bestemt gravimetrisk. Strukturelle trekk knytte til funksjonelle grupper har blitt vurdert ut frå analyser med infraraud spektroskopi og elementanalyse, medan strukturelle aspekt knytte til heile asfaltenmolekyl har blitt undersøkt ved hjelp av NMR, Pyro-GC-MS, UV og røntgen-pulverdiffraksjon. Molekylvektfordistribusjonen er blitt målt med GPC. GC-FID blei nytta for å samanlikne råolje og deasfaltert råolje, samt undersøkje samansetninga av deasfaltert bitumen.

Resultata syner at asfaltener har eit klart høgare innhald av heteroatom og er betydeleg meir aromatisk enn maltenfraksjonen (deasfaltert bitumen). Effekten av utfellingstemperatur er forskjellig utsjånad (morfologi) på asfaltena, medan val av flokkulant har ein effekt på mengde utfelling. Asfaltener frå forskjellige oljer treng likevel ikkje ha same utsjånad sjølv om dei har blitt felt ut under same forhold. Resultata frå FTIR og elementanalyse syner at det er ein samanheng mellom høgt nitrogen innhald og lågt H/C forhold, og at nitrogen sitt for det meste i aromatstrukturen, men opptre også i form av amin og amid. Pyro-GC-MS syner også at asfaltener har alifatiske kjedar som varierer i storleik frå C₈ – C₂₄, og at lengda på dei alifatiske kjedene er uavhengig av oljas samansetning.

Asfaltener er amfifile strukturar med generelt låg grad av krystallinitet og kan sjåast som ein kombinasjon av amorf karbon og grafitt. Asfaltener er klassifisert som ein løysingsklasse da kombinasjonen av polaritet og aromatisitet ofte gjer asfaltena ustabil i løysing. Målingar gjort på GPC avslører at asfaltener som oftast opptre som nanoaggregat og makroaggregat i løysing, og ikkje monomerar. Målingane syner også at asfaltener er dei klart største strukturane i både råolje og bitumen.

Innholdsfor-teikning

1. Innleiing	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Danning samt migrasjon av petroleum	2
1.2.1 Opphavet til petroleum	2
1.2.2 Opphavet til bitumen	3
1.2.3 Frå organisk avsetning til petroleum	4
1.2.4 Migrasjon av olje til reservoar	5
1.3 Kjemisk samansetning av råolje og bitumen	6
1.3.1 Samansetning og fraksjonering av råolje	6
1.3.2 Samansetning og fraksjonering av bitumen	8
1.4 Utvinning av petroleum	9
1.4.1 Utvinning av råolje	9
1.4.2 Utvinning av bitumen	10
1.5 Asfaltener	13
1.5.1 Fagleg definisjon	13
1.5.2 Opphav	14
1.5.3 Storleik, form og struktur	15
1.5.4 Stabilitet	19
1.6 Prøvemateriale	24
1.7 Mål med oppgåva	24
2. Eksperimentelt	25
2.1 Innleiing	25
2.2 Anordning av serienamn	26
2.3 Utfelling av asfaltener	27
2.3.1 Innleiing	27
2.3.2 Prinsipp	27
2.3.3 Eksperimentelt	27
2.4 Kvantifisering av asfaltener	29
2.4.1 Prinsipp	29
2.4.2 Eksperimentelt	29
2.5 Infraraud spektroskopi	30

2.5.1	Innleiing	30
2.5.2	Prinsipp.....	30
2.5.3	Eksperimentelt.....	32
2.6	UV Spektroskopi	32
2.6.1	Innleiing	32
2.6.2	Prinsipp.....	33
2.6.3	Eksperimentelt.....	34
2.7	Gasskromatografi.....	35
2.7.1	Innleiing	35
2.7.2	Prinsipp.....	35
2.7.3	Eksperimentelt.....	38
2.8	Eksklusjonskromatografi	39
2.8.1	Innleiing	39
2.8.2	Prinsipp.....	39
2.8.3	Eksperimentelt.....	40
2.9	Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	42
2.9.1	Innleiing	42
2.9.2	Prinsipp.....	42
2.9.3	Eksperimentelt.....	43
2.10	Pyrolyse-Gasskromatografi-Masse spektrometri	44
2.10.1	Innleiing	44
2.10.2	Prinsipp.....	44
2.10.3	Eksperimentelt.....	45
2.11	Elementanalyse.....	46
2.11.1	Innleiing	46
2.11.2	Prinsipp.....	46
2.11.3	Eksperimentelt.....	46
2.12	Røntgen (X-Ray) Pulverdiffraksjon	47
2.12.1	Innleiing	47
2.12.2	Prinsipp.....	47
2.12.3	Eksperimentelt.....	47
3.	Resultat	49
3.1	Innleiing.....	49

3.2	Kvantifisering av asfaltener	49
3.3	Infraraud Spektroskopi (FTIR)	51
3.4	Storleiksmåling av petroleumsfraksjonar med GPC	53
3.5	Analyse av bitumen og maltenfraksjonar med UV/Vis spektroskopi	58
3.6	Analyse av petroleumsfraksjonar med GC-FID	60
3.7	Analyse med kjernemagnetisk resonans (NMR) spektroskopi.....	61
3.8	Analyse med Pyro-GC-MS.....	63
3.9	Elementanalyse av fraksjonar av bitumen og råolje	66
3.10	Røntgen (X-ray) pulverdiffraksjon av asfaltener.....	69
4.	Diskusjon	71
4.1	Innleiing.....	71
4.2	Karakterisering av asfaltener	71
4.3	Evaluering av samansetning og struktur av asfaltener	86
4.4	Samanlikning av asfaltener av ulikt opphav	89
5.	Konklusjon	91
6.	Vidare arbeid	93
	Referanse liste	95
	Appendiks A – Eksperimentelle data	101
	Appendiks B – Spektrum/kromatogrammer	105

1. Innleiing

1.1 Bakgrunn

Petroleum består av ei kompleks blanding av hydrokarbon med tusenvis av forskjellige sambindingar, som varierer i storleik frå nokre få atom til fleire tusen. Hydrokarbon er sambindingar samansett av karbon og hydrogen med nokre få unntak. Ved hjelp av forskjellige bindingstypar samt nesten grenselause storleikar, får ein veldig stor variasjon i sambindingar ein finn i olje. Ein del av desse sambindingane inneheld også til ein viss grad heteroatom som oksygen-, svovel- og nitrogenatom saman med ein del spormetall, i hovudsak nikkel, vanadium og jern [1, 2].

Mesteparten av heteroatoma og spormetalla finn ein i dei største og mest aromatiske strukturane i olje som ofte blir omtala som asfaltener. Grunna det relativt høge innhaldet av heteroatom og metallatom samanlikna med andre hydrokarbon, fører asfaltener ofte til store problem under produksjon og prosessering ved at dei feller ut av olja [2]. Heteroatoma som ein finn i form av forskjellige funksjonelle grupper, gjer asfaltena til nokre av dei mest polare sambindingane i olja, noko som gjer at stabiliteten til asfaltena er avhengig av samansetninga og forholda i olja. Tilsetjing av store mengder upolare løysemiddel/utfellingsreagens eller endring i temperatur og trykk, kan føre til utfelling av desse sambindingane. Det er vidt kjent i kjemi at "functions follow structure" [1]. Sjølv om asfaltener er definert ut frå løysingsevne og ikkje struktur, er det likevel viktig og av stor interesse å fortsetje forskinga på asfaltenfraksjonen for å kunne unngå problem som utfelling og fouling av asfaltener i framtida.

Verdas oljeforbruk er høgare enn nokon gong, og i 2011 var forbruket på heile 91 millionar fat oljeekvivalentar kvar dag [3]. Til trass for at bruken av fornybar og kjernefysisk energi aukar er det spådd at forbruket av fossilt brensel vil auke med heile 56% fram til år 2040 [4]. Etersom verdas konvensjonelle oljereservar minkar, må stadig meir av olja kome frå ukonvensjonelle reserver som oljesand og tung bitumen som vist i figur 1.1.1. Dette er ressursar som har eit relativt høgt innhald av asfaltener samanlikna med konvensjonell råolje, noko som gjer dei vanskelegare å prosessere. Samstundes består nokre av verdas største petroleumsreserver av nettopp oljesand og tung bitumen. Dette gjer det naudsynt med nye og betre metodar for å gjere oljeutvinninga meir miljøvennleg, effektiv og kostnadsreducerande.

Ein del av problemet med desse førekomstane er som nemnt asfalteninnhaldet. Sjølv om det har vore mykje forskning på korleis ein kan lettare fjerne asfaltena frå oljesand, samt om løysemiddel og utfellingstemperatur har noko å seie for eigenskapane til asfaltena, så er det enno mykje å lære om denne fraksjonen [5]. Det er difor av interesse å studere om karakteren (heteroatominnhald, aromatisitet, storleik samt utsjånad) endrar seg ved

forskjellig utfellingstemperatur og/eller utfellingskjelde, samt om den skil seg i stor grad frå den attverande maltenfraksjonen (deasfaltert olje).



Figur 1.1.1: Statoils SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage) -anlegg ved nordre Alberta Canada for produksjon av bitumen frå oljesand [6].

1.2 Danning samt migrasjon av petroleum

1.2.1 Opphavet til petroleum

Petroleum er ikkje så “nytt” som mange trur. Sjølv om olja slik vi kjenner den blei tatt i bruk først i 1850-åra, så har den vore i bruk i mykje lengre tid forskjellige stader i verden. Eldgamle skrifter fortel om førekomstar av tjukk olje som blei brukt til asfalt i oldtidas Babylon for ca. 4000 år sidan [7, 8]. I Kina blei det utvinna olje på 240 meters djup i år 347 e.Kr i det som er kjend som verdas første oljebrønn [8]. Det var først i 1846 då kanadiaren Abraham Pineo Gesner fann opp raffineringprosessen at olje blei kjend som det ”svarte gull”. Etterspørselen auka raskt etter at parafinlampen kom, og nærmast eksploderte då Henry Ford gjorde bilen til allemannseige [9].

For at petroleum skal kunne oppstå må ein del omstender vere innfridd. Algar, dødt plantemateriale, dyr og annan organisk materiale som blir skylt ut i hav og innsjøar må for det første legge seg i eit oksygenfritt miljø. Der det er oksygen er det også organismar som kan bryte ned det organiske materialet til vatn og CO₂, og då blir det ingen olje. For det andre må det organiske materialet avleirast slik at det over tid blir utsett for temperatur og trykk. Dei områda i berggrunnen kor forholda ligg til rette for at det kan dannast olje, er kalla oljevindauget. Her har trykk, temperatur og den geotermale gradienten, dvs. kor mykje temperaturen stig for kvar 100 meter nedover i grunnen, dei riktige verdiane [10]. Prosessen tek millionar av år, noko som betyr at jorda sine reserver av fossilt drivstoff ikkje lar seg regenerere. Faktisk går det med så mykje som 23,5 tonn

med forhistorisk plantemateriale for å lage 1 liter bensin, og allereie i 1997 forbrukte vi så mykje fossilt drivstoff at det svara til 400 gonger meir plantemateriale enn det blir produsert på verdensbasis kvart år [11].

1.2.2 Opphavet til bitumen

Petroleum er den generelle termen brukt for hydrokarbon i fast form, væske og gassfase. Råolja finn ein i den flytande fasen og den blir klassifisert i fire kategoriar basert på kor tung den er; lett, medium, tung og ekstra tung. Bitumen fell inn under kategorien ekstra tung. Klassifiseringa av dei forskjellige kategoriane ut frå tettleik er gitt i tabell 1.2.2.1 under med to forskjellige einingar på tettleik samt eit mål på viskositet. API (American Petroleum Institute) -gravity er eit mål på kor lett eller tung ei olje er samanlikna med vatn. Er verdien høgare enn 10 er olja lettare enn vatn, er den lågare enn 10 er olja tyngre enn vatn. Formelen for API med bruk av kg/l som relativ tettleik (RT) er som følgjer

$$\text{API gravity} = \frac{141.5}{RT} - 131.5 \quad \text{Likning 1.2.2.1}$$

Viskositeten til dei forskjellige kategoriane er gitt i centipoise (cP) som er den vanlegaste eininga i bruk for mål av viskositet. Forholdet til andre einingar er gitt under.

$$1 \text{ cP} = 10^{-2} \text{ P} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

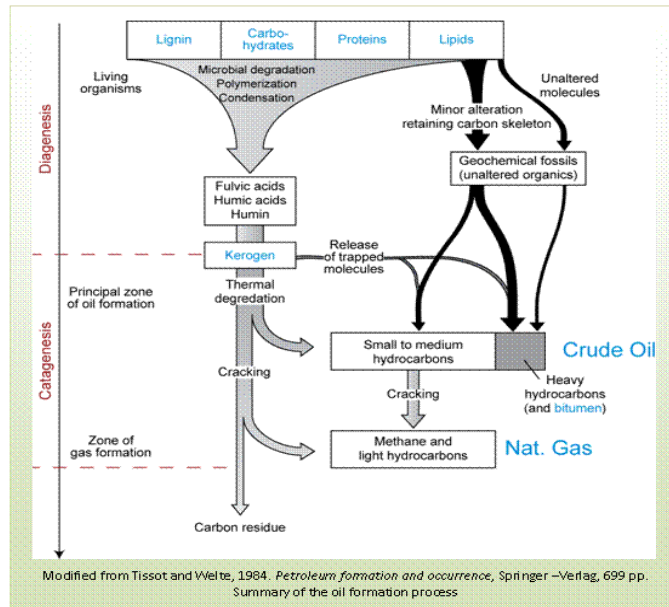
Tabell 1.2.2.1: Klassifisering av råolja [12].

	Råolja			
	lett	medium	tung	ekstra tung
API	>31.3°	31.1° - 22.3°	22.3° - 10°	<10°
g/l	<870	870 - 920	920 - 1000	>1000
Cp	<10	10 - 100	100 - 10000	>10000

Bitumen blir danna på same måte som all anna petroleum; avsetning av organisk materiale i sediment som synt i seksjon 1.2.1 og i meir detalj i seksjon 1.2.3. Det som derimot skil bitumen i oljesandavleiringane i Canada frå vanleg råolja er migrasjonen til denne olja. I byrjinga var desse avsetningane "vanleg" flytande råolja og ikkje den tjukke og viskøse bitumen den er i dag, men for ca. 50 millionar år sidan migrerte denne olja over 100 km austover og oppover til store område med sandstein. Desse sandsteinområda låg heilt i jordoverflata og hadde difor ikkje noko "tak" over av ein tyngre bergart. Dermed blei olja utsett for mikroorganismar i sandsteinlaga som byrja å fortære dei lettare sambindingane, og det ein sit igjen med i dag er dei tyngste delane av den opphavlege råolja. Sjølv om Canadisk oljesand er blant verdas største petroleumreservar, meiner ekspertar at mengda råolja som blei fortært av mikroorganismar var 2-3 gonger så stor [12].

1.2.3 Frå organisk avsetning til petroleum

Etter lang tid vil det organiske materialet på botnen i hav og innsjøar bli dekkja av silt og leirepartiklar, og det er under slike forhold at det seinare kan oppstå petroleum. Denne prosessen blir gjerne delt opp i 3 forskjellige deler; diagenese, katagenese og metagenese. Under er det gitt ein figur som viser prosessen i dei tre forskjellige stega.



Figur 1.2.2.1: Illustrasjon av prosessane diagenese, katagenese og metagenese [13].

- **Diagenese**

Diagenese er prosessen der dei avsette organiske restane blir pakka saman og blir meir kompakt under relativt milde temperatur- og trykkforhold. I byrjinga er dei organiske sedimenta (protein, lipid og karbohydrat) metta med vatn og diverse mineral. Etter kvart vil vatn og ein del av minerala drivast ut ved forskjellige reaksjonar, medan protein og karbohydrat vil brytast ned ved hjelp av varme og trykk til aminosyrer og sukker som går over til kerogen over tid. Kerogen er store komplekse strukturar som verken er løyseleg i organiske eller alkaliske løysemiddel og som liknar litt på voks i tekstur. Tap av funksjonelle grupper vil føre til frigjering av CO_2 , NH_3 , H_2S og H_2O . Det blir også under denne første prosessen danna litt bitumen, først og fremst frå lipida som klarer å motstå denne prosessen, men mesteparten av bitumen i petroleum blir danna frå nedbryting av kerogen [14]. Diagenese gjeld for dei første par hundre meter av avsetningane før prosessen går over til katagenese, og samanfall med eit minimum i konsentrasjonen av karboksylsyrer [13].

- **Katagenese**

Katagenese er etterfølgjande auke i trykk og temperatur av det organiske materialet som allereie er dekkja av sedimenta. Over millionar av år blir avsetningane dekkja med kilometervis av sediment noko som fører til ein auke i temperatur og trykk. Temperaturen

kan liggje mellom 50 - 150°C medan trykket kan vere så høgt som 1000 – 1500 bar. Under slike forhold endrar samansetninga seg i både sedimenta og avsetningane. Stadig meir vatn blir tvinga ut frå avsetningane, porøsiteten samt permeabiliteten minkar kraftig og saltnivået i det resterande vatnet aukar. Det er på dette stadiet at kerogen byrjar å brytast ned til forskjellige formar for petroleum, først og fremst flytande petroleum før det blir danna ”våt-gass” og kondensat. Katagenese sluttar der dei alifatiske substituentane på kerogen er ”oppbrukt” og det berre gjenstår sykliske og aromatiske grunnstrukturar. Vidare utvikling og nedbryting av kerogen går under stadiet metagenese [2, 14].

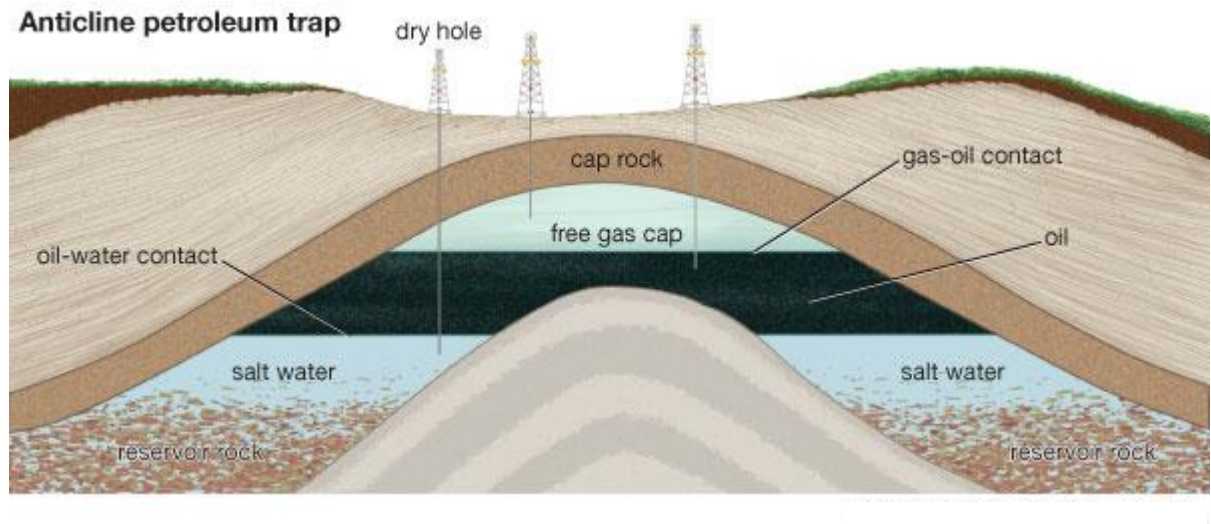
- **Metagenese**

Metagenese er den siste av dei tre prosessane og er eigentleg ein form for tidleg metamorfisme. Metamorfisme er endring av den geologiske teksturen utan at bergarten vert smelta til lava først. Endringa skjer som oftast under høg temperatur, trykk og ei kjemisk aktiv væske [14]. Metagenese når ein berre på store djup med høg temperatur og trykk. Leire og stein mister alt av vatn samt at krystallstrukturen i stein endrar seg. Det som er igjen av organisk materiale er for det meste metan og residuelt kerogen som blir omgjort til grafitt [14].

1.2.4 Migrasjon av olje til reservoar

For at olje og gass skal kunne utvinnast må den forflytte seg frå kjeldebergarten til eit oljereservoar. Kjeldebergarten kor olja blir til, består som oftast av massiv leirstein eller skifer kor olja ligg alt for spreidd til å kunne bli utvinna. Olja er imidlertid lettare enn kjeldebergartane som omgir den, og olja vil difor over tid forflytte seg gradvis oppover mellom steinlaga [10]. Det er først når olja når eit meir porøst materiale, som for eksempel sandstein at ein har moglegheit for oljeutvinning. Men for at ein skal få eit oljereservoar der olja samlar seg må ein ha eit nytt lag av leirstein, skifer eller granitt over det porøse laget som fungerer som ein takbergart, slik at olja ikkje kan fortsette lenger opp. På denne måten vil meir og meir olje samle seg i oljereservoaret over tid slik at den kan utvinnast.

Migrasjon er kategorisert i to grupper; primær og sekundær. Primær migrasjon omfattar hovudsakleg alt frå separasjon mellom kerogen og petroleum, og deira transport gjennom dei fine porene i kjeldebergarten. Sekundær migrasjon er resten av vegen olja og gassen tar frå slutten på kjeldebergarten, gjennom dei større porene i meir permeable og porøse bergartar, opp til det endelege reservoaret kor olja og gassen akkumulerast [14]. Figur 1.2.4.1 viser ei skjematisk framstilling av eit oljereservoar med ein takbergart (cap-rock) som held olja i grunnen.



Figur 1.2.4.1: Illustrasjon av eit oljereservoar med gass, olje og saltvatn [15].

1.3 Kjemisk samansetning av råolje og bitumen

1.3.1 Samansetning og fraksjonering av råolje

Råolje består av tusenvis av forskjellige sambindingar [16]. Råolje kan på mange måtar samanliknast med råmjølka frå kua som er uraffinert og inneheld alle sambindingane ein treng for å kunne lage lettmjølkk, fløyte og ost viss ein skil dei forskjellige delane av mjølka frå kvarandre. Det er nøyaktig det same som skjer med råolja i eit raffineri. Der blir dei forskjellige sambindingane skilt frå kvarandre basert på kokepunkt i eit stort destillasjonstårn, og ein får ut petroleumsprodukt som bensin, diesel og smøreolje.

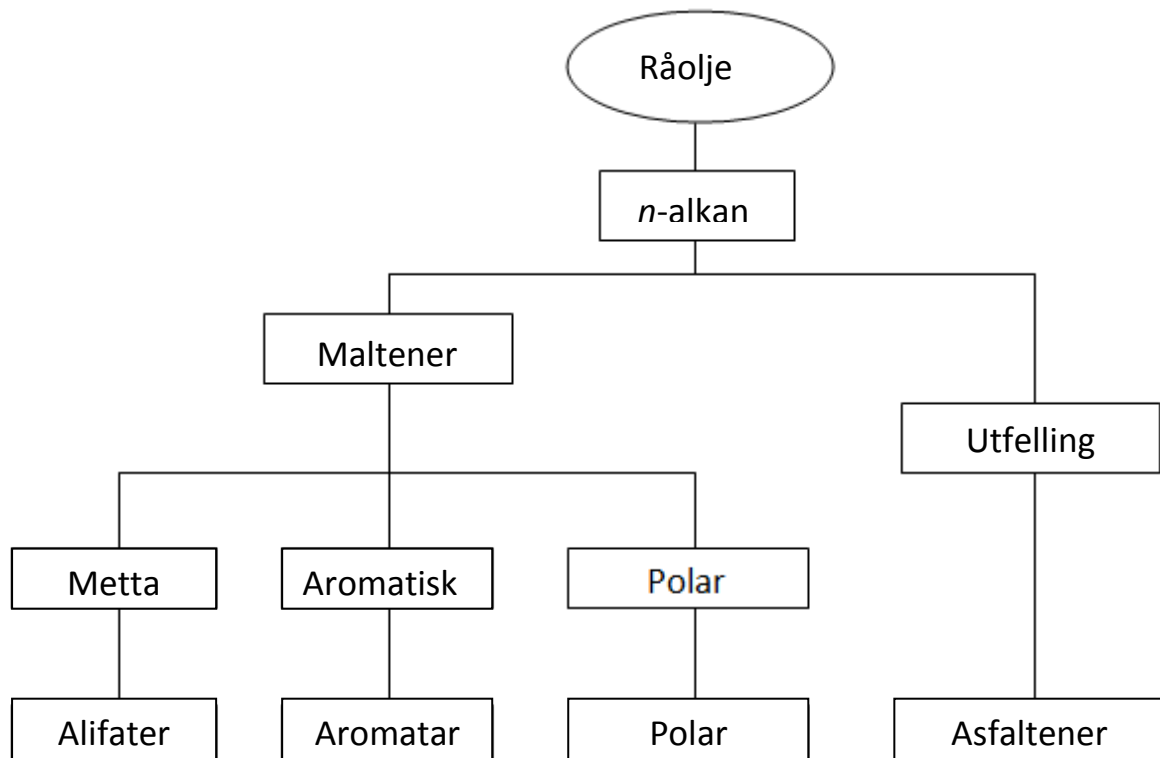
sambindingane i råolje kan delast opp på forskjellige måtar; ei grov inndeling kan vere parafinar, naftenar og aromatar. Ei meir vanleg inndeling er frå den såkalla SARA fraksjoneringa der SARA står for høvesvis Saturates, Aromatics, Resins og Asphaltenes. Dette er ein vanleg analysemetode ein ofte utfører på nye råoljer, der ein separerer olja i fire hovudgrupper basert på løysingsevne og polaritet for å finne ut kor mykje olja har av dei respektive gruppene. Asfaltenfraksjonen blir separert på grunnlag av løysingsevne. Dei tre andre fraksjonane blir separert ved normal-fase kromatografi på silikamateriale med løysemiddel av aukande polaritet. Det er viktig at asfaltenfraksjonen blir separert ut først då asfaltena kan øydeleggje silikamaterialet på kolonnen.

Metta hydrokarbon (saturates) er upolare hydrokarbon, utan dobbelbindingar, som inkluderer rettkjeda alkanar, forgreina (-iso) alkanar samt sykliske alkanar (naftenar). Andelen naften i ei råolje minkar vanlegvis med aukande molekylvekts-fraksjonar. Voks er også metta hydrokarbon, men blir ofte sett på som ein egen familie grunna storleiksintervallet ein finn dei i. Desse sambindingane finn ein ofte i størrelsesorden C_{20} - C_{40} og kan felle ut ved lave temperaturar og skape problem [16].

Aromatiske hydrokarbon fell inn i den gruppa som omhandlar derivat av benzen. Aromatar finn ein i all ubehandla petroleum, det vere seg enkle benzenderivat med alkylgrupper og sykloalkanar, eller større sambindingar som resiner og asfaltener. Den aromatiske gruppa innan SARA fraksjonering omhandlar berre upolare aromatar som ofte blir klassifisert som mono-, di-, eller tri-aromatar avhengig av kor mange benzenringar molekylet består av.

Resiner er ei veldig omdiskutert gruppe og er den nest tyngste i SARA fraksjonering etter asfaltener. Gruppa vert også omtala som NSO-fraksjonen eller polarfraksjonen. Resiner er store, polare og aromatiske sambindingar, men ikkje fullt så store som asfaltener. Ettersom dei har felles eigenskapar og likskapar med både aromatar og asfaltener må ein til tider kunne forvente overlapp. Den vanlegaste definisjonen seier at resiner er uløseleg i flytande propan, men løseleg i større *n*-alkanar. Men det blir framleis diskutert om dette er heilt riktig, for sjølv i *n*-pentan får ein utfelt litt ”ekstra” asfaltener samanlikna med bruk av *n*-heptan, og det er denne ekstra utfellinga enkelte meiner er dei tyngste og minst løselege resina [16, 17].

Asfaltener er som nemnt beslekta med resiner, men større og har generelt eit høgare innhald av heteroatom og spormetall. Asfaltener vil bli nærmare beskrive i kapittel 1.5. Under er det gitt ein figur av SARA fraksjonering samt ei samanlikning mellom SARA fraksjonane hos høvesvis råolje og bitumen i tabell 1.3.1.1.



Figur 1.3.1.1: Skjematisk framstilling av SARA fraksjonering. Figuren er tilpassa figur frå Aske [16].

Tabell 1.3.1.1: Samanlikning mellom SARA fraksjonar i råolje og bitumen [18].

Samanlikning SARA-fraksjonering		
	Råolje	Athabasca bitumen
Saturates	>30,0	15,0
Aromatics	>30,0	34,0
Resins	<20,0	34,0
Asphaltenes (C5)	<10,0	17,0

1.3.2 Samansetning og fraksjonering av bitumen

Bitumen skil seg frå råolje på forskjellige måtar. Den kanskje mest opplagte og synlige forskjellen er viskositeten. Medan mange råoljer har lav viskositet sjølv ved temperaturar under 0°C, må bitumen varmast opp til 60°C før den kan handsamast. Dette skuldast først og fremst storleiken på sambindingane i bitumen samt innhaldet av asfaltener. Bitumen inneheld få om ingen sambindingar med kokepunkt under 350°C og dei største sambindingane har kokepunkt tilsvarande atmosfærisk residu eller dei dekomponerer [2, 19].

Som vist over i tabell 1.3.1.1 så er det ein markant forskjell på samansetninga i råolja og bitumen. Det er spesielt stor skilnad mellom dei metta parafinane og asfalteninnhaldet. Dette endrar ein på i industrien i diverse prosessar kjend som "upgrading" (oppgradering), slik at ein får mest mogleg verdi ut av bitumen. Upgrading består av hovudsakleg to prosessar. Den første prosessen er "hydrocracking" der ein ved hjelp av varme og tilførsel av hydrogen under høgt trykk bryt ned store molekyl i bitumen til mindre molekyl som er betre å handsama. Enkelte operatørar brukar også ein metode som heiter "coking" der ein fjernar litt av karbonet i bitumen slik at ein ender opp med lette hydrokarbon og koks [12, 19].

Den andre prosessen som blir anvendt er kalla "hydrogenering". Her tilfører ein hydrogen under høgt trykk og med katalysator til stades for å stabilisere dei mindre hydrokarbona etter den første prosessen, samt fjerne heteroatom som svovel og nitrogen. Metaller blir fjerna samstundes ved hjelp av andre småprosessar. Produkta ein ender opp med etter "upgrading" er hovudsakleg nafta, parafin og gassolje som anten kan bli selt kvar for seg eller ein kan blande dei og få ei syntetisk råolje med ein API på over 31° [12]. Ei samansetning av ei generell råolje og Athabasca bitumen er gitt på neste side i høvesvis tabell 1.3.2.1 og tabell 1.3.2.2.

Tabell 1.3.2.1: Kjemisk samansetning av råolje [18].

Samansetning råolje	
Element	wt%
Karbon (C)	86
Hydrogen (H)	13,5
Nitrogen (N)	0,2
Oksygen (O)	<0,5
Svovel (S)	<2,0
Nikkel (ppm)	<10,0
Vanadium (ppm)	<10,0

Tabell 1.3.2.2: Kjemisk samansetning av Athabasca Bitumen [18].

Samansetning Athabasca bitumen	
element	wt%
Karbon (C)	83
Hydrogen (H)	10,6
Nitrogen (N)	0,5
Oksygen (O)	0,9
Svovel (S)	4,9
Nikkel (ppm)	250
Vanadium (ppm)	100

1.4 Utvinning av petroleum

1.4.1 Utvinning av råolje

Produksjon av råolje byrjar først med å klargjere ein brønn. Dette blir gjort ved å installere stålrør i borehola ned til brønnten som blir støpt fast med sement for å forhindre at vatn og stein kjem inn. Deretter kan ein opne enden av stålrøret slik at det første av tre utvinningstrinn kan byrje [20].

- **Primær utvinning**

Under den primære utvinninga bruker ein reservoaret sitt trykk for å få ut olja. Med denne metoden kan ein få ut 5 - 10% av olja i reservoaret [21]. Det er forskjellige mekanismar i reservoaret som skapar det naturlege trykket. Nokre av dei vanlegaste mekanismane er vatn som presser olje og gass oppover i reservoaret, gasshaldig olje som utvidar seg etter kvart som trykket minkar samt ekspansjon av sjølve gassfasen i reservoaret, og ”gravity

drainage” skapt av olja frå øvre del av reservoaret som presser nedover til nedre del kor brønnhovuda er lokalisert [20, 22].

- **Sekundær utvinning**

Etter kvart vil det indre trykket i ein brønn minske og oljeutvinninga reduserast. På dette stadiet må ein tilføre energi til systemet for å få ut den resterande olja og dette kallast sekundær utvinning. Den vanlegaste mekanismen ein nyttar seg av er injeksjon av anten vatn eller gass som vil skape eit overtrykk. Med sekundær utvinning kan ein få ut 25 – 30% ekstra etter at primær utvinning er fullført [20, 22].

- **Tertiær utvinning**

Det siste utvinningstrinnet vert berre brukt i store reservoar og viss det er økonomiske gevinstar i biletet. Etter primær og sekundær utvinning er framleis meir enn 60% av den opphavlige råolja i reservoaret. Dette er den olja som er for tung eller viskøs til å bli utvinna med primære eller sekundære metodar. Difor må ein ofte ta i bruk meir kostbare metodar som ofte involverer varme [20]. Dette kan vere metodar som damp injeksjon, ”fire-flooding” eller bruk av surfaktantar [21, 22]. Nokre av desse metodane blir beskrevet i meir detalj i avsnitt 1.4.2 som omhandlar utvinning av bitumen.

1.4.2 Utvinning av bitumen

Utvinning av bitumen skjer vanlegvis med tertiær utvinning da bitumen frå oljesand er for viskøs og tung til å kunne utvinnast med primære og sekundære metodar. Det finst forskjellige metodar som kan brukast for *in-situ* utvinning viss oljesanden ligg for djupt til å bli tatt ut ved hjelp av gruvedrift, noko som er tilfelle for 80% av Canadas oljesand. Under er dei tre vanlegaste typane av *in-situ* metodar beskrive.

- **Termiske metodar**

Av termiske metodar er syklisk dampstimulering som er ein trestegs prosess beståande av damp injeksjon, fukting, og produksjon, ein kjent og godt brukt metode. Ein bruker også forbrenningsmetodar der ein injiserer store mengder gass og oksygen ned i reservoaret som ein set fyr på. Dette fører til at litt av olja/bitumen i reservoaret brenn opp, men det varmar samstundes resten av reservoaret slik at olja flyt lettare til produksjonsbrønnen [20, 22]. Innan termiske metodar er det generelt to metodar som skil seg ut, SAGD og ES-SAGD. Desse metodane samt den kjemiske metoden VAPEX er betre forklart under punktet fysiske metodar.

- **Kjemiske metodar**

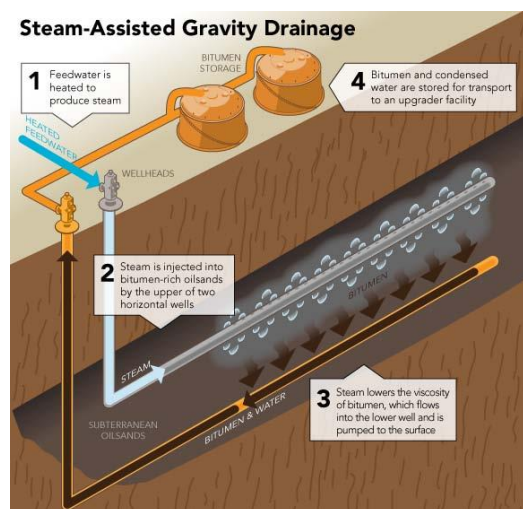
Kjemiske metodar brukt til utvinning er som oftast basert på ”flooding” altså metting av væske i reservoaret. Til dette bruker ein forskjellige væsker. Polymer metting er metting med vatn som er tilsett organiske polymerar som sørgjer for å løyse opp olje og bitumen

som har blitt adsorbent av poreveggene i reservoaret. Surfaktant-metning er ein mykje meir effektiv metode for å utvinne spesielt tung og medium tung olje som bitumen, men den er til gjengjeld veldig kostbar og krev ein del laboratorium testing for at metoden skal bli så effektiv som mogleg [20]. I reservoar kjend for å ha relativt sure oljer bruker ein av og til alkalisk metning, vatn blanda med natriumhydroksid eller natriumkarbonat som aukar pH'en i reservoaret og som reagerer med enkelte forbindingar i olja på ein slik måte at grenseflatespenninga blir redusert, fuktingsgraden blir endra eller at det blir danna ein emulsjon som gjer at utvinninga blir meir effektiv [20, 23].

- **Fysiske metodar**

I motsetnad til dei kjemiske metodane som anten reagerer med olja eller endrar dei fysiske eigenskapane, tar fysiske metodar for seg forflytning av olja ved hjelp av forskjellige kjemikalium og høgt trykk. Desse kjemikalia er under så høgt trykk at sjølv dei som til vanleg er i gassform blir flytande. Dette saman med det høge trykket gjer at dei vert blanda med olja slik at den er lettare å flytte. Her har ein mange alternativ å velje mellom; kondensert petroleumsgass, karbondioksid, flytande naturgass (LNG) og forskjellige alkoholar er blant dei mest brukte. Men denne metoden er heller ikkje heilt utan problem. Endrar ein samansetninga og forholda i olja for mykje kan ein få utfelling av voks, eller i verste fall asfaltener som tettar porene i reservoaret og motverkar heile prosessen. For bitumen i oljesand kan dei fysiske metodane vere litt vanskelege ettersom bitumen ofte må varmast opp for å bli permeabel nok til å bli blanda under høgt trykk med forskjellige væsker [20, 23].

Steam-assisted gravity drainage (SAGD) er nok den mest kjente og brukte av dei termiske metodane. I denne prosessen blir det bora to horisontale brønningar, den eine ca. 4 – 6 meter over den andre. I den øvste brønningen blir det pumpa ut store mengder damp som varmar opp oljesanden og gjer bitumen flytande. Bitumen flyt deretter nedover til den nedste brønningen kor den blir tatt opp og frakta til overflata. Så snart den har kome opp frå reservoaret blir den vanlegvis fortynna før den blir frakta i røyr til eit prosessanlegg [22]. Prosessen er vist i figur 1.4.2.1 under.



Figur 1.4.2.1: Produksjon av Athabasca bitumen ved bruk av SAGD [24].

Det er diverre også negative sider ved denne metoden. Det blir for det første brukt store mengder vatn for å kunne produsere nok damp til prosessen. På dei største SAGD-anlegga er vassforbruket 20 gongar så høgt som ved produksjon av konvensjonell råolje. Til samanlikning er vassforbruket ved open pit mining (dagbrudd) mykje høgare og ved dei største gruvane er det så høgt at det blir danna menneskelagde innsjøar så store at dei kan bli sett frå verdsrommet. Oljesandprosjekta i Canada brukar dobbelt så mykje vatn som byen Calgary brukar kvart år, men dei blir stadig meir effektive. På enkelte av SAGD-anlegga bruker ein no "berre" to fat med vatn i form av damp for kvart fat av bitumen ein får ut. På den måten har SAGD-metoden blitt meir populær fordi den skadar ikkje miljøet like mykje og skapar ikkje dei enorme innsjøane. I dag blir opptil 90% av vatnet resirkulert og brukt på nytt før det blir reinsa og sleppt ut. Faktisk er mesteparten av SAGD-anlegget som ligg over bakken knytte til vassreinsing [24-26].

Også bruken av naturgass er eit problem ved bruk av SAGD. Produksjon av oljesand brukar så mykje naturgass kvar dag at det kunne varma opp 3 millionar husstandar. Dette skapar igjen økte CO₂ utslepp i tillegg til det oljesanden i seg sjølv bringar med seg. SAGD skapar heldigvis ikkje dei store arra i naturen som open pit mining (dagbrudd) gjer, og etter avslutta produksjon, er planen å leggje mykje av vegetasjonen som blei fjerna tilbake kor den kom frå slik at områda kan bli brukt som beitemark [24, 27].

Frå SAGD har det også blitt utvikla liknande metodar men som bruker delvis eller berre løysemiddel, høvesvis ES-SAGD (Expanding Solvent-SAGD) og VAPEX (Vapor Extraction). ES-SAGD er ein metode kor ein tilfører litt løysemiddel saman med dampen slik at ein får ein reduksjon i viskositet samstundes som oljesanden blir varma opp [28]. Ekstraksjon med 4.0 – 7.4 vol% *n*-heksan i dampen viste til ei 30% betring i utvinning av bitumen. I eit 2D-forsøk blei ein bestemt type bitumen analysert både før og etter ekstraksjon med ES-SAGD for å kunne samanlikne SARA-fraksjonane. Det viste seg at mengda av asfaltener i bitumen blei redusert frå 17.6 til 10.8 wt% ved bruk av løysemiddel i dampen samanlikna med ekstraksjon med berre damp [29]. Det viser seg difor at det kan felles ut asfaltener i reservoaret med denne metoden sjølv om det eigentleg ikkje skal skje. Det kan bety potensielle problem viss utfellinga blir så stor at porene i reservoaret vert tetta igjen og permeabiliteten minkar, men kan også vere ein fordel under kontrollerte forhold ved at ein oppnår *in-situ* "upgrading".

VAPEX-metoden bruker i motsetning til ES-SAGD berre løysemiddel og ikkje vassdamp i utvinningsprosessen. Denne metoden har ein del fordelar samanlikna med dei termiske metodane. For det første fører denne metoden til lågare kostnader fordi ein slepp å bruke energi på oppvarming. Løysemiddelet blir løyst i bitumen utan at den blir varma opp. Likevel blir bitumen minst like flytande som ved dei termiske metodane, og den blir enklare å pumpe opp til overflata. For det andre er den meir skånsam mot miljøet samstundes som ein får *in-situ* "upgrading" ved at ein får asfaltenufelling som blir igjen i reservoaret, men i noko større grad enn ved ES-SAGD.

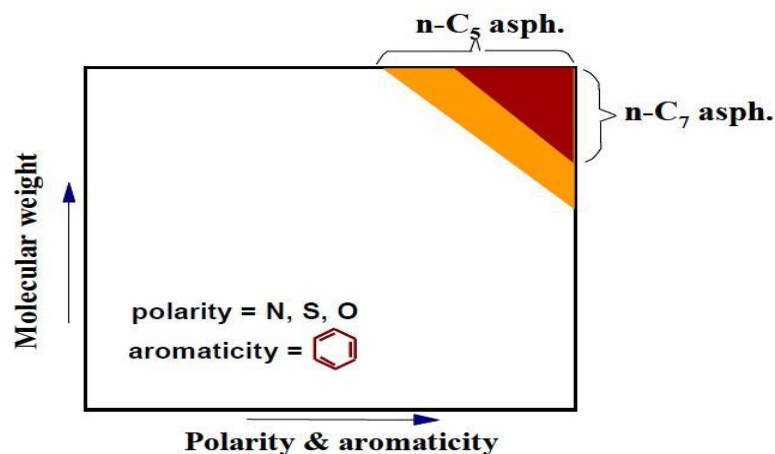
Ulempa med denne metoden er som nemnt asfaltenutfelling. Litt utfelling vil ein alltid få, men ved bruk av for store mengder løysemiddel, som ofte er ein n -alkan i form av etan, propan eller n -butan, vil det føre til ustabilitet for asfaltene som kan felle ut i så store mengder at reservoarporene vert tetta igjen [30]. Eit anna potensielt problem kan vere val av løysemiddel. Løysemiddelet oppnår maksimal effekt rett ved dråpepunktsgrensa, difor må ein vere sikker på at reservoartrykket ikkje er høgare enn dråpepunktsgrensa til løysemiddelet. Viss løysemiddelet blir flytande i reservoaret ender ein opp med å bytte ut olja med løysemiddel, noko som ikkje er særlig økonomisk [31]. Både ES-SAGD og VAPEX fungerer ved same tekniske prinsipp som SAGD vist i figur 1.4.2.1.

1.5 Asfaltener

1.5.1 Fagleg definisjon

Definisjonar av asfaltener er basert på metoden brukt for å felle dei ut, og ikkje fysiske eller kjemiske eigenskapar som ved så mange andre sambindingar i olje. Begrepet asfalten blei først omtalt av J. B. Boussingault i 1837 då han beskreiv residuen han satt igjen med etter å ha destillert bitumen. Boussingault definerte asfaltener som uløyseleg i alkohol, men løyseleg i terpentin [32]. Meir vanleg er definisjonen av asfaltener som den delen av ei råolje som er (1) uløyseleg i n -pentan eller n -heptan ved ei fortykning på 40 delar n -alkan til 1 del råolje, og (2) løyser seg igjen i toluen [33]. Denne definisjonen går også litt djupare ned i materien der enkelte skil mellom asfaltener og resiner. Når ein feller ut asfaltener med n -pentan, får ein nemleg meir utfelt materiale enn om ein feller ut med n -heptan, og det er denne forskjellen i utfelt materiale som av og til vert omtala som resiner og ikkje asfaltener. Denne diskusjonen har vart lenge og det er diverre ikkje noko konkret definisjon eller skilnad på desse to [33]. Den vanlegaste skilnaden ein viser til er at resiner er mindre enn asfaltener, og dei inneheld ikkje nødvendigvis like mykje heteroatom og er difor litt mindre polar.

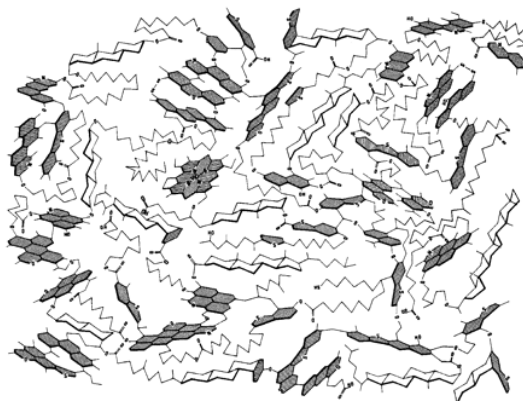
Grunnen til at asfaltener ikkje har ein definisjon basert på kjemiske eigenskapar er fordi asfaltener ikkje er ein spesifikk familie av kjemikalie som for eksempel feittsyrer eller alkoholar som begge har funksjonelle grupper til felles. Det einaste asfaltener har til felles er at dei er aromatiske, relativt polare og store molekyl. Under er det gitt eit ”Long diagram” som syner i kva ende av skalaen ein finn asfaltener når det kjem til høvesvis molekylmasse, polaritet og aromatisitet. Diagrammet syner også at ein får ei litt høgare utfelling med n -pentan enn n -heptan.



Figur 1.4.1.1: "Long Diagram" syner at asfaltenfraksjonen er høgast i vekt, aromatisitet og polaritet av sambindingane i råolje [34].

1.5.2 Opphav

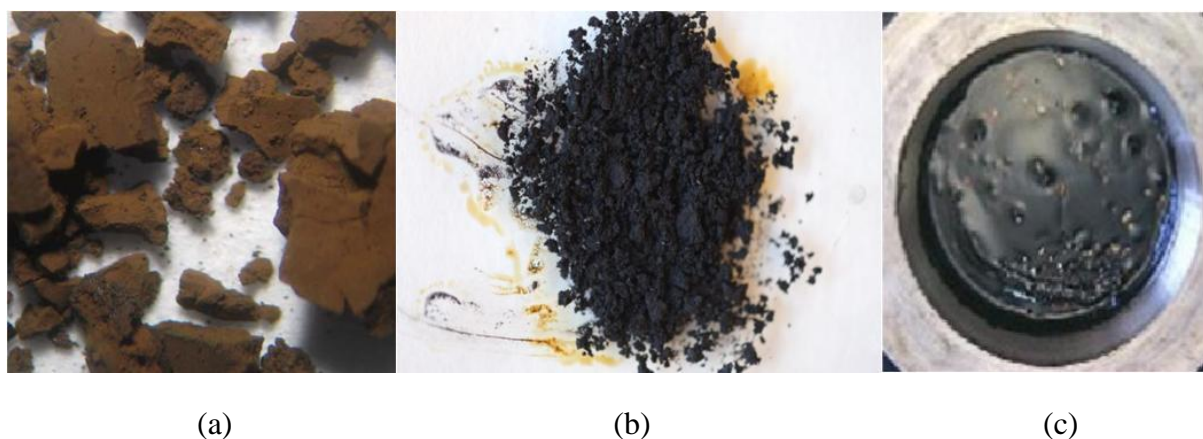
Asfaltener blir på same måte som andre delar av olje danna ved nedbryting av kerogen. Grunna asfaltener sin storleik samt deira relativt like struktur med kerogen, ser ein på asfaltener som kjemisk endra fragment av kerogen frigjort under diagenese og metagenese, som lar seg løyse i enkelte løysemiddel. På same måte som at alt kerogen ikkje er identisk, men er forskjellig frå kva kjeldebergart og avsetningsmateriale det stammar frå, så er heller ikkje alle asfaltener like [14]. Samansetninga av asfaltener reflekterer faktorar som opphav, miljø og utfellingsmetode, og difor kan asfaltener frå forskjellige oljer vere veldig forskjellig i både storleik, struktur og utsjånad [2]. Asfaltener felt ut frå forskjellige oljer kan vise til forskjellige fysikalske og kjemiske forhold under migrasjonen frå kjeldebergart til reservoar, forskjell i biologisk avsetning samt forskjellar i avsetningsmiljøet. Innhaldet av spormetalla vanadium og nikkell reflekterer dei respektive pH og Eh- (reduksjonspotensiale) tilhøva i kjeldebergarten sedimenta blei avsett i [35]. Under syner figur 1.5.2.1 ein struktur av kerogen ved byrjinga av diagenese. Dei mørkegrå områda er aromatiske.



Figur 1.5.2.1: Teoretisk struktur av kerogen ved diagenese [36].

1.5.3 Storleik, form og struktur

På laboratoriet vert asfaltener felt ut ved andre metodar enn i reservoar og prosessanlegg. Det er fordi det ofte er for dyrt og vanskeleg å gjenskape dei fysiske og kjemiske forholda som trykk, temperatur og væskesamansetning som ein finn i reservoar og oljerørleidningar [36]. Difor blir asfaltena ein får utfelt på laboratoriet ikkje heilt lik dei som blir utfelt i industrien under produksjon og transport, eller i reservoar. Likevel er det mykje nyttig informasjon ein kan få ut av dei utfelte asfaltena. Den felles grunnstrukturen til asfaltena, med eitt eller fleire polysykliske aromatiske senter, er framleis lik og heteroatomnivået er stort sett uendra. Det som ofte er forskjellig er form og farge. Fargen avhenger ofte av flokkulanten som skapar utfelling og av og til temperatur, medan forma eller ”stickyness” ofte avheng av dei fysiske prosessane involvert som trykk [33]. Under er det gitt tre bilete av asfaltener felt ut med tre forskjellige metodar.



Figur 1.5.3.1: Asfaltener felt ut med tre forskjellige metodar: (a) Asfaltener felt ut med *n*-pentan, (b) Asfaltener felt ut med *n*-heptan, (c) Asfaltener felt ut med flytande CO₂ [33].

Som figur 1.5.3.1 syner kan asfaltener sjå veldig forskjellig ut avhengig av kva metode/flokkulant som har blitt brukt for å få utfelling. Også kva form dei har er forskjellig. Medan asfaltener felt ut med *n*-heptan er som pulveraktig sot, så er asfaltener felt ut med *n*-pentan meir ”leireaktig” og har ein annan farge. Asfaltener felt ut med flytande CO₂ eller andre gassar blir ikkje til pulver i heile tatt, men er nærmast seig og plastikkaktig. Dette kan skuldast manglande vasking av asfaltena ettersom vasking med ein flokkulant som helst vil vere i gassfase kan vere problematisk.

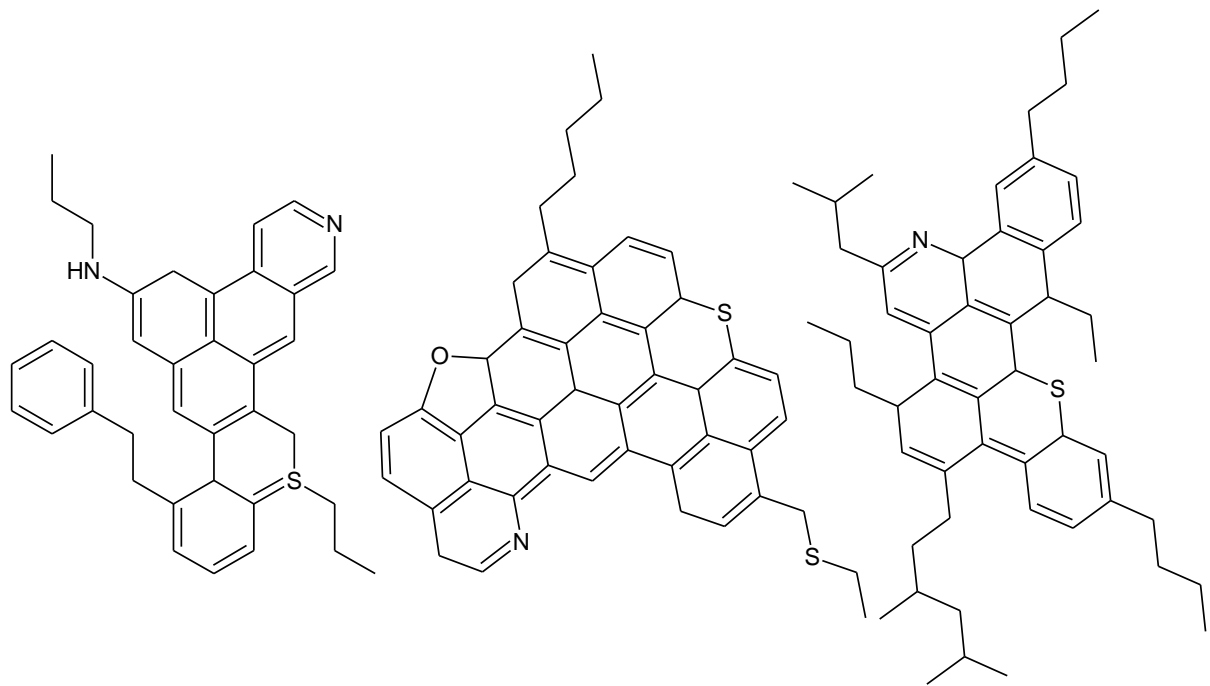
Strukturen til asfaltener blir studert ved hjelp av forskjellige analysemetodar. Kjernemagnetisk resonans NMR spektroskopi blir brukt for å finne forholdet mellom aromatisk område og alifatisk område både for ¹H og ¹³C. Problemet med ¹³C NMR på asfaltener er deira komplekse struktur og det store mangfaldet i strukturar. Difor må ein ofte bruke høgfelts NMR instrument for å få eit bra spektrum. Den komplekse strukturen sørgjer også for at det er ein del kvartenære karbon som har ei nokså lang relaksjonstid (T₁) noko som fører til at forsøka varer ofte veldig lenge [37]. Grunna det store

mangfaldet i strukturar finst det også mange forskjellige kvartenære karbonatom med små forskjellar i kjemisk og magnetisk miljø. Difor blir spektra av asfaltener ofte vanskelege å tolke med låg intensitet og breie toppar.

Å finne eksakt storleik på asfaltener har vore eit problem grunna deira tendens til å aggregere ved veldig låge konsentrasjonar. Asfaltener er ei kompleks blanding av sambindingar på same måte som råolje fordi dei finst i mange storleikar. Difor er ein ofte ute etter å finne kva storleikar som er mest representert. Eksklusjonskromatografi (GPC) blir ofte brukt til å finne størrelsesorden på forskjellige sambindingar, men på asfaltener er det ikkje fullt så enkelt. I GPC bruker ein ofte standardar av polymerar som polystyren som er veldig forskjellig i molekylstruktur samanlikna med asfaltener. Samstundes kjem problemet med aggregering inn i biletet. Forklaring på mekanismene rundt aggregering er vist i kap 1.5.4 under punktet Stabilitet i råolje, og med figur 1.5.4.2. Difor skal ein vere litt kritisk til resultatane frå slike målingar. Ein får heller ikkje noko informasjon om strukturen på asfaltenera som blir kjørt igjennom, men ein får i det minste eit anslag på kor stort sprang det er mellom dei minste og største strukturane i løysinga ved å sjå på breidda av toppen i kromatogrammet [38].

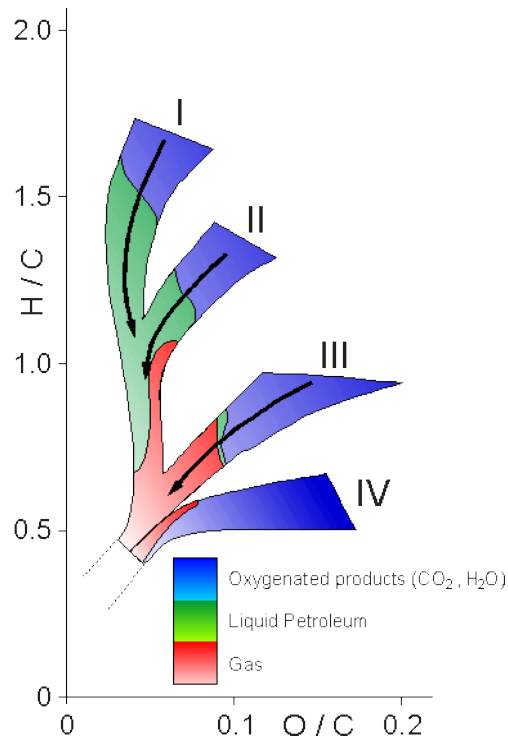
Pyrolyse med gasskromatografisk separasjon og massespektrometrisk deteksjon (Pyro-GC-MS) har vore brukt til å studere strukturen og til dels finne molekylmassen på asfaltener. Pyrolyse som er termisk krakking av molekyl i ein inert gass, syner at asfaltener er bygd opp av mange mindre fragmenter som aromatiske partiar på 1-4 ringer, sykloalkan, og ein del lange alifatiske kjedar, opp til C_{30} [16, 39, 40]. Sjølve kjerna på store asfaltenmolekyl kan bestå av 1-7 aromatiske ringar, medan mindre grupper er festa til kjerna via bruker av rettkjeda alifatar, noko som gjer at asfaltener har eit enormt mangfald når det kjem til moglege strukturar [39, 40].

Asfaltener er ikkje berre nokre av dei største strukturane i olje, men også dei tyngste i form av tettheit. Grunna strukturen deira har dei eit relativt lågt hydrogeninnhald (4,8 - 8%) samanlikna med bitumen (9 - 11%) [39], og det låge hydrogeninnhaldet ser ein av strukturane gitt under i figur 1.5.3.2. Mesteparten av hydrogenet kjem frå dei alifatiske sidegruppene som ein kan sjå ved hjelp av NMR da denne metoden kan vise forskjell på alifatisk og aromatisk hydrogen. Dette gjev asfaltener ein tettheit på 1100-1200 g/cm^3 samanlikna med 1000 g/cm^3 for bitumen [1]. Konsentrasjonen av nikkell, vanadium, svovel og oksygen er også høgast i asfaltener samanlikna med bitumen, noko som bidrar til å auke tettheiten deira ytterligare [16, 40]. På neste side er det gitt nokre teoretiske strukturar av asfaltener, og som ein kan sjå av figurane er dei fragment av kerogen vist i figur 1.5.2.1.



Figur 1.5.3.2: Tre teoretiske molekylstrukturar av asfalten.

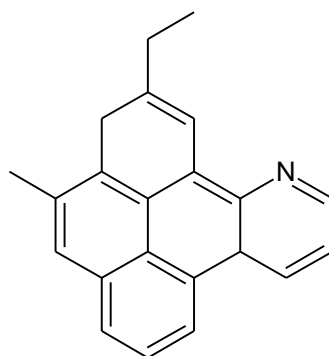
Som nemnt under punkt 1.5.2 så kan storleiken på asfaltener variere avhengig av opphavet deira. Asfaltener frå kull er mindre enn asfaltener frå råolje, og årsaka ligg i oppbyggnaden av kerogenet som olje og kull stammar frå. Det finst hovudsakeleg tre forskjellige typar kerogen; Labile, Refractory og Inert [41]. Klassifiseringa er basert på H/C og O/C forholda der labile, også kalla *type 1* har mykje alifatiske kjedar, og dermed eit relativt høgt H/C forhold og er godt eigna for danning av olje og gass. Refractory, *type 2*, har meir aromatiske og naftenske ringar og er litt mindre eigna for danning av olje og gass enn *type 1*, men fortsatt veldig viktig. *Type 2* har oppstått for det meste av marine livsformar. Den siste typen kerogen, *type 3*, eller inert består for det meste av kondenserte polyaromatar og har eit relativt høgt O/C forhold samanlikna med dei to andre typane. Oljepotensialet er lågt og mesteparten av *type 3* blir omgjort til grafitt eller annan karbon residu [41]. Det finst også ein *type 4* kerogen. Denne typen har eit nokså lågt H/C forhold og eit relativt høgt O/C forhold. Dette fører til at nedbrytinga av denne typen som oftast gjer frå seg oksygenerte produkt som H₂O og CO₂ i staden for petroleum. Difor blir ikkje alltid denne typen nemnt. Under er det gitt ein figur av eit Van Krevelen diagram som viser dei forskjellige typane kerogen.



Figur 1.5.3.3: Van Krevelen Diagram som syner forskjellige typar kerogen [42].

Som ein ser av Van Krevelen diagrammet ovanfor, så er det stor forskjell mellom dei forskjellige typane av kerogen. Asfaltener frå olje har veldig ofte lange alifatiske kjedar festa til den aromatiske grunnstrukturen og dei er generelt store, med ei gjennomsnittsvekt på 750 – 1000 g/mol [32]. Desse oppstår generelt av *type 1* og *type 2* kerogen, altså saman med olja, medan kull har sitt opphav i *type 3* kerogen. Kull består for det meste av karbon med veldig lite hydrogen samanlikna med olje. Difor har også asfaltene frå kull mykje mindre alifatiske kjedar, og er dermed også mindre i storleik og molekylmasse. Asfaltene frå kull har i gjennomsnitt ei molekylmasse på 400 – 500 g/mol, og er ca 1,4 nm i storleik samanlikna med asfaltener frå olje som 2 – 5 nm [17, 32].

Ein av grunnane til at asfaltener frå kull er mindre enn dei frå olje er mangelen på lange alifatiske kjedar. For at asfaltene frå kull skal kunne bli karakterisert som asfaltener må dei oppretthalde definisjonen, som lyder; ”uløyseleg i *n*-heptan, men løyseleg i toluen”. Når dei alifatiske sidekjedene blir mindre, blir også dei fråstøytande kreftene mindre. For at molekyla ikkje skal aggregere saman sjølv i toluen må også dei tiltrekkjande Van der Waals kreftene bli mindre og det skjer ved at den aromatiske strukturen i kvart molekyl blir mindre [17]. På neste side er det gitt ein tenkt figur av asfaltene frå kull som er noko mindre enn molekyla av asfaltener frå olje vist i figur 1.5.3.2.



Figur 1.5.3.4: Teoretisk figur av asfalten frå kull

1.5.4 Stabilitet

Asfaltener skapar ikkje problem før dei feller ut, og det kan skje på mange forskjellige stadium. I reservoaret kan store trykkendingar eller tilførsel av lette alkanar føre til utfelling. I transportrøyr er det ofte blanding av forskjellige oljer som fører til ei ustabil blanding for asfaltener, medan det i eit prosessanlegg ofte er blanding og høge temperaturar som sørgjer for utfelling eller fouling [43]. Om ei olje skapar problem eller ikkje er ikkje relatert til oljas innhald av asfaltener. Som oftast er det dei lettaste oljene med veldig lågt asfalteninnhald som skapar problem. Det er ikkje nødvendigvis asfaltenfraksjonen sin stabilitet som betyr mest, men kor god løysingsevne resten av olja har for asfaltener. Tunge oljer har som oftast eit høgare innhald av resiner og andre aromatiske og polare sambindingar som verkar stabiliserande for asfaltener, medan lettare oljer og kondensat består for det mest av parafinar som har dårlig løysingsevne for asfaltener [32, 33].

- **Reservoaret**

I reservoaret kan utfelling av asfaltener skape store og nesten irreversible problem. I reservoaret antar ein at asfaltener er løyst som aggregat. Tidlegare antok ein at asfaltener også kunne løyse seg som miceller, men i dei siste åra har ein gått vekk frå micelleterminologien. Aggregata kan byrja å flokkulere saman ved store trykkendingar til nanocluster (makroaggregater) slik at ein får utfelling. Trykkending kan føre til at lettare gasskomponentar i olja utvidar seg, noko som gjer dei eit høgare molart volum i olja. Dette fører til dårlegare løyseevne for asfaltena og ein får utfelling. Også utvinningsmetodar der ein pumper store mengder lette n -alkanar ned i reservoaret for å ”flushe” ut olja kan skape problem for stabiliteten. Denne metoden er kjent som lift gas, og er delvis beskrive i punkt 1.4.2 under fysiske metodar. Det som skjer under denne prosessen er at store mengder gass blir brukt for å presse olja ut av reservoaret og i denne prosessen kan resiner bli fjerna frå løysinga. Dette fører til dårlegare løysingsevne for asfaltena og sjansen for utfelling aukar. På den annen side aukar lift gas hastigheita på olja gjennom reservoaret slik at det blir vanskelegare for asfaltena å sette seg på poreveggane [44].

Grunnen til at utfelling i reservoaret kan vere problematisk er at asfaltene tettast igjen porene i reservoarbergarten slik at permeabiliteten blir dårlegare og oljeutvinninga blir redusert. Asfaltene kan også endre overflateeigenskapane til oljereservoaret slik som fuktingsgrad, noko som har mykje å seie for utvinningspotensialet. Asfaltener er også kjent for å stabilisere olje/vann emulsjonar noko som fører til problem seinare når emulsjonen skal separerast [32].

- **Transport**

Under transport av olje er det som oftast miksing av forskjellige oljer som er årsaka til utfelling. Temperatur kan også ha ein effekt, spesielt låge temperaturar viss røyrleidningen ligg langs havbotn. Temperatur har vanlegvis ikkje så stor effekt for asfaltener, men låg temperatur kan få voks til å felle ut, som igjen kan initiere asfaltenutfelling [43]. Ei olje kan vere stabil for seg sjølv, men så snart den blir blanda saman med ei annan olje kan den nye blandinga bli ustabil for asfaltener. Dette er viktig å undersøkje på førehand for å unngå potensielle store og omfattande problem. Over tid kan ei ustabil olje avsette nok asfaltener til at røyrleidningen tettes totalt, og det er dyrt og vanskeleg å reparere. Er det framleis litt gjennomstrøyming i røyrret kan ein bruke lette aromatar som løysemiddel for å fjerne asfaltene, men ein treng store mengder og det er dyrt. I verst tenkelege tilfelle må ein erstatte den tette røyrleidningen med ein ny [32]. Under er det gitt ein figur på avsetningar i røyr.



Figur 1.5.4.1: Asfalten-avsetjing i røyrleidning [43].

- **Prosessanlegg**

I eit prosessanlegg er det mange plasser ein kan få utfelling, og nokre er meir kritiske enn andre som fouling på varmevekslarar, utfelling i separatorar eller i verste fall tiltetting av katalysatorar. Fouling på varmevekslarar fører til lågare effektivitet fordi ein må bruke meir energi for å få den varmegangen ein vil ha. Samstundes må produksjonen periodevis stoppast fordi fjerning av asfaltener er naudsynt. Det same gjeld for separatorar som også tidvis kan tettast med asfaltener. Separatorane er elektrostatiske filter som filtrerer ut katalysatorpartiklar frå katalysatoren som føl med olja. Desse kan til tider tettast av

asfaltener, noko som fører til betraktelig redusert kapasitet for raffineriet og kan skape problem andre plassar i prosessanlegget [43].

Også sjølve katalysatoren som står for katalytisk krakking er utsett for aggregerte asfaltener. Så å seie alle oljeraffineri har ein katalytisk krakker som aukar mengda ”bensin” sambindingar ein får frå råolje. Fordelen med katalytisk krakking er at det blir danna fleire forgreina alkanar og aromatar, noko som forbetrar kvaliteten og oktantalet på bensinen samanlikna med bensin frå vanleg termisk krakking. Ulempa er asfaltener evne til å adsorbere til katalysatorens overflate, samt kostnaden til katalysatoren. Ein katalysator i dagens prosessanlegg får raskt ein prislapp på over 100 millionar kroner. Difor er det utruleg viktig å sørge for at levetida blir så lang som mogleg. Ved katalytisk krakking må alt av asfaltener, og det aller meste av heteroatom samt spormetall separerast frå olja/bitumen på førehand, for å unngå adsorpsjon på overflata av katalysatoren, samt korrosjon og deaktivering [45]. Svovel og nitrogen har ei evne til å deaktivere overflata på katalysatoren, oksygen skapar korrosive sambindingar og nikkel, vanadium og jern tettar igjen katalysatoren ved høge temperaturar. Vanadium har også ein øydeleggjande effekt på eksosventilar i forbrenningsmotorar, som gjer det desto viktigare å få fjerna slike sambindingar frå produktlinja. Ved katalytisk krakking av gassolje har ein katalysator ei typisk levetid på 3 år, medan for krakking av bitumen reduserast dette til ca. 1 år [46].

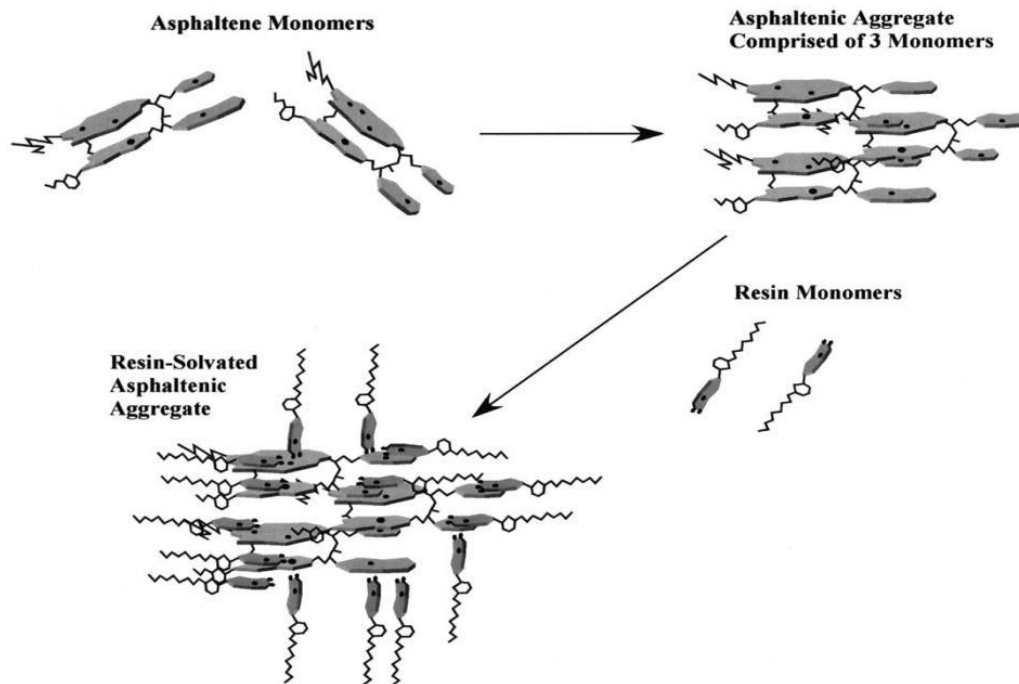
- **Stabilitet i olje**

Så lenge det oppretthaldes eit viss forhold mellom dei forskjellige SARA fraksjonane i olja, vil olja opptre som ei stabil løysing [1]. I dei aller fleste oljer vil asfaltener vere dispersert som aggregat grunna deira låge aggregeringskonsentrasjon (150 mg/l) [1, 32, 47]. Og det er nettopp asfaltener evne til å danna aggregat som er eitt av deira mest karakteristiske trekk, og som gjer dei så interessant for forskarar. I litteraturen er det mange teoriar om korleis ein skal behandle slike system og forklare stabiliteten. Enkelte meiner at den beste måten å sjå det på er som eit kolloidalt system der resiner og asfaltener er den disperse fasen [48]. Asfaltener blir sett på som fleire lag/flak av monomerer med resiner rundt som fungerer som surfaktanter og stabiliserer suspensjonen. I sjølve asfaltenaggregatet er det Van der Waals bindingar som held monomerane saman, medan mellom monomerane og resina er det for det meste hydrogenbindingar og polare bindingar [49].

Kor stor rolle resiner har for stabiliteten til asfaltener i løysing har lenge vore kontroversiell, og varierer også ut frå kva definisjon ein bruker for resiner[49]. Det er først i dei siste åra at forskning har vist rolla resiner har for stabiliteten til asfaltenaggregat, samt storleiken dei får i løysing. Det er nemleg blitt vist at dess meir resiner det er i ei olje, dess mindre blir asfaltenaggregata. Samstundes aukar også CNAC (Critical Nanoaggregate Concentration) for asfaltena [47]. Det har i nesten 30 år vore kjent at viss ei olje blir tilsett resiner så vil dette stabilisere asfaltena i løysing, men det er først i dei seinare åra at forskning, og då spesielt forsøk gjort av E. Rogel [47], har synt at denne

forbetringa i stabilitet skuldast ein auke i CNAC, samt mindre aggregat av asfaltener, noko som forhindrar utfelling.

Sjølv om alle detaljer rundt resin-asfalten interaksjonar enno ikkje er fullt ut forstått, meiner mange at løyndomen bak dei nye "eigenskapane" til asfaltener ved auka resin konsentrasjon kjem som følgje av at resina ikkje berre adsorberast på overflata til nanoaggregata av asfaltena, men er også direkte involvert i sjølve oppbygginga til nanoaggregata [40, 47-49]. Modellen som er tenkt her ser på nanoaggregata som plane, aromatiske kjerner som er stabla oppå kvarandre, med alifatiske kjedar som omgjer strukturen og skapar sterisk stabilitet. Ved tilsats av resiner vil dei minst løyselege resina ikkje adsorberast på utsida av aggregata, men heller vere blant "laga" i kjerna av strukturen, og dette gjer nanoaggregata mindre [47]. Det er i hovudsak løysingsevna til den aromatiske kjerna i resina som er grunnlaget for kor effektive dei er til å kløyve aggregata for å sjølv bli inkorporert. Dess mindre løysingsevna er, dess betre er resina til å aggregere saman med asfaltena. Under syner figur 1.5.4.2 enkle monomerar, aggregat og aggregat stabilisert av resiner.

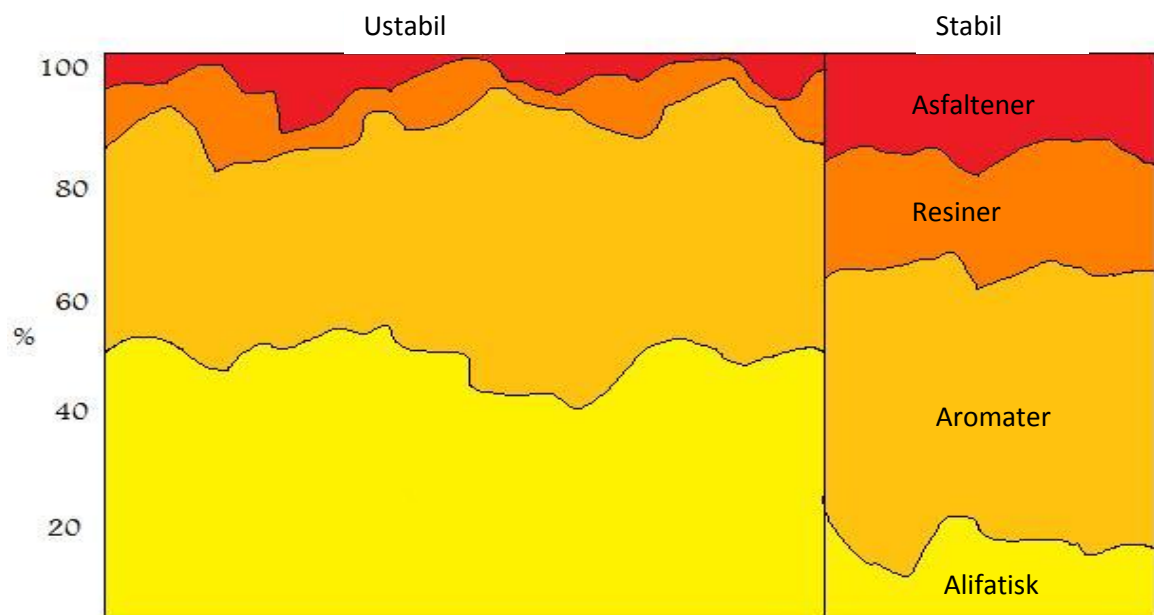


Figur 1.5.4.2: Illustrasjon av asfaltenmonomer, asfaltenaggregat, og asfaltenaggregat stabilisert av tilsette resiner [50].

Det har vore mykje forskning på dette området og i litteraturen finst det mange modeller for mekanismane i desse prosessane. Segdi og Goual [49] kunne frå deira forskning ikkje berre syne til resultat som tyda på at dei minst løyselege resina aggregerte saman med asfaltena, men også at om det er strukturelle likskapar mellom asfaltena og resina, så vil det lettare kunne dannast nanoaggregat. Dette gjenspeiler også resultatata til Shabron og Speight [51].

I tillegg til dei steriske stabiliseringsmodellane finst det også termodynamiske modellar som er meir matematisk retta mot kalkulering av teoretisk utfelling samt mengde utfelling. I desse modellane blir resiner som oftast sett på som løysemiddel for asfaltene, i staden for sambindingar dei interagerer med [52]. Ikkje-polare Van der Waals krefter blir ofte sett på som utløysarmekanismen for flokkulering, medan resiner blir sett på som ein integrert del av løysingsmediet og som eit bindeledd mellom olja og asfaltene [16, 52].

Løysemiddeleigenskapane til resiner og andre sambindingar i olje kan endre seg raskt ved endringar i temperatur, trykk og samansetning. Desse forskjellane kan ein finne ved hjelp av termodynamiske modellar som kan gje eit anslag på løysingsparameteren mellom olja og asfaltene. Dei største forskjellane for løysingsparameteren ved endringar i temperatur, trykk og samansetning finn ein i dei lettare oljene, noko som kan forklare kvifor det ofte er dei lette oljene med minst asfaltener som skapar problem. Desse oljene har størst endring i samansetning ved store trykkendringar som fører til at resina desorberer frå overflata til asfaltene for å motverke endringa i samansetning. Dei tyngste oljene samt bitumen har riktig nok eit høgare innhald av resiner som er med å stabiliserer asfaltene ved endring av samansetning [16]. Figur 1.5.4.3 gitt under, syner to oljer med forskjellig samansetning der den tunge er stabil og den lette er relativt ustabil.



Figur 1.5.4.3: To oljer med forskjellig samansetning (SARA) syner at olja med mest tunge sambindingar er meir stabil [53].

Til trass for mykje forskning og mange studier på resiner si rolle for stabiliteten til asfaltener i løysing er ikkje resultata eintydige. Enkelte rapporterer om økt utfelling av asfaltener ved tilsats av resiner og auke i temperatur, medan andre hevder det motsette [2, 5]. Segdhi og Goual [49] rapporterer at forskjellige resiner har forskjellig effekt avhengig av deira dipolmoment, der dei med størst dipolmoment reduserer utfelling. Wang og Buckley [54] fant at effekten resiner har på stabiliteten til asfaltener overgår den effekten dei måtte ha på løysingsevna. Barth et al [55] rapporterte om ein korrelasjon mellom mengda asfaltener og TBN (Total Base Number) i oljer, noko som kan bety at organiske

baser i olje kan ha ein stabiliserande effekt på asfaltener, og at syre-base interaksjonar kan vere ein viktig mekanisme for den totale stabiliteten.

1.6 Prøvemateriale

Denne oppgåva har i hovudsak vore orientert rundt bitumen utvinna frå Athabasca oljesand i Canada. Denne prøven er produsert ved hjelp av SAGD. Det har også i enkelte analyser vore brukt ei tung råolje frå eit nytt felt i Nordsjøen for å samanlikne resultat frå bitumen med råolje. Begge oljene er anskaffa av Statoil sitt forskingssenter på Sandsli.

1.7 Mål med oppgåva

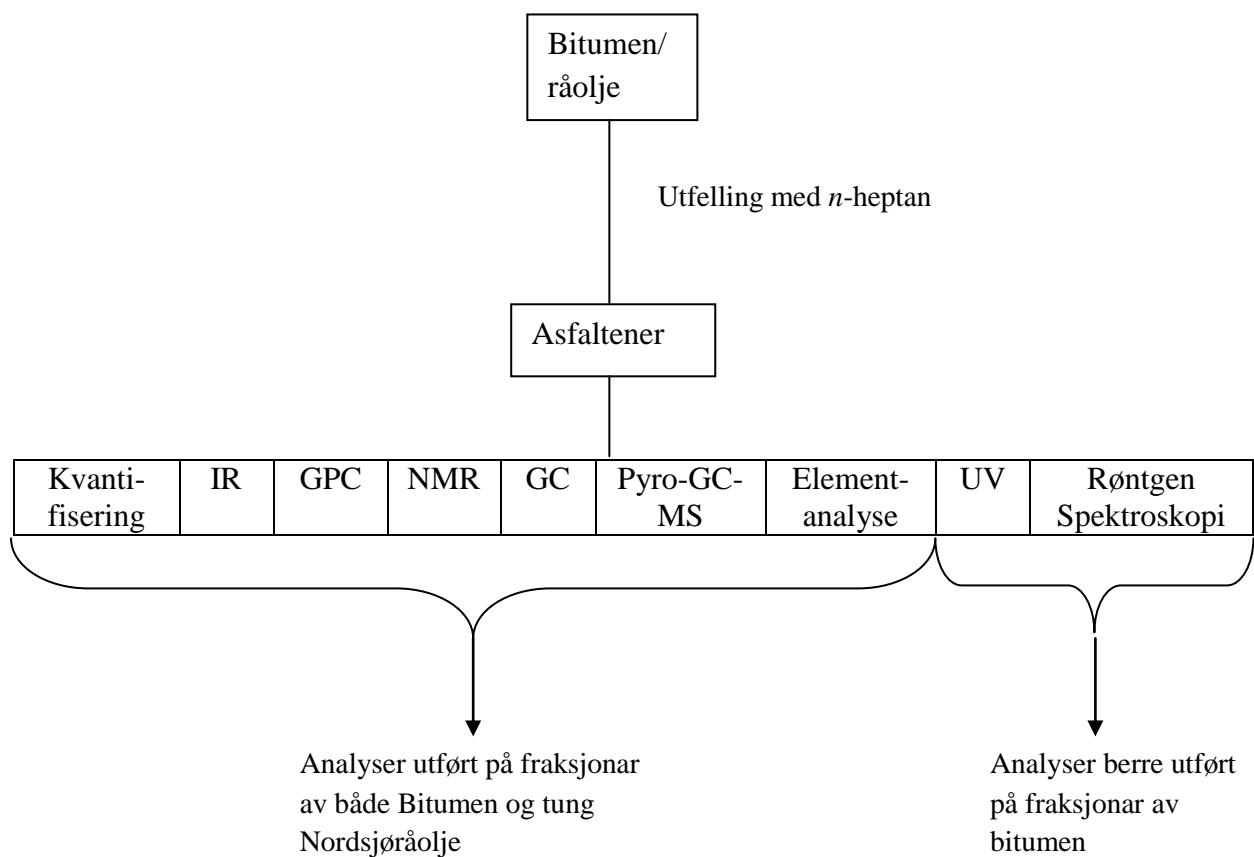
Målet med denne oppgåva har vore å gje ei organisk karakterisering av asfaltener felt ut frå Athabasca bitumen ved forskjellige temperaturar, samt den attverande maltenfraksjonen. Dette har blitt gjort ved å utføre forskjellige typar analysar på bitumen, maltenfraksjon og utfelte asfaltener. I enkelte analysar har det også blitt brukt asfaltener og maltenfraksjon frå ei ny råolje frå Nordsjøen for å kunne gje ei samanlikning mellom to vidt forskjellige oljer. Resultata frå dei forskjellige analysane og prøvane blir samanlikna for å finne korrelasjonar og ulikskapar, slik at ein kan få ei betre forståing for karakteristikken til asfaltena og deira opphav i forskjellige formar for petroleum. Dei forskjellige måla med oppgåva er lista punktvis under

- Bestemme mengda asfaltener felt ut frå bitumen ved bruk av *n*-pentan og *n*-heptan som flokkulant, samt bruke forskjellige volumforhald av bitumen/flokkulant.
- Undersøkje asfaltener, maltenfraksjoner og bitumen/råolje med infraraud spektroskopi (IR) for å finne funksjonelle grupper relatert til heteroatom.
- Observere effekten av utfellingstemperatur på utsjånaden, oppbyggnaden samt samansetninga på asfaltener ved 30°, 60° og 90°C.
- Finne samansetninga av bitumen, malten og asfaltener ved hjelp av elementanalyse.
- Måle absorbansen til forskjellige malten/asfalten blandingar med UV-synleg lys (UV-Vis) spektroskopi for å vurdere effekten av aromatisitet i asfaltener.
- Undersøkje grad av krystallinitet ved bruk av røntgen (X-ray) pulverdiffraksjon.
- Finne størrelsesorden på asfaltener ved hjelp av GPC.
- Undersøkje samansetninga av råolje og maltenfraksjonar på GC samt asfaltener på Pyro-GC-MS.
- Finne forholdet mellom alifatisk og aromatisk hydrogen/karbon ved hjelp av NMR.

2. Eksperimentelt

2.1 Innleiing

Det praktiske/eksperimentelle arbeidet i denne oppgåva blei utført ved Kjemisk Institutt på Universitetet i Bergen, vår 2013 og haust 2013. Under i figur 2.1.1 er skissert dei forskjellige analysane som har blitt anvendt i denne oppgåva.



Figur 2.1.1: Oversikt over analysemetodar anvendt i oppgåva.

2.2 Anordning av serienamn

I denne oppgåva har det vore nytta asfaltener av ulikt opphav samt forskjellige fraksjonar av Nordsjøråolje og Athabasca bitumen. Dei forskjellige prøvane vil bli omtalt på forskjellige plassar i oppgåva, av og til med forskjellige namn. Dei forskjellige prøvane samt prøvenamna er gitt i tabell 2.2.1 under for å gje eit klarare bilete av kva prøve som blir omtalt gjennom oppgåva.

Tabell 2.2.1: Anordning av prøvenamn på prøver nytta til analyse i denne oppgåva.

Prøve	Prøvenamn	Serienamn
Bitumen	Bitumen	Bitumen
Deasfaltert bitumen	Malten (bitumen)	Malten
Deasfaltert bitumen 2,11*	Malten 2,11*	
Deasfaltert bitumen 4,47*	Malten 4,47*	Malten UV
Deasfaltert bitumen 20*	Malten 20*	
Asfalten 30°C	Asfalten 30°C	
Asfalten 60°C	Asfalten 60°C	Asfalten temp
Asfalten 90°C	Asfalten 90°C	
Asfalten 1,0 mg/ml	1,0 mg/ml	
Asfalten 0,5 mg/ml	0,5 mg/ml	Asfalten GPC
Asfalten 0,25 mg/ml	0,25 mg/ml	
Asfalten råolje	Asfalten råolje	Asfalten råolje
Nordsjøråolje	Råolje	Råolje
Deasfaltert Nordsjøråolje	Malten (råolje)	

For alle utfellingar av asfaltener frå bitumen brukt til analyse har det blitt utført ved 30°C med mindre anna er gitt. Utfellingar av asfaltener frå råolje har blitt utført kun ved 30°C. Samtlige maltenfraksjonar frå bitumen brukt til analyse kjem frå utfelling ved 60°C. Maltenfraksjonen frå råolje kjem frå utfelling på 30°C. Alle konsentrasjonane i ”asfalten GPC” serien stammar frå same utfelling ved 30°C. Ved enkelte analyser vil det også vere oppgitt flokkulant som blei brukt, *n*-pentan eller *n*-heptan. Malten 2,11* betyr flokkulant:prøve forhold på 2,11 ved ulik grad av asfaltenutfelling.

2.3 Utfelling av asfaltener

2.3.1 Innleiing

For at ein skal kunne studere asfaltener må dei som oftast først felles ut. Når ein feller ut asfaltener frå olje eller bitumen, får ein to deler (fraksjonar); asfaltener og maltener. Vanlegvis blir dette gjort ved å tilføre ein lett n -alkan som flokkulant i eit volumforhold på 40:1, 30:1 eller 20:1 flokkulant:prøve. Kva flokkulant som blir brukt er viktig å nemne da forskjellige flokkulantar gjer forskjellige mengder utfelling. I denne oppgåva har det for det meste vore brukt n -heptan som flokkulant for utanom nokre forsøk i byrjinga med n -pentan for å samanlikne mengda asfaltener som blei felt ut.

2.3.2 Prinsipp

For bitumen blei det i byrjinga forsøkt med både 30:1 og 20:1 forhold mellom flokkulant og prøve og begge forholda viste seg å gje same mengde utfelling. Difor blei mange av utfellingane vidare i arbeidet gjort med 20:1 forhold. 40:1 blei ikkje prøvd da det allereie hadde blitt vist at 30:1 gav same resultat som 20:1. Det blei også brukt andre volumforhold for maltenprøvane som blei analysert på UV. Ved utfelling av asfaltener frå Nordsjøråolja blei det brukt 25:1 flokkulant:prøve forhold. I motsetnad til bitumen inneheld råolja mange lette sambindingar av både alifatisk og aromatisk karakter slik at det kan vere forskjell på kor mykje utfelling ein får avhengig av om ein bruker 20:1 eller 30:1 forhold. Under syner tabell 2.3.2.1 tettleik på oljer og flokkulantar ved rom temperatur.

Tabell 2.3.2.1: Tettleik på flokkulantar/prøver nytta i denne oppgåva.

Flokkulant/prøve	Tettleik (g/ml)
n -pentan	0,626
n -heptan	0,679
Bitumen	1,008
(tung)Nordsjøråolje	0,940

2.3.3 Eksperimentelt

For å få samanliknbare prøver må prøvane homogeniserast. Dette er ikkje så enkelt med bitumen da denne er fast ved romtemperatur og så vidt flytande ved 60°C. Det blei likevel forsøkt å blande prøven godt så snart den var varma opp til 60°C. For å gjere framtidige forsøk lettare å lage til blei den no "homogeniserte" bitumen overført til 3 plastikk-sprøyter. Ved å ha prøven i ei sprøyte i staden for den opphavlige 1L flaska, var det lettare å veie opp prøver da ein hadde større kontroll over kor mykje som kom ut av

sprøyta når denne var blitt varma på førehand. Kwart prøvesett bestod av 4 parallellar der kvar parallell hadde om lag 1 g prøve som tilsvara ca 1 ml bitumen.

For tillaging av prøver samt homogenisering av råolja blei det brukt ein litt meir konvensjonell metode. Sjølv om denne råolja er relativt tung samanlikna med andre nordsjøoljer, blei den oppbevart i kjøleskap ved 4°C med nitrogenlokk for å unngå avdamping av dei lette sambindingane. Før prøveuttak blei olja tatt ut av kjøleskap og satt i romtemperatur i eit døgn. Deretter blei den varma litt i varmeskap før den vart rista godt i fleire omgangar før den til slutt fekk stå i nokre minutt. Etter prøveuttak blei løysemiddelet raskt fylt på for å hindre oksidasjon av olja i luft. Glaset med den opphavlige olja i blei fylt med nitrogen før lokket blei skrudd på for å hindre at også denne olja blei eksponert for oksygen.

Mengda løysemiddel som skulle tilførast blei rekna ut ved hjelp av følgjande formel;

$$V_{\text{løysemiddel}} * R = \frac{m(\text{prøve})}{\rho(\text{prøve})} \quad \text{Likning 2.3.3.1}$$

$V_{\text{løysemiddel}}$ = mengda løysemiddel i ml (*n*-heptan)

$m_{(\text{prøve})}$ = mengde prøve i gram (råolje/bitumen)

$\rho_{(\text{prøve})}$ = tettheit på prøven i g/ml (råolje/bitumen)

R = ratio flokkulant/prøve

Løysemiddelet blei veid inn ca nøyaktig på analysevekt første gang det blei tilsatt prøven for at det skulle vere likt forhold i alle parallellane.

Prøvane blei rista godt til all bitumen/råolje hadde løyst seg i løysemiddelet før dei blei satt i varmeskap i minst 16 timar. For bitumen blei det nytta løysemiddel og varmeskap på høvesvis 30°, 60°- og 90°C. For Nordsjøråolja blei det berre felt ut asfaltener ved 30°C da heilolje-GC på Kjemisk Institutt ikkje var i orden på denne tida og det var difor ikkje mogleg å finne den nøyaktige samansetninga til olja. Utan kunnskap om kor mykje lette sambindingar olja hadde var det risikabelt å sette denne olja inn på 60°- og 90°C grunna fare for trykkoppbygging.

Etter å ha stått i minst 16 timar blei maltenfraksjonen pipettert ut medan asfaltena blei verande igjen i prøveglaset. Prøveglasa blei dermed fylt opp med ca 15 ml løysemiddel og rista godt før dei igjen blei satt i varmeskap i ca 30 min. Deretter blei dei sentrifugert i 5 min på 2000 rpm før vaskefraksjonen blei pipettert ut. Denne prosessen blei gjentatt heilt til vaskevatnet var så å seie heilt klart. Vaskefraksjonen blei deretter overført til maltenfraksjonen.

Det er viktig å vaske asfaltena godt for å fjerne alle sambindingar som er løyseleg i *n*-heptan (maltenfraksjon) og som difor ikkje er asfaltener. For vaskefraksjonane var det ikkje heilt lik mengde løysemiddel i alle glasa da alle glasa måtte vege det same for at dei

kunne kjørast i sentrifugen. Mengda løysemiddel var difor avhengig av kor mykje prøve det var i glasa samt glasa si eigenvekt.

Maltenfraksjonen blei satt til avdamping på rotavapor i 3 timar ved 80°C og 35 mBar. Det var for å forsikre at så mykje av løysemiddelet som mogleg blei dampa vekk slik at ein satt igjen med reine maltenfraksjonar for vidare analyser. For maltenfraksjonen av bitumen var ikkje dette noko problem da denne berre bestod av tunge sambindingar. Nordsjøråolja derimot måtte kjørast på heilolje-GC så snart den var satt opp, både som rein råolja og maltenfraksjon for å finne kor mykje lette sambindingar som forsvann under destillasjonen på rotavapor.

2.4 Kvantifisering av asfaltener

2.4.1 Prinsipp

Ettersom asfaltener ikkje er flyktige kan dei kvantifiserast ved forskjellige metodar. Mikrovekt og analysevekt er dei to vanlegaste. I denne oppgåva blei det valt å utføre kvantifiseringa med analysevekt da denne metoden viste seg å vere god, enkel og nøyaktig nok, og fordi analyse av sjølve asfaltene og maltenfraksjonen var målet med oppgåva.

2.4.2 Eksperimentelt

Etter at asfaltene var vaska fleire gangar og vaskevannet var klart, blei dei overført til tarerte prøveglas med ei 93:7 blanding (v/v) av DCM:MeOH. Denne blandinga er særleg god til å løyse asfaltener utan at noko blir verande att i prøveglasa. Under utfellinga av asfaltener frå bitumen hadde asfaltene ein tendens til å henge seg fast på glasveggen av prøveglaset. Dette viste seg å ikkje vere eit problem ved utfelling frå råolja. Dei fylte prøveglasa blei satt til tork i avtrekkskap i eit døgn før dei blei satt nokre timar i varmeskap på 60°C for å fjerne siste rest av løysemiddel. Prøveglasa stod deretter ein time i eksikator før dei blei veid på nytt. Etter første veging stod dei 20 minuttar til i eksikator før dei blei veid ein siste gong. Når parallellane var like blei gjennomsnittsvakta samt % utfelling ført opp i tabell.

Så snart asfaltene har blitt løyst i DCM:MeOH kan dei ikkje brukast til anna enn kvantitative målingar. Løysemiddelet endrar strukturen til asfaltene slik at dei blir skinnande flak. Asfaltene det blei utført analyse på vart tørka i varmeskap på 60°C i eit døgn etter vasking utan tilførsel av løysemiddel. Då dei var tørr vart dei overført til enten små prøveglas eller urglas for meir tørking i avtrekkskap og eksikator. Desse asfaltene blei brukt til analysane gitt i figur 2.1.1 med unntak av kvantifisering.

2.5 Infraraud spektroskopi

2.5.1 Innleiing

Infraraud spektroskopi (IR) blir brukt i analytisk kjemi for å finne karakteristiske ”fingeravtrykk” frå forskjellige funksjonelle grupper og molekylstrukturar. Det var difor av interesse å bruke IR på dei forskjellige prøvane og fraksjonane anvendt i denne oppgåva for å sjå om det er forskjell i oppbygning og struktur av asfaltene med tanke på plassering av heteroatom (NSO) og forskjell i aromatisitet mellom fraksjonane.

2.5.2 Prinsipp

Så å seie alle sambindingar, både organisk og uorganisk absorberar infraraud stråling så lenge dei har kovalente bindingar [56]. Det infraraude området ligg mellom det synlige lyset (400 – 800nm) og mikrobølgeområdet (>1 mm) i det elektromagnetiske spektrumet. Men den mest interessante delen av dette spektrumet for analytisk kjemi ligg frå 2500 til 25000 nm. Vanlegvis bruker ein bølgenummer (cm^{-1}) i staden for bølglengde (nm). Det er fordi bølgenummer er direkte proporsjonal med energi. For vanleg IR nyttar ein difor $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [56]. Det er her dei aller fleste kjemiske band har sin absorpsjon. Denne absorpsjonen har forskjellige årsaker basert på korleis banda beveger seg. Dette kan vere vibrering, strekking, bøying og kombinasjonar av desse.

Som for andre typar absorpsjon blir molekyla eksitert til eit høgare energinivå når dei blir utsett for infraraud stråling. forskjellige molekyl absorberer berre energi med spesifikke frekvensar avhengig av oppbygningen til molekylet. Desse energiendringane tilsvarar 8 - 40 kJ/mol. Alle band i eit molekyl kan ikkje observerast ved hjelp av IR sjølv om frekvensen til det bandet er likt med frekvensen på strålinga. Berre band som har eit dipolmoment som endrar seg som funksjon av tida kan absorbere infraraud stråling [56].

Før kvar måling er det naudsynt å ta eit bakgrunnsspektrum. I luft finst to forbindingar som har absorpsjon på IR; vassdamp og karbondioksid. Absorpsjonen av desse kan ikkje fjernast samstundes som ein tar eit spektrum av ein prøve, difor må dei fjernast etter at spektrumet er tatt ved at bakgrunnsspektrumet eliminerast. Absorpsjonen er gitt av Lambert-Beer's lov som er gitt under.

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon cd \qquad \text{Likning 2.5.2.1}$$

A = absorpsjon

I_0 = intensiteten til referansestråle

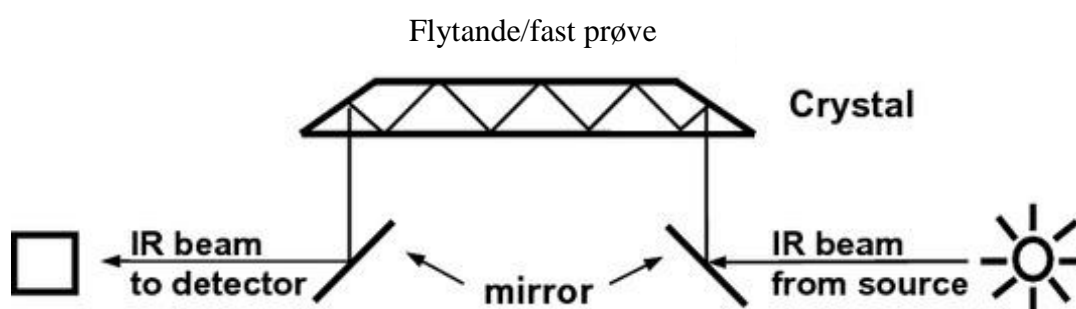
I = intensiteten til transmittert stråle

ϵ = molar absorptivitet ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c = konsentrasjon ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

d = dybda på kyvetta (cm)

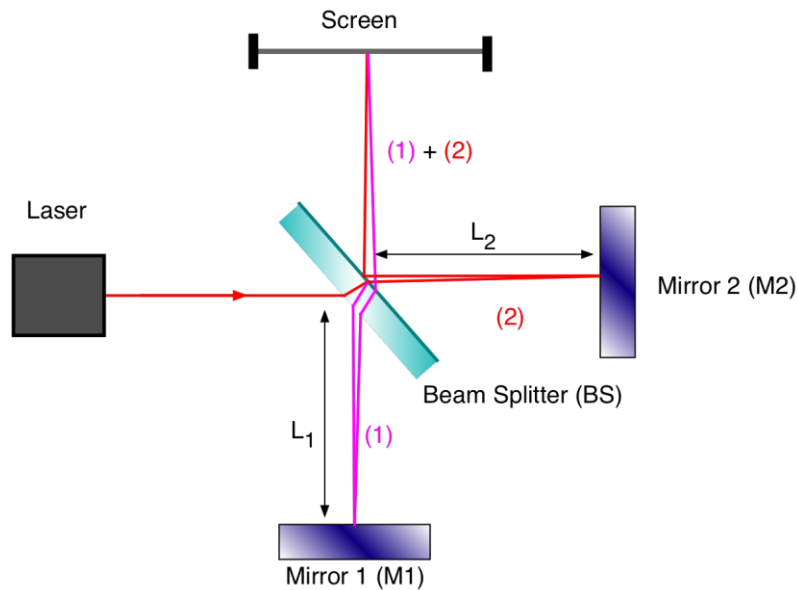
Det finst forskjellige typar IR-instrument med forskjellige oppsett for måling av absorpsjon. I dag er den mest brukte metoden FTIR med ATR (Attenuated Total Reflection). Denne teknikken fungerer ved å sende lyset gjennom ein diamant som prøven ligg oppå. Lyset blir reflektert av prøven og blir sendt vidare til detektoren. Datamaskina ser kva bølgjenummer som har hatt mest absorpsjon og resultatet blir presentert som eit plott med absorpsjon/transmittans som funksjon av bølgjetal [56]. Under syner figur 2.5.2.1 prinsippet bak ATR-IR.



Figur 2.5.2.1: Prinsippet bak ATR teknikken [57].

Forskjellen mellom vanleg dispers IR og FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) er korleis spektrometeret gjer målinga. Medan eit dispers IR spektrometer nyttar seg av "dispers spektroskopi" som bruker monokromatisk lys, bruker eit FTIR spektrometer eit bredt spektrum av lysbølgjer. Etter å ha målt kor mykje av ein stråle som har blitt absorbert av prøven, endrar spektrometeret kombinasjonen på frekvensane i strålen og gjer ei ny måling. Denne prosessen blir gjentatt mange gangar [58]. I denne prosessen bruker instrumentet noko som blir kalla Michelson interferometer. Interferometeret er i det store og heile forskjellige spegl og ein splitter som blir brukt for å dele utgangsstrålen i to for så å føre dei saman igjen etter den eine strålen har gått gjennom prøven. Deretter måler datamaskina om dei har hatt like lang veg fram og tilbake [59]. Om dei har hatt ulik lengde så skapast det både destruktiv og konstruktiv interferens.

Som namnet tilseier bruker datamaskina ein matematisk reknemåte til å tolke dataa for å kunne lage eit spektrum, Fourier Transform. Fordelen med denne metoden er at målinga går raskare, ein eliminerer støy frå vassdamp i spektrumet, ein kan lettare skilje mellom to relativt like prøver og ein kan bestemme mengda av ein prøve i ei blanding [58, 59]. På neste side er det gitt ein figur av eit Michelson interferometer.



Figur 2.5.2.2: Illustrasjon av Michelson interferometer som syner [60].

2.5.3 Eksperimentelt

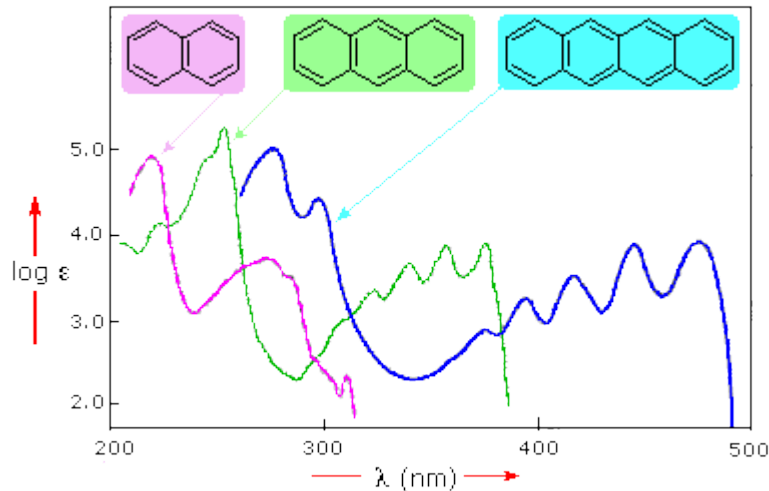
I denne oppgåva vart det nytta eit Nicolet Protege 380 FTIR instrument med ATR (Attenuated Total Reflection) dura diamant celle. Alle asfaltenprøver, maltenfraksjoner, bitumen og råolje blei analysert på dette instrumentet. Før kvart prøveopptak vart det tatt opp eit bakgrunnsspektrum. Det blei ikkje brukt løysemiddel med prøve i, men i staden rein prøve. Det vil seie tørka asfaltener, rein bitumen og råolje, samt maltenfraksjoner som har vore destillert i 3 timer på rotavapor på 80°C og 35 mBar. For asfaltenprøvane blei det også brukt eit stempel for å prøve å få så god kontakt mellom prøven og krystallen som mogleg. For bitumen, råolja og maltenfraksjonane blei det lagt ein dråpe av kvar prøve ned på krystallen med glasstav eller pipette. Alle spektra blei tatt opp med 32 skann i området 4000 – 400 cm⁻¹. Programvaren som blei brukt til databehandling var OMNIC versjon 7.3 SP1.

2.6 UV Spektroskopi

2.6.1 Innleiing

Olje er vanlegvis svart. Dette skuldast for det meste dei store aromatiske sambindingane som resiner og asfaltener. Dess fleire aromatiske ringar ein set saman, dess meir lys absorberer dei. Dette gjeld også til ei viss grad med dobbeltbindingar i ikkje-aromatiske strukturar (olefinar) som for eksempel Beta-karoten som gjer den oransje fargen til

gulrøter. Enkelte ringar for seg sjølv som benzen, toluen eller to samansette ringar som naftalen absorberer berre UV lys, og ikkje lys i den synlege delen av spektrumet. Difor blir derivat av benzen (benzofenoner) blant anna brukt i solkrem [61]. Figur 2.6.1.1 syner absorpsjonen til forskjellige aromatar.



Figur 2.6.1.1: UV/Vis absorpsjon av to-, tre- og fire-rings aromatar [62].

Asfaltener er den fraksjonen av ei olje som absorberer mest UV lys og difor var det av interesse å undersøkje om forskjellige mengder av asfaltener i maltenfraksjonen hadde mykje å seie for absorpsjonen.

2.6.2 Prinsipp

På same måte som IR, fungerer UV-Vis spektroskopi ved at kjemiske band absorberer elektromagnetisk stråling med bestemte bølgjelender. Forskjellen er at UV er på andre sida av den synlege delen på det elektromagnetiske spektrumet. Medan IR har større bølgjelengder men lågare energi enn synleg lys, så har UV mindre bølgjelengder men høgare energi enn synleg lys. I denne delen av spektrumet er det for det meste dobbeltbindingar og trippelbindingar som har absorpsjon, og difor også aromatar som har delokaliserde elektronpar i dobbeltbindingane. Vanlegvis tar ein opp absorpsjon frå 190 – 1100 nm (UV + Vis). Lys med mindre bølgjelengder enn 190 nm er vanskeleg å kontrollere [62].

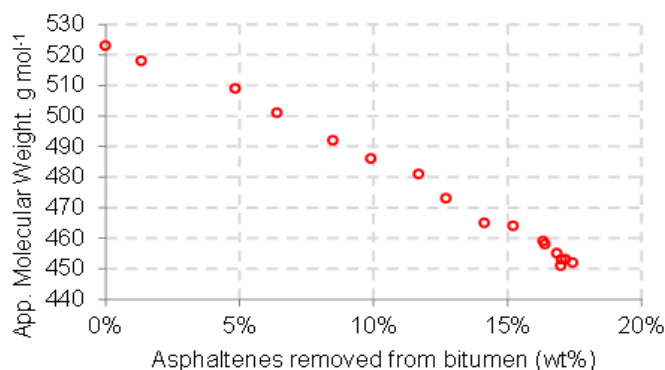
Eit typisk UV/Vis instrument består av ei lyskjelde, ein monokromator og ein detektor. Lyskjelda er vanlegvis to pærer, ei deuteriumpære som er kjelda til UV lys, og ei wolframpære som gjer lys i den synlege delen av spektrumet. Monokromatoren er eit bevegeleg prisme som splitter opp lyset frå lyskjeldene slik at lys med berre ei bestemt bølgjelengd går gjennom kyvetta med prøven i til ei kvar tid. Utgangsstrålen frå monokromatoren blir splitta i to strålar, ein referansestråle og ein stråle som går gjennom prøven. For dei instrumenta som ikkje har ei referansekyvette som referansestrålen kan gå igjennom, blir det antatt at referansestrålen som blir detektert er lik den som blei sendt ut.

Det er også naudsynt med ein blankprøve der ein berre har løysemiddel i for å forhindre overlapp i spektrumet av prøven. Prinsippet er det same som bakgrunnspektrumet ein tar ved FTIR som beskrive i kap 2.5.2. Detektoren registrerer det transmitterte lyset og plottar det mot $\log \epsilon$ for kvar enkelt bølgjelengd [63]. Også denne metoden følger Lambert-Beer's lov (likning 2.5.2.1) som er beskrive i kap 2.5.2.

Kyvettene ein bruker i UV/Vis spektroskopi kan ikkje vere laget av glas eller plastikk da desse materiala absorberer UV-lys. Kyvettene må helst vere laga av kvarts da kvarts har sær god transmittans for både UV og synleg lys [63].

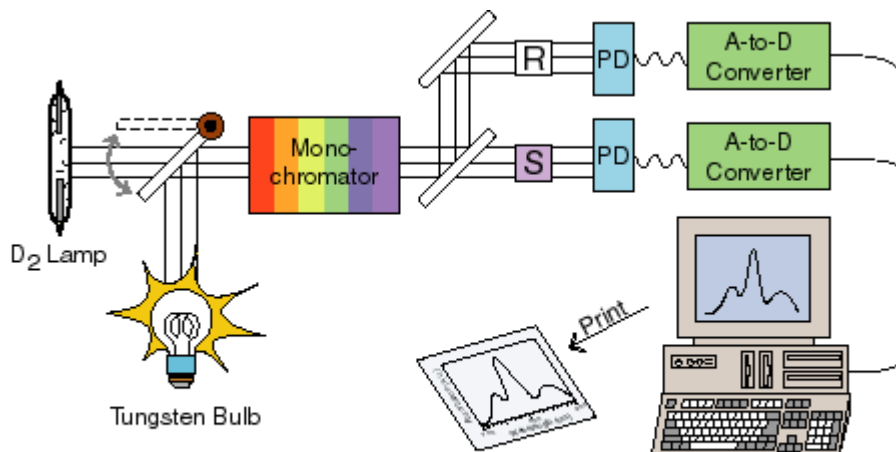
2.6.3 Eksperimentelt

Det blei gjort analyse på 4 prøver, ein bitumenprøve og 3 maltenprøver. Maltenprøvane hadde på førehand fått delvis eller fullstendig asfaltenutfelling med flokkulantfaktorar på 2,11, 4,47 og 20. Faktorane blei bestemt av kvadratet til den høgaste faktoren som gav fullstendig utfelling. $2,11^2 = 4,47$, $4,47^2 = 20$. For kvar prøve som blei analysert med UV/VIS blei det laga fleire fortyningar. Dette fordi ein konsentrasjon som har god absorbans ved 250 nm har mest sannsynleg for liten absorbans ved 1100 nm. Konsentrasjonane blei rekna ut ved data frå figur 2.6.3.1 som syner molekylmassen til maltenfraksjonen av Athabasca bitumen som funksjon av mengde asfaltenutfelling. I denne oppgåva blei det tatt opp absorbans i området 190 – 1100 nm. Instrumentet som blei brukt var eit Hewlett Packard Agilent 8453 UV/VIS spektrometer. Dataprogrammet brukt til databehandling var ChemStation B.02.01 SP1.



Figur 2.6.3.1: Molekylmasse av maltenfraksjon som funksjon av asfaltenutfelling [64]

Det blei brukt to forskjellige kyvetter; Hellma Q1 10,0 mm og Hellma Q1 1,00 mm. Ved å bruke desse to kyvettene oppnår ein ei fortynningsfaktor på 10 på grunn av forskjellen i lengda lyset må gå gjennom prøven, ref. likning 2.5.2.1. Før kvart spektrum blei det tatt ein blank med berre løysemiddel som var syklo-heksan. Kvar prøve blei analysert i begge kyvettene. Mellom prøvane blei kyvettene vaska med både toluen og aceton før dei blei tørka med nitrogengass. Figur 2.6.3.2 illustrerer prinsippet bak eit UV/Vis spektrometer.



Absorbance Spectrophotometer

Figur 2.6.3.2: Illustrasjon av prinsippet bak eit UV/Vis spektrometer [65].

2.7 Gasskromatografi

2.7.1 Innleiing

Gasskromatografi er ein metode som kan nyttast til å separere ulike sambindingar frå kvarandre for å få ei oversikt over innhaldet i ein prøve. Den deasfalterte olja (maltenfraksjonen) blei analysert ved hjelp av denne metoden. Analysen blei utført fordi det var ynskjeleg å undersøkje om det var stor forskjell mellom dei deasfalterte fraksjonane av bitumen og Nordsjøråolje.

2.7.2 Prinsipp

Kromatografi er ein samlebetegnelse på separasjonsmetodar i analytisk kjemi som er basert på det faktum at forskjellige sambindingar fordeler seg ulikt mellom to fasar, ein mobil fase og ein stasjonær fase [66]. Prøven som skal separerast blir blanda med den mobile fasen som frakter prøven gjennom separasjonskolonnen og mot detektoren. Gjennom kolonnen vil dei forskjellige sambindingane i prøven interagere med den stasjonære fasen i ulik grad, avhengig av affiniteten dei har for kvarandre. Dei molekyla med stor affinitet eluerer saktare gjennom kolonnen enn dei med låg affinitet. Fordelinga av sambindingane i mobilfasen kan finnast ved likning 2.7.2.1 på neste side.

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

Likning 2.7.2.1

K = Partisjons-koeffisienten

C_s = Konsentrasjon av prøve i stasjonærfasen

C_m = Konsentrasjon av prøve i mobilfasen

Retensjonstida kan også beskrivast med ein enkel formel som vist i likning 2.7.2.2.

$$T_r = T_s + T_m$$

Likning 2.7.2.2

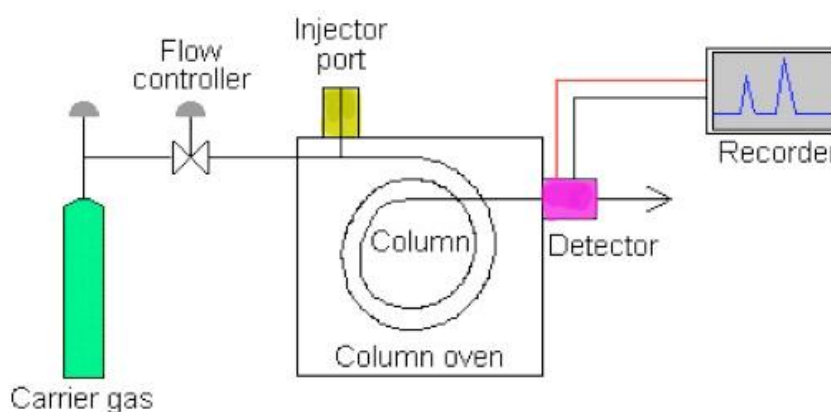
T_r = Retensjonstid

T_s = Analyttens tid i stasjonærfasen

T_m = Analyttens tid i mobilfasen

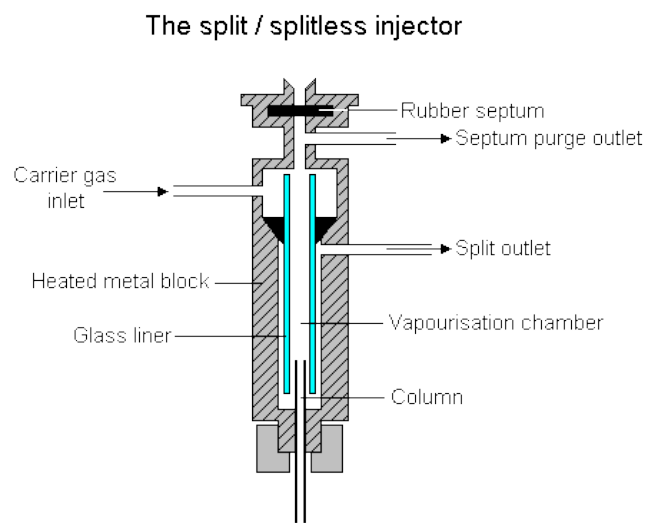
Dei forskjellige kromatografiske metodane er namngitt etter den mobile fasens fysiske tilstand som kan vere gass, væske eller superkritisk væske. I gasskromatografi (GC) er mobilfasen, også kalla bæregass, ein inert gass som fører sambindingane som skal separerast gjennom kolonnen. Denne gassen er vanlegvis helium, men kan også vere N_2 , H_2 og i enkelte tilfelle CO_2 . Den stasjonære fasen er vanlegvis ei ikkje-flyktig væske som dekker overflata på innsida av kolonnen [66].

Analyttane som skal separerast må vere flyktige nok til å kunne fordampe innanfor temperaturintervallet som er gitt, men stabile nok til at dei ikkje dekomponerer før dei har gått igjennom detektoren. Separasjonen i kolonnen er som nemnt over basert på analyttanes interaksjon med stasjonærfasen, flyktigheita deira samt temperaturen. Ut frå desse tre prinsippa vil alle sambindingane få forskjellig retensjonstid gitt at temperaturprogrammet er tilpassa dei respektive analyttane. Dette resulterer i at prøven kan analyserast kvalitativt ved å samanlikne retensjonstider eller kvantitativt ved å samanlikne areal på toppane. Figur 2.7.2.1 under syner eit vanleg GC-oppsett [66].



Figur 2.7.2.1: Generelt oppsett av ein gasskromatograf [67].

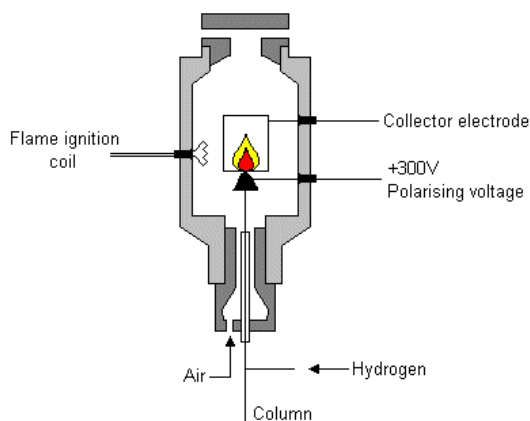
I denne oppgåva blei det anvendt to forskjellige GC instrument, ein Trace GC som er berekna for svært små prøvekonsentrasjonar, og ein heilolje-GC der ein analyserer uforytnna prøver. Trace GC er relativt følsam samanlikna med heilolje-GC og det er difor viktig å få prøvekonsentrasjonen riktig for å ikkje mette detektoren. Heilolje-GC derimot nyttar seg av uforytnna prøve og er difor godt eigna for oljefraksjonar. På GC kan ein anten bruke splitt eller splittless injeksjon. Ved bruk av splitt blir berre ein fraksjon av prøven sendt gjennom kolonnen, mens med splittless blir heile prøven sendt igjennom. Injektoren er på førehand varma til ein gitt temperatur for å sikre fordamping av alle sambindingane. For å auke fordampinga samt redusere prøvedegradering er det plassert eit glasrøyr, ein såkalla liner, i injektorsystemet. Temperaturprogrammet er spesielt tilpassa dei prøvane som skal kjørast og kan vera avgjerande for å få god nok separasjon [67]. Figur 2.7.2.2 syner oppsettet av ein injektor.



Figur 2.7.2.2: Injeksjonsport på GC med Splitt/Splittless system [67].

I begge GC instrumenta blei det brukt FID (Flame Ionisation Detector) som detektor. Denne fungerer ved å føre analyttane gjennom ein flamme av H_2 og luft. Organiske sambindingar produserer ion og elektron som kan lede elektrisitet når dei blir brent. Dette kan ein nytta ved å måle det elektriske potensialet mellom to elektrodar i detektoren. Den eine elektroden er plassert i botn av flammen med eit stort elektrisk potensial, medan den andre elektroden er plassert over flammen. Spenninga som oppstår mellom desse når analyttane brenn blir målt. Det positive med denne detektoren er at den er masse-sensitiv (10 pg) slik at den ikkje blir påverka av straumingshastigheit. Det negative er at den øydelegg prøven. Under er det gitt ein figur som syner oppbygginga til ein FID-detektor.

The Flame Ionisation Detector



Figur 2.7.2.3: Oppbygning av FID detektor [67].

2.7.3 Eksperimentelt

Den første GC'en som blei anvendt var ein Trace GC. Der må ein bruke fortynningar av prøven der konsentrasjonen er avhengig av kva prøve ein har. Ettersom det var deasfaltert olje som blei kjørt, blei den riktige konsentrasjonen funne ved å prøve med Norsk Standard Olje (NSO) som standard. Denne gav eit godt resultat ved injeksjon på 0,500 μl av 20 mg/ml løysing i DCM, som var den konsentrasjonen det blei brukt for maltenfraksjonane. Det blei forsøkt både med 1:20 splitt og splittless, men på grunn av mangel på resultat blei den deasfalterte olja analysert på heilolje-GC så snart denne var satt opp og klar for bruk. Her blei det berre nytta 1:20 splitt og det blei injisert uførtynna prøve på 0,200 μl av råolja og maltenfraksjonen til både bitumen og råolja. Kolonnen som blei brukt på Trace GC var ei Agilent HP-ULTRA 2 (25 m \times 0.200 mm \times 0.11 μm). Kolonnen brukt på Heilolje-GC var ei Agilent HP ULTRA 2 (25 m \times 0.200 mm \times 0.33 μm). For begge instrumenta blei dataprogrammet Chromeleon brukt til databehandling. Under er det gitt to tabellar for dei respektive temperaturprogramma.

Tabell 2.7.3.1: Temperaturprogram for Trace GC.

	Rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Haldetid (min)
Start		30	15
Rampe 1	1,5	60	0
Rampe 2	4	320	15

Tabell 2.7.3.2: Temperaturprogram for Heilolje-GC

	Rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Holdetid (min)
Start		30	15
Rampe 1	0,7	60	0
Rampe 2	4	320	25

For begge programma var injektortemperaturen satt til 260 $^{\circ}\text{C}$.

2.8 Eksklusjonskromatografi

2.8.1 Innleiing

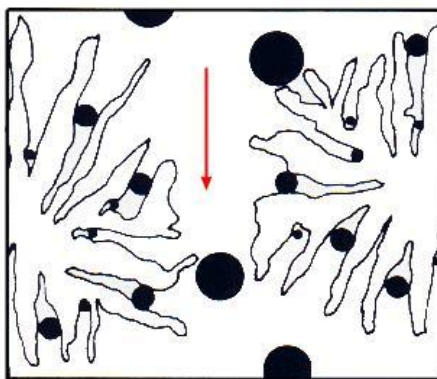
Eksklusjonskromatografi (GPC) er ein separasjonsmetode som separerer molekyl basert på storleiken. Denne analysemetoden blei i hovudsak anvendt for å undersøkje om det var forskjell i storleiken på asfaltenmolekyla frå bitumen og råolje samt asfaltener felt ut ved forskjellige temperaturar. Det blei også samanlikna storleikar mellom maltenfraksjonar, bitumen og råolje.

2.8.2 Prinsipp

I organisk kjemi blir eksklusjonskromatografi ofte omtala som GPC (Gel Permeation Chromatography). Dette er ein separasjonsmetode som bruker storleiken på molekyla som prinsipp for separasjonen og ikkje dei kjemiske eigenskapane som i GC og vanleg HPLC. Stasjonærfasen er små porøse partiklar av polystyren-divinylbenzen, vanlegvis med ein diameter på 3-10 μm . Dette gjer stasjonærfasen ei veldig stor overflate.

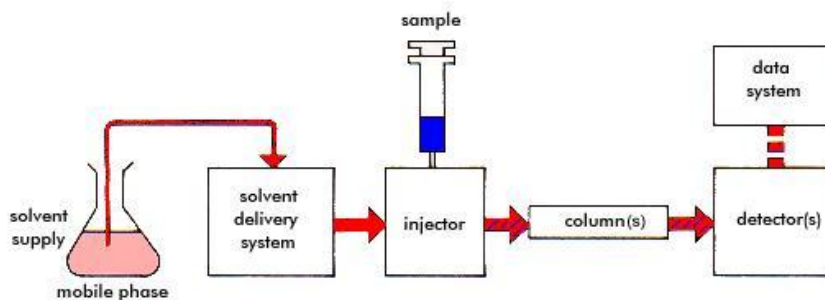
Separasjonen fungerer ved at analyttane og polymerane ein sender gjennom ei GPC kolonne prøver å trenge inn i porene til stasjonærfasen grunna diffusjon, og dess mindre ein partikkel er, dess lengre blir opphaldstida i porene før den slepp ut i mobilfasen igjen. Dermed blir dei minste molekyla eluert sist, medan dei største aggregata (makroaggregater) som er for store til å trenge inn i porene, blir eluert først med lågast retensjonstid som vist i figur 2.8.2.1.

Ved å lage ei kalibreringskurve av standardar med kjente molekylmassar på førehand kan ein få ei regresjonslikning av kalibreringskurva som ein kan bruke til å finne molekylmassen av asfaltene med ut frå retensjonstida deira. Ved å plote retensjonstid (minutt) mot logaritmen (\log_{10}) av molekylmassane til standarane får man ei kalibreringskurve som syner samanhengen mellom molekylmasse og retensjonstid.



Figur 2.8.2.1: Illustrasjon av separasjonsprinsipp i GPC [68]

Ved GPC bruker ein same utstyr som ved konvensjonell HPLC, den einaste forskjellen er sjølve kolonnen. Figur 2.8.2.2 syner eit eksempel på eit standard HPLC-oppsett.



Figur 2.8.2.2: Skjematisk framstilling av eit konvensjonelt HPLC-oppsett [68]

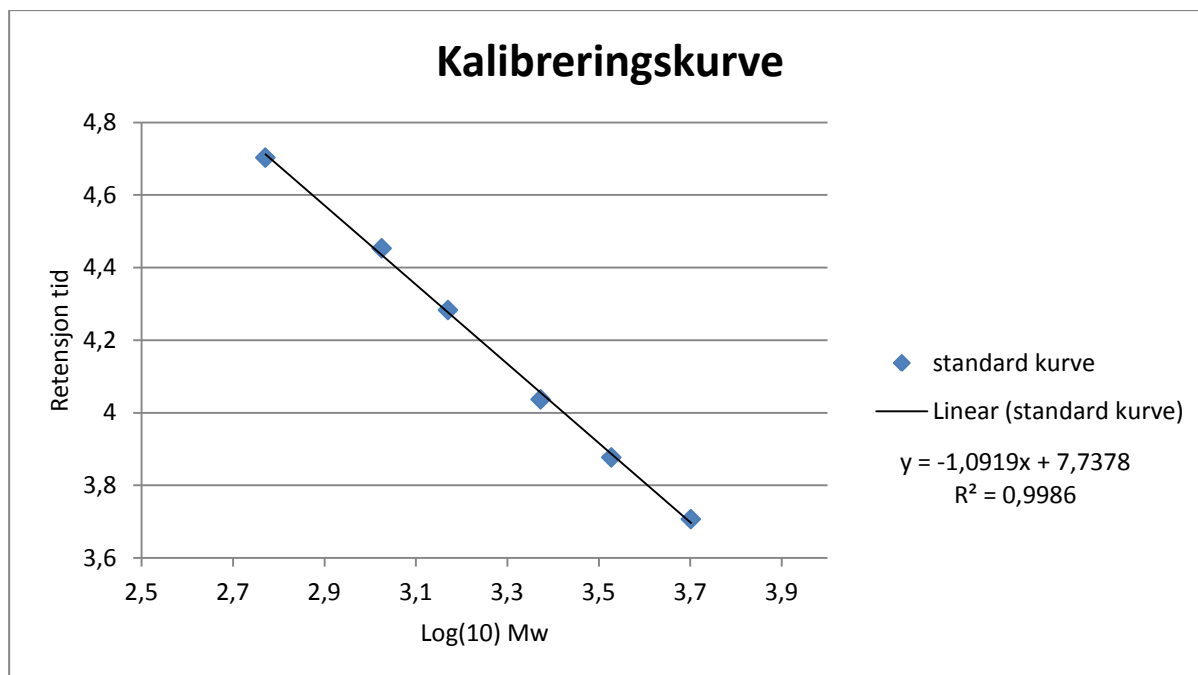
I HPLC kan ein bruke mange detektorar, eller ein kan kople instrumentet vidare til f.eks GC-MS. Den vanlegaste detektoren for bruk i HPLC og GPC er UV/Vis detektor. Den opererer på same prinsipp som brukt under UV analysane beskrive i kap 2.6. Ved bruk av UV/Vis detektor er det viktig at løsemiddelet som brukast ikkje absorberer UV lys.

2.8.3 Eksperimentelt

Standardane brukt til å lage kalibreringskurve til GPC er forskjellige molekylstorleikar av polymeren polystyren. Dei forskjellige standardane samt dei typiske retensjonstidene deira er gitt i tabell 2.8.3.1. Det blei ikkje brukt større standarar enn polystyren 5030 då det ikkje var forventa å få molekylstorleikar særleg høgare enn dette og grunna mangel på store standardar. Asfaltener har ein noko anna struktur og geometri enn polystyrenmolekyl, noko som gjer at polystyren ikkje nødvendigvis er dei beste standardane å bruke for å måle asfaltmolekyl. Det kan da vere ein ide å bruke enkelte aromatiske molekyl med forskjellige funksjonelle grupper i tillegg for å observere korleis desse oppfører seg i forhold til polystyren på ei kalibreringskurve. Dette har riktig nok ikkje blitt gjort i denne oppgåva og resultatata vil difor vere prega av relativt stor usikkerheit. Likevel vil resultatata gje eit bilete av kva område asfaltena befinn seg i storleiksmessig, og om dei opptrer som monomerar, nanoaggregat, eller makroaggregat.

Tabell 2.8.3.1: Polystyrenstandarar brukt til kalibreringskurve.

Standard	Molekylmasse (g/mol)	Retensjonstid (min)
Polystyren 590	590	4,673
Polystyren 1060	1060	4,363
Polystyren 1480	1480	4,200
Polystyren 2360	2360	3,983
Polystyren 3370	3370	3,833
Polystyren 5030	5030	3,690



Figur 2.8.3.1: Kalibreringskurve med polystyren-standarar.

Som ein kan sjå av figur 2.8.3.1 så er korrelasjonskoeffisienten mellom polystyrenstandardane R^2 lik 0,9986. Denne høge korrelasjonen skuldast likskapen på standardane. Hadde ein brukt tilleggsstandardar som antracen, naften, benzosyre osv. som liknar meir på asfaltenmolekyl, ville korrelasjonen blitt noko dårlegare. Form og eigenskapar til dei ulike sambindingane kan, i tillegg til molekylmasse ha noko å seie for vandringa i ei GPC-kolonne. Forskjellige studier på dette området har vist at små aromatiske molekyl interagerer meir med kolonnen enn andre molekyl og får difor ei lengre retensjonstid enn ein skulle forvente [36]. Difor får ein litt adsorpsjonskromatografi i tillegg til eksklusjonskromatografi. Mangel på realistiske standardar samt det faktum at asfaltenmolekyl finst i eit mangfold av forskjellige strukturar og opptre ofte som nanoaggregat og makroaggregat i løysing, gjer målingane rundt asfaltener noko usikre.

Polystyrenstandarar med kjent molekylmasse blei veid inn i 10 ml prøveglas på analysevekt, og tilsatt THF slik at konsentrasjonen vart 1,0 mg/ml. Standarane blei brukt til å lage ei kalibreringskurve som synte molekylmasse som funksjon av retensjonstid som vist i tabell 2.8.3.1. Dei forskjellige prøvane beståande av asfaltener, maltener, råolje og bitumen blei også veid inn på analysevekt og tilsett THF slik at dei fekk ei konsentrasjon på 1,0 mg/ml. To prøver av asfaltener felt ut ved 30°C fekk ei konsentrasjon på høvesvis 0,5 og 0,25 mg/ml for å undersøkje effekten av konsentrasjon.

Før GPC-kjøringane starta, blei kolonnen først skylt med THF i 1 time. Straumingshastigheita blei satt til 0.5 ml/min for både gjennomstrauming og GPC kjøring. Har kolonnen stått lenge utan kjøring blir den først skylt med metanol i 30 minutt før ein skyller med THF i 1 time. Etter kvar kjøring blei det skylt i 30 minutt med THF. Opparbeidingsprosedyren er utarbeida av Senter for Integrert Petroleumsforskning.

Elueringstida blei satt til 30 minutt. Kolonnen som blei brukt var ei PL-gel 3 μm MiniMix-E, 250 \times 4.6 mm. Kvar injeksjon var 20 μl og blei injisert av ein autoinjektor, Ultimate 3000 Autosampler Column Compartment. UV/Vis detektoren var ein UVD340U Dionex Diode-array Detector. Detektoren tok opp absorbans ved fire bølgjelengder; 255, 272, 274 og 400 nm. Dataprogrammet som blei brukt var Chromeleon, det same som for GC (sjå kap. 2.6).

2.9 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

2.9.1 Innleiing

NMR er ein spektroskopisk metode der ein bruker forskjellige isotopars spinn til å absorbere og så emittere elektromagnetisk stråling i området 60-1000 MHz. Denne metoden blei tatt i bruk på grunnlag av dens evne til å skilje mellom alifatisk og aromatisk hydrogen og karbon. På den måten er det lettare å samanlikne asfaltener med deasfaltert bitumen (malten), og resultatet kan muligens korrelerast til andre analyser.

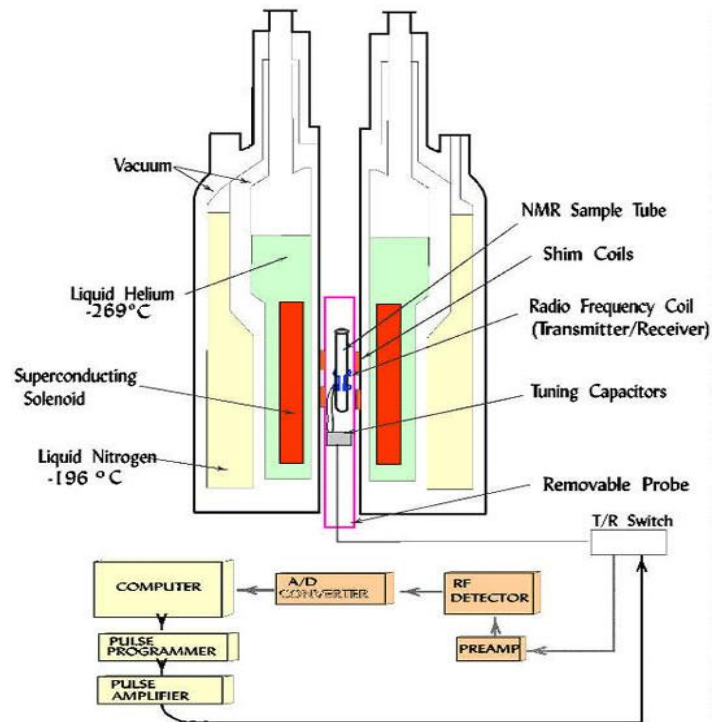
2.9.2 Prinsipp

I dag blir NMR ofte nytta innan kjemi, fysikk og medisin, og er utan tvil ein av dei viktigaste analysemetodane innan organisk kjemi. NMR som står for Nuclear Magnetic Resonance (kjernemagnetisk resonans) er eit fysisk fenomen som oppstår i grunnstoff som har isotopar med eit ulikt antall proton og/eller nøytron. Dette fører til at kjernen får eit spinn som saman med kjerneladningen gjer eit kjernemagnetisk moment. Ved å sende ut elektromagnetisk stråling i området 60-1000 MHz, som er i same området som TV-signal, vil ein del av denne strålinga bli absorbert og så emittert [37]. Det er den emitterte strålinga som blir målt og som gjer informasjonen ein er ute etter.

Det heile fungerer ved at ein anvender eit magnetisk felt med energi lik Larmor frekvensen til kvar enkelt kjerne frå ein kraftig magnet, noko som får kjernane med spinn til å rette seg enten med eller mot feltet. Larmor frekvensen er den spesifikke frekvensen eit atom har under eit magnetisk felt. Kvar isotop har sin eigen Larmor frekvens som også er avhengig av styrken på det magnetiske feltet. Det er ved denne frekvensen den spesifikke isotopen kan absorbere og emittere energi [37]. Når ein slår av magnetfeltet vil kjernane etter kvart relaksere til sine opphavlege posisjonar noko som får dei til å emittere energi. Spektrumet kan gi svar på stereokjemien til kvar enkelt kjerne, kjernens omgivnadar og kva type kjernar det er snakk om. På denne måten får ein forskjellige signal i spektrumet som gjer eit «fingeravtrykk» av molekylet og eit betre bilete av korleis molekyla ser ut [69, 70].

Signala som blir sendt tilbake frå kjernane når dei mister eksitasjonen sin, varierer i frekvens ettersom dei kjem frå mange forskjellige kjernar med ulik stereokjemi og ulike

omgivnadar. Desse signala blir kalla Free-Induction Decay (FID). Signala (FID) mister intensiteten sin som funksjon av tida etter kvart som fleire og fleire kjernar mister eksitasjonen sin. FID-signala blir konvertert i ei datamaskin til det spekteret som kan tolkast, og ved bruk av integrering av toppane i spektrumet kan ein finne sjølv små forskjellar mellom forskjellige prøver. Figur 2.9.2.1 syner korleis eit NMR spektrometer er satt opp og fungerer.



Figur 2.9.2.1: Oppbygning av eit NMR spektrometer [71].

2.9.3 Eksperimentelt

NMR blei i første omgang anvendt på tre forskjellige prøver på det automatiserte 400 MHz Bruker instrumentet. Prøvane det blei tatt opp spektrum av var bitumen, deasfaltert bitumen (malten) og tørka asfaltener. Målet var å undersøkje om det var forskjellar i spektra mellom dei tre prøvane. Det blei også etter kvart tatt spektrum av råolje og maltenfraksjon frå Nordsjøråolja. Ettersom det viste seg å vere forskjell i spektra blei to av dei første prøvane av malten og asfaltener tatt vidare til 500 MHz Bruker instrumentet som med sterkare magnetfelt kunne gje eit betre spektrum med mindre støy.

På 500 MHz instrumentet blei det først og fremst tatt opp vanleg ^1H NMR spektrum og Inversegated ^{13}C spektrum slik at dei kunne integrerast. Desse prøvane blei også tilsett krom(acac)₃ for å senke relakssjonstida (T₁) slik at eksperimenta ikkje skulle ta så lang tid. Instrumenta som blei brukt var Bruker Biospin DPX400 og Bruker Biospin AV500, begge med BBO (Broadband Observe)-probe og Sigma-Aldrich 5,0 mm prøverør.

2.10 Pyrolyse-Gasskromatografi-Masse spektrometri

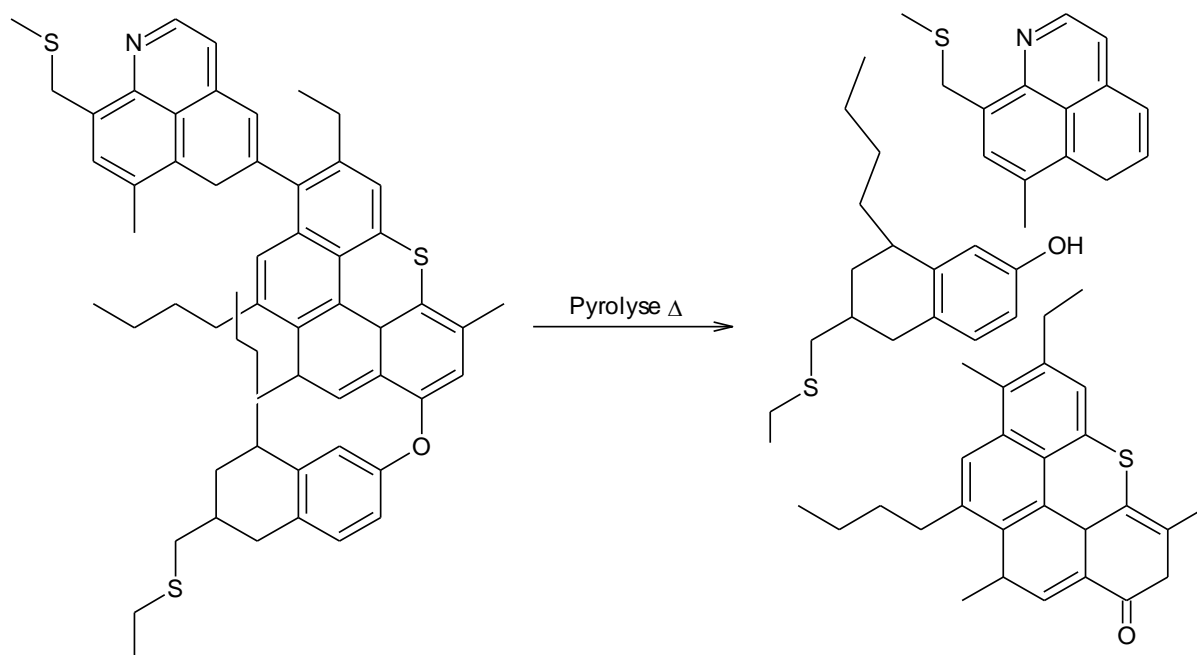
2.10.1 Innleiing

Pyro-GC-MS er ein metode der ein bruker pyrolyse for å redusere storleiken på store molekyl slik at dei kan separerast og analyserast med GC-MS. Denne metoden blei anvendt på asfaltener ettersom dei er for store til å kjørast i vanleg GC-MS. Hypotesen var at ved å utsette desse molekyla for pyrolyse (termisk krakking), vil dei kunne reduserast såpass i storleik at dei kan separerast og analyserast i GC-MS, og ein får ut informasjon om dei forskjellige gruppene desse molekyla består av.

2.10.2 Prinsipp

Det som skil Pyro-GC-MS frå vanleg GC-MS er pyrolyse-enheten. Denne metoden blir vanlegvis brukt for syntetiske polymerar/copolymerar som er for store og for lite reaktive for vanleg GC [72]. Ved å anvende temperaturar på 500-1400°C under kontrollerte forhold i nærvær av ein inert bæregass, blir desse molekyla pyrolysert til mindre fragment som kan separerast kromatografisk med GC og identifiserast med MS [72].

Nedbrytingsprodukta frå pyrolyse er reproduserbare viss ein har same reaksjonsbetingelsar i fleire forsøk [66]. Dette betyr at også nedbrytingsmønsteret er det same viss ein har same temperatur, oppvarmingshastigheit og tid, og dette gjer det enklare å finne igjen kjente molekyl. Mesteparten av den termiske nedbrytinga skjer ved hjelp av diverse bandbrot og reaksjonar med frie radikalar der reaktiviteten til dei frie radikala blir bestemt av styrken på banda dei stamma frå. Figur 2.10.2.1 syner prinsippet bak pyrolyse der eit stort tenkt asfaltenmolekyl blir splitta opp til tre.



Figur 2.10.2.1: Pyrolyse av eit asfaltenmolekyl til tre mindre fragment

2.10.3 Eksperimentelt

Før kvart forsøk blei det kjørt to blankprøver for å sikre at pyrolyse-enheten og kolonnen var rein. Pyrolyseenheten består av eit platinafillament kor ein plasserer prøven. Dette fillamentet varmes opp til 700°C på 2 sekunder som sørgjer for at det aller meste av prøven fordampar eller dekomponerer. Det vil alltid vere litt karbonresidu igjen på fillamentet som blir fjerna med ein gassflamme etter kvart forsøk. Ved å kjøre ein blank kan ein sjå om alt er fjerna før neste kjøring. Alle prøvane som blei analysert med Pyro-GC-MS vart blanda ut med DCM slik at konsentrasjonen vart 1,0 mg/ml og kvar injeksjon var 1,0 µl. Kolonnen som blei brukt i GC-ovnen var ei Agilent HP ULTRA 2 (25m × 0.200mm × 0.33µm), altså same kolonne som brukt i Heilolje-GC. Dataprogrammet som blei brukt for tolking av data frå GC og MS var Chemstation G1701BA versjon B.01.00.

2.11 Elementanalyse

2.11.1 Innleiing

Elementanalyse er ein enkel og grei analysemetode for å få eit bilete av dei relative mengdene av karbon (C), hydrogen (H) samt diverse heteroatom som nitrogen (N), svovel (S) og oksygen (O) i organiske sambindingar. Prøver av asfaltener, maltenfraksjoner, bitumen og råolje blei analysert ved hjelp av elementanalyse for å sjå om resultatane kunne korrelerast til fysiske og kjemiske eigenskapar ved prøvane.

2.11.2 Prinsipp

Ved bruk av elementanalyse får ein prosentvis innhald av karbon, hydrogen, nitrogen, svovel og oksygen. I samanheng med petroleumsprøver blir elementanalyse ofte brukt saman med andre analysemetodar for å korrelere graden av aromatisitet. Metoden kan også gi verdifull informasjon om innhaldet av heteroatom.

Elementanalyse er ein metode der ein bruker høgtemperaturoksidering ved "flash forbrenning". Prøven blir veid inn i ein behaldar av tinn som deretter blir plassert i ein autosampler. Inni instrumentet er det ein behaldar av kvarts som er varma opp til ca 10000°C som tinnbeholdaren med prøven blir ført ned. Temperaturen samt overskot av oksygen fører til umiddelbar forbrenning av både prøve og behaldar. Gassproduktane blir ført vidare med ein bæregass av helium gjennom eit kopparrør med forskjellige adsorpsjonsfeller. Adsorpsjonsfellene separerer dei forskjellige forbrenningsproduktane slik at dei elueres forskjellig. Til slutt blir dei analysert i ein Thermal Conductivity Detector (TCD) som er ein detektor basert på varmeledningseigenskapar [73].

2.11.3 Eksperimentelt

Analysen blei utført på asfaltener frå bitumen felt ut på 3 forskjellige temperaturar, samt bitumen, deasfaltert bitumen, Nordsjøråolje og deasfaltert Nordsjøråolje. Dei innveide mengdene prøve varierte frå 4,8 – 7,8 mg. Analysen blei utført på eit Vario EL III element analysator frå ELEMENTAR. Analysen blei utført av ingeniør Inger Johanne Fjellanger ved Kjemisk Institutt, UIB.

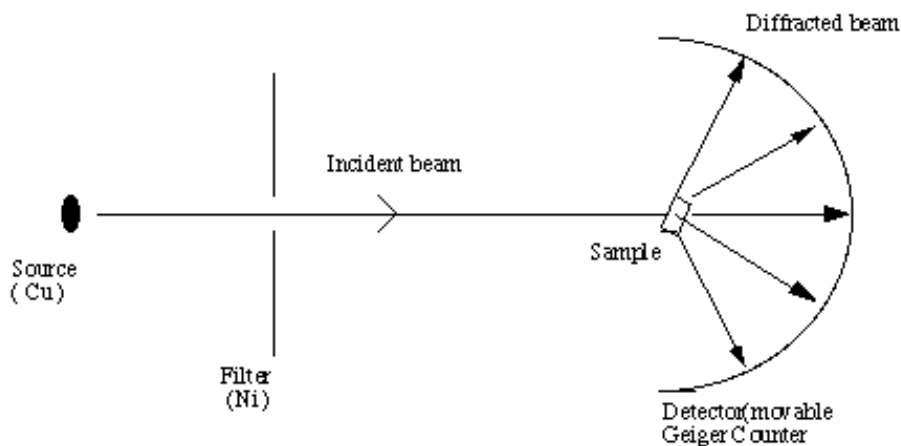
2.12 Røntgen (X-Ray) Pulverdiffraksjon

2.12.1 Innleiing

Røntgen pulverdiffraksjon er ein analysemetode brukt for å undersøkje graden av krystallinitet i pulver. Da asfaltene felt ut ved tre forskjellige temperaturar hadde forskjellig utsjånad og tekstur, var det av interesse å undersøkje om det var forskjell i graden av krystallinitet i dei forskjellige prøvane.

2.12.2 Prinsipp

Som namnet tilseier bruker røntgen pulverdiffraksjon kraftige røntgenstrålar for å undersøkje om ein prøve har krystallstruktur. Instrumentet nyttar ein monokromatisk røntgenstråle, altså lys med ei bestemt bølgjelengd. Dette gjer eit meir nøyaktig bilete av molekylstrukturen. Røntgenstrålane blir spreidd i forskjellige retningar avhengig av kva elektron i molekylet dei treff. For vanleg røntgen diffraksjon blir éin enkelt krystall rotert rundt medan den blir utsett for røntgenstrålar. På den måten vil ein få eit tre-dimensjonalt plott av molekylet (krystallstrukturen) ut frå spreinga på dei reflekterte røntgenstrålane. I eit pulver antar ein at molekyla ligg i alle moglege retningar slik at ein får spreining frå heile molekylstrukturen sjølv utan rotasjon av prøven. Figur 2.12.2.1 syner eit eksempel på korleis pulverdiffraksjon fungerer.



Figur 2.12.2.1: Skjematisk framstilling av røntgen (X-ray) pulverdiffraksjon [74].

2.12.3 Eksperimentelt

Analysen blei utført på asfaltener felt ut frå bitumen ved 3 forskjellige temperaturar, høvesvis 30°, 60°, og 90°C. Dei innveide mengdene prøve varierte mellom 5,0 og 12,0 mg. Analysane blei utført på eit Bruker D8 Advance X-ray pulverdiffraksjon instrument, med ei monokromatisk kobbarstråling α_1 bølgjelengd på 1,54060Å (0,154060 nm). Analysane blei utført av professor Karl Wilhelm Törnroos ved Kjemisk Institutt, UIB.

3. Resultat

3.1 Innleiing

I dette kapittelet blir resultatane frå den eksperimentelle delen av masteroppgåva kortfatta presentert og gjennomgått. Resultatane blir tolka og diskutert i meir detalj i kapittel 4.

3.2 Kvantifisering av asfaltener

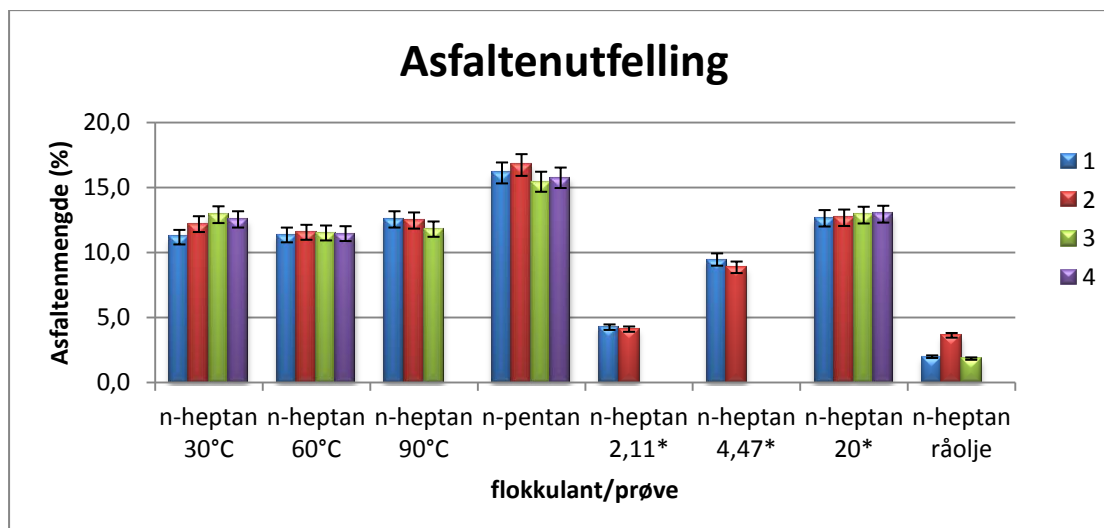
I dette delkapittelet blir resultatane frå kvantifisering av asfaltener presentert i tabell 3.2.1 og figur 3.2.1. Om ikkje anna er gitt er asfaltene felt ut ved 30°C og har stått i minst 16 timar etter at flokkulanten blei tilsett. Alle målingar har blitt utført med analysevekt med ein feilmarginal på $\pm 0,001$ gram. Alle prøver har blitt målt med minst to parallellar, og i figur 3.2.1 har alle parallellar også blitt gitt med eit mål på 5% standardavvik som illustrasjon sjølv om dette ikkje er gyldig for så små prøveseriar.

I tabell 3.2.1 er det i tillegg til mengde asfaltener i gram og %, gitt flokkulant/prøvevolumfaktor, volumfraksjon, tettheit på flokkulant og prøve, og masse av prøve og flokkulant. Enkelte prøver har ikkje 4 parallellar fordi ein eller to parallellar blei nytta til kvalitativ analyse. For asfaltene felt ut frå Nordsjøråolja er det relativt store avvik mellom parallellane, noko som har vore tilfelle kun for denne olja og ikkje bitumen. Dette kan skyldast eit høgt innhald av voks ($n\text{-C}_{20+}$) som ein kan sjå at denne olja har frå resultatane i GC-FID i figur 3.6.1.

Asfaltener felt ut under forskjellige temperaturar med forskjellige flokkulantar (n -pentan, n -heptan), ulike flokkulant:prøve-forhold, og forskjellige oljer (bitumen, råolje), hadde forskjellig karakter. Asfaltene frå bitumen felt ut med n -heptan på 30°, 60° og 90°C var høvesvis mørkebrun, lysebrun og svart pulver. Asfaltener felt ut frå bitumen med n -pentan var mørkebrun med ein leireaktig konsistens. Asfaltene felt ut frå Nordsjøråolja med n -heptan ved 30°C var svarte solide flak som vanskeleg lot seg pulverisere. Tabell 3.2.1 på neste side er også gitt i appendiks A-1. Parallellar brukt til kvalitativ analyse er merka med ~. V_p og V_b står for høvesvis volum flokkulant, og volum prøve. Viser til tabell 2.2.1 for betyding av prøvenamn.

Tabell 3.2.1: Eksperimentelle data for kvantifisering av asfaltener.

	Bitumen /råolje	Flokku- lant	Tettleik bitumen /råolje	Tettleik flokkulant	Volum- ratio V_p/V_b	Volum- fraksjon $V_p/(V_p+V_b)$	Mengde utfelling	Asfalten- innhald
	g	g	g/cm ³	g/cm ³			g	%
<i>n</i> -Heptan 30C	1,008	13,360	1,008	0,675	19,587	0,951	0,113	11,171
	0,994	13,173	"	"	19,584	0,951	0,121	12,173
	1,000	13,253	"	"	19,585	0,951	0,129	12,900
	0,989	13,106	"	"	19,583	0,951	0,124	12,538
<i>n</i> -Heptan 60C	1,067	14,487	1,008	0,649	21,088	0,955	0,121	11,340
	1,152	15,636	"	"	21,081	0,955	0,133	11,545
	1,018	13,817	"	"	21,080	0,955	0,117	11,493
	1,005	13,570	"	"	20,972	0,954	0,115	11,443
<i>n</i> -Heptan 90C	1,013	13,748	1,008	0,622	21,994	0,957	0,127	12,537
	0,996	13,516	"	"	21,992	0,957	0,124	12,450
	1,018	13,817	"	"	21,996	0,957	0,120	11,788
	1,033	14,022	"	"	21,998	0,957	~	analyse
<i>n</i> -Pentan	0,931	18,724	1,008	0,624	32,488	0,970	0,150	16,112
	0,909	18,721	"	"	33,269	0,971	0,152	16,722
	0,959	18,695	"	"	31,491	0,969	0,148	15,433
	0,934	18,714	"	"	32,366	0,970	0,147	15,739
<i>n</i> -Heptan 2,11*	0,989	1,457	1,008	0,675	2,200	0,687	0,042	4,247
	1,001	1,456	"	"	2,172	0,685	0,041	4,096
	1,067	1,453	"	"	2,034	0,670	~	analyse
	1,010	1,389	"	"	2,054	0,673	~	analyse
<i>n</i> -Heptan 4,47*	1,111	3,545	1,008	0,675	4,765	0,827	0,105	9,451
	1,107	3,543	"	"	4,779	0,827	0,098	8,853
	1,114	3,572	"	"	4,788	0,827	~	analyse
	1,123	3,554	"	"	4,726	0,825	~	analyse
<i>n</i> -Heptan 20*	1,125	13,513	1,008	0,675	17,937	0,947	0,142	12,622
	1,074	13,489	"	"	18,756	0,949	0,136	12,663
	1,057	13,496	"	"	19,067	0,950	0,136	12,867
	1,082	13,507	"	"	18,642	0,949	0,140	12,939
Nordsjøolj e, <i>n</i> - Heptan	1,001	16,856	0,939	0,675	25,146	0,962	0,020	1,978
	1,003	16,889	"	"	25,145	0,962	0,036	3,619
	1,000	16,894	"	"	25,228	0,962	0,018	1,830
	1,006	16,869	"	"	25,041	0,962	~	analyse

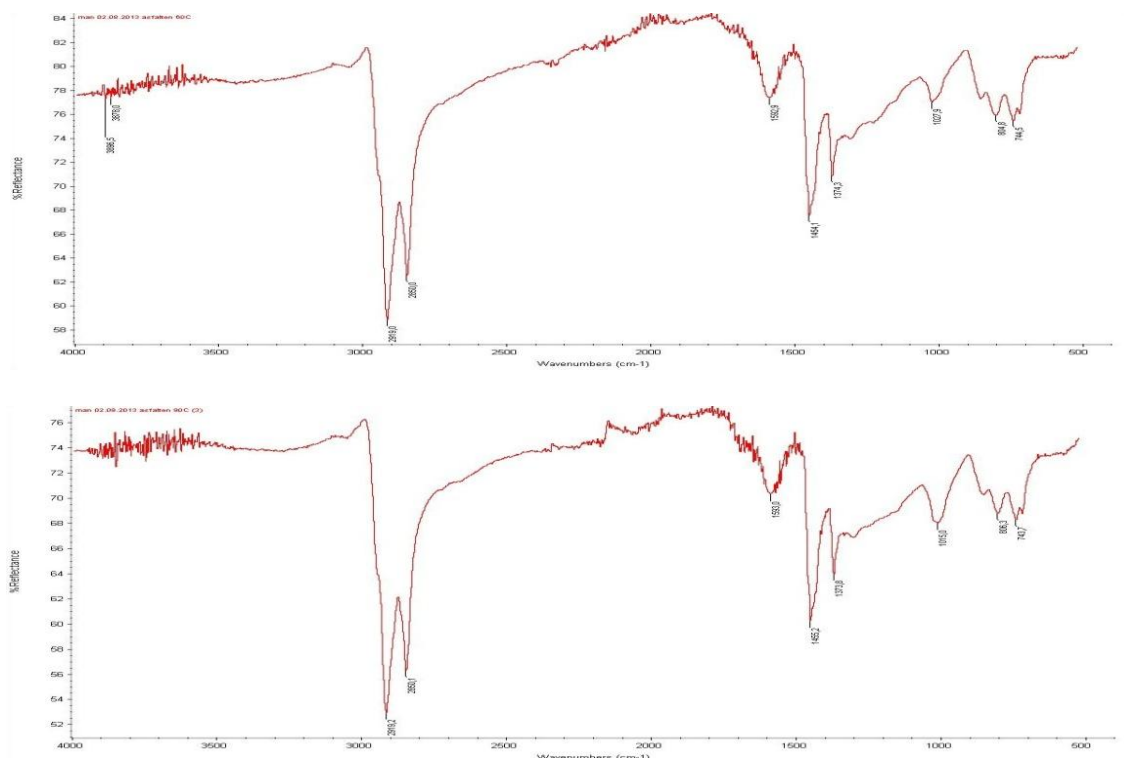


Tabell 3.2.1: Mengde utfelt asfaltener som funksjon av flokkulant, temperatur og varierende flokkulant:prøve-forhold. Flokkulant er gitt for kvar prøve. Alle utfellingar er av bitumen med unntak av den siste som er råolje. Viser til tabell 2.2.1 for forklaring av prøvenamn.

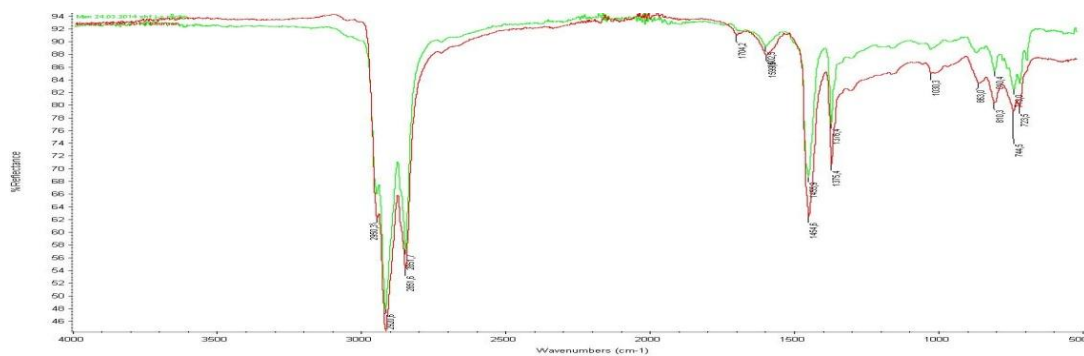
3.3 Infraraud Spektroskopi (FTIR)

I dette kapitlet blir spektra frå asfaltene, maltenfraksjonane, bitumen og råolje presentert. Asfaltene frå bitumen blir presentert som 3 forskjellige prøvar felt ut med *n*-heptan ved høvesvis 30°, 60°- og 90°C. Det blei ikkje gjort analyse av asfaltener felt ut med *n*-pentan som løysemiddel. Alle FTIR spektra er lagt ved i Appendiks B-1. Asfaltene har blitt felt ut med same flokkulant:prøve forhold, 20:1.

Som figur 3.3.1 syner har asfaltene felt ut ved forskjellige temperaturar relativt like spektra. Spektrumet for asfaltene felt ut ved 30°C som er git i appendiks B-1, har meir støy enn dei to andre noko som kan skuldast teksturen til desse asfaltene. Asfaltene felt ut ved 30°C var brunaktige partiklar som likna finkorna sand, medan asfaltene felt ut ved 60°- og 90°C gitt i figur 3.3.1 var høvesvis brunt og svart finkorna pulver som var lettare å fordele på krystallen på instrumentet. Alle asfaltene har også den karakteristiske toppen ved $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ som er aromatisk C=C. Denne toppen kan ein forvente å finne i spektra i figur 3.3.2, men i lågare intensitet grunna større variasjon i kva sambindingar desse prøvene inneheld. Som forutsett har spektra av bitumen og råolja i figur 3.3.2 denne toppen, og i noko lågare intensitet enn i figur 3.3.1. I spektra av asfaltene ligg C=C toppen på 70 – 80% i intensitet, medan spektra i figur 3.3.2 av råolje og bitumen ligg på rundt 90. Intensiteten skildrar %-refleksjon, som betyr at 80 er større enn 90. Spektra frå asfaltene er også noko vanskelegare å tolke da desse toppane generelt er breiare og ofte overlappar kvarandre.



Figur 3.3.1: FTIR spektra av asfaltener frå bitumen felt ut med *n*-heptan som flokkulant ved høvesvis 60° og 90°C.



Figur 3.3.2: Samanlikning av FTIR spektra av bitumen (raud) og råolje (grøn).

Spektra i figur 3.3.2 er mykje ”reinare” med mindre støy enn spektra av asfaltene i figur 3.3.1. Desse spektra har også meir markante toppar som er lettare å tolke. Toppar til enkelte funksjonelle grupper som aromatisk C-H strekk (3150-3050 cm^{-1}), C=O strekk (1750-1700 cm^{-1}) og C-O strekk (1370-1000 cm^{-1}) er svake, men syner likevel teikn til absorpsjon i desse områda. Tabell 3.3.1 syner forslag til funksjonelle grupper til dei forskjellige absorpsjonsområda. Diskusjon/drøfting samt anordning av toppar i FTIR spektra vil bli gjort i kapittel 4.

Tabell 3.3.1: Tilordning av absorbans for funksjonelle grupper ved FTIR spektra av asfaltener, maltenfraksjoner, bitumen samt Nordsjøråolje. Verdiar er henta frå Pavia et al. [56].

Funksjonell gruppe	Absorbans (cm ⁻¹)	Observert hos prøve
Alkohol/fenol O-H strekk og/eller amin/amid N-H strekk	3650-3100	Asfalten 30°C Asfalten 60°C Asfalten 90°C Asfalten (råolje)
Aromatisk og/eller heterosyklisk C-H strekk	3150-3050	Alle (svak)
Alifatisk C-H strekk	3000-2800	Alle
C=O strekk, ester og/eller amid og/eller karboksylsyre	1750-1700	Alle utanom Nordsjøråolje (svak)
Aromatisk C=C strekk og/eller N-H bøy	1640-1550	Alle
CH ₃ og CH ₂ alifatisk C-H bøy	~ 1454	Alle
CH ₃ bøy	~ 1375	Alle
C-O strekk alkohol, ester, eter, og/eller S=O strekk	1370-1000	Alle (svak)
Aromatisk C-H ut-av-plan-bøy	860-680	Alle

3.4 Storleiksmåling av petroleumsfraksjonar med GPC

I dette delkapittelet blir det presentert ei oversikt over resultatane frå analyser gjort på GPC (eksklusjonskromatografi). Resultatane vil bli presentert i form av tabellar og søylediagram. Prøver kjørt på GPC inkluderer asfaltener frå bitumen felt ut ved forskjellige temperaturar, bitumen, deasfaltert bitumen, asfaltener frå Nordsjøråolje, Nordsjøråolje og deasfaltert Nordsjøråolje.

Molekylmassane i dei forskjellige prøvane blei bestemt ved å analysere toppane i kromatogramma ved hjelp av likninga til kalibreringskurva. I tabell 3.4.1 er det gitt aggregat/molekylmassar til dei sambindingane det finst mest av, altså den største toppen i kromatogrammet samt molekylmassane til dei største aggregata i kvar prøve. Dei største aggregata har kortast retensjonstid og vil difor vere startpunktet for kvar topp. Ettersom

desse aggregatmassane ligg utanfor kalibreringskurva kan dei ikkje brukast til anna enn illustrasjon. Usikkerheita for desse resultatata er også noko høgare enn for resultatata som ligg innafør kalibreringskurva. I denne delen er det kun gitt nokre få kromatogram av analysane utført på GPC. Samtlige kromatogram er gitt i Appendiks B-2.

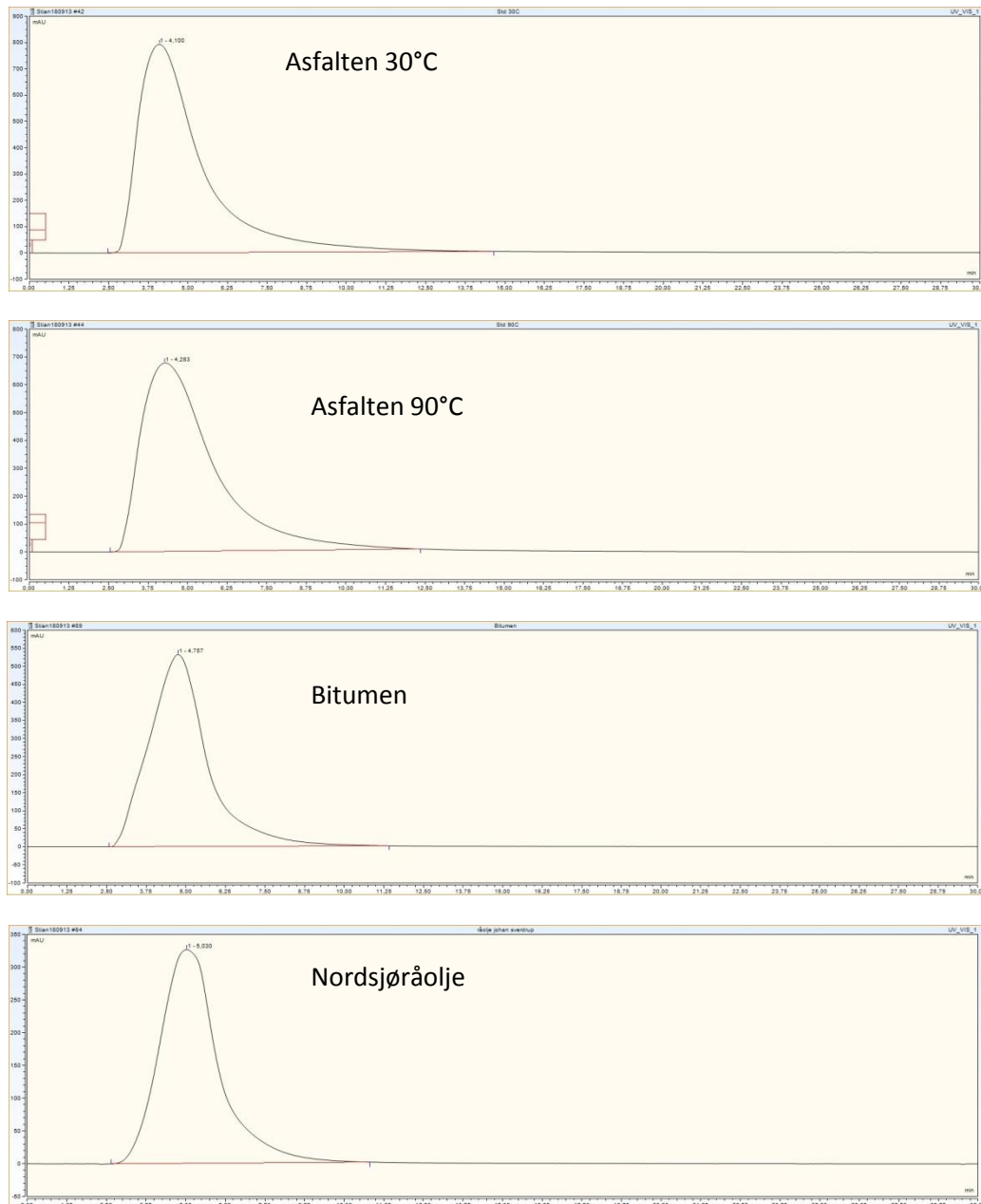
Grunna usikkerheita rundt måling av molekylmassar til asfaltener på GPC, har verdiane for asfaltene i tabell 3.4.1 blitt runda av til nærmaste 100 g/mol. Verdiane for bitumen, råolje og maltenfraksjonar har blitt runda til nærmaste 10 g/mol. Frå GPC får ein ei antyding av den relative spreinga til molekylmassane samanlikna med standardane. Bitumen, råolje og maltenfraksjonane inneheld mykje meir enn berre asfaltener, og asfaltener er berre ein ”liten” del av prøven. Difor er det grunn til å tru at måling av desse prøvane vil gje meir ”truverdige” resultat samanlikna med asfaltene, sjølv om desse prøvane også inneheld komplekse strukturar.

Tabell 3.4.1: Molekyl-/aggregatmassar av forskjellige prøver på GPC. Resultata for bitumen, maltenfraksjonar og råolje blir tolka som molekylmasse. Alle prøver har ein konsentrasjon på 1,0 mg/ml om ikkje anna er gitt. Viser til tabell 2.2.1 for forklaring av prøvenamn.

Prøve	Retensjonstid (min)		Aggregatmasse (g/mol)	
	start	maks	start	maks
Asfalten 30°C	2,480	4,100	64800	3200
Asfalten 60°C	2,505	4,143	61400	2400
Asfalten 90°C	2,458	4,283	68000	1700
Asfalten 30°C (1,0mg/ml)	2,387	4,113	71800	1900
Asfalten 30°C (0,5mg/ml)	2,388	3,627	71600	5300
Asfalten 30°C (0,25mg/ml)	2,441	3,840	64100	3400
Asfalten (Nordsjøråolje)	2,567	3,967	53900	2600
Bitumen	2,581	4,757	52000	460
Malten (bitumen)	2,683	4,833	41700	390
Nordsjøråolje	2,647	5,030	45100	260
Malten (Nordsjøråolje)	2,708	5,027	39500	260

Figur 3.4.1 syner tre forskjellige kromatogram av asfaltener felt ut ved 30°, 60°- og 90°C, samt kromatogram av Nordsjøråolje og bitumen. Som ein kan sjå av Figur 3.4.1 er kromatogramma relativt like med lik grunnstruktur, ein enkelt topp og ca. same storleik. Det er først når ein ser nærmare på kvart enkelt kromatogram at ein kan sjå små forskjellar. Av asfaltene har 90°C prøven breiast topp og lengst retensjonstid, medan asfaltene felt ut ved 30°C har smalast topp og kortast retensjonstid (større

asfaltenaggregat). Asfaltenprøven frå 90°C har også noko lågare intensitet enn 30°C prøven, noko som mest sannsynleg er ein konsekvens av breiare topp.

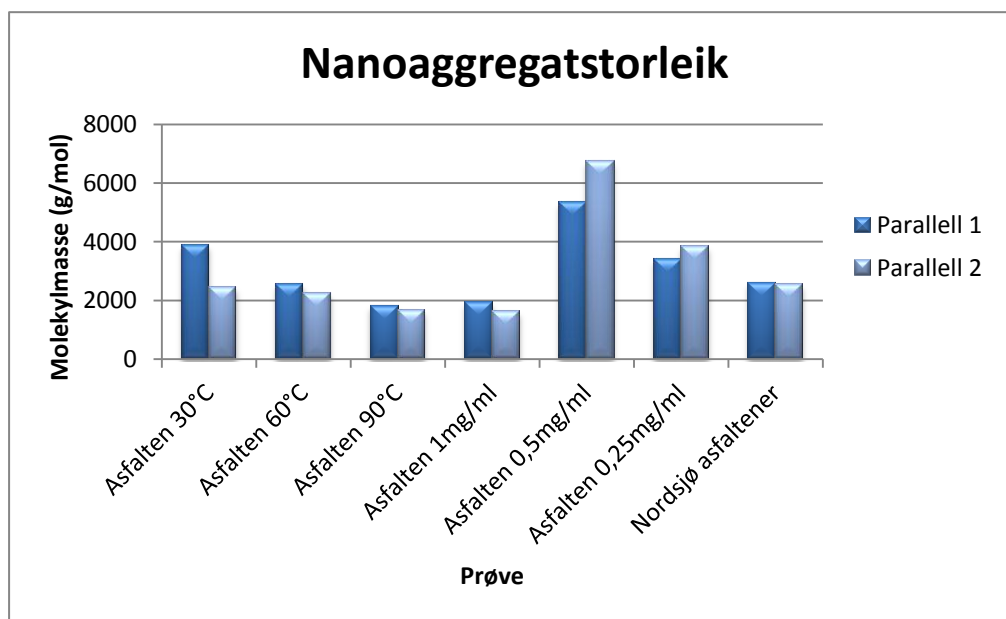


Figur 3.4.1: GPC kromatogrammer av asfaltener felt ut ved to forskjellige temperaturar, bitumen og Nordsjøråolje.

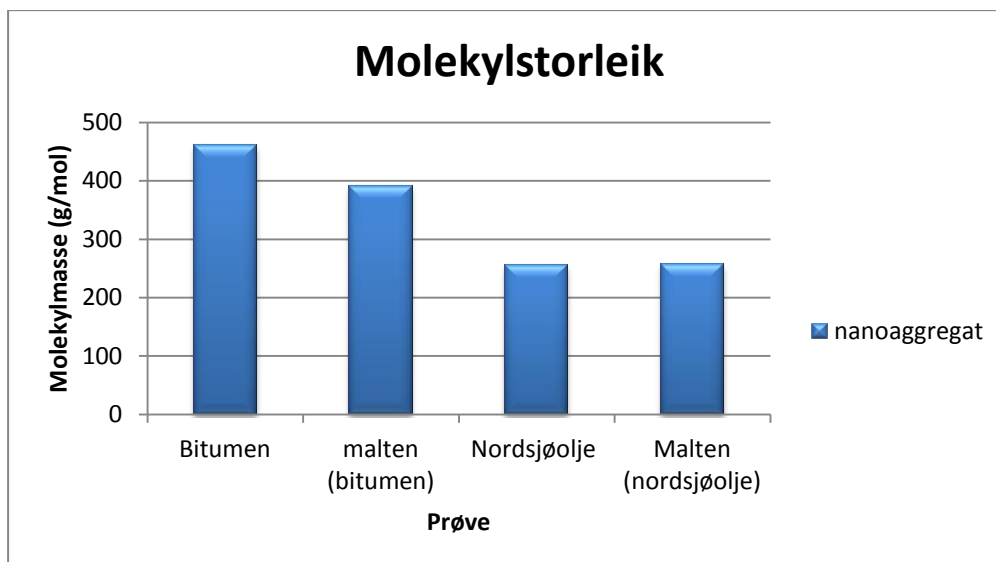
Det er også forskjellar mellom bitumen og Nordsjøråolja, både mellom kvarandre og samanlikna med asfaltene. Nordsjøråolja har ein rundare topp samanlikna med bitumen, noko som kan tyde på at råolja har ein større andel sambindingar i det storleiksområdet som har størst signal samanlikna med bitumen. Frå tabell 3.4.1 kan ein sjå at det er ein viss forskjell i molekylmassane ved toppunktet på kromatogramma til høvesvis bitumen (460 g/mol) og Nordsjøråolje (260 g/mol), og at det stemmer godt overeins med

forskjellen i tettleik og viskositeten til desse oljene. Det er også ein viss forskjell mellom bitumen og deasfaltert bitumen i molekylmasse, medan denne forskjellen er minimal hos Nordsjøråolje og deasfaltert Nordsjøråolje. Dette skuldast mengda asfaltener i dei respektive prøvane. Medan bitumen har over 12% C₇-asfaltener så har Nordsjøråolja berre eit par prosent. I tillegg blir ein del av dei lette sambindingane i råolja fjerna ved destillering av maltenfraksjonen på rotavapor, noko som motverkar effekten av asfaltenuutfelling.

Som nemnt i kapittel 1.5 som omhandlar asfaltener, så er dei mest truverdige verdiane for massen av asfaltener frå petroleum på ~750 g/mol i snitt som monomerar. Diverre er det ikkje enkelt å eluere dei som monomerar på GPC og difor er resultatata i tabell 3.4.1 gitt som nanoaggregat og maks storleik på dei største makroaggregata. Likevel syner resultatata i tabell 3.4.1 at asfaltena har ei klar rolle for gjennomsnittsvakta til ei olje. Under er det gitt fire figurar som syner nanoaggregatstorleiken på dei forskjellige prøvane samt den maksimale makroaggregatstorleiken som blei funnet ved analysane. Figur 3.4.2 og 3.4.3 syner nanoaggregatmassane til asfaltener samt molekylmassane til bitumen, råolje og dei respektive maltenfraksjonane. Massane av asfaltena er gitt av to parallellar. For figur 3.4.4 og 3.4.5 er den maksimale makroaggregatstorleiken gitt. makroaggregatstorleiken til asfaltena er gitt ved to parallellar som for nanoaggregata i figur 3.4.2.

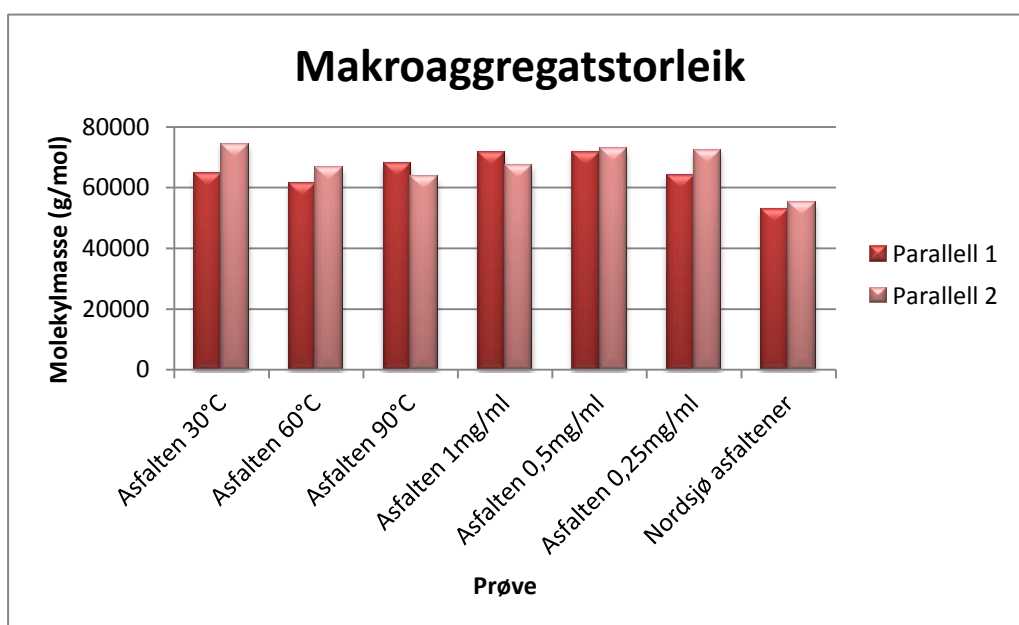


Figur 3.4.2: Nanoaggregatstorleik for asfaltener. Konsentrasjonar ligg på 1,0 mg/ml når ikkje anna er gitt.

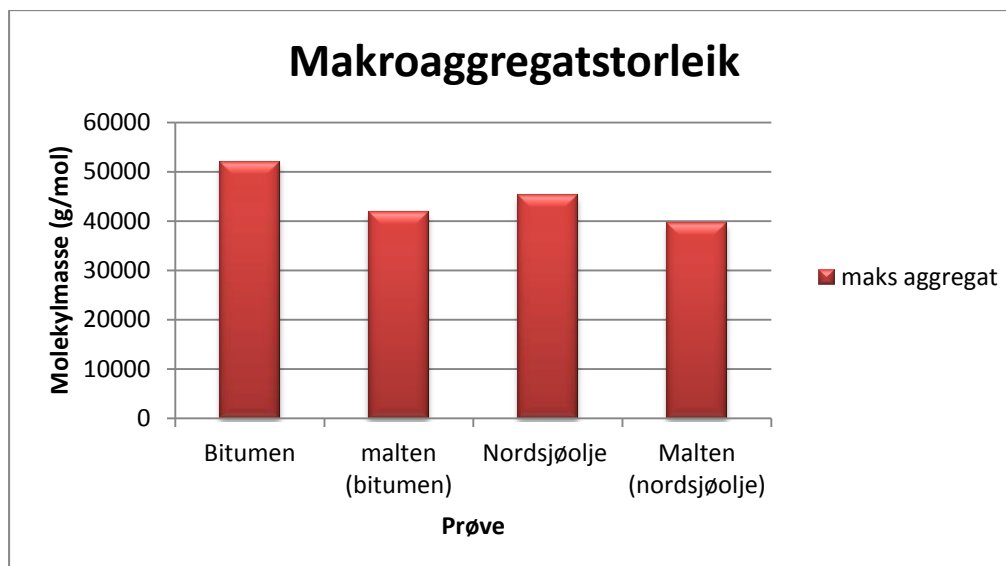


Figur 3.4.3: Molekylstorleik til bitumen, Nordsjøråolje og maltenfraksjonar. Konsentrasjonar ligg på 1,0 mg/ml.

Frå figur 3.4.2 ser ein at det er relativt bra korrelasjon mellom parallellane for kvar prøve med unntak av asfalten felt ut ved 30°C og asfaltene med ein konsentrasjon på 0,5 mg/ml. Måling av storleik på asfaltener ved hjelp av GPC blir sett på som ein noko usikker metode da resultatene kan variere frå gang til gang grunna asfaltener sine store mangfald i strukturar og deira evne til å aggregere. Dette ser ein eit eksempel på for asfalten med 0,5 mg/ml i konsentrasjon. Det er ikkje noko opplagt grunn til kvifor denne konsentrasjonen skal skape større nanoaggregat enn andre konsentrasjonar av same prøve. Forskjellen syner at resultatene kan variere ein god del, og er difor heller ein peikepinn på kva område storleiken til aggregata befinn seg i.



Figur 3.4.4: Maks makroaggregatstorleik for asfaltener. Konsentrasjonar ligg på 1,0 mg/ml når ikkje anna er gitt.



Figur 3.4.5: Maks makroaggregatstorleik for bitumen, Nordsjøråolje samt maltenfraksjonar. Konsentrasjonar ligg på 1,0 mg/ml.

Samanlikner ein figur 3.4.4 og 3.4.5 så er makroaggregatstorleiken til bitumen og Nordsjøråolja berre "litt" mindre enn storleiken for dei respektive asfaltene. Spesielt Nordsjøråolja og dets asfaltener har relativt like verdiar for makroaggregata. Kombinerer ein desse resultatata med det faktum at begge maltenfraksjonane har mindre storleik enn deira opphav, bitumen og råolje i både figur 3.4.3 og 3.4.5, tyder det på at asfaltene er dei aller største sambindingane i olje når dei opptreer som aggregat.

3.5 Analyse av bitumen og maltenfraksjonar med UV/Vis spektroskopi

Formålet med UV/Vis analysen var å undersøkje graden av absorban av asfaltener i bitumen samt maltenfraksjonar som hadde hatt delvis eller fullstendig utfelling av asfaltener. Som nemnt i teoridelen til UV/Vis-metoden i kap 2.5.1 og vist i figur 2.5.1.1 er olje svart pga komplekse aromatiske strukturar som resiner og ikkje minst asfaltener. Ved å samanlikne absorbanen av ulike maltenfraksjonar med ulikt innhald av asfaltener får vi eit bilete av kor aromatiske asfaltstrukturane er. I Figur 3.5.1 er logaritmen av den molare absorptivitet ($\log \epsilon$) plotta mot bølgjelengda. Som figur 3.5.1 syner er det ein klar trend. Ved gradvis fjerning av asfaltener synker også intensiteten i $\log \epsilon$. For utan den gradvise reduksjonen i intensitet er det også ein liten skilnad mellom 190 – 200 nm kor bitumen har høgare absorban. Denne forskjellen skuldast mest sannsynleg ein feil i målinga da liknande forsøk gjort før, [64], ikkje har denne forskjellen. Elles er $\log \epsilon$ relativt lik ved 200 nm før dei forskjellige fraksjonane gradvis får større avvik seg imellom dess større bølgjelengda blir.

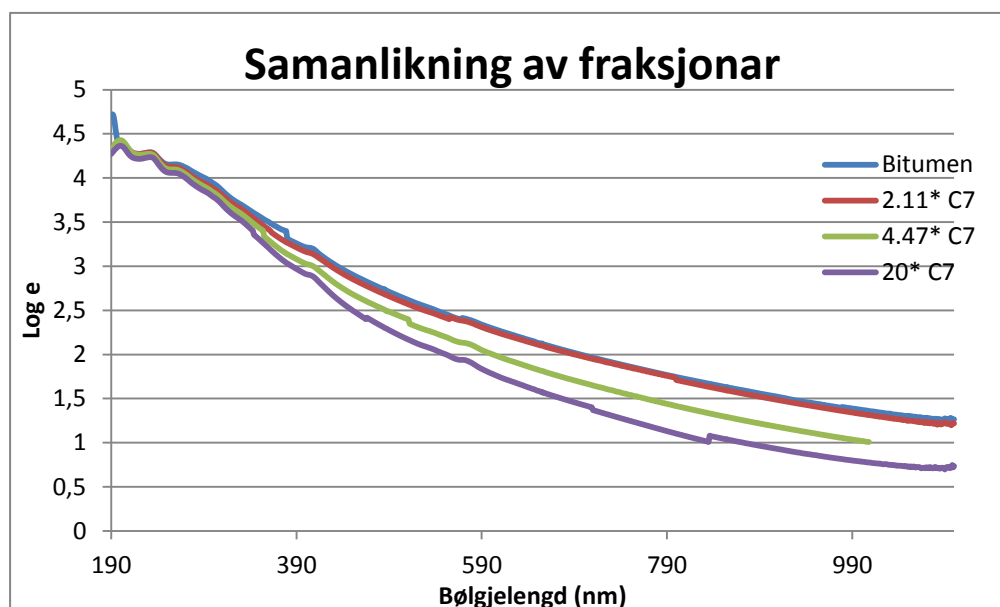
Tabell 3.5.1: Konsentrasjonar brukt på 1,0 cm og 0,1 cm kvartskyvetter. Betyding av prøvenamn (*) er gitt i tabell 2.2.1.

	Kons 1	Kons 2	Kons 3	Kons 4
	mmol cm⁻³			
Bitumen		0,0098	0,0040	0,0004
Malten 2,11*		0,0098	0,0040	0,0004
Malten 4,47*		0,0098	0,0040	0,0004
Malten 20*	0,0200	0,0098	0,0040	0,0004

Nokre av grafane er noko ”hakkete”. Dette er møtepunktta mellom dei forskjellige konsentrasjonane brukt for å få heile plottet. For plottet til malten 20* (fullstendig utfelling) måtte det ein ekstra fortytning til med litt høgare konsentrasjon enn dei andre da den høgaste av dei opphavlege konsentrasjonane (0,0098 mmol cm⁻³) var for tynn til at absorbansen var tilstrekkeleg ut til 1100 nm. Konsentrasjonane blei rekna ut ved hjelp av likning 3.5.1 som er gitt med forklaring til alle forteikna i likninga.

$$C_{olje1}(\text{mmol cm}^{-3}) = \frac{\frac{m_{olje}(\text{mg})}{M_{olje}(\text{mg mmol}^{-1})}}{\frac{m_{sykloheks.}(\text{g})}{\rho_{sykloheks.}(\text{g cm}^{-3})}} \quad \text{Likning 3.5.1}$$

Verdiar for M_{olje} tok utgangspunkt i figur 2.6.3.1 som angir antatt molekylvekt til maltenfraksjonen for Athabasca bitumen med forskjellig grad av utfelling. Målingane er basert på forsøk gjort for å observere endring i frysepunkt av olje løyst i benzen relativ til rein benzen. Alle plotta av prøvane i Tabell 3.5.1 er gitt i appendiks A-5.

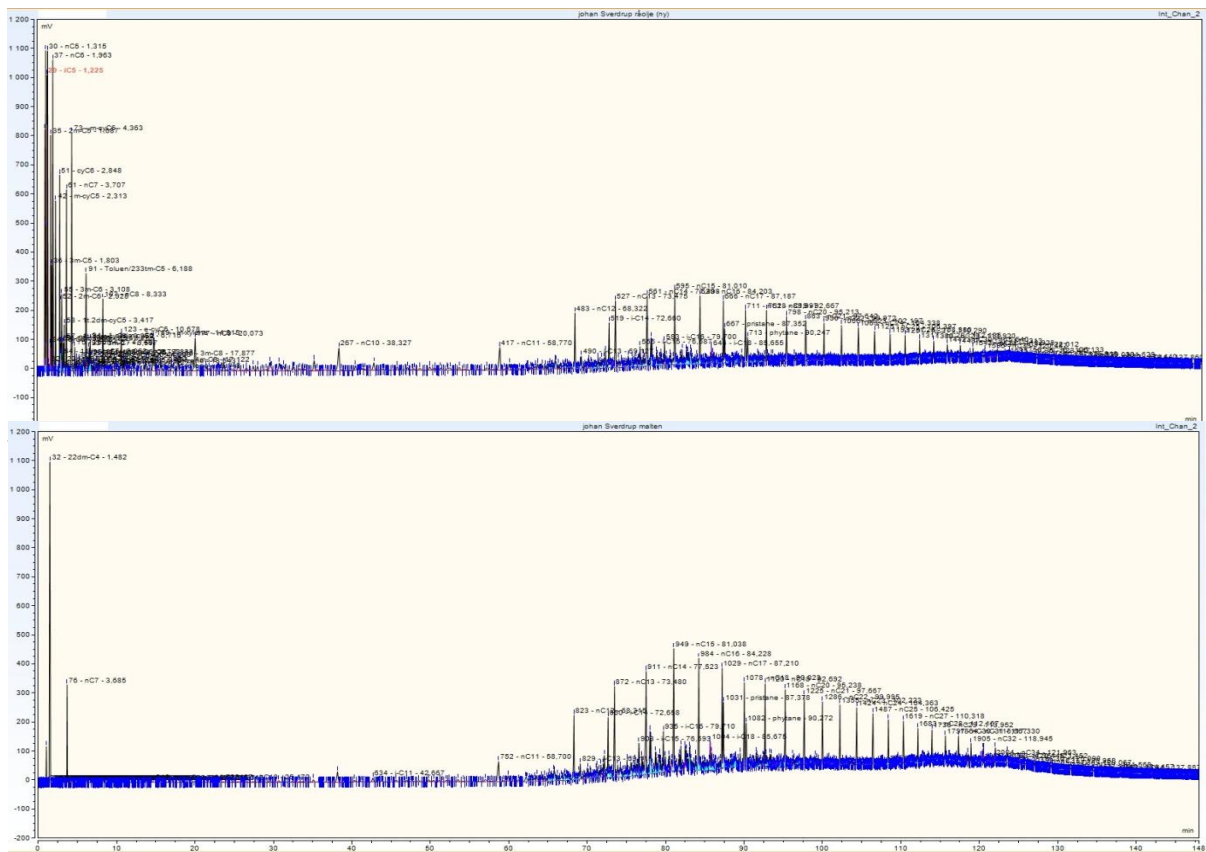


Figur 3.5.1: Absorbans av bitumen samt forskjellige maltenfraksjonar mellom 190 – 1100 nm.

3.6 Analyse av petroleumsfraksjonar med GC-FID

Det blei gjennomført analyse av Nordsjøråolje, deasfaltert Nordsjøråolje (malten) og deasfaltert bitumen (malten) på GC-FID. Grunnen til at det ikkje blei tatt analyse på bitumen er pga den store mengda asfaltener som lett kunne ha tetta kolonnen. Analysen av Nordsjøråolje samt dens maltenfraksjon var for å finne kor mykje av råolja som forsvann saman med flokkulanten (*n*-heptan) ved fordamping under redusert trykk på rotavapor. Det er difor viktig å notere at asfaltena frå denne olja blei felt ut med alle dei lette sambindingane tilstades, noko som kan ha hatt ein effekt på mengde utfelling. Denne problemstillinga har lite å seie når ein jobbar med bitumen da denne olja har lite lette sambindingar. Det blei samstundes tatt analyse av Norsk Standardolje for samanlikning.

Figur 3.6.1 syner kromatogramma av Nordsjøråolje og dens maltenfraksjon. Som ein kan sjå av kromatogrammet til råolja er det eit relativt "vanleg" kromatogram av ei råolje med lette sambindingar som små *n*-alkanar, *iso*-alkanar, olefiner, naftener og lette aromatar dei første 20 minutta medan dei tyngre *n*-alkanane (*n*-C₁₂₊) kjem først ved ca 70 min, og vokssambindingane (*n*-C₂₀₊) ved 95 minutt. Kromatogrammet er relativt likt kromatogrammet av Norsk Standardolje gitt i appendiks B-3, sjølv om Nordsjøråolja er klassifisert som ei tung råolje. At Nordsjøråolja er tyngre ser ein også frå kromatogrammet til Norsk Standardolje som har betydeleg meir lette sambindingar. Kromatogrammet av maltenfraksjonen derimot syner at alle lette sambindingar forsvinn ved destillering på rotavapor. Kun ein liten mengde av *n*-heptan som var brukt som flokkulant er igjen. Det er også to toppar før *n*-heptan-toppen, dette er høvesvis metanol og diklormetan (DCM) ettersom sprøyta vart vaska med denne løysinga både før og etter injeksjon. Toppen til DCM har riktig nok eit anna namn fordi DCM ikkje var registrert i biblioteket. Alle kromatogramma er gitt i appendiks B-3.



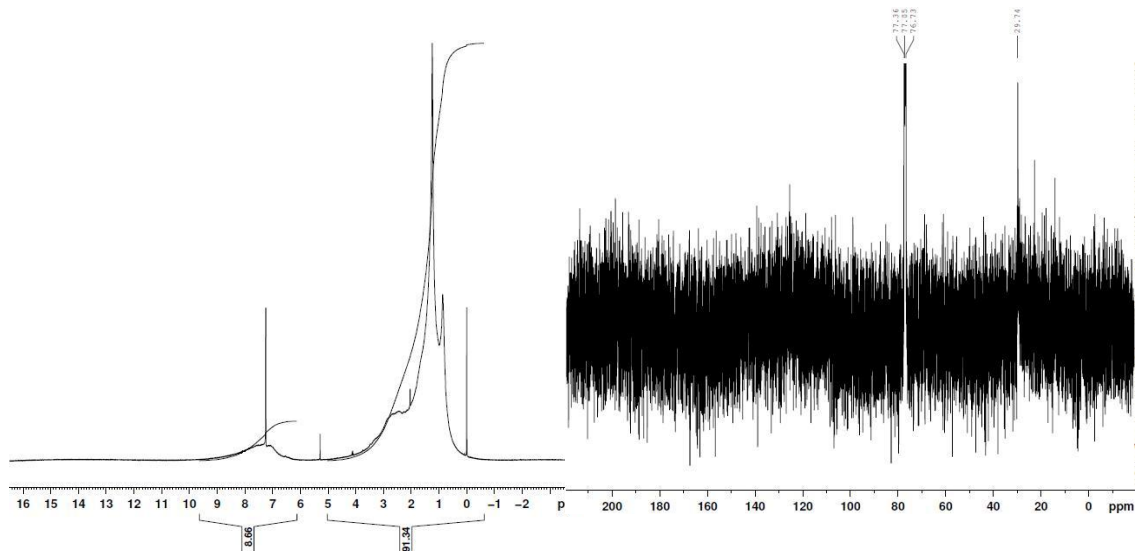
Figur 3.6.1: GC-FID analyse av Nordsjøråolje og maltenfraksjon.

3.7 Analyse med kjernemagnetisk resonans (NMR) spektroskopi

Ved analyse med kjernemagnetisk resonans (NMR) blei det brukt to forskjellige instrument, eit med resonansfrekvens på 400 MHz og eit med 500 MHz. Resultata frå dei første forsøka på 400 MHz synte store toppar i det alifatiske området samt teikn på aromatiske signal for asfaltener og maltener i ^1H og ^{13}C NMR spektra. Dette er resultat som allereie er ”bekrefte” frå analysane gjort på FTIR og GC-FID/Py-GC-MS. No var spørsmålet kor mykje meir info er det mogleg å få ut av dei forskjellige fraksjonane ved hjelp av NMR? Figur 3.7.1 på neste side syner ^1H og ^{13}C NMR spektra til asfaltener frå bitumen analysert ved 400 MHz Bruker instrumentet.

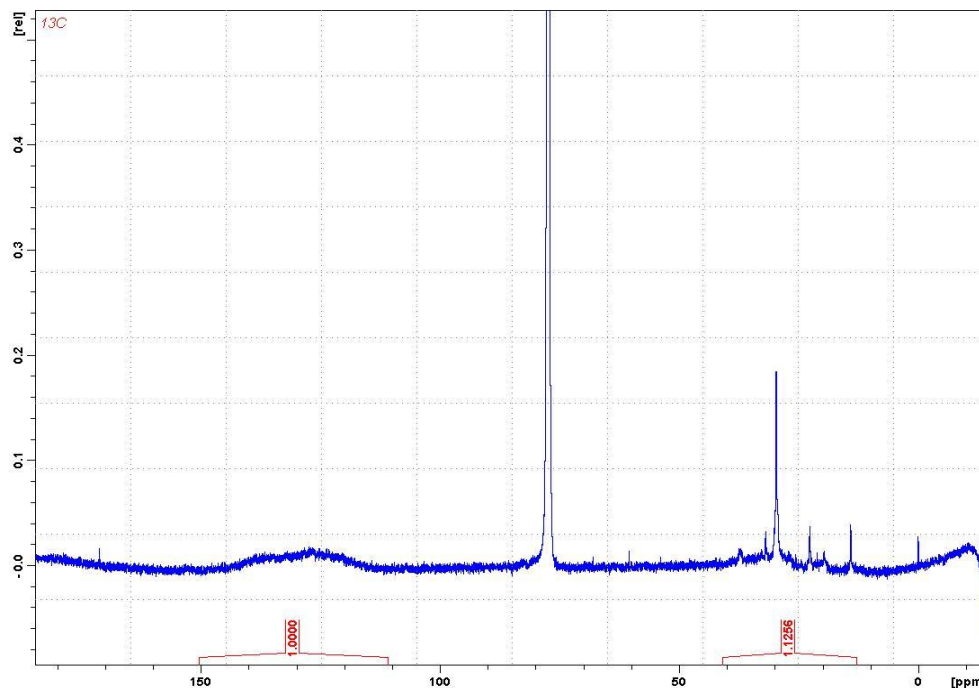
Frå proton-spektrumet kan ein sjå at det er klare teikn på alifatisk hydrogen på den store breie toppen frå 0 – 5 ppm, og aromatisk hydrogen mellom 6,5 – 9 ppm. Men noko detaljert tolking av toppane er vanskeleg pga overlapp av fleire forskjellige toppar. TMS (indre standard) kan observerast ved 0,00 ppm og løysmiddel ved 7,23 ppm. ^{13}C NMR spektrumet er vanskelegare å tolke. Det er i hovudsak kun tre punkt ein kan ta ut frå dette spektrumet; nokre få alifatiske toppar mellom 0 – 40 ppm, løysmiddel deuterert kloroform ved ~ 77 ppm, og ein aromatisk forhøgning ved 100 – 160 ppm. Resten av spektrumet er stort sett støy som har tre hovudårsaker; stort mangfald i molekyl slik at det

er relativt låg konsentrasjon av identiske strukturar, stor kompleksitet i strukturane med høg andel kvartære karbon og ikkje minst den låge naturlege førekomsten av ^{13}C . Desse tre punkta kombinert gjer eit veldig komplisert spektrum, noko som berre kan løysast ved å anten høgare konsentrasjon av prøvemateriale og/eller eit kraftigare magnetfelt.



Figur 3.7.1: ^1H og ^{13}C NMR spektra av asfaltener felt ut frå bitumen

Ettersom det var stor pågang på 500 MHz-instrumentet samt den lange eksperimenttida grunna kompleksiteten til prøvane, blei berre to fraksjonar av bitumen, ein asfaltprøve og ein maltenprøve, analysert på 500 MHz. Begge fraksjonane blei analysert med same pulsprogram og innstillingar på både ^1H og ^{13}C . Pulsprogrammet for ^{13}C var inversegated, varte i 19 timar og hadde 8192 skann for å få tilstrekkeleg reduksjon i støy samt godt nok signal for toppane i spesielt asfaltprøven. Begge prøvane var også tilsatt $\text{chrom}(\text{acac})_3$ for å senke relaksjonstida til kvartære karbon. D1 tida (tida mellom kvart skann) vart satt til 8,00 sekund for å sikre nok tid til god nok relaksjon. Figur 3.7.2 syner effekten lengre eksperimenttid, tilsatt $\text{chrom}(\text{acac})_3$ samt kraftigare magnetfelt har for spektrumet av asfaltener samanlikna med figur 3.7.1.

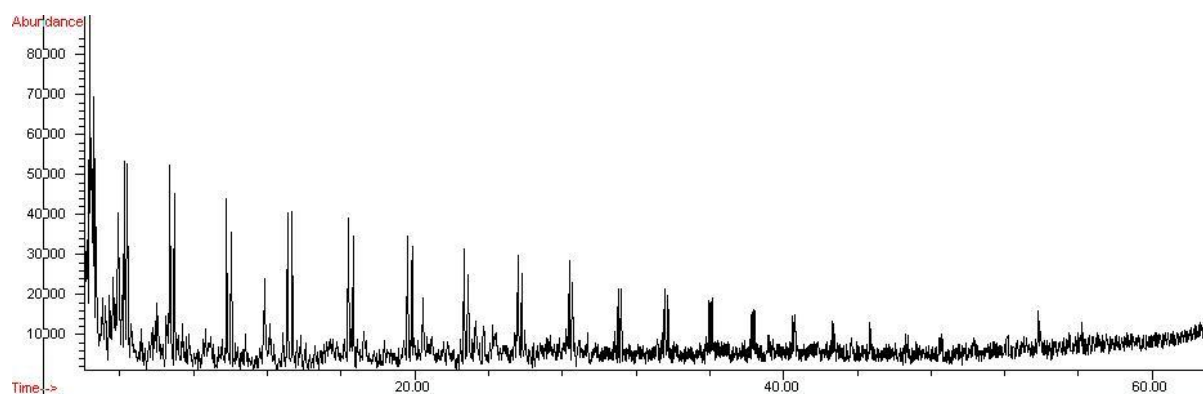


Figur 3.7.2: ^{13}C NMR spektrum av asfaltener frå bitumen med 500 MHz.

Forskjellen frå det første spektrumet i figur 3.7.1 er stor. Mykje av støyen i baselinja er vekke og toppane er meir detaljert. Det er framleis vanskeleg å tilføye kva funksjonell gruppe eller type karbon kvar enkelt topp høyrer til med unntak av løysemiddelet, men no syner spektrumet eit klarare bilete av kor mange toppar det er og det er mogleg å måle forholdet mellom alifatisk og aromatisk karbon. Det alifatiske og aromatiske området har framleis same breidde som i spektrumet tatt med 400 MHz, men det er mykje klårare, spesielt det alifatiske området. Samtlige spektrum er gitt i appendiks B-6 og resultatane vil bli tolka og diskutert i nærmare detalj i kapittel 4.

3.8 Analyse med Pyro-GC-MS

Fordelen med Pyro-GC-MS i forhold til vanleg GC-FID er at også asfaltene kan ”separerast” kromatografisk med massespektrometrisk analyse. Separerast er kanskje ikkje den mest korrekte beskrivinga da asfaltene blir utsett for termisk krakking slik at dei bryt opp i mindre molekyl. Men separasjonen samt massespektrometrisk deteksjon er med på å gje eit bilete av kva desse molekyla er bygd opp av. Figur 3.8.1 er kromatogrammet av asfalten frå bitumen og syner at det er fleire distinkte toppar (dublettar).



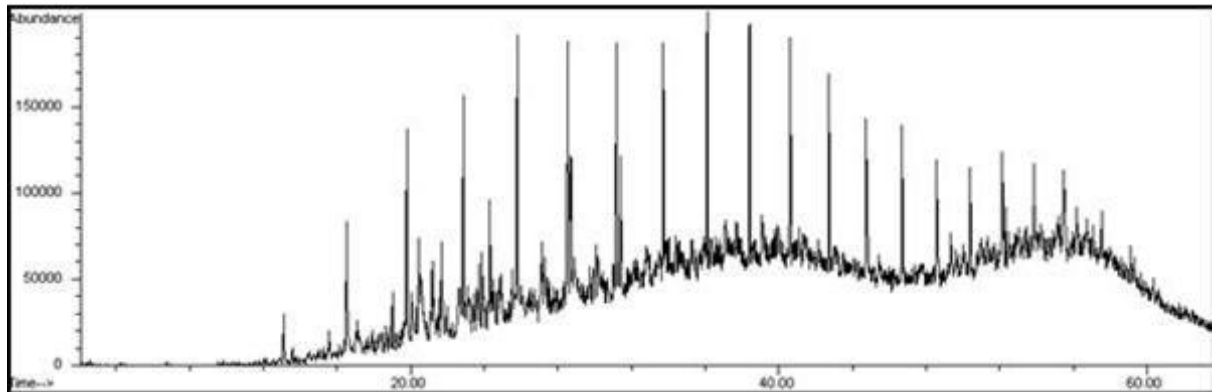
Figur 3.8.1: Pyro-GC-MS kromatogram av asfaltener frå bitumen.

Figur 3.8.2 syner kromatogrammet av maltenfraksjonen til Nordsjøråolja som er nokså lik kromatogrammet frå GC-FID av same prøve, begge er vist i høvesvis appendiks B-4 og B-3. Massespektra av dei forskjellige prøvane syner også ein del forskjellar. Medan råolja og dets maltenfraksjon synte klare teikn på store *n*-alkanar som kromatogrammet frå GC-FID, så syner asfaltener teikn til både *n*-alkanar og *n*-alkener. Men asfaltener syner også ein god del aromatiske og sykliske sambindingar som vist i figur 3.8.3. Det blei også funnet derivat av bla. kolesterol som kan vere eit kjernemolekyl i asfaltenstrukturar.

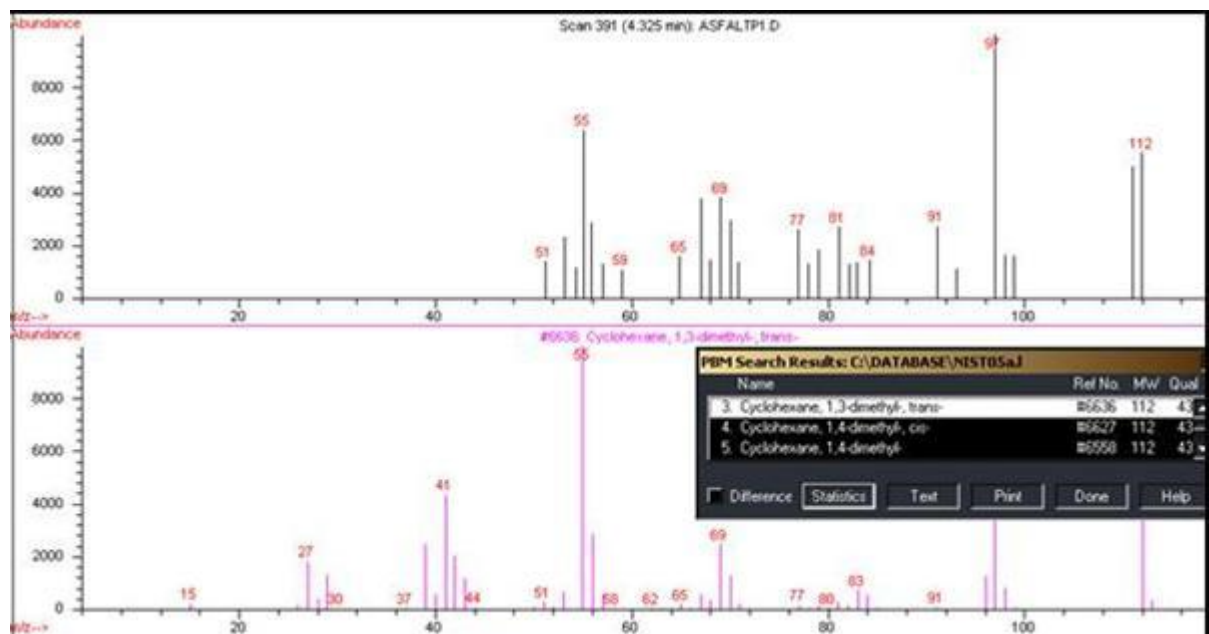
Dublettane i figur 3.8.1 er *n*-alkanar og dei korresponderande *n*-alkena, og nettopp dette mønsteret med *n*-alkanar og *n*-alkener er eit teikn på pyrolyse. I Figur 3.8.1 finn ein *n*-alkanar og *n*-alkener frå $C_8 - C_{24}$ der det er mest av C_8 og minst av C_{24} . Dei mindre toppane mellom *n*-alkana er hovudsakleg sykliske alkanar/alkener (naftener) og derivat av benzen. Same trend og intervall av *n*-alkanar finn ein i spektrumet av asfaltener frå Nordsjøråolja gitt i appendiks B-4. I maltenfraksjonen til Nordsjøråolja finn ein *n*-alkanar frå $C_{12} - C_{30}$ kor det er minst av C_{12} , mest av C_{16} og kor det deretter går gradvis nedover til C_{30} . Det at *n*-alkana i råolja og maltenfraksjonen ikkje opptreer som dublettar saman med dei korresponderande *n*-alkena slik som hos asfaltener, tyder på at desse sambindingane ikkje er eit resultat av pyrolyse, men heller vanleg fordamping.

Ettersom asfaltener vart veldig godt vaska med *n*-heptan i fleire omgangar etter utfelling er det sannsynleg at toppane for *n*-alkana/alkena er dei alifatiske kjedene som var festa til asfaltenmolekyla. Denne teorien blir forsterka i og med at dublettane er klare teikn på pyrolyse. Noko kan imidlertid også vere voks viss ikkje alt blei fjerna i vaskeprosessen. Eit anna punkt som skil maltenfraksjonen av Nordsjøråolja og sjølve Nordsjøråolja i Pyro-GC-MS frå vanleg GC-FID er at alle dei lette sambindingane er vekke. Dette skuldast mest sannsynleg umiddelbar avdamping av dei lette sambindingane ved avsetjing av prøve på platinafilamentet. Filamentet og pyrolyseenheten er ofte varm (50 - 70°C) når prøven blir satt på, og dei lettaste sambindingane kan difor ha dampa av før pyrolysen har starta. Det kan også hende at den høge temperaturen brukt under pyrolysen kan ha noko å seie for dei lettaste sambindingane. Alle kromatogram og massespektrum er gitt i appendiks B-4.

Massespektrumet vist i figur 3.8.3 syner spektrumet av 1,3-dimetylsykleheksan detektert i pyrolyse av asfaltener. I analysen av asfaltene viste det seg å vere mykje meir sykliske og aromatiske sambindingar enn i råolja og maltenfraksjonane, noko som støttar teorien knytt til aromatisiteten og strukturen til asfaltene. Det var også betydeleg fleire forslag til aromatiske strukturar som innehaldt heteroatom enn i dei andre prøvane.



Figur 3.8.2: Pyro-GC-MS kromatogram av deasfaltert Nordsjøråolje.



Figur 3.8.3: Massespektrum av asfaltener på Pyro-GC-MS med deteksjon av 1,3-dimetylsykleheksan.

3.9 Elementanalyse av fraksjonar av bitumen og råolje

Elementanalyse blei utført på fraksjonar av bitumen og Nordsjøråolje. Vanlegvis får ein oppgitt innhaldet av C, H, N og S. Mengda O kan ein finne ved differansen mellom dei andre med utgangspunkt i at prøven berre består av desse grunnstoffa. Men ettersom instrumentet ved Kjemisk institutt ikkje var kalibrert for svovel, kan verken verdiane for svovel eller dei kalkulerte verdiane for oksygen brukast som handfaste verdiar. Problemet er at dei første 8 -10 prøvane får målt verdiane av svovel i eit system som er undermetta av svovel, som mest sannsynleg skuldast adsorpsjon av svovel på katalysatoren. Difor vil dei første 8 – 10 prøvane syne aukande grad av svovel om dei hadde vore same prøve før mengda stabiliserer seg etter ca 10 prøver. Resultata for svovel på dei forskjellige prøvane i denne oppgåva kan likevel vere representativ i forhold til kvarandre da dei vart målt etter prøve nr. 15, med den føresetnad at 10 prøver av dei 15 første innehaldt svovel. Grunna usikkerheita kan ikkje resultata for svovel og oksygen bli sett på som eintydige verdiar, men er likevel tatt med i tabellar og figurar for illustrasjon.

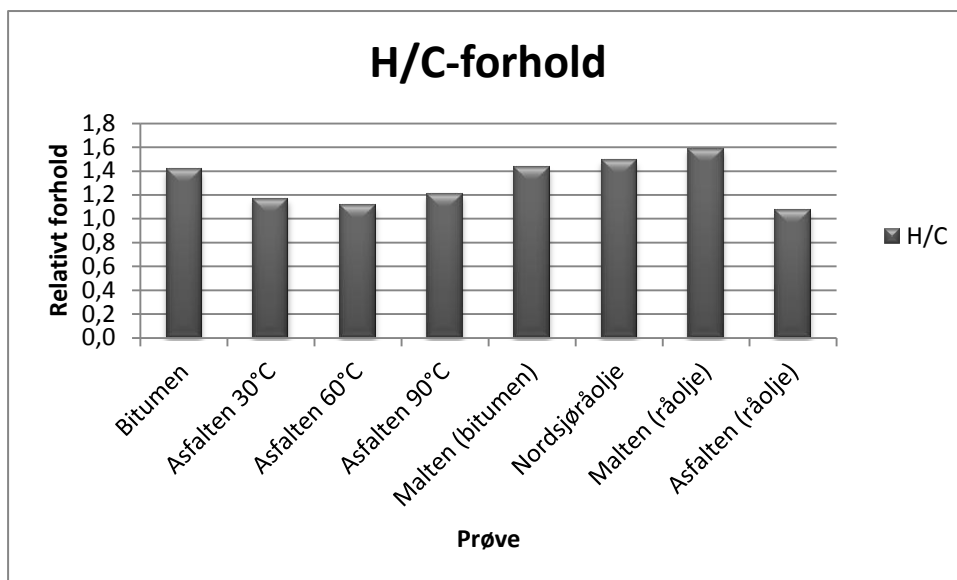
Resultata i tabell 3.9.1 syner at det er klar forskjell mellom asfaltene og bitumen, men enda større forskjell til maltenfraksjonane og råolja. Dette er eit klart teikn på større mengd aromatiske strukturar noko også H/C forholdet vitnar om.

Tabell 3.9.1: Verdiar frå elementanalyse for C, H, N, S, O og H/C-forhold.

Prøve	C	H	N	S*	O**	H/C
Vekt%						
Bitumen	82,36	9,75	0,83	4,04	3,03	1,41
Asfalten 30°C	80,41	7,85	1,24	7,23	3,28	1,16
Asfalten 60°C	80,29	7,47	1,24	7,63	3,37	1,11
Asfalten 90°C	80,36	8,11	1,16	5,51	4,86	1,20
Malten (bitumen)	83,42	10,00	0,61	3,74	2,23	1,43
Nordsjøråolje	86,52	10,80	0,46	0,39	1,83	1,49
Malten (råolje)	84,72	11,28	0,61	0,52	2,87	1,59
Asfalten (råolje)	86,64	7,74	1,20	1,82	2,60	1,06

* Verdiar har stor usikkerheit og er kun gitt som illustrasjon. ** Verdiar funnet ved differanse, relativt stor usikkerheit.

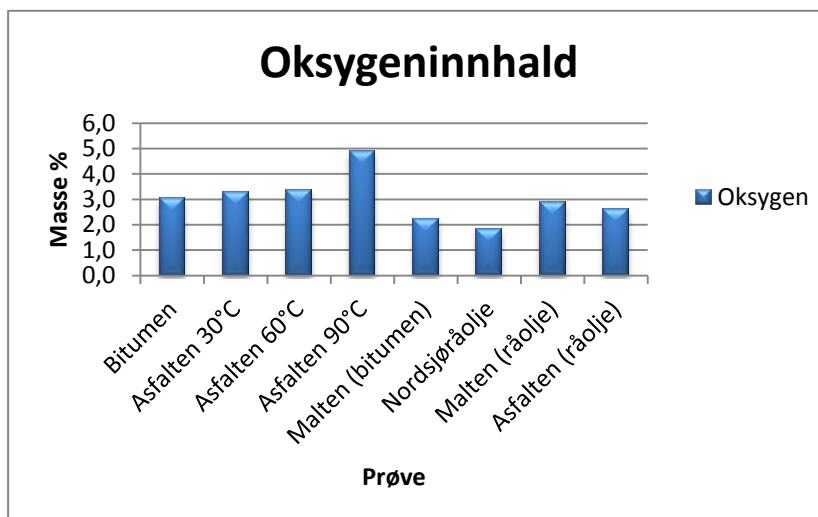
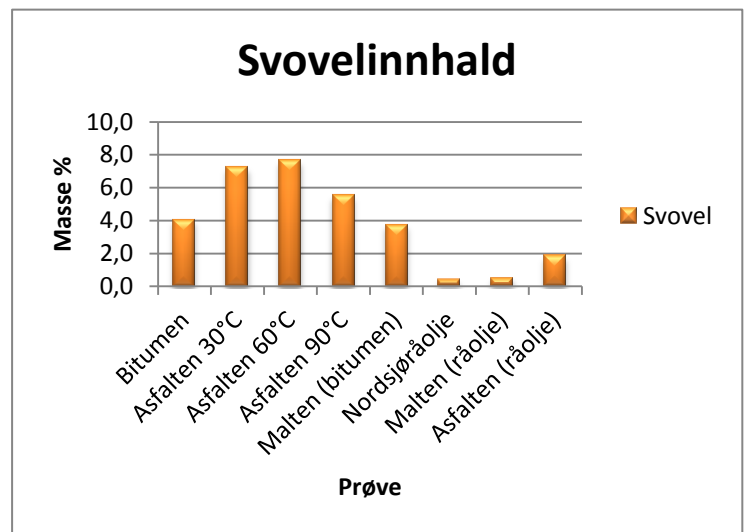
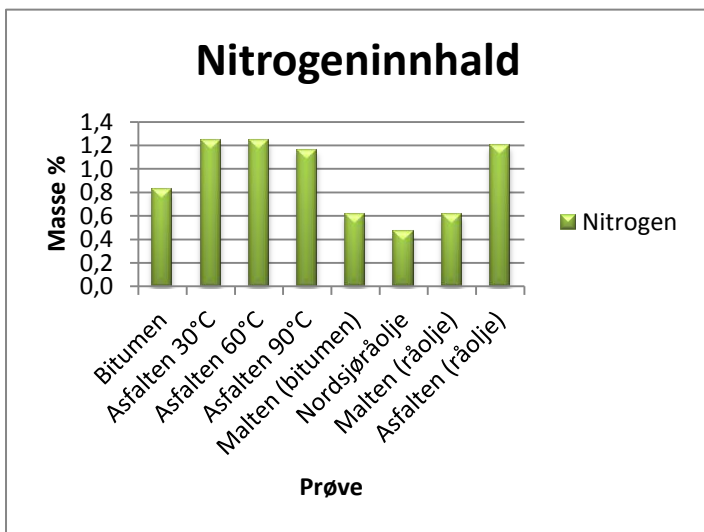
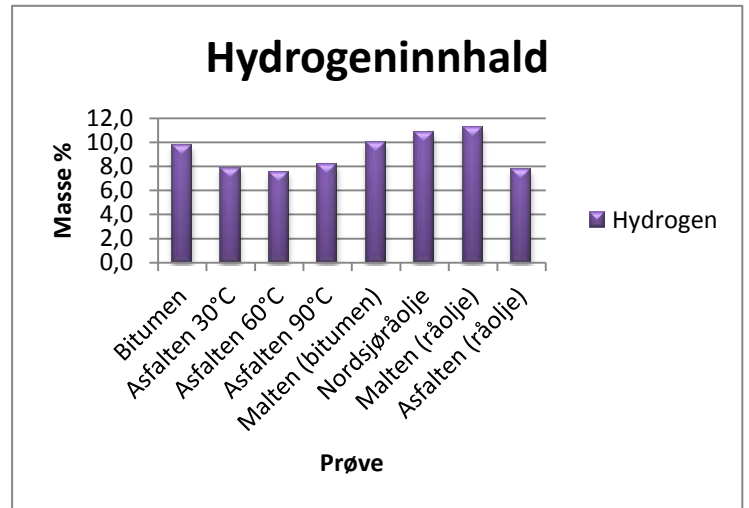
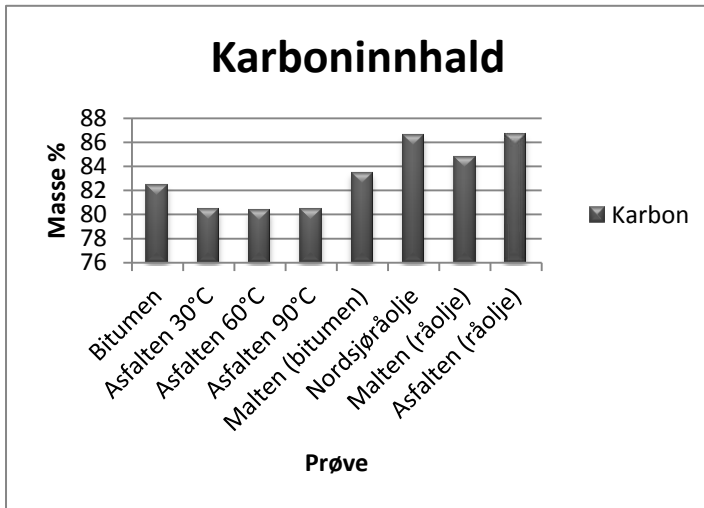
Søylediagrammet i figur 3.9.1 syner at asfaltene frå både bitumen og råolja har lågast H/C-forhold av alle prøvane. Ein kan også sjå frå diagrammet at maltenfraksjonen til råolja har høgast H/C-forhold. Dette var også venta da utfelling av asfaltener og destilleringa på rotavapor fjernar mange av dei aromatiske konstituentane i olja. Dette fører til at konsentrasjonen for dei attverande *n*-alkana aukar, noko som har ein effekt på H/C-forholdet ettersom *n*-alkanar har eit relativt høgt H/C-forhold samanlikna med andre sambindingar.



Figur 3.9.1: H/C-forhold for prøvane analysert på elementanalyse.

I figur 3.9.2 er resultatene for kvart element gitt i søylediagram. Karboninnholdet til asfaltene fra bitumen støtter opp resultatene fra H/C-forholdet ved å ha lågast innhold av karbon og hydrogen. Disse låge resultatene skuldast også eit høgare innhold av heteroatom. Det som derimot er litt overraskande er at asfaltene fra råolja har lågare H/C-forhold enn asfaltene fra bitumen, men har likt innhold av hydrogen. Samstundes har asfaltene fra råolja høgast andel karbon som er grunnen til det låge H/C-forholdet. Denne forskjellen ser ein igjen i resultatene fra svovel, men då med asfaltene fra bitumen med høgast innhold. Nordsjøråoljer generelt er kjent for å ha eit lågt innhold av svovel, noko som også stemmer for denne råolja, men også asfaltene fra denne råolja har relativt låge verdier av svovel. Det er litt overraskande da asfaltener er kjent for å ha ein del svovel. Nitrogeninnholdet er derimot relativt likt for alle asfaltene som har høgast innhold av alle prøvane, medan bitumen har høgare innhold enn råolja. Maltenfraksjonane har nokså likt innhold av nitrogen. Resultatene fra oksygen syner også forskjell mellom prøvane fra bitumen og prøvane fra råolja. Asfaltene fra råolja har litt lågare innhold av oksygen enn asfaltene fra bitumen. Samstundes har asfaltene felt ut ved 90°C høgare innhold av oksygen enn asfaltene fra 30°- og 60°C, men tilsvarende lågare innhold av svovel.

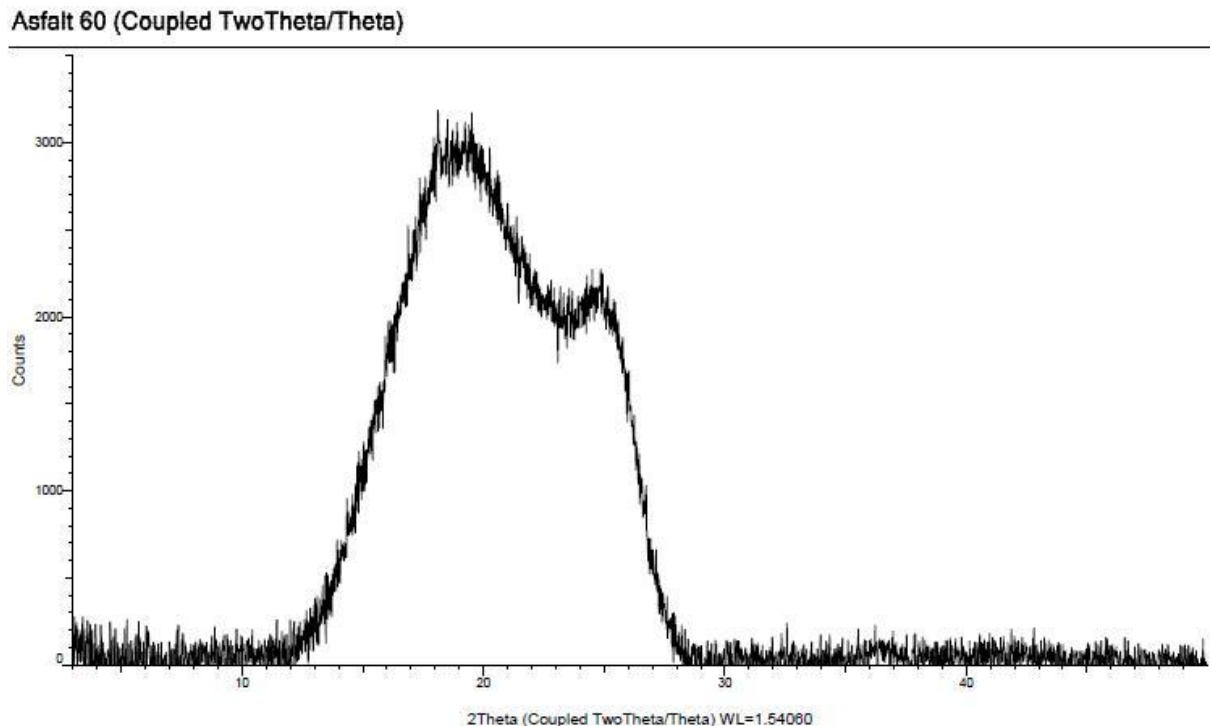
Bitumen skil seg fra råolja på fleire områder. Som venta har råolja eit høgare innhold av hydrogen og karbon. Det høgare innholdet av karbon heng saman med bitumens relativt høge innhold av heteroatom. Som ein kan observere frå søylediagramma av nitrogen, svovel og oksygen så har bitumen høgast verdier av desse heteroatoma av alle prøvar utanom asfaltene. Maltenfraksjonen til bitumen har også eit generelt høgt innhold av desse heteroatoma, men litt mindre enn bitumen. I motsetnad til bitumen så har Nordsjøråolja lågast innhold av heteroatoma av alle prøvane. Det som skil seg litt ut er at maltenfraksjonen til råolja har eit høgare innhold enn sjølve råolja. Dette kan forklarast med destilleringa på rotavapor. Som nemnt tidlegare påverka destilleringa H/C-forholdet ved at mange av dei lette aromatiske sambindingane blei fjerna samstundes som konsentrasjonen av *n*-alkana auka. Auken i konsentrasjon påverka ikkje berre *n*-alkana, men også dei andre tunge sambindingane, bla. resina som også har eit generelt høgt innhold av heteroatom.



Figur 3.9.2: Innholdet av C, H, N, S og O i dei respektive prøvane gitt i søylediagram. Verdiar for svovel har stor usikkerheit og er kun gitt som illustrasjon. Verdiar for oksygen er funnet ved differanse og har noko usikkerheit grunna svovel.

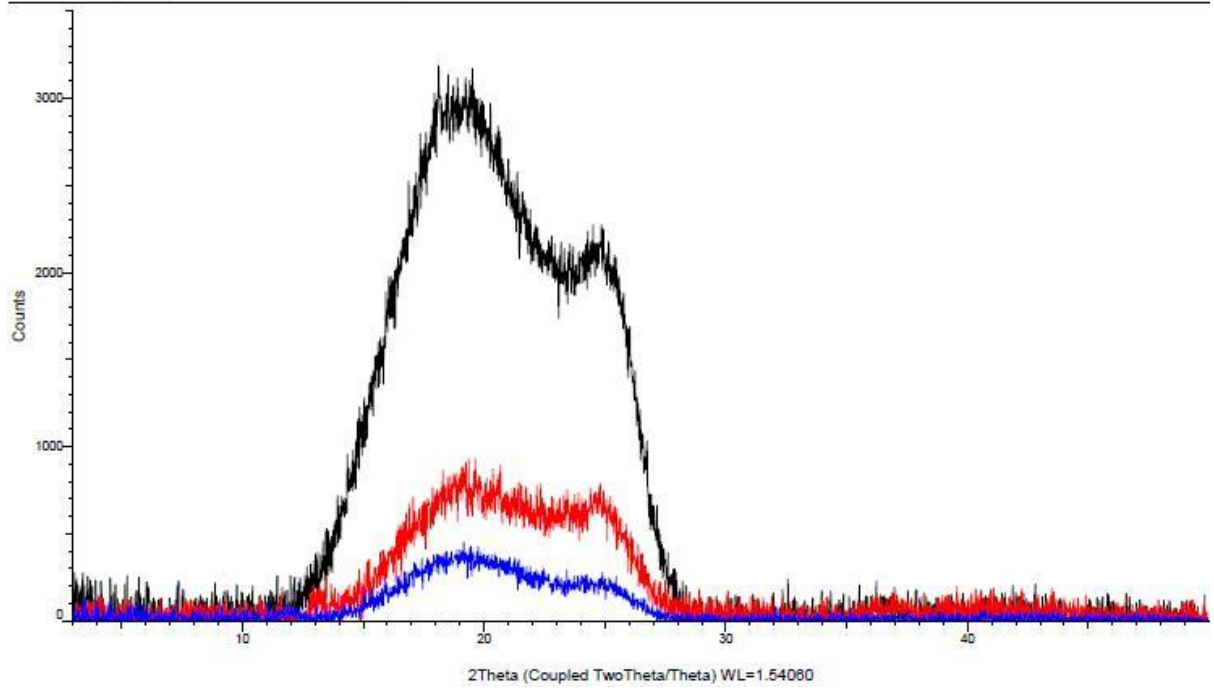
3.10 Røntgen (X-ray) pulverdiffraksjon av asfaltener

Asfaltena felt ut frå bitumen ved høvesvis 30°, 60°- og 90°C blei analysert med røntgen pulverdiffraksjon grunna den store forskjellen i utsjånad mellom dei forskjellige prøvane. Figur 3.10.1 syner spektrumet av asfaltena felt ut ved 60°C og syner relativt låg grad av krystallinitet. For krystalliske prøvar vil spektrumet syne ein høg og tynn topp, altså det motsette av asfaltena som alle har breie toppar. Alle prøvane har same bimodale topp. Dette kan tyde på ein todelt storleiksfordeling av f. eks monomerar og aggregat sjølv om asfaltena ikkje er løyst i eit løysemiddel som ved GPC.



Figur 3.10.1: Røntgen pulverdiffraksjon av asfaltener felt ut ved 60°C.

Figur 3.10.2 på neste side syner ei samanlikning mellom alle prøvane. Som nemnt ovanfor har alle asfaltena same mønster med ein bimodal topp. Intensiteten er forskjellig avhengig av prøvemengda. Prøven av asfaltena felt ut ved 90°C hadde låg prøvemengd og har difor lågast intensitet. Alle forsøka blei gjennomført ved romtemperatur.



Figur 3.10.2: Samanlikning av asfaltenprøver med røntgen pulverdiffraksjon.
Svart = 60°C, Raud = 30°C og blå = 90°C.

4. Diskusjon

4.1 Innleiing

I dette kapittelet vil resultatane frå kapittel 3 bli diskutert og gjennomgått. Hovudfokuset vil vere på diskusjon av resultatane frå dei forskjellige analysane brukt i oppgåva i forhold til punkta gitt i kapittel 1.7 for målsettinga til oppgåva. Til slutt vil asfaltene frå bitumen bli evaluert i lys av karakteriseringsgrunnlaget samt resultatane frå Nordsjøråolja og dets asfaltener som samanlikning.

4.2 Karakterisering av asfaltener

- **Mengde utfelling**

Det har lenge vore kjent at ulike flokkulantar gjer ulike mengder utfelling. Det blir også bekrefta i denne oppgåva. Medan *n*-heptan gjev ei utfelling på ~12 vekt% gjev *n*-pentan ei utfelling på ~16 vekt% frå Athabasca bitumen. Forskjellen i løysemiddel på 2 karbonatom har ein avgjerande effekt på både mengde utfelling og utsjånad/tekstur til utfellinga. Desse forskjellane er mest sannsynleg grunna resiner som også blir felt ut ved bruk av *n*-pentan. Som nemnt i kap 1.5 så er resiner løyseleg i store *n*-alkanar, men uløyseleg i flytande propan. Det kan tenkast at dei minst løyselege resina blir felt ut ved tilsats av *n*-pentan, men held seg stabil i løysinga ved tilsats av *n*-heptan som er eit noko større molekyl. Mengde utfelling aukar også med aukande flokkulant:prøve-forhold opp til ei viss grense kor maksimal utfelling for den spesifikke flokkulanten er nådd. Denne grensa er 20:1 i tilfelle for *n*-heptan på Athabasca bitumen.

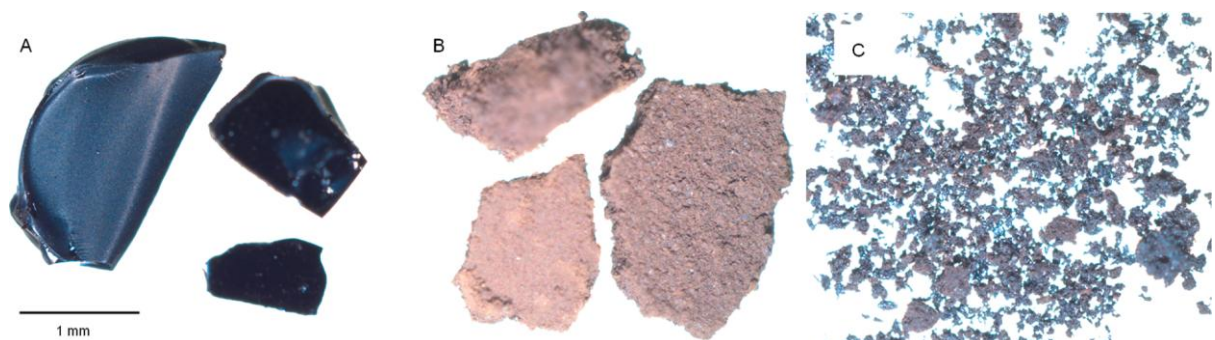
Samansetninga til olja asfaltene blir felt ut frå spiller også ei rolle i mengde utfelling. Som observert i forsøka for kvantifisering av asfaltener frå Nordsjøråolja, var det problem med å få god korrelasjon mellom parallellane. Dette skuldast mest sannsynleg innhaldet av voks (*n*-C₂₀₊) som denne olja har ein del av [75]. Desse problema er ikkje å sjå ved utfelling av asfaltener frå bitumen som inneheld nokså lite voks, som vist i kromatogrammet av deasfaltert bitumen gitt i appendiks B-3. Kriz et al. [75] kunne rapportere frå sine studier av voks og asfaltener sine effekter på kvarandre ved utfelling, at voks av og til kunne inkorporere asfaltener i ein asfalten-voks kompositt når voks byrja å krystallisere. Det kan vere årsaka til skilnaden i utfelling, sjølv om alle utfellingar har blitt utført i varmeskap ved 30°C. Det er heller ikkje teikn til vokssambindingar i kromatogramma av asfaltene frå Pyro-GC-MS. I kromatogramma opptrer alle toppane som dublettar, og er difor mest sannsynleg pyrolyseproduktar av asfaltener. Hadde det vore ekstra voks i tillegg til asfaltene hadde dei fordampa på same måte som i GC-FID av

maltenfraksjonen til råolja, som vist i figur 3.6.1. Asfaltene er i tillegg vaska i fleire omgangar med *n*-heptan som er eit godt løysmiddel for voks

Endring i temperatur synte å ikkje ha stor effekt på mengde utfelling. Målingar utført av Hu, Y.F. og Guo, T.M. [5] på ei kinesisk råolja, synte at mengde utfelling minkar med aukande temperatur i temperaturintervallet 293 – 338 K, (20° – 65°C). Desse resultatane stemte for forsøk gjort med seks forskjellige *n*-alkanar som flokkulant, og for observasjonar gjort av González et al. [76] som synte at asfaltener får betre løysingsevne ved auke i temperatur. Ved 30°C gav bitumen ca 12,5% asfaltenufelling, ved 60°C sank dette til ca 11,5% før det igjen steig til ca 12,5% ved 90°C. Det kan tenkast at ein auke i temperatur frå 30°C skapar betre sterisk hindring og/eller løysingsevne mellom dei mest løyselege asfaltene i løysing slik at dei hindrast i å aggregere, men at dei mister denne effekten viss løysinga blir varma ytterligare. Ettersom asfaltener varierer i storleik og struktur skal ein ikkje utelukke at forskjellige asfaltfraksjonar har forskjellig løysingsevne som funksjon av temperatur. Ein skal heller ikkje sjå bort frå individuelle forskjellar mellom forskjellige oljer da forsøka gjort av Hu og Guo [5], var på ei enkelt råolja.

- **Effekt av temperatur**

Effekten av utfellingstemperatur ved bruk av *n*-heptan er tydeleg på utsjånaden til asfaltene. Både farge og tekstur er forskjellig mellom dei tre forskjellige prøvane frå bitumen og prøven frå Nordsjøråolja som nemnt i kap 3.2. Dei varierar frå fint brunt pulver, og brune skinnande partiklar, til heilt svart pulver som liknar sot. Det verkar som at temperaturen også har ein effekt på maltenfraksjonen ved vasking. Dess høgare temperaturen er, dess lettare er det å vaske asfaltene, noko som kan bety at graden av adsorpsjon mellom asfaltene og molekyla i maltenfraksjonen (spesielt resina) er synkande ved aukande temperatur. Figur 4.2.1 syner asfaltener felt ut av Ørjan Andre Bjorøy frå Athabasca bitumen ved 3 forskjellige temperaturar med *n*-heptan. Utsjånaden til asfaltene i denne oppgåva stemmer godt overeins med asfaltene felt ut av Bjorøy et al. [77].



Figur 4.2.1: Asfaltener felt ut med *n*-heptan frå Athabasca bitumen ved forskjellige temperaturer. (a) utfelt ved 22°C, (b) utfelt ved 60°C, og (c) felt ut ved 90°C [77].

Til trass for den tydelege forskjellen i utsjånad på asfaltene felt ut ved forskjellig temperatur er det ikkje noko stor forskjell i samansetninga. Målingane gjort på IR gav

berre små forskjellar mellom dei forskjellige asfaltene. Alle asfaltene hadde same toppar, det som skilte dei var grad av absorbens. Asfaltene felt ut ved 30°C hadde lågast absorbens mellom 3100 – 3600 cm⁻¹, medan asfaltene felt ut ved 90°C hadde høgast absorbens i dette området. Asfaltene felt ut ved 30°C hadde derimot høgast absorbens for store deler av området mellom 1600 – 500 cm⁻¹ (fingerprint-området) medan asfaltene frå utfelling ved 60°- og 90°C hadde relativt lik grad av absorbens i dette området. Asfaltene frå 30°C utfellinga hadde også meir ”støy” i spektrumet enn dei to andre prøvane noko som kan skuldast teksturen til prøven som likna sandpartiklar i motsetning til pulver hos dei andre prøvane, og var difor vanskelegare å plassere mellom krystallen og stempelet på FTIR-instrumentet. Asfaltene frå Nordsjøråolja hadde også same toppar som dei andre asfaltene, men hadde generelt lågare absorbens over heile fingerprint-området samanlikna med asfaltene frå bitumen.

Resultata frå elementanalysen synte relativt lik innhald av dei forskjellige elementa i dei forskjellige asfaltene frå bitumen med unntak av svovel og oksygen. For asfaltene frå 90°C utfellinga var innhaldet av svovel lågare enn for asfalten frå 30°- og 60°C medan innhaldet av oksygen var tilsvarande høgare hos asfaltene felt ut ved 90°C. Om dette skuldast høgare utfellingstemperatur eller om det skuldast det faktum at 90°C prøven ikkje blei analysert i same analyse som 30°- og 60°C prøvane og har difor blitt påverka av instrumentelt avvik er uklart. Oksygeninnhaldet blir direkte påverka av svovelinnhaldet da oksygeninnhaldet blir funne ved differanse. Mest sannsynleg skuldast resultata forskjellig ”dagleg faktor” for svovel på instrumentet da systemet ikkje var kalibrert for svovel som forklart i kap 3.9. Med tanke på at mengda utfelling ved 90°C er den same som ved 30°C, er det vanskeleg å tenke seg kvifor asfaltene plutselig skal innehalde betydeleg meir oksygen og tilsvarande mindre svovel når dette ikkje synes i andre analyser.

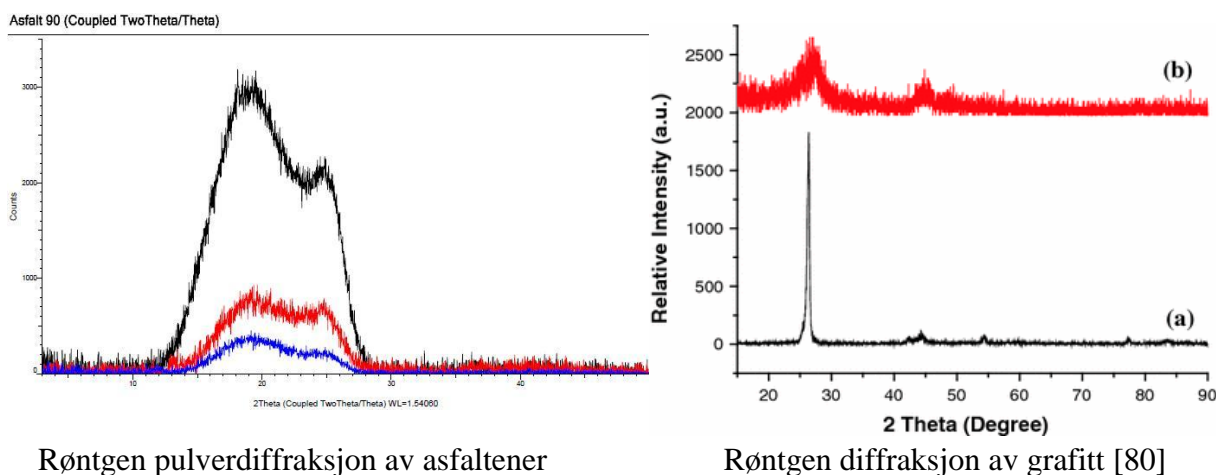
Kva effekt utfellingstemperatur har for storleiken på asfaltene er uklart. Trejo et al. [78] kunne rapportere om endring i storleik for asfaltener felt ut frå ei hydrogenert (oppgraderingsprosess) råolje med ei gradvis auke i temperatur. Resultata synte at ei auke i temperatur frå 380°C – 420°C gav mindre storleik på asfaltene grunna dealkylering og splitting av forskjellige band. Kor mykje dette har å seie for asfaltene i bitumen er uklart da desse blir felt ut før hydrogenering blir utført på bitumen. Tabell 3.4.2 syner ein klar trend for storleik ved at den er minkande ved temperaturauke, 30°C>60°C>90°C. Det kan diskutertast kor truverdige desse resultata er da det er store sprik mellom parallellar frå forskjellige kjøringar på GPC, samt låge temperaturar samanlikna med forsøka utført av Trejo et al. [78]. Som ein også kan sjå av tabell 3.4.2 så er storleiken på asfalten (30°C / 1,0 mg/ml)-prøven nesten lik 90°C-prøven, og det er praktisk talt same prøve som asfalten 30°C som vises først i tabellen. Asfalten 30°C øvst i tabellen har også ein konsentrasjon på 1,0 mg/ml, einaste forskjellen er at prøvane inneheld asfaltener felt ut i forskjellige utfellingar. Så til trass for at asfaltene har blitt felt ut under same forhold så syner dei likevel ulik storleik, noko som syner usikkerheita rundt bruk av GPC.

- **Grad av krystallinitet**

Til trass for utsjånaden til enkelte asfaltener, har asfaltener relativt låg grad av krystallinitet. Storleiken på dei områda i asfaltena som syner teikn til krystallinitet er små, noko som fører til mykje støy i spektrumet. Både asfaltener og diamantar består hovudsakleg av karbon. Men i motsetnad til diamantar har ikkje asfaltener ein periodisk arrangement av atom eller ion i ein gitt orden i alle tre dimensjonar. Det skuldast strukturen deira som består hovudsakleg av store flak av aromatiske ringar med tilkopla kjedar av alkanar og til dels heteroatom. Grunna kombinasjonen av aromatisk og alifatisk karakter med funksjonelle grupper av heteroatom er asfaltener amfifil. For å vere amfifil må eit molekyl ha både polare og upolare eigenskapar. Asfaltener felt ut frå Athabasca bitumen mellom 30° – 90°C liknar difor på ei blanding av amorf karbon og grafitt med polare eigenskapar.

Tanaka et al. [79], har tidlegare undersøkt storleiken på aggregata i asfaltenprøver ved hjelp av røntgen diffraksjon. Dei fant at storleiken på sjølve aggregata, altså avstanden mellom monomerane i kvart aggregat og høgda på aggregata ikkje endra seg stort med aukande temperatur (30 - 300°C) for asfaltener frå tre forskjellige oljer. Spektra deira var også lik spektra i denne oppgåva med same bimodale trend, men dei brukte noko større prøvemengd og fekk difor meir detaljert spektrum. Dette kan tyde på at asfaltena sjølv ved høge temperaturar for eksempel i eit prosessanlegg (200°C+) ikkje brytast opp i enkeltmonomerar, noko som kan forklare kvifor dei lagar pluggar sjølv ved høge temperaturar.

Trejo et al. [78] fant frå deira analyser av asfaltener frå oppgradert råolje på XRF (røntgen diffraksjon), at ein auke i temperatur endra strukturen til asfaltena. Asfaltena blei ikkje berre mindre, dei fekk også redusert krystallinitet ved at asfaltena frå 420°C-oppgadert råolje hadde ein struktur som likna for det meste på amorf karbon, i staden for ein kombinasjon av amorf og grafitt som observert i denne oppgåva. Figur 4.2.2 syner forskjellen mellom eit diffraktogram av asfaltener og ein krystall av grafitt.



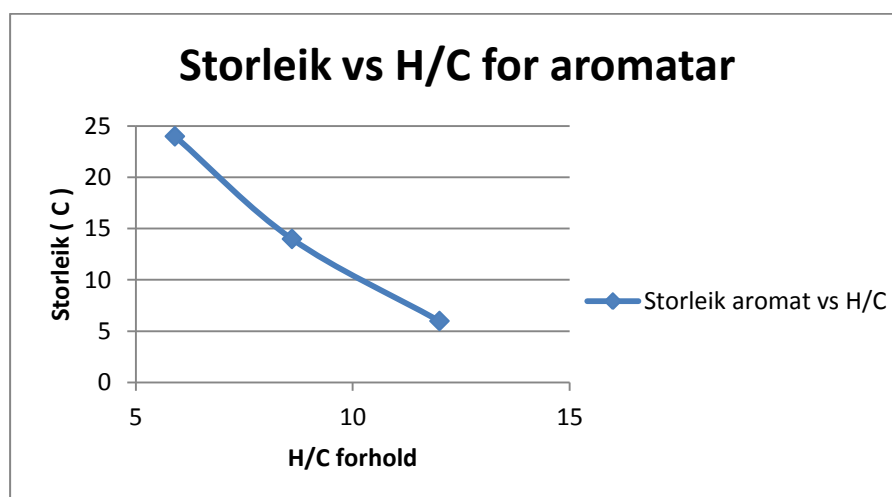
Røntgen pulverdiffraksjon av asfaltener

Røntgen diffraksjon av grafitt [80]

Figur 4.2.2: Samanlikning av krystallinitet mellom asfaltener (venstre) og grafitt (høgre).

- **Vurdering av aromatisitet**

Asfaltener er dei mest aromatiske sambindingane i olje og difor har aromatisiteten til asfaltene blitt diskutert for seg sjølv og ikkje som ein del av kapittelet for funksjonelle grupper, til trass for at ein i enkelte analyser som NMR betraktar aromatisitet som ei funksjonell gruppe. Aromatisiteten til asfaltene kan ein observere i mange av analysane. Elementanalysen avslørte asfaltene som dei med lågast andel hydrogen og lågast H/C forhold på ~1,2. Dei resultata samanlikna med resultata frå bitumen, malten og råolje syner ikkje berre at asfaltene er aromatiske, men at ved å fjerne asfaltene frå bitumen fjernar ein dei mest aromatiske strukturane i olja. Resultata syner også på grunnlag av H/C forholdet, at asfaltene består for det meste av polysykliske aromatiske strukturar, og ikkje enkle aromatiske ringar. Det er lett å sjå samanliknar ein H/C forholdet til asfaltene med ”enkle” aromatar som benzen C_6H_6 (11,96), antracene $C_{14}H_{10}$ (8,58) og coronene $C_{24}H_{12}$ (5,89). Trenden er klar, dess fleire aromatiske ringar som er kopla saman dess lågare blir H/C forholdet. Figur 4.2.3 syner H/C forholdet for aromatar som funksjon av storleiken.

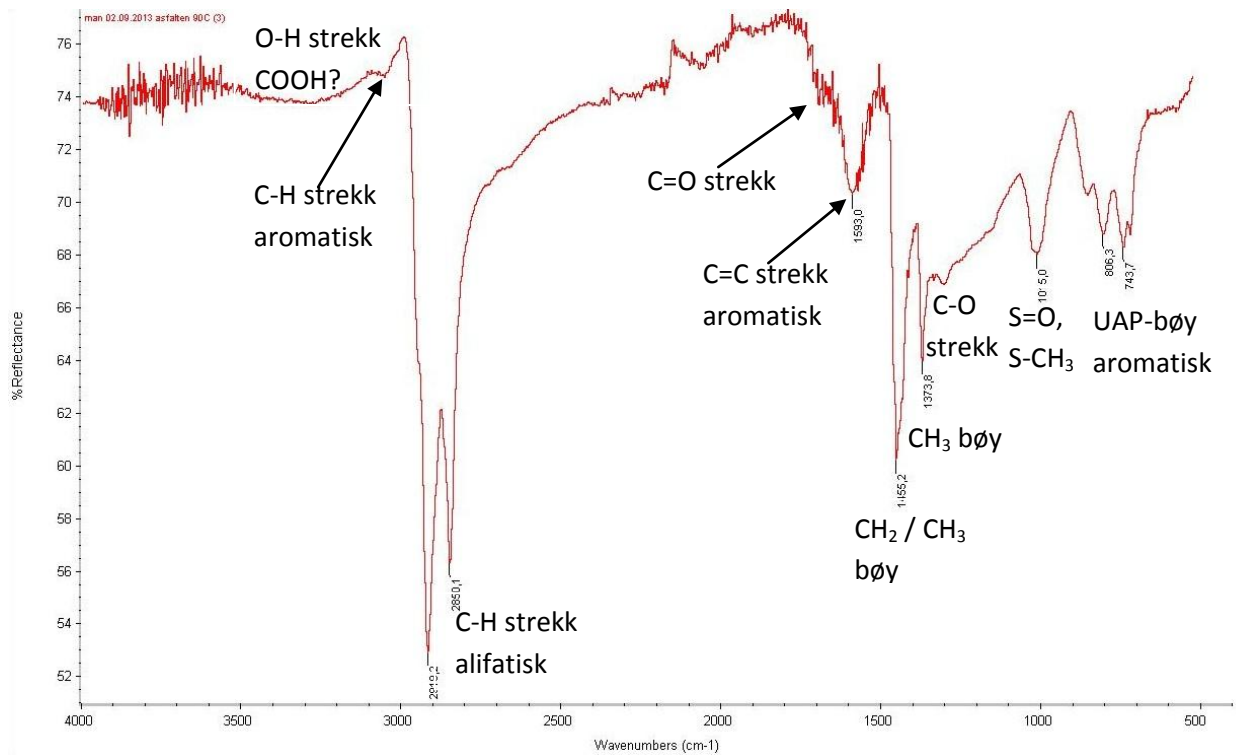


Figur 4.2.3: Grafisk illustrasjon av H/C-forholdet til aromatar som funksjon av storleik.

Pyrolyse-GC-MS syner klare teikn til aromatiske strukturar i asfaltener, og mengda aromatiske strukturar er betydeleg høgare enn hos råolja og maltenfraksjonane. Identifiseringa av toppane vist i massespektra er kun forslag frå NIST (National Institute of Standards and Technology) sin database og er difor ikkje eintydige. Men dei syner i stor grad komplekse aromatiske og sykliske strukturar for asfaltene, medan det er meir alifatiske og olefinske strukturar for råolja og maltenfraksjonane.

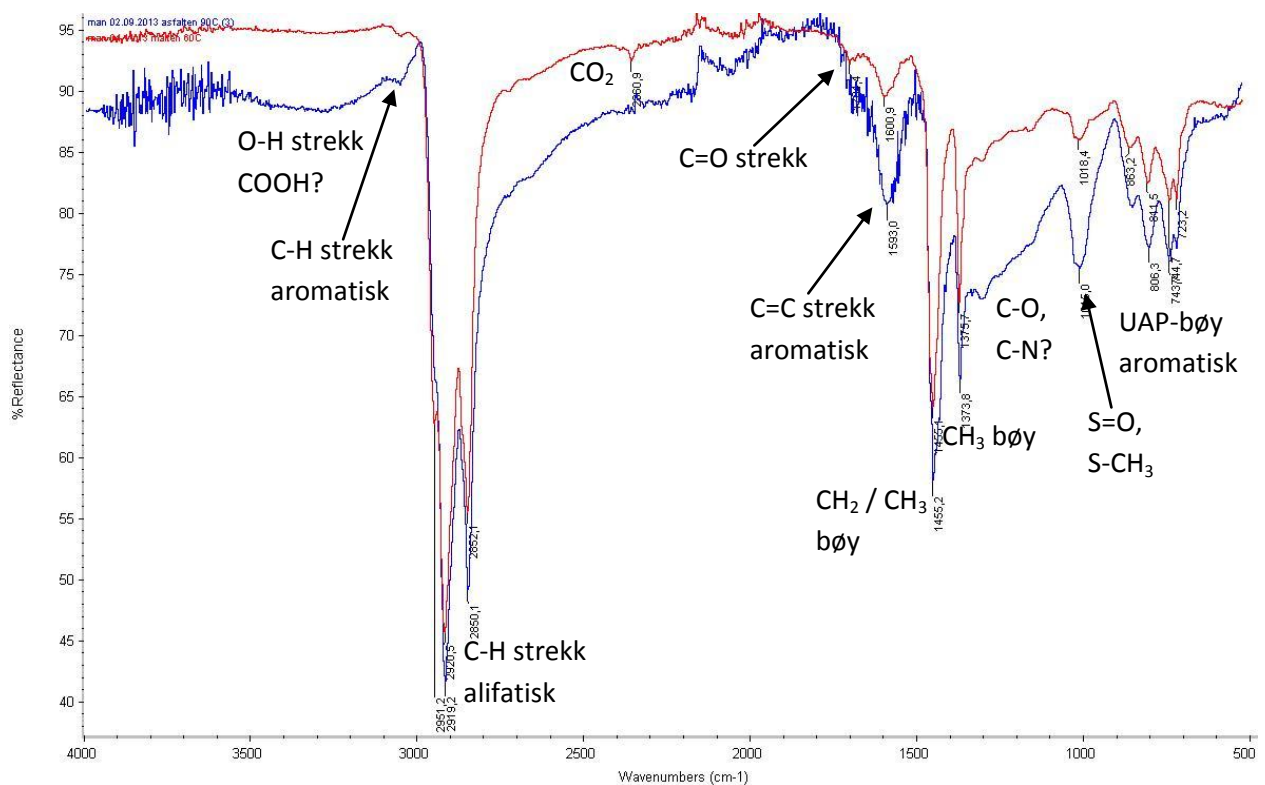
Aromatisiteten blir også bekrefta av IR, UV og ikkje minst NMR. Frå IR kan ein observere den karakteristiske toppen ved 1590 cm^{-1} for aromatisk $C=C$ strekk. Den er i spektra til både bitumen og malten, men med større utslag i spektra til asfaltene. Området mellom $850 - 600\text{ cm}^{-1}$ er også karakteristisk for aromatiske strukturar ved at det representerer ut-av-plan-bøy (UAP) for aromatisk C-H. Også dette området har større

absorbans hos asfaltene enn for bitumen og malten. Det er også ein liten topp ved 3100 cm^{-1} for aromatisk C-H strekk. Denne skil seg derimot ikkje so veldig ut i intensitet for asfaltene samanlikna med dei andre prøvane. Grunnen til dette kan vere at instrumentet disfavoriserer utslag ved høge bølglengder. Figur 4.2.4 syner ei anordning av toppane i FTIR spektrumet til asfaltene felt ut ved 90°C frå bitumen.



Figur 4.2.4: Anordning av toppar i FTIR spektrum av asfaltener felt ut ved 90°C frå bitumen. UAP-bøy tydar ut-av-plan bøy. Verdier er hentet frå Pavia et al. [56].

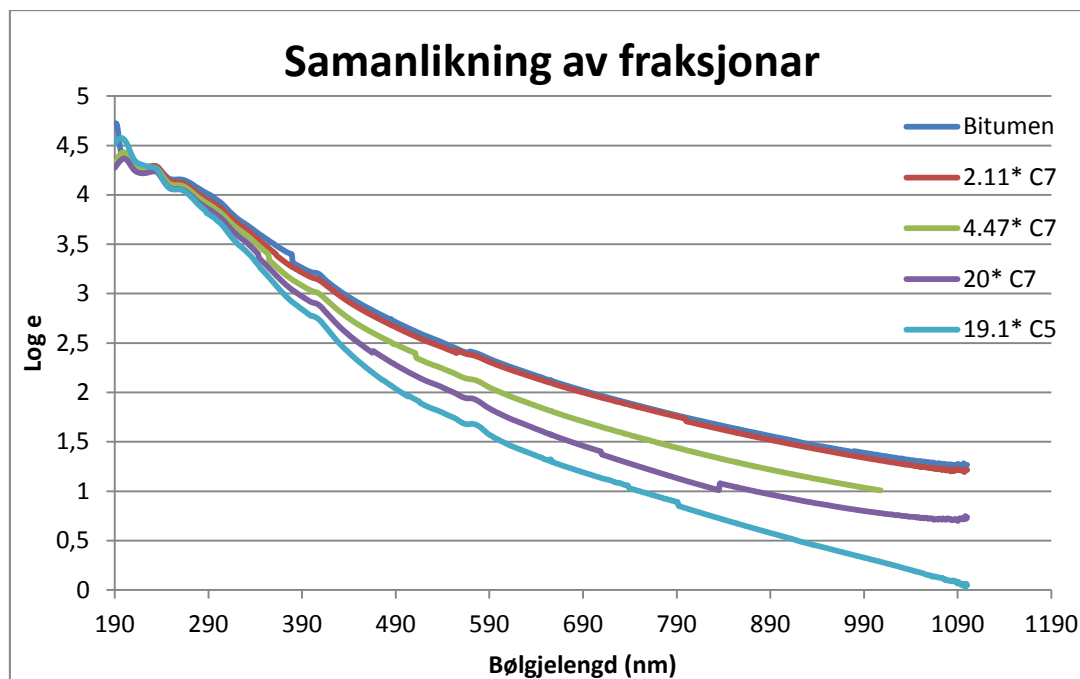
Samanliknar ein spektrumet av asfaltene i figur 4.2.4 med spektrumet av asfaltene med maltenfraksjonen av bitumen som samanlikning i figur 4.2.5 ser ein at det er klar forskjell i intensiteten rundt toppane som representerer aromatisitet. Spesielt områda rundt $3050 - 3150\text{ cm}^{-1}$ for aromatisk C-H strekk, 1590 cm^{-1} for aromatisk C=C strekk og toppane rundt $850 - 600\text{ cm}^{-1}$ for UAP-bøy aromatisk, skil seg ut mellom dei to spektra. Det syner at asfaltene er betydeleg meir aromatisk enn maltenfraksjonen. Maltenfraksjonen er derimot meir alifatisk ved at den har høgast topp ved 2900 cm^{-1} (lågast refleksjon).



Figur 4.2.5: Anordning av toppar i FTIR spektrum av asfaltener (blå) og maltenfraksjon frå bitumen som samanlikning. Verdier er henta frå Pavia et al. [56].

Frå plotta på UV med bitumen og maltenfraksjonar er det ein klar trend. Dess mindre asfaltener det er, dess mindre absorpsjon har den respektive prøven ved høgare bølgjelengder. Bitumen, med mest asfaltener tilstades, har som forventet høgast absorpsjon. Deretter kjem maltenfraksjonane i rekkjefølgje etter graden av utfelling med fullstendig utfelling (malten 20*) som den fraksjonen med lågast absorpsjon. Absorpsjonskurva for malten 2,11* med ~ 4% asfaltener fjerna, er nærare absorpsjonskurva for bitumen enn den for malten 4,47* med ~ 9% asfaltener fjerna. Dette kan skuldast usikkerheit i tillegg konsentrasjon etter avlesing frå figur 2.6.3.1 som er eit anslag for molekylmasse til deasfaltert bitumen. Det kan også hende at asfaltene som fellest ut først har lågast absorpsjon, med andre ord mest polar og minst aromatisk.

I denne oppgåva blei det brukt *n*-heptan som flokkulant for dei forskjellige maltenfraksjonane. I figur 4.2.6 har ei måling for fullstendig utfelling (malten 19.1*) med *n*-pentan på Athabasca bitumen utført av Ørjan Andre Bjørøy blitt lagt ved for å illustrere forskjellen forskjellige flokkulantar kan ha på fjerning av asfaltener og effekten dette har for absorpsjonen av maltenfraksjonen. Som ein ser av plottet fører fullstendig utfelling med *n*-pentan til lågare absorpsjon av maltenfraksjonen enn ved fullstendig utfelling med *n*-heptan. Dette beviser at den ekstra utfellinga ein får ved bruk av *n*-pentan som flokkulant, som mange omtalar som resiner, også er tydeleg aromatisk samanlikna med dei andre sambindingane ein finn i maltenfraksjonen.

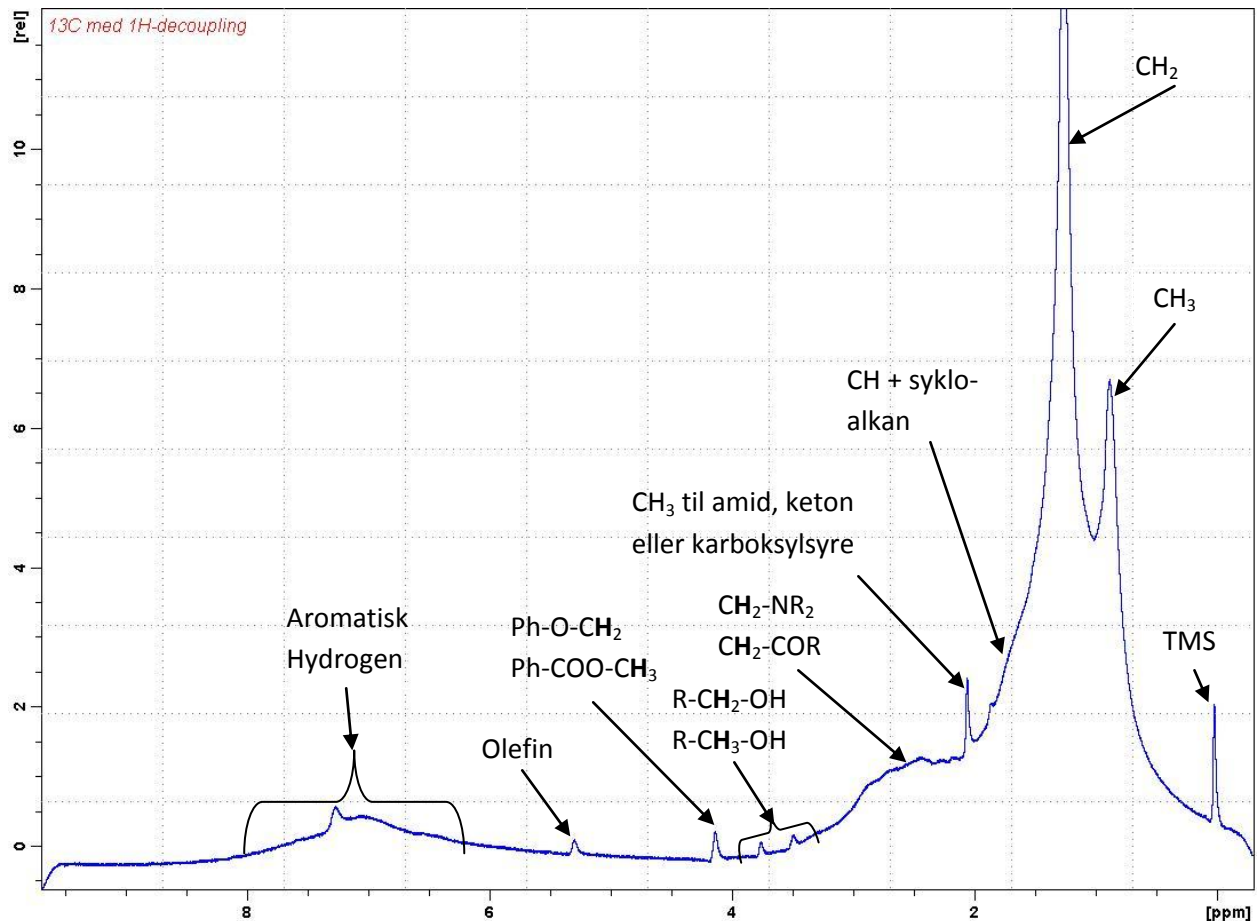


Figur 4.2.6: UV/Vis absorbans av bitumen og maltenfraksjonar med n -C₅ og n -C₇. Prøve 19,1* C5 er utført av Ørjan Andre Bjørøy og er tatt med som illustrasjon. Viser til tabell 2.2.1 for betydning av prøvenamn for dei forskjellige prøvane.

Forsøka på NMR gav verdifull informasjon om oppbyggnaden til asfaltene. Forsøka på 500 MHz av asfaltene og maltenfraksjonen gav bekrefting på aromatisiteten til asfaltene samanlikna med den attverande maltenfraksjonen både på ¹H og ¹³C NMR. Ser ein på ¹H NMR spektra først er det klare forskjellar. Hos asfaltene er arealet av det alifatiske området 12,4 gonger større enn det aromatiske, men hos maltenfraksjonen er det alifatiske området 22,1 gonger så stort, altså betydeleg meir alifatisk enn asfaltene. ¹³C NMR spektra bekreftar desse resultatane. Hos asfaltene er det alifatiske området kun 1,1 gonger så stort som det aromatiske, medan det hos maltenfraksjonen er 5,7 gonger så stort. Asfaltene er utan tvil meir aromatisk enn maltenfraksjonen. Grunnen til at ¹H NMR spektrumet har så mykje høgare verdiar for det alifatiske området er pga dei alifatiske kjedene. Dei alifatiske kjedene har som oftast dobbelt so mykje hydrogen som karbon, C_nH_{2n+2}. For dei polysubstituerte aromatiske ringane er det ikkje like mykje plass til hydrogen, og difor blir det av og til meir karbon enn hydrogen.

Tolking av spektra frå både ¹H og ¹³C NMR av komplekse petroleumprøver er ikkje enkelt da dei inneheld mange og komplekse strukturar. Det resulterer i store breie toppar beståande av mange mindre toppar. Likevel er det mogleg å lese litt ut av spektra. Frå ¹H NMR spektrumet til asfaltprøven gitt i figur 4.2.7 kan ein observere at toppen for CH₂ er betydeleg større enn toppen for CH₃ som bekreftar hypotesen om at asfaltene har lange ugreina alifatiske kjedar festa til den aromatiske grunnstrukturen. Dette blir for så vidt også bekrefta av kromatogramma frå Pyro-GC-MS som syner n -alkanar frå C₈ til C₂₄ saman med mange aromatiske sambindingar. ¹H NMR spektrumet syner også teikn til det som mest sannsynleg er naften, CH₃ festa til amid, keton eller karboksylsyre samt

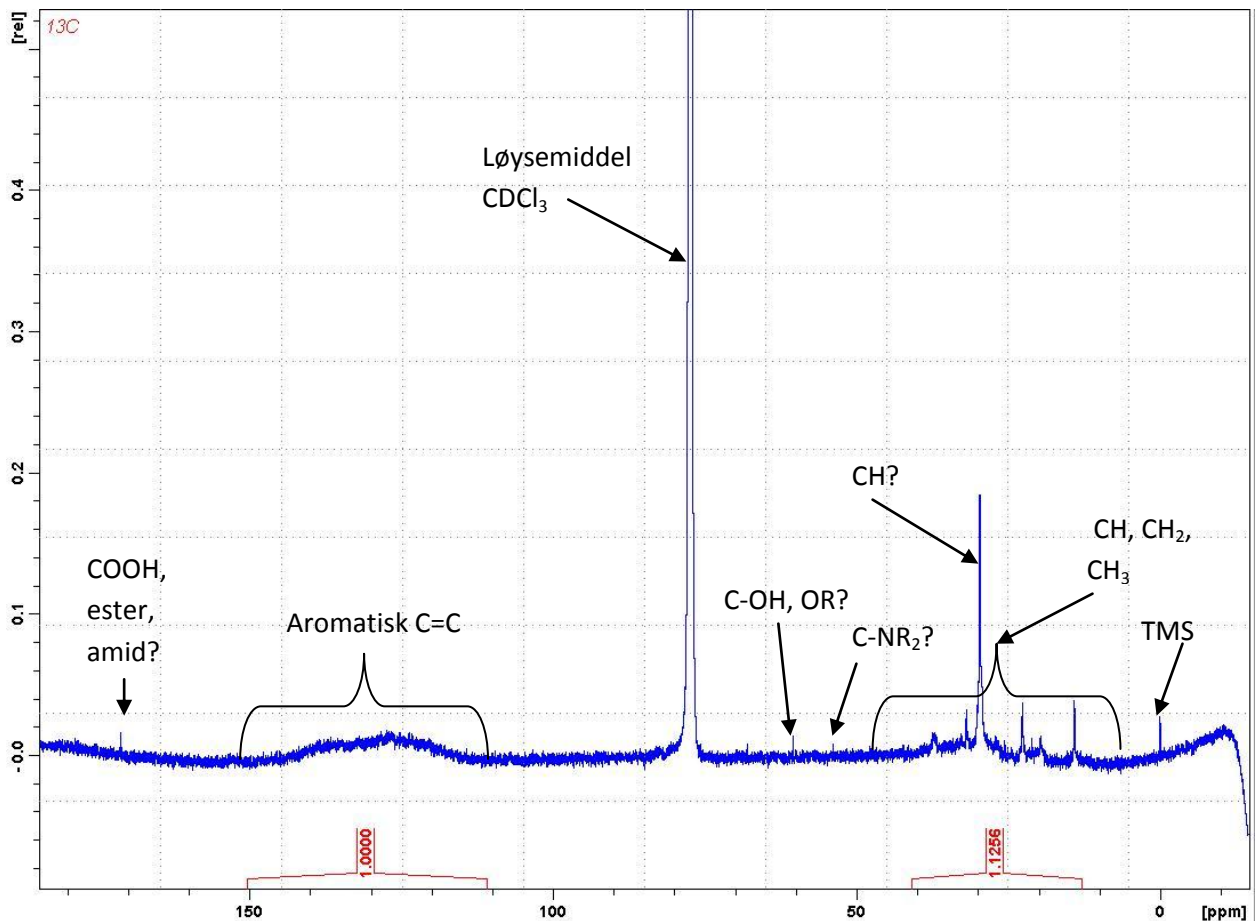
benzylisk hydrogen. Mellom det alifatiske og aromatiske området syner spektrumet teikn til R-CH₂-O- og R-CH₂-NR₂ samt olefin C=C-H. Toppen ved ~7,24 ppm i det aromatiske området er løysemiddelet deuterert kloroform, CDCl₃.



Figur 4.2.7: ¹H NMR spektrum av asfaltener frå bitumen på 500 MHz. Verdier for toppar er henta frå Pavia et al. [63].

Samanliknar ein ¹H NMR spektrumet av asfaltener med maltenfraksjonen i appendiks B-6 ser spektra ved første augekast relativt like ut. Ved nærmare augesyn kan ein sjå klare forskjellar, spesielt i det alifatiske området. For det første er forskjellen mellom CH₂ og CH₃ ikkje like stor i spektrumet til maltena sjølv om ikkje heile toppen til CH₂ vises. Også området mellom 2 og 3 ppm (syklike alifatar, CH₃ til amid, keton eller karboksylsyre, og benzylisk hydrogen) er mindre og har tydlegare toppar enn i spektrumet til asfaltena. Spektrumet syner også teikn til aromatisk hydrogen mellom 6,5 og 8,5 ppm. Maltenfraksjonen inneheld framleis aromatiske sambindingar, for det meste resiner og andre sambindingar som er for tunge til å bli destillert vekk, men i mindre grad enn rein bitumen. Det aromatiske området ville blitt redusert ytterligare dersom det hadde vore brukt *n*-pentan som flokkulant i staden for *n*-heptan sidan ein del resiner også ville blitt felt ut.

Tolking av ^{13}C NMR spektrumet byr også på problem. I det alifatiske området er det enkle toppar som skil seg ut i motsetning til det aromatiske området, men dei er likevel ikkje lette å tolke. Signala frå CH , CH_2 og CH_3 er avhengig av det kjemiske miljøet rundt dei spesifikke gruppene og difor kan dei av og til overlappe. Dei største toppane i det alifatiske området tilhøyrer etter all sannsyn desse tre gruppene som vist i figur 4.2.8. Det er også ein del små toppar i dette området som mest sannsynleg tilhøyrer naften (sykloalkanar).



Figur 4.2.8: ^{13}C NMR spektrum av asfaltener frå bitumen på 500 MHz. Verdier er henta frå Pavia et al. [63].

Samanliknar ein ^{13}C NMR spektrumet for asfaltener med maltener gitt i appendiks B-6, ser ein at spektrumet for maltena har mykje høgare samt fleire toppar i det alifatiske området, men det har ikkje dei små toppane mellom 50- og 70 ppm. Den generelle intensiteten til toppane i spektrumet til maltena er så mykje som 10^7 gonger så høg. Med tanke på at begge eksperimenta tok like lang tid og med like betingelsar syner det kor kompleks asfaltensprøven er samanlikna med maltenprøven. Til trass for den store forskjellen i intensitet er det viktig å påpeike at prøvane ikkje hadde same konsentrasjon. Maltenprøven hadde ein konsentrasjon på 15 vekt%, medan asfaltensprøven berre var 10 vekt% grunna problem med å få løyst nok asfaltener i CDCl_3 . Asfaltena har også høgare

molekylmasse enn maltenfraksjonen noko som påverkar konsentrasjonen ved at den blir mindre for asfaltene. I det aromatiske området for asfaltene er det ingen spesifikke toppar, men det er eit hint til ein bimodal topp, noko som er enda tydlegare i spektrumet for maltenfraksjonen. Den siste toppen i spektrumet til asfaltene er ved ~170 ppm. Dette tilsvarar C=O i enten karboksylsyre, ester eller amid, noko som passer overeins med toppane mellom 50 – 70 ppm. Denne toppen er heller ikkje i spektrumet for maltenfraksjonen, noko som gjev ein indikasjon på at dei fleste funksjonelle gruppene med heteroatom ligg i asfaltene.

- **Evaluering av funksjonelle grupper**

Elementanalysen syner klare skilnader mellom asfaltene og deira opphavskjelde. Asfaltene frå bitumen har eit relativt høgt innhald av nitrogen, svovel og oksygen. Også asfaltene frå Nordsjøråolja har eit høgare innhald av heteroatom enn råolja dei kom frå, men har eit lågare innhald av svovel og oksygen enn asfaltene frå bitumen. Samstundes har asfaltene frå råolja eit høgare innhald av karbon og eit lågare H/C-forhold. Dette kan tyde på at asfaltene frå råolja har mindre funksjonelle grupper enn asfaltene frå bitumen, og ein meir aromatisk struktur kor det er meir enn karbon i staden for svovel og oksygen. Nivået av nitrogen og hydrogen er så å seie identisk for alle asfaltene.

Frå elementanalysen er det tydeleg at bitumen og maltenfraksjonen av bitumen har funksjonelle grupper med heteroatom, kor bitumen har høgast innhald. Det syner at dei attverande fraksjonane etter asfaltenutfelling, spesielt resinfraksjonen, også har eit relativt høgt innhald av heteroatom. Det same kan ikkje seiast om råolja og dets maltenfraksjon. Råolja har lågast innhald av heteroatom av alle prøvane, spesielt svovel. Maltenfraksjonen til råolja har også eit generelt lågt nivå av heteroatom, men har likevel høgare enn råolja. Det skuldast destillering på rotavapor etter utfelling av asfaltener. Ved destillering blei mange av dei lette sambindingane i olja fjerna saman med flokkulanten brukt til utfelling. Det førte til ein auke i konsentrasjon for dei attverande sambindingane, der i blant resina. Denne effekten er likevel ikkje så stor da denne råolja har lite resiner samanlikna med bitumen. For maltenfraksjonen til bitumen skapte ikkje destillering noko problem da alle sambindingane i bitumen er så tunge at dei ikkje fordampar. Difor hadde ikkje destillering noko nemneverdig effekt på konsentrasjonen.

Frå IR-spektra av asfaltene kan ein observere teikn til funksjonelle grupper beståande av både heteroatom, og hydrokarbon utan heteroatom. For spektrumet av asfaltene gitt i figur 4.2.4 er det teikn til OH-gruppe frå karboksylsyre ved 3100 – 3500 cm^{-1} , C=O for ester, amid eller karboksylsyre ved ~1700 cm^{-1} , samt små teikn på C-O for ester og/eller karboksylsyre, C-N for amid og/eller amin, og S=O/S-CH₃ mellom 1000 – 1300 cm^{-1} . González et al. [76] rapporterte frå ein studie på asfaltener med bruk av FTIR at asfaltene har meir nitrogen enn IR-spektra gjer til kjenne. Grunnen til mangel på identifiserte nitrogenfunksjonalitetar i asfaltener skuldast overlapp med andre funksjonelle grupper i same område som nitrogenfunksjonalitetane har sin absorban.

Nitrogenfunksjonalitetar som ofte blir overlappa av andre funksjonelle grupper er f.eks. N-H (amin/amid) mellom 3500 – 3100 cm^{-1} , C=N (pyridin) og N-C=N (amidine) ved $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ og C-N-strekk (amin/amid) ved 1300 – 1000 cm^{-1} . I spektra til asfaltene har området mellom 1750 – 1500 cm^{-1} betydeleg høgare absorpsjon samanlikna med bitumen og maltenfraksjonen. Spesielt toppen for aromatisk C=C ved $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ er brei og overlappar til dels C=O, C=N og N-C=N mellom 1600 – 1700 cm^{-1} . For asfaltene har generelt heile fingerprint-området (1600 – 500 cm^{-1}) høgare absorpsjon enn for bitumen, råolje og maltenfraksjonar. Spesielt området for C-O og C-N mellom 1300 – 1100 cm^{-1} er vanskeleg å tolke. Toppene for S=O og S-CH₃ ved 1100 – 1000 cm^{-1} har vanlegvis ikkje overlapp og er difor enklare å finne. Toppene for C=O i spektra til asfaltene er ikkje like klar som i spektra til bitumen eller maltenfraksjonen fordi det er delvis overlapp mellom toppene for C=O og C=C sidan C=C er betydeleg større enn i spektra til bitumen og maltenfraksjonane.

Bitumen skil seg frå Nordsjøråolja ved at bitumen har sterkare teikn til S=O/S-CH₃ og C=O enn råolja. Dette stemmer overeins med resultatane frå elementanalysen som syner at bitumen har høgare innhald av heteroatom, spesielt svovel. Forskjellen mellom maltenfraksjonane er litt annleis. Medan deasfaltert bitumen har større absorpsjon enn deasfaltert råolje i fingerprint-området, har dei lik absorpsjon for C=O. Men dei relative posisjonane for C=O er litt forskjellige. Medan deasfaltert bitumen har absorpsjon ved 1704 cm^{-1} som stemmer overeins med karboksylsyre (konjugert), så har deasfaltert råolje absorpsjon ved 1740 cm^{-1} som tilsvarar ester og tiolester. Desse resultatane blir støtta av svake teikn til OH ved 3500 – 3100 cm^{-1} for deasfaltert bitumen, men ingen teikn til OH for deasfaltert råolje.

Nokre av dei funksjonelle gruppene finn ein også teikn til i NMR. I ¹H NMR spektrumet av asfaltener frå bitumen vist i figur 4.2.7 finn ein blant anna teikn til C-O (alkohol, eter), C-N (amin/amid) og N-H (amin/amid) samt CH₃ festa til amid eller ester. Grunna den store breidda til toppene i ¹H NMR spektrumet som overlappar kvarandre er det mykje ein ikkje kan tolke frå spektrumet. Dette skuldast mangfaldet i strukturar som har funksjonelle grupper på forskjellige plassar slik at det blir små forskjellar i det kjemiske skiftet mellom toppene i spektrumet som resulterer i overlapp.

Frå ¹³C NMR spektrumet i figur 4.2.8 er det også klare teikn på funksjonelle grupper både med og utan heteroatom. Toppene mellom 10 – 40 ppm er for det meste alkanar og sykloalkanar. I spektrumet til asfaltene er det fire markante toppar i dette området med unntak av signalet til TMS ved 0 ppm. I spektrumet til maltenfraksjonen gitt i appendiks B-6, er antallet toppar betydeleg høgare og toppene er mykje større. Forskjellen syner kompleksiteten til sambindingane i asfaltenprøven samanlikna med maltenfraksjonen. Mellom 50- og 70 ppm er det tre små toppar. Desse kan representere CH₂-OH, CH₂-NR₂, CH₃-OH, Ph-O-CH₂ og/eller Ph-COO-CH₃, noko som stemmer overeins med tolkinga av ¹H NMR spektrumet. Det er også ein liten topp ved ~ 172 ppm som svarar til C=O for karboksylsyre, noko som samsvarar med teikn til C-O funnet i både NMR og IR. Denne toppen er ikkje å finne i spektrumet til maltenfraksjonen til trass for at den kan

observerast på FTIR. Det skuldast at C=O har relativt sterkt signal på IR, men ikkje så sterk på ^{13}C NMR. Resultata støtter teorien om at mesteparten av heteroatoma opptrer i asfaltene.

Også i Pyro-GC-MS har det kome opp fleire forslag i massespektrumet til sambindingar som inneheld heteroatom, spesielt nitrogen anten i form av pyridin, amid eller amin, men også sambindingar med oksygen og svovel har blitt foreslått i NIST sin database. Det har også kome opp forslag med spormetallet vanadium som det finst ein del av i asfaltener. Resultata frå elementanalyse (CHNS) syner at det er meir nitrogen i asfaltene enn i bitumen og maltenfraksjonen noko som stemmer bra overeins med teorien. Sjølv om ikkje resultata av svovel kan brukast til å samanlikne dei forskjellige prøvane, gjer dei likevel eit anslag på mengda, og viser at det også er meir av svovel i asfaltene enn i dei andre prøvane. Tabell 4.2.1 syner dei fleste av dei funksjonelle gruppene funnet for asfaltene og maltenfraksjonen frå bitumen, samt asfaltene frå Nordsjøråolja og sjølve Nordsjøråolja på IR og NMR. Det er viktig å påpeike at asfaltene frå Nordsjøråolja og sjølve Nordsjøråolja kun blei analysert på 400 MHz NMR med ei opptakstid på 65 min på ^{13}C NMR. Difor vil ikkje spektra vere så tydelege som spektra av asfaltene og maltenfraksjonen frå bitumen som blei analysert på 500 MHz NMR med prøvetid på 19 timar. Dette vil ha utslag for kva funksjonelle grupper ein kan observere i spektra.

Tabell 4.2.1: Funksjonelle grupper observert i prøver av asfaltener og maltenfraksjon frå bitumen samt asfaltener frå/og Nordsjøråolje ved bruk av FTIR og NMR.

Funksjonalitet	Asfalten* (bitumen)	Maltenfraksjon* (bitumen)	Asfalten (Nordsjøråolje)	Nordsjøråolje
OH (IR)	X	-	X	-
N-H (IR)	X	-	X	-
C=N (IR)	-	-	-	-
C=C (IR)	X	X	X	X
C=C (NMR)	X	X	X	X
C=O (IR)	X	X	X	X
C=O (NMR)	X	-	-	-
C-O (IR)	X	X	X	X
C-O (NMR)	X	-	-	-
C-N (IR)	X	X	X	X
C-N (NMR)	X	-	-	-
S=O (IR)	X	X	X	X
S=O (NMR)	X	-	-	-

* Kun prøven av Asfalten og maltenfraksjon frå bitumen blei studert i detalj på 500 MHz NMR. Dei andre vart analysert på 400 Mhz NMR.

- **Vurdering av storleik**

Storleiken på asfaltene har i det store og heile blitt vurdert ut frå resultatane frå GPC. Asfaltene har også blitt analysert på Pyro-GC-MS, men sidan pyrolyseenheten utsetter asfaltene for termisk krakking, får ein ikkje molekylmassen til heile asfaltenmolekylet, men fragmenter av det. Desse fragmenta syner polysubstituerte aromatiske ringar, samt *n*-alkanar/alkener i storleiksområdet $C_8 - C_{24}$ som etter all sannsyn er dei tilhøyrande alifatisk kjedene til asfaltenmolekyla.

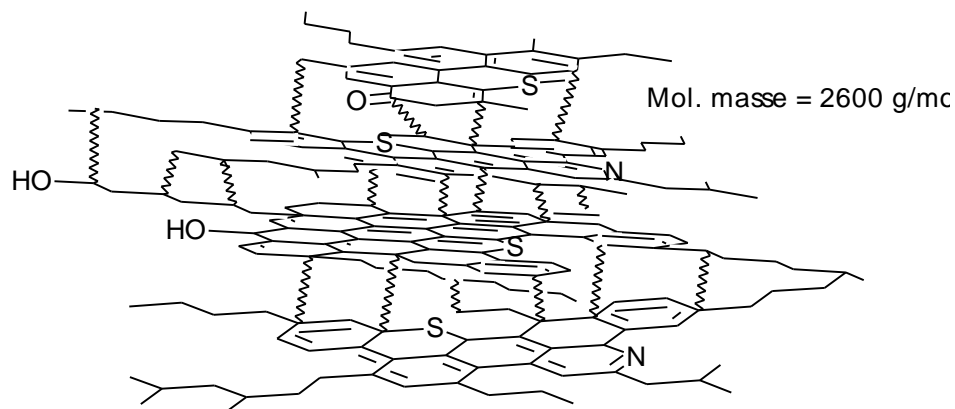
Resultatane frå GPC i tabell 3.4.1 syner storleiken på alle prøvane kjørt på GPC. For målingane gjort på asfaltener viste det seg å vere til tider store skilnader mellom parallellar av same prøve ved forskjellige kjøringar. For 30°, 60°- og 90°C varierte resultatane frå 1600 – 6600 g/mol, noko som syner kor store variablar det kan vere når det er snakk om asfaltener og deira oppførsel i løysmiddel. Resultatane gitt i tabell 3.4.1 er gjennomsnitt av dei to mest like parallellane for kvar prøve. Resultatane for bitumen, råolje og maltenfraksjonane viste seg å vere stabil kvar gong dei vart analysert, og syner difor at det i hovudsak er asfaltene som er problemet. Kjøringane av dei forskjellige konsentrasjonane for asfalten 30°C på høvesvis 1,0 mg/ml, 0.5 mg/ml og 0.25 mg/ml, synte aukande grad av bimodal vektfordeling, (to toppar), dess lågare konsentrasjonen blei. Men retensjonstida på den minste toppen svara til ei molekylmasse på berre ~26 g/mol. Toppen representerer difor ikkje asfaltenmonomerar.

I litteraturen har det vore rapportert om to typar asfaltener ved analyse på GPC, monomerar og nanoaggregat [36, 48]. Trejo et al. [78] sine målingar av asfaltener på GPC synte forskjellige resultat avhengig av løysmiddelet som vart brukt. Ved bruk av 1-metyl-2-pyrrolidinone var berre dei mest polare asfaltene løyselege og kjøringane på GPC synte bimodal vektfordeling. Då asfaltene blei kjørt i ei løysing av THF gav kjøringane ein unimodal topp som stemmer med resultatane oppnådd i denne oppgåva. Det er viktig å poengtere at det i forsøka med 1-metyl-2-pyrrolidinone berre blei brukt ca halvparten av asfaltene, ettersom berre dei mest polare asfaltene var løyselege i dette løysmiddelet, medan alle asfaltene var løyselig i THF. Det syner at forskjellige løysmiddel kan ha forskjellig verknad på korleis asfaltene vandrar gjennom kolonnen. Kombinerer ein lågare konsentrasjon med lågare straumingshastighet i kolonnen kan ein få ei betre bimodal fordeling med toppunkt på begge toppane.

I tidlegare analyser av asfaltener har det vore rapportert om verdiar på 200 – 900 g/mol for monomerar som snittverdi, og storleikar på opptil 10000 g/mol for enkelte målingar. Som Wiehe, I. A. [81] bemerker, skuldast dei høge verdiane aggregering av asfaltener. Asfaltener blir danna av ein termisk nedbrytingsprosess noko som gjer det urealistisk at det blir danna bimodale vektfordelingar av molekyl med ein differanse på faktor 10. Asfaltener er i tillegg definert som ein løysingsklasse, men hadde forskjellen i molekylmasse vore som beskrive (200 – 10000 g/mol), hadde ikkje løysingsevna vore lik for heile løysingsklassen.

Det skal nemnast at det i kjøringane etter jul var enkelte problem med GPC instrumentet. Mellom siste kjøring av asfaltener i 2013 og første kjøring av asfaltener i 2014 blei det kjørt diverse prøver med forskjellig innhald av andre brukarar på GPC-instrumentet, som kan ha hatt ein effekt på kolonnen. Retensjonstidene på standardane blei lengre enn før medan retensjonstidene på asfaltena var relativt lik ved fleire forsøk. Det blei difor bestemt at resultatane av fortynningane til asfalten 30°C (1,0 mg/ml, 0,5 mg/ml og 0,25 mg/ml) samt asfaltena frå råolja som blei kjørt etter jul blei rekna ut ved hjelp av ei kalibreringskurve frå ei tidlegare kjøring før jul.

Regresjonslikninga for dei respektive kurvene tatt ved kvar enkelt kjøring etter jul hadde betydeleg dårlegare korrelasjon enn den gamle kalibreringskurva. Ved bruk av den gamle kalibreringskurva var resultatane ”fornuftige”. Dette blei vurdert på grunnlag av fleire kjøringar av asfaltenprøvane av bitumen frå før jul som synte same resultat som før ved bruk av den gamle kalibreringskurva, men gav veldig høge nanoaggregat og makroaggregatvekter ved bruk av dei ”nye” kalibreringskurvene. Om dette kun skuldast kolonnen eller om det også kan vere standardane som har blitt dårlegare med tida er uklart. Resultatane av dei respektive prøvane nemnt ovanfor som dette gjeld for, har difor noko høgare usikkerheit knytte til seg enn dei andre resultatane i tabell 3.4.1. Figur 4.2.9 syner eit teoretisk eksempel på eit nanoaggregat bestående av 4 asfaltenmonomera med ei samla masse på 2600 g/mol. Figuren er basert på målingane og resultatane frå GPC.



Figur 4.2.9: Teoretisk struktur av eit nanoaggregat bestående av 4 asfaltenmonomera som blir haldt saman av $\pi - \pi$ interaksjonar og polare bindingar.

- **Vurdering av reproduserbarhet**

For utfelling av asfaltener synte utfellingane frå bitumen god reproduserbarhet med minimale skilnader mellom parallellane i kvar utfelling, og generelt mellom alle utfellingane. For råolja varierte resultatane for kvar utfelling, og det var relativt store skilnader mellom parallellane. Dette er som nemnt grunna innhaldet av voks.

Også GPC har låg reproduserbarhet for asfaltener på grunn av deira tendens til å aggregere. Sjølv om mange målingar låg innanfor 1000 – 1500 g/mol av gjennomsnittet

for kvar asfaltenprøve, hadde også asfaltenprøvane store sprik på 3000 – 5000 g/mol høgare enn gjennomsnittet. Prøvane av bitumen, råolje og maltenfraksjonar hadde god reproduserbarhet med kun små avvik mellom parallellane.

Forsøka utført på Pyro-GC-MS synte god reproduserbarhet for alle prøver. Einaste variabel for kvar parallell var intensiteten på toppane, som var ein funksjon av prøvemengda. Både toppane i kromatogramma og mange av sambindingane i massespektra blei påvist i kvar parallell for like prøver.

4.3 Evaluering av samansetning og struktur av asfaltener

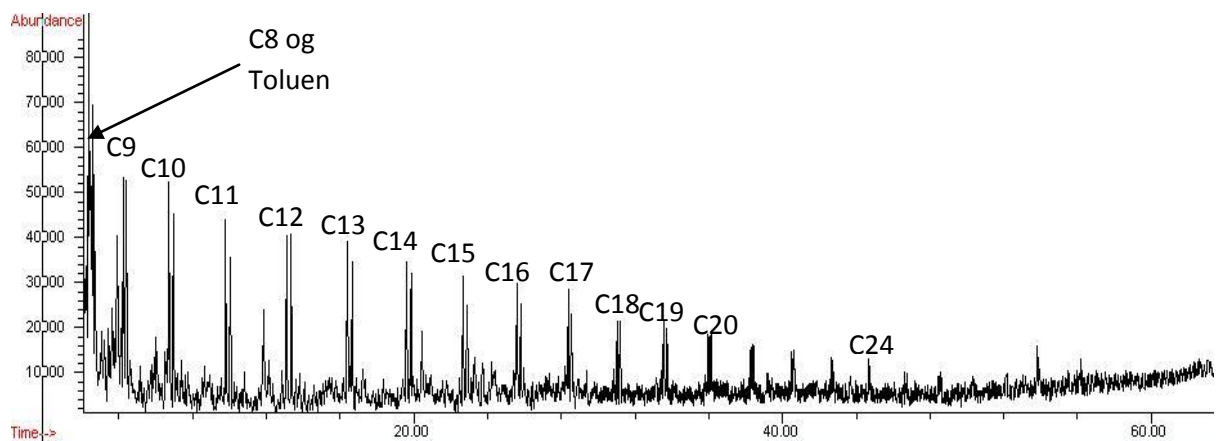
Strukturen til asfaltena er basert på resultatata frå forskjellige analyser, der iblant Pyro-GC-MS. Analyser som FTIR, UV, NMR og elementanalyse syner klare teikn til både aromatisk og alifatisk karakter hos asfaltena. Elementanalyse syner at den aromatiske karakteren hos asfaltena frå bitumen med eit H/C forhold på ~1,15, er lågare enn hos asfaltena frå råolja som har eit H/C-forhold på 1,06. Resultata frå elementanalysen syner også eit høgare innhald av heteroatom i begge asfaltena samanlikna med deira opphav. Analyser gjort på FTIR avslører også at asfaltena er utan tvil meir aromatisk enn bitumen og den korresponderande maltenfraksjonen. Samstundes syner FTIR at asfaltena også har ein klar alifatisk karakter i tillegg til den aromatiske. Forsøk gjort med UV på maltenfraksjonar med varierende grad av asfalteninnhald syner også at asfaltena er meir aromatisk enn sambindingane i maltenfraksjonen.

Både den aromatiske og alifatiske karakteren observert i dei nemnte analysane ovanfor blir bekrefta av forsøk på NMR. Ved hjelp av NMR var det også mogleg å få talfesta forholdet mellom antall alifatisk og aromatisk hydrogen- og karbonatom. Frå spektra tatt av Nordsjøråolje og dets maltenfraksjon med DEPT135 som vist i appendiks B-6 kan ein sjå at det er ein del ugrena alifatiske kjedar (negative CH₂-toppar). Spektrumet til råolja har noko fleire toppar enn maltenfraksjonen grunna destillering. Problema med desse metodane er at dei ikkje kan syne om dei aromatiske og alifatiske delane blir observert i same sambinding eller om det er forskjellige sambindingar med forskjellige karakteristikkar. At asfaltena er sterkt aromatisk er kjent frå litteraturen, men om dei alifatiske delane av prøven er ein del av asfaltena eller restar av maltenfraksjonen er ikkje lett å seie.

Det kan derimot Pyro-GC-MS svare på. Ved pyrolyse av *n*-alkanar vil nokre av alkana miste to hydrogen slik at dei får ei dobbeltbinding, og dette vil synes ved at alle toppane for *n*-alkana er dublettar, høvesvis *n*-alkan og *n*-alken. Alle asfaltena analysert på Pyro-GC-MS syner dublettar, medan råolja og maltenfraksjonen til råolja ikkje synte teikn til dublettar, men berre single toppar som i kromatogramma frå GC-FID. Det tyder på at desse prøvane har fordampa i staden for å dekomponere. I tillegg har analyse av deasfaltert bitumen på GC-FID vist at denne maltenfraksjonen ikkje inneheld noko serlig

med *n*-alkanar, noko som betyr at *n*-alkana i kromatogramma til asfaltene er ein del av asfaltenmolekyla.

Figur 4.3.1 syner *n*-alkana observert ved pyrolyse av asfaltene frå bitumen. Kromatogrammet av asfaltene frå Nordsjøråolje syner same fordeling av *n*-alkanar, men med ei litt større heving av baselinja. Denne hevinga i baselinja skuldast eit stadig aukande antall sambindingar med massespektra som ikkje blir gjenkjent i databasen etter kvart som molekylmassen aukar. Desse observasjonane blei også gjort av Friesen et al. [82]. Ved analyse av asfaltener felt ut ved forskjellige flokkulant:prøve forhold, kunne Friesen et al. konkludere med at forskjellige asfaltener ikkje hadde noko stor forskjell ved pyrolyse. Alle asfaltene gav same sambindingar ved pyrolyse med kun små forskjellar. Dei synto også at ved å ha same føresetnader kvar gong som temperatur og stigningsrate av temperaturen, får ein same kromatogram med dei same sambindingane for like prøver.



Figur 4.3.1: Pyro-GC-MS kromatogram av asfaltener frå bitumen.

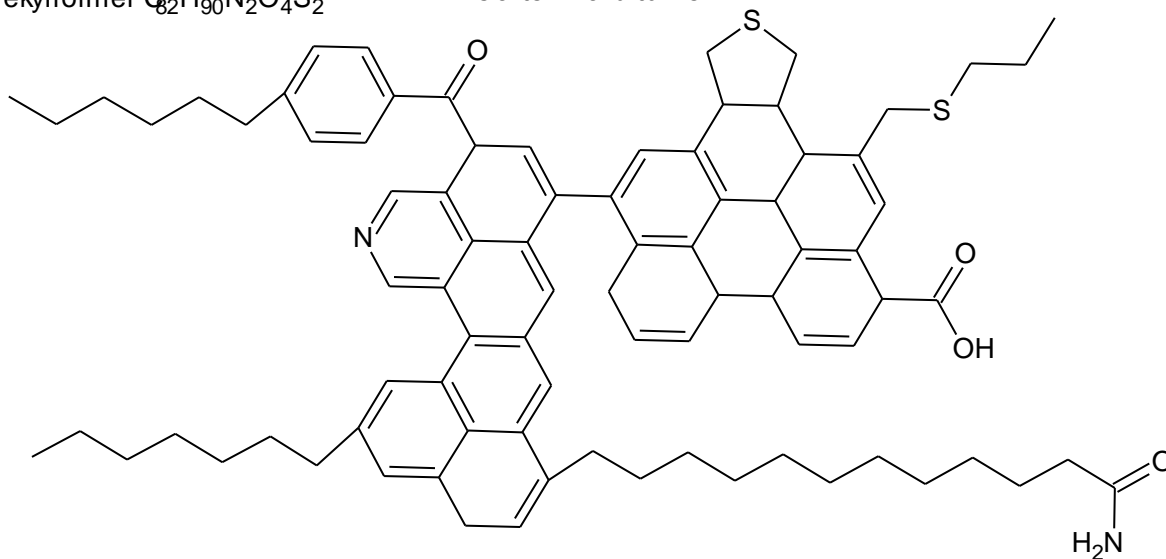
Grunna den bakterielle nedgraderinga av Athabasca bitumen gjennom millionar av år, er bitumen og dens maltenfraksjon betydeleg meir aromatisk enn Nordsjøråolja, noko ein kan sjå av både NMR og elementanalyse. Til tross for den klare skilnaden mellom bitumen og Nordsjøråolja, syner resultatane kun små forskjellar mellom asfaltene frå dei respektive oljene med unntak av GPC. Det tyder på at asfaltener i seg sjølv ikkje nødvendigvis er avhengig av olja dei kjem frå, men heller forholde rundt utfellinga. Som vist i denne oppgåva har flokkulant ein klar effekt på mengde utfelling, medan temperatur har meir å seie for morfologien (utsjånad, tekstur) til asfaltene. Figur 4.3.2 syner to teoretiske strukturar av asfalten frå høvesvis bitumen og Nordsjøråolja, basert på resultatane frå analysane i denne oppgåva. Grunnstrukturen i asfaltene med dei alifatiske kjedene festa til molekyla er relativt like. Den største skilnaden ligg i heteroatominnhaldet.

Samansetning = C(79,96%) H(7,36%) N(2,27%) O(5,20%) S(5,21%)

Mol. masse = 1231,733

Molekylformel $C_{82}H_{90}N_2O_4S_2$

Asfalten fra bitumen

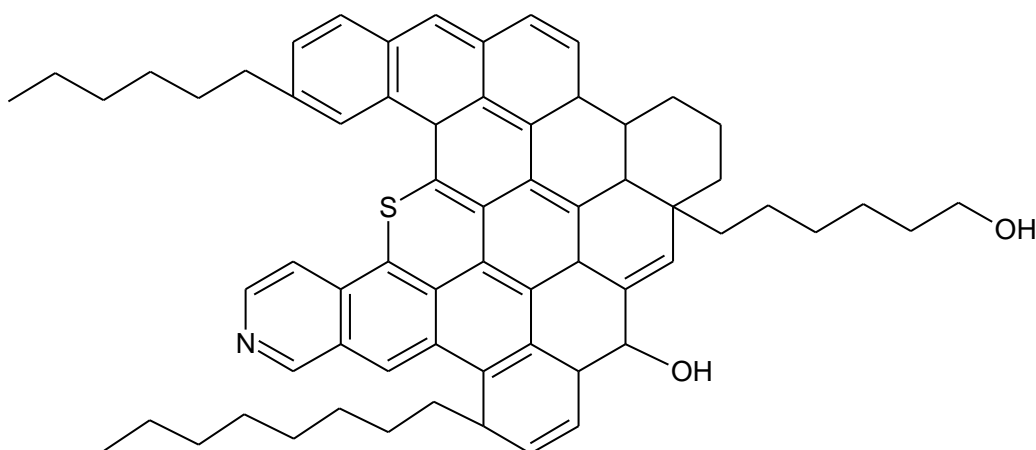


Samansetning = C(84,05%) H(7,28%) N(1,56%) O(3,55%) S(3,56%)

Mol. masse = 900,2607

Molekylformel = $C_{63}H_{65}NO_2S$

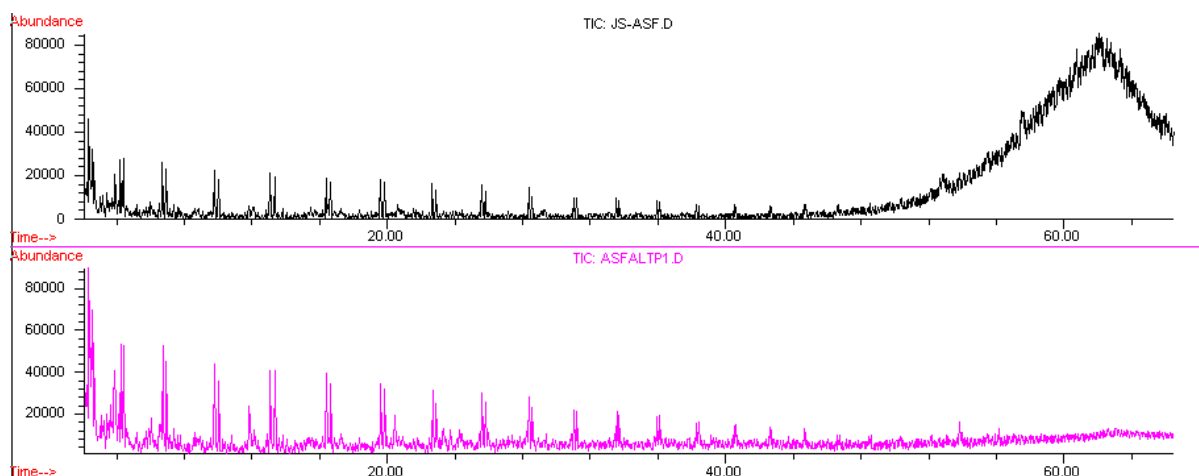
Asfalten fra Nordsjøråolje



Figur 4.3.2: Teoretiske strukturar av asfaltenmolekyl fra høvesvis bitumen (øvt) og Nordsjøråolje (nedst) basert på resultat fra analysane i denne oppgåva.

4.4 Samanlikning av asfaltener av ulikt opphav

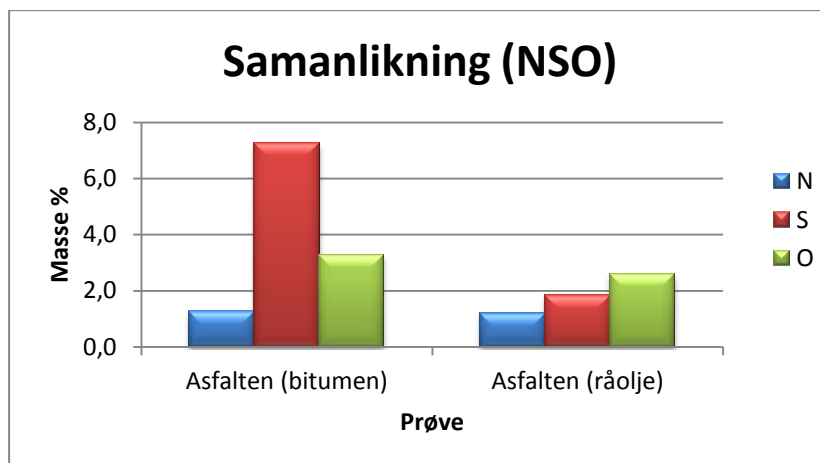
Til trass for ulikt opphav, syner asfaltena frå bitumen og råolje mange likskapar. Dei er stort sett veldig like når det kjem til aromatisk og alifatisk karakter. Pyro-GC-MS avslører at begge asfaltena har alifatiske kjedar som varierer i lengde frå $C_8 - C_{24}$, medan NMR og FTIR syner at begge har klar aromatisk karakter samanlikna med kjeldene dei opphavleg kjem frå. Figur 4.4.1 syner likskapen mellom dei to forskjellige asfaltena frå Pyro-GC-MS.



Figur 4.4.1: Samanlikning av råolje-asfalt (svart) og bitumen-asfalt (rosa)

Sjølv om storleiken målt ved GPC er litt forskjellig, syner dei i det minste same oppførsel, nemleg aggregering til nanoaggregat og makroaggregat i løysing. Medan NMR og Pyro-GC-MS syner likskap mellom asfaltena når det kjem til lengde på dei alifatiske kjedene, syner elementanalysen at det er relativt stor forskjell for den aromatiske grunnstrukturen. Resultata tyder nemleg på at grunnstrukturen i asfaltena frå råolja er meir aromatisk, men mindre polar enn grunnstrukturen i asfaltena frå bitumen.

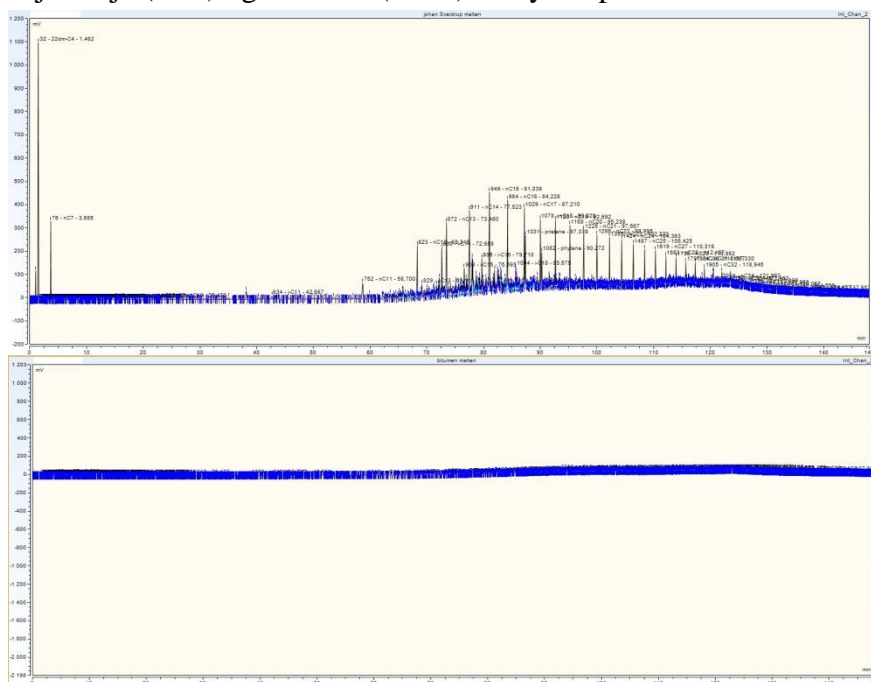
Som ein kan sjå av figur 4.4.2 gitt under har asfaltena frå bitumen eit høgare innhald av heteroatom, spesielt svovel. Innhaldet av nitrogen er forholdsviss nokså likt. Figur 3.9.2 syner at asfaltena frå råolja har det høgaste innhaldet av karbon av alle prøvane, men likt innhald av hydrogen som asfaltena frå bitumen. Det tyder på at mesteparten av den aromatiske grunnstrukturen i asfaltena frå råolja, inneheld mindre heteroatom enn asfaltena frå bitumen, men at dei tilhøyrande alifatiske kjedene er relativt like for begge to. Forskjellen i aromatisitet kan vere årsaka til kvifor asfaltena frå råolja har lengre retensjonstid på GPC, og får tilordna ein mindre nanoaggregatmasse. Dess meir aromatisk ei sambinding er, dess meir interagerer den med kolonnematerialet.



Figur 4.4.2: Samanlikning av heteroatominnhald for bitumen-asfalten og råolje-asfalten.

På FTIR gjer asfaltene frå både bitumen og råolja veldig like spektra. Dei har støy i same område og har nokså lik absorban for dei forskjellige funksjonalitetane. Toppen for S=O/S-CH₃ hadde høgare intensitet enn antatt i asfaltene frå råolja basert på det låge svovelinnhaldet målt på elementanalyse, elles er spektrumet stort sett likt spektrumet til asfaltene frå bitumen.

Diverre vart ikkje asfaltene frå råolja undersøkt på alle områda som asfaltene frå bitumen, bla. røntgen-pulverdiffraksjon, utfelling ved forskjellige temperaturar og med forskjellig flokkulant. Likevel har dei forskjellige analysane som har blitt utført på desse asfaltene vist at dei i det store og heile er temmeleg like asfaltener frå bitumen, men at det er små forskjellar på mikronivå. Det er heller ikkje overraskande da dei respektive asfaltene har heilt forskjellig opphav. Det illustrerast i figur 4.4.3 som syner forskjellen mellom maltenfraksjonane frå høvesvis Nordsjøråolje (øvt) og bitumen (nedst) analysert på GC-FID.



Figur 4.4.3: Samanlikning av maltenfraksjonar frå Nordsjøråolje (øvt) og bitumen (nedst).

5. Konklusjon

- **Asfaltenutfelling frå Athabasca bitumen**

Asfaltenutfelling er ein kompleks prosedyre kor både oljas samansetning og flokkulantens eigenskapar påverkar resultatet. Mengda asfaltener som felles ut frå bitumen aukar ved aukande flokkulant:bitumen forhold. Ved bruk av *n*-heptan oppnåas maks mengde utfelling ved eit forhold på 20:1. Ved bruk av *n*-pentan aukar mengda utfelling da dei minst løyselege resina også felles ut.

Oljer som inneheld vokssambindingar (*n*-C₂₀₊) kan skape problem med reproducerbare resultat ved asfaltenutfelling grunna voks-asfalten interaksjonar. Som vist i forsøka med utfelling frå Nordsjøråolja skapar dette relativt stor skilnad i parallellane. Athabasca bitumen inneheld ikkje vokssambindingar, og skapar difor ikkje problem.

- **Innhald og betydning av heteroatom**

Asfaltens innhald av heteroatom blir bekrefta av IR, NMR, Pyro-GC-MS og elementanalyse. Heteroatoma finn ein for det meste i aromatstrukturen og det er ein korrelasjon mellom "høgt" nitrogennivå og lågt H/C-forhold. Resultata for svovel og oksygen frå elementanalyse er ikkje eintydige, men syner likevel saman med resultata frå IR og NMR at det finst betydelige mengder av desse elementa i asfaltene frå bitumen samanlikna med asfaltene frå Nordsjøråolja.

Heteroatoma opptrer i funksjonelle grupper, som oftast i form av pyridin, amin og amid (N), tiol, sulfid og sulfoksid (S), og karbonyl (karboksylsyre, ester, keton, amid, sulfoksid) og alkohol/fenol (O). Innhaldet av heteroatom kan ha ein effekt på utfelling da mekanismene bak flokkulering og aggregering skuldast π - π interaksjonar mellom dei aromatiske systema samt polarbindingsinteraksjonar mellom funksjonelle grupper. Difor vil som oftast dei mest polare asfaltene felles ut først.

- **Effekt av utfellingstemperatur**

Utfellingstemperatur har ein klar effekt på utsjånaden og teksturen til asfaltene, men har lite å seie på andre områder. Mengde utfelling mellom 30° – 90°C frå bitumen varierer lite og det same gjer innhaldet av heteroatom i dei respektive asfaltene. Temperaturen har ein effekt på asfalten-malten interaksjonar ved vasking av asfaltene. Dess høgare temperaturen er dess enklare er det å fjerne rester av maltenfraksjonen frå dei utfelte asfaltene. Endring i grad av adsorpsjon mellom molekyl og endringar i sterisk ordning for dei alifatiske kjedene på asfaltene kan forklare den observerte temperatureffekten.

- **Grad av aromatisk/alifatisk struktur og oppbygnad**

Asfaltene frå Athabasca bitumen er betydeleg meir aromatisk enn den korresponderande maltenfraksjonen. Kjerna på asfaltenmonomerane er truleg store ”øyer” av polysykliske aromatiske strukturar med alifatiske kjedar kopla til seg. Resultat frå Pyro-GC-MS syner at dei alifatiske kjedene varierer i storleik, men kan vere så stor som C₂₄. Aromatisiteten til maltenfraksjonen er kopla til innhaldet av asfaltener. Dess meir asfaltener som blir fjerna, dess lågare blir aromatisiteten målt med UV/Vis. Val av flokkulant er også av betyding for aromatisiteten da den spelar ei rolle for mengd utfelling.

Asfaltener har generelt låg grad av krystallinitet. Asfaltener er strukturar av grafitt og amorf karbon. Sjølv om grafittkrystallar kan klassifiserast som krystallisk, har dei ikkje same funksjon i asfaltene kor dei ligg vekselvis i forhold til kvarandre og opptrer på forskjellige måtar avhengig av heteroatom og alifatisk kjedar.

- **Storleik for asfaltener**

Den generelle storleiken på asfaltener varierer, og er vanskeleg å måle på GPC grunna aggregering av monomerar. Asfaltener opptrer som oftast som nanoaggregat med ei molekylmasse på 1600 – 6000 g/mol, og makroaggregat på 60000 – 70000 g/mol når dei er løyst i eit løysemiddel. Asfaltener med lågt innhald av heteroatom er ofte meir aromatisk og har ein tendens til å interagere med stasjonærfasen i kolonnen. Det fører til ei lengre elueringstid som gjer at asfaltene tilordnast ei lågare molekylvekt enn dei eigentleg har. Måling av molekylmasse for asfaltener på GPC er vanskeleg og har generelt stor usikkerheit.

Bitumen, råolje og maltenfraksjonar har molekylmassar på 260 – 460 g/mol. Nano- og makroaggregat i desse prøvane er ein funksjon av asfalteninnhald. Makroaggregata er mindre enn for dei reine asfaltenprøvane, og opptrer i storleiksområdet 40000 – 50000 g/mol, der bitumen og råolje har dei høgaste verdiane.

- **Samanlikning av asfaltener**

Asfaltener frå bitumen har vist seg på mange områder å vere like asfaltener frå Nordsjøråolje. Begge er betydeleg aromatisk med vedheng av alifatiske kjedar. Storleiken av monomerane er vanskeleg å tolke, men målingar av nanoaggregat på GPC syner rimeleg lik storleik. Asfaltener i seg sjølv med aromatisk senter og vedheng av alifatiske kjedar, synes å vere ein felles oppbygnad for asfaltener uavhengig av opphav. Innhaldet av heteroatom er derimot avhengig av olja asfaltene stammar frå. Har olja lite svovel vil mest sannsynleg asfaltene ha relativt lite svovel også. Lågt innhald av heteroatom skapar som oftast høgare grad av aromatisitet i grunnstrukturen. Asfaltener vil som oftast ha lågare H/C-forhold enn olja dei kjem frå, men innhaldet av karbon kan vere høgare. Høgt innhald av karbon er som oftast ein funksjon av lågt heteroatominnhald.

6. Vidare arbeid

Asfaltener er den mest komplekse fraksjonen i olje med stor variasjon i struktur og storleik. Studier rundt asfaltener dreier seg ofte om fraksjonering, men også om heteroatominnhald, aromatisitet og andre karakteristiske trekk som skil asfaltenfraksjonen frå resten av olja. Denne oppgåva har hovudsakleg vore fokusert på å undersøkje den organiske karakteristikken til asfaltena felt ut frå Athabasca bitumen frå Canada. Samanlikningar mellom asfaltener frå bitumen og asfaltener frå ei Nordsjøråolje har vist at det ikkje treng vere stor forskjell i karakteren til asfaltena sjølv om dei kjem frå forskjellige oljer. Under er det lista opp forslag til vidare arbeid på dette området.

- Ei vidare undersøking av asfaltener felt ut frå Athabasca bitumen med andre flokkulanter kan vere av interesse for å undersøkje om karakteristikken endrar seg med val av flokkulant.
- Det kan også vere av interesse å undersøkje grad av aromatisitet, heteroatominnhald, storleik m.m. av asfaltener felt ut under forskjellige flokkulant:prøve forhold, for på den måten å finne ut kva deler av asfaltena det er som skapar mest problem i industrien. Meir forskning på maltenfraksjonen ved forskjellig grad av utfelling er av stor interesse i industrien da det er denne fraksjonen som er verdifull økonomisk sett.
- Bitumen og annan ekstra tung olje må gjennom diverse oppgraderingsprosessar. Det kunne vore interessant å finne ut kor mykje asfaltener ein treng felle ut før ein kan sende olja vidare til oppgradering utan at den vil skape problem for oppgraderingsprosessane. På den måten treng ein berre bruke minimum mengde flokkulant noko som er både økonomisk og miljøforsvarleg.
- Undersøking av fysikalske parameter av forskjellige asfaltener og maltenfraksjonar er av interesse for å korrelere dei organiske resultata med dei fysikalske. På den måten kan ein få ei betre forståing av asfaltenar i olje/vatn-emulsjonar, samt asfaltenerens effekt på overflateaktivitet.
- Undersøking av storleik på GPC ved bruk av forskjellige løysemiddel og straumingsforhold kan vere av interesse for å finne kor mykje av asfaltena som er aggregat i løysing og kor mykje som er monomerar. Test av forskjellige standardar som liknar på asfaltenmolekyl med forskjellig aromatisk og polar karakter, vil også vere nyttig ved tillaging av kalibreringskurve.
- Meir forskning med bruk av NMR for å finne T1-tid (relakssjonstid) på asfaltena vil gje verdifull informasjon om mengda kvartære karbon i molekyla. Ein kan også med sterkt nok magnetfelt og med lange nok forsøk, finne strukturelle trekk for asfaltener og maltenfraksjonar ved hjelp av 2D-eksperiment som COSY og NOESY.

Referanse liste

1. Hammami, A., Ratulowski, J., *Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview. Fra Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Mullins, O.C.; Sheu, E.Y.; Hammami, A.; Marshall, A.G. 2007: p. 617-656.
2. Speight, J.G., *History and Terminology. Fra The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4. utg. 1999, New York: Marcel Dekker. 3-28.
3. *International Energy Agency - Oil Market Report*, <http://omrpublic.iea.org>,. 2013.
4. <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id>, *EIA projects world energy consumption will increase 56% by 2040 - Today in Energy - U.S. Energy Information Administration (EIA)*. 2013.
5. Hu, Y.-F., Guo, T.-M., *Effect of Temperature and Molecular Weight of n-Alkane Precipitants on Asphaltene Precipitation*. *Fluid Phase Equilibria*, 2001. **192**(1–2): p. 13-25.
6. *Increased production and reduced emissions from Statoil's Canadian oil sands*, http://www.statoil.com/en/NewsAndMedia/News/2013/Pages/04Apr_Can_OilSand_reportcard.aspx
7. *Petroleum - Exploration of surface seeps*, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/454269/petroleum/50694/History-of-use>.
8. Totten, G.E., *A Timeline of Highlights from the Histories of the Petroleum Industry*, http://www.astm.org/COMMIT/D02/to1899_index.html. 2007.
9. Cumming, L.M., *Bio Gesner, Abraham*. <http://www.thecanadianencyclopedia.com/en/article/abraham-gesner/>, R.F. Miller, Editor. 2013.
10. *Hvordan Dannes Olje? Fra Illustrert Vitenskap*, nr. 6. 2011, Bonnier Publications.
11. *Burning Buried Sunshine: Human Consumption of Ancient Solar Energy*, http://www.eurekalert.org/pub_releases/2003-10/uou-bm9102603.php. 2003.
12. *What are oil sands and heavy oil?* <http://www.centreforenergy.com/AboutEnergy/ONG/OilsandsHeavyOil/Overview.asp?page=5>. 26.02.2014].

13. *The formation of petroleum*,
http://www.ems.psu.edu/~pisupati/ACSOutreach/Petroleum_2.html.
14. Tissot, B.P. and W.D. H., *Diagenesis, Catagenesis and Metagenesis of Organic Matter. Fra Petroleum Formation and Occurrence*, 2. utg. 1984, Springer-Verlag. p. 69-73.
15. *Oil Reservoir*, <http://kids.britannica.com/comptons/art-53783/An-anticline-petroleum-trap-resembles-an-underground-hill>, E. Britannica, Editor., Britannica.
16. Aske, N., *Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis*, Phd. Avhandling. 2002: NTNU.
17. Mullins, O.C., Groenzin, H. , *Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization. Fra Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, E.Y. Sheu, A. Hammami, and A.G. Marshall, Editors. 2007. p. 17-62.
18. Speight, J.G., *Origin and Occurence. Fra The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4. Utg. 1999. p. 47-82.
19. Subramanian, M.D., Hanson, F. V., *Compositional Analysis of Bitumen and Bitumen-Derived Products*. 1996, J. Chromatogr. Sci. 34. p. 20-26.
20. Speight, J.G., *Exploration, Recovery and Transportation. FraThe Chemistry and Technology of Petroleum*, 4. Utg. 1999: New York. p. 99-142.
21. Technology, C.O., *Three Phases of Oil Recovery*
<http://www.chinaoilfieldtech.com/oilrecovery.html>, in *Extracting Value in Every Drop*. 2007.
22. *How is oil produced*
<http://www.centreforenergy.com/AboutEnergy/ONG/Oil/Overview.asp?page=7>.
Canada.
23. Schlumberger., *Enhanced Oil Recovery*,
http://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/a/alkaline_flooding.aspx.
24. *About SAGD*, http://www.energy.alberta.ca/OilSands/pdfs/FS_SAGD.pdf.
25. *Tar Sands: The Most Destructive Project on Earth*,
<http://www.treehugger.com/renewable-energy/tar-sands-the-most-destructive-project-on-earth.html>.
26. *The Water-Energy Nexus*, http://www.nationalfoodhub.com/images/THE_WATER-ENERGY_NEXUS_REPORT.pdf.

27. Oljesand, http://www.statoil.com/no/environmentsociety/sustainability/2007/environment/going_north/barentsee/pages/oilsand.aspx.
28. *A New Heavy Oil Recovery Technology to Maximize Performance and Minimize Environmental Impact*, <http://www.spe.org/dl/docs/2011/Law.pdf>.
29. You, N., Yoon, S., Lee, C.W., *Steam Chamber Evolution during SAGD and ES-SAGD in Thin Layer Oil Sand Reservoirs Using a 2-D Scaled Model*. J. Ind. Eng. Chem, 2012. **18**(6): p. 2051-2058.
30. Das, S.K., Butler, R.M., *Mechanism of the vapor extraction process for heavy oil and bitumen*. J. Pet. Sci. Eng., 1998. **21**(1-2): p. 43-59.
31. Das, S.K., Butler, R.M., *Vapour Extraction of Heavy Oil and Bitumen*. Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., 1994. **208**.
32. *Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential*, www.slb.com/resources/publications/industry_articles/oilfield_review/2007/or2007sum03_asphaltenes.aspx. 2007. **19**(2).
33. Buckley, J.S., *What are asphaltenes* <http://baervan.nmt.edu/Petrophysics/group/intro-2-asphaltenes.pdf>.
34. Long, R.B., *The Concept of Asphaltenes. Fra Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry Series 195*. . 1981, Am. Chem. Soc.: Washington DC. p. 17-27.
35. Schimmelmann, A., Wintsch, R.P., Lewan, M.D., DeNiro, M.J., *Chitin: "Forgotten" Source of Nitrogen. Fra Nitrogen-Containing Macromolecules in the Bio- and Geosphere*. ACS Symposium Series. Vol. 707. 1998: American Chemical Society. 226-242.
36. Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Scottie, R., Montanari, L. *Selfassociation of Asphaltenes, Structure and Molecular Packing. Fra Structures and Dynamics of Asphaltenes*. 1999, Springer Verlag: New York. p. 115-144.
37. Friebolin, H., *Relaxation. Fra Basic One and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim. 2010. 161-180.
38. Waters, *GPC Basic Chemistry*, http://www.waters.com/waters/en_US/GPC-Basic-Chemistry/nav.htm?locale=en_US&cid=10167593. 2014.
39. Karimi, A., Qian, K., Olmstead, W.N., Freund, H., Yung, C., Gray, M.R., *Quantitative evidence for bridged structures in asphaltenes by thin film pyrolysis*. Energy & Fuels, 2011. **25**: p. 3581-3589.

40. Liao, Z.W., Zhao, J., Creux, P., Yang, C.P., *Discussion on the Structural Features of Asphaltene Molecules*. *Energy & Fuels*, 2009. **23**(12): p. 6272-6274.
41. Tissot, B.P., Welte D.H., *Kerogen: Composition and Classification. Fra Petroleum Formation and Occurrence*. 1984, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag. 123-147.
42. <http://monash.edu/science/about/schools/geosciences/heatflow/chapter5.html>.
43. *Asphaltenes*, http://www.oilfieldwiki.com/wiki/Asphaltenes#cite_note-11.
44. *How Does Gas Injection Work*, https://www.rigzone.com/training/insight.asp?insight_id=345&c_id=4.
45. Speight, J.G., *Catalytic Cracking. Fra The chemistry and technology of petroleum, 4. Utg.* . Chemical industries. 1999, New York: Marcel Dekker. 521-544.
46. Speight, J.G., *Refining Chemistry. Fra The chemistry and technology of petroleum, 4. Utg.* Chemical industries. 1999, New York: Marcel Dekker. 437-464.
47. Rogel, E., *Molecular Thermodynamic Approach to the Formation of Mixed Asphaltene–Resin Aggregates*. *Energy & Fuels*, 2008. **22**(6): p. 3922-3929.
48. León, O., Rogel, E., Espidel, J., Torres, G., *Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior*. *Energy & Fuels*, 1999. **14**(1): p. 6-10.
49. Sedghi, M., Goual, L., *Role of Resins on Asphaltene Stability†*. *Energy & Fuels*, 2009. **24**(4): p. 2275-2280.
50. Spiecker, P.M., Gawrys, K.L., Trail, C.B., Kilpatrick, P.K., *Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-Oil Emulsion Formation*. *Colloids Surf. A.*, 2003. **220**(1-3): p. 9-27.
51. Schabron, J.F., Speight, J.G., *The solubility and three-dimensional structure of asphaltenes*. *Pet. Sci. Technol.*, 1998. **16**(3-4): p. 361-375.
52. Wang, J., Buckley, J.S., *Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents The Influence of Oil Composition*. *Energy & Fuels*, 2003. **17**(6): p. 1445-1451.
53. *Asphaltenes and Waxes*, http://petrowiki.org/Asphaltenes_and_waxes.
54. Wang, J. and J.S. Buckley, *Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents The Influence of Oil Composition*. *Energy & Fuels*, 2003. **17**(6): p. 1445-1451.

55. Barth, T., Høiland, S., Fotland, P., Askvik, K.M., Myklebust, R., Erstad, K., *Relationship between the Content of Asphaltenes and Bases in Some Crude Oils*. Energy & Fuels, 2005. **19**(4): p. 1624-1630.
56. Pavia, D.L., Lampmann, G.M., Kriz, V., *Infrared Spectroscopy. Fra Introduction to Spectroscopy*, 4. Utg. 2010, Belmont. 15-104.
57. Herkenne, C., Alberti, I., Naik, A., Kalia, Y.N., Mathy, F.-X., Pr at, V., Guy, R.H., *In Vivo Methods for the Assessment of Topical Drug Bioavailability*. Pharm. Res., 2008. **25**(1).
58. *FTIR Intro*, <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
59. *How an FTIR Spectrometer Operates*, http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates.
60. *Michelson Interferometer*, http://wanda.fiu.edu/teaching/courses/Modern_lab_manual/michelson.html.
61. *Hvordan kan solkrem beskytte huden*, Bonnier Publications. Illustrert Vitenskap, 2007(10).
62. *Introduction to UV/Vis*, <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>.
63. Pavia D.L., L., G.M, Kriz, G.S., Vyvyan, J.A., *UV/VIS Spectroscopy. Fra Introduction of Spectroscopy*, 4. Utg. 2010, Belmont. 381-417.
64. Bjorøy, Ø., Fotland, P., Gilje, E., Høyland, H. , *Density Deviations and Viscosity of n-Pentane Diluted and Deasphalted Athabasca Bitumen*. . Fuel, 2014.
65. *Ultraviolet / Visible Spectrophotometer*, <http://students.ycp.edu/~nbirth/Ultraviolet%20Visisble%20Spec.htm>.
66. Miller, J.M., *Gas Chromatography. Fra Chromatography: Concepts and Contrasts*, 2. Utg. 2009, New Jersey: Wiley. 141-182.
67. *Gas Chromatography*, <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschrm.htm>.
68. *Gel Permiation Chromatography*, http://www.waters.com/waters/en_US/GPC---Gel-Permeation-Chromatography/nav.htm?cid=10167568&locale=en_US.
69. Hornak, J.P., *The Basics of NMR*, <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>.

70. UIB, NMRwiki, https://wiki.uib.no/nmrwiki/index.php/Main_Page.
71. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Facility, <http://lucas.lakeheadu.ca/luil/nuclear-magnetic-resonance-nmr-facility/>.
72. Kusch, P., *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications* <http://www.intechopen.com/books/advanced-gaschromatography>. 2012: p. 460.
73. CHN Elemental Microanalysis, <http://www.ucl.ac.uk/pharmacy/services/analyticalservices/CHN>.
74. X-ray Powder Diffraction, <http://materials.binghamton.edu/labs/xray/xraypict3.GIF>.
75. Kriz, P., Andersen, S.I., *Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization*. Energy & Fuels, 2005. **19**(3): p. 948-953.
76. González, G., Sousa, M.A., Lucas, E.F., *Asphaltene Precipitation from Crude Oil and Hydrocarbon Media*. Energy & Fuels, 2006. **20**(6): p. 2544-2551.
77. Bjørøy, Ø., et al., *Asphaltene Precipitation from Athabasca Bitumen Using an Aromatic Diluent: A Comparison to Standard n-Alkane Liquid Precipitants at Different Temperatures*. Energy & Fuels, 2012. **26**(5): p. 2648-2654.
78. Trejo, F., Ancheyta, J., Morgan, T. J., Herod, A. A., Kandiyoti, R., *Characterization of Asphaltene from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD*. Energy & Fuels, 2007. **21**(4): p. 2121-2128.
79. Tanaka, R., Sato, E., Hunt, J.E., Winans, R.E., Sato, S., Takanohashi, T., *Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering*. Energy & Fuels, 2004. **18**(4): p. 1118-1125.
80. Zhong, Y., Shaw, L., *A study on the synthesis of nanostructured WC-10 wt% Co particles from WO₃, Co₃O₄, and graphite*. 2010.
81. Wiehe, I.A., *Asphaltene Solubility and Fluid Compatibility*. Energy & Fuels, 2012. **26**(7): p. 4004-4016.
82. Friesen, W.I., Michaelian, K.H., Long, Y., Dabros, T., *Effect of Solvent-to-Bitumen Ratio on the Pyrolysis Properties of Precipitated Athabasca Asphaltene*. Energy & Fuels, 2005. **19**(3): p. 1109-1115.

Appendiks A – Eksperimentelle data

Appendiks A-1: Tabell med eksperimentelle data frå asfaltenutfelling.

	Bitumen /olje	løyse- middel	Bitumen /olje	Løyse- middel	Tettleik bitumen /olje	Tettleik løyse- middel	Volum- ratio V _p /V _b	Volum- fraksjon V _p /(V _p +V _b)	Mengde utfelling	Asfalten- innhold
	g	g	ml	ml	g/cm ³	g/cm ³			g	%
<i>n</i> -Heptan 30C	1,008	13,360	1,000	19,587	1,008	0,675	19,587	0,951	0,113	11,171
	0,994	13,173	0,986	19,312	"	"	19,584	0,951	0,121	12,173
	1,000	13,253	0,992	19,430	"	"	19,585	0,951	0,129	12,900
	0,989	13,106	0,981	19,214	"	"	19,583	0,951	0,124	12,538
<i>n</i> -Heptan 60C	1,067	14,487	1,059	22,322	1,008	0,649	21,088	0,955	0,121	11,340
	1,152	15,636	1,143	24,092	"	"	21,081	0,955	0,133	11,545
	1,018	13,817	1,010	21,289	"	"	21,080	0,955	0,117	11,493
	1,005	13,570	0,997	20,909	"	"	20,972	0,954	0,115	11,443
<i>n</i> -Heptan 90C	1,013	13,748	1,005	22,103	1,008	0,622	21,994	0,957	0,127	12,537
	0,996	13,516	0,988	21,730	"	"	21,992	0,957	0,124	12,450
	1,018	13,817	1,010	22,214	"	"	21,996	0,957	0,120	11,788
	1,033	14,022	1,025	22,543	"	"	21,998	0,957	*	analyse
<i>n</i> -Pentan	0,931	18,724	0,924	30,006	1,008	0,624	32,488	0,970	0,150	16,112
	0,909	18,721	0,902	30,002	"	"	33,269	0,971	0,152	16,722
	0,959	18,695	0,951	29,960	"	"	31,491	0,969	0,148	15,433
	0,934	18,714	0,927	29,990	"	"	32,366	0,970	0,147	15,739
<i>n</i> -Heptan 2,11*	0,989	1,457	0,981	2,159	1,008	0,675	2,200	0,687	0,042	4,247
	1,001	1,456	0,993	2,157	"	"	2,172	0,685	0,041	4,096
	1,067	1,453	1,059	2,153	"	"	2,034	0,670	*	analyse
	1,010	1,389	1,002	2,058	"	"	2,054	0,673	*	analyse
<i>n</i> -Heptan 4,47*	1,111	3,545	1,102	5,252	1,008	0,675	4,765	0,827	0,105	9,451
	1,107	3,543	1,098	5,249	"	"	4,779	0,827	0,098	8,853
	1,114	3,572	1,105	5,292	"	"	4,788	0,827	*	analyse
	1,123	3,554	1,114	5,265	"	"	4,726	0,825	*	analyse
<i>n</i> -Heptan 20*	1,125	13,513	1,116	20,019	1,008	0,675	17,937	0,947	0,142	12,622
	1,074	13,489	1,065	19,984	"	"	18,756	0,949	0,136	12,663
	1,057	13,496	1,049	19,994	"	"	19,067	0,950	0,136	12,867
	1,082	13,507	1,073	20,010	"	"	18,642	0,949	0,140	12,939

		Bitumen /olje	løyse- middel	Bitumen /olje	Løyse- middel	Tettleik bitumen /olje	Tettleik løyse- middel	Volum- ratio V _p /V _b	Volum- fraksjon V _p /(V _p +V _b)	Mengde utfelling	Asfalten- innhald
		g	g	ml	ml	g/cm ³	g/cm ³			g	%
Nordsjøolj e, n- Heptan	1,001	16,856	1,066	24,972	0,939	0,675	25,146	0,962	0,020	1,978	
	1,003	16,889	1,068	25,021	"	"	25,145	0,962	0,036	3,619	
	1,000	16,894	1,065	25,028	"	"	25,228	0,962	0,018	1,830	
	1,006	16,869	1,071	24,991	"	"	25,041	0,962	*	analyse	

*nokre parallellar gjeikk med til analyse og har difor ikkje blitt veid kvantitativt.

V_b og V_p tyder volum prøve og volum flokkulant

Appendiks A-2: Tabell for storleiksmålingar på GPC

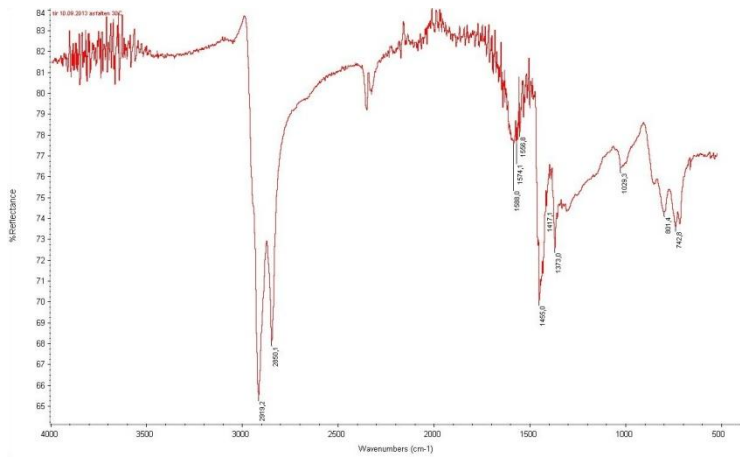
Prøve	Retensjonstid (min)		Molekylmasse (g/mol)	
	start	maks	start	maks
Asfalten 30°C	2,480	4,100	64800	3200
Asfalten 60°C	2,505	4,143	61400	2400
Asfalten 90°C	2,458	4,283	68000	1700
Asfalten 30°C (1mg/ml)	2,387	4,113	71800	1900
Asfalten 30°C (0,5mg/ml)	2,388	3,627	71600	5300
Asfalten 30°C (0,25mg/ml)	2,441	3,840	64100	3400
Asfalten Nordsjøråolje	2,567	3,967	53900	2600
Bitumen	2,581	4,757	52000	460
Malten (bitumen)	2,683	4,833	41700	390
Nordsjøråolje	2,647	5,030	45100	260
Malten (Nordsjøråolje)	2,708	5,027	39500	260

Appendiks A-3: Tabell med eksperimentelle data frå Elementanalyse.

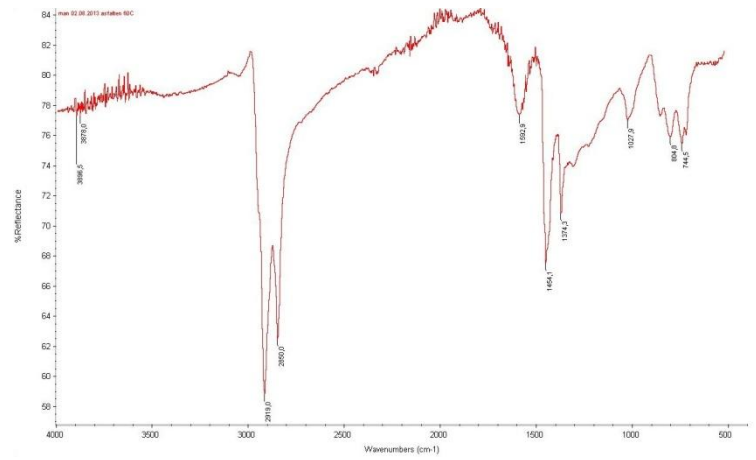
Prøve	C	H	N	S	O	H/C
	Vekt%					
Bitumen	82,36	9,75	0,83	4,04	3,03	1,41
Asfalten 30°C	80,41	7,85	1,24	7,23	3,28	1,16
Asfalten 60°C	80,29	7,47	1,24	7,63	3,37	1,11
Asfalten 90°C	80,36	8,11	1,16	5,51	4,86	1,20
Malten (bitumen)	83,42	10,00	0,61	3,74	2,23	1,43
Nordsjøråolje	86,52	10,80	0,46	0,39	1,83	1,49
Malten (råolje)	84,72	11,28	0,61	0,52	2,87	1,59
Asfalten (råolje)	86,64	7,74	1,20	1,82	2,60	1,06

Appendiks B – Spektrum/kromatogrammer

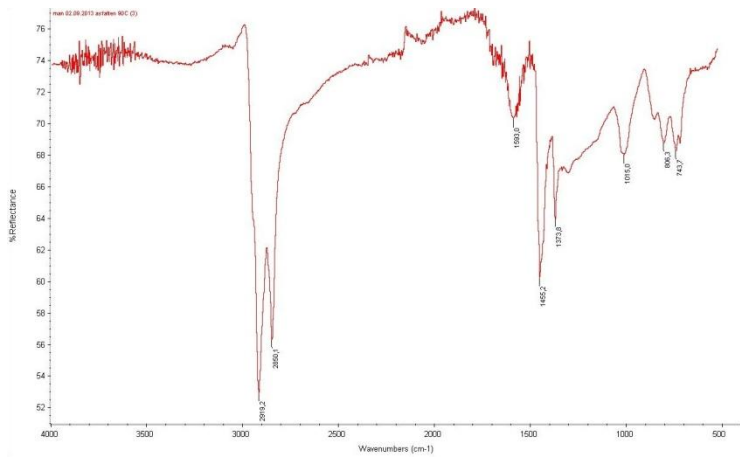
Appendiks B-1: FTIR spektra.



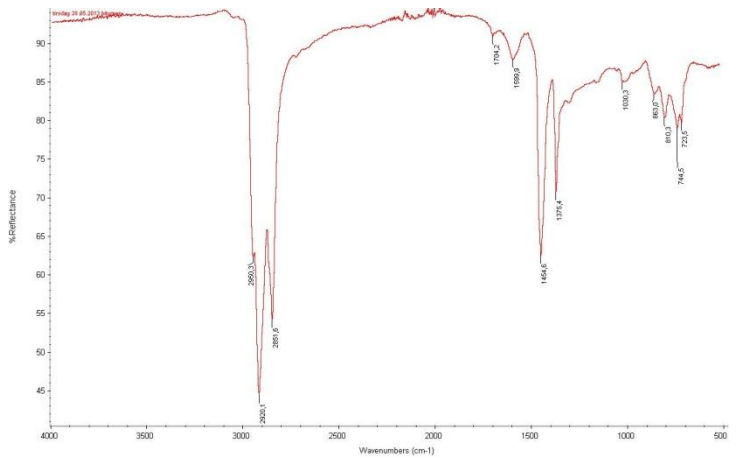
Asfalten, *n*-heptan 30°C



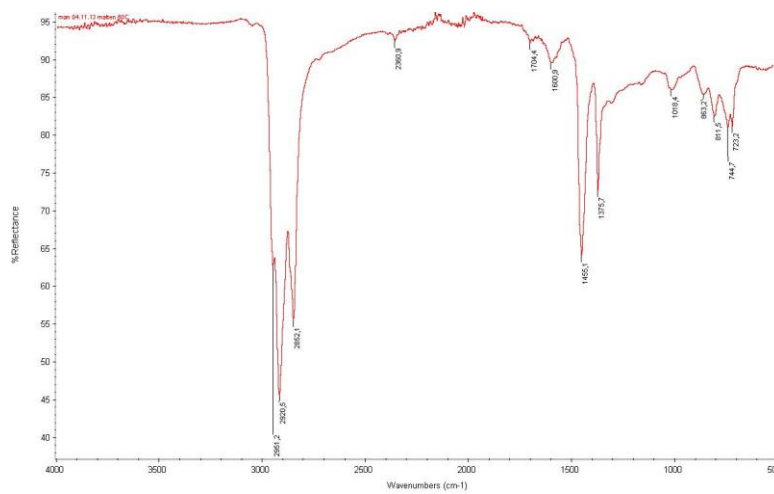
Asfalten, *n*-heptan 60°C



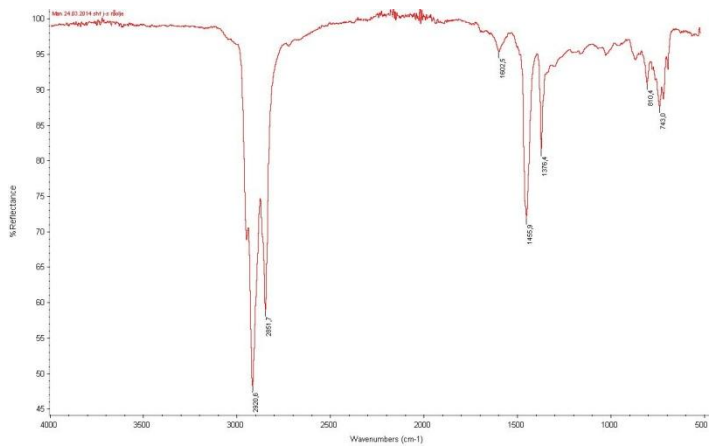
Asfalten, *n*-heptan 90°C



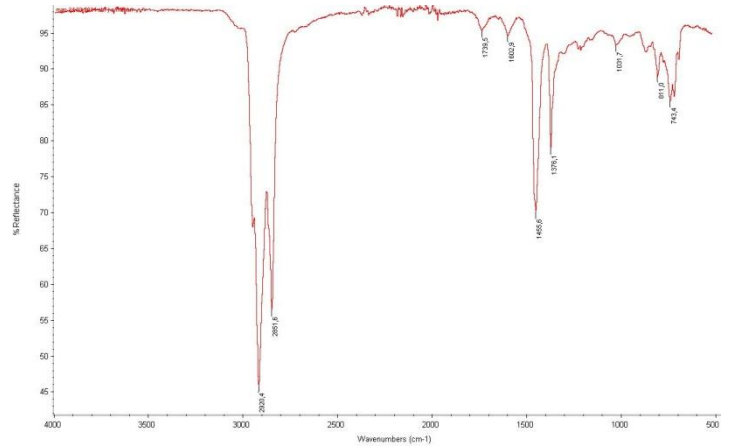
Bitumen



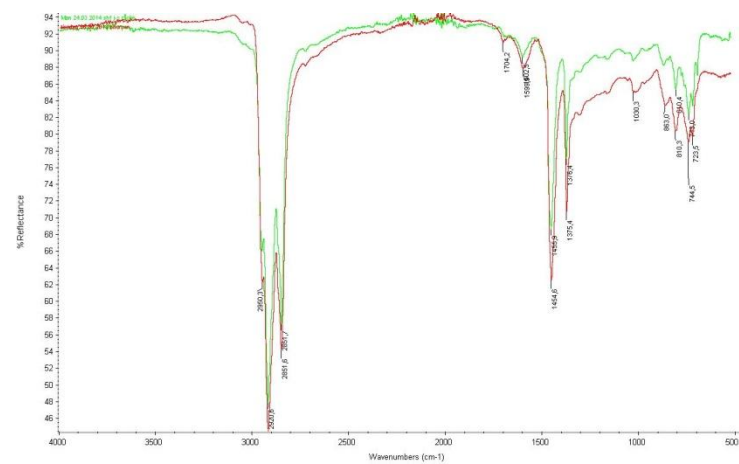
Deasfaltet bitumen (maltenfraksjon)



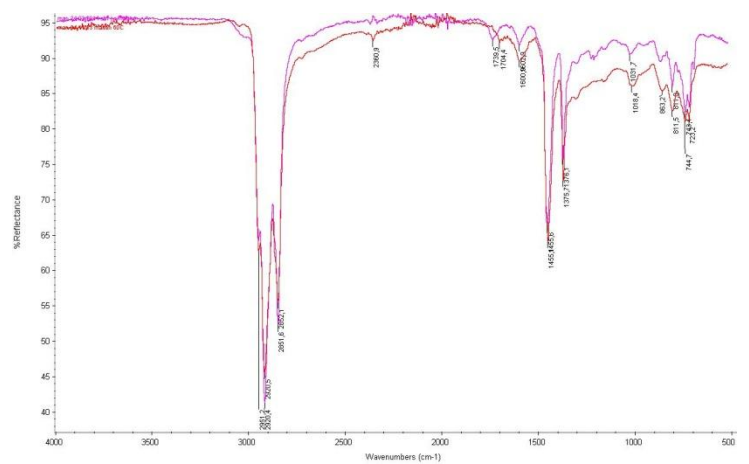
Nordsjøråolje



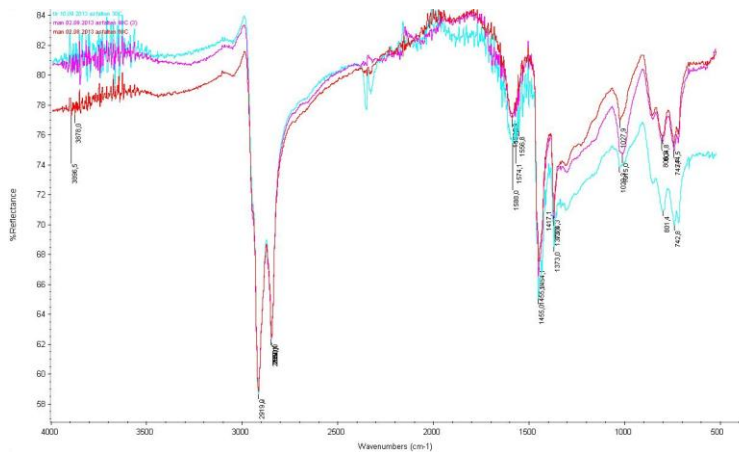
Deasfaltert Nordsjøråolje (maltenfraksjon)



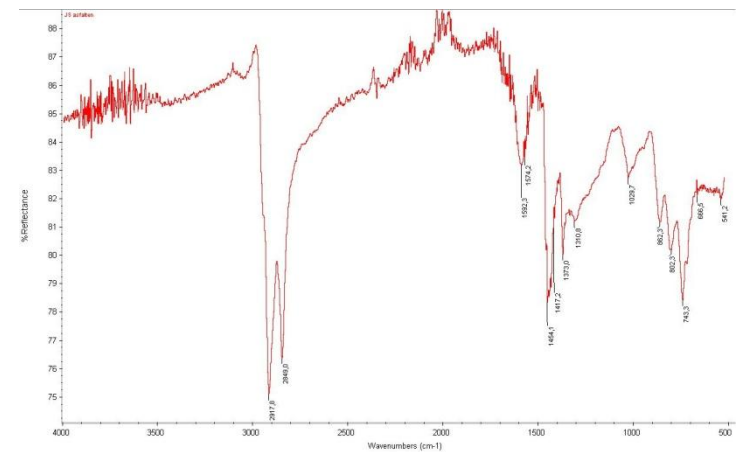
Råolje (grøn) vs bitumen



Malten (råolje) vs malten (bitumen) (raud)

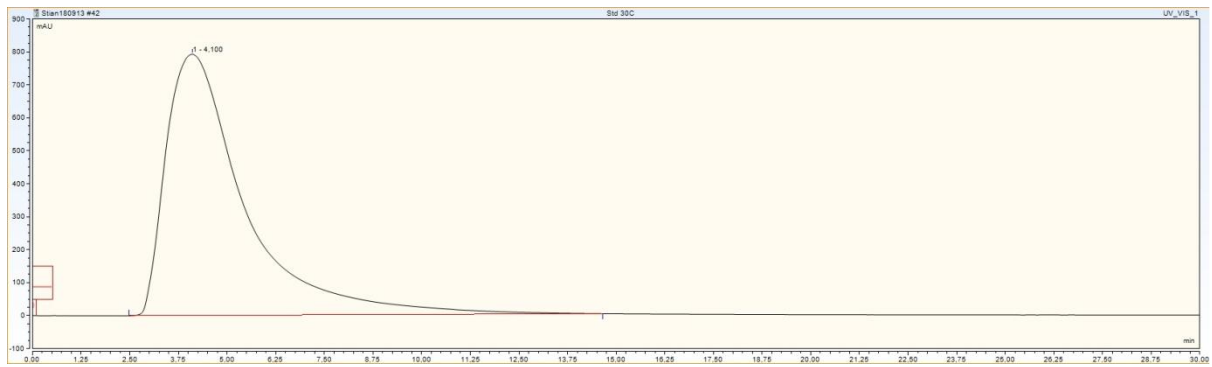


Samanlikning 30°, 60°- og 90°C asfalten

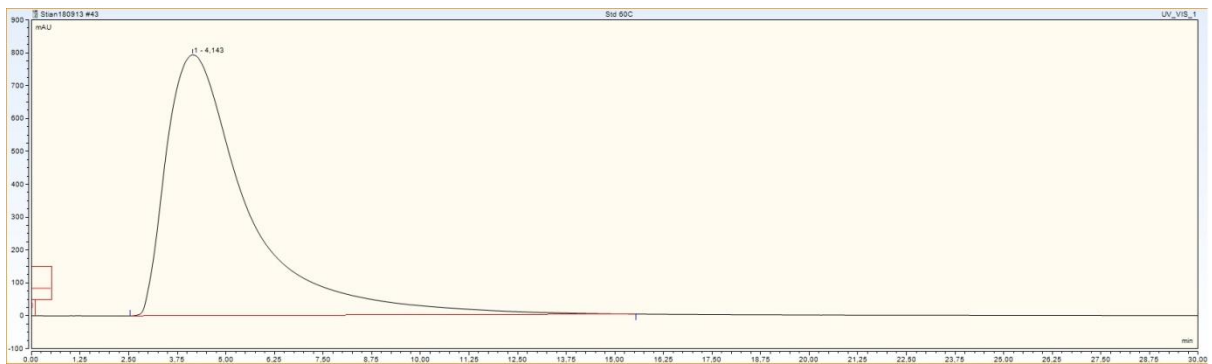


Asfalten frå Nordsjøråolje, *n*-heptan 30°C

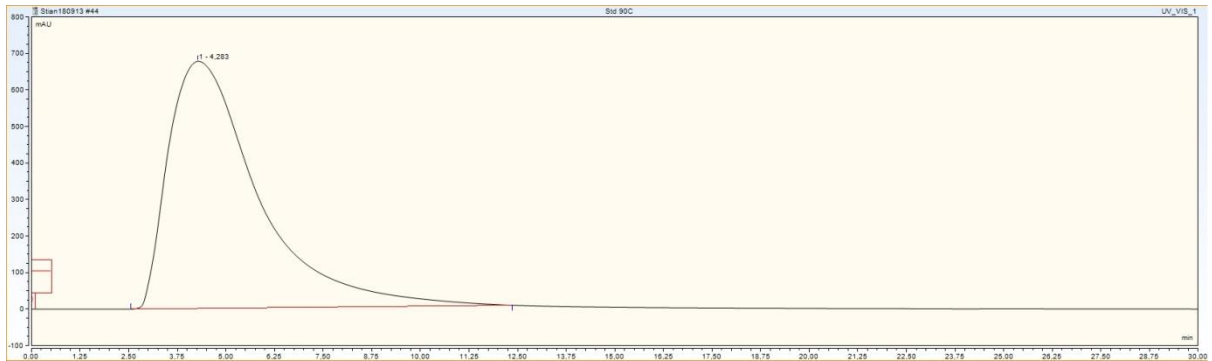
Appendiks B-2: GPC-kromatogrammer.



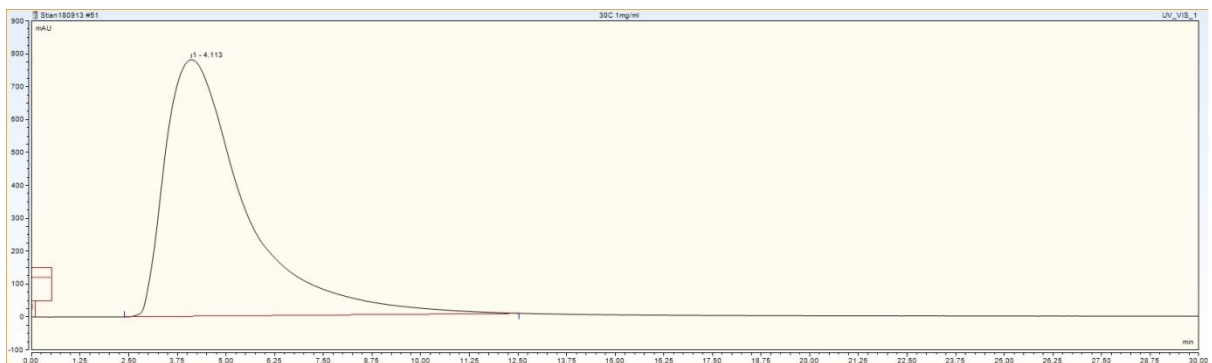
Asfalten 30°C



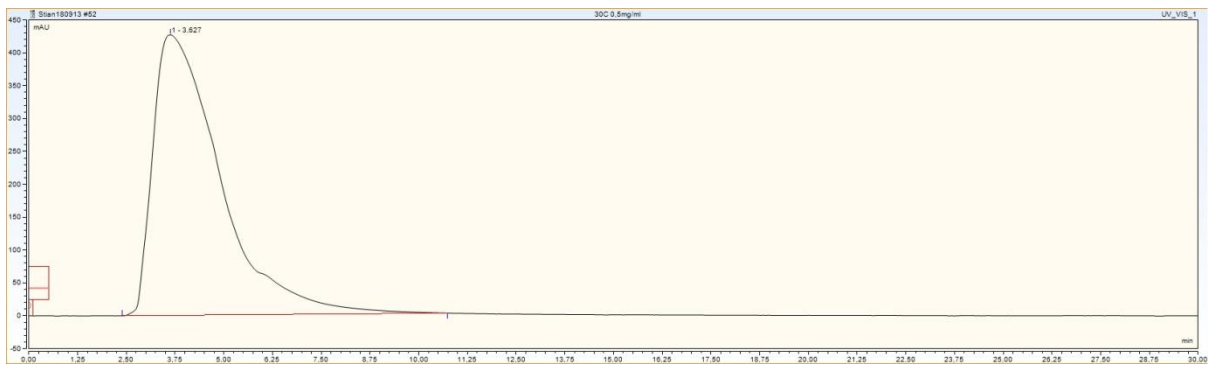
Asfalten 60°C



Asfalten 90°C



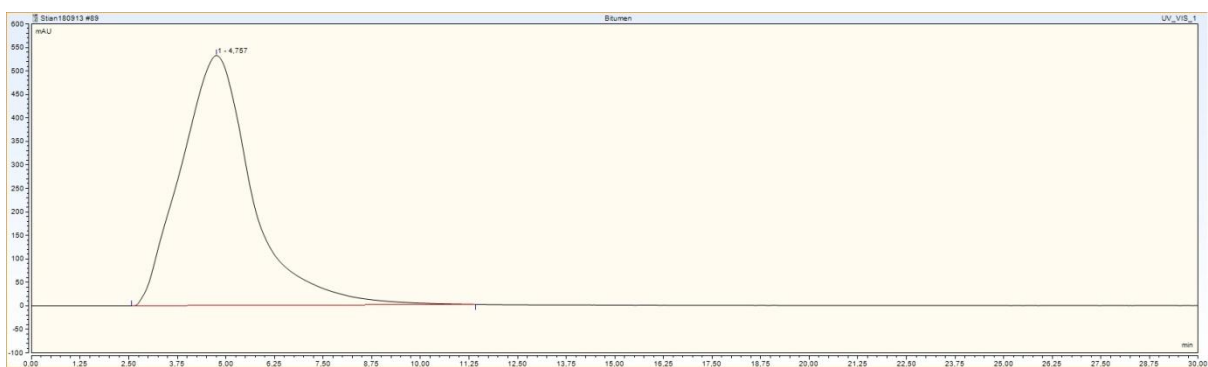
Asfalten 30°C 1,0 mg/ml



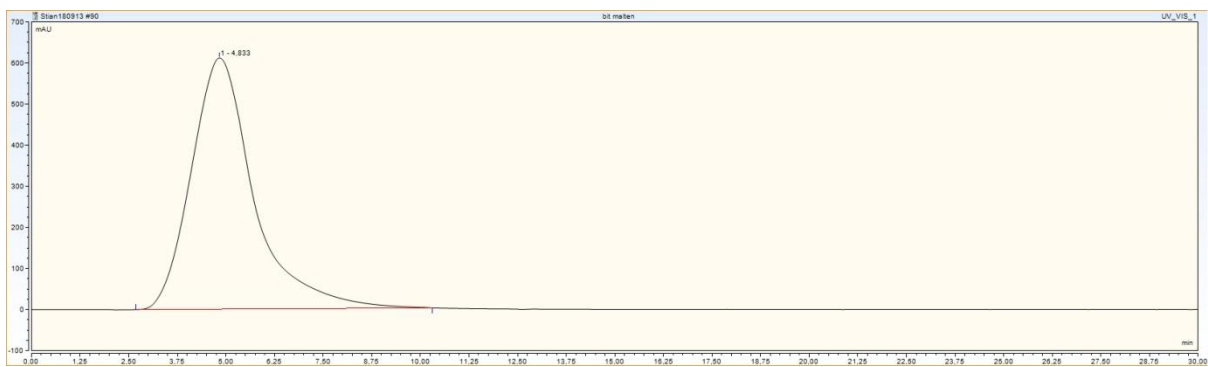
Asfalten 30°C 0,5 mg/ml



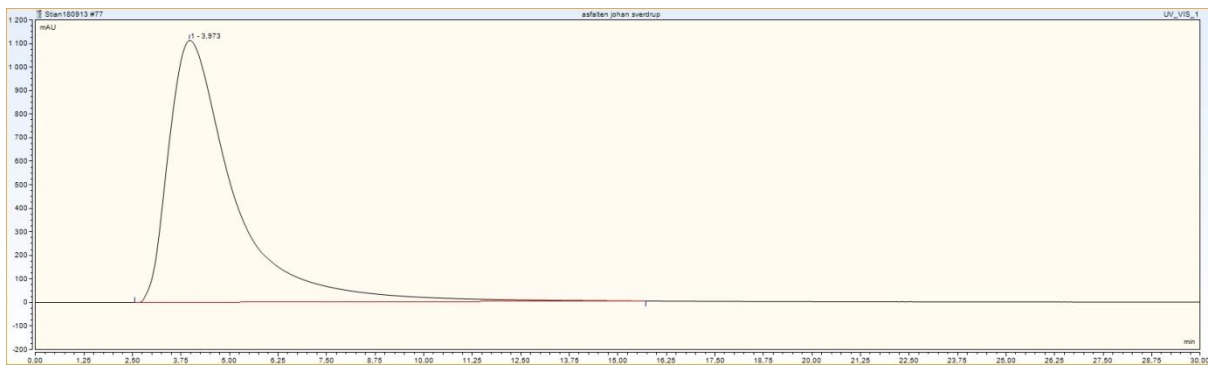
Asfalten 30°C 0,25 mg/ml



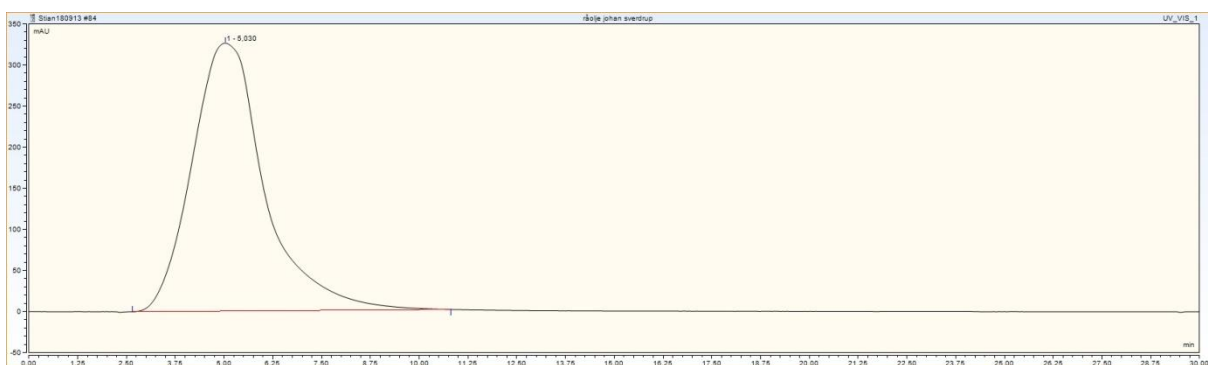
Bitumen



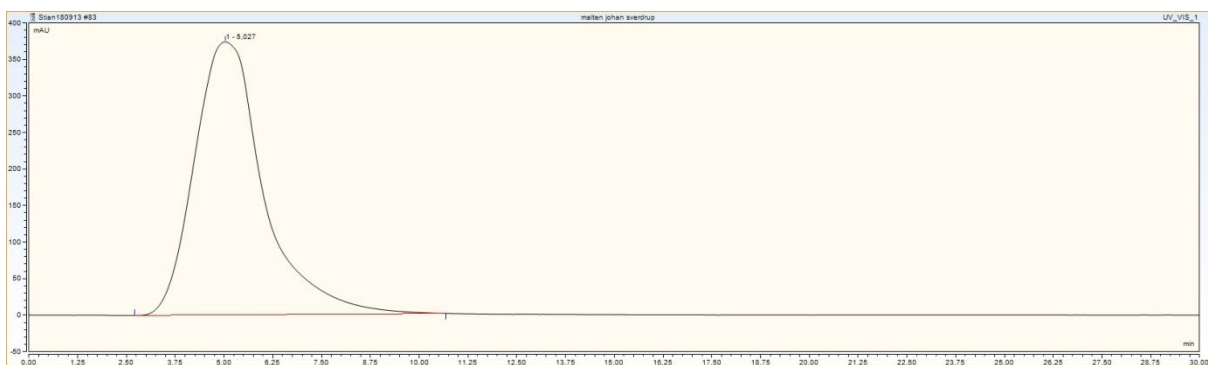
Maltenfraksjon (bitumen)



Asfalten (Nordsjøråolje)

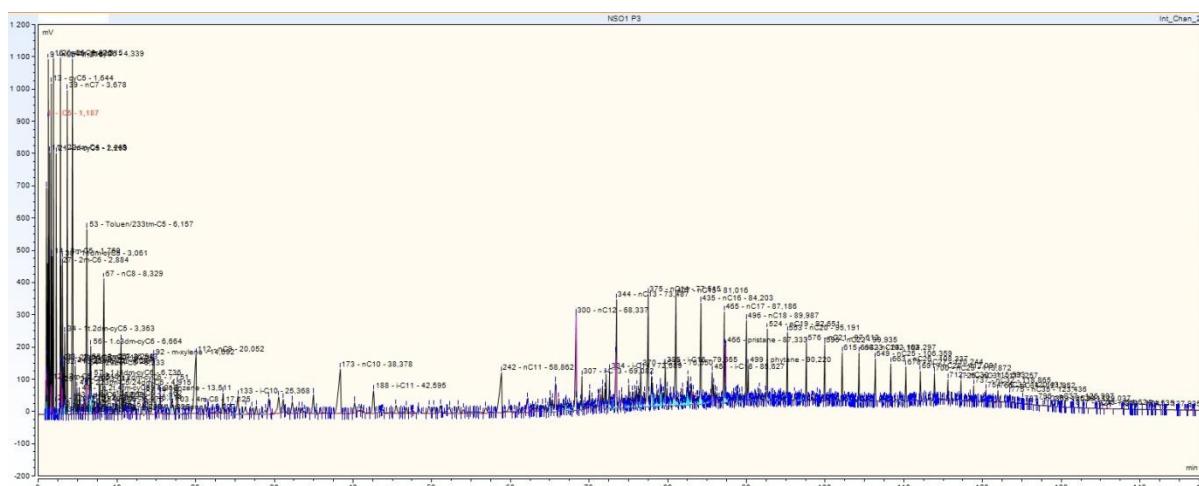


Nordsjøråolje

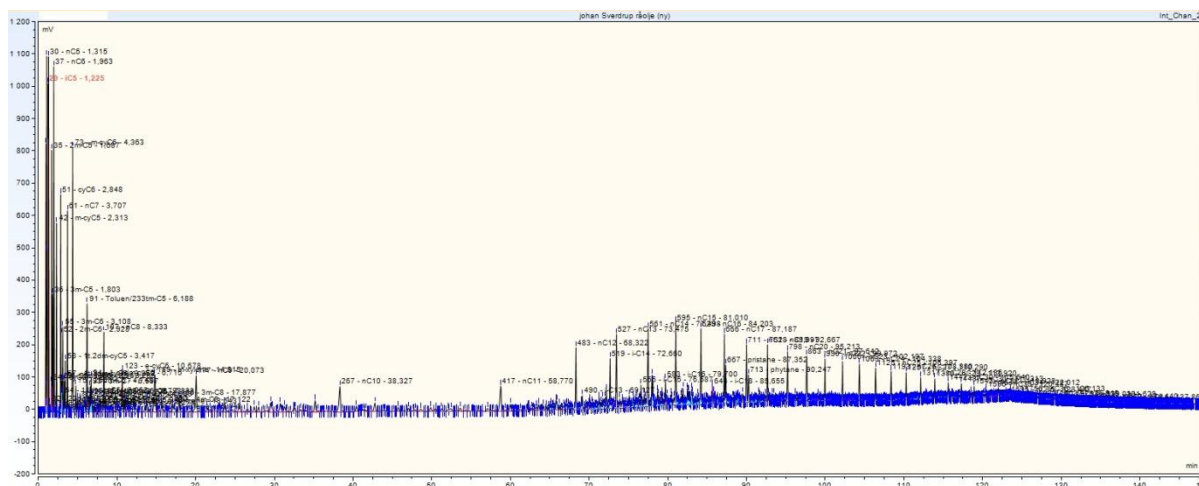


Maltenfraksjon (Nordsjøråolje)

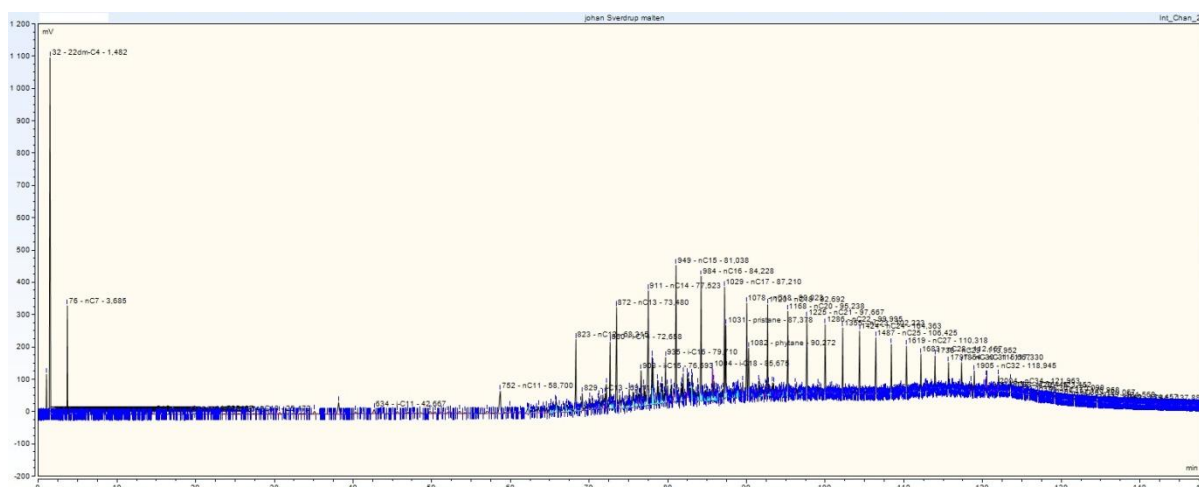
Appendiks B-3: Gasskromatografi-FID kromatogrammer



Norsk Standardolje (NSO)

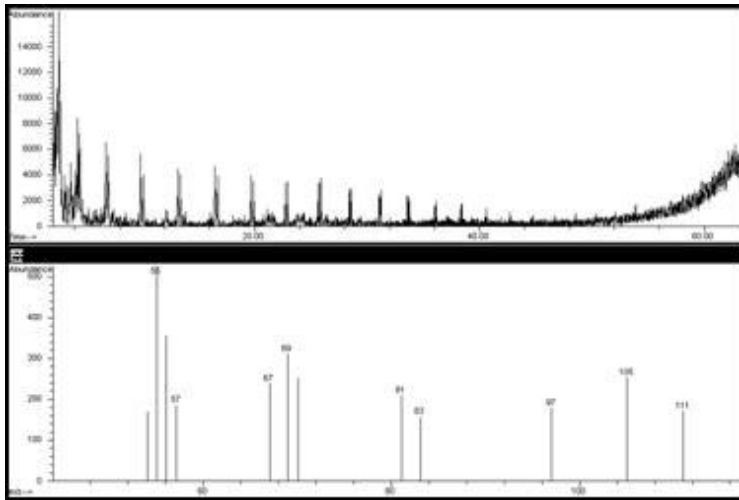


Nordsjøraolje

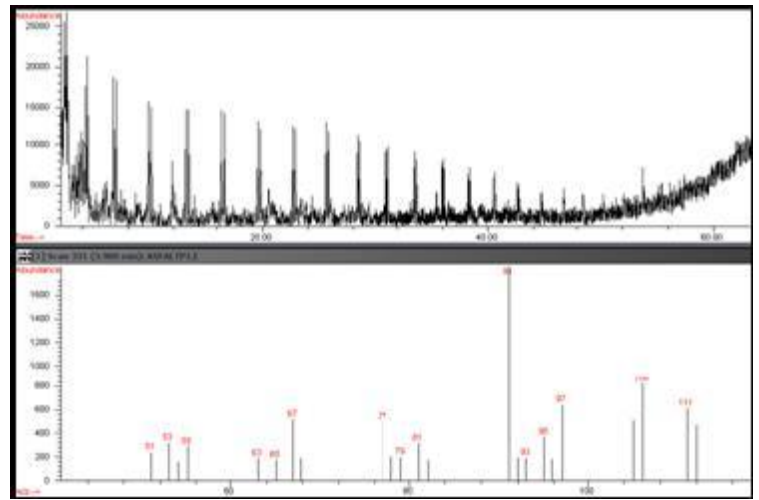


Maltenfraksjon (Nordsjøraolje)

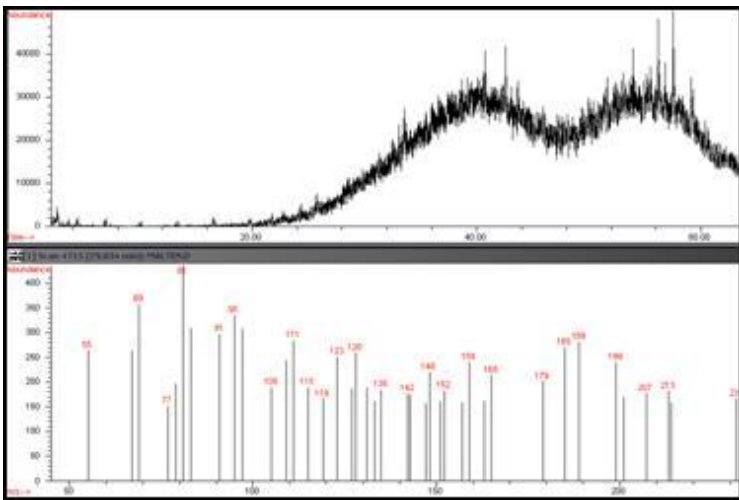
Appendiks B-4: Pyro-GC-MS kromatogram/massespektrum



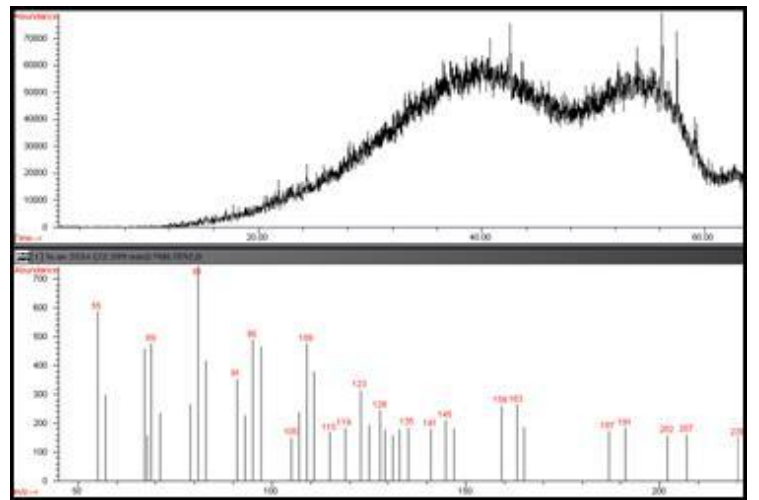
Asfalten 30°C i DCM



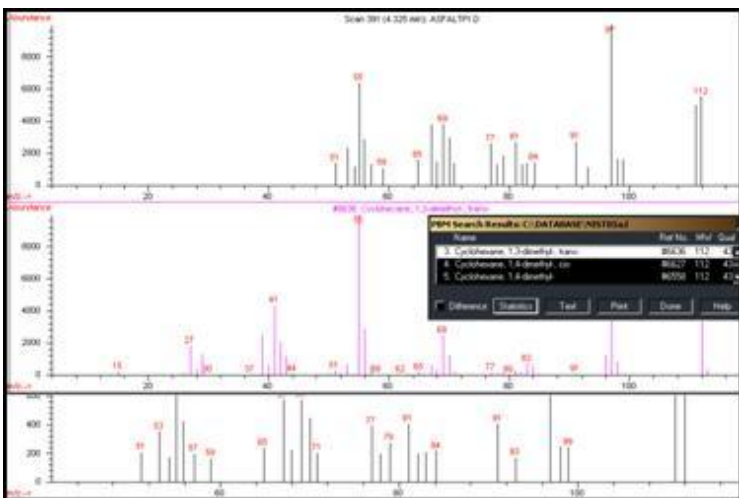
Asfalten 60°C i DCM



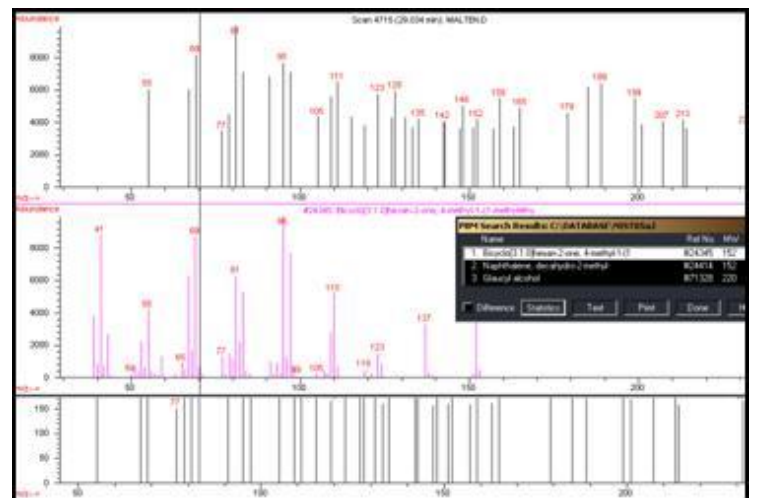
Malten (bitumen) 700°C



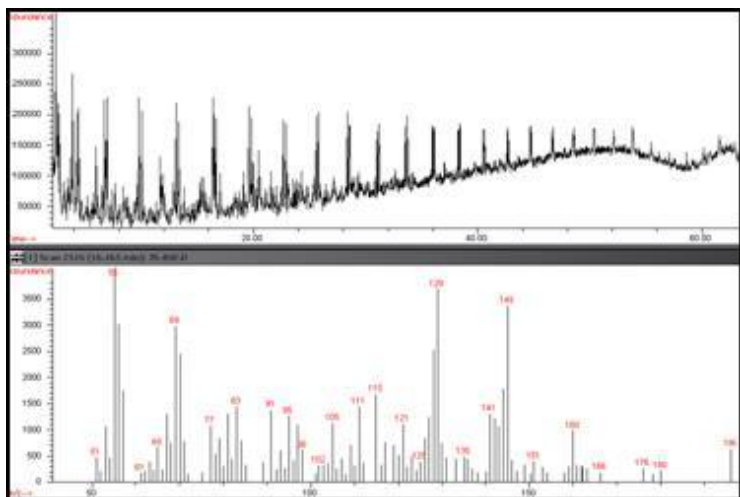
Malten (bitumen) 400°C



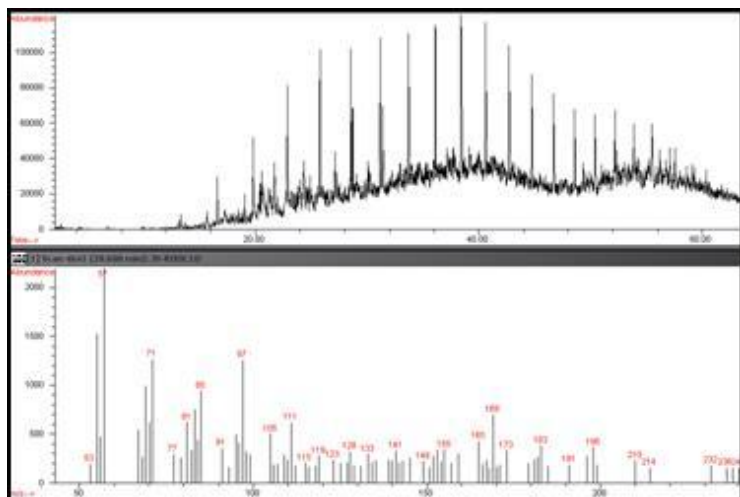
Malten (bitumen) massespektrum



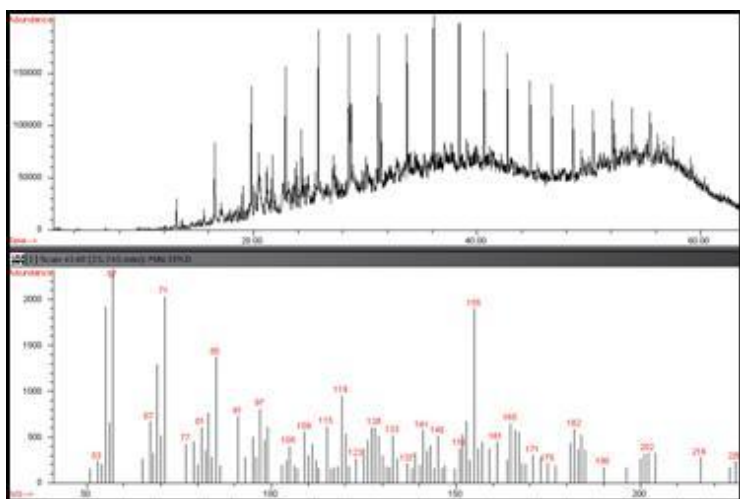
Asfalten (bitumen) massespektrum



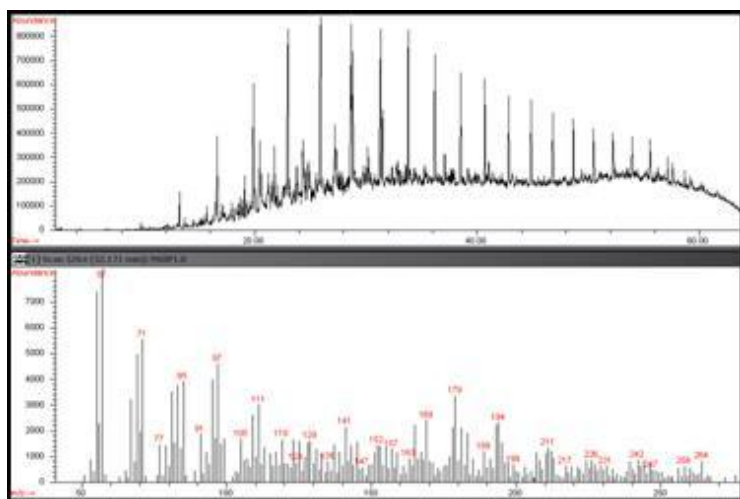
Asfalten Nordsjøråolje



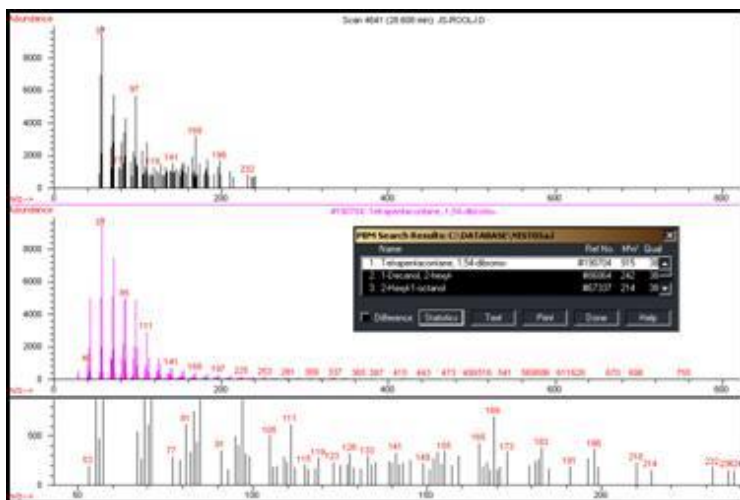
Nordsjøråolje



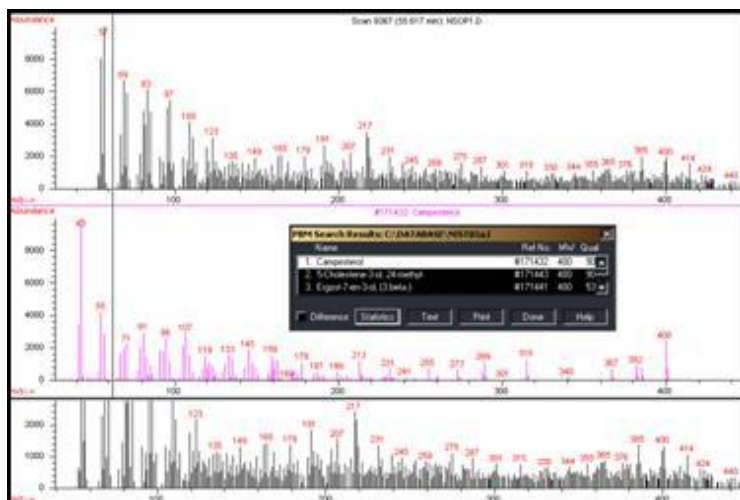
Malten (Nordsjøråolje)



Norsk Standardolje (NSO)

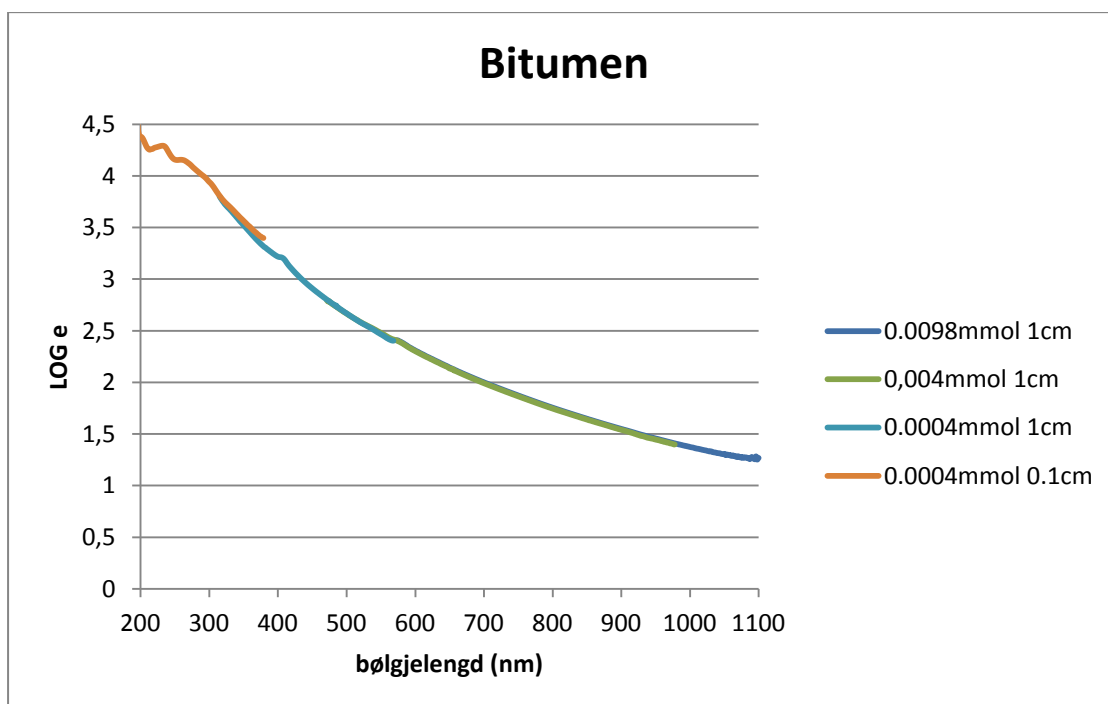


Nordsjøråolje massespektrum

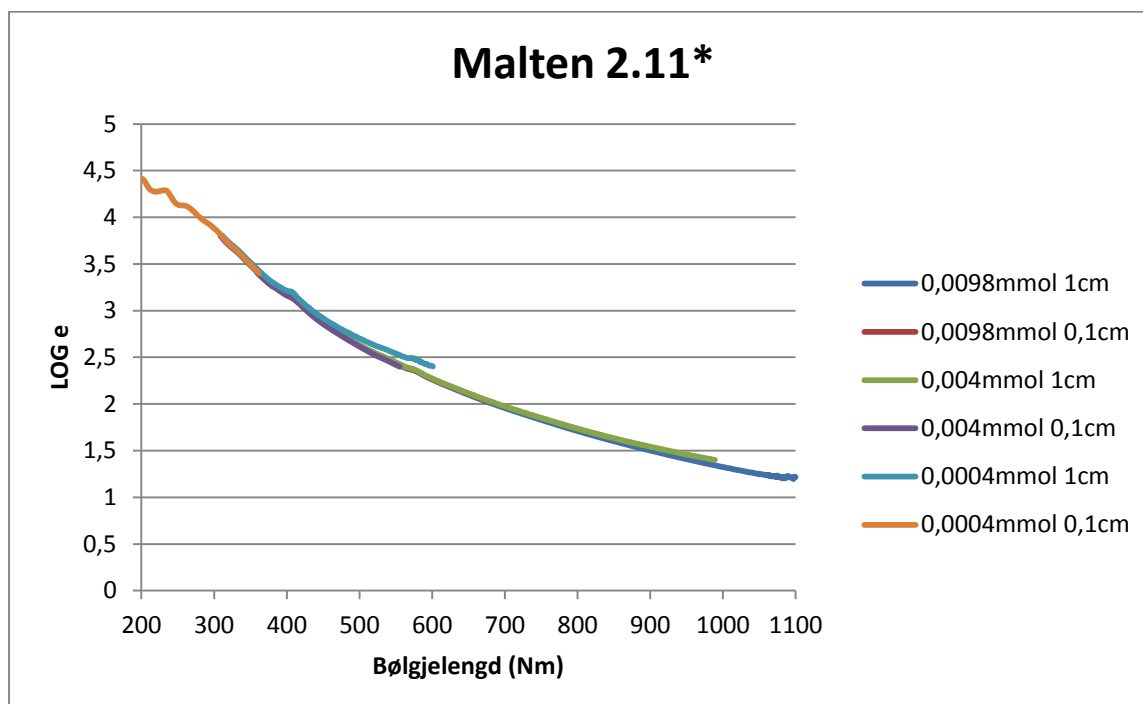


Norsk Standard Olje massespektrum

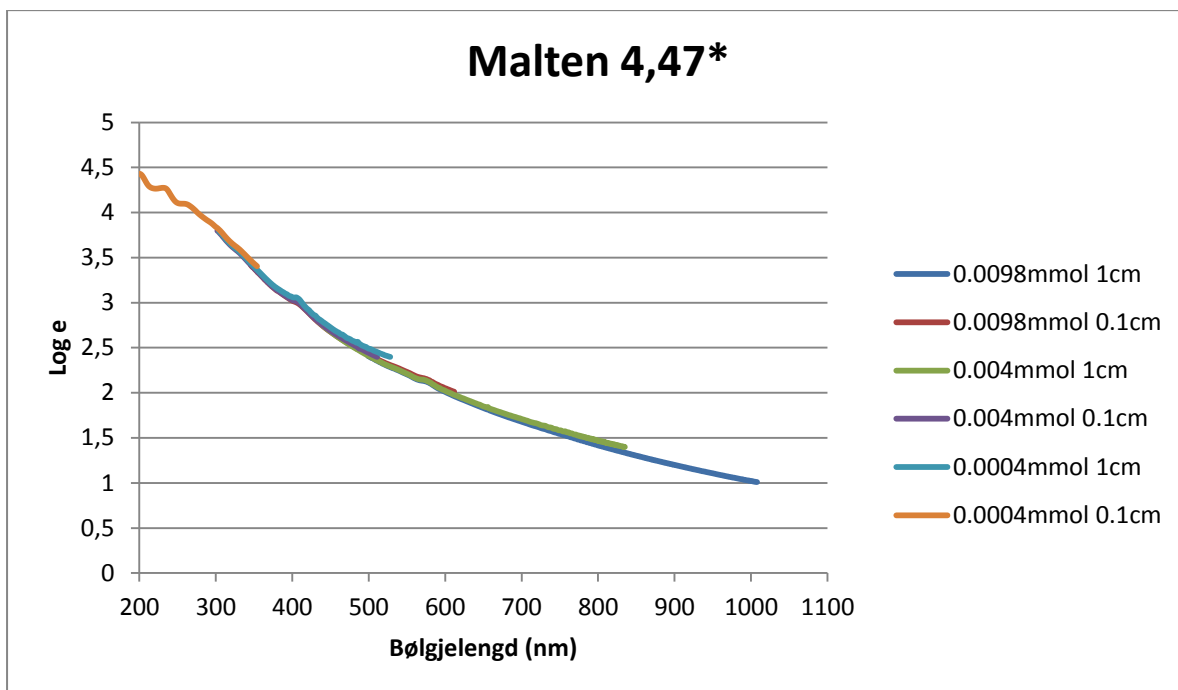
Appendiks B-5: UV plott.



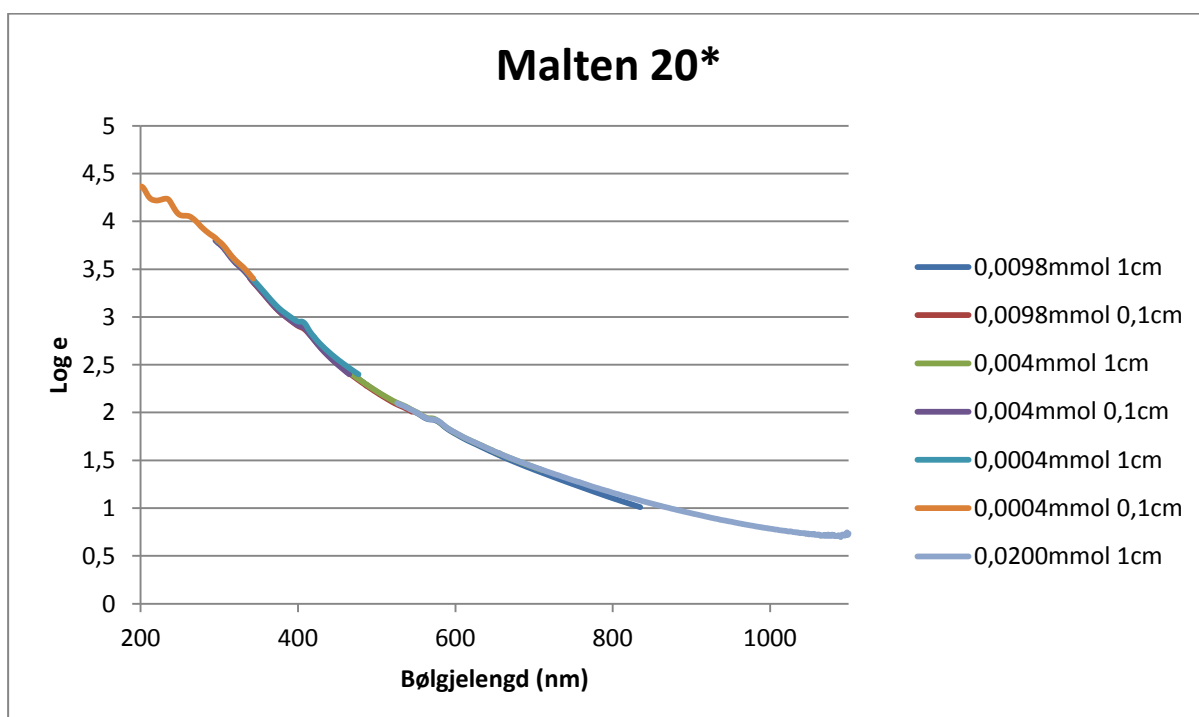
Bitumen



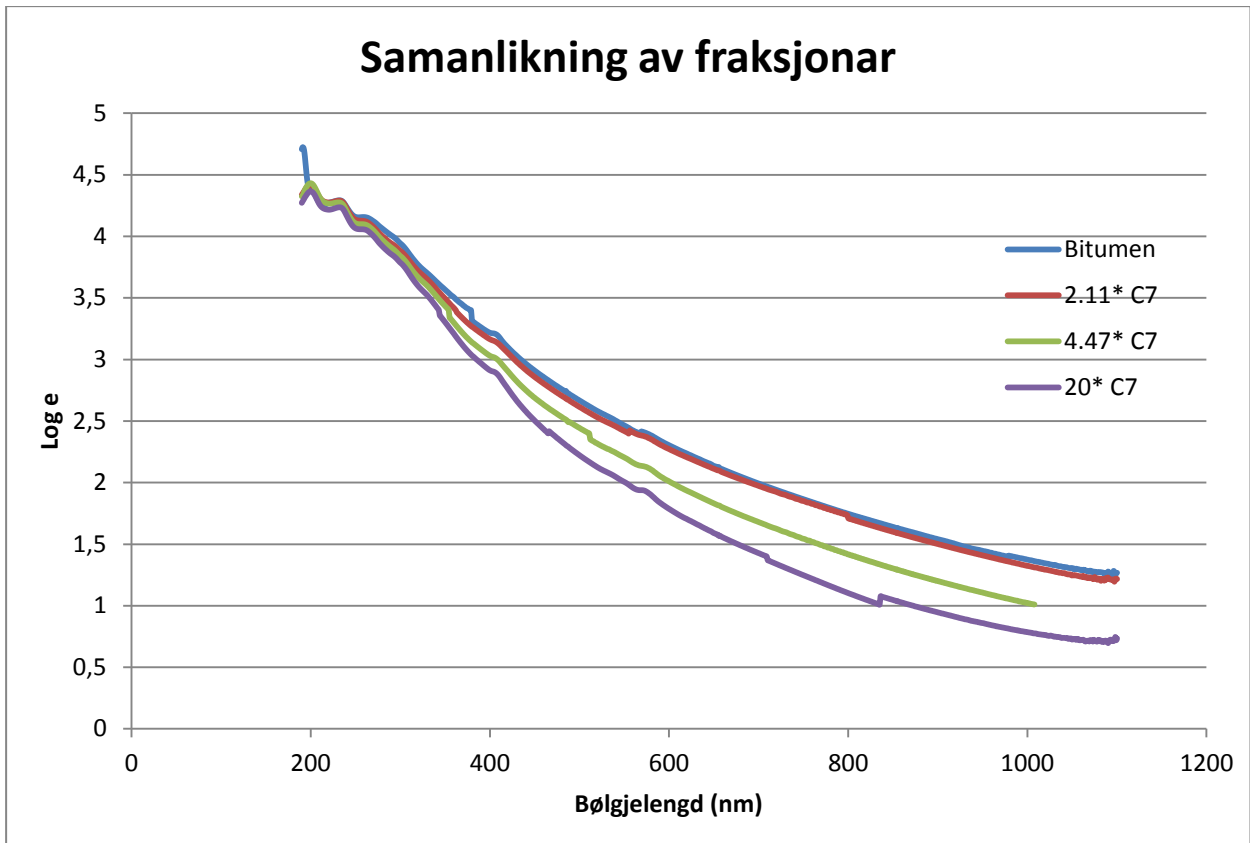
Malten flokkulantfaktor 2,11*



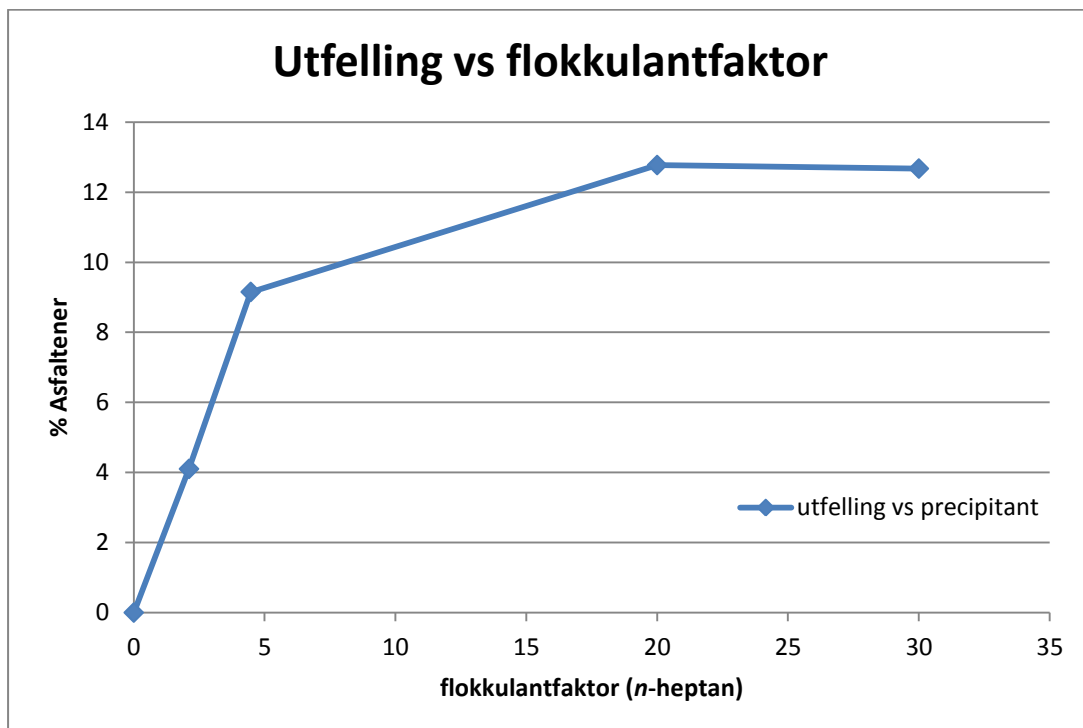
Malten flokkulantfaktor 4,47*



Malten flokkulantfaktor 20*

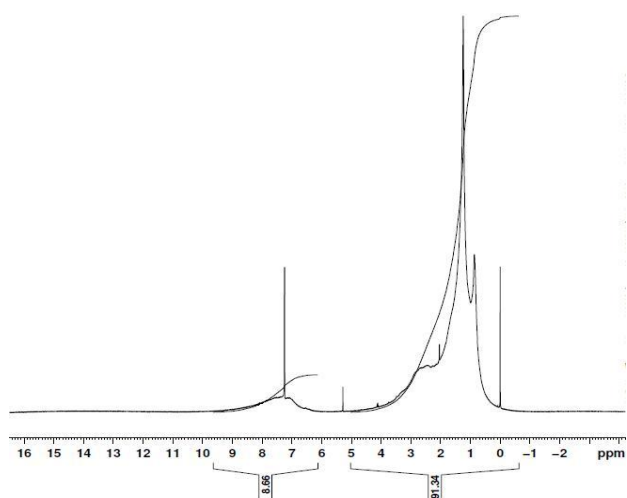


Samanlikning av bitumen og maltenfraksjonar ved UV/Vis-absorbans

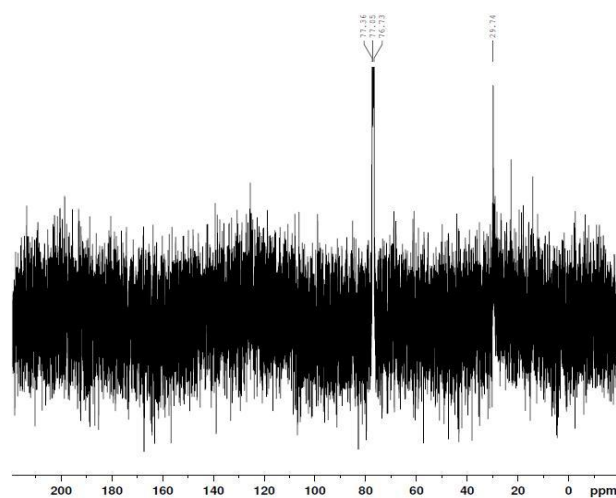


Grafisk framstilling av utfelling som funksjon av flokkulantfaktor.

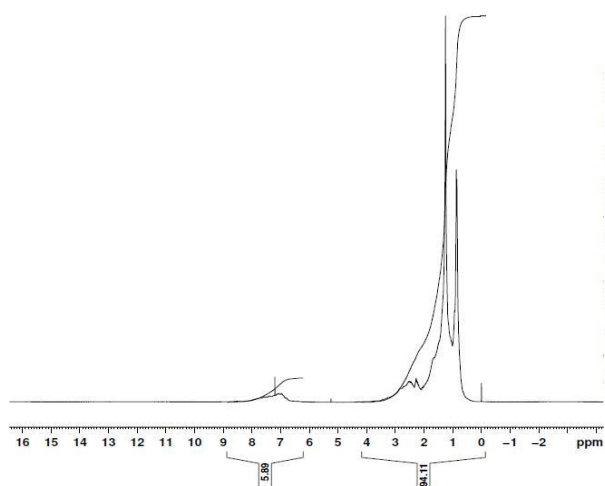
Appendiks B-6: NMR spektra.



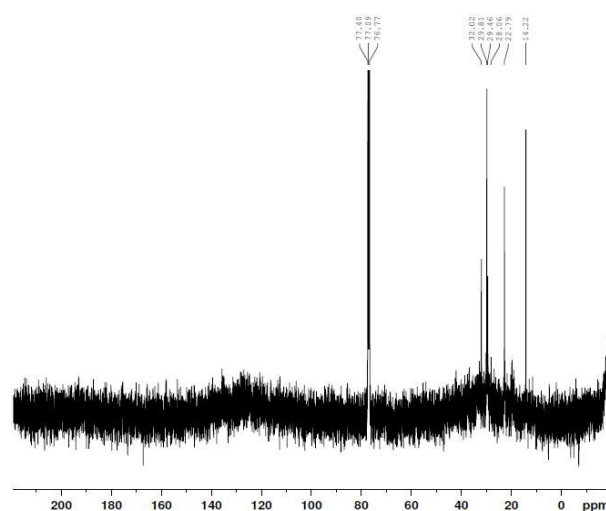
^1H Asfalt (bitumen) 400MHz



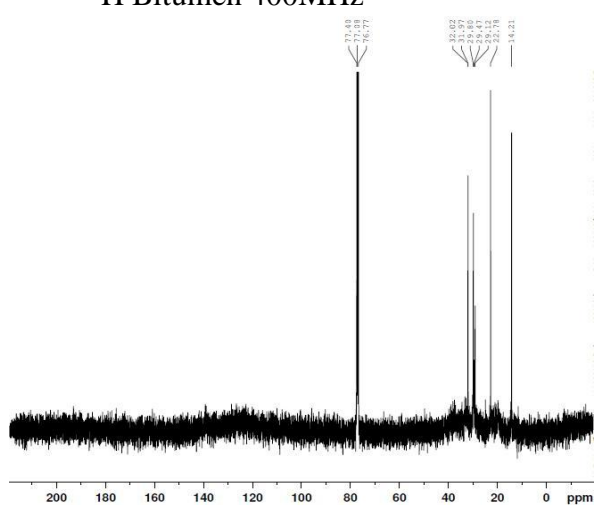
^{13}C Asfalt (bitumen) 400MHz



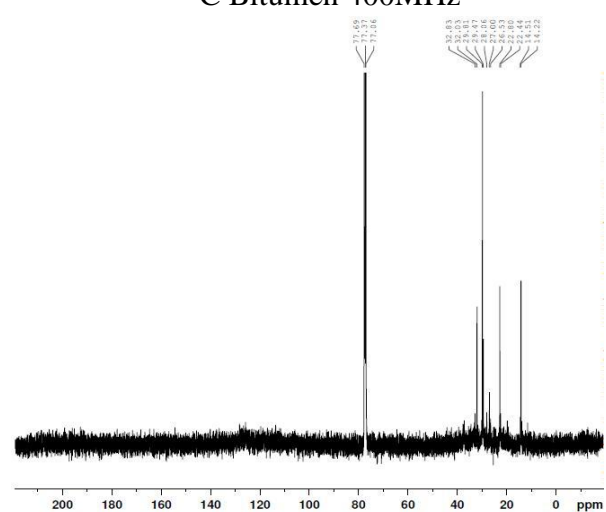
^1H Bitumen 400MHz



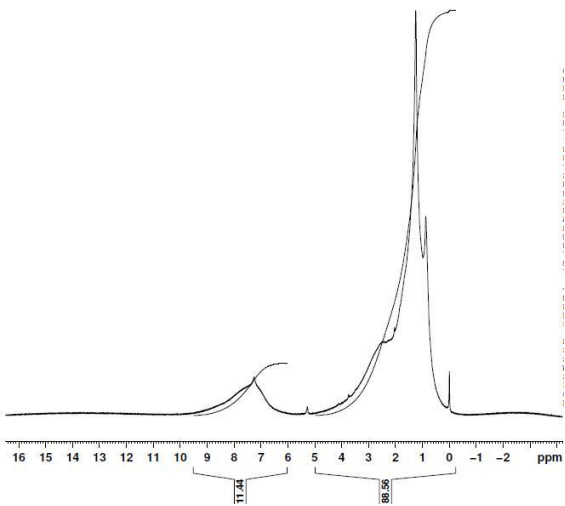
^{13}C Bitumen 400MHz



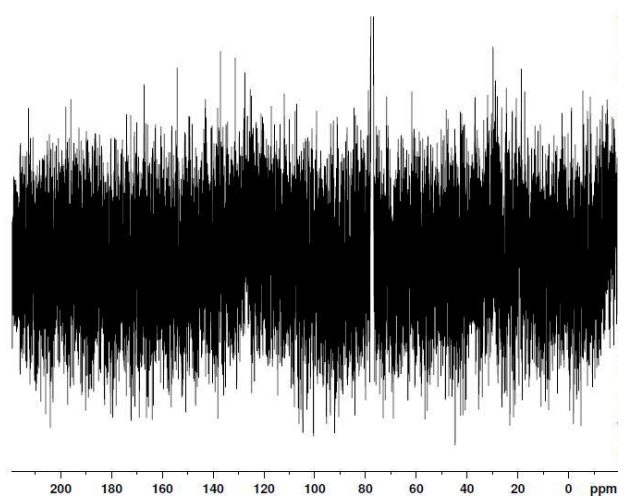
^{13}C Malten (bitumen) 400MHz



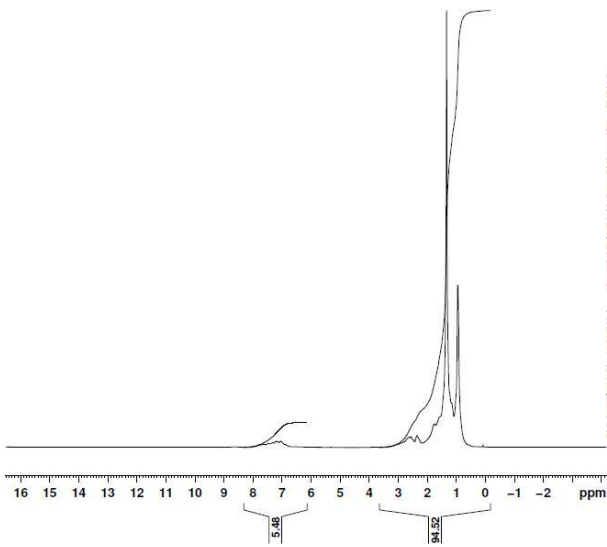
^{13}C Nordsjøolje 400MHz



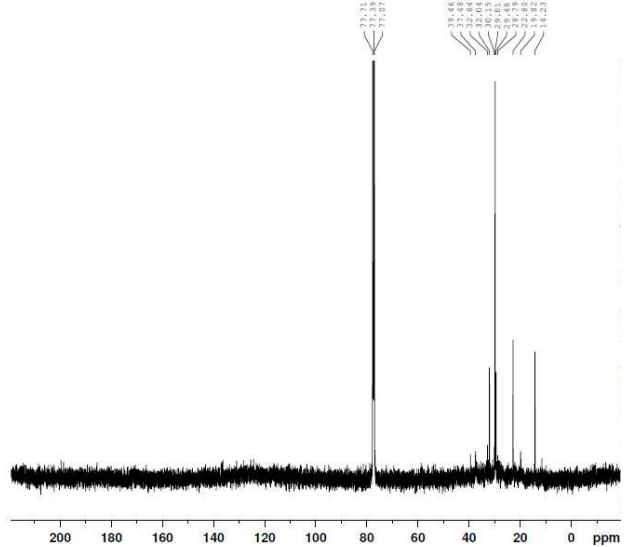
^1H Asfalten (Nordsjøråolje) 400MHz



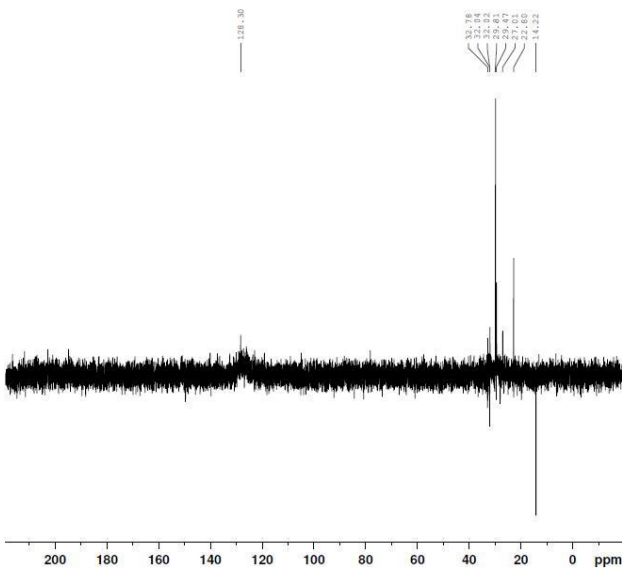
^{13}C Asfalten (Nordsjøråolje) 400MHz



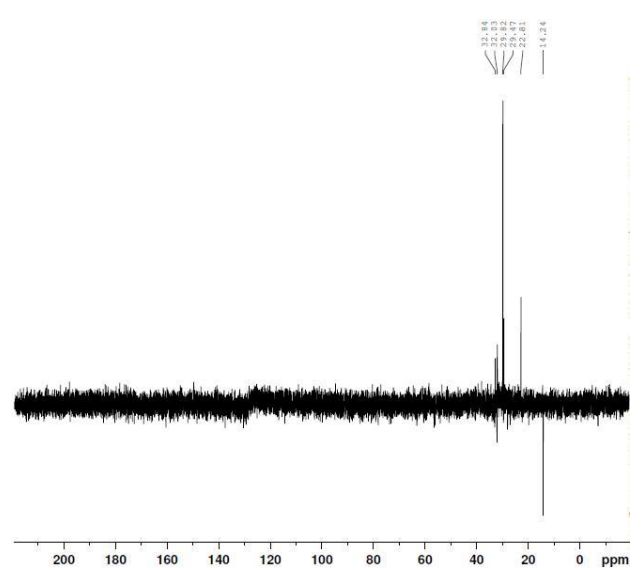
^1H Malten (Nordsjøråolje) 400MHz



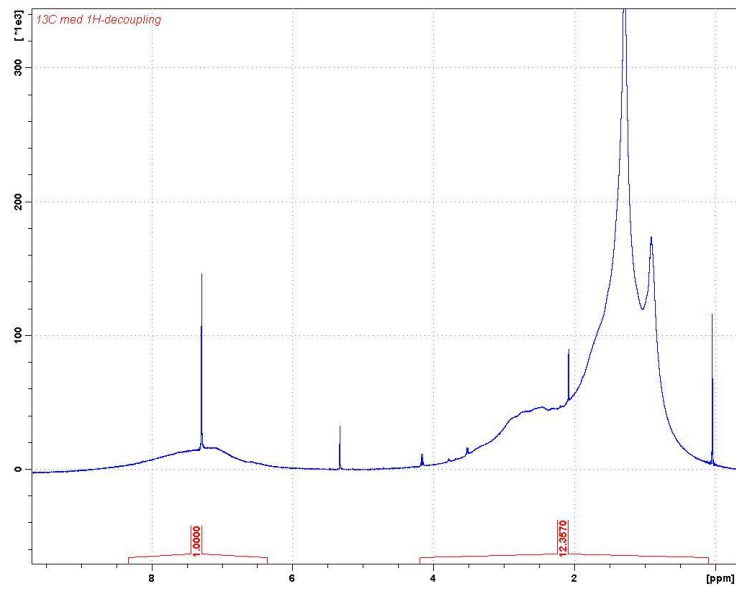
^{13}C Malten (Nordsjøråolje) 400MHz



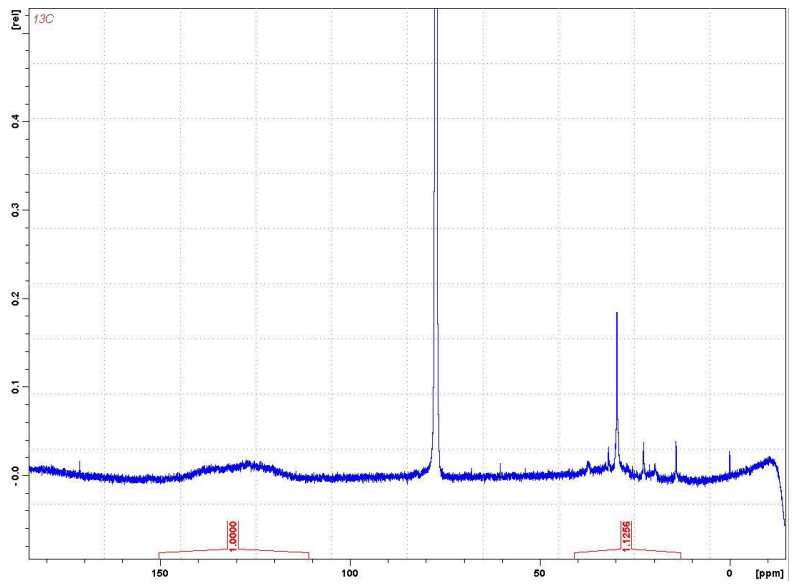
^{13}C Råolje (Nordsjøråolje) DEPT135



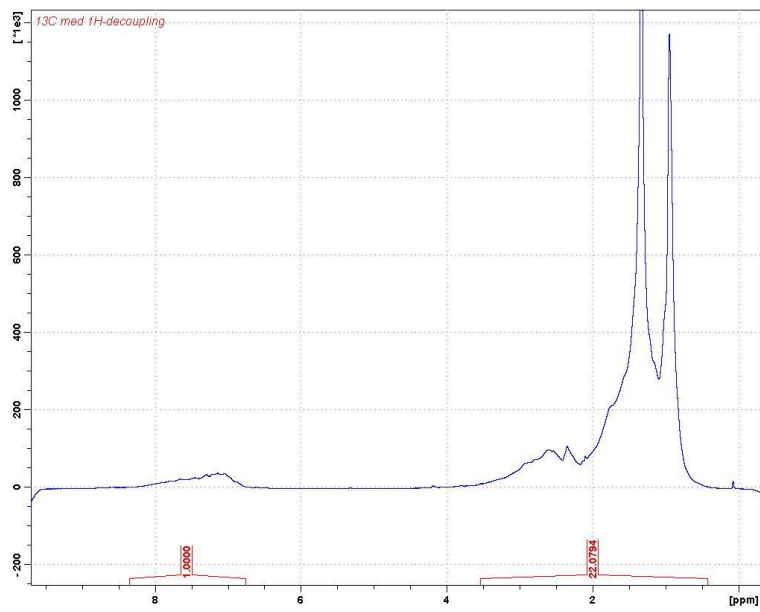
^{13}C Malten (Nordsjøråolje) DEPT135



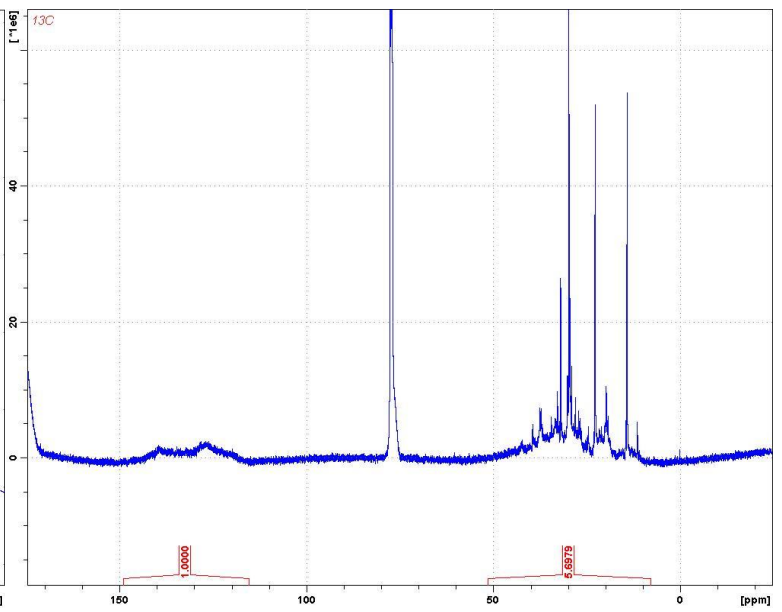
^1H Asfalten (bitumen) 500MHz integrert



^{13}C Asfalten (bitumen) 500MHz integrert 8K



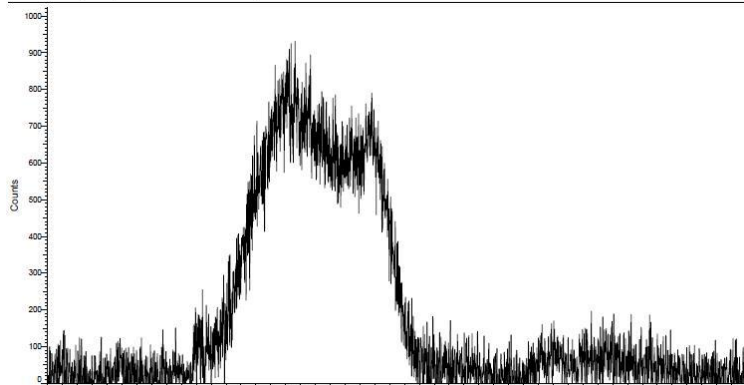
^1H Malten (bitumen) 500MHz integrert



^{13}C Malten (bitumen) 500MHz integrert 8K

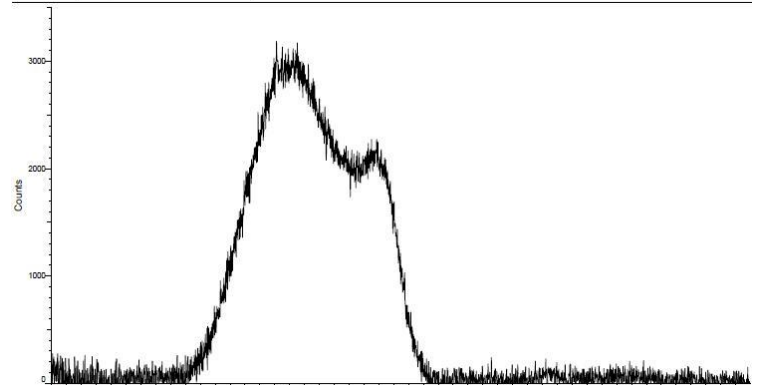
Appendiks B-7: Røntgen (X-ray) pulverdiffraksjon spektra

Asfalt test (Coupled TwoTheta/Theta)



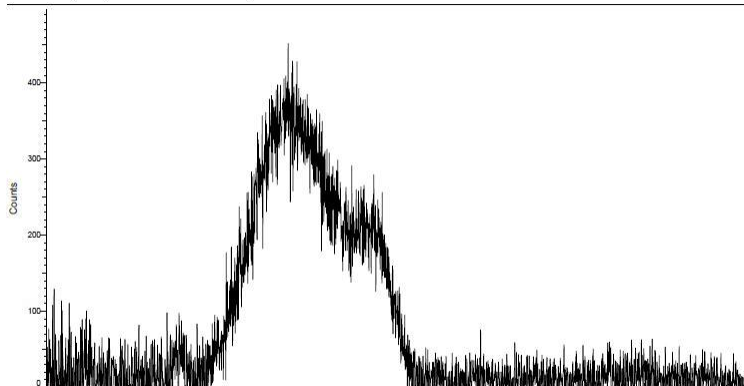
Asfalten 30°C

Asfalt 60 (Coupled TwoTheta/Theta)



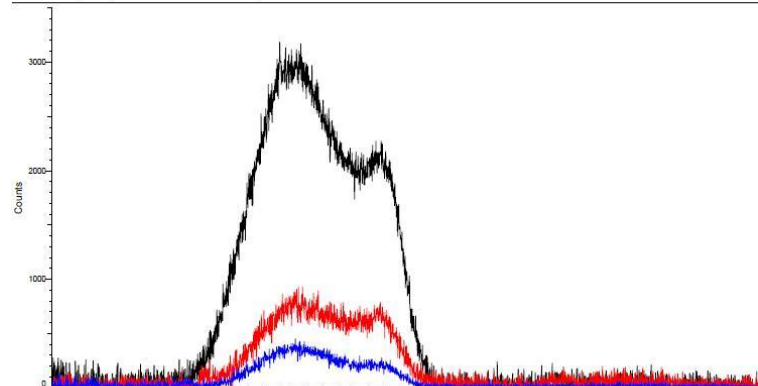
Asfalten 60°C

Asfalt 90 (Coupled TwoTheta/Theta)



Asfalten 90°C

Asfalt 90 (Coupled TwoTheta/Theta)



Samanlikning av asfaltener. Svart = 60°C, Raud = 30°C, blå = 90°C