

En tilnærming til prediksjon av faseoppførsel for anioniske mikroemulsjonssystemer

**- optimering med eksperimentelt design og utarbeidelse av
estimeringsprosedyrer til beskrivelse av faseoppførsel**

**Masteroppgave i
petroleumsteknologi – reservoarkjemi**

Øystein Birkeland



**Centre for Integrated Petroleum Research
og
Kjemisk institutt**

Matematisk og naturvitenskaplig fakultet
Universitetet i Bergen
2010

Sammendrag:

Mikroemulsjoner har egenskaper som gjør de aktuelle innen flere anvendelsesområder, deriblant økt oljeutvinning. Flere av egenskapene til mikroemulsjonene er koblet sammen med deres faseoppførsel, deriblant lave grenseflatespenninger. Fullstendig eksperimentell kartlegging av faseoppførsel er et svært komplekst og tidkrevende arbeid på grunn av alle variasjonsmulighetene systemene har. Den vanligste metoden for kartlegging, er systematisk variasjon av en variabel, mens de andre holdes konstante. En slik univariat fremgangsmåte vil både være tidskrevende, og gjøre det vanskelig å oppfatte samspilleffekter.

I denne oppgaven har det blitt utviklet to metoder for å predikere faseoppførsel. Videre har multivariate metoder vært benyttet for å studere et mikroemulsjonssystem der komposisjonell sammensetning endres. For å utvikle metodene er sju mikroemulsjonssystemer med varierende mengde SDBS, NaCl, heptan og 2-butanol studert eksperimentelt. For disse er det utarbeidet ulike fasevolum-, tetthets- og solubiliseringssparameterkurver.

Første metode er for å beregne grenseovergangene mellom Winsor I/III og Winsor III/II faseoppførsel. Metoden krever at tettheten til tre mikroemulsjoner ved ulik salinitet i Winsor III området til systemet er kjent. Usikkerheten er estimert til $\pm 0,25$ wt% NaCl for grenseovergangene.

Andre metode er en estimeringsmetode for å kunne beregne solubiliseringssparametre, gitt at størrelsen på Winsor III området, og minst et målepunkt på kurven er kjent. Metoden viser en høy grad av nøyaktighet, og predikerer optimal solubiliseringssparameter med en usikkerhet på $\pm 0,2$, samt optimal salinitet med en usikkerhet på $\pm 0,1$ wt% NaCl for systemene den er testet for.

Metodene utviklet i oppgaven vil kunne ha et potensial til å redusere nødvendig laboratoriarbeid, og være raske og enkle måter for å regne ut parametrene. Ulempen med metodene er at usikkerheten for resultatene øker sammenlignet med fullstendige fasestudier. Det vil kreves mer testing for å kunne vurdere hvor generelle metodene er.

Det er videre blitt benyttet multivariate metoder for å studere faseoppførselen til mikroemulsjoner med samme formulasjonsvariabler som over. Systemene er blitt undersøkt med eksperimentell design. Mengde surfaktant, mengde cosurfaktant og vann/olje forholdet har vært variablene. Responsvariabler har vært størrelsen på Winsor III området, optimal salinitet og optimal solubiliseringssparameter. Responsene er funnet primært med bruk av overnevnte metoder. SP^* varierte fra 4,3 til 4,9, størrelsen på saltvinduet fra 1,48 til 2,31 wt% NaCl og S^* varierte fra 1,8 til 3,2 wt% NaCl.

De multivariate metodene benyttet beskriver faseoppførselen på en tilfredsstillende måte. Av de undersøkte variablene er det mengde cosurfaktant som har størst betydning for faseoppførselen, dernest vann/ olje forholdet. For systemene undersøkt kan det virke som om samspilleffektene påvirker faseoppførsel, og dermed ikke kan neglisjeres. Alle responsene er ut til å være lineære av natur. Eksperimentell design har vist seg å være en god metode for å karakterisere faseoppførselen til anioniske mikroemulsjonssystemer på.

Forord

En epoke av livet er over, og masteroppgaven skal leveres. Jeg ønsker å takke mine veiledere Harald Høiland, Arne Skauge og Bjørn Grung for all hjelp på veien med oppgaven.

Dette arbeidet har vært et enkeltstående prosjekt utført ved Centre for Integrated Petroleum Research(CIPR). Deler av oppgaven kan ses på som nybrottsarbeid, og den er innom både fagfeltene reservoarkjemi og til dels kjemometri. Dette har både ført til at prosessen både har vært utfordrende, men også svært lærerik. Spesielt det å lage en problemstilling som befattet både kjemometri og reservoarkjemi viste seg å være mer krevende enn først antatt. Videre har det vært spennende å sette ideer ut i live på lab'en.

CIPR har vært en flott studie plass i disse årene, og organisasjonen fortjener en takk! Det samme gjør kaffimaskinen og miljøet på kontor 4030 C.

Edin Alagic takkes for hjelp med laboratoriearbeidet, og studievenner takkes for både faglige og ikke-faglige diskusjoner. Kommende dr. Solbakken nevnes spesielt.

Studieveileder Terje Finnekås fortjener skryt for å legge alt til rette for oss studenter.

Til slutt fortjener selvfølgelig min kone Christina honnør for sine bidrag i denne prosessen.

Øystein Birkeland

Øystein Birkeland

Innhold:

1	Introduksjon	9
1.1	Økt oljeutvinning og bakgrunn for oppgaven	9
1.2	Mål og oversikt over oppgaven	9
2	Bakgrunnsteori for surfaktantflømming	11
2.1	Surfaktanter	11
2.2	Bakgrunnen for surfaktantflømming	15
3	Bakgrunnsteori om mikroemulsjoner	19
3.1	Definisjon og bakgrunn	19
3.2	En standard mikroemulsjon	19
3.3	Winsor faseoppførsel	21
3.4	Tilnærminger til grafisk representasjon av multikomponentsystemer	24
3.5	Sentrale parametre for mikroemulsjoner	27
3.6	Grenseflatespenningen og relasjon til faseoppførsel.	32
3.7	Tilnærmelser for prediksjon av faseoppførsel	35
4	Optimal formulering av mikroemulsjoner	41
4.1	Generelle betraktninger om hvordan optimalisere mikroemulsjoner	41
4.2	Optimaliserte systemer	41
4.3	Skanning av systemer	44
4.4	Evaluering av mikroemulsjoner basert på SP^*	45
5	Multivariat dataanalyse	47
5.1	Introduksjon og funn i litteraturen	47
5.2	Eksperimentell design	47
5.3	Prinsipalkomponentanalyse (PCA)	48
5.4	Klyngeanalyse	50
6	Resultater fasestudier og tetthetsmålinger	51
6.1	Eksperimentelt arbeid og metode	51
6.2	Resultater og diskusjon for fasestudier	60
6.3	Tetthetsmålinger	63
7	Beregning av salinitetsgrenser for faseoverganger	67
7.1	Introduksjon og funn i litteraturen	67
7.2	Metode	68
7.3	Resultater og diskusjon	71
7.4	Konklusjon	74
7.5	Videre arbeid	74

8	Beregning av solubiliseringparametre.....	75
8.1	Introduksjon	75
8.2	Oversikt over datamaterialet	75
8.3	Estimeringsprosedyren	78
8.4	Resultater alle punkter.....	82
8.5	Resultater	88
8.6	Diskusjon	91
8.7	Konklusjon	93
9	Multivariat analyse	95
9.1	Generelt.....	95
9.2	Funn i litteraturen	95
9.3	Eksperimentell design i oppgaven	97
9.4	Resultater og diskusjon	98
9.5	Diskusjon	113
9.6	Videre arbeid.....	114
9.7	Konklusjon	114
10	Avsluttende kommentarer og videre arbeid	115
10.1	Generelt.....	115
10.2	Videre arbeid.....	116
11	Konklusjon.....	117
12	Litteraturliste.....	119
	Vedlegg 1 - Fasestudiekurver	125
	Vedlegg 2 – Tetthetsdata	133
	Vedlegg 3 -Solubiliseringparameterkurver ulike system	135

1 Introduksjon

1.1 Økt oljeutvinning og bakgrunn for oppgaven

Opptil 70 % av den opprinnelige oljen kan forbli i et oljereservoar utelukkende ved bruk av konvensjonelle utvinningsmetoder[1]. Med dette menes bruk av primære utvinningsmetoder, som trykkavlastning, og sekundære utvinningsmetoder, som vannflømming. Den residuelle oljen etter vannflømming holdes tilbake av primært kapillære krefter, som er en konsekvens av grenseflatespenningen mellom olje og vann. En reduksjon av grenseflatespenningen vil kunne minske de kapillære kreftene og mulig føre til økt oljeutvinning. Dette kan gjøres ved injeksjon av en overflateaktiv substans (surfaktant), som danner er grunnprinsippet for utvinningsmetoden *surfaktantflømming*. Metoden er en tertiær utvinningsmetode, og er sammen med en rekke andre ukonvensjonelle utvinningsmetoder betegnet "Enhanced Oil Recovery" (EOR).

Surfaktantsystemer vil under gitte betingelser kunne gi lave grenseflatespenninger. Både denne, og flere andre egenskaper, har vist seg å være koblet til systemenes faseoppførsel. Spesielt systemer som danner middelfasemikroemulsjoner, har vært viet stor interesse. Basiskomponentene for slike systemer er surfaktant, vann, olje, alkohol og salt. Sammensetningen av disse komponentene vil avgjøre faseoppførselen og egenskapene til systemet.

En god forståelse av faseoppførselen til mikroemulsjonene vil være en av nøkkelfaktorene i forbindelse med surfaktantflømming[2-3]. Det har vist seg vanskelig å simulere denne faseoppførselen, og det finnes i dag ingen fullgode alternativer til eksperimentelle fasestudier i laboratorium[4]. Dermed vil dette være en naturlig del av prosjekter som omhandler surfaktanter og økt oljeutvinning.

1.2 Mål og oversikt over oppgaven

Tilnærmet all litteratur som omhandler studier av faseoppførsel benytter seg av univariable metoder, det vil si at en variabel endres systematisk om gangen[5]. Den mest brukte metoden er å systematisk endre konsentrasjonen til elektrolytten. En slik univariabel fremgangsmåten vil ha flere ulemper, blant annet vil den gjøre den det vanskelig å tolke hvordan endringer i en variabel påvirker de andre. Det vil også være utfordrene og tolke om optimeringen gir et lokalt eller globalt punkt, samt at det vil være vanskelig eller umulig å predikere utfall av nye forsøk.

Faseoppførselen til mikroemulsjonssystemer er svært kompleks. Dette kommer av de mange variasjonsmulighetene som et system har. En grafisk fremstilling vil være vanskelig på grunn av at antall dimensjoner overstiger tre. I tillegg til dette, er det svært arbeidskrevende å kartlegge faseoppførsel. Derfor ønskes forsøkene utført på en mest mulig effektiv måte.

Dette danner bakgrunnen for oppgaven. Utgangspunktet har vært å bruke en eller flere multivariable metoder for å studere mikroemulsjonssystemer. Det finnes i dag få eksempler i litteraturen der en slik tilnærming er brukt i denne konteksten. Bruk av slike metoder vil generelt kunne ha flere fordeler. Mellom annet vil man i større grad kunne skille individuelle effekter og interaksjonseffekter og øke sannsynligheten for at man kartlegger systemet på en effektiv måte.

Det viste seg raskt at det krevdes svært mye laboratoriearbeid for å få tak i de responsene som var ønsket. På bakgrunn av dette er det forsøkt å utvikle metoder som kunne effektivisere arbeidet.

Det overordnede målet har vært å utvikle nye metoder, samt å benytte multivariate metoder i et forsøk på å øke forståelsen og effektiviteten i kartlegging av faseoppførsel. Oppgaven kan videre deles i fire:

1: Studier av ulike mikroemulsjonssystemer på laboratoriet. Hvordan er faseoppførselen studert med univariate metoder? Hva er konsekvensene av å endre salinitet, mengde surfaktant og mengde cosurfaktant?

2: Mikroemulsjoner vil med gitte betingelser danne middelfasemikroemulsjoner. Ved å endre mengden av elektrolytt i systemet, benevnt saliniteten, vil man kunne observere øvre og nedre grenser for denne faseoppførselen. Slike studier er arbeidskrevende å utføre. Vil det være mulig å utvikle en mer effektiv metode for å estimere salinitetsgrensene der middelfasemikroemulsjon opptrer?

3: Middelfasemikroemulsjoner vil ha innløst både olje og vann, som kan uttrykkes gjennom en *solubiliseringsparameter*. Videre er spesielt den spesifikke saliniteten der like mengder av olje og vann er innløst av interesse. Normalt finnes disse verdiene ved å gjøre en rekke målinger med ulik salinitet i intervallet der middelfasemikroemulsjonen opptrer. Vil det være mulig å estimere disse verdiene gitt at man har noe data for systemet?

4: Vil multivariate metoder kunne brukes til studier av mikroemulsjoner? Vil bruk av eksperimentell design kunne være et nyttig verktøy til beskrivelse av fasestudier?

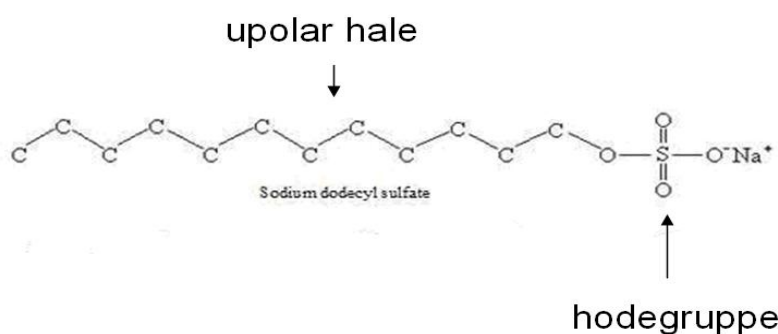
Oppgaven forsøker å besvare de overnevnte spørsmålene, og presenterer de ulike delene hver for seg. I tillegg inneholder oppgaven bakgrunnsteori om surfaktanter og surfaktantflømming, samt teori om mikroemulsjoner og deres faseoppførsel. Videre omtales optimalisering av mikroemulsjonssystemer og de multivariate metodene som er benyttet.

2 Bakgrunnsteori for surfaktantflømming

2.1 Surfaktanter

2.1.1 Generelt

Begrepet "surfaktant" dekker en klasse molekyler som kjennetegnes av å være overflateaktive¹. Surfaktanter har både polare og upolare egenskaper, og kan omtales som amfifile² molekyler. Denne dualiteten er sentral for å kunne forklare mange av de egenskapene som surfaktantene har, og skyldes at molekylet kan betraktes som sammensatt av to komponenter. Den ene delen er en polar hodegruppe. Denne består typisk av et oksygen, svovel, fosfor eller nitrogenatom, forbundet med en funksjonell gruppe som alkohol eller aminsulfonat. Den andre delen er en upolar halegruppe, normalt bestående av en eller flere alkyl- eller alkylbenzengrupper. Halegruppen kan enten være lineær eller forgrenet. Egenskapene til surfaktantmolekylet bestemmes av den funksjonelle gruppen, formen på den upolare halegruppen og posisjonen til den polare hodegruppen. Et vanlig anionisk surfaktantmolekyl med en lineær hale er vist i Figur 2-1.



Figur 2-1: Illustrasjon av en anioniske surfaktant, sodiumdodecylsulfat (SDS). Den upolare halegruppen(lineær alkylkjede) er markert, sammen med den polare hodegruppen (sulfat).

2.1.2 Ulike typer surfaktanter

Basert på deres dissosiasjon i vann[6] kan surfaktanter deles inn i fire hovedgrupper. Innenfor hver gruppe finnes en rekke varianter.

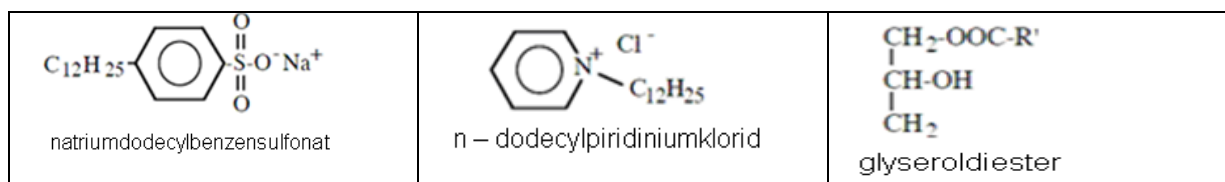
- **Anioniske:** Ved dissosiasjon i vann vil man få et amfifilt anion og et kation (oftest et alkalisk metall-ion som Na^+ eller K^+). Hodegruppen til det amfifile anionet kan for eksempel være sulfonater, sulfater eller fosfater. Innen EOR er det også vært blitt introdusert funksjonelle grupper som etylen-oksidi (EO) og/eller propylen-oksidi (PO) mellom hodegruppen og halegruppen. Dette har vist seg å kunne forbedre henholdsvis salttoleranse og løselighet for upolare faser[7]. Anioniske surfaktanter er den mest anvendte typen, og utgjør ca 50 % av all produksjon. Også innen EOR er dette den vanligste surfaktanten som brukes, dette på grunn av deres stabilitet og relative resistans mot retensjon og adsorpsjon i reservoaret. I tillegg kan de produseres relativt rimelig i store kvantum.

¹ Derav opprinnelsen til navnet fra engelsk: *surface active*

² Ordet stammer fra gresk: "amphi" betyr dobbel og "philos" uttrykker vennskap.

- **Kationiske.** Ved dissosiasjon i vann vil man få et amfifilt kation og et anion. De er spesielt nyttige der man er avhengig av at surfaktanten skal kunne binde seg til en negativ ladet overflate. Kationiske surfaktanter er lite brukt i surfaktantflømming, da de lett kan absorberes til de anioniske overflatene i et reservoar, fortrinnsvis leirpartikler.
- **Ikke-ioniske.** Da deres hydrofile gruppe er en alkohol, ester, eter eller et amid dissosierer ikke denne typen i vann. De har hatt en begrenset interesse innenfor EOR, men kan være interessante fordi de generelt sett er mer motstandsdyktige mot høy salinitet enn det de ioniske er.
- **Amfotære.** I noen tilfeller vil surfaktanten kunne ha ulik dissosiasjon, eksempelvis som følge av endringer i pH. Den hydrofile hodegruppen kan dermed ha anionisk, ikke-ionisk eller kationisk karakter. Typen betegnes som amfotære eller zwitterioniske. Disse er generelt dyrere å fremstille, og har helle ikke vært brukt nevneverdig til å øke utvinningen av olje. Betaniner er eteksempel på denne gruppen.

Figur 2-2 viser en anionisk, en kationisk og en ikke-ionisk surfaktant.



Figur 2-2: Oversikt over en anionisk surfaktant (til venstre), en kationisk surfaktant (i midten) og en ikke-ionisk surfaktant (til høyre).

2.1.3 Surfaktanter i løsninger

Adsorpsjon og selv-aggregering

Surfaktantmolekylene vil orientere seg slik at interaksjonene mellom de hydrofobe halene og det hydrofile løsemiddelet minimaliseres. Dette kan oppnås på to måter: ved en adsorpsjon til grenseflaten og/eller spontan danning av ordnede strukturer (definert som selv-aggregering)[8].

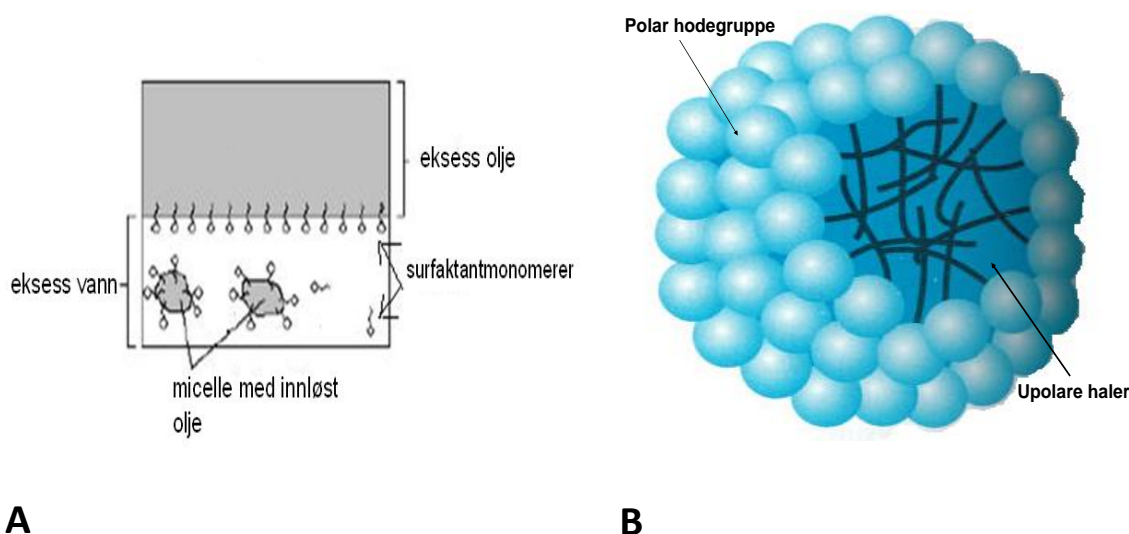
Adsorpsjon til grenseflaten medfører at konsentrasjonen av surfaktanten blir høyere i overflaten enn i bulkfasen. Denne anrikningen medfører endrede egenskaper for overflaten, som en senkning av grenseflatespenningen³. Surfaktantmolekylene i grenseflaten vil orientere seg slik at den polare delen er vendt mot vannfasen, mens den upolare delen normalt vil orientere seg vekk (for eksempel mot en upolar fase som olje). Dette er illustrert i Figur 2-3 A.

Ved selv-aggregering vil det kunne dannes strukturer som sfæriske miceller. Figur 2-3 B illustrerer dette. Her er de upolare halene orientert mot hverandre, og de polare hodegruppene stikker ut. I et upolart løsemiddel vil man på samme måte kunne få inverterte miceller med de upolare halene

³ Begrepet blir nærmere omtalt i neste del-kapittel.

stikkende ut. Aggresjonstallet er antallet surfaktantmolekyler som er assosiert med en micelle. I en vanlig micelle er dette tallet 50 eller mer[9]. Inverterte miceller er ofte mindre aggregerte enn vanlige miceller. Micellestrukturer er dynamiske strukturer, og det er hele tiden en kontinuerlig utskiftning av molekyler i strukturene[5].

I tillegg til miceller og inverterte miceller vil det kunne dannes andre strukturer som for eksempel væskekrystaller og heksagonale strukturer. Størrelsen på de hydrofobe og hydrofile gruppene til surfaktanten, konsentrasjon av surfaktant, molekylære interaksjoner mellom løsemiddel og surfaktant og steriske hindringer for surfaktantmolekylene kan alle påvirke strukturen.



Figur 2-3:

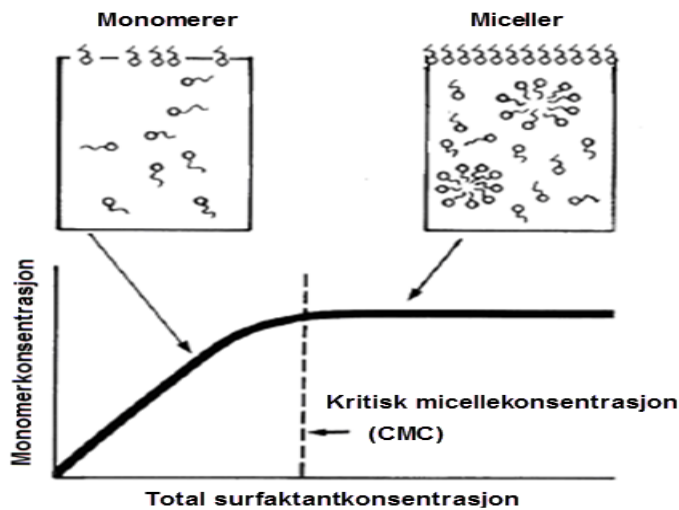
A: Illustrasjon av et system bestående av olje, vann og surfaktant. Surfaktantmolekylene finnes her enten: 1) i grenseflaten mellom olje og vann der de har orientert seg slik at den upolare halen er rettet mot oljen og de polare hodegruppene mot vannfasen, 2) som monomerer i vannfasen eller, 3) som miceller i vannfasen. Obs: Merk at antall surfaktantmolekyler i micellene er sterkt forenklet. Modifisert etter [1].

B) En forstørret micelle med upolar kjerne. Modifisert etter [10].

Kritisk micellekonsentrasjon (CMC)

For at man skal få dannet selv-aggregerende strukturer må surfaktantkonsentrasjonen være av en viss størrelse, benevnt som "kritisk micelle konsentrasjon" (CMC)[10]. Ved konsentrasjoner under denne vil surfaktantmolekylene være å finne som monomerer, enten på overflaten eller spredt rundt i løsningen. CMC nås ved relativt lave konsentrasjoner for de fleste systemer som er aktuelle for surfaktantflømming[9]. Ved surfaktantkonsentrasjoner over 10^{-5} til 10^{-3} kg-mol/m³ forventes CMC nådd (tilsvarende en surfaktantkonsentrasjon på noen få prosent).

Figur 2-4 viser en illustrasjon over hvordan man antar at surfaktantmolekylene opptrer ved økende konsentrasjon. Som illustrasjonen viser vil ikke en økning i surfaktantkonsentrasjonen etter at CMC har intruffet, medføre en videre økning i antall monomerer. De tilførte surfaktantmolekylene går i stedet til dannelsen av miceller.



Figur 2-4: Oversikt over hvordan monomerkonsentrasjon av surfaktanten øker i løsningen til CMC oppnås. Etter dette vil en økning i surfaktantkonsentrasjonen primært medføre tilførsel av surfaktantmolekyler til selvagresjonsstrukturer som miceller. Modifisert etter [11].

Innløsning

Miceller, og eventuelt andre strukturer, vil ha en evne til å inkorporere en substans som er uløselig med den surfaktantrike væskefasen. De upolare kjernene til micellene vil danne et upolart miljø som består av surfaktanthalene og innløst olje. Etter hvert som de stadig løser inn mer olje i kjernen, vil micellen svulme opp[9]. Figur 2-3 A viser miceller som har løst inn olje i kjernen.

På generelt grunnlag kan to ting skje om man har en løsning med vann, olje og surfaktant (over CMC)[9]: Det oppstår en vann-i-olje-emulsjon, eller olje-i-vann-emulsjon. Disse systemene vil være ustabile og vil utskilles i to faser etter en tid. Alternativt oppstår det en stabil mikroemulsjon, som er temaet i denne oppgaven.

2.2 Bakgrunnen for surfaktantflømming

I de følgende delkapitlene defineres og omtales kort noen fundamentale begreper for surfaktantflømming.

2.2.1 Overflatespenning

I grenseflaten mellom ulike to faser vil det oppstå en markant overgang. I denne teksten benevnes væske-væske-overganger som grenseflate, mens betegnelsen overflate brukes for overgangen mellom væske og gass. En generell definisjon er gitt ved:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (1)$$

der:

∂G = endring i fri energi, og

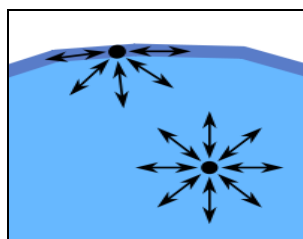
∂A = endring i areal

Underskrift T,P og n står for konstante forhold med hensyn på temperatur, trykk og antall mol

Overflatespenningen, γ , er dermed det minimale arbeidet som kreves for å danne en ny overflaten per flateenhet. En spontan endring vil kreve en negativ ∂G .

Molekylene i en av bulkfasene vil kunne ha interaksjoner med et nærmest ubegrenset antall molekyler. Nær overflaten, derimot, vil det være færre like molekyler i umiddelbar nærhet. Dette medfører at de vil ha en høyere attraksjon til de like molekylene de faktisk har rundt seg, som igjen fører til at de krever mer energi for å bryte disse bindingene[12].

Man kan betrakte dette som om overflatemolekylene har en høyere potensiell energi. Det vil dermed kreves energi for å flytte et molekyl fra bulkfasen til overflaten.



Figur 2-5: De to runde sirkelene illustrerer hvert sitt molekyl: et i overflaten, og et i bulkfasen. Pilene illustrerer krefter som påvirker dem. Hentet fra [13].

Grenseflatespenningen er knyttet til adsorpsjonen. Gibbs adsorpsjonsisoterm er gitt ved[12]:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2)$$

der:

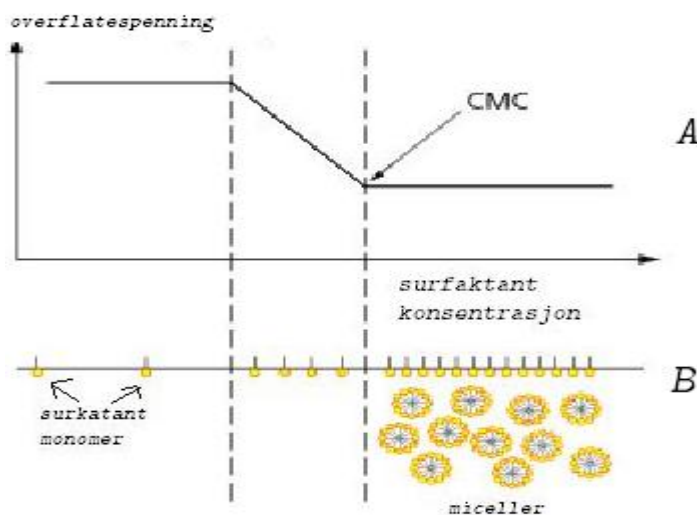
γ er overflatespenning [N/m],

Γ er overflatekonsentrasjonen i [mol/cm²], og

μ er det kjemiske potensialet til substans i .

Generelt tilsier dette at om man øker det kjemiske potensialet til den anrikende substansen, vil dette medføre at energien som kreves for å danne ny overflate, gå ned. Rent praktisk betyr dette at dersom surfaktantkonsentrasjonen økes, forventes det at overflatespenningen synker.

Figur 2-6 illustrer hvordan overflatespenningen synker som funksjon av surfaktantkonsentrasjon. En økning i konsentrasjonen utover CMC vil ikke ha noen særlig betydning for overflatespenningen, da antallet monomerer i overflaten ikke vil øke.



Figur 2-6: Illustrasjon som viser øverst (A) hvordan overflatespenningen synker med økende konsentrasjon inntil CMC nås. Etter dette er den tilnærmet konstant. Nederst(B) vises en illustrasjon over hvordan surfaktanten opptrer i systemet.

2.2.2 Residuell olje i reservoaret og kapillærtallet

Den residuelle oljemettingen etter vannflømming kan benevnes S_{ORW} . Ved denne metningen vil ikke oljen lenger kunne flømme fritt, men finnes som adskilte dråper som kan betraktes som "fangede" [14]. Lake[1] skriver at kreftene som er ansvarlige for dette, er en kompleks funksjon av viskøse krefter (VF), gravitasjonskrefter (GF) og kapillærkrefter (CF). Disse er igjen påvirket av ulike parametre som permeabilitet, porestrørelsefordeling, fuktgenskaper med mer.

For å klare å mobilisere oljen må trykkdifferansen over den fangede oljedråpen overvinne de kapillære kreftene som påvirker oljedråpen[15].

$$\Delta L \left| \vec{\nabla} P_w \right| \geq \Delta P_c \quad (3)$$

der:

L er lengden av dråpen,

$\vec{\nabla} P_w$ = gradientvektoren for trykket i flømmingsretningen, og

ΔP_c = differansen i kapillærtrykket mellom endene på dråpen.

Om dette ikke skjer, er konsekvensen at vannet flømmer forbi oljen uten at den mobiliseres.

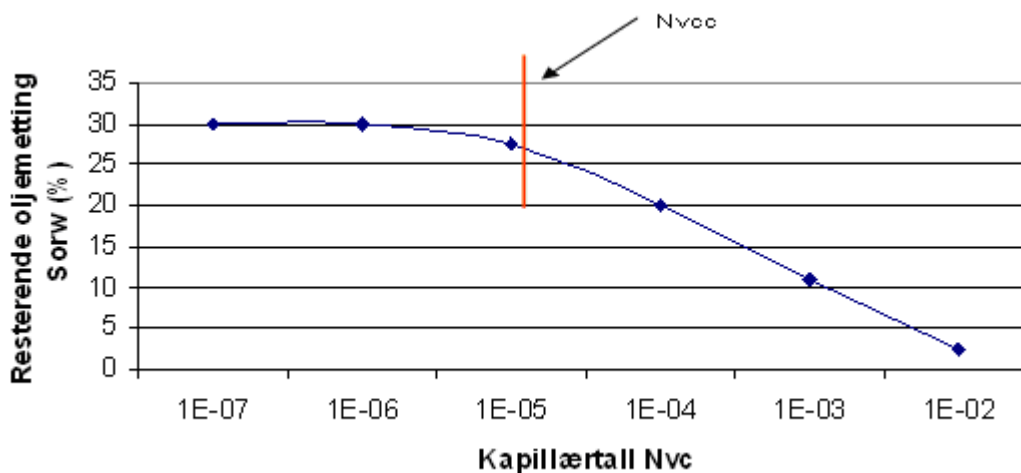
En rekke studier har sett på sammenhengen mellom oljeutvinning og forholdet mellom viskøse og kapillære krefter[16-17]. Dette forholdstallet benevnes ofte kapillærtallet, og kan defineres på flere ulike måter⁴. De fleste av disse er dimensjonsløse. Om man bruker begrepene fra forrige avsnitt, kan kapillærtallet uttrykkes som:

$$N_{vc} = \frac{VF}{CF} = \frac{k \left| \vec{\nabla} P_w \right|}{\gamma} \quad (4)$$

der:

k står for permeabilitet (de andre faktorene er forklart tidligere).

Det er vist at det finnes en klar sammenheng mellom størrelsen på kapillærtallet og residuell olje etter vannflømming[1, 16-19]. Dette kan illustreres med en kurve der resterende oljemetting, S_{orw} , er plottet mot det kapillærtallet, N_{vc} . En slik sammenheng er vist i Figur 2-7.



Figur 2-7 Kapillærtallskurve. Viser hvordan gjenværende oljemetning etter vannflømming synker etter at det kritiske kapillærtallet er nådd. Tallmaterialet til kurven er hentet fra [11].

⁴ For en oversikt vises det til: 17. Taber, J.J. (1981): *Research on Enchanted Oil Recovery: Past, Present and Future*, i *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Shah, D.O. (Red), New York: Plenum Press.

Det bemerkes spesielt at kurven har en tydelig overgang som betegnes som "det kritiske kapillær tall", N_{vcc} . En økning i kapillærtallet inntil det kritiske punktet har liten effekt, mens en økning over dette har større effekt på utvinningsgraden. Dermed bør en metode som øker kapillærtallet, være i stand til å øke det to til tre størrelsesordener. Flere faktorer har for øvrig innvirkning på en slik kurve, som eksempelvis porestørrelsefordeling og fuktegenskaper[1].

Ligning 5 kan omskrives til ligning 6[11]:

$$N_{vc} = \frac{u_w * \mu_w}{\gamma_{o/w}} \quad (5)$$

der:

u_w = Darcy hastigheten til vannet ("fortrengende væske")

μ_w = viskositeten til vannet ("fortrengende væske")

$\gamma_{o/w}$ = olje/vann

grenseflatespenningen ("fortrengende væske/fortrengt væske")

Ved hjelp av ligning 6 vil det være mulig å predikere hvordan N_{vc} kan økes. På grunn av kapasitet og trykkrestriksjoner for injeksjonsutstyret[11], kan vannhastigheten ikke økes i vesentlig grad. Viskositeten til vannet kan økes med å tilsette polymerer, men dette medfører begrensinger for injeksjonen.

Grenseflatespenningen kan derimot reduseres betraktelig ved å bruke surfaktantløsninger. Dette danner grunnlaget for interessen for surfaktanter innen økt oljeutvinning.

3 Bakgrunnsteori om mikroemulsjoner

3.1 Definisjon og bakgrunn

Mikroemulsjoner kan defineres som termodynamiske stabile isotrope dispersjoner⁵ av to relativt sett ikke-blandbare væsker. De inneholder normalt mikrofragmenter fra en eller begge væskene, stabilisert av en grenseflatefilm eller av overflateaktive molekyler[20]. Både deres termodynamiske stabilitet og deres nanostruktur er egenskaper som skiller dem fra ordinære emulsjoner[21].

Mikroemulsjoner kan vise flere ulike mikrostrukturer. En surfaktantrik film av surfaktantmonomerer vil separere olje og vann fasene, og det kan dannes en rekke ulike strukturer som den bi-kontinuerlige [22]. Geometrien til strukturene som dannes vil påvirke egenskapene til systemet.

Begrepet "mikroemulsjon" ble først introdusert av Schulman i 1959[23], men allerede fra 40-tallet og utover er det publisert litteratur som omhandler emnet[24]. Også innenfor andre fagområder enn petroleumsindustrien, har mikroemulsjoner blitt viet mye interesse[25].

3.2 En standard mikroemulsjon

En mikroemulsjon kan minimum bestå av to ikke-blandbare komponenter som olje og vann, samt en surfaktant. I tilsettes ofte elektrolytt og en cosurfaktant[25]. Oftest vil disse være nødvendige for å få dannet en mikroemulsjon, samt for å og regulere faseoppførselen til systemet. Surfaktanter er presentert i kapittel 2.1. Her omtales tilsetting av elektrolytt, olje og cosurfaktant.

3.2.1 Tilsetting av elektrolytt

Tilsetting av elektrolytt til mikroemulsjonen vil redusere repulsjonen mellom de ioniske hodegruppene til surfaktanten ved å skjerme de ladede hodegruppene[25]. Dette kan medføre strukturelle endringer for systemet. Videre vil kreftene som motvirker dannelsen av miceller reduseres, slik at CMC senkes.

Divalente ioner (som Mg^{2+}) vil generelt ha en større effekt på faseoppførsel til anioniske surfaktantsystemer enn monovalente salter; spesielt gjelder dette for lave surfaktantkonsentrasjoner[26]. Generelt vil en økt elektrolyttkonsentrasjon medføre en lavere løselighet for anioniske surfaktanter[27].

3.2.2 Tilsetting av cosurfaktant

De fleste mikroemulsjoner inneholder også en cosurfaktant. Dette er normalt et mindre amfifilt molekyl enn en normal surfaktant, både når det gjelder hode- og halestørrelsen. Det kan være et amin, en syre, en fenol eller en alkohol. Sistnevnte med 3-6 karbonatomer er mest vanlig [25].

⁵ Mikroskopiske partikler av en fase dispergert ("spredt") i en annen kontinuerlig fase kalles generelt kolloidale dispersjoner.

Cosurfaktanten vil kunne ha en effekt på faseoppførselen og løseligheten til systemet [28]. Mange ioniske surfaktanter med bare en upolar hale er sterkt hydrofile, og disse vil for eksempel trenge tilsats av en cosurfaktant for i det hele tatt å danne mikroemulsjoner[29]. Polariteten til bulkfasene påvirkes av lengden på alkoholens hydrokarbonkjede, samt konsentrasjon. Generelt medfører korte alkoholer (metanol og etanol) en økning i de hydrofile egenskapene til systemet, mens alkoholer med fem og flere karbonatomer (ikke løselige i vann) medfører at systemet blir mer hydrofobt [25]. I praksis vil 2-butanol være balansert med hensyn til hydrofile og hydrofobe egenskaper. Denne vil distribuere seg omtrent likt mellom olje- og vannfasen [24]. Dette betyr videre at 2-butanol har mindre innvirkning på faseoppførselen [8].

Cosurfaktanter vil til en viss grad adsorberes til grenseflaten, og kunne påvirke interaksjonene mellom molekylene der. Overflatearealet som hvert surfaktantmolekyl har til rådighet, reduseres [30], og det skjer en fortykning av surfaktantkonsentrasjonen nær grenseflaten. Egenskaper som avhenger av surfaktantkonsentrasjonen i grenseflaten, vil påvirkes. Grenseflatespenningen vil øke blant annet fordi surfaktantkonsentrasjonen i tynnes i grenseflaten. På grunn av sin nøytrale hydrofile/hydrofobe natur vil 2-butanol ha en sterk adsorpsjon til grenseflaten. Dette betyr at den fortrenger en stor andel surfaktantmolekyler, og at løseligheten dermed relativt sett går mye ned ved bruk av denne som cosurfaktant, framfor andre alkoholer. Generelt vil en alkohols affinitet for grenseflaten være avhengig av den totale komposisjonen til systemet, i tillegg til temperatur og trykk[29].

Cosurfaktanten vil bidra til geometrisk uorden i systemet[25], og dermed forhindre dannelse av høyviskøse symmetriske strukturer, som gelfaser (LC). Surfaktant og cosurfaktantmolekylene vil på grunn av ladingsforskjellene danne interaksjoner. Men i motsetning til om det bare var surfaktantmolekyler til stede, vil kombinasjonen av disse ikke passe geometrisk godt sammen. Dermed kan dannelse av symmetriske strukturer forhindres.

3.2.3 Tilsetting av olje

Olje er her en organisk fase som ikke er løselig i vann på grunn av at den ikke er polar nok, og de to fasene blir inkompatible. I praksis spenner denne definisjonen fra råoljer til rene alkaner. Jo mer sammensatt oljen er av ulike komponenter, jo vanskeligere vil det være å skille ut de ulike komponenters innvirkning på systemet. I fasestudier fortrekkes derfor ofte rene alkaner.

3.3 Winsor faseoppførsel

3.3.1 Betydning

Egenskapene til et mikroemulsjonssystem er svært avhengige av sammensetningen til systemet. Små endringer i sammensetning kan medføre dramatiske endringer for blant annet type mikroemulsjon[1], grenseflatespenning[1], skumdannelse[31], tetthet[32], dråpestørrelse[33] og viskositet[34].

3.3.2 Formulerings- og komposisjonsvariable

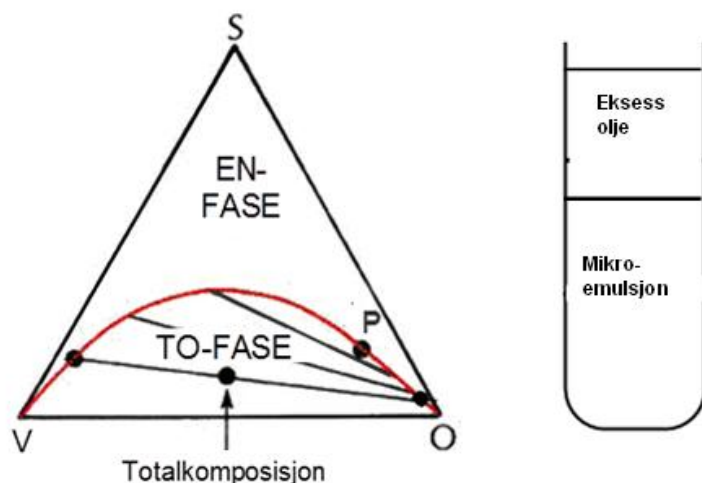
For mikroemulsjonssystemer kan det skilles mellom to ulike måter å forandre et system på: formulerings- og komposisjonsvariable[35]. Førstnevnte er forandring av type komponenter (type olje, surfaktant etc.), samt trykk og temperatur. Komposisjonsvariable er endring av den relative mengden av en komponent, som kan for eksempel kan uttrykkes i volumfraksjon eller prosent.

3.3.3 Winsor-faseoppførsel med tre komponenter

Winsors klasseinndeling[36] har siden introduksjonen hatt en sentral plass i kategoriseringen av mikroemulsjonssystemer. Prinsippet kan forklares ved å betrakte ternæradiagrammer med hjørner bestående av rene komponenter, i dette tilfellet vann, olje og surfaktant. Alle mulige komposisjoner av systemet vil kunne representeres med punkter inne i ternæradiagrammet. Skillelinjen mellom enfasesystem og flerfasesystem er representert av den bimodale kurven, og markeres med rødt i Figur 3-1 til Figur 3-3 under.

3.3.3.1 Winsor type I (WI)

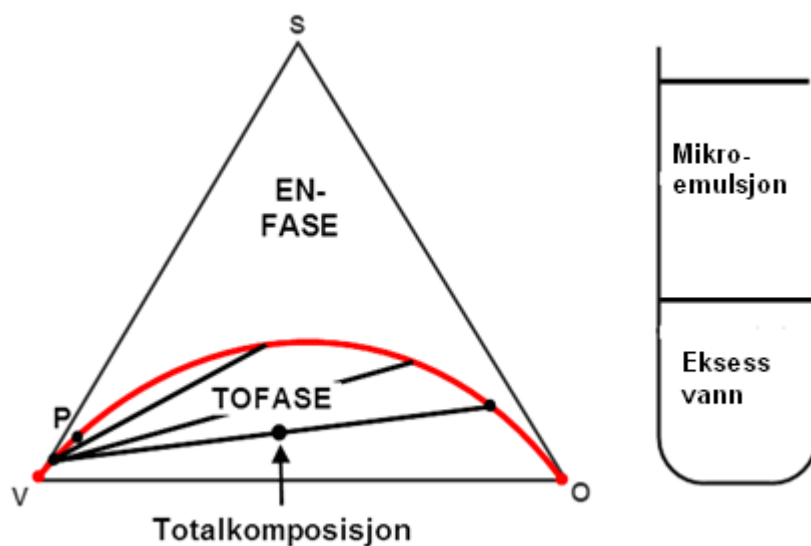
Betegnelsen brukes på systemer som viser to faser, en mikroemulsjonsfase i likevekt med en eksess oljefase (alternativt benevnes typen Winsor II-, på grunn av den negative hellingen på forbindelseslinjene). Mikroemulsjonsfasen vil opptre i bunn av systemet på grunn av tetthetsforskjeller. Ternæradiagrammet i Figur 3-1 viser et slikt system. Komposisjonene til de to fasene innenfor to-faseområdet er gitt ved endepunktene på forbindelseslinjen, og fasevolumene kan finnes ved å bruke vektstangregelen. Spesielt bemerkes komposisjonen til eksess oljen, som er tilnærmet lik ren olje. Strukturene i den surfaktantrike fasen vil kunne variere fra vanlige miceller til oppsvulmede miceller og til slutt tilnærmet bi-kontinuerlige strukturer[8] etter hvert som den innløste oljemengden øker.



Figur 3-1: Winsor type I-system med inntegnet forbindelseslinje og bimodal kurve(rød). Til høyre vises et tenkt prøveglass som viser et slikt system.

3.3.3.2 Winsor type II (WII)

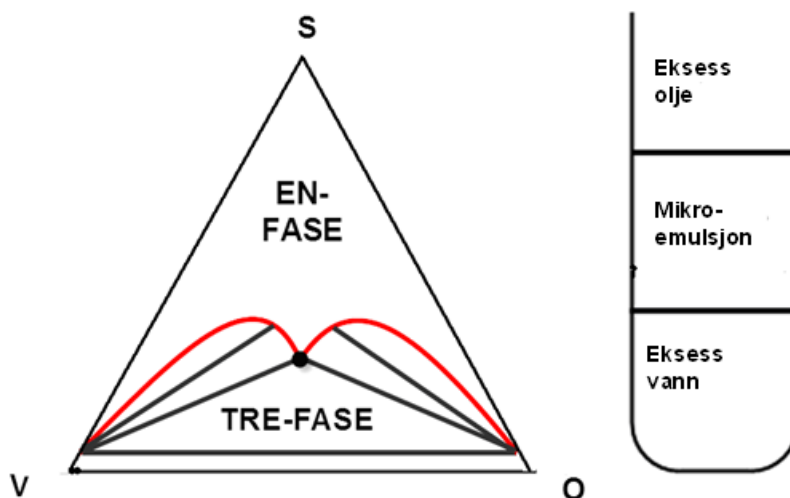
Betegnelsen brukes om et system med to faser, en mikroemulsjonsfase som er i likevekt med en eksess vannfase (alternativt benevnes fasen Winsor II+, på grunn av den positive helningen på forbindelseslinjene). Tetthetsforskjellene gjør at eksess vannfasen vil finnes nederst. Systemet opptrer dermed motsatt i forhold til Winsor I. Surfaktanten vil i et slikt system ha en høyere affinitet for den upolare oljefasen enn vannfasen. Figur 3-2 viser et slikt system representert i et ternæradiagram.



Figur 3-2: Winsor Type II system med inntegnet forbindelseslinje og bimodal kurve(rød). Til høyre vises et tenkt prøveglass som viser et slikt system.

3.3.3.3 Winsor type III (WIII)

Betegnelsen brukes for systemer som viser en tre-fase-oppførsel et sted i ternæradiagrammet. På grunn av tetthetsforskjellene, vil mikroemulsjonen opptre mellom eksess vann- og oljefasen. Ofte benevnes denne typen *middelfasemikroemulsjon* på grunn av dette. Strukturene som blir dannet i denne mikroemulsjonen, vil typisk være av bi-kontinuerlig karakter. Løseligheten til olje og vann i mikroemulsjonen er tilnærmet lik i dette tilfellet. Eksessfasene viser seg å være tilnærmede rene faser, og normalt vil hele mengden av surfaktanten være å finne i mikroemulsjonen. Fasediagrammet i Figur 3-3 illustrerer et slikt system. Figuren viser at trefaseområdet henger sammen med et WI og WII system. Dette kan forklares med at trefaseområdet må være forbundet av tofaseområder [5]. Det invariante punktet vil variere etter komposisjonen til systemet.



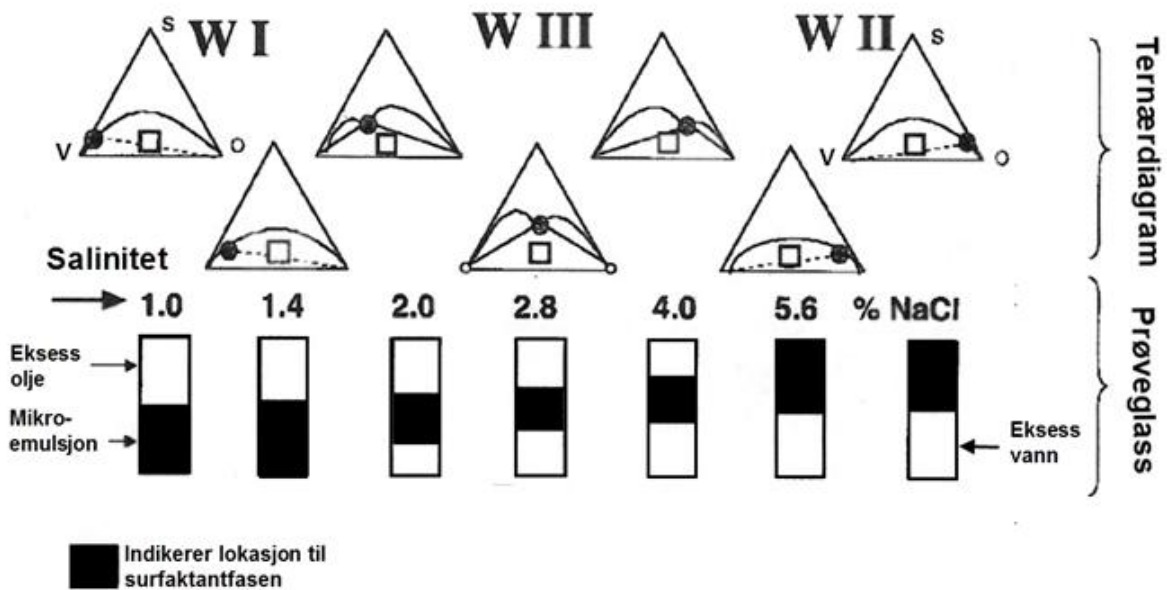
Figur 3-3: Winsor type III system med inntegnede forbindelseslinjer og bimodale kurver (røde). I figuren står tallene for antall faser i likevekt. Der to faser er i likevekt markerer strek over/under tall hvor mikroemulsjonsfasen befinner seg. Til høyre ses et tenkt prøveglass som viser et slikt system. Det invariante punkt for systemet er markert med prikk.

3.3.3.4 Winsor type IV

Det er også mulig å få dannet et mikroemulsjonssystem som ikke er i likevekt med verken eksess olje eller vann. Surfaktantløsninger viser som nevnt en høy evne til å løse en ikke-kompatibel fase. Man kan dermed tenke seg en situasjon der alt av den inkompatible fasen løses inn. Et slikt system vil betegnes som Wilson type IV-mikroemulsjon. Ofte vil det kreves en relativt stor mengde surfaktant for å oppnå en fase. I ternæradiagrammene over, for eksempel i Figur 3-1, er det et tydelig område som kun har en fase om systemet inneholder nok surfaktant.

3.3.3.5 Overganger mellom ulike systemer

Overganger mellom ulike systemer kan observeres med å variere ulike parametre. Figur 3-4 illustrerer en faseovergang mellom WI → WIII → WII systemene ved å variere saliniteten fra lav til høy, som er en vanlig måte å forandre faseoppførsel på.

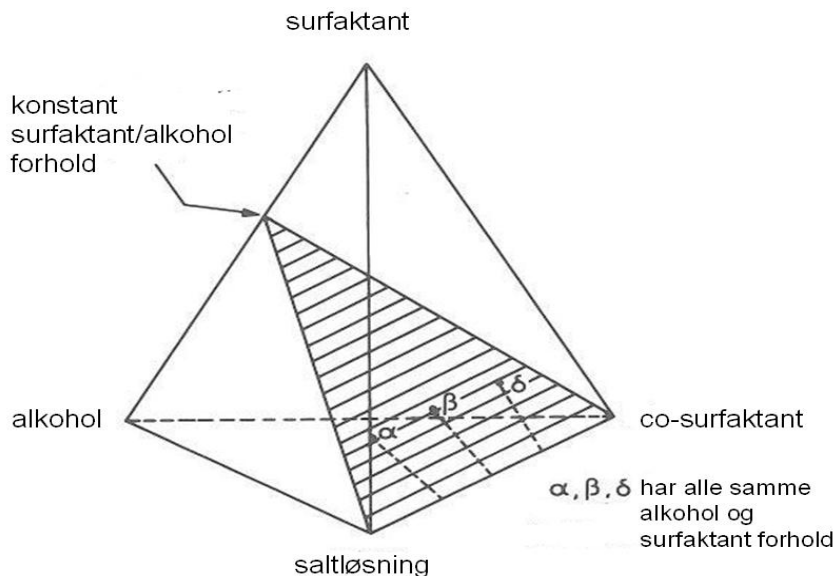


Figur 3-4: Illustrasjon som viser ternæradiagrammer (øverst). Nederst vises prøveglass for tilhørende sammensetning. Begge deler endrer seg som funksjon av økende salinitet fra venstre mot høyre. Spesielt bemerkes det at det invariante punktet forflytter seg fra vannhjørnet (V) mot oljehjørnet (O) med økende salinitet i ternæradiagrammene. Modifisert etter [25].

3.4 Tilnærminger til grafisk representasjon av multikomponentsystemer

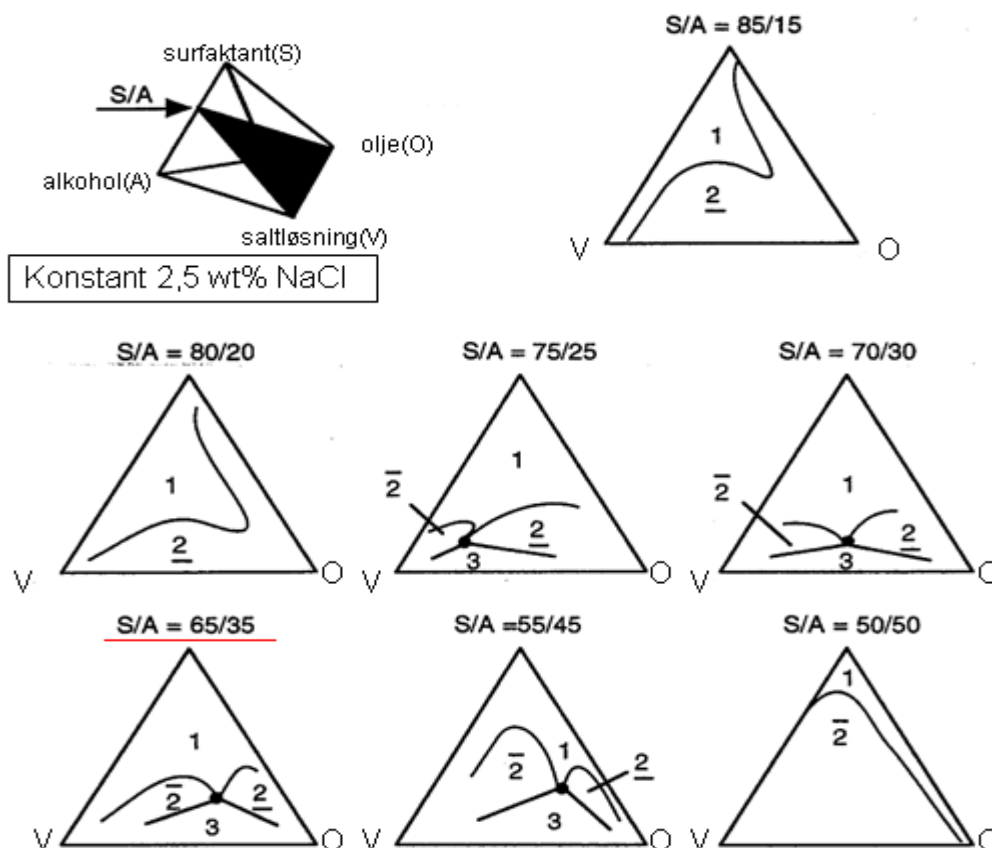
Med fem komponenter vil det være umulig å grafisk representere faseoppførselen på et papir på grunn av antall dimensjoner. En mulig løsning på dette er å bruke pseudokomponenter. Man antar da at komponentene inkludert i pseudokomponenten opptrer samlet i systemet, altså at forholdet mellom dem forblir konstant i alle faser. Betrakter man for eksempel elektrolytt og vann som en pseudokomponent, antar man et konstant elektrolytt/vann-forhold i alle faser. Dermed vil de to komponentene kunne representeres som en, og tilegnes samme hjørne i et ternæradiagram. Det har vist seg vanskelig å finne gode pseudokomponenter for mikroemulsjonssystemer. I litteraturen finnes det flere mulige tilnærminger for best mulig å løse dette [37-38].

En mulig tilnærming til en grafisk representasjon av et femkomponentsystem er vist i Figur 3-5. Her er antall komponenter redusert ned til fire, siden salt og vann er representert som pseudokomponenten *saltløsning*. Dermed fremstår systemet som et tetraeder der *saltløsning*, *olje*, *alkohol* og *surfaktant* utgjør hjørnene. I Figur 3-5 er det også tegnet inn et plan med konstant alkohol-/surfaktantforhold. Ved kun å studere faseoppførselen i et slikt plan, kan representasjonen reduseres fra 3-D til 2-D. Ulempen med metoden er at de tilhørende fasene ikke nødvendigvis ligger i samme plan. Dermed kan ikke disse vises, og det vil heller ikke være mulig å tegne inn forbindelseslinjer.



Figur 3-5: Grafisk fremstilling av et fem-komponentsystem som tetraeder, med salt og vann representert som pseudokomponenten *saltløsning*. Det skraverte planet viser alle komposisjoner med konstant surfaktant-/cosurfaktantforhold. Figuren er modifisert fra [5].

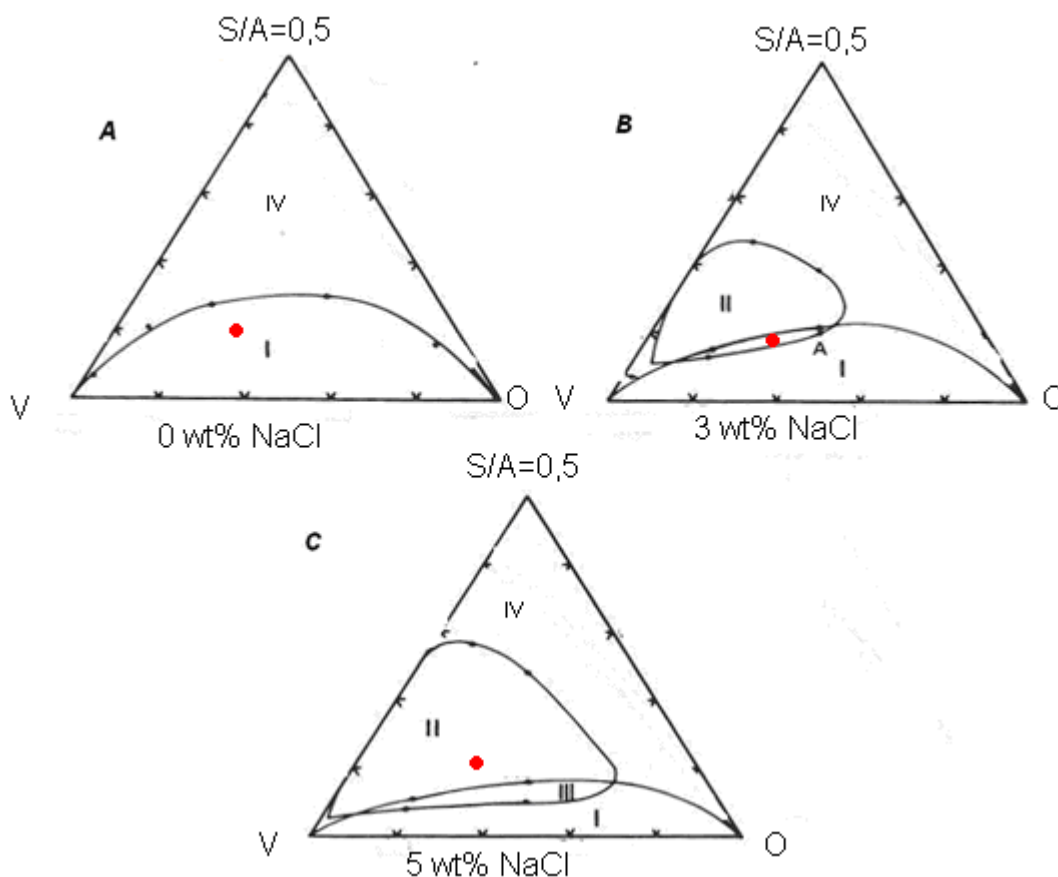
En konsekvens av dette ses i Figur 3-6. Sammenlignet med de enkle Winsordiagrammene for tre rene komponenter presentert tidligere, blir det her umulig å tegne hele faseoppførselen. De ulike diagrammene i Figur 3-6 representerer ulike utsnitt i tetraederet med ulikt forholdstall mellom surfaktant og cosurfaktant (her representert med alkohol). Forholdstallet endres fra 85/15 til 50/50, det vil si at planet beveger seg mot alkoholhjørnet.



Figur 3-6 En serie med pseudoternæradiagrammer, der surfaktant-/cosurfaktant innholdet er synkende. Hentet fra [8].

I eksempelet som presenteres her er surfaktanten sterkt hydrofil, mens alkoholen er sterkt hydrofob. Distribusjonen av surfaktanten og alkoholen vil dermed være avhengig av de relative mengdene som er tilsatt. Dette medfører at den amfatile blandingen av surfaktant/alkohol blir mindre og mindre hydrofil etter hvert som den relative mengden av den lipofile alkoholen øker. Ved forholdstall 85/15 og 80/20 observeres systemet med likheter til Winsor I. Surfaktanten er her løst i vannfasen. Ved forholdstall 75/25 og 55/45 ses systemet med tilnærmet Winsor III-faseoppførsel. Middelfasen beveger seg mot høyre i diagrammet mellom disse forholdstallene, noe som tyder på at den opptar mer og mer olje. Alle forbindelseslinjene er ikke tegnet inn på figuren, da disse faller utenfor planet på samme måte som i eksempelet over. Dette er ulempen med å lage et plan (snitt) i tetraederet. Ved et forholdstall på 50/50 ses et Winsor II system, og surfaktanten er ikke hydrofil nok til å kompensere for den stadig økende mengden av hydrofob alkohol.

Tilsvarende ville det være mulig å holde forholdstallet mellom andre komponenter konstant, og dermed danne lignende plan. Så langt har systemene hatt et konstant innhold av elektrolytt representert som en pseudokomponent. En endring av denne pseudokomponenten (endret innhold av elektrolytt) vil frembringe et nytt tetraeder. Figur 3-7 viser tre plan kuttet fra slike tetraeder med ulik konsentrasjon på saltløsningen.



Figur 3-7: En serie med pseudoternær-diagrammer. Winsor-faseoppførsel er representert som romertall. Alle diagrammene har et surfaktant-/cosurfaktant forhold på 0,5. Saliniteten er økende fra A til D. Hentet fra [5].

Et prøveglass representert med punkt A (merket rødt) vil her befinne seg i Winsor I-fase med rent vann (Figur 3-7 A). Etter hvert som saliniteten øker, vil man oppsere en faseforandring til Winsor III (Figur 3-7 B) og med ytterligere økning til Winsor II (Figur 3-7 C).

Om man simultant prøver å endre elektrolyttmengde og forholdet mellom surfaktant og cosurfaktant må man bruke begge representasjonene nevnt over. I tillegg kan en tenke seg situasjoner der en også endrer trykk og temperatur. Dette illustrerer kompleksiteten og utfordringene med gode grafiske representasjoner, og utfordringene som oppstår når antall dimensjoner øker. Bruk av multivariate metoder vil kunne være et nyttig hjelpemiddel i en slik sammenheng. Dette fordi at en av styrkene til slike metoder er å behandle flerdimensjonale data, og gjøre slike data tolkbare. Dette gjør metodene aktuelle for bruk innen fasestudier.

3.5 Sentrale parametre for mikroemulsjoner

3.5.1 Tetthet

3.5.1.1 Generelt

Tettheten, ρ , til et material kan defineres som masse (m) dividert på volum (V). Dette er vist i ligning 11:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

der:

m= masse, og

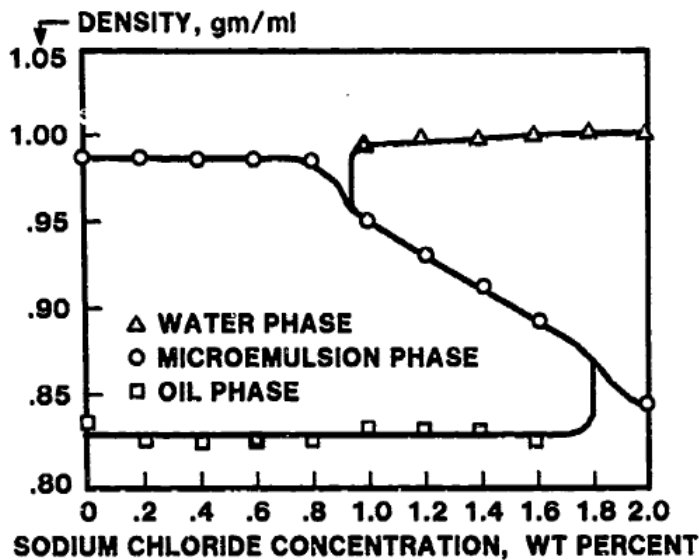
V= volum

Tettheten til et fluid kan variere ved endring i temperatur eller trykk.

På generelt grunnlag er tettheten til de ulike fasene som følger: vann > mikroemulsjon > olje. Tettheten til de ulike fasene varierer typisk fra 1,1 g/ml for vannfase til 0,7 g/ml for olje.

3.5.1.2 Forventet oppførsel

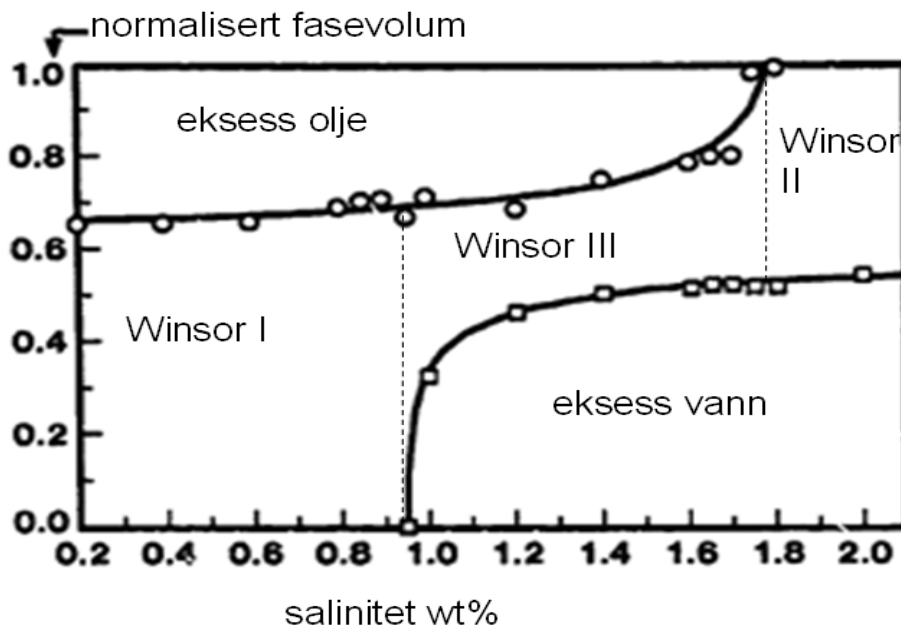
Det er avdekket få studier som omhandler hvordan tettheten til mikroemulsjoner endrer seg på bakgrunn av faseoppførselen til systemet. Flemning et al. [32] har publisert data som viser hvordan tettheten varierer i ulike faser for et anionisk mikroemulsjonssystem. De fant at tetthet for mikroemulsjonsfasen synker lineært i Winsor III området, se Figur 3-8. Tettheten til eksess vann- og oljefase har en tilnærmet konstant verdi i hele intervallet fasene opptrer. Også Alagic har publisert resultater med lignende trender [39].



Figur 3-8: Tethetsendringer som funksjon av salinitet for mikroemulsjon, eksess vann og eksess oljefasene. Systemet består av 5 % anionisk surfaktant (TRS-410), 3 % alkohol (IBA), saltløsning og olje (NBU råolje). Undersøkt ved 49 °C. Hentet fra [32]

3.5.2 Fase diagram kurver

Faseoppførselen til et system som gjennomgår en Winsor I->III->II kan illustreres som i Figur 3-9⁶ [40]. De respektive fasevolumene, altså vannfase, surfaktantholdig fase og vannfase, er plottet mot endring i salinitet. Et vertikalt kutt i diagrammet gir en oversikt over de relative fasevolumene. Ved hjelp av diagrammet er det også mulig å lese av saliniteten som de ulike Winsor-typene finnes i. Spesielt av interesse er størrelsen på WIII området, som omtales senere i 3.5.3.3.



Figur 3-9: En fasevolumgraf for et mikroemulsjonssystem. Figuren viser volumfraksjonene for de ulike fasene som en funksjon av salinitet. Modifisert etter [32].

⁶ Figur 3-9 representerer et normalt fase diagram. Ved multikomponentsystemer vil det også være mulig å få diagrammer som skiller seg ut fra dette.

3.5.3 Solubiliseringsparameteren (SP)

3.5.3.1 Definisjon og antagelser

Solubiliseringsparameteren, SP, er et mål på hvor mye olje eller vann som det er løst inn i mikroemulsjonsfasen. Den er definert av Healy et al. [41] som:

$$SP_f = \frac{V_f}{V_s} \quad (7)$$

der :

V_f står for volumfraksjon av fasen(olje eller vann) i middelfasemikroemulsjonen, og

V_s står for volumfraksjon av surfaktant i middelfasemikroemulsjonen.

Dermed fås:

$$SP_w = \frac{V_w}{V_s} \quad (8)$$

$$\text{og} \quad SP_o = \frac{V_o}{V_s} \quad (9)$$

Solubiliseringsparameteren blir dermed dimensjonsløs. Ligning 9 kan ses på som en normalisering av den innløste mengde av olje eller vann i mikroemulsjonen, mot mengden av surfaktant. Grunnen til dette er at mengden av olje og vann som er løst inn i mikroemulsjonen er avhengig av mengden surfaktant i systemet[5]. Normaliseringen medfører at SP kan betraktes som et mål på hvor god løselighetsevnen til surfaktanten er, uavhengig av konsentrasjon. I mange tilfellene vil surfaktanten finnes i fast form før tilsetning. En praktisk tilnærming til dette er å regne tettheten til surfaktanten som 1g/ml.

Definisjonen av SP medfører at det normalt gjøres antagelser i bergegningene. Her presenteres antagelser tilsvarende som gjort av Skauge og Fotland [2]:

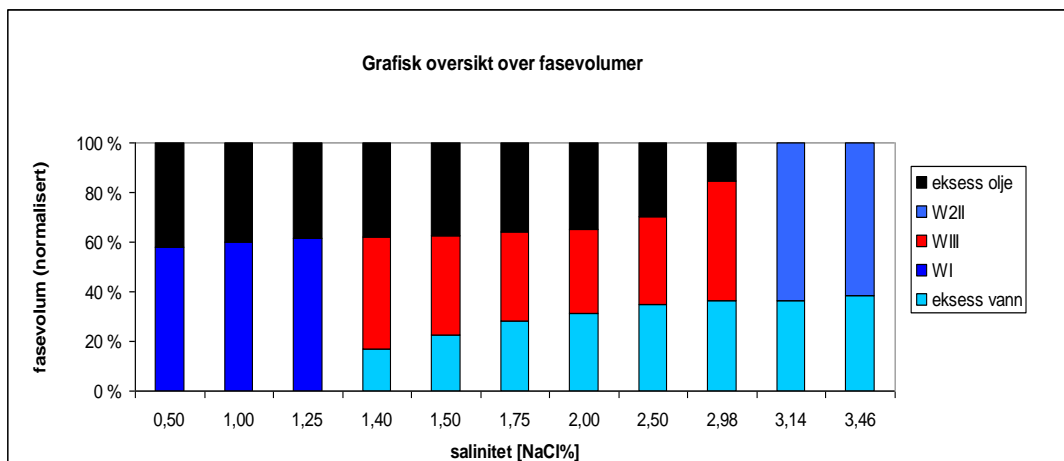
1: Det antas at alle surfaktantmolekyler befinner seg i middelfasemikroemulsjonen. Surfaktantkonsentrasjonen i eksess fasene vil høyest være opp til kritisk micellekonsentrasjon[2, 8]. I massebalansen vil denne mengden være neglisjerbar, og eksess fasene kan dermed ses på som tilnærmet rene faser.

2: Det antas at alkoholemengden fordeler seg likt mellom de ulike fasene med optimum. Antagelsen vil være svært avhengig av type alkohol, og dens affinitet for de ulike faser som nevnt tidligere. For å gjøre feilen minst mulig kan dette kompenseres for ved utregning av SP. Alkoholdistribusjonen vil også variere med total sammensetning for systemet, og dette medfører at det vil være svært vanskelig å predikere alkoholens distribusjon.

3: Det antas ingen volumforandring ved blanding. For å ta hensyn til dette må man kjenne de partielle molare volumene for alle komponentene, og regne ut volumforandringen for hvert tilfelle. Det er ikke observert volumforandringer visuelt under det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven, og feilkilden anses som liten.

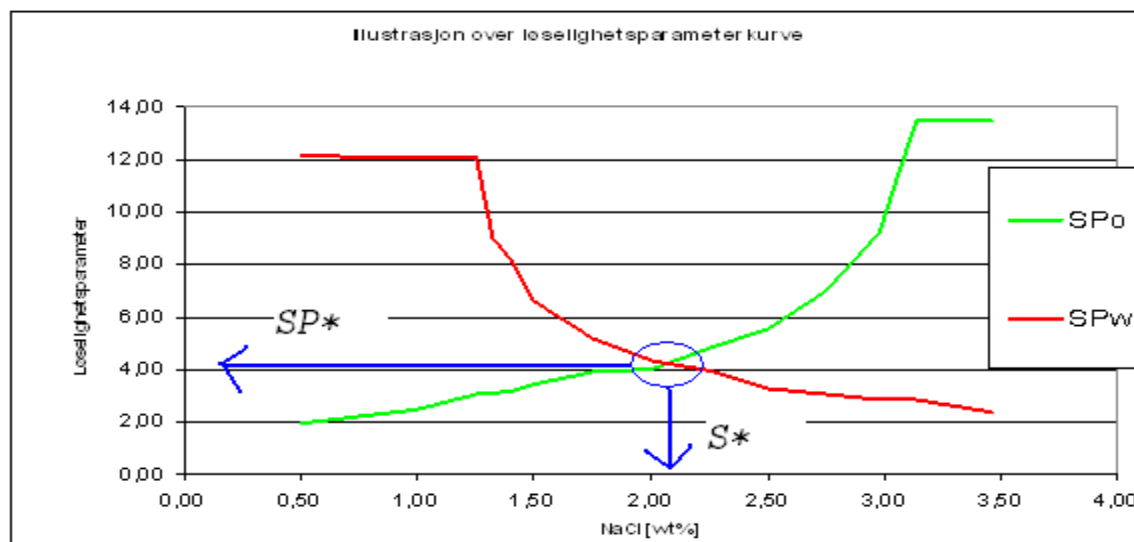
3.5.3.2 Fasevolum- og solubiliseringparameterkurver

Figur 3-10 viser en grafisk oversikt over hvordan fasevolumet forandrer seg som funksjon av varierende salinitet. Systemet gjennomgår en faseforandring fra WI til WIII til WII.



Figur 3-10: Oversikt over faseoppførselen til et system med økende salinitet. De ulike fasene er representert med ulike farger forklart i diagrammet.

Ved lave saliniteter under ca 1,4 wt% NaCl er omtrent hele den polare vannfasen løst i WI fasen. Dermed observeres en svært liten endring i fasevolumene med økende salinitet. Når saliniteten økes over 1,4 wt%, vil systemet danne tre faser, der midtfasen er Winsor III. En eksess vannfase skilles ut, og denne øker i volum ved økende salinitet i WIII området. Mengden av vann i mikroemulsjonen synker, noe som løselighetskurven for SP_W viser. Tilsvarende ses at eksess oljefasen minsker i WIII området, noe som må bety at olje løses inn i mikroemulsjonen.



Figur 3-11: En illustrativ solubiliseringparameterkurve. Merk kryssningspunktet for grafene, som angir den optimale solubiliseringparameteren, SP^* , på y-aksen. På x-aksen avleses tilsvarende optimal salinitet, S^* .

Solubiliseringparameteren til SP_0 og SP_W kan illustreres i et diagram som Figur 3-11. Som nevnt løses mer og mer olje inn i mikroemulsjonen med økende salinitet, og SP_0 kurven antas dermed å øke, noe Figur 3-11 også viser. De to kurvene i figuren viser altså motsatt oppførsel i WIII-området.

Ved salinitet på ca 2,1 wt % NaCl er det løst like mye olje som vann inn i mikroemulsjonen, og de to kurvene krysser. Ved salinitet over 3,1 wt% er all eksess olje løst inn i WII fasen, og systemet viser igjen to faser. Ytterligere økning i saliniteten over 3,1 wt% medfører ingen vesentlige endringer i volumene.

3.5.3.3 Solubiliseringsparameteren ved optimum (SP*), optimal salinitet, størrelse på saltvinduet og estimert S*

Størrelse på saltvinduet (str Sal)

Størrelsen på saltvinduet er definert som salinitetsintervallet der systemet viser Winsor III oppførsel, og betegnes her som str Sal. I dette eksempelet er $\text{str Sal} = 3,1 - 1,4 = 1,7$.

SP*

Ved optimum blir SP betegnet som SP*. Ved definisjon er dette punktet når $SP_o = SP_w$, som tilsvarer at mikroemulsjonen har løst og inneholder like volumer av olje som vann. I Figur 3-11 skjer dette ved en SP verdi på i overkant av fire, og SP* er markert i figur.

Optimal salinitet, S*

Optimal salinitet er definert til saliniteten der mikroemulsjonen har løst inn like mengde vann og olje (altså ved SP*). Avlesning gir her en salinitet på ca 2,1 wt%, og dette punktet betegnes som optimal salinitet. Det gjøres oppmerksom på at det i litteraturen også brukes andre definisjoner.

Beregnet midtpunkt salinitet, Ber S*

Estimert salinitet er definert som midtpunktet av saltintervallet som utgjør Winsor III-området. Altså:

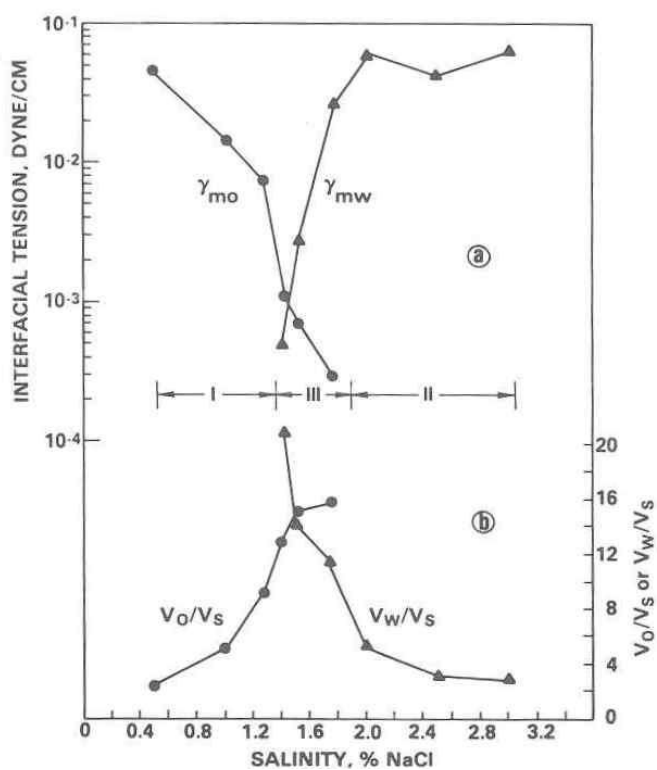
$$\text{Ber } S^* = \text{nedre saltgrense} + \frac{\text{størrelse saltvindu for Winsor III faseoppførsel}(\text{strSal})}{2} \quad (10)$$

I dette tilfellet blir det: $\text{Ber } S^* = 1,4 + (1,7/2) = 2,25$. Størrelsen har eksempelvis blitt benyttet i studier der det er vanskelig å måle fasevolumer og dermed beregne SP*.

Lake [1], Aarra [42] og Bourrell et al. [43] antyder at de ulike måtene å beregne S* gir tilnærmet samme resultat. Unntakene er om man har asymmetriske solubiliseringsparameterkurver. Det kan eksempelvis oppstå med WOR-verdier langt fra 1.

3.6 Grenseflatespenningen og relasjon til faseoppførsel.

Grenseflatespenningen til et mikroemulsjonssystem har vist seg å være korrelert med faseoppførselen. Teorien for dette utledes ikke her, men teoretiske betraktninger rundt sammenhengen finnes for eksempel i Wennerstrøm[44], Puig [45] eller Bourell[5]. Figur 3-12 viser grenseflatespenningene og solubiliseringparameterkurvene for et gitt system. I et trefasesystem vil det oppstå grenseflatespenninger mellom de ulike fasene, altså eksess olje/mikroemulsjon(γ_{mo}), og eksess vann/mikroemulsjon(γ_{mw}). Som Figur 3-12 viser, opptrer disse grenseflatespenningene omtrent inverst i forhold til respektive solubiliseringparameterkurvene. Dette antyder at jo mer av en fase som er innløst i mikroemulsjonen, jo lavere blir grenseflatespenningen mellom de to fasene og mikroemulsjonen. På bakgrunn av dette finnes det flere korrelasjoner i litteraturen mellom SP og γ for de ulike grenseflatene, for eksempel fra Nelson[46] eller Huh[47]. Sistnevnte blir nærmere omtalt i neste avsnitt.



Figur 3-12 Oversikt over hvordan grenseflatespenningen og solubiliseringparameterkurvene varierer i ulike faser. Hentet fra [1].

Grenseflatespenningen mellom olje/vann i tre-fasesystemer er undersøkt av flere[48-49]. Med termodynamiske betraktninger kan det vises at grenseflatespenningen mellom fasene vil følge ligning 12[50]. Sammenhengen kalles generelt for Antonovs regel, og for fasene som her er aktuelle blir sammenhengen:

$$\gamma_{ov} \leq \gamma_{mo} + \gamma_{mv} \quad (11)$$

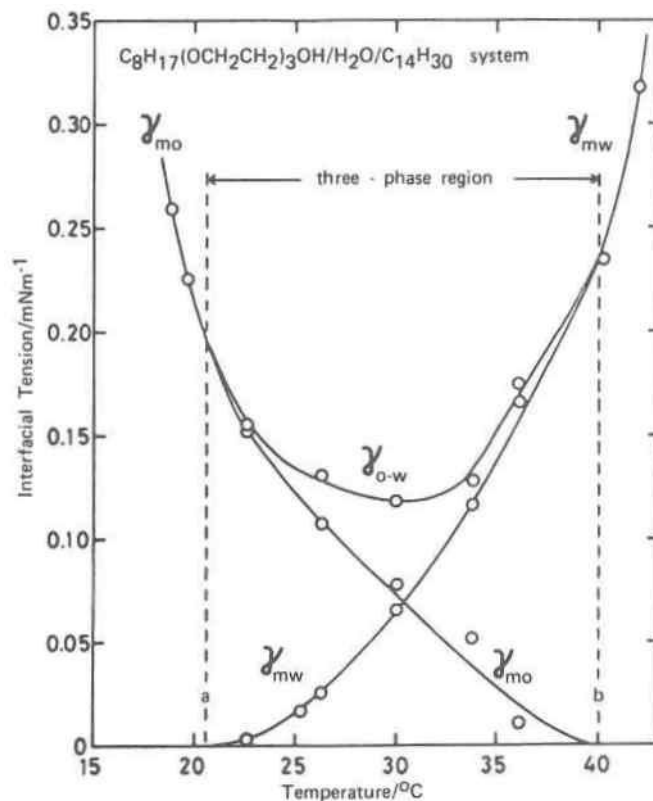
der:

γ_{ov} = grenseflatespenningen mellom olje og vann,

γ_{mo} = grenseflatespenningen mellom mikroemulsjon og olje, og

γ_{mv} = grenseflatespenningen mellom mikroemulsjon og vann.

Grafisk kan dette illustreres som i Figur 3-13:



Figur 3-13: Grenseflatespenningene mellom mikroemulsjon - olje, mikroemulsjon - vann og vann - olje som funksjon av temperatur. Her er dette vist for en ikke-ionisk surfaktant. Tre-faseområdet er inntegnet. Hentet fra [5].

Som Figur 3-13 viser, er γ_{ow} lavest der hvor γ_{mo} og γ_{mw} kurvene krysser hverandre, definert som den optimale grenseflatespenningen γ^* .

Huh[47] presenterte i 1979 en sammenheng mellom SP for γ , gitt ved:

$$\gamma_{mw} = \frac{A \cos\left(\frac{\pi\phi_2}{2}\right)}{96\pi\tau^2 SP_w^2}, \text{ og} \quad (12)$$

$$\gamma_{mo} = \frac{A \cos\left(\frac{\pi\phi_1}{2}\right)}{96\pi\tau^2 SP_o^2} \quad (13)$$

der:

A er en konstant,

ϕ_2 og ϕ_1 er volumfraksjonen av hhv. vann og olje i middelfasen, og

τ er tykkelsen av surfaktantlaget i olje/vann-grenseflaten⁷.

Ved SP* vil ϕ_2 og ϕ_1 begge være 0,5, og $\gamma_{mo} = \gamma_{mw}$. Antar man også romtemperatur, kan ligning omskrives til:

$$\gamma^* = \frac{C}{(SP^*)^2} \quad (14)$$

der:

γ^* er hvor $\gamma_{mw} = \gamma_{mo}$, og

C er en konstant

Ligning 14 er ofte benyttet for en rask og enkel metode for å estimere γ^* ved optimum[2]. SP* er normalt lettere og raskere å måle enn ultralave grenseflatespenninger. Gyldigheten av ligning 14 har blitt bekreftet av en rekke studier[2, 51]. For anioniske surfaktanter benyttes ofte en C verdi rundt 0,3[2]. Det bemerkes imidlertid at denne forenklingen har begrenset gyldighet i forhold til ligning 12 og 13. Om man velger å estimere grenseflatespenningen med ligning 14, vil man være avhengig av å gjøre noen eksperimentelle målinger for å validere man får tilnærmet samme verdi. Hvordan man velger å regne ut solubiliseringparameteren vil ha en stor innvirkning på resultatet.

⁷ τ oppnås ved å dividere det molare volumet med arealet per molekyl på olje/vann-grenseflaten

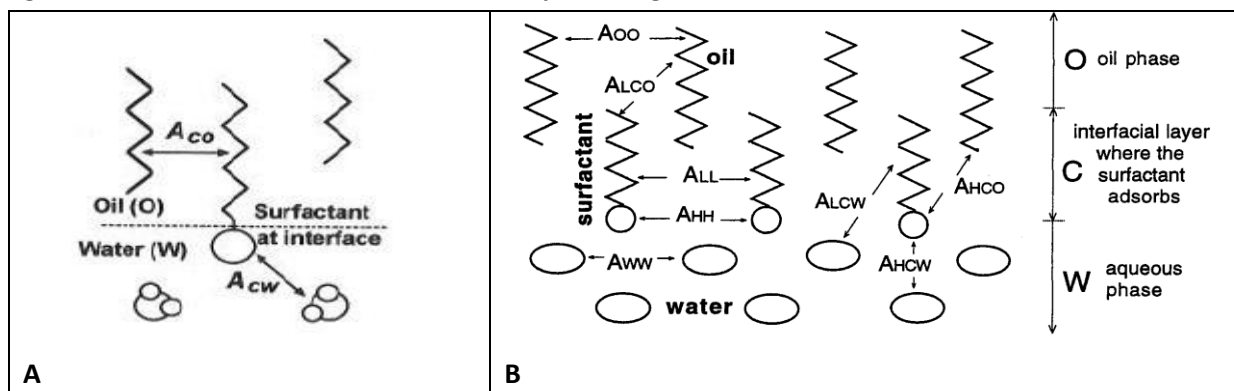
3.7 Tilnærmelser for prediksjon av faseoppførsel

Eksperimentelle undersøkelser av faseoppførselen til mikroemulsjoner er tidkrevende arbeid, og flere forskergrupper har introdusert empiriske korrelasjoner for å predikere faseoppførsel. Eksempler på dette er hydrofil-hydrofob-balansen (HLB)[52], fase-invensjonstemperaturen (PIT)[53], og net-average curvature-modellen[54]. Her presenteres de to sentrale modellene, Winsor R-ratio og SAD-indeksen.

Faseoppførselen og stabiliteten til et system vil være avhengig av flere faktorer, og ofte ses faseforandringer i rekkefølgen WI → WII → WIII, eller motsatt. Både R-ratio og SAD-indeksen predikerer hvorfor en slik endring skjer.

3.7.1 Winsor R-forholdet

Winsor introduserte i 1948 et konsept for å predikere virkningen på et system med ulike typer påvirkninger[36]. Begrepet betegnes som R-forholdstallet. Utgangspunktet er de intermolekylære interaksjonene som vil oppstå i grenseflaten for systemet. Man tenker seg her en grenseflate med begrenset (endelig) tykkelse⁸, som vil inneholde amfatile komponenter samt noe olje og vann. I grenseflaten må det være kohesive interaksjonsenergi som bidrar til dens stabilitet.



Figur 3-14 A) Illustrasjon over interaksjoner i Winsor R-ratio-konseptet B) Detaljert fremstilling med alle interaksjonene som inngår i ligning 16.

I sin opprinnelige form kan R-forholdet betraktes som forholdet mellom interaksjonene på oljesiden og interaksjonene på vannsiden. Ligning 15 viser dette, og Figur 3-14 A viser forholdet skjematisk.

Generelt står A_{XY} for den kohesive energien mellom molekyl X og Y per flateenhet.

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (15)$$

der:

$$A_{CO} = A_{LCO} + A_{HCO}$$

$$A_{CW} = A_{LCW} + A_{HCW}$$

⁸ For en diskusjon rundt gyldigheten av dette vises det til kapittel 8 i Bourell 5. Bourell, M. og Shechter, R.S. (1988): *Microemulsions and Related Systems; Formulations, Solvency and Physical Properties*. New York: Marcel Dekker.

I ligning 15 kan A_{CO} betraktes som interaksjoner mellom surfaktanten i grenseflaten og oljen, og vil fremme løselighet for surfaktanten med oljen. Tilsvarende kan A_{CW} betraktes som interaksjoner mellom surfaktanten i grenseflaten og vann, og vil fremme løselighet for surfaktanten med vann.

Denne formen for R-ratio inkluderer ikke interaksjonene A_{OO} (interaksjoner mellom oljemolekyler), A_{II} (interaksjoner mellom upolar del av surfaktant og olje), A_{hh} (interaksjoner mellom hydrofile hodegrupper) eller A_{WW} (interaksjoner mellom vannmolekyler). Dette har ført til at en modifisert form [5, 8, 30] er mest nyttet i dag, vist i ligning 16. Generelt motvirker A_{OO} og A_{II} løselighet til surfaktanten med olje, mens A_{WW} og A_{hh} motvirker løselighet til surfaktanten med vann.

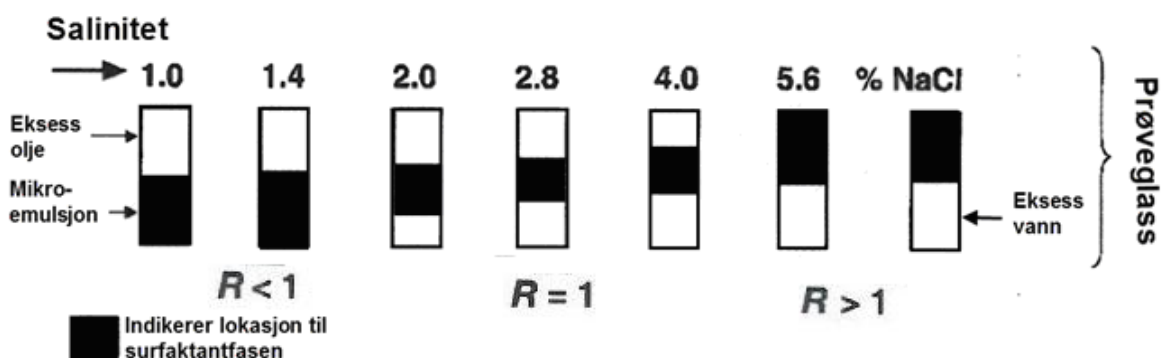
$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{II}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{hh}} \quad (16)$$

der:

se notasjoner i Figur 3-14 og forklaringer i avsnitt over.

Når R inntar verdien 1 vil systemet per definisjon gi en middelfasemikroemulsjon. De hydrofile og hydrofobe tendensene kan da anses for å være i likevekt [30]. Systemet vil dermed vise lik løselighet for både olje og vann, og solubiliseringparameteren vil være ved optimum (SP^*). Om $R < 1$, vil A_{CW} dominere i ligning 19, og det vil oppstå to faser med den vandige fasen som den surfaktantrike (WI system). Motsatt vil man med $R > 1$, ha en dominerende A_{CO} verdi, og den oljerike fasen vil være den surfaktantrike (WII mikroemulsjon). Winsor korrelerte også dette til fasongen på menisken mellom de to fasene, og en R-verdi mindre enn 1 tilsier en konveks krumming mot vann. Tilsvarende vil en R-verdi større enn 1 tilsie en konveks grenseflate mot olje.

Om man forandrer temperatur, trykk eller komponentenes mengde/type forventes det at minst en av interaksjonsenergiene i ligning 16 vil forandre seg. Tar man utgangspunkt i en økende elektrolyttkonsentrasjon vil dette føre til at A_{CW} synker, og R øker. Løseligheten til olje vil øke og R verdien vil kunne bevege seg fra $R < 1$ via $R = 1$ til $R > 1$.



Figur 3-15: Sammenheng mellom Winsor-faser, fasevolumer og R-ratio verdi.

Figur 3-15 viser sammenhengen mellom fasevolumer, R verdi og type Winsor system. Spesielt bemerkes salinitet 2,8 wt% med R=1.

Winsor R ratio utgjør et svært pedagogisk og enkelt verktøy for å betrakte systemer. Ulempen er at de ulike A_{xy} - interaksjonene er vanskelige å beregne. Siden det er snakk om et forholdstall, vil et system ha flere muligheter for å nå en R verdi på 1.

Om man skal endre et system som er ved optimum, må endringene ikke endre forholdstallet. Dette kan skje ved enten å forandre både for teller og nevner, eller å gjøre kompenserende endringer på samme side av brøkstreken, slik at verdien ikke endrer seg. Tabell 3-1 gir en oversikt over noen forventede endringer for et system:

Tabell 3-1: Effekt av ulike variabler for Winsor R forholdstall.

Variabel økt	Effekt på interaksjon energi	Effekt på R
Økt hydrofobkjedelengde på surfaktant	ACO øker	Øker
Skifte av elektrolyttvalens i saltløsningen ($Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$)	ACW synker	Øker
Økt elektrolyttkonsentrasjon i saltløsning	ACW øker	Synker
Økt kjedelengde for olje	ACO øke AOO øker enda mer ACO - AOO synker totalt sett	Synker

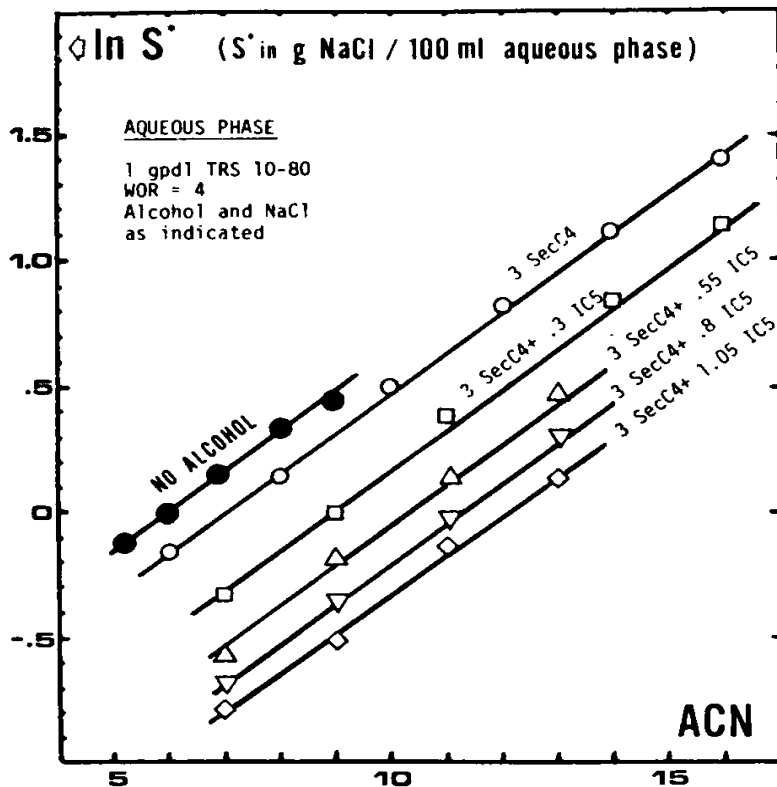
For en del av variablene er virkningene relativt sammensatte. Blant annet av denne grunn er endring av salinitet den mest vanlige variabelen å utføre en skanning med, siden effekten er enkel å forutse og tolke[8].

3.7.2 Surfactant Affinity Index (SAD)

I 1979 publiserte Salager med flere en numerisk sammenheng mellom flere variable[55-56]. De så etter sammenhenger gjennom å utføre skanninger der en variabel ble endret for en rekke systemer. Figur 3-16 viser hvordan den optimale saliniteten⁹ øker med økende ACN¹⁰-nummer for oljen. Ved å plote inn $\ln S^*$ mot ACN nummeret observerte de at det ble dannet en lineær sammenheng. Videre observerte forfatterne at alkoholtipe og mengde avgjorde hvor linjen krysset y-aksen. Figur 3-16 viser dette for blandinger av to alkoholer.

⁹ Optimal salinitet er her definert som midtpunktsaliniteten for trefase-området

¹⁰ ACN-nummer= antall karboner i oljen



Figur 3-16: Sammenheng mellom $\ln S^*$ og ACN for 2-butanol (merket SecC4) og isopentanol (merket IC5) i ulike blandinger og konsentrasjoner (i g per dl). Hentet fra [55].

Generelt kan sammenhengen skrives som en lineær kombinasjon der også andre faktorer som indikert i ligning 17 inngår. Korrelasjonen kan skrives for en anionisk surfaktant som følger:

$$0 = \ln S - kACN + \sigma - f(A) - a_T \Delta T \quad (17)$$

der:

S er saliniteten i vannfasen (wt% NaCl),

ACN er alkankarbontallet¹¹,

σ er en karakteristisk konstant for surfaktanten¹²,

$f(A)$ er en karakteristisk konstant for type og mengde cosurfaktantalkohol,

k og a_T er empiriske konstanter som avhenger av det aktuelle systemet, og

ΔT er aktuell temperatur minus en referansetemperatur (som normalt er 25 °C)

Når ligning 17 er lik null predikerer den at systemet er ved optimum og danner et trefase-system (gitt enkelte forutsetninger som for eksempel at systemet inneholder nok surfaktant). Når høyre side blir negativ indikerer dette et Winsor I-system, og er den positiv et Winsor II system. Winsor R ratio per definisjon lik en. Begge referer altså til et optimalt system definert som Winsor III. Fortegnene i ligning 17 forteller om hvilken påvirkning de ulike faktorene har, og hva som kan endres for å endre systemet mot Winsor III.

¹¹ Karakteristisk verdi for n-alkaner, kan bli substituert med EACN for andre (ikke aktuelt i denne oppgaven)

¹² Antyder surfaktantens affinitet for vann og oljefase. Denne øker med økende lengde på den hydrofobe halen

3.7.3 Generelt

Begge disse korrelasjonene kan brukes til å predikere hvilken vei et system må endres for å nå SP^* . Utfordringen er at de krever flere kjente konstanter og parametre for systemene som ønskes undersøkt. Dette gjør de tungvinte å bruke. Winsor R-ratio inneholder også termer som er vanskelige å gjøre målinger på. Dessuten forteller ingen av disse tilnærmingene forteller om størrelsen på SP^{*13} eller bredden på salinitetsvinduet for Winsor III faseoppførselen. Et annet interessant poeng er at begge tilnærmelsene gir mange kombinasjoner som tilfredsstiller ligningene, og dermed skal gi Winsor III-oppførsel. Dette betyr likevel ikke at alle disse løsningene er likeverdige, og dette omtales i neste avsnitt.

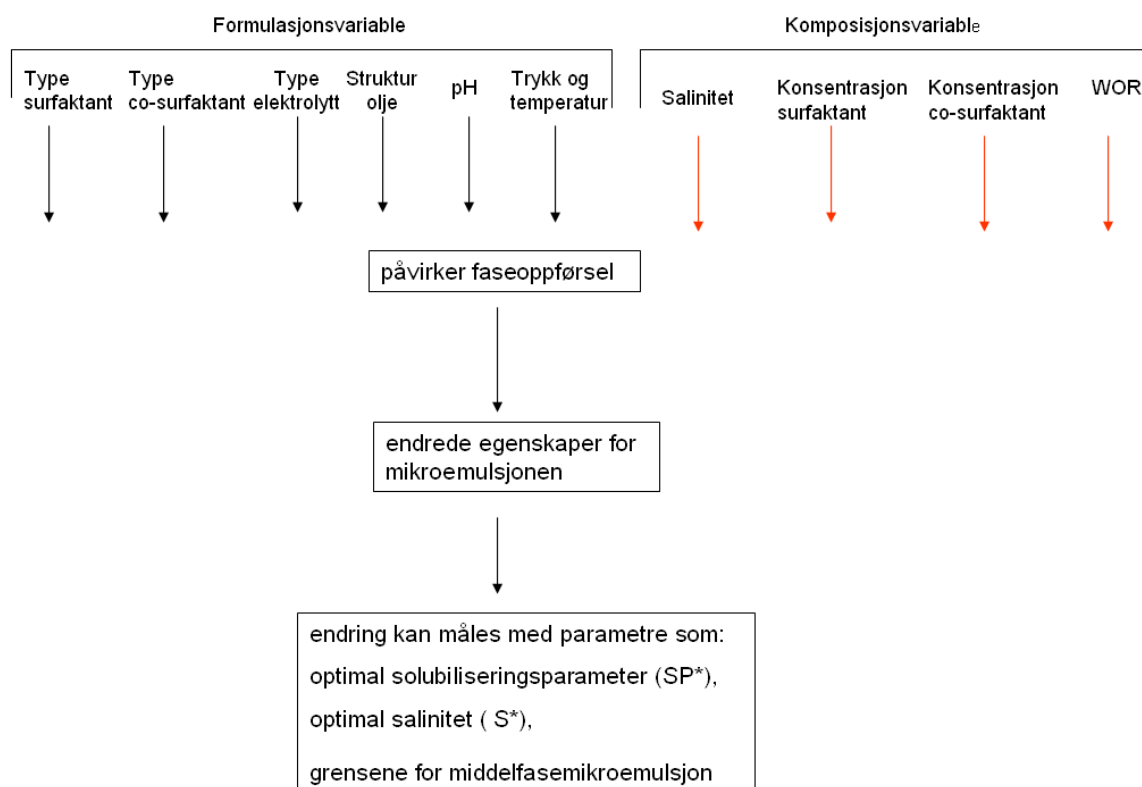
4 Optimal formulering av mikroemulsjoner

4.1 Generelle betraktninger om hvordan optimalisere mikroemulsjoner

En vellykket optimeringsstrategi vil være avhengig av klare mål for optimeringen.

Utfordringen vil være til å utføre endringer som gjør at systemet får disse egenskapene. Mulige måter å endre et system på er vist i

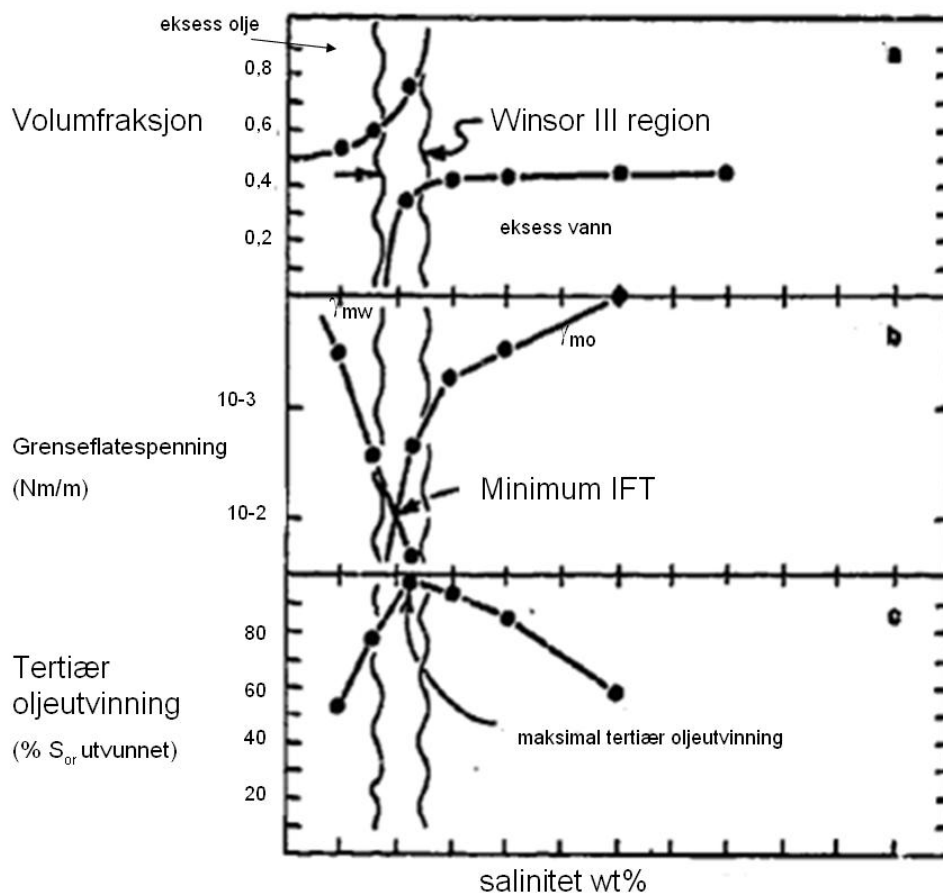
Figur 4-1. De variablene som er endret i denne oppgaven, er markert med rødt pil i figuren.



Figur 4-1: Oversikt som viser ulike måter å endre et system på. I denne oppgaven er variablene med røde piler endret.

4.2 Optimaliserte systemer

For mikroemulsjoner kan det være flere responser som vil være aktuelle å evaluere et systemet etter. Utover på 70-tallet oppdaget man at mikroemulsjoner av Winsor type III utviser egenskaper som vil være gunstige i EOR-sammenheng. Flere av egenskaper har et ekstrempunkt, altså et minimum eller maksimum, som sammenfaller med optimal salinitet, S^* . Spesielt de svært lave grenseflatespenningene som systemene genererer, ble betraktet som interessante. Figur 4-2 viser en slik sammenheng mellom oljeutvinning, grenseflatespenning og faseoppførsel.



Figur 4-2: Oversikt over fasevolumer(a), grenseflatespenning(b) og oljeutvinning(c). Modifisert etter [57].

Figur 4-2 illustrerer at utvinningsgraden er høyest omtrent midt i Winsor III-området (tilnærmet optimal salinitet). I litteraturen finnes det en rekke undersøkelser og artikler som antyder at slike systemer vil være de beste for økt oljeutvinning[1, 4, 14, 29, 34, 41, 58-61]. Et optimalt system dermed betraktes som et system i Winsor III-området ved optimal salinitet. Videre gir Huh-relasjonen at SP^* er negativt korrelert med den optimale grenseflatespenningen. Dermed er en høyest mulig SP^* å foretrekke. Kvaliteten til disse systemene omtales i neste avsnitt.

Ved surfaktantflømming har det alltid vært en utfordring å opprettholde systemet i salinitetsområdet som gir lave grenseflatespenninger ($<10^{-3}$ mN/m). Dette fordi væsken som flømmer gjennom reservoaret stadig vil påvirkes av ulike faktorer. I praksis vil for eksempel optimal salinitet endre seg gjennom flømmingen[26, 59, 61], på bakgrunn av kontakt med reservoarvæsker, adsorpsjon av ioner etc. Et system som viser lave grenseflatespenninger over et bredt salinitetsintervall vil dermed kunne være å foretrekke, da det vil være mer robust til å tåle nevnte påvirkninger[61].

Ulike systemer vil ha ulik optimal salinitet, S^* . Hva som er optimalt, vil avgjøres av det enkelte reservoar, og metoden man benytter til surfaktantflømming[26]. En mulighet er for eksempel å designe mikroemulsjonssystemet slik at S^* sammenfaller med formasjonssaliniteten, og bruke injeksjonsvann med tilsvarende salinitet[26]. Uansett metode vil det som nevnt skje endringer for systemet underveis i prosessen. God kjennskap til hvordan S^* forandrer seg med ulike påvirkninger vil dermed være viktig for å kunne oppnå et godt resultat.

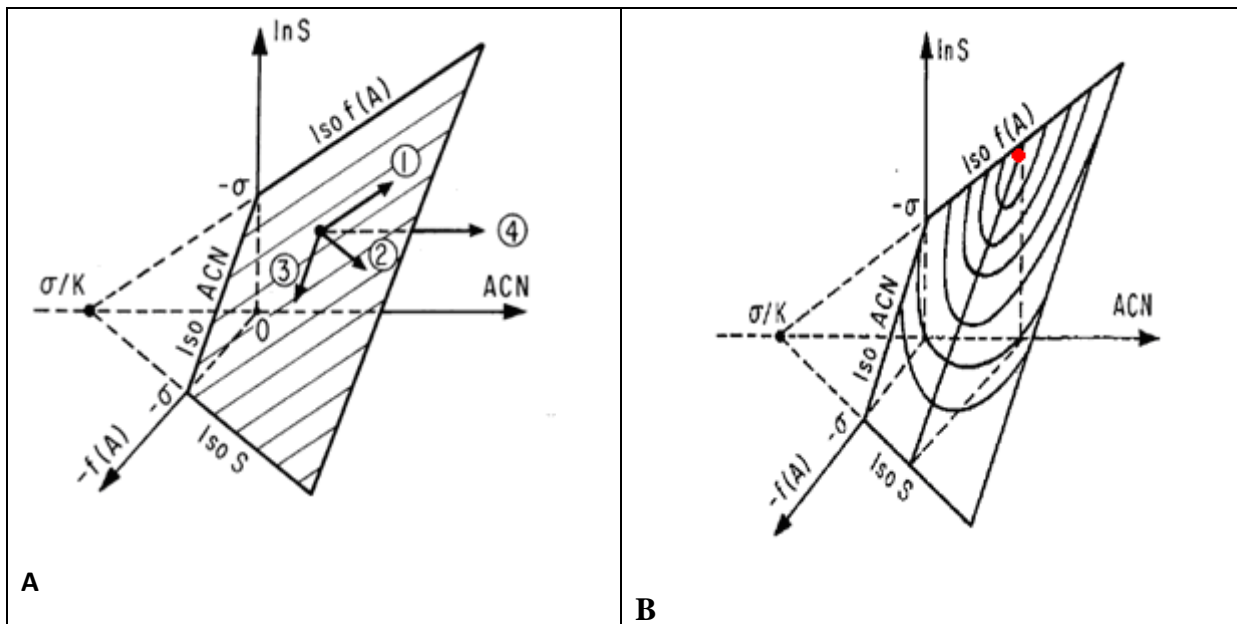
Tidlig innstilling av likevekt for fasene, samt at systemet ikke danner høyviskøse faser som kan plugge bergarten, er begge andre egenskaper som det er naturlig å ta med i en betraktning av optimering system. Det samme vil retensjon av surfaktant.

4.2.1 Kvaliteten et system

Som nevnt tidligere, vil både Winsor R-ratio og SAD-indeksen gi uendelig mange kombinasjoner for å variere ligningene slik at de gir et Winsor III-system, altså ved en R-ratio på 1 eller SAD-indeks på 0. Flere studier antyder likevel at ikke alle løsningene er likeverdige, og de viser seg å ha ulike egenskaper [29, 34-35, 43, 62]. En interessant tilnærming til dette spørsmålet er presentert av Bourrell et al. [43]. De tar utgangspunkt i SAD-indeksen, på en forenklet form som vist i ligning 18:

$$0 = \ln S - kACN - f(A) \quad (18)$$

Se ligning 17 for forklaring av begreper. Setter man opp ligning 18 grafisk vil man få et plan utspent av $\ln S^*$, ACN og $f(A)$. Alle punktene som ligger på planet er i Winsor III-området og er per definisjon optimale. Dette er vist i Figur 4-3 A. For hvert punkt vil det være mulig å gjøre en måling av en eller flere variable, som for eksempel av grenseflatespenning. Et slikt punkt kan illustres som vektor fire i figuren. Tilsvarende kan en for eksempel endre konsentrasjonen av cosurfaktant (og eventuelt salinitet), og da få et nytt punkt (og en vektor parallell til vektor 4). Om man gjør målinger for grenseflatespenningen i en rekke punkter på planet, kan en bruke disse til å lage et konturplott for grenseflatespenningen. Dette er vist i Figur 4-3 B. De ulike punktene på planet viser seg ikke å gi samme verdier, og det globale minimumet med hensyn på grenseflatespenning finnes i $(\ln 2,8, 10, 0)$ og er merket med rødt. Forfatterne konkluderer med at det å konstruere et system som viser tre-faseoppførsel (WIII) ikke er nok for sikre effektiv oljeutvinning. Videre skriver de at noen formuleringer vil være å foretrekke framfor andre, på grunn av at de viser bedre egenskaper.



Figur 4-3: A: Det optimale planet utspendt av $\ln S$, ACN , $f(A)$. Vektor 1,2,3 ligger på planet, mens vektor 4 skjærer det. Alle punktene på planet er funnet med fasestudier, og representerer et WIII system. Figur B viser et konturplott for grenseflatespenningen plottet på planet. Det røde punktet markerer det globale minimumet. Begge figurene er hentet fra [43].

Tilsvarende kunne en gjort målinger på andre variable, som størrelsen på trefaseområdet ($strSal$). Ved en optimering må en uansett ta hensyn til flere variabler, og ofte vil en måtte inngå kompromisser.

Det bør også nevnes at det finnes eksempler der andre typer faseoppførseler enn Winsor III har blitt foretrukket for surfaktantflømming. Eksempelvis har systemer av Winsor type I noen tilfeller vist seg å gi lave nok grenseflatespenninger til at høy oljeutvinning er observert [39]. En stor fordel med dette er at surfaktantretensjonen har vist seg mindre her enn med bruk av Winsor III-systemer. Denne type system er også benyttet i lav-salinitets surfaktantflømming [39].

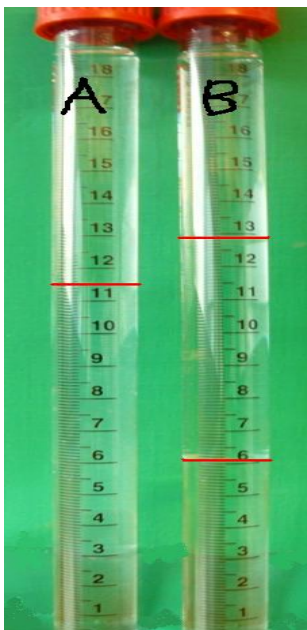
4.3 Skanning av systemer

Uanhengig hva en velger å betrakte som optimalt vil en måtte kartlegge faseoppførselen eksperimentelt. Den mest brukte metoden til dette er å utføre en univariat skanning. Med dette menes at systemet holdes konstant, med unntak av en systematisk endring for en variabel som medfører faseendring. Som nevnt er det vanligste å utføre en salinitetsskanning [26]. Det vil også være mulig å endre et system med andre variabler, som WOR, oljetype eller temperatur. I denne oppgaven defineres et system til å være en sammensetning som holdes konstant, men unntak av salinitet. Endres for eksempel mengde av cosurfaktant eller type olje vil dette medføre et nytt system.

4.4 Evaluering av mikroemulsjoner basert på SP^*

Ulike systemer må sammenlignes ved like betingelser[35], for eksempel ved deres SP^* . Som nevnt vil dette kunne være en raskere måte for å undersøke grenseflatespenningen. Dette betyr at SP^* må finnes for hvert system, og dette kan eksempelvis gjøres ved å gjøre en salinitetsskanning. I

Figur 4-4 er to prøveglass, A og B, avbildet. Disse har et identisk innhold (inkludert salinitet), med unntak av mengde cosurfaktant. Hvilken av disse systemene som har høyest SP^* er umulig å avgjøre ut fra disse prøveglassene. Som figuren illustrerer viser prøveglass A Winsor I faseoppførsel, mens prøveglass B viser Winsor III. Endres saliniteten vil faseoppførselen forandre totalt. For å avgjøre hvilken mengde av cosurfaktant som gir høyest SP^* må det utføres en saltskanning for begge systemene. For å evaluere et system basert på SP^* holder det dermed ikke med kun et prøveglass, men en hel serie må til.



Figur 4-4: To ulike prøveglass, A og B, med identisk innhold foruten mengde cosurfaktant. De røde strekene illustrerer faseoverganger.

5 Multivariat dataanalyse

5.1 Introduksjon og funn i litteraturen

Til å planlegge og tolke forsøkene i denne oppgaven er det benyttet flere multivariate metoder. I de følgende delkapitlene beskrives teorien til disse metodene kort.

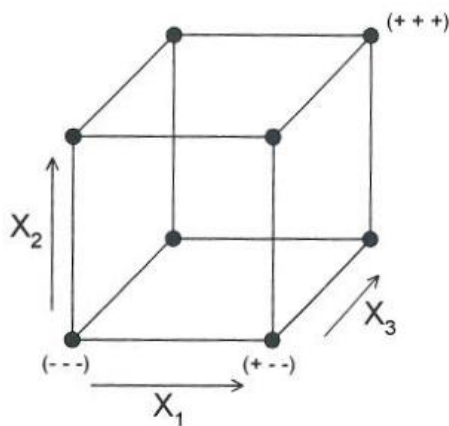
5.2 Eksperimentell design

Eksperimentell design er en multivariat metode for å planlegge og analysere en serie med forsøk. Den gir muligheter til å forandre flere variabler samtidig mellom hvert forsøk. Fordelene med metoden er flere:

- Metoden studerer systematisk hele rommet som undersøkes.
- Individuelle effekter samt interaksjonseffekter kan studeres uavhengig av hverandre. Sistnevnte vil være vanskelige å oppdage med en univariat fremgangsmåte.
- Metoden gir en modell som kan predikere utfall av nye eksperimenter.
- Antall eksperimenter som må utføres vil vites på forhånd.
- Signifikante effekter kan skilles fra tilfeldige variasjoner

Hver variabel studeres på noen få nivåer, normalt to. Det er svært viktig at verdiene som velges, er i et fornuftig intervall. Velges intervallet for stort, vil resultatene bli usikre. Velges intervallet for lite, kan naturlig variasjon i responsen overskygge responsendringer som skyldes endringer i variablene. Videre vil gyldigheten for modellen bli snever. Generelt kan et fullt faktorielt design med k variabler beskrives som et 2^k -design. Tre variabler vil da gi $2^3 = 8$ forsøk. Dermed vil en økning i antall variabler eller nivåer medføre en vesentlig økning i antall forsøk som må utføres¹⁴, og bør derfor tilstrebes å holdes lave. Figur 5-1 viser en fremstilling av en 2^3 fullt faktorielt design, og Tabell 5-1 viser en fremstilling av forsøksoppsettet. For hver variabel representerer "-" lav verdi, og "+" høy verdi. Alle kombinasjoner av nivåene er representert. Forsøk nummer ni representerer et senterpunktforsøk. Det representerer middelverdien av "høy" og "lav" verdiene, og er gjengitt med "0" i figuren. Grafisk vil dette forsøket plassere seg midt i kubens i Figur 5-1, og gi informasjon om responsene er lineære av natur. I en design vil det kunne være flere responser knyttet til forsøkene.

¹⁴ For eksempel: To nivåer og fire variabler: $2^4=64$ forsøk
Tre nivåer og tre variabler: $3^3=27$ forsøk



Figur 5-1: Grafisk oversikt over rommet til en 2^3 fullt faktoriell design. Hvert punkt tilsvarer et forsøk, totalt åtte.

Tabell 5-1: Oversikt over forsøksoppsett ved et 2^3 fullt faktoriell design. X står for variabel, og "-" og "+" representerer nivået variabelen undersøkes på. Se teksten for ytterligere forklaring.

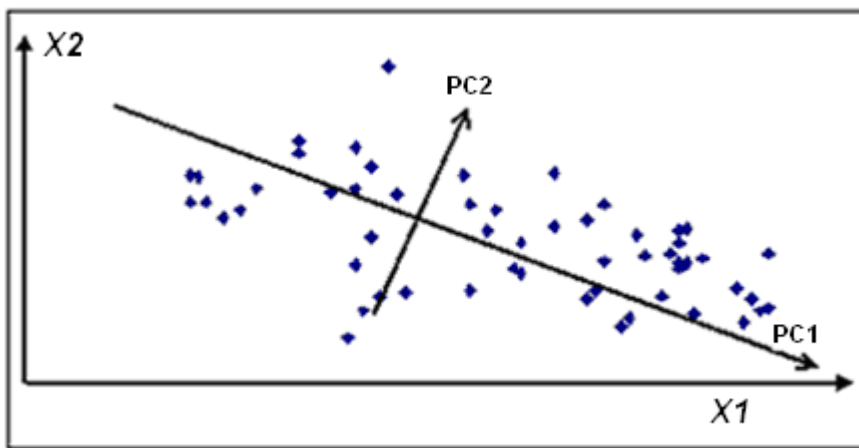
Forsøk	X1	X2	X3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0

For en dypere teoretisk fremstilling av emnet vises det til Esbensen et al. [63].

5.3 Prinsipalkomponentanalyse (PCA)

I en forsøksserie bestående av n-antall forsøk, vil hvert forsøk være opphavet til et objekt. Videre vil hvert av disse forsøkene kunne beskrives med m-antall målinger(variabler). Sammen vil de representere *et punkt* i et M dimensjonalt rom.

Ulike variabler i et datasett vil ofte være korrelerte. Dette kalles også for kolinearitet, som vil si at de i stor grad inneholder samme informasjon. Prinsipal komponent analyse er en metode som omdanner dataene til en lavere dimensjon uten kolinearitet. Dette gjør det mulig å uttrykke all systematisk informasjon i et lite antall underliggende latente variabler, som er lineærkombinasjoner av de målte variablene. En vanlig type latent variabel er prinsipalkomponenter, som beskriver den systematiske variasjonen i datamaterialet med så få latente variabler som mulig. Den første prinsipalkomponenten (PC1) vil plasseres i en retning der den forklarer mest mulig av variansen. Prinsipalkomponent nummer to (PC2) regnes ut og plasseres ortogonalt på PC1 i den retningen der den forklarer mest mulig av den gjenværende variansen. Slik kan man fortsette med ytterligere prinsipalkomponenter. Ofte viser det seg at man kan gå fra et stort antall målte variabler, til noen få prinsipal komponenter uten å uten å miste betydelig informasjon. Dette betyr at det er mulig å representere datamaterialet i et nytt koordinatsystem med langt færre dimensjoner enn det opprinnelig rådataene bestod av.



Figur 5-2: Illustrativ figur som viser hvordan to prinsipalkomponenter orienterer seg for et datasett med 57 objekter og to variabler.

Prinsipalkomponenten består av en skårvektor og en ladningsvektor. Skårvektoren representerer koordinatverdiene for de enkelte prøvene på hver enkelt prinsipalkomponent. Tilsvarende vil ladningsvektoren representere retningen til prinsipalkomponenten i variabelrommet. Normalt vil man plote de to første prinsipalkomponentene mot hverandre, og danne et skår- eller ladningsplott. I tillegg vil man kunne sammenstille de to i et biplot. Plottene kan tolkes på grunnlag av vinkler og avstander.

PCA er et verktøy som kan være svært nyttig til representasjon og tolking av data. En av styrkene til metoden er at den forenkler antall dimensjoner, noe som gir muligheter for en enkel grafisk 2-d-fremstilling av hovedtrendene i datasettet. På grunnlag av at variansen er maksimert, vil disse plottene inneholde så mye informasjon som mulig og kunne være svært informative. Dette gjør at det vil være lettere å finne strukturer, relasjoner, likheter og forskjeller i datasettet. I denne oppgaven er prinsipalkomponentanalyse benyttet som et verktøy for på en enkel måte få frem informasjonsinnholdet i dataene.

For en matematisk gjennomgang av metoden vises det til andre kilder som Isaksen og Næs [64] samt Esbensen et al. [63].

5.4 Klyngeanalyse

Ved klyngeanalyse er målet å gruppere objekter i grupperinger med lignende egenskaper. For å gjøre dette må det settes opp en matematisk relasjon, et dissimilaritetsmål, mellom objektene. Dette kan for eksempel gjøres ved å bruke det euklidske avstandsmålet, eller andre metoder[65]. Avstandene kan være basert på flere dimensjoner. På denne måten blir dissimilariteten mellom to objekter et mål på ulikheten mellom dem.

Det finnes en rekke ulike klassifiseringsmetoder, og her brukes en agglomerativ hierarkisk metode med gjennomsnittlig gruppeavstand. Algoritmen danner en forgrenet trestruktur som kalles et dendrogram. Likheten (eller slektskapforholdet) representeres av homogene klynger. Videre danner algoritmen en suksessiv utvidelse av gruppetilhørighet. Dermed fås en oppdeling i klynger, som vil være delvis bestemt av vilkårene en gir for at to objekter skal kunne klassifiseres som like. Her er strategien "fjerneste nabo" valgt, og en maksimal avstand satt for at de skal høre til samme klynge.

For en dypere teoretisk gjennomgang vises det til Ugland og Massart [66].

6 Resultater fasestudier og tetthetsmålinger

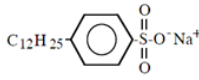
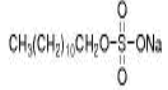
6.1 Eksperimentelt arbeid og metode

I følgende delkapittel gis eksperimentelle prosedyrer benyttet i oppgaven.

6.1.1 Kjemikalier

Tabell 6-1 gir en oversikt over surfaktanter som er benyttet i oppgaven.

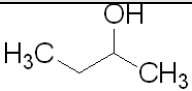
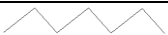
Tabell 6-1: Oversikt over surfaktanter studert eksperimentelt, samt surfaktanter brukt i systemer hentet fra litteraturen.

Nr	Forkortelse	Fullstendig navn	Produsent	Renhet	Molekyl vekt [g/mol]	Strukturformel
1	SDBS	Natriumdodecylbenzen sulfonat	Sigma Aldrich	Technical grade	348,49	
			Fluka	>80%		
			Sigma	>80%		
2*	SDS	Natriumdodecylsulfat	BDH Biochemical	>99,5 %	288,28	
3*	RL-3353		Norsk Hydro	47,2 % (resten regnet som vann)		Opgitt til å være en alkyl-aryl sulfonat ¹⁵

*= eksperimentelle data for systemer med disse surfaktantene er hentet fra litteraturen og omtales 8.2

Tabell 6-2 gir en oversikt over cosurfaktanten og oljen brukt i oppgaven.

Tabell 6-2 Oversikt over cosurfaktanter

Type kjemikalie	Navn	Leverandør	Molekyl vekt [g/mol]	Strukturformel	Renhet	Tetthet [g/ml]
Cosurfaktant	2- butanol	<i>Sigma</i>	74,12		Technical grade	0,8
Olje	heptan	<i>Sigma</i>	100,2		Technical grade	0,69

NaCl er benyttet som elektrolytt, og produsert av Sigma Aldrich med renhet på >99,5 %. Destillert vann ble produsert lokalt på laboratoriet til CIPR.

6.1.2 Systemer i oppgaven

I Tabell 6-3 oppsummeres de ulike surfaktantsystemene som er studert eksperimentelt i denne oppgaven. Systemer hentet fra litteraturen vises i Tabell 6-4.

¹⁵ Da surfaktanten opprinnelig er brukt til forskning og ikke kommersiell tilgjengelig er dette all informasjonen som er funnet.

Tabell 6-3: Oversikt over systemer som er studert eksperimentelt.

System	Temperatur ¹⁶	Surfaktant (leverandør)	[wt%]	Co-surfaktant	[wt%]	Elektrolytt	[wt%]	Olje type	[wt%]	WOR (vekt)	Kommentar
13	romtemperatur	SDBS (Sigma Aldrich)	4,37	2-butanol	8,68	NaCl	50,72	Heptan	36,24	1,4	
15	romtemperatur	SDBS (Sigma Aldrich)	4,37	2-butanol	5,21	NaCl	52,72	Heptan	37,69	1,4	Redusert cosurfaktant med 40 % sammenlignet med system 13
21	romtemperatur	SDBS (Sigma Aldrich)	5,46	2-butanol	5,21	NaCl	52,11	Heptan	37,22	1,4	1:Redusert cosurfaktant med 40 % sammenlignet med system 13 2:Økt surfaktant med 25 % sammenlignet med system 13
4*	romtemperatur	SDBS (Sigma)	4,37	2-butanol/ butanon	8,68	NaCl	50,72	Heptan	36,24	1,4	Sigma som surfaktantleverandør Co surfaktant inneholder 1 % butanon
2*	romtemperatur	SDBS (Sigma)	5,46	2-butanol/ butanon	8,68	NaCl	49,62	Heptan	36,24	1,37	Cosurfaktant inneholder 1 % butanon. Økt surfaktant med 25 % sammenlignet med system 4
6*	romtemperatur	SDBS (Fluka)	4.37	2-butanol/ butanon	8.68	NaCl	50.72	Heptan	36.24	1.4	Fluka som produsent av surfaktant Cosurfaktant inneholder 1 % butanon
8*	romtemperatur	SDBS (Fluka)	5.46	2-butanol/ butanon	8.68	NaCl	49.62	Heptan	36.24	1.37	Økt surfaktant med 25 % sammenlignet med system 8

*se forklaring neste avsnitt

Tabell 6-4: Oversikt over systemer som er hentet fra litteraturen. Se under kommentar for kildehenvisning.

System	Temperatur	Surfaktant**	[wt%]	Co-surfaktant	[wt%]	Elektrolytt	[wt%]	Olje type	[wt%]	WOR	Kommentar
16	20	RL- 3353	2,5	2-butanol	2,5	NaCl	47,5	Heptan	47,5	1	Hentet fra Aarra [42]
19	20	SDS	2,5	1-butanol	2,5	KCl	47,5	Heptan	47,5	1	Hentet fra Aarra [42]
17	22	SDS	1,2	pentanol	1,8	NaCl	64	Pentan	32	1,5	Hentet fra Acosta [54]
18	20	SDS	2,5	1-butanol	5	NaCl	47,5	Heptan	47,5	1	Hentet fra Aarra [42]

** se Tabell 6-1 for forklaring

¹⁶ Romtemperatur varierte mellom 22,0 °C til 23,5 °C under laboratoriearbeidet.

Det ble dessverre oppdaget at cosurfaktanten som var benyttet i system 2, 4, 6 og 8, ikke tilfredstilte antatt renhet. En utført gaskromatografi viste at cosurfaktanten inneholdt 1 wt% butanon, samt spormengder av andre kjemikalier. Selv om det er små mengder forurensing, ser det ut til at det kan ha påvirket fasestudiene for disse systemene.

6.1.3 Salinitetsløsning

Innholdet av elektrolytt, saliniteten, uttrykt i vektprosent referer i hele denne oppgaven til vannfraksjonen. I denne oppgaven benyttes kun natriumklorid, NaCl. Ønsket salinitet i prøveglassene ble oppnådd på to måter:

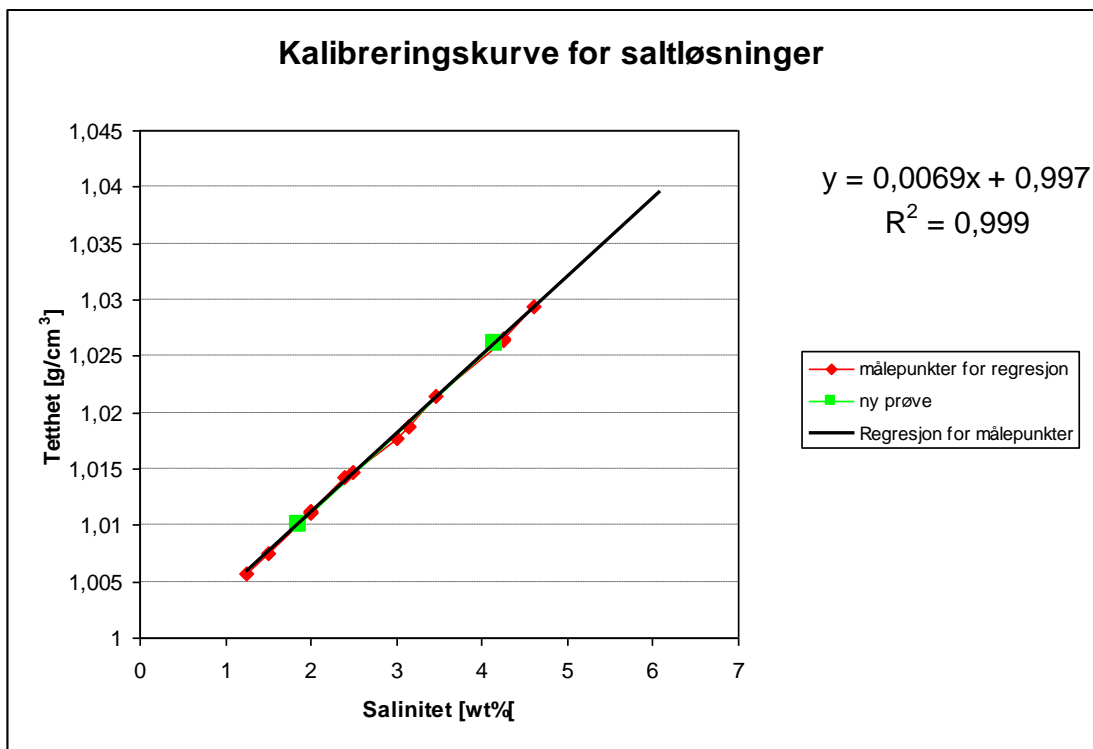
1. Enten med innveiling fra saltinitetsløsninger med en spesifikk salinitet. Disse var laget med å direkte veie inn NaCl og destillert vann.
2. Fortynning av standardløsninger. Disse var laget som under punkt en, men med en salinitet mellom 6 og 10 wt%, og totalvekt på ca 400 g. Uttak fra disse ble fortynnet til ønsket salinitet, enten direkte i prøveglasset, eller i 100 ml glasskolber. Denne metoden ble benyttet i de tilfeller en ønsket en spesifikk salinitet.

6.1.3.1 Feilkilder

Det er ingen indikasjoner på at de ulike metodene for å tillage saltløsninger hadde noen innvirkning på resultatene. På generelt grunnlag ble metode en foretrukket, på grunn av den har færre utveinger og dermed mindre usikkerhet.

For å kvalitetssjekke at de tillagede saltløsninger hadde angitt salinitet, ble tettheten målt for de fleste av disse. Tettheten vil øke lineært ved økende saltkonsentrasjon, og tetthetsmålingene danner dermed en rett linje om man plotter tetthet mot salinitet. 10 målinger ble brukt for å danne en kalibreringskurve, og lineær regresjon bli brukt for å tilpasse en linje gjennom punktene. Se Figur 6-1. Regresjonslinjen har en R^2 verdi på 0,999. Ved tillaging av nye saltløsninger ble tettheten av disse kontrollert mot kalibreringslinjen.

Dette ble gjort for redusere muligheten for feil. Da noen av måleseriene bare har et fåtall punkter var det essensielt at disse har riktig salinitet.



Figur 6-1: De røde punktene danner datamaterialet for regresjonskurven som er vist i svart. På figuren er to nye saltløsninger testet, disse er markert med grønne punkter. Begge ligger på kurven, og er dermed antatt å ha riktig salinitet. Se ellers teksten for ytterligere forklaring.

6.1.4 Tillaging av prøveglass:

6.1.4.1 Omregning for måleglass

Prøveglass levert av Shell er benyttet for alle fasestudieforsøkene. Glassene er gradert med en måleskala i centimeter på utsiden av glasset. Det ble utført flere kalibreringsforsøk for å kunne regne om fra avleste måleenheter til volum. Et kjent volum destillert vann ble pipettert ut, og overført til et prøveglass, og forholdet mellom måleenheter og ml ble funnet. Hvert prøveglass har et volum i bunn en av glasset som ikke måleskalaen dekker. Volumet av dette er funnet på tilsvarende måte. I utregningene brukes gjennomsnittlige verdier funnet ved å utføre en rekke målinger. Tabell 6-5 gir de gjennomsnittlige verdiene, og noen andre egenskaper for glassene som er benyttet. Det bemerkes at usikkerheten for volumberegningene. Bakgrunnen til dette er at glassene har en diameter med relativ stor variasjon. Dette vil være den største kilden til usikkerhet i fasestudiene, da utveiingene har en usikkerhet på høyst $\pm 0,01$ g.

Tabell 6-5: Egenskaper for måleglassene benyttet.

Hva	Forklaring
Produsent	Shell
Lukkemekanisme	Skrukork med plastkappe
Totalt volum	ca 22,5 ml
Volum av bunn (før måleskalastart)	$0,495 \pm 0,05$ ml
Volum for en måleenhet	$1,15 \pm 0,05$ ml

6.1.4.2 Tillaging

Hvert prøveglass på laget på følgende måte:

- Saltløsning ble tilsatt til ønsket vekt.
- Surfaktant ble veid ut og overført til prøveglasset.
- Ønsket vekt cosurfaktant ble tilsatt prøveglass.
- Prøveglass ble ristet i to minutter, eller inntil all surfaktanten var visuelt løst opp. Etter ytterligere fem minutter ble høyde av løsning avlest.
- Olje ble tilsatt til ønsket vekt.
- Prøveglasset ble ristet i minst tre minutter, og deretter satt tilside.
- Høyden på de ulike fasene i måleglasset ble avlest første gang etter omtrent 48 timer.
- Andre avlesning skjedde deretter etter omtrent nye 48 timer. Om det ikke ble observert endring mellom de to avlesningene ble det antatt at systemet hadde nådd likevekt. Ved noen få tilfeller ble det observert endring mellom første og andre avlesning, og det ble da gjort ytterligere avlesninger til systemet ikke viste endring lenger.

De avleste verdiene ble ført inn i et regneark, og aktuelle beregninger ble utført.

6.1.4.3 Feilkilder

I de tilfeller da det ikke ble gjort uttak av faser til tetthetsmålinger eller andre målinger etter at likevekt var antatt, ble prøveglassene stående til observasjon over en lengre periode. I de lengste opptil seks måneder. De fleste av disse glassene ble også lagt horisontalt i noen uker for å lage grenseflaten mellom fasene så stor som mulig. Systemene som ble undersøkt viste liten eller ingen grad av endring i volum etter de første 48 timer, med noen få unntak for svært lave eller høye salt konsentrasjoner. Disse er kommentert under resultatdelen. Det ble også gjort forsøk der innholdet i prøveglasset ble rørt med magnetrører i en uke, samt tillaging i en 250 ml målesylinder. Ingen av disse metodene medførte endring i fasevolumer sammenlignet med fremgangsmåte beskrevet i 6.1.4.2.



Figur 6-2: Figuren viser en skanning av et system med økende salinitet. De røde strekene marker faseoverganger. Systemet endrer faseoppførsel fra Winsor I til Winsor III til Winsor II fra venstre til høyre.

6.1.5 Utregning av solubiliseringssparameterverdier

Som nevnt under 3.5.3 kan det være en utfordring å fordele cosurfaktanten mellom vann- og oljefasen. 2-butanol, som er brukt her, vil ha en tilnærmet lik affinitet for både olje og vann. Dette gjør at 2-butanol i denne oppgaven distribuert likt mellom de to fasene[2]. Dette gir for SP_W :

$$SP_W = \frac{V_M^W}{V_S} = \frac{\left(V_W + V_{ALC} * \frac{V_w}{V_w + V_o} \right) - V_E^W}{V_S} \quad (19)$$

der:

V_M^W = volum av vann i mikroemulsjonen,

V_S =volum av tilsatt surfaktant,

V_W = volum av tilsatt saltløsning,

V_o = volum av tilsatt olje,

V_{ALC} = volum av tilsatt alkohol, og

V_E^W = volum over eksess vann.

Og tilsvarende for SPo:

$$SPo = \frac{V_M^o}{V_S} = \frac{\left(V_o + V_{ALC} * \frac{V_w}{V_w + V_o} \right) - V_E^o}{V_S} \quad (20)$$

V_M^o = volum av olje i mikroemulsjonen,

V_s =volum av tilsatt surfaktant,

V_w = volum av tilsatt saltløsning,

V_o = volum av tilsatt olje,

V_{ALC} = volum av tilsatt alkohol, og

V_E^o = volum over eksess olje

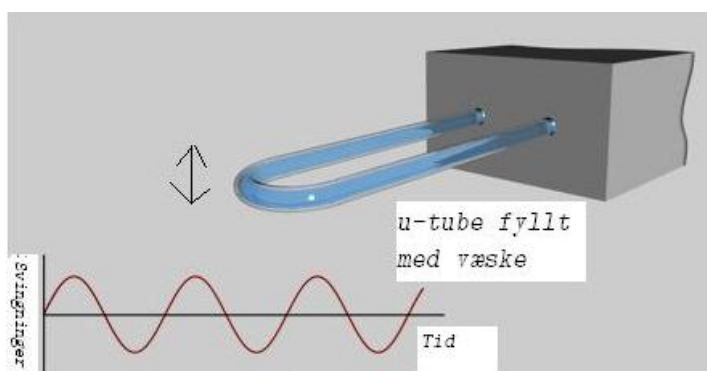
6.1.6 Tetthet

I denne oppgaven er det utført tetthetsmålinger for mikroemulsjonssystemer, både for eksess vannfase, mikroemulsjonsfasen og eksess oljefase.

6.1.6.1 Densimeter og oppsett

Tetthetsmålingene er utført med et densimeter av typen Anton Paar DMA60, tilkoblet en målecelle av typen Anton Paar DMA 602.

Metoden baserer seg på å måle perioden til oscillasjonen av et u-formet hult rør (u-tube). Figur 6-3 viser en oversikt over en u-tube fylt med væske. U-tuben vil oscillere med sin karakteristiske frekvens, og denne vil kunne korreleres med tettheten til væsken. For å gjøre dette må apparatet kalibreres.



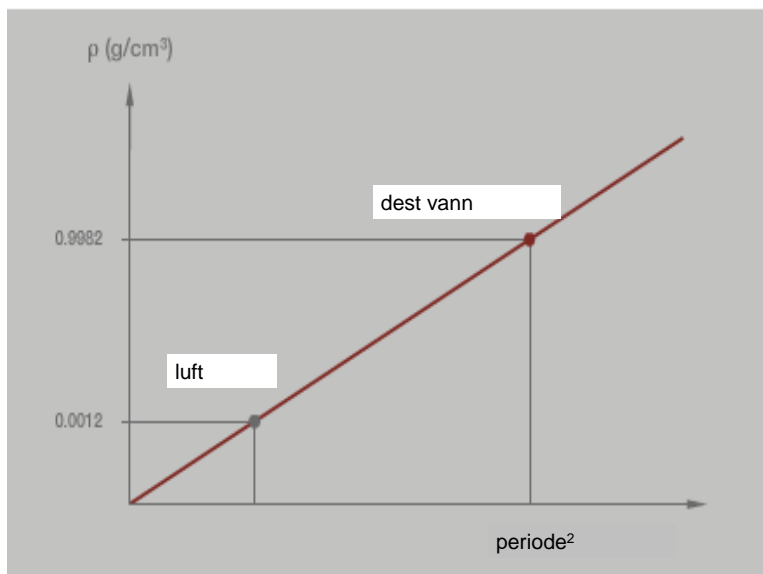
Figur 6-3: Illustrativ oversikt over en oscillerende u-tube fylt med væske, samt svingningene som registres. Deler av figuren er hentet fra [67].

P-verdien for apparatet angir svingninger per syklus, og kan velges mellom 100- 5000 for apparatet.

Densimeteret er koblet til et vannbad for temperaturregulering. Vann fra vannbadet sirkulerer rundt området ved målecellen, som er fylt med en gass med høy termisk ledenevne. Det antas derfor at temperaturen for væsken i u-tuben og vannbadet er tilnærmet lik.

6.1.6.2 Prinsipp og kalibrering

For å kalibrere og finne apparatkonstanten måles periodetallet til to rene standarder med kjent tetthet, oftest destillert vann og luft. Sammenhengen illustreres i Figur 6-4.



Figur 6-4: Sammenheng mellom tetthet og periode for tetthetsmålinger. Modifisert etter [67].

Tetthetsdifferansen mellom to prøver er gitt ved ligning 21:

$$\rho - \rho^* = A(T^2 - T^{*2}) \quad (21)$$

Der: ρ = tettheten til fluidet [g/cm³],
 ρ^* = tettheten til rent løsemiddel, her luft [g/cm³]
 A = apparatkonstanten,
 T = perioden til fluid, og
 T^* = perioden til rent løsemiddel, her vann.

Apparatkonstanten A kan fra ligning 21 beregnes. Tettheten til rent vann ved 25°C er 0,997048 g/cm³[68], og tettheten til luft ved gitte betingelser er gitt ved ligning 22:

$$\rho_{\text{luft}} = 0,46464 \cdot \frac{B - 0,08987F}{T} \cdot 10^{-3} \quad (22)$$

der:

B = lufttrykket i mmHg,
 F = relativ fuktighet i %, og
 T = temperaturen i Kelvin.

Når apparatkonstanten er kjent er apparatet kalibrert, og fluidet i ligning 21 kan byttes om den aktuelle prøven, og ligningen løses med hensyn på dens tetthet.

6.1.6.3 Eksperimentelt

Instrumentet ble kalibrert. Alle målingene ble utført med 25 °C. P verdi ble valgt til 100. Den aktuelle fasen fra måleglasset ble pipettert ut i et 10 ml stort glass, og derifra overført til en 3 ml steril plastsprøyte. Luft ble fjernet fra sprøyten, og en doseringsskrue ble brukt for å overføre løsningen forsiktig til tetthetsapparatet. Målingen ble avlest når periodetallet ikke varierte mer enn ± 10 i åttende siffer over flere perioder, normalt ca etter fem minutter. Tettheten ble beregnet i et regneark.

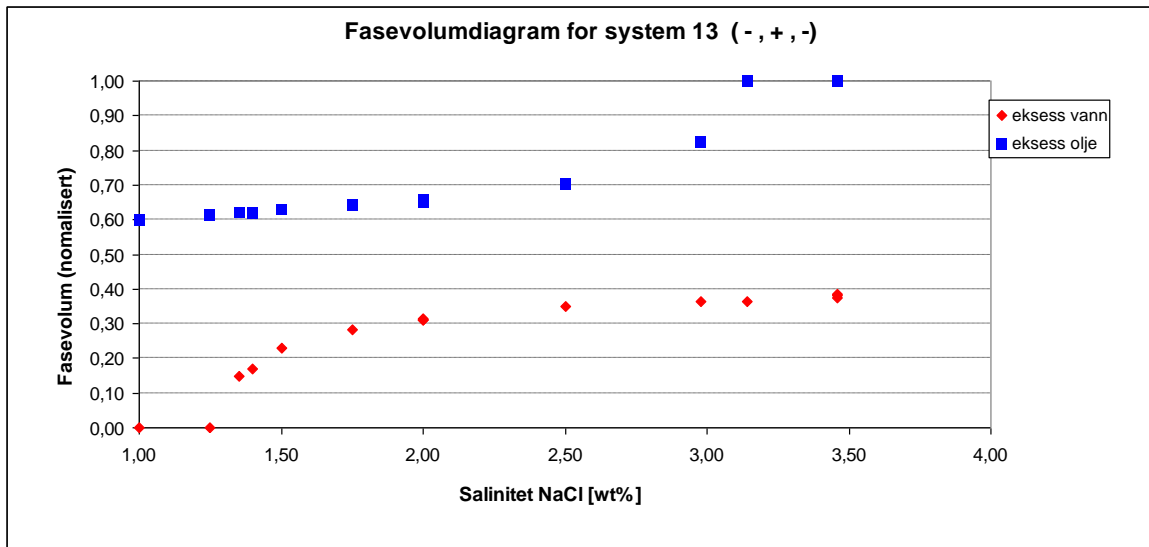
Mellom hver prøve ble tetthetsapparat skyldt flere ganger med destillert vann, samt etanol til slutt. Apparat ble deretter spylt med trykkluft. Apparat ble kalibrert på nytt for hver femte måling.

6.1.6.4 Feilkilder

Hvis det injiserte volumet inneholder en eller flere luftbobler kan det medføre feil i målingene. Dette ble normalt oppdaget ved at målingene aldri stabiliserte seg. Temperaturen i vannbadet har en oppgitt usikkerhet på $\pm 1 \times 10^{-3}$ °C. Ved å sammenligne parallelle målinger av samme prøve ble feilkilden i tetthet estimert til å være $\pm 5 \times 10^{-5}$ g/cm³.

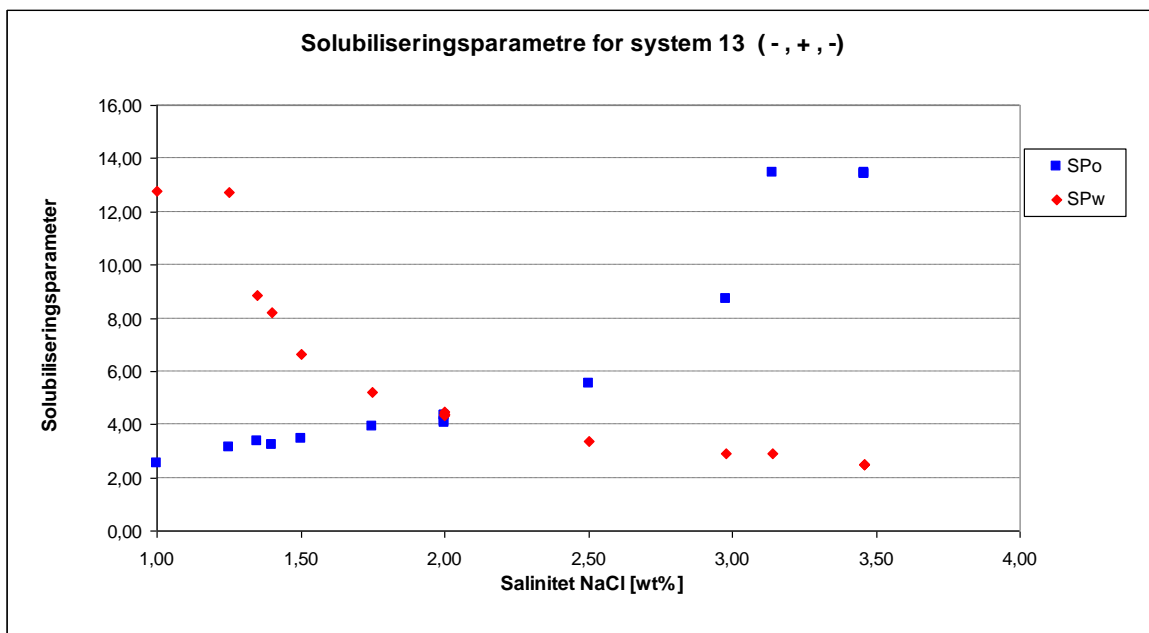
6.2 Resultater og diskusjon for fasestudier

Figur 6-5 viser fasevolumdiagram for system 13.



Figur 6-5: Fasevolumdiagram for system 13.

Figur 6-6 viser solubiliseringparametre for system 13.



Figur 6-6: Solubiliseringparametre for system 13.

Disse to figurene er representative for resten av systemene. Det som skiller de ulike systemene fra hverandre er størrelsen på WILL området, krysningspunktet for SPo og SPw punktene (SP*) og optimal salinitet (S*). Fullstendige figurer er gjengitt i vedlegg 1 for alle systemene undersøkt eksperimentelt. Usikkerheten i SP* og S* avlesningene antas å være $\pm 0,05$. Både for grenseovergangen og for andre parametre vil usikkerheten påvirkes av antall målinger.

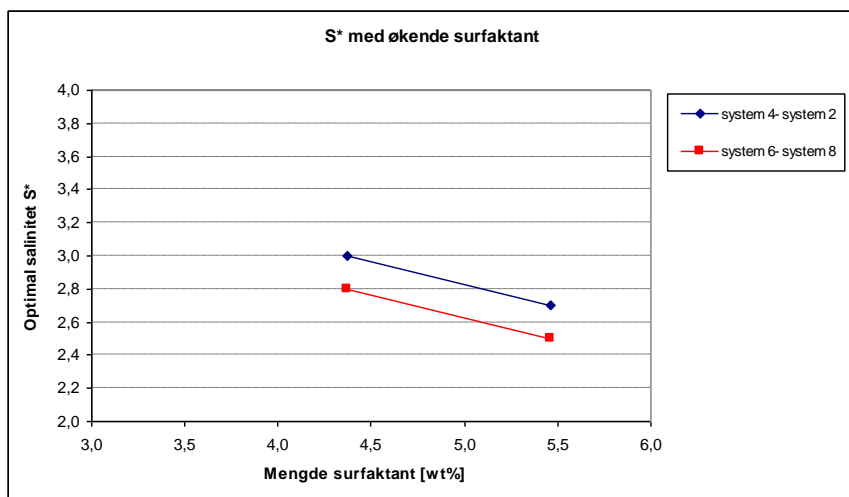
Alle de studerte systemene viser forventet faseoppførsel med endret salinitet. Denne faseoppførselen er svært godt dokumentert i litteraturen[5]. Ved lave saliniteter ses Winsor I systemer, og økende salinitet medfører fasendring til Winsor III og videre Winsor II oppførsel. For hvert system er salinitetsgrensene for faseoverganger samt fasevolumer målt. Disse er blitt brukt til å regne ut den optimale saolubileringsparameteren(SP*), optimal salinitet (S*), midtpunktsaliniteten (ber S*), størrelsen på saltvinduet(str Sal) / berS*. Tabell 6-6 gir en oversikt over resultatene. Det viser for øvrig til: Tabell 6-3: Oversikt over systemer som er studert eksperimentelt.

Tabell 6-6 Oppsummering av egenskaper for systemene i datamaterialet som er studert eksperimentelt.

Salinitetsgrenser								
System	nedre [wt%]	øvre [wt%]	str sal	SP*	S* [wt%]	Areal Will område	ber S*	strSal/ ber S*
13	1,30	3,06	1,76	4,30	2,00	0,70	0,81	2,18
15	2,10	4,41	2,31	4,65	2,94	1,93	0,71	3,26
21	1,95	4,18	2,23	4,79	2,74	1,75	0,73	3,07
2	1,65	4,40	2,75	3,80	2,70	1,52	0,91	3,03
4	1,85	4,70	2,85	4,00	3,00	1,10	0,87	3,28
6	1,60	4,10	2,50	4,10	2,80	1,12	0,88	2,85
8	1,55	3,73	2,18	4,20	2,50	1,24	0,83	2,64

Alle solubileringsparameterkurvene har relativt lik form, og er relativt symmetriske som er forventet for systemer som dette tilnærmet lik WOR.

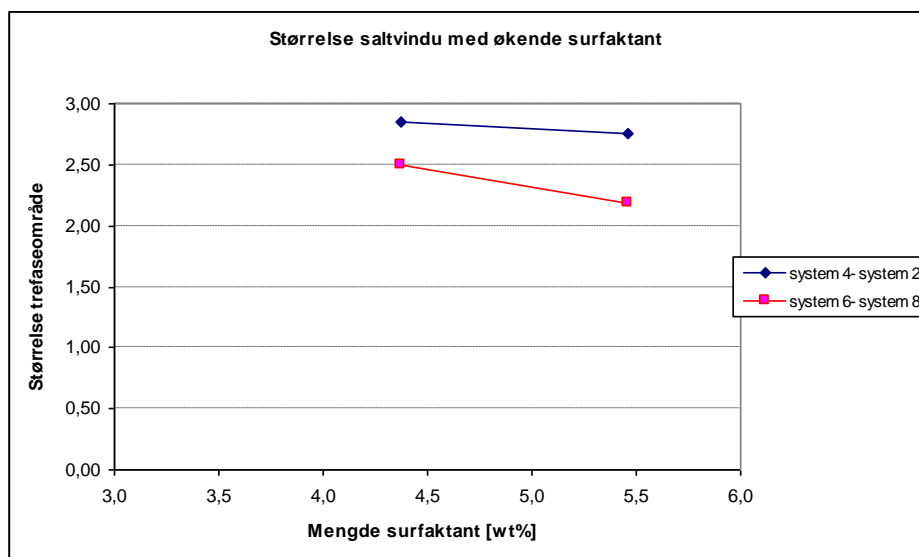
Ut fra tabellen er det mulig å trekke noen univariate antydninger. System 21 har høyest SP* med 4,79, og system nest høyest med 4,65. Begge disse systemene har redusert cosurfaktantinnhold i forhold til de andre. Forskjellen mellom system 4 og 2, samt 6 og 8 er økende mengde surfaktant. Plot av optimal salinitet mot mengde surfaktant er vist i Figur 6-7. Dette viser at for disse systemene så synker optimal salinitet med økende mengde surfaktant.



Figur 6-7: Optimal salinitet som funksjon av øke mengde surfaktant for ulike systemer.

Tilsvarende ses størrelsen på saltvinduet plottet for ulike systemer med økende mengde surfaktant i Figur 6-8. Også her ses en fallende trend for de fire systemene undersøkt.

Disse resultatene er helt i tråd med funn i litteraturen, for eksempel hos [5].



Figur 6-8: Størrelse på saltvinduet med økende surfaktant for ulike systemer.

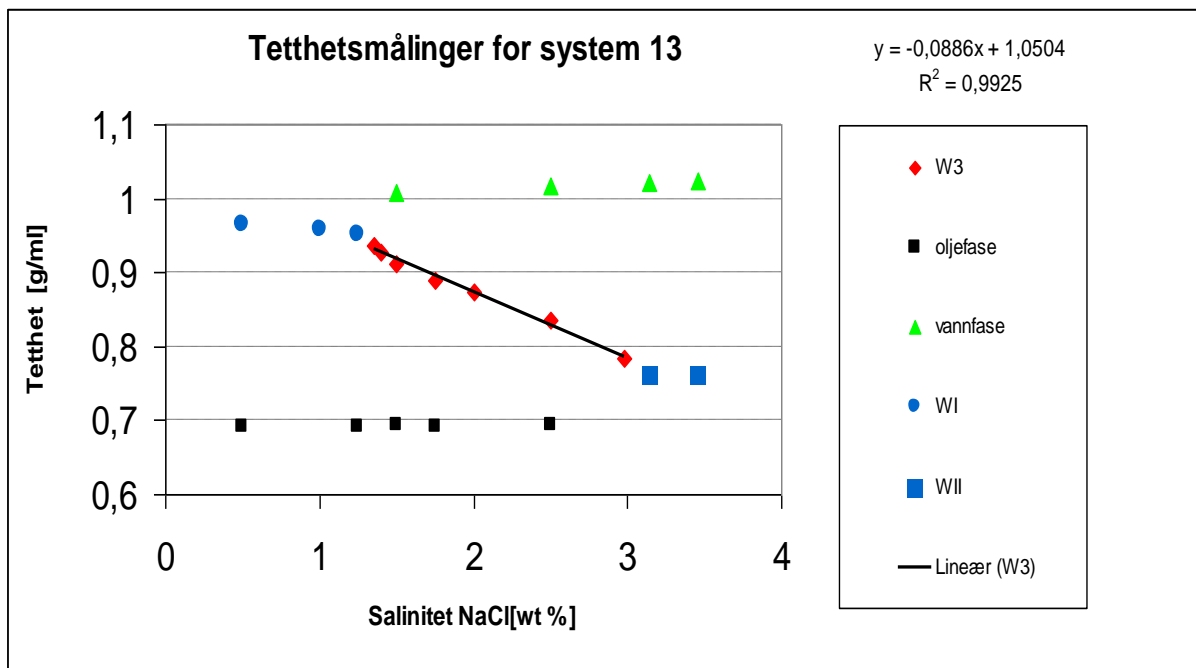
Ved å endre saliniteten påvirkes mellom annet interaksjonene mellom de ioniske surfaktanthodene. Winsor R ratio kan for eksempel brukes til å forklare de observerte faseendringene, ved at Leddet A_{CW} synker. Dermed vil R øke, sammen med løseligheten til oljen i mikroemulsjonsfasen. Verdien på vil bevege seg fra $R < 1$ via $R = 1$ til $R > 1$, noe som betyr at de vanlige faseoppførselkurver observeres.

For systemene i datamaterialet er korrelasjonen $R = 0,987$ mellom midtpunkt salinitet og optimal salinitet, noe som tyder de to måtene gir tilnærmet samme resultat.

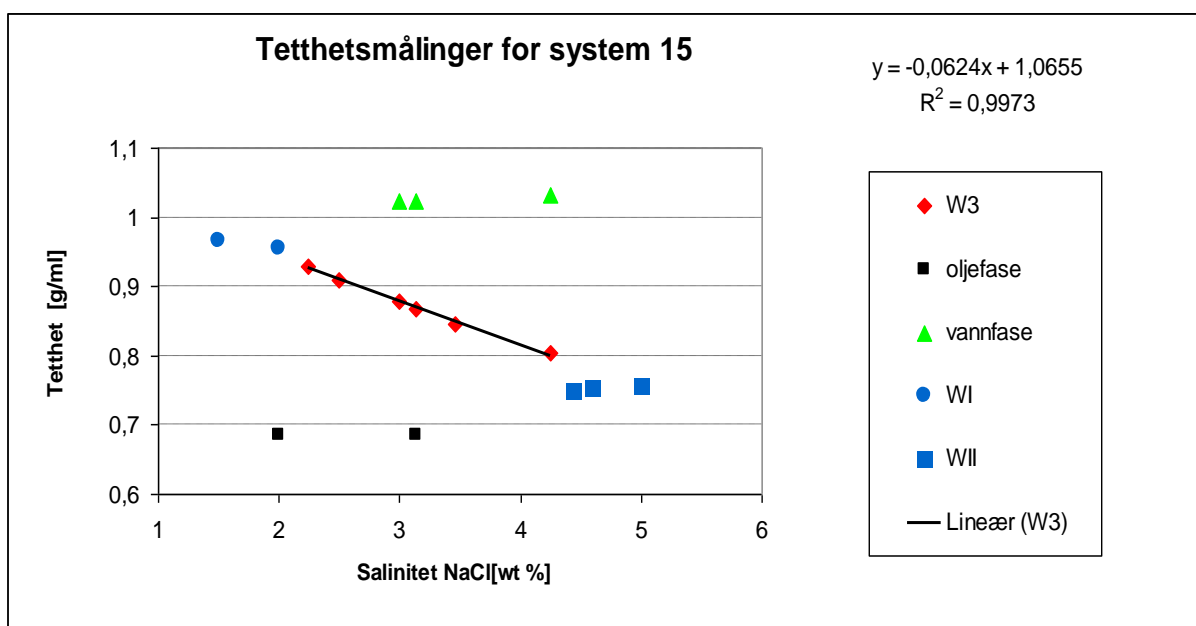
6.3 Tetthetsmålinger

6.3.1 Resultater og diskusjon

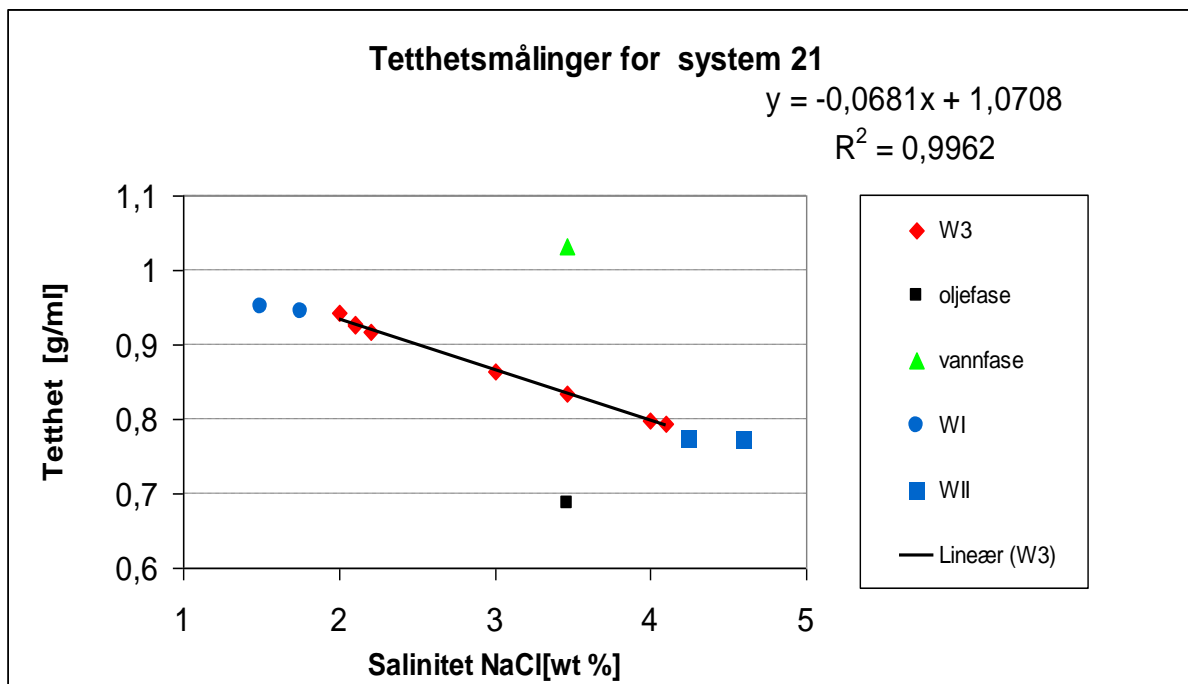
Figur 6-9 til Figur 6-11 viser tetthetsstudier av mikroemulsjonsfasene for tre systemer. For måledata til figur 6-9, samt resultater fra tetthetsmålinger andre systemer benyttet senere i oppgaven vises det til vedlegg 2.



Figur 6-9: Tetthetsendringer som funksjon av salinitet for system 13.



Figur 6-10: Tetthetsendringer som funksjon av salinitet for system 15.



Figur 6-11: Tetthetsendringer som funksjon av salinitet for system 21.

Figur 6-9 til Figur 6-11 viser alle de samme trendene. Tetthetsmålingene virker til å sammenfalle med de ulike typer Winsor faseoppførsel. I figurene er type faseoppførsel representert med ulike farger, se figurforklaringer. System 13 kan brukes til å beskrive det generelle bildet. I Winsor type I synker tettheten svakt med økende salinitet mot faseovergangen til Winsor III. Ved omtrent 1,3 wt%, er systemet i Winsor III og ytterligere økninger av saliniteten medfører at kurven synker lineært. Ved en salinitet rett i overkant av 3 wt% ses en markant overgang, noe som sammenfaller med overgang til Winsor II oppførsel. En ytterligere økning ser ikke ut til å ha noen særlig innvirkning på tettheten til mikroemulsjonen. Tettheten Winsor II fasen ligger på rundt 0,75 g/ml. Det er her brukt heptan som olje, og denne har en tetthet på 0,69 g/ml. Grunnen til denne differansen skyldes mikroemulsjonen i tillegg til olje, også vil innholde surfaktant, alkohol og noe vann.

Ved lave saliniteter og Winsor I faseoppførsel vil mesteparten av oljen finnes i eksess oljefasen. Tettheten til en olje i denne sammenhengen vil typisk være rundt 0,75 g/ml, altså langt mindre enn vann som vil ha en tetthet rundt 1,0 g/ml. Alt av vann vil være inkorporert i mikroemulsjonen her. I Winsor II derimot vil mikroemulsjonsfasen være den oljeholdige, og vann opptre som eksess fase. Forenklet kan man dermed tenke seg at det i Winsor III regionen foregår en substituerings av vannmolekyler med lettere oljemolekyler. Om dette skjer med en konstant rate vil det forklare at tettheten faller lineært.

Akkurat i faseovergangene ses en knekk i kurven. Dette ses spesielt godt for system 15 ved en salinitet på 4,2 wt%. Denne markante endringer er også funnet av andre[39]. Om man tar utgangspunkt i solubiliseringparameterkurvene presentert i under eksperimentelt ser en at disse her en høy stigning til nærmere de kommer faseovergangene. Dette betyr igjen at volumendringene øker nær grenseovergangene, som kommer tydelig fram i tilhørende fasevolumdiagrammer. Siden volum- og

komposisjonsforandringene øker nær fasegrensene, vil det heller ikke være uventet om tetthetsmålingene blir påvirket av dette. Det er likevel overraskende hvor stort intervallet der tettheten til Winsor II fasen virker lineær. Om forklaringsmodellen er antydnet her er riktig, ville det vært å forvente et mye mindre lineært område. Studerer en fasevolumdiagram grafen til system 13 i Figur 6-5, er volumforandringene bare tilnærmet stabile mellom 1,75 til 2,75 wt% NaCl. Tettheten derimot virker til å være stabil lineær i intervallet ca 1,3 til 3 wt% NaCl. Om en i tillegg hadde studert strukturelle endringer for mikroemulsjonen i fasegrensene er det mulig dette ville kunne belyst temaet ytterligere.

Det er også gjort noen få tetthetsmålinger av eksess olje fase og eksess vannfase. Disse er stabile for alle salinitetene undersøkt her.

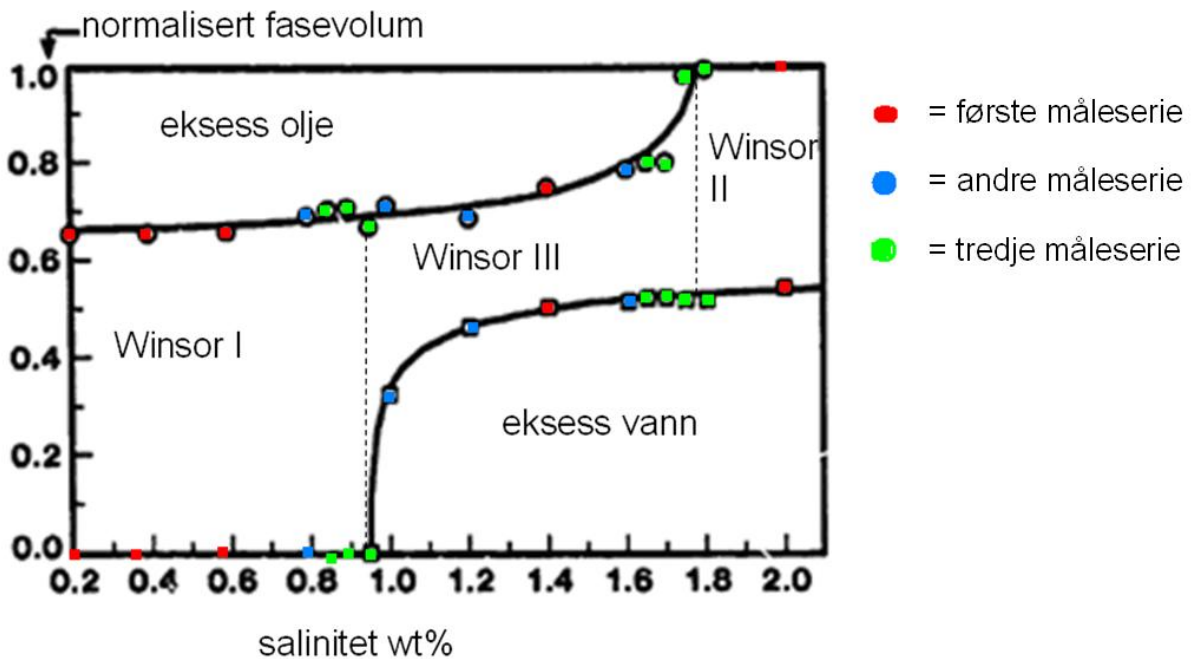
7 Beregning av salinitetsgrenser for faseoverganger

7.1 Introduksjon og funn i litteraturen

Formålet med denne delen har vært å forsøke og estimere salinitetsgrensene for Winsor III-området for et mikroemulsjonssystem, og samtidig minimalisere laboratoriearbeid som kreves. Motivasjonen for dette er at størrelsen og grensene for saltvinduet er naturlige responser i en multivariat analyse. Samtidig viste det seg at disse størrelsene ble sentrale i forsøket på å utvikle en estimeringsmetode for solubiliseringparametre(omtalt i neste kapittel). Et prøveglass vil gi informasjon om både solubiliseringparametre og faseoppførsel. Altså ville situasjonen vært at man først måtte finne salinitetsgrensene for å fremskaffe informasjon til estimeringen av solubiliseringparametre. Dermed ville denne estimeringen være omtrent meningsløs, siden det utførte laboratoriearbeidet allerede antagelig ville ha avdekket mange nok punkter på solubiliseringparameterkurven til finne SP^* .

Det er ikke funnet en enkel måte å løse problemstillingen på i litteraturen. Det finnes andre tilnærminger til området, som bruk av termodynamiske betraktninger [5, 54], bruk av simuleringsverktøy [69] [70] og bruk av SAD-indeksen. Ingen av var fullgode til dette formålet, altså måtte det utvikles en metode. Ønsket var en relativt universell måte til å få finne saliniteten til grenseovergangene på, ved å tillaging av noen på prøveglass.

Tradisjonelt kan salinitetsgrensene finnes ved en salinitetsskanning. Dette vil det kreve tillaging av en rekke prøveglass med ulike saliniter, som vil være tidkrevende. I Figur 7-1 vises et generelt fasevolumdiagram. Dette er konstruert på bakgrunn av prøver med hensikt å avdekke salinitetsgrensene for faseovergangene. Det finnes flere tilnærminger til kan utføre en mest mulig effektiv saltskanningen. Dette vil mellom annet avhenge av informasjonen en har om systemet(om man kjenner en omtrentlig optimal salinitet vil for eksempel kunne avgrense). I eksempelet er det laget fem prøver med ulik salinitet som har til hensikt å danne seg et grovt bilde over systemet. Disse er merket med rødt i figuren. Her gir de prøvene ulik faseoppførsel, som gjør at en kan derfor begrense intervallet en leter i. Det bemerkes spesielt den generelle formen på en slik kurve. Volumforandringene skjer primært innenfor begrensede intervaller. Dette betyr at to prøver midt i Winsor III området vil gi omtrent samme informasjon. Tilsvarende vil prøver i Winsor I eller Winsor II områdene, for eksempel de tre røde punktene med lavest salinitet, ikke tilføre noen særlig ny informasjon om fasegrensene. I eksempelet laget man deretter fire nye prøver for å avgrense grensene, disse er merket med blått. Til slutt er det laget syv prøver, merket grønt, for å avdekke de nøyaktige grensene. Totalt blir dette seksten prøver. Dette krever flere dager med laboratoriearbeid, og i tillegg er man avhengig av å vente til likevekten er innstilt for en prøveserie, før neste kan lages.



Figur 7-1: Fasevolumdiagram med inntegnede målepunkter. Se forklaring i figur for rekkefølge av måleseriene. For en generell beskrivelse av diagrammet vises det til kapittel 3.5.2.

7.2 Metode

7.2.1 Prinsipp

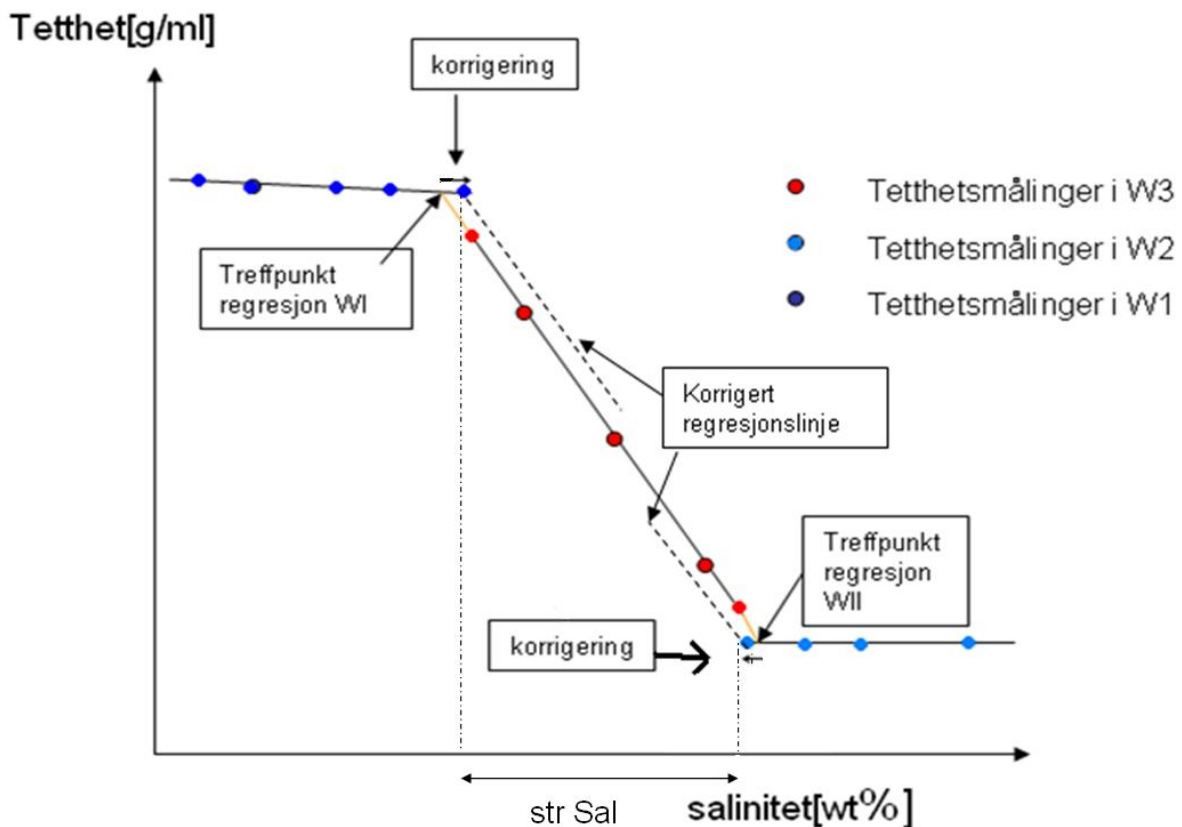
Flere av de fysiske egenskapene til et mikroemulsjonssystem, som viskositet og ultralydsmålinger, vil ha et karakteristisk skille for faseoverganger til Winsor III[39]. Noen av disse egenskapene har vist seg å ha en tilnærmet lineær oppførsel i Winsor III området, og dette ser ut til å gjelde for tetthetsmålinger av mikroemulsjonen. Også eksperimentene utført i denne oppgaven styrker dette, se avsnitt 3.5.1.2. For systemene testet her er $R^2 \geq 0,99$ for regresjonslinjen for alle. Det er her gjort et forsøk på å utnytte denne lineariteten for å estimere grenseovergangene. Prinsippet er at en antar at tettheten til Winsor I og Winsor II fasene ikke endrer seg vesentlig med små komposisjonelle endringer i systemet. Dermed vil det kunne være mulig å regne ut krysningspunktet mellom den lineære kurven i Winsor III fasen og tettheten til Winsor I og Winsor II fasene.

7.2.2 Metode

Om man kjenner tettheten til to prøver i Winsor III-området med ulik salinitet, vil dette i prinsippet være nok til at den lineære relasjonen kan beskrives. Med to prøver vil en eventuell feil/usikkerhet i en av prøvene få svært store utslag. I praksis kreves dermed minimum tre prøver. Om den tredje prøven ikke medfører betydelig lavere forklaringsgrad (R^2 -verdi (se 8.3 for forklaring)) for den lineære regresjonen, antas målingene som nøyaktige. Ytterligere målinger vil styrke denne antagelsen, men fører gjerne til mer tidkrevende laboratoriearbeid.

Figur 7-2 illustrerer bakgrunnen for metoden. Punktene viser tetthetsmålinger for ulike typer mikroemulsjoner med varierende salinitet. De observerte salinitetsgrensene er stiplet ned til x-aksen,

og intervallet markert med strSal. Tettheten til Winsor I og II fasene antas å være tilnærmet konstante. Winsor III fasen følger en lineær sammenheng i mesteparten av saltvinduet. Unntakene er i overgangen til Winsor I/II. Her vil kurven få en knekk. Om man lar treffpunktet fra regresjonslinjen på tetthetene til Winsor I/II fasene avgjøre grensene, vil det dette medføre en unøyaktighet på grunn av knekken på den lineære kurven. Overgangen mellom WI og WIII vil bli beregnet for lavt, mens overgangen mellom WIII og WII vil bli beregnet med en for høyt salinitet. Det er dermed forsøkt å korrigere for denne feilen. Dette er vist med en stiplet linje merket med "korrigeret regresjonslinje" i Figur 7-2.



Figur 7-2: Illustrasjon som viser hvordan en tenkt tetthetskurve kan utvikle seg som funksjon av salinitet.

Det er tatt utgangspunkt i tetthetsmålingene som er gjort i forbindelse med oppgaven, for å lage en korrigeringsfaktor for å øke presisjonen. Den lineære regresjonslinjen har den generelle formelen:

$$Y = kx + l \quad (23)$$

der:

k = stigningstallet,

x = variabel, og

l = konstantledd

Stigningstallet, k , til den korrigerede regresjonslinjen vil være uendret. Konstantleddet I vil derimot være forandret. For datasettet er det funnet en gjennomsnittlig korrigeringsfaktor for overgangen mellom WIII og WI, og tilsvarende for overgang mellom WIII og WII. Korrigeringen er funnet med ta differansen mellom konstantleddene for regresjonslinjen dannet av målepunktene en tenkt kurve som ville truffet nøyaktig i faseovergangene (altså de korrigerede linjene i Figur 7-2). Dataene fra laboratoriearbeidet i denne oppgaven gir korrigeringsfaktorene presentert i Tabell 7-1:

Tabell 7-1: Oversikt over korrigeringsfaktorer.

Navn på korrigeringsfaktor	Forklaring	Verdi
e	Korrigering for b ledd ved WIII / WI overgang	0,02
f	Korrigering for b ledd ved WIII / WII overgang	-0,02

Disse dataene er basert på gjennomsnittsverdiene for korrigeringsfaktorene for systemene studert i denne oppgaven, se vedlegg 2 for målinger. For systemene undersøkt varierer verdiene med $\pm 0,01$.

Tilsvarende er en også avhengig av å sette nivåer for tetthetene både til Winsor I fasen og Winsor II fasen. Også her er det brukt gjennomsnittsverdier for punktene i Winsor I og II fasen av de ulike systemene for å komme fram til verdiene. Tabell 7-2 viser disse. Variasjonene til tetthetene i tabellen viser de høyeste og laveste verdiene som er målt.

Tabell 7-2: Oversikt over verdier for tettheten til Winsor I og II fasene.

Faseoppførsel	Tetthet [g/ml]	Variasjon i data [g/ml]
Winsor I	0,96	0,945 – 0,966
Winsor II	0,77	0,754 – 0,805

7.3 Resultater og diskusjon

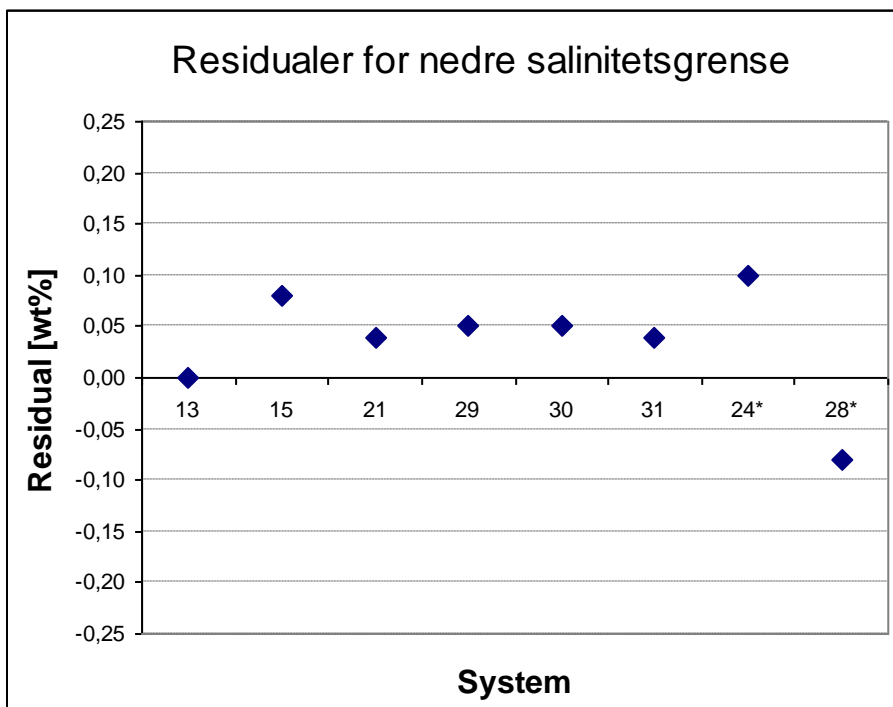
Metoden er testet for estimering av salinitetsvinduet for åtte systemer. Tabell 7-3 viser resultatene fra disse:

Tabell 7-3: Resultater for bruk av metoden for å estimere salinitetsvinduet.

System	Nedre salinitetsgrense WIII NaCl [wt%]			Øvre salinitetsgrense WIII NaCl wt%]		
	Observert	Predikert	Residual	Observert	Predikert	Residual
13	1,30	1,30	0,00	3,06	3,08	-0,02
15	2,10	2,02	0,08	4,41	4,38	0,03
21	1,95	1,91	0,04	4,18	4,20	-0,02
29	1,75	1,70	0,05	3,70	3,73	-0,03
30	1,75	1,70	0,05	3,70	3,67	0,03
31	1,75	1,71	0,04	3,70	3,69	0,01
24*	1,05	0,95	0,10	2,90	2,89	0,01
28*	1,30	1,38	-0,08	2,75	2,98	-0,23

* systemene er basert på færre målepunkter, og grenseovergangene har en større usikkerhet enn de andre systemene.

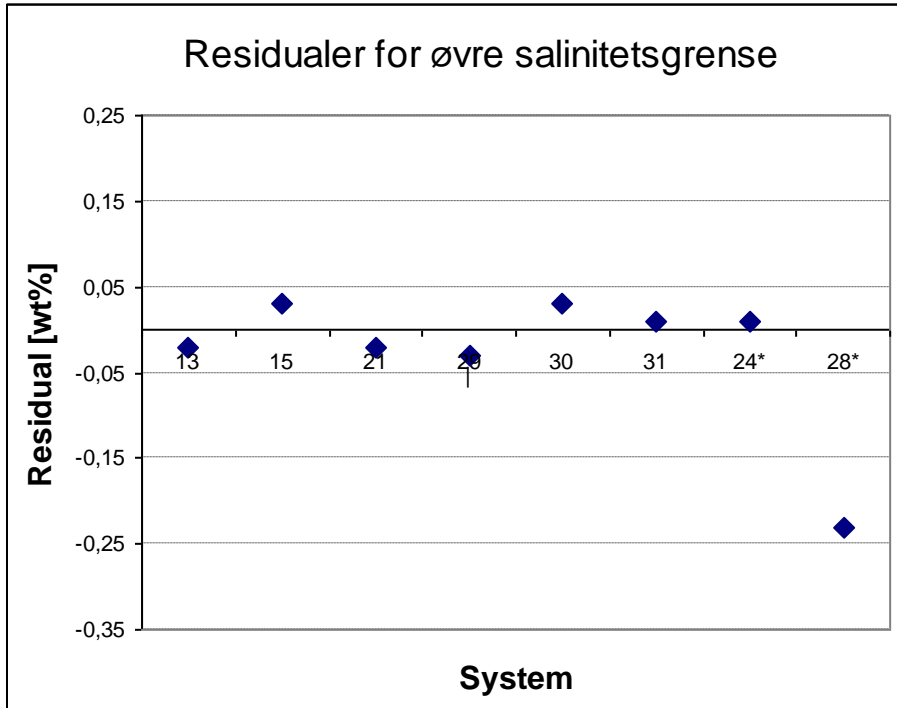
Figur 7-3 viser residualene for nedre salinitetsgrense. Med unntak av system 28 er alle residualene positive, altså at de predikerte verdiene er for lave generelt. Ideelt skal residualene fordele seg tilfeldig for de ulike systemene, noe det ikke ser ut til å gjøre her. Dette vil kunne justeres med å øke korregeringsfaktoren, e , eller alternativt å senke tettheten til Winsor I fasen brukt i estimering.



Figur 7-3: Residualer for estimering av nedre salinitetsgrense for Winsor III området.

Tilsvarende er residualene for estimering av øvre grense plottet i Figur 7-4. Samlet ligger disse nærmere null enn residualene for estimering av nedre grense. Her fordeler residualene seg mer jevnt. System 28 skiller seg ut fra de andre med den største residualen på -0,23 wt%.

Rådatamaterialet viser at Winsor II fasen til system 28 har en målt tetthet til 0,805 g/ml. Dermed er tettheten brukt i beregningene (0,77 g/ml) for lav for dette systemet. En annen mulig forklaring er at fasegrensene som det sammenlignes med er basert på færre målepunkter for dette systemet. Dermed er usikkerheten til grensene også større.



Figur 7-4: Residualer for estimering av øvre salinitetsgrense for Winsor III området.

Generelt viser Tabell 7-3 at metoden gir gode resultater for systemene den er testet på. I forhold til variasjonen til både korrigeringsfaktor og variasjonen i tettheten til Winsor I og Winsor II fasene er dette noe overraskende. Slik resultatene fremstår nå, kan de tyde på at metoden er relativt robust.

På den andre siden det også mulig å tenke seg en "verste tenkelig utfall" analyse. Dette kan gjøres ved å sette inn de minst gunstige verdiene fra Tabell 7-2 (ekstrem verdiene for variasjonen), og samtidig justerer korrigeringsfaktoren til en ytterverdi ($0,02 \pm 0,01$). Endringene må endre utfallet i samme retning for beregningen. Eksempelvis vil system 13 å få en residual på 0,46 wt% for øvre salinitetsgrense. Da det er benyttet gjennomsnittsverdier i beregningene her, vil et slikt utfall være lite sannsynlig. Det vil kreve at det undersøkte systemet skiller seg signifikant ut fra de andre som er undersøkt.

7.3.1 Feilkilder og usikkerhet til metoden

- Usikkerheten knyttet til stigningstallet k i ligning 32. Antall punkter brukt i regresjonen vil på virke usikkerheten, og generelt vil flere punkter minske usikkerheten. I systemene i Tabell 7-3 er regresjonslinjen basert på fire eller flere punkter, med unntak av system 28 og 24 som har tre punkter. For systemene undersøkt i oppgaven er det ikke observert endringer om antall punkter økes utover tre, da punktene danner en rett linje med $R \geq 0,99$ i samtlige system.
- Usikkerhet rundt verdiene til tettheten for Winsor I og Winsor II fasene. Det forutsettes her at tetthetene til disse er relativt konstante. Tabell 7-2 tilsier at variasjonen vil være relativt stor mellom ulike systemer der det bare er gjort komposisjonelle endringer mellom hvert system. Denne usikkerheten kan reduseres med nøyaktige tetthetsdata for fasene. Som Figur 6-9 til Figur 6-11 gjengir, ser det ut som ikke nødvendigvis tetthetene i Winsor I og II fasene helt konstante. Dermed vil en måling langt fra grenseovergangen øke usikkerheten.
- Usikkerhet i korrigeringsfaktorene. Det brukes her gjennomsnittsverdier fra datamaterialet. Disse vil påvirkes av hvordan systemet er sammensatt, og et større datamateriale vil redusere usikkerheten. Generelt kan det også tenkes at usikkerheten vil øke med minkende stigning " a " for kurven. Dette kommer av geometriske forhold knyttet til hvor stor innvirkning korreleringsfaktoren har på kryssningspunktet med Winsor I eller Winsor II tetthetslinjen
- Usikkerhet knyttet til hvordan ulike variasjonsfaktorer påvirker metoden. Det er i denne studien ikke undersøkt hvordan formulasjonsendringer, som andre typer surfaktanter eller oljer, påvirker oppførselen. Det vil dermed være vanskelig å si noe om konsekvenser av slike endringer.
- Generelt er metoden utviklet på bakgrunn av et relativt lite datamateriale. I tillegg har rådataene en del usikkerhet knyttet til de observerte verdiene.

På bakgrunn av overnevnte faktorer, og beregninger utført med for ulike scenarioer, beregnes usikkerheten for metoden til $\pm 0,25$ wt% for hver av salinitetsgrensene.

7.4 Konklusjon

Metoden er en enkel og raskt måte for å finne salinitetsgrensene der faseovergangene skjer. Ulempen med metoden øker usikkerheten i forhold til laboratoriearbeid. Om metoden anser som god er dermed avhengig av hvilke krav man har til nøyaktighet. Usikkerheten kan selvsagt reduseres med flere målinger, men til flere målinger, til mindre nyttig blir metoden. Til en viss grad kan usikkerheten i grenseverdiene reduseres med å sammenligne fasevolumer, beregnede løslighetsparameterkurver (neste avsnitt) og tetthetsmålinger. Er fasevolumet av eksess oljefase svært lite, vil for eksempel systemet være i nærheten av grenseovergangen mellom Winsor III og Winsor II. En erfaren laborant vil kunne sammenstille disse dataene, og dermed medføre en enda lavere usikkerhet. En annen stor fordel med metoden er at en på forhånd vet hvor mye arbeid det vil være å kartlegge salinitetsgrensene. Nemlig tillaginger av tre prøveglass med tilhørende tetthetsmålinger for hvert system som undersøkes.

7.5 Videre arbeid

Et interessant spørsmål er om tettheten til Winsor I og Winsor II fasene kan knyttes til den komposisjonelle sammensetningen. Dette er ikke undersøkt i denne oppgaven. Tetthetsmålingene er i denne oppgaven alltid tatt etter et døgn siden tillaging eller mer, da systemene antas å være stabile (se også 6.1.4). Systemene viser en rask innstilling av likevekt rett etter blandning, og etter bare minutter ses ofte en inndeling i faser. Generelt viser fasestudiene i volumendringene etter de første timene etter tillaging er liten. Dette betyr at det kan være mulig å utføre tetthetsmålinger relativt kjapt etter tillaging. Hvor mye det har å si at systemet ikke har nådd fullstendig likevekt kunne da blitt undersøkt.

8 Beregning av solubiliseringparametre

8.1 Introduksjon

På grunn av SP^* (og S^*) sin nære relasjon til grenseflatespenning er størrelsen sentral i fasestudier. Som nevnt i avsnitt 4.4 må ulike systemer sammenlignes ved sin SP^* . Skal en sammenligne flere systemer, som her i eksperimentell design, vil det være ønskelig å kunne raskt finne SP^* (og S^*) for systemene. I det følgende vises en metode utarbeidet for å estimere solubiliseringparameterkurver (og dermed SP^* og S^*). Metoden er utarbeidet på grunnlag av utførte fasestudier og innhentede data.

Puerto og Gale [71] har publisert en artikkel der de estimerer SP^* og S^* for blandinger av ortoxylen sulfonater. Fremgangsmåten de benytter har mange likhetstrekk med metoden utviklet i dette arbeidet. Også de bruker et ligningssett med flere empiriske variable for å regne ut SP^* og S^* . En vesentlig forskjell er at de tar utgangspunkt i sammensetningen til surfaktantblandingen, og bruker denne til å regne seg fram til parametrene. I denne tilnærmingen, derimot, det tatt utgangspunkt i observert faseoppførsel for systemet.

Et annet eksempel med en helt annen tilnærming finnes hos Acosta [54]. De bruker en matematisk modell som kombinerer SAD indeksen og termodynamiske tilnærminger. Ut fra dette klarer de å estimere solubiliseringparameterkurver og fasevolumdiagram for systemene de undersøker. Bruk av en slik tilnærming vil kreve en inngående fagkunnskap for teorien, og samtidig måling av en rekke parametre som vil være vanskelige å måle.

Det finnes også ulike typer simuleringer forsøker å estimere faseoppførsel.

Det har ikke vært funnet noen metoder som ville løst problemstillingen i denne oppgaven. Det har her vært ønsket en metode som knytter enkle målbare parametre for systemet, til estimering av solubiliseringparametre.

Siden faseoppførsel er nært knyttet opp mot egenskaper systemet viser, vil det være forventet at det finnes sammenhenger i faseoppførselen det går an å utnytte i en estimeringssammenheng.

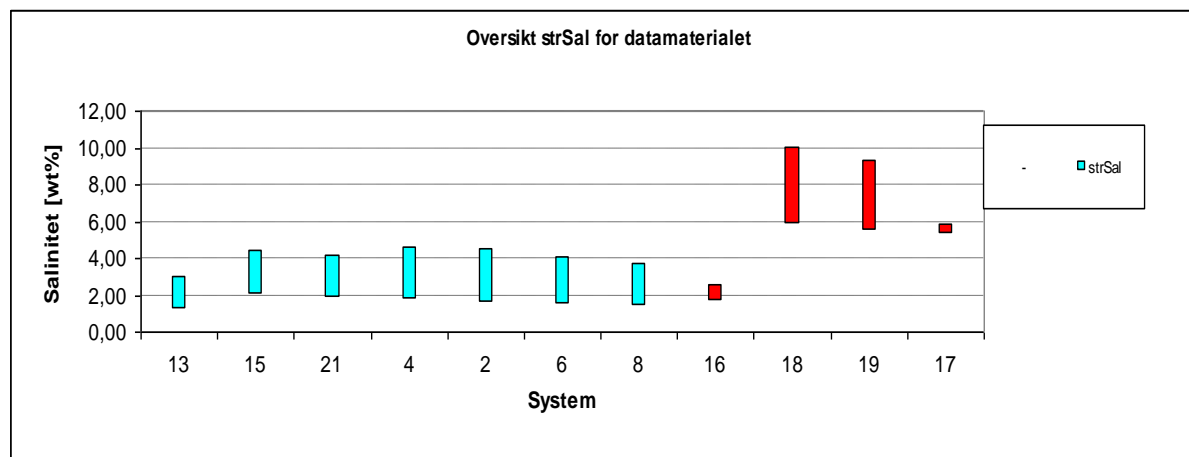
8.2 Oversikt over datamaterialet

For å utvikle estimeringsmetoden ble det tatt utgangspunkt i et datamateriale bestående av elleve systemer. Syv av disse ble studert i laboratoriet, mens de andre er hentet fra to andre kilder i litteraturen (se Tabell 6-4 for oversikt). Til tross for at det finnes mange publiserte data av solubiliseringparameterkurver, mangler svært ofte publikasjonene nok informasjon til at disse kan brukes i en sammenheng som dette. Et problem er for eksempel at det ikke gis nøyaktig informasjon om hvordan forfatterne har distribuert cosurfaktanten i de ulike fasene. Tabell 8-1 viser en oversikt over systemene som utgjør datamaterialet. I gjennomsnitt inneholder hver serie 14 målepunkter.

Tabell 8-1: Oversikt over datamaterialet brukt til beregning av solubiliseringsparametre.

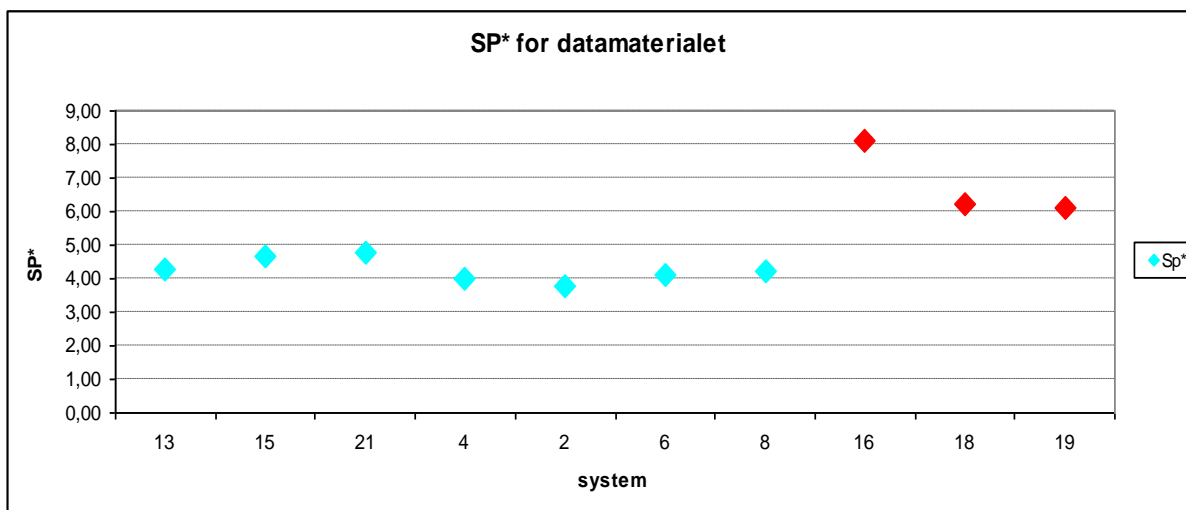
System	nedre sal	øvre sal	str sal [wt%]	SP* [ml/ml]	S* [wt%]	ber S* ¹⁷	str sal/ ber S*
13	1,30	3,06	1,76	4,30	2,00	2,18	0,81
15	2,10	4,41	2,31	4,65	2,94	3,26	0,71
21	1,95	4,18	2,23	4,79	2,74	3,07	0,73
4	1,85	4,70	2,85	4,00	3,00	3,28	0,87
2	1,65	4,40	2,75	3,80	2,70	3,03	0,91
6	1,60	4,10	2,50	4,10	2,80	2,85	0,88
8	1,55	3,73	2,18	4,20	2,50	2,64	0,83
16	1,78	2,62	0,84	8,10	2,05	2,20	0,38
19	5,99	10,01	4,02	6,20	8,30	8,00	0,50
18	5,58	9,36	3,78	6,10	7,50	7,47	0,51
17	5,42	5,90	0,48	24,00	5,62	5,66	0,08
<i>Gjennomsnitt</i>	2,80	5,13	2,33	6,76	3,80		
<i>Median</i>	1,85	4,40	2,31	4,65	2,80		
<i>Standardavvik</i>	1,86	2,41	1,07	5,86	2,25		
<i>Varians</i>	3,44	5,81	1,15	34,32	5,05		
<i>Min</i>	1,30	2,62	0,48	3,90	6,30		
<i>Maks</i>	5,99	10,01	4,02	24,00	8,30		
<i>Maks- min</i>	4,69	7,39	3,54	20,10	2,00		

Figur 8-1 og Figur 8-2 gjengir en grafisk fremstilling for henholdsvis strSal og SP* for datamaterialet.



Figur 8-1: Oversikt over strSal for datamaterialet. Utbredelsen av stolpene viser utbredelsen av Winsor III-området for hvert system. De merket rødt er hentet i annen litteratur.

¹⁷ Se avsnitt 8.4.4 for nærmere forklaring



Figur 8-2: Oversikt over SP* for datamaterialet. De merket rødt er hentet fra annen litteratur (System 17 er tatt bort i figuren på grunn av sin høye verdi da denne medfører at variasjonen i de andre systemene omtrent forsvinner)

I Vedlegg 1 finnes fullstendige solubiliseringssparameter kurver for systemer studert på laboratoriet. I Vedlegg 3 er alle solubiliseringssparameter kurver for samtlige systemer gjengitt.

8.2.1 Kommentarer til datamaterialet

Det ses et tydelig skille mellom data fra eksperimentelt arbeid, og data som er hentet fra litteraturen. Generelt har systemene i litteraturen langt høyere SP*-verdier. De har også større variasjon i strSal. De systemene som er studert i laboratoriet varierer komposisjonelle endringer (for eksempel mengde surfaktant), ikke type. Datamaterialet antyder at en oppnår større endringer med å skifte type av innholdsstoffer (eksempelvis type surfaktant). System 17 skiller seg klart ut fra de andre med en svært høy SP* (24) og en relativt lav verdi av strSal (0,50).

8.3 Estimeringsprosedyren

8.3.1 Generelt prinsipp

For hver målepunktserie (her hvert system), ble det generelle oppsettet som vist i Tabell 8-2, brukt. I tabellen står SE^{18} for kvadrert residual, og SSE^{19} for summen av de kvadrerte residualene. Målet med dette var å verifisere at ligningene brukt predikerte solubiliseringparametre på en tilfredsstillende måte.

Tabell 8-2: Oversikt over oppsett for beregning av SSE.

Salinitet	Målepunkt	Beregnet fra modell	Residual	SE
x_1	y_1 observert	\hat{y}_1 predikert	$y_1 \text{ observert} - \hat{y}_1 \text{ predikert}$	$(y_1 \text{ observert} - \hat{y}_1 \text{ predikert})^2$
..
x_n	y_n observert	\hat{y}_n predikert	$y_n \text{ observert} - \hat{y}_n \text{ predikert}$	$(y_n \text{ observert} - \hat{y}_n \text{ predikert})^2$
				$SSE = \sum SE$

Her vil y være SP_w eller SP_o . En modell er i denne sammenhengen en ligning som beskriver SP_w eller SP_o som funksjon av salinitet. Andre målbare parametre kan også inngå i ligningen, samt empiriske variable. Jo lavere SE-verdi modellen gir for en gitt salinitet, desto nærmere er det beregnede punktet til det reelle målepunktet. Normalt vil modellen som gir lavest SSE-verdi for systemet være den som passer målepunktene best. Ulike modeller kan dermed evalueres ut fra deres SSE verdi, også om målepunktene viser en ikke-lineær trend.

8.3.2 Kravene til modell

Evalueringskriteriene til modellen er definert som:

- SP^* - og S^* -verdien for systemet må kunne avleses med en usikkerhet på ± 0.15 enheter.
- Modellen må kunne brukes med så få målepunkter som mulig, maksimalt tre stykker
- Modellen må gi like resultater uavhengig hvor målepunktene som blir brukt som input til modellen befinner seg i saltvinduet²⁰.
- Modellen bør ha så få empiriske variabler som mulig.
- Modellen bør bruke målbare parametre for systemet som input.
- Modellen bør være så generell som mulig.

Innledningsvis ble det forsøkt regresjon med ulike lineære transformasjoner av datamaterialet, uten at dette gav tilfredsstillende resultater. Det ble også forsøkt andre former for regresjon.

¹⁸ SE = Squared Errors

¹⁹ SSE = Sum of Squared Errors

²⁰ Eksempelvis kan de tre målepunktene befinne seg på samme side av S^* , eller distribuere seg på begge sider.

Modellen som gav de mest tilfredsstillende resultatene i henhold til evalueringskriteriene presenteres i det følgende.

8.3.3 Modellen i oppgaven

Robertson [72] benyttet ligning 24 og 25 for å beregne solubiliseringsparameteren for pseudokomponenter:

$$SP_w = a + b \ln(C_{NaCl}^{EW} - C_{NaCl}^{NK}) \quad (24)$$

og

$$SP_o = c + d \ln(C_{NaCl}^{\emptyset C} - C_{NaCl}^{EW}) \quad (25)$$

der :

a,b,c,d er empiriske konstanter tilpasset systemet,

C_{NaCl}^{NC} = saltkonsentrasjon ved nedre grense saltvindu,

$C_{NaCl}^{\emptyset C}$ = saltkonsentrasjon for øvre grense saltvindu, og

C_{NaCl}^{EW} = konsentrasjon av NaCl i eksess vannfase.

Disse ligningene er her forsøkt modifisert for å kunne komme fram til en tilfredsstillende modell.

Det å finne saltkonsentrasjonen i eksess fase vil kreve ekstra laboratoriarbeid, og er dermed ikke ønskelig. Det mest nærliggende vil være å substituere med total salinitet for systemet. Dette gav ikke tilfredsstillende resultater. Av ulike tilnærminger viste det seg at en normalisering med størrelsen på saltvinduet, strSal, gav de beste resultatene (lavest SSE verdier). De modifiserte ligningene får da formen:

$$SP_w = a - b \ln\left(\frac{wt\%_{NaCl} - wt\%_{NaCl}^{NC}}{strSal}\right) \quad (26)$$

og

$$SP_o = c - d \ln\left(\frac{wt\%_{NaCl} - wt\%_{NaCl}^{\emptyset C}}{strSal}\right) \quad (27)$$

der:

$wt\%_{NaCl}$ = vektprosent av NaCl,

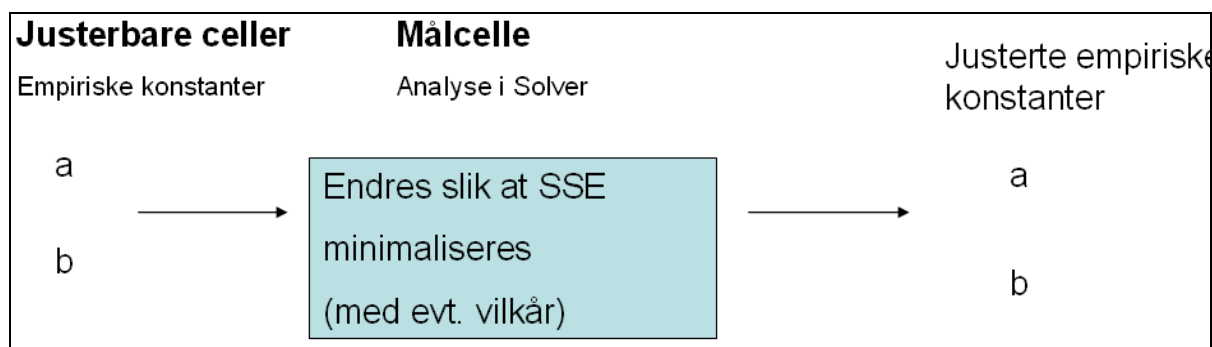
$wt\%_{NaCl}^{NC}$ = vektprosent av NaCl ved nedre grense saltvindu,

$wt\%_{NaCl}^{\emptyset C}$ = vektprosent av NaCl ved øvre grense saltvindu,

strSal = størrelsen på saltvinduet, og

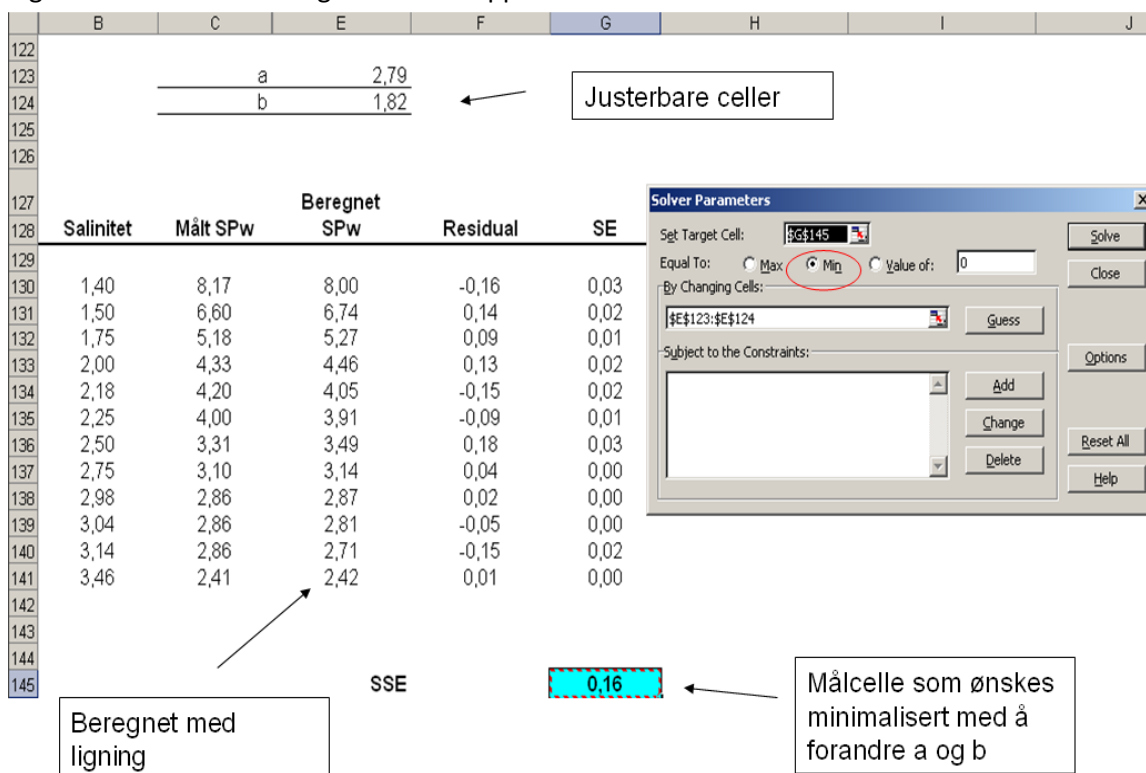
a,b,c,d = empiriske konstanter

For hvert system ble de empiriske konstantene a og b for SP_w , og c og d for SP_o tilasset for å gi lavest mulig SSE. Dette er blitt gjort med å bruke MS Excel og tilleggsprogrammet Solver utviklet av Frontline Systems Inc. Tilleggsprogrammet er et konsekvensanalyseverktøy[73]. Dette betyr at Solver analyserer konsekvensen for en celle (benevnt målcellen) av å forandre en eller flere andre celler (benevnt justerbare celler). Målet med endringene vil enten være å minimalisere/maksimere målcellen, eller innstille den på en fast verdi. Figur 8-3 viser skjematisk fremgangsmåten.



Figur 8-3: Generell oversikt over Solver prosedyre.

Proseduren kan illustreres med målepunkter for SP_w for et system. Fremgangsmåten vil være tilsvarende for SP_o . For hvert sett av de empiriske konstantene a og b, beregnes SE for hvert av målepunktene ved hjelp av ligning 17 og 18. Disse summeres til SSE. Solver vil variere a og b uavhengig av hverandre til den laveste verdien av SSE oppnås. De justerte empiriske konstantene i Figur 8-3 blir resultatet. Figur 8-4 viser oppsettet i Excel.



Figur 8-4: Skjermdump fra Excel som illustrerer hvordan Solver kan brukes til å minimalisere SSE.

Solver har også mulighet til å ta med "vilkår" for beregningene. I noen tilfeller er dette gjort om Solver opplagt ikke finner en realistisk løsning. Et eksempel er tilfeller der de justerte empiriske variablene gir svært høye SPw verdien. Dette kan løses med å angi vilkåret at ingen SPw verdier tillates, som er høyere enn de observert i Winsor I fasen²¹.

Som et mål på prediksjonsevnen til modellen er kvadratet av den multiple korrelasjonskoeffisienten beregnet. Denne gir et mål på overensstemmelsen mellom de observerte verdiene Y_i og de predikerte verdiene \hat{y}_i . Kvadratsummen for variasjonen forklart av regresjonen er gitt ved:

$$SS_{\text{reg}} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (28)$$

Der:

\bar{y} = er gjennomsnittet til de observerte verdiene

Videre kan R^2 finnes med:

$$R^2 = \frac{SSE}{SS_T} = \frac{SSE}{SSE + SS_{\text{reg}}} \quad (29)$$

Til nærmere R^2 er 1, til nærmere vil de predikerte punktene være de observerte.

²¹ Her er alt av vann løst inn, og det er dermed umulig å oppnå høyere SPw verdier enn dette ved å endre salinitet.

8.4 Resultater alle punkter

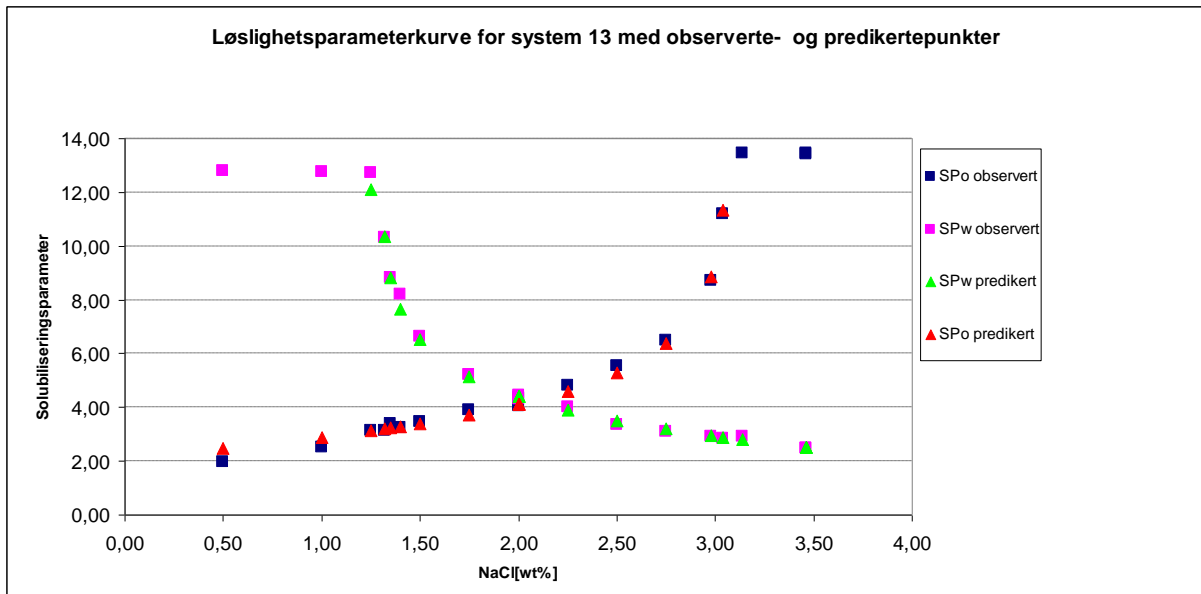
8.4.1 Utregninger for hvert system

For hvert system er overnevnte metode benyttet til å finne de verdiene for de empiriske konstantene som gir lavest SSE-verdi for henholdsvis beregnede verdier av SPw og SPo. Tabell 8-3 viser resultatene for system 13.

Tabell 8-3: Resultater for beregning av de empiriske variablene for system 13.

		a=	2,87	c=	3,18	
		b=	1,68	d=	1,84	
Salinitet	Observerte verdier		Predikert	SE (kvadrert residual)	Predikert	SE (kvadrert residual)
	SPw	Sp0	SPw	SPw	SP0	SP0
0,50	12,81	1,98	-	-	2,49	0,26
1,00	12,75	2,52	-	-	2,89	0,14
1,25	12,72	3,14	-	-	3,13	0,00
1,32	10,30	3,15	10,37	0,00	3,20	0,00
1,35	8,84	3,38	8,83	0,00	3,23	0,02
1,40	8,21	3,24	7,67	0,29	3,29	0,00
1,50	6,65	3,46	6,51	0,02	3,40	0,00
1,75	5,22	3,92	5,15	0,00	3,73	0,04
2,00	4,38	4,05	4,41	0,00	4,12	0,00
2,00	4,32	4,09	4,41	0,01	4,12	0,00
2,00	4,39	4,33	4,41	0,00	4,12	0,04
2,50	3,36	5,54	3,51	0,02	5,29	0,06
2,98	2,91	8,70	2,94	0,00	8,86	0,02
3,04	2,89	11,00	2,89	0,00	11,34	0,12
3,14	2,92	13,44	2,79	0,02	-	-
3,46	2,47	13,44	2,52	0,00	-	-
			SSE	0,37	SSE	0,72
			SSreg	88,97	SSreg	81,97
			R ²	0,996	R ²	0,991

Beregningene gir en verdi for R² på 0,996, som er en høy forklaringsgrad. Resultatet kan illustreres grafisk, og vises i Figur 8-5.



Figur 8-5: Oversikt over observerte og predikerte punkter for solubilitetsparameteren til system 13.

Figuren viser at ved å variere de empiriske konstantene a og b fritt, vil modellen predikere punkter nær de observerte punktene. Tilsvarende tabeller og kurver er utarbeidet for alle systemene og presenteres i neste delkapittel.

8.4.2 Resultater

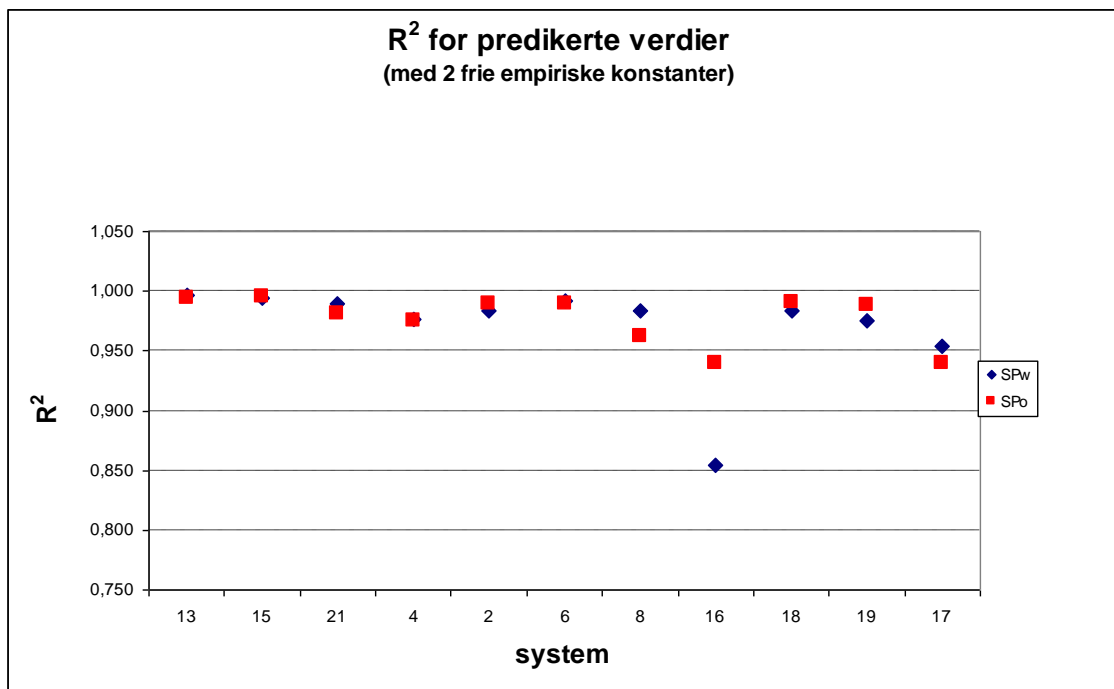
De samlede resultatene er gitt i Tabell 8-4.

Tabell 8-4: Oversikt over verdiene til de empiriske konstantene a og b , samt c og d , om alle tillates å variere fritt.

System	SPw --> a og b varieres fritt				SPo --> c og d varieres fritt			
	a	b	SSE	R ²	c	d	SSE	R ²
13	2,87	1,68	0,39	0,996	3,18	1,84	0,72	0,994
15	2,61	2,06	0,24	0,994	3,66	1,88	0,54	0,995
21	2,82	1,79	0,93	0,990	4,10	1,36	1,66	0,981
4	1,93	2,45	3,05	0,976	2,64	1,83	0,71	0,975
2	2,44	1,59	0,49	0,983	3,10	1,23	0,25	0,990
6	2,06	2,48	0,37	0,992	3,15	1,45	0,30	0,990
8	2,71	1,49	0,55	0,983	3,44	1,40	0,60	0,963
16	4,63	3,02	2,82	0,854	6,87	3,02	1,37	0,940
18	4,74	2,55	0,81	0,984	3,75	3,03	1,00	0,990
19	4,46	2,64	0,93	0,975	4,08	2,77	0,56	0,988
17	16,54	8,05	7,73	0,954	20,69	6,55	5,99	0,939

For SPw har system 4 og 16 begge en SSE verdi på nærmere tre, mens alle de andre systemene med unntak av 17 har under en. System 17 skiller seg veldig ut med en SSE-verdi på 7,73. For SPo verdiene har system 21 en verdi på 1,66 som er det nest høyeste. Også her skiller system 17 seg klart fra de andre med en verdi på omlag seks. Dette kommer igjen av at systemet skiller seg fundamentalt fra de andre når det gjelder SP* og formen på kurven.

Forklaringsgraden R^2 for henholdsvis SPw og SPo er vist grafisk i Figur 8-6.



Figur 8-6: Oversikt over hvordan R^2 varierer for de ulike systemene når de empiriske variablene varieres fritt. Rød angir SPo og blå angir SPw.

Generelt tilsier R^2 -verdiene at modellen predikerer måledataene svært bra, med et gjennomsnitt for alle systemene på 0,971 for SPw og 0,977 for SPo. System 16 skiller seg ut med en R^2 - verdi rett over 0,85 for SPw. . Dette skyldes antagelig formen på SPo kurven som har en mer jevnt stigning i Winsor III fasen enn de fleste andre systemer studert System 17 skiller seg også ut verdier lavere enn gjennomsnittet for både SPw og SPo. Dette skyldes antagelig formen for solubiliseringparameterkurven, som skiller seg fra de andre. Se vedlegg 3.

8.4.3 Beregning med en empirisk variabel

Når de to empiriske variablene i hver av ligning 26 og ligning 27 tillates å variere fritt viser resultatene over en relativt god tilpassning til målepunktene. Men to empiriske variable som kan varieres helt uavhengig av hverandre medfører spesielt tre ulemper: 1) Det vil svære store muligheter for variasjon og medfører at det vil kreves et program som Solver for predikere løsningen. Ligningene vil kunne være veldig fleksible med å variere parametrene, og når de varier fritt vil de kunne lage kurver som ikke har formen til solubiliseringparameterkurver. Dette problemet kan til en viss grad unngås med å visuelt kontrollere den estimerte kurven, samt legge inn vilkår i beregningene, for eksempel av det ikke tillates negative verdier. 2) De empiriske konstantene blir beregnet på grunnlag målepunktene. Om en har få punkter og disse ikke representerer kurven som helhet, kan det medføre utfordringer. Eksempelvis kan en tenke seg en situasjon der en har tre punkter som ligger som en tett klynge i nærheten av en faseovergang. Selv om metoden vil gi små residualer for disse punktene, er det ikke sikkert at kurven som dannes gir en nøyaktig SP^* eller S^* verdi. Det vil altså være vanskelig å si noe om gyldigheten for kurven utenfor dette intervallet. Tilsvarende vil også store intervaller mellom målepunkter medføre usikkerhet for kurven mellom disse. 3) Generelt ønskes

metoder som er så enkle og intuitive som mulig. Dermed vil kunne foretrekkes å redusere antall empiriske variable.

Med å redusere antall empiriske variable for hver ligning vil en kunne løse noen av disse utfordringene. Her er dette forsøkt med å korrelere de med målbare egenskaper for systemet som undersøkes. Eksempler på slike er størrelsen på tre faseområdet, surfaktantmengde og WOR.

Dette vil kunne gjøre det enklere å estimere kurven, med rett å slett teste ulike verdier for den ene empiriske variabelen. En annen stor fordel vil være at frihetsgraden til å variere kurven blir langt mindre. Dette kan tenkes å være en fordel for å unngå irrasjonelle løsninger som nevnt over. Også om en har få punkter kan dette tenkes å være en fordel.

8.4.4 Metode

Verdiene for de empiriske variablene a og b (eller c og d) i Tabell 8-4 er forsøkt predikert. Generelt kan dette skrives som:

$$\text{empirisk variabel} = f(h, i, \dots, n) \quad (30)$$

Der:

x, y, \dots, i er ulike egenskaper for systemet

Videre defineres det normaliserte saltvinduet som vist i ligning 31

$$\text{Salt}_n = \frac{\text{størrelsen}_\text{ på}_\text{ saltvinduet}(\text{strSal})}{\text{beregnet}_\text{ midtpunkt} \text{ salinitet}(\text{berS}^*)} \quad (31)$$

Denne størrelsen viste seg å være av avgjørende betydning for prediksjon av de empiriske variablene.

Det er blitt utført lineær regresjon i Excel, samt multipl regressjon i Sirius for å estimere de empiriske variablene. Målet har vært å redusere de empiriske variablene i ligning 26 og 27 fra to til en. Den siste empiriske variabelen kan da beregnes ved å minimalisere SSE verdien basert på de målepunktene man har i Winsor III området.

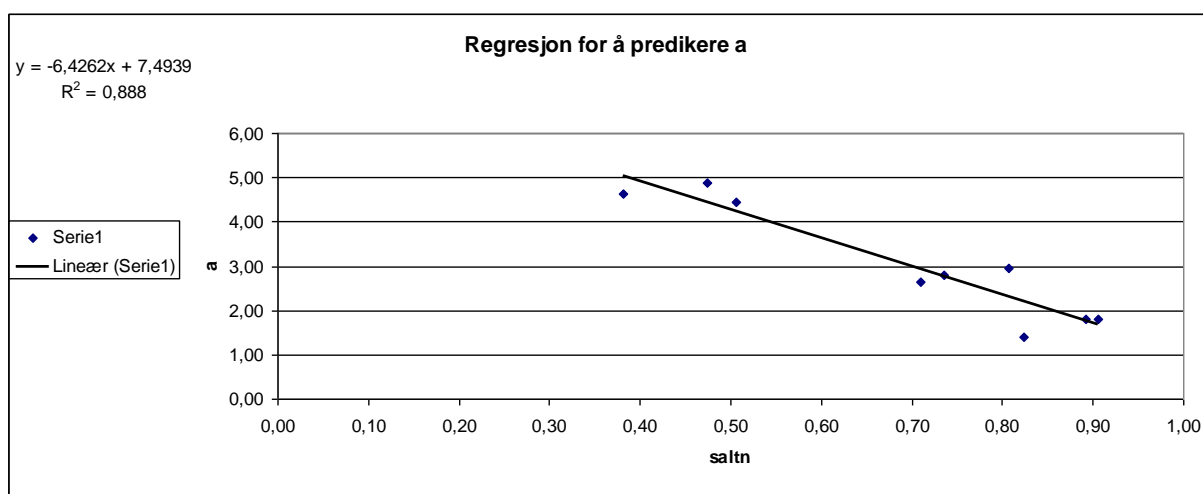
Det viste seg raskt av resultatet var veldig avhengig av hvilke systemer som ble tatt med i regresjonen. Med andre ord var det større utfordringer å få modellene tilpasset alle systemene. Det er blitt utført en rekke ulike typer simuleringer for systemene for å finne ut hvilke konsekvenser dette hadde for regresjonen, og hovedkonklusjonene presenteres i resultatdel.

8.4.5 Lineær regresjon

Det er forsøkt flere korrelasjoner for å finne de optimale variable å utføre regresjon på. Resultatet er at *saltn* plottet mot henholdsvis *a* og *d* gir de beste resultatene av kombinasjonene undersøkt.

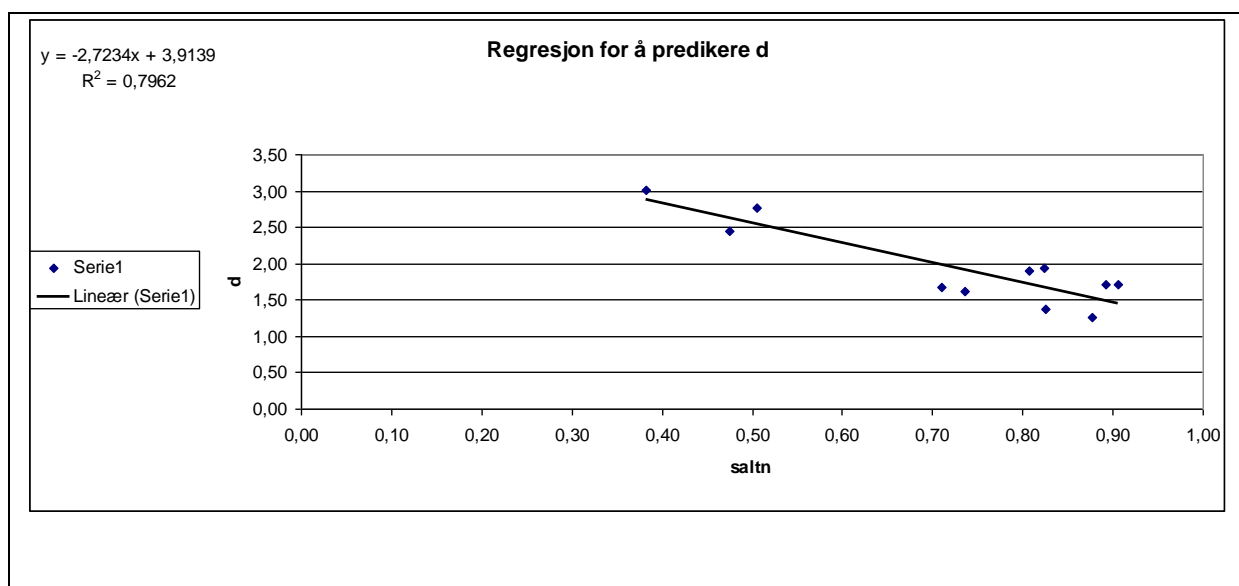
I modellene for lineær regresjon er system 17 ikke tatt fordi det medførte at forklaringsgrad sank betraktelig. Systemet skiller seg veldig fra de andre systemene, og en lineær regresjon medførte dette at modellen passet bra for system 17, men ingen andre.

Figur 8-7 viser den lineære regresjonsmodellen som gav best forklaringsvevne for den empiriske variabelen *a* med en R^2 verdi på 0,88.



Figur 8-7: Lineær regresjon for a, uten system 17.

Tilsvarende viser Figur 8-8 den sammenhengen som gav en høyest R^2 verdi med 0,79 for *d*.

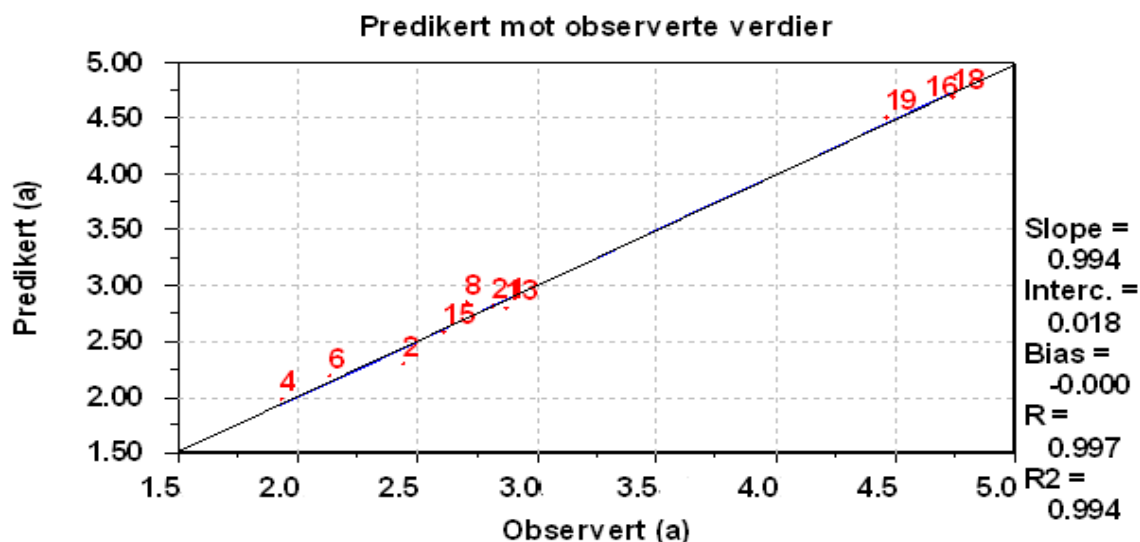


Figur 8-8: Regresjon av d, uten system 17.

8.4.6 Multipel lineær regresjon

Bruk av multipel lineær regresjon er forsøkt benyttet for å øke prediksjonen av de empiriske konstantene. Her har resultatene vist at det mindre rolle hvilke systemer som ligger bak regresjon. Prediksjonsevnen øker ikke markant om noen systemer utelates slik det skjedde for lineær regresjon. Regresjon for a og d gav de beste resultatet også her. Forsøkt på regresjon for b og c medfører litt lavere R^2 verdi. Ligning 32 viser en representativ regresjonsligning ved multipel regresjon. Mengde surfaktant og cosurfaktant er tatt med, sammen med en del andre variabler. Ligningen er vist grafisk i Figur 8-9. Om man sammenligner med Figur 8-8 ser man at forklaringsgraden til R^2 øker fra 0,888 til 0,994 ved å skifte fra lineær regresjon til multipelregresjon for disse systemene.

$$a = -17.5 - 2.03 \cdot \text{delta sal} + 1.04 \cdot \text{ber S}^* + 2.94 \cdot \text{strSal} / \text{ber S}^* + 0.62 \cdot \text{surfaktant} + 0.07 \cdot \text{cosurfaktant} + 18.6 \cdot \text{wor} - 10.2 \cdot \text{type surf} \quad (32)$$



Figur 8-9: Multipel lineær regresjon for de ulike systemene, uten system 17.

Generelt så predikerer multipel regresjon de ulike empiriske variablene med en R^2 -verdi på $\geq 0,95$. Som vist i ligning 32 tas en rekke ulike variable med. Det vil også være lett å overtilpasse modellen, slik at den predikerer godt de empiriske variablene til datasettet, men ikke nødvendigvis systemer som er ulikt dette.

8.5 Resultater

8.5.1 Generelt

Ut fra resultatene gjengitt over virket det som om estimeringsprosedyren hadde et potensial til å kunne fungere. Men kravene til metoden er at den kun skal basere seg på et fåtall målepunkter, og ikke et helt datasett. Siden det her er tenkt å først benytte metoden i kapittel 7 for å estimere salinitetsgrensene, vil dette gi minimum to målepunkter (den nevnte metoden krever tettheten til minst to prøver er kjent, og dermed må det lages prøveglass som gir fasevolumene og dermed solubiliseringparametrene). Metoden er dermed evaluert fra tre eller færre målepunkter for solubiliseringparametrene.

For å avgjøre hvor god prediksjonen modellene gir, er det tatt utgangspunkt i residualene. I denne sammenhengen vil det for hvert system oppstå en residual for S^* og SP^* . Det vil også være mulig å gjøre flere ulike typer estimeringer. Det som skiller disse kan for eksempel være antall frie variable. Hver type estimering vil dermed generere en rekke residualer for de ulike systemene. For å klare å presentere dette enkelt, er det blitt tatt absoluttverdien av hver residual. Alle residualene for en type estimering er så addert, og delt på antall systemer. Dermed fås et *gjennomsnittlig avvik* for hver type estimering. Dette er gjort for både S^* og SP^* . Dette betyr at fortegnet på residualene forsvinner i databehandlingen, og det er vanskelig å avgjøre om de fordeler seg tilfeldig. Dette er blitt sjekket manuelt for hver type estimering, og ingen klare trender funnet.

Med tre eller færre punkter tilgjengelig for estimeringsprosedyren, vil resultatene antagelig avhenge av hvor på kurven de er kommet fra. Dette er forsøkt testet. Med *vilkårlig* menes her at de fordeler seg jevnt over salinitetsvinduet for Winsor III fasen. Med *tidlig* menes det at punktet befinner seg helt i en av ytterkantene for salinitetsvinduet for Winsor III fasen.

I et koordinatsystem vil også den faktiske avstanden fra punktet observert for hvert system (S^* , SP^*), til punktet som blir predikert være av interesse. Dette blir den euklidske avstanden.

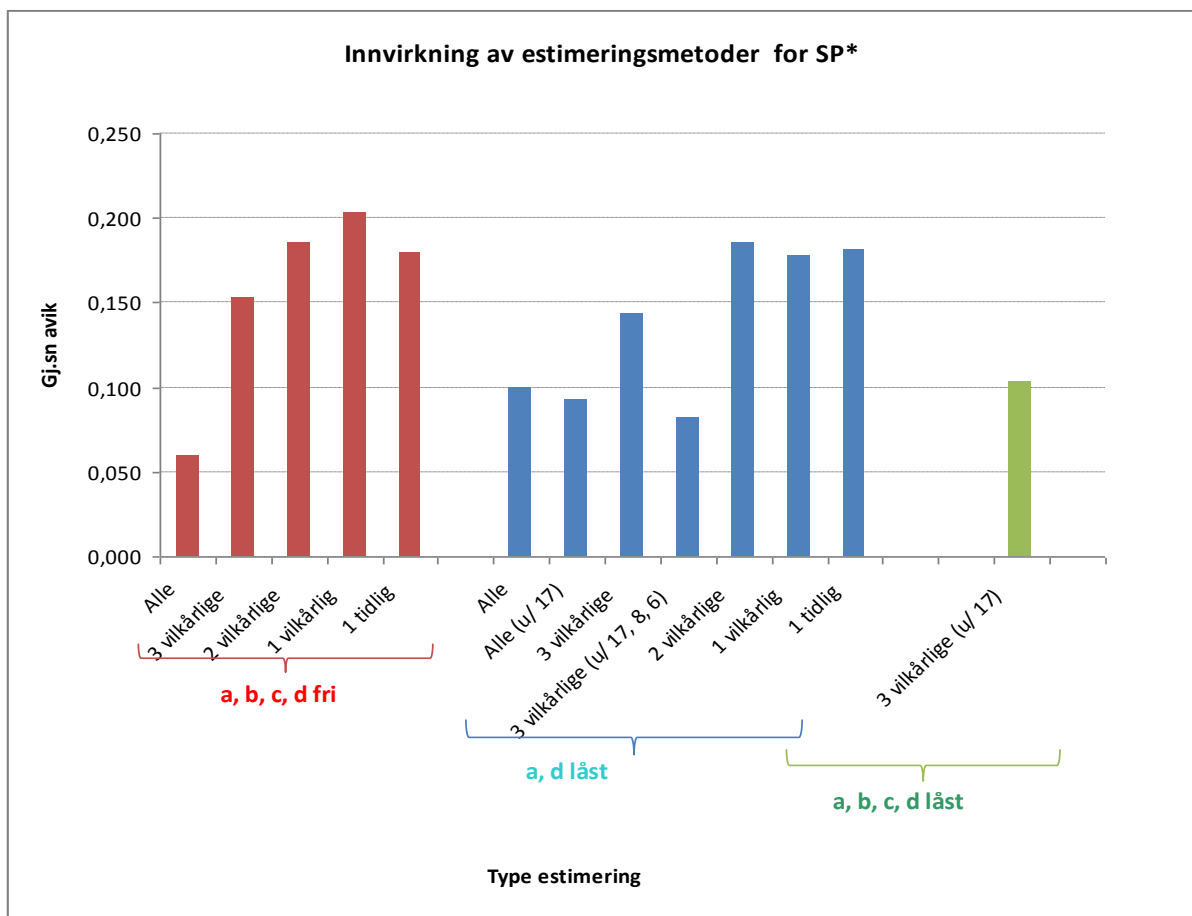
Generelt medfører denne metoden å presentere resultatene på at enkelt systemer, som eventuelt skiller seg ut med store residualer, kamufleres av gjennomsnittet. Rådatamaterialet er analysert for avsløre slike trender, uten at det er gjort noen spesielle funn.

Generelt deles type evalueringen i tre:

- Alle de empiriske variablene tillates å varieres fritt
- a låses for SP_w og d for SP_o
- alle de empiriske variablene låses. Dette betyr at metoden baserer kun på inputdata, og ikke er avhengig av å kjenne noen målepunkter.

8.5.2 Resultater

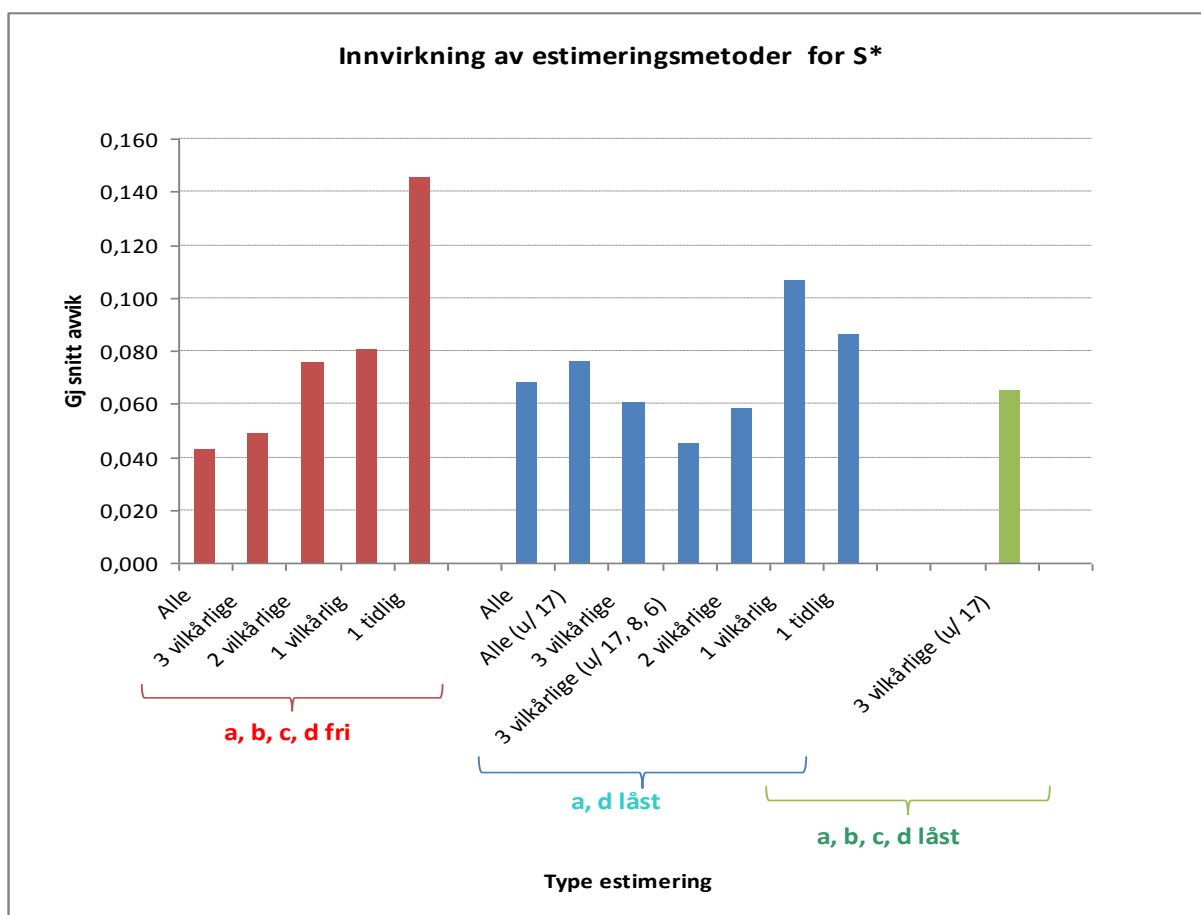
I de tre neste figurene er estimering av de empiriske variablene gjort med multipl regressjon. Figur 8-10 gir et grafisk bilde over det gjennomsnittlige avviket for estimering av SP*. Mist gjennomsnittlig avstand gir estimering med "a, b, c, d fri alle". Denne har type estimering har flest variasjonsmuligheter for å tilpasse seg kurven, og det er dermed forventet at den predikerer bra. En interessant trend kommer fram i figuren. Om antall punkter som er med i estimeringen synker til to eller en, stiger det gjennomsnittlige avviket. Dermed virker nøyaktigheten til metoden å være koblet sammen med antall punkter. Dette er for så vidt forventet, men kommer relativt klart fram i figuren. Tilsvarende er en annen trend at estimeringen blir bedre om noen systemer utelates. Det er her valgt å se på konsekvensen av å ta vekk de systemene som modellene ikke estimerer særlig godt for, eksempelvis system 17. Ved bare å la estimeringen bruke et punkt, ser det ikke ut til å spille noen særlig stor rolle hvor dette punktet ligger i saltvinduet ut fra resultatene under. For typen "a, b, c, d fri" har det en del å si om antall punkter er *alle* eller tre(eller færre). Generelt er ligningene benyttet veldig fleksible. Ved bruk av tre punkter blir ofte SSE-verdien null. Grunnen til at feilen likevel øker er at punktene ikke nødvendigvis klarer å gi et korrekt bilde av hele kurven, men bare de få punktene den bruker til estimeringen. Ved å låse *a* og *d*, er mulighetene til variasjon langt mindre.



Figur 8-10: Gjennomsnittlig avvik for SP*.

Figur 8-11 viser tilsvarende graf for S^* . I snitt er verdien lavere her, altså virker det som om estimeringsprosedyren er bedre for S^* enn SP^* . For øvrig ses de fleste trendene fra forrige tolkning igjen. Spesielt "et tidlig" utmerker seg for estimeringstypen "a,b,c,d fri". Dette illustrerer godt at modellen blir veldig sårbar med bare et punkt. Det bemerkes at for "a,b,c,d fri" så øker den gjennomsnittlige avviket ganske mye om antall punkter går ned. For "a og d låst" derimot holder avviket seg mer jevnt selv med en reduksjon i antall punkter som estimeringen bruker.

Typen "a,b,c,d låst" får lave verdier både for SP^* og S^* . Dette kan virke litt overraskende, da metoden ikke har noen frihet til å tilpasse seg eventuelle målepunkter. Forklaringen til den gode prediksjonsevnen skyldes bruk av multipl regressjon. Modellene klarer å predikere de empiriske variablene med en svært stor nøyaktighet om en tar med nok variabler i analysene.



Figur 8-11: Gjennomsnittlig avvik for S^* .

Datasettet fra figuren over kan regnes om til den euklidske avstanden som det estimerte punktet treffer. På samme måte som over er det regnet ut et gjennomsnitt av verdien. Generelt gir kommer de samme trendene fram som vist over.

Tabell 8-5 gir oversikt over det gjennomsnittlige avviket for SP^* og S^* med å benytte lineær regressjon, i motsetning til over hvor det ble benyttet multipl regressjon. Resultater for "3 vilkårlige

uten system 17” finnes dessverre ikke i figurene over, men en sammenligning vil kunne være mulig for det (for eksempel ved å anta at gjennomsnittsverdien mellom ”a,d låst 3 vilkårlige” og ”a, d låst 3 vilkårlige uten 17, 8, 6”). Det kan se ut som bruk lineær regresjon gir et litt dårligere resultat både for S* og SP*, men ikke særlig mye (ca. 0,03).

Tabell 8-5: Oversikt over gjennomsnittlig avvik for SP* og S*.

Metode	Gjennomsnittlig avvik SP*	Gjennomsnittlig avvik S*
Lineær regresjon for a og d uten system 17	0,13	0,09

8.6 Diskusjon

8.6.1 Estimering med alle variabler frie

Ved å la alle variablene variere fritt, ”a,b,c,d fri”, vil metoden fungere for en hvilken som helst solubiliseringssparameterkurve. De fleste slike kurver ligner på de presentert i denne oppgaven, og modellen vil antagelig predikere disse relativt bra. Spesielt gjelder dette om kurvene ligner på de i denne oppgaven. Ved høye WOR verdier vil en kunne oppleve at dette ikke er tilfelle. Videre er modellen testet primært på symmetriske kurver. Ut fra Figur 8-11 og Figur 8-11 virker det som om antall punkter i som inngår i estimeringen vil være av vesentlig betydning for denne typen. Har en færre en tre punkter bør en dermed vurdere de andre typene.

8.6.2 Estimering med a og d låst

I resultatene over gir det å estimere a og d litt dårligere resultater for *alle frie*. For 3 vilkårlige punkter derimot er dette en bra metode. Grunntanken ved utviklingen var som nevnt at bestemmelse av de empiriske variablene ville medføre en mer låst kurve. Spesielt ved få punkter kunne dette tenkes å være en fordel. Resultatene over tyder nettopp på at dette er tilfelle også. Om man tror regresjonen som brukes passer systemet bra, vil dette være den foretrukne metoden om en har tre eller færre målepunkter.

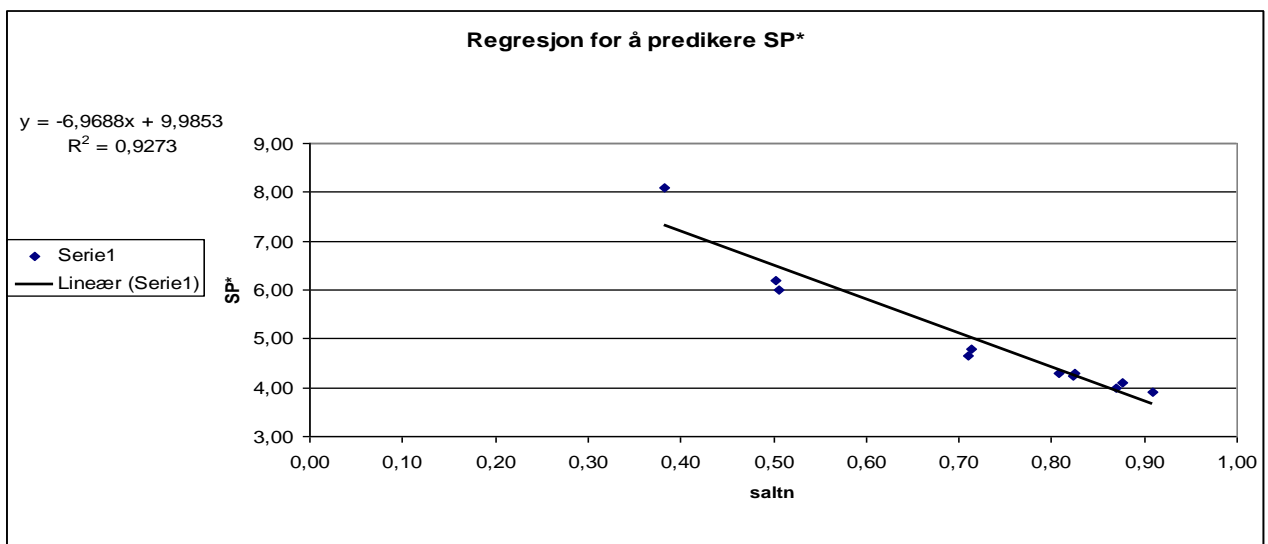
Men en bør være litt varsom med å tolke resultatene over. For de første er modellen primært testet på egne data. Skal en kunne si noe om gyldigheten av disse resultatene er en avhengig av å teste de på uanhengige data. Selve datagrunnlaget for modellen er relativt tynt. Skal en bruke metoden på et system som skiller seg vesentlig fra de her, vil en være avhengig å utføre noen tester først.

Ved bruk av multipel regresjon er det mulig å predikere de empiriske variablene svært nøyaktig. En ulempe med dette er at gyldigheten blir svært tilpasset det studerte datamaterialet. Eksempelvis benyttes det vann olje forhold mellom 1 og 1,6 i datasettet. Om en så velger å legge inn et datasett med et vann olje forhold på 2,2 (system 29) vil modellene som inkluderer vann olje forholdet legge alt for stor vekt på dette, og gi helt urealistiske resultater. Skal en bruke denne metoden er den dermed avhengig at variablene er innenfor gyldighetsområdet til modellen.

Bruk av lineære regresjon ser ut til å gi litt dårligere tall enn multippel regresjon. Det er også mulig at bruk av lineær regresjon gjør metoden mer tolerang overfor nye systemer.

8.6.2.1 Hva ligger bak korrelasjonene?

Som nevnt viser *saltn* (ligning 31) å være korrelert med a og d (og nesten like mye med b og c). Denne størrelsen er også korrelert med SP*. Dette er vist i Figur 8-12 :



Figur 8-12: Regresjon av SP* med lineær regresjon, uten system 17.

Flemming III et al [32] rapporterte at størrelsen på trefase området er korrelert med grenseflatespenningen (og dermed SP*) for de anioniske petroleum-sulfonat systemene som ble studert. Bourrell og Schechter [5] kommenterer også denne sammenhengen. Generelt sier det at til mindre størrelsen på saltvinduet er, til høyere blir SP*. Denne trenden har vist seg å gjelde for mange systemer, men ikke alle. For systemene her er det ingen sammenheng ($R^2 = 0,001$), men om størrelsen på saltvinduet "normaliseres" med å dele på midtpunktsaliniteten fås sammenhengen vist over (om system 17 tas med faller forklaringsgrad noe, men trenden er klar). Om man skal undersøke systemer som viser denne sammenhengen, vil antagelig dette øke sannsynligheten for at metoden fungerer som i denne oppgaven.

8.6.3 Estimering med alle låst

Om man betrakter Figur 8-11 og Figur 8-10 ser at det å låse begge verdiene gir svært gode resultater. Dette kommer igjen av at bruk av multippel regresjon gjør at de empiriske variablene kan predikeres

svært nøyaktig. Det antas at treffsikkerheten med alle låst har en relativ begrenset verdi innenfor datamaterialet den er utformet for. I noen sammenhenger kan en tenkes å arbeide med systemer som er relativt homogene. Da kan det tenkes at låsing av alle variablene kan være nyttig for raskt å studere effekten av endringer på systemet.

8.7 Konklusjon

Denne metoden for å estimere solubiliseringparameterkurver fungerer godt på datasettet den er testet på. Ved å la alle variablene variere fritt vil metoden antagelig kunne predikere ulike typer solubiliseringparameterkurver svært bra. Da metoden ikke er testet på så mange andre systemer enn de i datasettet, må en ta forbehold om at de ligner på systemene undersøkt her for at metoden skal fungere optimalt. Selv med bare et målepunkt viser metoden en relativt høy grad av presisjon, uavhengig av hvordan de frie variablene behandles. For systemene undersøkt settes usikkerheten om en bruker tre punkter som fordeler seg jevnt i saltvinduet til $\pm 0,2$ for SP^* og $\pm 0,1$ wt% for S^* .

I mange tilfeller holder det å estimere SP^* med en lavere nøyaktighet, for eksempel et avvik på $\pm 0,5$. Da vil antagelig denne estimeringsmetoden kunne være et bra verktøy.

9 Multivariat analyse

9.1 Generelt

Innledningsvis ble det gjort ulike tilnærminger for bruk av multivariate metoder for beskrivelse og optimalisering av et mikroemulsjonssystem. Mellom annet ble bruk av simplex optimering forsøkt benyttet. Som allerede nevnt er de lave grenseflatespenningene som mikroemulsjoner viser av stor interesse, og det ville dermed være naturlig å bruke denne variabelen som respons. For det anioniske SDBS systemet som er undersøkt i denne oppgaven viste deg seg svært vanskelig å måle grenseflatespenningen direkte. Dette ble forøkt med "spinning drop" metoden. Det var knyttet to utfordringer til disse målinene: 1: Kontrasten mellom fasene var så dårlig at softwaren til analyseprogrammet ikke klarte å lese av dråpestørrelsen, og 2: fasene løste seg i hverandre. Dette gjorde denne direkte målemetoden av grenseflatespenning så utfordrede at den ble forkastet. Ved bruk av indirekte målinger for grenseflatespenningen, med omtalte Chuh Huh relasjonen, krevdes det at den optimale solubiliseringparameteren var kjent for systemet. Å finne denne krevde igjen en rekke fasestudieforsøk. En optimaliseringsstrategi der antall forsøk ikke er kjent på forhånd (som simplex optimering), ble dermed forkastet.

Som omtalt tidligere vil et mikroemulsjonssystem kunne måles og beskrives ut fra flere egenskaper. I denne studien er den optimale solubiliseringparameteren (SP^*), optimale salinitet (S^*) og størrelsen på saltvinduet (str sal) brukt som responser.

Alle analyser er utført med Excel 2003 fra Microsoft, og Sirius 8.0 fra Pattern Recognition Systems as.

9.2 Funn i litteraturen

Det er funnet få artikler som omhandler bruk av multivariate metoder rettet mot optimalisering av fasevolumer for mikroemulsjoner tenkt benyttet innen EOR. En av de få relevante artiklene er av Vinatieri og Flemming [74]. De brukte i sin studie en multivariat tilnærming for å optimalisere et mikroemulsjonssystem. Formålet var å optimere sammensetningen av systemet slik at det fikk lavest mulig grenseflatespenning²². Gibbs faseregul²³ ga det studerte systemet to frihetsgrader, og disse identifiseres matematisk og uttrykkes i to pseudokomponenter. Systemet ble endret ved hjelp av disse, muliggjorde en effektiv optimaliseringsstrategi. Utgangspunktet var et system bestående av 1-fenyltetradekan, vann, NaCl, isobutyl alkohol og Witco TRS 10-410 petroleum sulfonat. Systemet viste Winsor III faseoppførsel ved optimeringsstart. Resultatet av optimaliseringen var at grenseflatespenningen ble redusert med 77 %, fra 0,0065 til 0,0015 mN/m. De observerte også at viskositeten økte 33 % etter optimalisering. Forfatterne gjorde også en tilsvarende optimering på et

²² Med tre faser i likevekt, og dermed tre grenseflatespenninger, valgte de å minimalisere den høyeste av disse som var gjeldende.

²³ Se appendiks for Gibbs faseregul

råoljesystem brukt i et feltforsøk²⁴. Også her oppnådde de tilsvarende resultater. De største endringene mellom før og etter optimalisering var en reduksjon i mengde cosurfaktant, og en økning i saliniteten. Vinatieri og Flemming konkluderte med at en univariat tilnærming for å danne optimale mikroemulsjonssystemer ikke nødvendigvis gir tilfredsstillende resultater. De mente videre at metoden de hadde utviklet kunne forbedre og forenkle en optimeringsprosess. De skrev også at bruk av optimaliserte systemene ville kunne medføre økt oljeutvinning i en praktisk sammenheng.

Publikasjonene til Salager et al. [55] og Bourrel et al. [43] omhandlende SAD indeksen er allerede nevnt tidligere i teksten. Metoden gir en lineær sammenheng for å kunne predikere om et system vil utvise Winsor III faseoppførsel. Det er primært formulasjonsendringer som tas hensyn til i metoden. Det vil kreve en rekke empiriske variable for hvert enkelt system som skal undersøkes for at teknikken skal kunne nyttes.

Et annet arbeid som retter seg mot EOR er fra Gerbacia og McMillen [76]. De bruker et responsflatedesign for å undersøke innvirkning av surfaktantens vekt, cosurfaktantens hydrofile-hydrofobe balanse(HLB) og vektforholdet mellom cosurfaktant og surfaktant. Formålet deres er å optimale systemet for økt oljeutvinning, og deres responser var fortrenningeffektivitet, E_D , og grenseflatespenning. Forfatterne har lite fokus rettet mot fasevolumene i artikkelen. De konkluderer mellom annet med at bruk av forsøksdesign var et nyttig verktøy, og medvirkende til at de fant en optimal sammensetning for systemet.

Innen andre fagfelt der mikroemulsjoner forskes på, finnes det en del nyere litteratur. Dette gjelder spesielt innen farmasi. Ghawad [77] bruker fire-faktor sentralsammensatt design (CCD) for å studere effekten av mengde surfaktant(Tween 80), cosurfaktant(sorbitol), vann og olje(parafin) for et mikroemulsjonssystem. Artikkelen konkluderer med at forsøksdesignet og resultatene er gode nok til å predikere virkninger av ulike formuleringer. Et annet eksempel er Hua et al. [78] som har brukt simplex-lattice design for å optimere en mikroemulsjon med hensyn på fysikalske egenskaper som viskositet og konduktivitet. Også innen andre områder der surfaktanter brukes er forsøksdesigner brukt. Ashrawi og Smith [79] viser til flere studier som har undersøkt effekten av surfaktantblanding med simplex-lattice design til bruk innen vaskemidler. Hovedkonklusjonen til alle disse er at forsøksdesigner kan brukes til optimalisering, og gir en god prediksjonsevne innen rommet som undersøkes.

²⁴ Se kilde: 75. Boneau, D.F. og Clampitt, R.L. (1977): *A Surfactant System for the Oil-Wet Sandstone Of the North Burbank Unit*. SPE Journal of Petroleum Technology. **29**(5): s. 501-506.

9.3 Eksperimentell design i oppgaven

9.3.1 System

Et system er undersøkt med eksperimentell design, og gjengitt i Tabell 9-1.

Tabell 9-1: Oversikt over systemet som er undersøkt med eksperimentell design

Komponent	Type
Surfaktant	SDBS
Cosurfaktant	2-butanol
Olje	Heptan
Elektrolytt	NaCl
Totalvekt i gram	20

9.3.2 Design og variabler

Totalvekt for hvert måleglass er holdt konstant til 20 gram. Endring av tre kontinuerlige variabler er undersøkt: mengde *surfaktant*, mengde *cosurfaktant* og forholdet mellom vann/olje mengde(*WOR*). Det er utført et fullt faktorielt 2^3 eksperimentelt design med tre senterpunkter. I den følgende presentasjonen blir de ulike variablene omtalt med sine respektive variabelnavn, men det påpekes at for *surfaktant* og *cosurfaktant* betyr dette mengde, og for *WOR* forholdstallet mellom olje og vann. Variablene er markert med kursiv skrift. Et høyt nivå tilsvarer "1" og lavt nivå "-1" i forsøksoppsettet. Tabell 9-2 og Tabell 9-3 viser de ulike nivåene brukt for variablene.

Tabell 9-2: Oversikt over nivåer for variabler undersøkt i måleenheter

Variabel kode	Variabel forklaring	enhet	-	0	+
X1	Surfaktant	gram	0,87	0,98	1,09
X2	Cosurfaktant	gram	1,04	1,39	1,74
X3	WOR	forholdstall	1,4	2,2	3

Tabell 9-3 Oversikt over nivåer for variabler undersøkt i prosent

Variabel	Variabel forklaring	enhet	-	0	+
X1	Surfaktant	%	4,37	4,91	5,46
X2	Cosurfaktant	%	5,21	6,95	8,68
X3	WOR	forholdstall	1,4	2,2	3

For en oversikt over designet vises det til Tabell 5-1, samt Tabell 9-4.

9.4 Resultater og diskusjon

9.4.1 Datasettet

Tabell 9-4 gir en oversikt over designet i oppgaven og tilhørende responser for hvert forsøk. Også grenseflatespenningen er estimert med ligning 14. Rekkefølgen som forsøkene ble utført i er oppgitt. I noen tilfeller har det vært nødvendig med supplerende laboratoriearbeid for et allerede undersøkt system. I disse tilfellene har neste forsøk vært sett i gang. Dermed vil tillagingen av de ulike systemene ikke nødvendigvis være helt separert. Det er ingen indikasjoner på at forsøksrekkefølgen har hatt innvirkning på resultatet.

Tabell 9-4: Oversikt over design og resultater for det enkelte forsøk. De høyeste verdiene i en kolonne er markert med rødt, og de laveste med blått.²⁵

Nummer i design	Utført rekkefølge	System	X1 (mengde surfaktant)	X2 (mengde cosurfaktant)	X3 (WOR)	StrSal	S*	SP*	Estimert grenseflat espenning * [Nm/m]
1	2	15	-	-	-	2,30	2,95	4,65	0,0014
2	3	21	+	-	-	2,20	2,75	4,80	0,0013
3	1	13	-	+	-	1,75	2,00	4,30	0,0016
4	4	24	+	+	-	1,80	1,80	4,20	0,0017
5	5	27	-	-	+	1,70	3,25	4,70	0,0014
6	6	26	+	-	+	1,70	3,20	4,90	0,0012
7	7	25	-	+	+	1,90	2,25	4,35	0,0016
8	8	28	+	+	+	1,50	2,15	4,25	0,0017
senter1	9	29	0	0	0	1,90	2,50	4,30	0,0016
senter2	10	30	0	0	0	1,85	2,55	4,35	0,0016
senter3	11	31	0	0	0	1,90	2,55	4,25	0,0017
Gjennom-snitt						1,87	2,54	4,45	
st dev						0,24	0,47	0,25	
varians						0,06	0,22	0,07	

* estimert med ligning 14

9.4.2 Noen univariate betraktninger

System 26 har en verdi på 4,90 for SP*, og er systemet med høyest verdi for denne responsen. Tilsvarende er system 24 det med lavest SP*, med en verdi på 4,20. Forskjellen mellom de to systemene er nivået for *cosurfaktant* og *WOR*. For *surfaktant* har de likt nivå.

²⁵ De ulike responsverdiene er funnet ved fasestudier og bruk av estimeringsmetodene i oppgaven. Usikkerheten vil dermed variere mellom målingene, og det kan således argumenteres for at verdiene burde vært mer avrundet. Det vil i så fall medføre at variansen minsker for videre analyse.

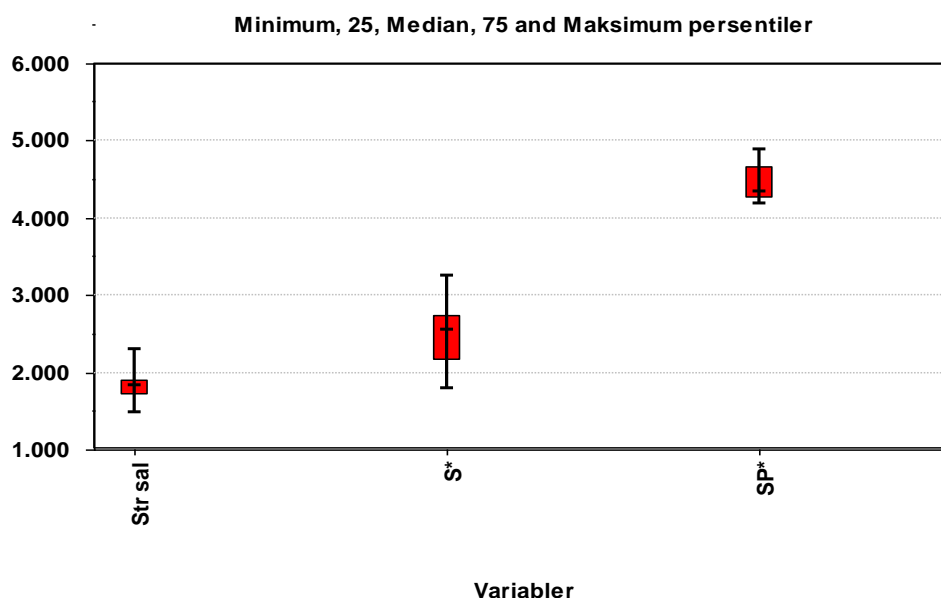
System 26 og 27 er de to med høyest S* verdi(hhv 3,20 og 3,25). Begge disse to har lavt nivå av *cosurfaktant* og høyt for *WOR*. De to systemene som har høyt nivå for *cosurfaktant* og lavt nivå for *WOR*, forsøk 24 og 13, er tilsvarende systemene med de to laveste verdiene av S*. Tabell 9-5 gir en oversikt over noen utvalgte korrelasjoner. Denne viser at mengde *cosurfaktant* er negativt korrelert mot både S*(-0,932) og SP*(-0,854). De samme to responsene er positivt korrelerte.

Ut fra av dette vil det være naturlig å tenke at mengde *cosurfaktant* spiller en vesentlig rolle for SP* verdien.

Tabell 9-5: Univariate korrelasjoner for responsene.

	Mengde <i>cosurfaktant</i>	S*	SP*
Mengde <i>cosurfaktant</i>	1,000	-0,932	-0,854
S*	-0,932	1,000	0,837
SP*	-0,854	0,837	1,000

Minimumverdi, 25 % persentil, median, 75 % persentil og maksimumverdi for responsene er vist i Figur 9-1. S* har det største intervallet både mellom 25 % og 75 % persentilen, samt for minimum og maksimum verdiene. Dette tyder på at S* har større spredning i verdien sammenlignet med de to andre(varians for S* er også oppgitt i Tabell 9-4). For SP* har den røde boksen som representer intervallet mellom 25 % og 75 % persentilen en overvekt over mediannivået. Dette kan skyldes at det er større intervall mellom verdiene fra median verdi og videre oppover.

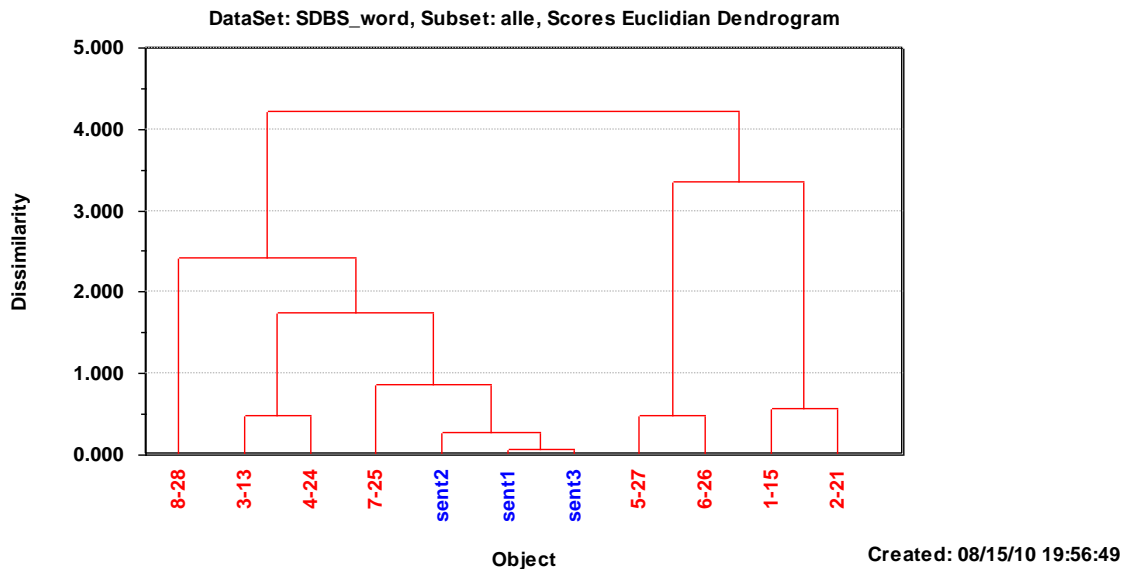


Figur 9-1 Oversikt over minimum verdi, 25 % persentil, median, 75 % persentil og maksimum verdi for responsene. Merk at y-aksen er ubenevnt på figuren, og har egentlig en enhet for hver variabel.

9.4.3 Resultater fra analyse i Sirius

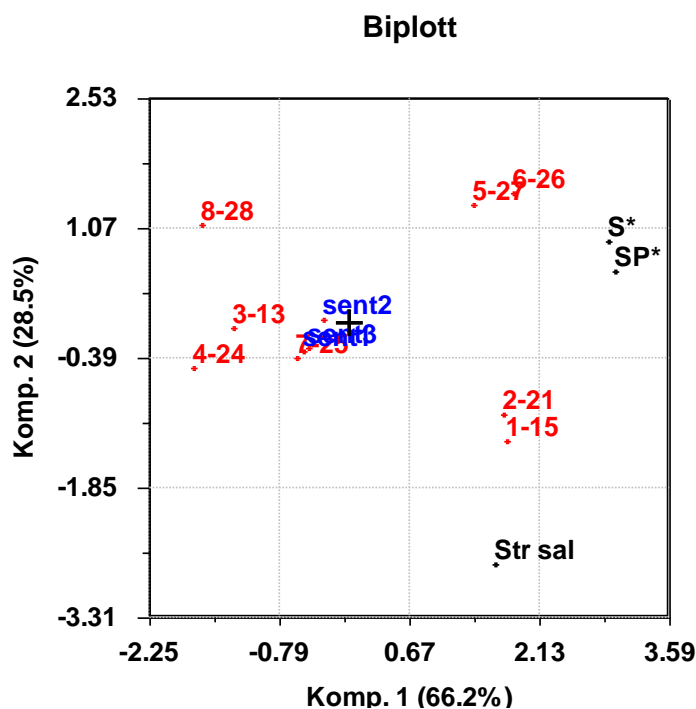
Et dendrogrammet basert på PCA komponentene er vist i Figur 9-2. Variablene er standardisert,. Dette betyr at de gis lik vektning i den videre analysen. Gjøres ikke dette kan en oppleve at variabler med stor varians, overskygger variabler med liten varians.

To PCA komponenter er trukket ut, og disse forklarer 75,09 % av variansen.



Figur 9-2: Dendrogram over de ulike systemene basert på PCA komponenter.

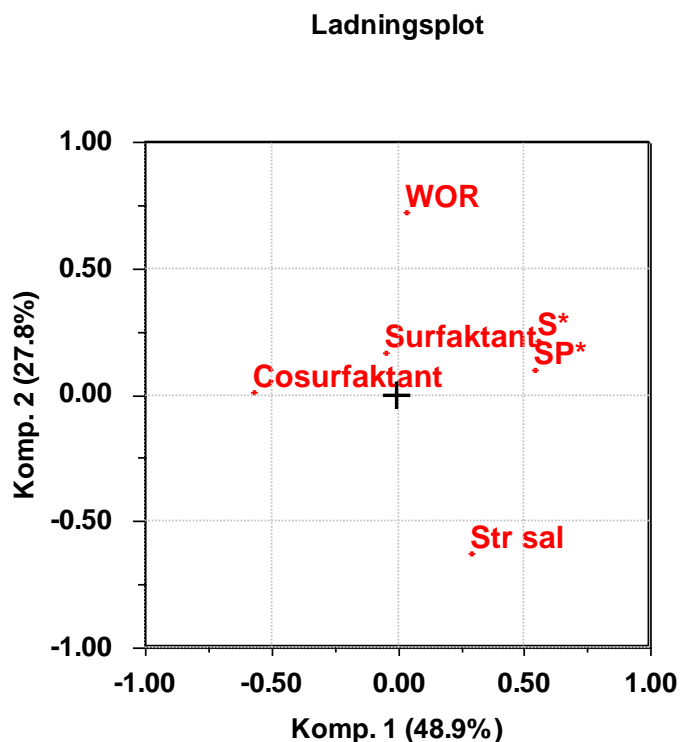
Senterpunktene er merket med blått. Disse kjennetegnes av lav dissimilaritet, og er koblet sammen. Dette tyder på at de svært like. Dendrogrammet er grovt sett delt i to. Til høyre ses de fire systemene med lavt nivå av *cosurfaktant*. Av disse er de med likt nivå av *WOR* linket til hverandre. Tilsvarende ses for system 13 og 24 på venstre side av diagrammet. Disse har begge høyt nivå for *cosurfaktant* og *WOR*. System 28 skiller seg ut fra de andre systemene. Dette skyldes antagelig sammensetningen til systemet, der alle variablene er på høyt nivå, men vanskelig å si noe eksakt om.



Figur 9-3: Biplott for prinsipalkomponent 1 og 2 for skårer og ladninger

Det kan se ut som systemene deler seg i grupperinger på to og to. Eneste unntaket er forsøk 28 og 25. Generelt representerer disse forsøksklyngene at forsøkene har like nivåer forvariablene *cosurfaktant* og *WOR*. Senterpunktene ligger som en klynge rundt midten. Dette er som forventet, da alle variablene er på "0" nivå. Dermed er de ikke forventet å skille seg spesielt for noen av responsene. Det at de er så sentrert kan tyde på god reproduserbarhet for forsøkene.

Figure antyder at system 27, 26 og 21 er de systemene som har høyest SP* og S*. Dette på grunn av deres nærhet til responsene i figuren. Tilsvarende vil det være å forvente at forsøk 21 og 15 har størst salinitetsvindu, siden disse er nærmest strSal i figuren. Forsøk 28 plasserer seg langt vekk, og nærmest 180 grader i vinkel fra strSal. Dette tyder på at den er negativt korrelert med responsen. Det forventes dermed at dette forsøket har den minste strSal verdien. Tilsvarende tolkning kan gjøres for forsøk 24 og S*. Dette forsøket forventes å ha den minste S* verdien. Forsøk 24 og 13 vil antagelig ha en relativt liten verdi av SP*, da de også ligger omtrent 180 grader fra denne responsen. Forsøk 25 ligger foruten senterpunktene, nærmest midten, og vil dermed ikke skille seg ut for noen av responsene.



Figur 9-4: Ladningsplot for prinsipalkomponent 1 og 2.

Fra Figur 9-4 ses det at *cosurfaktant* og *SP** ligger tilnærmet 180 grader fra hverandre, og dermed er negativt korrelert. Vinkelen er litt mindre mellom *cosurfaktant* og *S**, men samme trend vil gjelde her. En lav verdi av *cosurfaktant* vil etter dette mest sannsynlig gi høye verdier for *S** og *SP**. *WOR* er negativt korrelert med *StrSal*, med en vinkel på nærmere 180 grader. En høy *WOR* antas dermed å gi en lav *strSal*.

Surfaktant plasserer seg nærmest midten av diagrammet, og har dermed mindre innvirkning på responsene.

Om en sammenligner disse tolkningene med verdiene for responsene i Tabell 9-4 vil en se at de stemmer svært godt overens. Dette illustrerer styrken til prinsipalkomponent analyse. Et trent øye vil ved hjelp av figurene raskt kunne trekke konklusjoner. Ved kun å betrakte en normal tabell vil dette normalt være langt vanskeligere, og ta betraktelig lengre tid.

9.4.4 Eksperimentell design

I det følgende kapittelet presenteres resultatene fra bruk av eksperimentell design. Siden oppsettet er utført med standard koding ("1" og "-1"), vil regresjonskoeffisienter vise den faktiske endringen de har på responsen. For å avgjøre hvilke regresjonskoeffisienter som er signifikante, er det mellom annet benyttet normalplott. På grunn av rekkefølgen i forsøksoppsettet blir interaksjonseffekter presentert som vist i Tabell 9-6.

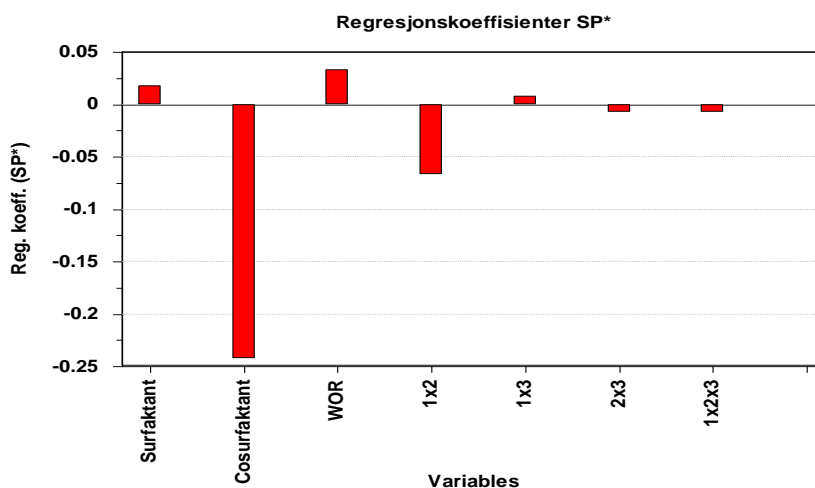
Tabell 9-6: Oversikt over koding og interaksjonseffekter

Interaksjonseffekter	Koding i figurer
Surfaktant *cosurfaktant	1x2
Surfaktant * wor	1x3
WOR * cosurfaktant	2x3
Surfaktant*cosurfaktant*WOR	1x2x3

De ulike forsøkene, altså systemene, er først representert med sitt nummer i designet, samt deres unike systemnummer. I denne delen omtales de bare med sitt systemnummer.

9.4.4.1 Resultater for SP*

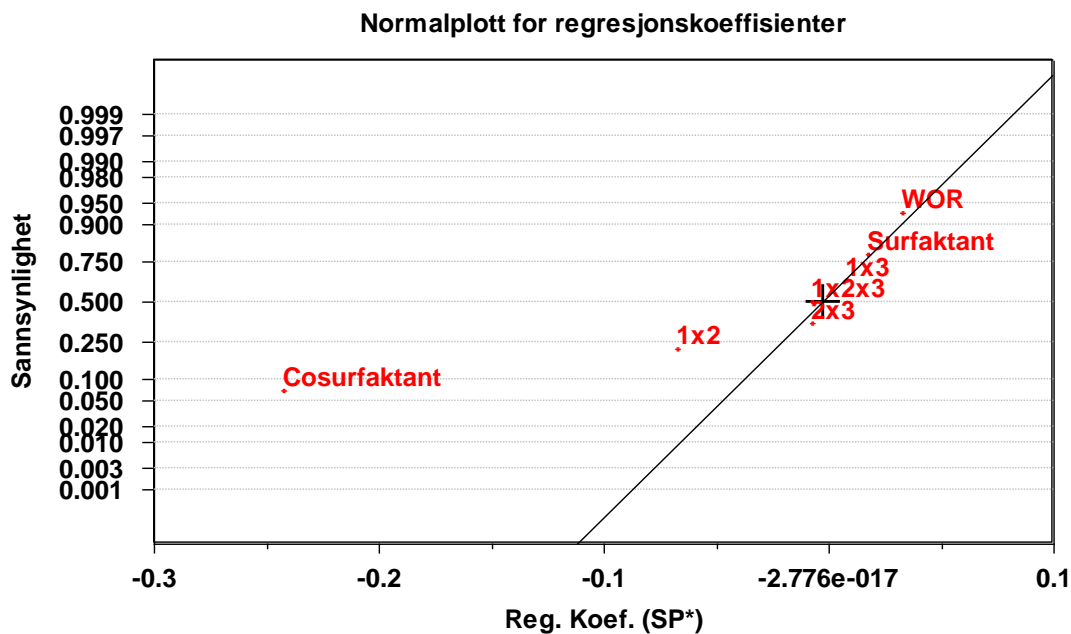
Figur 9-5 viser regresjonskoeffisientene for modellen for SP*. *Cosurfaktant* skiller seg klart ut som den største koeffisienten, etterfulgt av interaksjonseffekten mellom *surfaktant* og *cosurfaktant* (1x2)



Figur 9-5: Regresjonskoeffisienter for SP*.

Normalplottet for regresjonskoeffisientene er vist i Figur 9-6. Dette viser at *cosurfaktant* og interaksjonseffekten *surfaktant*cosurfaktant* ikke faller på en rett linje med de andre. Dette styrker

antagelsen om at disse to er signifikante. I dette tilfellet er det også gjort en F-test der kun disse variablene ble funnet signifikante med et alfa nivå på 0,05.



Figur 9-6: Normalplott for regresjonskoeffisientene.

På bakgrunn av dette tas kun variabelen *cosurfaktant* og interaksjonen mellom *surfaktant*cosurfaktant* med i modellen gitt i ligning 33:

$$SP^* = 4.52 - 0.24 * \text{Cosurfaktant} - 0.07 * \text{Surfaktant} * \text{Cosurfaktant} \quad (33)$$

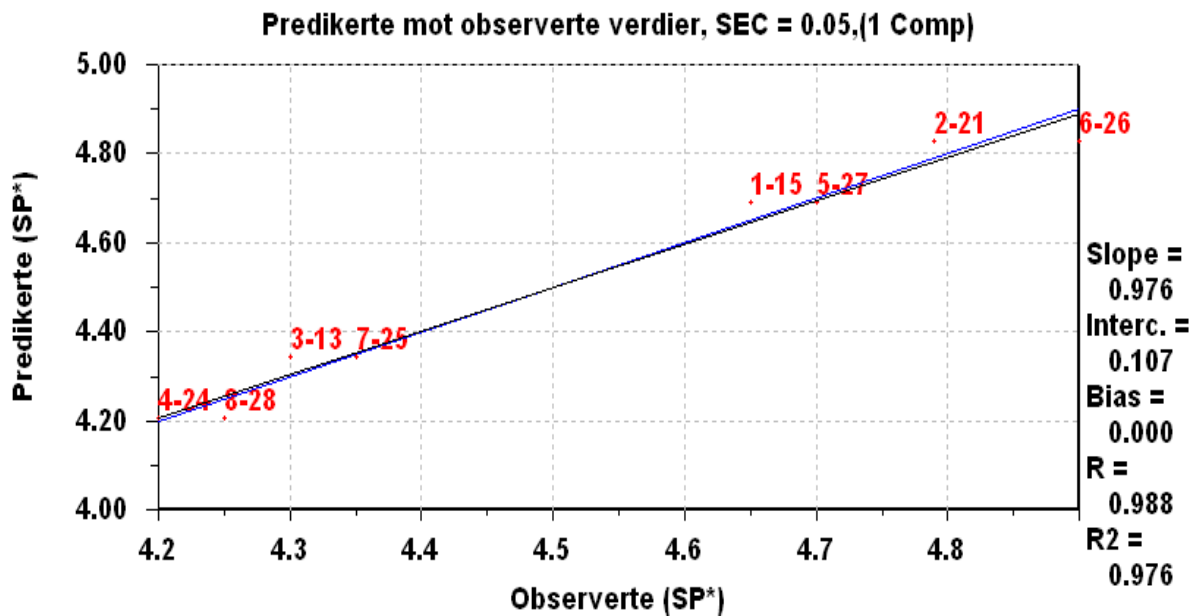
Snitt senterpunktforsøk: 4,3

Om alle variablene settes til nivå null (tilsvarende senterpunktforsøk), vil modellen gi en SP^* på 4,52. Gjennomsnittet av de utførte senterpunktforsøkene er på 4,3 for SP^* . Dette styrker antagelsen om at modellen er lineær av natur. Hadde dette ikke vært tilfelle ville en ventet en større differanse mellom modellen, og verdien av senterpunktforsøkene.

At nettopp *cosurfaktant* viser seg å ha så stor innvirkning på SP^* er forventet, sett i forhold til omtalen av *cosurfaktanter* i teoridelen av oppgaven. 2-butanol vil være ha stor adsorpsjon til grenseflatene, og dermed øke grenseflatespenningen. Samtidig reduseres løseligheten, og det forventes en lavere SP^* . På bakgrunn av definisjonen på solubiliseringparameteren vil også mengden av surfaktant kunne påvirke utregningene av solubiliseringparameteren [5]. Dermed kan dette også medføre en kilde til usikkerhet for tolkning.

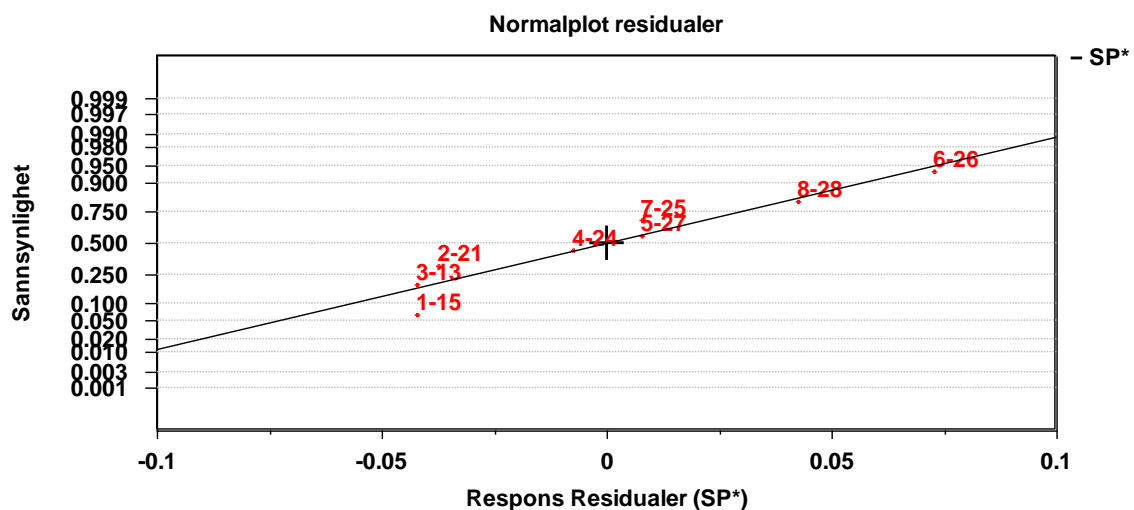
Figur 9-7 viser de predikerte verdiene mot de observerte verdiene. Modellen gir en $R = 0,988$ som må betegnes som bra i denne sammenhengen. Figuren deler systemene inn to hovedklynger i øvre og nedre del av figuren. Dette gjenspeiler de systemene som har lave og høye nivåer av *cosurfaktant*. Eksempelvis har både forsøk 24 og 28 høye verdier av både *cosurfaktant* og *surfaktant*. Hver

hovedklynge består av to forsøk med lik predikert verdi. Dette skyldes at de har samme nivå for *surfaktant* og *cosurfaktant* i forsøksoppsettet. Med kun to variabler blir konsekvensen at det kun er mulig å predikere fire ulike verdier for responsen.



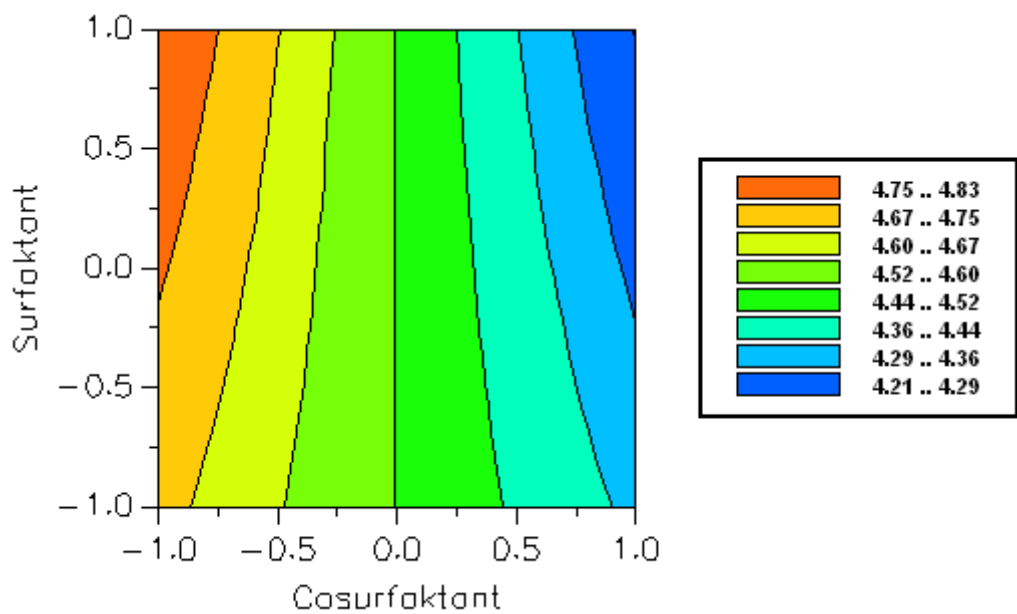
Figur 9-7: Predikerte verdier plottet mot målte observerte verdier for SP*.

Figur 9-8 viser et normalplott av residualene for modellen. Forsøkene fordeler seg jevnt utover langs en linje, og ser tilsynelatende normalfordelte ut. Om en betrakter de forsøkene som skiller seg mest ut (15,21) ser en at disse har et høyt nivå av *surfaktant*. Som Figur 9-5 viser trekker denne faktoren i positiv retning, og det kan synes naturlig at de predikeres for lavt.



Figur 9-8: Normalplot for residualer

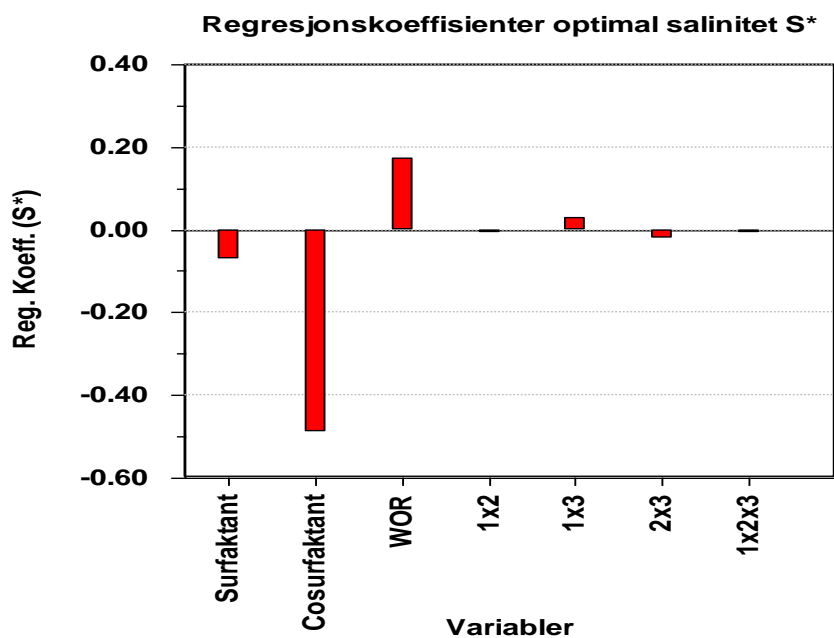
Figur 9-9 viser et konturplott av modellen. Dette gir en grafisk fremstilling som visuelt ofte oppfattes som enkle å tolke. Om en ønsker en så høy SP* verdi som mulig, viser figuren (og ligning 33) at en bør holde *cosurfaktant* nivået lavt og *surfaktant* nivået høyt.



Figur 9-9: Konturplot med SP* verdier som respons.

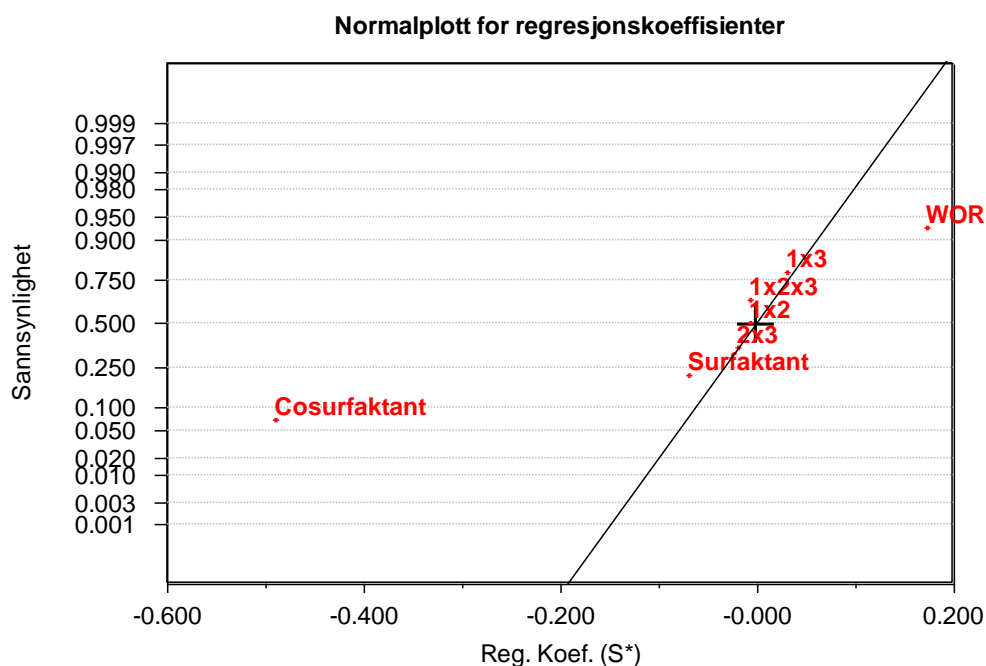
9.4.4.2 Resultater for S*

Figur 9-10 viser regresjonskoeffisientene som modellen gir for optimal salinitet. *Cosurfaktant* skiller seg også her ut som den største koeffisienten, etterfulgt av *WOR*. Deretter følger *surfaktant*.



Figur 9-10: Regresjonskoeffisienter for S*.

Figur 9-11 viser normalplottet for regresjonskoeffisientene. På figuren ligger *cosurfaktant* og *WOR* langt vekk fra linjen som de andre koeffisientene danner. Dette tyder på at de er signifikante.



Figur 9-11: Normalplott av regresjonskoeffisienter for S*.

Bruk av disse to effektene gir en tilfredsstillende prediksjonsevne for systemene (vist i Figur 9-12). Dermed blir modellen:

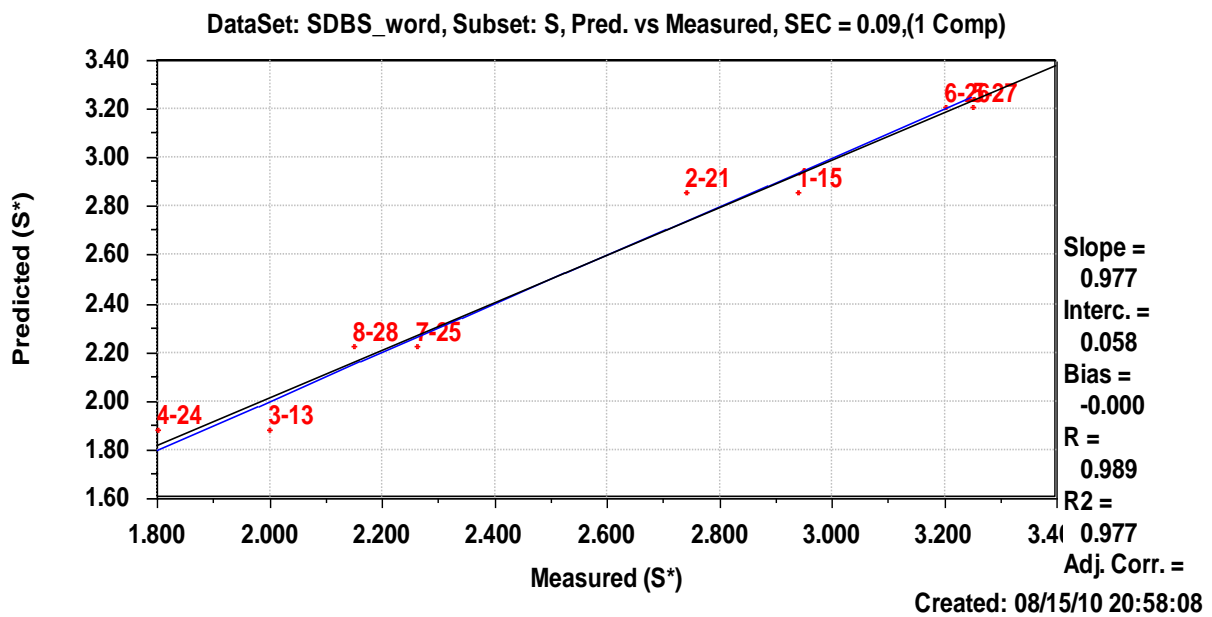
$$S^* = 2.54 - 0.49 \cdot \text{Cosurfaktant} + 0.17 \cdot \text{WOR} \quad (34)$$

Snitt senterpunkter: 2,60

Også her virker det naturlig å anta en lineær sammenheng, tatt den lille differansen mellom modellen og observerte senterpunkter i betraktning.

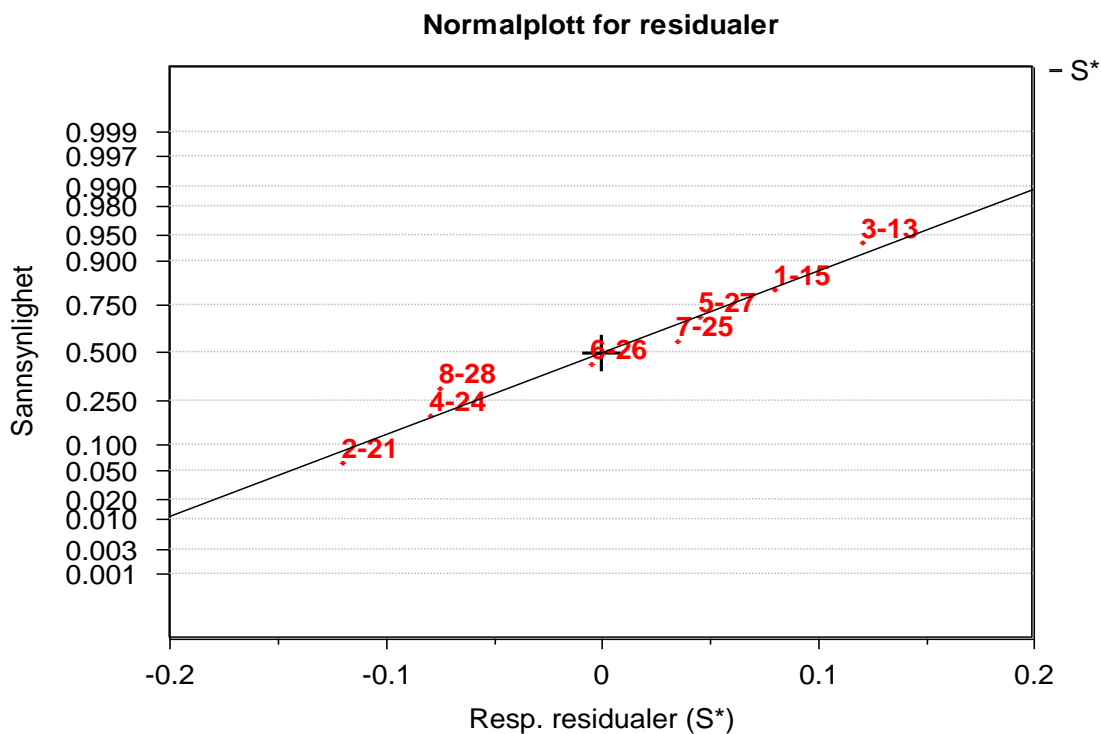
I disse systemene er 2-butanol brukt som cosurfaktant. Denne har vist seg å ha en mindre effekt på optimal salinitet i anioniske surfaktantsystemer enn andre alkoholer [26]. Likevel vil tilsetning av en alkohol med denne kjedelengden forventes å minske optimal salinitet. At økt mengde surfaktant medfører en senkning av S* stemmer både med egne observasjoner i Figur 6-7, samt funn i litteraturen [5]. Høyt nivå av WOR er funnet å redusere S* for systemer som ligner på de undersøkt her [80]. Det er ikke funnet årsaken til at dette ikke observeres her, men generelt er mengden av cosurfaktant vesentlig høyere i systemene i denne oppgaven sammenlignet med funnene i litteraturen. Det er mulig at dette vil påvirke observasjonene.

Figur 9-12 viser predikerte mot målte verdier for S^* . Regresjonen har en R^2 verdi på 0,977. I figuren ses fire ulike predikerte verdier. Dette skyldes som over antallet variabler i modellen.



Figur 9-12: Predikerte verdier plottet mot målte verdier for S^* .

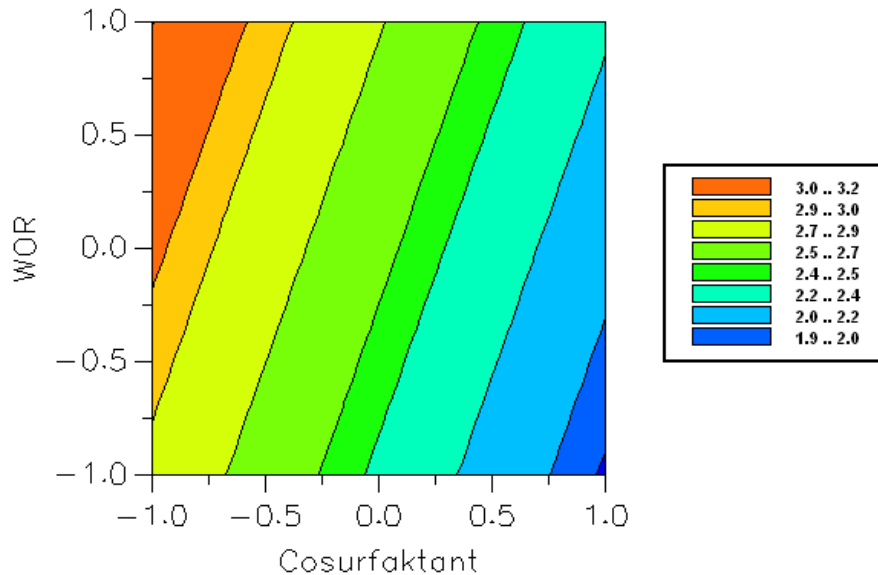
Normplottet for residualene er vist i Figur 9-13. Disse virker tilnærmet normalfordelte, og tilsier at modellen er god.



Figur 9-13: Normalplot for residualer for S^* .

Konturplottet for optimal salinitet er vist i Figur 9-14. Denne grafiske fremstillingen viser at et lavt nivå for *cosurfaktanten*, og et høyt nivå for *WOR*, er gunstig om en ønsker en høyst mulig optimal salinitet.

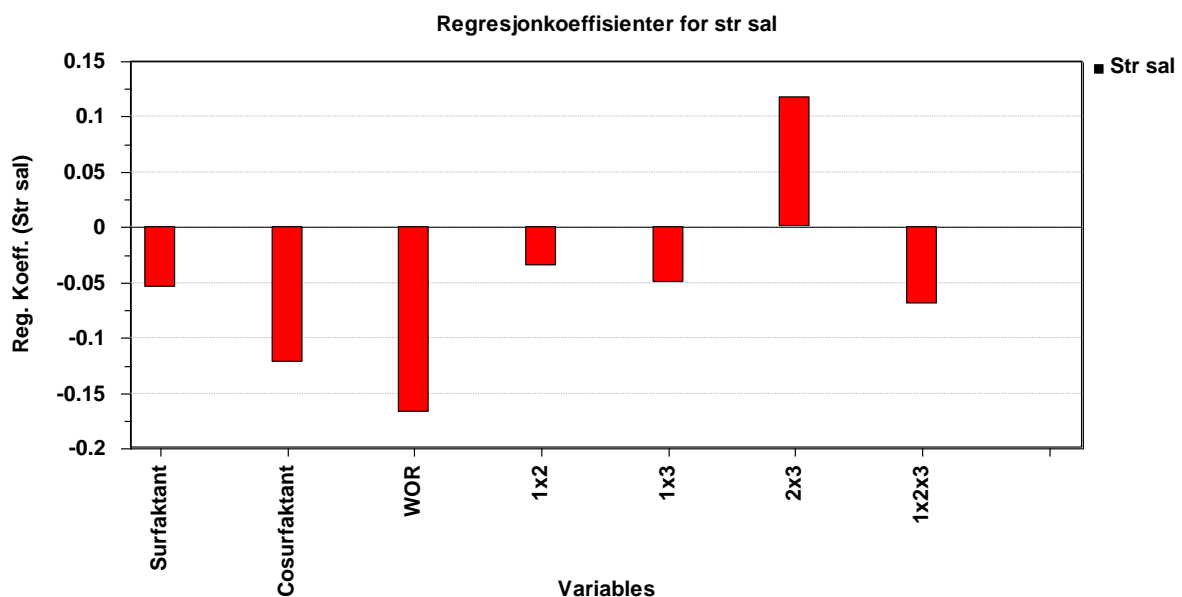
Kontur plot for optimal salinitet S*



Figur 9-14: Konturplot med S* som respons.

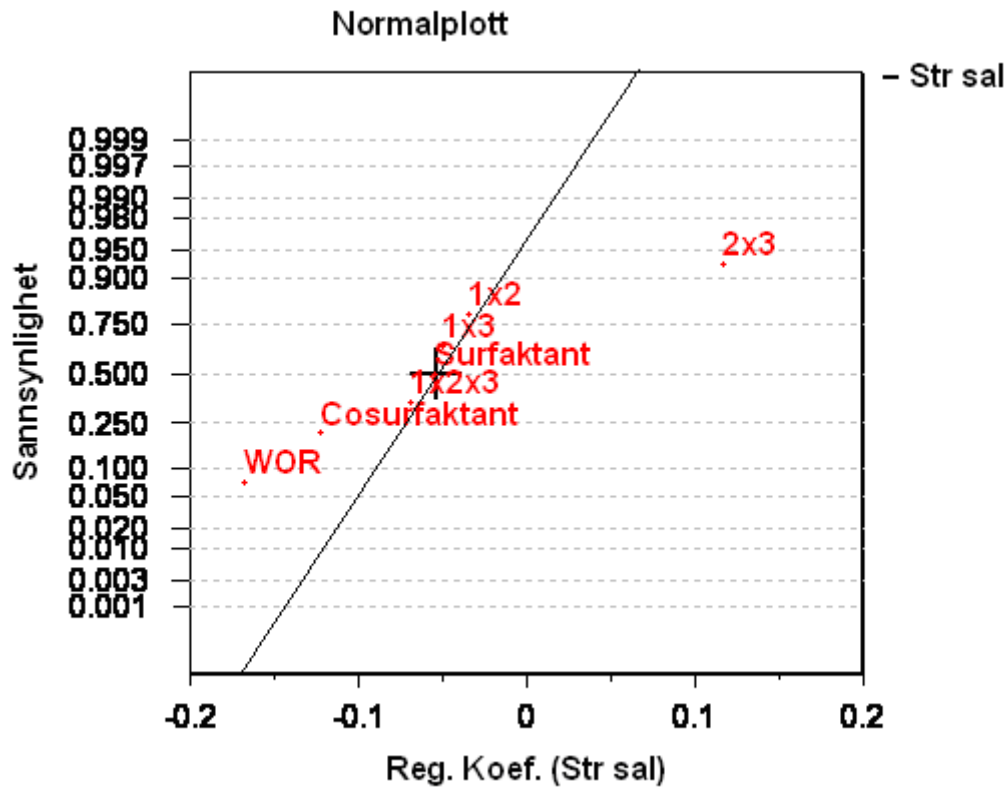
9.4.5 Resultater for salinitetsvinduet for størrelsen på Winsor III fasen

Figur 9-15 viser regresjonskoeffisientene til *strSal*. For denne responsen er bildet mer uklart, og det ser ut som flere av koeffisientene må brukes for å forklare *strSal*.



Figur 9-15: Regresjonskoeffisienter for *strSal*.

Normalplottet av regresjonskoeffisientene er gitt i Figur 9-16. Her kan det se ut som om *WOR*, *cosurfaktant* og interaksjonen mellom *WOR* og *cosurfaktant* er de signifikante.



Figur 9-16: Normalplott for regresjons koeffisienter.

En modell med disse er gitt i ligning 35:

$$\text{Str sal} = 1.86 - 0.12 \cdot \text{Cosurfaktant} - 0.17 \cdot \text{WOR} + 0.12 \cdot \text{Cosurfaktant} \cdot \text{WOR} \quad (35)$$

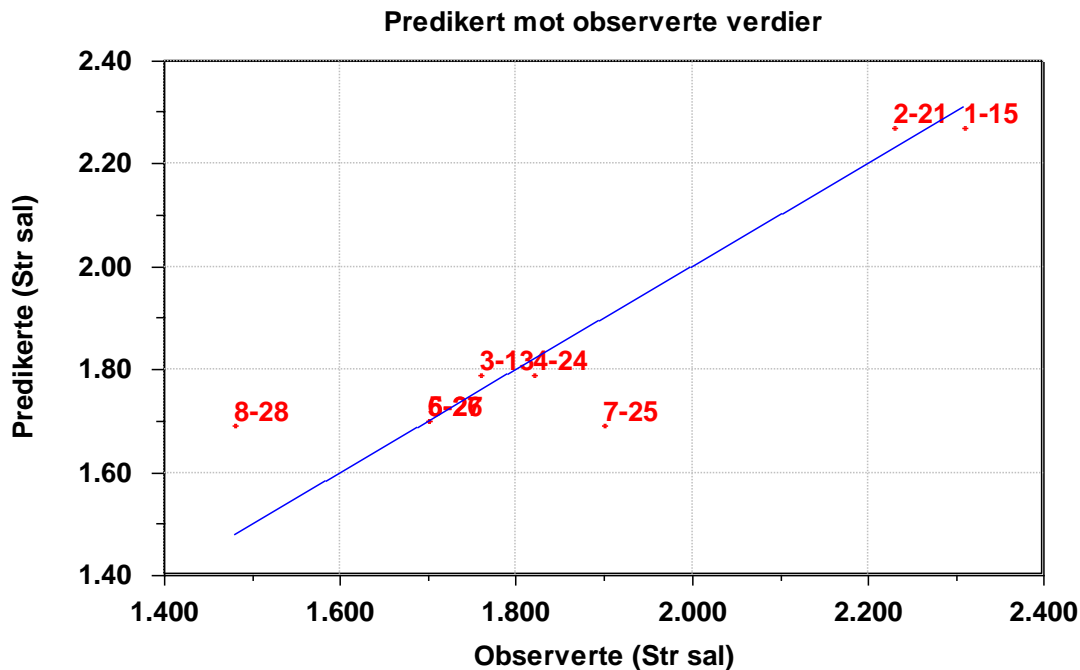
Snitt senterpunkt = 1,92

Også her er det samsvar mellom modellen og gjennomsnittet av senterpunktforsøkene, og en lineær modell antas.

Det er egentlig vanskelig å tolke regresjonskoeffisientene for strSal. *WOR* ser ut til å være relativt signifikant. At økt *WOR* medfører en reduksjon av størrelsen på trefaseområdet stemmer med funnene til Tien og Bettahar[80]. De observerte at bredden på saltvinduet for Winsor III faseoppførsel minsket med økende *WOR*. De fant at reduksjonen var størst ved høye konsentrasjoner av alkohol. Siden *cosurfaktant* inngår med negativ term i modellen, predikere ligning 35 akkurat denne trenden. Forfatterne mener videre at de observerte endringene kan skyldes at et

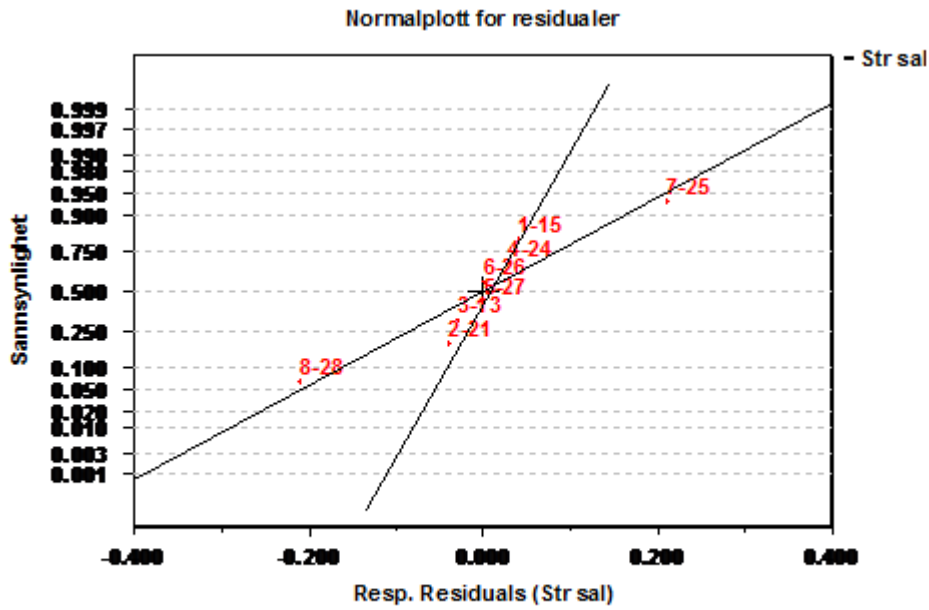
høyt *WOR* nivå favoriserer alkohol partisjonering til oljefasen. Dette medfører at vann og olje fasen får en mer lik karakter.

Figur 9-17 gir de predikerte mot observerte verdiene for strSal. Spesielt forsøk 28 og 25 ser ut til å skille seg ut. Begge disse har høyt nivå av både *cosurfaktant* og *WOR*, men ulikt nivå for *surfaktant*. Modellen gir en R^2 på 0,86. Dette er den laveste forklaringsgraden observert for de ulike responsene.



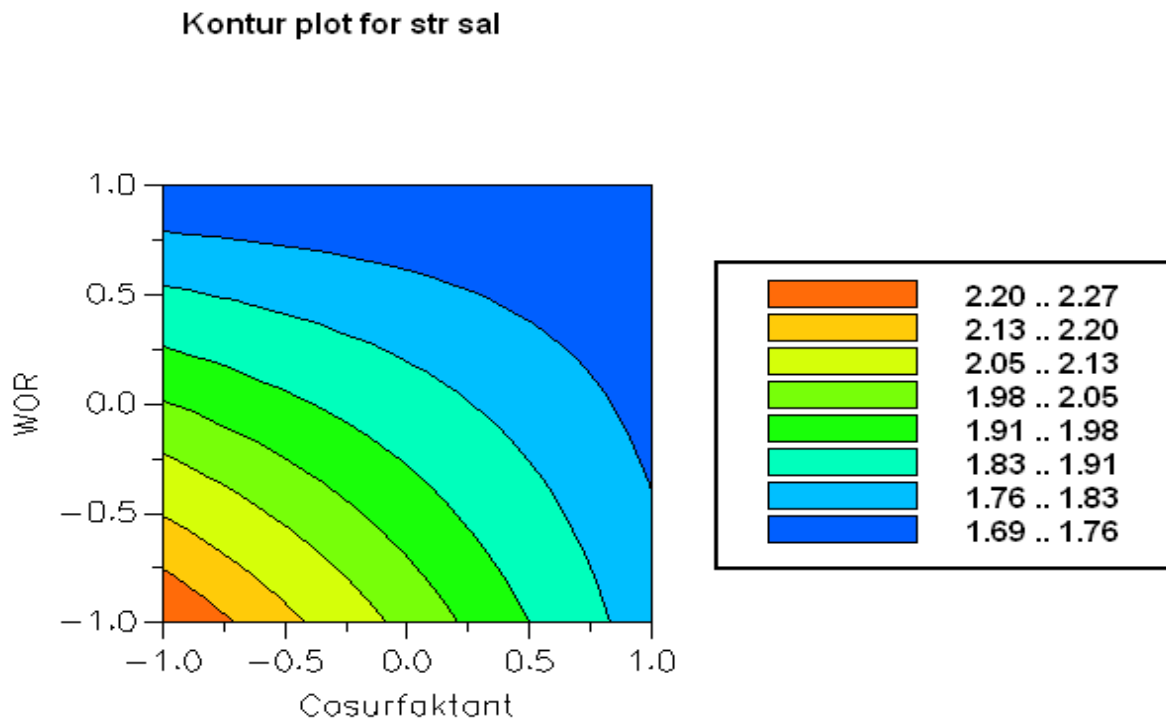
Figur 9-17: Predikerte verdier plottet mot målte verdier for strSal.

Figur 9-18 viser residualplottet for strSal. Også her skiller forsøk 25 og 28 seg ut. Det er som forventet tatt plottet over i betraktning. Skulle modellen kunne predikert disse bedre, må en ta med flere variabler i modellen.



Figur 9-18: Normalplott for residualer modellen for strSal.

Et konturplot er vist i Figur 9-19 som funksjon av *WOR* og *cosurfaktant* nivåer. Her ser man tydelig at et høyt nivå av *cosurfaktant*, og høyt nivå av *WOR* vil gi lavest verdi for strSal



Figur 9-19: Konturplot med strSal verdier som respons.

9.5 Diskusjon

Mengde av *cosurfaktant* har stor betydning for alle responsene. Deretter kommer *WOR*. Mengde av *surfaktant* virker til å ha mindre betydning for responsene, med unntak av modellen for SP^* .

I teorien om optimaliserte mikroemulsjonssystemer tidligere i oppgaven, ble det argumentert for et system som viste høy SP^* og stor *strSal* for bruk innen økt oljeutvinning. En kan da stille seg spørsmålet om hvilke av de studerte systemene som har disse egenskapene. Det antas at verdien for S^* ikke har betydning, og at man kan se vekk fra denne i første omgang. Både *strSal* og SP^* har høyest verdier ved lave *cosurfaktant* nivåer. Dermed elimineres de med høyt nivå, og det er gjenstår fire systemer. Modellen for *strSal* gir høyest resultater med lave *WOR* nivåer. *WOR* har heller ingen avgjørende rolle for verdien av SP^* . Dermed velges de systemene som har lavt nivå av *cosurfaktant*, og lavt nivå av *WOR*. Da står man kun igjen med system 15 og 21. Disse har ulike nivåer av *surfaktant*. Hvilket som foretrekkes vil avgjøres av flere faktorer. Ønsker man en høyest mulig SP^* vil system 21 være det beste, da dette forsøket har et høyt nivå for mengde *surfaktant*. Ligning 33 for estimering av SP^* tilsier at høye nivåer av *surfaktant* er å foretrekke. Dette stemmer med de observerte verdiene for system 15 og 21, der sistnevnte har høyest SP^* . I en praktisk sammenheng ville antagelig system 15 vært foretrukket, da dette systemet har en lavere kjemikaliekostnad (i tillegg har det også målt en litt høyere *strSal* enn system 21).

Tilsvarende kan en tenke seg at det ønskes å velge et systemet tilpasset en spesifikk salinitet. Det kan være en reell problemstilling innen *surfaktant*flømming. Systemet må velges på bakgrunn av hvilket nivå en ønsker for den optimale saliniteten. Ofte vil en slik optimering medføre kompromisser med de andre responser.

Prediksjonsevnen til de ulike modellene må anses som svært god. I en praktisk sammenheng vil differansen mellom en SP^* på 4,20 eller 4,30 være minimal i denne konteksten. Formålet med bruken av disse analysene har vært å teste om de fungerer for fasestudier. Svaret på dette er etter mitt syn ja. Prinsippkomponentanalyse gir en enkel grafisk tolkning av rådataene, og får frem hovedtrendene. Skulle en gjort same analysen bare med ubehandlede rådata ville det vært en langt mer komplisert oppgave. I dette designet var det bare elleve system, og spesielt nivå av *cosurfaktant* ser ut til å ha en overordnet betydning. En univariat fremgangsmåte kunne dermed i dette eksempelet muligens ha gitt lignende resultater, som antydnet i avsnitt 9.4.2. Det skal imidlertid lite til for å komplisere systemene, og da vil en analysemetode som dette kunne være veldig nyttig. Spesielt interaksjonseffekter er normalt krevende å oppdage med univariate tilnærminger. I resultatene oppnådd her spiller interaksjonseffekter en sentral rolle i to av de tre modellene. Dette antyder at slike effekter ikke kan neglisjeres når en skal predikere faseoppførsel.

Målet med denne delen av oppgaven har vært å teste ut bruk av multivariate metoder for studier av faseoppførsel. Dette er gjort med å vise noen og demonstrere ulike metoder, og hvilke muligheter de har. Flere av problemstillingene en møter på i fasestudier vil multivariate metoder kunne hjelpe til

med å løse. Spesielt de mange dimensjonene som oppstår ved bruk mange-komponent systemer, gjør at multivariate ved riktig bruk ser ut til å være et bra verktøy i denne sammenhengen.

Det er her vist noen få multivariate tilnærminger. Innen fagfeltet vil det finnes en rekke metoder som kan tenkes aktuelle i en sammenheng som dette.

9.6 Videre arbeid

En naturlig videreføring av dette designet ville være en ytterligere optimalisering. Modellene over gir en indikasjon hvilken retning systemet skal endres for å oppnå ønskede egenskaper. Men i utgangspunktet gjelder bare modellene innefor intervallene som er undersøkt. For eksempel viser resultatene at en reduksjon av mengden *corsurfaktant* er gunstig for å oppnå en høy SP*. Hvor langt ned er det mulig å bevege seg? Er modellen gyldige utenfor grensene som den er testet for? En slik videre optimering kan gjøres med å ekstrapolere modellene over, eller bruke mer finurlige optimeringsstrategier som gradientmetoden.

9.7 Konklusjon

Eksperimentell design virker til å kunne ha et godt potensial for kartlegging av faseoppførsel. Metoden viser en høy grad av prediksjon for systemene som er undersøkt. Bruk av prinsipalkomponentanalyse får fram vesentlige trender i datamaterialet.

10 Avsluttende kommentarer og videre arbeid

10.1 Generelt

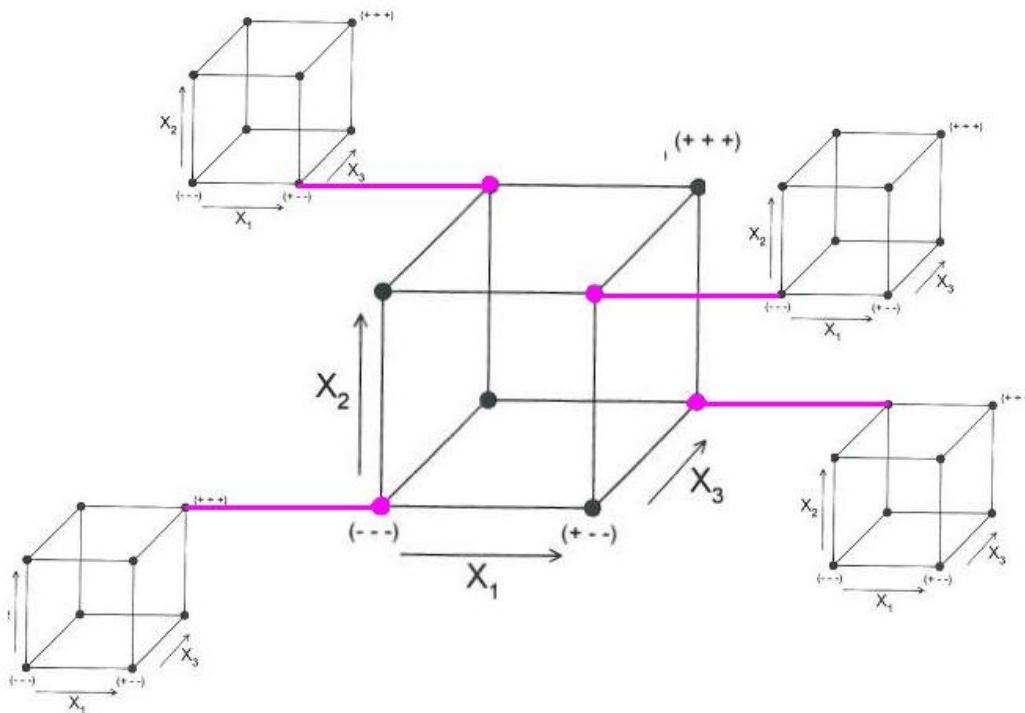
Under laboratoriearbeid med rene komponenter er det relativt enkelt å studere faseoppførsel og påvirkninger som de ulike komponentene har på systemet. I et råoljesystem derimot, blir dette fort mer komplekst. Studier har vist at optimale egenskaper bare oppnås ved spesifikke designede systemer[81]. Samspillet mellom surfaktanten og råoljen er ellers lite forstått. I mange tilfeller medfører dette at forsøk på å formulere optimale surfaktantsystemer baserer seg på prøve/feile metoden[81]. En multivariat tilnærming, som forsøkt i denne oppgaven, vil derfor være en mulig vinkling for å øke forståelsen av slike systemer. Tilsvarende vil også metodene brukt i denne oppgaven være svært nyttige i screening arbeid for ulike typer surfaktanter.

Metodene som er utviklet i denne oppgaven har vist seg å være nyttige anvendelige for systemene som er blitt undersøkt. På den ene siden fører metodene mindre laboratoriearbeid, og dermed en raskere generering av resultater. Men på den andre siden er resultatene preget av større usikkerhet. I praktisk bruk vil dette være en avveining for hva man ønsker. Et interessant spørsmål er hvor stor usikkerheten faktisk er for hver metode, og hvor mye den vil variere for ulike systemer. Hvis det viser seg at metodene ikke er særlig generelle, men må kalibreres for hvert tilfelle, vil laboratoriearbeidet ekspandere. Hvis disse metodene skal praktisk nytte vil de kreve et større antall verifiseringer.

10.2 Videre arbeid

Videre arbeid for de ulike delene av oppgaven er presentert etter hvert enkelt delkapittel. Her presenteres noen ideer til videre arbeid som vil ta i bruk både metodene og analysen benyttet i denne oppgaven.

Metodene kan danne grunnlaget for en effektiv måte å kartlegge innvirkningen av både komposisjonelle- og formuleringsendringer for en rekke ulike systemer. Et mulig oppsett er presentert i Figur 10-1:



Figur 10-1: Oversikt over et tenkt forsøksoppsett. Hvert hjørne representerer et system.

Arbeidet som er gjort i denne oppgaven tilsvarer en av de små kubene. Som gjort i denne oppgaven kan tre ulike komposisjonelle variabler undersøkes i en slik kube. I dette eksempelet utvides arbeidet betraktelig. Selve designet vil være likt i hver enkelt kube, og er det samme som presentert her i oppgaven. Videre inngår hver av disse små kubene i en stor kube. I denne kan eksempelvis virkning av tre formulasjonsvariabler undersøkes. Dette kan være type olje, type surfaktanter og type cosurfaktanter. Slik oppsettet er vist her varieres hver enkelt variabel på to nivåer (altså to typer olje etc.). Dermed består hele oppsettet av åtte 2^3 faktorielle design. Hvert enkelt hjørne i den store kubene utgjør disse. I figuren er bare fire små kuber inntegnet av praktiske hensyn. Etter at alle forsøkene er fullført kan de analyses samlet. På denne måten vil systemene undersøkes på en svært systematisk måte og effektiv måte. Med bruk av metodene vist i denne oppgaven vil tidsbruken nødvendig for å utføre forsøkene senkes betraktelig.

11 Konklusjon

Mikroemulsjoner bestående av SDBS, 2-butanol, heptan, NaCl og vann har blitt ved hjelp av fasestudier i denne oppgaven. Faseendringene har blitt observert som funksjon av salinitet. Ved å endre å den komposisjonelle sammensetningen kan følgende konklusjoner trekkes for systemene:

Systemene viser normal faseoppførsel for alle undersøkte saltkonsentrasjoner.

SP^* har variert fra 4,25 til 4,90.

S^* har variert fra 1,80 til 3,25 wt% NaCl.

Størrelsen på saltvinduet for Winsor III oppførsel har variert fra 1,50 til 2,30 wt% NaCl.

Tettheten utvikler seg lineært i Winsor III fasen, med redusert tettheten som funksjon av økende salinitet. Tettheten til Winsor I og Winsor II fasene virker tilnærmet konstant i de undersøkte systemene.

I denne oppgaven har det blitt utviklet en metode for å estimere salinitetsgrensene for faseovergangene fra Winsor I til III og fra Winsor III til II. Metoden baserer seg på tettheten til mikroemulsjonen for to eller flere målinger i Winsor III området. Prinsippet er at tettheten er lineær til fasegrensen nås. For systemene undersøkt har metoden vist seg å kunne predikere grensene med en usikkerhet på $\pm 0,25$ wt% for hver faseovergang.

Det har også blitt utviklet en metode for å estimere solubiliseringssparameterkurver. Metoden krever at salinitetsgrensene for Winsor III området er kjent, samt solubiliseringssparametrene minst en salinitet i Winsor III området. Usikkerheten kan reduseres desto flere punkter man har. Med tre målepunkter estimerer metoden SP^* med en usikkerhet på $\pm 0,2$, og S^* med en usikkerhet på $\pm 0,1$ wt% for systemene som har blitt testet.

Prinsipalkomponent analyse har vist seg å være et nyttig verktøy for visualisere virkninger og resultater fra fasestudier.

En 2^3 full eksperimentell design er brukt for å undersøke ulike mikroemulsjoner med samme type komponenter som nevnt over. Mengde surfaktant, mengde cosurfaktant og vann/olje forholdet har vært variabler, med SP^* , S^* og salinitetsvinduet til Winsor III faseområdet som responser. Spesielt cosurfaktant konsentrasjonen er funnet å ha stor innvirkning på responsene. Interaksjonseffekter vil ikke kunne neglisjeres. Metoden har vist seg å forklare påvirkningen til de ulike variablene på en tilfredsstillende måte. Multivariate metoder ser ut å kunne være et nyttig hjelpemiddel for å undersøke faseoppførselen til mikroemulsjoner.

Litteraturliste

1. Lake, L.W. (1989): *Enhanced Oil Recovery*. New Jersey: Prentice Hall.
 2. Skauge, A. og Fotland, P. (1990): *Effect of Pressure and Temperature on the Phase Behavior of Microemulsions*. SPE Reservoir Engineering. **5**(4): s. 601-608.
 3. Han, C. et al. (2009): *Coupling Equation-of-State Compositional and Surfactant Models in a Fully Implicit Parallel Reservoir Simulator Using the Equivalent-Alkane-Carbon-Number Concept*. Society of Petroleum Engineers Journal. **14**(2): s. 302-310.
 4. Haegel, F.H. et al. (2009): *Microemulsions in Large-Scale Applications*, i *Microemulsions - Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, Stubenrauch, C. (Red), West Sussex: Wiley. s. 302.
 5. Bourell, M. og Shechter, R.S. (1988): *Microemulsions and Related Systems; Formulations, Solvency and Physical Properties*. New York: Marcel Dekker.
 6. Salanger, J.L. (2002): *Surfactants Types and Uses*. Version 2 ed. Merida Venezuela: Universidad de Los Andes.
 7. Levitt, D. et al. (2006): *Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants*, i *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, Society of Petroleum Engineers: Tulsa.
 8. Salager, J.L. (1999): *Microemulsions*, i *Handbook of detergents Part A: Properties*, Broze, G. (Red), New York: Marcel Dekker.
 9. Porter, M.R. (1991): *Handbook of surfactants*. Glasgow: Blackie.
 10. Atkins, P.W. og de Paula, J. (2005): *Elements of physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
 11. Skagestad, M. og Skauge, A. (2008): *PTEK 2 13 Reservoarteknikk II*. Bergen: Universitetet i Bergen.
 12. Rosen, M.J. (2004): *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New Jersey: John Wiley & Sons.
 13. Wikipedia. *Surface tension*. [siteret 2010 6,2]; Tilgjengelig fra: http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension.
 14. Pillai, V. et al. (1999): *Applications of Microemulsions in Enhanced Oil Recovery*, i *Handbook of Microemulsions Science and Technology*, Kumar, P. og Mittal, K.L. (Red), New York og Basel: Marcel Dekker. s. 743.
 15. Zolotuchin, A.B. og Ursin, J.R. (2000): *Introduction to petroleum reservoir engineering*. Kristiansand: Høyskoleforlaget.
-

16. Garnes, J.M. et al. (1990): *Capillary Number Relations for Some North Sea Reservoir Sandstones*, i *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*, 1990 Copyright 1990, Society of Petroleum Engineers: Tulsa.
17. Taber, J.J. (1981): *Research on Enhanced Oil Recovery: Past, Present and Future*, i *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Shah, D.O. (Red), New York: Plenum Press.
18. Chatzis, I. og Morrow, N.R. (1984): *Correlation of Capillary Number Relationship for Sandstones*. Society of Petroleum Engineers Journal. **24**(5): s. 555.
19. Jr., R.A.F. et al. (1985): *Effect of Capillary Number and Its Constituents on Two-Phase Relative Permeability Curves*. SPE Journal of Petroleum Technology. **37**(2): s. 249-260.
20. Kumar, P. og Mittal, K.L. (1999): *SKAL IKKE BRUKES?*, i *Handbook of Microemulsions Science and Technology*(Red), New York og Basel: Marcel Dekker.
21. Scottmann, T. og Stubenrauch, C. (2009): *Phase Behavior, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions*, i *Microemulsions - Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, Stubenrauch, C. (Red), West Sussex: Wiley.
22. Friberg, S. og Aikens, P.A. (2009): *A Phase Diagram Approach to Microemulsions*, i *Microemulsions: properties and applications*, Fanun, M. (Red), Boca Raton: CRC. s. 1.
23. Schulman, J.H. et al. (1959): *Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy*. Journal of Physical Chemistry. **63**(10): s. 1677-1680.
24. Stubenrauch(red), C. (2009): *Microemulsions - Background, New Concepts, Applications, Perspectives*: Wiley.
25. Salager, J.L. et al. (2003): *Enhancing Solubilization in Microemulsions - State of the Art and Current Trends*. Journal of Surfactants and Detergents. **8**(1): s. 3-21.
26. Hirasaki, G.J. et al. (2008): *Recent Advances in Surfactant EOR*, i *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Society of Petroleum Engineers: Denver, Colorado, USA.
27. Lucassen-Reynders, E.H. (1981): *Anionic Surfactants, Physical Chemistry of Surfactant Action*. New York og Basel: Marcel Dekker.
28. Jones, S.C. og Dreher, K.D. (1976): *Co-surfactants in Micellar Systems Used for Tertiary Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers Journal. **16**(3): s. 161-167.
-

29. Bourrel, M. og Chambru, C. (1983): *The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules*. Society of Petroleum Engineers Journal. **23**(2): s. 327-338.
30. Bourrel, M. og Chambru, C. (1983): *The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules*. Society of petroleum engineers journal. s. 327- 338.
31. Lachaise, J. et al. (1990): *Foaming Properties of Surfactant-Oil-Water Systems in the Neighbourhood of Optimum Formulation*. Journal of Dispersion Science and Technology. **11**(5): s. 443 - 453.
32. Fleming III, P.D. et al. (1978): *Phase Properties of Oil-Recovery Systems Containing Petroleum Sulfonates*, i *SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers: Houston.
33. Salager, J.L. (2000): *Emulsion Properties and related know-how to attain them iPharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Nielloud, I.F. og Marti-Mestres, G. (Red), New York: Marcel Dekker. s. 73.
34. Bourrel, M. et al. (1982): *The Topology of Phase Boundaries for Oil/Brine/Surfactant Systems and Its Relationship to Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers Journal. **22**(1): s. 28-36.
35. Salager, J.L. et al. (2009): *Formulation of Microemulsions*, i *Microemulsions - Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, Stubenrauch, C. (Red), West Sussex: Wiley. s. 84.
36. Winsor, P.A. (1954): *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. London: Butterworth.
37. Salter, S.J. (1978): *Selections of Pseudo-Components in Surfactant-Oil-Brine-Alcohol Systems*, i *SPE Symposium on Improved Methods of Oil Recovery*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers: Tulsa.
38. Vinatieri, J.E. og Fleming III, P.D. (1979): *The Use of Pseudocomponents in the Representation of Phase Behavior of Surfactant Systems*. Society of Petroleum Engineers Journal. **19**(5): s. 289-300.
39. Alagic, E. (2010): *Combination of low salinity water flooding with surfactant injection: a new hybrid EOR process*. Bergen: Universitetet i Bergen.
40. Saito, H. og Shinoda, K. (1970): *The stability of W/O type emulsion as a function of temperatur and of the hydrophilic chain length of the emulsifier*. J Colloid Interface Sci. **32**(4): s. 647-651.
41. Healy, R.N. et al. (1976): *Multiphase Microemulsion Systems*. Society of Petroleum Engineers Journal. **16**(3): s. 147-160.
42. Aarra, M.G. (1998): *Properties of microemulsions and foams in relation to improved oil recovery*. Bergen: Universitetet i Bergen.
-

43. Bourrel, M. et al. (1978): *Properties of Amphiphile/Oil/Water Systems at an Optimum Formulation for Phase Behavior*, i *SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers: Houston.
44. Wennerström, H. et al. (2006): *Interfacial tensions in microemulsions*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **291**(1-3): s. 69-77.
45. Puig, J.E. et al. (1982): *Relation of phase behavior to interfacial tensions of mixed surfactant systems*. *Journal of Colloid And Interface Science*. **89**(2): s. 441-457.
46. Nelson, R.C. (1982): *The Salinity-Requirement Diagram - A Useful Tool in Chemical Flooding Research and Development*. *Society of Petroleum Engineers* **22**(2): s. 259-270.
47. Huh, C. (1979): *Interfacial Tensions and Solubilizing Ability of a Microemulsion Phase That Coexists with Oil and Brine*. *Journal of Colloid and Interface Science*. **71**(2): s. 408-426.
48. Kunieda, H. og Shinoda, K. (1982): *Correlation between critical solution phenomena and ultralow interfacial tensions in a surfactant/water/oil system* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**(6): s. 1777-1781.
49. Seeto, Y. et al. (1983): *Interfacial tensions in systems of three liquid phases*. *Journal of Colloid And Interface Science*. **96**(2): s. 360-372.
50. Messenger, A. et al. (1991): *Interfaces in the Potts model. II. Antonov's rule and rigidity of the order disorder interface*. *Communications in Mathematical Physics* **140**(2): s. 275-290.
51. Graciaa, A. et al. (1982): *Criteria for Structuring Surfactants To Maximize Solubilization of Oil and Water: Part 1-Commercial Nonionics*. *Society of Petroleum Engineers Journal*. **22**(5): s. 743-749.
52. Witthayapanyanon, A. et al. (2008): *Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants*. *Journal of Colloid And Interface Science*. **325**(1): s. 259-266.
53. Shinoda, K. og Arai, H. (1964): *The Correlation Between Phase Inversion Temperatur In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier*. *J Phys Chem*. **68**(12): s. 3485-3490.
54. Acosta, E. et al. (2002): *Net-Average Curvature Model for Solubilization and Supersolubilization in Surfactant Microemulsions*. *Langmuir*. **19**(1): s. 186-195.
55. Salager, J.L. et al. (1979): *Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior*. *Society of Petroleum Engineers Journal*. **19**(2): s. 107-115.
56. Bourrel, M. et al. (1980): *A correlation for phase behavior for nonionic surfactants*. *Journal of Colloid and Interface Science* **75**(2): s. 451-461.
-

57. Hedges, J.H. og Glinsmann, G.R. (1979): *Compositional Effects On Surfactant Flood Optimization*, i *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1979: Las Vegas.
58. Salager, J.L. (2006): *Emulsion Phase Inversion Phenomena*, i *Emulsions and Emulsion Stability*, Sjöblom, J. (Red), Boca Raton: Taylor & Francis. s. 185.
59. Arandia, M. et al. (2010): *Resolving an Enhanced Oil Recovery Challenge: Optimum Formulation of a Surfactant-Oil-Water System Made Insensitive to Dilution*. *Journal of Surfactants and Detergents*. **13**(2): s. 119-126.
60. Reed, R.L. og Healy, R.N. (1977): *Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding*, Shah, D.O. og Schechter, R.S. (Red), New York: Academic Press.
61. Neto, A.A.D. et al. (2009): *Microemulsions as Potential Interfacial Chemical Systems Applied in the Petroleum Industry*, i *Microemulsions: properties and applications*, Fanun, M. (Red), Boca Raton: CRC Press. s. 411.
62. Baviere, M. (1976): *Phase Diagram Optimization in Micellar Systems*, i *SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.: New Orleans, Louisiana.
63. Esbensen, K.H. et al. (2001): *Multivariate data analysis - in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design*. Oslo: Camo.
64. Isaksen, T. og Næs, T. (1996): *Prinsipal komponent analyse - en metode for å tolke multivariable data*, i *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*, Nortvedt, R. et al. (Red), Oslo: Tidsskriftforlaget Kjemi. s. 145.
65. Statsoft. *Cluster Analysis*. [sitert 2010 5,6]; Tilgjengelig fra: <http://www.statsoft.com/textbook/cluster-analysis/#h>.
66. Ugland, K.I. og Massart, B.G.J. (1996): *Klassifisering*, i *Anvendelse av kjemometri innen forskning og industri*, Nortvedt, R. et al. (Red), Oslo: Tidsskriftforlaget Kjemi.
67. Anton-Paar. *Glossary*. [sitert 2010 27.5]; Tilgjengelig fra: <http://www.anton-paar.com/001/en/110>.
68. Harrison, R.D. et al. (1984): *Book of Data*. Revised ed. Essex: Nuffield Advance Science.
69. Bennett, K.E. et al. (1981): *Microemulsion Phase Behavior Observations, Thermodynamic Essentials, Mathematical Simulation*. **21**(6): s. 747-762.
70. Wang, P. og Pope, G.A. (2001): *Proper Use of Equations of State for Compositional Reservoir Simulation*. *SPE Journal of Petroleum Technology*. **53**(7): s. 74-81.
-

71. Puerto, M.C. og Gale, W.W. (1977): *Estimation of Optimal Salinity and Solubilization Parameters for Alkylorthoxylene Sulfonate Mixtures*. Society of Petroleum Engineers Journal. **17**(3): s. 193-200.
72. Robertson, S.D. (1998): *An Empirical Model for Microemulsion Phase Behavior* SPE Reservoir Engineering. (August): s. 1002 - 1016.
73. Microsoft-Corporation. *About Solver*. [siteret 2010 22.05]; Tilgjengelig fra: <http://office.microsoft.com/en-us/excel-help/about-solver-HP005198368.aspx?redir=0>.
74. Vinatieri, J.E. og Fleming, P.D. (1981): *Multivariate Optimization of Surfactant Systems for Tertiary Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers Journal. **21**(5): s. 77 - 88.
75. Boneau, D.F. og Clampitt, R.L. (1977): *A Surfactant System for the Oil-Wet Sandstone Of the North Burbank Unit*. SPE Journal of Petroleum Technology. **29**(5): s. 501-506.
76. Gerbacia, W. og McMillen, T.J. (1982): *Oil-Recovery Surfactant Formulation Development Using Surface Design Experiments*. Society of Petroleum Engineers Journal. **22**(2): s. 237-244.
77. Ghawad, N.A.A.E. (1997): *Optimization of the microemulsion formation using central composite design*. Bull. Fac. Pharm Cairo Univ. **35**(2): s. 131-136.
78. Hua, L. et al. (2004): *Optimization of microemulsion containing vinpocetine and its physiochemical properties*. Acta Pharmaceutica Sinica. **39**(9): s. 681-685.
79. Ashrawi, S. og Smith, G.A. (2006): *Statistical mixture design for optimization of detergent formulations*, i *Handbook of detergents Part D: formulation* Showell, M. (Red), Boca Raton: CRC Press.
80. Tien, T.H. og Bettahar, M. (2000): *Effect of the water-oil ratio on brine/surfactant/alcohol/oil systems optimized for soil remediation*. J Mater Cycles Waste Manag. **2**(2): s. 109-117.
81. Buijse, M.A. et al. (2010): *Application of Internal Olefin Sulfonates and Other Surfactants to EOR. Part 2: The Design and Execution of an ASP Field Test*, i *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Society of Petroleum Engineers: Tulsa.

Vedlegg 1: Fasevolumgrafer

Vedlegg 2: Tetthetsdata

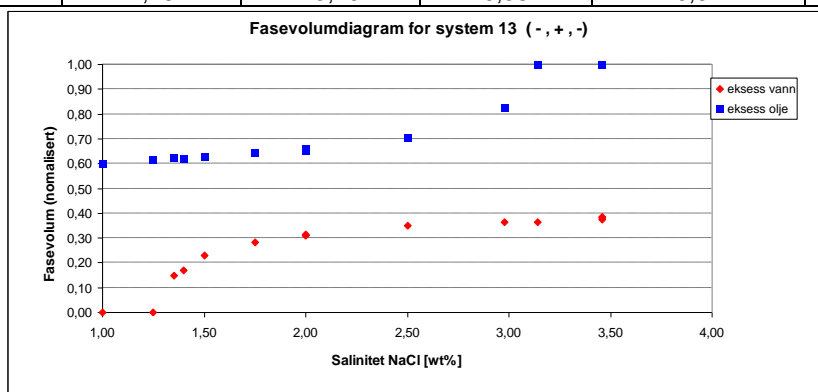
Vedlegg 3: Solubiliseringssparameterkurver ulike system

Vedlegg 1 - Fasestudiekurver

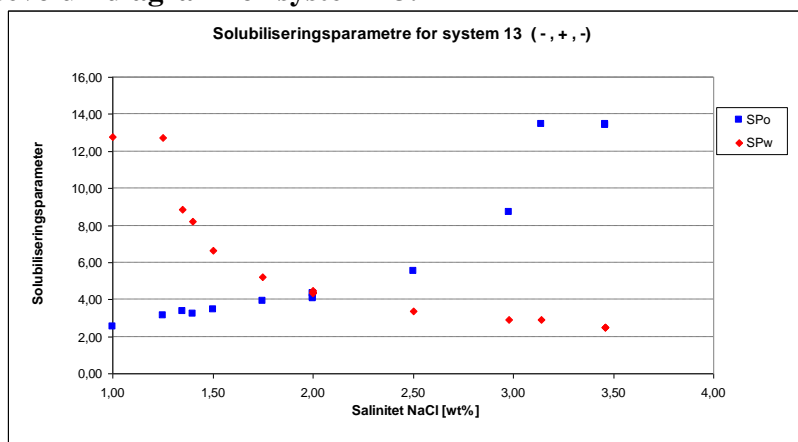
System 13

Tabell V-1: Oversikt over utregnede verdier for system 13.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
0,50	12,81	1,98	0,00	0,58	0,58
1,00	12,75	2,52	0,00	0,60	0,60
1,25	12,72	3,14	0,00	0,62	0,62
1,35	8,84	3,38	0,15	0,48	0,48
1,40	8,21	3,24	0,17	0,45	0,45
1,50	6,65	3,46	0,23	0,40	0,40
1,75	5,22	3,92	0,28	0,36	0,36
2,00	4,38	4,05	0,31	0,34	0,34
2,00	4,32	4,09	0,31	0,34	0,34
2,00	4,39	4,33	0,31	0,35	0,35
2,00	4,45	4,32	0,31	0,35	0,35
2,50	3,36	5,54	0,35	0,35	0,35
2,98	2,91	8,70	0,36	0,46	0,46
3,14	2,92	13,44	0,36	0,64	0,64
3,46	2,47	13,44	0,39	0,61	0,61
3,46	2,47	13,41	0,38	0,62	0,62
3,46	2,48	13,40	0,38	0,62	0,62



Figur V-1: Fasevolumdiagram for system 13.

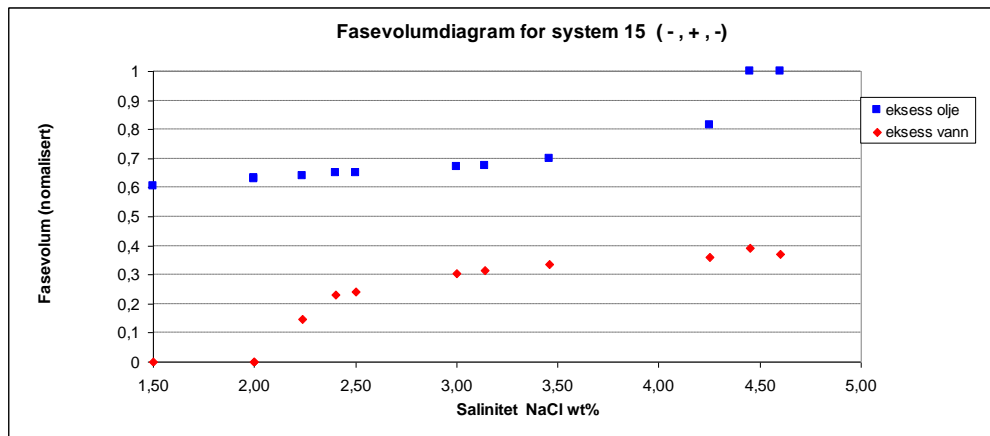


Figur V-2: Solubiliseringparametre for system 13.

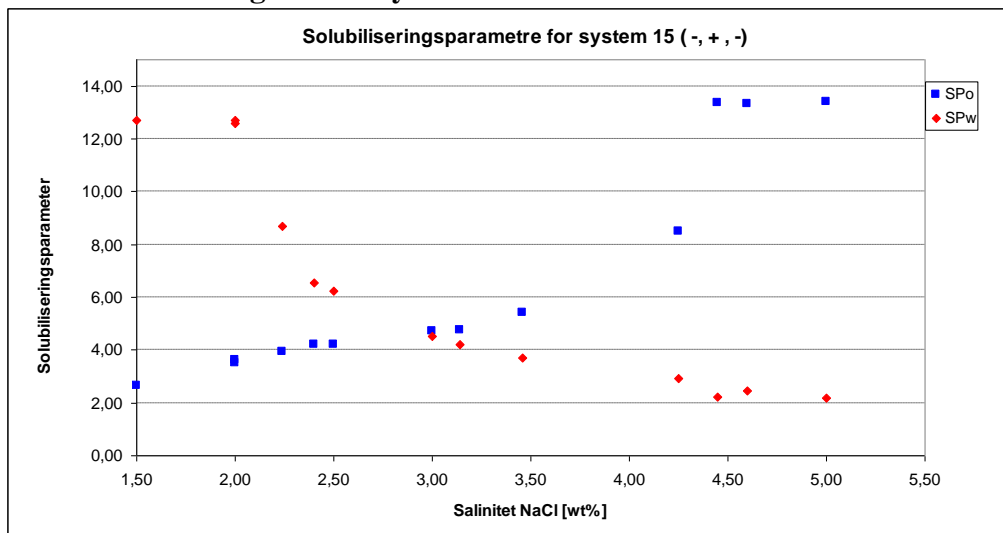
System 15

Tabell V-2: Oversikt over utregnede verdier for system 15.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,50	12,69	2,66	0,00	0,61	0,39
2,00	12,71	3,51	0,00	0,63	0,37
2,00	12,59	3,61	0,00	0,63	0,37
2,24	8,70	3,92	0,15	0,49	0,36
2,40	6,54	4,20	0,23	0,42	0,35
2,50	6,25	4,19	0,24	0,41	0,35
3,00	4,53	4,71	0,31	0,37	0,33
3,14	4,19	4,74	0,31	0,36	0,32
3,46	3,69	5,42	0,34	0,36	0,30
4,25	2,93	8,48	0,36	0,45	0,19
4,45	2,20	13,38	0,39	0,61	0,00
4,60	2,47	13,34	0,37	0,63	0,00
5,00	2,18	13,42	0,39	0,61	0,00



Figur V-3: Fasevolumdiagram for system 15.

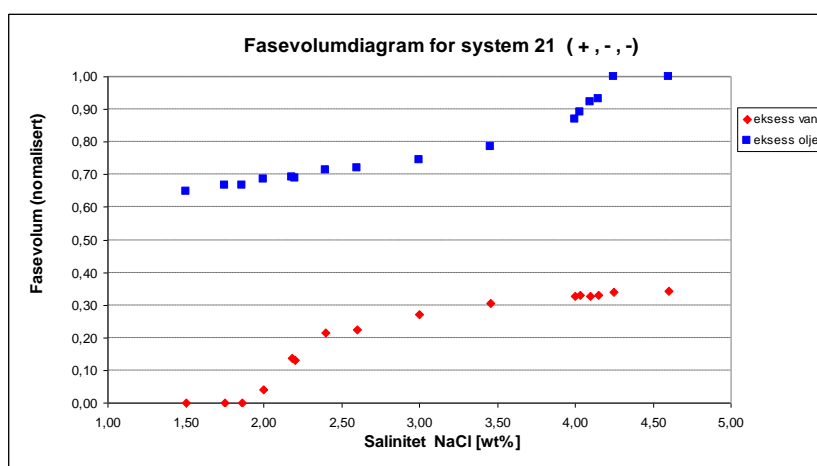


Figur V-4: Solubiliseringparametre for system 15.

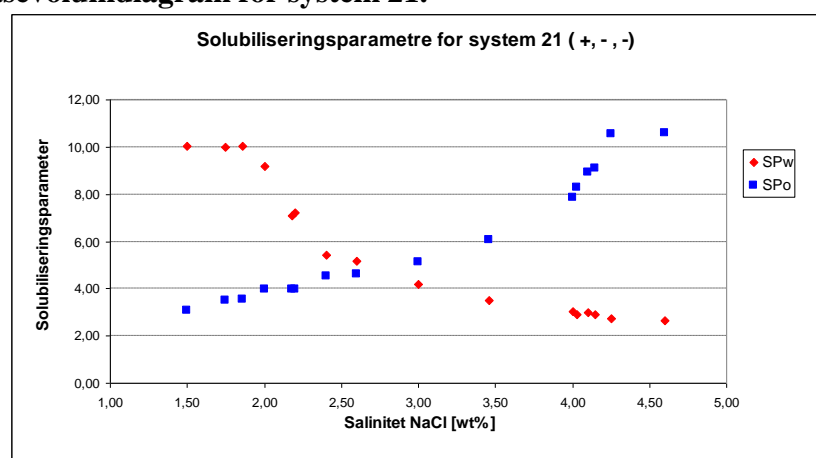
System 21

Tabell V-3: Oversikt over utregnede verdier for system 21.

Salinitet NaCl [wt%]	Fasevolumfraksjon				
	SPw	SPo	Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,50	10,05	3,09	0,00	0,65	0,35
1,75	9,98	3,52	0,00	0,67	0,33
1,86	10,05	3,55	0,00	0,67	0,33
2,00	9,19	3,98	0,04	0,65	0,31
2,18	7,09	3,98	0,14	0,56	0,31
2,20	7,20	3,98	0,13	0,56	0,31
2,40	5,43	4,53	0,22	0,50	0,29
2,60	5,18	4,63	0,22	0,50	0,28
3,00	4,18	5,14	0,27	0,47	0,26
3,46	3,50	6,07	0,31	0,48	0,21
4,00	3,02	7,87	0,33	0,54	0,13
4,03	2,90	8,26	0,33	0,56	0,11
4,10	3,01	8,93	0,33	0,59	0,08
4,15	2,88	9,08	0,33	0,60	0,07
4,25	2,72	10,57	0,34	0,66	0,00
4,60	2,65	10,58	0,34	0,66	0,00



Figur V-5: Fasevolumdiagram for system 21.

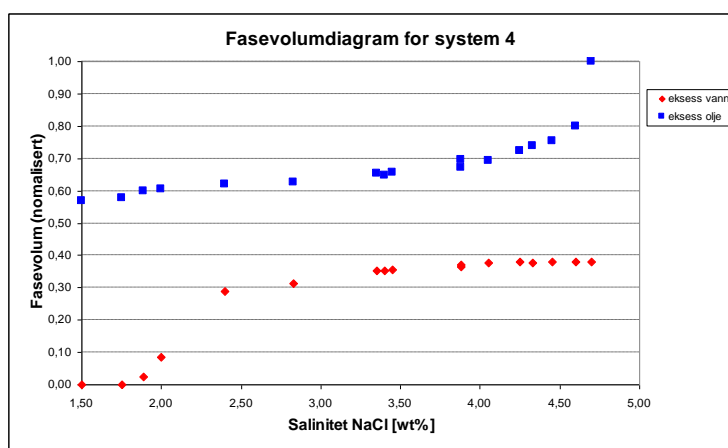


Figur V-6: Solubiliseringparametre for system 21.

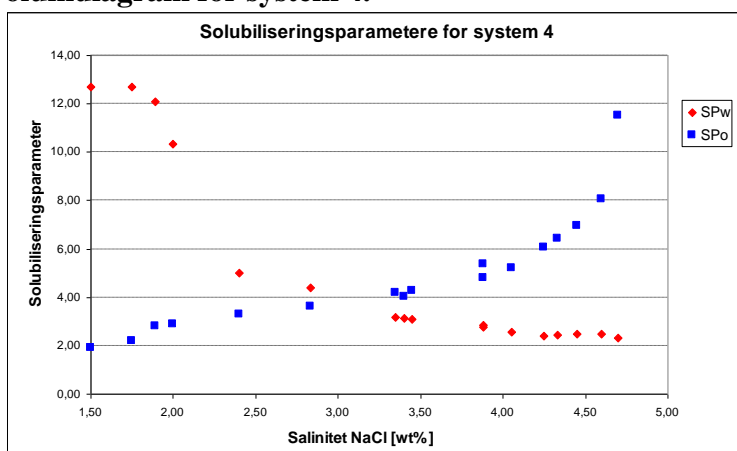
System 4

Tabell V-4: Oversikt over utregnede verdier for system 4.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,50	12,71	1,91	0,00	0,59	0,43
1,75	12,71	2,19	0,00	0,60	0,42
1,89	12,09	2,80	0,02	0,60	0,40
2,00	10,33	2,88	0,09	0,52	0,39
2,40	5,00	3,28	0,29	0,33	0,38
2,83	4,41	3,62	0,31	0,31	0,37
3,35	3,19	4,19	0,35	0,30	0,35
3,40	3,15	4,04	0,35	0,29	0,35
3,45	3,10	4,26	0,36	0,30	0,34
3,88	2,77	5,36	0,37	0,33	0,30
3,88	2,85	4,79	0,37	0,31	0,33
4,05	2,56	5,22	0,38	0,32	0,31
4,25	2,39	6,05	0,38	0,35	0,28
4,33	2,45	6,43	0,38	0,36	0,26
4,45	2,48	6,96	0,38	0,37	0,25
4,60	2,49	8,04	0,38	0,42	0,20
4,70	2,30	11,50	0,38		



Figur V-7: Fasevolumdiagram for system 4.

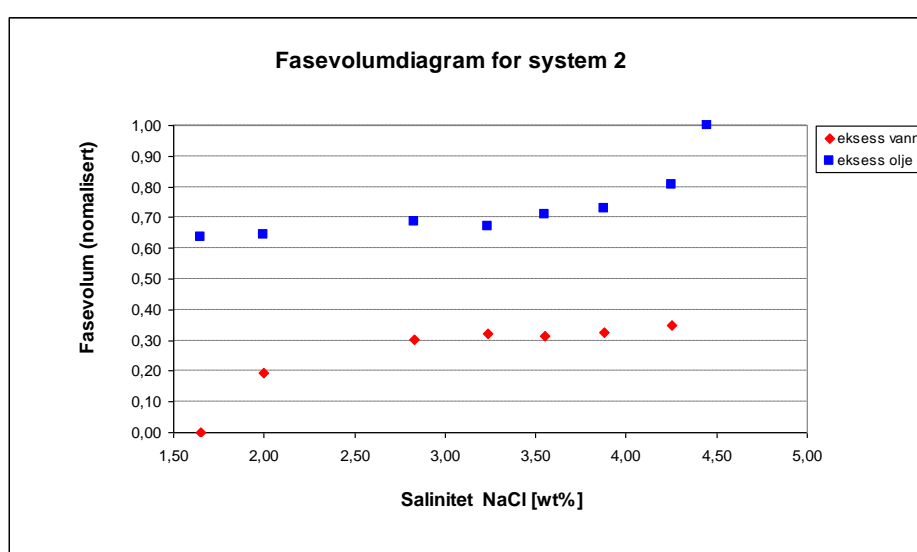


Figur V-8: Solubiliseringparametre for system 4.

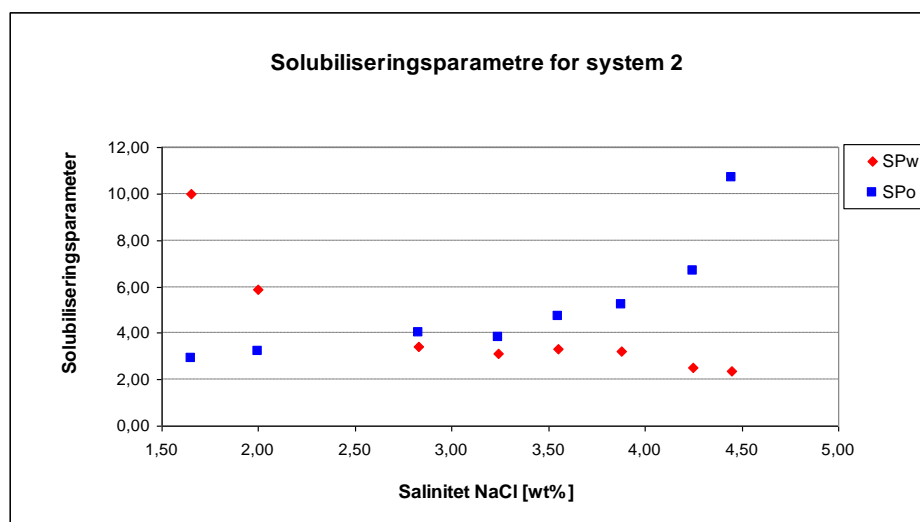
System 2

Tabell V-5: Oversikt over utregnede verdier for system 2.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,65	9,98	2,92	0,00	0,63	0,37
2,00	5,88	3,20	0,19	0,45	0,36
2,83	3,44	4,02	0,30	0,38	0,32
3,24	3,12	3,83	0,32	0,35	0,33
3,55	3,34	4,72	0,32	0,39	0,29
3,88	3,20	5,20	0,33	0,40	0,27
4,25	2,49	6,67	0,35	0,46	0,19
4,45	2,38	10,70	0,35	0,65	0,00



Figur V-9: Fasevolumdiagram for system 2.

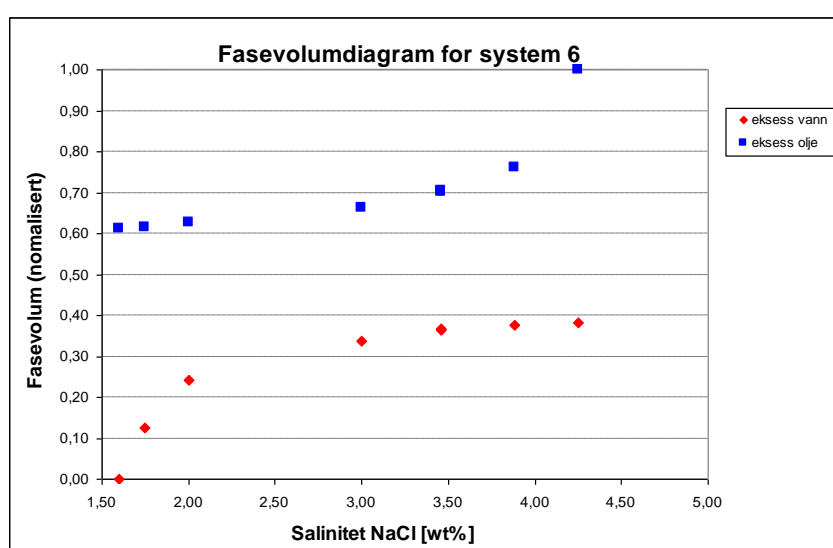


Figur V-10: Solubiliseringparametre for system 2.

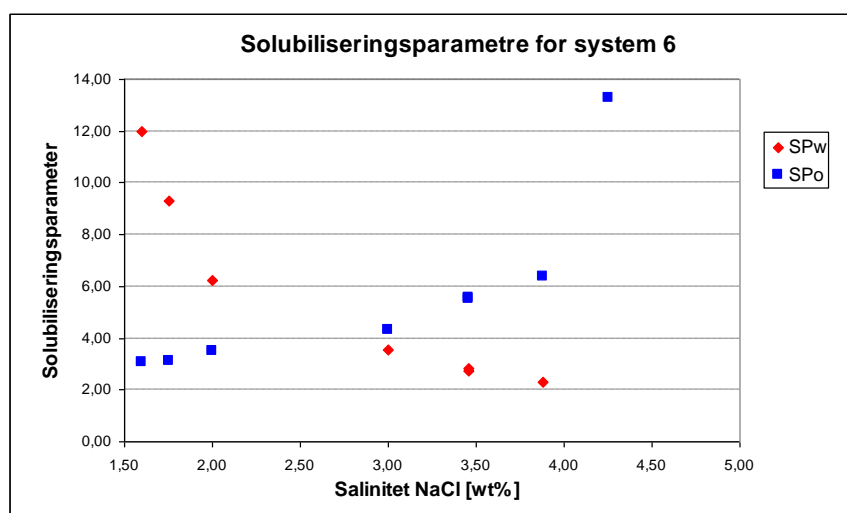
System 6

Tabell V-6: Oversikt over utregnede verdier for system 6.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,60	11,97	3,06	0,00	0,61	0,39
1,75	9,32	3,13	0,13	0,49	0,38
2,00	6,25	3,49	0,24	0,38	0,37
3,00	3,54	4,33	0,34	0,32	0,34
3,46	2,84	5,50	0,37	0,34	0,30
3,46	2,74	5,54	0,37	0,34	0,29
3,88	2,31	6,37	0,38	0,38	0,24
4,25	2,33	13,29	0,38	0,62	0,00



Figur V-11: Fasevolumdiagram for system 6.

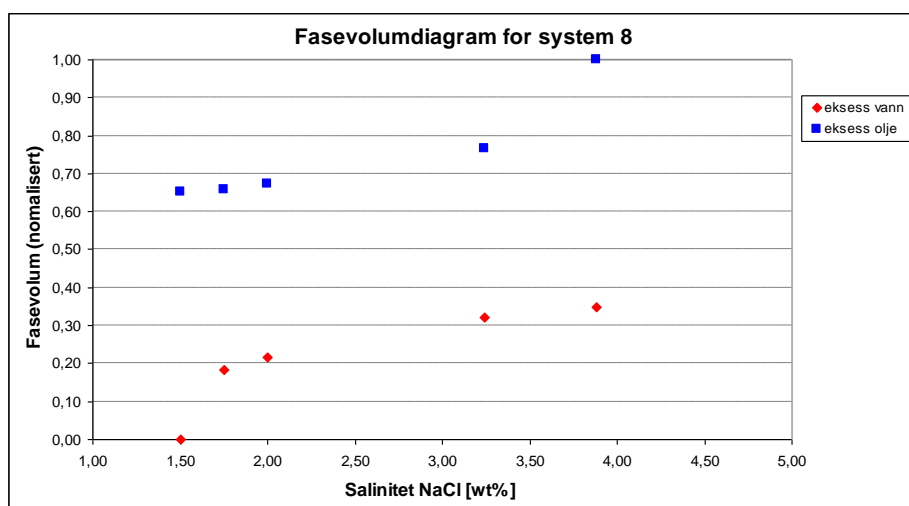


Figur V-12: Solubiliseringparametre for system 6.

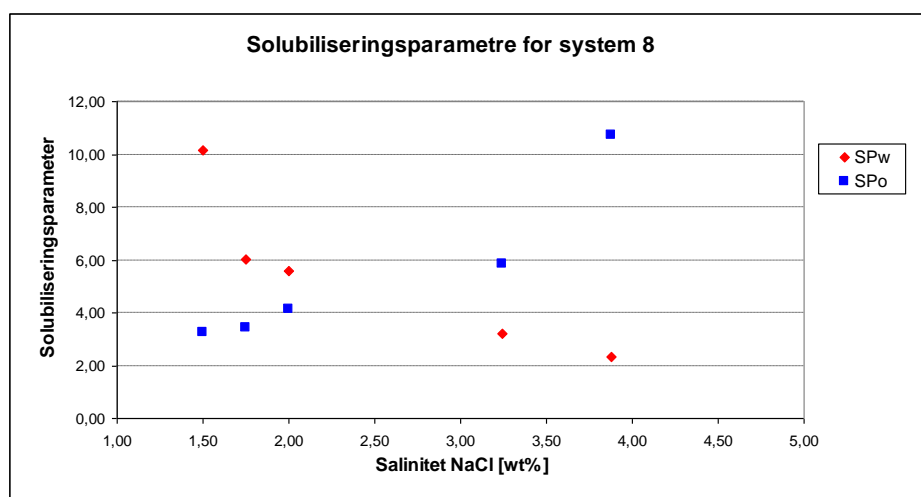
System 8

Tabell V-7: Oversikt over utregnede verdier for system 8.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,50	10,17	3,25	0,00	0,65	0,35
1,75	6,01	3,42	0,18	0,48	0,34
2,00	5,57	4,15	0,22	0,46	0,33
3,24	3,21	5,85	0,32	0,45	0,23
3,88	2,35	10,74	0,35	0,65	0,00



Figur V-13: Fasevolumdiagram for system 8.

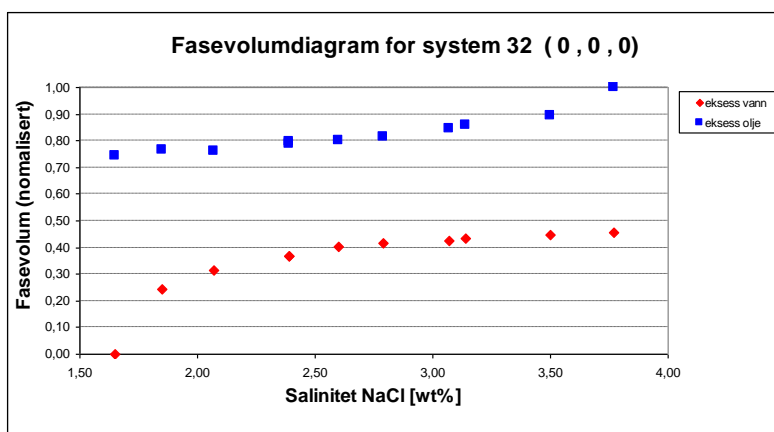


Figur V-14: Solubiliseringparametre for system 8.

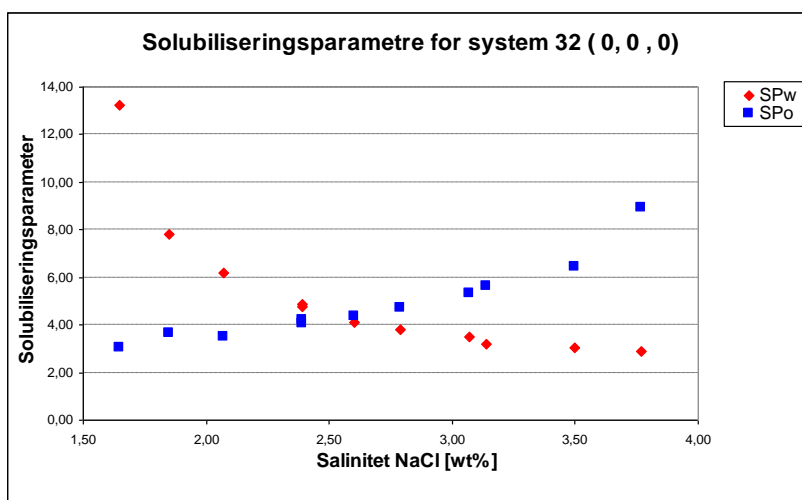
System 32

Tabell V-8: Oversikt over utregnede verdier for system 32.

Salinitet NaCl [wt%]	SPw	SPo	Fasevolumfraksjon		
			Vannfase	Mikro-emulsjon	Oljefase
1,65	13,23	3,02	0,00	0,75	0,25
1,85	7,83	3,65	0,24	0,52	0,23
2,07	6,18	3,48	0,31	0,45	0,24
2,39	4,85	4,07	0,37	0,42	0,21
2,39	4,79	4,19	0,37	0,43	0,20
2,60	4,10	4,38	0,40	0,40	0,20
2,79	3,81	4,70	0,41	0,40	0,18
3,07	3,51	5,32	0,42	0,42	0,15
3,14	3,20	5,64	0,44	0,42	0,14
3,50	3,02	6,42	0,45	0,44	0,11
3,77	2,90	8,91	0,46	0,54	0,00



Figur V-15: Fasevolumdiagram for system 32.



Figur V-16: Solubiliseringparametre for system 32.

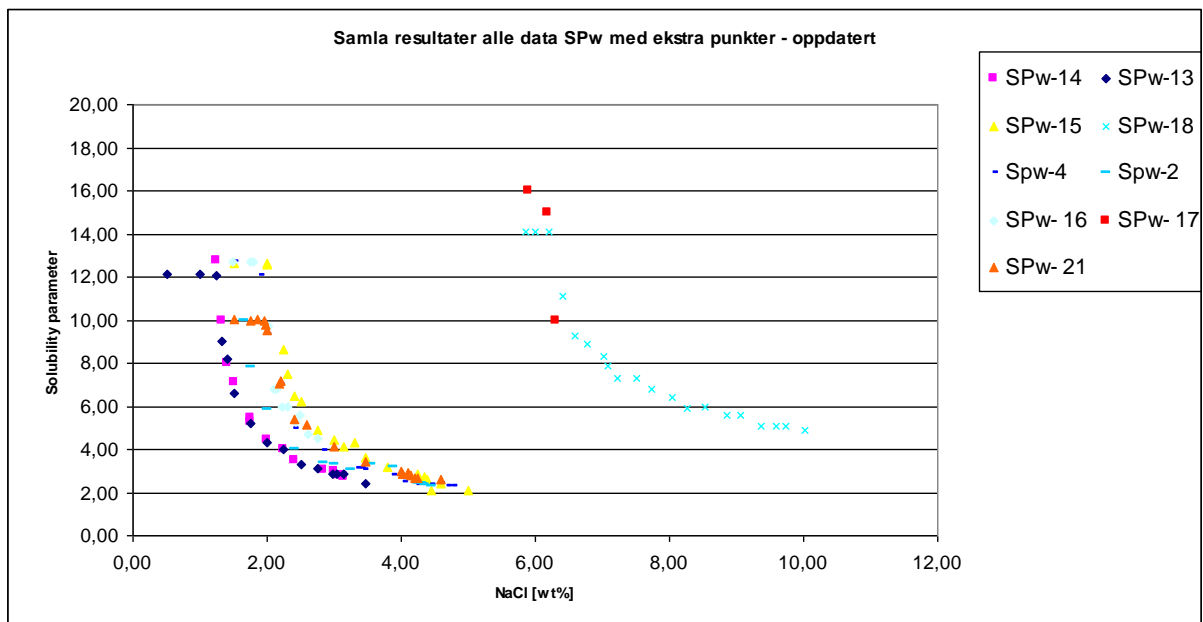
Vedlegg 2 – Tetthetsdata

Tabell V-9: Oversikt over målte verdier for tetthet.

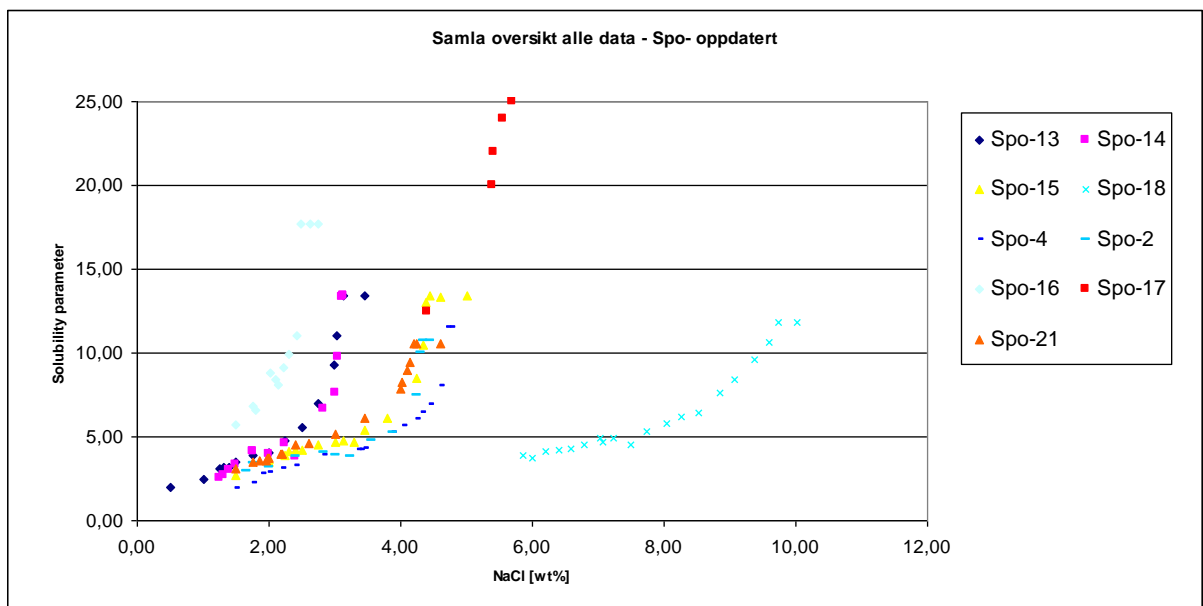
System	Salinitet NaCl [wt%]	Mikroemulsjon Tetthet, ρ , [g/ml]	Eksess olje Tetthet, ρ , [g/ml]	Eksess vann Tetthet, ρ , [g/ml]
13	0,50	0,69	0,97	
13	1,00		0,96	
13	1,25	0,69	0,95	
13	1,25		0,95	
13	1,35		0,94	
13	1,40		0,93	
13	1,50	0,69	0,91	1,01
13	1,75	0,69	0,89	
13	2,00		0,87	
13	2,50	0,69	0,83	1,02
13	2,98		0,78	
13	3,14		0,76	1,02
13	3,46		0,76	1,02
15	1,50	0,97		
15	2,00	0,96	0,69	
15	2,24	0,93		
15	2,50	0,91		
15	3,00	0,88		1,02
15	3,14	0,87	0,69	1,02
15	3,46	0,85		
15	4,25	0,80		1,03
15	4,45	0,75		
15	4,60	0,75		
15	5,00	0,76		
21	1,50	0,95		
21	1,75	0,94		
21	2,00	0,94		
21	2,10	0,93		
21	2,10	0,93		
21	2,20	0,92		
21	3,00	0,86		
21	3,46	0,83	0,69	1,03
21	4,00	0,80		
21	4,10	0,79		
21	4,15	0,79		
21	4,25	0,78		
21	4,60	0,77		
24	1,25	0,92		
24	1,85	0,87		
24	2,24	0,84		

		Mikroemulsjon	Eksess olje	Eksess vann
System	Salinitet NaCl [wt%]	Tetthet, ρ, [g/ml]	Tetthet, ρ, [g/ml]	Tetthet, ρ, [g/ml]
24	2,60	0,81		
24	3,00	0,78		
25	2,07	0,88		
25	2,24	0,86		
25	2,79	0,83		
26	3,07	0,88		
26	2,07	0,96		
26	2,60	0,92		
27	3,07	0,89		
27	3,46	0,86		
27	2,79	0,91		
28	2,07	0,87		
28	2,60	0,83		
28	3,07	0,81		
28	1,40	0,94		
29	2,07	0,91		
29	2,07	0,91		
29	3,07	0,84		
29	2,39	0,89		
29	2,60	0,86		
29	3,50	0,81		
30	2,39	0,89		
30	2,79	0,86		
30	3,14	0,83		
31	2,39	0,89		
31	1,85	0,93		
31	1,65	0,97		

Vedlegg 3 -Solubiliseringparameterkurver ulike system



Figur V-18: SPw kurver for datamaterialet



Figur V-19: SPo kurver for datamaterialet

