



University of
Stavanger

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET
MASTEROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering: Industriell økonomi/Prosjektledelse	Vårsemesteret, 2021 Åpen
Forfatter: Stian Stangborli Forfatter: Atle Vinningland	Stian Stangborli (signatur forfatter) Atle Vinningland (signatur forfatter)
Fagansvarlig: Dr. Jostein Djuve Veileder(e): Jorunn Vrålstad	
Tittel på masteroppgaven: Parafinvoks forståelse og kontroll – Produkt- og markedsanalyse Engelsk tittel: Paraffin wax understanding and control – Product and market analysis	
Studiepoeng: 30	
Emneord: Reologi, parafinvoks, inhibitor, reometer, kaldfinger, gasskromotograf, PESTEL-analyse, Jotun, storage modulus, duggpunkt, avsatt voks.	Sidetall: 82 + vedlegg/annet: 25 Stavanger, 11.juni 2021

Forside for masteroppgaven

Det Teknisk-naturvitenskapelige fakultet

Forord

Masteroppgaven “Parafinvoks - forståelse og kontroll” ble skrevet våren 2021 i et samarbeid mellom Atle Vinningland og Stian Stangborli for Instituttet for Industriell Økonomi ved Universitetet i Stavanger. Denne oppgaven bygger videre på metodene som er brukt i tidligere oppgaver, for å studere effekten av å tilsette to ulike inhibitorer levert av Jotun.

Vi ønsker å takke våre veiledere, Jorunn Vrålstad og Dr. Jostein Djuve ved Universitetet i Stavanger, for gode råd og veiledning gjennom hele perioden. De har hjulpet oss med det eksperimentelle arbeidet og rådgivning for utviklingen av oppgaven.

Takk til Sigbjørn L. Tveteraas for rådgivning til PESTEL-analysen som er utført, og til Kim André Nesse Vorland for opplæring på og gjennomgang av reometeret som er brukt.

Takk til Jotun og Malcolm A. Kelland for kjemikalene som er brukt i oppgaven.

Vi ønsker også å takke Universitetet i Stavanger for disposisjon av laboratorier, kjemikalier og utstyr som vi benyttet oss av. Vi ønsker også å takke for at det eksperimentelle arbeidet har latt seg gjennomføre i henhold til smittevernreglene som har vært gitt under Covid-19 pandemien, hvor Universitetet har gitt oss fri tilgang til munnbind og desinfeksjonsmiddel.

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag.....	vi
Liste av figurer	vii
Liste over tabeller	viii
Liste over formler	viii
Liste over forkortelser	ix
Kapittel 1 Innledning	1
Kapittel 2 Teori	2
2.1 Parafinvoks	2
2.1.1 Introduksjon	2
2.1.2 Parafinvoks.....	3
2.1.3 Dannelse av parafinvoks	3
2.1.4 Homogen og heterogen kjernedannelse	4
2.1.5 Karakteristikk og sammensetning av voks.....	6
2.1.6 Parafinvoksavsetning	6
2.1.7 Metoder for å kontrollere voksavsetning	10
2.1.7.1 Isolasjon og belegg	10
2.1.7.2 Mekaniske metoder.....	11
2.1.7.3 Termiske metoder	12
2.1.7.4 Elektriske-, akustiske- og magnetiske metoder	14
2.1.7.5 Kjemiske metoder	16
2.1.7.6 Eksotermiske reaksjoner	19
2.2 Reologi	19
2.2.1 Introduksjon	19
2.2.2 Viskositet.....	20
2.2.2.1 Dynamisk viskositet.....	20
2.2.2.2 Kinematisk viskositet.....	21
2.2.3 Elastisitet	22
2.2.4 Viskoelastisitet	24
2.2.5 Flyt og skjær	24
2.2.6 Skjærspenning og skjærrate	24
2.2.7 Skjærtynnende- og skjærtykkende materialer	25
2.3 Reometer.....	26
2.3.1 Introduksjon	26
2.3.2 Oscillasjonstest.....	27
2.3.3 Amplitude sweep	27

2.3.4 Storage- og loss modulus	28
2.3.5 Lineært viskoelastisk område (LVEA)	29
2.4 Gasskromatografi (GC)	29
Kapittel 3 Eksperimentelt	32
3.1 Introduksjon	32
3.2 Kaldfinger	32
3.2.1 Oppsett for kaldfingertest	32
3.2.2 Testcelle	34
3.2.3 Avsetningsplate	34
3.2.4 Termisk profil og isolasjonseffekt	35
3.3 Reometer	37
3.4 GC test	37
3.5 Voks	38
3.6 Inhibitor	39
3.6.1 Inhibitor 1	39
3.6.2 Inhibitor 2	40
Kapittel 4 Resultater	41
4.1 Usikkerhet	41
4.1.1 Usikkerhet i oppveid voks	41
4.1.2 Usikkerhet i avsatt voks	42
4.1.3 Usikkerhet i reometer målinger	42
4.1.4 Usikkerhet ved oppveining av GC-prøver	43
4.2 Resultater	44
4.2.1 Avsatt voks med tilsetningsstoffer	44
4.2.2 Storage modulus ved ulike konsentrasjoner	45
4.2.3 Molekylær sammensetting etter tilsatt inhibitor	47
Kapittel 5 Diskusjon	50
5.1 Kaldfinger	50
5.1.1 Forsøkene	50
5.1.2 Tillaging og forberedelser	51
5.1.3 Avsetning av voks	51
5.2 Reometer	52
5.2.1 Faktorer som bidro til utfordringer i metoden	52
5.2.1.1 Lekkasje i kaldfingeroppsettet	52
5.2.1.2 Varierende voks ved ulike konsentrasjoner av inhibitor	53
5.2.1.3 Metodens påvirkning på struktur av voks	54

5.2.2 Faktorer som bidrar til usikkerhet i metoden	56
5.2.2.1 Menneskelige unøyaktigheter og feil	56
5.2.2.2 Tid og omgivelser	56
5.2.2.3 Prosedyrer og bruk av reometeret	56
5.3 Gasskromotograf	57
5.4 Inhibitorene	57
5.4.1 Inhibitor 1	57
5.4.2 Inhibitor 2	58
5.4.3 Fra tidligere år	58
5.5 PESTEL-analyse	59
5.5.1 Politisk	59
5.5.2 Økonomisk	62
5.5.3 Sosiokulturelle	65
5.5.4 Teknologiske	66
5.5.5 Miljø	67
5.5.6 Lovmessige	69
5.5.7 Bemerkninger	72
Kapittel 6 Konklusjon	73
Referanser	75
Appendix	I
Vedlegg 1	I
Prosedyre for tilsetting av voks	I
Vedlegg 2	II
Prosedyre for tillaging av inhibitor	II
Vedlegg 3	III
Prosedyre for måling av avsatt voks på kaldfinger test/test med avsetningsplate.	III
Vedlegg 4	V
Temperaturprogrammer	V
Vedlegg 5	VI
Prosedyre for prøvepreparering til GC analyse	VI
Vedlegg 6	VII
Prosedyre for GC analyse av voksprøver	VII
Vedlegg 7	VIII
Prosedyre for klargjøring av reometer	VIII
Vedlegg 8	IX
Prosedyre for utførelse av amplitude sweep målinger	IX

Vedlegg 9	X
Usikkerhetsdata til GC-glassbeger	X
Vedlegg 10	XI
Resultater fra kaldfingertest.....	XI
Vedlegg 11	XII
Data for tilsatt mengde voks til reometer	XII
Vedlegg 12	XIII
Resultater fra reometeret.....	XIII
Vedlegg 13	XIV
Resultater fra gasskromotograf	XIV

Sammendrag

Denne masteroppgaven omhandler teori og eksperimentelt arbeid for dannelse av parafinvoks og effektene som oppnås ved å tilsette to ulike kjemikaler levert av Jotun. I tillegg presenterer oppgaven en PESTEL-analyse som tar for seg faktorer i samfunnet som påvirker Jotuns muligheter for å etablere seg i det eksisterende markedet av voksinhibitorer. Målet med oppgaven har vært å studere hvordan to kjemikaler levert av Jotun påvirker dannelse, struktur og hardhet av parafinvoks.

Dannelse av parafinvoks er et problem som oppstår i rør og annet utstyr ved produksjon av olje og gass. Dette problemet danner en ekstra kostnad for produksjonen ved at det må tilsettes ekstra kjemikaler eller utføres andre operasjoner for å hindre avsatt parafinvoks.

I denne oppgaven har to ulike kjemikaler blitt tilsatt en simulert råoljeproduksjon, hvor en kaldfinger og en avsetningsplate har blitt brukt for å utføre reologiske målinger av den avsatte voksen. Metoden som har blitt brukt er basert på metodeutviklingen som ble gjennomført i 2018. I tillegg har det blitt benyttet en gasskromatograf for å studere de kjemiske sammensetningene av den avsatte voksen.

Inhibitorenes effekt på mengde avsatt voks, kjemisk sammensetning og reologi har vært de sentrale områdene som har blitt studert. Effekten av de to forskjellige inhibitorene har vært varierende. Inhibitor 1 har ikke hatt noen effekt på den avsatte voksen, mens inhibitor 2 har medført en reduksjon i storage modulus ved en konsentrasjon på 750 ppm eller høyere, samt en reduksjon i komponenter med lang kjedelengde ved konsentrasjoner på 3000 ppm eller høyere.

Liste av figurer

Figur 1 Voksavsetning i rør	2
Figur 2 Trykk/Temperatur-diagram	4
Figur 3 Energi som kreves til homogen- og heterogen kjernedannelse	5
Figur 4 Makro- og mikrokrySTALLINSK voks på molekylstruktur	6
Figur 5 Utvikling av vokskrystaller.....	8
Figur 6 Isolasjon og belegg av rørledninger	11
Figur 7 Verktøy brukt for skraping av rør	12
Figur 8 Elektrisk varmekabel i øvre del av brønn	13
Figur 9 Bottom hole heater	13
Figur 10 Effekt av elektrisitet på viskositet	14
Figur 11 Elektrisk felt i rørledning	15
Figur 12 Kampolymer fra to ulike snitt	17
Figur 13 EVA co-polymerer	18
Figur 14 Dynamisk viskositet i en to-plate-modell	21
Figur 15 Påført kraft på strikk.....	22
Figur 16 Flytegrense og bruddgrense	23
Figur 17 Skjærtynnende- og skjærtykkende væsker	26
Figur 18 Rotasjons- og oscillasjonsmønster	26
Figur 19 To-plate modell	27
Figur 20 Amplitude sweep.....	28
Figur 21 Lineært viskoelastisk område	29
Figur 22 GC-oppsatt	30
Figur 23 Detektorrespons.....	30
Figur 24 Kobberstaven og teflon.....	32
Figur 25 Kaldfinger til venstre og avsetningsplate til høyre.....	33
Figur 26 Ferdigmontert oppsett for kaldfingertest	33
Figur 27 VWR Lenz LF 100	34
Figur 28 Avsetningsplate	35
Figur 29 Termisk profil	36
Figur 30 Isolasjonseffekt av voks.....	37
Figur 31 Avsetningsplaten montert på reometeret	37
Figur 32 Agilent 7890 m/AS-90 autosampler.....	38
Figur 33 Sasolwax 5803	39
Figur 34 Inhibitor 1	40
Figur 35 Inhibitor 2	40
Figur 36 Logaritmisk illustrasjon av avsatt voks ved ulike konsentrasjoner Inhibitor 1	44
Figur 37 Avsatt voks ved ulike inhibitorkonsentrasjoner inhibitor 2.....	45
Figur 38 Observerte Storage modulus ved målepunkt 7-10.....	46
Figur 39 Gjennomsnittlig effekt på storage modulus basert på konsentrasjon av inhibitor 2 ..	47
Figur 40 Detektorrespons ved ulike konsentrasjoner	48
Figur 41 Skalert detektorrespons.....	49
Figur 42 Ujevnheter i avsatt voks	55
Figur 43 Kontinuerlig substitusjonsprosess	60
Figur 44 Utslipp av røde og sorte kjemikalier	61
Figur 45 Statlig organisasjon av petroleumsvirksomheten.....	62

Figur 46 Investeringer. Utvinning og rørtransport. Årsanslag gitt på ulike tidspunkt	63
Figur 47 Markedsaktører og markedskonsentrasjon	64
Figur 48 Inntekt kombinert med vekst	66
Figur 49 Pelikan tilgriset av olje	68
Figur 50 Bioakkumulering	69
Figur 51 Faresymboler	71

Liste over tabeller

Tabell 1 Usikkerhetsmåling for oppveid voks	41
Tabell 2 Målt usikkerhet for oppveid voks	41
Tabell 3 Usikkerhetsmåling for avsatt voks.....	42
Tabell 4 Målt usikkerhet for avsatt voks	42
Tabell 5 Usikkerhet i reometermålinger uten virkestoff	43
Tabell 6 Usikkerhet i reometermålinger med toluen	43
Tabell 7 Annulus temperaturprogram.....	V
Tabell 8 Kaldfinger og avsetningsplate temperaturprogram	V
Tabell 9 Usikkerhetsdata til GC-glassbeger	X
Tabell 10 Kaldfingertest med inhibitor 1.....	XI
Tabell 11 Kaldfingertest med inhibitor 2.....	XI
Tabell 12 Tilsatt mengde voks til reometer	XII
Tabell 13 Resultater fra reometeret	XIII
Tabell 14 Data fra GC	XV

Liste over formler

Formel 1 Fri energi fra heterogen kjernedannelse	5
Formel 2 Vinkel mellom kjerne og overflates effekt på energibehov	5
Formel 3 Fick's formel for diffusjon	7
Formel 4 Avsetningsrate.....	9
Formel 5 Effektiv diffusivitet av voks.....	9
Formel 6 Dynamisk viskositet	21
Formel 7 Kinematisk viskositet	21
Formel 8 Spenning	22
Formel 9 Lengdeforandring etter Hookes lov.....	23
Formel 10 Skjærspenning	24
Formel 11 Skjærrate	25
Formel 12 Temperaturprofil kaldfinger.....	35
Formel 13 Temperaturprofil ringrom	35
Formel 14 Formel for usikkerhet	41
Formel 15 Vektprosent	43
Formel 16 Volum av sylinder	50
Formel 17 Endring i skjærspenning ved større overflateareal	54
Formel 18 Forrige formel med tallverdier	54
Formel 19 Prosentvis endring i skjærspenning	54
Formel 20 Konsentrasjonsberegning.....	II

Liste over forkortelser

CAGR – Gjennomsnittlig kapitalvekst over flere tidsperioder

CAPEX – Kapitalutgift

CLP-forskriften – Forskrift om klassifisering, merking og emballasje av stoffer og stoffblandinger.

Echa – Europeiske kjemikaliebyrået

EU – Europeiske Union

EVA – Etylen vinylacetat

EØS – Europeiske Økonomiske Samarbeidsområde

FDA – Food and Drug Administration

FID - Flammeionisasjonsdetektor

FN – De forente nasjoner

GAP – Avstand fra måleplate til avsetningsplate på reometer

GC – Gasskromograf

GMI – Global Market Insights

HOCNF – Harmonized Offshore Chemicals Notification Format

IMO – International Maritime Organization

KLIF – Klima- og forurensningsdirektoratet

LVEA – Lineære viskoelastisk område

OPEX – Driftsutgift

OSPAR – Konvensjonen om beskyttelse av det marine miljø i det nordøstlige Atlanterhavet.

PCB – Polykloreerte Bifenyl

PESTEL – Political, Economic, Socioeconomic, Technological, Environmental, Legal

PLONOR – Pose Little or No Risk to the Environment

PPD – Pour Point Depressants

PPM – Deler per million

REACH – Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals.

RMOTC – Rocky Mountain Oilfield Testing Centre

SSB – Statistisk sentralbyrå

WAT – Wax Appearance Temperature

Kapittel 1 Innledning

Under produksjon, transport, lagring og prosessering av olje og gass er det flere interne og eksterne faktorer som kan medføre komplikasjoner. En av disse faktorene er avsetninger av parafinvoks, som oppstår når råolje gradvis nedkjøles under produksjon, hvor de tyngste komponentene i fluidet kan avsettes på rørveggen eller som vokskrystaller i det produserte fluidet. Disse voksavsetningene kan medføre ujevn strømning i brønnen, eller i verste fall tette hele brønnen og resultere i produksjonsstans. Dette medfører økonomiske kostnader både i form av mindre produsert olje og gass, og for å gjenvinne optimal produksjon.

Det finnes flere måter å forebygge slike voksavsetninger, hvorav mekaniske-, termiske-, kjemiske-, akustiske- og magnetiske metoder benyttes enkeltvis eller samlet for å få høyest mulig effekt. I denne oppgaven har effekten ved bruk av kjemiske metoder blitt studert, hvor to inhibitorer levert av Jotun har blitt tilsatt en simulert råoljeproduksjonscelle for å studere effekten av å tilsette inhibitoren i ulike konsentrasjoner.

Det har også blitt utført en PESTEL-analyse som tar for seg makroforholdene i markedet, for å studere potensielle muligheter, trusler og begrensninger for fremtidig bruk av inhibitor i oljeindustrien. En slik analyse tar for seg blant annet økonomiske, teknologiske, miljømessige og sosiokulturelle forhold som i dag påvirker bruken av inhibitor, eller som trolig kommer til å påvirke bruken av dette i fremtiden.

Denne oppgaven består av en teoretisk del som presenterer hva parafinvoks er, hvilke komplikasjoner det kan medføre og hvilke metoder som benyttes for å håndtere problemer relatert til voksdannelse. I tillegg presenterer oppgaven en eksperimentell del som beskriver fremgangsmåter og metoder som har blitt brukt for å studere effekten av å tilsette to forskjellige inhibitorer levert av Jotun.

Kapittel 2 Teori

2.1 Parafinvoks

2.1.1 Introduksjon

Under produksjon, transport, lagring og prosessering av olje og gass er det både kritisk og utfordrende å ha kontroll på strømmingen i brønnen, spesielt i rør som er tilknyttet dyphavsbrønner. Utfordringen med dyphavsbrønner er at temperaturforskjellene på innsiden og utsiden av produksjonsrørene kan være store. Det kalde vannet rundt produksjonsrørene resulterer i at fluidet i røret avkjøles raskt, spesielt hvis rørene ikke er tilstrekkelig isolert. Når temperaturen på innsiden av rørene blir lavere, kan dette resultere i flere utfordringer knyttet til strømmingen i brønnen. Disse utfordringene oppstår ved at de tyngste hydrokarbonene i fluidet utfelles som vokskrystaller når temperaturen faller under duggpunktet til de ulike komponentene i produksjonsfluidet. Vokskrystallene vil avsettes som vokslag på rørvegger, og over tid kan dette bygge seg opp til tykke lag som i verste fall kan medføre at brønnen eller rørledninger blir fullstendig tette. Dette kan resultere i produksjonsstans og høye kostnader relatert til både behandling av å fjerne voksen, og å få produksjonen til å starte opp igjen etter behandlingen. I tillegg kan det medføre økt viskositet på fluidet som resulterer i økt pumpetrykk og belastning på utstyr. Potensielle farer kan også oppstå når parafinvoks/hydrokarboner avsettes på ventiler og annet utstyr, og det er derfor viktig å ha kontroll på disse utfordringene.



Figur 1 Voksavsetning i rør [1]

Figur 1 illustrerer hvordan voksavsetninger reduserer strømningsarealet i rørledninger, og dermed bidrar til komplikasjoner relatert til viskositet og strømningsrate på råoljen som produseres.

Det finnes flere metoder som benyttes for å begrense og å fjerne voksavsetning på rørveggen. Termiske-, mekaniske-, kjemiske- og akustiske teknikker er metoder som enkeltvis eller sammen brukes for å på best mulig måte forhindre at det skal oppstå komplikasjoner relatert til voksavsetning i rørene. Isolasjon og beleggmateriale på innsiden av rørene er eksempler på små inngrep som kan gjøres i forkant av produksjon for å redusere voksavsetning, mens pigging og skraping er mer tidkrevende prosesser som utføres under produksjon for å fjerne avsatt voks. Sammen danner disse metodene en ekstra kostnad knyttet til produksjonen av olje og gass, og utgjør et studieområde med store potensielle besparelser ved bruk av optimale løsninger [2] [3] [4].

2.1.2 Parafinvoks

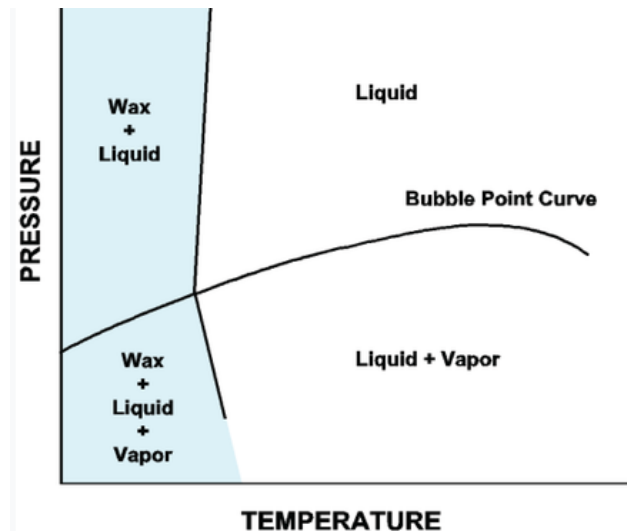
Parafinvoks eksisterer primært som langkjedede hydrokarboner på form C_nH_{2n+2} , hvor lengden på karbonkjedene stort sett ligger mellom C18 til C75. Voksen har individuelle smeltepunkt som varierer mellom 40°C til 70°C, hvor smeltepunktet avhenger av lengde og kjemisk sammensetning av hydrokarbonkjeden. Parafinvoks forekommer oftest som en delvis gjennomsiktig, luktfri voks, og brukes blant annet til fremstilling av stearinlys, skismøring, impregnering og til elektrisk isolasjon.

I oljeindustrien er derimot parafinvoks et problem ved produksjon, kontroll, lagring og transport av olje og gass, da voksen avsettes på rørvegger og annet utstyr [5] [6].

2.1.3 Dannelse av parafinvoks

Råolje består av forskjellige hydrokarboner, hvorav ulike kjedelengde, struktur og komposisjon danner egenskaper som varierer fra stoff til stoff. Generelt sett er de ulike hydrokarbonene delt inn i fire kjemiske hovedgrupper; asfaltener, naftener, aromater og mettede parafiner. Egenskapene til disse gruppene varierer ved ulike temperaturer, hvorav noen komponenter i råoljen vil danne vokskrystaller når temperaturen blir lav nok [4].

Duggpunktet, eller WAT (wax appearance temperature), er den temperaturen hvor det begynner å utfelles vokskrystaller i produksjonsfluidet. Faktorer som påvirker duggpunktet til forskjellige komponenter i fluidet, er kjemiske variasjoner som kjedelengde og struktur. Figur 2 illustrerer et typisk voksdannelse-scenario i et trykk/temperatur-diagram. Fra figuren observeres det at voksavsetning stort sett påvirkes av temperatur, og at trykk er en mindre betydelig faktor. Dette gjelder både når voksen forekommer fra ren væskefase eller om den forekommer fra væske og gass fase [4].



Figur 2 Trykk/Temperatur-diagram [7]

Generelt observeres det at de tyngste hydrokarbonene med lengst karbonkjede utfelles ved en høyere duggpunktstemperatur enn de lettere hydrokarbonene med kortere kjedelengder. Det observeres dannelse av myk voks når hydrokarboner med kjedelengder mellom C18-C25 krystalliserer, mens kjedelengder på C25+ vil danne hardere voks. I tillegg vil smeltepunktet til voksen øke med økt kjedelengde, og det er generelt vanskeligere å unngå at voks med høyt smeltepunkt utfeller vokskrystaller.

En annen faktor som er viktig å bemerke seg når det gjelder parafinvoksdannelse er at temperaturgradienten i vokslagene endrer seg ved økt avsetning. Etter hvert som mer og mer voks avsettes på rørveggen, vil vokslagene i seg selv danne en isolerende effekt, slik at temperaturen er lavere innerst i vokslagene sammenlignet med temperaturen ytterst. Til slutt vil den isolerende effekten være så stor at det ikke lenger avsettes mer voks, da temperaturen på det ytterste vokslaget er høyere enn duggpunktstemperaturen til vokskrystallene i fluidet [4].

2.1.4 Homogen og heterogen kjernedannelse

For at det skal oppstå homogene kjernedannelser av voks, må prøvene være homogene og rene. I denne typen prøver så vil krystalliseringen av voksen være uregelmessig og spontan. Væsken må være overopphetet eller underkjølt. Og det er kun under disse forutsetningene, med homogen væske som er over/under temperert at homogen kjernedannelse vil kunne skje.

Heterogen kjernedannelse er den vanligste typen for kjernedannelse. Det skjer ved at vokskjernene dannes på områder som «foretrekkes». Steder som foretrekkes for kjernedannelser er ved urenheter, overflater eller mellom to faser av stoffet. Overflater som er relevante for denne oppgaven er innsiden av rørledninger. I råolje er det urenheter som leire,

asfaltener og avfallsstoffer fra korrosjon som er dominerende, alle disse kan fungere som katalysatorer for vokskrystaller. For en overflates styrke som katalysator for voksdannelse, avhenger av kontaktvinkelen mellom overflaten og den dannede kjernen. Jo lavere vinkel, jo mindre energi kreves for voksen til å krystalliseres. Derfor er energien som kreves for heterogen kjernedannelse mindre enn for homogen kjernedannelse.

[8]

For heterogen kjernedannelse er den frie energien som kreves vist i formlene under, altså et produkt av overflatevinkel og homogen kjernedannelse [9]:

$$\Delta G_{heterogen} = \Delta G_{homogen} * f(\theta)$$

Formel 1 Fri energi fra heterogen kjernedannelse [9]

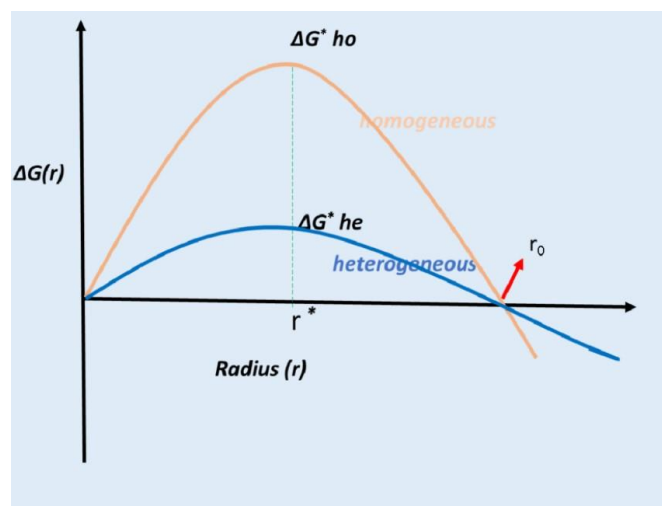
Hvor:

ΔG = Den frie energien som trengs til kjernedannelse

$f(\theta)$ = Vinkelen mellom vokskjernen og overflate

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

Formel 2 Vinkel mellom kjerne og overflates effekt på energibehov [9]

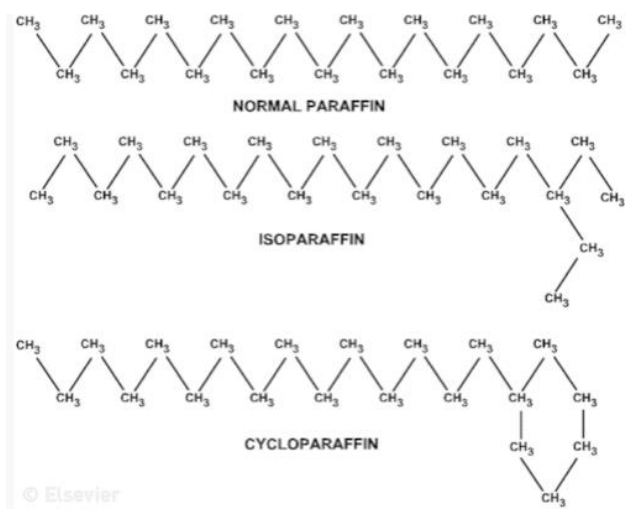


Figur 3 Energi som kreves til homogen- og heterogen kjernedannelse [10]

2.1.5 Karakteristikk og sammensetning av voks

Parafinvoks eksisterer i forskjellige faser under produksjon av råolje, hvor trykk og temperatur avgjør om den er i gass-, væske- eller fast form. Voksen forekommer som en del av hydrokarboner i form av parafiner (parafinvoks) eller naftener (iso-parafinvoks).

Parafinvoks gjenkjennes ofte som makro-krystallinsk voks, mens iso-parafinvoks gjenkjennes som mikro-krystallinsk voks. Figur 4 illustrerer hvordan strukturen til makro- og mikrokrystallinsk voks er på molekylnivå, hvor den øverste hydrokarbonkjeden er makrokrystallinsk voks, mens de to nederste er eksempler på mikro-krystallinsk voks.



Figur 4 Makro- og mikrokrystallinsk voks på molekylstruktur [6]

Forskjellen på disse to typer voks er at parafinvoks er mindre fleksibel enn iso-parafinvoks, fordi krystallstrukturen er større og tykkere. Det er også stor forskjell på de funksjonelle egenskapene til de to gruppene, som viskositet og smeltepunkt. Grunnen til dette er at det er variasjon i den kjemiske strukturen til voksen, hvor hydrokarbonkjeden kan være alt fra lineær til å ha mange forgreninger. Vanligvis vil iso-parafinvoks krystallisere ved en høyere temperatur enn n-parafiner. Dette vil danne en voks med finere struktur enn n-parafiner. N-parafiner vil på en annen side etablere en seigere og hardere voks enn iso-parafinvoks.

[4] [11] [12]

2.1.6 Parafinvoksavsetning

For at vokskrystaller skal utfelles under produksjon av råolje er det spesielt to parametere som er avgjørende for mengden voks som dannes. Den viktigste parameteren er temperaturen på fluidet som produseres, ettersom vokskrystaller ikke utfelles før fluidet er på eller under

duggpunktet til komponentene i råoljen. Den andre avgjørende parameteren er strømningsmønsteret i brønnen, hvor egenskaper til overflaten av rørveggen og temperaturforskjeller mellom indre og ytre del av fluidet er med på å danne en ujevn strømning i brønnen.

Molekylær diffusjon er et fenomen som oppstår konsentrasjonsforskjeller av molekyler i et fluid, og er en sentral avsetningsmekanisme for voksdannelse. Bevegelse av molekyler vil oppstå ved at molekyler vil trekkes fra et område med høy konsentrasjon til et område med lav konsentrasjon, og det dannes dermed en diffusjonsgradient. Denne diffusjonsgradienten er gitt ved Formel 3:

$$n = \rho D \frac{dC}{dr} = \rho D \frac{dC}{dT} \frac{dT}{dr}$$

Formel 3 Fick's formel for diffusjon [13]

hvor

n = Strømningsraten av vokskrystaller til rørveggen

ρ = Tetthet på voks

D = Diffusjonskoeffisient

dC/dr = Konsentrasjonsgradient med hensyn på avstand til rørvegg

dC/dT = Konsentrasjonsgradient med hensyn på temperatur

dT/dr = Radiell temperaturgradient ved rørveggen

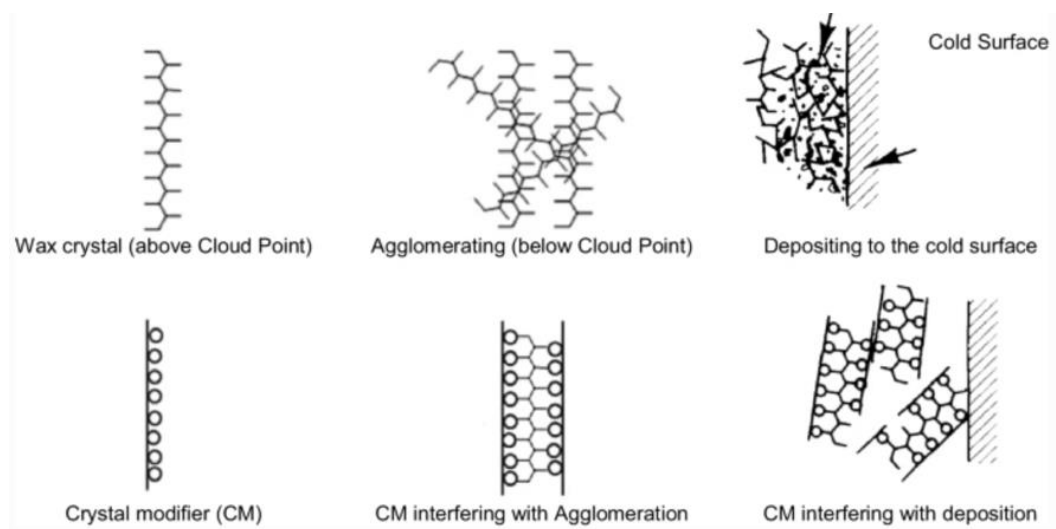
Den lave temperaturen på utsiden av en rørledning vil bidra til at temperaturen på fluidet er lavere langs rørveggen enn i senter av strømmingen. Dermed vil det oppstå forhold for krystallisering av voks langs rørveggen, ettersom temperaturen her er lavere enn duggpunktet til råoljen. Konsentrasjonen av vokskrystaller vil derfor være høyere langs rørveggen enn i senter av strømmingen, noe som vil resultere i en molekylær diffusjon mellom ytterkant og senter av fluidet som produseres. Den molekylære diffusjonen vil medføre en økt entropi (grad av uorden) i fluidet, som videre vil bidra til at det dannes større mengder vokskrystaller.

[14] [15] [13]

En annen sentral avsetningsmekanisme er skjæravsetning. Dette oppstår ved at vokskrystaller har en tendens til å trekkes mot den laminære strømmingen langs rørveggen. Her vil

vokskrystallene enten avsettes i seg selv eller kolliderer med andre vokskrystaller og danne større partikler. Vokskrystallene vil ikke avsettes på rørveggen ved skjæravsetning, da krystallene vil forekomme som partikler i fluidet. Disse vil bidra til at det dannes et mer viskøst fluid som resulterer i dårligere strømning i brønnen. Voks som dannes ved skjæravsetning vil generelt være mindre fast enn voksen som dannes ved molekylær diffusjon.

[13]



Figur 5 Utvikling av vokskrystaller [2]

Figur 5 illustrerer hvordan et vokskrystallmolekyl utvikler seg fra reservoaret til det er avsatt på rørveggen. Molekylet opptrer som en lineær tråd når det eksisterer over duggpunktstemperaturen. Når temperaturen faller under duggpunktet, starter forskjellige vokskrystaller å agglomerere. Dette medfører at væsken går fra å opptre som en newtonsk væske til en ikke-newtonsk væske med høyere viskositet. De agglomererte vokskrystallene vil fortsette å bindes sammen til større krystaller, før de til slutt avsettes som parafinvoks på den kalde rørveggen. Nedre del av figuren illustrerer tilsvarende fenomen og hvordan effekten av tilsetning av kjemikaler kan forhindre voksavsetning. Dette vil bli diskutert senere.

[2]

Avsetningsraten til parafinvoks kan beskrives ved følgende formel:

$$\text{Avsetningsrate} = -2r_i \bar{F}_w(t) \rho_{gel} \frac{dr_i}{dt} = 2\pi r_i k_m (C_{wb} - C_{ws}) - 2\pi r_i \left(-D_e \frac{dC_w}{dr} \Big|_i \right)$$

Formel 4 Avsetningsrate [16]

hvor

r_i = Radius på strømmingen i røret

dr_i/dt = Strømningsradius med hensyn på tid

dC_w/dr = Parafinkonsentrasjon med hensyn på radius

$F_w(t)$ = Vektandel fast stoff i avsetningen

ρ_{gel} = Tetthet på voksavsetning

k_m = Konvektiv masseoverføring koeffisient

C_{wb} = Parafinkonsentrasjon i bulk

C_{ws} = Parafinkonsentrasjon i gel

D_e = Effektiv diffusivitet av voks

$$D_e = \frac{D_{wo}}{1 + \frac{\alpha^2 \bar{F}_w^2}{1 - \bar{F}_w}}$$

Formel 5 Effektiv diffusivitet av voks [16]

hvor

D_{wo} = Den molekylære diffusiviteten av voks i oljen

α = Størrelsesforholdet på vokskrystaller i avsetningen

Når temperaturen på fluidet i brønnen blir lavere enn duggpunktet og vokskrystaller begynner å utfelles, vil fenomenet medføre en ikke-newtonsk væske. En slik væske vil bære preg av at viskositeten er avhengig av hastigheten væsken beveger seg med. Graden av viskositet beskriver fluidets flyteevne, og er definert som egenskapen væsken har til å motsette seg at de

ulike lagene i væsken beveger seg med forskjellig hastighet. En væske med lav viskositet vil være tyntflytende og med liten variasjon i hastighet på fluidet, som eksempelvis vann. Tilsvarende vil en væske med høy viskositet være mye seigere og ha større variasjon i hastigheten mellom øvre og nedre del av væsken, som eksempelvis tannkrem. Råoljens viskositet vil øke når temperaturen faller under duggpunktet, og som en konsekvens av dette vil utfellingen av vokskrystaller øke [17] [18].

2.1.7 Metoder for å kontrollere voksavsetning

Det finnes ulike metoder for å unngå problemer relatert til voksdannelse under produksjon, lagring, prosessering og transport av råolje. Ved å tilsette naturlig gass, gasskondensat eller råolje bestående av lette komponenter til den produserte, tunge råoljen i brønnen, vil dette danne en totalblanding av produsert råolje med egenskaper som gjør at det utfelles mindre voks. Andre metoder som kan benyttes er:

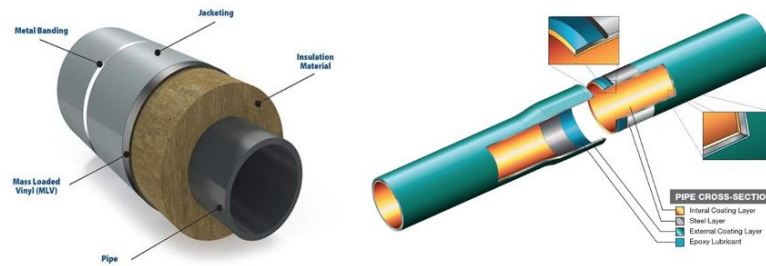
- Isolasjon og belegg
- Mekaniske metoder
- Termiske metoder
- Elektriske- akustiske- og magnetiske metoder
- Kjemiske metoder

Hvilke metoder som er mest effektive avhenger av forskjellige faktorer som lokasjon av brønnen, komponenter i råoljen og tilgang til utstyr. Ved et overdimensjonert brønnsystem hvor det er tilstrekkelig isolasjon, kontinuerlig oppvarming og tilgang til magneter samt tilsetningsstoffer, vil det dannes minimalt med voksavsetninger under produksjon. Et slikt system vil resultere i en stor kostnad både i forkant av produksjon og under produksjon, og bidra til en unødvendig økning i CAPEX (kapitalutgift) og OPEX (driftsutgift).

2.1.7.1 Isolasjon og belegg

En enkel (men kostbar) metode for å redusere voksavsetninger i rørsystemene er å installere rør med tilstrekkelig isolasjon eller belegg. Godt isolerte rør medfører økt materialbruk og robusthet enn «vanlige» rør, som vil resultere i et betydelig større bidrag til CAPEX. Tilsvarende vil også kostnader knyttet til å oppgradere innsiden av rørveggen med belegg som vil gjøre det vanskeligere for voks å avsettes bidra til en større kapitalutgift enn rør uten belegg. Metodene isolasjon og belegg av rør er illustrert i Figur 6, hvor venstre side av figuren viser

hvordan et typisk isolert rør vil være designet, mens høyre del av figuren illustrerer oppbyggingen av et rør med både innvendig og utvendig belegg.

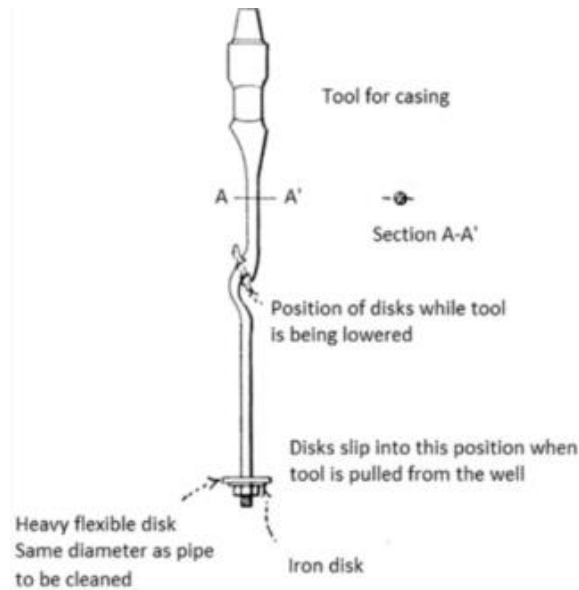


Figur 6 Isolasjon og belegg av rørledninger [19] [20]

2.1.7.2 Mekaniske metoder

For å fjerne voksavsetninger som allerede er avsatt i rørene benyttes det mekaniske metoder. Dette kan være metoder som pigging, skraping eller kutting. Disse tre metodene brukes for å fjerne voks, men utføres ved bruk av ulike fremgangsmetoder. Ved pigging fraktes et objekt, eller en pig, gjennom produksjonsrøret ved hjelp av trykk fra produksjonsfluidet eller ved bruk av wireline fra toppen av brønnen. På denne måten vil voksavsetninger fjernes fra rørveggen, og en konstant diameter i røret på samme størrelse som piggen vil være resultat fra operasjonen. Ved kutting benyttes det et verktøy som kutter av biter med voksavsetninger som senere blir fraktet ut av røret ved hjelp av produksjonsfluidet.

Den siste metoden som brukes er skraping, og ved denne operasjonen fraktes et verktøy ned i røret for både å fjerne voksavsetninger fra rørveggen og for å transportere dette ut av røret. Skraping kan gjøres med å senke ned en plugg i brønnen. Denne pluggen tetter og stenger brønnen nedenfra, pluggen tåler opp til 200 bar. Så senkes et redskap ned i brønnen som vist i Figur 7. Her blir en disk plassert på et punkt slik at den ikke hekter seg opp i avsetninger når utstyret transporteres ned i brønnen. Disken, som har samme diameter som røret, vil senere droppes til korrekt posisjon når utstyret løftes oppover i brønnen. Dermed vil disken skrape av og transportere voksavsetninger ut av brønnen.



Figur 7 Verktøy brukt for skraping av rør [2]

Totalt sett, er mekaniske metoder mindre effektivt enn termiske metoder for å fjerne voksavsetninger, med en effektgrad på rundt 67 %

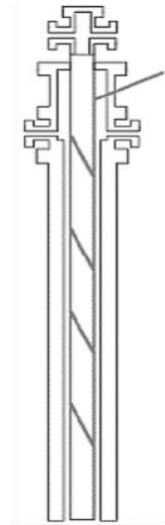
[2] [21]

2.1.7.3 Termiske metoder

Formålet med termiske metoder er å unngå at råoljen blir kjølt ned til temperaturer hvor ulike komponenter i råoljen når duggpunktet, som senere kan resultere i at det utfelles vokskrystaller. Den initiale termiske metoden som benyttes er varmolje eller varmt vann. Ved denne prosedyren blir oppvarmet olje eller vann pumpet ned i annulus, og på den måten bidra til at temperaturen på produksjonsfluidet holder seg over duggpunktet. Utfordringen ved bruk av varmolje er at oljen blir kjølt ned av omgivelsene på vei ned i brønnen, og vil på den måten risikere å nå en temperatur som er lavere enn duggpunktstemperaturen til komponentene i varmoljen. Da kan det utfelles vokskrystaller fra denne oljen som kan avsettes i annulus. Et annet problem som kan oppstå ved bruk av varmolje er at de letteste komponentene i den produserte oljen fordamper, og kvaliteten vil derfor få en lavere kommersiell verdi. Ved bruk av varmt vann vil konseptet være det samme som med varmolje, men den produserte oljen vil ha høyere innhold av vann og dermed ha dårligere kvalitet.

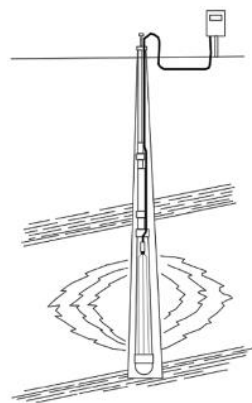
En annen termisk metode som benyttes er elektrisk oppvarmingsutstyr installert i brønnen. Energien som produseres fra dette utstyret blir brukt til å holde temperaturen på råoljen over duggpunktstemperaturen, slik at voksutfelling unngås. I tillegg vil effekten være lavere viskositet på råoljen, som resulterer i bedre flyteevne og høyere pumperater. Studier på bruk av

elektriske varmekabler i øvre del av brønnen for å løse opp voksavsetninger har blitt utført med høy suksess, hvor oppvarmingen også resulterte i økt strømningsrate og lavere viskositet på fluidet. Denne metoden var også lett å installere, og er illustrert i Figur 8.



Figur 8 Elektrisk varmekabel i øvre del av brønn [2]

Elektriske varmere installeres også på bunnen av brønnen, og er designet for å levere kontrollerte mengder varme ved bruk av eksterne varmekabler. Figur 9 illustrerer et eksempel på en «bottom hole heater».



Figur 9 Bottom hole heater [2]

Selv om elektriske varmere på bunn av brønnen gir flere fordeler som ikke kunne ha blitt utnyttet ved bruk av andre metoder, er det likevel noen ulemper ved bruk av slike varmere. Dette kan eksempelvis være mangel på motstand eller forverring av gummiisolasjon rundt kablene, som medfører bekymringer knyttet til kortslutning av systemet. I tillegg er det registreringer på mekaniske feil, og at varmeovnene ofte brenner ut, slik at det kan være lurt å installere automatiske brytere som slår systemet av når det blir overopphetet.

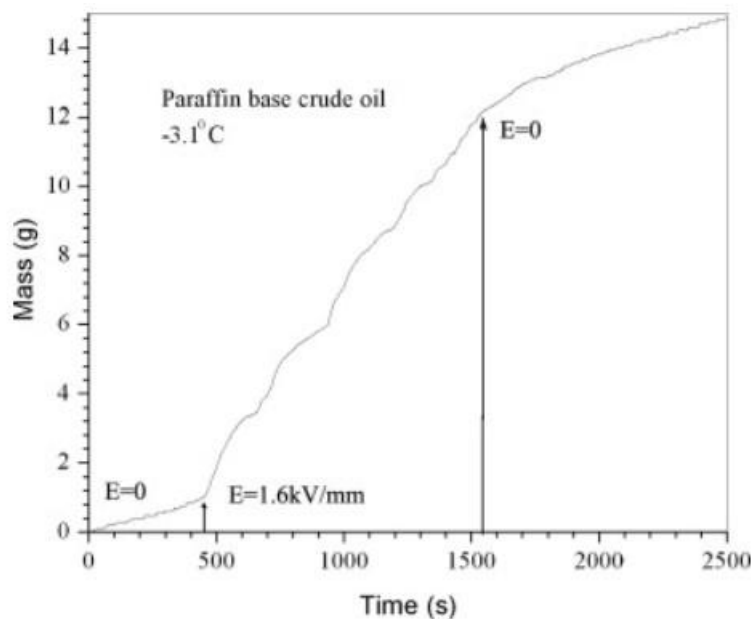
Sjokk-kjøling er også en form for termisk metode som benyttes for å redusere voksavsetninger. Hensikten med denne metoden er å kjøle ned oljen raskt, slik at komponentene utfelles som voks og holdes flytende i den produserte oljen i stedet for å avsettes på rørveggen.

[2]

2.1.7.4 Elektriske-, akustiske- og magnetiske metoder

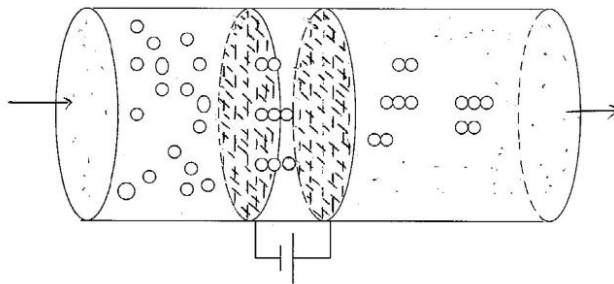
Ettersom termiske metoder er energikrevende og kan medføre komplikasjoner i brønnen, har det blitt studert bruk av elektriske metoder. Rocky Mountain Oilfield Testing Centre (RMOTC) studerte effekten ved bruk av elektrisk felt for å påvirke viskositeten til råolje ved ulike temperaturer. Studien beviste at bruk av et elektrisk felt med styrke 1,6 kV/mm har stor påvirkning på viskositeten til ulike råoljer, som asfaltener og parafiner. Spesielt ved lave temperaturer er denne teknologien spesielt effektiv. I tillegg til at teknologien er effektiv, er den også lite energikrevende.

Basert på studien trengs det eksempelvis bare 0,103 kWh elektrisitet for å redusere viskositeten på et fat råolje ved temperatur på $-3,1^{\circ}\text{C}$ med hele 82,1 %. Ved dyphavstemperatur trengs det bare 0,325 kWh for å redusere viskositeten på tilsvarende mengde med 48,9 %. Figur 10 viser kumulativ samlet olje over tid. Kurvens stigningstall er strømningsraten til oljen. Etter det elektriske feltet på 1,6 kV/mm ble påført observeres det at olje strømmer raskere. Altså lavere viskositet. Når det elektriske feltet fjernes, gjenopptar oljen samme strømningsrate som før feltet ble påført.



Figur 10 Effekt av elektrisitet på viskositet [22]

Tao og Tang foreslo i 2014 å pålegge et sterkt elektrisk felt som gjør det mulig å polarisere ulike partikler og komponenter i råoljen. Resultatet av dette er at den gjennomsnittlige størrelsen på hver enkelt partikkel øker, partiklene brytes ned i kortere kjedelengder og polydispersiteten øker. Samlet sett bidrar disse tre faktorene til at viskositeten i råoljen blir lavere, som vil resultere i mindre voksavsetning.



Figur 11 Elektrisk felt i rørledning [22]

Figur 11 illustrerer hvordan partikler i råoljen samles når de passerer et elektrisk felt som er plassert i en rørledning, og som dermed resulterer i at råoljens viskositet blir lavere.

Studien til RMOTC fra 2013 indikerer at bruk av elektriske felt er effektive for å redusere viskositeten til råolje. Likevel jobbes det fortsatt med metoder for å implementere denne teknologien til oljeindustrien, som kan være et tegn på at det er utfordrende å få til.

[22] [2]

Akustiske metoder har også blitt studert de siste tiår, og effektene av å implementere slike metoder er velkjent. Akustiske metoder er effektive for å stimulere fluid i flerfase, og det antas at slike metoder også kan være effektive for å forebygge voksavsetning i rørsystem. Flere studier trengs for å finne effektive måter å implementere disse prinsippene på i ulike brønner. Det er blitt eksperimentert med en bølgefrequens på 125 kHz, uten at dette gav nevneverdige resultater, usikkerhet om det var varmen fra lydbølgene eller frekvensen som hadde effekt på avsatt voks.

[2] [23]

Magnetiske metoder har blitt studert på et produksjonsfelt i Kina, hvor en råoljeproduksjon med duggpunkttemperatur på 30°C og voksinnhold på 26,2 % ble pålagt et magnetisk felt. Studien resulterte i en økt årlig oljeproduksjon på 2 millioner fat. Samtidig resulterte det magnetiske feltet i en 20-25 % redusert voksavsetning.

[24]

Magnetiske metoder har gjennom eksperimentering vist effekt på krystallisering av voks. Det har blitt bevist at ved å påføre et magnetisk felt med styrke på 0,3 Tesla, vil det bli lavere forekomst av vokskrystallisering enn uten bruk av magnetisk felt. I tillegg ble det bevist at reologiske egenskaper som påvirkes av det magnetiske feltet avhenger av komponentene i råoljen.

[25]

Tao noterte seg også at viskositeten på råoljen kan reduseres ved å pålegge et magnetisk felt. Likevel trengs mer forskning rundt denne teknologien, ettersom studiet er utført på et laboratorium, som ikke nødvendigvis er representative for teknologien som trengs i industrien.

2.1.7.5 Kjemiske metoder

For å unngå at voks avsettes på rørvegger og for å redusere økt viskositet på råoljen, benyttes det ulike kjemikalier. Hensikten med bruk av tilsetningsstoffer er å endre de fysiske og kjemiske egenskapene til de ulike komponentene i fluidet, som eksempelvis å redusere duggpunktstemperaturen til komponentene i råoljen. Kjemikalier deles ofte inn i to hovedkategorier, hvor fokusområdet ved tilsetning av de to gruppene er litt forskjellig. Voksinhibitorer tilsettes hovedsakelig for å påvirke vokskrystallisering, og dermed redusere duggpunktet for å forhindre voks i å avsettes på rørveggene. PPDs (Pour Point Depressants) tilsettes for å påvirke flytepunktet til fluidet. Flytepunktet til en olje er definert som den laveste temperaturen hvor oljen kan renne langs kanten av et beger. Formålet med tilsetning av PPDs er dermed å redusere viskositeten til råoljen, slik at den lettere lar seg transportere gjennom røret.

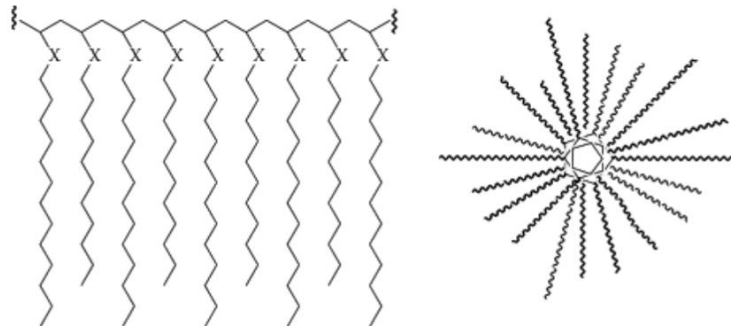
Konsentrasjonen av inhibitor eller PPDs som trengs for å begrense voksavsetning under produksjon avhenger av hyppigheten av vokskrystaller og problemer relatert til dette. Generelt observeres det at konsentrasjoner mellom 100–2000 ppm dekker behovet de fleste steder. For å oppnå effekt ved å tilsette kjemikalier, må de tilsettes fluidet når temperaturen er høyere enn duggpunktstemperaturen til de tyngste komponentene i råoljen. Voksinhibitorer og PPDs deles inn i fire hovedkategorier:

- Kampolymerer
- Etylen- og co-polymerer

- Forgrenede polymerer med lange alkylgrupper
- Voksdispergenter.

2.1.7.5.1 Kampolymerer

Kampolymerer regnes som den mest effektive inhibitor klassen, selv om heller ikke denne inhibitoren får voks med høyt duggpunkt til å løse seg helt opp over lengre perioder. Grunnen til dette er at kjedelengen til voksmolekylene er lengre enn kampolymerenes kjedelengde. Kampolymerene er effektive alene, men er også effektive synergister sammen med co-polymerer og surfaktanter. Kampolymerene har fått sitt navn fra strukturen til kjemikalet, som er preget av en tydelig ryggrad med mange forgreninger. Figur 12 illustrerer oppbyggingen til en typisk kampolymer, hvor figuren til venstre illustrerer forgreningene ut fra den horisontale ryggraden på toppen, mens figuren til høyre illustrerer forgreningene ut fra ryggraden i senter.

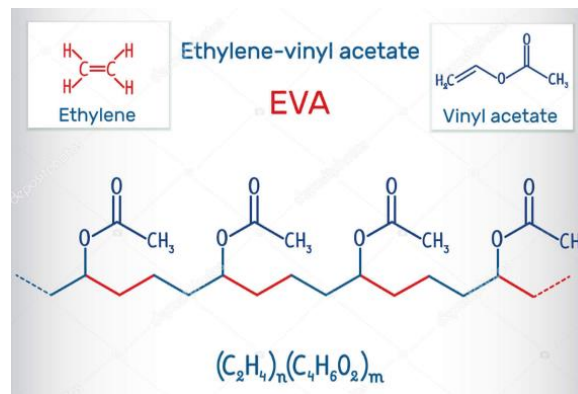


Figur 12 Kampolymer fra to ulike snitt [12]

Kampolymerenes funksjon er å forhindre at vokskrystaller binder seg sammen med andre vokskrystaller, samt å forhindre at de avsettes på rørveggen.

2.1.7.5.2 Etylenpolymerer og copolymerer

Amorfe polyetylener med høy molekylvekt har blitt brukt mye som PPDs tidligere, før de ble erstattet av mer effektive PPDs som ble laget ved å co-polymerisere etylen med større monomere. Co-polymerisere vil si å blande to ulike stoffer som sammen skal virke som synergister. Synergister er samarbeidspartnere med en kraft eller en funksjon som virker i samme retning, og i dette tilfellet vil de jobbe sammen for å forhindre voksdannelse [26]. De lengre monomere fremstår som forgreninger som forhindrer vokskrystallisering.



Figur 13 EVA co-polymerer [27]

Figur 13 illustrerer hvordan et typisk EVA (etylen/vinyl acetat) co-polymer er bygget opp. Her observeres det at etylen danner en lengre hydrokarbonkjede som grunnlag for forgreninger av vinylacetat.

Blant ulike typer etylenpolymere er EVA uten tvil den mest velkjente og omtalte etylenpolymeren. Disse co-polymerne er molekyler med tilfeldig struktur som har lav molekylvekt. For å beregne effektiviteten til en co-polymer av typen EVA, kan det være nyttig å studere andelen vinylacetat i stoffet. Polyetylen forventes å co-krystallisere med vokskrystaller som har tilnærmet lik struktur, og er derfor ikke effektiv i seg selv. Sammen med vinylacetat blir den derimot effektiv for å forhindre krystallisering av voks ved at forgreningene som oppstår ved tilsetning av vinylacetat medfører at duggpunktstemperaturen blir lavere. Selv om etylenpolymere ikke er effektive uten vinylacetat, er det likevel viktig å ikke ha for store mengder vinylacetat innblandet. For høy andel resulterer i at co-krystalliseringen mellom vokskrystaller og etylenpolymere forhindres. Derfor foreslås det en generell andel vinylacetat på mellom 25-30 % for å oppnå optimal virkningsgrad av co-polymerne EVA.

[12]

Voksdispergenter er designet for å forhindre at vokskrystaller i smøreolje agglomererer eller bindes sammen med andre vokskrystaller når temperaturen synker. Dersom voksdispergentene ikke tilsettes smøreoljen riktig, kan flyteegenskapene bli forverret, og de kan ha negativ effekt på motorisk utstyr og ytelse. Voksdispergenter forstyrrer vokskrystallenes dannelsesmønster, som resulterer i at fluidet kan holde seg fritt for vokskrystaller ved lavere temperaturer. Effekten ved bruk av voksdispergenter er økt levetid på motorer, lettere oppstart og generelt mindre slitasje på motor og utstyr.

[28]

2.1.7.6 Eksotermiske reaksjoner

For å frigjøre varmeenergi som kan bidra til mindre voksavsetning under produksjon av råolje, kan det benyttes kjemiske reaksjoner i form av termokjemiske pakker. Utfordringen med dette er at dersom disse kjemiske reaksjonene startes i bunn av brønnen ved injisering, vil kjemikalene ikke nå områdene hvor voksutfelling starter før effekten av reaksjonen er borte. Ashton et al. utførte en forsinket kjemisk reaksjon mellom natriumnitritt (NaNO_2) og ammoniumklorid (NH_4Cl) på følgende form:



Ved bruk av denne forsinkede, eksotermiske reaksjonen, vil det bli frigjort varmeenergi som er med på å øke temperaturen i brønnen hvor voksutfordringer eksisterer, og som dermed resulterer i smelting av voks og varmere forhold i brønnen som resulterer i mindre voksavsetning.

[2]

2.2 Reologi

2.2.1 Introduksjon

Reologi er læren om egenskaper knyttet til flyt og deformasjon hos materialer. Spesielt ved karakterisering av seige væsker, plastiske masser og dispersjoner er reologi sentralt. Reologi omhandler spesielt hvordan viskositet endrer seg når en materie påvirkes av ytre påkjenninger som skjærspenning og trykk, spesielt hos ikke-newtonske væsker eller rent elastiske materialer.

Sentrale konsept i reologien er viskositet, elastisitet og viskoelastisitet. Dersom et material påvirkes av en kraft, vil stoffet enten være elastisk, viskøst eller en blanding av begge. Et fast stoff vil være elastisk, ettersom det lagrer den påførte kraften som energi. Tilsvarende vil en væske være viskøs, ettersom væsken sprer energien rundt og omgjør den til varme. Ved scenarioer hvor stoffet både opptrer elastisk og viskøst, vil stoffet være viskoelastisk.

Hovedforskjellen på elastiske og viskøse materialer er at et elastisk stoff vil påvirkes av en ytre kraft som gjør at stoffet deformeres, hvor det deretter vil returnere til sin opprinnelige form. Et viskøst stoff vil deformeres av den påførte kraften, hvor stoffet ikke vil være i stand til å returnere til sin opprinnelige form. Deformasjonen er dermed irreversibel.

Avhengig av hvordan ulike materialer oppfører seg ved en påført kraft, kategoriseres de som 3 reologiske grupper;

- Viskøse materialer – et rent viskøst material omgjør all påført energi til varme
- Elastiske materialer – et rent elastisk material lagrer all påført energi i materialet
- Viskoelastiske materialer – både viskøse- og elastiske egenskaper forekommer hos disse materialene

[29]

2.2.2 Viskositet

Viskositet er definert som egenskapen et stoff har for å motsette seg flyt. Det vil si at når et stoff påvirkes av en ytre kraft, vil stoffet motsette seg at de forskjellige lagene i stoffet beveger seg med ulik hastighet, og det vil dermed oppstå en form for friksjon. Denne motstanden oppstår ved at det dannes en spenning i strømrretningen mellom de forskjellige lagene i stoffet, og denne spenningen kalles skjærspenning. Væsker med lav viskositet er tyntflytende og krever mindre kraft for å bevege seg ved samme hastighet enn væsker med høy viskositet.

Viskositet defineres kvantitativt som forholdet mellom hastighetsforandring og skjærspenning per lengdeenhet på tvers av strømrretningen, og kalles dynamisk viskositet. Det er typisk at skjærspenningen øker proporsjonalt med hastighetsgradienten i de fleste væsker, ifølge Isaac Newton. Måleenheten for viskositet er pascal ganger sekund ($\text{Pa}\cdot\text{s}$). Enkelte ganger oppgis kinematisk viskositet, som er en måleenhet for den dynamiske viskositeten dividert med tettheten til fluidet, med enheten m^2/s .

[30] [17] [18] [31]

2.2.2.1 Dynamisk viskositet

Dynamisk viskositet oppstår ved at det eksisterer en indre friksjon, eller en spenning, mellom de ulike lagene i en væske ved bevegelse. Dynamisk viskositet avhenger av temperatur, hvor en økning i temperatur gir lavere viskositet. Viskositeten til vann ved 20°C er $1\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, mens ved 0°C er den $1,8\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Dynamisk viskositet kan illustreres i en to-plate-figur, hvor de forskjellige platene beveger seg ved ulik hastighet. Ettersom den øverste platen beveger seg med en høyere hastighet enn den nederste platen, vil de ulike lagene i væsken motsette seg disse hastighetsforskjellene. Dermed vil det oppstå en skjærspenning, eller en friksjon, mellom de ulike lagene. Dynamisk viskositet er definert som denne skjærspenningen dividert med skjærhastigheten, og kan skrives som

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma}$$

Formel 6 Dynamisk viskositet [30]

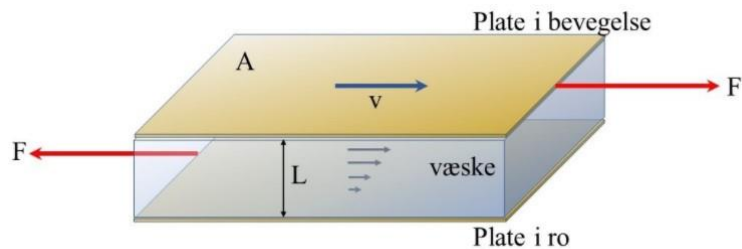
hvor

μ = Dynamisk viskositet

τ = Skjærspenning

γ = Skjærhastighet

[17]



Figur 14 Dynamisk viskositet i en to-plate-modell [18]

2.2.2.2 Kinematisk viskositet

Kinematisk viskositet er definert som den dynamiske viskositeten dividert med tettheten på fluidet, og kan skrives som

$$\eta = \frac{\mu}{\delta}$$

Formel 7 Kinematisk viskositet [31]

hvor

η = kinematisk viskositet

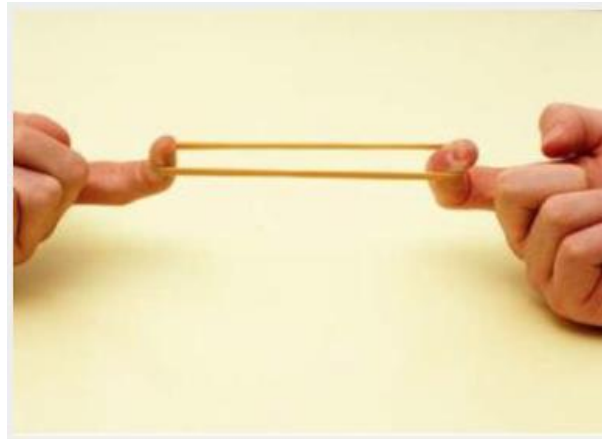
μ = dynamisk viskositet

δ = tetthet væske

[17]

2.2.3 Elastisitet

Elastisitet er egenskapen et stoff har til å deformeres under påvirkning av ytre krefter, hvor det deretter gjenvinner sin opprinnelige form når kreftene fjernes. Dersom stoffet får tilbake nøyaktig samme fasong som det hadde før den eksterne kraften ble påført, sies det at stoffet er hundre prosent elastisk. Figur 15 illustrerer hvordan en ekstern påført kraft på en strikk resulterer i at strikken deformeres og blir lenger. Når denne påførte kraften avtar, vil strikken trekke seg sammen til sitt utgangspunkt.



Figur 15 Påført kraft på strikk [32]

I elastiske legemer eksisterer det motkrefter til de deformerte kreftene i form av elastiske krefter inne i legemet. Disse kreftene oppstår på grunn av at det eksisterer en likevektsstilling mellom molekylene i legemet, og når disse atomene og molekylene forskyves under deformasjon, vil de tilbake til sin opprinnelige plassering. Elastiske krefter per flateenhet kalles spenninger, og er definert som

$$S = \frac{F}{A}$$

Formel 8 Spenning [30]

hvor

S = Spenning

F = Påført kraft

A = Tverrsnitt

Hookes lov har god gyldighet for relativt små deformasjoner, og etter denne loven er deformasjonen proporsjonal med den deformerende kraften. Dermed er lengdeforandringen, Δl , gitt ved

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{1}{E}\right) * S$$

Formel 9 Lengdeforandring etter Hookes lov [33]

Hvor

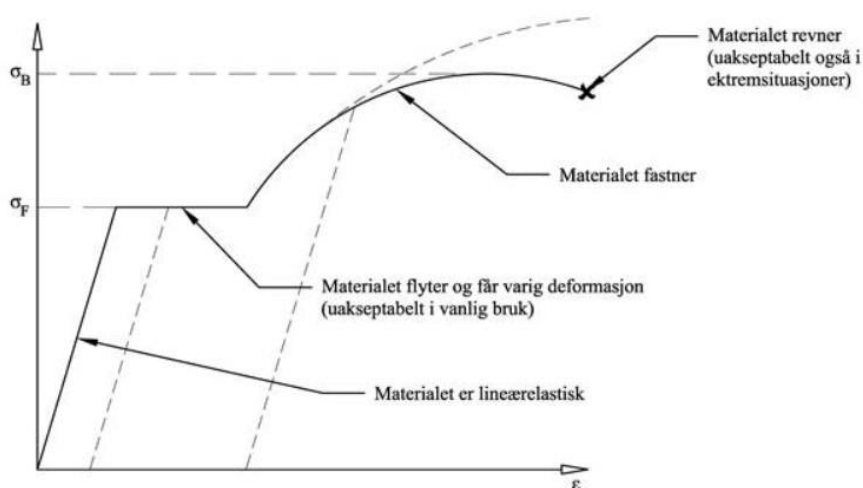
Δl = Lengdeforandring

l = Lengde

S = Spenning

E = Elastisitetsmodulus

Elastisitetsmodulusen varierer fra stoff til stoff, hvor den eksempelvis er stor for stål, mindre for mykere metall som kobber, og enda mindre for gummi og geléaktige stoff. Dersom spenningen øker over elastisitetsgrensen, eller flytegrensen, klarer ikke stoffet lenger å gjenvinne sin opprinnelige form etter kraftens opphør. Dersom det påføres mer kraft etter dette vil legemet deformeres sterkt og nå stoffets bruddgrense hvor det brytes i stykker. Dette er illustrert i Figur 16. De elastiske egenskapene er også svært avhengig av temperatur [33].



Figur 16 Flytegrense og bruddgrense [34]

2.2.4 Viskoelastisitet

Elastiske materialer kategoriseres ved at all tilført energi lagres i materialet, mens viskøse materialer kategoriseres ved at all tilført energi blir omgjort til varme. Materialer som oppfører seg som en blanding av viskøs og elastisk kalles viskoelastiske. Under deformasjon av ulike viskoelastiske materialer, vil stoffets indre friksjon bidra til at deformasjonen går tregere. Når et stoff bruker lang tid på å nå sin opprinnelige form etter deformasjon kalles de viskoelastiske stoffer. Noen materialer opplever også at det oppstår flyt, eller bevegelse i væsken, som vil si at det oppstår varige deformasjoner i materialet. Dermed vil de ikke gå helt tilbake til sin opprinnelige form, og slike stoff kalles elastoviskøse [35].

2.2.5 Flyt og skjær

Flyt er definert som teorien om at molekyler eller større partikler i væsker eller andre viskøse materialer beveger seg kontinuerlig i forhold til hverandre. Dette kan være strømning i både gasser og væsker, deformasjon av plastiske materialer eller strømning av kornete materialer og pulvere [36].

2.2.6 Skjærspenning og skjærrate

Skjærspenningen i et material er definert som spenningen som oppstår når materialet gjennomgår en tverrbelastning. Skjærspenningen kan medføre at lagene glir langs et plan i samme retning som belastningen materialet opplever fra en påført kraft, og resultere i at materialet deformeres. Denne form for spenning kan observeres både i materialer og i væsker. Viktigheten av å studere skjærspenning er betydningsfull for å forstå naturlige fenomen som jordskjelv og skred [37] [38].

Gjennomsnittlig skjærspenning kan defineres ved følgende formel:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Formel 10 Skjærspenning [38]

hvor

τ = skjærspenning

F = påført kraft

A = tverrsnitt på material som er vinkelrett på påført kraft

Skjærrate er definert som endringen i hastigheten et bestemt lag i et material beveger seg med relativt til et annet lag i materialet. Hvis man tenker seg et fluid som er plassert mellom to plater med 0,5m avstand, hvor hastigheten på fluidet ved den øverste platen er 2m/s og hastigheten ved den nederste platen er 1m/s, vil skjærraten være 2/s. Dette bestemmes ved formelen for skjærrate:

$$Skjærrate = \frac{V_1 - V_2}{h}$$

Formel 11 Skjærrate [39]

hvor

V_1 = hastighet på øverste lag

V_2 = hastighet på nederste lag

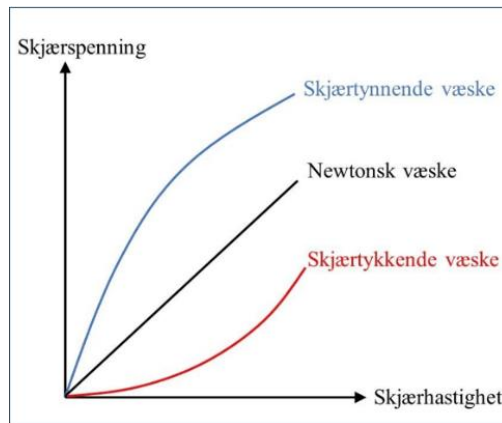
h = avstand mellom platene

[39]

2.2.7 Skjærtynnende- og skjærtykkende materialer

For flere ulike væsker er det en lineær sammenheng mellom væskens skjærrate og skjærspenning. Dette er tilfellet for eksempelvis vann og lette hydrokarboner, hvor temperatur er den eneste faktoren som påvirker viskositeten til væsken. Slike væsker kalles newtonske væsker.

Når en væske ikke er newtonsk, vil den enten få lavere eller høyere viskositet ved økt skjærspenning. En væske som blir mer tyntflytende ved økt skjærspenning kalles skjærtynnende, og kan for eksempel oppstå ved at man rører i et malingsspann og malingen dermed blir mer tyntflytende. Tilsvarende vil en skjærtykkende væske bli seigere og mer tyktflytende ved økt skjærspenning. Et eksempel på en slik væske kan være kvikksand, hvor kontinuerlig bevegelse vil resultere i at man sitter mer og mer fast i kvikksanden. De forskjellige væskene er illustrert i Figur 17.



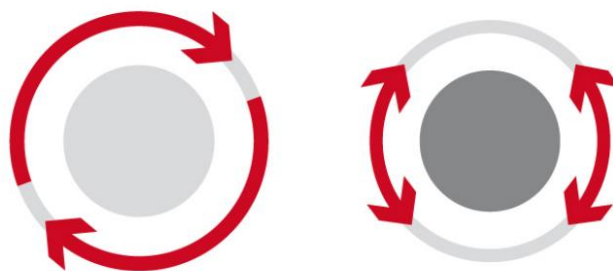
Figur 17 Skjærtynnende- og skjærtykkende væsker [18]

2.3 Reometer

2.3.1 Introduksjon

For å studere reologiske egenskaper i forskjellige materialer, kan det benyttes ulike instrumenter som et reometer, plastometer eller viskosimeter. For testing av effekt ved å tilsette inhibitorer til en simulert råoljeproduksjon, har det blitt benyttet et reometer. Dette måleinstrumentet kan utføre forskjellige testmetoder for å måle reologi i forskjellige væsker og plastiske materialer. Ved å studere reologien til et material kan man få en indikasjon på hvordan stoffets struktur påvirkes av eksterne krefter som påføres materialet, og hvordan materialet motsetter seg disse kreftene. Det finnes ulike tester som utføres på et reometer, hvorav oscillasjonstest og rotasjonstest står sentralt. Forskjellen på disse testmetodene er at ved en rotasjonstest roteres måleplaten i samme retning under hele målingen, mens en oscillasjonstest roterer frem og tilbake. Forskjellen på disse testmetodene er illustrert i Figur 18, hvor venstre del av figuren har et rotasjonsmønster, mens høyre del illustrerer et oscillerende mønster.

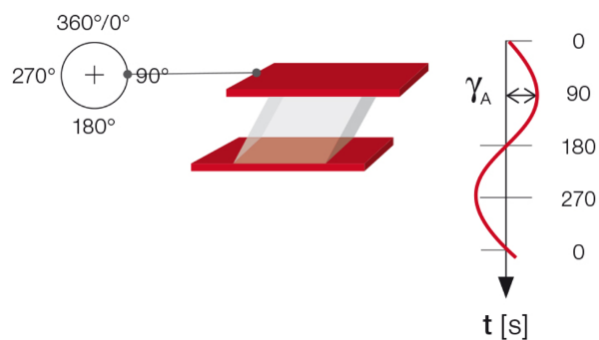
[29]



Figur 18 Rotasjons- og oscillasjonsmønster [40]

2.3.2 Oscillasjonstest

Oscillasjonstester brukes for å studere alle typer viskoelastiske materialer, som for eksempel lav-viskøse væsker, geleer, skum eller faste stoffer. En oscillasjonstest kan beskrives ved hjelp av en to-plate-modell, og utføres som oftest ved at en måleplate forskyves relativt til en annen plate som er i ro. Dette er illustrert i Figur 19. Den oscillerende bevegelsen skapes mekanisk ved at en stang er koblet til et roterende hjul i den ene enden, og til den oscillerende måleplaten i den andre enden. I noen tilfeller kan også testen utføres ved at måleplaten holdes i ro, og bunnplaten settes til å ha en oscillerende bevegelse [41].

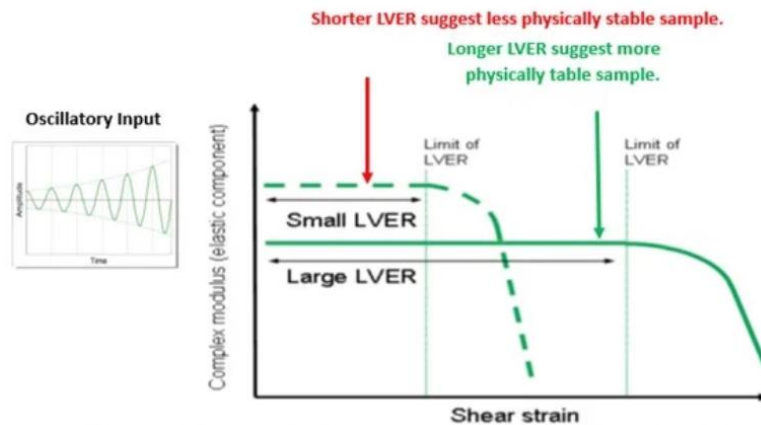


Figur 19 To-plate modell [40]

2.3.3 Amplitude sweep

Et amplitude sweep karakteriseres ved at amplituden, eller rotasjonslengden, på målesylindren vil være økende under testen. I motsetning til en rotasjonstest, hvor en målesylinder roterer i samme retning under hele testen, vil et amplitude sweep være en oscillerende test. Ved en slik målemetode vil man kunne samle inn reologiske egenskaper som stabilitet, hvor det lineære viskoelastiske området (LVEA) er det som hovedsakelig bestemmes. Lengden på det lineære viskoelastiske området vil være en indikasjon på hvor stabilt materialet er, hvor et kort LVEA indikerer et mindre fysisk stabilt material enn et material med lengre LVEA.

Figur 20 illustrerer hvordan en amplitude sweep vil ha økende amplitude gjennom målingen. I tillegg illustrerer den to ulike materialer med forskjellig LVEA [42].



Figur 20 Amplitude sweep [42]

2.3.4 Storage- og loss modulus

Storage modulus G' representerer den elastiske andelen av et viskoelastisk material, mens loss modulus G'' representerer den viskøse andelen av det viskoelastiske materialet. Her kan storage modulus beskrives som den delen av materialet som opptrer som fast stoff, mens loss modulus vil være den delen av stoffet som opptrer i væskeform.

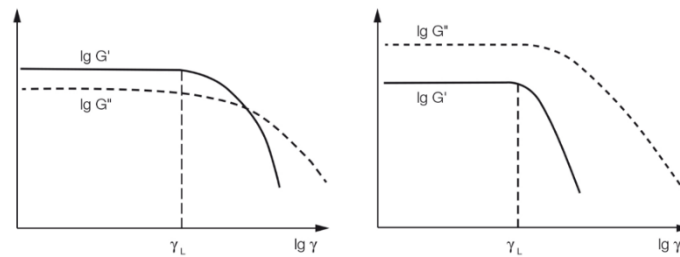
Når et material påvirkes av en kraft, vil det oppstå intern friksjon mellom molekyler og partikler i fluidet. Denne friksjonen vil komme av at materialet deformeres, hvor energien enten vil lagres i materialet eller omgjøres til varmeenergi. I deler av materialet som opptrer med viskøse egenskaper, vil den påførte energien som medfører intern friksjon ikke kunne lagres som energi i form av spenninger i materialet. Energien vil derfor optre som varmeenergi i materialet, og kan ikke lagres. Energien som derimot kan lagres i materialet, kommer av at det eksisterer elastiske egenskaper hos materialet, hvor forlengelse og strekking av forbindelser forekommer uten at det blir deformert og ødelagt. Når den påførte kraften avtar, vil denne energien optre som en drivkraft for å gjenvinne den opprinnelige formen materialet hadde før den ble utsatt for den påførte kraften.

Storage modulus representerer den lagrede energien som medfører deformasjon i materialet, mens loss modulus representerer varmeenergien som går tapt av intern friksjon ved flyt i materialet. Viskoelastiske materialer som opptrer som fast stoff vil ha en høyere storage modulus enn loss modulus, $G' > G''$. Tilsvarende vil et viskoelastisk material som opptrer som væsker ha en høyere loss modulus enn storage modulus, $G' < G''$.

[40]

2.3.5 Lineært viskoelastisk område (LVEA)

Det lineære viskoelastiske området indikerer området hvor storage modulus og loss modulus er konstant, og indikerer hvor en test kan utføres på en prøve uten at prøvens struktur ødelegges. Vanligvis presenteres dette som en lineær graf i et logaritmisk diagram, hvor X-aksen definerer skjærrate som påføres prøven og Y-aksen definerer prøvens storage- og loss modulus. I det lineære viskoelastiske området er denne funksjonen konstant, og kalles platåverdi.



Figur 21 Lineært viskoelastisk område [43]

Figur 21 illustrerer storage- og loss modulus i et logaritmisk diagram, hvor heltrukken linje representerer storage modulus G' og stiplet linje representerer loss modulus G'' . Det observeres at storage modulus har en lineær funksjon frem til en gitt verdi, γ_L . Ved denne verdien vil den påførte skjærraten være høyere enn det prøven tåler og at strukturen på prøven deformeres.

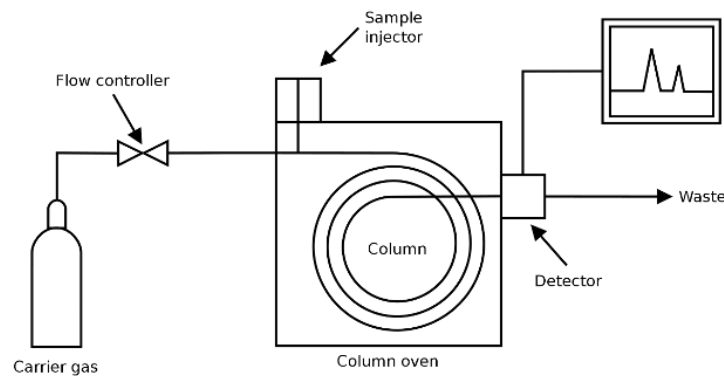
Dersom man studerer grafen til storage modulus G' etter verdien γ_L , observeres det at grafen har en eksponentielt synkende kurve i figuren til venstre, mens grafen synker med konstant rate på figuren til høyre. Dette indikerer en forskjell i hvordan strukturen brytes ned på, hvor en eksponentiell kurve indikerer at prøven ikke brytes ned homogent, men heller i større biter. I motsetning illustrerer figuren til høyre en konstant synkende kurve etter γ_L , som indikerer at prøven har et gradvis sammenbrudd.

[43]

2.4 Gasskromatografi (GC)

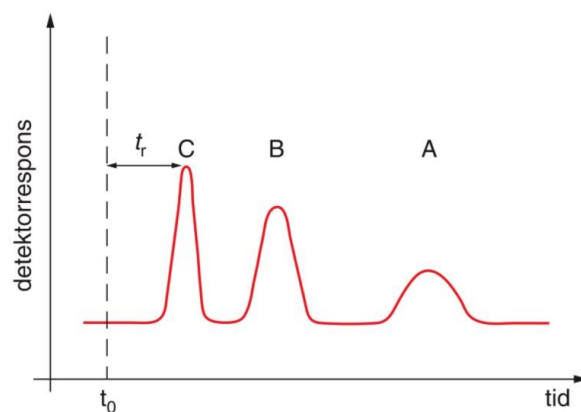
For å studere, separere og analysere hvilke kjemiske forbindelser et stoff består av, kan det benyttes en kromatograf. Gasskromatografi utføres ved kolonnekromatografi, som vil si at en prøve sendes gjennom et langt, tynt rør, hvor stoffet separeres etter fysiske og kjemiske egenskaper. Et eksempel på kolonne kan være en kapillærkolonne som er 10-100 meter lang, med en indre diameter på 0.05 – 0.3 mm. En kapillær GC kolonne er et smalt rør laget av glass/silika som igjen er belagt med et stoff (polyamid) som hindrer at kolonnen brekker så raskt. Innvendig er kolonnen belagt med en stasjonær fase som er avgjørende for separasjon av

prøven alt etter hvor polar fasen er. Analysen utføres ved at en prøve føres inn i et oppvarmet injeksjonskammer, hvor stoffet vil fordampe. Deretter fraktes den fordampede prøven gjennom kammeret og videre gjennom kapillærkolonnen ved hjelp av en høytrykkskomprimert bæregass (inert gass av typen helium). Under gjennomstrømmingen av kolonnen vil de ulike komponentene av stoffet hovedsakelig separeres etter kokepunkt, hvor komponentene med lavest kokepunkt vil strømme fortere gjennom kolonnen enn de med høyere kokepunkt.



Figur 22 GC-oppsett [44]

I enden av kapillærkolonnen befinner det seg en detektor som registrerer de ulike komponentene som strømmer ut av kolonnen. Detektoren vil respondere med et linjediagram, hvor høyden på søylene indikerer mengden komponenter med det spesifikke kokepunktet. En oversikt over oppsettet til en gasskromatograf er illustrert i Figur 22.



Figur 23 Detektorrespons [45]

Figur 23 illustrerer hvordan en typisk detektor vil gjengi respons på de ulike komponentene i en prøve. På en slik respons vil y-aksen indikere mengden stoff som detekteres ved et tidspunkt t , og x-aksen vil indikere de ulike kokepunktene (kjedelengdene) til komponentene i prøven.

Ettersom en inhibitor tilsettes hydrokarboner for å forhindre at komponentene med lengst kjedelengde avsettes som voks, vil det være hensiktsmessig å utføre gasskromatografi på voksprøven før og etter inhibitoren er tilsatt råoljen. På denne måten vil man kunne analysere effekten av tilsetningsstoffet, og hvordan fordelingen av de ulike kjedelengdene eventuelt endrer seg ved økt konsentrasjon av tilsetningsstoffet. Dersom gasskromatografianalysen resulterer i betydelige reduiseringer i komponenter med høyt kokepunkt, vil dette være en indikasjon på at inhibitoren påvirker de lengste og tyngste komponentene i råoljen til å ikke avsettes som voks [45].

Kapittel 3 Eksperimentelt

3.1 Introduksjon

I forsøkene som har blitt utført har det blitt brukt flere typer laborieutstyr. For å simulere et produksjonsscenario hvor det avsettes parafinvoks har det blitt utført en kaldfingertest. Her ble voks, diesel og forskjellige virkestoffer blandet sammen før det gjennomgår en nedkjøling ved hjelp av et temperaturprogram. Voksavsetningene som ble resultatet av dette forsøket, ble videre studert ved hjelp av målinger utført ved bruk av et reometer og en gaskromatograf. Her ble virkestoffenes påvirkning på kjemiske og reologiske egenskaper studert.

3.2 Kaldfinger

3.2.1 Oppsett for kaldfingertest

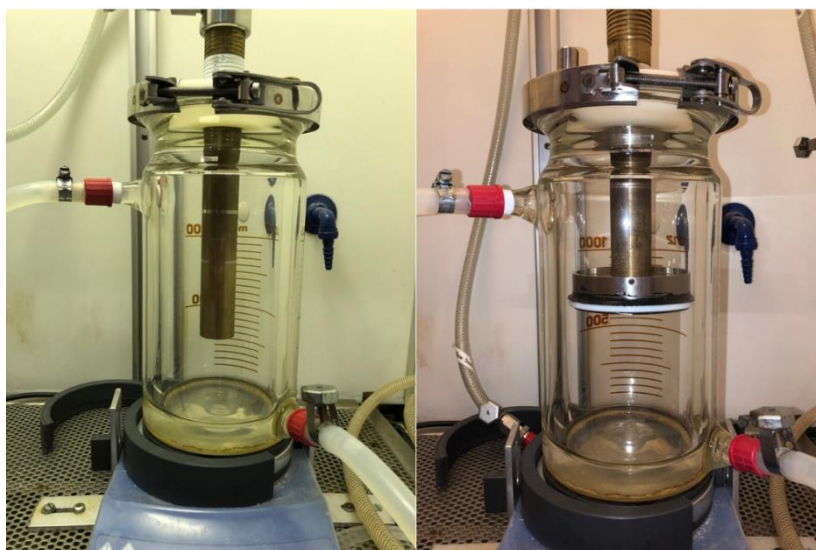
For å simulere avsetningsmekanismen som råolje gjennomgår under en produksjonsprosess, utføres det en kaldfingertest. Et kaldfingeroppsett består av en hul sylindrestav av messing, gjerne kalt en bob. Inni kaldfingeren er det et spiralformet teflonrør som sørger for at gjennomstrømningsvannet fordeles jevnt i kaldfingeren, og som dermed bidrar til å sikre jevn temperatur. I enden av kaldfingeren er det koblet til en plate som voksen avsettes på. Kaldfingeren og den spiralformede teflonrøret er illustrert i Figur 24.



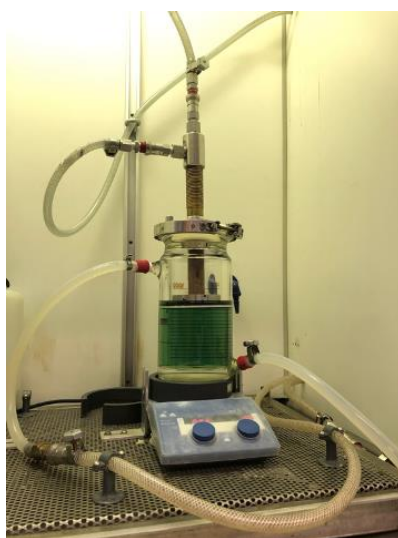
Figur 24 Kobberstaven og teflon

Ved utføring av kaldfingertesten monteres kaldfingeren ned i en testcelle, som består av en mikstur på 700 ml diesel, 35 g parafinvoks og 10 ml inhibitor med varierende konsentrasjon. Kaldfingeren festes til testcellen ved hjelp av et lokk med gjenger, slik at arealet på kaldfingeren som er i kontakt med miksturen kan justeres. På den måten sørges det for at det er likt areal av

kaldfingeren som står ned i miksturen i hver enkelt simulering. Voksen kan kun feste seg til arealet av kaldfingeren som er i kontakt med miksturen. Oppsettet for kaldfingertesten er illustrert i Figur 25.



Figur 25 Kaldfinger til venstre og avsetningsplate til høyre



Figur 26 Ferdigmontert oppsett for kaldfingertest

Testcellen er koblet til et vannbad som sørger for at det kontinuerlig strømmer vann ved en temperatur på 35°C i ringrommet som er i ytterkant av testcellen. Selve kaldfingeren er koblet til et annet vannbad som styrer et nedkjølingsprogram med konstant kjølerate fra 60°C til 10°C på 6 timer. Når temperaturen på kaldfingeren kommer under duggpunktet til komponentene i miksturen, vil vokskrystallene begynne å avsettes på avsetningsplaten som er koblet til kaldfingeren. Kaldfingertesten og nedkjølingsprogrammet skal sammen simulere avsetningsmekanismene som oppstår på innsiden av rørveggen ved produksjon av råolje.

3.2.2 Testcelle

I testen ble det brukt en testcelle av typen VWR Lenz LF 100. Dette er sylindriske glassceller mellom en ytre vegg, og en indre vegg. Vannet på 35°C strømmer i ringrommet av disse to veggene, mens miksturen er på innsiden av ringrommet. Det blir brukt samme testcelle gjennom hele forsøket for å opprettholde usikkerheten fra test til test så lav som mulig. Under testen vil denne testcellen være plassert på en magnetisk plate som sender magnetiske pulser til en magnet plassert oppi miksturen. Styrken på pulsene tilsvarer at magneten i miksturen holder en rotasjonsfart på 300 omdreininger i minuttet. Dette gjøres for å sikre kontinuerlig sirkulasjon i miksturen, slik at den holder seg homogen. Testcellen er illustrert i Figur 27.



Figur 27 VWR Lenz LF 100

3.2.3 Avsetningsplate

For å kunne studere reologien til voksen som avsettes fra kaldfingertesten på et reometer, er det viktig at voksens struktur påvirkes i minst mulig grad i forkant av målingen. Derfor blir det brukt en avsetningsplate som er spesialdesignet for å kunne monteres av og på kaldfingeren, før den etterpå blir montert på reometeret, uten at voksen berøres. Avsetningsplaten inneholder en spiralformet teflonplate som sikrer jevn kjøling fra vannet som strømmer fra kaldfingeren gjennom hulrommet i avsetningsplaten. Den monteres ved hjelp av gjenger, og det er derfor nødvendig å påføre gjengeteip for å sikre at det ikke forekommer lekkasje fra avsetningsplaten. Avsetningsplaten med tilhørende spiralformet teflonplate er illustrert i Figur 28.



Figur 28 Avsetningsplate

Ettersom avsetningsplaten er det eneste som er i kontakt med miksturen, vil arealet på toppen over den hvite ringen være det eneste området hvor det avsettes voks. Voksen avsettes forholdsvis likt over hele platen, men noen små ujevnheter kan forekomme.

3.2.4 Termisk profil og isolasjonseffekt

Ettersom kaldfingeroppsettet består av to forskjellige vannbad som holder ulike temperaturer gjennom nedkjølingsprosessen, vil det ikke være mulig å holde konstant temperatur i hele testcellen. Det vil oppstå termiske profiler i nærområdet av celleveggen og i nærområdet av kaldfingeren som er plassert i testcellen, ettersom disse områdene holder temperaturer på henholdsvis 35°C og 10°C. Temperaturprofilen i nærområdene er beskrevet ved Formel 12 og Formel 13:

$$T(r) = T_i + \frac{T_b - T_i}{\ln\left(\frac{r_i}{R_i}\right)} \ln\left(\frac{r}{R_i}\right), R_i \leq r \leq r_i$$

Formel 12 Temperaturprofil kaldfinger [46]

$$T(r) = T_e + \frac{T_b - T_e}{\ln\left(\frac{r_e}{R_e}\right)} \ln\left(\frac{r}{R_e}\right), r_e \leq r \leq R_e$$

Formel 13 Temperaturprofil ringrom [46]

hvor

T_i = Temperatur kaldfinger

T_e = Temperatur ringrom testcelle

T_b = Temperatur på bulk av mikstur

R_i = Ytterkant av kaldfinger

r_i = Avstand fra kaldfinger til bulk temperatur

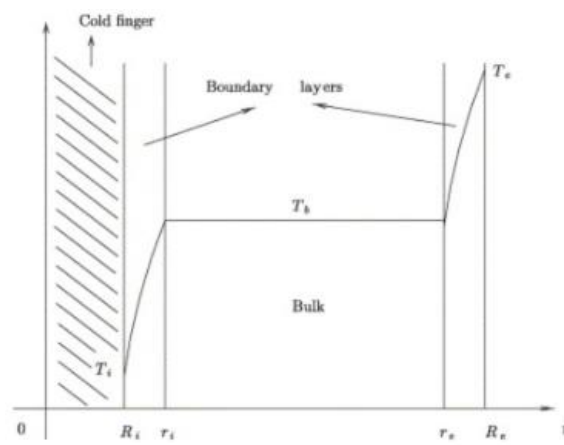
R_e = Ytterkant ringrom testcelle

r_e = Avstand fra ringrom til bulk temperatur

r = Avstand fra kaldfinger til indre vegg av testcelle

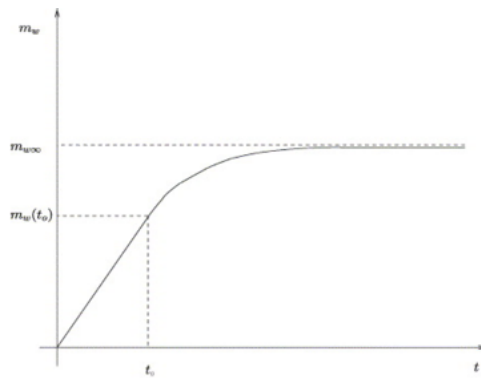
$T(r)$ = Temperatur ved gitt lengde r avstand fra kaldfingeren

Kaldfingeroppsettet vil ha en synkende termisk profil fra bulk av testcellen mot kaldfingeren, mens den vil ha en økende temperaturprofil fra bulk av testcellen mot ringrommet i ytterkant av testcellen. Det er den synkende temperaturprofilen mot kaldfingeren som gjør at det dannes vokskrystaller i dette området, og som senere avsettes på kaldfingeren. De termiske profilene i kaldfingeroppsettet er illustrert i Figur 29.



Figur 29 Termisk profil [46]

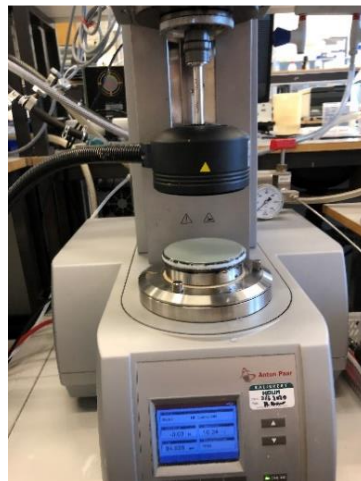
Den termiske profilen i testcellen gjør at det utfelles voks på kaldfingeren. Likevel vil denne prosessen stoppe opp etter en gitt tid. Grunnen til dette er at ettersom det utfelles større og større mengder voks på kaldfingeren, vil vokslaget bidra til en isolerende effekt i den synkende termiske profilen mot kaldfingeren. Denne isolasjonseffekten gjør at det til slutt ikke avsettes mer voks på kaldfingeren, og er illustrert i Figur 30.



Figur 30 Isolasjonseffekt av voks [46]

3.3 Reometer

De reologiske målingene som er blitt gjort under denne studien har blitt utført ved hjelp av et reometer av typen Anton Paar MCR 302. Metoden som har blitt brukt er valgt med utgangspunkt i konklusjonen fra metodeutviklingen som ble utført i 2018, som konkluderte med at bruk av en kraft på 10 N gir lavest usikkerhet. Denne metoden utføres ved en oscillerende test av typen amplitude sweeps, og prosedyren for bruk av reometeret er beskrevet i Vedlegg 8. Hensikten med de reologiske målingene var å studere hvordan den avsatte voksens storage modulus på utvalgte målepunkter innenfor LVE området ble påvirket ved å tilsette ulike konsentrasjoner av inhibitor.



Figur 31 Avsetningsplaten montert på reometeret

3.4 GC test

Det har blitt utført målinger ved hjelp av instrumentet Agilent 7890 m/AS-90 autosampler. Kolonnen, CP7542 WCOT Ulti-metal, som er brukt i forsøkene er levert av Varian. Den er 10 m lang og har en indre diameter på 0,530 mm. I enden av kapillærkolonnen befinner det seg en detektor av typen FID (flammeionisasjonsdetektor), som registrerer de ulike komponentene som strømmer ut av kolonnen.

Ved å studere hvordan sammensetning av komponentene i avsatt voks bestående av diesel+voks+toluen påvirkes ved å tilsette inhibitor til løsningen, vil man kunne observere om inhibitoren medfører en endring i den kjemiske sammensetning av komponenter. Formålet med en voksinhibitor er å redusere voksavsetning, eller å påvirke voksens reologiske egenskaper slik at den lettere lar seg fjerne fra rørveggen. Ved å utføre en GC-analyse vil man kunne observere om komponenter med lang kjedelengde, som ofte resulterer i avsatt voks ved høyere duggpunkt, reduseres ved bruk av inhibitoren.

[45] [47]



Figur 32 Agilent 7890 m/AS-90 autosampler

3.5 Voks

Voksen som er brukt i forsøket er av typen Sasolwax 5803. Produsenten av voksen er Sasol og det er en parafinvoks bestående av en homogen blanding av mettede hydrokarboner. Smeltepunktet til voksen er mellom 58-60 grader celsius og har et oljeinnhold på 0-0,5 %. Voksen er også i samsvar med forskriftene for petroleumsvoks utgitt av FDA (Food and Drug Administration). Den er hvit og nesten gjennomsiktig, og avgir ingen lukt. Det enkleste sammenligning vil være te-lysvoks. Voksen skjæres opp og kuttes i små biter før den tilsettes diesel. Dette sørger for at all voks smeltes i løpet av perioden miksturen holdes ved 60 grader, i tillegg til at det er lettere å måle opp nøyaktig mengde voks. Det ble også gjort forsøk med voks av typen Aldrich Paraffin wax 65 og Sasolwax 5203, men disse målingene ble forkastet

ettersom voksen ble så myk at den ikke festet seg til kaldfingeren. De ble dermed ikke mulig å utføre repeterbare målinger. Voksen som er brukt er illustrert i Figur 33.

[48]



Figur 33 Sasolwax 5803

3.6 Inhibitor

I denne oppgaven ble det benyttet to ulike inhibitorer levert av Jotun for å studere effekten på mengde avsatt voks ved ulike konsentrasjoner av inhibitoren. Inhibitorene ble levert med sikkerhetsdatablad med opplysninger om stoffets innhold og farer, samt fysiske- og kjemiske egenskaper. En vesentlig opplysning i et slikt sikkerhetsdatablad er informasjon om hvor stor andel forskjellige stoffer som er brukt i inhibitoren, samt faresetninger. Noen av disse stoffene blir primært tilsatt som løsemiddel i inhibitoren, mens andre stoffer er aktiv del av inhibitoren. Den aktive delen i stoffet er den delen som skal reagere med eller påvirke vokskrystaller til å ikke utfelles, eller for å påvirke vokskrystallenes fysiske- og kjemiske egenskaper. Den aktive delen i forskjellige kjemikalier varierer fra stoff til stoff, og det har derfor blitt antatt 100 % aktiv del for å få sammenlignbare resultater med inhibitorer som tidligere har blitt studert.

Ettersom inhibitorene forekommer i forskjellige former, der inhibitor 1 er flytende og inhibitor 2 er fast stoff, løses de i toluen før inhibitoren tilsettes miksturen.

3.6.1 Inhibitor 1

Inhibitor 1 er levert av Jotun, og tilhørende sikkerhetsdatablad spesifiserer at stoffet består av 20 % polyester modifisert med langkjedede fettsyrer bestående av karbonkjeder med lengde C18 til C22. Resterende del av stoffet er 80 % løsemiddel av typen xylen. Sikkerhetsdatabladet

inneholder H-setninger som indikerer at stoffet inneholder meget brannfarlig væske og damp, i tillegg til at det kan gi alvorlig øyeirritasjon [49].



Figur 34 Inhibitor 1

3.6.2 Inhibitor 2

Inhibitor 2 er også levert av Jotun, og tilhørende sikkerhetsdatablad spesifiserer at stoffet består av 30 % polyester modifisert med langkjedede fettsyrer med kjedelengde C18-C22. Resterende del av stoffet er 70 % løsemiddel av typen white spirit. Sikkerhetsdatabladet inneholder kun en H-setning som indikerer at stoffet kan være dødelig ved svelging om det kommer i luftveiene. Inhibitoren har blant annet et flammepunkt på 62°C og en selvantennelsestemperatur på mellom 280-470°C [50].



Figur 35 Inhibitor 2

Kapittel 4 Resultater

4.1 Usikkerhet

4.1.1 Usikkerhet i oppveid voks

For å oppnå pålitelige resultater i eksperiment er det viktig å ha gode prosedyrer. Dette oppnås når forsøkene er repeterbare og det er liten variasjon mellom forsøkene. For å oppnå dette er det ønskelig å gjøre de menneskelige variablene så like som mulig i hvert forsøk. Mellom hvert forsøk blir alt av utstyr vasket grundig, slik at det også er likt mellom hvert forsøk. Ved oppveilingen av voks er ønsket mengde på 35 g, og det har blitt godtatt en usikkerhet på $\pm 0,005$ g i oppveid mengde voks. Vekten på målebegeret har også noe å si, ettersom det kan henge igjen voks i begeret, veies målebegeret før og etter innveininger. Tabell 1 inneholder data for voksmengdene som ble brukt i eksperimentet. Ved bruk av Formel 14 ble usikkerheten beregnet til 0,04 % for mengden oppveid voks som tilsettes hvert av forsøkene. 0,044 % av 35 g tilsvarer en forventet variasjon på oppveid voks på $\pm 0,015$ g. Prosedyrene for oppveiling av voks er beskrevet i Vedlegg 1.

Måling nummer	Vekt tomt målebeger før (g)	Tilsatt voks (g)	Tomt målebeger etter (g)	Faktisk mengde voks tilsatt (g)
1	51,191	35,003	51,190	35,004
2	51,189	35,001	51,173	35,017
3	51,171	35,002	51,203	35,031
4	51,202	34,999	51,159	35,042
5	51,167	35,005	51,168	35,004
6	51,196	35,003	51,187	35,012

Tabell 1 Usikkerhetsmåling for oppveid voks

$$\text{Usikkerhet (i prosent)} = \frac{\text{Standard avvik}}{\text{Gjennomsnittet}} * 100\%$$

Formel 14 Formel for usikkerhet

Usikkerheten oppveid voks	
Gjennomsnitt	35,018 (g)
Standard avvik	0,015 (g)
Usikkerhet	0,044 %

Tabell 2 Målt usikkerhet for oppveid voks

4.1.2 Usikkerhet i avsatt voks

For å studere effekten ved tilsetning av ulike konsentrasjoner inhibitor har på mengden voks som avsettes på kaldfingeren, har det blitt utført en repeterbar prosedyre for å avsette voks. Prosedyren utføres ved at det tilsettes 700 ml diesel og 35 g voks i hver måling. Voksen som avsettes fra denne prosedyren har en usikkerhet på 1,23 %, og beregnes med Formel 14.

Denne usikkerheten gir variasjoner i avsatt mengde voks på $\pm 0,112$ g. Dersom målingene faller utenfor denne grensen, er dette en indikasjon på at det er inhibitoren som har effekt på avsatt mengde voks.

Måling nummer	Tomt prøvebeholder med kork og lapp før (g)	Prøvebeholder med avsatt voks (g)	Slikkepott før (g)	Slikkepott etter avskraping (g)	Avsatt voks (g)
1	10,212	19,214	71,002	71,062	9,062
2	10,147	19,138	71,000	71,034	9,205
3	10,149	19,236	71,003	71,044	9,128
4	10,154	19,061	71,001	71,030	8,936
5	10,162	19,216	71,001	71,033	9,131
6	10,202	19,099	70,997	71,032	8,932

Tabell 3 Usikkerhetsmåling for avsatt voks

Usikkerheten avsatt voks	
Gjennomsnitt	9,066 (g)
Standard avvik	0,112 (g)
Usikkerhet	1,23 %

Tabell 4 Målt usikkerhet for avsatt voks

4.1.3 Usikkerhet i reometer målinger

I målingene som utføres på reometeret beregnes usikkerheten fra ulike målepunkt i prøvens storage modulus. I eksperimentet har det blitt brukt en metode som tidligere ble utarbeidet av Alexandra Baeza, Jostein Djuve og Jorunn Vrålstad. Klargjøringen av reometeret før testing er beskrevet i *Prosedyre for klargjøring av reometer* og for å utføre testen følges *Prosedyre for utførelse av amplitude sweep målinger*. Denne metoden måler 28 målepunkter på en avsatt voksprøve ved 10 °C. Reometeret sørger selv for å holde temperaturen konstant gjennom hele testen ved hjelp av en H-PTD200 kjølehet. Av disse 28 målepunktene brukes punkt 7 til og med 10 til analysen av voksen. Disse punktene ble valgt fordi de ligger innenfor LVE området,

og usikkerhetsberegning fra disse punktene danner et godt grunnlag for å studere effekten av tilsatt inhibitor.

For å studere hvordan effekten av tilsatt inhibitor påvirker den avsatte voksens storage modulus, har det blitt utført usikkerhetsberegninger på avsatt voks uten tilsatt inhibitor. 3 målinger med blanke prøver (diesel + voks) har blitt utført på reometeret, og den totale usikkerheten i de aktuelle målepunktene ble beregnet til å være 2,77 %.

Deretter ble 5 målinger med blanke prøver + toluen utført. Ettersom inhibitoren løses i toluen, vil det være hensiktsmessig å basere resultatene på gjennomsnittet av de 5 målingene som er utført med 10 ml tilsatt toluen, ettersom inhibitoren da vil være eneste parameter som endres. Den totale usikkerheten i de 5 målingene med blank + toluen ble beregnet til å være 13,96 %. Det betyr at endringer i storage modulus som er større en usikkerheten i hvert enkelt målepunkt antas å være resultat av tilsatt inhibitor.

Blank usikkerhetsberegning	Målepunkt 7 (Pa)	Målepunkt 8 (Pa)	Målepunkt 9 (Pa)	Målepunkt 10 (Pa)
Snitt	255000	249000	254667	240667
Std.av	6928	8660	7506	4619
Usikkerhet	2,72 %	3,48 %	2,95 %	1,92 %

Tabell 5 Usikkerhet i reometermålinger uten virkestoff

Blank + toluen sikkerhetsberegning	Målepunkt 7 (Pa)	Målepunkt 8 (Pa)	Målepunkt 9 (Pa)	Målepunkt 10 (Pa)
Snitt	238400	223200	237400	232600
Std.av	30648	34564	30859	33709
Usikkerhet	12,9 %	15,5 %	13,0 %	14,5 %

Tabell 6 Usikkerhet i reometermålinger med toluen

4.1.4 Usikkerhet ved oppveiing av GC-prøver

Ved oppveiing av prøveglass som inneholder 1 wt% stoff løst i toluen, brukes en analysevekt. Prøveglassene som benyttes i arbeidet rommer omtrent 15 ml, og det ble derfor brukt en ønsket totalvekt på 12 g som utgangspunkt for målingene. 1 wt% beregnes ved Formel 15:

$$1 \text{ wt}\% = \frac{\text{totalvekt}}{100}$$

Formel 15 Vektprosent

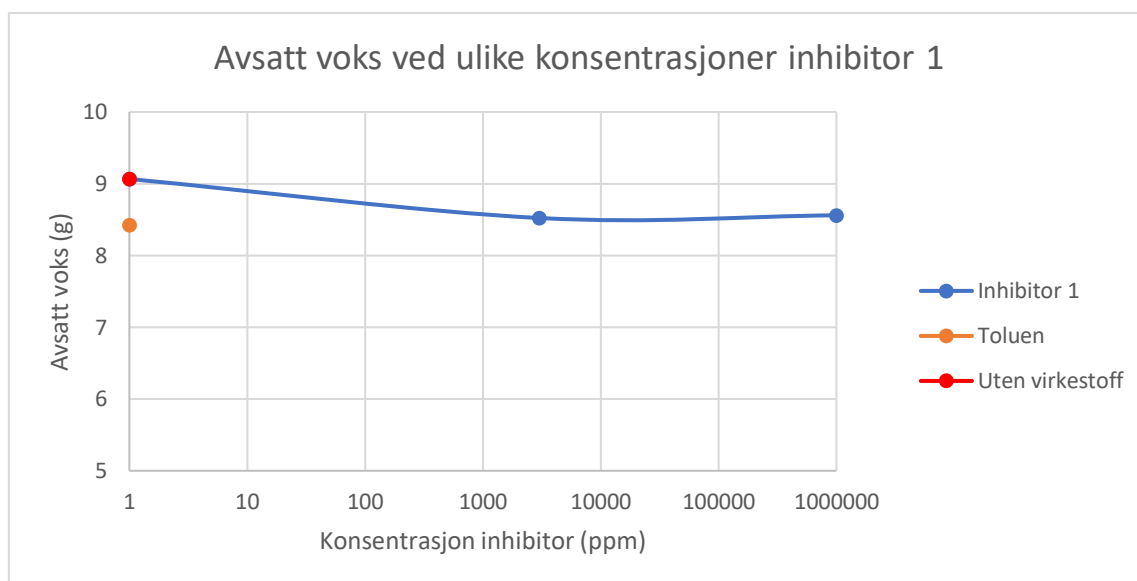
Ettersom 1 wt% stoff er 0,120 g, vil det være tilnærmet umulig å oppnå denne nøyaktigheten ettersom stoffet tilsettes dråpevis. Derfor brukes variasjonen i oppveid stoff på 1 wt% som utgangspunktet for totalvekten i prøveglasset. Totalvekten beregnes ved å multiplisere det oppveide stoffet med 100.

Vedlegg 9 inneholder usikkerhetsberegningene for de oppveide stoffene som er brukt til GC-målingene. Usikkerheten ble beregnet til å være 0,082 %.

4.2 Resultater

4.2.1 Avsatt voks med tilsetningsstoffer

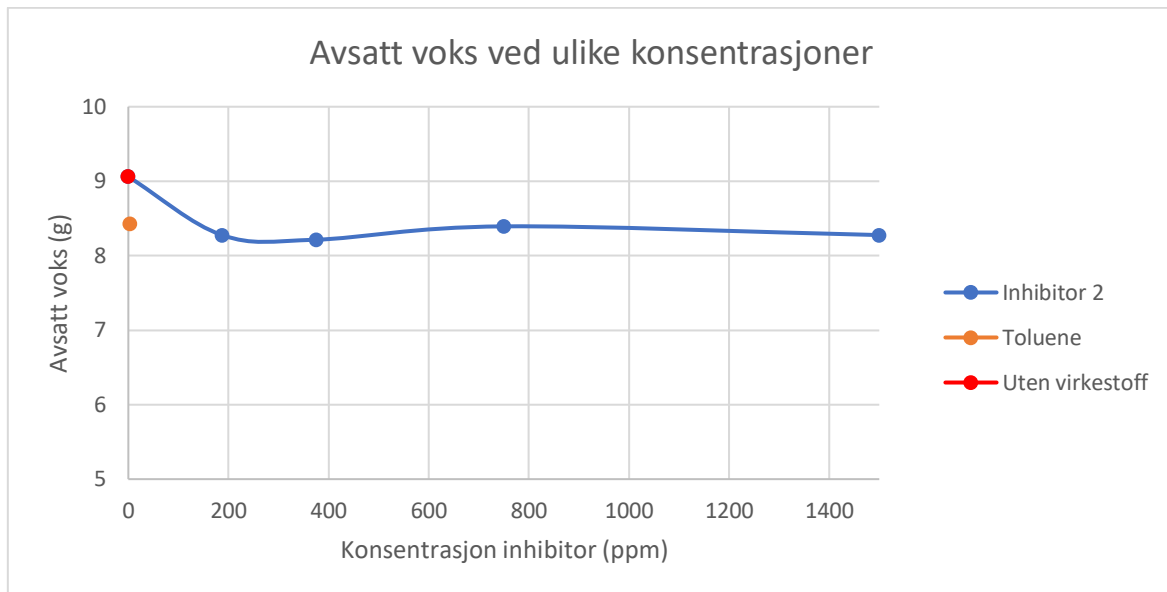
For å studere om voksinhibitorene som er brukt i det eksperimentelle arbeidet reduserer mengden voks som avsettes på kaldfingeren, har effekten ved tilsetning av ulike konsentrasjoner inhibitor blitt undersøkt. Her brukes 700 ml diesel, 35 g voks og 10 ml toluen som utgangspunkt for mengden voks som avsettes i metoden som brukes. Dermed vil den eneste parameteren som endres i de forskjellige målingene være konsentrasjonen av de forskjellige inhibitorene.



Figur 36 Logaritmisk illustrasjon av avsatt voks ved ulike konsentrasjoner Inhibitor 1

Som Figur 36 illustrerer, observeres det en tilnærmet lineær avsetning ved tilsetning av ulike konsentrasjoner av inhibitor 1. Ettersom det observeres en avsatt mengde voks ved tilsetning av 3000 ppm inhibitor 1 som er tilnærmet lik resultatene på avsatt mengde voks ved å bare tilsette toluen, ble det valgt å studere om inhibitoren hadde effekt ved å tilsette 10 ml ren inhibitor til miksturen. Dette gav minimal effekt på mengden voks som ble avsatt på

kaldfingeren, og det ble dermed konkludert med at inhibitor 1 ikke bidrar til redusert voksavsetning. Dermed fortsatte arbeidet med bruk av inhibitor 2.

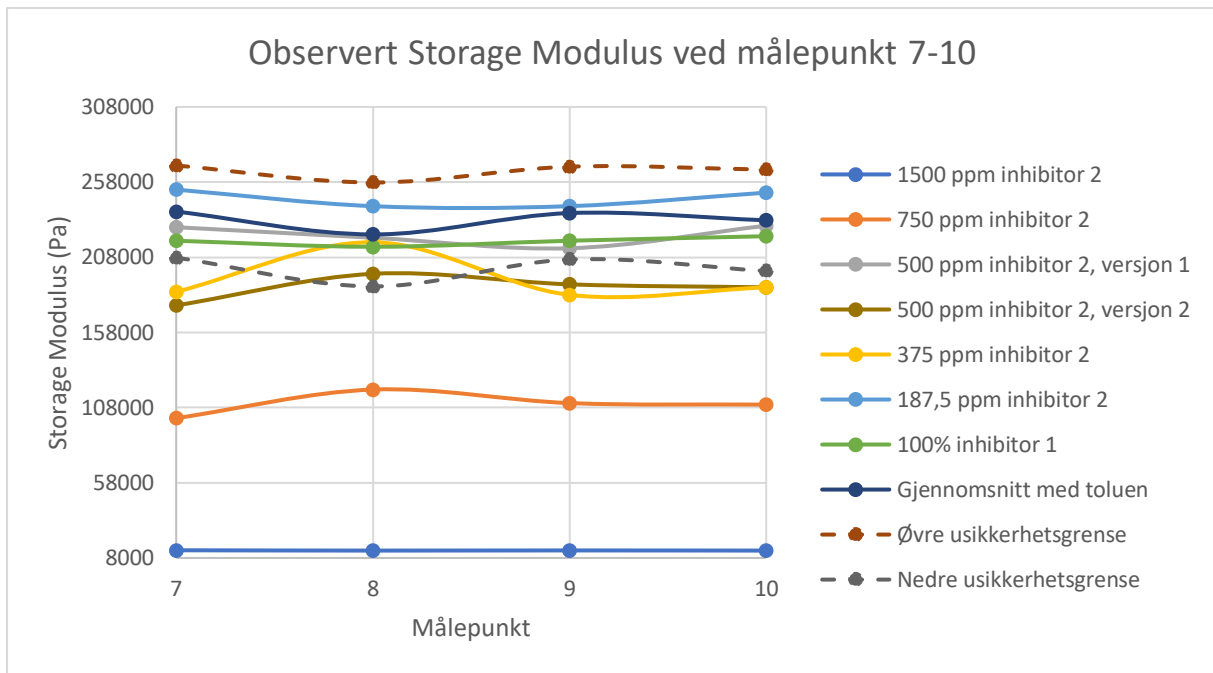


Figur 37 Avsatt voks ved ulike inhibitorkonsentrasjoner inhibitor 2

Som Figur 37 illustrerer, observeres det en liten reduksjon i avsatt mengde voks ved ulike konsentrasjoner av inhibitor 2. Det som dermed ble bemerket var at voksen blir mykere ved høye konsentrasjoner av inhibitor 2. Eksempelvis ble prøven som ble utført ved tilsatt konsentrasjon på 3000 ppm ikke brukt, da voksen var så myk at den løsnet fra kaldfingeren etter endt test. Ettersom en tilsatt konsentrasjon på 1500 ppm indikerte at inhibitoren hadde effekt på hardheten til den avsatte voksen, ble det valgt å utføre reologiske målinger ved hjelp av et reometer på avsatt voks. Tallene fra forsøkene som er utført for avsatt mengde voks er vedlagt i Vedlegg 12.

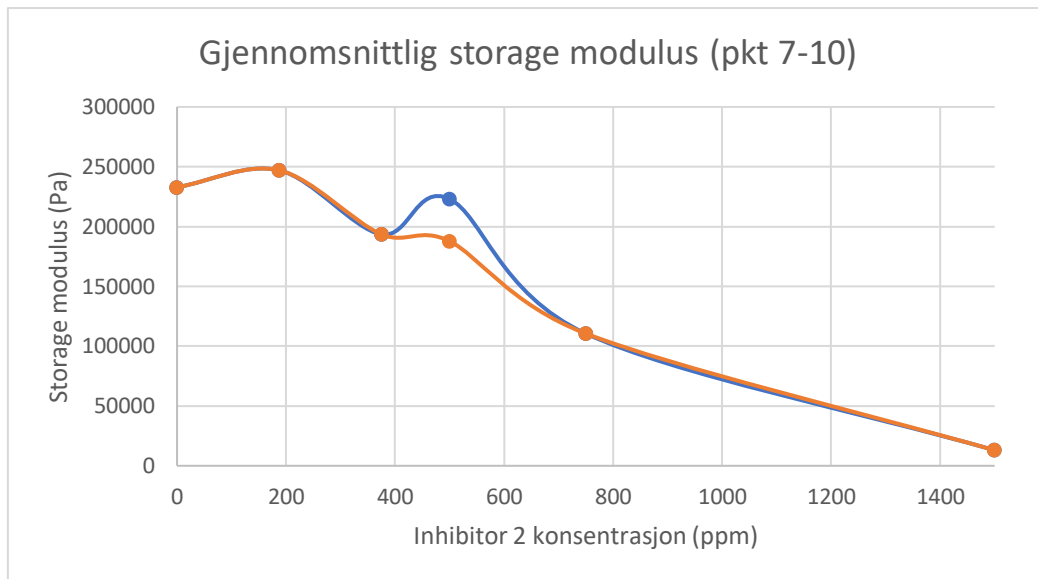
4.2.2 Storage modulus ved ulike konsentrasjoner

For å studere om tilsetning av forskjellige konsentrasjoner av inhibitorene har effekt på den avsatte voksens reologi, har det blitt utført målinger på reometeret. Her benyttes det 5 målinger som er utført på voks som avsettes fra 700 ml diesel, 35 g voks og 10 ml toluen (blank+toluen). Metoden baserer målingene på målepunkt 7-10 fra testen, ettersom disse målepunktene er observert til å ligge innenfor det viskoelastiske området til voksen. Den totale usikkerheten i disse målepunktene ble beregnet til å være 13,96 %. Øvre og nedre usikkerhetsgrense er merket med stiplede linjer i Figur 38. Målingene som faller innenfor dette området, vil dermed forklares av usikkerheten i metoden som benyttes.



Figur 38 Observert Storage modulus ved målepunkt 7-10

I Figur 38 er det tilnærmet ingen effekt på storage modulus ved tilsetning av 100 % inhibitor 1. Ettersom inhibitor 1 ikke ser ut til å påvirke verken mengden voks som avsettes eller reologien til den avsatte voksen, ble det konkludert med at inhibitoren virket dårlig. Arbeidet fortsatte dermed med bruk av inhibitor 2. Fra Figur 38 observeres det at målinger utført med lave konsentrasjoner av inhibitor 2 også faller innenfor usikkerhetsgrensene til metoden som brukes. Det observeres at målingen utført med 375 ppm av inhibitor 2 delvis legger seg under usikkerhetsgrensen, og at det kan være en indikasjon på at voksens storage modulus blir lavere. Det ble gjennomført en kontrollmåling av prøve tilsatt 500 ppm ettersom denne la seg høyere enn forventet verdi. Forventningen var at siden 375 ppm målingen delvis havner utenfor usikkerhetsgrensene, så ville også 500 ppm gjøre det. Ved kontrollmålingen observeres det en bedring på dette der kun punkt 8 er innenfor usikkerheten. Målingen utført ved tilsatt konsentrasjon på 750 ppm legger seg omtrent 100 000 Pa lavere enn usikkerhetsgrensen på $232900 \text{ Pa} \pm 32509 \text{ Pa}$, og man kan dermed konkludere med at voksens storage modulus reduseres ved tilsatt mengde på 750 ppm. Målingen utført med 1500 ppm var ikke gyldig, ettersom den påførte kraften fra reometeret ikke oppfylte kravet på 10 N gjennom målingen i de aktuelle målepunktene. Dette fordi voksen var såpass myk at måleplaten nådde sikkerhetsmarginen på 0,5 mm før målingen startet.

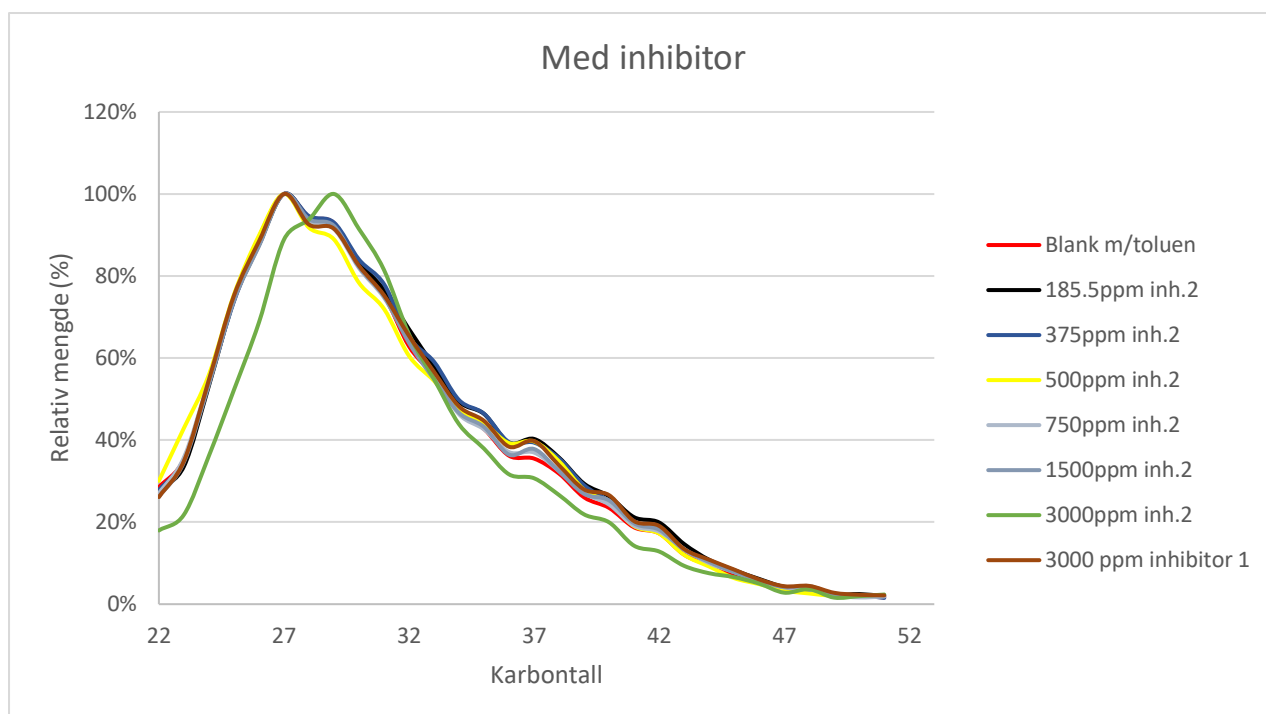


Figur 39 Gjennomsnittlig effekt på storage modulus basert på konsentrasjon av inhibitor 2

Figur 39 illustrerer den gjennomsnittlige storage modulusen i målepunktene 7-10. Det observeres en nedgang i storage modulus ved økning av konsentrasjonen på inhibitor 2. Ettersom målingene utført med 500 ppm og 375 ppm delvis legger seg utenfor usikkerhetsgrensen, kan man konkludere med at de medfører en minimal reduksjon i voksens storage modulus. Fra tidligere vet man at målingen utført med 1500 ppm er ugyldig. Dermed er det kun 750 ppm som har alle målepunkt utenfor usikkerhetsgrensen, og som resulterer i en reduksjon i voksens storage modulus.

4.2.3 Molekylær sammensetting etter tilsatt inhibitor

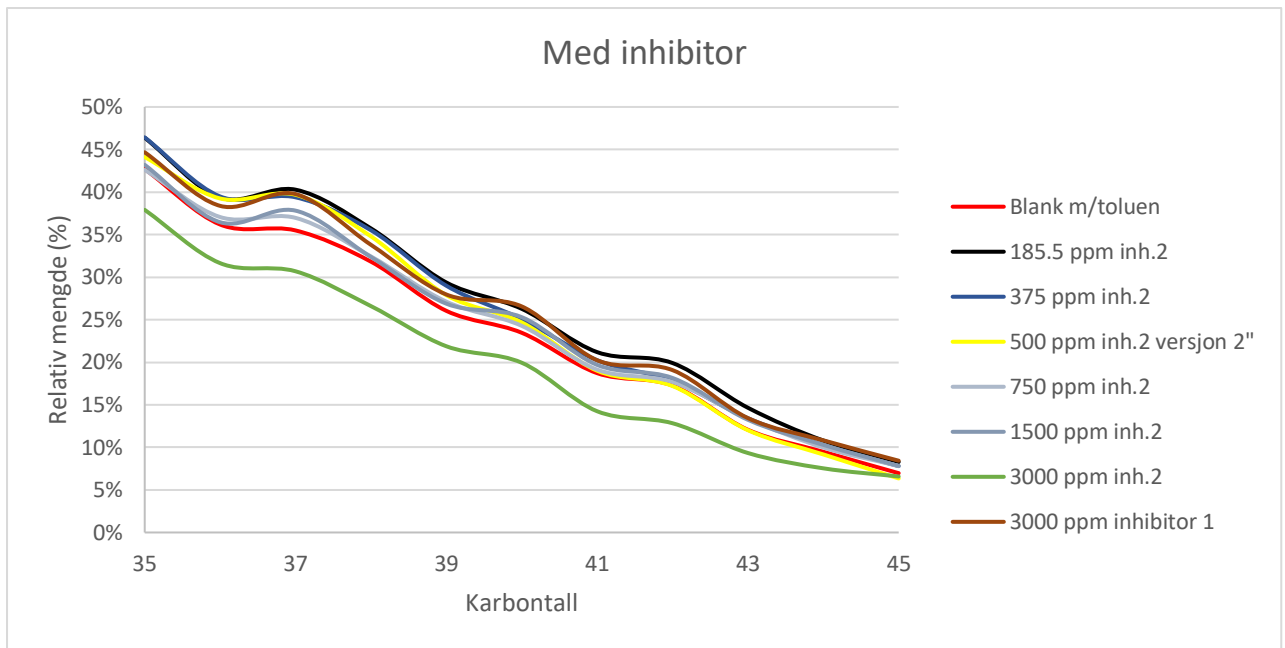
For å studere om tilsetning av de ulike inhibitorene har effekt på den kjemiske oppbyggingen av den avsatte voksen, ble det valgt å benytte gasskromatografi. På denne måten kan man studere om inhibitorene påvirker hvilke komponenter den avsatte voksen er bygget opp av, og om komponentene med de lengste kjedelengdene reduseres. Den avsatte voksen ble tatt fra kaldfinger testene og alle ble varmet opp til flytende væske for å oppnå mest mulig homogene prøver før uttak og innveiling til GC analyse. Måledata fra GC er vedlagt i Vedlegg 13.



Figur 40 Detektorrespons ved ulike konsentrasjoner

Figur 40 viser de forskjellige komponentene voksen består av ved forskjellige konsentrasjoner av inhibitor. X-aksen indikerer kjedelengden på komponentene i voksen, mens y-aksen indikerer relativ mengde sammenlignet med komponentene som voksen har høyest innhold av. Ved C18-C21 er bidraget fra parafinvoksen neglisjerbart i forhold til bidraget fra diesel, derfor starter x-aksen fra karbontall C22. Det observeres en topp ved karbontall 27, og dette blir dermed satt til 100 %. Et punkt som ligger ved en relativ mengde på 60 % vil dermed indikere at det er 40 % mindre av komponenter med dette karbontallet enn det vil være av komponenter med karbontall 27.

Dersom man zoomer inn på grafen og studerer karbontall mellom 35 – 45 som i Figur 41, observeres det at mengden komponenter med karbontall over 35 reduseres ved tilsetning av 3000 ppm inhibitor 2. Dette indikerer at det avsettes mindre vokskrystaller med lang kjedelengde når det tilsettes høye konsentrasjoner av inhibitor 2, sammenlignet med voks som utfelles uten bruk av inhibitor. Dette kan være en indikasjon på at den avsatte voksen blir mykere ved økt konsentrasjon av inhibitor 2.



Figur 41 Skalert detektorrespons

Kapittel 5 Diskusjon

Fra tidligere år så har oppgaver fokusert på vekstrate og avsetningstidspunkt av voksen ved tilsatte virkestoffer, dette har ikke blitt prioritert ettersom inhibitorene ikke har vist særlig stor effekt på avsatt mengde.

5.1 Kaldfinger

Ved å gå fra 700 ml (usikkerhetsmålingene) til 710 ml i miksturen når virkestoffene tilsettes, må kaldfinger og avsetningsplate heves med 1,3 mm grunnet større volum i testcellen. Når det tilsettes 10 ml stoff, økes volumet til miksturen med 10 cm^3 . For å regne endring i høyden miksturen hadde i testcellen ble Formel 16 brukt:

$$h * r^2 * \pi = 10 \text{ cm}^3$$

Formel 16 Volum av sylinder

hvor

h = høyde

r = 4,95 cm (målt på testcelle)

Ettersom usikkerhetsmålingene er basert på målinger uten virkestoffer, vil denne høydeforskjellen være relevant for målingene som er tilsatt inhibitor og toluen. Høydeforskjellen påvirker distanse fra bunn i testcelle til avsetningsområde, og distanse fra den roterende magneten. Likevel er denne høydeforskjellen så liten at den anses som neglisjerbar.

5.1.1 Forsøkene

Den eneste variasjonen i oppsettet på kaldfingertesten var lengden miksturen hadde på 60°C . Dette varierte fra 10 til 15 timer, ettersom prøven settes på dagen før og skal være klar til et bestemt tidspunkt dagen etter. Ettersom temperaturen var konstant på 60°C , som er over smeltepunktet til voksen, anses forskjeller i tidsintervallet på 60°C som ubetydelig for resultatet av prøven. Ved å la miksturen følge temperaturprogrammet som er beskrevet i Vedlegg 4, og ha en temperatur på 60°C i minst 2 timer, sikrer man at all voks er totalt smeltet og at alle former for bindeeffekter i voksmolekylene er fjernet. Alle andre deler av temperaturprogrammet var konstant for alle forsøkene. Den viktigste delen av temperaturprogrammet er nedkjølingen fra 60 til 10°C . Den skal være på 6 timer, altså $-8,33^\circ\text{C}$ i timen. Omgivelsene rundt testcellen varierte litt dag for dag, men siden det er installert klimasystem på laben, og testcellen var montert inne i et avtrekkskap anses forskjellene i temperatur og trykk på laboratoriet som neglisjerbare for mengden avsatt voks. I alle forsøkene som er utført i denne oppgaven er det

blitt diesel som er fra samme parti og voks som er fra samme batch. Dette sørger for at det er minst mulig variasjon i de ulike målingene utført, da målet er at det kun er de ulike konsentrasjonene til virkestoffene som skal være varierende parameter i metoden. Det ble utført forsøk med både hardere og mykere voks, dvs. andre smeltepunkt, men disse forsøkene ble forkastet da resultatene ikke var pålitelige.

Det ble også vurdert å varme opp miksturen til 60°C før virkestoff ble tilsatt, dette for å bedre simulere innsiden av en brønn, der råoljen er varm på vei opp fra reservoaret. Dette ble ikke gjennomført ettersom det ble vurdert som neglisjerbart, da miksturen holdes lenge ved 60°C.

5.1.2 Tillaging og forberedelser

For å repetere eksperimentene og gjøre de menneskelige variablene så like som mulig fra forsøk til forsøk, fordelte man arbeidsoppgavene ved forsøkene og beholdt disse gjennom hele perioden. Arbeidsoppgavene inneholdt vasking av utstyret mellom hver måling med avfettingsmiddel, måle opp voks, diesel og virkestoff, starte temperaturprogrammet og skrape av avsatt voks fra kaldfinger med slikkepott. Ved å måle vekten på veieskip og slikkepott før og etter avsatt voks er skrapet av, ble det sikret at all avsatt voks ble veid.

Når inhibitorene ble tillaget, ble det brukt en analysevekt som var nøyaktig ned til 10 000-delen, dette for å få en så sikker konsentrasjonsmengde som mulig. Men når dette skulle gjøres, spesielt ved inhibitor 1, ble det observert at både inhibitor og toluen fordampet litt under oppveining. Dette fører til at det er en viss usikkerhet i konsentrasjon på inhibitor-blandingene. Denne usikkerheten vil forplante seg videre når denne basen igjen blir fortynnet ned til lavere konsentrasjoner fortynnet med toluen. I tillegg, antas det at dieselen også fordamper litt fra oppmåling til testcellen blir lukket, men det er såpass lite at det er neglisjerbart.

I oppveiningen av voks, så blir usikkerheten målbar ettersom det blir målt vekt av målebegeret både før og etter voks er tilsatt.

5.1.3 Avsetning av voks

Ingen av inhibitorene gir nevneverdig reduksjon i mengde avsatt voks. Med bruk av inhibitor 1 var det ingen signifikant effekt, selv ved bruk av 100 % inhibitor. Forsøkene med ren toluen var mer effektive enn 100 % inhibitor 1. Siden inhibitoren ikke påvirket nevneverdig mengden avsatt voks ble det vurdert om karbonlengdene i voksen ble påvirket. Det ville resultert i at det krevdes lavere temperaturer før voksen starter å krystallisere. Derfor ble gaskromatografen benyttet.

Inhibitor 2 hadde en liten effekt ved lave konsentrasjoner. Ved å øke konsentrasjonene kunne vi ikke differensiere om det var inhibitoren eller toluen som reduserte mengden avsatt voks. Men vi observerte at voksen som var avsatt ble mykere når konsentrasjonen økte. Det ble derfor vurdert om inhibitorens effekt ikke påvirket mengden avsatt voks, men heller gjøre den mykere og dermed gjøre den enklere å skrape av med et verktøy. Derfor ble det bestemt å også utføre reometermåling av forsøkene. Det viste seg å være vanskelig å få til et forsøk med pålitelig resultat ved en konsentrasjon på 3000 ppm, den avsatte voksen ble her såpass myk at store deler av voksen falt av og ble igjen i miksturen når kaldfingeren ble løftet opp. Etter to forsøk på 3000 ppm ble det vurdert om temperaturen i kjøleprogrammet skulle bli senket til 5°C. Dette for å gjøre voksen hardere, slik at det kunne oppnås en repeterbar måling. Men det hadde også resultert i at temperaturen i miksturen hadde blitt kaldere og mer voks ville bli avsatt. For å opprettholde kjølingsraten ville det bety at temperaturprogrammet ville brukt 36 minutter ekstra og dermed gått fra 60 til 5°C. For å få til et godt resultat på denne konsentrasjonen og temperaturprogrammet måtte det ha blitt kjørt usikkerhetsmålinger på det samme oppsettet, og det var det ikke tid til. Dette anbefales å teste ut i senere oppgaver.

5.2 Reometer

Metoden som brukes for å utføre reologiske målinger av den avsatte voksen på reometeret medfører ulike kilder til utfordringer og usikkerhet. Disse utfordringene kan være relatert til faktorer som bidrar til at målingene ikke kan utføres i henhold til ønsket prosedyre eller fremgangsmåte, eller det kan være usikkerhetsmomenter i måleutstyr, metoder og menneskelige feil. Samlet sett bidrar disse variablene til en samlet usikkerhet i resultatene som kan variere mellom hver enkelt måling.

5.2.1 Faktorer som bidro til utfordringer i metoden

5.2.1.1 Lekkasje i kaldfingeroppsettet

Etter at målingene som ble utført ved å avsette voks på kaldfingeren, ble en avsetningsplate montert på kaldfingeren for å kunne utføre reologiske målinger. Det ble under de første målingene observert at det oppstod varierende mengder vann i testcellen da temperaturprogrammet var ferdig. Den varierende mengden vann er en kilde som kan bidra til økt usikkerhet i målingene, da volumet av miksturen blir ulikt i de forskjellige målingene. Det ble derfor gjort vurderinger for hvordan dette kunne forhindres. Det ble byttet gjengeteip på både gjenger mellom avsetningsplate og kaldfingerstav, samt i gjenger mellom de ulike delene av avsetningsplaten, for å sikre at det ikke skulle oppstå lekkasje ved målinger. Likevel oppstod det flere lekkasjer. Det ble konkludert med at pakninger og plastring i avsetningsplaten ikke

holdt tett etter noen år uten bruk, og det ble dermed brukt fugemasse av typen Super RTV silikone sort plus, for å sikre at avsetningsplaten ble tett. Det ble ikke observert flere lekkasjer etter at denne endringen ble gjort. Selv om fugemassen bidro til at systemet ble tett, er det likevel en endring som ble gjort underveis i testingen. Det ble observert små partikler av fugemassen som løste seg opp i de første forsøkene som ble utført etter denne endringen, men disse partiklene ble ikke avsatt sammen med voksen. Likevel kan de ha påvirket resultatene på de reologiske målingene av voksen. Derfor er dette en faktor som kan bidra til økt usikkerhet i målingene som har blitt gjort, og er en parameter som er blitt vurdert gjennom det eksperimentelle arbeidet.

5.2.1.2 Varierende voks ved ulike konsentrasjoner av inhibitor

Som det har blitt observert gjennom de ulike forsøkene som har blitt utført, er effekten ved tilsetning av ulike konsentrasjoner av inhibitor 2 varierende. Først ved høye konsentrasjoner, fra 750 ppm og høyere, viser det seg at voksens storage modulus blir lavere. Lavere storage modulus indikerer ofte mykere voks. Lavere viskositet bidrar til utfordringer knyttet til metoden som brukes på reometeret. Etersom reometeret er innstilt til å utføre målingene med en påført kraft på 10 N, vil denne kraften trolig trenge lenger ned i myk voks sammenlignet med hardere voks. Dette kan resultere i to forskjellige scenario:

1. Påført kraft avtar
2. Overflateareal i kontakt med voks øker

Dersom måleplaten trykkes så langt ned i voksen at den når sikkerhetsmarginen til reometeret, som er satt til å være GAP (avstand fra måleplate til avsetningsplate) = 0,5 mm, vil den påførte kraften fra reometeret avta. Dette observeres når måldata relatert til GAP nærmer seg 0,5 mm. Dersom den påførte kraften i målepunktene som studeres ikke holder seg innenfor akseptable verdier, som er satt til $10 \text{ N} \pm 0.25 \text{ N}$, vil ikke målingen være gyldig.

Dersom måleplaten holder seg over sikkerhetsmarginen på 0,5 mm, men likevel trenger ned i voksen, vil overflatearealet i kontakt med voks øke ettersom måleplaten er formet som en sylinder med høyde 1 mm. Dette vil medføre en redusert skjærspenning, ettersom skjærspenning er definert som den påførte kraften dividert med overflatearealet. Den reduserte skjærspenningen kan bli estimert ved å regne ut differansen mellom skjærspenningen som oppstår når hele måleplateoverflaten er i kontakt med voks og når kun toppen av måleplaten er i kontakt med voks, gitt ved Formel 17:

$$\Delta\tau = \frac{F}{A} - \frac{F}{a}$$

Formel 17 Endring i skjærspenning ved større overflateareal [38]

hvor

$\Delta\tau$ = endring i skjærspenning ved større overflateareal

F = påført kraft fra reometer

A = overflateareal av måleplate inkludert kantene

a = overflateareal av måleplate ekskludert kantene

Ved å sette inn diameter (49,976 mm) og høyde (1 mm) på måleplaten, beregnes endringen i skjærspenningen:

$$\Delta\tau = \frac{10N}{(\pi * 24,9895 * 10^{-3})^2 + (\pi * 49,979 * 10^{-3} * 1 * 10^{-3})} - \frac{10N}{(\pi * 24,9895 * 10^{-3})^2}$$

Formel 18 Forrige formel med tallverdier

Dette resulterer i $\Delta\tau = -377$ Pascal, som vil si at det er en reduksjon i skjærspenning på 377Pa dersom også kanten av måleplaten er i kontakt med voksen.

Skjærspenningen vil reduseres med 7,4 % ifølge Formel 19:

$$\Delta\% = \frac{\Delta\tau}{T} * 100\% = \frac{-377Pa}{5097 Pa} * 100\% = -7,4\%$$

Formel 19 Prosentvis endring i skjærspenning

hvor

$\Delta\%$ = prosentvis endring i skjærspenning

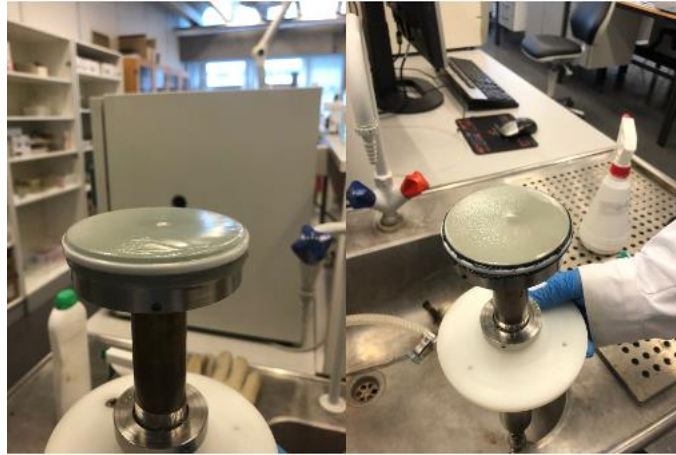
$\Delta\tau$ = endring i skjærspenning ved større overflateareal

T = skjærspenning på måleplate når kantene ikke er i kontakt med voks

5.2.1.3 Metodens påvirkning på struktur av voks

Under flere år med kontinuerlig forbedring i metodene som brukes for å studere voksavsetning og reologien til den avsatte voksen, er avsetningsplaten som brukes en ypperlig forbedring som gjør det mulig å avsette voks med en relativ jevn fordeling. Likevel forekommer det små

ujevnheter i den avsatte voksen, og disse ujevnhetene bidrar til usikkerhet. Ujevnhetene er illustrert i Figur 42:



Figur 42 Ujevnheter i avsatt voks

Ujevnhetene gjør at måleplaten på reometeret nødvendigvis ikke er i full kontakt med voks under måling, spesielt hvis den påførte kraften fra reometeret er for liten. Ved å påføre en kraft på 10 N fra reometeret sikrer man at måleplaten trenger ned i voksen før målingen starter, men dette kan også skape utfordringer med metoden. Ved å måle voksens storage- og loss modulus ønsker man å studere hvor mye voksens struktur tåler av påført kraft (skjær) før den deformeres. Ved å studere målepunkt som ligger innenfor det lineære viskoelastiske området, skal voksens struktur fortsatt være intakt. Utfordringen med metoden som brukes er at man ikke er sikker på hvor mye voksens struktur har blitt påvirket før målingen starter, og man risikerer at strukturen allerede er ødelagt før måling ved å påføre for mye kraft.

Etter en gjennomgang med våre veiledere og nærmere undersøkelse av punktene i LVE-området, ble det observert at verdiene for storage modulus stiger. Ifølge teorien skal det lineære viskoelastiske området ikke kunne inneholde stigende verdier i storage modulus. Dette vil indikere feil i målingen. Etter å ha studert måledataene fra reometeret, observeres det i enkelte tilfeller at målepunkt innenfor det som har blitt definert som det lineære viskoelastiske området er stigende. Dette indikerer at målingene kan være usikre, enten fordi voksens struktur allerede er ødelagt, eller fordi metoden inneholder andre parametere som bidrar til usikkerheter. Eller at prøven ikke er stabil før start av måling.

En annen utfordring med metoden er at selv om en valgt påført kraft på eksempelvis 10 N virker bra på avsatt voks uten inhibitor, vil en avsatt voks tilsatt høy konsentrasjon av en effektiv inhibitor være mykere. Ved å påføre samme kraft (10 N) på den myke voksen vil denne mest sannsynlig trenge seg gjennom voksen, som dermed gjør at voksens struktur ødelegges. I tillegg

kan det resultere i at måleplaten trenger seg så langt ned i voksen at den nærmer seg reometerets sikkerhetsmargin på 0,5 mm, og målingen vil dermed være ugyldig. Dette ble observert ved målinger som ble utført med 1500 ppm av inhibitor 2.

5.2.2 Faktorer som bidrar til usikkerhet i metoden

5.2.2.1 Menneskelige unøyaktigheter og feil

Ved arbeid på laboratoriet er det flere ledd av prosedyrer og fremgangsmåter som benyttes fra man vasker avsetningsplaten til ny avsatt voks måles på reometeret. Flere av disse leddene inneholder usikkerhet i form av menneskelige feil. Disse unøyaktighetene kan for eksempel være ved tillaging av inhibitorløsninger, oppmåling av diesel, avskrapning av voks eller pipettering og tilsetning av inhibitor til miksturen. Selv om disse unøyaktighetene nødvendigvis ikke er store, vil de sammen kunne bidra til at den totale usikkerheten i målingene øker.

5.2.2.2 Tid og omgivelser

Ettersom arbeidet på laboratoriet foregår over flere måneder, er det flere usikkerhetsmomenter knyttet til tid og omgivelser. Dette kan for eksempel være variasjoner i trykk og temperatur, som kan påvirke voksen på de 5 minuttene som brukes fra den demonteres kaldfingeroppsettet til den monteres på reometeret. Parafinvoks er stort sett avhengig av temperatur, og en liten variasjon i temperaturen på omgivelsene kan bidra til økt usikkerhet i målingene. En annen parameter som kan medføre økt usikkerhet er tidsintervallet miksturen står med venting før kjøleprogrammet starter. Ettersom kjøleprogrammet bruker 8 timer og 5 min fra det startes til kaldfingeren demonteres fra testcellen morgenen etter, vil tidsintervallet på hvor lenge temperaturen i kaldfingeren holder 60°C variere. Denne variasjonstiden kan bidra til usikkerhet i målingene.

5.2.2.3 Prosedyrer og bruk av reometeret

Ettersom flere studenter bruker reometeret til forskjellige typer målinger med ulike monteringsplater, er det vanskelig å sikre nøyaktig samme innstillinger på reometeret. Disse innstillingene er relatert til vinkling og vater av fundamentet som avsetningsplaten monteres på mellom hver måling. I tillegg benyttes det en metallbrikke som er spesialdesignet for å ha nøyaktig samme høyde som avsetningsplaten vil ha når den er montert på reometeret. En kontrollmåling ble utført for å sjekke nøyaktigheten til høyden på metallbrikken, og det ble konkludert med at den har et avvik på 0,031 mm fra høyden som oppnås ved montering av avsetningsplaten. Ettersom flere studenter bruker reometeret daglig, ble det besluttet at det var nødvendig å bruke metallbrikken som hjelp for innstilling av reometeret, selv om det kan bidra

til usikkerhet i målingene. Dessuten brukes metallbrikken i hver måling, og det vil dermed være den samme usikkerheten hver gang. Usikkerheten ved bruk av metallbrikken ble derfor vurdert til å være neglisjerbar for den totale usikkerheten i målingene.

Det blir også benyttet en kjølehet og underkjøling på reometeret. Disse er koblet til hvert sitt vannbad, og er innstilt til å holde 10°C gjennom målingene. Det er vanskelig å kontrollere om disse holder nøyaktig samme temperatur i hver måling, og er også to faktorer som kan bidra til usikkerhet i målingene. Kjøleheten har derimot bidratt til at usikkerheten i målingene har gått betraktelig ned sammenlignet med måleresultatene som ble målt uten bruk av kjølehet, og er utvilsomt en forbedring til metoden som brukes.

5.3 Gasskromotograf

Ettersom målingene som er utført ved hjelp av GC utføres med 1 wt% stoff løst i toluen, er det nødvendig å sikre at stoffet som tilsettes er så homogent som mulig. Dersom man tilsetter avsatt voks som er skrapet av fra kaldfingeren i toluen, vil trolig de letteste komponentene i den avsatte voksen være mest flytende ved romtemperatur. For at all voksen skulle blandes tilstrekkelig, ble prøvene varmet opp slik at alt innhold ble flytende. Deretter ble det ristet godt sammen slik at innholdet blir mest mulig homogent. Videre blir deler av det homogene innholdet plassert i et prøveglass som tilsettes toluen til man oppnår en 1 wt% løsning. Deretter blir 2 ml av denne løsningen overført til prøveglass til GC-autosamplere.

Ved utføring av GC-målingene er det ulike faktorer som bidrar til usikkerhet. Konsentrasjonene av inhibitor som er brukt i de forskjellige voksavsetningene inneholder usikkerhet under oppveining og tilsetning, og vil dermed også videreføres til resultatene fra GC. I tillegg kan det eksistere en ukjent usikkerhet i selve GC-apparatet som er brukt. Denne er lik for alle målinger og anses derfor som neglisjerbar.

5.4 Inhibitorer

5.4.1 Inhibitor 1

Som observert i Figur 36 indikerer måledataen at inhibitor 1 er uten effekt på avsatt voks. Det var heller ingen målbar endring på hardhet eller kjemisk sammensetting ved bruk av denne inhibitoren. Ved tillaging av basen for konsentrasjonene som skulle tilsettes miksturen, ble det observert at inhibitor 1 var helt tyntflytende, se Figur 34. Vanligvis forekommer inhibitorer som fast stoff som løses i et løsemiddel før det tilsettes råolje. Tilhørende sikkerhetsdatablad

indikerte også at inhibitoren ikke bestod av så mye annet enn ulike løsemidler. Det ble derfor usikkert om denne inhibitoren faktisk var det Jotun ønsket å teste ut, eller om de kanskje hadde sendt feil produkt. Ettersom inhibitorens egenskaper ble testet for påvirkning på avsatt mengde voks, kjemisk sammensetning og hardhet, uten å gi resultater, ble det konkludert med at inhibitoren ikke er effektiv. Det ble sendt en tilbakemelding til Jotun. Det ble da levert en annen inhibitor.

5.4.2 Inhibitor 2

I kontrast til inhibitor 1, minnet inhibitor 2 mer om en typisk inhibitor i konsistensen, da den ble levert som fast stoff, illustrert i Figur 35. Etter å ha utført målinger med ulike konsentrasjoner av denne inhibitoren, ble det observert at høye konsentrasjoner av inhibitoren vil gjøre den avsatte voksen mykere. Med unntak av konsentrasjoner på 3000 ppm vil den ikke endre på molekylene i den avsatte voksen, heller ikke på mengden avsatt voks. Ved 3000 ppm ble det observert en mindre andel tyngre komponenter med kjedelengde C34-C45 i den avsatte voksen som ble studert ved utføring av GC-måling. Dette indikerer at høye konsentrasjoner av inhibitor 2 bidrar til mykere avsatt voks. Derimot observeres det at hovedkomponentene i den avsatte voksen tilsatt 3000 ppm består av C29, som er en økning fra hovedkomponentene i voksen som avsettes lavere enn 3000 ppm, som har karbontall C27. Dette er illustrert i Figur 40.

Inhibitor 2 gav liten til ingen effekt ved lave konsentrasjoner (<750 ppm). Resultatene fra reometeret og fra GC indikerer at den avsatte voksens storage modulus og kjemisk sammensetning forblir uendret, sammenlignet med voksen som avsettes ved tilsetning av kun toluen. Dette er illustrert i Figur 38.

5.4.3 Fra tidligere år

De konsentrasjonene som er brukt i oppgaven er relativt høye og tilsvarende lite effektive målt opp mot tidligere testede inhibitorer. For å få et godt sammenligningsgrunnlag kan det nevnes resultater fra tidligere års oppgaver. I 2018 ble det gjort forsøk med den samme metoden med avsetningsplate og reometer, resultater fra dette viser inhibitorer som reduserer storage modulus med omtrent 43 % på konsentrasjoner så lavt som 200 ppm [51].

5.5 PESTEL-analyse

For å avgjøre om Jotun bør fortsette med utviklingen av inhibitoren som er brukt i denne oppgaven, har det blitt gjennomført en PESTEL-analyse (Political, economic, socioeconomic, technological, environmental, legal). En slik analyse tar hensyn til forholdene i markedet som påvirker virksomheten i dag, eller som forventes å påvirke virksomheten i fremtiden. Dermed treffer denne analysen både påvirkninger som kan gi svar på om Jotun bør ta produktet til markedet, i tillegg til bruken av inhibitorer for å redusere parafinvoks som en helhet i industrien [52].

5.5.1 Politisk

Bruken av voks-fjernings midler i petroleumsproduksjonen henger tett sammen med debatten om produksjon av olje og gass. Argumentene for CO₂-utlippskutt vs verdiskaping blir stilt opp mot hverandre, og må oppveies av hver enkelt nasjon, parti og enkeltpersoner om hvor de står i denne debatten. Nå i 2021 er 78 % av verdens energibehov forsynt av fossile brensler, altså hydrokarboner. Dette tallet er også forventet å øke fremover da flere og flere utviklingsland bygger opp egen industri. Olje bidrar til 31 % av energien som blir brukt i verden. USA alene hadde en produksjon på 11 063 000 fat olje per dag i desember 2020. Veksten i fornybar energi er ikke tilstrekkelig i forhold til dagens energibehov. Men 189 land har ratifisert Parisavtalen fra 2015, Norge har blant annet forpliktet seg til å redusere utslippene med 50 % innen 2030, med utslippsnivået i 1990 som utgangspunkt. Og i Nederland har Shell blitt pålagt av staten å kutte utslippene sine med 45 % innen 2030, sammenlignet med utslippsnivåene fra 2019. Men det er tydelig at det fortsatt er et marked her for voks inhibitorer som kan utnyttes [53] [54] [55] [56].

På grunn av den høye produksjonen og forbruket, i tillegg til klima utfordringene verden står ovenfor, er denne produksjonen nødt til å gjøres «renere» og «grønnere». Derfor kan en mer miljøvennlig og grønn inhibitor foretrekkes fremfor andre produkter. Dette gjelder spesielt i Norge gjennom substitusjonsplikten pålegger alle virksomheter som bruker produkter som inneholder, eller rene, kjemikalier som kan være en risiko for helse og/eller miljø. Den lyder «*Substitusjon betyr erstatning. Substitusjonsplikten innebærer at den enkelte virksomhet må vurdere sin kjemikaliebruk og gå over til mindre skadelige alternativer der det kan skje uten urimelig kostnad eller ulempe. Alle virksomheter som yrkesmessig bruker produkter som inneholder helse- og miljøskadelige kjemikalier, skal vurdere substitusjon.*» [57]. Se Figur 43 for en illustrasjon av denne prosessen. I tillegg til substitusjonsplikten gjelder også produktkontrollloven, som tar hensyn til et produkts livsløp i et helse- og miljø perspektiv. «I

§3a står det at hvis virksomheten bruker et produkt som inneholder kjemiske stoffer som kan medføre helseskade eller miljøforstyrrelser, skal den vurdere om det finnes alternativ som medfører mindre risiko for slik virkning. Virksomheten skal i så fall velge dette alternativet, hvis det kan skje uten urimelig kostnad eller ulempe» [57].



Figur 43 Kontinuerlig substitusjonsprosess [57]

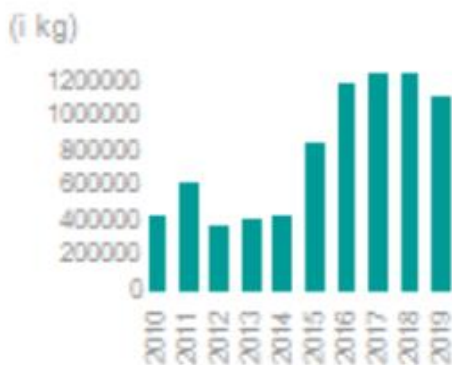
Når det gjelder utslippene av avfallsstoff og andre kjemikalier i petroleumsindustrien på norsk sokkel så er det nullutslipp som gjelder. Begrepet nullutslipp så dagens lys i Stortingsmelding nr. 58 (1996-1997) Miljøvernpolitikk for en bærekraftig utvikling, og hovedregelen er at det ikke skal være utslipp av hverken tilsatte eller naturlige kjemikalier. Det ble også slått fast at operatør-selskapene er pålagt å kontrollere miljøtilstanden rundt plattformene en gang hvert tredje år, i tillegg til dette må selskapene også rapportere inn sine utslipp til Klima- og forurensingsdirektoratet (KLIF) årlig. Dersom det blir oppdaget utslipp som ikke er akseptable kan operatørene bli pålagt å oppgradere renseanleggene eller injisere produsert vann tilbake i reservoaret. Fra 2007 er det et krav om at konsentrasjonen av olje i vann skal være så lav som mulig, jf. Rammeforskriften kapittel 2 og styringsforskriften §7 og §8. Oljeinnholdet skal være under 30 mg per liter i gjennomsnitt på en kalendermåned. Ifra den samme stortingsmeldingen som nevnt tidligere kom det også restriksjoner på kjemikaliebruk, siden 1997 har utslippene av miljøskadelige kjemikalier blitt redusert med over 99 %. Ut ifra risikoen for bioakkumulering, biologisk nedbrytbarhet og akutt giftighet blir kjemikaliene som brukes kategorisert i fire kategorier av KLIF.

- «**Svart:** Kjemikalier som i utgangspunktet ikke tillates sluppet ut. Tillatelse gis i spesielle tilfeller.

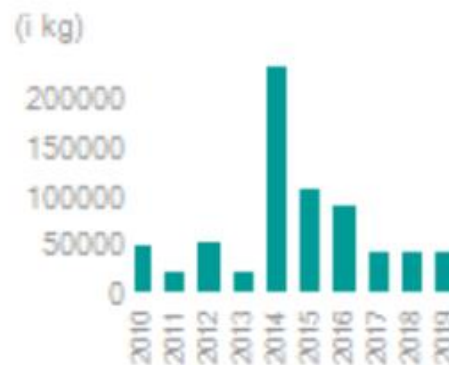
- **Rød:** Kjemikalier som er miljøfarlige og som dermed bør skiftes ut. Krav gitt i tillatelsen at de spesielt prioriteres for substitusjon.
- **Gul:** Kjemikalier som er i bruk, men som ikke er dekket av noen av de andre kategoriene. Gis normalt tillatelse uten spesifiserte vilkår.
- **Grønn (PLONOR (Pose Little or No Risk to the Environment)):** Kjemikalier som står på OSPARs PLONOR-liste, og som er vurdert til å ha ingen eller svært liten negativ miljøeffekt. Gis tillatelse uten spesifiserte vilkår» [58].

Kjemikalierne som er i bruk på norsk sokkel nå er i all hovedsak kategorisert som gule og grønne kjemikalier. Produktene brukt i produksjon av olje og gass er ofte en blanding av flere komponenter, og da er regelen at produktet blir kategorisert etter stoffet som har mest alvorlige miljøegenskaper. Som vist i Figur 44 under, har utslipp av røde kjemikalier økt de siste årene med et utslipp på 1 118 651 kg i 2019. Mens de sorte har ligget omtrent rundt utslippet i 2019 på 42 173 kg, utenom i 2014 da det var et stort hopp i utslipp av sorte kjemikalier. Det er under boring av letebrønner og produksjonsbrønner som står for den største delen av utslippene, med 64,2 % av alle utslippene i 2019. Utslipp gjennom produksjon var på 16,5 % i samme periode [59] [58] [60] [61] [62] [63].

Produkter med stoff i rød kategori (RØD)



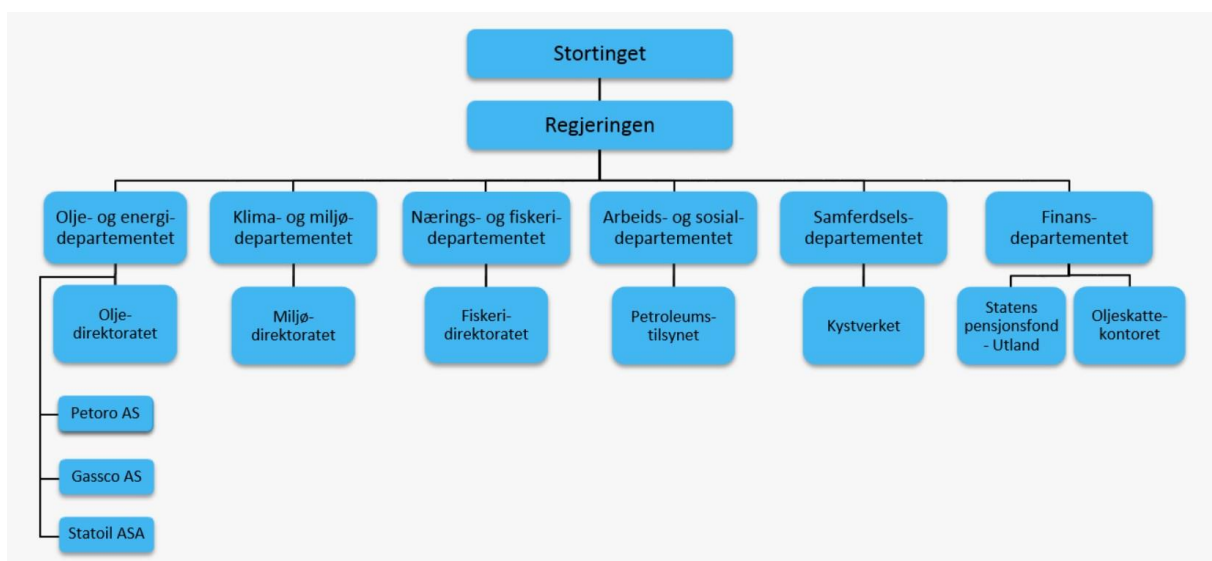
Produkter med stoff i svart kategori (SORT)



Figur 44 Utslipp av røde og sorte kjemikalier [60]

For å få et kjemisk produkt godkjent til bruk offshore på norsk sokkel må operatør stå for testing, kategorisering, evaluering og valg av kjemikalier. Dette må være gjort etter regelverket som defineres i §§ 62-66 i aktivitetsforskriften. Alt av virksomhetstillatelse er det Miljødirektoratet som gir eller avslår. I disse tillatelsene inngår bruken og ikke minst utslipp av kjemikalier, her er det de sorte og røde kjemikalierne som er mest regulert med volum og utslipp.

For de grønne og gule kjemikalier trengs det ikke samme dokumentering. Disse tillatelsene blir overvåket og sjekket gjennom tilsyn og årlige utslippsrapportering. Miljødirektoratet følger Forurensingsloven som Klima- og miljø-departementet har vedtatt. Da spesielt kapittel 3 av forurensingsloven som omhandler tillatelse til virksomhet som kan volde forurensing. Hva som forventes av operatøren blir nærmere beskrevet i 5.5.6 *Lovmessige*. Hvis Miljødirektoratet gir tillatelse så er bruken av kjemikalier til operasjonen som er søkt om klar til bruk på norsk sokkel. Videre i Figur 45 vises organisasjonskartet over hvilke direktorat som styrer oljeindustrien, og hvilke departement de svarer til. Nevner også at i samme figur står det Statoil ASA som nå har byttet navn til Equinor ASA [64] [65] [66].



Figur 45 Statlig organisasjon av petroleumsvirksomheten [67]

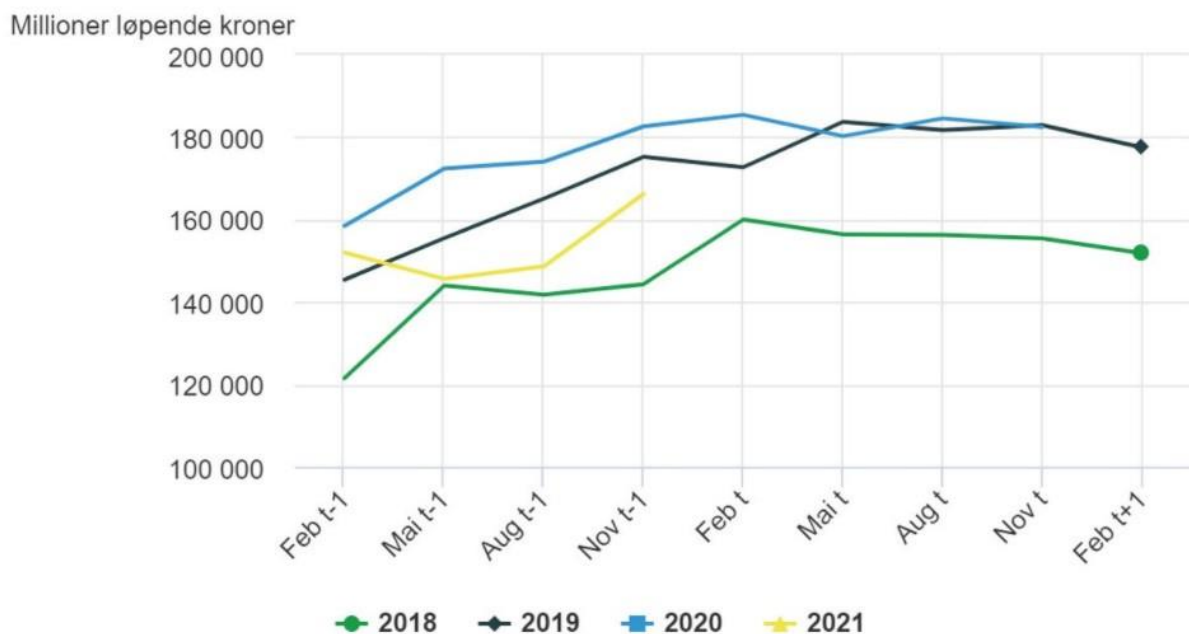
Oppsummert så vil oljeproduksjonen fortsatt være en stor del av energiproduksjonen i verden i lang tid fremover, men politiske makter ønsker likevel å redusere bruken raskest og best mulig i årene fremover. Vi som verden er inne i et grønt skifte og er nødt til å redusere utslipp av klimagasser, avfall og kjemiske stoffer. Dette vil sammen med substitusjonsplikten sørge for at voksinhibitorer i fremtiden må bli grønnere og mer miljøvennlig, da de forskjellige departement kan komme med strengere restriksjoner på hva som er lov å bruke. I tillegg må produktet fortsatt må være effektivt mot voks for å opprettholde produksjonen.

Begge inhibitorene i denne oppgaven er ennå på forskningsstadiet og er dermed ikke kategorisert med farge i henhold til KLIF.

5.5.2 Økonomisk

Markedet for voks-inhibitorer til olje og gass produksjon følger etterspørselen etter olje og gass i verden. Det er ikke til å unngå at covid-19 pandemien har hatt en negativ effekt på etterspørsel

og dermed også prisen på olje og gass. Derfor er det mindre og mindre gunstig til å produsere et supplerende produkt for oljeproduksjon. Men denne pandemien har også utløst en skattepakke som gjelder for norsk sokkel, denne pakken har ført til en kraftig økning i investeringsanslagene som SSB (Statistisk sentralbyrå) leverer. Det blir spådd investeringer på 63,3 milliarder norske kroner kun til feltutbygging. Og med større produksjon betyr et større behov for voksinhibitorer. Trendene for de siste årene vises i Figur 46, og med den gjeldende skattepakken regjeringen i Norge har innført, forventes det fortsatt en økning på norsk sokkel. [68]

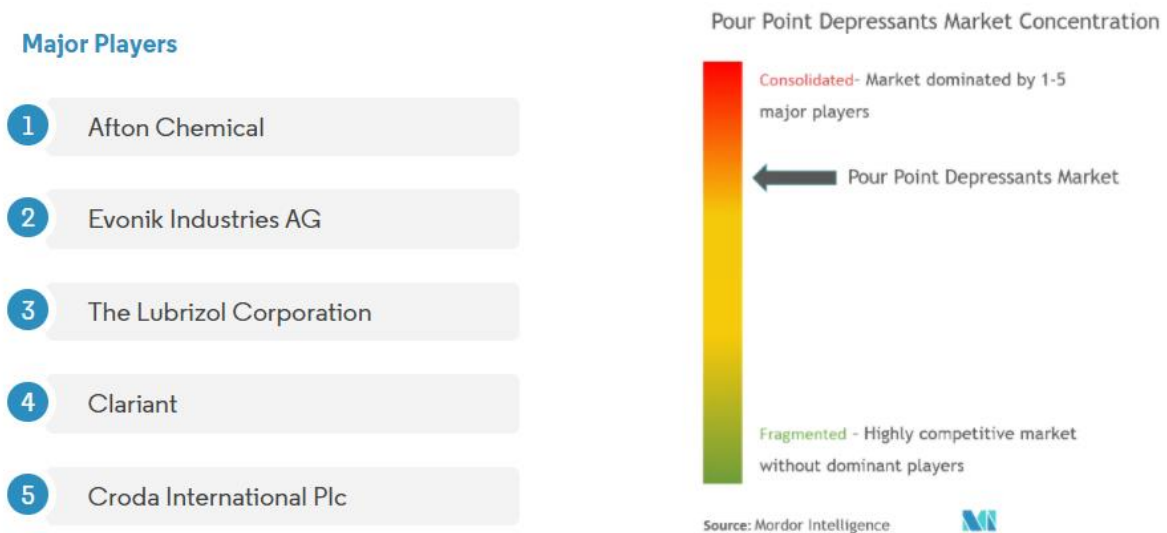


Figur 46 Investeringer. Utvinning og rørtransport. Årsanslag gitt på ulike tidspunkt [68]

Markedet globalt for voksinhibitorer ble estimert av GMI (Global Market Insights) i 2019 til at verdien vil vokse med CAGR (compound annual growth rate) på 4,5 % og nå 935 millioner dollar i året innen 2025. I 2018 var markedet på 285 millioner dollar, altså en sterk vekst. Dette tallet tar ikke hensyn til effektene covid-19 pandemien vil ha på etterspørselen. Asia er den delen av verden der markedet er størst og det er også her markedet er ventet til å vokse mest da forbruket i Kina, India og Japan er ventet til å fortsette å øke [69]. Markedet for voksinhibitorer kan deles opp i tre hoved grupper; produkter rettet mot drivstoff, smøremidler og produksjon av olje og gass. Det er den siste gruppen som er relevant for denne oppgaven. Samme selskap anslår at størrelsen på olje og gass delen av markedet vil være på 225 millioner dollar samme år. Veksten markedet er forventet å stige på forklarer GMI med at det selges stadig flere biler i verden, flere flyr og utviklingsland får bedre levestandarder, igjen, dette var før pandemien satte

verden på vent. Eneste utfordringer og hindringer som kunne hindre vekst i markedet blir av GMI spådd å være økte CO2-kvoter og en økning av tilgang til fornybar energi. Spesifikt for økningen av voksinhibitorer til produksjon av olje og gass er begrunnet med økt etterspørsel til å unngå stopp i produksjon, i tillegg til å opprettholde transport av de produserte hydrokarbonene [70].

I markedet for voksinhibitorer er det sterk konkurranse mellom få og store dominerende selskaper ifølge Mordor Intelligence, se Figur 47. Altså et konsolidert marked/oligopol. Dermed er det selgerne som har markedsmakten, en tett produksjonsbrønn er bare utgifter for operatørene. Denne typen marked hører til gruppen ufullkommen konkurranse og fremviser da likheter med både monopol og konkurransemarked. Produktene er ganske like og det er prisen som avgjør hvem som selger best, dette kan føre til priskrig. Dermed må Jotun konstruere et produkt som enten er billigere og like effektivt, eller mer effektiv til å rettferdiggjøre en prisøkning for å kunne kapre markedsandeler [69] [71].



Figur 47 Markedsaktører og markedskonsentrasjon [69]

Det viser seg at markedet for voksinhibitorer er godt kontrollert av få sterke aktører. Markedet er stort nok til at Jotun kan rettferdiggjøre prosessen som må til for å ta et nytt produkt til markedet. Dersom det viser seg at Jotun kan produsere en voksinhibitor som er mer miljøvennlig og like effektiv som konkurrentene, vil substitusjonsplikten sørge for at selskapene på norsk sokkel (i det minste) er nødt til å vurdere produktet. Det vil da være et spørsmål om pris og konkurransedyktighet hvorvidt produktet blir tatt i bruk. Siden vi ikke har fått noen indikasjoner på hvilken pris Jotun vil legge seg på, kan vi ikke kommentere det.

Inhibitorene som er vurdert i denne oppgaven vil ikke være aktuelle kandidater for å bringe til markedet grunnet dårlig effekt sammenlignet med konkurrentene.

5.5.3 Sosiokulturelle

Sosiokulturelle forhold er faktorer som påvirker næringsutvikling, hvor viljen og evnen hos ledere, kunder eller ansatte i en bedrift er med på å stimulere eller å hemme innovasjon, nytenkning og effektivisering gjennom å endre måten å drive bedriften på. Ulike faktorer som tilgang på naturressurser, kapital, selskapets visjon og kompetanse er med på å påvirke hvordan de sosiokulturelle forholdene driver bedriften videre. Effektivisering og innovasjon krever et godt samarbeid mellom forskjellige aktører, hvor en felles forståelse av offentlige reguleringer, rammeverk og framtidsutsikter er nødvendig for strategisk utvikling.

Sosiokulturelle forhold i form av normer, konvensjoner og kultur dannes i samspill mellom utvikling av næring og samfunn, og er forhold som stadig er under utvikling. Dette er faktorer som bidrar til at sosiokulturelle forhold i petroleumsnæringen både er aktuelle og essensielle, ettersom både politikk og holdninger rundt klima og miljø står sentralt. Dersom man tar utgangspunkt i debatten rundt utbedring av petroleumsvirksomhet i Lofoten, Vesterålen og Senja, ville det vært et klart NEI dersom det kun var klima og miljø som ble tatt i betraktning. Sysselsetting, verdiskaping, næringsstruktur og økosystemets helhet er alle faktorer som trekker i hver sin ende av debatten, og samlet sett danner et eksempel på hvordan sosiokulturelle forhold kan sette begrensninger eller åpne muligheter for fremtidig næringsdrift.

[72] [73]

Når det kommer til bruk av inhibitor under produksjon, lagring, prosessering og transport av olje og gass, er det flere ulike føringer og regler for hvilke krav kjemikalet må utfylle for å godkjennes for bruk. I tillegg finnes det retningslinjer og krav til hvordan kjemikalet skal oppbevares og brukes for å forhindre utslipp og skade på omgivelsene. Dessuten eksisterer det reglement for hvor mye utslipp en bedrift kan ha. Selv om det eksisterer mange krav som voks-inhibitorer må oppfylle før de kan benyttes i petroleumindustrien, er de likevel i hyppig bruk på norsk sokkel. Grunnen til dette er at inhibitor er et billigere og mer effektivt alternativ som kan benyttes uten å gjøre større inngrep i de eksisterende brønnene og systemene som brukes, noe som ville resultert i en større og mer kostbar investering. Dette samhandler ikke med den nye grønne omstillingen som er i gang i næringen, men med stadig økende krav og avgifter vil til slutt mer miljøvennlige metoder være attraktive for produksjonsselskapene. Da disse vil gi både en miljøgevinst og økonomisk gevinst i form av reduserte avgifter.



Figur 48 Inntekt kombinert med vekst [74] [75] [76]

Selv om politiske vedtak, holdninger og fokus på klima og miljø rettes mot petroleumsnæringen, er det likevel utfordrende å implementere nye, og grønnere måter å gjøre ting på. En bedrift er nødt til å ha positive kontantstrømminger, og selv om innovasjon og ny teknologi legger til rette for en mer klima- og miljøvennlig drift, kan det medføre store kostnader for bedriften. Derfor er det ikke alltid ønskelig fra bedriftens side å utføre disse endringene før det eventuelt blir et krav fra myndighetene eller økonomisk gunstig. Bruk av inhibitor vil derfor ofte være den mest effektive, billigste og enkleste løsningen på parafinvoks for operatøren, i tillegg til at det er en løsning de er vant til å bruke og som de vet virker.

[77] [78]

Vi ser en politisk bevegelse og krav til bedriftene for en mer miljøvennlig produksjon av hydrokarboner, til slutt vil også bruken av kjemikalier bli påvirket og inhibitorbruk vil bli satt under lupen. Da er det tenkelig at enten så må inhibitorene bli «grønnere» eller så vil operatørene finne andre, billigere, løsninger på problemet parafinvoks.

5.5.4 Teknologiske

Første letebrønn på norsk sokkel ble boret i 1966, og første oljefunnet var Ekofisk i 1969. Siden den gang har oljenæringen eksistert i Norge, og har skapt enorme verdier i form av sysselsetting og inntekt. Siden oppstart har det vært stor utvikling i bransjen, hvor innsamling av data, erfaringer og innovasjon har bidratt til stadig bedre løsninger. Dette gjelder kanskje spesielt teknologisk utvikling, som har vært avgjørende for forbedret drift i oljebransjen. På samme måte som teknologi har bidratt til effektivisering og forbedring siden oppstarten av produksjon i 1969, vil ny og forbedret teknologi også bidra til fremtidig vekst og utnyttelsesgrad av felt som allerede er i produksjon [79].

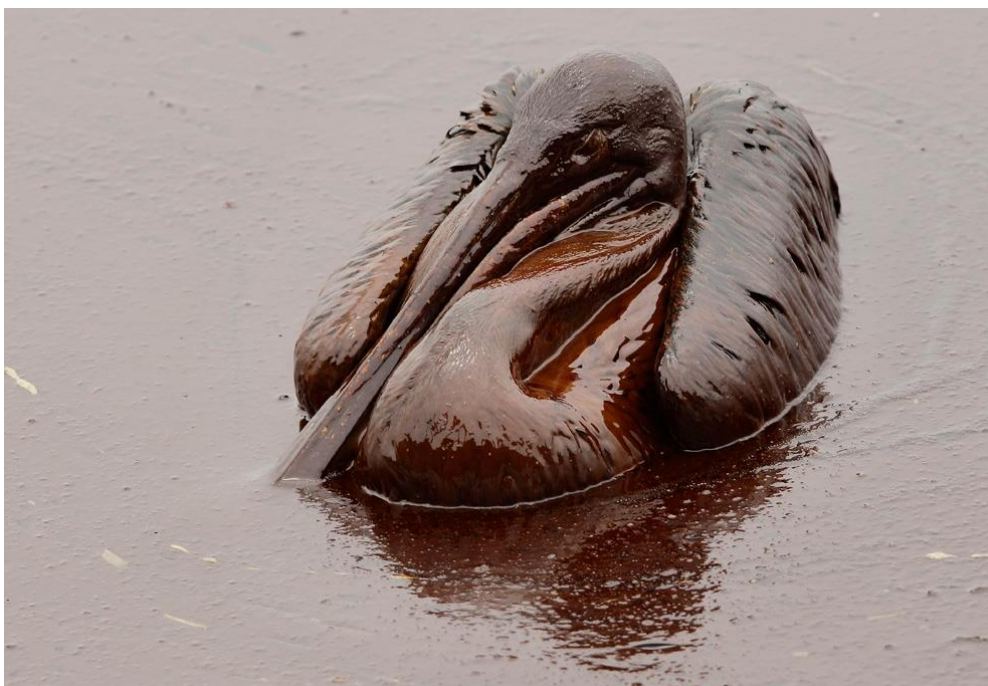
Som nevnt tidligere i 2.1.7 *Metoder for å kontrollere voksavsetning* er sensorer, seismikk, elektriske-, akustiske- og magnetiske metoder alle eksempler på teknologi som brukes for å både lete etter og for å produsere olje og gass. Disse metodene brukes for å få kontroll på

fysiske- og kjemiske forhold i og rundt brønnen både før, under og etter produksjon. For å redusere og forhindre voksdannelse i rørsystemene, anvendes det flere ulike metoder, hvorav bruk av inhibitor er en av dem. Etersom disse kjemikalene ofte inneholder stoffer som er farlige for omgivelsene ved bruk, og spesielt ved utslipp, vil det være ønskelig å redusere bruken av inhibitor. Det økte fokuset på klima og miljø vil også bidra til å redusere bruk av kjemikaler, da det stadig jobbes mot å utvikle annen teknologi som er mer effektiv, billigere og grønnere.

5.5.5 Miljø

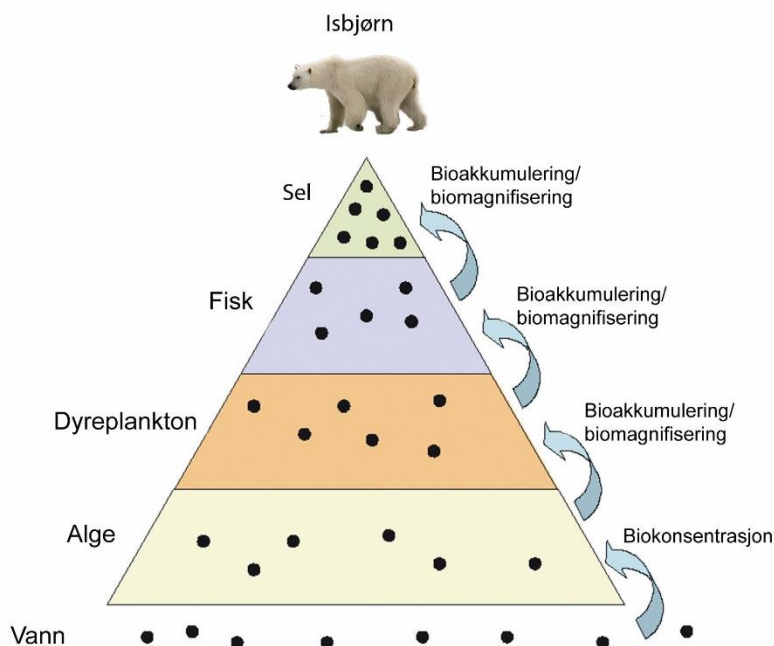
Voksinhibitoren er oljebasert og løses ut i olje. Den er lite løselig i vann, dermed følger den oljen helt til raffineriet etter injeksjon. Skulle det derimot skje en lekkasje av olje under transport eller lagring vil også inhibitoren ende opp i sjøen (gitt at det er offshore). Totalt på verdenshavene blir det transportert 2400 millioner tonn råolje. Det finnes også rene produksjonsrør som går direkte til raffinerier på land. Bare på norsk sokkel er det 8800 km med gassrør, og 1627 km med oljerør [80]. Ulykker kan oppstå, og i denne råoljen er den også innblandet voksinhibitor fra produksjonen. For å forhindre ulykker har FN (forende nasjoner) en egen sjøfartsorganisasjon kalt IMO (International Marine Organization), som sørger for at de fleste oljetankere drives trygt og at de er bygget slik at skulle ulykken oppstå vil oljesølet være mest mulig redusert. Andre tiltak som også blir brukt er at avfallet fra tankrengjøring leveres til mottaksanlegg på land eller blir brent om bord [81].

Faren med utslipp i maritime miljø er at det kan skade livet som er der, enten med fysisk forurensing eller ved forgiftning fra kjemikalier som hører med oljen, blant annet voksinhibitorer. Et dramatisk bilde på risikoen som er involvert i oljeproduksjon for miljøet vises i Figur 49 der en pelikan er avbildet tilgriset av olje dager etter Deepwater Horizon ulykken i Mexicogolfen i april 2010. Denne ulykken førte til at et borehull sto åpent i 87 dager og det er estimert at 4,9 millioner fat med råolje strømmet ut [82]. Oljen som slapp ut var først og fremst en trussel for kvelning av dyr og planter som levde rundt havoverflaten, da olje er lettere enn vann og flyter på overflaten. De giftigste komponentene i råolje (aromatiske forbindelser) fordampes raskt og dermed er det sjeldent med dødelige konsentrasjoner av forgiftninger [81] [83].



Figur 49 Pelikan tilgriset av olje [84]

Kjemikaliene som derimot ikke løses opp i vann, har større langvarige effekter på havmiljøet ved utslipp. Farene med disse kjemikaliene er bioakkumulering, biodegradering og akutt giftighet. Bioakkumulering går ut på at organismer på bunnen i næringskjeden får i seg mer forurensende stoff enn de klarer å kvitte seg med og blir dermed lagret i fettvevet. Når organismene blir spist av rovdyr eller fisk, akkumuleres dette videre opp i næringskjeden og kan ende opp i kroppen på mennesker. Hvis en sel har 4 mg kjemikalie i seg, så vil isbjørnen som spiser selen også få i seg 4 mg stoff. Så spiser isbjørnen en sel til, da har isbjørnen 8 mg stoff i seg. Og slik bygger det seg opp som illustrert nedenfor i Figur 50. Stoffer som tungmetaller og PCB (polyklorerte bifenyl) er spesielt vanskelig å bli kvitt dersom det først har kommet inn i næringskjeden. Biodegradering omhandler prosessen for omdanning av oljekomponenter i det marine miljø. Biodegraderingsraten varierer på strukturen av molekyler og vannløseligheten til stoffet. Går dette for sent ender stoffer ofte i sedimenter på havbunnen, om havbunnen får ligge i ro vil stoffet bli værende der, men det kommer til å være der den dagen havbunnen blir forstyrret. Akutt giftighet er et fellesbegrep for stoffer som dreper organismer ved konsumering, inhalering eller berøring. Gitt at det er økonomisk og praktisk mulig vil det være en stor fordel å forsøke og hindre/unngå utslipp samtidig med å bruke minst mulig farlige stoffer [63] [85] [86].



Figur 50 Bioakkumulering [87]

For å unngå ulykker og skader ved bruk av voksinhibitor krever Arbeidstilsynet at bruken skal følge retningslinjene beskrevet i sikkerhetsdatabladet som følger med produktet fra produsenten. Personer som skal jobbe med disse stoffene må gjennom påkrevd opplæring og dette skal dokumenteres av arbeidsgiver eller andre som har myndighet til det. Før arbeid starter kreves det også en risikovurdering av jobben som skal gjøres. Når arbeidet begynner, skal arbeider bruke nødvendig verneutstyr og risikoer skal reduseres til et fullt forsvarlig nivå. Stoffet skal også lagres og oppbevares på en fullt forsvarlig måte slik at eksplosjoner, branner og helseskader unngås. Alt dette bestemmes av Arbeidstilsynet sin forskrift om utførelse av arbeid, del 2, kapittel 3 arbeid hvor kjemikalier kan utgjøre en fare for arbeidstakers sikkerhet og helse [88].

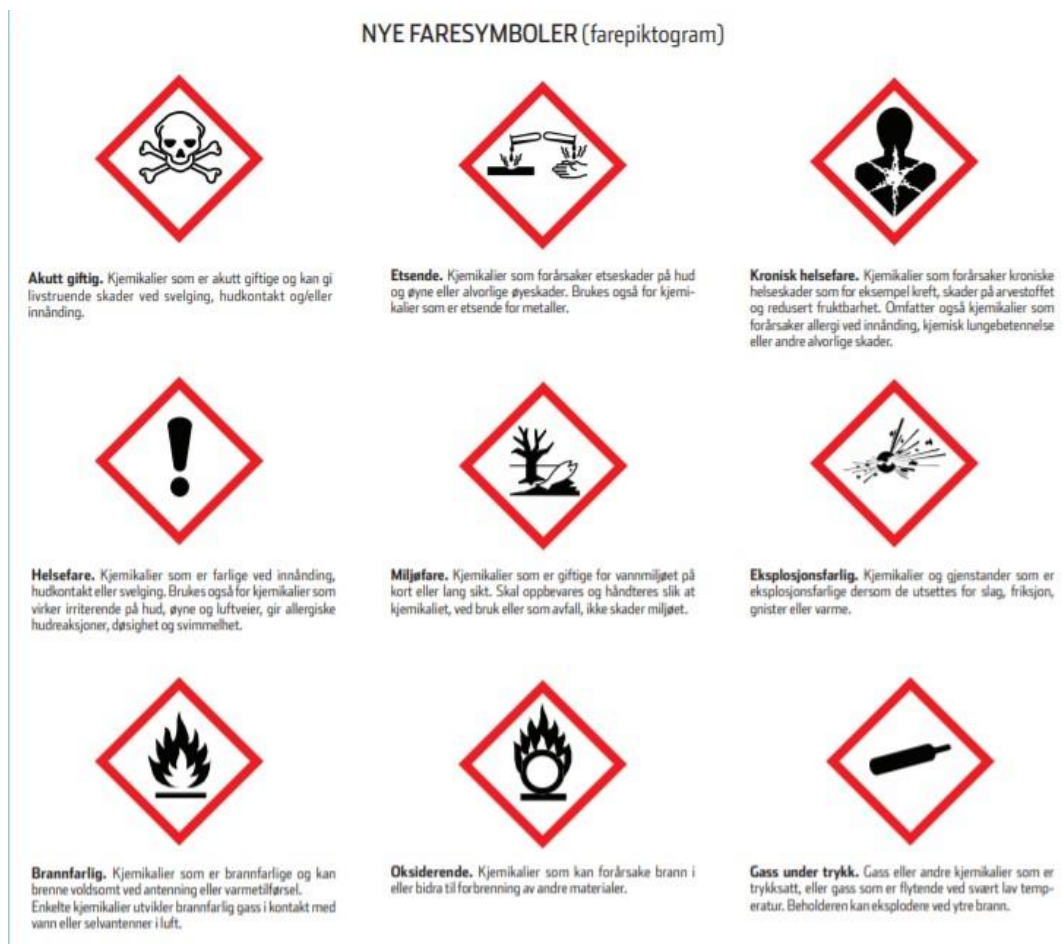
Ingen av inhibitorene som er testet i denne oppgaven er noe mer miljøvennlige enn de som er i bruk i industrien i dag, så operatør oppnår ingen gevinst ved å ta i bruk en av disse.

5.5.6 Lovmessige

For at et kjemikalie kan benyttes offshore i Norge, eller i EU-regionen generelt, må det bli godkjent gjennom EU (Europeisk union) sitt eget reglement. Norsk sokkel bruker EU sitt reglement kalt REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) for godkjenning og CLP (Classification, labelling and packaging regulation) for merking av kjemikalier. REACH er et europeisk regelverk som viser hvilke regler som gjelder for hver sin

type bruksfunksjon. REACH står for registrering, vurdering, godkjenning og begrensning av kjemikalier. Det er et regelverk som er opprettet og i bruk av EU til identifisering og regulering av kjemikalier. For å kunne bruke et kjemikalie i industri, produksjon etc. må operatør/produsent følge dette regelverket. Som miljødirektoratet selv skriver «*Regelverket gjelder for stoffer alene, i blanding og faste produkter og legger ansvar og plikter på virksomheter i hele forsyningskjeden*» [89]. Det vil si at Jotun, som er produsent av inhibitoren som bilr testet, er nødt til å melde inn innhold og egenskapene til Echa (europesk kjemikaliebyrå). Echa er det europeiske kjemikaliebyrået som sammen med REACH har over 22 000 ulike stoffer som kan importeres til- eller produseres i EU/EØS, med en mengde på over 1 tonn per år. Det må meldes inn og godkjennes før produktet kan gå til markedet. For å få et produkt godkjent, skal det også redegjøres hvordan stoffene skal håndteres på en trygg måte, både for helse og miljø. Dette må gjøres av alle stoffer og produkter som importeres inn til EU/EØS på over 1 tonn per år. I enkelte tilfeller gjelder også meldeplikten for stoffer som inngår i faste produkter når stoffet frigjøres fra produktet med hensikt, som for eksempel i medisiner. Blir stoffet REACH godkjent, er stoffet lovlig å bruke til det formålet som stoffet ble godkjent for. Leverandøren av stoffene er også nødt til å vedlegge et sikkerhetsdatablad til kunden som beskriver hva stoffet inneholder, faremomenter, riktig bruk og hvordan en skal deponere stoffet etter bruk [89].

CLP forskriften går på merkingen av stoffet når det skal tas i bruk. Det kan være alt fra bruk av vernebriller, brannfare og sprengningsfare. «*CLP skal sikre at bruken av kjemikalier ikke utgjør en fare for mennesker og miljø*» [90]. Her blir faremomentene klassifisert og gjort rede for med hjelp av merking. I tillegg til å forhindre ulykker og skader, er også hensikten med forskriften å sikre like konkurransevilkår, innovasjon og fri flyt på det indre markedet i EØS/EU. Det er opp til produsenten av stoffet å sikre at klassifiseringen, merkingen og emballasjen følger forskriften. Brudd på dette kan føre til at produktet blir tatt ut av markedet inntil feilen er rettet opp i. All merking skal også meldes inn til Echa. Det er også en produktkontroll lov som plikter produsenter av farlige stoffer å alltid se etter bedre, mer miljøvennlige substitutter. Her er klassifiseringen nyttig da den gir en god oversikt over hvilke stoffer som bør prioriteres å finne en substitutt for. Klassifiseringen rangerer stoffene etter de fysiske farene (som brann og etsning), helsefarene (som kreft og åndedrettsvansker) og miljøfarene ut ifra kriterier oppgitt i CLP. Farene er inndelt i klasser og de farlige egenskapene blir markert med faresymbol, varselord og fare- og sikkerhets-setninger kaldt H- og P-setninger. Eksempel på faresymbol kan ses i Figur 51 [90].



Figur 51 Faresymboler [91]

Fra inhibitor 1's medfølgende sikkerhetsdatablad ser vi at den er REACH godkjent, og er markert i henhold til CLP-forskriften. Stoffets faresymboler viser at inhibitoren er brannfarlig og helsefarlig, i tillegg til kronisk helsefarlig. Inhibitoren er oppløst med en 20 % blanding av virkestoff og 80 % xylene, virkestoffet består av polyester modifisert med langkjedete fettsyrer med karbontall på 18-22 [49].

Inhibitor 2's sitt sikkerhetsdatablad viser at denne inhibitoren er varslet med kronisk helsefare og er markert ut ifra CLP-forskriften. Den er også REACH godkjent. Inhibitoren er oppløst med en blanding på 30 % virkestoff og 70 % white spirit, virkestoffet består av polyester modifisert med langkjedete fettsyrer med karbontall på 18-22 [50].

I tillegg til REACH og CLP, så er et produkt også nødt til å bli registrert og godkjent av HOCNF (harmonized offshore chemicals notification format) for å være lovlig til å tas i bruk offshore i Nord-Øst-Atlanteren. HOCNF er økotoksikologisk dokumentasjon og et initiativ til å harmonisere reguleringen av kjemikalier som brukes offshore i petroleumsindustrien, med mål om å redusere risikoen for alvorlige utslipp og skader på miljøet mest mulig. HOCNF er

hovedregelen for alle kjemikalier brukt offshore, og det er leverandørene, her Jotun, som er ansvarlige for å få et produkt godkjent til bruk offshore. Siden kjemikaliene brukt i voksinhibitorer i industrien i dag normalt er kategorisert som røde eller gule, vil de røde kreve den strengeste godkjenningen og tilsynet, disse er også prioritert til substitusjon, mens de gule har en litt kortere vei til godkjenning. Alt dette følger med §§ 62-66 i aktivitetsforskriften [65] [92] [93].

5.5.7 Bemerkninger

Alt tyder på at det vil være oljeproduksjon i mange år fremover, selv om næringen blir tvunget til å bli mer og mer klimabevisst, gjennom lovpålagte klimakutt og økonomiske klimakvoter, noe som forventes å presse utslippene ned. Dette vil igjen resultere i at det vil være rom for produksjon også i fremtiden, men at gass vil ta over som hovedprodukt. En bedrifts oppgave er å skape verdier, inntekt vil bli vurdert over klimavennlighet, som igjen gjør at det vil være nødvendig med inhibitor ved oljeproduksjon. Faresignalene til bruk av voks-inhibitor sin fremtid, er alle nyvinningene og ideene som blir tatt i bruk rundt om i verden, alt fra ekstern oppvarming til lydbølger. Dette kan på sikt presse ut bruken av kjemiske inhibitorer, for å spare kostnader på klimakvoter, kjemikaliekjøp og lignende. Oppsummert så mener vi at det er et stabilt og trygt marked for voks-inhibitorer siden det vil være produksjon i mange år fremover, og produksjonen er ennå avhengig av voks-inhibitorer. Men det vil trolig også bli tatt i bruk flere teknologiske nyvinninger for å sette et mindre fotavtrykk på miljøet, som i det lange perspektivet trolig vil overta markedsandelene fra voks-inhibitorene. Med de resultatene presentert i denne oppgaven, vil vi anbefale Jotun å ikke gå videre med å få noen av de testede inhibitorene til markedet, men heller utvikle inhibitorer som er grønnere og mer effektive, og som i fremtiden kan bringes til markedet.

Kapittel 6 Konklusjon

Hensikten med denne oppgaven var å studere effekten ved tilsetning av inhibitorene som ble levert av Jotun. Ettersom det var lav usikkerhet i kaldfingertestene som målte mengde avsatt voks, kan resultatene anses å være pålitelige ved denne metoden. Resultatene fra kaldfingertestene kan oppsummeres med at inhibitor 1 ikke gir effekt på mengde avsatt voks, og inhibitor 2 gir liten til ingen effekt på avsatt voks. Reduksjonene som oppsto, kan forklares i usikkerheten på testene og tilsatt toluen.

Ved testene utført på reometeret ble det studert om den avsatte voksens reologi endret seg ved tilsetning av inhibitorene. Usikkerhetsmålingene som ble gjennomført med en mikstur av voks+diesel+toluen gav dessverre en høy usikkerhet i målingene. Samlet usikkerhet på reometermålingene var på 13,96 %. Likevel viste det seg at inhibitor 2 har delvis effekt på voksens storage modulus ved konsentrasjoner på 375 ppm og 500 ppm, hvor noen av målepunktene havner utenfor usikkerhetsgrensen. Høye konsentrasjoner (>750 ppm) av inhibitor 2 resulterer i at alle målepunktene havner under nedre usikkerhetsgrense, og ved å tilsette 750 ppm av inhibitor 2 ble den avsatte voksens storage modulus redusert med 47,5 %. De høyere konsentrasjonene (1500 ppm og 3000 ppm) av inhibitor 2 var ikke gjeldene, da den påførte kraften fra reometeret ikke oppnådde 10 N i de aktuelle målepunktene. Inhibitor 1 hadde ingen effekt på den avsatte voksens storage modulus. Vår anbefaling for å få kunnskap om inhibitor 2 ved høyere konsentrasjoner er å endre litt på metoden, ved å senke temperaturprogrammet i kaldfingertesten og på reometeret til 5°C. Ved å senke temperaturen vil man trolig få mer avsatt voks, og den avsatte voksen vil trolig også være hardere. For å få oppnå pålitelige resultater ved denne metoden må det også utføres usikkerhetsmålinger med 5°C.

Fra gasskromatografianalysen ønsket vi svar på om inhibitorene endret strukturen og oppbygningen i voksen. Her var det kun nevneverdige resultater på inhibitor 2 ved 3000 ppm. Det som var problemet med denne målingen, var at den avsatte voksen var såpass myk at store deler falt av kaldfingeren når vi skulle ta den ut. Og siden vi ikke vet om avsetningen er homogen gjennom hele voksen, så vet vi heller ikke om prøven som ble tatt ut til GC-målingen var representativ for den avsatte voksen ved 3000 ppm. Ingen andre konsentrasjoner eller inhibitorer gav resultater.

Oppsummert er vår konklusjon at inhibitor 1 ikke virker. Den gir ikke reduksjon i avsatt voks, den gjør ikke voksen mykere, og den gjør heller ikke noe med karbonlengdene i den avsatte voksen. Inhibitor 2 har noe effekt, ettersom den gir lavere storage modulus ved høye

konsentrasjoner. Den gir ikke reduksjon i avsatt voks, men den ser ut til å ha en liten effekt på karbonlengdene i den avsatte voksen ved veldig høye inhibitor konsentrasjoner. Det var selvfølgelig ønskelig at det skulle observeres mer effekt i inhibitorene som ble testet, men resultatene taler for seg selv.

At kjemikaliene som ble levert av Jotun vil kunne kutte kostnader eller gjøre industrien mer miljøvennlige er lite trolig. Ut fra hva vi observerer i sikkerhetsdatatabladet, er de testede inhibitorene ikke noe spesielt mer miljøvennlige enn de som allerede er i bruk i industrien. Inhibitor 1 virker ikke, og vil dermed aldri være konkurransedyktig. Inhibitor 2 kan være konkurransedyktig om det er en markant stor prisforskjell på denne inhibitoren og andre inhibitorer som er i bruk. Denne prisforskjellen må i så fall dekke den reduserte effekten i avsatt voks og dekke den store konsentrasjonsforskjellen som må til for å oppnå den mykende effekten. Alt i alt så vurderes dette som to produkter som ikke vil være konkurransedyktige i markedet.

Referanser

- [1] K. Paraffin, «Wax Problems In Production Of Oil And Gas,» khavaranparaffin.com, 13 April 2017. [Internett]. Available: <https://www.khavaranparaffin.com/articles/161-wax-problems-in-production-of-oil-and-gas.html>. [Funnet 4 April 2021].
- [2] A. Sousa, H. Matos og L. Guerreiro, «SpringerLink,» 21 Januar 2019. [Internett]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-019-0609-x>. [Funnet 21 Januar 2021].
- [3] A.-T. Mohammed, «onepetro.org,» 14 Mars 2011. [Internett]. Available: <https://onepetro.org/SPEYPTS/proceedings/11YPTS/All-11YPTS/SPE-155412-MS/150900>. [Funnet 2 Februar 2021].
- [4] M. M. El-Dalatony, B.-H. Jeon, E.-S. Salama, M. Eraky, W. B. Kim, J. Wang og T. Ahn, «www.mdpi.com,» 9 Januar 2019. [Internett]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/6/967/htm>. [Funnet 28 Januar 2021].
- [5] Store Norske Leksikon, «Parafinvoks,» Store Norske Leksikon, Mars 2021. [Internett]. Available: <https://snl.no/parafinvoks>. [Funnet 23 Mars 2021].
- [6] Petrowiki.spe.org, «Wax problems in production,» Petrowiki, Mars 2021. [Internett]. Available: https://petrowiki.spe.org/Wax_problems_in_production. [Funnet 3 Mars 2021].
- [7] Petrowiki.spe.org, «Wax precipitation,» Petrowiki, April 2021. [Internett]. Available: petrowiki.spe.org/wax_precipitation#cite_note-r1-1. [Funnet 5 April 2021].
- [8] A. Hammami og M. Raines, «Paraffin Deposition From Crude Oils: Comparison of Laboratory Results With Field Data,» *SPE Journal*, vol. 4, nr. 1, 1999.
- [9] Sciencedirect, «Heterogenous Nucleation,» Sciencedirect, [Internett]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/heterogeneous-nucleation>. [Funnet 29 April 2021].
- [10] A. Acharya, «The Study of Nucleation Dynamics of Silver Nanoparticles,» August 2015. [Internett]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Barrier-energy-needed-for-heterogeneous-nucleation-is-reduced-as-compared-to_fig1_310458611. [Funnet 29 August 2021].
- [11] D. Sarkar, S. T. Arrington, R. J. Powell, I. D. Robb og B. L. Todd, «Google Patents,» 9 September 2006. [Internett]. Available: <https://patents.google.com/patent/US7624743B2/en>. [Funnet 15 Januar 2021].
- [12] M. A. Kielland, Production chemicals for the oil and gas industry, Boca Raton: CRC Press, 2014.

- [13] P. A. Bern, V. R. Withers og R. J. Cairns, «Wax Depositions In Crude Oil Pipelines,» i *European Offshore Petroleum Conference & Exhibition*, London, 1980.
- [14] Institutt for biovitenskap, «Universitetet i Oslo,» Universitetet i Oslo, 4 Februar 2011. [Internett]. Available: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/d/diffusjon.html>. [Funnet 11 Mai 2021].
- [15] C. V. D. Geest, V. C. B. Guersoni, D. Merino-Garcia og A. C. Bannwart, «Wax Deposition Experiment with Highly Paraffinic Crude Oil in Laminar Single-Phase Flow Unpredictable by Molecular Diffusion Mechanism,» *Energy Fuels*, vol. 32, nr. 3, pp. 3406-3419, 2018.
- [16] E. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward 3rd og R. Aris, «Barrier membranes,» *Journal of Membrane Science*, vol. 38, nr. 2, pp. 161-174, 1988.
- [17] Store Norske Leksikon, «snl.no/kinematisk_visokositet,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: https://snl.no/kinematisk_visokositet. [Funnet 5 April 2021].
- [18] Store Norske Leksikon, «ikke newtonisk væske,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: https://snl.no/ikke-newtonsk_v%C3%A6ske. [Funnet 3 April 2021].
- [19] J. Hammer, «The four components required for the insulation of piping,» GLT products, 3 Mars 2016. [Internett]. Available: <https://blog.gltproducts.com/blog/the-value-of-mineral-wool-in-fabricated-pipe-insulation-0-0-0-0-0>. [Funnet 29 Mars 2021].
- [20] A. Cowie, «Collaboration increases pipelay technology development,» *Offshore magazine*, 24 Februar 2020. [Internett]. Available: <https://www.offshore-mag.com/business-briefs/equipment-engineering/article/14168448/collaboration-increases-pipelay-technology-development>. [Funnet 29 Mars 2021].
- [21] Pigging Products & Services Association, «About Pigs,» Pigging Products & Services Association, [Internett]. Available: <https://www.ppsa-online.com/about-pigs.php>. [Funnet 28 April 2021].
- [22] R. Tao og H. Tang, «Reducing viscosity of parraffin base crude oil with electric field for oil production and transportation,» *Fuel*, vol. 118, pp. 69-72, 2014.
- [23] A. Tripathy, G. Nath og R. Paikaray, «Effect of ultrasonication in treatment of crude oil,» *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, pp. 914-919, 19 November 2018.
- [24] M. Abdurrahman, F. Ferizal, U. Husna og L. Pangaribuan, «Possibility of Wax Control Techniques in Indonesian Oil Fields,» Universitas Islam Riau, Pekanbaru, 2018.
- [25] J. L. Gonçalves og e. al, «Study of the Factors Responsible for the Rheology Change of a Brazilian Crude Oil under Magnetic Fields,» *Energy Fuels*, p. 3537–3543, 13 Juni 2011.

- [26] Store Norske Leksikon, «Synergist,» Store Norske Leksikon, 26 Mai 2020. [Internett]. Available: <https://sml.snl.no/synergist>. [Funnet 29 April 2021].
- [27] Depositphotos, «Depositphotos,» Depositphotos, 5 Juni 2019. [Internett]. Available: <https://depositphotos.com/273395208/stock-illustration-ethylene-vinyl-acetate-eva-it.html>. [Funnet 3 Mai 2021].
- [28] Infineum, «Components & Pour Point Depressants,» Infineum, 2021. [Internett]. Available: <https://www.infineum.com/en-gb/products/components-pour-point-depressants/>. [Funnet 11 Mai 2021].
- [29] Store Norske Leksikon, «snl.no/reologi,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: <https://snl.no/reologi>. [Funnet 2 April 2021].
- [30] Store Norske Leksikon, «snl.no/viskositet,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: <https://snl.no/viskositet>. [Funnet 2 April 2021].
- [31] Det matematiske-naturvitenskapelige fakultet, «Dynamisk viskositet,» Universitetet i Oslo, 11 Februar 2019. [Internett]. Available: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/d/dynamisk.html>. [Funnet 5 April 2021].
- [32] D. V. A. Bussell, «Stress and Rubber Band analogy,» Wordpress.com, 30 September 2013. [Internett]. Available: <https://drcynthiasimpson.com/2013/09/30/the-stress-and-rubber-band-analogy/>. [Funnet 5 April 2021].
- [33] Store Norske Leksikon, «Elastisitet,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: https://snl.no/elastisitet_-_fysikk. [Funnet 5 April 2021].
- [34] Meccanica, «Materialegenskaper,» Meccanica.no, [Internett]. Available: <http://meccanica.no/fasthet/materialer.htm>. [Funnet 5 April 2021].
- [35] Store Norske Leksikon, «Viskoelastisitet,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: <https://snl.no/viskoelastisitet>. [Funnet 5 April 2021].
- [36] Store Norske Leksikon, «Flyt - kjemi,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: https://snl.no/flyt_-_kjemi. [Funnet 13 April 2021].
- [37] Store Norske Leksikon, «Skjærspenning,» Store Norske Leksikon, April 2021. [Internett]. Available: <https://snl.no/skj%C3%A6rspenning>. [Funnet 13 April 2021].
- [38] Engineersedge.com, «Shear Stress Equations and Applications,» Engineersedge.com, 2021. [Internett]. Available: https://www.engineersedge.com/material_science/shear-stress.htm. [Funnet 13 April 2021].
- [39] Glossary Oilfield, «Shear rate,» Schlumberger, 2021. [Internett]. Available: https://glossary.oilfield.slb.com/Terms/s/shear_rate.aspx. [Funnet 13 April 2021].

- [40] Anton Paar, «Basics of rheology,» Anton Paar, [Internett]. Available: <https://wiki.anton-paar.com/cn-cn/basics-of-rheology/>. [Funnet 20 April 2021].
- [41] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook* 3rd edition, Hannover: Vincentz, 2013.
- [42] Rheology Testing Services, «Amplitude sweep,» Rheology Testing Services, [Internett]. Available: <https://www.rheologytestingservices.com/amplitude-sweep>. [Funnet 15 April 2021].
- [43] Anton Paar, «Amplitude sweep,» Anton Paar, [Internett]. Available: <https://wiki.anton-paar.com/en/amplitude-sweeps/>. [Funnet 16 April 2021].
- [44] DifferenceBetween.com, «Difference Between Gas Solid Chromatography and Gas Liquid Chromatography,» DifferenceBetween.com, 19 April 2018. [Internett]. Available: <https://www.differencebetween.com/difference-between-gas-solid-chromatography-and-gas-liquid-chromatography/>. [Funnet 14 Mai 2021].
- [45] Store Norske Leksikon, «Store Norske Leksikon - Kromatografi,» 22 Desember 2020. [Internett]. Available: <https://snl.no/kromatografi>. [Funnet 1 Mars 2021].
- [46] S. Corraera, A. Fasano, L. Fusi og M. Primicerio, «Modelling wax diffusion in crude oils: The cold finger device,» *Applied Mathematical Modelling*, vol. 31, nr. 10, pp. 2286-2298, October 2007.
- [47] T. Greibrokk, J. Karlsen og K. E. Rasmussen, *Kromatografi*, Oslo: Universitetsforlaget, 1984.
- [48] Sasol, «Sasol Germany,» Juli 2016. [Internett]. Available: http://www.sasolgermany.de/fileadmin/sasolwax_documents/Product_Information_Sheet_PW-MW.pdf. [Funnet 12 Februar 2021].
- [49] Jotun, «Sikkerhetsdatablad Lab. Batch 12006,» Jotun, Sandefjord, 2020.
- [50] Jotun, «Sikkerhetsdatablad for stoffet ALKYD TX 64-70 D,» Jotun, Sandefjord, 2019.
- [51] S. Stian og H. Nerhus, «Paraffinvoks - Bestemmelse av metode for reologisk analyse og effekt ved tilsetning av inhibitor.,» Universitetet i Stavanger, Stavanger, 2018.
- [52] estudie.no, «PESTEL-analyse,» [Internett]. Available: <https://estudie.no/pestel-analyse/>. [Funnet 11 Februar 2021].
- [53] Energi og klima, «energiogklima.no,» Energi og Klima, 8 Januar 2020. [Internett]. Available: <https://energiogklima.no/klimavakten/fossilavhengigheten/>. [Funnet 4 Mars 2021].
- [54] Trading Economics, «no.tradingeconomics.com,» Trading Economics, Desember 2020. [Internett]. Available: <https://no.tradingeconomics.com/country-list/crude-oil-production>. [Funnet 4 Mars 2021].

- [55] e24.no, «Norges klimamål er mange. Her er seks viktige punkter for å henge med,» e24.no, 8 Januar 2021. [Internett]. Available: <https://e24.no/norsk-oekonomi/i/41bgLR/norges-klimamaal-er-mange-her-er-seks-viktige-punkter-for-aa-henge-med>. [Funnet 2 Juni 2021].
- [56] NTB nyheter, «Nederlandsk domstol pålegger Shell å kutte i utslipp,» Vårt Land, 26 Mai 2021. [Internett]. Available: <https://www.vl.no/nyheter/2021/05/26/nederlandsk-domstol-palegger-shell-a-kutte-utslipp/>. [Funnet 11 Juni 2021].
- [57] Miljødirektoratet, «Faktaark M-104|2014,» Miljødirektoratet, Oslo, 2014.
- [58] Petoro, «Årsrapport for SDØE og Petoro 2012,» Petoro, 2012. [Internett]. Available: <https://www.petoro.no/petoro-aarsrapport/2012/hms/miljo/utslipp-til-kjemikalier>. [Funnet 4 Mars 2021].
- [59] Norsk Petroleum, «norskpetroleum.no/miljo-og-teknologi,» Norsk Petroleum, [Internett]. Available: <https://www.norskpetroleum.no/miljo-og-teknologi/utslipp-til-sjo/>. [Funnet 5 Mars 2021].
- [60] Norske Utslipp, «norskeutslipp.no,» Miljødirektoratet, [Internett]. Available: <https://www.norskeutslipp.no/no/Petroleumsvirksomhet-til-havs/?SectorID=700>. [Funnet 4 Mars 2021].
- [61] Barents Watch, «barentswatch.no,» Barents Watch, 13 Desember 2012. [Internett]. Available: <https://www.barentswatch.no/artikler/Utslipp-fra-oljevirkomheten/>. [Funnet 4 Mars 2021].
- [62] Petroleumstilsynet, «§ 60 Utslipp av produsert vann,» Petroleumstilsynet, 1 Januar 2021. [Internett]. Available: <https://www.ptil.no/regelverk/alle-forskrifter/aktivetsforskriften/XI/60/>. [Funnet 4 Mars 2021].
- [63] Miljødirektoratet, «Miljøstatus utslipp av kjemikalier fra olje og gass,» Miljødirektoratet, 2020. [Internett]. Available: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/hav-og-kyst/olje-og-gass/utslipp-til-sjo-fra-olje-og-gass/utslipp-av-kjemikalier-fra-olje-og-gass/>. [Funnet 10 Mars 2021].
- [64] Miljødirektoratet, «§ 66 Bruk og utslipp av kjemikalier,» Miljødirektoratet, [Internett]. Available: <https://www.ptil.no/regelverk/alle-forskrifter/aktivetsforskriften/XI/66/?expandGuideline=true&hideParagraph=true>. [Funnet 5 Mars 2021].
- [65] Helse- og omsorgsdepartementet, Klima- og miljødepartementet, Arbeids- og sosialdepartementet, «Forskrift om utføring av aktiviteter i petroleumsvirksomheten (aktivetsforskriften),» [Internett]. Available: https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2010-04-29-613/KAPITTEL_11#KAPITTEL_11. [Funnet 8 Mars 2021].
- [66] Miljødirektoratet, «miljodirektoratet.no/offshorekjemikalier,» Miljødirektoratet, [Internett]. Available:

- <https://www.miljodirektoratet.no/ansvarsomrader/forurensning/petroleum/regulering-petroleum/offshorekjemikalier-svar/>. [Funnet 8 Mars 2021].
- [67] Norsk Petroleum, «norskpetroleum.no/statlig_organisering_av_petroleumsvirksomheten,» Norsk Petroleum, [Internett]. Available: https://www.norskpetroleum.no/13_statlig_organisering_av_petroleumsvirksomheten_n_23022016/. [Funnet 5 Mars 2021].
- [68] Norsk Industri, «norskindustri.no,» Norsk Industri, 19 November 2020. [Internett]. Available: <https://www.norskindustri.no/dette-jobber-vi-med/okonomi/aktuelt/solid-okning-i-anslagene-for-investeringene-pa-norsk-sokkel-i-2021/>. [Funnet 5 Mars 2021].
- [69] Mordor Intelligence, «Pour Point Depressants Market - Growth, Trends, Covid-19 Impact and forcast (2021-2026),» Mordor Intelligence, 2020. [Internett]. Available: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/pour-point-depressants-market>. [Funnet 5 Mars 2021].
- [70] K. Ahuja og K. Mamtani, «Pour Point Depressants Market Size By Product,» Global Market Insights, Delaware, 2019.
- [71] Store Norske Leksikon, «Oligopol,» Store Norske Leksikon, 20 Februar 2018. [Internett]. Available: <https://snl.no/oligopol>. [Funnet 8 Mars 2021].
- [72] Naturvernforbundet, «Derfor må olja bli liggende,» Naturvernforbundet, 23 Januar 2019. [Internett]. Available: <https://naturvernforbundet.no/lofoten-vesteralen-og-senja/category1467.html>. [Funnet 5 Mai 2021].
- [73] K. Giæver, «På tide med ny debatt om olje- og gassvirksomhet utenfor Lofoten, Vesterålen og Senja,» *Stavanger Aftenblad Debatt*, 10 September 2020.
- [74] Investorjunkie, «How to start with little money,» Investorjunkie, Mars 2021. [Internett]. Available: <https://investorjunkie.com/investing/how-to-start-with-little-money/>. [Funnet 8 Mars 2021].
- [75] 123RF, «dollar-tower,» 123RF, [Internett]. Available: https://www.123rf.com/photo_14376969_dollar-tower.html. [Funnet 8 Mars 2021].
- [76] Youmatter, «Climate change meaning definition causes and consequences,» Youmatter, [Internett]. Available: <https://youmatter.world/en/definition/climate-change-meaning-definition-causes-and-consequences/>. [Funnet 8 Mars 2021].
- [77] I. Ringdal og R. G. B, «Helhetlig forvaltningsplan for Nordsjøen og Skagerrak,» Faggruppen for Nordsjøen og Skagerrak, Oslo, 2012.
- [78] Store Norske Leksikon, «Sosiokulturelle forhold og næringsutvikling,» Store Norske Leksikon, Mars 2021. [Internett]. Available: https://snl.no/sosiokulturelle_forhold_og_n%C3%A6ringsutvikling. [Funnet 5 Mars 2021].

- [79] Norsk Petroleum, «Norsk petroleumshistorie på 5 minutter,» Norsk Petroleum, 7 Oktober 2020. [Internett]. Available: <https://www.norskpetroleum.no/rammeverk/rammevilkarpetroleumshistorie/>. [Funnet 13 April 2021].
- [80] Norsk Petroleum, «norskpetroleum.no/rortransportssystemet,» Norsk Petroleum, [Internett]. Available: <https://www.norskpetroleum.no/produksjon-og-eksport/rortransportssystemet/>. [Funnet 11 Mars 2021].
- [81] Sjøfartsdirektoratet, «Utslipp til sjø,» Sjøfartsdirektoratet, [Internett]. Available: https://www.sdir.no/sjofart/fartoy/miljo/forebygging-av-forurensning-fra-skip/utslipp-til-sjo/#Olje_og_oljeholdige_blandinger. [Funnet 11 Mars 2021].
- [82] R. Pallardy, «Deepwater Horizon oil spill,» Britannica, November 2020. [Internett]. Available: <https://www.britannica.com/event/Deepwater-Horizon-oil-spill>. [Funnet 10 Mars 2021].
- [83] Statens forurensningstilsyn, «Skadevirkning av akutte oljesøl,» SFT, Oslo, 1993.
- [84] The Big Picture, «archive.boston.com,» The Big Picture, 3 Juni 2010. [Internett]. Available: http://archive.boston.com/bigpicture/2010/06/caught_in_the_oil.html. [Funnet 10 Mars 2021].
- [85] Polarpedia.eu, «Bioakkumulering,» Polarpedia.eu, [Internett]. Available: <https://polarpedia.eu/nn/bioakkumulering/>. [Funnet 10 Mars 2021].
- [86] L. P. Myhre, G. Henriksen, G. Kjeilen-Eilertsen, A. Skadsheim og Ø. F. Tvedten, «RKU Nordsjøen - Konsekvenser av regulære utslipp til sjø,» International Research Institute of Stavanger, Stavanger, 2006.
- [87] Norsk Polarinstitutt, «En usynlig fiende,» Norsk Polarinstitutt, 12 Oktober 2020. [Internett]. Available: <https://www.npolar.no/nyhet/en-usynlig-fiende/>. [Funnet 11 Mars 2021].
- [88] Arbeidstilsynet, «Forskrift om utførelse av arbeid,» Arbeidstilsynet, [Internett]. Available: <https://www.arbeidstilsynet.no/regelverk/forskrifter/forskrift-om-utforelse-av-arbeid/2/3/3-7/>. [Funnet 11 Mars 2021].
- [89] Miljødirektoratet, «miljodirektoratet.no/reach,» Miljødirektoratet, [Internett]. Available: <https://www.miljodirektoratet.no/ansvarsomrader/kjemikalier/regelverk/reach/>. [Funnet 16 Februar 2021].
- [90] Miljødirektoratet, «miljodirektoratet.no/clp,» [Internett]. Available: <https://www.miljodirektoratet.no/ansvarsomrader/kjemikalier/regelverk/clp/>. [Funnet 17 Februar 2021].

- [91] Miljødirektoratet, «www.miljodirektoratet.no,» [Internett]. Available: <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/m232/m232.pdf>. [Funnet 18 Februar 2021].
- [92] Fuchs Lubricants Norway, «www.fuchs.com,» Fuchs Lubricants Norway, [Internett]. Available: <https://www.fuchs.com/no/no/produkter/produktprogram/offshore-og-marine/hocnf/>. [Funnet 18 Februar 2021].
- [93] KIWA, «www.kiwa.com/no,» KIWA, [Internett]. Available: https://www.kiwa.com/no/no/tjenester/hocnf-miljodokumentasjon-for-kjemikalier/?gclid=Cj0KCQiAvbiBBhD-ARIsAGM48bwaC6MKIyNHnzOI9lSEq2ZegWV8YJSirAaDRdj79x36NCN4JD39lYaAiThEALw_wcB. [Funnet 18 Februar 2021].
- [94] ScienceCompany, «How To Calculate A Dilution,» ScienceCompany, [Internett]. Available: <https://www.sciencecompany.com/How-To-Calculate-A-Dilution.aspx>. [Funnet 6 April 2021].

Appendix

Vedlegg 1

Prosedyre for tilsetning av voks

1. Bruk en kniv til å skrape av voks av voksplate Sasolwax 58.
2. Finhakk den avskrapte voksen.
3. Bruk en kost og rengjør målevekten før bruk.
4. Skru vekten på og nullstill vekten
5. Mål vekten på målebegeret uten voks i og noter vekten
6. Nullstill målevekten med tomt målebeger på seg
7. Tilsett 35 g med finhakked voks i målebegeret
8. Tilsett voksen til testcellen.
9. Mål og noter vekten på målebegeret etter voksen er tilsatt testcellen.

Vedlegg 2

Prosedyre for tillaging av inhibitor

1. For kalkulasjoner av mengde inhibitor og toluen brukes formlene som er vist under.
2. Sett erlenmeyerkolbe på 100 ml på analysevekt
3. Nullstill vekten
4. Tilsett ønsket mengde inhibitor til kolben
5. Tilsett toluen i kolben til ønsket totalvekt oppnås.

Formel for hvor mye inhibitor som trengs til ønsket konsentrasjon:

$$C_1 = \frac{C_2 * V_2}{V_1}$$

Formel 20 Konsentrasjonsberegning [94]

Der

C_1 = konsentrasjon av inhibitorløsningen

V_1 = tilsatt mengde inhibitorløsning = 10 ml

C_2 = ønsket konsentrasjon av inhibitor i mikstur

V_2 = volum av mikstur = 710 ml

Vedlegg 3

Prosedyre for måling av avsatt voks på kaldfinger test/test med avsetningsplate.

1. Vask og tørk testcelle, kaldfinger, magnet og slikkepott med vann og fettløsende vaskemiddel.
2. Installer testcelle og sjekk at gjennomstrømslangene til testcellen er korrekt tilkoblet.
3. Mål vekten av prøvebeholder med kork og merkelapp, noter dette.
4. Mål opp 700 ml diesel og hell det i testcellen.
5. Tilsett oppmålt voks i testcellen.
6. Tilsett 10 ml løsning av ønsket styrke på inhibitoren.
7. Legg magneten oppi testcellen og skru på rotasjonshastigheten på den til 300 rpm.
8. Juster høyden på kaldfingeren til nederste ring på kaldfingeren akkurat tar borti miksturen av diesel, voks og inhibitor/ til nedre kant av hvit ring tar borti miksturen av diesel, voks og inhibitor.
9. Fest kaldfingeren/avsetningsplaten til toppen av testcellen med å feste og stramme slangeklemmen som omslutter og tetter toppen av testcellen.
10. Koble til gjennomstrømslangene til kaldfingeren/avsetningsplaten og sjekk at disse er korrekt tilkoblet.
11. Skru på vannbadene.
12. Sett vannbadet tilhørende annulus gjennomstrømning til 35 grader.
13. Start temperaturprogrammet beskrevet under i Vedlegg 4 på vannbadene tilhørende kaldfinger/avsetningsplaten gjennomstrømningen.
14. Mål vekten på veieskip og slikkepott, noter dette.
15. Klargjør prøvebeholder, slikkepott og veieskip til temperaturprogrammet er ferdig.
16. Når temperaturprogrammet er ferdig, løsne slangeklemmen som låser kaldfingeren/avsetningsplaten til testcellen og løft opp kaldfingeren/avsetningsplaten. Pass på å holde kaldfingeren over veieskipet slik at dersom noe voks renner av, blir den fanget opp i veieskipet. Bring så avsetningsplaten til reometeret.
17. Bruk slikkepotten til å skrape av all voks som er avsatt på kaldfingeren oppi prøvebeholderet og skru på korken.
18. Vei slikkepotten etter bruk og noter dette. Regn ut forskjellen i vekt på før og etter avskrapning.
19. Vei veieskipet om noe falt oppi det. Regn ut forskjellen i vekt på før og etter avskrapning.
20. Vei prøvebeholderet med kork på. Regn ut forskjellen i vekt på før og etter avskrapning.

21. Summer vektene fra resultatene fra veieskipet, slikkepotten og prøvebegeret. Dette er mengde avsatt voks på kaldfingertesten.
22. Skru av vannbadene.
23. Noter om det var noe som bemerket seg ved denne målingen.

Vedlegg 4

Temperaturprogrammer

Temperaturprogrammene som ble brukt til alle målinger av avsatt voks til måleplate og kaldfingertest.

Annulus temperatur:

Fase	Tid	Temperatur	Beskrivelse
1	Hele testen	35°C	Fast temperatur

Tabell 7 Annulus temperaturprogram

Kaldfinger temperatur:

Fase	Tid	Temperatur	Beskrivelse
1	5 min	Til 60°C	Oppvarming
2	Minimum 2 timer	60°C	Temperatur for å smelte voks
3	6 timer	60°C til 10°C	Nedkjøling
4	2 timer	10°C	Temperatur til avsetting av voks

Tabell 8 Kaldfinger og avsetningsplate temperaturprogram

Vedlegg 5

Prosedyre for prøvepreparering til GC analyse.

1. Finn frem begrene med avskrappt voks som ønskes analysert på GC.
2. Gjør klart prøveglass som rommer 15 ml til hver måling.
3. Klargjør analysevekten og nullstill denne.
4. Mål vekten av prøveglass uten kork, noter vekten og nullstill igjen vekten med prøveglasset.
5. Varm opp prøvebeger med voks til flytende voksmasse for å sikre en homogen løsning før uttak.
6. Pipetter ut prøve og vei inn 1 wt% av voksen – noter prøvevekt.
7. Tilsett så toluen til du oppnår ønsket totalvekt på prøveglass uten kork – noter igjen vekt.
8. Sett kork på prøveglasset og bland sammen til all voks er løst opp.
9. Merk prøveglasset
10. Overfør ca. 2 ml av oppløst voksblanding til prøveglass som passer til GC autosampler, bruk klemmetangen til å klemme fast korken på glasset.
11. Husk å merke glasset.

Vedlegg 6

Prosedyre for GC analyse av voksprøver

GC skal på forhånd være klargjort av ansvarlig ingeniør. Riktig kolonne er montert og kondisjonert, og metoden er utviklet og tilpasset prøvene som skal analyseres.

1. Sjekk at det er nok gass på gassflaskene som skal brukes: helium, syntetisk luft og hydrogen.
2. Åpne opp flaskene med syntetisk luft og hydrogen (helium flasken skal være åpen).
3. Last inn **Voks 2021** metoden på PC som hører til GC.
4. Når FID detektoren har nådd temperaturen som er satt i metoden vil denne tennes automatisk. Det høres et «buff» når detektoren tennes. Sjekk med en blank metallgjenstand for å se om flammen er tent -> den blanke overflaten vil dugge.
5. Lag en kjørefil over prøvene som skal analyseres ved å klikke på **Sequence** -> **Edit Sequence Table**. Registrer prøve navn, metode, navn på resultatfil og plassering i autosamplerkarusellen.
6. Sett prøvene i autosamplerkarusellen. VIKTIG at prøvene settes i riktig lokasjon!
7. Sjekk at det er nok vaskeløsning (toluen og aceton) i autosampleren.
8. Sjekk at autosamplersprøyten er uskadd.
9. Når alt er klart startes GC ved å trykke på **Run Sequence** under **Edit Sequence Table**.
10. Når alle prøvene er analysert og GC'en ikke skal brukes mer så skal en hvilemetode/standby metode lastes inn - **Hvilemetode Voks2021** - slik at alle temperatursoner settes ned og gassgjennomstrømmingen reduseres.
11. Husk å stenge gassflaskene for syntetisk luft og hydrogen (detektorgass brukes ikke i hvilemetoden/standby metoden).

Vedlegg 7

Prosedyre for klargjøring av reometer

1. Ta av beskyttelsesplatene på begge sider av reometeret.
2. Koble til riktig moteringsplate på reometeret slik at avsetningsplaten enkelt kan festes til denne platen.
3. Sjekk at moteringsplatens tilhørende slanger er riktig tilkoblet
4. Koble kjølehetten til reometeret, sjekk at den røde slangen er koblet riktig på venstre side av reometeret.
5. Sjekk at det er trykk i systemet til reometeret.
6. Sett på beskyttelsesplatene på begge sidene av reometeret.
7. Skru på reometeret og begge vannbadene.
8. Sjekk at vannivået er tilstrekkelig i begge vannbadene.
9. Sjekk av «vannmølle-hjulet» roterer med klokken i blank slange bak på venstre side av reometeret.
10. Start programmet «Rheoplus» på PC tilhørende reometeret, og last inn «amplitude sweeps».
11. Bruk et vater og sjekk at moteringsplaten ligger i vater. Bruk beina på reometeret til å justere dette om det trengs.
12. Trykk «initialize» i programmet amplitude sweeps.
13. Sjekk at programmet er innstilt på «WAX 2», som inneholder innstillingene som skal brukes i målingene.
14. Koble på måleplaten «PP50». Den er korrekt montert når de markerte strekene er på linje.
15. Sett temperatur til 10°C.
16. Plasser nullpunktsbrikken på platen.
17. Trekk kjølehetten ned over PP50, slik at denne også når en temperatur på 10°C.
18. Vent til systemet når 10°C og trykk «set zero gap».
19. Skriv inn 120 i ruten som tilhører «lift position» og trykk «lift position». Reometeret løfter nå måleplaten til 12 cm over zero gap.
20. Reometeret er nå klar til måling av voks.

*Nullpunktsbrikke = metallsylinder med samme høyde som avsetningsplate.

Vedlegg 8

Prosedyre for utførelse av amplitude sweep målinger

1. Sett i gang stoppeklokke når temperaturprogrammet er ferdig for avsetningsplaten.
2. Koble fra gjennomstrømslangene.
3. Ta avsetningsplaten og snu den uten at det oppstår kontakt med veggene i testcellen.
4. Frakt avsetningsplaten til reometeret. Hold i hvit ring på kaldfingeren for å unngå at mye varmeoverføring.
5. Skru fri avsetningsplaten når stoppeklokken viser 4:15
6. Tørk av eventuelt søl fra kantene av avsetningsplaten. Unngå kontakt med voksen.
7. Når klokken viser 5:00, monter avsetningsplaten på monteringsplaten til reometeret og skru den fast med hjelp av unbrakonøkkelen.
8. Skriv inn 12 millimeter på «lift position» og trykk på «lift position».
9. Når reometeret er ferdig senket, trykk «start».
10. Gi målingen et filnavn og trykk «start test now».
11. Reometeret bruker nå 25 minutt på å gjennomføre målingen.
12. Etter endt måling, skriv inn 120 millimeter på «lift position» og trykk. Dette hever måleplaten tilbake til 12 cm.
13. Ta av måleplaten PP50 og vask denne. Unngå kontakt mellom vann og toppen av måleplaten, dette vil resultere i problemer.
14. Demonter platene fra reometeret og vask grundig. Bruk destillert vann.
15. Tørk av eventuelt søl fra voksen på kjølehetten.
16. Skru av reometeret og vannbadene.
17. Ta av rød slange bak på venstre side av reometeret.

Vedlegg 9

Usikkerhetsdata til GC-glassbeger

Navn på prøve	Oppveid prøve	Totalvekt	Vektprosent
3000 ppm inhib 1 + voks + diesel	0,130	13,004	1,000 %
Ren inhibitor 1 + voks + diesel	0,114	11,415	1,000 %
3000 ppm inhibitor 2 + voks + diesel	0,126	12,595	1,000 %
1500 ppm inhibitor 2 + voks + diesel	0,115	11,511	0,999 %
750 ppm inhibitor 2 + voks + diesel	0,120	12,010	0,999 %
500 ppm inhib 2 + voks + diesel	0,122	12,243	0,999 %
375 ppm inhibitor 2 + voks + diesel	0,122	12,213	0,999 %
187,5 ppm inhib 2 + voks + diesel	0,121	12,099	1,000 %
Diesel + voks + toulén	0,117	11,711	0,999 %
2015 diesel + voks	0,117	11,707	0,999 %
Voks + diesel	0,109	10,912	0,999 %
Ren toluen	0,120	12,000	1,000 %
Usmeltet voks + toluen	0,075	7,458	1,002 %
Usikkerhet i vektprosent			0,081 %

Tabell 9 Usikkerhetsdata til GC-glassbeger

Vedlegg 10

Resultater fra kaldfingertest

Inhibitor 1:

Vekt tomt målebeger før	Tilsatt voks	Tomt målebeger etter	Faktisk mengde voks tilsatt	Styrke inhibitor (ppm)	Tomt prøvebeger med kork og lapp før	Prøvebeger med avsatt voks	Slikkepott før	Slikkepott etter avskraping	Avsatt voks
51,177	35,001	51,178	35,002	3 000	10,165	18,545	71,012	71,026	8,394
51,178	35,002	51,179	35,001	3 000	10,191	18,83	71,004	71,016	8,651
51,178	34,004	51,176	35,006	1 000 000	10,214	18,76	71,015	71,029	8,56

Tabell 10 Kaldfingertest med inhibitor 1

Inhibitor 2:

Måling	Vekt tomt målebeger før	Tilsatt voks	Tomt målebeger etter	Faktisk mengde voks tilsatt	Styrke inhibitor (ppm)	Tomt prøvebeger med kork og lapp før
1	51,187	35,000	51,180	35,007	3000	10,220
2	51,178	17,500	51,200	17,522	3000	10,212
3	51,200	35,000	51,196	35,004	1500	10,173
4	51,185	35,002	51,193	34,994	750	10,157
5	51,194	34,996	51,182	35,008	375	10,250
6	51,185	34,998	51,178	35,005	3000	10,197
7	51,181	34,996	51,185	35,000	187,5	10,194
	Prøvebeger med avsatt voks	Slikkepott før	Slikkepott etter avskraping	Veieskip før	Veieskip etter	Avsatt voks
1	#	70,975	71,053	2,592	8,605	6,091*
2	11,456	70,981	71,013	2,590	ikke i bruk	1,244**
3	18,414	70,986	18,414	2,552	ikke i bruk	8,277
4	18,534	70,980	70,997	2,554	ikke i bruk	8,394
5	18,426	70,987	71,026	ikke i bruk	ikke i bruk	8,215
6	13,576	70,987	71,012	5,184	5,940	4,160**
7	18,457	70,991	71,004	2,498	ikke i bruk	8,276

Tabell 11 Kaldfingertest med inhibitor 2

* Mistet del av avsatt voks grunnet mykhet på avsatt voks

** Ugyldig forsøk da avsatt voks rant av kaldfinger

Vedlegg 11

Data for tilsatt mengde voks til reometer

Måling	Vekt tomt målebeger før (g)	Tilsatt voks (g)	Tomt målebeger etter (g)	Faktisk mengde voks tilsatt (g)
voks + diesel til 1	51,185	34,995	51,182	34,998
voks + diesel til 2	51,179	35,001	51,181	34,998
voks + diesel til 3	51,183	35,004	51,187	35,000
voks + diesel til 4	51,19	34,997	51,192	34,995
voks + diesel til 5	51,194	34,999	51,231	35,038
voks + diesel til 6	51,227	34,997	51,187	35,037
voks + diesel til 7 13. april	51,197	35,001	51,192	35,006
voks + diesel + toluen 1 14. april	51,192	35,005	51,190	35,007
voks + diesel + 1500 ppm inhib 2 15. april	51,183	34,998	51,182	34,999
voks + diesel + 750 ppm inhib 2 16. april	51,184	34,997	51,19	34,991
voks + diesel + toluen 2 22. april	51,195	35,002	51,194	35,003
voks + diesel + toluen 3 27. april	51,182	35,000	51,178	35,004
voks + diesel + toluen 4 28. april	51,173	35,001	51,187	34,987
voks + diesel + toluen 5 29. april	51,184	34,996	51,183	34,997
voks + diesel 375 ppm inhib 2 30. april	51,179	35,000	51,184	34,995
voks + diesel 187,5 inhib 2 5. mai	51,212	34,998	51,203	35,007
voks + diesel 100 % inhib 1 4. mai	51,200	35,003	51,209	34,994
voks + diesel + 500 ppm inhib 2 6. mai prøve 1	51,202	35,000	51,216	34,986
voks + diesel + 500 ppm inhib 2 2. juni prøve 2	51,198	35,002	51,202	34,998

Tabell 12 Tilsatt mengde voks til reometer

Vedlegg 12

Resultater fra reometeret

Måling	Målepunkt 7 (Pa)	Målepunkt 8 (Pa)	Målepunkt 9 (Pa)	Målepunkt 10 (Pa)
Diesel + voks måling 3	259000	254000	259000	238000
Diesel + voks måling 4	259000	254000	259000	238000
Diesel + voks måling 5 13. april	247000	239000	246000	246000
Diesel + voks+toluen måling 1 14. april	245000	184000	207000	198000
Diesel + voks+toluen måling 2, 22. april	267000	221000	251000	242000
Diesel + voks+toluen måling 3, 27. april	222000	236000	229000	239000
Diesel + voks+toluen måling 4, 28. april	194000	201000	216000	203000
Diesel + voks+toluen måling 5, 29. april	264000	274000	284000	281000
Diesel + voks+1500 ppm inhib 2 måling 1, 15. april (oppnådde ikke 10 newton)	13100	12900	13000	12900
Diesel + voks+750 ppm inhib 2 måling 1, 16. april	101000	120000	111000	110000
Diesel + voks+500 ppm inhib 2, 6. mai, prøve 1	228000	221000	214000	229000
Diesel + voks+375 inhib 2, 30. april	185000	218000	183000	188000
Diesel + voks+187,5 ppm inhib 2, 5. mai	253000	242000	242000	251000
Diesel + voks+100 % inhib 1, 4. mai	219000	215000	219000	222000
Diesel + voks+500 ppm inhib 2, 2. juni, prøve 2	176000	197000	188000	187750

Tabell 13 Resultater fra reometeret

Vedlegg 13

Resultater fra gasskromotograf

Karbontall	3000 ppm inh.1 (%)	Blank m/toluen (%)	Blank (%)	3000 ppm inh.2 (%)	1500 ppm inh.2 (%)
22	26,12	28,52	28,57	17,97	26,13
23	34,88	35,33	35,63	21,80	34,59
24	54,68	54,29	55,24	36,17	53,57
25	75,19	74,60	74,76	52,21	73,94
26	88,43	89,44	89,37	68,66	87,30
27	100,00	100,00	100,00	88,88	100,00
28	92,54	94,44	92,98	93,79	93,84
29	91,52	92,89	91,12	100,00	92,23
30	82,49	82,88	80,50	91,46	82,23
31	75,31	75,38	72,95	81,48	75,01
32	65,41	62,87	60,29	65,82	63,69
33	56,64	55,71	53,42	54,89	54,81
34	48,21	46,88	45,11	43,87	46,64
35	44,67	42,70	41,35	37,91	43,20
36	38,38	36,18	34,85	31,65	36,45
37	39,76	35,49	34,15	30,69	37,82
38	33,80	31,82	30,05	26,60	32,37
39	27,96	26,04	24,68	21,88	26,89
40	26,56	23,47	26,43	19,94	25,30
41	20,24	18,72	16,99	14,24	19,69
42	19,08	17,26	15,44	12,84	18,15
43	13,44	12,07	10,99	9,34	13,24
44	10,83	9,48	8,25	7,54	10,30
45	8,43	6,97	6,16	6,58	7,82
46	6,02	5,14	4,79	5,01	5,86
47	4,37	3,59	3,14	2,80	4,13
48	4,45	2,98	2,77	3,62	4,39
49	2,77	2,03	1,68	1,59	2,51
50	2,29	1,91	1,52	1,96	2,19
51	2,14	1,68	1,54	2,35	2,19
Karbontall	750 ppm inh.2 (%)	500 ppm inh.2 (%)	375 ppm inh.2 (%)	185.5 ppm inh.2 (%)	
22	27,03	30,06	27,81	27,70	
23	35,75	42,92	35,09	33,58	
24	54,65	55,93	53,99	53,25	
25	74,69	75,44	73,79	74,10	
26	88,11	89,84	88,73	87,53	
27	100,00	100,00	100,00	100,00	
28	92,98	91,79	94,61	94,22	
29	91,45	88,92	93,03	92,56	

30	81,95	78,34	84,02	83,46
31	74,74	71,98	78,02	76,64
32	64,30	60,53	65,09	67,04
33	55,73	54,44	59,10	58,04
34	46,31	47,47	49,77	49,37
35	42,61	44,11	46,42	46,38
36	37,06	39,25	39,48	39,36
37	36,97	39,68	39,38	40,28
38	32,44	34,79	35,52	35,73
39	27,12	27,89	28,99	29,37
40	24,28	24,68	25,07	26,28
41	19,13	19,01	20,24	21,19
42	17,69	17,21	17,81	19,91
43	13,38	12,02	13,43	14,65
44	9,99	9,17	10,27	10,80
45	7,81	6,35	7,79	8,28
46	5,71	4,88	5,71	6,14
47	4,09	3,28	4,00	4,23
48	3,61	2,61	3,08	4,00
49	2,16	1,99	2,23	2,29
50	1,64	1,87	2,17	2,46
51	1,86	1,86	1,51	1,97

Tabell 14 Data fra GC