



Høgskulen  
på Vestlandet

# Bacheloroppgave

Effekten av vokshemmer på råolje

Effect of wax inhibitor on crude oil

**Preben Søvik Krydsby**

Bachelor i ingeniørfag, kjemi

Fakultet for ingeniør- og naturvitenskap/Institutt for sikkerhet, kjemi- og bioingeniørfag/Kjemiingeniør/Studieretning prosessteknologi

**Innleveringsdato 28.05.21**

Jeg bekrefter at arbeidet er selvstendig utarbeidet, og at referanser/kildehenvisninger til alle

kilder som er brukt i arbeidet er oppgitt, jf. Forskrift om studium og eksamen ved Høgskulen på Vestlandet, § 10.

## Forord

Bacheloroppgaven *Effekten av vokshemmer på råolje* er en ekstern oppgave tildelt av Schlumberger Production Chemistry for vårsemesteret 2021. Bachelorprosjektet er en avsluttende prosjektoppgave til ingeniørutdanningen ved Høgskolen på Vestlandet. Oppgaven består av 20 studiepoeng som innbefatter eksperimentelt arbeid, vitenskapelig metode, samt det å ta del i realistiske ingeniørproblem.

Denne oppgaven er ikke skrevet av en gruppe, men av en enkelt student. Studenten har valgt fordypning i prosess teknologi i sitt siste studieår. Oppgaven retter seg ikke direkte mot prosess teknologi i den forstand, men den bakenforliggende problemstillingen i oppgaven er prosess relatert.

Gjennomføringen av eksperimentelt arbeid ble utført i Schlumberger sitt laboratorium på Sandsli i Bergen kommune. Intern veileder ved Høgskolen på Vestlandet er Førsteamanuensis Kari Grete Nordli Børve. Ekstern veileder fra Schlumberger Production Chemistry er senior prosjekt leder Simon Våge.

Vil rette en stor takke intern veileder som har bidratt langt mer enn hva en kunne forvente. Vil også takke ekstern veileder for god hjelp, og gode diskusjoner som har bidratt til at studenten har økt sin kunnskap innenfor produksjonskjemi.

Bjørnafjorden 28.06.21

---

Preben Søvik Krydsby

## Sammendrag

Schlumberger Production Chemistry ønsket å kartlegge effekten nyutviklede vokshemmere hadde på råolje innhentet fra felt på norsk- og dansk sektor. Målet med bacheloroppgaven var å teste vokshemmerne tilsatt råolje, og forhåpentlig finne en eller flere vokshemmer-produkt som reduserer dannelsen av voks.

De utleverte vokshemmerne bestod av polymerer, kombpolymerer og dendrimerer, men oppgaven har ikke sammenlignet vokshemmer kjemi mot hverandre. Det har i oppgaven vært sett på problemstillingen med voksavsetninger knyttet til produksjon fra havbunnsinstallasjoner. For at produktene skal kunne bli benyttet i et kaldt miljø har det vært fokus på at vokshemmer-produktene var kjemiskstabile ved havbunnstemperaturer.

Det har blitt sett på mekanismene bak voksdannelse og voksavsetting, samt på vokshemmer kjemien som er tilgjengelig i markedet i dag.

Totalt 16 vokshemmere ble testet der en sammenlignet effekten de ulike vokshemmerne hadde på råoljen. Effekten ble målt opp mot en blankprøve og målt opp mot hverandre når en analyserte for viskositet på rheometeret og voksavsetninger i en *wax flow loop*, samt prøvens *pour point* og *wax appearance temperature*.

Resultatene fra forsøkene viste at det var flere vokshemmere som kan ha en effekt når det gjelder å redusere voksutfordringene som oljeindustrien står overfor.

**Nøkkelord:** Vokshemmer, Voksavsetninger, WAT, havbunnsinjeksjon, dendrimer.

## Abstract

Schlumberger Production Chemistry wanted to examine recently developed wax inhibitors, their effect on North Sea crude oil. The objective of the study was to analyze the effect of the wax inhibitors on waxy crude oil. It would also be beneficial if one or more of the wax inhibitors did reduce the wax potential.

A challenge in offshore oil production is wax deposits in subsea flowlines. A focus area of this study was on the ability of the wax inhibitors to remain chemical stable when facing subsea temperatures.

The wax inhibitors examined in this project included polymers, comb-polymers and dendrimers. In total sixteen wax inhibitors were tested. The effect of the different wax inhibitors on waxy crude oil was measured by analyzing the doped oil in a rheometer instrument and in a wax flow loop. In addition, the effect the inhibitors on the crude oil pour point was analyzed.

The results showed that several wax inhibitors had promising effect on mitigating wax deposition in laboratory experiments.

**Keywords:** Wax inhibitors, Wax deposition, WAT, Subsea injection , dendrimer.

# Innholdsfortegnelse

|   |    |
|---|----|
| Forord.....   | 2  |
| Sammendrag.....                                     | 3  |
| Abstract.....                                       | 4  |
| Ordliste.....                                       | 7  |
| 1. Introduksjon.....                                | 8  |
| 2. Teori.....                                       | 11 |
| 2.1 Kjemisk sammensetting av råolje.....            | 11 |
| 2.2 Parafinvoks.....                                | 12 |
| 2.2.1 Wax appearance temperature.....               | 12 |
| 2.2.2 Pour point.....                               | 13 |
| 2.3 Mekanismer for voksavsetning.....               | 14 |
| 2.3.1 Molekylær diffusjon.....                      | 14 |
| 2.3.2 Bulkutfelling og overmetning.....             | 15 |
| 2.3.3 Vokstyper.....                                | 16 |
| 2.4 Vokshemmere.....                                | 17 |
| 2.4.1 Etylen polymerer og kopolymerer.....          | 18 |
| 2.4.2 Kombpolymerer.....                            | 19 |
| 2.4.3 Dendrimerer.....                              | 19 |
| 2.4.4 Surfaktanter.....                             | 20 |
| 2.5 Miljøklassifisering.....                        | 21 |
| 2.6 Metode for injeksjon.....                       | 21 |
| 3. Material og metode.....                          | 23 |
| 3.1 Instrument og fremgangsmåte.....                | 23 |
| 3.1.1 Wax flow loop.....                            | 23 |
| 3.1.2 Pour point.....                               | 25 |
| 3.1.3 Rheometer.....                                | 26 |
| 3.1.4 <i>Cross polarized microscopy (CPM)</i> ..... | 27 |
| 3.1.5 Statisk stabilitetstest.....                  | 28 |
| 3.2 Utstyr og kjemikalier.....                      | 29 |
| 3.3 Analyseoversikt.....                            | 30 |
| 3.3.1 V-3307.....                                   | 30 |
| 3.3.2 V-4425.....                                   | 31 |
| 3.3.3 V-7017.....                                   | 31 |
| 4. Resultat.....                                    | 32 |

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 4.1 CPM.....                          | 32 |
| 4.2 Pour Point.....                   | 32 |
| 4.3 Viskositet .....                  | 34 |
| 4.4 Wax flow loop.....                | 38 |
| 4.5 Stabilitetstest.....              | 43 |
| 5. Diskusjon .....                    | 44 |
| 5.1 Stabilitetstest.....              | 44 |
| 5.2 Pour Point.....                   | 44 |
| 5.2 Viskositet og wax flow loop ..... | 45 |
| 6. Konklusjon.....                    | 49 |
| Referanseliste .....                  | 50 |

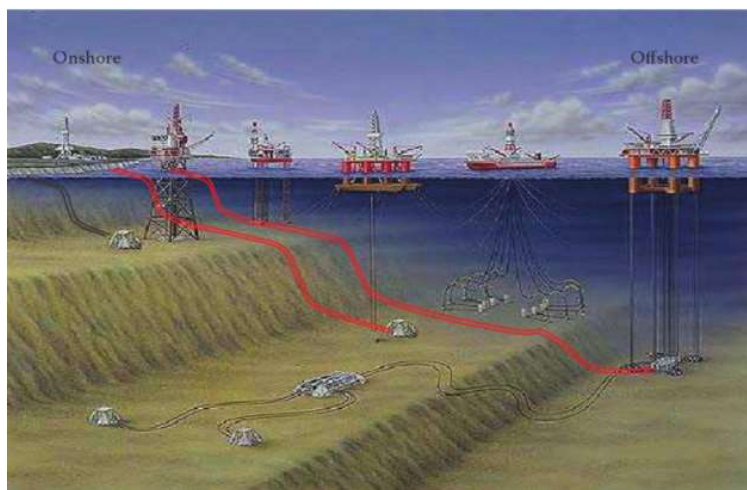
## Ordliste

|     |                                       |
|-----|---------------------------------------|
| WAT | Wax apperance temperatur              |
| WDT | Wax disapperance temperatur           |
| CPM | Cross polarized microcopy             |
| EVA | Etylen vinyl acetat                   |
| VA  | Vinyl acetat                          |
| PA  | Poly-akrylsyre                        |
| PMA | Poly-metakrylat                       |
| MAC | Maleinsyreanhydrid kopolymer          |
| dP  | Differential Pressure                 |
| cP  | Centipose                             |
| PPD | Pour Point Depressant                 |
| PAH | Polysykliske aromatiske hydrokarboner |

## 1. Introduksjon

Bacheloroppgaven er på oppdrag fra Schlumberger som er et internasjonalt oljeserviceselskap som leverer tjenester innenfor leteboring, brønnintervensjoner og produksjon. Selskapet er inndelt i divisjoner etter hvordan selskapet passer i markedet. Schlumberger Production Chemistry er en av divisjonene og har kontorer og laboratoriet lokalisert på Sandsli utenfor Bergen, hvor utvikling og oppfølging av produksjonskjemikalier til olje- og gasselskaper i Europa styres fra.

Olje og kondensat som blir produsert fra reservoaret består av organiske komponenter som alkaner (paraffiner), naftener, resiner, asfaltener og aromater. Når olje og gass produseres opp fra reservoaret med et trykk på opptil 500 bar og en temperatur på 70-150°C er parafinvoksen løst opp i oljen. Det er først når olje produseres ut av reservoaret og inn i brønnen og deretter videre i rørledningen at utfordringen med voks oppstår (1). Voksdannelse er temperaturavhengig, det gjør at løseligheten til voksen reduseres i takt med den synkende temperaturen, og det gjør at vokskrystalliseringen oppstår først når temperaturen kommer under *wax appearance temperatur (WAT)*. WAT er den temperaturen olje og kondensatet har når den første vokskrystallen blir dannet, og ligger normalt mellom 25-40°C (2).



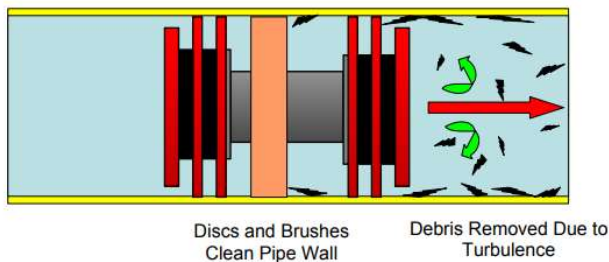
Figur 1 Installasjonsoversikt. Figur hentet fra referanse (3)

Grunnet økende etterspørsel etter olje og gass og den teknologiske utviklingen er det nå mulig å utvinne olje fra felt på dypere vann enn tidligere og med større avstander fra eksisterende infrastruktur. Feltene på dypt vann består av en havbunnsramme med brønner og kan være lokalisert flere kilometer fra produksjonsplattformen (4). Når olje fra havbunnsinstallasjonene skal transporteres fra brønnene til plattformen blir rørledningen på havbunnen og oljen som



strømmer i røret utsatt for temperaturer ned mot 4°C. Varmetapet til omgivelsene begynner når oljen strømmer ut av brønnen og inn i rørledningen. Der synker temperaturen og trykket i takt med avstanden fra brønnehodet. Dess lengre rørledninger desto større potensial er det for voks i røret siden varmetapet til omgivelsene blir større. Varmetapet fra oljen til havet via rørledningen fører til at oljen inni røret kan komme under WAT (5). Hvis oljen kommer under WAT oppstår det utfelling av vokspartikler i oljen som fører til at voksen starter å krystallisere seg som kan resultere i økt viskositet og/eller voksavsetninger på rørveggen. Voks i rørledningen fører til at gjennomstrømningsraten i rørlinjen blir redusert, og i verste tilfelle fører voksen til at røret blir fullstendig pluggert igjen. Oljeselskapene får økte drift og vedlikeholds kostander og i noen tilfeller redusert produksjon som konsekvens av voks (6).

For å gjenopprette strømningsraten utføres det jevnlig vedlikehold av rørledningen. Det finnes flere metoder for å fjerne voksavsetninger, deriblant kan det pumpes igjennom en plugg som skraper voksavsetninger fra rørveggen. Operasjonen med å pumpe igjennom en mekaniskplugg er presentert i figur 2, og blir på fagspråket kalt *pigging* (7). Alternativet for rørledninger som ikke tillater *pigging* er å utføre en termokjemisk behandling. Et eksempel er Bijupira feltet i Brasil hvor en økte eksportkapasiteten ved hjelp av termokjemisk behandling av rørledningen ved å utnytte varmen som oppstår i en eksoterm reaksjon til å smelte voksavsetninger i rørledningen som hadde ført til redusert produksjon (8).



Figur 2 Prinsippskisse av pigging av rørledning figur hentet fra referanse (7)

Voksavsetninger i rørledningene påfører oljeselskapene store utgifter knyttet til vedlikeholdsoperasjonene (9) og det mest kostnadseffektive er å gjøre preventive tiltak som kan redusere utfordringene. Et preventivt tiltak er å tilsette vokshemmer eller *pour point depressant (PPD)* i væskestrømmen. tiltakene kan dermed redusere viskositeten, stivningspunktet (*pour point*), samt avsetninger på rørledningen. Disse tiltakene kan bidra til å redusere behovet for vedlikeholdsoperasjoner som f.eks. *pigging* (10).

Vokshemmer og PPD kan deles inn i tre grupper; polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), Surfaktanter eller polymerer. PAH er organiske forbindelser bestående av to eller flere benzenringer (11). Vokshemmere av PAH vil felle ut i voksen og deretter bryte bindingene mellom vokskrystallene og hindre videre vekst (12). Siden PAH er svært kreftfremkallende er det lite benyttet som vokshemmer. Surfaktanter er overflateaktive forbindelser som adsorberer i grenseflaten mellom stoff med ulik polaritet (12). Vokshemmer av polymerer består av en ikke-polar eller en polar ende eller kjede som kan krystallisere seg i lag med vokskrystaller, som hindrer videre vekst av vokskrystaller. Figur 13 side 18 viser polymer vokshemmer. Den polare kjeden kan bryte bindinger eller bidra til sterisk hindring som hindrer at det dannes et strukturnettverk av vokskrystaller (12).

Utfordringene med voks øker med tiden etter som at oljeselskapene går mer over til havbunnsinstallasjoner tilknyttet i eksisterende infrastruktur. Det gjør at oljen i større grad må transporteres i rørledninger på havbunnen (8). For å løse utfordringene med voksavsetninger i rørledninger, utvikles det nye og effektive vokshemmere som kan håndtere utfordringene som oppstår når det produseres fra havbunnsinstallasjoner. I tidligere studier har en laget modeller for å kalkulere når voks avsettes i rørledninger (15) og studier hvor en måler effekten til vokshemmer på olje fra ulike installasjoner (10)

Målet til gruppen og oppdragsgiver Schlumberger er finne en eller flere vokshemmere som kan kvalifiseres for havbunnsinjeksjon, og der effekten av vokshemmerne er gode nok til å kunne gå inn i porteføljen av produkter som kan være med å bidra til å redusere voks i rørledninger. Et delmål vil også være om det kan finnes et produkt som er mer miljøvennlig og samtidig like effektivt produkt enn det som er tilgjengelig i dag.

## 2. Teori

### 2.1 Kjemisk sammensetting av råolje

Den kjemiske sammensetningen av råolje er bygget på fem grunnstoff, der det viktigste er karbon etterfulgt av hydrogen, oksygen, nitrogen og svovel, (C, H, O, N og S). I tillegg kan det forekomme vanadium og nikkel som sporelementer i metallorganiske forbindelser (11).

Forbindelser med karbon og hydrogen kalles hydrokarboner. Masseprosent av råolje er karboninnholdet ca. 83 – 87 % mens hydrogen innholdet ligger mellom 11 og 14 %. Når man legger karbon og hydrogeninnholdet sammen og regner de som hydrokarboner er masseprosent% andelen hydrokarboner i råolje et sted mellom 95-99% (11, 16).

#### Sammensetning og egenskaper for råolje fra i ulike regioner

Verdiene oppgitt i tabell 2.1.1 er gjennomsnittverdier, så individuelle tall gjelder for spesifikke felt innenfor sitt geografiske område. Verdiene viser hvor store geografiske forskjeller det er på oljer ifra ulike steder på kloden.

Tabell 2.1.1 – Råolje fraksjoner fra ulike kontinenter. Hentet fra <https://snl.no/r%C3%A5olje>

|                     | Enhet  | Nord-Afrika | Nordsjøen | Midtøsten | Nord-Amerika | Sør-Amerika |
|---------------------|--------|-------------|-----------|-----------|--------------|-------------|
| Tetthet ved 15°C    | Kg/l   | 0,801       | 0,842     | 0,839     | 0,890        | 1,000       |
| Svovelinhold        | Vekt-% | 0,1         | 0,3       | 2,5       | 1,0          | 5,5         |
| Viskositet ved 38°C | cP     | 1,4         | 4,5       | 9,6       | 13,4         | 19400       |
| Pour Point          | °C     | -51         | 0         | -24       | 0            | 15          |
| Voks                | Vekt-% | 3           | 9         | 6         | 7            | 2           |

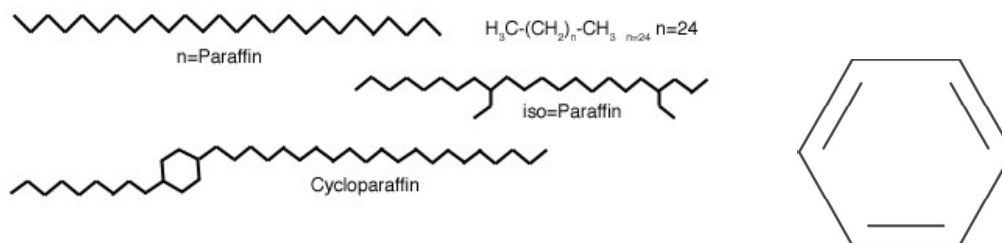
Hydrokarboner er klassifisert inn i tre hovedgrupper:

**Alkaner (parafiner).** Alkaner er rette eller forgrenede molekyler (iso-alkaner) som har den kjemiske formelen  $C_nH_{2n+2}$  som f.eks. butan og iso-butan ( $C_4H_{10}$ ). Alkaner og iso-alkaner er kjemisk stabile og inneholder karbonatomer fra  $C_1$  og opp til  $C_{78}$ . For antall karbon  $< 5$  er parafinene i gasstilstand ved standardbetingelser. Alkaner større eller likt pentan ( $C_5H_{12}$ ) til pentadekan ( $C_{15}H_{32}$ ) er flytende form ved standardbetingelser. Parafiner  $> n=15$  blir gradert som viskøs veske til fast voks.

**Naftener (sykloalkaner).** Naftener er sykliske alkaner uten dobbeltbindinger i ringstrukturen og er kjemisk stabile. Naftener består i hovedsak av syklopentaner og sykloheksane.

**Aromater.** Disse komponentene har ringstruktur og inneholder dobbeltbindinger og er kjemisk aktive og innehar den kjemiske formelen  $C_nH_{2n-6}$ . Aromat bestanden i råolje er i underkant av 10%. Den enkleste og mest utbredte av aromaterne er benzen ( $C_6H_6$ ) (16).

Figur 3 viser strukturformler av n-alkaner, iso-alkaner og benzen.



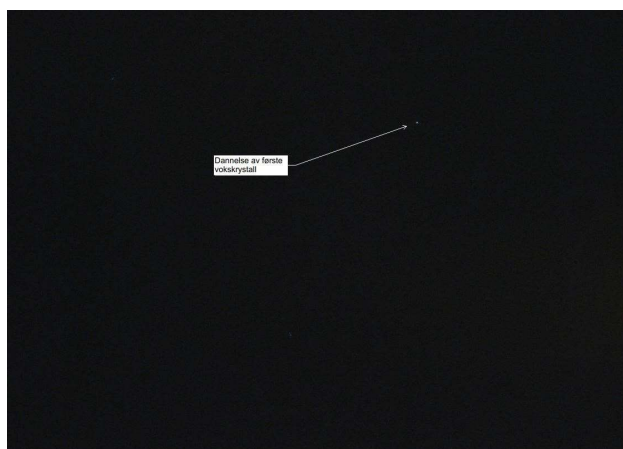
Figur 3 n-alkaner, iso-alkaner, sykloalkaner og Benzen (<https://snl.no/benzen>)

## 2.2 Parafinvoks

Majoriteten av olje og kondensat som produseres i verden inneholder voks. Sammensetningen til voksen avhenger av hvilken olje eller kondensat som produseres, og kan variere fra brønn til brønn og fra felt til felt. Parafinvoks består i hovedsak av langkjedede alkaner ( $C_{15} - C_{78}$ ) men kan også bestå av isoalkaner og sykloalkaner. (12, 17).

### 2.2.1 Wax appearance temperature

Begrepet *Wax appearance temperature* (WAT) er benyttet i petroleumsindustrien og forteller oss hvilken temperatur oljen eller kondensatet har når den første vokskrystallen blir synlig i et kryss-polarisert mikroskop (CPM) (9). Analyse av olje eller kondensat under driftsbetingelser krever avansert utstyr for prøvetaking og analyse. Av den grunn blir WAT-analysen gjennomført på olje som er utsatt for atmosfærisk trykk og romtemperatur. Grunnet analysemetoden vil det derfor være en usikkerhet knyttet til analyseresultatet, men det er likevel denne analysemetoden som ligger til grunn for de fleste av beregninger gjort i oljeindustrien (18). Det er trolig at krystalliseringen oppstår før en klarer å observere det siden det kan skje utenfor rekkevidden til mikroskopet. Den reelle WAT temperaturen kan derfor være høyere enn det som blir oppgitt i analysen siden den kun forteller oss når den første krystallen blir synlig for instrumentet. Figur 4 og 5 viser et utklipp fra en WAT-analyse utført på et CPM-instrument.



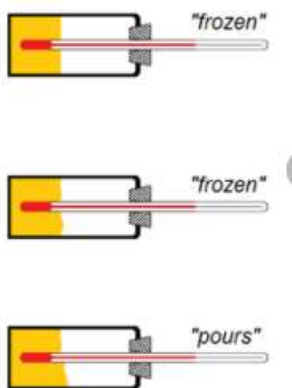
Figur 4 Illustrere når den første vokskrystallen blir synlig



Figur 5 Illustrere vokskrystaller sett i mikroskop

### 2.2.2 Pour point

*Pour point* beskriver ved hvilken temperatur en olje har når den mister strømningsegenskaper sine og den slutter å oppføre seg som en væske. Oljen går deretter over til å være geleaktig (19). Et høyt *pour point* i vokssammenheng oppstår pga. utfelling av vokskrystaller forårsaket av at temperaturen er kommet under WAT for den flytende oljen (20). Etter hvert som utfelling av voks øker går oljen gradvis over fra en flytende væske til en viskøs gele. Når voksutfellingen er så stor at oljen ikke lengre kan oppfattes som rennende har temperaturen har nådd helningspunktet (*pour point*). Helningspunktet bestemmes ut ifra ASTM D-97 metoden presentert i figur 6 beskriver hvordan oljen oppfører seg når oljeprøven er i et prøveglass som holdes i en horisontalposisjon i fem sekunder uten å renne (21). Temperaturen funnet i analysen blir definert som væskens *pour point*. (18).

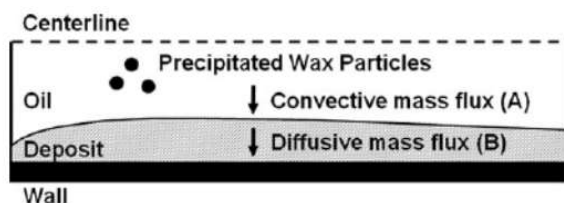


Figur 6 Beskrivelse av ASTM D-97metoden. [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-setup-of-i-the-standardized-pour-point-test-equipment-which-requires-50-mL\\_fig3\\_322370735](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-setup-of-i-the-standardized-pour-point-test-equipment-which-requires-50-mL_fig3_322370735)

Pour point kan bestemmes fra en manuell analysemetode eller instrumentelt som blir beskrevet i kapittel 3.1.2

## 2.3 Mekanismer for voksavsetning

Flere studier beskriver mulige mekanismer for avsetning av voks i oljerørledninger (1). Hovedteorien bak voksavsetninger er at det skjer en molekylær diffusjon som en funksjon av temperaturendringer (3). I tillegg er også Brownian diffusjon, skjær dispersjon og gravitasjonskrefter diskutert (18, 22).

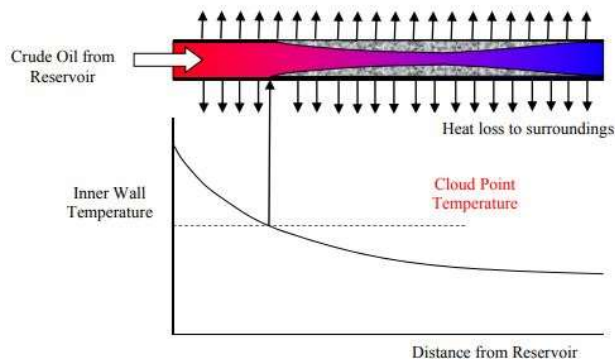


Figur 7 Illustrasjon av molekylær diffusjon. Hentet fra (15)

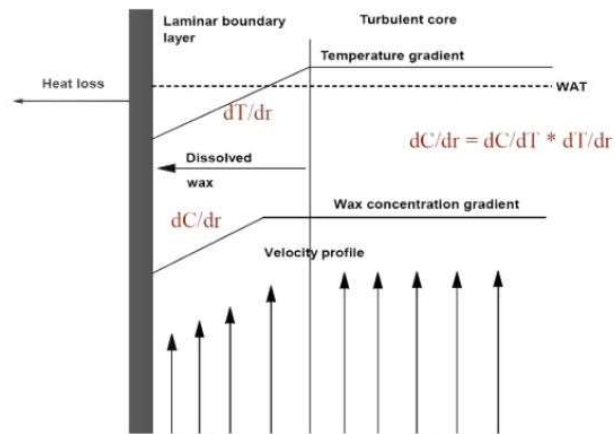
### 2.3.1 Molekylær diffusjon

Olje og kondensat som produseres opp av reservoaret via brønnen og videre transportert i rørledninger på havbunnen blir utsatt for en varmeveksling der omgivelsene til røret på havbunnen er sjøvann med temperatur ned mot 4°C. Det oppstår en radial temperaturgradient fra den kalde rørveggen til senter av røret hvor oljen strømmer. Figur 8 viser at jo lengre fra reservoaret oljen og kondensatet er, jo større er varmetapet til omgivelsene. Siden løseligheten til voks i olje og kondensat er en funksjon av temperaturen, vil voksen komme ut av løsning i den delen nærmest rørveggen. Når temperaturen ved rørveggen er under WAT vil krystalliseringen begynne i denne delen av røret. Ettersom

løseligheten til voks i olje synker som en konsekvens av temperaturfallet, vil det oppstå en konsentrasjonsgradient som følge av molekylær diffusjon (1). Konsentrasjonen av voks i oljen vil avta i området ved den kalde rørveggen grunnet avsetninger, og den øker mot senter av væskestrømmen. Figur 9 viser en prinsippskisse av hvordan molekylær diffusjon skjer i en rørledning. I fluidet beveger molekylene seg uregelmessig og det vil vanligvis oppnås likevekt. Men siden det skjer en utfelling i en konstant væskestrøm vil det, som vist i figur 9 oppstå en konsentrasjonsgradient fra senter av væskestrømmen mot rørveggen noe som vil lede til at vokskrystaller trekkes fra senter og mot rørveggen der avsetningen skjer.



Figur 8 Illustrasjon av varmetap til omgivelsene i en oljerørledning. Hentet fra (23)



Figur 9 Illustrasjon av molekylær diffusjon. Hentet fra (22)

### 2.3.2 Bulkutfelling og overmetning

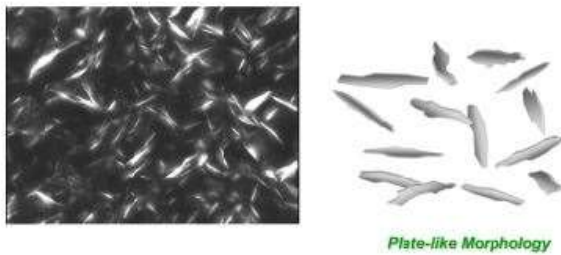
Når temperaturen i hele væskestrømmen er kommet under WAT kan det oppstå en bulkutfelling som følge av overmetning av voksmolekyler. En vil gå over fra molekylær diffusjon til overmetning der voksen i større grad feller ut i væskestrømmen som en konsekvens av at varmeoverføringskoeffisienten er betydelig større enn

masseoverføringskoeffisienten, resultatet kan i verste konsekvens føre til fullstendig plugging av oljerørledningen(7).

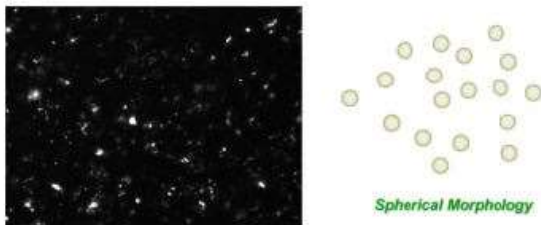
### 2.3.3 Vokstyper

Voks er delt inn i to hovedtyper, mikrokrystallinsk og makrokrystallisk (24).

Makrokrystallinsk voks består i hovedsak av lineære n-alkaner med lav molekylvekt ( $C_{15} - C_{40}$ ) Figur 7 viser strukturformen til makrokrystalliske voks. Mikrokrystallisk voks på sin side består i hovedsak av iso-alkaner og sykloalkaner i tillegg til lange lineære hydrokarboner ( $C_{30} - C_{70}$ ) med høy molekylvekt. Figur 11 kan vi se strukturen til mikrokrystallisk voks ved hjelp av et CPM-instrument.



Figur 10 Makrokrystallisk struktur hentet fra (25)



Figur 11 Mikrokrystallisk struktur hentet fra (25)

Voksutfellinger oppstår grunnet reduksjon i løseligheten til voks i olje og kondensat. Løseligheten til voks blir redusert grunnet temperaturreduksjon som oppstår når oljen og kondensatet blir produsert ut av reservoaret og transportert i rørledninger på havbunnen. Siden løseligheten er temperaturavhengig, synker løseligheten i takt med temperaturfallet. Etter hvert som temperaturen faller kommer man til det steget at voks feller ut av løsningen Voksavsetninger kan deles inn i tre separate steg (10):

1. Nukleering En nukleus oppstår på to måter, enten at den oppstår spontant i fluidet også kalt homogendannelse, eller at de oppstår som følge av vekselvirkninger med partikler i fluidet og blir omtalt som heterogendannelse. I stor grad er det heterogendannelse



om oppstår siden det finnes sand eller andre partikler i væskenstrømmen fra reservoaret som kan utløse en heterogen reaksjon

2. Krystalldannelse: Nukleeringen fører til krystallvekst som følge av diffusjon og at væsken er i bevegelse som fører til at vokskrystallene vokser i størrelse pga. omrøring av væsken.
3. Agglomerasjon: Når størrelsen av partiklene som har blitt dannet er så stor at de fester seg til hverandre og/eller til overflaten på f.eks. rørledningen, oppstår det avsetninger av voksmolekyler.

## 2.4 Vokshemmere

Vokshemmere og pour point depressant (PPD) er oljeløselige forbindelser som begge har som formål til å redusere utfordringene med voks som oppstår under produksjon av olje og kondensat. Vokshemmere sin oppgave er stor grad knyttet til å redusere avsetningen av voks som oppstår langs rørveggen når olje transporteres over en distanse der varmetapet fra oljen til omgivelsene blir så stor at det oppstår en gradvis avsetning. PPD har som hensikt å senke helningspunktet (pour point) og viskositeten til oljen og kondensatet. I likhet med avsetninger så vil viskositeten og helningspunktet øke når temperaturen i oljen og kondensatet kommer under WAT. Avhengig av sammensetning til voksen vil noe voks avsettes og noe voks forblir utfelt i væskestrømmen. Den utfelte voksen som følger væskestrømmen er med på å øke viskositeten og helningspunktet, dette gjør at en tilsetter en PPD som bidrar til å redusere ~~for~~ energien som kreves for å transportere væsken (26). Selv om PPD og vokshemmer har to forskjellige funksjoner så kan også en vokshemmer fungere som PPD og motsatt.

Vokshemmere og PPD som skal benyttes må være kjemisk stabile ettersom produktene blir benyttet til oljeproduksjon til havs, f.eks. der injeksjonen i all hovedsak vil foregå på havbunnen eller i områder med lave temperaturer. I tillegg må ikke produktet være korrosivt eller inkompatibelt med injeksjonsutstyr / injeksjonsrør som potensielt skal strekke seg flere tusen meter vekk fra plattformen før det når injeksjonspunktet.

Produktene som i dag brukes som vokshemmere og PPD er i stor grad etylen polymerer, kopolymerer, og komb polymerer (10). I tillegg til de mest utbredte polymerene er det også utviklet produkter som blant annet vokshemmere hvor en benytter makromolekyler også kalt dendrimerer til å forhindre voksdannelse (27).

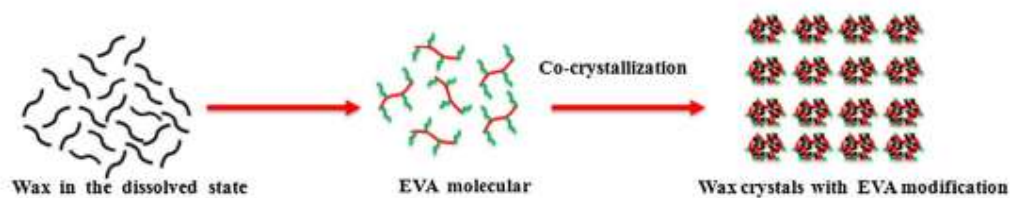
Pr. i dag er det ingen vokshemmere eller PPD som er 100% effektive så det vil alltid kunne oppstå voks og voksavsetninger selv med injeksjon av vokshemmer eller PPD.

## 2.4.1 Etylen polymerer og kopolymerer

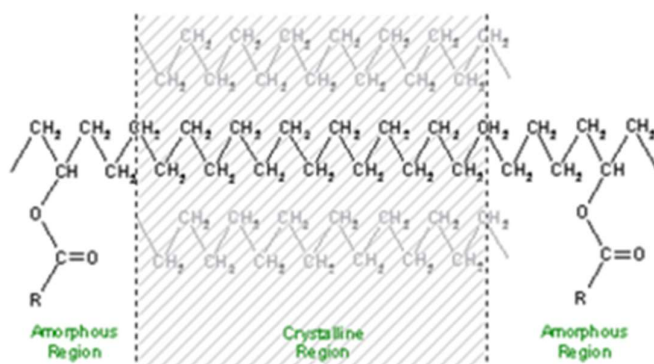
Eksempler på etylenpolymerer og kopolymerer som brukes er:

- **Poly (etylen butan)**
- **Poly (etylen-b-propylen)**
- **Etylen vinyl acetat (EVA)**

Blant etylenpolymer og kopolymer er det EVA som er mest benyttet grunnet virkningen vinylacetat (VA) har på voksmolekylene. Påvirkningen EVA har på voksmolekyler er presentert i figur 12 der EVA co-krystalliserer seg og/eller adsorberer seg i lag med eksisterende voksmolekyler, men i hovedsak er det co-krystallisering med de ikke polare alkylgruppene til i EVA og de polare VA gruppene som forhindrer videre vekst ved at de danner en sterisk hindring (26). VA kan også med sin høye polaritet bidrar til økt løselighet av voks i oljen og kondensatet, noe som kan resultere i at WAT temperaturen blir redusert (25).



Figur 12 Mekanismen for hvordan EVA påvirker dannelsen av vokskrystaller. Figur hentet fra (26)



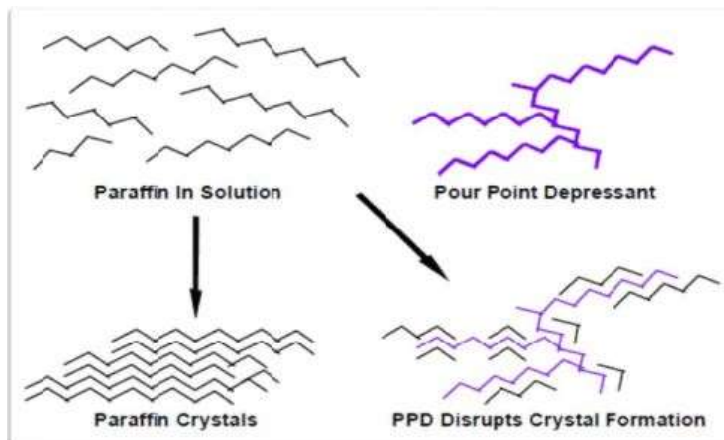
Figur 13 Molekylstruktur av Etylen Vinyl Acetat (EVA). Figuren hentet internt i Schlumberger, finner ikke det opprinnelige opphavet.

## 2.4.2 Kombpolymerer

Eksempler på kombpolymerer:

- **Poly-akrylsyre/metakrylat (PA og PMA)**
- **Maleinsyreanhydrid kopolymer (MAC)**

Hovedstammen kombpolymer er polyvinyl og som kan kategoriseres i to polymergrupper bestående av MAC og PA eller PMA (10). Polyvinyl i seg selv har liten eller ingen effekt på voksmolekylene. Sidegruppene i polymerene må være tilsvarende lengden av voksmolekylet for å hemme videre vekst i form av sterisk hindring av voksmolekylene. For å kunne oppnå denne effekten må olje og kondensatsammensetningen være kjent for at kombpolymerer skal kunne brukes effektivt (5).

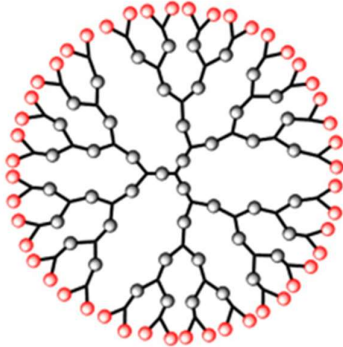


Figur 14 Illustrerer hvordan voks krystalliserer seg, og hvordan en PPD ko-krystalliserer seg. Hentet (28)

## 2.4.3 Dendrimerer

Dendrimerer er syntetiserte store molekyl bestående av mange små molekyler som er linket sammen til et systematisk molekyl. Dendrimer er bygget opp med et tre lignende struktur med utspring fra en kjerne med repeterende subenheter som gir komponenter med høy molekylvekt (29). Dendrimerens unike oppbygning forbedrer de fysikalske og kjemiske egenskapene sammenlignet med tradisjonelle lineære polymer. I motsetning til tradisjonelle lineære polymere så økes ikke viskositeten med økt molekylvekt, noe så gjør det mulig å utvikle vokshemmere med høyaktivitet uten at viskositeten øker tilsvarende. Under syntetisering av dendrimer molekylet kan en velge å gjøre molekylet vann- eller oljeløselig, dersom en tilfører hydrofile- eller hydrofobegrupper og deretter tilsetter et upolart eller polart løsemiddel (30).

Dendrimer vokshemmere har blitt utviklet og designet slik at kjente kjemiske grupper som har vist god effekt på voksinhibering blir festet på dendrimer molekylet.

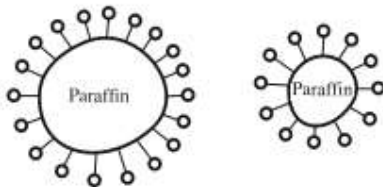


Figur 15 Dendrimer struktur (29)

#### 2.4.4 Surfaktanter

Surfaktant betyr at det er en overflateaktiv forbindelse. Surfaktanter er amfifile molekyler og har hydrofobe eller hydrofile deler, de innehar en upolar del på en side og en polar del på andre siden av molekylet. Siden surfaktanter er amfifile adsorberes det i grenseflaten mellom olje og vann som reduserer grenseflatespenningen. Virkemåten til de vannløselige vokshemmerne er å endre egenskapene til overflaten der voksen avsettes som f.eks. på rørveggen ved å adsorbere til rørveggen slik at rørveggen får en polar overflate. Ved å øke polariteten til rørveggen vil ikke voksen avsettes på surfaktanten siden vokspartiklene har en upolar natur.

I motsetning til den vannløselige som endrer polariteten til overflaten hvor oljen og kondensatet strømmer, så endrer de oljeløselige overflateegenskapene til utfelt voks ved å adsorbere på voksoverflaten i væskestrømmen (12). Figur 16 viser vokskrystaller som har fått endret polaritet ved hjelp av surfaktanten som også hindrer videre vekst.



Figur 16 Vokskrystaller innkapslet av surfaktanter

## 2.5 Miljøklassifisering

Utvinning av olje og gass krever at det benyttes store mengder kjemikalier. Det blir brukt i alle faser fra leteboring til produksjon og raffinering.

For å sikre at bruken av kjemikalier ikke utgjør en fare blir kjemikaliene inndelt i ulike kategorier etter hvor farlig de er for mennesker og miljøet.

De kjemiske komponentene er klassifisert ut fra følgende egenskaper:

- Bionedbrytning
- Bioakkumulering
- Akutt giftighet
- Og kombinasjon av punktene over

Det er opprettet et fargesystem etter stoffes egenskaper, og for norsk sokkel har miljødirektoratet følgende forklaring på fargekodene (31):

- Svarte: Kjemikalier som det i utgangspunktet ikke skal benyttes, men som unntaksvis kan gis utslippstillatelse for.
- Røde: Kjemikalier som er potensielt miljøskadelig og skal prioriteres spesielt for substitusjon.
- Gule: Kjemikalier som har akseptable miljøegenskaper
- Grønne: Kjemikalier som vurderes til å ha ingen eller svært liten negativ effekt på miljøet.

### **Miljøklassifisering av vokshemmere**

Vokshemmere er i utgangspunktet røde. Det er på grunn av at kjemikalie ikke er nedbrytbart at det faller i rød kategori. Vokshemmer er ikke giftig i denne oppgaven, eller bioakkumulerende. Vokshemmere er oljeløselig og skal i utgangspunktet følge oljestrømmen å derfor vil/skal ikke vokshemmeren ende opp i miljøet.

## 2.6 Metode for injeksjon

Produksjonskjemikalier kan introdusert i fluidet på forskjellige metoder. Uavhengig av metoden eller produkt så er det viktigste innen produksjonskjemi er at kjemikalie blir tilsatt så tidlig i prosessen så mulig. I vokshemmer sammenheng må produktet tilsettes i væskenstrømmen før temperaturen kommer under WAT (32) .

- Kontinuerliginjeksjon i prosessanlegget på plattformen (*Topside*), nedihulls i brønnen(*downhole*) eller på havbunnsrammen (*subsea*).
- *Squeeze* behandling av reservoaret.

### **Kontinuerlig injeksjon**

Vokshemmere blir tradisjonelt injisert nedihulls eller på brønnhode på havbunnsrammen. Kjemikalie blir injisert via en pumpe stående på plattformen og via et rør med diameter i størrelses orden 0.6- 2.5 cm. Om kjemikalie doseres på havbunnsrammen kan avstanden fra pumpen på plattform til injeksjonspunktet strekke seg opp mot 50km (32). Når diameteren på røret er så liten og avstanden produktet skal pumpes er stor, er det viktig å ta hensyn til temperaturforandringer som kan påvirke produktets stabilitet samt materialkompatibilitet mellom røret og produktet. På bakgrunn av dette blir alle produktet som skal injiseres testet for dens stabilitet og kompatibilitet.

### ***Squeeze* behandling**

Metoden går ut på at produktet blir pumpet i større volumer ned i produksjonsbrønnen for å så skvises ut i formasjonen og deretter absorbere seg fast i nærbrønnsområdet, slik at når oljen og gassen blir produsert ut via brønnen vil produktet «blø av» og følge væskestrømmen via brønn og rørledninger. Denne behandlingsmetoden kan benyttes for vokshemmere men blir i større grad benyttet til avleiringshemmere (32).

### 3. Material og metode

Metode for testing av vokshemmere i denne oppgaven innebærer fem ulike analyser som blir nevnt under.

Innledningsvis ble WAT og WDT temperaturen for olje- og kondensatprøvene funnet og resultatet ble deretter benyttet til å angi hvilken temperaturprofil en skulle benytte under alle analysene. Videre ble *pour point*, viskositet og differensialtrykk (*wax flow loop*) bestemt for ubehandlet olje og kondensat. Parallelt med analyser på ubehandlet olje og kondensat ble det utført en statistisk stabilitetstest av vokshemmerne.

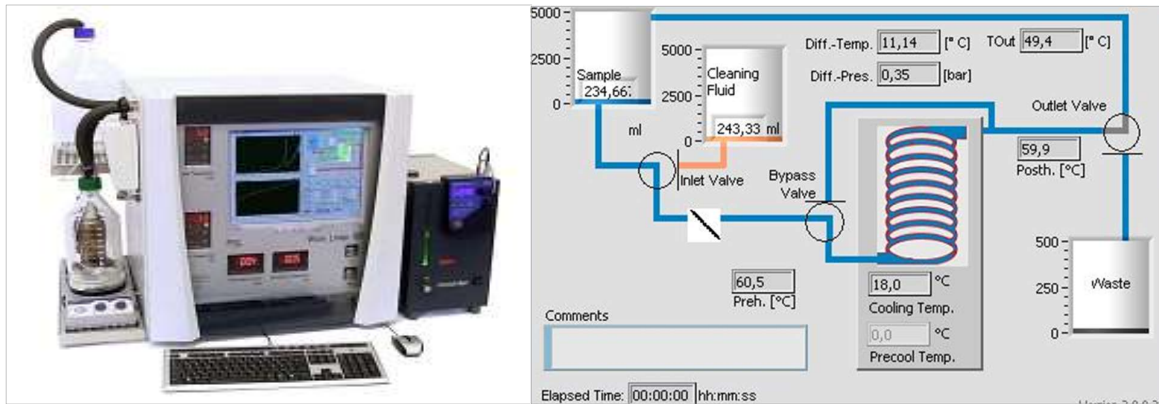
Siden *wax flow loop* analyse er tidkrevende ville det ikke være tilstrekkelig tid til å gjennomføre analyse av alle produktene på det instrumentet. Forsøksmetoden gikk derfor ut på å undersøke virkningen produktene hadde på prøvenes *pour point* og viskositet. Etter undersøkningen ble det videre testing av de vokshemmerne som viste gode resultater.

#### 3.1 Instrument og fremgangsmåte

##### 3.1.1 Wax flow loop

*PSL Sytemtechnik Wax Flow Loop WL 508* er en dynamisk analyse hvor en kan studere voksavsetningen som oppstår når en pumper olje eller kondensat igjennom et trykk- og temperaturstyrt rør. Instrumentet blir benyttet til å evaluere vokshemmerne sin effekt til å redusere voksavsetninger. Instrumentet kan dermed benyttes til å kjøre sammenlignbare tester med ulike vokshemmere eller doseringsmengder ved samme betingelser. Denne test metoden ble benyttet under bacheloroppgaven til å finne det mest effektive produktet tilgjengelig for å redusere voksavsetninger i en rørledning. Bilde og skjematisk diagram av instrumentet er presentert i figur 17. Oljen eller kondensatet blir pumpet gjennom et temperaturstyrt rørsystem, der omgivelsestemperaturen som skal simulere havbunnen blir regulert ved varme eller kjøling av rørveggen. Instrumentet måler trykk og temperatur før og etter rørsystemet som indikerer om voks avsettes på rørveggen. Når temperaturen på rørveggen kommer under WAT vil avsetning av voks fra olje eller kondensatprøven begynne. Avsetningene vil gradvis redusere rørdiameter til rørledningen som resulterer i at differensialtrykket over rørsystemet øker. I tillegg vil parafinlaget på rørveggen ha en termisk isolerende effekt som kan forårsake en økning i differensial temperatur.

Test parameterne for en dynamisk «*flow loop*» blir bestemt ut ifra hvilke betingelser olje eller kondensatet har ved sitt representative felt. Før en starter testing av vokshemmere blir det kjørt parallele prøver med ubehandlet olje eller kondensat som setter testbetingelsene.



Figur 17 Bilde og skjematisk diagram av PSL Wax Loop WL 508

## Fremgangsmåte

På forhånd var olje og kondensat fra de aktuelle feltene forvarmet i varmeskap til 70°C i minimum 24 timer for å sikre at all voks var løst i oljen eller kondensatprøven. Temperaturen olje eller kondensatet må forvarmes til, bestemmes av voksopløsnings temperaturen for den aktuelle voksen den spesifikke oljen eller kondensatet.

250mL Duran-flasker og røremagnet ble satt i varmeskap på 70°C før overføring av olje eller kondensatet til flasken. Duran-flaskene er forvarmet for å forhindre utfelling av voks når varm olje eller kondensat kommer i kontakt med en romtemperert flaske under WAT.

### Blankprøve:

Ubehandlet olje eller kondensat ble først analysert på instrumentet for å etablere en referanseverdi.

Duran flasken med olje eller kondensat ble plassert på en magnetrører med varmeelement satt på 60°C. Deretter ble de første 50mL av en 250mL av prøven pumpet igjennom rør og ventilarrangementet til instrumentet for å fortrenge preserveringsvæske etter tidligere analyser. Når 50mL var pumpet i avfall ble ventilinnstillingen endret slik at prøven sirkuleres igjennom instrumentet og tilbake til prøveflasken. Prøven ble så pumpet igjennom et rør som holdt konstant 60°C før prøven nådde kveilerøret som var plassert i et temperaturregulert vannbad med en temperatur på 25°C. Videre ble temperaturen gradvis redusert til 20°C med en holdetid på 30 minutter pr. grad. Etter kveilerøret ble prøven varmet opp igjen til 60°C i et rør mens den blir pumpet tilbake i prøveflasken.



Etter endt analyse ble prøven erstattet med en Duran-flaske med et organisk løsemiddel for å løse opp voksavsetninger i rørene før en fortrenger løsemiddelet med diesel for preservering av instrumentet.

Analyseresultatet blir logget og overført til Excel, dataene presenter deretter i diagram og tabeller.

### Prøve med vokshemmer

250mL Duran-flasker og røremagnet ble satt i varmeskap på 70°C før overføring av forvarmet olje eller kondensatet til flasken. Ønsket konsentrasjon av vokshemmer ble tilsatt prøven ved hjelp av automatpipette. Gjennomføringen av analysen er videre identisk som for blankprøve beskrevet over.

Eksempel på beregning av tilsatt volum av vokshemmer i en prøve på 250mL med en ønsket konsentrasjon på 500ppm.

$$\frac{500ppm * 250\ 000\mu L}{1000000} = 125\mu L$$

### 3.1.2 Pour point

*Phase Technology 70 Xi Analyzer* er presentert i figur 18. Instrumentet måler oljen eller kondensatet sitt *pour point*. Analysen blir utført etter ASTM D5949 som er en standard testmetode i industrien for *pour point* analyser.



Figur 18 Hentet fra <https://www.phase-technology.com/lab-analyzers.php>

### **Fremgangsmåte**

På forhånd var olje og kondensat fra de aktuelle feltene forvarmet i varmeskap til 70°C i minimum 24 timer for å sikre at all voks var løst i oljen eller kondensatprøven. Temperaturen

olje eller kondensatet må forvarmes til, blir styrt av voksopløsningspunktet for den aktuelle voksen i den spesifikke oljen eller kondensatet.

20mL Duran-flasker ble satt i varmeskap på 70°C før overføring av olje eller kondensatet til flasken. Duran-flaskene er forvarmet til 70°C for å forhindre utfelling av voks når varm olje eller kondensat kommer i kontakt med en romtemperert flaske under WAT.

#### Blankprøve:

Ubehandlet olje eller kondensat analysert på instrumentet for å etablere en referanse verdi.

Pipetterte ut 150µl prøve og injiserte i injeksjonspunkt på instrumentet. Analyse ble gjennomført ved at prøven ble varmet til 60°C før den stegvis blir nedkjølt 3°C av gangen. For hvert steg ble en gass blåst mot prøven der en optisk sensor analyserer etter bevegelse i overflaten til oljen eller kondensatet. Analysen var ferdig når ingen bevegelse ble registrert av instrumentet for å så legge til 3°C på siste målingen som gir prøvens *pour point*.

Instrumentet ble vasket mellom hver analyse ved å benytte bomullspinner og heptan.

#### Prøve med vokshemmer

20mL Duran-flasker ble satt i varmeskap på 60°C før overføring av forvarmet olje eller kondensatet til flasken. Ønsket konsentrasjon av vokshemmer ble tilsatt prøve ved hjelp av automatpipette. Gjennomføringen av analysen er identisk som for blankprøve beskrevet over.

#### 3.1.3 Rheometer

Viskositetsanalysen utført på *Kinexus V25 Rheometer*, viser strømningsegenskapene til væsken, der viskositeten(cP) blir målt som en funksjon av temperaturen. I metoden blir olje- eller kondensatprøven forvarmet til 70°C før temperaturen gradvis blir redusert med 0.5°C/min ned til -15°C.

#### **Fremgangsmåte**

For opparbeiding av prøve må olje og kondensat fra de aktuelle feltene forvarmes i varmeskap til 70°C i minimum 24 timer for å sikre at all voks var løst i oljen eller kondensatprøven. Temperaturen olje eller kondensatet må forvarmes til blir styrt smeltepunktet for den aktuelle voksen.

40mL Duran flasker ble satt i varmeskap på 70°C før overføring av olje eller kondensat til flasken. Duran flaskene er forvarmet til 70°C for å forhindre utfelling av voks når varm olje eller kondensat kommer i kontakt med en romtemperert flaske under WAT.

#### Blankprøve:

Ubehandlet olje eller kondensat ble først analysert på instrumentet for å etablere en referanse verdi

Før tilsatts av olje eller kondensatprøve ble instrumentet forvarmet til 70°C og deretter kalibrert ved at det ble etablert et nullpunkt før viskositetsmålingen av prøven startet.

Overførte 37.5mL av prøve til instrumentet for start av analysen.

Etter endt analyse ble data overført til et Excel-dokument som beregnet resultatene.

#### Prøve med vokshemmer

40mL Duran flasker ble satt i varmeskap på 70°C før overføring av forvarmet olje eller kondensat til flasken. Ønsket konsentrasjon av vokshemmer ble tilsatt prøve ved hjelp av automatpipette. Gjennomføringen av analysen er identisk som for blankprøve beskrevet over.

#### *3.1.4 Cross polarized microscopy (CPM)*

*Nikon ECLIPSE LV100ND* er utstyrt med temperatur kontrollert celle til objektglassene, ble benyttet til *wax appearance temperatur (WAT)* og *wax disappearance temperatur (WDT)* analyser. For å avdekke WAT temperatur ble oljen og objektglasset forvarmet til 60°C.

Deretter ble det utført en temperaturreduksjon på 1°C/min før en nådde sluttemperaturen på 10°C. WAT temperaturen ble bestemt ut ifra hvilke temperaturer prøven hadde når den første vokspartikkelen ble observert i mikroskopet. Tilsvarende for WDT men i motsatt orden ble prøven observert i mikroskopet til den siste vokspartikkelen ble oppløst i prøven.

#### **Fremgangsmåte**

For opparbeiding av prøve ble olje og kondensat fra de aktuelle feltene forvarmet i varmeskap til 60°C i minimum 24 timer for å sikre at all voks var løst i oljen eller kondensatprøven. Temperaturen olje eller kondensatet må forvarmes til blir styrt av smeltepunktet for den aktuelle voksen.

Overførte en dråpe av prøven til objektglasset. Kalibrerte mikroskopet ved å fremprovosere voks ved å redusere temperaturen til 10°C, deretter ble temperaturen økt til 60°C og holdt i 10 minutter for å løse opp all utfelt voks. Startet en gradvis temperaturreduksjon med

1°C/min. Når temperaturen var nådd 10°C ble temperaturen holdt i 10 minutter før en startet en gradvis temperaturøkning med 1°C/min.

Data ifra temperaturprofilene ble tolket og loggført etter hvilken temperatur den første vokskrystallen ble synlig i mikroskopet. Analyserte tre parallelle prøver med ny olje/kondensat for å verifisere resultatene. Rapporterte gjennomsnittsverdi av tre parallelle prøver som oppgitt WAT og WDT verdi.

### 3.1.5 Statisk stabilitetstest

Statiske stabilitetstest ble utført for å kontrollere om vokshemmer produktene er stabilt over en periode på 30 dager med en temperatur 4°C.

Stabilitetstesting er viktig for kjemikalier som skal benyttes til havbunnsinjeksjon for å forhindre at produktet feller ut på grunn av eksponering mot lave temperaturer. Produkt som ikke er kjemisk stabile kan føre til plugging av injeksjonslinjen. Dersom produktet feller ut og plugges injeksjonslinjen er det bortimot umulig å få linjen tilbake i bruk.

Ideelt sett ønsker man å øke andel av aktiv komponent i vokshemmerne kontra andel løsemiddel, men utfordringen blir at ved for høy andel aktiv komponent oppstår det utfellinger som kan resultere i plugg.

## 3.2 Utstyr og kjemikalier

Utstyr benyttet i analysene og forsøkene er presentert i tabell. 3.2.1

Tabell 3.2.1 – Utstyrsoversikt benyttet til opparbeiding og utførelse av analysene.

| CPM                          | Pour Point                             | Viskositet                   | Wax Loop                                     | Stabilitetstest    |
|------------------------------|--|------------------------------|--|--------------------|
| <i>Nikon ECLIPSE LV100ND</i> | <i>Phase Technology 70 Xi Analyzer</i> | <i>Kinexus V25 Rheometer</i> | <i>PSL Sytemtechnik Wax Flow Loop WL 508</i> | Duran-flaske 200mL |
| Duran-flaske 20mL            | Duran-flaske 20 mL                     | Duran-flaske 40mL            | Duran-flaske 250mL                           | Kjøleskap (4°C)    |
| Varmeskap                    | Automatpipette                         | Varmeskap                    | Varmeskap                                    | analysevekt        |
| Avtrekkskap                  |  | Automatpipette               | Magnet                                       | Automatpipette     |
| Objektglass                  |  |                              | Magnet rører                                 |                    |
| Automatpipette               |  |                              | Automatpipette                               |                    |

Kjemikalier benyttet som løsemiddel i opparbeiding av vokshemmerne og til vasking av instrumentert etter analyser er presentert i tabell 3.2.2

Tabell 3.2.2 – Kjemikalier og løsemiddel benyttet i oppgaven.

| Navn             | Beskrivelse  | Produsent | Kvalitet     |
|------------------|--|-----------|--------------|
| Aromatisk 150 ND | Aromatisk løsemiddel   | Exxon     | Teknisk grad |
| Diesel           | Gjennomsnittlig summeformel: C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> | Equinor   | Teknisk grad |
| Heptan           | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>                               | Merck     | Pro analysi  |

Olje og kondensat prøver benyttet i oppgaven til å teste effekten av vokshemmere er presentert i tabell 3.2.3

Tabell 3.2.3 – Olje og kondensat tilgjengelig

| Navnekode | Kvalitet  | Opprinnelse  |
|-----------|-----------|--------------|
| V-7017    | Kondensat | Norsk sokkel |
| V-3307    | Olje      | Dansk sokkel |
| V-4425    | Olje      | Dansk sokkel |

Vokshemmere brukt på olje og kondensat i oppgaven er presentert under i tabell 3.2.4.

Tabell 3.2.4 – Vokshemmer oversikt

| Vokshemmer   | Miljø-<br>klassifisering | Type      |  | Vokshemmer   | Miljø-<br>klassifisering | Type                            |
|--------------|--------------------------|-----------|--|--------------|--------------------------|---------------------------------|
| vokshemmer A | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer J | Rød                      | Dendrimer                       |
| vokshemmer B | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer K | Rød                      | OMAC                            |
| vokshemmer C | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer L | Rød                      | OMAC                            |
| vokshemmer D | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer M | Rød                      | OMAC                            |
| vokshemmer E | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer N | Rød                      | OMAC                            |
| vokshemmer F | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer O | Rød                      | Polyester                       |
| vokshemmer G | Rød                      | Dendrimer |  | vokshemmer P | Rød                      | Maleinsyreanhydrid<br>kopolymer |
| vokshemmer H | GUL                      | Dendrimer |  | vokshemmer Q | Rød                      | Maleinsyreanhydrid<br>kopolymer |
| vokshemmer I | GUL                      | Dendrimer |  | vokshemmer R | Rød                      | EVA                             |

### 3.3 Analyseoversikt

Doseringsanbefalingen i oppgaven er basert på en tommelfingerregel som sier at en doserer tre ganger anbefalt feltdosering i labforsøk.

Følgende dosering ble benyttet gjennom hele oppgaven:

V-3307: 2000ppm, V-4425: 5000ppm og V-7017: 500ppm

For å kutte ned på antall analyser ble det satt et internt testkriterium for kondensatprøve V-7017, der vokshemmere som ga et resultat  $\leq 30$  cP. i viskositet skulle analyseres på *wax flow loop*.

Også for *pour point* analyse av oljeprøve V-3307 ble det satt et testkriterium for hvilke prøver som skulle analyseres på V-4425. På bakgrunn av analysemetoden til instrumentet som måler i intervaller på  $\pm 3^\circ\text{C}$ , ble testkriterium satt til  $\leq 21^\circ\text{C}$  for V-3307 og  $\leq 24^\circ\text{C}$  for V-4425

#### 3.3.1 V-3307

For å måle effekten vokshemmer har på olje V-3307 sitt *pour point* ble det gjennomført analyse av samtlige vokshemmer inkludert en blank referanseprøve.

Oljeprøve V-3307 og V-4425 er fra samme installasjon, men er innhentet på to ulike tidspunkt, og innehar derfor to ulike prøvenummer. Grunnet tilgjengelig prøvemengde ble det valgt å screene alle vokshemmere på olje V-3307 etter hvilken effekt det hadde på oljen *pour point*.

### 3.3.2 V-4425

Olje V-4425 ble benyttet til reanalyse av blank, A, C, K, M og R som alle viste god effekt på *pour point* i screening av V-3307. Blank inkludert vokshemmer C og R som ga gode resultat etter *pour point* analysen ble deretter analysert på rheometer.

I tillegg ble det gjennomført WAT og WDT analyse av prøve V-4425

### 3.3.3 V-7017

V-7017 er et kondensat og har betydelig lavere *pour point* enn V-3307 og V-4425.

Bakgrunnsinformasjon om prøven og dens tilhørende felt gitt til gruppen på forhånd gjorde at det ikke var nødvendig å analysere etter hvilken effekt vokshemmere hadde på prøvens *pour point*. For å kutte ned på antall tidskrevende analyser på *wax flow loop* skulle samtlige vokshemmere unntatt vokshemmer R screenes på rheometer for å utelukke de som ikke reduserte viskositeten tilstrekkelig nok. Kondensat V-7017 krever havbunnsinjeksjon som gjør at vokshemmer R ble utelukket på bakgrunn av at produktet ikke er kjemisk stabilt i temperaturer ned mot 4°C, som tilsvare temperaturen på havbunnen.

Som et resultat av screening av viskositeten som er presentert i figur 21 ble følgende vokshemmere testet på *wax flow loop*: A, B, C, D, F, G, H og J.

Det ble også gjennomført WAT og WDT analyse av prøve V-7017.

## 4. Resultat

### 4.1 CPM

Oppgitt WAT og WDT resultat er gjennomsnitt av tre parallelle prøver etter analyse i krysspolarisert mikroskop, og er presentert i tabell 4.1.1 for kondensatprøve V-7017 og 4.1.2. for oljeprøve V-4425.

Tabell 4.1.1 – Observasjoner etter utført WAT og WDT analyse av V-7017

| Prøve        | WAT<br>°C | WDT<br>°C |
|--------------|-----------|-----------|
| 1            | 40        | 46        |
| 2            | 36        | 50        |
| 3            | 36        | 47        |
| <b>Snitt</b> | <b>37</b> | <b>48</b> |

Tabell 4.1.2 – Observasjoner etter utført WAT og WDT analyse av V-4425

| Prøve        | WAT<br>°C | WDT<br>°C |
|--------------|-----------|-----------|
| 1            | 49        | 52        |
| 2            | 50        | 53        |
| 3            | 49        | 53        |
| <b>Snitt</b> | <b>49</b> | <b>53</b> |

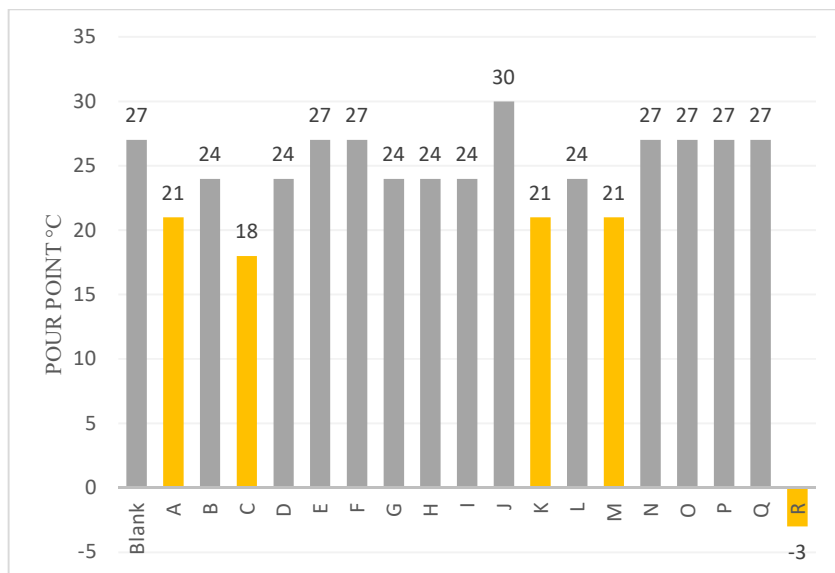
### 4.2 Pour Point

Resultater for *pour point* analyser utført på olje V-3307 og olje V-4425 er presentert i henholdsvis figur 19 og i figur 20. Stolpene i diagrammet som er uthevet i gult representerer de vokshemmerne som hadde likt eller lavere pour point enn 21°C.

Oljeprøve V-3307- analysen inkluderer *pour point* for blankprøve og for prøvene tilsatt vokshemmer.

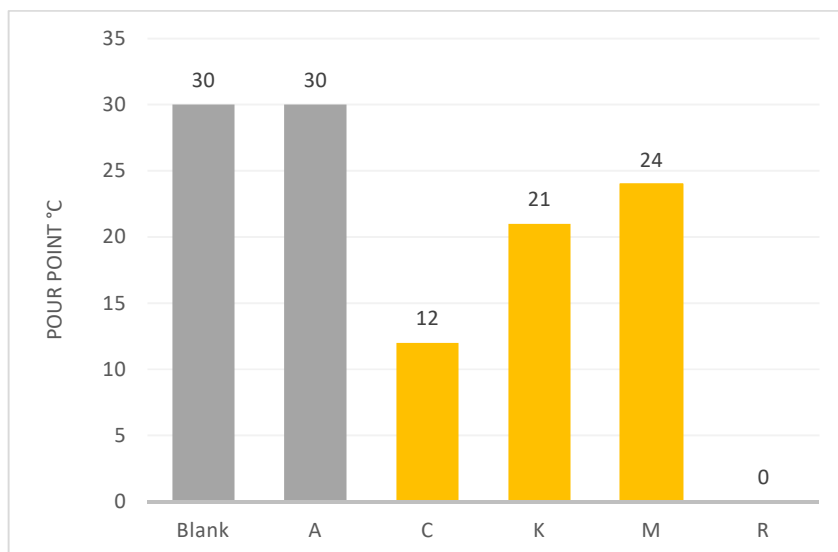


Ut ifra resultatene i figur 19 ser en at A, C, K, M og R er fremhevet i gult og reduserte *pour point* tilsvarende eller bedre enn testkriteria



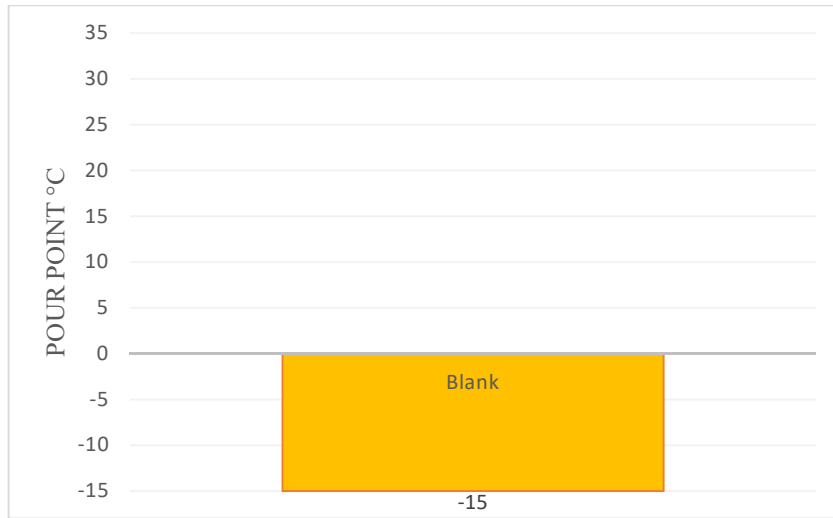
Figur 19 Pour point av oljeprøve V-3307 for blankprøve og ved tilsats av ulike vokshemmerne A-R

Resultatene i figur 20 viser at blankprøvens *pour point* for V-4425 er 30°C. For stolpene fremhevet i gult, representer de vokshemmerne som innfridde testkriteria.



Figur 20 Pour point av oljeprøve V-4425 for blankprøve og ved tilsats av ulike vokshemmerne A, C, K, M og R

Det ble også gjennomført en enkelt analyse av en ubehandlet kondensatprøve V-7017, der resultatet er presentert i figur 21, som viser at *pour point* for V-7017.

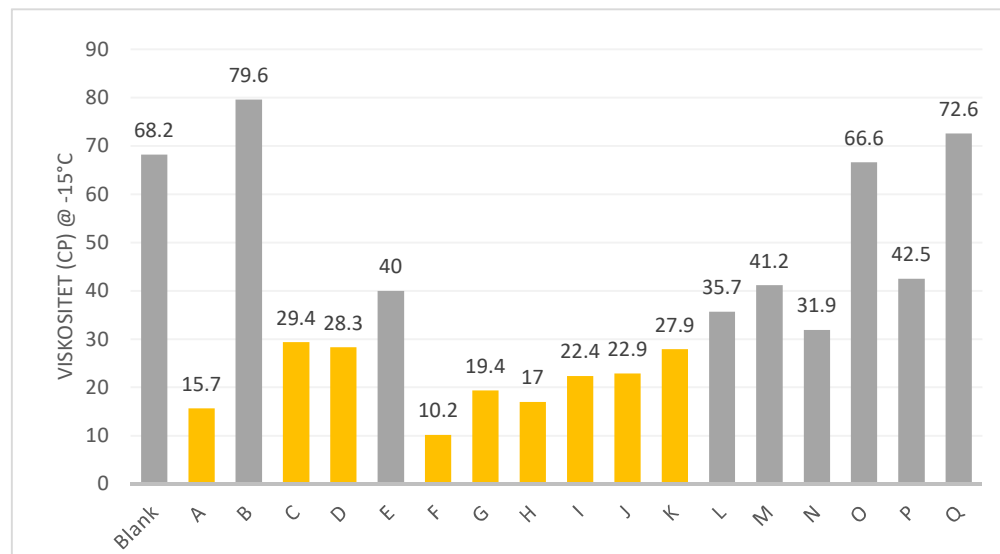


Figur 21 Pour point analyse av V-7017

### 4.3 Viskositet

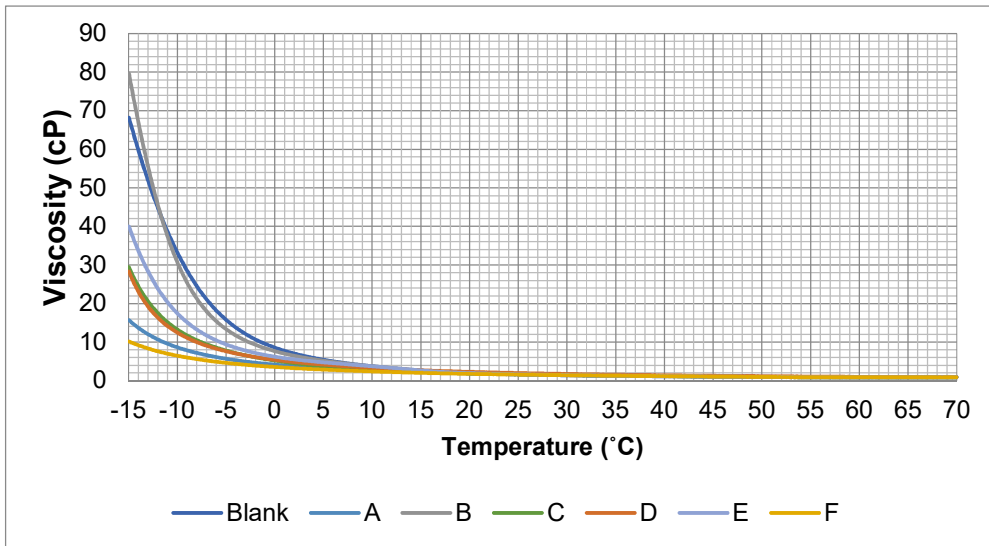
Resultater fra viskositets analyse når vokshemmer er tilsatt kondensat\_V-7017 og vokshemmer tilsatt oljeprøve V-4425<sub>2</sub> er presenter i figur 22 til 27. Analysene viser hvilke virkninger vokshemmer har på de reologiske egenskapene til oljen og kondensatet.

Figur 22 viser et samlet diagram av resultatene etter viskositetsanalyse gjort på prøve V-7017 for blank og for prøver tilsatt vokshemmer. Vokshemmerne som reduserte viskositeten til V-7017 til < 30 cP ved -15°C er fremhevet i gult.



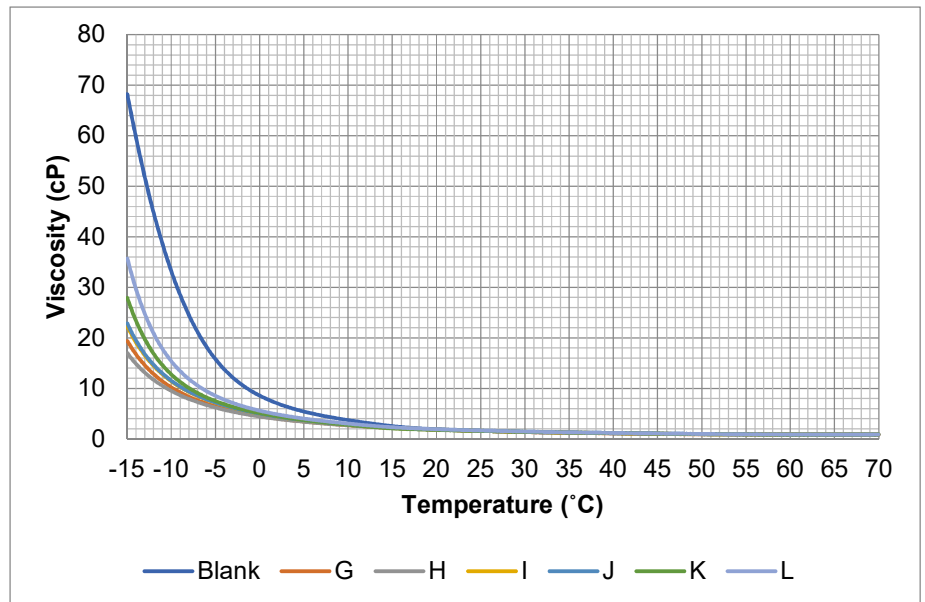
Figur 22  
Stolpediagram av  
viskositet analyse ved  
-15°C på V-7017

Figur 23 viser produkt A til F sammenlignet mot blankprøve. En kan se på kurvene at viskositeten til prøvene holder seg stabil ned til ca. 15°C. Ut ifra figuren ser en at stigningstallet for blank og vokshemmer B øker ved lavere temperaturer enn 5°C. Under 0°C er det en stigning for alle kurvene, men vokshemmer A og F har et lavere stigningstall enn de resterende. Fra -5°C og til slutt temperaturen på -15°C er det en betydelig stigning viskositeten til blank og B. Ut ifra analysen kan en se at kondensatprøve tilsatt vokshemmer A, C, D og F holder viskositeten under 30cP.



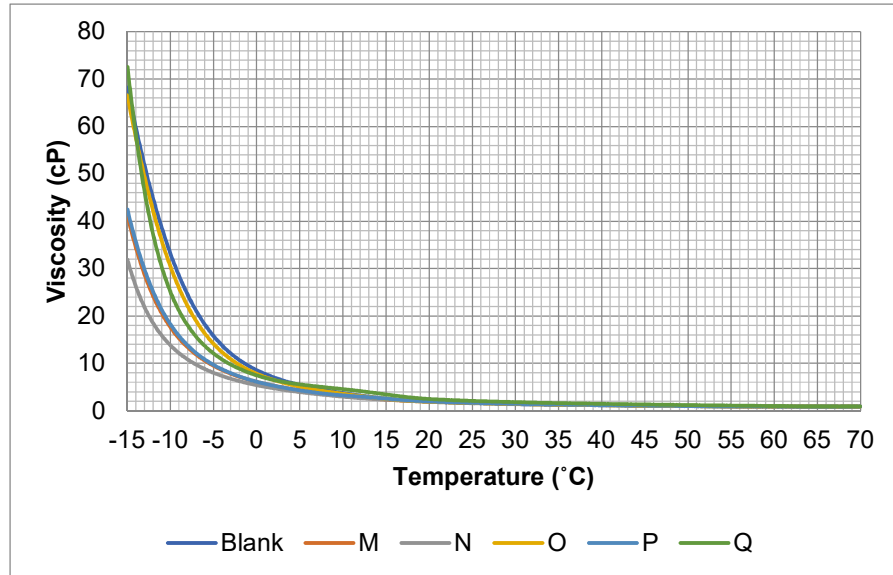
Figur 23 Graf av viskositet vs. temperatur av blank og vokshemmer A-F tilsatt i prøve V-7017

Graf presentert i figur 24 for vokshemmer G-L viser at viskositeten holder seg tilnærmet uendret ned til 15°C. Først ved 10°C kan en se effekten vokshemmere har på viskositeten basert på utviklingen den blå kurven til blank har. Ved -5°C ser en at vokshemmer L ikke har samme effekten på viskositeten som de resterende produktene. Ved temperatur på -15°C har vokshemmer G, H, I J og K en viskositet som er <30 cP.



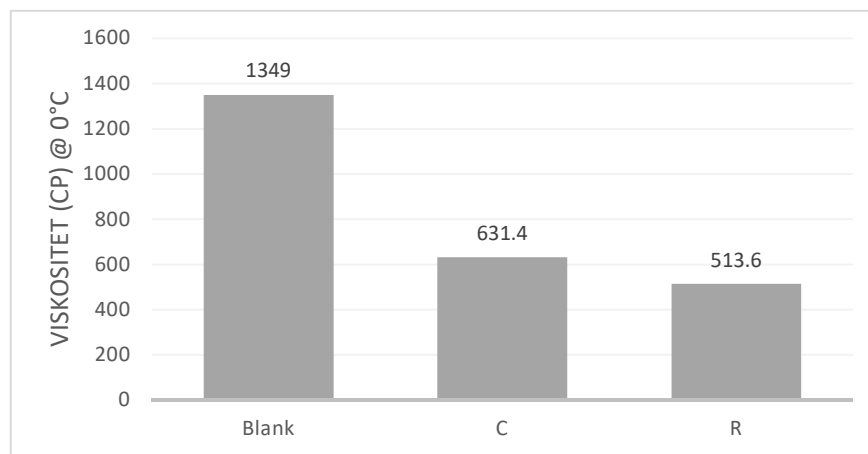
Figur 24 Graf av viskositet vs. Temperatur av blank og vokshemmer G-L tilsatt i prøve V-7017

Resultatene fra viskositetsanalysen presentert i figur 25 viser en samlet økning i viskositet ved lavere temperaturer enn 15°C. Under 0°C har kurven for M, N og P et lavere stigningstall enn de resterende vokshemmere. Ved -15°C har vokshemmer O og Q en tilnærmet lik stigning som blankprøven. En ser at ingen av vokshemmere vist i figur 25 kommer under testkriterier på < 30 cP.



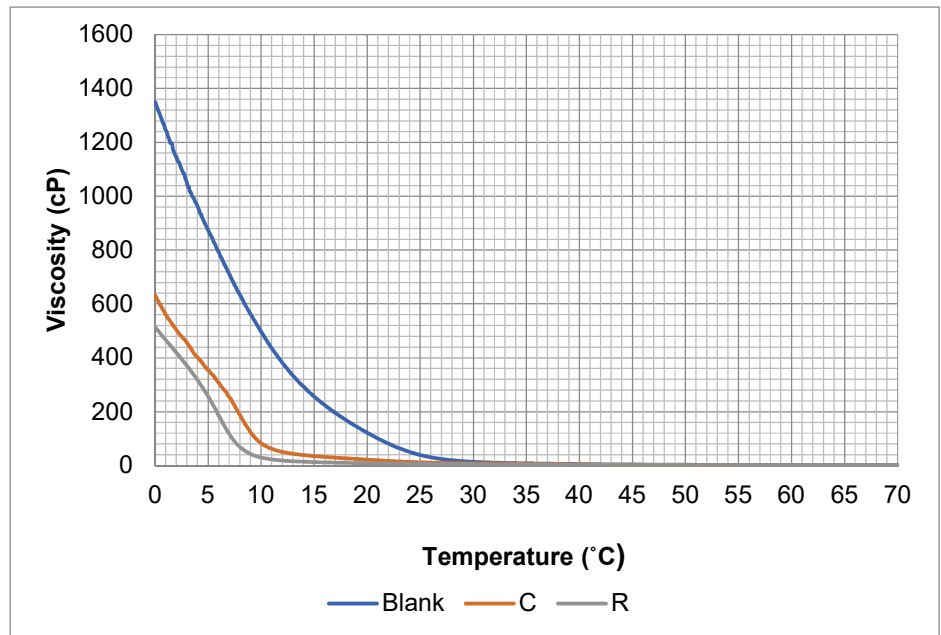
Figur 25 Graf av viskositet vs. Temperatur av blank og vokshemmer M-Q tilsatt V-7017.

Diagrammet presentert i figur 26 viser viskositetsanalyse utført på prøve V-4425. Tempeturprofilen for V-4425 stikker seg ikke fra 70°C til -15°C som i forsøkende med V-7017 pga. at blankprøven for V-4425 mistet sine flyteegenskaper når den passerte 0°C. En kan se ut ifra diagrammet at viskositeten av V-4425 er langt høyere enn for kondensatet i V-7017, og derfor er ikke testkriteriet på < 30 cP. relevant for denne oljen.



Figur 26 Diagram av viskositetsanalyse av blank og vokshemmer tilsatt prøve V-4425 ved 0°C

Resultater fra viskositetsanalysen for V-4425 er presentert i figur 27 og viser at viskositeten øker for blankprøven etter ca. 27°C. Vokshemmer C og R innehar omtrentlig samme stigningstall som for blankprøven, men en betydelig økning i viskositeten oppstår først ved temperaturer under ca. 10°C.

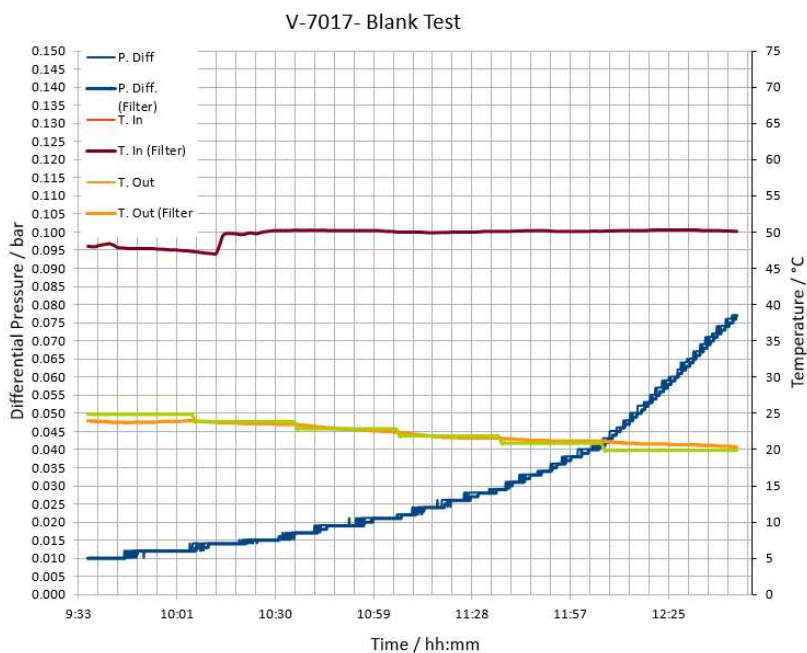


Figur 27 Graf av viskositet vs. Temperatur av blank og vokshemmer tilsatt prøver V-4425.

#### 4.4 Wax flow loop

Resultater fra *wax flow loop* analyse av kondensat V-7017, og er presenter i figur 28 til 36. Figurene er en grafisk fremstilling av hvordan differensialtrykket (blå linje) over en rørspole utvikler seg når kondensatet blir pumpet i en *loop* mens temperaturen (gul og grønn linje) blir gradvis redusert over et tidsrom på tre timer. Ubehandlet kondensat er presentert i figur 28, mens figur 29-36 viser hvordan vokshemmere påvirker voksavsetninger i rørspolen.

Resultater etter *wax flow loop* der en ubehandlet blank kondensatprøve V-7017 presentert under i figur 28, viser at det skjer en gradvis avsetning av voks i kveilerøret ved at differensial trykket merket i blått, øker. Stigningen til den blåkurven øker etter at temperaturen reduseres fra 21°C til 20°C. Differensialtrykket etter tre timer ender på **0.077bar**.



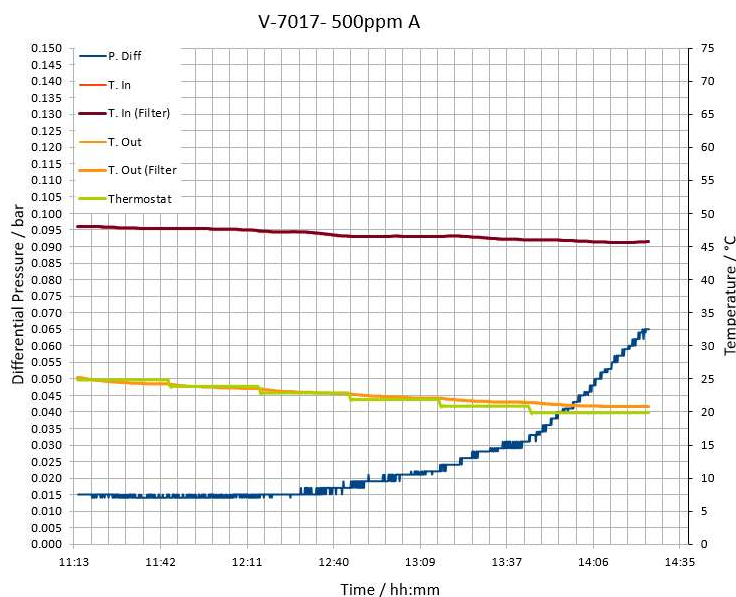
Figur 28 Trykk og temperatur plott fra analyse på *wax flow loop* av blank V-7017

Resultatet etter tilsats av vokshemmer A i kondensatprøve V-7017 er presentert i figur 29.

Grafen viser at trykket holdes tilnærmet stabilt frem til 15 minutter ut i holdetiden på 30 minutter av 23°C punktet. Etter 15 minutter ut i 23°C punktet kan det observeres at stigningen til den blåkurven øker noe.

Det tyder på at voks avsettes i kveilerøret. Ved overgangen 21°C til 20°C i temperaturprofilen stiger trykket signifikant noe som kan tyde på av avsetningen av voks har redusert rørdiameteret til kveilerøret. Differensialtrykket for vokshemmer A ender på **0.065bar** etter tre timer.

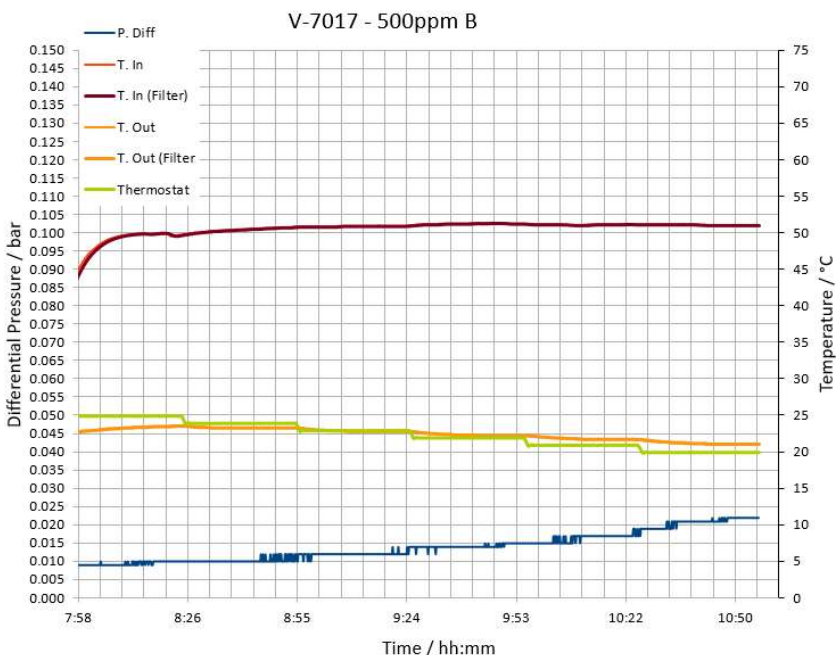
Figur 29 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer A av tilsatt V-7017



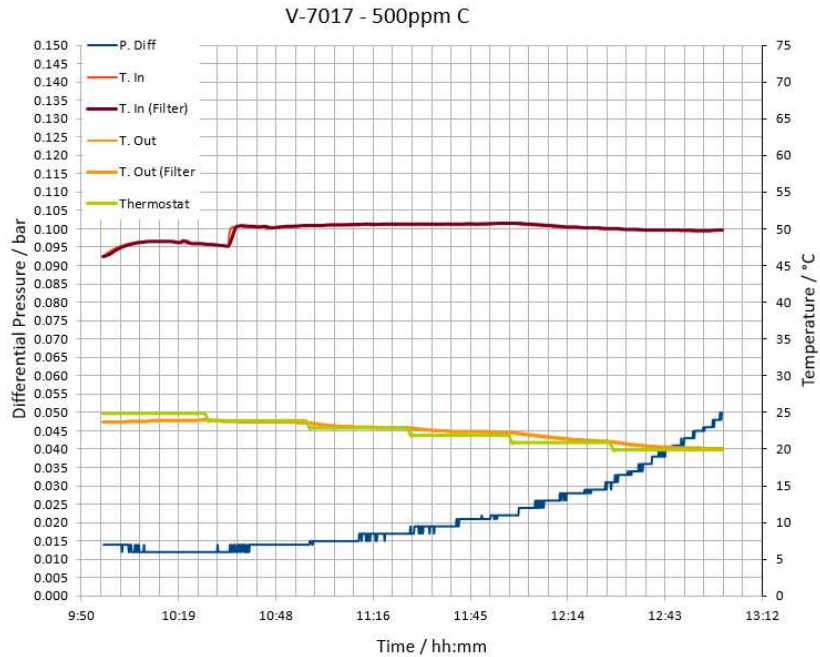
Figur 30 viser resultatene etter at vokshemmer B er tilført kondensat V-7017 og analysert på wax flow loop instrumentet. Grafen viser en moderat økning i trykket for hver temperaturovergang frem til 21°C. Figuren viser at trykket øker noe mer ved 20°C, og kan forklares ved at voks

avsettes i røret. Det totale differensial trykket etter analysen ble oppgitt til **0.022bar**

Figur 30 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer B av tilsatt V-7017.

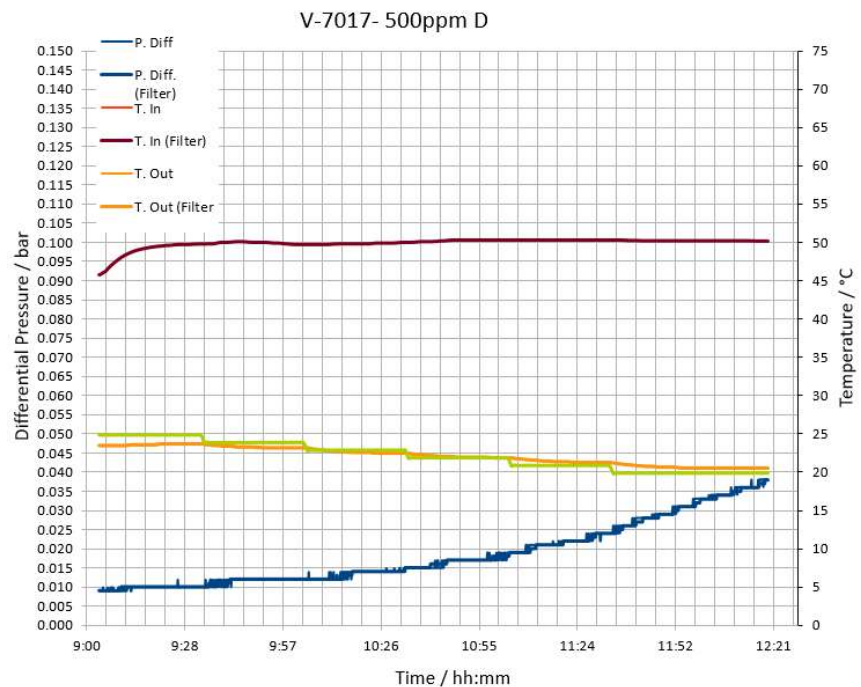


Vokshemmer C tilsatt kondensatprøve V-7017 er presentert i figur 31. det observeres en moderat stigning i trykket frem til 22°C – 21 °C før trykket ved overgangen til 20°C stiger brattere frem til analyse slutt hvor differensialtrykket ender på **0.048bar**



Figur 31 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer C av tilsatt V-7017

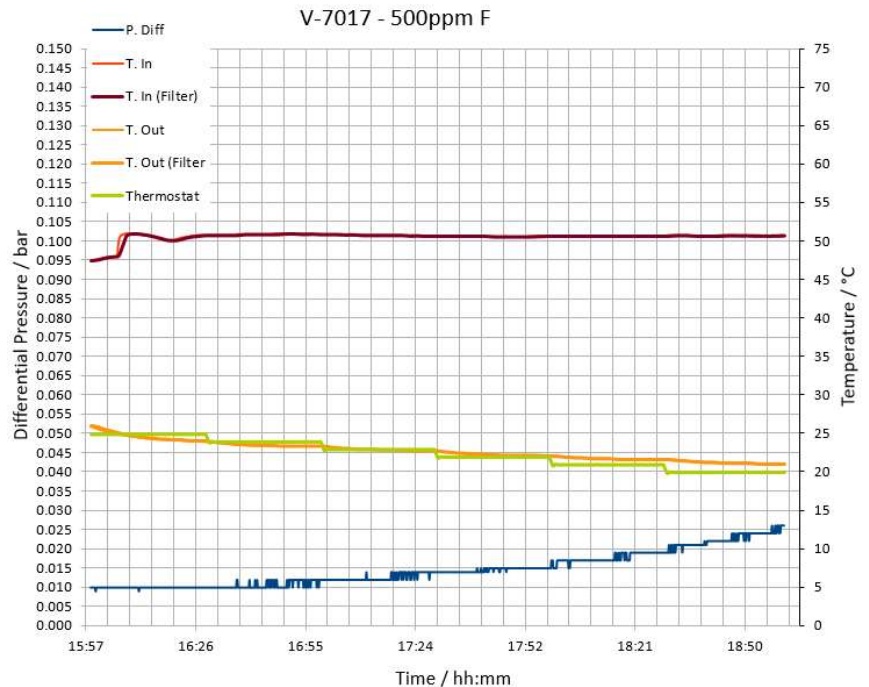
Resultatet etter analyse av kondensat V-7017 tilsatt vokshemmer D er presentert i figur 32. Fra den blå kurven, som representere differensialtrykket kanen se en moderat økning i trykket frem mot overgangen mellom 22°C til 21°C Deretter er det en svak økning i stigningen til kurven med kontinuerlig trykk økning som ender på **0.038bar** ved analyseslutt



Figur 32 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer D av tilsatt V-7017



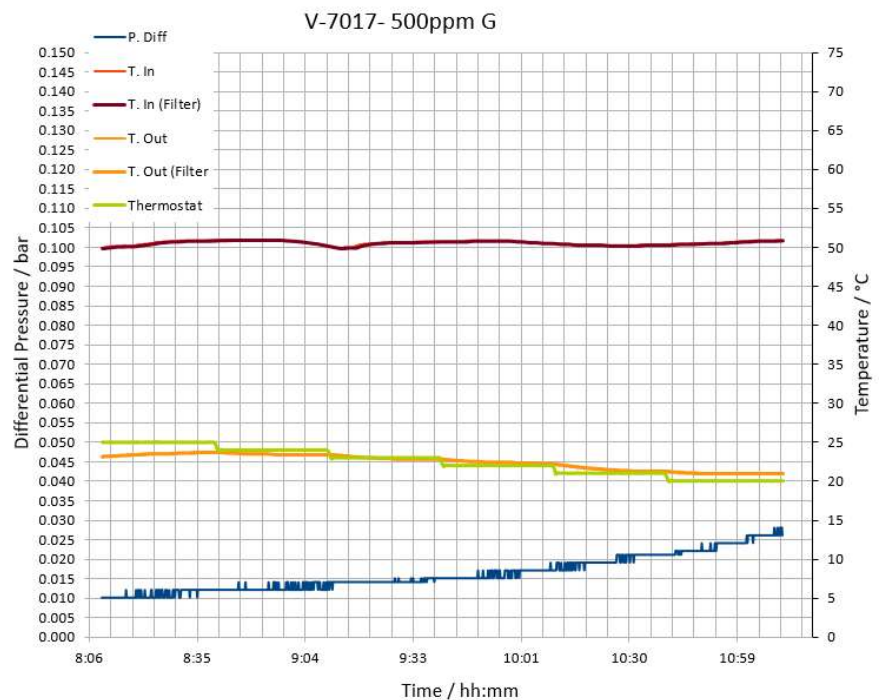
Figur 33 viser hvordan vokshemmer F påvirker avsetningen av voks ved tilsetning til kondensatprøve V-7017. Den blåkurven holdes konstant ved 0.010bar frem til overgangen til 23°C. Under 23°C er det en minimal økning i trykket frem til temperaturen er redusert til 21°C og det oppstår en moderat økning i differensialtrykket som tilslutt ender **0.025bar**



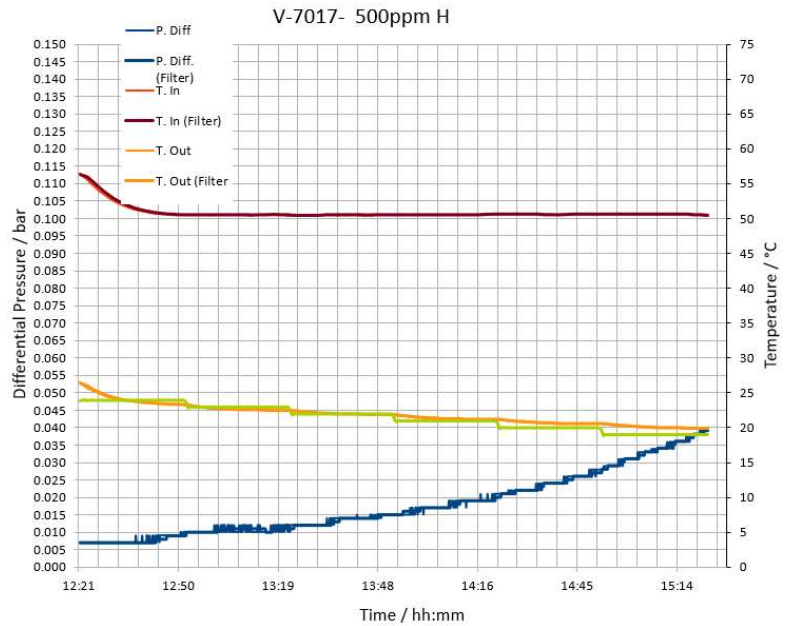
Figur 33 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer F av tilsatt V-7017

Differensialtrykket som oppstår når voks avsettes i kveilerøret er presentert ved den blåkurven i figur 34. Figuren viser effekten vokshemmer har på trykket når kondensatprøve V-7017 pumps igjennom et kveilerør tilsatt 500ppm vokshemmer G. Fra figur 34 kan en se en gradvis men moderat økning i differensialtrykket som ved analyse slutt stopper på **0.026bar**.

Figur 34 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer G av tilsatt V-7017

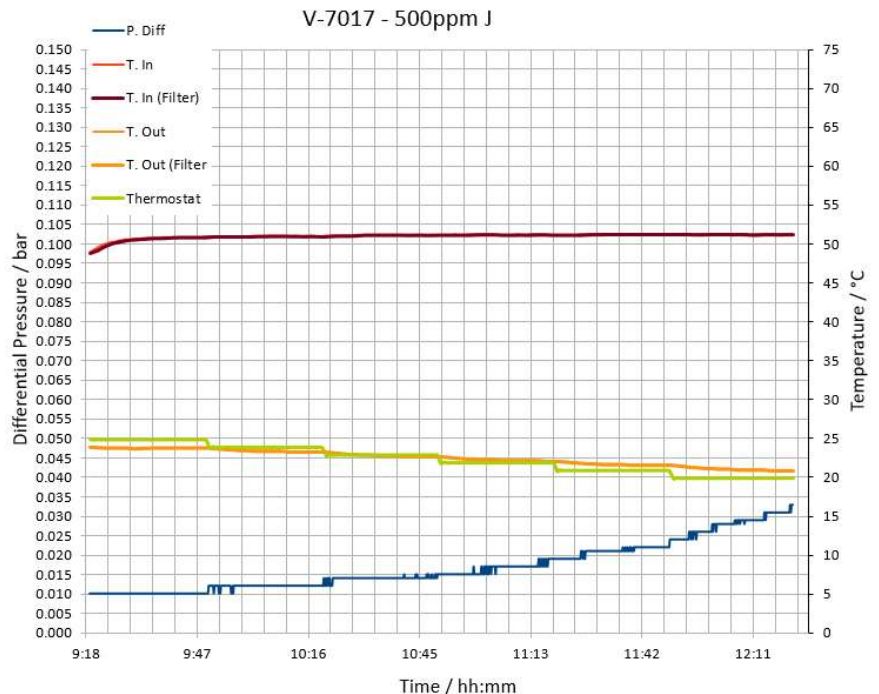


Temperaturprofilen til analysen presentert i figur 35 for V-7017 med tilsatt vokshemmer H har en start temperatur på 24°C og slutt temperatur på 19°C. For sammenligning av resultatene blir det derfor tatt utgangspunkt resultatet ved 20°C som for de andre vokshemmerne. Vokshemmer H tilsatt 500ppm i kondensatprøve V-7017 har en jevn stigning fra start av analysen i differensialtrykket som kan forklares ved at temperaturen er 1°C lavere. Trykket siger gradvis og ved 20°C har vokshemmer H et trykk på **0.028bar**



Figur 35 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer H av tilsatt V-7017

Figur 36 viser resultatene av vokshemmer J som er tilført kondensat V-7017. Figuren 36 forteller at trykket holdes konstant ved 0.010bar frem til temperaturreduksjon til 24°C der en får en moderat økning i differensialtrykket. Først ved overgangen til 20°C ser en tydelig økning i trykket som tyder på at avsatt voks har redusert rørdiameteren slik at differensialtrykket over kveilerøret øker og til slutt ender på **0.032bar**



Figur 36 Trykk og temperatur plott fra analyse på wax flow loop av vokshemmer J av tilsatt V-7017

## 4.5 Stabilitetstest

Resultatene presentert i tabell 4.5.1 viser at fire vokshemmere ble underkjent i den statiske stabilitetstesten.

Tabell 4.5.1 – Observasjoner etter utført stabilitetstest

| Vokshemmer   | Aktiv komponent wt% | Stabil ved 4°C etter 1 dag | Stabil ved 4°C etter 7 dager | Stabil ved 4°C etter 30 dager |
|--------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| vokshemmer A | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer B | 2                   | Godkjent                   | Godkjent                     | Underkjent                    |
| vokshemmer C | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Underkjent                    |
| vokshemmer D | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer E | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer F | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer G | 15                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer H | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Underkjent                    |
| vokshemmer I | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Underkjent                    |
| vokshemmer J | 20                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer K | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer L | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer M | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer N | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer O | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer P | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer Q | 10                  | Godkjent                   | Godkjent                     | Godkjent                      |
| vokshemmer R | 2                   | Godkjent                   | Underkjent                   | Underkjent                    |

## 5. Diskusjon

På grunn av ombygging av laboratoriet til Schlumberger i Bergen var ikke *High temperature gas chromatography* (HTGC) tilgjengelig i perioden bacheloroppgaven foregikk. Som følge av dette fikk ikke gruppen analysert karbonkjede distribusjonen i prøvene. Om karbonkjede-distribusjonen hadde vært tilgjengelig kunne man ha utelukket noen vokshemmere for de spesifikke olje og kondensatprøvene.

Etter som data ikke var tilgjengelig ble det utført en mer omfattende screening av vokshemmer-produktene på olje og kondensatet for å finne hvilket produkt som kan redusere voksavsetningen. Siden gruppen innehar informasjon (konfidensielt) om hvor lange sidegruppene er på vokshemmere, kan det estimeres om kondensatet eller oljepróven har lange eller korte voksmolekyl.

Eksempelvis kan avstanden mellom VA-sidegruppene i EVA forteller noe om potensialet den har til å inhibere et gitt voksmolekyl. Det er tenkt at voksmolekyl mindre enn avstanden mellom VA-sidegruppene vil krystallisere seg der og deretter danne en sterisk hindring som kan redusere vokspotensialet (5).

### 5.1 Stabilitetstest

Vokshemmer B, C, I, J og R fikk underkjent stabilitetstest. Selv om det fikk underkjent var det ingen store utfellinger, eller faseforandringer av vokshemmerne som hadde oppstått. Stabilitets utfordringer vil kunne løses ved at en endrer på vektprosenten av aktivkomponent i forhold til andel løsemiddel i vokshemmeren slik at en består stabilitetstesten.

Vokshemmer R og B vil nok ikke kunne oppnå den stabiliteten som kreves for havbunnsinjeksjon. Og vil derfor være utelukket for en slik injeksjonsmetode frem til en finner en bedre formulering av produktet.

### 5.2 Pour Point

Dersom det oppstår en nedstengning i produksjonen som fører til at gjennomstrømmingen av olje med tilsvarende egenskaper som V-3307 eller V-4425 stanser, vil temperaturen som oljen innehar reduseres umiddelbart. Hvis temperaturen til oljen synker under WAT og deretter under oljens *pour point*, vil oljen endre aggregat tilstand fra flytende til faststoff.

Fra figur 19 ser en at ubehandlet olje V-3307 har et *pour point* 27°C og fra figur 20 at olje V-4425 har et *pour point* på 30°C. Med et *pour point* så høyt vil oljen i en rørledning som ikke

strømmer, raskt komme seg under 30°C, det vil resultere i at voksen danner et nettverk av krystaller som fører til det kan bli dannet en plugg i rørledningen.

Resultatene i figur 20 viser at blankprøvens *pour point* for V-4425 hadde økt med 3°C i forhold til blankprøve V-3307 i figur 19. Resultatene viser og at prøvene kan variere selv om begge prøvene er fra samme felt og innhentet fra samme lokasjon, men ved et senere prøvetidspunkt.

Analysene presentert i figur 19 viser at vokshemmer A, C, K, M og R har en positiv effekt når det gjelder å redusere olje V-3307 sitt *pour point*. Eksempelvis for Vokshemmer C som reduserte fra 27°C til 18°C, og kan tyde på at virkemåten til vokshemmer C hindrer deler av vokskrystallene i å danne et komplekst nettverk ved at den ko-krystalliserer seg. Dette fører til at oljen ikke stivner før den har nådd 18°C.

Vokshemmer R er et etylen vinyl acetat (EVA) og vil normalt sett fungere som *pour point depressant* (PPD), noe en kan se ut ifra figur 19 der vokshemmer R redusere olje V-3307 sitt *pour point* ned til -3°C. Med denne kunnskapen kan en sørge for at oljen ikke går over fra flytende til faststoff ved en eventuell nedstenging av produksjonen.

Som nevnt i kapittel 3.3.1 så er V-3307 og V-4425 fra samme installasjon, men for blankprøve i figur 19 og 20 ser en at *pour point* er tre grader høyere for V-4425 enn for V-3307. Årsaken til dette er trolig sammensatt, men kan skyldes brønn sammensetning under prøvetakingen, selve prøvetakingen eller analysen utført i disse forsøkene. Sett bort ifra forskjellene mellom prøvene, ser en i figur 20 at vokshemmer C og R fortsatt viser god effekt på oljens *pour point*.

## 5.2 Viskositet og wax flow loop

Ved å tilsette vokshemmer ønsker man å hindre at andel utfelt voks blir så stort at den forandrer flyteegenskapene til oljen eller kondensatet. Viskositeten til ubehandlet kondensat prøve V-7017 er presentert i figur 23, der en kan se at jo lavere temperatur kondensatet har jo høyere blir viskositeten. Viskositets økningen kan skyldes at vokskrystaller feller ut og er med på å påvirke flyteegenskapene til kondensatet.

Analysene på rheometer ble utført på samtlige vokshemmere, unntatt vokshemmer R. Dette skyldes at vokshemmer R ikke bestod stabilitetstesten på 4°C og var derfor ikke nødvendig å teste på kondensat V-7017 som krever havbunnsinjeksjon.

Når en ser på resultatene fra viskositetsanalysene i figur 22 hvor vokshemmer A, C, D, F, G, H, I, J og K innfridde det interne testkriteria på  $< 30$  cP, var det tenkt at disse skulle testes i *wax flow loop*. Som skrevet i kapittel 3.3.3 ble vokshemmer B testet istedenfor I og K, dette skyldes prioriteringer av tiden som var tilgjengelig til å gjennomføre analysene. En valgte å prioritere vokshemmer B på bakgrunn av at det var gjort tidligere analyser av den, og en ville derfor undersøke hvordan den responderte på kondensat prøve V-7017.

Fra effekten vokshemmer A har på viskositeten kan det tolkes av resultatet i figur 23 at dendrimer molekylet er i stand til å holde viskositeten til kondensat V-7017 lav, det kan skyldes at sidegruppen er av en slik lengde at den matcher karbonlengden til de utfelte vokskrystallene. Om det hadde blitt utført en GC-analyse av kondensat prøve V-7017 ville man muligens kunne argumentert sterkere for hvorfor akkurat vokshemmer A bidrar til å redusere viskositeten til prøven.

Videre kan en se på vokshemmer A sitt resultat etter *wax flow loop* analyse i figur 29. Der viser differensialtrykket over kveilerøret at voksavsetninger har redusert rørdiameteren. Dette resultatet indikerer at vokshemmer A ikke klarer å hindre avsetninger. Det kan tyde på at andel utfelt voks til stede i rheometer analysen holdes flytende i løsningen, mens det oppstår en molekylær diffusjon som fører voksavsetning på rørveggen når V-7017 blir pumpet igjennom et kveilerør i en *wax flow loop*.

Vokshemmer B bidrar til å øke viskositeten og har derfor en negativ innvirkning på kondensatprøve V-7017. Det kan tolkes som at vokshemmer B molekylet ikke klare å holde de lengre/større vokskrystallene i løsning, som kan gi en økning i viskositeten.

Effekten til vokshemmer B på voksavsetningene er presentert i figur 30. Resultatene til vokshemmer B viser å ha en god effekt på voksavsetningen siden differensialtrykket over kveilerøret er lavt gjennom hele analysen. informasjonen om molekyløppbyggingen til vokshemmerne er kjent for gruppen, og når B, C, G og H inneholder samme sidegruppe kan det fra resultatene tyde på at broarten av V-7017 inneholder lange voksmolekyler.

Vokshemmer C inneholder flere sidegrupper med ulik lengde og der antall sidegrupper linket på molekylet ikke er uniformt. Fra analysene utført på rheometer ser en at vokshemmer C holder voksmolekylene i løsning slik at ikke viskositeten øker. Fra analysene utført på *wax flow loop* ser en at avsetningene på rørveggen fører til økt differensialtrykk til et nivå likt som for blankprøven. Ser en på differensialtrykket ved bruk av C, sammenlignet med

vokshemmer B, F og G, kommer det frem at C ikke har den optimale sammensetningen av sidegrupper til å kunne redusere avsettingene.

Gruppen innehar konfidensiell informasjon om vokshemmerne og ser at brorparten av sidegruppene i vokshemmer C er lik som for vokshemmer A. Dette kan forklare hvorfor både A og C viste dårlig effekt på avsettinger sammenlignet mot B, F og G.

Effekten vokshemmer D har på viskositeten til kondensat V-7017 kan forklares ved at sidegruppen som ga effekt for vokshemmer C, også er tilsatt på dendrimer molekylet i vokshemmer D. Selv om resultatene i figur 23 er tilnærmet likt for C og D er det en forskjell når det kommer til voksavsettinger i *wax flow loop*. Men denne forskjellen vil trolig være innenfor usikkerheten til analysen. Konklusjonen for C og D gjelder for øvrig også for vokshemmer J som også har tilsvarende eller like sidegrupper, men der antallet av sidegruppene linket på vokshemmeren J er forskjellig fra vokshemmerne D og C.

Ser en på de vokshemmer F, G og H i figur 23 og 24 er det tydelig at alle tre bidrar til å holde viskositeten til kondensatprøve V-7017 lav igjennom analysen. I tillegg er det de samme tre vokshemmerne, pluss vokshemmer B som reduserer voksavsettingen i kveilerøret mest. Informasjon om molekylstrukturen til vokshemmeren sier at det er samme lengde på de tre sidegruppene som molekylet har, men kun antallet av hver sidegruppe linket på molekylet som skiller de fra hverandre. For vokshemmer B der molekylet kun består av en sidegruppe, ser en at den sittegruppen er den samme som representer hovedbestanddel i F, G og H.

Det kan indikere at majoriteten av voksavsettingen i blankprøven illustrert i figur 28 blir holdt i løsning siden det trolig oppstår en streik hindring fra sidegruppene som er hektet på vokshemmer F, G, H og B

En kan se fra viskositet, *pour point*- og *wax flow loop* analysene at det ikke nødvendigvis er en direkte sammenheng mellom de vokshemmerne som har en påvirkning på flyteegenskapene og de som reduserer voksavsettinger i rørsolen, eksempelvis som for vokshemmer B. Men analysene i denne oppgaven viser at vokshemmer F, G og H reduserte både viskositeten og voksavsettingene i kondensatprøven sammenlignet med analysene på kondensatprøve uten tilsatt av vokshemmer.

En såg også at vokshemmer F som har koden gul når det kommer til miljøklassifiseringen også viste gode resultater på viskositet analysen og i analyse for voksavsetting i *wax flow loop*.

Effekten av vokshemmerne er avhengig av flere faktorer deriblant sammensetningen av oljen eller kondensatet. Tidligere studier viser at asfalten-andelen i olje kan påvirke effekten til vokshemmere, og at det ikke finnes en universal vokshemmer men at produktene må skreddersys til akkurat den oljekomposisjonen for det aktuelle feltet (33).

Resultatene etter forsøkene viser variasjon i hvilken effekt vokshemmer-produktene har på voksavsettingene i *wax flow loop* testingen. Det kan forklares med at sidegruppene eller avstanden mellom sidegruppene til polymeren må være av en slik lengde at det er samhandling mellom produktet og den delen av oljen som har størst sannsynlighet for krystallisering å danne voks (34). Det er tidligere utført studier hvor konklusjonen var at kommersielle vokshemmere brukt til å redusere voksavsettinger eksempelvis med parafinvoks.  $<C_{35}$  hadde lite eller ingen effekt på parafinvoks  $> C_{35}$ . Dette kan forklare hvorfor enkelte av vokshemmerne i oppgaven viste ingen eller negativ effekt under testingen (35). Denne sammenhengen kan også gjelde for parafinvoks  $<C_{22}$  etter som effektiviteten til vokshemmeren styres fra hvor store voksmolekyler det er designet for å kunne ko-krystallisere seg med.



## 6. Konklusjon

Av vokshemmerne testet på kondensat V-7017 var det B, F, G og H som reduserte voksavsetninger mest i rørspolen etter 3 timers testing i *wax flow loop* instrumentet. Av de fire vokshemmerne var det bare F, G, og H som bestod stabilitetstesten og vil trolig kunne bli benyttet som vokshemmere til havbunnsinjeksjon.

Om produktene vil bli benyttet avhenge om de passer til den gitte oljekomposisjonen og vil derfor måtte testes videre på den aktuelle olje eller kondensatet. Vokshemmer F, G og H reduserte også viskositeten når prøvene ble testen på rheometeret. Flere av de andre vokshemmerne viste også å ha effekt, men F, G og H utpekte seg positivt siden de viste seg å gi lavest differensial trykk over rørspolen samt redusere viskositeten.

For oljen V-4425 var det vokshemmer C og R som reduserte *pour point* og viskositet best av de testede produktene.

Vokshemmere sin oppgave i oljeindustrien er å redusere voksavsetninger, men behovet for periodisk *pigging* vil fremdeles være til stede frem til en utvikler vokshemmere som hindre voksavsetninger fullstendig. Det vil derfor være behov for mer utvikling og testing av vokshemmere for å møte de utfordringene oljeselskapene står overfor.

For å teste de utvalgte vokshemmerne gjennomgått i denne oppgaven grundigere og mer vitenskapelig, må en ha informasjon om prøvenes vokskomposisjon ved å utføre en analyse på HTGC. En del av det videre arbeid vil være å teste hvilken effekt vokshemmerne har når en tester med forskjellige konsentrasjoner.

## Referanseliste

1. Huang Z, Lee HS, Senra M, Scott Fogler H. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE Journal*. 2011;57(11):2955-64.
2. Aiyejina A, Chakrabarti DP, Pilgrim A, Sastry MKS. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *International journal of multiphase flow*. 2011;37(7):671-94.
3. Huang Z, Zheng S, Fogler HS. Wax deposition: experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices. 2016.
4. Nguyen DA, Moraes FF, Fogler HS. Fused chemical reactions. 3. Controlled release of a catalyst to control the temperature profile in tubular reactors. *Industrial & engineering chemistry research*. 2004;43(18):5862-73.
5. Ragunathan T, Husin H, Wood CD. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition. *Applied Sciences*. 2020;10(2):479.
6. Theyab M, Yahya S. Introduction to wax deposition. *Int J Petrochem Res*. 2018;2(1):126-31.
7. Davidson R. An introduction to pipeline pigging. *Pigging Products and Services Association*. 2002;9.
8. Minami K, Kurban A, Khalil C, Kuchpil C, editors. Ensuring flow and production in deepwater environments. *Offshore technology conference; 1999: Offshore Technology Conference*.
9. Venkatesan R. The deposition and rheology of organic gels: *University of Michigan*; 2004.
10. Yang F, Zhao Y, Sjöblom J, Li C, Paso KG. Polymeric Wax Inhibitors and Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils: A Critical Review. *Journal of dispersion science and technology*. 2015;36(2):213-25.
11. Store norske leksikon [Internett]; 2021. [Hentet 2021-04-01] Tilgjengelig fra: <https://snl.no/r%C3%A5olje>.
12. Dai C. *Oilfield Chemistry*. Singapore: Springer Singapore : Imprint: Springer; 2018.
13. Biolin scientific [Internett]; 2018. [Hentet 2021-04-19]. Tilgjengelig fra: <https://www.biolinscientific.com/blog/what-are-surfactants-and-how-do-they-work>.
14. UIO [Internett]; 2011 [Hentet 2021-05-04]. Tilgjengelig fra: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/p/polar.html>
15. Siljueberg MK. Modelling of paraffin wax in oil pipelines: *Institutt for petroleumsteknologi og anvendt geofysikk*; 2012.
16. *Physics of Petroleum Reservoirs*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer; 2017.
17. Schou Pedersen K, Skovborg P, Roenningsen HP. Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy & Fuels*. 1991;5(6):924-32.
18. Guo B, Song S, Ghalambor A, Lin TR. *Offshore pipelines: design, installation, and maintenance*: Gulf Professional Publishing; 2013.
19. Chen W, Zhao Z, Yin C. The interaction of waxes with pour point depressants. *Fuel*. 2010;89(5):1127-32.
20. Schlumberger [Internett]; 2017. [Hentet 2021-02-07]. Tilgjengelig fra: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/p/pour\\_point.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms/p/pour_point.aspx)
21. ASTM.ORG. [Internett]; 2019. [Hentet 2021-03-18]. Tilgjengelig fra <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D97-17b>
22. Rosvold K. Wax deposition models. *Department of Petroleum Engineering, NTNU*. 2008.
23. Lee HS. *Computational and Rheological Study of Wax Deposition and Gelation in Subsea Pipelines* 2008.
24. Ferworn KA, Hammami A, Ellis H, editors. Control of wax deposition: an experimental investigation of crystal morphology and an evaluation of various chemical solvents. *International Symposium on Oilfield Chemistry; 1997: Society of Petroleum Engineers*.
25. Ali H. *Cloud Point Depressants*: NTNU; 2012.

26. Huang H, Wang W, Peng Z, Ding Y, Li K, Li Q, et al. The influence of nanocomposite pour point depressant on the crystallization of waxy oil. *Fuel*. 2018;221:257-68.
27. McRae JA, Mat Suandi L, Ben Hamza SE, Cole R, editors. Development and Subsequent Field Experiences Using Novel Dendrimeric Asphaltene Treatment Chemistries. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference; 2020: Society of Petroleum Engineers.
28. Manka JS, Magyar JS, Smith RP, editors. A novel method to winterize traditional pour point depressants. SPE Annual Technical Conference and Exhibition; 1999: Society of Petroleum Engineers.
29. Bosman dA, Janssen H, Meijer E. About dendrimers: structure, physical properties, and applications. *Chemical reviews*. 1999;99(7):1665-88.
30. Amanullah M, editor Dendrimers and dendritic polymers-application for superior and intelligent fluid development for oil and gas field applications. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference; 2013: Society of Petroleum Engineers.
31. INTERNETT. Miljøklassifisering miljodirektoratet.no: Miljødirektoratet; 2021 [Available from: <https://www.miljodirektoratet.no/ansvarsomrader/kjemikalier/regelverk/clp/>].
32. Kelland MA. Production chemicals for the oil and gas industry: CRC press; 2014.
33. del Carmen Garcia M, editor Paraffin deposition in oil production. SPE international symposium on oilfield chemistry; 2001: Society of Petroleum Engineers.
34. Jang YH, Blanco M, Creek J, Tang Y, Goddard WA. Wax inhibition by comb-like polymers: support of the incorporation– perturbation mechanism from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111(46):13173-9.
35. Wang K-S, Wu C-H, Creek JL, Shuler PJ, Tang Y. Evaluation of effects of selected wax inhibitors on paraffin deposition. *Petroleum science and technology*. 2003;21(3-4):369-79.