

# Rapport

## Fysikalsk-kjemiske analyser og emuleringsegenskaper av ulike dieselkvaliteter

### Forstudie av dieselkvaliteter

#### Forfatter(e)

Kristin Rist Sørheim

Per Daling



# Rapport

## Fysikalsk-kjemiske analyser og emuleringsegenskaper av ulike dieselkvaliteter

Forstudie av dieselkvaliteter

**EMNEORD:**

Diesel

Forvitringsegenskaper

**VERSJON**

1.1 Final

**DATO**

2015-08-19

**FORFATTER(E)**

Kristin Rist Sørheim

Per Daling

**OPPDRAGSGIVER(E)**

Kystverket

**OPPDRAGSGIVERS REF.**

Rune Bergstrøm

**PROSJEKTNR**

102010332

**ANTALL SIDER OG VEDLEGG:**

32 inkl. 4 vedlegg

**MÅLSETNING**

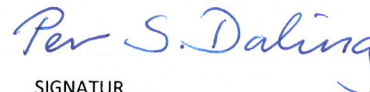
Hovedmålsettingen med dette forstudiet var å foreta en begrenset kartlegging av relevante fysikalsk-kjemiske og emulgerende egenskaper til ulike dieselkvaliteter som transporteres eller brukes som bunkers i arktiske områder. Resultatene fra dette forstudiet vil kunne danne grunnlaget for utvelgelse av dieseloljer for mer detaljerte operative studier som for eksempel kan innebefatte kartlegging av spredningsegenskaper, giftighetsstudier, samt effektivitetstesting av relevante tiltakskonsept (*in-situ* brenning, dispergering) iht. standardiserte laboratorieprosedyrer.

**UTARBEIDET AV**

Kristin Rist Sørheim

**SIGNATUR****KONTROLLERT AV**

Per S. Daling

**SIGNATUR****GODKJENT AV**

Ivar Singsaas

**SIGNATUR****RAPPORTNR**

A27122

**ISBN**

978-82-14-05844-4

**GRADERING**

Åpen

**GRADERING DENNE SIDE**

Åpen

# Historikk

---

VERSJON	DATO	VERSJONSBESKRIVELSE
1.0	2015-04-20	Draft

---

1.1	2015-08-17	Final
-----	------------	-------

---

# Innholdsfortegnelse

<b>1</b>	<b>Innledning .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Generelt om gassoljer og bunkersoljer .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Anskaffelser av diesellojler .....</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Ekperimentelle metoder .....</b>	<b>8</b>
4.1	Destillasjon/topping .....	8
4.2	Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper .....	8
4.3	Kjemisk karakterisering-oljeprofil .....	8
4.4	Emulgerende tester .....	8
<b>5</b>	<b>Resultater .....</b>	<b>10</b>
5.1	Forundersøkelser før topping / preparering av mottatte diesellojler .....	10
5.2	Destillasjon /Topping av diesellojlene .....	10
5.3	Gasskromatografisk analyse på GC/FID .....	11
5.4	Fysikalsk-kjemiske egenskaper .....	13
5.5	Emulgerende egenskaper .....	15
<b>6</b>	<b>Konklusjon og forslag til videre arbeid .....</b>	<b>19</b>
<b>7</b>	<b>Forkortelser .....</b>	<b>20</b>
<b>8</b>	<b>Referanser .....</b>	<b>21</b>
<b>Appendiks A</b>	<b>Kjemisk karakterisering på GC/MS .....</b>	<b>22</b>
<b>Appendiks B</b>	<b>Test utlekking av naftalener til vannfase for "Krasnoselsk" .....</b>	<b>24</b>
<b>Appendiks C</b>	<b>GC/FID kromatogrammer av fersk diesel og 250 °C+ residuer.....</b>	<b>26</b>
<b>Appendiks D</b>	<b>Generelt om oljers sammensetning og egenskaper.....</b>	<b>29</b>

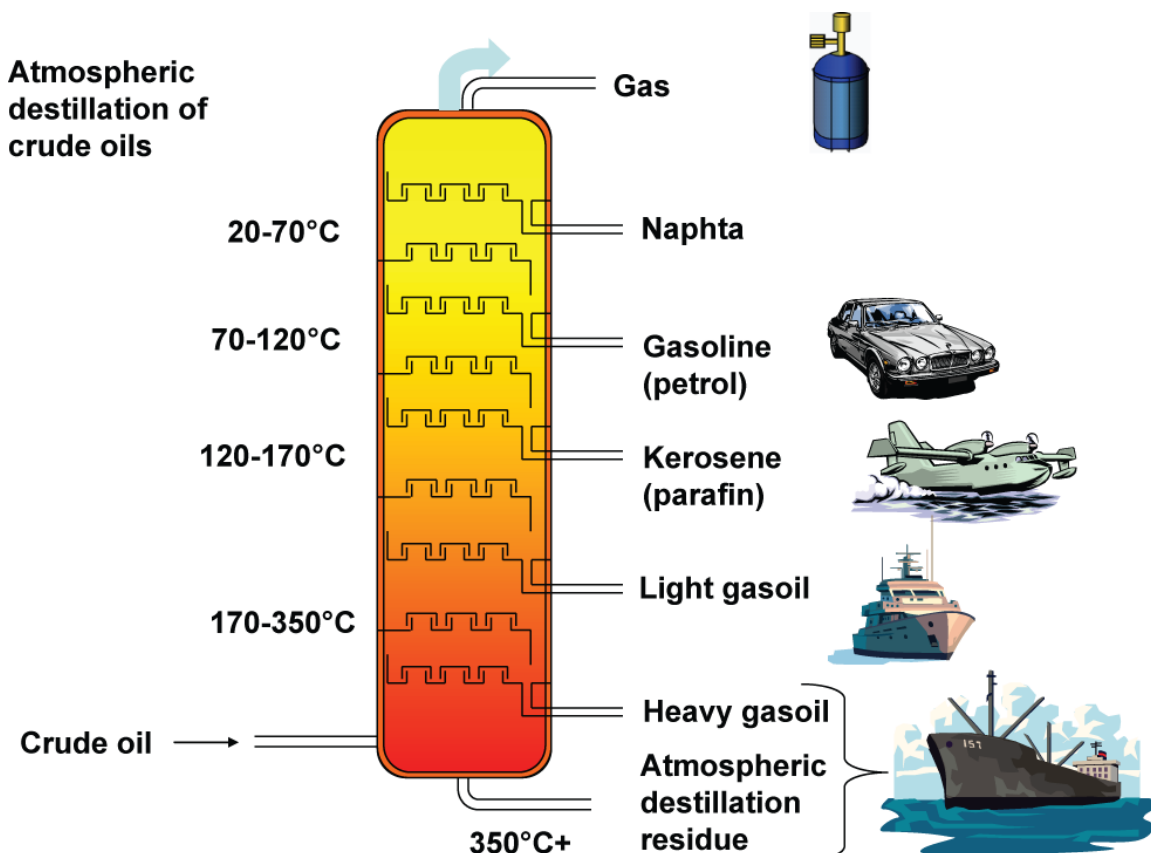
## 1 Innledning

Dette prosjektet er basert på interesse fra Kystverket for å få kartlagt forskjeller i fysikalsk-kjemiske og emulgerende egenskaper til ulike dieselkvaliteter som fortrinnsvis brukes i Arktis i området rundt Svalbard. Dette som følge av egne forskrifter knyttet til vernebestemmelsene for nasjonalparker og naturreservater på Svalbard som stiller krav til drivstoff av kvalitet DMA eller bedre. Nettsiden <http://www.sysselmannen.no/Nyheter/Utvidet-tungoljeforbud/> beskriver tungoljeforbudet i verneområdene på Svalbard som ble utvidet fra 1. januar 2015. Tungoljeforbudet innebærer at skip ikke kan bruke eller ha med tungolje i naturreservatene på østsiden av Svalbard og i de tre store nasjonalparkene i vest. I tillegg er det en økt anvendelse av dieseloljer som brukes i nordlige farvann både i arktiske strøk og langs norskekysten. Jon-Arve Røyset ved Kystverket har vært behjelpelig med å skaffe tilveie relevante dieselkvaliteter for å kunne utføre dette forstudiet.

Hovedmålsettingen med dette forstudiet var å foreta en begrenset kartlegging av relevante fysikalsk-kjemiske og emulgerende egenskaper til ulike dieselkvaliteter som transporteres eller brukes som bunkers i arktiske områder. Resultatene fra dette forstudiet vil kunne danne grunnlaget for utvelgelse av dieseloljer for mer detaljerte operative studier som for eksempel kan innebefatte kartlegging av spredningsegenskaper og giftighet, samt effektivitetstesting av relevante tiltakskonsept (*in-situ* brenning og dispergering) iht. standardiserte laboratorieprosedyrer. Kartlegging vil kunne sees i sammenheng med pågående prosjekt for amerikanske myndigheter (BSEE) for 2 andre dieselkvaliteter.

## 2 Generelt om gassoljer og bunkersoljer

Destillater og tungoljer lages fra råolje på raffinerier. De ulike kuttene fra destillasjonen gir forskjellig produkter med forskjellig bruksområder, og et skjematisk bilde er vist i Figur 2.1. De komponentene i oljen som går over i gassform i destillasjonstårnet går til destillater og de som er i væskeform blir residue som tungolje lages fra.



Figur 2.1: Eksempel på produkter fra atmosfærisk destillasjon av råoljer.

Marine drivstoffer kan deles inn i 3 hovedkategorier (Moldestad og Daling, 2006):

- Vanlig marine gassoljer (Marine Gas Oil; MGO)
- Tynge destillater (Marine Spesial Destillat; MSD)
- Tungoljer/bunkersoljer (Residual Fuel Oil; RFO)

I henhold til ISO-standarder lages det ulike destillat til bruk som drivstoff i båter. ISO 8217 beskriver kvalitetskrav for ”Marine distilled fuels” og ”Marine residual fuels”. I standarden er maksimale verdier for ulike egenskaper gitt som spesifikasjon for kvaliteten.

### Klassifisering av destillater (Marine distillate fuels)

Det er fire forskjellige kvalitetsgrader av destillater som defineres iht. ISO 8217 som ”Marine distillate fuels”; DMX, DMA, DMB og DMC (se oversikt i Tabell 2.1).

- DMX er en kvalitet med lavt flammepunkt og grenser opp mot parafin.
- DMA er typiske marine gassoljer (MGO) og er rene destillater.
- DMB og DMC er tynge destillater som inneholder residual fuel.

Tabell 2.1: Klassifisering av kvalitetsgradene iht. ISO 8217 Fuel standard (3rd edition 2005)- Marine Distillate Fuels

Parameter	Unit	Limit	DMX	DMA	DMB	DMC
Density at 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	Max	-	890.0	900.0	920.0
Viscosity at 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	Max	5.5	6.0	11.0	14.0
Viscosity at 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	Min	1.4	1.5	-	-
Micro Carbon Residue at 10% Residue	% m/m	Max	0.30	0.30	-	-
Micro Carbon Residue	% m/m	Max	-	-	0.30	2.50
Water	% V/V	Max	-	-	0.3	0.3
Sulfur <sup>c</sup>	% (m/m)	Max	1.0	1.5	2.0	2.0
Total Sediment Existent	% m/m	Max	-	-	0.10	0.10
Ash	% m/m	Max	0.01	0.01	0.01	0.05
Vanadium	mg/kg	Max	-	-	-	100
Aluminium + Silicon	mg/kg	Max	-	-	-	25
Flash point	°C	Min	43	60	60	60
Pour point, Summer	°C	Max	-	0	6	6
Pour point, Winter	°C	Max	-	-6	0	0
Cloud point	°C	Max	-16	-	-	-
Calculated Cetane Index		Min	45	40	35	-
Appearance			Clear & Bright		-	-
Zinc <sup>d</sup>	mg/kg	Max	-	-	-	15
Phosphorus <sup>d</sup>	mg/kg	Max	-	-	-	15
Calcium <sup>d</sup>	mg/kg	Max	-	-	-	30
<sup>c</sup>	A sulfur limit of 1.5% m/m will apply in SO <sub>x</sub> Emission Control Areas designated by the International Maritime Organization, when its relevant Protocol comes into force. There may be local variations					
<sup>d</sup>	The Fuel shall be free of ULO. A Fuel is considered to be free of ULO if one or more of the elements are below the limits. All three elements shall exceed the limits before deemed to contain ULO.					

Noen viktige egenskaper som måles på drivstoff er:

- Cloud point: Temperaturen hvor væsken begynner og blakkes pga. utfelling av vokskrystaller iht. ASTM D2500.
- Cold Filter Plugging Point (CFPP): Temperaturen hvor vokskrystaller begynner å tette filter.
- Stivnepunkt: Temperaturen hvor oljen har stivnet pga. gitterstruktur mellom vokskrystaller.
- Pour point (= hellepunkt): Temperatur hvor væsken fortsatt er flytende. Pour point er definert som 3 °C høyere enn stivnepunktet.

Ved lagring i tanker er hovedregelen at lagringstemperaturen skal være 10 °C høyere enn cloud point. Tilsetning av flytforbedrer (flow improver) nedsetter pour point og CFPP mens cloud point-verdien endres i mindre grad.

### **Marine gassoljer (MGO)**

Marine gassoljer (MGO) har et typisk kokepunktsområde fra 150 – 400 °C. Marine gassoljer er av kvalitet DMA iht. ISO 8217.

Det har historisk sett vært lite forskjell på Marin gassolje (MGO) og Marin dieselolje (MDO) i Norge (Moldestad og Daling, 2006). Marin diesel olje produseres ikke i dag i Norge, og båter som eventuelt har MDO om bord har bunkret i utlandet, f.eks. i Rotterdam. Marin dieselolje kan være tilsatt opptil 5 % tungolje i gassoljen og fargen er derfor litt mørkere enn ”ren” diesel. MDO som er tilsatt inntil 5 % tungolje er av kvalitet DMB. DMC kan inneholde inntil 20 % av såkalt residual fuel. Imidlertid er de fysikalsk-kjemiske egenskapene mellom Marin diesel olje som ikke er tilsatt tungolje og Marin dieselolje svært like.

### **Tyngre destillater**

Marine Spesial Destillat (MSD) lages fra det tyngste destillatet fra råolje (heavy gas oil som vist i Figur 2.1). MSD er også omtalt som enten Heavy Gas Oil (HGO), Wide Range Gasoil (WRG) eller Spesial Destillat Marine (SDM). Tyngre destillater som MSD kan inneholde voks som kan medføre problemer i bruk f.eks. ved tetting av filtere. MSD kan derfor tilsettes flytforbedrer (flow improver) for å nedsette stivnepunktet. Maksimalt Pour point iht. spesifikasjonen angis som WRG 0 dvs. maksimalt Pour point er da 0 °C. Også betegnelsen IF-10 er brukt om denne kategorien av produkt, hvor viskositeten til dette produktet er nær opptil 10 cSt ved 50 °C. MGO kan være tilsatt opp til 10 % MSD. MSD er kvalitet DMB eller DMC iht. ISO 8217.

### 3 Anskaffelser av diesellojer

Kystverket har vært behjelpelig med å skaffe tilveie relevante dieselkvaliteter for kartlegging av fysikalsk-kjemiske egenskaper og forvitring. Følgende fem dieselkvaliteter ble skaffet til veie i dette prosjektet:

1. MSD-10 (IFO-10). Brukes av fiskebåter både i Svalbardområdet, og langs Norske kysten, samt at Hurtigruten bruker mye av denne kvaliteten. Dieselen kalles MSD-WRD i sikkerhetsdatablad og er av DMB eller DMC kvalitet.
2. MGO\_0.1S (1000 ppm S). Brukes av større båter (cruiseskip) langt ut fra land fra Svalbard.
3. MGO\_0.05S (500 ppm S). Brukes av større båter (cruiseskip) nært Svalbard. Kalles MGO-lett fyringsolje.
4. MGO\_0.001(10 ppm S). Brukes mest på fyringsanlegg på land, samt mindre båter (små cruisebåter). Kalles også farget-diesel.
5. Dieselkvalitet fra pågående tømningen av "Krasnoselsk" ved Sykkylven. Dette er en diesel som er produsert i Russland, og vil kunne være en nyttig referanse til den ande dieselkvalitetene. For øvrig er historikken til denne oljen ukjent.

SINTEF mottok også et grønnfarget fargestoff fra Kystverket som ble tilsatt MGO 10ppm Svovel. Prøvene ble registrert i SINTEF laboratoriedatabase og gitt unike identifikasjonsnummer, Tabell 3.1 gir en kort beskrivelse av prøvene. Diesellojene i dette forstudiet er av DMA-kvalitet, bortsett fra WRD, mens den russiske dieselen fra Krasnoselsk er ukjent. I tillegg utføres det studier på to dieselkvaliteter for BSEE (myndigheter i USA; ADO (ULSD- Esso Slagen) og MGO-0.1S (1000 ppm Svovel, Esso Slagen). Dette studiet utføres ved 10 °C, og de fysikalsk-kjemiske parametrene ble sammenlignet med analysene fra dette forstudiet (se Tabell 5.2 og Tabell 5.3).

Tabell 3.1: Prøvebeskrivelse av diesellojene mottatt fra Kystverket.

SINTEF ID	Mottatt dato	Beskrivelse fra prøveforsendelsen	Analognavn	Kommentar
2014-0551	2014-12-04	50 L. Diesel fra Kystverket. Merket: T-03, gassolje 500 ppm Kilde: Esso Slagen	MGO_0.05S (500ppm Svovel)	Kalles MGO-Lett fyringsolje.
2014-0552	2014-12-04	50 L. Kystverket beredskapssenter. Merket T-32, autodiesel 10 ppm Kilde: Mongstad	MGO_0.001 (10ppm Svovel).	Kalles farget diesel. Skal tilsettes 40 mg/l av fargestoff (SINTEF ID: 2014-0554)
2014-0553	2014-12-04	50 L. Kystverket. Merket T-24, WR6 Kilde: Mongstad	MSD-10 (IFO-10)	Dieselen kalles MSD-WRD i sikkerhetsdatablad og er av DMB/DMC kvalitet.
2014-0554	2014-12-04	5 L Fargestoff		Tilsettes: MGO (10ppm Svovel). (SINTEF ID: 2014-0552)
2014-0570	2014-12-17	40 Liter Diesel fra "Krasnoselsk"	Diesel fra pågående tømningen av "Krasnoselsk" ved Sykkylven.	Dette er en diesel som er produsert i Russland. Historikk ukjent.
2015-0028	2015-01-09	50L Quality of: Gasoil, CFPP-16, No.11, 0,10% Sulphur, Undyed Kilde: Mongstad	MGO_0.1S (1000 ppmS)	



## 4 Eksperimentelle metoder

### 4.1 Destillasjon/topping

Avdamping av de letteste komponentene ble utført vha. en modifisert ASTM ett trinns destillasjonsmetode (Stiver and Mackay, 1984). Generelt ansees topping av oljer til henholdsvis 150 °C, 200 °C og 250 °C typisk simulerer fordampningstap etter henholdsvis ca. 0,5 til 1 time, ca. 0,5 til 1 dag og ca. 0,5 til 1 uke på sjøen. I dette forstudiet ble dieseloljene toppet til fortrinnsvis en temperatur (250 °C).

### 4.2 Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper

Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper for fersk diesel og destillerte residuer ble karakterisert med analytiske metoder som gitt i Tabell 4.3. Viskositeten ble målt i henhold til prosedyre beskrevet i (McDonagh *et al.*, 1995), og omfatter måling ved ulike skjærhastigheter.

Tabell 4.3: Oversikt over analysemetoder benyttet i prosjektet.

Egenskap	Analysemetode / Instrument
Voksinnhold	Uløselig i 2-butanon/diklormetan (1:1) ved -10 °C (Bridié <i>et al.</i> , 1980).
"Harde" asfaltener	IP-metode 143/84.
Stivnepunkt	ASTM-metode D97-66, IP-metode 15/67.
Tetthet	ASTM-metode D4052-81.
Viskositet (dynamisk)	Physica MCR300
Flammepunkt	ASTM-metode D93-80
GC/FID	Gasskromatograf med Flammeionisasjonsdetektor (FID) - hydrokarbonfordeling

### 4.3 Kjemisk karakterisering-oljeprofil

En kvantitativ bestemmelse av komponentsammensetning ved bruk av GC/MS (Gas Chromatography Mass Spectrometer) av organiske komponenter og tilhørende kokepunktsfordeling er basis for å utarbeide en oljeprofil som benyttes som inngangsdata i SINTEFs OSCAR modell (Oil spill Contingency And Response). Oljeprofilen av en olje blir delt inn i individuelle komponentgrupper med ulike kokepunktsfordeling.

- PAH, fenoler og alkylerte fenoler (C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>) analyseres med GC/MS Instrumentet: Agilent 6890 Plus GC med en Agilent 5973 MSD detektor i SIM modus (Selected Ion Monitoring).
- Lettflyktige komponenter i området nC<sub>5</sub> til nC<sub>10</sub> bestemmes ved hjelp av PT-GC-MS (Purge and Trap, gasskromatograf med massespektrometer). Metoden er en modifisert utgave av EPA metode 8260. Analyttene ble detektert vha. en massespesifikk detektor operert i såkalt *full-scan* modus.

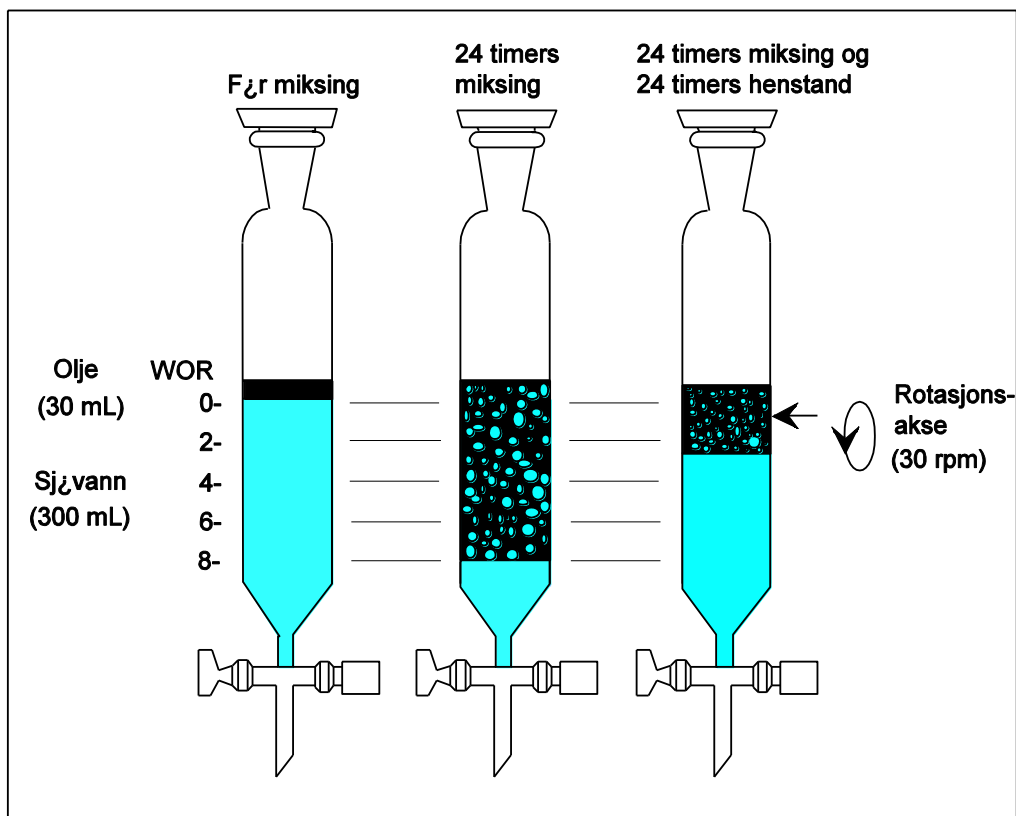
### 4.4 Emulgerende tester

#### Preparering av vann-i-olje emulsjoner

Emulgerende egenskaper til de vannfrie residuene ble testet vha. standard laboratoriemetodikk. Metoden er en modifisert versjon av en prosedyre utviklet av Mackay og Zagorski, 1982, og er beskrevet i Hokstad *et al.*, 1993. Diesel og sjøvann roteres i 0,5 L sylindriske skilletrakter i 24 timer med en omdreiningshastighet på 30 rpm (omdreining per minutt). Prinsippet for metoden er skissert i Figur 4.5.

Metoden består av følgende testparametere:

- Relativ vann-i-olje emulgeringshastighet (kinetikk, representert ved t<sub>1/2</sub>-verdier)
- Emulgerende evne (vannopptak)
- Stabilitet av emulsjon
- Viskositet av emulsjon



ik41981100/hegner/Hg-non/flasker\_32.opss

Figur 4.5: Prinsipp for den roterende sylinder metoden (Mackay and Zagorski, 1982).

### Testing av emulsjonsbryter

Ønsket mengde emulsjonsbryter av type Alcopol O 60% (500 og 2000 ppm relativt til oljevolumet) tilsettes dråpevis til emulsjonen, for å undersøke dens evne til å bryte emulsjon. Etter kontakttid på 5 min. blir emulsjonsbryteren mikset i emulsjonen i 5 minutter (30 rpm). Etter henstand i 24 timer blir mengde vann drenert fra emulsjonen og sammenlignet med mengde vann drenert fra ubehandlet emulsjon. I dette forstudiet ble emulsjonsbryter kun tilsatt WRD-dieselen da den hadde emulgerende egenskaper (se kapittel 5 for resultater).

## 5 Resultater

I dette kapittelet presenteres eksperimentelle resultater. En trinnvis forvitring (avdampning og emulgering) er blitt gjennomført for en valgt forvitringsgrad (250°C+ residue), og fysikalsk-kjemiske egenskaper samt emulgerende egenskaper ble utført.

### 5.1 Forundersøkelser før topping / preparering av mottatte dieseloljer

SINTEF fikk tilsendt Sikkerhetsdatablad for diesseloljene fra Kystverket. Dieselprøvene ankom laboratoriet på standard 25 liter stålkanner, bortsett fra den russiske dieselen "Krasnoselsk" som ankom på plastdunker. Dieselprøvene ble merket og registrert ved mottak laboratoriet. Det ble målt vanninnhold for alle oljene som en sjekk på fritt vann før destillering /topping av oljene, dette etter standard HMS-prosedyre hos SINTEF. Dieselprøven fra "Krasnoselsk" ble dekantert for fritt vann før overføring til større glassflasker.

Det er vanligvis ikke nødvendig å varme opp dieseloljer før homogenisering på ristebord, men både WRD-dieselen og diesel fra "Krasnoselsk" ble varmet på vannbad før homogenisering. Dette fordi det var observert en blakket voksaktig utfelling i WRD-dieselen, slik at det var viktig å få med all voks ved homogenisering. Prøven fra "Krasnoselsk" var mer ukjent og observert utfelling kunne være voksforbindelser.

Det ble tatt ut alikvoter fra hver dieselprøve til kjemisk karakterisering på GC/MS (se resultater Appendiks A), samt analyse av hydrokarboner i området  $nC_{10}$ - $nC_{40}$  på GC/FID. Prøvene ble løst i diklormetan før analyse.

GC/MS analysen viste at "Krasnoselsk" inneholder Benzothiophen (0,05 g/kg) som igjen indikerer at dieselen har et relativt høyt svovelinnhold. De andre oljene bortsett fra MGO 1000 ppm S som hadde en mindre andel av Benzothiophen sammenlignet med "Krasnoselsk", hadde ikke spor av denne komponenten. I tillegg ble dieselen fra "Krasnoselsk" analysert på GC/MS med fokus på naftalener for å sjekke ut om prøven hadde blitt utsatt for forvitring spesielt med hensyn på vannløselige komponenter. GC/MS analysen viste at dieselprøven inneholdt et "normalt" innhold av både naftalen (ion 128) og C1-naftalener (ion 142) som igjen indikerer at prøven ikke har blitt signifikant utsatt for utlekking av vannløselige komponenter (se Appendiks B).

Fargestoffet (40 mg/liter (ppm)) ble tilsatt MGO (10 ppm Svovel) som fargetdiesel. Fargestoffet ble tilsatt fersk diesel før selve destillasjonen /toppingen ble utført. Fargestoffet ble tilsatt direkte til 25 liters kannen med diesel, og blandingen ble homogenisert på ristebord før topping.

### 5.2 Destillasjon /Topping av dieseloljene

Dieseloljene i dette forprosjektet ble destillert/toppet kun til 250 °C. Det ble ikke observert avdampet destillat ved 150 °C for noen av dieselprøvene, dvs. at prøvene ikke inneholdt lette komponenter <  $nC_{10}$ . For WRD-dieselen ble det heller ikke observert noe avdampet destillat ved 250 °C, og dieselen ble videre destillert opp til nærmere 300 °C, men viste ennå ikke tegn på avdampning ved denne temperaturen. WRD-dieselen antas derfor å bestå hovedsakelig av en tyngre fraksjon med komponenter med kokepunkt > 250-300 °C. Figur 5.1 viser bilde av de ferske dieseloljene før topping. Figuren viser også observert fargeforandring før og etter topping. for fersk MGO (10 ppm S) som ble tilsatt fargestoffet. De andre dieselprøvene viste i kun litt mørkere farge for 250 °C+ residuet sammenlignet med fersk diesel.



Figur 5.1: Bilde til venstre: Fersk diesel av MGO 500 ppm S, MGO 10 ppm S tilsatt fargestoff (40 mg/l), MSD-WRD, "Krasnoselsk" og MGO 1000 ppm S. Bilde til høyre: Fersk diesel av MGO 10 ppm S før (grønnfarget) og etter topping til 250°C+ (brunfarget).

### 5.3 Gasskromatografisk analyse på GC/FID

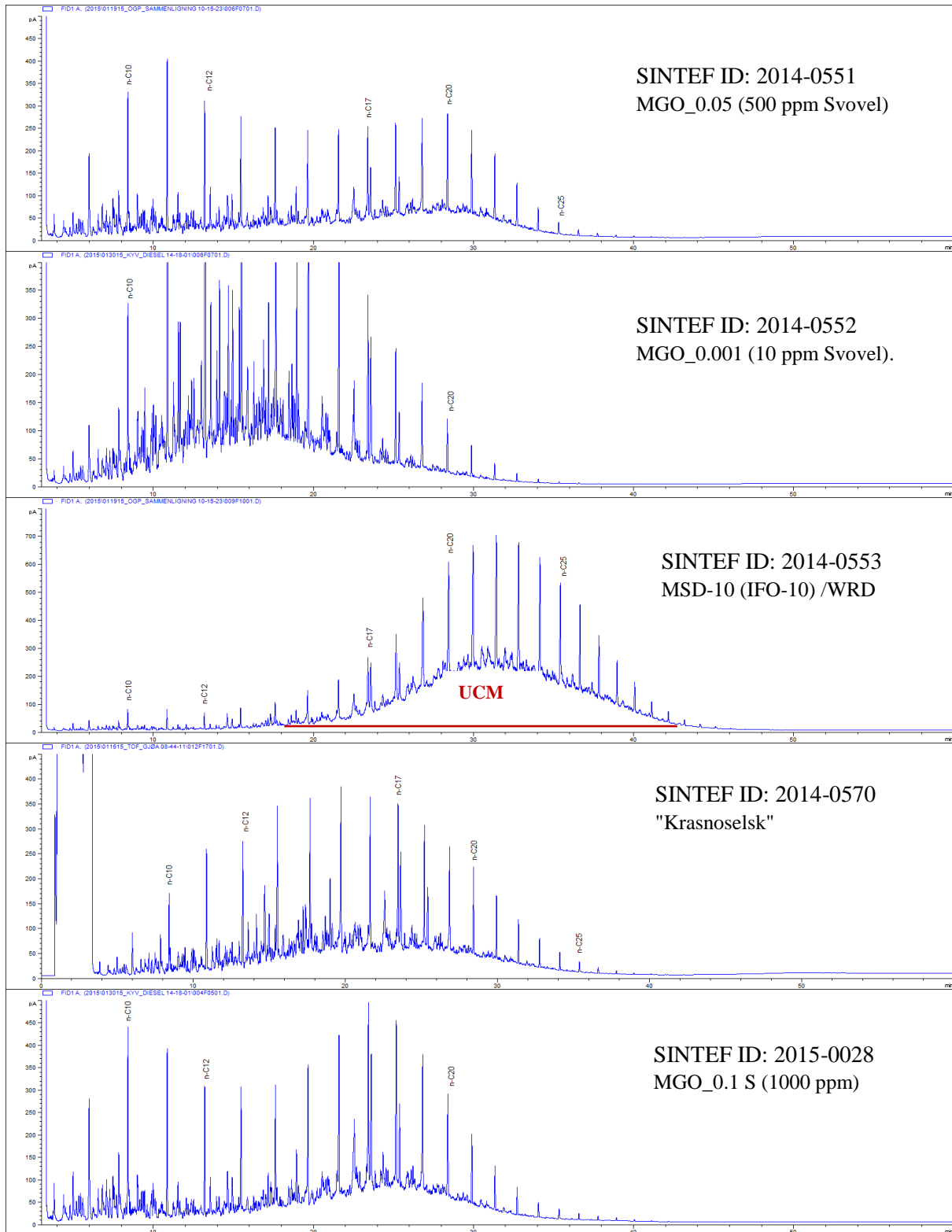
De ferske dieseloljene og deres tilhørende 250°C+-residue ble analysert ved hjelp av GC/FID (gasskromatografisk analyse). Denne analysen bidrar både til å verifisere destillasjon av den ferske oljen i laboratoriet, og gir samtidig et visuelt mønster av sammensetningen av hydrokarboner. GC-kromatogrammene viser *n*-alkaner (hydrokarboner) som systematiske smale topper.

Noen av de mer komplekse komponentene, som resiner og NSO-forbindelser er ikke mulig å separere med denne metoden og kan fremkomme som en bred, udefinert topp under de skarpe toppene. Dette er beskrevet som et *ikke*-separerbart komplekst materiale /"Unresolved Complex Material" (UCM). Tyngre komponenter som asfalter (>  $nC_{40}$ ) er ikke mulig å kvantifisere med denne analyseteknikken. Figur 5.2 viser GC-kromatogrammer av fersk olje for dieselkvalitetene for sammenligning. Appendiks C viser GC-kromatogrammer av fersk diesel og deres tilhørende 250 °C+ residu.

Gasskromatografisk analyse kan være en viktig screening parameter innenfor oljesølidentifikasjon for oljer som ikke er utsatt for forvitring i større grad. Forholdet mellom *n*-alkaner og deres isoprenoider, dvs.  $nC_{17}$ /pristane og  $nC_{18}$ /phytane, kan varieres innenfor ulike oljetyper, og kan derfor være nyttige parametere i identifikasjonssammenheng. Tabell 5.1 viser disse eksempel på forholdstall for de fem dieseloljekvalitetene for sammenligning.

Tabell 5.1: Forholdstall mellom  $nC_{17}$ /pristane og  $nC_{18}$ /phytane for dieseloljene.

Oljetype	SINTEF ID	$nC_{17}$ /Pristane	$nC_{18}$ /Phytane
MGO_005 (500 ppm Svovel)	2014-0551	1.74	2.31
MGO_0.001 (10 ppm Svovel)	2014-0552	1.35	2.19
MSD-10 (IFO-10) /WRD	2014-0553	1.06	1.79
"Krasnoselsk" (russisk diesel)	2014-0570	1.36	1.80
MGO_0.1 S (1000 ppm)	2015-0028	1.28	1.86



Figur 5.2: GC -kromatogrammer av fersk diesel av de fem ulike dieselkvalitetene.

## 5.4 Fysikalsk-kjemiske egenskaper

Resultater fra analyser av voks og asfalten er gitt i Tabell 5.1. Resultater av de fysikalske egenskapene til fersk diesel og vannfri 250°C+ residue er gitt i Tabell 5.3. I tillegg er også fysikalsk-kjemiske egenskaper av ADO og MGO fra Esso Slagen fremstilt for sammenligning.

### Kjemiske egenskaper av asfaltener og voks

Samtlige dieseloljer viste lavt, nærmest fraværende innhold av asfaltener og voks bortsett fra WRD-dieselen som inneholder 4,7 wt. % voks.

Tabell 5.2: Asfaltener og voksinnhold av dieseloljene.

SINTEF ID/Diesel oil	Residue	Asfaltener "Hard" (wt.%)	Voks (wt.%)
SINTEF ID:2014-0551	Fresh	0.02	0.81
MGO 0.05S (500 ppm S)	250°C+	0.03	1.14
SINTEF ID:2014-0552	Fresh	0.01	0.01
MGO 0.001S (10 ppm S)	250°C+	0.03	0.01
SINTEF ID:2014-0553	Fresh	0.01	4.74
MSD-10 (IF-10) WRD	250°C+	NA	NA
SINTEF ID:2014-0570	Fresh	0.02	0.65
"Krasnoselsk"	250°C+	0.03	0.94
SINTEF ID:2015-0028	Fresh	0.01	0.31
MGO 0.1S (1000 ppm S)	250°C+	0.02	0.42
SINTEF ID:2014-0491	Fresh	0.03	0.04
ADO *	200°C+	0.04	0.05
Esso Slagen	250°C+	0.06	0.08
SINTEF ID:2014-0492	Fresh	0.03	1.96
MGO*	200°C+	0.04	2.16
Esso Slagen	250°C+	0.05	2.70

NA: Fersk diesel for WRD (SINTEF ID 2014-0553) tilsvarende residue opp til minimum 250 °C

\*: Analyser utført i forbindelse med prosjekt rettet mot amerikanske myndigheter; BSEE (2015).

### Fysikalske egenskaper

Tabell 5.2 viser at MGO (10 ppm svovel) er den letteste av dieseloljene med en tetthet på 0,833g/ml og fordampingsgrad på 60 vol. % for 250°C+ residuet. WRD-dieselen er derimot den tyngste av disse dieseloljene med en tetthet på 0,886 g/ml. Denne oljen har også det høyeste flammepunktet, samt de høyeste viskositetene ved både 2 og 10 °C. WRD-dieselen har ikke lette komponenter under 250 °C slik at fersk olje og 250°C+ - residuet antas å ha like fysikalske-kjemiske egenskaper. De andre dieseloljene i dette forstudiet viste likheter både i tetthet og fordampingsgrad, samt flammepunkt. MGO (1000 ppm svovel) og den russiske dieselen fra "Krasnoselsk" har høyest stivnepunkt på -12 °C for 250°C+ - residuet, men dette ansees likevel som lave verdier. Stivning på sjø grunnet høy stivnepunkt antas derfor ikke å være aktuelt for noen av disse dieseloljene selv under Arktiske forhold.

Tabell 5.3: Fysikalske egenskaper av diesellojene.

SINTEF ID/Diesel oil	Residue	Evap. (vol%)	Residue (wt.%)	Density (g/ml)	Flash Point (°C)	Pour Point (°C)	Visc. 2°C* (mPas)	Visc. 10°C* (mPas)
SINTEF ID:2014-0551 MGO 0.05S(500 ppm S)	Fresh 250°C+	0 31	100 71	0.852 0.868	63 110	<-36 <-36	8 20	6 13
SINTEF ID:2014-0552 MGO 0.001S(10 ppm S)	Fresh 250°C+	0 60	100 41	0.868 0.846	72 108	<-36 -33	5 10	3 7
SINTEF ID:2014-0553 MSD-10 (IF-10)WRD	Fresh 250°C+	0 NA	100 NA	0.886 NA	116 NA	-24 NA	179 NA	114 NA
SINTEF ID:2014-0570 "Krasnoselsk"	Fresh 250°C+	0 32	100 69	0.857 0.867	74 115	-21 -12	8 14	7 11
SINTEF ID:2015-0028 MGO 0.1S(1000 ppm S)	Fresh 250°C+	0 28	100 74	0.851 0.864	62 107	-18 -12	8 15	7 11
SINTEF ID:2014-0491 ADO (Autodiesel)** Esso Slagen	Fresh 200°C+ 250°C+	0 8.2 48	100 85 53	0.83 0.835 0.845	59 74 107	<-36 <-36 -33	NA NA NA	5 6 10
SINTEF ID:2014-0492 MGO** Esso Slagen	Fresh 200°C+ 250°C+	0 9.7 29	100 91 73	0.849 0.854 0.864	62 78 108	<-36 <-36 -33	NA NA NA	7 9 14

NA: Ikke Analysert. Fersk diesel for WRD (SINTEF ID 2014-0553) tilsvarende residue opp til minimum 250 °C.

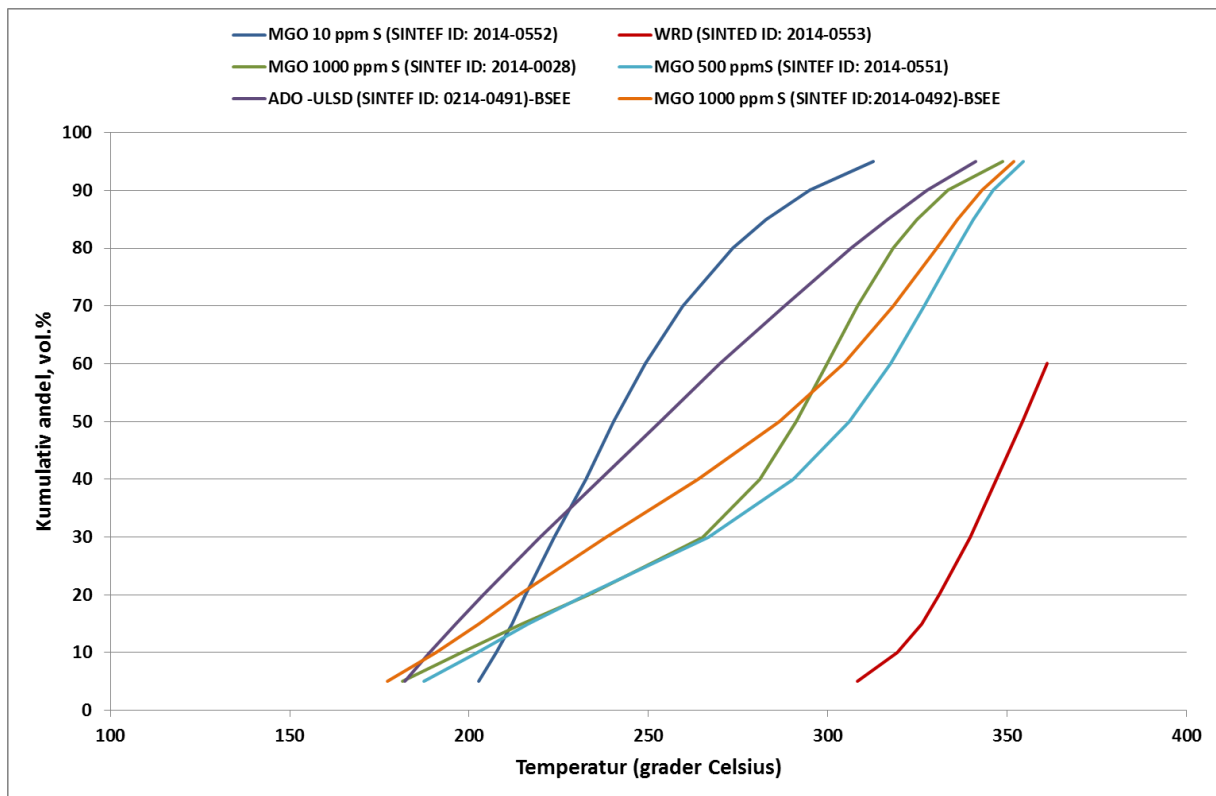
\*: Viskositeter er oppgitt ved skjærhastighet 10s<sup>-1</sup>.

\*\*Analysene utført i forbindelse med prosjekt rettet mot amerikanske myndigheter; BSEE (2015).

### Destillasjonskurve

Destillasjonskurve eller kokepunktsskurve framkommer ved å måle damptemperatur som funksjon av mengde destillat som igjen gir en indikasjon på relativ mengde av forskjellige kjemiske komponenter, prinsipielt som en funksjon av molekylvekt. Kokepunktsskurven benyttes som inngangsdata til SINTEFs oljeforvittringsmodell (OWM) for å kunne predikere oljens avdamping som funksjon av tid.

Kokepunktsskurvene for diesellojen fra Mongstad for MGO 10 ppm S (SINTEF ID: 2014-0552), MGO 1000 ppm S SINTEF ID 2015-0028 og WRD (SINTEF ID: 2014-0553), samt MGO 500 ppm fra Esso Slagen (SINTEF ID 2014-0551) er vist for sammenligning i Figur 5.3. I tillegg er 2 diesellojer fra Esso Slagen (ADO og MGO) vist i figuren i forbindelse med et prosjekt for amerikanske myndigheter (BSEE).



Figur 5.3: Kokepunktsskurve for dieseloljene, inkludert 2 oljer for BSEE (amerikanske myndigheter). Det var ikke oppgitt noen kokepunktsskurve for den russiske dieselen fra "Krasnoselsk", og denne er derfor utelatt i figuren.

## 5.5 Emulgerende egenskaper

Vannopptakshastigheten og maksimalt vannopptak ble kartlagt for alle dieseloljene ved hjelp av roterende skilletrakter. Vannopptakshastigheten ( $t_{1/2}$ ) angir tiden det tar for oljen å ta opp halvparten av maksimalt vanninnhold. Ingen av dieseloljene bortsett fra WRD viste emulgerende egenskaper ved 2 °C. Det ble også gjennomført emulsjonstesting ved 10 °C for WRD, og dieselen viste å ha emulgerende egenskaper ved begge temperaturer. Det presiseres at WRD dannet ustabile emulsjoner ved både 2 og 10 °C, dvs. at på grunn av store vanddråper ble emulsjonen raskt brutt ved henstand (innen 1 time) hvor mesteparten av vannet ble skilt ut fra oljen.

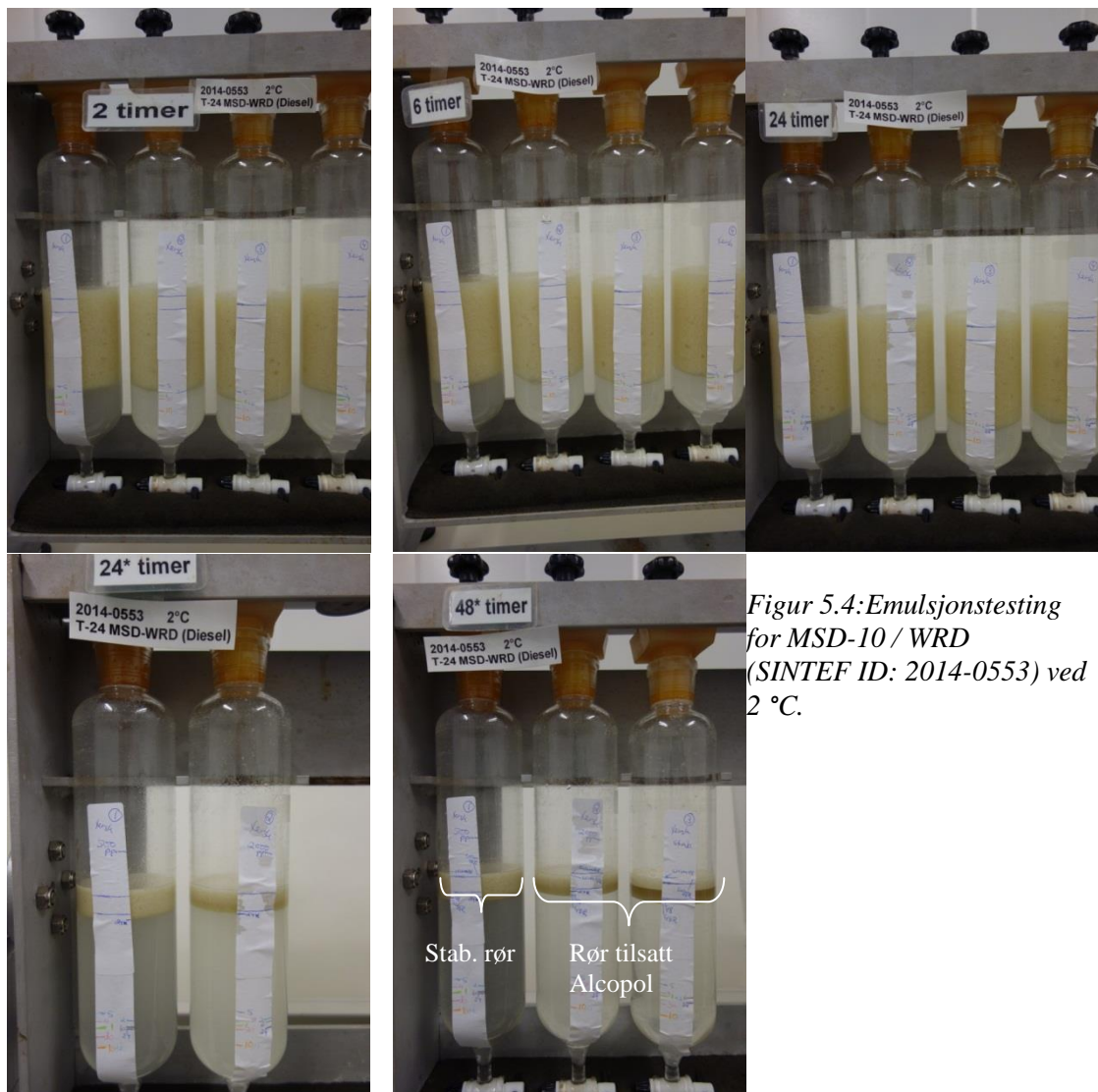
Figur 5.4 viser bilder fra emulsjonstesting av WRD ved 2 °C, hvor er det liten forskjell i vannopptak mellom rørene med og uten tilsats av emulsjonsbryter (Alcopol O 60 %). Emulsjonsbryter ble tilsatt bare minutter etter at at rotasjon stoppet, men emulsjonen forstøtt inneholdt vann.

### Tabell 5.4,

Tabell 5.5 og Tabell 5.6 viser tabulerte verdier av henholdsvis stabilitet, effekt av emulsjonsbryter samt vannopptak (kinetikk gitt som  $t_{1/2}$ ) av WRD-dieselen utført ved 2 og 10 °C. WRD-dieselen har et raskt vann opptak ved begge temperaturer (2 og 10 °C):

Figur 5.5 viser et eksempel for en av dieselpøvene (MGO 500 ppm S) som ikke har tilsvarende emulgerende egenskaper sammenlignet med WRD. De andre dieseloljen viste også samme trender som MGO 500 ppm S, dvs. ingen signifikant vannopptak ved testing med roterende skilletrakter.





*Figur 5.4: Emulsjonstesting for MSD-10 / WRD (SINTEF ID: 2014-0553) ved 2 °C.*

*Tilsats av emulsjonsbryter Alcopol etter 24 timers rotasjon.*

*Henstand i 24 timer etter tilsats av Alcopol. Stabilitetsrør (helt til venstre) er ikke tilsatt Alcopol.*



*Figur 5.5: Emulsjonstesting for MGO 500 ppm Svovel (SINTEF ID: 2014-0551), 2 °C.*

*Ikke-emulgerende diesel med svært liten grad av vannopptak etter 24 timer rotasjon. Rør ble ikke tilsatt Alcopol.*

Tabell 5.4: Stabilitet av emulsjoner for WRD-diesel (SINTEF ID: 2014-0553) og effekt av emulsjonsbryter (Alcopol O 60 %), ved 2 °C.

Residue	Emulsjonsbryter	Vann i emulsjon (vol. %)		Stabilitetsratio*
		Referanse	24 timer	
Fersk	Ingen	87	9	0.02
Fersk	Alc. O 60 % 500 ppm	87	27	0.04
Fersk	Alc. O 60 % 2000 ppm	87	27	0.04

\*: Stabilitet = 1; stabil emulsjon, Stabilitet = 0; ustabil emulsjon (emulsjonen er fullstendig brutt)

Tabell 5.5: Stabilitet av emulsjoner for WRD-diesel (SINTEF ID: 2014-0553) og effekt av emulsjonsbryter (Alcopol O 60 %), ved 10 °C

Residue	Emulsjonsbryter	Vann i emulsjon (vol. %)		Stabilitetsratio*
		Referanse	24 timer	
Fersk	Ingen	91	0	0.00
Fersk	Alc. O 60 % 500 ppm	91	6	0.01
Fersk	Alc. O 60 % 2000 ppm	91	0	0.00

\*: Stabilitet = 1; stabil emulsjon, Stabilitet = 0; ustabil emulsjon (emulsjonen er fullstendig brutt)

Tabell 5.6: Kalkulerte  $t_{1/2}$ -verdier og maksimum vannopptak for WRD – diesel (SINTEF ID: 2014-0553) ved 2 og 10 °C.

$t_{1/2}$  er tiden det tar for oljen å ta opp halvparten av sitt maksimale vanninnhold.

Miksetid	WRD Fersk 2 °C, (Vol. % vann)	WRD Fersk 10 °C, (Vol. % vann)
Start	0	0
5 min	85	38
10min	88	75
15 min	88	91
30 min	87	91
1 time	86	91
2 timer	86	91
4 timer	86	91
6 timer	86	91
24 timer*	87*	91*
$t_{1/2}$	<b>0.01</b>	<b>0.08</b>

\* Ustabil emulsjon etter 24 timer rotasjon. Emulsjonen brytes lett pga. store vandrdråper som er inkorporert i oljefasen, samt at dieselen har en mindre andel av stabiliserende komponenter som asfaltener.

## 6 Konklusjon og forslag til videre arbeid

### Konklusjon:

Dette forstudiet ble utført på fem dieselkvaliteter med fokus på Arktisk forhold (2 °C) for å kartlegge de fysikalsk-kjemiske - og emulgerende egenskapene for disse oljene. Dieseloljene fra dette studiet viste å ha store ulikheter spesielt for kokepunkt/avdampning samt emulgerende egenskaper. MGO (10 ppm S) har den høyeste fordampningsgraden, og er også oljen med lavest tetter. WRD-dieselen er den tyngste av oljene, og har ikke lette komponenter under 250 °C, slik at fersk olje og 250°C+ - residuet antas å ha like fysikalske egenskaper. WRD-dieselen var den eneste av oljene som viste å ha emulgerende egenskaper ved både 2 og 10 °C med et raskt og høyt vannopptak (80-90 vol. %). Det presiseres at emulsjonen til WRD var ustabil og denne ble lett brutt ved henstand. Emulgerende egenskaper på sjø kan være av operasjonell interesse for Kystverket med bruk av skimmer (for eksempel Foxtail) under en hendelse. I tillegg ble målt lave stivnepunkter for samtlige dieseloljer, slik at stivning på sjø grunnet høy stivnepunkt antas ikke å være aktuelt for noen av disse dieseloljene, selv under Arktiske forhold.

### Forslag til videre arbeid:

Basert på dette forstudiet anbefales å gjennomføre studier med fokus på mer spesifikke operative og toksikologiske egenskaper til 3 av disse dieseloljene. De utvalgte dieseloljene kan være av type MGO (10 ppm svovel), MGO 500 eller 1000 ppm svovel og WRD. Det foreslås derfor følgende testing for en mer operasjonell sammenheng, inkludert giftighet:

1. Med basis i gjennomførte analyser fra forstudiet foreslås det å utføre foreløpige forvitningsprediksjoner med bruk av SINTEF oljeforvitningsmodell (OWM) i utgangspunktet for alle dieseloljene. Dette krever en tilpasning av forvitningsdata som inngangsdata til OWM. Det vil også inkluderes en innbyrdes sammenligning av forvitringsegenskapene til de ulike dieseloljene basert på prediksjonene.
2. Tillaging av karakteristisk oljeprofiler (komponentgrupper) for dieselprøvene basert på utført kjemiske karakterisering på GC/MS, og bruk av kokepunktskurve fra "crude assay" for oljene. Oljeprofiler brukes som inngangsdata sammen med forvitningsdata til OSCAR modellverktøy.
3. Utvelgelse av 3 av de mest aktuelle dieseloljene for karlegging av en mer operasjonelle og toksikologiske egenskaper, som for eksempel:
  - Screening, dosering samt effektivitetstesting med bruk av dispergeringsmiddel (er) etter standard prosedyre hos SINTEF ved bruk av IFP (lav-energi) og MNS (høy-energi) metodikk. Dette for å teste potensial for bruk av dispergeringsmiddel på enkelte av dieseloljene, samt utførelse av prediksjoner som viser tidsvindu for av dispergeringsmiddel ved bruk av SINTEF OWM
  - Spredningsstudie som både kan inkludere reologi (måling av flytgrense) og spredningstest. Dette kan evt. sees i sammenheng med spredning av diesel med bruk av OSCAR modellering.
  - Adhesjonstesting av med fokus på WRD-diesel (emulgerende diesel) med for eksempel testing med bruk av type Foxtail skimmer.
  - Prediksjoner av tidsvindu for antenbarhet med bruk av SINTEF OWM, evt. i kombinasjon med laboratorietesting av antenbarhet med bruk av såkalt "brenne-celle".
  - Supplering av forvitningsstudier i meso-skala renneforøk. Her kan vi for eksempel justere energitilførselen i renna for å studere forvitring (avdampning, naturlig dispergering, emulgering) ved å simulere både rolig værforhold (*ikke*-brytende bølger) og med økende vindstyrker (brytende bølger).
  - WAF-studie og giftighetstesting. Dette for å kunne studere dieseloljenes *vannløselige fraksjon (sammensetning og konsentrasjon) og giftighet*. Den vannløselige fraksjonen er ofte av spesiell interesse fordi den har høy biotilgjengelighet overfor marine organismer. SINTEF foreslår derfor å gjennomføre kjemisk analyse av vannløselige fraksjon (WAF) av ferske diesel inkludert et residue (200 °C+, standard residue) ved fortrinnsvis to olje-vann-forhold (1:10 og 1:10000) preparert ved 13 °C (standard test temp.). I tillegg til toksisitetsscreening av WAF basert på Microtox® metode (bakterie), *Skeletonema costatum (excellent marin alge)* og *Calanus finmarchicus (rauåte)*.

- Testing av giftighet av dispergert diesel med og uten dispergeringsmiddel. SINTEF har utviklet metodikk for å teste effekt av dispergert olje og om bruk av dispergeringsmiddel påvirker den spesifikke giftigheten av oljeutslipp (Nordtug et al., 2012). Metodikken er spesialutviklet for å gi input til modellverktøy og kan benyttes for å teste kaldtvannsarter som for eksempel rauåte som er en økologisk nøkkelart Nord-Atlanteren og store deler av Barentshavet. Vi har tidligere gjennomført tester av dispergert og vannløselige fraksjoner og sammenligninger av mekanisk og kjemisk dispergert olje presentert i en serie publikasjoner. Metodikken er egnet til å vurdere om de samme modellalgoritmene for giftighet kan benyttes både for dispersjoner dannet med og uten kjemisk dispergering. For moderat forvitrede råoljer ser dette i hovedsak ut til å være tilfelle.
- Nedbrytningsstudie av dispergert olje for å undersøke hvordan oljen brytes ned i vannmassene hvor oljedråpene foreligger som en dispersjon. Metodikken følger nedbrytning av komponenter av dispersjonen over gitte tidsintervall.

## 7 Forkortelser

Noen relevante forkortelser i denne rapporten er vist i Tabell 7.1.

Tabell 7.1 Noen brukte forkortelser benyttet i denne rapporten

Forkortelser	Beskrivelse
<b>ADO</b>	Auto Diesel Oil / ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel)
<b>BSEE</b>	Bureau of Safety and Environment Enforcement
<b>CFPP</b>	Cold Filter Plugging Point
<b>DM</b>	Distillate Marine (kvalitetsbetegnelse på destillater iht. ISO 8217)
<b>GC/FID</b>	Gas Chromatography /Flame Ionization Detector
<b>GC/MS</b>	Gas Chromatography /Mass Spectrophotometry
<b>HGO</b>	Heavy Gas Oil
<b>HFO</b>	Heavy Fuel Oil
<b>IFO</b>	Intermediate Fuel Oil
<b>MDO</b>	Marine Diesel Oil
<b>MGO</b>	Marine Gas Oil (ulik % svovelinnhold: 0,1 / 0,05)
<b>MSD</b>	Marine Special Distillate
<b>OSCAR</b>	Oil Spill Contingency And Response
<b>OWM</b>	Oil Weathering Model
<b>ppm</b>	Part per million
<b>S</b>	Svovel
<b>UCM</b>	Unresolved Complex Material
<b>WAF</b>	Water Accommodated Fraction
<b>WRD</b>	Wide Range Distillate
<b>WRGO</b>	Wide Range Gas Oil

## 8 Referanser

- BRIDIÉ A.L., T.H. WANDERS AND W.V. ZEGWELD, H.B. DEN HEIJDE. 1980. Formation, Prevention and Breaking of Seawater in Crude Oil Emulsions, Chocolate Mousse. *Marine Poll. Bull.*, vol 11, pp. 343-348.
- DALING, P.S., BRANDVIK, P.J., MACKAY, D. and JOHANSEN, Ø. 1990. Characterization of crude oils for environmental purposes. Paper at the 13<sup>th</sup> AMOP seminar, Edmonton, Canada 1990. DIWO-report no. 8. IKU report 02.0786.00/08/90. 22 p. Open.
- DALING, P. S., AAMO, O.M., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T. 1997: IKU Oil Weathering Model - predicting oil's properties at sea. 1997 International Oil Spill Conference, Fort Lauderdale, Florida. 2 - 10 April, pp 297-307.
- HOKSTAD, J. N., DALING, P. S., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T. 1993: Methodology for testing water-in-oil emulsions and demulsifiers Description of laboratory procedures. In:Proceedings Workshop on Formation and Breaking of W/O Emulsions. MSRC, Alberta June 14-15 24p.
- MACKAY, D., BUIST, I., MASCARENHAS, R. and PATERSON, S. 1980. "Oil Spill Processes and Models". Report EE-8, Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- MACKAY, D. and SZETO, F. 1980. Effectiveness of oil spill dispersants - development of a laboratory method and results for selected commercial products. Institute of Environmental Studies, University of Toronto, Publ. no. EE-16.
- MACKAY, D. and ZAGORSKI, W. 1982. "Studies of W/o Emulsions". Report EE-34: Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- McDONAGH, M, J.N. HOKSTAD and A.B. Nordvik. 1995. "Standard procedure for viscosity measurement of water-in-oil emulsions". Marine Spill Response Corporation, Washington, D.C. MRSC Technical Report Series 95-030, 36 p
- MOLDESTAD, Ø.M og P.DALING 2006: Vurdering av forvitringsegenskaper til ulike Marine Gassoljer. Kriterier for fastsettelse av drivstoffkvalitet ut fra egenskaper ved et eventuelt utslipp. SINTEF rapport A06170.
- NORDTHUG, T, OLSEN, A. J., ALTIN, D., MEIER, S., OVERREIN, I., HANSEN, B. H., JOHANSEN, Ø.. (2011) Method for generating parameterized ecotoxicity data of dispersed oil for use in environmental modelling. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 2106-2113
- SPEIGHT J.G. 1980. The chemistry and technology of petroleum. Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering Company Linden, New Jersey, 81-88.
- STIVER, W. and D. MACKAY. 1984. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. *Environ, Sci. Technol.*, vol. 18 (11), pp. 834-840.

## Appendiks A Kjemisk karakterisering på GC/MS

Kjemisk karakterisering på GC/MS for de ferske dieseloilene er gitt i Tabell A.1.

Tabell A.1: Kjemisk kvantifisering på GC/MS av fersk dieseloil

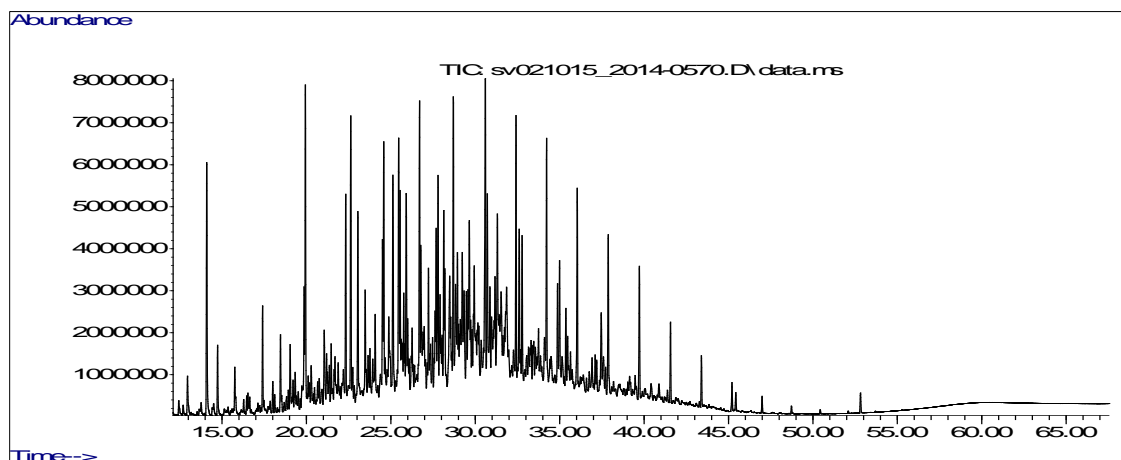
Oljetype	MGO (500 ppm S)	MGO (10 ppm S)	MSD-10 (IF-10) WRD	Krasnoselsk	MGO (1000 ppm S)
<b>SINTEF ID</b>	<b>2014-0551</b>	<b>2014-0552</b>	<b>2014-0553</b>	<b>2014-0570</b>	<b>2015-0028</b>
<b>(µg/mg = g/kg)</b>	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>	<b>g/kg</b>
Decalin	1.327	3.789	0.168	1.083	1.214
C1-decalins	1.868	6.865	0.237	2.122	1.359
C2-decalins	1.624	6.232	0.249	2.680	1.246
C3-decalins	1.064	3.653	0.209	1.876	1.002
C4-decalins	0.778	2.480	0.219	1.285	0.958
Benzo(b)thiophene	ND	ND	ND	0.045	0.012
Naphthalene	1.341	0.557	0.249	1.490	1.151
C1-naphthalenes	2.416	1.439	0.757	4.665	2.523
C2-naphthalenes	3.203	2.098	1.284	7.065	3.704
C3-naphthalenes	2.674	1.368	1.190	5.759	3.557
C4-naphthalenes	1.659	0.658	0.818	3.281	2.323
Biphenyl	0.404	1.072	0.138	0.775	0.427
Acenaphthylene	0.017	0.019	0.008	0.032	0.025
Acenaphthene	0.067	0.000	0.020	0.182	0.069
Dibenzofuran	0.068	0.093	0.039	0.201	0.106
Fluorene	0.281	0.222	0.175	0.697	0.463
C1-fluorenes	0.783	0.338	0.530	1.041	1.249
C2-fluorenes	1.254	0.376	0.961	1.434	1.499
C3-fluorenes	1.115	0.210	1.057	0.958	1.005
Phenanthrene	0.538	0.066	0.550	0.866	0.855
Anthracene	ND	ND	ND	ND	ND
C1-phenanthrenes/anthracenes	1.508	0.134	1.882	1.568	1.660
C2-phenanthrenes/anthracenes	1.703	0.111	2.410	1.306	1.300
C3-phenanthrenes/anthracenes	0.950	0.049	1.741	0.618	0.579
C4-phenanthrenes/anthracenes	0.486	0.021	1.096	0.272	0.270
Dibenzothiophene	0.036	ND	0.080	0.159	0.165
C1-dibenzothiophenes	0.142	ND	0.317	0.331	0.453
C2-dibenzothiophenes	0.265	ND	0.563	0.335	0.422
C3-dibenzothiophenes	0.193	ND	0.494	0.175	0.202
C4-dibenzothiophenes	0.112	ND	0.241	0.077	0.077
Fluoranthene	0.034	ND	0.063	0.022	0.032
Pyrene	0.137	ND	0.120	0.076	0.092
C1-fluoranthrenes/pyrenes	0.215	0.007	0.621	0.143	0.168
C2-fluoranthrenes/pyrenes	0.146	0.005	0.659	0.108	0.094
C3-fluoranthrenes/pyrenes	0.068	ND	0.500	0.059	0.051
Benz(a)anthracene	0.005	ND	0.041	0.004	0.005

Chrysene	0.020	ND	0.161	0.016	0.017
C1-chrysenes	0.020	ND	0.234	0.020	0.021
C2-chrysenes	0.013	ND	0.182	0.012	0.015
C3-chrysenes	ND	ND	0.089	ND	ND
C4-chrysenes	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(b)fluoranthene	ND	ND	0.014	ND	ND
Benzo(k)fluoranthene	ND	ND	0.004	ND	ND
Benzo(e)pyrene	ND	ND	0.014	ND	ND
Benzo(a)pyrene	ND	ND	0.006	ND	ND
Perylene	ND	ND	0.005	ND	ND
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	ND	ND	0.000	ND	ND
Dibenz(a,h)anthracene	ND	ND	0.000	ND	ND
Benzo(g,h,i)perylene	ND	ND	0.001	ND	ND
Phenol	ND	ND	ND	ND	ND
C1-Phenols (o- og p-cresol)	ND	ND	ND	ND	ND
C2-Phenols	ND	ND	ND	ND	ND
C3-Phenols	ND	ND	ND	ND	ND
C4-Phenols	ND	ND	ND	ND	ND
C5-Phenols	ND	ND	ND	ND	ND
30 ab hopane	ND	ND	0.053	ND	0.006

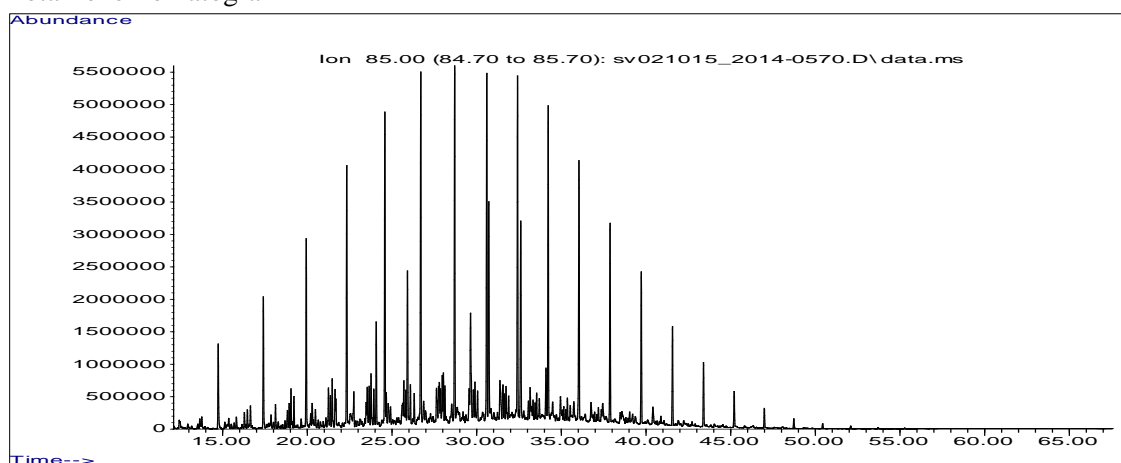
*ND: Not detected*



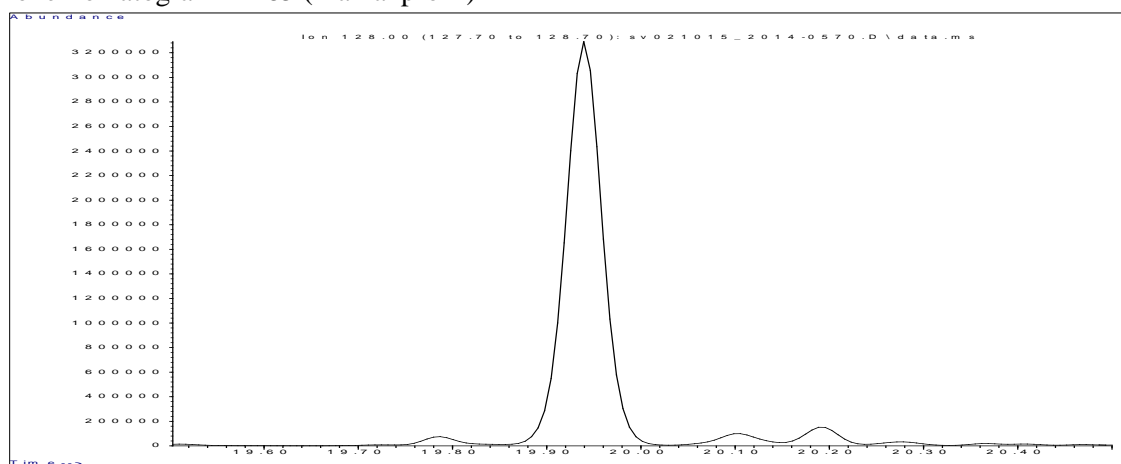
GC/MS analyse av diesel "Krasnoselsk" med SINTEF ID.: 2014-570 er gitt i figurene under for henholdvis totalt ionekromatogram, *n*-alkaner (masse 85), naftalen (masse 128) og C-1 naftalen (masse 142).



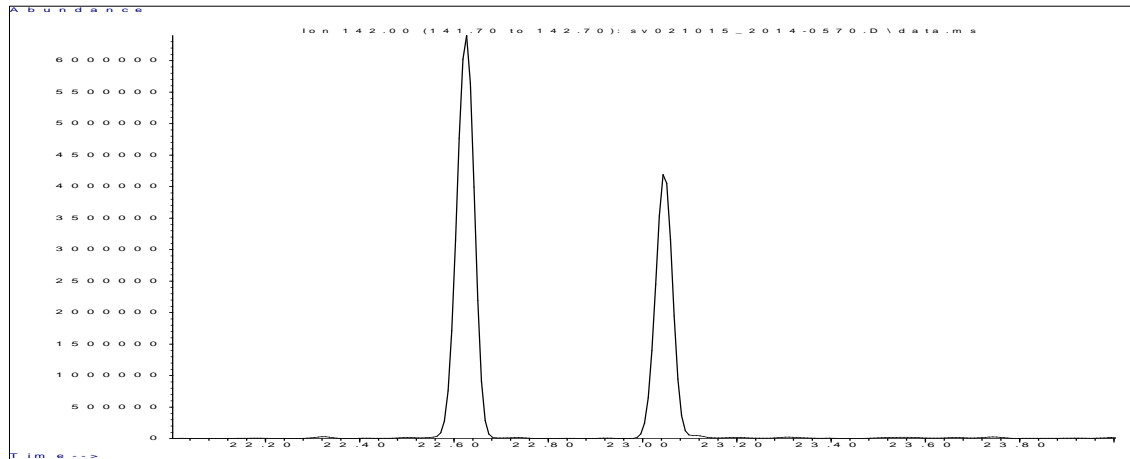
Total ionekromatogram



Ionekromatogram m/z 85 (n-alkanprofil)

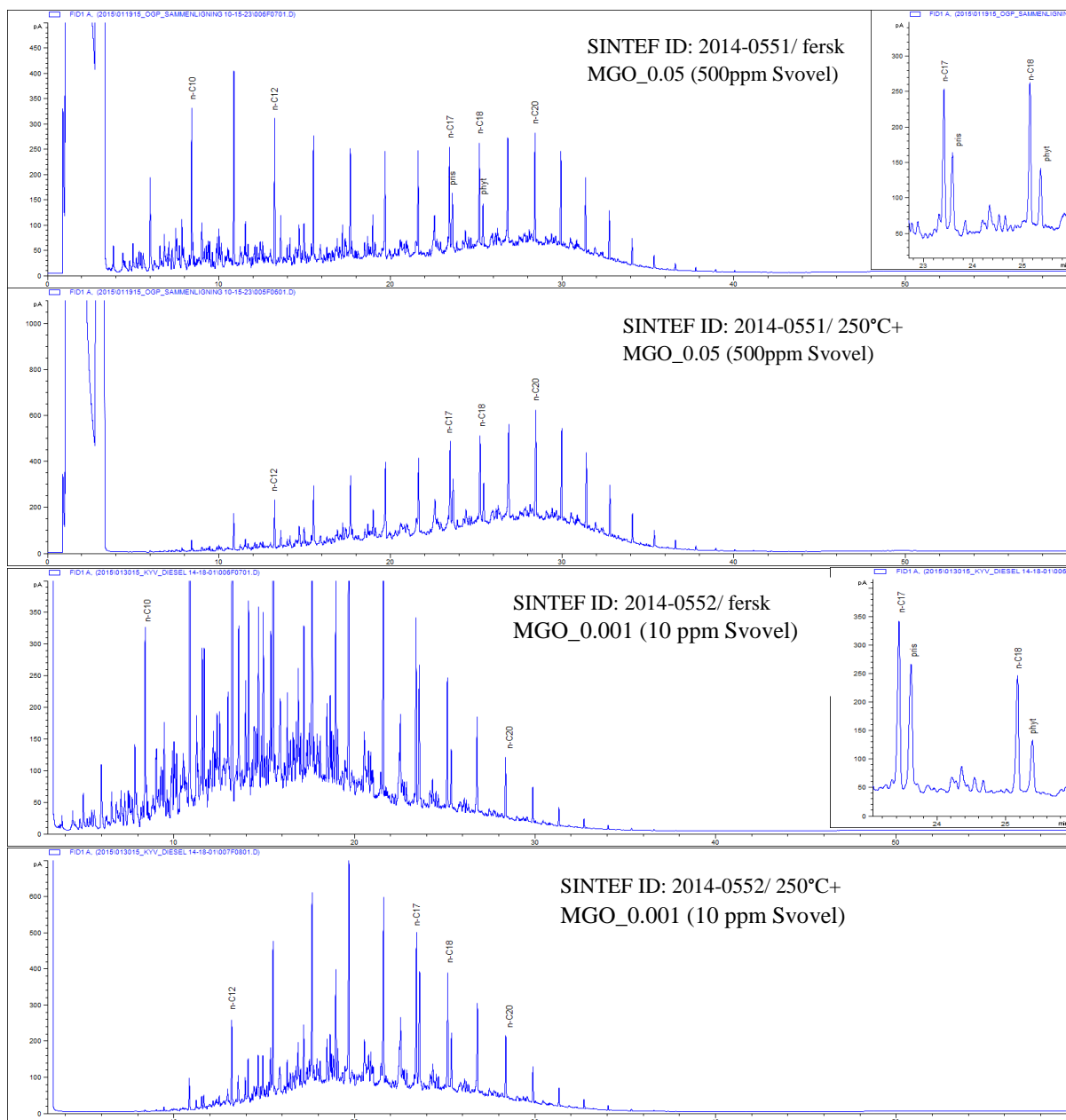


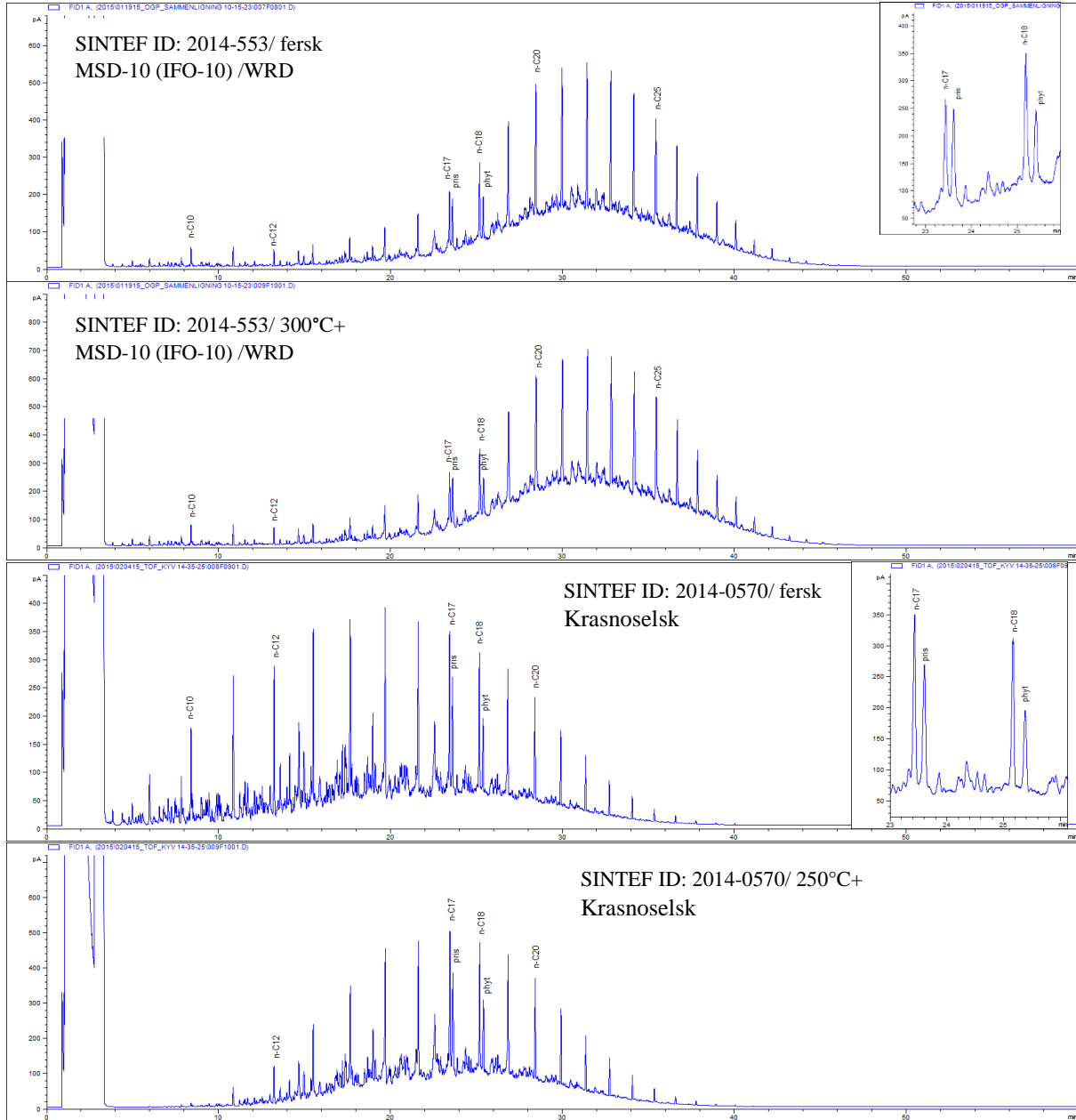
Ionekromatogram m/z 128, naftalen

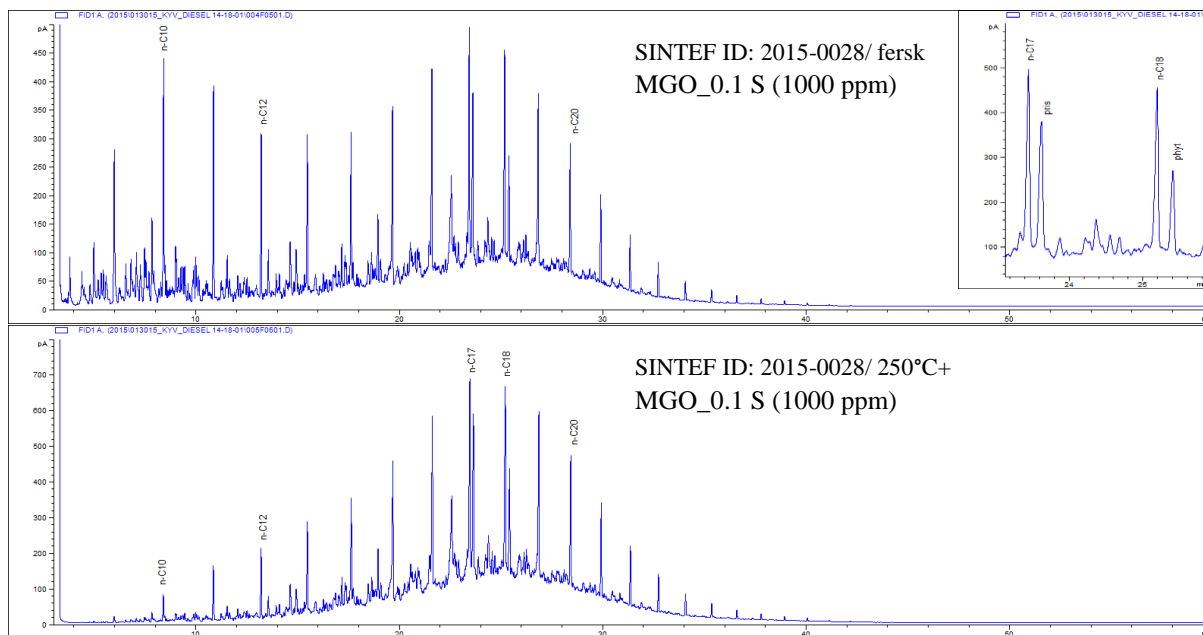


Ionekromatogram mz 142, C-1 naftalen

## Appendiks C GC/FID kromatogrammer av fersk diesel og 250 °C+ residuer







Figur 8.1: GC-kromatogrammer av fersk diesel og deres residuer (normalisert mot  $nC_{20}/nC_{25}$ ).

## Appendiks D Generelt om oljers sammensetning og egenskaper

### D.1 Hydrokarboner

Størsteparten av komponentene i oljer og raffinerte produkter er hydrokarboner, som består av hydrogen (H), og karbon (C). Disse dekker skalaen fra enkle, flyktige gasser, som metan ( $n\text{CH}_4$ ) med bare ett karbonatom, opp til store, komplekse molekyler med mer enn 100 karbonatomer. Hydrokarbonene oljer omfatter mettede og umettede molekyler i lineære, forgrenede (for eksempel isoprenoider) og sykliske konfigurasjoner (for eksempel naftener). Mettede hydrokarboner inneholder bare enkeltbindinger. Umettede hydrokarboner inneholder dobbelt- og / eller trippelbindinger, oftest i tillegg til enkeltbindinger.

Hydrokarboner inndeles i alifater og aromater. To viktige grupper av alifater er parafiner og naftener.

#### Parafiner

Parafiner inkluderer n-alkanske (rett-kjedet) og iso-alkanske (forgrenet) alifatiske komponenter. Voks, som er en viktig undergruppe av parafiner, består av mer enn 20 karbonatomer. Ved høy temperatur vil vokscomponentene i en råolje være løst. Voks (spesielt n-alkaner) tenderer til å felle ut ved lav temperatur.

#### Naftener

Naftener er sykloalkaner (ringstrukturer) som består av en eller flere mettede ringer (oftest 5 eller 6 ringer). Hver ring kan ha en eller flere parafinske sidekjerder.

#### Aromater

Aromater er en spesiell type umettede sykliske hydrokarboner. De kan ha rettkjedede eller forgrenede sidekjerder, noe som fører til et stort antall isomere. Eksempler på lavmolekylære aromatiske komponenter er benzen, toluen og xylen (BTEX). Naftalen og antracen er eksempler på større aromatiske komponenter (også kalt Polynukleære Aromatiske Hydrokarboner, PAH) og består av henholdsvis 2 og 3 ringstrukturer.

#### Organiske heteroatomiske hydrokarboner

Organiske heteroatomiske hydrokarboner, som i tillegg til hydrogen og karbon inneholder små mengder nitrogen (N), svovel (S), oksygen (O) og spormetaller som for eksempel vanadium (V) og nikkel (Ni). De to viktigste gruppene er resiner og asfaltener.

#### Resiner

Sammenlignet med hydrokarbonene er resinene relativt polare. De har ofte overflateaktive egenskaper. Molekylvekten er i området 700 til 1 000. I denne gruppen finnes karboksylsyrer (naftensyrer), sulfoksider og fenol lignende komponenter.

#### Asfaltener

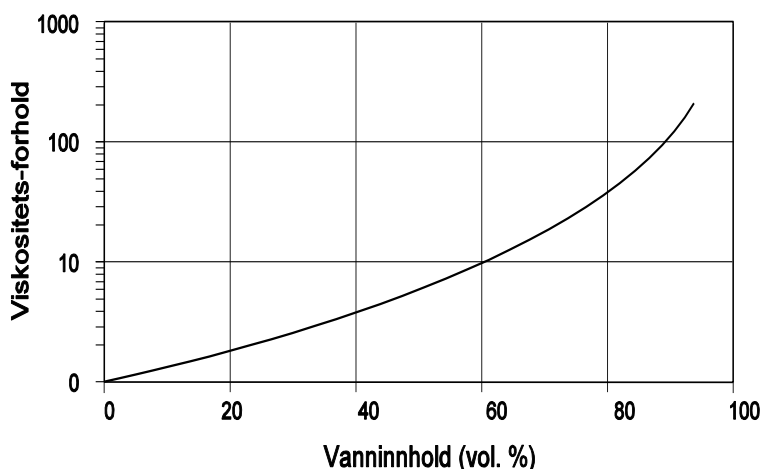
Asfaltenene er en kompleks gruppe av udefinerte kjemiske strukturer. De består av kondenserte polysykliske, aromatiske komponenter. Asfaltenene er store molekyler med 6 til 20 aromatiske ringer og sidekjerder. Molekylvekten er oftest fra 1 000 til 10 000. Asfaltener kan defineres som "harde" eller "myke" basert på valgt analysemetode.

## D.2 Viskositet - reologiske egenskaper til oljen

Viskositet er et uttrykk for en væskes motstand mot flyt og er av spesiell interesse ved pumping av olje eller emulsjon. Viskositet er ofte angitt som absolutt viskositet med enhet  $\text{dyn} \times \text{sec}/\text{cm}^2 = 1 \text{ poise}$  (industrien bruker ofte centi Poise (cP) = mPas) eller kinematisk viskositet som er absolutt viskositet dividert på tetthet, 1 centi Stoke (cSt) =  $1 \text{ cP}/\text{g}/\text{cm}^3$ .

Viskositet er svært temperaturavhengig. For væsker avtar viskositeten logaritmisk med økende temperatur. Lette, vannfrie råoljer har ofte "Newtonsk" oppførsel, hvor viskositeten er uavhengig av skjærhastighet. Voksrike eller viskøse oljer kan ha såkalt "ikke-Newtonsk" oppførsel (viskositeten avtar med skjærhastigheten), dvs. at oljen er skjærtynnende, spesielt nær eller under stivnepunktet. Ved fordampning av lette, mindre viskøse komponenter vil det skje en oppkonsentrering av mer viskøse, tyngre komponenter. Viskositeten vil derfor øke med økende fordampning.

Vann-i-olje emulsjoner er oftest mer viskøse enn oljeresiduet som utgjør den kontinuerlige fasen. Figur D.1 illustrerer hvordan forholdet mellom viskositeten til emulsjonen og viskositeten til oljeresiduet som utgjør den kontinuerlige fasen, kan øke drastisk med økende vanninnhold i emulsjonen (Mackay et al., 1980). Studier har også vist at viskositetsforholdet er avhengig av oljetype (Daling et al., 2003). Siden vann-i-olje emulsjoner har en skjærtynnende reologisk oppførsel kan emulsjon være flytende under turbulente forhold på sjøen, men kan også bli mer viskøs, til og med stivne, under roligere sjøforhold og på strender. Måling av viskositet må derfor utføres under kontrollerte betingelser, dvs. definert skjærhastighet og historie (termisk og mekanisk). På SINTEF blir viskositeten til vann-i-olje emulsjoner rutinemessig målt over et stort skjærhastighetsområde, og måledata for emulsjoner blir ofte presentert ved skjærhastighetene  $10 \text{ s}^{-1}$ .



Figur D.1: Eksempel på viskositetsforhold som funksjon av vanninnhold (Mackay et al, 1980).

## D.3 Stivnepunkt

Stivnepunktet er temperaturen hvor en olje slutter å flyte når den avkjøles under helt definerte betingelser i laboratoriet. På grunn av turbulens på havoverflata kan oljen flyte, og dermed spre seg på sjøen, ved sjøtemperaturer 10 til 15 °C lavere enn oljens stivnepunkt.

Stivnepunktet er avhengig av oljens kjemiske sammensetning, spesielt voksinnholdet. Svært voksrike oljer har ofte høyt stivnepunkt. Når en voksrik olje avkjøles, dannes voksgitter eller interaksjoner mellom vokspartikler. Stivnepunktet kan være over 30 °C for ekstremt voksrike oljer. Lav viskøse naftenske råoljer og raffinerte produkter kan ha stivnepunkt lavere enn -40 °C. Det er delvis forårsaket av lavt innhold av voks, men for noen oljer også av evnen naftenske komponenter har til å holde voks i løsning. Stivnepunktet til den gjenværende oljen (residuet) vil øke pga. fordampning som medfører oppkonsentrering av voks.

#### D.4 Tetthet

I denne rapporten beregnes tetthet etter ASTM D-4052-81 og angis i g/ml. Relativ tetthet for en olje er forholdet mellom tettheten til oljen ved 15,5 °C og tettheten til destillert vann ved 15,5 °C (Speight, 1980). I amerikansk litteratur blir tettheten ofte gitt i °API:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{Relativ tetthet}} - 131.5$$

#### D.5 Flammepunkt

Flammepunktet er den laveste temperaturen hvor dampen generert ved oppvarming av oljen kan bli antent av en flamme. Flammepunktet avhenger av andel lavmolekylære komponenter i oljen. Ferske råoljer har derfor ofte lave flammepunkt, i området -40 °C til 30 °C. Flammepunktet øker raskt når de lette komponentene damper av. Flammepunktet indikerer relativ eksplosjonsfare for en olje. I forbindelse med mekanisk oppsamling og lagring av oppsamlet olje i tankbåter, er kravet til flammepunkt satt til 60 °C for mange båttyper.

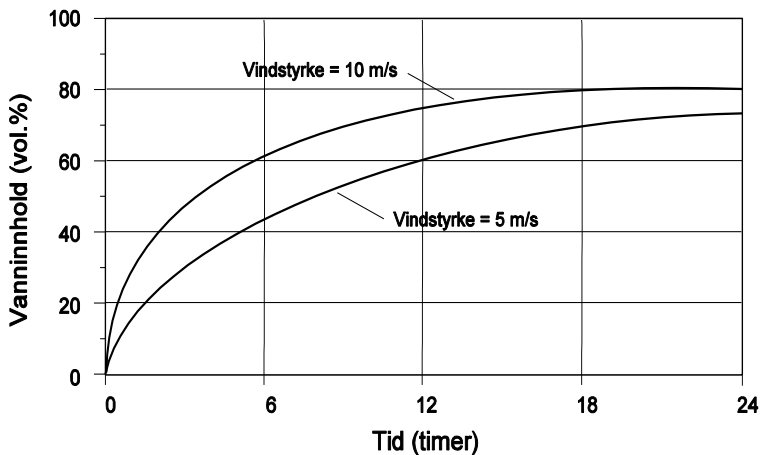
En tommelfingerregel sier at det er forbundet med brann / eksplosjonsfare å bevege seg i et oljesøl hvor flammepunktet til oljen er nær eller lavere enn sjøtemperaturen. Det er viktig å presisere at oljens flammepunkt kun er én av flere parametere som påvirker luftas antennbarhet over en oljeoverflate. I laboratoriet måles flammepunktet i et lukket system. I felten, derimot, vil vær-situasjonen ha stor innvirkning på luftas antennbarhet. Dette innebærer at konsentrasjonen av antennebare gasser like over oljen vil være relativt høye i rolig vær (havblikk) og høy temperatur, mens det ved sterk vind vil skje en forholdsvis rask fortykning av de antennebare gassene.

#### D.6 Vann-i-olje emulgering

Vann-i-olje (v/o) emulgering er den forvitningsprosessen som bidrar mest til at oljen blir "gjenstridig" og vedvarer på havoverflata. Den forsinker fordampningen av oljen samtidig som viskositeten øker og begrenser den naturlige olje i vann dispergeringen. Overflateaktive komponenter (asfaltener /resiner) fremmer vann i olje emulgering. Vann i olje emulgering krever energitilførsel og en tommelfingerregel sier at brytende bølger må være tilstede (vindhastighet over 5 m/s) for at vann i olje emulgering skal kunne foregå. Mindre vannopptak kan imidlertid også foregå i roligere vær-situasjoner.

Vannopptaksevne ved vann i olje emulgering varierer fra oljetype til oljetype. Vannopptakshastigheten varierer også fra oljetype til oljetype og avhenger av oljens kjemiske sammensetning. I laboratoriet bergenes  $t_{1/2}$  verdien som angir tiden i timer for når oljen har emulgert halvparten av sitt maksimale vanninnhold. Høyt voksinnhold gir ofte en høy emulgeringshastighet. Ettersom stivnepunktet er nært knyttet til voksinnholdet, vil en olje gjerne emulgere vann raskere nær eller under stivnepunktet. Hastigheten for vann i olje emulgering avhenger også av værforholdene. Dette er illustrert i Figur D.2

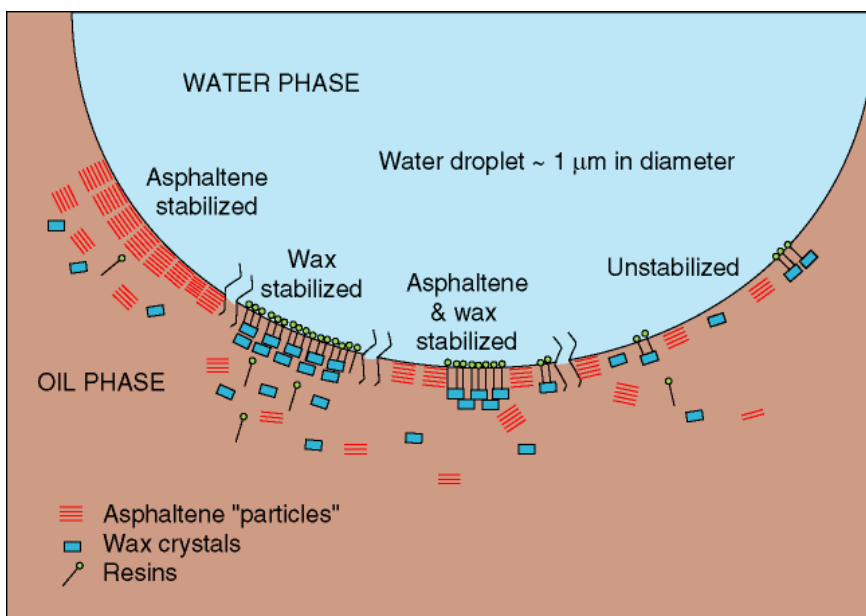




Figur D.2: Eksempel på vindhastighetens innvirkning på vannopptakshastigheten til en tilfeldig råolje.

## D.7 Stabilitet av vann-i-olje emulsjoner

Resiner og asfaltener er overflateaktive komponenter med både hydrofile og hydrofobe egenskaper. Disse komponentene vil derfor konsentreres i grensesjiktet mellom oljen og vannet og danne en grenseflatefilm. De hydrofobe egenskapene til asfaltener vil kunne føre til en videre oppkonsentrering av voks rundt dråpen, og dermed ytterligere bygging av grenseflatefilmen mellom fasene. Stabilisering vha. asfaltener og voks er illustrert i Figur D.3. Grenseflatefilmen utgjør en fysisk barriere mot koalesens, dvs. sammensmelting, som vil gi større og mer ustabile vanndråper. Resiner, voks og asfaltener er derfor svært viktige komponenter for stabilisering av vann-i-olje emulsjon.



Figur D.3: Stabilisering av v/o emulsjon illustrert ved mekanismer som finner sted i en grenseflatefilm mellom vannråpen og oljefasen.

Voksrike oljer med lite asfaltener synes å danne emulsjoner stabilisert av den kontinuerlige fasens reologiske styrke (viskositet/elastisitet). Emulsjonene kjennetegnes av relativt store vanndråper og lav viskositet. Normalt vil stabiliteten av disse være begrenset og brytes oftest raskt ved henstand, og /eller ved mekanisk påvirkning som ødelegger den reologiske stabiliseringen.



Teknologi for et bedre samfunn

[www.sintef.no](http://www.sintef.no)