Laboratorium analyser av råolje som ”løftes” ut av Norske offshore installasjoner. - Vann i olje
v/ Rolf Skatvedt, Trainor Automation AS

I forbindelse med kjøp/salg av råolje fra Norske offshore installasjoner er mengde og kvalitet bestemmelser essensielt i forbindelse med pris som skal betales for mengde olje som løftes inn i en rørledning eller over på oljetanker / shuttle tanker.

Varedeklarasjon eller det vi normalt omtaler som cargo manifest beskriver kvaliteten til oljen, og omfatter normalt prosentvis volum innhold vann, densiteten til oljen inklusiv vann, salt innhold, svovelinnhold, damptrykket i RVP (Reid Vapor Pressure, likevektstrykket ved 100 °F og målt i henhold til en gitt metode) eller TVP (True Vapor Pressure), osv.

Vanninnholdet i oljen er spesielt viktig å måle riktig, ref at råolje som handles er ”tørr” eller nett standard volum mengde.

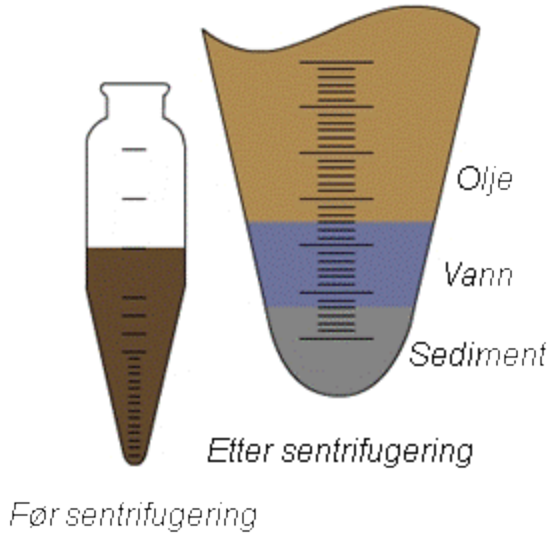
Det finnes i dag mange laboratorium test metoder med hensyn på det å analysere vann innhold i råolje, ref eksempelvis ASTM (**American Society for Testing and Materials)** dokumenter som

ASTM D 4007	Test method for water and sediment in crude oil by centrifuge method.
ASTM D 4006	Test method for water in crude oil by distillation.
ASTM D 4177	Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products
ASTM D 4928	Test method for water in crude oils by Coulometric Karl Fischer Titration
ASTM E203-96	Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration

For alle disse metodene er det viktig at prøven som skal analyseres er homogenisert med en høyhastighet mikser og forandringer grunnet luftkontakt er neglisjerbare. Appendix A i IP (Institute of Petroleum) 356 test metode inneholder en prosedyre for hvordan effektiviteten til homogenisering kan sjekkes. Mikse kvaliteten skal evalueres for all nye råoljer og sjekkes periodisk for kjente oljer ved å tilsette små kjente mengder med vann

Test metoder med hensyn på å måle vann innhold:

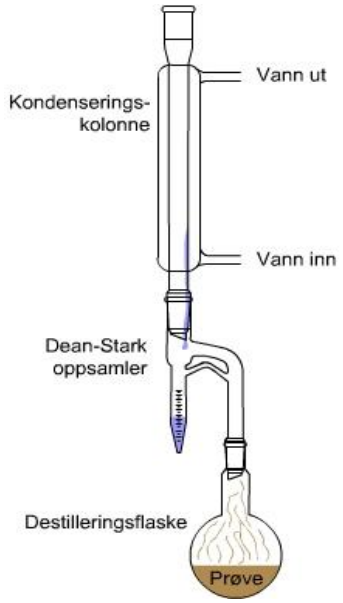
ASTM D4007-81(1995) Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)
Denne test metoden beskriver laboratorium bestemmelse av vann og sedimenter i råolje gjennom det å bruke en sentrifuge prosedyre. Kort beskrivelse av metode er som følger: Like deler råolje og vannmettet toluen plasseres i to kjegleformede sentrifugalrør. Deretter tilsettes en liten mengde d-emulgator for å hjelpe å skille vann fra olje og for å



hindre at væsken setter seg på veggene til sentrifugal-røret. Rørene snus opp ned noen ganger slik at blandingen blir jevnt fordelt. Rørene settes i et 60 °F vannbad i minst 15 minutter, deretter plasseres de symmetrisk i sentrifugen og kjøres i ti minutter på korrekt hastighet. Verdien på det totale volumet av vann og sediment nedtegnes og man kjører en ny runde inntil man får to like målinger etter hverandre.Dersom forskjellen mellom de to rørene er større enn en målestrek, forkastes målingene og man kjører testen på nytt.

Sentrifuge metoden er i mange tilfeller ikke tilstrekkelig nøyaktig, ref at mengden av vann detektert er tilnærmet alltid lavere enn virkelig vann innhold. Sedimenter kan bestemmes gjennom ekstraksjon, eksempelvis ved hjelp av ASTM D 473.

ASTM D 4006 Test method for water in crude oil by distillation.



Dersom det er store krav til nøyaktighet, er den reviderte prosedyren basert på destillasjon (ASTM D 4006) å foretrekke.

Beskrivelse av metode:
Prøven varmes sammen med et vannuløselig løsningsmiddel, som for eksempel xylen. Dette fordamper sammen med vannet i prøven. Fordampet løsningsmiddel og vann kondenserer, og vannet samles i en Dean-Stark-oppsamler, mens løsningsmiddelet returnerer til destilleringsflasken.
Vanninnholdet kan da bestemmes på tre forskjellige måter:

$$1)\ Volum\% = \frac{A-B}{C} \cdot 100$$

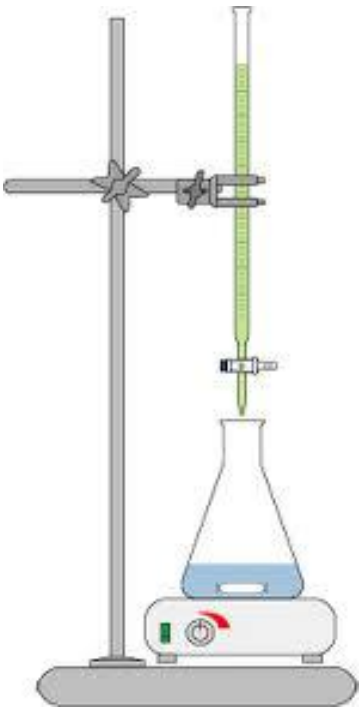
$$2)\ Volum\% = \frac{A-B}{M/D} \cdot 100$$

$$3)\ Masse\% = \frac{A-B}{M} \cdot 100$$

hvor:
A = antall ml vann i oppsamleren
B = antall ml xylene
C = prøvemengde i ml
M = prøvemengde i gram
D = tettheten til prøven i g/ml

ASTM D4928 og D4377
Test metodene her baserer seg på å bestemme vanninnholdet gjennom titrering, henholdsvis coulometrisk og potensiometrisk.

Titrering er en kjemisk analysemetode der en gradvis tilsetter en reagens (standardløsning) i en prøve til reaksjonen er fullstendig. Slik kan en finne konsentrasjonen av en analytt (prøveløsning). Analytten er ofte i en erlenmeyerkolbe eller et begerglass.



Titrant blir tilsatt fra en byrette. Når omslagspunktet (endepunktet) er funnet, kan en lese av på byretten hvor mye titrant som er tilsatt.

Coulometri, elektrokjemisk analysemetode hvor man måler antall coulomb som forbrukes ved en elektrokjemisk reaksjon hvor analytten overføres fullstendig fra et oksidasjonstrinn til et annet (oksidasjon eller reduksjon).

Potensiometrisk titrering, titrermetode hvor potensialet av en indikatorelektrode, som reagerer reversibelt overfor det ion som skal bestemmes, måles som funksjon av tilsatt titrermiddel. Endepunktet ved titreringen bestemmes ved at man får en markert forandring i potensialet.

Karl Fischer titrering er en klassisk titreringsmetode som bruker coulometri eller volum titrering for å bestemme spormengder av vann i en prøve. Prøvemetoden ble oppfunnet i 1935 av den tyske kjemikeren Karl Fischer.

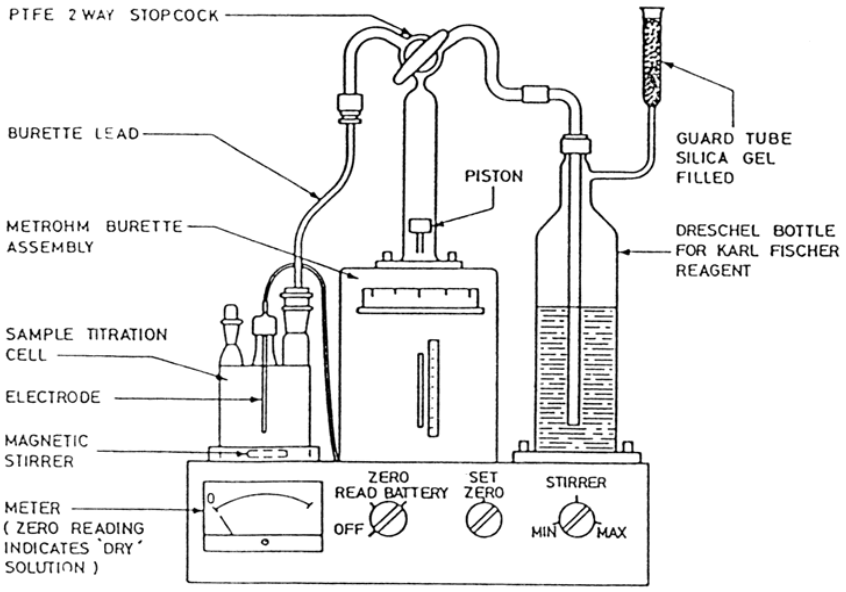
ASTM D4928-00 Standard Test Methods for Water in Crude Oils by <u>Coulometric</u> Karl Fischer Titration

Denne test metoden vil kunne bestemme vann andelen i råolje fra 0,02 til 5 % masse eller volum. Merkaptaner (RSH) og svovel sulfider (S^- or H_2S) interferer eller påvirker denne prøve metoden, men dersom nivåene er lavere enn 500 µg/g (ppm) er imidlertid påvirkningen neglisjerbar. Følsomheten tilsier at metoden også kan brukes for å bestemme vann i området fra 0,005 til 0,02 % masse, men effekt påvirkningene til merkaptaner og sulfider er ikke bestemt

ASTM D4377-00 Standard Test Method for Water in Crude Oils by <u>Potentiometric</u> Karl Fischer Titration

Denne metoden dekker bestemmelse av vann i råolje innenfor området 0,02 til 2 %. Merkaptaner og svovel sulfider vil kunne påvirke test metoden. Metoden er tiltenkt brukt med standard Karl Fischer reagens eller Karl Fischer reagens som er pyridin fri.

ASTM E203-96 Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration

Denne metoden er tiltenkt som en generell retningslinje for bruk av volumetrisk Karl Fischer (KF) titrering til bestemmelse av fritt vann og hydratisert vann i de fleste organiske eller ikke organiske stoffer som måtte være i væske eller fast stoff form. Metoden er konstruert for å bli brukt i automatiske titrering systemer som bestemmer endepunktet i KF titreringen amperometrisk. Prøver som er i gass form ved rom temperatur dekkes ikke av denne metoden. Metoden håndterer KF regenter med og uten pyridin. Gjennom riktig prøve størrelse, KF reagens konsentrasjon og apparatur er denne metoden i stand til å måle vann over et stort konsentrasjon område, dvs. fra lave ppm. verdier til rent vann.

I Karl Fischer-metoden reagerer vannet i prøven med en blanding av jod og svoveldioksid i en pyridin/metanol-blanding. Mengden av jod som medgår i reaksjonen er nøyaktig lik mengden av vann i prøven. Ettersom det ikke er mulig å skjelne fargeendring i en ugjennomsiktig væske som råolje, benytter man potensialdifferansen mellom to elektroder i titreringskolben som indikator på oppnådd sluttpunkt