

**INHIBITON AND DISSOLUTION OF WAX DEPOSITION FOR
PHET CRUDE IN A SEMI-PILOT SCALE USING
POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE)**

Perapon Sirijitt

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2007

502019

Thesis Title: Inhibition and Dissolution of Wax Deposition for Phet Crude
in a Semi-Pilot Scale Using Poly(ethylene-co-vinyl acetate)
By: Mr. Perapon Sirijitt
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Dr. Thammanoon Sreethawong
Dr. Emmanuel Behar

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.

Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Chintana Saiwan
.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

Emmanuel Behar
.....
(Dr. Emmanuel Behar)

T. Sreethawong
.....
(Dr. Thammanoon Sreethawong)

K. Bunyakiat
.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Somporn R.
.....
(Mr. Somporn Rassadanukul)

ABSTRACT

4873008063: Petroleum Technology Program

Perapon Sirijitt: Inhibition and Dissolution of Wax Deposition for Phet Crude in a Semi-Pilot Scale Using Poly(ethylene-co-vinyl acetate)

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Thammanoon Sreethawong, and Dr. Emmanuel Behar 91 pp.

Keywords: Wax Deposition/ Wax Inhibitor/ Poly(ethylene-co-vinyl acetate)

The most common problem found in petroleum fields is wax deposition, which occurs with all waxy crudes, including Phet crude (PTT Exploration and Production Public Company Limited, Thailand). When wax deposition occurs in the transporting tanks, so-called remaining-on-board or ROB, the volume of crude oil transported is reduced due to the wax precipitating in the storage tanks. In this work, poly(ethylene-co-vinyl acetate) or EVA analytical grade and EVA commercial grade (EVAFLEX) as a wax inhibitor were investigated in a semi-pilot scale. Pour point temperature reduction and ROB were measured, and an economic assessment of the EVA wax inhibitor was also performed. EVA analytical grade with 40% vinyl acetate content at high concentration (1000 ppm) and with 25% vinyl acetate content at low concentration (200 ppm) showed good effect on pour point reduction (from 31 to 17°C and 31 to 21°C) with 90 and 93 % ROB reduction, respectively. In comparison, EVAFLEX with 33% vinyl acetate content reduced pour point temperature to 18°C at 1000 ppm with 96% ROB reduction, and EVAFLEX with 28% vinyl acetate content at low concentration (400 ppm) decreased the pour point temperature to 20°C with 91% ROB reduction. In addition, the thermograms from DSC showed that the crystallization temperature of n-paraffins decreased as the concentration increased. Moreover, the amount of inhibitor distribution in oil was more than ROB fraction. Regarding the economic assessment, the addition of an EVAFLEX (28%VA) in a heavy aromatic solution with a concentration of 200 ppm showed a gain of net profit from selling ROB as crude when the initial amount of working sludge wax solid was at least 2500 tons per year.

บทคัดย่อ

พิรพล สิริจิตต์ : การศึกษาการยับยั้งการเกิดไขและการละลายของไขน้ำมันดิบเพชรในระบบขนส่งน้ำมันจำลองโดยใช้สารโพลีเอททิลีนโคไวนิลอะซิเตท (Inhibition and Dissolution of Wax Deposition for Phet Crude in a Semi-Pilot Scale Using Poly(ethylene-co-vinyl acetate) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ, ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์, และ ดร. เอ็มมานูเอล เบฮาร์ 91 หน้า

ปัญหาส่วนใหญ่ที่พบในบริษัทผลิตปิโตรเลียมคือ การสะสมตัวของไขน้ำมันดิบที่เกิดขึ้นระหว่างการขนส่งซึ่งเกิดกับน้ำมันดิบที่มีความเป็นไขมาก และหนึ่งในนั้นคือน้ำมันดิบเพชร เมื่อไขน้ำมันดิบเกิดการสะสมตัวในระบบขนส่งจะถูกเรียกว่าไขติดค้าง ทำให้ปริมาณของถึงที่ใช้ในการขนส่งน้ำมันดิบน้อยลง งานวิจัยนี้ศึกษาการใช้สารยับยั้งการเกิดไขชนิดโพลีเอททิลีนโคไวนิลอะซิเตท ทั้งชั้นคุณภาพวิเคราะห์และเชิงพาณิชย์ ในการยับยั้งการสะสมตัวของไขในระบบขนส่งน้ำมันจำลองและในสภาวะจริง จากผลการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า สารโพลีเอททิลีนโคไวนิลอะซิเตทชั้นคุณภาพวิเคราะห์ที่มีสัดส่วนของไวนิลอะซิเตทอยู่ 40 เปอร์เซ็นต์สามารถลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบ จาก 31 เป็น 17 องศาเซลเซียส และลดไขติดค้างได้ 90 เปอร์เซ็นต์ที่ความเข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน และที่มีสัดส่วนของไวนิลอะซิเตทอยู่ 25 เปอร์เซ็นต์ สามารถลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบ จาก 31 เป็น 21 องศาเซลเซียส และลดไขติดค้างได้ 93 เปอร์เซ็นต์ที่ความเข้มข้น 200 ส่วนในล้านส่วน ในขณะที่ชั้นเชิงพาณิชย์ที่มีสัดส่วนของไวนิลอะซิเตทอยู่ 33 เปอร์เซ็นต์ สามารถลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบเป็น 18 องศาเซลเซียส และลดไขติดค้างได้ถึง 96 เปอร์เซ็นต์ที่ความเข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน และที่มีสัดส่วนของไวนิลอะซิเตทอยู่ 25 เปอร์เซ็นต์ สามารถลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบเป็น 20 องศาเซลเซียสและลดไขติดค้าง 91 เปอร์เซ็นต์ที่ความเข้มข้น 400 ส่วนในล้านส่วน นอกจากนี้จากการศึกษาพบว่า อุณหภูมิของการแข็งตัวของพาราฟินลดลงเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของตัวยับยั้ง และยังค้นพบว่าเมื่อทำการใส่สารยับยั้ง สารยับยั้งจะกระจายตัวอยู่ในส่วนที่เป็นน้ำมันมากกว่าส่วนที่เป็นไขติดค้าง ผลการวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์โดยพิจารณาจากค่าใช้จ่ายในการกำจัดไขติดค้างเมื่อเทียบกับการใส่สารยับยั้งการเกิดไขพบว่า หลังจากการใส่สารยับยั้งการเกิดไขแล้วค่าใช้จ่ายในการกำจัดไขติดค้างมีค่าน้อยกว่าค่าใช้จ่ายในการกำจัดไขติดค้างด้วยวิธีเดิม

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. I would like to express my appreciation and gratefulness from various organizations and people. I could not complete my study without the help and support from them.

I would like to acknowledge financial research support from PTT Exploration and Production Company Limited (PTTEP). I appreciate the comments and the current understanding in the real field by Mr. Kitisak Nualchanchai, Mr. Vitaya Dhitivara, Mr. Benjapol Anusasamornkul, Mr. Vuthichai Kositnun, Mr. Winai Surachaitanawat, and other PTTEP staff members at Bung Phra depot.

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for giving me invaluable knowledge in the field of Petroleum Technology. Also, my sincere gratitude is extended to all faculties in the M.S. Program in Petroleum and Petrochemical College, for their guidance and help during my study at Chulalongkorn University. My special thanks are to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, Dr. Siriporn Jongpatiwut, Dr. Thammanoon Sreethawong, and Dr. Emmanuel Behar for providing me invaluable comments, and academic suggestions on my research. I also thank Mr. Somporn Rassadanukul for being on the thesis committee.

Finally, I would like to take this opportunity to thank all PPC students for their friendly assistance, creative suggestions, cheerfulness, and encouragement for making my time here most enjoyable. Also, I am greatly indebted to my family for their support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 23
3.1 Materials	23
3.1.1 Crude Oil	23
3.1.2 Solvents	23
3.1.3 Polymer Chemicals	23
3.2 Characterization Techniques	24
3.3 Methodology	24
3.3.1 Characterizations of Crude Oil	24
3.3.2 Effect of Wax Inhibitor	26
3.3.2.1 Inhibitor Preparation	26
3.3.2.2 Inhibitor Efficiency	26
3.3.2.3 Semi-Pilot Scale Test	27
3.3.2.4 Train Wagon Test	28
3.3.2.5 Effect of temperature on Inhibitor Efficiency	29

CHAPTER	PAGE
3.3.2.6 Effect of Inhibitor on Dissolution Enthalpy and Crystallization Temperature of n-Paraffins	29
3.3.3 Effect of Solvent on Dissolution of Wax Deposition	30
3.3.4 Economic Assessment	30
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 31
4.1 Crude Oil Characterizations	31
4.1.1 Properties of Crude Oil	31
4.1.2 Crude Oil Composition	31
4.1.3 Fractionation of Crude Oil	33
4.2 Effect of Wax Inhibitors on Pour Point Reduction	34
4.2.1 Effect of Analytical Grade Polymer Inhibitors	34
4.2.2 Effect of Commercial Grade Polymer Inhibitors	35
4.3 Effect of Wax Inhibitor on Remaining-On-Board (ROB) Reduction Using Semi-Pilot Scale Test	36
4.3.1 Effect of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) on ROB Reduction Using Steel Container	36
4.3.1.1 Effect of EVA and EVAFLEX on ROB Reduction	37
4.3.1.2 Pour Point Temperature of Oil and ROB Fractions from Semi-Pilot Scale Test (Glass Container	40
4.4 Effect of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) on ROB Using Actual Train Wagon Test	43
4.4.1 Effect of Temperature on Inhibitor Efficiency	46
4.4.2 WAT and WDT Determination	50
4.5 Effect of Wax Inhibitor on Enthalpy and Crystallization Temperature	52
4.6 Effect of Naphtha on Dissolution of Wax Deposition	56

CHAPTER	PAGE
4.7 Economic Assessment	56
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	61
REFERENCES	63
APPENDICES	66
Appendix A True Boiling Point Curve	66
Appendix B Calculation of n-Paraffins Containing in Crude Oil	67
Appendix C Effect of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) on Pour Point Temperature	69
Appendix D Effect of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) on ROB Reduction Using Glass Container	72
Appendix E Pour Point Temperature of Oil and ROB Fractions Obtained from Glass Container	75
Appendix F Effect of EVAFLEX on Pour Point Reduction by Using Actual Train Wagon	76
Appendix G Volume of ROB in Rail Train Wagon	77
Appendix H Chromatograms of Oil and ROB with EVAFLEX with 28% VA	79
Appendix I Calculation of the Amount of Inhibitor in Oil and ROB Fraction from n-Paraffins Enthalpy	80
Appendix J Calculation of Total Disposal Cost per Year with And without Inhibition Addition	84
Appendix K Inhibitor Cost with Various Types of Solvents	88
CURRICULUM VITAE	91

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Physical properties of Phet crude	31
4.2	Current disposal cost for wax deposition	57
4.3	Income credit gained from selling of ROB as crude	58

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Microscopic depiction of a crude oil	6
2.2	Effect of composition change on heavy organic precipitation	7
2.3	Peptization of asphaltene precipitated	7
2.4	The aggregation of heavy organic particles	8
2.5	Electrokinetic deposition in an isothermal-single phase pipeline flow	9
3.1	Structure of poly(ethylene-co-vinyl acetate)	23
3.2	Experimental procedure for crude oil fractionation	25
3.3	Experimental procedure for determination of inhibitor efficiency	27
3.4	Semi-pilot scale container (a) and its inner configuration (b)	27
4.1	Chromatogram of Phet crude oil analyzed by Sim-Dist GC	32
4.2	True Boiling Point (TBP) curve of Phet crude	32
4.3	Simulated distillation chromatogram of microcrystalline fraction of Phet crude.	33
4.4	Simulated distillation chromatogram of macrocrystalline fraction of Phet crude.	34
4.5	Pour point comparison of crude mixed with various types and concentrations of EVA and preheated at 60°C	35
4.6	Pour point comparison of crude mixed with various types and concentrations of EVAFLEX and preheated at 60°C	36
4.7	% Remaining-on-board comparison of crude using EVA at 60°C	37
4.8	% Remaining-on-board comparison of crude using EVAFLEX at 60°C	38

FIGURE	PAGE
4.9 Correlation of ROB reduction with pour point temperature of crude using EVA inhibitor	39
4.10 Correlation of ROB reduction with pour point temperature of crude using EVAFLEX inhibitor	39
4.11 Chromatograms of (a) Oil (b) and ROB fraction with EVAFLEX with 28%VA content at 200 ppm.	41
4.12 Pour point comparison of oil and ROB fractions mixed with EVA with 25% vinyl acetate content and preheated at 60°C	41
4.13 Pour point comparison of oil and ROB fractions mixed with EVA with 40% vinyl acetate content and preheated at 60°C	42
4.14 Pour point comparison of oil and ROB fractions mixed with EVAFLEX with 28% vinyl acetate content and preheated at 60°C	42
4.15 Pour point comparison of oil and ROB fractions mixed with EVAFLEX with 33% vinyl acetate content and preheated at 60°C	43
4.16 Pour point temperatures of crude and ROB at Bung Phra depot. The crude and ROB were preheated at 48°C and 60°C	45
4.17 Pour point temperatures of crude and ROB at Bangchak refinery. The crude and ROB were preheated at 48°C and 60°C	45
4.18 Chromatograms of ROB fraction	46
4.19 Pour point temperature of crude preheated at different temperature	47
4.20 % Remaining-on-board of crude preheated at different temperature	48
4.21 Pour point comparison of crude mixed with various types and concentrations of EVAFLEX and preheated at 48°C	48

FIGURE	PAGE
4.22 Pour point of oil and ROB fractions in the presence of 400 ppm EVAFLEX with 28% vinyl acetate content and preheated at different temperature	49
4.23 Pour point of oil and ROB fractions in the presence of 1000 ppm EVAFLEX with 33% vinyl acetate content and preheated at different temperature	49
4.24 WAT and WDT of crude, oil fraction and ROB fraction with and without inhibitor (33% EVAFLEX) performed in lab and train wagon	50
4.25 DSC thermogram obtained by cooling from 80 to -30°C of wax obtained from train wagon with EVAFLEX with 33% vinyl acetate content at 400 ppm.	51
4.26 ΔH_{WAT} and ΔH_{WDT} of crude, oil fraction and ROB fraction with and without EVAFLEX 33%VA performed in lab and train wagon	51
4.27 DSC thermogram obtained by cooling from 80 to -30°C of oil fraction with EVAFLEX with 28% vinyl acetate content at 100 ppm	53
4.28 DSC thermogram obtained by cooling from 80 to -30°C of ROB fraction with EVAFLEX with 28% vinyl acetate content at 100 ppm	53
4.29 Enthalpy of n-paraffins dissolution of oil fraction in the presence of EVAFLX with 28% vinyl acetate content	54
4.30 Enthalpy of n-paraffins dissolution of ROB fraction in the presence of EVAFLX with 28% vinyl acetate content	54
4.31 Crystallization temperature of oil fraction in the presence of EVAFLEX with 28% vinyl acetate content	55
4.32 Crystallization temperature of ROB fraction in the presence of EVAFLEX with 28% vinyl acetate content	55

FIGURE		PAGE
4.33	% Dissolution of ROB with naphtha solvent at 30°C	56
4.34	Cost of EVAFLEX with 28%VA and 33%VA in toluene solution with and without subtraction of ROB credit as crude (also see Appendices J and K).	59
4.35	Net cost of EVAFLEX (28%VA) solution in various types of solvents.	60