STUDY OF WAX INHIBITOR AND INHIBITING STABILITY FOR PETCH CRUDE OIL

Kiattisak Malikhow

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
2006

ISBN 974-9937-43-0

Thesis Title:	Study of Wax Inhibitor and Inhibiting Stability for Phet Crude Oil
By:	Kiattisak Malikhow
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Chintana Saiwan
	Dr. Emmanuel Behar
	Dr. Siriporn Jongpatiwut

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)

..... (Dr. Emmanuel Behar)

J. Sirij .....

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

K. Bunyakiat .....

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Somporn R. .....

(Mr. Somporn Rassadanukul)

490399

ABSTRACT

4773005063: Petroleum Technology Program
Kiattisak Malikhow: Study of Wax Inhibitor and Inhibiting Stability for Petch Crude Oil.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Emmanuel Behar, and Dr. Siriporn Jongpatiwut 71 pp. ISBN 974-9937-43-0
Keywords: Wax inhibitor/ Paraffin inhibitor/Waxy crude oil /Wax deposition

Wax deposition during crude transportation is a common problem for local oil companies and refineries. An effective solution is by chemical treatment. In this study, three solvents and ten polymers were investigated (0-10% for the solvents and 100 – 1,000 ppm for the polymers). Three solvents, n-heptane, o-xylene and toluene, showed slight effect, i.e. when 5 % wt/wt of each solvent was added, the pour point of crude decreased only 5°C. While the addition of polymer could decreases the pour point of crude from 33°C to 17°C for the most effective polymer of 1,000 ppm. The effective polymers acted as a wax dispersant by preventing wax crystal agglomeration in the bulk crude. In the presence of the effective polymer, the wax crystals were larger and higher crystalline size compared to the one without polymer. Moreover, combined polymers were studied and the result showed no synergistic effect on the pour point reduction, and was less than the single effective polymer. In terms of inhibiting stability, the treated crude showed good flow ability for at least one week at room temperature. The economical assessments of solvents and polymer inhibitors were also estimated, based on total disposal cost versus percent of ROB (remaining-on-board) The result shows that the use of solvent had low potential than polymer inhibitor due to its low efficiency on pour point reduction and the amount of used.

บทคัดย่อ

เกียรติศักดิ์ มะลิขาว : การศึกษาสารยับยั้งการเกิดไขและความเสถียรของการยับยั้งไขในน้ำมันดิบเพชร (Study of wax inhibitor and inhibiting stability for Petch crude oil) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ์ ดร. เอ็มมานูเอล เบฮาร์ และ ดร.ศิริพร จงผาติวุฒิ 71 หน้า ISBN 974-9937-43-0

การสะสมตัวของไขน้ำมันดิบระหว่างการขนส่ง เป็นปัญหาปกติที่เกิดกับบริษัทผลิตปิโตรเลียมและโรงกลั่นในประเทศ การบำบัดด้วยสารเคมีเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการแก้ไขปัญหาดังกล่าว งานวิจัยนี้ศึกษาการยับยั้งการเกิดไขโดยใช้ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน 3 ชนิดและพอลิเมอร์ 10 ชนิด (ความเข้มข้นของตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ 0 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและความเข้มข้นของพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 100 ถึง 1000 ส่วนในล้านส่วน) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน 3 ชนิด นอร์มัล-เฮปเทน, ออร์โทไซลีนและโทลูอีนมีผลต่อจุดไหลเทของน้ำมันดิบเพียงเล็กน้อย โดยที่ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบได้ประมาณ 5 องศาเซลเซียสเท่านั้น ผลการทดลองเติมพอลิเมอร์แสดงว่าพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดสามารถลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบจาก 33 องศาเซลเซียสเป็น 17 องศาเซลเซียสที่ความเข้มข้น 1000 ส่วนในล้านส่วน พอลิเมอร์มีผลต่อการกระจายตัวของไขโดยป้องกันการรวมตัวของผลึกไขในน้ำมันดิบ ผลึกของไขมีขนาดใหญ่และมีจำนวนผลึกมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดิบที่ไม่ได้ใส่สารยับยั้ง นอกจากนั้นการใช้พอลิเมอร์สองชนิดผสมกันไม่ได้แสดงผลเสริมร่วมกัน โดยจุดไหลเทลดลงน้อยกว่าการใช้พอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว ความเสถียรของการยับยั้งการเกิดไขมีผลต่อความสามารถในการไหลได้นานเกิน 1 สัปดาห์ที่อุณหภูมิห้อง ผลการวิเคราะห์ทางเชิงเศรษฐศาสตร์โดยพิจารณาจากค่าใช้จ่ายในการกำจัดไขเทียบกับเปอร์เซ็นต์ไขที่ตกค้างในถังน้ำมันที่ขนส่งโดยรถไฟ พบว่าการใช้ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนเพียงอย่างเดียวเพื่อยับยั้งการเกิดไข มีศักยภาพน้อยกว่าการใช้สารยับยั้งประเภทพอลิเมอร์ เนื่องจากประสิทธิภาพการลดจุดไหลเทต่ำกว่าและใช้ปริมาณมากกว่า

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work could not be completed without the help and support from various organizations and people.

I would like to gratefully thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for partial scholarship and knowledge in petroleum technology field. I would like to acknowledge financial research support from PTT Exploration and Production Company Limited (PTTEP). I appreciate the comments and summarizing the current understanding in the real field by Mr. Kitisak Nualchanchai, Mr. Vitaya Dhitivara, Mr. Benjapol Anusasamornkul and other engineers at Sirikit oil field.

My special thanks to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, Dr. Siriporn Jongpatiwut, and Dr. Emmanuel Behar for providing me invaluable comments and academic suggestions on my research work. I would like to also thank Mr. Somporn Rassadanukul for being on the thesis committee. I would like to extend gratitude to all faculties in the M.S. Program in Petroleum and Petrochemical College, for their suggestion and help during my studies in Chulalongkorn University.

Finally, I would like to take this opportunity to thank all PPC students and music club friends for their friendly assistance, cheerfulness, and encouragement, and for making my time here most enjoyable. Also, the author is greatly indebted to his family for their support.

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**	
	2.1 Waxy Crude Oil	3
	2.2 Paraffin Wax	3
	2.3 Wax Deposition	4
	2.4 Study of the Characteristics and Properties of Waxy Crude Oils	5
	2.4.1 Viscosity	5
	2.4.2 Cloud Point and Pour point	6
	2.4.3 Thermal Properties of Petroleum Wax by Differential Scanning Calorimetry (DSC)	6
	2.4.4 X-ray Diffraction	7
	2.5 Quantifying The Amount of Waxy Deposit	7
	2.5.1 Filtration and Centrifugation	7
	2.5.2 Enthalpy or Heat Content by Differential Scanning Calorimetry	8
	2.5.3 Gas Chromatography	10

CHAPTER PAGE

2.6 Ways to Solve Wax Deposition 11
2.6.1 Mechanical Methods 11
2.6.2 Thermal Method 11
2.6.3 Chemical Method 12

III **EXPERIMENTAL** 15
3.1 Materials 15
3.1.1 Chemicals 16
3.1.2 Equipments 17
3.2 Methodology 17
3.2.1 Sample Preparation 17
3.2.2 Crude oil Characterizations 17
3.2.3 Crude oil Fractionation 17
3.2.4 Effect of Solvents, Single Polymer and combined Polymer inhibitors 18
3.2.5 Inhibiting Stability Testing 20

IV **RESULTS AND DISCUSSION** 21
4.1 Crude oil characterization 21
4.1.1 Crude Oil Composition 21
4.1.2 Crude Properties 23
4.1.3 Wax Separation 24
4.1.4 Thermal History 26
4.2 Effect of Single Inhibitors 27
4.2.1 Effect of Hydrocarbon Solvent Inhibitors 27
4.3.2 Effect of Polymer Inhibitor 29
4.3.2 WAT and WDT Determination 35
4.3 Effect of Combined Inhibitors 37

CHAPTER PAGE

4.4 Inhibiting Stability Testing 39
4.4.1 Inhibiting Stability Time 39
4.5 Economic Assessment 40
4.5.1 Economic Assessment for Using Wax Inhibitor in Real Field 43

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION** 48
5.1 Conclusions 48
5.2 Recommendation 48

REFERENCES 49

APPENDICES 52
Appendix A True Boiling Point Curve Result 52
Appendix B Hydrocarbon Solvent Effect 53
Appendix C Single Polymer Effect 58
Appendix D Calculation of Total Disposal per Year 67
Appendix E Disposal Correlation Calculation 69

CURRICULUM VITAE 71

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Concentrations of each polymer additives (each concentration based on pure polymer concentration excluding the solvent)	19
3.2	Concentration of each solvent	20
4.1	n-Paraffin components of LK1 and LK2	23
4.2	Properties of crude oil	24
4.3	Disposal of wax problem	42
4.4	The Reduction of total disposal cost as when ROB percent decreasing, 0 – 10% wt/wt, after adding inhibitor (based on 1,800,000 bbl of crude)	44

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Molecular structure of n-paraffins, iso-paraffins and cycloparaffins	4
2.2	A sample of DSC curve of crude oil	9
2.3	Comparison between the fraction of crystallized solution measured by the proposed method and the data by another method	9
2.4	HTGC chromatogram of produced oil (a) and its associated separator wax deposit from oil field (b)	10
3.1	Molecular structure of polymers used in this study	16
4.1	Chromatogram of LK1 crude analyzed by Sim-Dist GC	21
4.2	Chromatogram of LK2 crude analyzed by Sim-Dist GC	22
4.3	True boiling point (TBP) curve of LK1 and LK2 crudes	22
4.4	Chromatogram of microcrystalline wax in LK2 crude	24
4.5	Chromatogram of marocrystalline wax in LK2 crude	25
4.6	True boiling point (TBP) curves of microcrystalline and marocrystalline wax from LK2 crude and LK2 crude	25
4.7	Thermal history of LK1 crude and new crude (LK2)	27
4.8	Pour point comparison as varied concentration of various solvent between LK1 crude and LK2 crude by heating samples to 80°C	28
4.9	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of heptane between 60°C and 80°C	29
4.10	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of haptane, toluene, and o-xylene at 60°C	29

FIGURE **PAGE**

4.11	our point comparison of LK1 crude as varied concentration of PMAO, POMA, and PEBAMA preheated to 80°C (Perasak Numura, 2005)	30
4.12	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of PMAO(solid), POMA and PEBAMA(solid) preheated to 60°C	31
4.13	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of PMAO (solid), PMAO in toluene, and PMAO in o-xylene preheated to 60°C	32
4.14	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of PLMA, PMMA(VH and MD grade) preheated to 60°C	32
4.15	Pour point comparison of LK2 crude as varied type and concentration of EVA preheated to 60°C	33
4.16	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of various surfactants preheated to 60°C	34
4.17	Comparison of DSC curves between LK1 (a) and LK2 (b)	35
4.18	Effect of inhibitor concentration, EVA with 40% vinyl acetate content, on WAT, WDT, and pour point for LK2 crude	36
4.19	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of combined inhibitor, EVA(40% vinyl acetate) and PMAO in the ratio of 75:25, 50:50, 25:75 in toluene, preheated to 60°C	37
4.20	Pour point comparison of LK2 crude as varied concentration of combined inhibitors, EVA(40% vinyl acetate) and POMA in the ratio of 75:25, 50:50, 25:75 in toluene, preheated at 60°C	38

FIGURE **PAGE**

4.21	Pour point of treated Lamkrabue crude oil by various combination of inhibitors, EVA(40% vinyl acetate) and Teric 87 in the ratio of 75:25, 50:50, 25:75 in toluene at 60°C	39
4.22	Photograph of new crude (LK2): a) without inhibitor; and with EVA (40% vinyl actate) at 2,000 ppm	40
4.23	Economic assessment by using o-xylene as inhibitor based on 1,800,000 bbl of crude oil	46
4.24	Economical assessment by using EVA was used as inhibitor based on 1,800,000 bbl of crude oil	47