

**THE EFFECT OF COMPOSITION ON n-ALKANE DEPOSITION**

Ekarit Panacharoensawad

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

501997

**Thesis Title:** The Effect of Composition on n-Alkane Deposition  
**By:** Ekarit Panacharoensawad  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Pomthong Malakul  
Dr. Thammanoon Sreethawong  
Prof. H. Scott Fogler

---

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:**

*Pomthong Malakul*  
.....  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

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

*H. Scott Fogler*  
.....  
(Prof. H. Scott Fogler)

*Sumaeth Chavadej*  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

*J. Siriporn*  
.....  
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

**ABSTRACT**

4871009063: Petrochemical Technology Program

Ekarit Panacharoensawad: The Effect of Composition on n-Alkane Deposition.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. H. Scott Fogler, and Dr. Thammanoon Sreethawong, 50 pp.

Keywords: Wax Deposition/ Cocrystallization/ Coldfinger

n-Alkanes are known to be the major component of deposits found in subsea oil pipelines, which can cause significant problems in petroleum transportation. In this work, a coldfinger apparatus is used to simulate the deposition of n-alkanes for both monodisperse and polydisperse systems. Proper coldfinger operating conditions and experimental methods are developed. The results show that for monodisperse systems, both the percent of wax in the deposit and deposit mass increase with system cloud point. However, for binary systems where cocrystallization occurs, the mass of the deposit and the wax percent of the deposit decrease drastically for systems with comparable cloud points, in spite of doubling the total wax in the system. For binary systems where cocrystallization does not occur, the presence of the less soluble component enhances deposition of the more soluble component, while the deposit mass and the total wax percent remain approximately the same. For n-alkane deposition with stearic acid, n-alkane deposition can be significantly reduced even though stearic acid is present in small amounts.

## บทคัดย่อ

เอกฤทธิ์ พนเจริญสวัสดิ์ : ผลของส่วนประกอบต่อการตกตะกอนของนอร์มัลอัลเคน

(The effect of composition on n-alkane deposition) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา ศาสตราจารย์ ดร. ฮิว สก็อต ฟอกเลอร์ และ อาจารย์ ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์ 50 หน้า

นอร์มัลอัลเคนเป็นองค์ประกอบหลักของตะกอนที่พบในท่อส่งน้ำมัน และเป็นสาเหตุที่ส่งผลให้เกิดปัญหาอย่างมากในการขนส่งน้ำมัน งานวิจัยนี้ใช้เครื่องโคลด์ฟิงเกอร์ในการจำลองการตกตะกอนของนอร์มัลอัลเคนในระบบทั้งที่มีตัวถูกละลายตัวเดียว (ระบบตัวถูกละลายเดี่ยว) และระบบที่มีตัวถูกละลายหลายตัว และพัฒนาสภาวะและวิธีการทดลองที่เหมาะสมต่อการตกตะกอนของนอร์มัลอัลเคน ผลการทดลองบ่งชี้ว่า ในระบบตัวถูกละลายเดี่ยวนั้น สัดส่วนของแก๊สในตะกอนและมวลของตะกอนเพิ่มขึ้นเมื่อจุดศูนย์กลางของระบบเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ในระบบที่มีตัวถูกละลายสองตัวที่เกิดการตกผลึกร่วมระหว่างตัวถูกละลายทั้งสอง มวลของตะกอนและสัดส่วนของแก๊สในตะกอนลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับระบบตัวถูกละลายเดี่ยวที่มีจุดศูนย์กลางใกล้เคียงกันแม้ว่าปริมาณของแก๊สในระบบจะมากกว่าถึงสองเท่าก็ตาม สำหรับระบบตัวถูกละลายคู่ที่ไม่เกิดการตกผลึกร่วมระหว่างตัวถูกละลายนั้น พบว่า การมีอยู่ขององค์ประกอบที่ละลายได้น้อยช่วยส่งเสริมการตกตะกอนขององค์ประกอบที่ละลายได้มากในขณะที่มวลของตะกอนและเปอร์เซ็นต์แก๊สสุทธิคงเดิม สำหรับระบบที่มีนอร์มัลอัลเคนและกรดสเด็คริกอยู่ร่วมกันนั้น กรดสเด็คริกที่ถูกเพิ่มเข้าไปในปริมาณน้อย สามารถลดการตกตะกอนของนอร์มัลอัลเคนได้อย่างมีนัยสำคัญ

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

This thesis could not have been completed without all invaluable helps of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my sincere gratitude to Prof. H. Scott Fogler, my US advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Thammanoon Sreethawong, my Thai advisors, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of the research and the great opportunity to perform my research at the University of Michigan, Ann Arbor, US. Their positive attitude significantly contributed to inspiring me and maintaining my enthusiasm in the field.

I would like to express my special thanks to Associate Professor Sumaeth Chavadej and Dr. Siriporn Jongpatiwut for serving on my thesis committees. Their sincere suggestions were imperative for accomplishing my thesis.

My gratitude is extended to all of the US Professors and all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their knowledge, kind assistance and cooperation. I am very proud to be their student.

My thankfulness is also offered to my colleagues, Michael Senra, Hyun Su Lee and Tabish Maqbool for their help and valuable comments.

My gratefulness is conveyed to all members of the Porous Media Group and Thai Student Association at the University of Michigan for generously providing me great welcome and warm-heartedness during my eleven months stay.

Furthermore, I would like to take this opportunity to thank all of my graduate friends for their unforgettable friendship and hospitality.

Finally, my deepest appreciation and whole-hearted gratitude are everlastingly dedicated to my beloved family whose endless love, support, motivation and understanding play the greatest role in my success.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 n-Alkane Solubility	2
2.2 Cocrystallization	2
2.3 Polydisperse System	4
2.4 Gelation and Deposition Mechanism	5
2.5 Wax Deposition Experiment	6
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials	7
3.2 Equipment	8
3.3 Experimental Procedures	9
3.3.1 Cloud Point Measurement	9
3.3.2 Coldfinger Experiment	9
3.3.3 Deposit Composition Analysis	10
3.4 Experimental Procedure Development	10
3.5 Coldfinger Operating Condition Development	12

<b>IV</b>	<b>DEPOSITION MATHEMATICAL EXPLANATION</b>	15
	4.1 Deposition Governing Equation	15
<b>V</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	23
	5.1 Monodisperse System Deposition	23
	5.2 Polydisperse n-Alkane Deposition	26
	5.3 Effect of Stearic Acid on Wax Deposition	31
<b>VI</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	33
	6.1 Conclusions	33
	6.2 Recommendations	34
	<b>REFERENCES</b>	35
	<b>APPENDICES</b>	39
	<b>Appendix A</b> Deposition Simulation	39
	<b>Appendix B</b> Notations	46
	<b>Appendix C</b> Numerical Method Code	48
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	50

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Kravchenko's rule where " $\Delta n$ " represents carbon number difference between two n-alkanes (Note: there is an exception when $\Delta n = 1$ mainly due to the even/odd issue.)	3
3.1 Table of chemicals for wax deposition experiments	7
3.2 Wax deposition systems studied: dodecane is used as the solvent and % represent mass % in solution	8
3.3 GC calibration curve equation (y and x represent the peak area and actual concentration in ng/ $\mu$ l respectively)	10
3.4 Deposit composition of 4% $C_{36}$ trial as a function of position. Operating conditions are coldfinger temperature of 5°C, bulk fluid temperature of 50°C, rotational speed of 60 rpm, and trial length of 68 hours 35 minutes	11
3.5 The deposit mass as a function of time to determine proper operating duration of 4% $C_{36}$ where the operating condition are 10°C at coldfinger, 50°C at bulk fluid, and 340 rpm of stir bar rotation speed	14
4.1 Density of liquid n-alkanes at 25°C (Haulait-Pirson <i>et al.</i> , 1987)	16
4.2 Evaluation of the third term in Equation 4.16 of $C_{36}$ system	21
5.1 Deposit composition observed in various system studied	30
A.1 Solubility equations (Huyskens and Haulait-Pirson, 1985)	39
A.2 Deposition numerical results after 6 hours	39
A.3 Values for calculating Reynolds number	41
A.4 Monodisperse system maximum $r_i$ and $T_i$ ranges. The range is from using $k_w$ and $k_{oil}$ for $k_e$	42



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
A.5 Predicted thickness from Figure A.2 using experimental $F_j$ values	43

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Lamellar structure of the multicomponent wax crystal (Singh <i>et al.</i> , 2000).	3
2.2 Effect of PEB on yield stress of paraffins and their mixture in decane at 0°C. (○) 4%C <sub>36</sub> ; (□) 4%C <sub>32</sub> ; (▽) 4%C <sub>28</sub> ; (●) 2%C <sub>36</sub> -2%C <sub>32</sub> ; (■) 2%C <sub>36</sub> -2% C <sub>28</sub> (Guo <i>et al.</i> , 2004)	5
3.1 Picture and schematic of the coldfinger apparatus.	9
3.2 Deposit mass and composition of 4%C <sub>36</sub> trial at various drying duration where coldfinger temperature is 5°C, bulk fluid temperature is 50°C, stir bar rotation speed is 60 rpm, and trial length is 22 hours 10 minutes.	12
3.3 Falling of the deposit.	13
4.1 Coldfinger coordinate system.	15
4.2 Temperature change as a function of time to estimate h.	20
5.1 Deposit mass of monodisperse systems. *Stearic acid cloud point is from Senra private communication.	23
5.2 % wax of the deposit of monodisperse system	24
5.3 Effect of different deposit thermal conductivity on T <sub>i</sub> and $\frac{dT}{dr_i}$ .	25
5.4 Polydisperse system deposit mass as a function of cloud point. *(4%C <sub>36</sub> 4%C <sub>32</sub> 4%C <sub>28</sub> ) cloud point is from Senra private communication.	27
5.5 % total wax in the deposit.	28
5.6 Effect of stearic acid on %C <sub>36</sub> depleted.	32
A.1 Equivalent fluid flow cross section area.	40

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
A.2	Predicted $F_j$ as a function of $\delta$ . The thick lines represent the actual $F_j$ value and the predicted thickness from the simulation.	43
A.3	Prediction of $F_j$ of stearic acid and $C_{32}$ as a function of time.	44