

# DISSOLUTION OF SCALE INHIBITOR (DTPMPA) IN POROUS MEDIA

Mr. Ittiporn Suwannamek

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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  
and Case Western Reserve University

1998

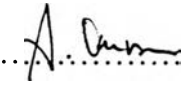
ISBN 974-638-471-6

I 19584568

**Thesis Title** : Dissolution of Scale Inhibitors (DTPMPA) in Porous Media  
**By** : Mr. Ittiporn Suwannamek  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. H. Scott Fogler  
Dr. Sumaeth Chavadej


---


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

  
..... Director of the College  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee**

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

  
.....  
(Dr. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Dr. Pornpote Piumsomboon)

## ABSTRACT

# # 961005 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Scale Inhibitor / Phosphonates

Ittiporn Suwannamek : Dissolution of Scale Inhibitor (DTPMPA) in Porous Media. Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler and Dr. Sumaeth Chavadej, 37 pp. ISBN 974-638-471-6

The use of scale inhibitor applied in “ Squeeze Treatment ” is the most effective method of preventing scale formation in oil fields. Diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid) (DTPMPA) is one type of scale inhibitors which is commercially available. The objective of this work was to determine the optimum conditions of DTPMPA employed as a scale inhibitor. In this study, both batch synthesis and micromodel experiments were carried out. From the experimental results, it was found that the Ca/DTPMPA precipitate molar ratio increased from 2:1 to 4.5:1 when the solution pH increased from 3 to 12. An increase in temperature resulted in an increase in the Ca/DTPMPA precipitate molar ratio. The micromodel result indicated that the 2:1 Ca/DTPMPA precipitate gave the highest dissolution rate. In addition, lower elution fluid pH yielded higher dissolution rates.

## บทคัดย่อ

อิทธิพร สุวรรณเมฆ : การศึกษาการละลายสารยับยั้งการเกิดตะกรันในตัวกลางที่มีรูพรุน (Dissolution of Scale Inhibitor (DTPMPA) in Porous Media) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.เอช สกอตต์ ฟอกเลอร์ และ ดร.สุเมธ ชวเดช 37 หน้า ISBN 974-638-471-6

การใช้สารยับยั้งการเกิดตะกรันในระบบบำบัดแบบอัดฉีด เป็นวิธีป้องกันการเกิดตะกรันในแหล่งขุดเจาะน้ำมันที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดวิธีหนึ่ง Diethylene triamine penta(methylene phosphonic acid) เป็นสารทางการค้าที่ใช้ยับยั้งการเกิดตะกรัน วัตถุประสงค์ของโครงการนี้คือ การหาสถานะที่เหมาะสมของ DTPMPA ในการยับยั้งการเกิดตะกรันที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด ในการศึกษาตะกอนของแคลเซียมกับ DTPMPA ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและวิเคราะห์โดยระบบกะและระบบไมโครโมเดล ผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมกับ DTPMPA ของตะกอนเพิ่มขึ้นจาก 2:1 เป็น 4.5:1 ซึ่งเกิดขึ้นขณะที่เพิ่มความเป็นกรดต่างจาก pH 3 เป็น 12 ผลจากการเพิ่มอุณหภูมิขณะเกิดการรวมตัวของตะกรัน ทำให้อัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมกับ DTPMPA ของตะกอนเพิ่มขึ้น ผลการทดลองของกระบวนการละลายของตะกรันแคลเซียมกับ DTPMPA ในระบบไมโครโมเดลบ่งชี้ให้เห็นว่า ตะกอนที่มีอัตราส่วนโดยโมล 2:1 ให้อัตราการละลายสูงสุด นอกจากนั้นสภาพความเป็นกรดของสารละลายในไมโครโมเดล ทำให้อัตราการละลายตะกอนสูงขึ้น

## ACKNOWLEDGMENTS

This thesis would not have been possible without the dedicated effort of many generous persons and organizations.

I gratefully acknowledge Professor H. Scott Fogler for giving me an opportunity to work on the research at the University of Michigan. Special thanks are given to Dr. Sumaeth Chavadej for his valuable comments and suggestions.

All of Professors that gave me a lot of enlightenment during taking course works and college teachers who assisted me with interpretation of data, selecting appropriate methods, and techniques in doing the research. I would like to extend my thanks to all of them.

I also would like to express gratefulness to the porous media research group of the University of Michigan including Thai senior students for their warm welcome and kindly care to me.

Monsanto Company is acknowledged for supporting chemicals and valuable information. All staff of the Petroleum and Petrochemical College are also thanked for their helpful assistance.

My graduate life is not delighted as I feel without all of my colleagues who cheer me up when I feel desperate.

Finally, I would like to extend my high regards to my family who give me precious suggestions, support and love.

## TABLE OF CONTENT

		<b>PAGE</b>
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b>	
	2.1 Scale	5
	2.2 Scale inhibitors	7
	2.3 Squeeze treatment	8
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION</b>	
	3.1 Materials	10
	3.2 Batch synthesis	11
	3.3 Characterization techniques	12
	3.3.1 Chemical composition	13
	3.3.2 Dissolution study	13
	3.3.3 Precipitate morphology	13
	3.4 Micromodel Experiment	13

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Batch synthesis and characterization	15
4.1.1 Effect of pH on precipitate molar ratio	15
4.1.2 Effect of temperature on Ca/DTPMPA molar ratio	17
4.1.3 Effect of molar ratio on precipitate morphology	18
4.1.4 Effect of molar ratio on equilibrium solubility	20
4.2 Precipitate behavior in micromodel	22
4.2.1 Effect of precipitate molar ratio on the release process	22
4.2.2 Effect dissolving liquids on the DTPMPA release rate in micromodel	26
4.3 Comparison effectiveness of different phosphonates	29
<b>V CONCLUSIONS</b>	30
<b>REFERENCES</b>	31
<b>APPENDIX</b>	34
<b>CURRICULUM VITAE</b>	39

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Analysis of brine and scale, Hobbs oil field, New Mexico	6
4.1	Effect of dissolving liquid pH on the equilibrium solubility and precipitate molar ratio.	21
4.2	Typical properties of DEQUEST phosphonate.	28
A-1	Effect of solution pH on the Ca/DTPMPA precipitate molar ratio.	34
A-2	Effect of settling temperature on the Ca/DTPMPA molar ratio under different solution pH.	34
A-3	Effect of Ca/DTPMPA molar ratio on equilibrium solubility.	35
A-4	Effect of precipitate molar ratio on the release of DTPMPA in micromodel experiments.	36
A-5	Effect of dissolving liquid pH on the DTPMPA release rate in micromodel.	37
A-6	Effectiveness of phosphonate release of different types of phosphonates in micromodel.	38



**LIST OF FIGURE**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
1.1	Schematic of the typical squeeze treatment process.	3
1.2	Comparison between an ideal elution curve and an actual elution curve.	3
3.1	Molecular structure and properties of DTPMPA.	10
3.2	Schematic of titration apparatus used to synthesize Ca/DTPMPA precipitate.	12
3.3	Schematic of micromodel apparatus used to tested Ca/DTPMPA precipitate in porous media.	14
4.1	Effect of solution pH on the Ca/DTPMPA precipitate molar ratio.	16
4.2	Effect of pH on the deprotonation of DTPMPA and resulted species composition.	17
4.3	Effect of settling temperature on the Ca/DTPMPA molar ratio.	18
4.4	Moepological structures of distinct Ca/DTPMPA precipitates.	19
4.5	X-ray diffraction pattern of different Ca/DTPMPA molar ratio.	19
4.6	Effect of Ca/DTPMPA molar ratio on the equilibriu solubility.	20
4.7	Elution curve resulting from the dissolution of a 2:1 Ca/DTPMPA precipitates in micromodel.	23

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.8 Sequential release of 2:1 Ca/DTPMPA precipitates from micromodel.	23
4.9 Elution curve resulting from the dissolution of a 2.9: Ca/DTPMPA precipitates in micromodel.	24
4.10 Sequential release of 2.9:1 Ca/DTPMPA precipitates from micromodel.	24
4.11 Elution curve resulting from the dissolution of a 4.5: Ca/DTPMPA precipitates in micromodel.	25
4.12 Sequential release of 4.5:1 Ca/DTPMPA precipitates from micromodel.	25
4.13 Effect of precipitate molar ratio on the release of DTPMPA in the micromodel experiment.	26
4.14 Effect of dissolving liquid pH on the DTPMPA release rate in micromodel.	27
4.15 Effectiveness of phosphonate release of different types of phosphonates in micromodel.	29