EVALUATION RISKS OF WAX DEPOSITION FOR THAI CRUDE OIL

Mr. Wison Srisirivilaikul

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

Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004
ISBN 974-9651-20-0

Thesis Title:

Evaluation Risks of Wax Deposition for Thai Crude Oil

By:

Mr. Wison Srisirivilaikul

Program:

Petroleum Technology

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat

Assoc. Prof. Chintana Saiwan

Prof. Emmanuel Behar

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

K. Bunyahint. College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

K. Bunyahint.

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

(Prof. Emmanuel Behar)

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

(Prof. Pramoch Chaiyavech)

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

ABSTRACT

4573017063: Petroleum Technology

Wison Srisirivilaikul: Evaluation Risk of Wax Deposition for Thai

Crude oil

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, Assoc. Prof.

Chintana Saiwan, and Prof. Emmanuel Behar, 66 pp.

ISBN 974-9651-20-0

Keywords: Wax Deposition/ Waxy crude oil / Wax crystal modifier / Wax

appearance temperature / Wax dissolution temperature

Wax deposition is currently a problem in petroleum production in Thailand. The resulting deposits can generate pressure drop in production pipeline and eventually cause plugging. The objectives of this research work are; to study the characteristics and properties of wax in Thai crude oil from Lankrabue and U-Thong oil fields by using DSC, Sim-Dist GC, and ASTM apparatus, and to investigate how to solve the problem by adding wax inhibitors, poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), and PMMA. The result indicates that initial boiling point, wax content, WAT, WDT, and pour point of Lankrabue crude oil are higher than that of U-Thong crude oil. For the separated fractions, macro- and micro-crystalline wax as obtained employing both the referred method and modified method in this work were free from asphaltene. Therefore, in future work, the modified method to separate the wax fractions from crude oil which is less time consuming than the referred method can be used to study more about the effect of wax inhibitors. In addition, it was found that when Lankrabue and U-Thong crude oils were treated by PMMA, VH grade, at 1,000 ppm, and EVA, 25 %VA, at 200 ppm, respectively, maximum reduction of pour point was obtained.

บทคัดย่อ

วิสันต์ ศรีศิริวิไลกุล: การประเมินความเสี่ยงของการสะสมตัวของไขสำหรับแหล่ง น้ำมันคิบ (Evaluation Risks of Wax Deposition for Thai Crude Oil) อ. ที่ปรึกษา: รศ. กัญจนา บุณยเกียรติ รศ.คร. จินตนา สายวรรณ์ และ ศ.คร. เอ็มมานูเอล เบฮาร์ 66 หน้า ISBN 974-9651-20-0

การสะสมตัวของไขเป็นปัญหาทั่วๆไปในการผลิตปิโตรเลียมในประเทศไทย การสะสมตัวของไขสามารถทำให้เกิดความดันที่ลดต่ำลงในท่อที่ใช้ผลิต และท้ายที่สุดเป็นเหตุให้ วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนื้อย่างแรกคือศึกษาลักษณะจำเพาะและคุณสมบัติของ เกิดการอดตัน น้ำมันดิบในไทยที่ได้จากแหล่งน้ำมันดิบลานกระบือและอู่ทองโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ได้แก่ ดี เอสซี ซิม-คิสท์ จีซี และ เครื่องมือวิเคราะห์ตามมาตรฐานของ เอเอสทีเอ็ม และอย่างที่สองคือ ค้นหาวิธีการแก้ปัญหาโคยใช้สารยับยั้งการเกิดไขอันได้แก่ อีวีเอ และ พีเอ็มเอ็มเอ ซึ่งผลได้ ชี้ให้เห็นว่าจุดเดือดเริ่มด้น ปริมาณของไข อุณหภูมิที่ทำและไม่ทำให้เกิดไข และ จุดไหลเทของ น้ำมันดิบจากแหล่งลานกระบือนั้นสูงกว่าน้ำมันดิบจากแหล่งอู่ทอง สำหรับส่วนองค์ประกอบของ ใบที่แยกจากน้ำมันคิบนั้นพบว่า ใบที่เป็นไฮโครคาร์บอนชนิคโซ่ตรง และ โซ่กิ่ง ซึ่งได้มาจากวิธีที่ อ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้านี้กับวิธีที่ปรับเปลี่ยนขึ้นมาจากวิธีตั้งกล่าวในงานวิจัยนี้ แอสพัลทีน เพราะฉะนั้นสามารถใช้วิธีที่ได้ปรับเปลี่ยนขึ้นมาเพื่อที่จะแยกองค์ประกอบของไขจาก น้ำมันคิบซึ่งใช้เวลาในการแยกน้อยกว่าวิธีเดิมนี้ในการศึกษาเพิ่มเติมถึงผลกระทบของสารยับยั้ง การเกิดไข นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำมันคิบลานกระบือซึ่งเติม พีเอ็มเอ็มเอ เกรค วีเอช ในความเข้มข้น 1,000 พีพีเอ็ม และน้ำมันคิบอู่ทองซึ่งเคิม อีวีเอ ซึ่งมี VA อยู่ 25% ในความเข้มข้น 200 พีพีเอ็ม มีจุด ใหลเทลคลงสูงที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Corsortium).

The author gratefully acknowledges Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, and Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Prof. Emmanuel Behar from IFP school, respectively, thesis advisors for academic guidance, discussions, and problem solving throughout this work.

The author is thankful to Thai Shell Exploration and Production Co., Ltd. and by PTT Exploration and Production Public Co., Ltd. for supporting crude oils samples, and also to Diapolyacrylate Co., Ltd. for providing PMMA.

The author would like to express sincere appreciation to Prof. Pramoch Chaivech and Asst. Prof. Pomthong Malakul for their valuable comments as thesis committee.

The author owes special thanks to Dr. Pitt Supapol for suggestions about DSC equipment.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all friends for their friendly help and suggestions. The author is also greatly indebted to his parents and his 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	х
СНАРТ	ER	
I	INTRODUCTION	1
II	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	2
	2.1 Paraffin/Wax	2
	2.2 Waxy Crude Oil	3
	2.3 Wax Deposition Problem	3
	2.4 Study of The Characteristics and Properties of Waxy	
	Crude Oil	4
	2.5 Quantifying The Amount of Deposit Wax	5
	2.6 Investigate Way How to Solve Wax Deposition	7
III	EXPERIMENTAL	9
	3.1 Chemical	9
	3.2 Sampling Preparation	10
	3.3 The Study of Characteristics and Properties of Crude Oil	10
	3.3.1 Testing	10
	3.3.1.1 Distillation	10
	3.3.1.2 Pour Point Testing	11

CHAPTER	PAGE
3.3.1.3 Density Testing	12
3.4 Analysis	12
3.4.1 Identification of Hydrocarbon	n Composition in
Crude Oil	12
3.4.2 Separation of The Composition	on in Crude Oil 13
3.4.2.1 Crude Oil Separation M	1ethod from Previous
Work (Nguyen et al., 1	999) 13
3.4.2.2 Modified Method to S	eparate ehe Composition
of Crude Oil	14
3.4.3 Determination of Wax Appea	rance Temperature
and Wax Disappearance Tem	perature 17
3.5 Quantification of The Amount of W	/ax 17
3.6 Investigation of The Chemical Metl	hod to Solve Wax
Deposition Problem	20
IV RESULTS AND DISCUSSION	21
4.1 The study of Properties and Charact	teristics of Crude Oil 27
4.1.1 Distillation	27
4.1.2 Pour Point Testing	25
4.1.3 Density	26
4.2 Analyse	27
4.2.1 Identification of The Compos	sition in Crude Oil 27
4.2.2 Analyzing The Separated Fra	ction of Crude Oil 30
4.2.2.1 Using Sim-Dist GC	30
4.2.2.2 Using FTIR	34
4.2.2.3 Quantity of Separated	d Fraction 41
4.2.3 Wax Appearance Temperatur	e (WAT) and Wax
Dissolution Temperature (WI	OT) 42
4.3 Quantification The Amount of Wax	46
4.3.1 Wax Content	46

CHAPTER		PAGE
	4.3.2 Relationship between Percent Wax Deposition and	
	Temperature	46
	4.4 Investigating of the Chemical Method to Solve Wax	
	Deposition Problem	48
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	56
	5.1 Conclusions	56
	5.2 Recommendations for Future Work	57
	REFERENCES	58
	APPENDICES	61
	Appendix A Determination of Wax Content	61
	Appendix B Calculation of the N-paraffins Containing in	
	Crude Oil	62
	CURRICULUM VITAE	66

LIST OF TABLES

TA	FABLE	
4.1	Percent recovery and temperature of Lankrabue and	
	U-Thong crude oils	22
4.2	Pour point of Lankrabue and U-Thong crude oil	26
4.3	Density of Lankrabue a and U-Thong Crude oil	27
4.4	Quantity of hydrocarbon composition of Lankrabue and U-Thong crude of	oil 29
4.5	Pour Point of treated Lankrabue crude oil by EVA	49
4.6	Pour Point of treated U-Thong crude oil by EVA	50
4.7	Pour Point of treated Lankrabue crude oil by PMMA	51
4.8	Pour Point of treated U-Thong crude oil by PMMA	51

LIST OF FIGURES

FIG	FIGURE	
3.1	Procedure of sampling preparation	10
3.2	Qualitative separation scheme of asphaltenes, micro- and	
	macro-crystalline wax (Nguyen et al., 1999)	15
3.3	Modified method from Nguye et al. (1999) for qualitative	
	separation of asphaltenes, micro- and macro-crystalline wax.	16
3.4	Method to determine wax content	19
4.1	Relationship between per cent recovery versus temperature of Test No.1	
	of Lankrabue crude oil	23
4.2	Relationship between per cent recovery versus temperature of Test No.2	
	of Lankrabue crude oil	23
4.3	Relationship between per cent recovery versus temperature of Test No.3	
	of Lankrabue crude oil	24
4.4	Relationship between per cent recovery versus temperature of Test No.1	
	of U-Thong crude oil	24
4.5	Relationship between per cent recovery versus temperature of Test No.2	
	of U-Thong crude oil	25
4.6	Relationship between per cent recovery versus temperature of Test No.3	
	of U-Thong crude oil	25
4.7	GC chromatogram of Lankrabue crude oil	28
4.8	GC chromatogram of U-Thong crude oil	28
4.9	GC chromatogram of micro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	30
4.10	GC chromatogram of micro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from modified method	31

FIG	URE	PAGE
4.11	GC chromatogram of micro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	31
4.12	GC chromatogram of micro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from modified method	32
4.13	GC chromatogram of macro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	32
4.14	GC chromatogram of macro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from modified method	33
4.15	GC chromatogram of macro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	33
4.16	GC chromatogram of macro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	34
	obtained from modified method	
4.17	IR spectrum of asphaltene fraction of Lankrabue crude oil	35
4.18	IR spectrum of asphaltene fraction of U-Thong crude oil	35
4.19	IR spectrum of reference of micro-crystalline wax	36
4.20	IR spectrum of micro-crystalline wax of Lankrabue crude oil	
	as obtained from Nguyen's method	36
4.21	IR spectrum of micro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from modified method	37
4.22	IR spectrum of micro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	37
4.23	IR spectrum of micro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from modified method	38
4.24	IR spectrum of reference of macro-crystalline wax as	
	obtained from dodecane (C ₁₂ H ₂₆)	38
4.25	IR spectrum of macro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	39

FIG	GURE	
4.26	IR spectrum of macro-crystalline wax of Lankrabue crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	39
4.27	IR spectrum of macro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from Nguyen's method	40
4.28	IR spectrum of macro-crystalline wax of U-Thong crude oil as	
	obtained from modified method	40
4.29	DSC thermogram of cooling of Lankrabue crude oil	44
4.30	DSC thermogram of heating of Lankrabue crude oil	45
4.31	DSC thermogram of cooling of U-Thong crude oil	45
4.32	DSC thermogram of heating of U-Thong crude oil	46
4.33	Relationship between percent wax deposition and temperature	
	of Lankrabue crude oil	47
4.34	Relationship between percent wax deposition and temperature	
	of U-Thong crude oil	47
4.35	Relationship between pour point of treated Lankrabue crude oil	
	by EVA and concentration of EVA at any percent content of VA	52
4.36	Relationship between pour point of treated U-Thong crude oil	
	by EVA and concentration of EVA at any percent content of VA	52
4.37	Relationship between pour point of treated Lankrabue crude oil and	
	concentration of two commercial grades, VH and MD, of PMMA as	
	obtained from Diapolyacrylate Co.,Ltd.	53
4.38	Relationship between pour point of treated Lankrabue crude oil and	
	concentration of two commercial grades, VH and MD, of PMMA as	
	obtained from Diapolyacrylate Co.,Ltd.	53