

**COUNTER DIFFUSION OF WAX MOLECULES IN GEL DEPOSITS:
A PREDICTION OF CRITICAL CARBON NUMBER**

Mr. Arm Youyen

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
and Case Western Reserve University

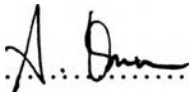
2000

ISBN 974-334-119-6

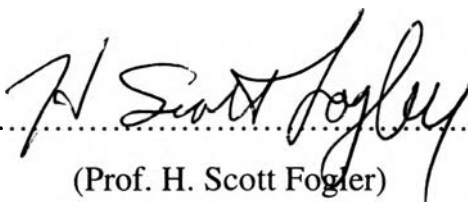
1 19359123


Thesis Title : Counter Diffusion of Wax Molecules in Gel Deposits:
A Prediction of Critical Carbon Number
By : Mr. Arm Youyen
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

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


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

Thesis Committee :


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


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


.....
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4171005063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Critical Carbon Number/Wax Deposition/Solid-Liquid
Equilibrium

Arm Youyen: Counter Diffusion of Wax Molecules in Gel

Deposits: A Prediction of Critical Carbon Number

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof.

Sumaeth Chavadej, 51 pp ISBN 974-334-119-6

The deposition of wax-oil gels in sub-sea pipelines transporting crude oils from offshore wells to the shore has a big economic impact in developing offshore platforms to reach huge offshore oil reserves. These wax-oil gels also age with time resulting in higher wax content of the oil. Aged gels have higher yield stresses and are difficult to mechanically remove. The physics of aging process of the wax-oil gel is a counter diffusion phenomenon where there is a *critical carbon number* (CCN), which wax molecules having carbon number above CCN diffuse into the gel matrices while molecules having carbon number below CCN diffuse out of the gel matrices. A number of gel deposition experiments were conducted on a cold finger apparatus using two model oils consisted of two types of waxes in dodecane solvent. The cold finger temperatures were kept at 5°C, 10°C, and 15°C while the model oil was kept constantly at 25°C. Three experiments of different deposition times were conducted for 6 hours, 12 hours, and 24 hours. Deposits collected from the cold finger were analyzed using high temperature gas chromatography (HTGC) to get the carbon number distributions of these deposits. By the careful analysis of the carbon number distributions, it was found that the CCN increased with increasing temperature as a step function from C23 at 285.5 K to C24 at 290.5 K for Model Oil No. 1 and from C24 at 285.5 K to C25 at

290.5 K for Model Oil No. 2. A mathematical model has been developed to predict the CCN. A modified version of UNIQUAC model has been used to describe the solid phase non-ideality of paraffinic mixtures. The theoretically calculated CCNs were in a good agreement with the experimental data.

บทคัดย่อ

อาร์ม อยู่เย็น: การแพร่ผ่านสวนทางของโมเลกุลของไขในตะกอนเจล: การทำนายค่าคาร์บอนวิกฤต (Counter Diffusion of Wax Molecules in Gel Deposits: A Prediction of Critical Carbon Number) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ. เอก สก๊อต ฟอกเลอร์ และ รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช 51 หน้า ISBN 974-334-119-6

การตกตะกอนของเจลไข-น้ำมัน (wax-oil gels) ในท่อขนส่งน้ำมันดิบได้ทะเลจากนอกชายฝั่งไปยังบนฝั่ง มีผลกระทบทางเศรษฐกิจอย่างใหญ่หลวงในการพัฒนาแท่นขุดเจาะน้ำมันนอกชายฝั่งเพื่อที่จะเก็บสำรองน้ำมันนอกชายฝั่ง เจลไข-น้ำมันเหล่านี้เมื่อเวลาผ่านไปจะมีปริมาณไขเพิ่มสูงขึ้น เจลที่มีอายุยาวนานขึ้นจะมีความเครียด (yield stresses) สูงขึ้นซึ่งยากต่อการกำจัดในทางเชิงกล กระบวนการในการสะสมของเจลไข-น้ำมันเป็นปรากฏการณ์แพร่ผ่านสวนทาง (counter diffusion) โดยที่มีเลขคาร์บอนวิกฤต (critical carbon number, CCN) ซึ่งโมเลกุลของไขที่มีค่าเลขคาร์บอนสูงกว่า CCN จะแพร่ผ่านเข้าไปสู่ส่วนของเจล ในขณะที่โมเลกุลที่มีค่าเลขคาร์บอนต่ำกว่า CCN จะแพร่ผ่านออกจากส่วนของเจล การทดลองการตกตะกอนของเจลปฏิบัติบนชุดเครื่องมือโคลด์ฟิงเกอร์ (cold finger) โดยใช้แบบจำลองน้ำมันสองชนิด ซึ่งประกอบด้วยไขสองชนิดละลายในสารทำละลายโดเคเคน อุณหภูมิของโคลด์ฟิงเกอร์ถูกตั้งไว้ที่ 5°C, 10°C, และ 15°C ในขณะที่อุณหภูมิของแบบจำลองน้ำมันถูกตั้งไว้ที่ 25°C ระยะเวลาของการตกตะกอนในแต่ละการทดลองคือ 6 ชั่วโมง, 12 ชั่วโมง, และ 24 ชั่วโมง ตะกอนที่ถูกเก็บจากโคลด์ฟิงเกอร์ถูกนำไปวิเคราะห์โดยใช้ก๊าซโครมาโตกราฟีชนิดอุณหภูมิสูง (high temperature gas chromatography, HTGC) เพื่อหาการกระจายของค่าเลขคาร์บอนของตะกอนเหล่านี้ จากการวิเคราะห์การกระจายของค่าเลขคาร์บอนอย่างรอบคอบพบว่า ค่า CCN เพิ่มขึ้นแบบขั้นบันไดเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จาก C23 ที่อุณหภูมิ 285.5 K เป็น C24 ที่อุณหภูมิ 290.5 K สำหรับแบบจำลองน้ำมันตัวที่หนึ่ง และจาก C24 ที่อุณหภูมิ 285.5 K เป็น C25 ที่อุณหภูมิ 290.5 K สำหรับแบบจำลองน้ำมันตัวที่สอง แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้รับการพัฒนาเพื่อทำนายค่า CCN แบบจำลองดังกล่าวพัฒนามาจากแบบจำลอง UNIQUAC โดยถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายความไม่เป็นอุดมคติของวัฏภาคของแข็งของของผสมพาราฟินนิก ค่า CCN ที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎีมีความเห็นพ้องต้องกันกับค่า CCN ที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals and organizations.

I would like to express my deepest gratitude to my advisors, Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of my work. Moreover, I would like to thank them especially for giving me a precious time at the University of Michigan for eight months.

I would like to thank Dr. Pramoch Rangsunvigit for his kind advice on thesis format and for being my thesis committee.

I am greatly indebted to Mobil Technology Company for allowing me a special time to conduct part of my experiments at the company.

I would like to give my special thanks to Chawiwat Jiraratchwaro for being my good friend, for encouragement, and helps in everything throughout my work at Michigan.

I wish to express my special thank to Thai students at the Department of Chemical Engineering, the University of Michigan for their friendly help, cheerfulness and encouragement.

I would like to express my whole-hearted gratitude to my family for their forever love, encouragement, and measureless support.

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College's staff for their help.

Special thanks to all my friends for their friendly help, cheerfulness, encouragement, suggestions and big helps in everything. I had a most enjoyable time working with them all.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgments	vi
Table of Contents	vii
List of Tables	ix
List of Figures	x
List of Symbols	xiii
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	5
2.1 Principle of Deposition	5
2.2 Wax Deposition	6
2.3 Physics of Gel Deposition	8
2.3.1 Formation of the Gel Deposit	8
2.3.2 Aging Mechanisms of the Gel Deposit	8
2.3.2.1 Thermal Gradient	8
2.3.2.2 Mechanical Force	9
2.4 Thermodynamic Modelling	10
2.4.1 Solid – Liquid Equilibrium	12
2.4.2 Liquid Phase Non-ideality	16
2.4.3 Solid Phase Non-ideality	17

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	20
	3.1 Materials	20
	3.1.1 Oil Solvent	20
	3.1.2 Paraffin Waxes	20
	3.1.3 Model Oils	20
	3.2 Experimental Equipment	22
	3.2.1 Cross-Polarized Light Microscope	22
	3.2.2 Cold Finger Setup	22
	3.3 Experimental Procedure	23
	3.3.1 Cloud Point Measurement	23
	3.3.2 Cold Finger Experiment	25
IV	RESULTS AND DISCUSSION	26
	4.1 Correlation between Cloud Point and Wax Concentration	26
	4.2 Critical Carbon Numbers of Studied Oil System	27
	4.3 Effect of Temperature on the Critical Carbon Number	29
	4.4 Verification of Proposed Thermodynamic Model	30
V	CONCLUSIONS	37
	REFERENCES	39
	APPENDICES	42
	CURRICULUM VITAE	51

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Construction of gel deposits using theoretical data	31
A-1	Group contributions for saturated molar volume	44
A-2	Group values for the estimation of the n-alkane structural parameters	44

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Cross-sectional view of pipelines: (a) a plugged pipeline, (b) pipeline filled with wax-oil gel	2
1.2 Microscopic image of the incipient gel layer deposit	3
2.1 A schematic of the wax-oil deposition on the pipe-wall	9
2.2 Forces on the gel deposit exerted by the flow of the wax-oil mixture	10
2.3 Enthalpy-temperature diagram for a solid/liquid equilibrium	13
2.4 Axial contact surfaces between two identical and between two non-identical n-alkane molecules in the solid phase	19
3.1 Carbon number distribution of Wax No. 1	21
3.2 Carbon number distribution of Wax No. 2	21
3.3 Cross-polarized light microscope apparatus	22
3.4 Cold finger apparatus	23
3.5 Cloud point measurement using cross-polarized light microscope: (a) $T > T_{\text{cloud}}$, (b) $T = T_{\text{cloud}}$, and (c) $T < T_{\text{cloud}}$	24
3.6 The temperature of gel deposit on wall of cold finger	25
4.1 Cloud point of Wax in dodecane at various wax concentrations	26
4.2 Carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 1 at various deposition times	28
4.3 Changes in carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 1 at various deposition times	28

FIGURE	PAGE
4.4 Critical carbon number of model oils as a function of gel deposit temperature	30
4.5 Comparison of experimental and theoretical solid phase composition at 283.25 K (data from Dauphin <i>et al.</i> , 1999)	32
4.6 Comparison of experimental and predicted critical carbon number as a function of temperature (data from Dauphin <i>et al.</i> , 1999)	33
4.7 Comparison of experimental and theoretical cloud point of mixture of Wax No. 1 in dodecane	34
4.8 Comparison of experimental and theoretical cloud point of mixture of Wax No. 2 in dodecane	34
4.9 Comparison of experimental and predicted critical carbon number of Model Oil No. 1 as a function of temperature	35
4.10 Comparison of experimental and predicted critical carbon number of Model Oil No. 2 as a function of temperature	36
B-1 Carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 1 at various deposition times (temperature of cold finger = 10°C)	45
B-2 Carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 1 at various deposition times (temperature of cold finger = 15°C)	45
B-3 Carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 2 at various deposition times (temperature of cold finger = 5°C)	46

FIGURE	PAGE
B-4 Carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 2 at various deposition times (temperature of cold finger = 10°C)	46
B-5 Carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 2 at various deposition times (temperature of cold finger = 15°C)	47
C-1 Changes in carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 1 at various deposition times (temperature of cold finger = 10°C)	48
C-2 Changes in carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 1 at various deposition times (temperature of cold finger = 15°C)	48
C-3 Changes in carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 2 at various deposition times (temperature of cold finger = 5°C)	49
C-4 Changes in carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 2 at various deposition times (temperature of cold finger = 10°C)	49
C-5 Changes in carbon number distribution of gel deposits collected from cold finger experiments on Model Oil No. 2 at various deposition times (temperature of cold finger = 15°C)	50

LIST OF SYMBOLS

f	fugacity
g	Gibbs free energy
h	enthalpy
R	ideal gas constant
T	temperature
V	molar volume
q	surface area parameter (UNIQUAC)
r	volume parameter (UNIQUAC)
s	entropy/solid phase molar fraction
x	liquid phase molar fraction
Z	coordination number

Greek letters

γ	activity coefficient
ϕ	volume fraction
λ	interaction parameter
θ	area fraction

Superscripts

comb	combinatorial
res	residual
fv	free volume
E	excess
L	liquid
S	solid

Subscripts

i	component
m	melting
n	carbon number
tr	solid-solid transition
sblm	sublimation
vap	vaporization
w	van der Waals