

THE INFLUENCE OF WAX INHIBITORS ON THAI CRUDE OILS

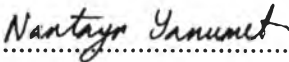
Perasak Numura

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
2005
ISBN 974-965-185-5

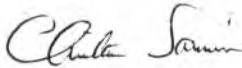
I 22242864


Thesis Title: The Influence of Wax Inhibitors on Thai Crude oils
By: Mr. Perasak Numura
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat
Dr. Emmanuel Behar

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

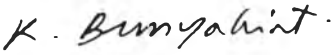

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

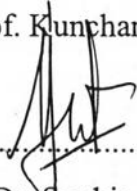
Thesis Committee:

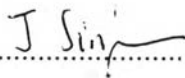

.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)


.....
(Dr. Emmanuel Behar)


.....
(Prof. Pramote Chaiyavech)


.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)


.....
(Dr. Sophie Jullian)


.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

ABSTRACT

4763006063: Petroleum Technology

Perasak Numura: The Influence of Wax Inhibitors on Thai Crude Oils.

Thesis Advisers: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof.

Kunchana Bunyakiat, and Dr. Emmanuel Behar, 110 pp.

ISBN 974-965-185-5

Keywords: Wax Deposition / Wax Inhibitor / Microcrystalline/Macrocrystalline

In this study, a chemical method was used to minimize wax deposition problem by adding 7 different wax inhibitors (100-1000 ppm) and 3 different solvents, i.e. n-pentane, n-hexane, and n-heptane (0-50 %wt) in three Thai crude oils, i.e. Lankrabue, U-thong, and Fang. The changes in properties were characterized by using differential scanning calorimeter (DSC), simulated-distillation GC (Sim-Dist GC) and ASTM pour point apparatus. The results indicate that Fang crude oil had lower physical properties, e.g. pour point and wax content than U-thong and Lankrabue crude oil. Moreover the characteristics and properties of micro- and macro-crystalline waxes and asphaltene were also studied using two methods of solvent separation (Nguyen's method and Modified method). The overall microcrystalline fraction obtained from Nguyen's method accounted for about 4 % of the crude oil while the overall macrocrystalline fraction was about 30 % of the crude oil. On the other hand, the overall microcrystalline fraction obtained from modified method accounted for about 3 % of the crude oil while the overall macrocrystalline fraction was about 35 % of the crude oil. The result from chemical treatment shows that the maximum pour point reduction by solvent was about 40 °C and the increase in hydrocarbon chain length showed slight effect. In the case of wax inhibitors, the non-polar part of wax inhibitors play more important role on pour point reduction than polarity and the maximum pour point reduction by wax inhibitor was about 20 °C. The result from treating the crude oils with both solvent and wax inhibitors indicate an additive effect has influence on pour point reduction and the maximum pour point reduction by combined wax inhibitor and solvent was about 50 °C

บทคัดย่อ

พรีศักดิ์ นุ่มอุรา : อิทธิพลของสารยับยั้งการเกิดไขที่มีต่อแหล่งน้ำมันดิบประเทศไทย (The Influence of Wax Inhibitors on Thai Crude Oils) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ รศ. กัญจนา บุญเกียรติ และ ดร. เอ็มมานูเอล เบฮาร์ 110 หน้า ISBN 967-965-185-5

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการทางเคมีเพื่อลดปัญหาการสะสมตัวของไขจากน้ำมันดิบโดยเติมสารยับยั้งการเกิดไข 7 ชนิด (100-1000 ส่วนในล้านส่วน) และ ตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ นอร์มัล-เพนเทน เฮกเซน และ เฮปเทน (0-40 % โดยน้ำหนัก) ในน้ำมันดิบไทย 3 แหล่ง คือ ลานกระบือ อุทอง และ ผาง โดยวิเคราะห์สมบัติต่างๆที่เปลี่ยนไปโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ ได้แก่ ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ ซิมูเลชัน ดิสทิลเลชัน ก๊าซโครมาโทกราฟี และเครื่องมือวิเคราะห์จุดไหลเทตามมาตรฐานสหรัฐอเมริกา ผลการศึกษาชี้ให้เห็นว่าน้ำมันดิบจากแหล่งผางมีคุณสมบัติทางกายภาพบางประการเช่น จุดไหลเท และ ปริมาณไข เป็นต้นต่ำกว่า น้ำมันดิบจากอุทอง และ ลานกระบือ นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติและลักษณะของไข 2 ชนิด คือ ไมโคร และ แมโครคริสตัลลีน และ แอสฟัลทีน โดยใช้วิธีการใช้สกัดด้วยตัวละลายแตกต่างกัน 2 วิธีคือ วิธีของเหียงน และวิธีที่ประยุกต์จากวิธีของเหียงน จากผลการสกัดน้ำมันดิบพบว่า วิธีของเหียงนให้ปริมาณไขไมโครคริสตัลลีน ประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์ ส่วนปริมาณไขแมโครคริสตัลลีนประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ สำหรับวิธีที่ประยุกต์จากวิธีของเหียงนให้ปริมาณไขไมโครคริสตัลลีน ประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ ส่วนปริมาณไขแมโครคริสตัลลีนประมาณ 35 เปอร์เซ็นต์ สำหรับผลการศึกษาโดยวิธีการทางเคมีพบว่า การใช้ตัวทำละลายช่วยลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบได้สูงสุดประมาณ 40 องศาเซลเซียส และ การเพิ่มความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมีผลต่อการลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบเพียงเล็กน้อย ในขณะที่สารยับยั้งการเกิดไขพบว่าส่วนที่ไม่มีขี้ของสารยับยั้งการเกิดไขมีส่วนในการลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบมากกว่าส่วนที่มีขี้และพบว่าสารยับยั้งการเกิดไขช่วยลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบได้สูงสุดประมาณ 20 องศาเซลเซียส ผลการเติมทั้งตัวทำละลายและสารยับยั้งการเกิดไขร่วมกันพบว่ามอิทธิพลเสริมกันโดยลดจุดไหลเทของน้ำมันดิบได้สูงสุดประมาณ 50 องศาเซลเซียส

ACKNOWLEDGEMENTS

Without the help and support from various organizations and people, I could not complete my study. Thus, I would like to express my appreciation and grateful thank to the following:

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing me the scholarship and giving me invaluable knowledge in the field of Petroleum Technology. I am grateful for the partial scholarship and funding of thesis work provided by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to extend my sincerest gratitude to all faculty in the M.S. Program in Petroleum and Petrochemical College, for their guidances and help during my studied in Chulalongkorn University. My special thanks to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, and Dr. Emmanuel Behar for providing me invaluable comments and academic suggestions on my research work.

I would like to also thank Prof. Pramote Chaiyavech and Dr. Siriporm Jongpatiwut for being on the thesis committee.

Finally, I would like to take this opportunity to thank all PPC. students for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement, and for making my time here most enjoyable. Also, the author is greatly indebted to his parents and 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	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Waxy Crude Oil	3
2.2 Nature of Wax Paraffin	3
2.3 Wax Deposition Problem	6
2.4 Study of the Characteristics and Properties of Waxy Crude Oils	7
2.4.1 Viscosity	10
2.4.2 Properties Relating to Solidification	11
2.4.3 Thermal Properties of Petroleum Wax by Differential Scanning Calorimetry	13
2.4.4 X-ray Diffraction	14
2.5 Quantifying the Amount of Waxy Deposit	15
2.5.1 Filtration and Centrifugation	15
2.5.2 Enthalpy or Heat Content by Differential Scanning Calorimetry	16
2.5.3 Pulse Nuclear Magnetic Resonance	17
2.5.4 Infrared Spectroscopy	19

CHAPTER	PAGE
2.5.5 High Temperature Gas Chromatography	21
2.5.6 Other Techniques	21
2.6 Ways to Solve Wax Deposition	21
2.6.1 Mechanical Methods	21
2.6.2 Thermal Method	22
2.6.3 Chemical Method	23
III EXPERIMENTAL	28
3.1 Chemical and Equipment	28
3.1.1 Chemical	28
3.1.2 Equipment	28
3.2 Methodology	29
3.2.1 Sample Preparation	29
3.2.2 Characteristic of Crude Oils	30
3.2.3 Crude Fractionation	32
3.2.4 Effect of Inhibitors	32
IV RESULTS AND DISCUSSION	34
4.1 Characterization of crude oils	34
4.1.1 Distillation	34
4.1.2 Other Properties	36
4.2 Wax Separation	38
4.2.1 Sim-Dist GC	39
4.2.2 FTIR	43
4.3 Investigation of the Chemical Method to Integrate Wax Deposition Problem	53
4.3.1 Effect of Solvent	53
4.3.2 Effect of Wax Inhibitors	55
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	63

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	65
APPENDICES	69
Appendix A Distillation Result	69
Appendix B Calculation of the n-Paraffins Containing in Crude Oil	70
Appendix C Wax Appearance and Disappearance Temperature	75
Appendix D ASTM Standard	78
Appendix E Chemical Testing	85
Appendix F Physical Properties Results	111
CURRICULUM VITAE	114

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Melting point of n-paraffin.	12
2.2 NMR proton signal for organic compound.	18
2.3 Infrared spectra of petroleum fraction.	19
3.1 Concentration of each wax inhibitor.	32
3.2 Volume of each solvent.	32
4.1 Properties of crude oils.	36
4.2 Effects of wax inhibitors on pour point reduction of Lankrabue crude oil.	57
4.2 Effects of wax inhibitors on pour point reduction of U-thong crude oil.	57
4.2 Effects of wax inhibitors on pour point reduction of Fang crude oil.	57

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Paraffin structure	5
2.2 Fractionation using various solvents	8
2.3 Fractionation using n-butanol and acetone	9
2.4 Fractionation using n-Pentane	9
2.5 Fractionation by solvent procedure	10
3.1 Structure of wax inhibitors	29
3.2 Procedure of sampling preparation	30
4.1 Comparison of distillate on temperatures a) Lankrabue b) U-thong c) Fang crude oils	34
4.2 Simulated distillation gas chromatograms a) Lankrabue b) U-thong and c) Fang crude oils	35
4.3 Relationship between percent wax content and enthalpy from DSC	36
4.4 Simulated distillation chromatogram of micro-crystalline as obtained from Nguyen separation method a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oils	39
4.5 Simulated distillation chromatogram of macro-crystalline fraction as obtained from Nguyen separation method a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oils	40
4.6 Simulated distillation chromatogram of micro-crystalline fraction as obtained from Modified method a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oils	41
4.7 Simulated distillation chromatogram of macro-crystalline fraction as obtained from modified method a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oils	42
4.8 FTIR spectra of identified asphaltene fraction from the Nguyen's method a) Lankrabue, b) U-thong, c) Fang crude	

FIGURE	PAGE
oil, and d) reference	45
4.9 FTIR spectra of identified asphaltene fraction from the modified method a) Lankrabue, b) U-thong, c) Fang crude oil, and d) reference	46
4.10 FTIR spectra of micro-crystalline fraction of Lankrabue crude oil identified by a) Nguyen's method, b) modified method, and c) reference of micro-crystalline wax	47
4.11 FTIR spectra of micro-crystalline fraction of U-thong crude oil identified by a) Nguyen's method, b) modified method, and c) reference of micro-crystalline wax	48
4.12 FTIR spectra of micro-crystalline fraction of Fang crude oil identified by a) Nguyen's method, b) modified method, and c) reference of micro-crystalline wax	49
4.13 FTIR spectra of macro-crystalline fraction of Lankrabue crude oil identified by a) Nguyen's method, b) modified method, and reference of macro-crystalline wax	50
4.14 FTIR spectra of macro-crystalline fraction of U-thong crude oil identified by a) Nguyen's method, b) modified method, and reference of macro-crystalline wax	51
4.15 FTIR spectra of macro-crystalline fraction of Fang crude oil identified by a) Nguyen's method, b) modified method, and reference of macro-crystalline wax	52
4.16 Effect of solvents on pour point reduction, a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oil.	54
4.17 Pour point reduction as varied with types and concentration of EVA for a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oil	59
4.18 Pour point reduction as varied with types and concentration of PMMA for a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oil.	60

FIGURE	PAGE
4.19 Pour point reduction as varied with types and concentration of other wax inhibitors for a) Lankrabue, b) U-thong, and c) Fang crude oil	61