

# THE EFFECT OF SOLVENT TYPE ON WAX PRECIPITATION



Mr. Suchat Komesvarakul

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 974-9651-43-x

**Thesis Title:** The Effect of Solvent Type on Wax Precipitation  
**By:** Mr. Suchat Komesvarakul  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej  
Prof. Scott H. Fogler

---

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

*K. Bunyakit.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakit)

**Thesis Committee:**

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

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

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

*Sirirat Jitkarnka*  
.....  
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

**ABSTRACT**

4571025063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

Suchat Komesvarakul: The Effect of Solvent Type on Wax  
Precipitation

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. Scott H.  
Fogler, 42 pp. ISBN 974-9651-43-x

Keywords: Wax precipitation / Effect of solvent / Solid-liquid equilibrium

Wax deposition in sub-sea petroleum transportation pipelines causes significant operational problems. Paraffinic waxes precipitate at low temperatures from the crude oil which consist of various types of compounds. The precipitation of wax in various solvent types was studied systematically in order to develop prediction model for wax precipitation temperature. Onset wax precipitation temperatures or cloud point temperatures of both paraffinic wax and octacosane ( $n$ -C<sub>28</sub>) were measured in aromatic, cyclic and  $n$ -alkane solvents. For comparable solvent carbon numbers, cloud point temperatures are highest in aromatic solvents and lowest in cyclic solvents. The observed paraffin solubility behavior is a result of the dissimilarity of intermolecular interactions between aromatic solvent and  $n$ -alkane solute and the destruction of liquid phase orientational order by cycloalkane solvents. Thermodynamic model proposed by Coutinho (1999) was found to provide the accurate cloud point temperature predictions for only the  $n$ -alkane solvent systems. A model modification was made in the liquid phase residual activity coefficient calculated from modified UNIFAC in order to improve the predictions in non-normal alkane solvents. The group interaction parameters for non-normal alkane solvents were estimated from  $n$ -C<sub>28</sub> cloud point temperature data providing good prediction for both binary and multi-component systems.

## บทคัดย่อ

สุชาติ โกเมศวารกุล : ผลกระทบของชนิดของตัวทำละลายต่อการตกผลึกของแว็กซ์ (The Effect of Solvent Type on Wax Precipitation) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช และ ศ. สกอตต์ เอช ฟอกเลอร์ 42 หน้า ISBN 974-9651-43-x

การเกาะตัวกันของผลึกแว็กซ์ (Wax) ในท่อขัดขวางการขนถ่ายน้ำมันดิบได้ทะเล ก่อให้เกิดปัญหาในทางปฏิบัติอย่างมาก พาราฟินแว็กซ์ (Paraffinic wax) จะตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำออกจากร้ำมันดิบซึ่งประกอบด้วยสารประเภทต่างๆ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการตกผลึกของแว็กซ์ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ และปรับปรุงการคำนวณเพื่อทำนายอุณหภูมิแรกของการตกผลึก (Cloud point temperature) อุณหภูมิแรกของการตกผลึกของแว็กซ์ซึ่งมีส่วนประกอบเป็นพาราฟิน และ ออกตะโคเซนบริสุทธิ์ (pure *n*-octacosane) ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ได้ถูกวัดโดยชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ได้การศึกษานี้คือ นอร์มอลแอลเคน ไชโคลแอลเคน และ อโรเมติก จากผลการทดลองพบว่า ตัวทำละลายที่เป็นนอร์มอลแอลเคน ให้อุณหภูมิแรกของการตกผลึกของแว็กซ์และออกตะโคเซนสูงกว่าตัวทำละลายที่เป็น ไชโคลแอลเคน แต่ต่ำกว่าตัวทำละลายที่เป็นอโรเมติก พฤติกรรมการละลายของตัวถูกละลายนี้ เกิดขึ้นมาจากปรากฏการณ์การจัดเรียงตัวของนอร์มอลแอลเคน โมเลกุล และความแตกต่างของแรงดึงดูดระหว่าง โมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ในการศึกษาการทำนายอุณหภูมิแรกของการตกผลึกโดยใช้เทอร์โมไดนามิกที่ถูกเสนอโดยคูตินโน (Coutinho, 1999) ให้ผลที่แม่นยำในตัวทำละลายที่เป็นนอร์มอลแอลเคนเท่านั้น ดังนั้นการปรับปรุงการทำนายโดยการปรับตัวแปรในการคำนวณแอกติวิตีโคเอฟฟิเชียนในเฟสของเหลว (Liquid phase activity coefficient) ได้ถูกทำขึ้นในระบบที่ใช้ตัวทำละลายที่ไม่ใช่นอร์มอลแอลเคน ตัวแปรนี้ถูกปรับโดยใช้ค่าอุณหภูมิแรกของการตกผลึกที่ได้จากการทดลองของออกตะโคเซนในตัวทำละลาย ความแม่นยำในการทำนายอุณหภูมิแรกของการตกผลึกของทั้งออกตะโคเซนและแว็กซ์ได้เพิ่มขึ้นเมื่อตัวแปรที่ได้ถูกปรับในงานวิจัยนี้

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very valuable experience as well as a lot of challenging knowledge. It would not have been succeeded without the assistance provided by a number of individuals including organizations. The author would like to thank all of them for making this work a success.

First of all, I would like to express my highly gratefulness to Professor Scott H. Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for serving as my thesis advisors and for his guidance, insightful discussion and professional advice throughout my work. This thesis would not have been succeeded without their professional aids

My great appreciation is also extended to Porous Media group members at The University of Michigan, especially to Dr. Piyarat Watana and Mr. Veerapat Tantayakom and Dr. Nguyen Anh Duc who kindly gave useful suggestions and recommendations for both inside and outside the research work.

I would like to express my appreciation to Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum, Petrochemical and Polymer under The Petroleum and Petrochemical Consortium, The Ministry of Education for partial funding of this thesis work.

Special thanks also go to all faculties, staffs and friends who make 2 years of being a PPC student memorable.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my family who provide me cares and encouragements no matter how far and what time.

## 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	ix
List of Symbols	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY</b>	<b>4</b>
2.1 Wax Precipitation	4
2.2 Wax Deposition	5
2.3 Short-range Orientational Order	5
2.4 Thermodynamic Models	7
<b>III PREDICTION THERMODYNAMIC MODELS FOR WAX PRECIPITATION</b>	<b>8</b>
3.1 Liquid Phase Activity Coefficients	8
3.2 Solid Phase Activity Coefficients	10
<b>IV EXPERIMENTAL</b>	<b>12</b>
4.1 Materials	12
4.1.1 Oil Solvents	12
4.1.2 High Molecular Weight Paraffin Solutes	12
4.2 Measurement Method of Cloud Point Temperatures	13
4.3 Procedures of Cloud Point Temperature Prediction	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.4 Estimation of Group Interaction Parameters in Non-normal Alkane Solvents	15
<b>V RESULTS AND DISCUSSION</b>	18
5.1 Measured Cloud Point Temperature	18
5.2 Predicted Cloud Point Temperature Predictions	21
5.2.1 Binary Systems	21
5.1.2 Multicomponent Systems	37
<b>VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	31
6.1 Conclusions	31
6.2 Recommendations	31
<b>REFERENCES</b>	32
<b>APPENDICES</b>	35
<b>Appendix A</b> Molar volume and van der Waals volume	35
<b>Appendix B</b> Calculation of residual activity coefficient	37
<b>Appendix C</b> Structural parameters for solid phase activity coefficient	40
<b>CURRICULUM VITAE</b>	41

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
1.1	World records for sub-sea petroleum production	1
4.1	Solvent specifications	12
5.1	Group interaction parameters for solid-liquid equilibrium	26



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Cross-sectional view of plugged pipeline	2
2.1 Carbon number distribution: Type of distribution	5
2.2 Anti conformation of butane	6
2.3 Molecular shape of solvents	7
4.1 Paraffin distribution of food grade wax	13
4.2 Cloud point temperature measurement procedures	14
4.3 Cloud point temperature prediction procedures	15
4.4 Extrapolation to obtain theoretical cloud point temperature	15
4.5 Group interaction parameter estimation procedures	16
5.1 Cloud point temperatures of octacosane in various solvents at octacosane mole fraction equal to 0.025	18
5.2 Cloud point temperatures of food grade wax in various solvent and Concentrations	19
5.3 Schematic illustration of orientational order in solid and liquid phases	20
5.4 Comparison between experimental and calculated cloud point temperatures using only combinatorial term with c-values is set at 1.1 of octacosane-solvent mixtures	22
5.5 Comparison between experimental and calculated cloud point temperatures using only combinatorial-free volume term with adjusted c-value of octacosane-solvent mixtures	23
5.6 Comparison between experimental and calculated cloud point temperatures using Larsen and cowoker's group interaction parameters	25
5.7 Comparison between experimental and calculated cloud point temperatures of octacosane in non-normal alkane solvent	27
5.8 Comparison between experimental and calculated cloud point temperatures of food grade wax-solvent mixtures	28
5.9 Mean deviation between experimental and calculated cloud point temperatures	30

## LIST OF SYMBOLS

$A_{mn}$	=	group interaction parameter coefficient of group $m$ and $n$
$a_{mn}$	=	group interaction parameter of group $m$ and $n$
$B_{mn}$	=	group interaction parameter coefficient of group $m$ and $n$
$C_{mn}$	=	group interaction parameter coefficient of group $m$ and $n$
F	=	objective function. See Equation (13)
$f_s$	=	total solid phase fraction
$\Delta h_m$	=	enthalpy of melting; kJ/mol
$\Delta h_{sblm}$	=	enthalpy of sublimation; kJ/mol
$\Delta h_{tr}$	=	enthalpy of solid-solid transition; kJ/mol
$\Delta h_{vap}$	=	enthalpy of vaporization; kJ/mol
N	=	number of experimental data point
$Q_k$	=	UNIFAC surface area parameter for group $k$
$q_i$	=	UNIQUAC surface area parameter for component $i$
$R$	=	ideal gas constant
$R_k$	=	UNIFAC volume parameter for group $k$
$r_i$	=	UNIQUAC volume parameter for component $i$
$s_i$	=	solid molar fraction of component $i$
$T$	=	temperature; K
$T_m$	=	melting temperature; K
$T_{tr}$	=	solid transition temperature; K
$X_k$	=	group fraction of group $k$
$x_i$	=	liquid-phase molar fraction of component $i$
$V_i$	=	liquid molar volume of component $i$ ; cm <sup>3</sup> /mol
$v_k^i$	=	number of group $k$ in component $i$
Z	=	coordination number

### Greek Letters

$\Gamma_k$	=	group residual activity coefficient of group $k$
------------	---	--

- $\Gamma'_k$  = residual activity coefficient of group  $k$  in pure substance  $i$
- $\gamma^{comb-fv}$  = combinatorial-free volume activity coefficient
- $\gamma_i^L$  = liquid activity coefficient of component  $i$
- $\gamma^{res}$  = residual activity coefficient
- $\gamma_i^S$  = solid activity coefficient of component  $i$
- $\Phi_i$  = UNIQUAC volume fraction of component  $i$
- $\phi_i$  = volume fraction of component  $i$ ; see Equation (4)
- $\lambda_{ij}$  = UNIQUAC interaction parameter between component  $i$  and  $j$
- $\tau_{ij}$  = See Equation (10) and (11).
- $\Theta_i$  = UNIQUAC surface area fraction of component  $i$
- $\theta_k$  = UNIFAC surface area fraction of group  $k$
- $\psi_{mn}$  = Boltzmann factor between group  $m$  and  $n$