DISSOLUTION STUDIES OF ASPHALTENES IN ALKANE/AROMATIC SOLVENT MIXTURES

Ms. Supaluk Kongthawornsuk

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
2001

ISBN 974-13-0696-2

I19657895

Thesis Title	:	Dissolution Studies of Asphalltenes in Alkane/Aromatic Solvent Mixtures
By	:	Supaluk Kongthawornsuk
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Professor H. Scott. Fogler
		Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

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

K. Bunyakiat. ..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

H Scott Fogler .....

(Prof. H. Scott Fogler)

Sumaeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

..... A. Osuwan .....

(Prof. Somchai Osuwan)

441859

ABSTRACT

4271022063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Supaluk Kongthawornsuk : Dissolution Studies of Asphaltenes in Alkane/Aromatic Solvent Mixtures.
Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 59 pp ISBN 974-13-0696-2
Keywords : Asphaltene Dissolution / Alkane/Aromatics Solvent / Molecular weight

Asphaltenes are the fractions of crude oils that can precipitate out and deposit in the oil resevior creating difficulties in oil recovery. There is always some amount of alkane involving during the asphaltene remediation using aromatic solvents in the well bore. Hence, the dissolution and solubility of asphaltenes were carried out on fractionated and unfractionated asphaltenes using toluene/heptane mixture. In this study, there were two asphaltene samples prepared from two crude oils. The results show that both type and polarity of asphaltenes altered the solubility and threshold amount of toluene/heptane mixtures needed for asphaltene dissolution. The effect of flow rate on asphaltene dissolution was also investigated using 70% toluene/heptane mixtures in a differential reactor at different flow rates of 0.2-30 ml/min. The dissolution rate of asphaltenes increased with increasing flow rate suggesting that the asphaltene dissolution was in mass transfer limited region. The predicted asphaltene molecular weight can be obtained from solubility data. The higher the polar fraction, the higher the predicted molecular weight of asphaltenes was obtained. Moreover, the asphaltene molecular weight predicted from toluene/heptane system was greater than that from toluene/pentane system. It was also found that the unfractionated asphaltene solubility did behave as the summation of its fractions.

บทคัดย่อ

สุภลักษณ์ คงถาวรสุข : การศึกษาการละลายของแอสฟัลทีนด้วยสารละลายแอลแคนและอะโรมาติก (Dissolution Studies of Asphaltenes in Alkane/Aromatic Solvent Mixtures) อ.ที่ปรึกษา : ศ.เอช สกอต ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) รศ. สุเมธ ชวเดช 59 หน้า ISBN 974-13-0696-2

แอสฟัลทีนคือ ส่วนประกอบของน้ำมันดิบซึ่งสามารถตกตะกอนและสะสมในชั้นหินน้ำมัน ซึ่งก่อให้เกิดความยากลำบากในการนำน้ำมันออกมา เนื่องจากสารแอลเคนก็เป็นส่วนประกอบของน้ำมันดิบซึ่งปะปนในบ่อน้ำมันเสมอ แม้ในขณะบำบัดตะกอนแอสฟัลทีนด้วยสารละลายอะโรมาติก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งศึกษาการละลายตะกอนแอสฟัลทีนทั้งชนิดที่ยังไม่ได้แยก ลำดับส่วนและชนิดที่แยกลำดับส่วนโดยใช้สารละลายผสมระหว่างเฮปเทน(แอลเคน)และโทลูอีน(อะโรมาติก)ในการศึกษานี้ แอสฟัลทีนสองชนิดถูกเตรียมจากน้ำมันดับสองชนิดจากผลการทดลองพบว่าทั้งชนิดและความมีขั้วของสารแอสฟัลทีนมีผลต่อปริมาณต่ำสุดของสารสารละลายโทลูอีน/เฮปเทน ซึ่งจำเป็นในการละลายสารแอสฟัลทีนและค่าการละลาย ได้ทำการศึกษาผลของอัตราการไหลต่อการละลายแอสฟัลทีนโดยใช้สารละลาย 70% โทลูอีนในเฮปเทนในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบดิฟเฟอร์เรนเชียลที่อัตราการไหลต่าง ๆ (0.2-30 มล/นาที) อัตราการละลายแอสฟัลทีนเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น ซึ่งสรุปได้ว่าการละลายสารแอสฟัลทีนถูกจำกัดโดยการถ่ายมวลของสาร ข้อมูลการละลายของสารแอสฟัลทีนในสารละลายผสมยังสามารถนำมาทำนายน้ำหนักโมเลกุลของสารแอสฟัลทีน ค่าน้ำหนักโมเลกุลของสารแอสฟัลทีนมีค่าสูงขึ้นเมื่อสารแอสฟัลทีนมีขั้วสูงขึ้น อนึ่งค่าน้ำหนักโมเลกุลของสารแอสฟัลทีนที่คำนวณได้จากสารละลายผสมโทลูอีนในเฮปเทน มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากสารละลายผสมโทลูอีนในเพนเทน นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการละลายของสารแอสฟัลทีนที่ไม่ไดแยกลำดับส่วนสามารถทำนายได้จากผลรวมเฉลี่ยของแต่ละลำดับส่วนของสารแอสฟัลทีน

ACKNOWLEDGMENTS

First of all, I wish to express my sincere thanks to my U.S. Advisor, Prof. H. Scott Fogler who gave me an opportunity to visit the University of Michigan for around seven months and provided constant encouragement and valuable guidance throughout my graduate work. I would like to express my deep gratitude to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, my Thai advisor, who always gave me many valuable suggestions.

I would like to express my appreciation to the Petroleum and Petrochemical College for providing me a scholarship and travel expense.

Furthermore, very special thanks are offered to all graduate students in porous media group for their friendships and kindnesses, especially, Piyarat Wattana and Duc Nguyen.

I would like to express gratefulness to all Thai graduate students; Ake, Mui, Nan, Paew, Pong, Jew, Pim and Nop, for their sincere friendship and kind assistance while I stayed in Ann Arbor.

Nevertheless, I have to mention my friends at PPC especially Chu, Neung, and Kaew who always give me their help and friendship.

Finally, I would like to extend the most important thank to my parents and younger sister for providing me their love, hospitality 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	**LITERATURE SURVEY**	
	2.1 General Definition of Asphaltenes	4
	2.2 Asphaltene Flocculation and Deposition	4
	2.3 Asphaltene Dissolution and Stability	6
	2.4 Asphaltene Solubility	7
	2.5 Aphaltene Molecular Weight and Aggregation	9
	2.6 Analysis of Asphaltene Dissolution Kinetics	10
	2.7 Prediction of Unfractionated Asphaltene Solubility from Polar Fractions	12
	2.8 Prediction of Asphaltene Molecular Weight from Solubility Data	13
III	**EXPERIMENTAL**	
	3.1 Materials	15
	3.2 Asphaltene Precipitation	15
	3.3 Fractionation Procedure	15

CHAPTER PAGE

3.4 Asphaltene Dissolution Study 16

3.5 Measurement of Asphaltene Solubility 18

3.6 Characterization Techniques of Asphaltenes 18

IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Precipitation and Fractionation 19

4.2 Effect of Toluene Fraction in Solvent Mixture on Asphaltene Dissolution 22

4.3 Effect of Solvent Flow Rate on Asphaltene Dissolution 25

4.4 Dissolution of Different Asphaltenes Having Polar Fractions 27

4.5 Effect of Percent Toluene on Asphaltene Dissolution of Different Polar Fractions 29

4.6 Solubilities of Asphaltenes 30

4.7 Effect of Chain Length of Alkane Solvent on Asphaltene Solubility 32

4.8 Mass Transfer Coefficients of Asphaltenes 34

4.9 Prediction of Asphaltene Solubility 36

4.10 Prediction of Molecular Weight of Asphaltene from Its Solubility Data 37

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

5.1 Conclusions 42

5.2 Recommendations 43

REFERENCES 44

CHAPTER		PAGE
	APPENDIX	47
	CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	SARA analysis of two crude oils	20
4.10	The predicted molecular weights of asphaltenes and adjusting parameter A	41

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Structure of asphaltenes	10
3.1	Schematic of the experimental set up for dissolution study	17
3.2	The configuration of a differential reactor	17
4.1	The asphaltene yields precipitated from two crude oils	20
4.2	The fractionation yields of NM1 and NM5 asphaltenes	20
4.3	SEM images of F70/30 and F90/10 of NM1 asphaltene	21
4.4	Dissolution profiles of unfractionated NM1 asphaltene using different percentages of toluene in solvent mixture	23
4.5	Dissolution profiles of unfractionated NM5 asphaltene using different percentages of toluene in solvent mixture	23
4.6	Percent asphaltene dissolved after 100 ml solvent used as a function of percent toluene in heptane of two unfractionated asphaltenes	24
4.7	The pseudo reaction rate constant as a function of percent toluene in mixed solvent of two unfractionated asphaltenes	24
4.8	Evolution of asphaltene dissolved in 70% toluene as a function of flow rate	25
4.9	Kinetic analysis with first order reaction assumption for determining the pseudo reaction rate constant at different flow rates	26
4.10	Dissolution rate constant of unfractionated NM1asphaltene as a function of flow rate	27
4.11	Dissolution profiles of fractionated and unfractionated NM1 asphaltene using 70% toluene in heptane	28

FIGURE **PAGE**

4.12 Kinetic analysis with first order reaction assumption for determining the pseudo reaction rate constants of different polar fractions of fractionated and unfractionated NM1 asphaltene 29

4.13 Percent asphaltene dissolved after 100 ml solvent used of different polar fractions of NM5 asphaltene 30

4.14 Solubilities of unfractionated asphaltenes as a function of percent toluene 31

4.15 Solubility of NM1 asphaltene as a function of percent toluene of different polar fractions 32

4.16 Solubilities of unfractionated NM1asphaltene in toluene/ heptane and toluene/pentane at different percentages of toluene 33

4.17 The pseudo reaction rate constants of unfractionated NM1 asphaltene dissolution as a function of percent toluene in heptane and pentane 33

4.18 Plot of dM/dt versus solubility of unfractionated NM1 asphaltene at different flow rates using various percentages of toluene 34

4.19 The relationship between $k_c A$ and flow rate of unfractionated NM1 asphaltene at different flow rates of solvent mixture 35

4.20 Comparison between the experimental values and the calculated values of solubilities of NM5 asphaltlenes at different percentages of toluene in heptane 36

4.21 Predicted molecular weight of unfractionated NM1 asphaltenes calculated from solubility data 38

FIGURE **PAGE**

4.22 Predicted molecular weight of unfractionated NM5 asphaltene calculated from solubility data 38

4.23 Predicted molecular weight of F70/30 NM1 asphaltenes calculated from solubility data 39

4.24 Predicted molecular weight of F80/20 NM1 asphaltenes calculated from solubility data 40

4.25 Predicted molecular weight of F90/10 NM1 asphaltenes calculated from solubility data 40