KINETICS OF ASPHALTENE PRECIPITATION: EFFECT OF DIFFERENT N-ALKANE PRECIPITANTS

Arjames T. Balgoa

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
2009

Thesis Title:	Kinetics of Asphaltene Precipitation: Effect of different n-alkane precipitants
By:	Arjames T. Balgoa
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Prof. H. Scott Fogler
	Asst. Prof. Pomthong Malakul

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

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

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

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

.....
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

.....
(Dr. Piyarat Wattana)

ABSTRACT

5071004063: Petrochemical Technology Program
Arjames T. Balgoa: Kinetics of Asphaltene Precipitation: Effect of Different n-Alkane Precipitants
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler, Asst. Prof. Pomthong Malakul
68pp.
Keywords: Asphaltenes/ Precipitation/ Kinetics/ n-Alkanes

Asphaltenes are a class of molecules that have a tendency to precipitate from crude oils due to changes in its solubility. Asphaltene precipitation can eventually lead to serious problems in oil production such as plugging well bores and reservoirs. Furthermore, precipitated asphaltenes can also deposit onto oil pipelines and decrease oil production. To induce asphaltene precipitation, n-alkanes are usually added to the crude oils. In a typical precipitation experiment, the effect of time is often neglected and measurements are conducted with a waiting time that varies from a few minutes to 24 hours. Based on this short waiting time, it is conventionally believed that asphaltenes can only precipitate when the precipitant concentration is above a critical value. However, this study demonstrates that kinetic effects are significant during asphaltene precipitation. By using optical microscopy, it was shown that asphaltenes can precipitate below the "critical precipitant concentration". The time required for precipitation varied from a few minutes to several months, depending on the precipitant concentration. A centrifugation–based separation technique was used to determine the amount of precipitated asphaltenes as a function of time until equilibrium was reached. The precipitation kinetics using different n-alkane precipitants was also investigated. It was found that the type of n-alkane has a profound effect on the precipitation kinetics. Additionally, a geometric population balance model has been applied to simulate the kinetic effects discussed above.

บทคัดย่อ

อาร์เจมส์ ที บาโกอา: จลศาสตร์ของกา รตกตะกอนของแอลฟัลทีน: อิทธิพลของสารเร่งตกตะกอนประเภทนอมัลแอลเคน (Kinetics of Asphaltene Precipitation: Effect of Different n-Alkane Precipitants) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร.เอช สก๊อตต ฟอกเลอร์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 68 หน้า

แอสฟัลทีน (Asphaltenes) คือกลุ่มโมเลกุลซึ่งสามารถตกตะกอนออกจากน้ำมันดิบได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าการละลาย ตะกอนแอสฟัลทีนจะเกาะสะสมตามท่อลำเลียงน้ำมัน การตกตะกอนของแอสฟัลทีนทำให้เกิดปัญหาในการผลิตน้ำมัน เช่น การอุดตันของช่องลำเลียงน้ำมันและการอุดตันภายในแหล่งน้ำมัน ส่งผลกระทบทำให้ประสิทธิภาพของการผลิตน้ำมันลดลง สารนอมัลแอลเคนจึงถูกผสมลงไปเพื่อเร่งการตกตะกอนของแอสฟัลทีน ในการทดสอบการตกตะกอน แอสฟัลทีนถูกเชื่อว่าสามารถตกตะกอนเมื่อความเข้มข้นของสารเร่งตกตะกอนมีค่าสูงกว่าค่าวิกฤต ณ ช่วงเวลาสั้นๆ แต่อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้ชี้ให้เห็นถึงความสำคัญของอิทธิพลทางจลศาสตร์ของการตกตะกอนของแอสฟัลทีน การศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์พบว่า แอสฟัลทีนสามารถตกตะกอนได้โดยใช้สารเร่งตกตะกอนที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าค่าวิกฤต เวลาในการตกตะกอนอยู่ในช่วงเวลาในระดับนาทีไปจนถึงระดับหลายเดือน ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเร่งตกตะกอน เทคนิคการแหว่งแยกถูกนำมาใช้ในการวัดปริมาณตะกอนแอสฟัลทีนที่แปรผันตามเวลา การศึกษาจลศาสตร์ของการตกตะกอนโดยใช้สารเร่งตกตะกอนที่แตกต่างกันพบว่า ชนิดของสารเร่งตกตะกอนส่งผลต่อจลศาสตร์ของการตกตะกอนอย่างมาก นอกจากนี้ สมการการสมดุลประชากรเชิงเรขาคณิตถูกนำมาใช้ในการอธิบายอิทธิพลทางจลศาสตร์ของระบบดังกล่าวด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Prof. H. Scott Fogler for providing me this great opportunity to do research at the University of Michigan. His high standards of excellence, creativity and attention to detail have inspired me to reach higher ground. I also thank my co-advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul for being encouraging and patient in assisting me with the thesis requirements. I also cherished the light conversations that we had which motivated me in different ways. I appreciate the help of Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Dr. Piyarat Wattana for serving in my thesis committee.

I am very thankful to my great friend and asphaltene colleague, Mr. Tabish Maqbool for the constant motivation, unrelenting support and mentoring he had shared which helped me carry out this challenging work. His consistent positive outlook on unexpected situations has always impressed and inspired me to keep on going. Thanks, Tabish!

I am also very grateful for the active and valuable discussions with other members of the Fogler group, namely: Michael Senra, Michael Hoepfner, Dr. Lizzie Gorrepati, Jason Huang, Nasim Haji Akbari Balou, Pattanapong Wongthahan, Phathutshedzo Mavhina and Shanpeng Han. Special thanks goes to Michael Senra who has a keen eye for detail and edited my draft thesis. I also appreciate the company of Patt, Phatu, and Shanpeng during the late nights in the laboratory and extending the needed humor and time for relaxation.

I also thank the excellent staff from the Chemical Engineering Department of the University of Michigan, namely: Shelley Fellers for her help me in ordering the supplies I need, Pablo LaValle and Mike Africa for extending assistance on lab and computer support and Laura Bracken for assisting me with all the necessary paper works I needed.

I acknowledge the funding support from the members of the Industrial Affiliates Program, namely: Shell, Total, Chevron, ConocoPhillips, Nalco, Schlumberger, and StatoilHydro. I am especially thankful for the invaluable inputs from Dr. Frans G.A. van den Berg and Dr. Karthik Ramanathan of Shell Global Solutions, Dr. Andrew Yen of Nalco and Dr. Jianxing Wang of Chevron.

I also thank the friends that made my stay in Ann Arbor fun and memorable, most especially to Natalia Janina Gorska, Kulthida Sukchol, Pratyaporn Tepmatee, Felipe Quiroz, Juliana Serna, Simon Walsh, Jiang Peng, Jinyoung Park, Martina Kolackova, Swapna Kollu, Prof. Young Shim, Prof. Mark Shamamy+, Prof. Leticia Pagkalinawan, Bufford Ang, Hannah-Faye Chua and the members of the North Campus Coop and St. Mary Student Parish Grad Group.

I acknowledge the Petroleum and Petrochemical College (PPC) and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials for giving me the opportunity and scholarship funding for my study. I also thank the faculty members for teaching the coursework impressively. Special thanks goes to Mr. Robert Wright for his remarkable active energy and accommodating personality, and also to Dr. Sirirat Jitkanka for the creative delivery of her lectures and examinations.

I thank all my classmates in PPC who made my stay in the College fun and exciting. I especially thank my constant groupmates, namely: Siriporn Hanyanuwat, Ni-on Saelim and Chatchada Ratanachan, with whom I enjoyed doing our group projects and going out together.

I show much gratitude for the support and motivation from my family and friends in Bangkok who has always been there at all times. I thank my uncle, Fr. John Tamayo,sdb, my brother, *Kuya* Amos and to Princess for their love, constant support and understanding; Ms. Rose Padilla, Ms. Maria Rufli and Dr. Somsak Leeswadtrakul for generously helping me for my trip to Michigan; my SFC community for the friendship, constant prayers and inspiration; and my great friends, Divina Gracia Sabio, Julius dela Cruz, Flerida Ambion and Fr. Andres Cervantes, sdb for sharing laughter and genuine lasting friendship.

I am very thankful to my parents, Arthemio and Rosella, and my siblings *Kuya* Amos, *Ate* Sha, Andrew and Iah for their unconditional love and patience, understanding and inspiration. They have been instrumental in all endeavors I take.

Lastly, I offer this work to God Almighty, to Jesus, my Savior and to Mother Mary, who have always surprised me with abundant blessings I have never imagined and continuously sustained me all the days of my life.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**