DETERMINATION OF SOLUBILITY OF ASPHALTENES IN AROMATIC SOLVENTS

Ms. Nipapun Poonsateansup

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
2002

ISBN 974-03-1568-2

Thesis Title	:	Determination of Solubility of Asphaltenes in Aromatic Solvents
By	:	Ms. Nipapun Poonsateansup
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
		Prof. H. Scott Fogler

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:

Sumaeth Chavadej
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Scott Fogler
(Prof. H. Scott Fogler)

(Prof. Somchai Osuwan)

(Dr. Pomthong Malakul)

ABSTRACT

4371011063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Nipapun Poonsateansup: Determination of Solubility of Asphaltenes in Aromatic Solvents.
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 68 pp. ISBN 974-03-1568-2
Keywords : Asphaltenes/ Solubility/ Aromatic solvents/ Aging/ Molecular weight

Asphaltenes precipitated from crude oil during production, transportation, and the processing process cause serious problems in the petroleum industry. This study focused on determining of solubility of the asphaltenes precipitated from eight different crude oils (NM1, NM5, Mesa, Cold Lake, Col-2, CHA, BRB and Villano Creek) in the mixtures of aromatic/alkane solvents. The effect of temperature on the solubility of NM1 and NM5 asphaltenes and the effect of aging of the crude oil with nitrogen, oxygen and air on the solubility of Cold Lake asphaltene were also investigated. Asphaltene obtained from a stable crude, NM5, had higher solubility values in the aromatic/heptane solvents than the unstable crude, NM1. Moreover, both asphaltenes dissolved better in 1-methyl naphthalene, than in toluene or decalin. Higher temperature resulted in greater solubility of the asphaltenes in aromatic/heptane solvents. However, for small percentages of toluene, 1-methyl naphthalene and decalin in heptane, temperature had no significant effect on the solubility of asphaltenes. On the other hand, temperature had a great effect on the solubility of asphaltenes at high percentages of toluene, 1-methyl naphthalene, and decalin in heptane. Unaged asphaltenes from the Cold Lake reservoir had a slightly greater solubility than asphaltenes aged with nitrogen, oxygen and air. However, there was no significant difference in the solubility of asphaltenes aged with oxygen and with air in the toluene/heptane solvent. The predicted asphaltene molecular weight could be obtained from the solubility data. The higher the polar fraction of asphaltenes, the higher was the predicted molecular weight of asphaltenes.

บทคัดย่อ

นิภาพันธ์ พูนเสถียรทรัพย์ : การศึกษาการละลายของแอสฟัลทีนในสารละลายอะโรมาติก (Determination of Solubility of Asphaltenes in Aromatic Solvents) อ.ที่ปรึกษา : ศ. เอช สก็อต ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) และ รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช 68 หน้า ISBN 974-03-1568-2

แอสฟัลทีน ที่ตกตะกอนจากน้ำมันดิบในระหว่างการผลิต การขนส่ง และกระบวนการผลิต ก่อให้เกิดปัญหาอย่างมากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม การศึกษานี้ ได้เน้นการศึกษาการละลายของแอสฟัลทีนที่ตกตะกอนจากน้ำมันดิบต่าง ๆ 8 แหล่ง (NM1, NM5, Mesa, Cold Lake, Col-2, CHA, BRB และ Villano Creek) ในสารละลายผสมของอะโรมาติกและแอลเคน โดยได้ทำการศึกษา ผลของอุณหภูมิต่อการละลายของแอสฟัลทีนชนิด NM1 และ NM5 และ ผลของการเก็บรักษาน้ำมันดิบภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ออกซิเจน และอากาศ ต่อการละลายของ แอสฟัลทีนชนิด Cold Lake แอสฟัลทีนที่ได้จากน้ำมันดิบคุณภาพดี NM5 มีค่าการละลายในสาร ละลายอะโรมาติก/เฮปเทนสูงกว่าแอสฟัลทีนที่ได้จากน้ำมันดิบที่มีคุณภาพไม่ดี NM1 อนึ่ง แอสฟัลทีนทั้ง 2 ชนิด สามารถละลายได้ดีที่สุดใน 1-เมทิลแนพทาลีน โทลูอีน และเดคาลิน ตามลำดับ ค่าการละลายของแอสฟัลทีนในสารละลายอะโรมาติก/เฮปเทน จะมีค่าสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ที่ความเข้มข้นต่ำของโทลูอีน 1-เมทิลแนพทาลีนและเดคาลิน อุณหภูมิไม่มีผลต่อการละลายของ แอสฟัลทีน แต่อุณหภูมิจะมีผลต่อการละลายของแอสฟัลทีนอย่างมากที่ความเข้มข้นสูงของ โทลูอีน 1-เมทิลแนพทาลีนและเดคาลิน แอสฟัลทีนชนิด Cold Lake ที่เตรียมจากน้ำมันดิบที่ ไม่ได้ผ่านการเก็บรักษาจะมีค่าการละลายในสารละลายโทลูอีน/เฮปเทน สูงกว่าแอสฟัลทีนที่ เตรียมจากน้ำมันดิบที่ผ่านการเก็บรักษาภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ก๊าซออกซิเจนและอากาศ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ค่าการละลายของแอสฟัลทีนที่เตรียมจากน้ำมันดิบที่ผ่านการเก็บรักษาภายใต้ก๊าซ ออกซิเจน และอากาศมีค่าไม่แตกต่างกัน ข้อมูลการละลายของแอสฟัลทีนในสารละลายผสมยัง สามารถนำมาทำนายน้ำหนักโมเลกุลของแอสฟัลทีน ค่าน้ำหนักโมเลกุลของแอสฟัลทีนมีค่าสูงขึ้น เมื่อความเป็นขั้วของแอสฟัลทีนสูงขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere thanks to my US advisor, Prof. H. Scott Fogler for giving me the best opportunity to conduct my whole research at the University of Michigan at Ann Arbor for around ten months and providing me useful recommendations, invaluable guidance, and constant encouragement throughout this work.

I would like to express my appreciation to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, my Thai advisor, who always provided me many valuable suggestions and Prof. Somchai Osuwan and Dr. Pomthong Malakul, my thesis committee, for giving me suggestions and correcting my thesis.

I would like to express my gratitude to the Petroleum and Petrochemical College for providing me a full scholarship.

Furthermore, thanks are also offered to all graduate students in porous media group for their friendship and kindness, especially, Piyarat Wattana, Duc Nguyen, and Five.

I also would like to deeply thank all Thai graduate students; Ake, Mui, Nan, Paew, Tom, Pong, Jew, Pim, Nop, Sai, Ou, Joy, Bow, Poon, Na, Maew, Pui, Tum, Aksara, Jane, Kung, and Tai, for their sincere friendship and kind assistance while I stayed in Ann Arbor.

I would like to take this opportunity to thank all of my friends for their friendly help, cheerfulness, and encouragement.

Finally, I would like to extend the most important thank to my lovely family 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		viii
List of Figures		x
List of Symbols		xii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	3
III	**EXPERIMENTAL**	13
	3.1 Asphaltene Precipitation	13
	3.2 Aging Procedure	13
	3.3 Fractionation Procedure	14
	3.4 Asphaltene Solubility Measurement	14
	3.5 Characterization Technique of Asphaltenes	15
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	16
	4.1 Yields and Fractionation of Asphaltenes	16
	4.2 Solubilities of Unfractionated Asphaltenes in Toluene/Heptane	18
	4.3 Solubility of NM1 and NM5 Asphaltenes in Different Aromatic/Heptane Solvents	19
	4.4 Effect of Temperature on Asphaltene Solubility	20
	4.5 Solubility of Fractionated Asphaltenes	24

		PAGE
	4.6 Effect of Aging on Asphaltene Solubility	25
	4.7 Prediction of Molecular Weight of Asphaltene from Solubility Data	26
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	34
	REFERENCES	36
	APPENDICES	38
	Appendix A Case 1: Fixed the value of A = 0.44, let the model find the best fit of MW only	38
	Appendix B Case 2: Let the model find the best fit of both *A* and *MW*	44
	Appendix C Case 3: Let the model find the best fit of both *A* and *MW*	50
	Appendix D Case 4: Fixed $\psi_1 = 0.011$ and $\psi_2 = 4.0$, let the model find the best fit of *MW*	56
	Appendix E Case 5: Fixed $\psi_1 = 0.011$, $\psi_2 = 4.0$ and $A_d = 0.44$, let the model find the best fit of *MW*	62
	CURRICULUM VITAE	68

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

4.1 SARA analysis of two crude oils 17
4.2 The predicted molecular weight of asphaltenes 32
4.3 The predicted molecular weight of asphaltenes in different ranges of toluene percentages. 33
A.1 Case 1 for Unfractionated NM1 38
A.2 Case 1 for Unfractionated NM5 39
A.3 Case 1 for F60/40 NM1 40
A.4 Case 1 for F70/30 NM1 41
A.5 Case 1 for F80/20 NM1 42
A.6 Case 1 for F90/10 NM1 43
B.1 Case 2 for Unfractionated NM1 44
B.2 Case 2 for Unfractionated NM5 45
B.3 Case 2 for F60/40 NM1 46
B.4 Case 2 for F70/30 NM1 47
B.5 Case 2 for F80/20 NM1 48
B.6 Case 2 for F90/10 NM1 49
C.1 Case 3 for Unfractionated NM1 50
C.2 Case 3 for Unfractionated NM5 51
C.3 Case 3 for F60/40 NM1 52
C.4 Case 3 for F70/30 NM1 53
C.5 Case 3 for F80/20 NM1 54
C.6 Case 3 for F90/10 NM1 55
D.1 Case 4 for Unfractionated NM1 56
D.2 Case 4 for Unfractionated NM5 57
D.3 Case 4 for F60/40 NM1 58
D.4 Case 4 for F70/30 NM1 59
D.5 Case 4 for F80/20 NM1 60
D.6 Case 4 for F90/10 NM1 61

TABLE **PAGE**

E.1 Case 5 for Unfractionated NM1 62
E.2 Case 5 for Unfractionated NM5 63
E.3 Case 5 for F60/40 NM1 64
E.4 Case 5 for F70/30 NM1 65
E.5 Case 5 for F80/20 NM1 66
E.6 Case 5 for F90/10 NM1 67

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	The asphaltene yields precipitated from eight crude oils	17
4.2	The fractionation yields of eight asphaltenes	18
4.3	Solubilities of unfractionated asphaltenes as a function of percent toluene	19
4.4	Solubility of unfractionated NM1 and NM5 asphaltenes as a function of various kinds of aromatic solvents in heptane	20
4.5	Solubility of unfractionated NM1 asphaltene as a function of temperature in aromatic/heptane solvents	21
4.6	Solubility of unfractionated NM5 asphaltene as a function of temperature in aromatic/heptane solvents	21
4.7	The effect of temperature on solubility of NM1 and NM5 asphaltenes for different percentages of toluene in heptane	22
4.8	The effect of temperature on solubility of NM1 and NM5 asphaltenes for different percentages of 1-methyl naphthalene in heptane	23
4.9	The effect of temperature on solubility of NM1 and NM5 asphaltenes for different percentages of decalin in heptane	23
4.10	The effect of temperature on solubility of NM1 and NM5 asphaltenes at 40 vol% of 1-methyl naphthalene, toluene, and decalin in heptane	24
4.11	Solubility of NM1 asphaltene as a function of percent toluene of different polar fraction at 25°C	25
4.12	Solubility of unaged, aged nitrogen, aged oxygen and aged air of Cold Lake asphaltenes in toluene/heptane solvents.	26
4.13	Comparison between the predicted solubility values from both 1-component and 3-component solubility parameter models for unfractionated NM1 in toluene/heptane solvents	28

FIGURE **PAGE**

4.14 Comparison between the predicted solubility values from both 1-component and 3-component solubility parameter models for unfractionated NM5 in toluene/heptane solvents 28

4.15 Comparison between the predicted solubility values from both 1-component and 3-component solubility parameter models for F60/40 NM1 in toluene/heptane solvents 29

4.16 Comparison between the predicted solubility values from both 1-component and 3-component solubility parameter models for F70/30 NM1 in toluene/heptane solvents 29

4.17 Comparison between the predicted solubility values from both 1-component and 3-component solubility parameter models for F80/20 NM1 in toluene/heptane solvents 30

4.18 Comparison between the predicted solubility values from both 1-component and 3-component solubility parameter models for F90/10 NM1 in toluene/heptane solvents 30

LIST OF SYMBOLS

A	the change of the heat of vaporization of asphaltenes per molar mass (kJ/g)
b	a weighting factor, with a recommend value of 0.25
$C_{A,s}$	solubility of asphaltene in solvent mixture (g/l)
K	Equilibrium ratio ($K = X_s/X_l$)
MW	Molar mass of asphaltenes (g/mol)
R	Gas constant (J/mol.K)
T	Temperature (K)
ΔU^{vap}	the internal energy of vaporization (J/mol)
v^l	Liquid phase molar volume of asphaltenes (cm^3/mol)
v_m	Liquid phase molar volume of solvent (cm^3/mol)
V_m	the liquid phase molar volume (cm^3/mol)
X_l	Liquid mole fraction of asphaltenes
X_s	Solid mole fraction of asphaltenes
δ	the solubility parameter $(MPa)^{1/2}$
δ_l	Solubility parameter of asphaltene ($MPa^{1/2}$)
δ_m	Solubility parameter of solvent ($MPa^{1/2}$)
δ_t	the total solubility parameter ($MPa^{1/2}$)
δ_d	the dispersion solubility parameter ($MPa^{1/2}$)
δ_p	the polar solubility parameter ($MPa^{1/2}$)
δ_h	the hydrogen bonding solubility parameter ($MPa^{1/2}$)