DISSOLUTION STUDIES ON ASPHALTENES AGED UNDER LOW PRESSURE

Ms. Sukhwan Soontravanich

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,
and Case Western Reserve University
1999

ISBN 974-331-907-7

I 19554878

Thesis Title	:	Dissolution Studies on Asphaltenes Aged under Low Pressure
By	:	Ms. Sukhwan Soontravanich
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. H. Scott Fogler Assist. Prof. Pornpote Piumsomboon Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

---

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

....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

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

....
(Assist. Prof. Pornpote Piumsomboon)

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

ABSTRACT

##971021 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Asphaltenes/Aged asphaltenes

Sukhwan Soontravanich: Dissolution Studies on Asphaltenes Aged under Low Pressure: Prof. H. Scott Fogler, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and Assist. Prof. Pornpote Piumsomboon 36 pp ISBN 974-331-907-7

During oil production, asphaltenes can precipitate out and deposit in the formation creating difficulties in oil recovery. Since the temperature in an oil reservoir ranges between 60-150 ^{o}C, asphaltene deposit at reservoir can change in physical and chemical properties over a period of time leading to higher degrees of difficulty in dissolving them. This effect of thermal aging process of asphaltenes on their dissolution rates was studied using asphaltenes obtained from PDVSA-Intevep crude (Col-2). Dissolution studies were carried out on unaged and aged asphaltenes using an amphiphile/alkane system (10 wt.% dodecylbenzenesulfonic acid or DBSA in heptane) and aromatic solvent (toluene) in a differential reactor. The dissolution rate of the aged asphaltene was much slower than that of the unaged asphaltene. The FTIR spectra of the studied asphaltenes revealed an emergence of carbonyl group in the asphaltenes during aging. From elemental analysis, the C/H and O/C ratios increased with aging time and aging temperature. It was observed that the molecular weight of the asphaltenes increased with aging time and aging temperature. These results suggest that there may be condensation polymerization taking place along with oxidation during the thermal aging

process, which leads to the higher degrees of difficulty in the remediation of asphaltene deposition.

บทคัดย่อ

สู่ขวัญ สุนทราวาณิชย์ : การศึกษาการละลายของแอสฟัลทีนที่เก็บที่อุณหภูมิสูงภายใต้ความดันสูญญากาศ (Dissolution Studies of Asphaltenes Aged under Low Pressure) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เอช สกอต ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) รศ. สุเมธ ชวเดช และ ผศ. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ 36 หน้า ISBN 974-331-907-7

ในขณะผลิตน้ำมัน สารแอสฟัลทีนสามารถตกตะกอนออกจากน้ำมันดิบ และสะสมในชั้นหินน้ำมันซึ่งก่อให้เกิดความยากลำบากในการนำน้ำมันออกมา เนื่องจากอุณหภูมิในบ่อน้ำมันที่มีค่าอยู่ระหว่าง 60-150 องศาเซลเซียสทำให้ตะกอนแอสฟัลทีนในบ่อน้ำมันมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและเคมีเมื่อเวลาผ่านไปทำให้เกิดความยากลำบากยิ่งขึ้นในการละลายแอสฟัลทีน งานวิจัยนี้จึงได้มุ่งศึกษาผลกระทบของกระบวนการเก็บรักษาภายใต้อุณหภูมิควบคุมที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารแอสฟัลทีน และผลกระทบที่มีต่ออัตราการละลายของแอสฟัลทีนโดยใช้สารแอสฟัลทีนจากน้ำมันดิบ PDVSA-Intevep(Col-2) การศึกษาการละลายแอสฟัลทีนทั้งที่ไม่เก็บและเก็บรักษาโดยใช้ระบบแอลเคนกับสารลดแรงตึงผิว (10 % ของสารโดเดกซิลเบนซีนซัลโฟนิกแอซิดในเฮปเทน) และสารทำละลายชนิดอโรเมติก(โทลูอีน)ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบดิฟเฟอเรนเชียล พบว่าอัตราการละลายของแอสฟัลทีนที่เก็บรักษามีค่าต่ำกว่ามาก เมื่อเปรียบเทียบกับแอสฟัลทีนที่ไม่ได้เก็บรักษา จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชั่นโดยวิธี FTIR spectroscopy พบว่าการเก็บรักษาแอสฟัลทีนทำให้มีการเกิดขึ้นของหมู่คาร์บอนิล ส่วนการศึกษา elemental analysis พบว่าอัตราส่วนของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนและออกซิเจนต่อคาร์บอนเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและเวลาในการเก็บรักษานานขึ้น โดยพบว่ามวลโมเลกุลของแอสฟัลทีนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นและเวลาการเก็บรักษานานขึ้น จากผลการทดลองสรุปได้ว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นและคอนเดนเซชั่นโพลีเมอไรเซชั่น ซึ่งส่งผลทำให้ยุ่งยากมากขึ้นในการเกาะจับของแอสฟัลทีน

ACKNOWLEDGMENTS

First of all, I would like to thank my advisor, Prof. H. Scott Fogler for giving me an opportunity to conduct my whole research at the University of Michigan at Ann Arbor and providing me useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout this work.

I wish to express my special thanks to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Assist. Prof. Pornpote Piumsomboon who provided me with the guidance and advice for my thesis.

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

I also would like to thank Dr. Nick O. Wolf from Conoco Oil Company, Oklahoma for his useful comments and demonstrating me some experiments as well as Dr. Carmen Garcia for providing me the crude oil and comments.

Thanks also offered to Piyarat Wattana, Probjot Singh, Dong Shik Kim and the Porous Media group at the University of Michigan who taking care of me and being my guidance as well as the students in Prof. R. M. Laine's research group.

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 my thanks to my lovely family for their love, and care given to me.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	v
	Acknowledgments	vi
	Table of Contents	vii
	List of Tables	x
	List of Figures	xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	
	2.1 General Definition and Structure of Asphaltenes	3
	2.2 Stabilization of Asphaltene in Crude	3
	2.3 Possible Origin and Porphyrin Structures of Asphaltenes	7
	2.4 Electrostatic Behavior of Asphaltenes	7
	2.5 Asphaltenes Flocculation and Deposition	8
	2.6 Asphaltenes Dissolution using Amphiphile/ Alkane Solution	8
	2.7 Study of Asphaltenes through Fractionation	9

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	
	3.1 Materials	11
	3.2 Preparation of Asphaltene Precipitates	11
	3.3 Fractionation Procedure	11
	3.4 Thermal Aging Study	12
	3.5 Dissolution Procedure	12
	3.6 Kinetic Analysis	14
	3.7 Asphaltene Characterization	14
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	
	4.1 Composition and Fractionation of Original Asphaltenes	15
	4.2 Morphology of Different Fractions of Original Asphaltenes	15
	4.3 Thermal Aged Asphaltenes	17
	4.3.1 Effects of Aging Time on Asphaltenes Dissolution	17
	4.3.2 Effects of Aging Temperature on Asphaltenes Dissolution	21
	4.4 Fractionation Study of Aged Asphaltenes	23
	4.5 Morphology of Aged Asphaltenes	24
	4.6 Chemical Structure of Aged Asphaltenes	24
	4.6.1 Analysis Results of Functional Groups	24
	4.6.2 Molecular Weight of Aged Asphaltenes	26
	4.6.3 Results of Elemental Analysis of Aged Asphaltenes	29

CHAPTER		PAGE
	4.7 Possible Reactions during Thermal Aging Process	30
	4.7.1 Oxidation	30
	4.7.2 Polymerization	31
V	**CONCLUSIONS**	33
	REFERENCES	34
	CURRICULUM VITAE	36

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	IR absorption peak of asphaltenes	26
4.2	Comparative molecular weight between unaged and aged asphaltenes	28
4.3	Percent element and mole ratio for unaged and aged asphaltenes	29

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Fractionation and classification scheme for crude oil fractions	4
2.2	Molecular structure of asphaltene proposed for Maya crude (Mexico)	5
2.3	The proposed model for asphaltene-resin complexes	6
2.4	Possible product from polycondensation reaction	7
2.5	Schematic of the chemical structure of alkylbenzene derived amphiphiles	9
3.1	A schematic illustration of the experimental setup for the dissolution study	13
3.2	The enlarged view of the differential reactor	13
4.1	The fractionation yield of COL-2 asphaltenes	16
4.2	SEM images of asphaltenes in different view (1100X)	16
4.3	SEM images of asphaltene subfractions (1100X)	17
4.4	Evolution of asphaltene dissolved in 10 wt. % DBSA/heptane as a function of different aging times at aging temperature of 120 ^{o}C	19
4.5	Evolution of asphaltene dissolved in toluene as a function of different aging times at aging temperature of 120 ^{o}C	19
4.6	Plot of $\ln(M/M_0)$ versus time of aged asphaltenes at 120 ^{o}C and different aging times with 10 wt. % DBSA/heptane as dissolving fluid at 22 ^{o}C	20

FIGURE PAGE

FIGURE		PAGE
4.7	Plot of $\ln(M/M_0)$ versus time of asphaltenes aged at 120 °C and different aging times with toluene as dissolving fluid at 22 °C	20
4.8	Dissolution rate constant as a function of aging time for asphaltene aged at 120 °C using toluene and DBSA/heptane as dissolving fluids	21
4.9	Comparison of dissolution rate constants as a function of aging time of asphaltene aged at different temperatures (Solvent : 10 wt. % DBSA/heptane)	22
4.10	Comparison of dissolution rate constants as a function of aging time of asphaltene aged at different temperatures (Solvent : toluene)	22
4.11	Effect of aging on asphaltene subfractions	23
4.12	Comparison of surface structures between unaged and aged asphaltene (1100X)	24
4.13	FTIR spectra of unaged and aged asphaltenes (with different aging times)	27
4.14	FTIR spectra of unaged and aged asphaltenes (with different aging temperatures)	27
4.15	Molecular weight distribution of unaged and aged asphaltenes at different aging time	28