

**ACID/BASE PROPERTIES OF AGED ASPHALTENE AFFECTING  
DISSOLUTION KINETICS**

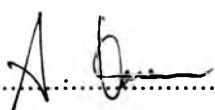
**Ms.Amormart Sirijaruphan**

**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  
2000  
ISBN 974-334-115-3**


**Thesis Title** : Acid/Base Properties of Aged Asphaltene Affecting  
Dissolution Kinetics  
**By** : Ms. Amornmart Sirijaruphan  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. 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.

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

**Thesis Committee:**

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

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

  
.....  
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

## ABSTRACT

4171002063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Acid/base number/ Aged asphaltene/ Asphaltene dissolution

Amornmart Sirijaruphan: Acid/Base Properties of Aged Asphaltene Affecting Dissolution Kinetics.

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 56 pp, ISBN 974-334-115-3

The objective of this study was to determine the correlation between the dissolution kinetics of asphaltene and its acid/base number under different environmental aging conditions. Asphaltene samples obtained from Zuata crude oil were used in this study. Zuata asphaltenes were aged at different times and temperatures under either a nitrogen or air environment. From the results of the dissolution study, the apparent dissolution rate constant decreased with an increase in both aging time and aging temperature. For asphaltenes aged under nitrogen, the base number decreased significantly with increasing aging time and temperature while the acid number decreased slightly. When the asphaltenes were aged in air, it was found that the base number decreased drastically but the acid number increased significantly with increasing aging time and aging temperature. The percent asphaltene dissolved and the apparent rate constant both increased with an increase in base number. In contrast, the percent asphaltene dissolved and the apparent rate constant both increased with increasing acid number for asphaltene aged under nitrogen but decreased for asphaltene aged in air. This was thought to be due to the acid-base interaction between the acid sites of DBSA and the base sites of asphaltene. From the results of elemental analysis, FT-IR, and GPC, it can be concluded that both condensation and oxidation reactions had occurred during the aging process and had affected the dissolution kinetics.

## บทคัดย่อ

อมรมาศ ศิริจารุพันธุ์ : คุณสมบัติกรด/ด่างของแอสฟอลทีนที่เก็บรักษาที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์การละลาย (Acid/Base Properties of Aged Asphaltene Affecting Dissolution Kinetics) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เอช สก็อต ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) ร.ศ. สุเมธ ชวเดช 56 หน้า ISBN 974-334-115-3

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนกรด/ด่างกับจลนพลศาสตร์การละลายของแอสฟอลทีนที่เก็บรักษาภายใต้สภาวะต่างๆ ตัวอย่างแอสฟอลทีนที่ใช้ในการศึกษานี้ได้มาจากน้ำมันดิบZuata โดยแอสฟอลทีนจากน้ำมันดิบ Zuata นี้ ถูกเก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิและระยะเวลาต่างๆกัน ภายใต้สภาวะแวดล้อมที่เป็นไนโตรเจนและอากาศ จากผลการศึกษการละลาย ค่าคงที่อัตราการละลายมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิหรือระยะเวลาที่เก็บรักษาเพิ่มขึ้นสำหรับแอสฟอลทีนที่เก็บรักษาภายใต้ไนโตรเจน จำนวนค่าลดลงอย่างเด่นชัดเมื่ออุณหภูมิหรือระยะเวลาที่เก็บรักษาเพิ่มขึ้น ในขณะที่จำนวนกรดมีค่าลดลงเล็กน้อย ในกรณีของแอสฟอลทีนที่เก็บรักษาภายใต้อากาศ จำนวนค่าลดลงอย่างมากแต่จำนวนกรดเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัด เมื่ออุณหภูมิหรือระยะเวลาที่เก็บรักษาเพิ่มสูง เปอร์เซ็นต์การละลายแอสฟอลทีนและค่าคงที่อัตราการละลายมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนค่ามีค่าเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามทั้งเปอร์เซ็นต์การละลายแอสฟอลทีนและค่าคงที่อัตราการละลายมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อจำนวนกรดมีค่าเพิ่มขึ้นสำหรับแอสฟอลทีนที่เก็บรักษาภายใต้ไนโตรเจน แต่มีค่าลดลงเมื่อจำนวนกรดมีค่าเพิ่มขึ้นสำหรับแอสฟอลทีนที่เก็บรักษาภายใต้อากาศ โดยเชื่อว่าผลการทดลองนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยากรด-ด่าง ระหว่างตำแหน่งกรดของDBSA กับตำแหน่งด่างของแอสฟอลทีน จากผลการศึกษา Elemental analysis, FTIR และ GPC สามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาการควบตัวและปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกิดขึ้นในกระบวนการเก็บรักษา ซึ่งมีผลต่อจลนพลศาสตร์การละลายแอสฟอลทีน

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank my advisors, Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for giving me a chance to conduct my research at the University of Michigan as well as providing the guidance for this entire work.

My sincere gratitude is also offered to Ms. Piyarat Wattana for taking care of me while in US, Dr. Nick O. Wolf at Conoco Oil Company ,Mr. Probjot Singh, Mr. Rama Venkatesan, Mr.Nguyen Anh Duc and Barry Wolf for their valuable suggestions and comments

My time in US was very valuable and unforbiden with the kindness and cares given by Prof. Wilkes', Prof. Fogler's and Prof. Gulari's families.

I would like to acknowledge The Petroleum and Petrochemical College for providing a scholarship and the travel expense to do the reseach in US.

My thanks are also extended to all friends both in US and Thailand for sending me lots of lovely e-mails.

I would like to extend my sincere thanks to all faculties and staff at the Petroleum and Petrochemical College and the University of Michigan for giving me convenience in conducting research. Finally, a special thank is given to Chantrasa's family who always cares and provides the convenience to writing this thesis and my family who always provides constant encouragement throughout my life.

## 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	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY</b>	<b>4</b>
2.1 Definition of Asphaltenes	4
2.2 Composition and Structure of Asphaltenes	4
2.3 Stabilization of Asphaltene in Crude oil	5
2.4 Potentiometric Titration	6
2.5 Dissolution Study of Asphaltenes	8
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
3.1 Materials	11
3.2 Methodology	11
3.2.1 Original Asphaltene Preparation	11
3.2.2 Thermal Aging Procedure	12
3.2.3 Acid/Base Titration	12
3.2.3.1 Reagent Preparation	12
3.2.3.2 Blank Titration (Base Titration)	12

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.3.3 Blank Titration (Acid Titration)	12
3.2.3.4 Acid/Base Titration	13
3.3 Dissolution Study	13
3.4 Asphaltene Characterization	15
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>16</b>
4.1 Determination of Asphaltene Dissolution Kinetics	16
4.1.1 Effects of Aging Time on Asphaltene Dissolution	16
4.1.2 Effects of Aging Temperature on Asphaltene Dissolution	18
4.2 Acid and Base Properties of Aged Asphaltenes	23
4.2.1 Effects of Aging Temperature on Acid and Base Number	23
4.2.2 Effects of Aging Time on Acid/Base Number	25
4.3 Correlation between Acid/Base Number and Dissolution of Asphaltenes	25
4.4 Determination of Asphaltene Structure	29
4.4.1 Elemental Analysis	29
4.4.2 Functional Group Analysis	30
4.4.3 Molecular Weight Analysis	32
4.4.4 Proposed Chemical Transformation During Thermal Aging Process	34
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>36</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>37</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>39</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>56</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.1 Ratio of hydrogen, nitrogen and oxygen to carbon of five asphaltene samples aged at different conditions	30
4.2 Molecular weight of asphaltene samples under different aging conditions	33

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Peptization of asphaltene with resins	2
2.1 Asphaltene structures proposed by Speight (1999)	6
2.2 Apparatus for potentiometric titration	8
3.1 Schematic illustrated the experimental setup for dissolution study	14
3.2 The configuration of a differential reactor	14
4.1 Dissolution profiles of asphaltenes aged at different aging times at 120 °C under nitrogen environment	17
4.2 Dissolution profiles of asphaltenes aged at different aging times at 120 °C in air	17
4.3 Kinetic analysis with first order reaction assumption when varying aging times under nitrogen environment at 120 °C	19
4.4 Kinetic analysis with first order reaction assumption when varying aging time in air at 120 °C	19
4.5 Dissolution profiles of asphaltenes aged at different aging temperatures when aged under nitrogen for 3 days	20
4.6 Dissolution profiles of asphaltenes aged at different aging temperatures when aged in air for 3 days	20
4.7 Kinetic analysis with first order reaction assumption to determine the dissolution rate constant of asphaltenes aged at different aging temperatures under nitrogen environment for 3 days	21
4.8 Kinetic analysis with first order reaction assumption to determine the dissolution rate constant of asphaltenes aged at different aging temperatures in air for 3 days	21

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.9 Apparent rate constant, $k$ , as a function of aging time of asphaltene aged at 120°C under nitrogen and air environment	22
4.10 Apparent rate constant, $k$ , as a function of aging temperature of asphaltene aged for 3 days under nitrogen and air environment	22
4.11 Relationship between acid/base number and aging temperature of asphaltene at constant aging time of 3 days under nitrogen environment	24
4.12 Relationship between acid/base number and aging temperature of asphaltene at constant aging time of 3 days in air	24
4.13 Relationship between acid/base number of asphaltene at constant aging temperature of 120 °C under nitrogen environment	26
4.14 Relationship between acid/base number of asphaltene at constant aging temperature of 120 °C in air	26
4.15 Relationship between the percentage of asphaltene dissolved and base number under different aging conditions	27
4.16 Relationship between apparent rate constant and base number under different aging conditions	27
4.17 Relationship between the percentage of asphaltene dissolved and acid number	28
4.18 Relationship between apparent rate constant and acid number	29
4.19 The FT-IR spectra when aged under nitrogen environment in comparison with unaged asphaltene	31
4.20 The FT-IR spectra when aged in air in comparison with unaged asphaltene	31
4.21 The FT-IR spectra comparing between asphaltene aged under nitrogen and asphaltene aged in air	32

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.22 Molecular weight distribution of Zuata asphaltene at different degree of aging	33