EFFECT OF AMPHIPHILIC MOLECULES ON ASPHALTENE PRECIPITATION

Pongkhun Siriprasurtsilp

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,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2014

Thesis Title:	Effect of Amphiphilic Molecules on Asphaltene Precipitation
By:	Pongkhun Siriprasurtsilp
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.

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

Thesis Committee:

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

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

.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)

.....
(Dr. Veerapat Tantayakom)

ABSTRACT

5571017063: Petrochemical Technology Program
Pongkhun Siriprasurtsilp: Effect of Amphiphilic Molecules on Asphaltene Precipitation
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Asst. Prof. Pomthong Malakul 47 pp.
Keywords: Amphiphilic molecules/ Acid-base reaction/ Asphaltene destabilization/ Basic alkylbenzene/ pKa measurement

The ability of amphiphilic molecules to stabilize crude oil by adsorption with asphaltenes is an active area of research. Based on the structure of amphiphilic molecules, one would expect these molecules to stabilize asphaltenes by creating physical dispersion and hindering the particles from aggregating. The purpose of this study is to investigate the relationship between degree of stabilization and pKa which provides important information on how acid-base reactions with alkylbenzenes stabilize asphaltenes at low alkylbenzene concentrations. In order to study how the strength of alkylbenzene basicity affects asphaltenes, several basic alkylbenzenes were used: nonylacetophenone (NNPN), octyloxybenzonitrile (OOBN), nonylphenol (NP), nonylaniline (NNAL), and dodecyloxybenzaldehyde (DDBD). The stability of asphaltenes in the presence of alkylbenzenes was measured in microscopy experiments. The pKa measurements of alkylbenzenes were performed in tetrahydrofuran using potentiometric titration. The results from microscopy experiments have demonstrated that the presence of amphiphilic molecules destabilizes crude oil because chemical adsorption is dominant at low alkylbenzene concentrations. The degree of destabilization was found to be in the order: DDBD > NNAL > NP > OOBN > NNPN. The pKa values of DDBD, NNAL, NP, OOBN, and NNPN are 8.06, 7.76, 6.47, 4.97, and 4.78, respectively. These findings suggest that there is a correlation between the pKa and the degree of destabilization; the weakest bases were the most destabilizing and the strongest bases were the least destabilizing.

บทคัดย่อ

ปองคุณ สิริประเสริฐศิลป์ : ผลของแอมฟิฟิลิกโมเลกุลต่อการตกตะกอนของแอสฟัลทีน (Effect of Amphiphilic Molecules on Asphaltene Precipitation) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร. เอช สก๊อตต ฟอกเลอร์ และผู้ช่วยศาตราจารย์ ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 47 หน้า

ความสามารถในการเพิ่มเสถียรภาพของน้ำมันดิบด้วยแอมฟิฟิลิกโมเลกุลเป็นหัวข้อที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง จากลักษณะโครงสร้างพื้นฐานของแอมฟิฟิลิกโมเลกุลทำให้สามารถตั้งสมมติฐานได้ว่า โมเลกุลเหล่านี้สามารถเพิ่มเสถียรภาพของแอสฟัลทีนในน้ำมันดิบได้โดยสร้างการกระจายตัวเชิงกายภาพอีกทั้งยังขัดขวางการรวมตัวกันของอนุภาคแอสฟัลทีน นำมาซึ่งวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างระดับเสถียรภาพของแอสฟัลทีนและ ค่าคงที่สมดุลของกรด หรือ pKa ของแอมฟิฟิลิกโมเลกุล ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าการเติมอัลคิลเบนซีนที่ความเข้มข้นต่ำนั้นส่งผลต่อปฏิกิริยาเชิงกรดเบสในการเพิ่มเสถียรภาพแอสฟัลทีน งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้อัลคิลเบนซีนชนิดที่เป็นเบสหลายชนิดมาทำการทดลอง ได้แก่ Nonylacetophenone (NNPN), Octyloxybenzonitrile (OOBN), Nonylphenol (NP), Nonylaniline (NNAL) และ Dodecyloxybenzaldehyde (DDBD) เพื่อศึกษาผลของความเป็นกรดเบสของอัลคิลเบนซีนต่อเสถียรภาพแอสฟัลทีน โดยเสถียรภาพของแอสฟัลทีนที่มีส่วนผสมของแอมฟิฟิลิกโมเลกุลสามารถวัดได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ ส่วนค่า pKa ของแอมฟิฟิลิกโมเลกุลถูกวัดด้วยการไตเตรตโดยการวัดศักย์ไฟฟ้าในเตตระไฮโดรฟูแรน ผลการทดลองที่ได้จากการใช้กล้องจุลทรรศน์แสดงให้เห็นว่า การเติมแอมฟิฟิลิกโมเลกุลที่ความเข้มข้นต่ำ ลดเสถียรภาพของแอสฟัลทีนลงเนื่องจากการดูดซับเชิงเคมีของแอมฟิฟิลิกโมเลกุลเป็นหลัก ลำดับของความไม่เสถียรและ pKa เป็นไปในลักษณะเดียวกัน ซึ่งเป็นไปดังนี้ DDBD (8.06) > NNAL (7.76) > NP (6.47) > OOBN (4.97) > NNPN (4.78) จากผลการทดลองทั้งหมด ทำให้ทราบได้ว่ามีความสัมพันธ์ระหว่าง pKa และลำดับของความไม่เสถียร โดยเบสที่อ่อนที่สุดทำให้เสถียรภาพของแอสฟัลทีนลดลงมากที่สุด และเบสที่แก่ที่สุดทำให้เสถียรภาพของแอสฟัลทีนลดลงน้อยที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisor, Prof. H. Scott Fogler for giving and providing me this best opportunity. My life in Ann Arbor, Michigan was perfect and one of the happiest moments in my life. I also would like to thank my co-advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul for supporting me on VISA process, and giving me many greate advices about living in America, and also correcting my abstract and thesis. Moreover, I am very grateful to have Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Veerapat Tantayakom as my thesis committees.

I would like to thank my lab mates, Nina Gassbarro, Claudio Vilas Boas Favero, Nasim Haji Akbari Balous, and Zheng Sheng for many great suggestions, discussions and making my working life completely joyful.

The author would like to thank the sponsors of the University of Michigan Industrial Affiliates Program for financial support which are the following: Chevron, Conocophilips, MSi Kenny, Nalco, BP, Shell, Statoil, and Total. I also would like to thank Petroleum and Petrochemical College and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials Thailand for providing me the full scholarship for my Master's degree.

I would like to thank Phitsanu Teeraphapkul for being such a good friend and supporter through a tough year in America.

I also thank the staff who work at the Chemical Engineering Department of the University of Michigan, namely, Kelly Raickovich, Shelly Fellers, and Michale Lazaz for extending assistance on ordering laboratory stuff and technical support. I also thank Laura Bracken for assisting me with all the necessary paper works.

Lastly, I would like to give a personal thank to my parents, sister, and all of my relatives for their support and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES