

# DISSOLUTION KINETICS OF ANALCIME IN HYDROCHLORIC ACID



Ms. Phan-on Wattanaparadorn

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 974-03-1571-2

**Thesis Title** : Dissolution Kinetics of Analcime in Hydrochloric Acid  
**By** : Ms. Phan-on Wattanaparadorn  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej  
Dr. Pomthong Malakul  
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)

*Pomthong Malakul*  
.....  
(Dr. Pomthong Malakul)

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

*Chintana Saiwan*  
.....  
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

*Sirat Jitkarnka*  
.....  
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

## บทคัดย่อ

พันธุ์อร วัฒนะภราดร : การศึกษาจลศาสตร์การละลายของอนัลซิมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (Dissolution Kinetics of Analcime in Hydrochloric acid) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เอช สกอต ฟอกเลอร์, รศ. สุเมธ ชวเดช และ ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 49 หน้า ISBN 974-03-1571-2

การทำแอซีไดซ์เซชันในหลุมปิโตรเลียมเป็นวิธีที่ใช้มาหลายปี เพื่อเพิ่มปริมาณการผลิตจากหลุมปิโตรเลียม การก่อดั้วของทรายเป็นซีเมนต์ติดกับอนัลซิมเกิดขึ้นในบ่อน้ำมันหลายบ่อที่อยู่นอกชายฝั่ง เมื่อเร็ว ๆ นี้ได้พบปัญหาการเกิดผงสีขาวและซิลิกาเม็ดเล็ก ๆ ขึ้นภายหลังจากการทำแอซีไดซ์เซชัน ในการศึกษาเป็นการศึกษาอัตราการละลายของอนัลซิมที่ขึ้นกับความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกและอุณหภูมิ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ จากการทดลองพบว่า อัตราการละลายของอนัลซิมในกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิและการละลายเป็นไปตามจลนพลศาสตร์ลำดับที่หนึ่ง การละลายของอนัลซิมในกรดไฮโดรคลอริกในช่วงความเข้มข้น 0.1-4 โมล/ลิตรเป็นการละลายตามสตอคิโอเมตรีที่มีการสลายและละลายโครงสร้างของอนัลซิม อย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการละลายในกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 7 โมล/ลิตรนั้นอลูมินัมจะถูกละลายออกมาโดยง่ายและมีซิลิกาเจลเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการละลายของอนัลซิมโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียลที่อัตราการไหลต่างๆ เพื่อศึกษาถึงขั้นตอนที่จำกัดการละลาย

**ABSTRACT**

4371015063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Phan-on Wattanaparadorn: Dissolution Kinetics of Analcime in Hydrochloric Acid.

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler, Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Pomthong Malakul, 49 pp. ISBN 974-03-1571-2

Keywords : Acidizing/ Acidization/ Sandstone Acidizing

Acidization of petroleum reservoirs has been used for many years to increase the productivity of petroleum wells. In a number of offshore oil wells, the formation sands are extensively cemented with analcime. Recently, problems with white powder and fine granular siliceous materials have been found after acidization. This study investigated the rate of analcime dissolution as a function of hydrochloric acid concentration and temperature by using a batch reactor. The rate of dissolution increased with increasing hydrochloric acid concentration and temperature and followed first order kinetics. For hydrochloric acid concentrations in the range of 0.1-4 mol/l, analcime was dissolved in a stoichiometrically uniform manner. There was complete decomposition and dissolution of the analcime framework under these acid solutions. However, at a hydrochloric acid concentration of 7 mol/l, aluminum was preferentially dissolved and a silica gel was formed. Analcime dissolution was further investigated using differential reactor at various flow rates in order to determine the rate-limiting step of the dissolution reaction.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would first and foremost like to express my sincere gratitude and respect to my U.S. advisor, Prof. H. Scott Fogler who gave me an opportunity to visit The University of Michigan for his guidance, encouragement and support throughout this study. I would like to express my deep gratitude to Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Pomthong Malakul, my Thai advisors, who gave me precious suggestions and did correction of this thesis.

I would like to thank all graduate students in Porous Media Group, Piyarat Wattana, Duc Nguyen, Veerapat Tantayakom, Rama Venkatesan, Dr. Barry Wolf, Kris Paso as well as many others in the Department of Chemical Engineering for their help and encouragement on all aspects of the experimental and their friendship.

I also wish to thank all Thai graduate students both in the Department of Chemical Engineering and outside the department for their hospitality during my visit to Ann Arbor.

I would also like to thank all the undergraduate students who helped in the experimental work, especially Marcela Rousseau.

I can't forget to thank my friends at PPC for their help and friendship.

Finally, I would like to extend the most important thank to my family for their love, support and understanding.



<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Pretreatment of Analcime	12
	3.3 Verification of Analcime Purity by Elemental Analysis	13
	3.4 Analcime Dissolution Study	13
	3.5 Analysis of Leaching Reaction	14
	3.6 Characterization of Silica Gel Precipitates	15
	3.7 Determination of Analcime Chemical Composition	16
	3.7.1 EDX	16
	3.7.2 AAS	17
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	18
	4.1 Dissolution Rate of Analcime	18
	4.1.1 Batch Experimental Results	18
	4.1.2 Differential Experimental Results	24
	4.2 Effects of HCl Concentration and Temperature on Analcime Dissolution	26
	4.2.1 HCl Concentration Effect	26
	4.2.2 Temperature Effect	29
	4.3 Precipitation of Silicon	30
	4.4 Confirmation of Silica Gel Formation	31
	4.5 Determination of the Rate-Limiting Step	34
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	36
	5.1 Conclusions	36
	5.2 Recommendations	37
	<b>REFERENCES</b>	38

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDIX</b>	<b>41</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>49</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Properties of analcime	12
3.2	Composition of elements in analcime sample	17
4.1	Rates of analcime dissolution by HCl at 25°C and 45°C	22
4.2	Rates of dissolution of aluminum and silicon from analcime using the differential reactor using 7 M HCl solution with a flow rate of 10 ml/min at 25°C	25
4.3	IR band assignments	32
4.4	Dissolution rates of aluminum from analcime using 1 M HCl at different flow rates	34

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The Process of Dealumination of Zeolite $\beta$ in HCl Solution	9
2.2 Development of Zeolite Structures	11
3.1 The Slurry Reactor	14
3.2 Schematic Illustration of the Experimental Set up for the Dissolution Study	15
3.3 The Enlarged View of the Differential Reactor	15
3.4 EDX Analysis of Analcime	16
4.1 Dissolution of Aluminum from Analcime in 0.1-7 M HCl at 25°C	20
4.2 Dissolution of Silicon from Analcime in 0.1-7 M HCl at 25°C	20
4.3 Dissolution of Aluminum from Analcime in 0.1-6 M HCl at 45°C	21
4.4 Dissolution of Silicon from Analcime in 0.1-0.6 M HCl at 45°C	21
4.5 The Rate of Silicon Dissolution versus the Rate of Aluminum Dissolution in 0.1-7 M HCl at 25°C Determined from Batch Reactor Experiment	23
4.6 The Rate of Silicon Dissolution versus the Rate of Aluminum Dissolution in 0.1-7 M HCl at 45°C Determined from Batch Reactor Experiment	23
4.7 Dissolution Rate of Aluminum from Analcime as a Function of the Concentration of HCl at 25°C	27
4.8 Dissolution Rate of Aluminum from Analcime as a Function of the Concentration of HCl at 45°C	27
4.9 Dissolution Rate of Silicon from Analcime as a Function of the Concentration of HCl at 25°C	28
4.10 Dissolution Rate of Silicon from Analcime as a Function of the Concentration of HCl at 45°C	28

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.11 Concentration Profiles of Aluminum and Silicon from Analcime Dissolution in 7 M HCl at 25°C	30
4.12 Concentration Profiles of Aluminum and Silicon from Analcime Dissolution in 4 M HCl at 25°C	31
4.13 FTIR Spectra of Silica Gel Precipitates from the Experiment Using 4M HCl at 25°C	32
4.14 FTIR Spectra of Silica Gel Precipitates from the Experiment Using 7M HCl at 25°C	32
4.15 Plot of Dissolution Rate of Aluminum from Analcime versus Square Root of the Flow Rate of 1M HCl	35