

DISSOLUTION OF ASPHALTENE IN ASPHALTIC SLUDGE

Mr. Veerapat Tantayakom

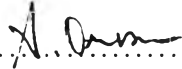
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

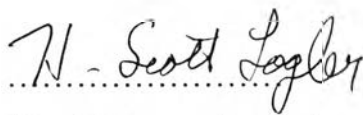
ISBN 974-638-494-5

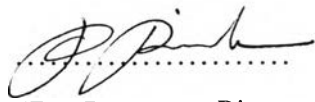
Thesis Title : Dissolution of Asphaltene in Asphaltic Sludge
By : Mr. Veerapat Tantayakom
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler
Dr. Pornpote Piumsomboon
Dr. Thirasak Rirksomboon


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)


.....
(Dr. Pornpote Piumsomboon)


.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)

ABSTRACT

##961027 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Asphaltic Sludge/ Asphaltene

Veerapat Tantayakom : Dissolution of Asphaltene in Asphaltic Sludge.

Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler, Asst. Prof. Pornpote Piumsomboon and Dr. Thirasak Rirksomboon, 36 pp. ISBN 974-638-494-5

During acid treatment of the oil reservoir, asphaltene precipitation from asphaltic sludge takes place and causes plugging of the porous matrix near wellbores. In order to study this phenomenon, asphaltic sludge was prepared by mixing Venezuela crude oil with an acidic solution of ferric chloride in hydrochloric acid (FeCl_3/HCl). The asphaltene was extracted from this asphaltic sludge and fractionated to its different polarity fractions using the mixture of dichloromethane (CH_2Cl_2) and n-pentane (C_5H_{12}). For relative comparison, insoluble heptane asphaltene extracted from the same crude oil was used as a standard. Experimental results show that the amount of asphaltene precipitated from the asphaltic sludge was greater by a factor of approximately 2 than that precipitated from the crude oil alone. Dissolution of this asphaltene was carried out in a differential reactor using micellar fluid containing dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) in heptane (C_7H_{16}) solvent. The pseudo first order dissolution rates were found to be 0.1232 and 0.1501 min^{-1} for asphaltenes from asphaltic sludge and crude oil respectively at a solvent flow rate of 1.5 ml/min. This indicates that the asphaltene from asphaltic sludge can cause more severe problems. It was found that the dissolution rate depended mainly on ferric ion concentration and aging of asphaltic sludge. Asphaltenes from both asphaltic sludge and crude oil were characterized using elemental analysis, FTIR spectroscopy, SEM, ICP, and

$^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The results from these instrumental methods were used for comparative study.

บทคัดย่อ

วีระภัทร์ ตันตยาคม : การศึกษาการละลายของสารแอสฟัลทีนจากแอสฟัลติกสลัดจ์ (Dissolution of Asphaltene in Asphaltic Sludge) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เอส สกอต ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) ผศ. ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ และ ดร.ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 36 หน้า ISBN 974-638-494-5

การอุดตันของชั้นหินโดยตะกอนเหนียวของสารแอสฟัลทีนหรือแอสฟัลติกสลัดจ์ภายหลังจากการบำบัดบ่อน้ำมันด้วยกรด ก่อให้เกิดปัญหาต่ออุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันอย่างมาก การศึกษานี้เริ่มจากการเตรียมแอสฟัลติกสลัดจ์โดยการผสมน้ำมันดิบจากแหล่งเวเนซุเอล่ากับสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นนำมาแยกสารแอสฟัลทีนออก แล้วนำมาแยกส่วนตามระดับความมีขี้ของสารโดยใช้สารผสมระหว่างไดคลอโรมีเทนกับเฮปเทน สารแอสฟัลทีนที่สกัดได้โดยตรงจากน้ำมันชนิดเดียวกันถูกนำมาใช้ศึกษาเปรียบเทียบ จากการทดลองพบว่าสารแอสฟัลทีนที่แยกได้จากน้ำมันดิบมีปริมาณน้อยกว่าที่แยกจากแอสฟัลติกสลัดจ์ประมาณ 2 เท่าซึ่งสารแอสฟัลทีนทั้งสองชนิดถูกนำมาศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการละลายโดยใช้สารละลายโคเคทซ์วิลเบนซินซัลโฟนิคแอซิดที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร ในสารละลายเฮปเทน พบว่าสารแอสฟัลทีนที่สกัดได้จากแอสฟัลติกสลัดจ์และที่สกัดได้โดยตรงจากน้ำมันดิบมีค่าคงที่ในการละลายเท่ากับ 0.1232 และ 0.1501 ค่อนาที ตามลำดับ จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการละลายของสารแอสฟัลทีนจากแอสฟัลติกสลัดจ์ขึ้นอยู่กับปริมาณสารเฟอร์ริกคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริก และ อายุของแอสฟัลติกสลัดจ์ นอกจากนี้สารแอสฟัลทีนที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ Elemental Analysis, Scanning Electron Microscope, FTIR Spectroscopy, ICP Spectroscopy, และ $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy ซึ่งผลวิเคราะห์ที่ถูกนำไปใช้ในการศึกษาเปรียบเทียบถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการละลาย

ACKNOWLEDGMENTS

First and foremost, I would like to thank Professor H. Scott Fogler for giving me the opportunity to complete this challenging work. I thank you for all of your kindness, guidance, and strong encouragement during the thesis work. I wish to express my appreciation and sincere gratitude to Associate Professor Pornpote Piumsomboon and Dr. Thirasak Rirksomboon, for their invaluable suggestions, and time spent discussing on various aspects.

I would like to extend my sincere thanks to all of the Professors who guided me through their courses, establishing the knowledge needed for this thesis. I also would like to thank Dr. Sumaeth Chavadej for serving on my thesis committee.

It is a pleasure to acknowledge the Petroleum and Petrochemical College and the Department of Chemical Engineering, University of Michigan for offering laboratory facilities in the research. All my friends in the Porous Media Group who contributed in various degrees to the success of this thesis are greatly appreciated.

Very special thanks are forwarded to all my friends for making me so lively and enjoyable during two years of study. Finally, I would like to express my appreciation to my family for their love, encouragement, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	vi
List of Tables	x
List of Figures	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE SURVEY	
2.1 Asphaltene	3
2.2 Asphaltene Flocculation and Deposition	6
2.2.1 Flocculation Due to Composition Changes	7
2.2.2 Flocculation Due to Electrokinetic Effects	7
2.3 Asphaltic Sludge Precipitation	7
2.4 Iron	8
 III EXPERIMENTAL SECTION	
3.1 Materials	10
3.2 Asphaltene Preparation from Asphaltic Sludge	10
3.3 Asphaltene Preparation from Crude Oil	11
3.4 Asphaltene Re-precipitation	12
3.5 Asphaltene Dissolution	12

CHAPTER	PAGE
3.6 Asphaltene Fractionation	13
3.7 Asphaltene Characterization	14
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Relative Comparison between Asphaltic Sludge's Asphaltene(SASPH) and Original Asphaltene(OASPH)	15
4.1.1 Asphaltic Sludge's Asphaltene Preparation	15
4.1.2 Metal Analysis of Asphaltic Sludge' Asphaltene and Original Asphaltene	16
4.1.3 Morphology Study	18
4.1.4 Asphaltene Dissolution	19
4.1.5 Asphaltene Fractionation	20
4.1.6 Functional Group Analysis	20
4.1.7 Asphaltene Structure Analysis	22
4.2 Asphaltene from Asphaltic Sludge from Different Precipitating Condition	23
4.2.1 Asphaltene Dissolution	23
4.2.2 Asphaltene Fractionation	24
4.2.3 Functional Group Analysis	27
4.2.4 Asphaltene Structure Analysis	28
4.3 Asphaltene Re-precipitation	30
4.3.1 Re-precipitated Asphaltene Fractionation and Dissolution	30
4.3.2 Asphaltene Structure Analysis	31
4.3.3 Aromaticity Analysis	33
V CONCLUSIONS	34

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	35
CURRICULUM VITAE	36

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The matrix of experiment 3.3	11
4.1	Metal ion content in asphaltene using ICP technique	17
4.2	IR band assignments	21
4.3	Asphaltene dissolution rate constant list	24
4.4	Percent element and atomic ration for asphaltene	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Fractionation and classification scheme for crude oil fractions	4
2.2	Hypothetical structure for the fractions of Athabasca tar-sand bitumen and petroleum	5
2.3	Steric-colloid formation of flocculated asphaltenes with resin	6
3.1	Asphaltene dissolution experiment apparatus	13
4.1	The amount of asphaltene obtained from crude oil and from asphaltic sludge	16
4.2	SEM images of asphaltene precipitated	18
4.3	Determination of asphaltene dissolution rate constants	19
4.4	Asphaltene subfractions of OASPH and SASPH	20
4.5	FTIR spectra of OASPH and SASPH	21
4.6	¹ H-NMR spectra of OASPH	22
4.7	¹ H-NMR spectra of SASPH	23
4.8	Acid effect on asphaltene subfraction	26
4.9	Ferric ion effect on asphaltene subfraction	26
4.10	Aging of asphaltic sludge on asphaltene subfraction	26
4.11	Atmosphere effect on asphaltene subfraction	27
4.12	FTIR Spectra of asphaltene from aging of asphaltic sludge study	28
4.13	¹ H-NMR spectrum of SASPH precipitated by 4.4 M hydrochloric acid	29
4.14	¹ H-NMR spectrum of SASPH precipitated by acidic solution in the presence of ferric ion.	29

FIGURE		PAGE
4.15	Re-precipitated asphaltene, using acidic solutions.	31
4.16	^1NMR spectra of re-precipitated by 4.4 M hydrochloric acid solution alone.	32
4.17	^1NMR spectra of re-precipitated by 4.4 M hydrochloric acid solution in presence of ferric ion.	32