

**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF
ASPHALTENE FRACTIONS AFFECTING DISSOLUTION KINETICS**

Ms. Napaporn Komesvarakul

**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**

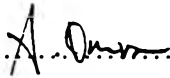
1998

ISBN 97463-638-487-2

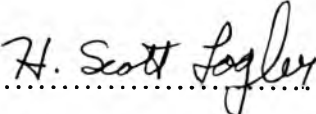
I 195 84556

Thesis Title : Physical and Chemical Characteristics of Asphaltene Fractions Affecting Dissolution Kinetics
By : Ms. Napaporn Komesvarakul
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler
Dr. 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)


.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)


.....
(Dr. Pornpote Piumsomboon)

บทคัดย่อ

นภาพร โกเมศวรากุล : การศึกษาปัจจัยทั้งทางคุณภาพและทางเคมีที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการละลายแอสฟัลทีน (Physical and Chemical Characteristics of Asphaltene Fractions Affecting Dissolution Kinetics) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เอช สก็อต ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) และ ดร. สุเมธ ชวเดช 61 หน้า ISBN 97463-638-487-2

งานวิจัยครั้งนี้ ได้ทำการศึกษาลักษณะสมบัติทางกายภาพ รวมถึงทางเคมีของแอสฟัลทีนที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการละลายของสารนี้ โดยสารละลายประกอบด้วยสารลดแรงดึงผิวกรดโคเดคซิลเบนซีนซัลโฟนิค (ดีบีเอสเอ) และนอร์มัลเฮปเทน แอสฟัลทีนต่างๆที่ใช้ในการทดลองเตรียมได้มาจากการใช้ ของเหลวผสมของไดคลอโรมีเทนและนอร์มัลเพนเทนที่มีอัตราส่วนทางปริมาตรที่แตกต่างกัน ปฏิกริยาบนพื้นผิวเป็นตัวควบคุมจลนพลศาสตร์ของการละลายของแอสฟัลทีน ค่าคงที่ของปฏิกริยาของแอสฟัลทีนที่มีขั้วมากที่สุด (ส่วนที่ 1) และของเหลวผสมดังกล่าวเป็น 0.0571 กรัมต่อตารางเมตรต่อนาที ค่าคงที่ของปฏิกริยาของแอสฟัลทีนที่มีขั้วน้อยกว่า (ส่วนที่ 3) เป็น 0.02076 กรัมต่อตารางเมตรต่อนาที ทั้งนี้เกิดจากปัจจัยทางกายภาพของสารคือพื้นที่ผิวและธรรมชาติของรูปร่าง ค่าพื้นที่ผิว (บีอีที) ของส่วนที่ 1 และส่วนที่ 3 เท่ากับ 3.17 และ 17.15 $\text{m}^2/\text{กรัม}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ปัจจัยทางด้านเคมีของแอสฟัลทีนแต่ละชนิดยังสามารถบอกความแตกต่างได้โดยใช้วิธีวิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ อีลีเมนต์ทัต แอนนาลิซิส, ไอซีพี, โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ และ ยูวี/วิซิเบิล สเปคโตรสโคปี จากการทดลองพบว่า ปัจจัยทางเคมีที่มีผลกระทบต่ออัตราการละลายมากที่สุดคือ โลหะซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งในสารนี้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็ก การเกาะจับกรดต่างระหว่างส่วนหัวของสารลดแรงดึงผิวดีบีเอสเอกับแอสฟัลทีนสารสามารถสนับสนุนผลของจลนพลศาสตร์การละลาย

ABSTRACT

##961011 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Asphaltene / Petroleum / Asphaltene Characterization

Napaporn Komesvarakul : Physical and Chemical Characteristics of Asphaltene Fractions Affecting Dissolution Kinetics. Thesis Advisors : Prof. H.Scott Fogler and Dr. Sumaeth Chavadej, 61 pp. ISBN 97463-638-487-2

Characteristics of asphaltene fractions affecting the kinetics of asphaltene dissolution by fluids composed of dodecylbenzene sulfonic acid amphiphile (DBSA) and n-heptane were investigated. Asphaltene fractions were formulated using different volume ratios of dichloromethane/pentane binary solvent. Dissolution kinetics of asphaltene was controlled by the surface reaction. The apparent specific rate constants of fraction 1 (the most polar fraction) and fraction 3 (less polar fraction) were 0.182 and 0.356 min^{-1} , respectively. The reaction rate constant was found higher in fraction 1 ($0.05751 \text{ g/m}^2 \cdot \text{min}$) than fraction 3 ($0.02076 \text{ g/m}^2 \cdot \text{min}$) affected by their surface area and morphology nature. The BET surface area of fraction 1 and fraction 3 were 3.17 and $17.15 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Elemental analysis, ICP, and FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, and UV/VIS spectroscopy techniques were used to differentiate characteristics of the asphaltene fractions. The predominantly different characteristic was metal ion content in form of organometallic compounds enhancing dissolution kinetics. The acid-base interaction between SO-H group of DBSA and asphaltene functional sites study also supports the results dissolution kinetics.

ACKNOWLEDGMENTS

Out of a sense of gratefulness, the author would like to express her deepest to Prof. H. Scott Fogler who took much care in guiding and assisting her enthusiasm from the beginning to the end of this work. The support and endless patience provided and the valuable discussion with her Thai-advisor, Dr Sumaeth Chavadej are gratefully acknowledged.

The author also owes an equal gratitude to staffs and the graduate students under supervision of Prof. H. Scott Fogler at the University of Michigan who generously transferred their experiences and patiently provided help throughout the research work. They include Dr. Chia-Lu Chang, Dr. Christopher Fred, Dr. Venkatchalaram, Dong Shik Kim, Vaibhav Navaya, Probjot Singh, Wattana Piyarat, and Barry Wolf. The author would remiss if she did not express her thanks to Prof. James O. Wilkes and his wife Mary Ann, Mrs. Fogler, Thai students at the University of Michigan, and Prof. Erdogan Gulari. Their help and friendship made her time at Ann Arbor memorable.

Thanks are also given to Five, Jew, Kung, Pong, and Pap who provided her a lot of help at the University of Michigan. Many thanks to all of her classmates who played invaluable roles in her learning experiences. The author would like to thank the faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College for their encouragement. It is imperative for the author to express her thanks to her lovely family who have provided the constant encouragement throughout her life.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	ix
List of Figures	x
List of Notations	xii
CHAPTER	
I	
INTRODUCTION	1
II	
LITERATURE SURVEY	
2.1 Asphaltene Deposition	3
2.2 Chemistry of Asphaltene	5
2.3 Characteristics of Asphaltenes and Resins	10
2.4 Flocculation of Asphaltenes	12
2.5 Asphaltene Steric Colloid	13
2.6 Asphaltene Micelles	13
2.7 Solubility of Asphaltenes	1
2.8 Method for Solving and/or Preventing Asphaltene Deposition	15
2.9 The Kinetics Analysis	18

III	EXPERIMENTAL SECTION	
	3.1 Sample Preparation	21
	3.1.1 Asphaltene Preparation	21
	3.1.2 Asphaltene Fractionation	21
	3.2 Characterization of Asphaltene	23
	3.3 Dissolution Study	26
	3.4 Kinetics Analysis	28
	3.5 Acid-Base Interaction Study	29
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Asphaltene Precipitation and Fractionation	30
	4.2 Asphaltene Characterization	31
	4.2.1 Morphology Study	31
	4.2.2 Surface Area of Asphaltenes	33
	4.2.3 Elemental Composition of Asphaltenes	34
	4.3 Kinetic Dissolution Study	40
	4.3.1 The Kinetics Dissolution of Asphaltene Fractions	40
	4.3.2 Effect of Amphiphile Concentration	42
	4.4 Acid-Base Interaction Study	49
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION	
	5.1 Conclusions	52
	5.2 Recommendation	53
	REFERENCES	54

APPENDIX

Appendix : The Elemental Composition of the Unfractionated Asphaltenes (F5)	60
--	----

CURRICULUM VITAE

61

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Range of composition found for asphaltenes precipitated from crude oils with n-heptane	7
2.2	IR absorption peak of asphaltenes	9
2.3	Resins and asphaltene content of various crude oils	17
3.1	Experimental conditions conducted in this study	28
4.1	BET surface area of asphaltene fraction	33
4.2	Elemental composition of all asphaltene studied	34
4.3	Metal contents in asphaltene fractions	35
4.4	IR band absorbance appearing in asphaltene fractions	39
4.5	The dissolution rate constant of asphaltene fractions	42
4.6	The specific dissolution rate constant, k_s , for asphaltene fractions at different concentration of DBSA amphiphile	46
4.7	The reaction rate constant, k_r , for asphaltene fractions at different concentration of DBSA amphiphile	47

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Molecular size distribution of asphaltene of a California crude oil in solution and after precipitation by the addition of n-C5.	8
2.2 Average molecular structural models of the fractions of athabasca tar-sand bitumen and petroleum bitumens; (a) resin fraction, (b) asphaltene fraction of tar-sand bitumen, (c) asphaltene fraction of petroleum bitumen proposed by Suzuki et al. (1982).	11
2.3 Asphaltene flocculation due to the excess amount of paraffins in the solution.	12
2.4 Steric-colloid formation of flocculated asphaltenes with resins (Mansoori, 1997).	13
3.1 Schematic illustration of original asphaltene preparation.	22
3.2 Schematic illustration of asphaltene fractions preparation.	24
3.3 Schematic illustration of experimental setup.	27
4.1 Yield of asphaltene fraction as wt% of asphaltene originally dissolved in CH ₂ Cl ₂ .	31
4.2 SEM pictures of asphaltenes fraction 1 and fraction 4 at 1000X and 2000X in magnification.	32
4.3 Molecular structure of Zn-Metalloporphyrin interpreted from nitrogen XANES spectrum.	36

FIGURE	PAGE
4.4 FT-IR spectra of asphaltene fraction dissolved in CCl_4 .	38
4.5 The profile of asphaltene fractions dissolution by heptane-based containing DBSA amphiphile.	41
4.6 Kinetics analysis of asphaltene fractions dissolution by heptane-based containing DBSA amphiphile.	41
4.7 The profile of asphaltene fraction 1 dissolution by heptane-based fluid containing different concentrations of DBSA amphiphile.	43
4.8 The profile of asphaltene fraction 3 dissolution by heptane-based fluid containing different concentrations of DBSA amphiphile.	43
4.9 Kinetics analysis of asphaltene fraction 1 dissolution by heptane-based fluid containing different concentrations of DBSA amphiphile.	45
4.10 Kinetics analysis of asphaltene fraction 3 dissolution by heptane-based fluid containing different concentrations of DBSA amphiphile.	45
4.11 The specific dissolution rate constant, k_s as a function of DBSA concentration in solutions.	46
4.12 The reaction rate constant, k_r as a function of DBSA concentration in solutions.	47
4.13 FTIR spectra band showing amphiphile-asphaltene interaction of two asphaltene fraction 1 and fraction 3.	50

LIST OF NOTATIONS

δ	= Hildebrand solubility parameter
χ	= Parameter of Flory-Huggins equation representing the difference of the intermolecular interaction
V^m	= the molar volume of the solvent, m^3/mole
R	= the gas constant, $\text{kJ}/\text{mole}\cdot\text{K}$
T	= temperature, K
S_{bk}	= amphiphiles in the bulk fluid
S_{sf}	= amphiphiles at the asphaltene surfaces
A	= the functional sites on the asphaltene surface
AS_{sf}	= amphiphile –asphaltene intermediate compound
$(AS)^*_{sf}$	= amphiphile –asphaltene associated complex on the asphaltene surface
$(AS)_{bk}$	= asphaltene – amphiphile associated complex in the bulk fluid
M	= mass of asphaltene remaining undissolved
M_o	= mass of asphaltene precipitates initially placed
k_r	= the reaction rate constant of asphaltene dissolution, $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{min}$
k_s	= the apparent specific rate of asphaltene dissolution, min^{-1}