DETERMINATION AND PREDICTION OF THE ASPHALTENE INSTABILITY AT RESERVOIR CONDITIONS USING SOLUBILITY PARAMETER TECHNIQUE

Kriangkrai Kraiwattanawong

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.
2005

ISBN 974-9651-95-2

Thesis Title: Determination and Prediction of the Asphaltene Instability at Reservoir Conditions Using Solubility Parameter Technique

By: Kriangkrai Kraiwattanawong

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Asst. Prof. 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.

.... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

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

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

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

....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

....
(Asst. Prof. Sirirat Jitkanka)

ABSTRACT

4671008063: Petrochemical Technology Program
Kriangkrai Kraiwattanawong: Determination and Prediction of Asphaltene Instability at Reservoir Conditions Using Solubility Parameter Technique
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Prof. H. Scott Fogler, and Asst. Prof. Pomthong Malakul, 57 pp.
ISBN 974-9651-95-2
Keywords: Asphaltenes/ Instability/ Prediction/ Reservoir Condition/ Solubility Parameter

Asphaltenes precipitation and deposition caused by changes in composition, pressure, and temperature in the reservoir or any part of the production system are an undesirable situation that can cause economical losses in petroleum industry. Numerous studies have been conducted to predict the asphaltene instability at the reservoir conditions and the pressure depletion effect on the live oil. The existing models which have been developed for predicting asphaltene precipitation onset at reservoir conditions or any process conditions from the experimental data at ambient or near ambient conditions are based on the empirical extrapolations without accounting for thermodynamic theory. This theoretical approach based on the Gibbs free energy of mixing theory and the solubility parameter concept allows the onset solubility parameter to be predicted under any conditions from a few set of experiments. The experimental data at ambient and near ambient conditions were combined with standard PVT and compositional data from a simulator to predict the asphaltene instability at the reservoir conditions and the pressure depletion effect on the live oil.

บทคัดย่อ

เกรียงไกร ไกรวัฒนวงศ์: การหาและการทำนายความไม่เสถียรของแอสฟัลทีนที่สภาวะของแหล่งน้ำมันโดยใช้วิธีโซลูบิลิตี้พารามิเตอร์ (Determination and Prediction of Asphaltene Instability at Reservoir Conditions Using Solubility Parameter Technique) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช ศ. ดร. เอช สก๊อต ฟอกเลอร์ และ ผศ.ดร.ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 57 หน้า ISBN 974-9651-95-2

การตกตะกอนและการสะสมของแอสฟัลทีนอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของส่วนประกอบ ความดัน และอุณหภูมิในแหล่งน้ำมันหรือส่วนใดๆของระบบการผลิตเป็นเหตุการณ์ที่ไม่พึงประสงค์ซึ่งสามารถสร้างความเสียหายให้กับอุตสาหกรรมปิโตรเลียม มีการศึกษามากมายเพื่อที่จะทำนายความไม่เสถียรของแอสฟัลทีนที่สภาวะของแหล่งน้ำมันและผลกระทบของการสูญเสียความดันของน้ำมัน แบบจำลองที่มีอยู่ที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อการทำนายจุดตกตะกอนของแอสฟัลทีนที่สภาวะของแหล่งน้ำมันหรือสภาวะใดๆจากข้อมูลการทดลองที่สภาวะปกติหรือสภาวะใกล้เคียงนั้นมีพื้นฐานจากการประเมินค่านอกขอบเขตโดยการสังเกตโดยที่ไม่คำนึงถึงทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิก แบบจำลองทางทฤษฎีได้ถูกพัฒนาขึ้นบนพื้นฐานของทฤษฎีพลังงานอิสระของการผสมของกิบบ์และโซลูบิลิตี้พารามิเตอร์ ซึ่งทำให้สามารถทำนายโซลูบิลิตี้พารามิเตอร์ที่จุดตกตะกอนที่สภาวะใดๆจากการทดลองเพียงไม่กี่ชุด ข้อมูลการทดลองที่สภาวะปกติหรือสภาวะใกล้เคียงถูกใช้ร่วมกับข้อมูลพื้นฐานทางความดัน ปริมาตร อุณหภูมิ และข้อมูลส่วนประกอบจากโปรแกรมจำลอง เพื่อทำนายความไม่เสถียรของแอสฟัลทีนที่สภาวะของแหล่งน้ำมันและผลกระทบของการสูญเสียความดันของน้ำมัน

ACKNOWLEDGMENTS

First of all, I would like to express my special thanks to my advisor, Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for giving me the best opportunity to conduct my research at the University of Michigan and providing me useful recommendations, creative comments, and valuable guidance for the entire work.

I would like to thank ConocoPhillips for giving me an opportunity to conduct my experimental work at Bartlesville Technology Center, Oklahoma and travel expenses.

The expert guidance and useful recommendation provided by Dr. Probjot Singh (ConocoPhillips) in developing the mathematical modeling of the solubility parameter is gratefully acknowledged.

I would like to thank Dr. Samir G. Gharfeh (ConocoPhillips) for providing me experimental skills, comments and crude oil data.

I also would like to thank Dr. William H. Thomason (ConocoPhillips) for daily thoughtful discussion and useful comments.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Furthermore, thanks also offered to all of the graduate students in Prof. Fogler's Group; Nihut Gurmen, Piyarat Wattana, Veerapat Tantayakom, Kris Paso, Ryan Hartman, Hyun Su Lee, Michael Senra, Liu Yong Zhong, Prashant Singh, for their useful comments, friendship, and kindness.

I also would like to thank all the Thai students for their sincere friendship and kind assistance while I stayed in Ann Arbor.

I would like to take this opportunity to thank all of my friends for their help, friendship, and encouragement.

Lastly, but not the least, I would like to express my special thanks to my lovely family for their love, support, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE		PAGE

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

LIST OF SYMBOLS

a	Absorptivity
A	Absorbance
B	Volume ratio of the live oil and stock tank oil at live condition
b	Path length
c	Concentration
F_{RI}	Refractive index function
n	Refractive index
R	Ideal gas constant (8.314 J/mol/K)
T	Temperature (K)
v	Molar volume (cm^3/mol)
v^L	Molar volume of the liquid (cm^3/mol)
v_p	Molar volume of precipitant (cm^3/mol)
v_m	Molar volume of the mixture (cm^3/mol)
v_a	Molar volume of asphaltene (cm^3/mol)
V_o	Volume of crude oil (ml)
V_s	Volume of solvent (ml)
V_p	Volume of precipitant (ml)
x_i	Mole fraction of i^{th} component
δ	Solubility parameter $(MPa)^{½}$
δ_a	Solubility parameter of asphaltene $(MPa)^{½}$
δ_{DG}	Dissolved gas solubility parameter $(MPa)^{½}$
δ_i	Solubility parameter of i^{th} component $(MPa)^{½}$
δ_{LO}	Live oil solubility parameter $(MPa)^{½}$
$\delta_{mixture}$	Solubility parameter of a mixture $(MPa)^{½}$
δ_o	Solubility parameter of crude oil $(MPa)^{½}$
δ_{oil}	Crude oil solubility parameter $(MPa)^{½}$

δ_{onset} Onset solubility parameter (MPa)^{½}

δ_p Solubility parameter of precipitant (MPa)^{½}

δ_s Solubility parameter of solvent (MPa)^{½}

δ_{STO} Stock tank oil solubility parameter (MPa)^{½}

δ^M Molar solubility parameter ((MPa)^{½}ml./mol)

δ^M_{DG} Molar solubility parameter of dissolved gas ((MPa)^{½}ml./mol)

δ^M_i Molar solubility parameter of ith component ((MPa)^{½}ml./mol)

$\delta^M_{mixture}$ Molar solubility parameter of a normal alkanes mixture ((MPa)^{½}ml./mol)

ΔG Gibb's free energy of mixing (J/mol)

ΔH Enthalpy of mixing (J/mol)

ΔH^{vap} Heat of vaporization of the liquid (J/mol)

ΔS Entropy of mixing (J/K/mol)

ΔU^{vap} Energy of vaporization to the gas at zero pressure (J/mol)

ϕ Volume fraction

ϕ_a Volume fraction of asphaltene

ϕ_{DG} Volume fraction of dissolved gas

ϕ_i Volume fraction of ith component

ϕ_m Volume fraction of the mixture

ϕ_o Crude oil volume fraction

ϕ_p Precipitant volume fraction

ϕ_s Solvent volume fraction

ϕ_{STO} Volume fraction of stock tank oil