TIME BASED FRACTIONATION OF ASPHALTENES

Phitsanu Teeraphapkul

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:	Time Based Fractionation of Asphaltenes
By:	Phitsanu Teeraphapkul
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
Phitsanu Teeraphapkul: Time Based Fractionation of Asphaltenes
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Asst. Prof. Pomthong Malakul 46 pp.
Keywords: Asphaltenes/ Fractionation/ Detection time/ Solubility parameter/ Nanoaggregates

The precipitation of asphaltenes has been established as a time-dependent process. Asphaltenes precipitated first are expected to be the most unstable asphaltenes and cause severe problems in oil productions. It has also been observed that the aggregation rate of asphaltenes is controlled by asphaltene concentration. In this study, we utilized time and solubility based fractionation to investigate the polydispersity of asphaltenes and differences in the aggregation tendency for asphaltenes precipitated at different asphaltene concentrations. Asphaltenes extracted from two different crude oils (A1 and K1) were separately mixed with toluene to generate model mixtures with two different asphaltene concentrations (3 wt% and 8 wt% asphaltenes in toluene). The solutions were fractionated by adding heptane as a precipitant at fixed concentrations. Destabilized asphaltenes were then collected at different times until equilibrium was reached. Microscopy and small-angle X-ray scattering (SAXS) results showed that the aggregation rate of fractionated asphaltenes strongly depends on time and asphaltene concentration. The fraction that precipitated earlier is more unstable and form larger nanoaggregates than the fraction precipitated later. Moreover, the results of asphaltene concentration suggest that asphaltenes precipitated from a higher asphaltene-content solution have more variation in properties, which influences their aggregation behaviour, compared to solutions with a lower asphaltene-content.

บทคัดย่อ

พิษณุ ธีรภาพกุล : การตกตะกอนของแอสฟัลทีนตามเวลา (Time Based Fractionation of Asphaltenes) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร. เอช สค๊อต ฟอกเลอร์ และผู้ช่วยศาตราจารย์ ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 46 หน้า

การตกตะกอนของแอสฟัลทีนนั้นเป็นกระบวนการที่ขึ้นกับเวลา โดยเชื่อว่าแอสฟัลทีนที่ตกตะกอนก่อนเป็นแอสฟัสทีนที่มีความเสถียรน้อยที่สุดซึ่งก่อให้เกิดปัญหาในกระบวนการผลิตน้ำมัน ความเข้มข้นของแอสฟัลทีนถูกศึกษาว่าเป็นหนึ่งในตัวแปรที่ควบคุมอัตราการตกตะกอนของแอสฟัลทีน งานวิจัยนี้ใช้การแยกตามเวลาและตัวแปรของการละลายของแอสฟัลทีนในการศึกษาพอลิดิสเพิร์สซิตี (polydispersity) ของแอสฟัสทีนและความแตกต่างของแนวโน้มในการตกตะกอนของแอสฟัลทีนที่ความเข้มข้นของแอสฟัลทีนต่างๆกัน แอสฟัลทีนที่สกัดได้จากน้ำมันดิบสองชนิดคือ A1 และ K1 ถูกแยกผสมด้วยโทลีอีน เพื่อเตรียมน้ำมันตัวอย่างที่ความเข้มข้นของแอสฟัลทีนต่างกันคือ 3 เปอร์เซ็นต์ และ 8 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของแอสฟัลทีนในโทลูอีน แอสฟัลทีนในสารละลายถูกทำให้ตกตะกอนโดยการเติมตัวตกตะกอน (เฮปเทน) ตามความเข้มข้นที่กำหนด แอสฟัลทีนที่ไม่เสถียรได้ถูกเก็บตัวอย่างที่เวลาต่างๆกันจนกระทั่งถึงจุดสมดุล ผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์และ SAXS แสดงให้เห็นว่าอัตราของการตกตะกอนของแอสฟัลทีนที่ถูกแยกขึ้นอยู่กับเวลาและความเข้มข้นของแอสฟัลทีน ส่วนที่ตกตะกอนก่อนมีความเสถียรน้อยกว่าและสร้างกลุ่มก้อนนาโนที่ใหญ่กว่าแอสฟัลทีนส่วนที่ตกทีหลัง นอกจากนี้ผลจากความเข้มข้นของแอสฟัลทีนชี้ให้เห็นว่าแอสฟัลทีนที่ตกตะกอนจากสารละลายที่มีความเข้มข้นของแอสฟัลทีนสูงกว่ามีความหลากหลายของคุณสมบัติมากกว่าซึ่งมีผลกระทบของพฤติกรรมของการตกตะกอนมากกว่าสารละลายแอสฟัลทีนที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Prof. H. Scott Fogler for providing me a great opportunity to do the research in his research group at University of Michigan. I would also like to thank my co-advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul for giving advices on the thesis and helpful suggestions regarding the life in United States. In addition, I am very greatful to have Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Veerapat Tantayakom as my thesis committees.

I am very thankful to all current and previous members of Fogler research group, especially Dr. Nasim Haji Akbari Balou, Dr. Michael Hoepfner, Dr. Mark Jemmett, Claudio Vilas Boas Favero, Nina Gasbarro, Zheng Sheng, Anucha (Boo) Leelaratsameephanit, Gustav Sandborgh, and Fan Zhang for helpful suggestions, valuable discussion and creating a friendly environment. I would like to thank the sponsors of the University of Michigan Industrial Affiliates Program for financial support. The program members include: Chevron, Conocophilips, MSi Kenny, Nalco, BP, Shell, Statoil, Halliburton, and Total. I am also greatful for the full scholarship for my Master's degree provided by the Petroleum and Petrochemical College and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials. I would also like to acknowledge the excellent staff from the Chemical Engineering Department of the University of Michigan, namely; Laura Bracken, Shelly Fellers, Kelly Raickovich, Susan Hamlin and Michael Lazaz.

Additionally, I would like to thank my friends at North Campus Coop and members from Thai Student Associate at University of Michigan for making my time in Michigan a wonderful experience.

I would like to thank Pongkhun Siriprasurtsilp for his help, moral support and great time together in Ann Arbor. Also, I would like to express my thanks to Thanawat (Tum), Thammaporn (Pearl) and Wattana (Zack) for helping and suggesting me for the laboratory work. I would like to extend my thanks to Kamol (Mail), Pantid (Glur), and Kasidit (Tua) for their help in performing and collecting some experimental data and paper works.

Finally, I am very thankful to my family for their support and encouragement. Without them, this project would not have been accomplished.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES