PREDICTION OF ASPHALTENE MOLECULAR WEIGHT FROM ASPHALTENE SOLUBILITY IN TOLUENE/HEPTANE SYSTEM

Ms. Treenut Saithong

A Thesis Submitted in Partial Fullfilment 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
2003

ISBN 974-17-2312-1

Thesis Title:	Prediction of Asphaltene Molecular Weight from Asphaltene Solubility in Toluene/Heptane System
By:	Ms. Treenut Saithong
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Prof. H. Scott Fogler
	Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of requirements for the Degree of Master of Science.

K. Bunyakiat
..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

H. Scott Fogler
.....

(Prof. H. Scott Fogler)

Sumaeth Chavadej
.....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Dr. Sirirat Jitkarnka)

ABSTRACT

4471036063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Treenut Saithong: Prediction of Asphaltene Molecular Weight from Asphaltene Solubility in Toluene/Heptane System
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 58 pp. ISBN 974-17-2312-1
Keywords : Asphaltenes/ Solubility/ Solubility parameters/ Molecular weight

Asphaltenes are defined as n-alkane insoluble and are the heaviest portion in crude oil. Asphaltene precipitation from crude oil during production, transportation, and the processing processes can cause serious problems in the petroleum industry. Because of the lack of information about asphaltenes, the complicated asphaltene reactions such as asphaltene dissolution and precipitation are poor. Molecular weight is one of the most important properties because it can be related to the other thermodynamic properties. Moreover, it can be used as the property for constructing the structure of asphaltene. In this study, the solubilities of Cold Lake reservoir asphaltene in binary solvents of toluene-heptane were used to predict asphaltene molecular weights. The solubilities obtained from both non-agitated and agitated systems were virtually the same after the equilibrium was reached. Single and three component solubility parameter models were developed from Scatchard-Hildebrand and Hansen solubility theory in order to predict the molecular weights. The results showed that the molecular weight of Cold Lake asphaltene were in the range of 850 to 1020 Daltons for the single component and 978-2009 for the three-component model. Furthermore, the different polarity fractions of Cold Lake asphaltene were examined. The higher polar fractions had higher molecular weight. Possible asphaltene structures could be predicted from these predicted molecular weights and elemental analysis data.

บทคัดย่อ

ตรีนุช สายทอง: การศึกษาการละลายและมวลโมเลกุลของอัสฟาทีน (Asphaltene Solubility and Molecular Weight) อ. ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ เอช สก๊อต ฟอกเลอร์, รองศาสตราจารย์ สุเมธ ชวเดจ 60 หน้า ISBN 974-17-2312-1

อัสฟาทีนเป็นองค์ประกอบน้ำมันดิบหนึ่งที่ถูกแบ่งแยกโดยใช้คุณสมบัติการละลาย อัสฟาทีนสามารถสกัดออกจากน้ำมันดิบโดยใช้สารประกอบจำพวกแอลเคน ปัญหาที่เกิดจากอัสฟาทีนตกตะกอนและอุดตันในบ่อน้ำมันเป็นปัญหาที่สำคัญที่จะต้องได้รับการแก้ไข แต่เนื่องจากการขาดข้อมูล ความรู้ ความเข้าใจในคุณสมบัติพื้นฐานของอัสฟาทีนเป็นผลให้ไม่สามารถเข้าใจและอธิบายปรากฏการณ์ที่ซับซ้อน เช่น การละลายของอัสฟาทีนได้ งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานของอัสฟาทีน คือ มวลโมเลกุล โดยใช้ข้อมูลจากการละลายของอัสฟาทีนในตัวทำละลายผสมของเฮบเทนและโทลูอีน และแบบจำลองที่ใช้ในการคำนวณค่ามวลโมเลกุลของอัสฟาทีนมี 2 ชุด คือ แบบจำลองแบบหนึ่งพารามิเตอร์ และแบบจำลองแบบสามพารามิเตอร์ ซึ่งถูกพัฒนามาจากทฤษฎีของฮิลดิบราน และแฮนเซน ตามลำดับ จากผลการศึกษาแสดงว่า ค่ามวลโมเลกุลของอัสฟาทีนอยู่ในช่วง 850-1020 เมื่อใช้แบบจำลองแบบหนึ่งพารามิเตอร์ และ 978-2009 สำหรับแบบจำลองแบบสามพารามิเตอร์ นอกจากนี้ค่ามวลโมเลกุลของอัสฟาทีนที่มีความเป็นขั้วสูงจะมีค่าสูงกว่าค่ามวลโมเลกุลของอัสฟาทีนที่มีความเป็นขั้วต่ำ ซึ่งค่ามวลโมเลกุลของอัสฟาทีนที่ได้นี้อาจเป็นประโยชน์ในการหาโครงสร้างที่เป็นไปได้ของอัสฟาทีนเมื่อนำมาประกอบกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของอัสฟาทีน

ACKNOWLEDGEMENTS

First, I would like to thank my advisors, Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej for giving me the best opportunity to conduct my research in the University of Michigan and providing valuable guidance for the entire work. Especially, Prof. H. Scott Fogler who provides me many valuable experiences in conducting my research work and sent me to attend to International Conference in Mexico.

I wish to express my special thanks to Ms. Piyarat Wattana for her sincere and taking care of me when I was in the University of Michigan. I also give my special thanks to Mr. Veerapat Tantayakom, Ms Jenny-Ann Östlund, Mr. Nguyen Anh Duc, Dr. Nihat Gurman, and Dr. Per Redelius for the useful recommendations.

I would like to acknowledge the University of Michigan's industrial affiliates program for the research funding.

My gratitude is also offered to the Petroleum and Petrochemical College for providing me the great chance to work on the real research.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to take this opportunity to thank all of my friends in US for their sincere friendship, cheerfulness, and taking care of me.

Finally, I would like to extend my thanks to my lovely family, my friends in Thailand and my teachers at King Mongkut's University of Technology Thonburi for their encouragement and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURES **PAGE**

LIST OF SYMBOLS

A	Heat of vaporization per unit mass (kJ/g) or Slope of a plot of the heat of vaporization as a function of the molecular weight of aromatic hydrocarbons series
b	A weighting factor, with a recommend value of 0.25
$C_{A,s}$	Solubility of asphaltenes in solvent mixture (g/dm^3)
K	Equilibrium ratio ($K = X_S / X_L$)
E_{coh}	Cohesion energy
$F_{d,i}$	Molar attraction constant (J$^{0.5}$*cm^3/mol)
MW	Molecular weight of asphaltenes (g/mol)
R	Gas constant (J/mol.K)
T	Temperature (K)
ΔU^{vap}	The internal energy of vaporization (kJ/mol)
v^l	Liquid phase molar volume of asphaltenes (m^3/mol)
v_m	Liquid phase molar volume of solvent mixture (m^3/mol)
V_m	The liquid phase molar volume (m^3/mol)
X_L	Liquid mole fraction of asphaltenes
X_S	Solid mole fraction of asphaltenes
δ	The solubility parameter (MPa$^{0.5}$)
δ_l	Solubility parameter of asphaltenes (MPa$^{0.5}$)
δ_m	Solubility parameter of solvent mixture (MPa$^{0.5}$)
δ_t	The total solubility parameter or Hildebrand solubility parameter (MPa$^{0.5}$)
δ_d	The dispersion solubility parameter (MPa$^{0.5}$)
δ_p	The polar solubility parameter (MPa$^{0.5}$)
δ_h	The hydrogen bonding solubility parameter (MPa$^{0.5}$)
ρ	The density of asphaltenes (kg/m^3)

w	Weight fraction of asphaltene in toluene solution
ϕ_T	Volume fraction of precipitant ($V_T /(V_S + V_T)$)
ϕ_S	Volume fraction of solvent ($V_S /(V_S + V_T)$)
V_T	Precipitant volume at the onset point of asphaltene precipitation
V_S	Solvent volume at the onset point of asphaltene precipitation