

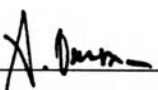
**KINETIC STUDY OF ASPHALTENE DISSOLUTION BY
AMPHIPHILE/ALKANE SOLUTIONS**

Ms. Pornruedee Permsukarome

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
1996
ISBN974-633-783-1

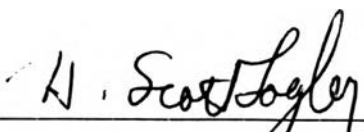
Thesis Title : Kinetic Study of Asphaltene Dissolution
in Amphiphile/Alkane Solutions
By : Ms. Pornruedee Permsukarome
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Prof. H. Scott. Fogler,
Dr. Pornpote Piumsomboon

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science.




(Prof. Somchai Osuwan) Director of the College


Thesis Committee :



(Prof. H. Scott Fogler)



(Dr. Pornpote Piumsomboon)



(Dr. Sumaeth Chavadej)

ABSTRACT

- # # 941011 : Major : Petrochemical Technology

- Key Words : Asphaltenes/ Kinetic/ Dissolution/ Amphiphile

Pornruedee Permsukarome : Kinetic Study of Asphaltene Dissolution

by Amphiphile/Alkane Solutions : Thesis Advisors : Prof. Dr. H.

Scott. Fogler, Ph. D. and Dr. Pornpote Piumsomboon, Ph. D., 56 pp.

ISBN 974-633-783-1

The major factors affecting the kinetics of asphaltene dissolution by fluids composed of amphiphiles and alkanes were investigated. The results show that asphaltenes could be stabilized and dissolved effectively by both dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) and nonyl phenol (NP) in alkane media. The use of lighter alkanes and the increase in concentration of amphiphiles, the flow rate and temperature of micellar fluid result in the faster rate of dissolution. These results were described from the kinetic point of view. The temperature dependence of reaction rate constant was found in the form of Arrhenius equation with activation energy of 8.80, 9.19, and 15.91 kcal/mol for dissolution of asphaltene by 5wt% DBSA in dodecane, 20wt% NP in heptane media and in dodecane media respectively. The relationship between reaction rate constant and amphiphile concentration was expressed in Langmuir form. The results from the study of stability of asphaltene fractions supported the fact that asphaltenes were composed of a wide distribution of molecular weights and polarities.

บทคัดย่อ

พรฤดี เพิ่มสุขารมย์ : การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการละลายแอสฟัลทีนโดยใช้สารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายอัลเคน (Kinetics Study of Asphaltene Dissolution by Amphiphile/Alkane Solutions) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เฮซ สก็อตซ์ ฟอกเลอร์ (Prof. Dr. H. Scott Fogler) และ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบุรณ์ (Dr. Pornpote Piumsomboon), 56 หน้า, ISBN 974-633-783-1

การวิจัยครั้งนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อที่จะศึกษาจลนพลศาสตร์และผลกระทบของตัวแปรต่างๆที่มีต่อกลไกการละลายแอสฟัลทีน(Asphaltenes)โดยใช้สารละลายของสารลดแรงตึงผิว (Amphiphile) ในตัวทำละลายอัลเคน (Alkane) ตัวแปรเหล่านั้น ได้แก่ อัตราการไหลของสารละลาย, อุณหภูมิของสารละลาย, ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิว, ชนิดของสารลดแรงตึงผิว และชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ จากผลการทดลองพบว่า แอสฟัลทีนสามารถละลายได้ดีทั้งในสารละลาย Dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) หรือ สารละลาย Nonylphenol (NP) การเลือกใช้อัลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยเป็นตัวทำละลายจะช่วยทำให้อัตราการละลายของแอสฟัลทีนเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายพบว่า อัตราการละลายของแอสฟัลทีนเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายจะส่งผลให้อัตราการละลายของแอสฟัลทีนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าคงตัวในการเกิดปฏิกิริยา เป็นแบบสมการ Arrhenius โดยค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการละลายของแอสฟัลทีน โดยใช้สารละลาย DBSA เข้มข้น 5% โดยน้ำหนักในตัวทำละลายโดเดคเคน (Dodecane) มีค่าประมาณ 8.80 กิโลแคลอรีต่อโมล ในขณะที่การละลายของแอสฟัลทีน โดยใช้สารละลาย NP เข้มข้น 20% โดยน้ำหนักในตัวทำละลายเฮปเทน (Heptane) และโดเดคเคนมีค่าพลังงานกระตุ้นประมาณ 9.19 และ 15.91 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ ส่วนผลกระทบของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวใน สารละลายต่ออัตราการละลายของแอสฟัลทีน พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวจะส่งผลให้อัตราการละลายของแอสฟัลทีนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวจนถึงค่าหนึ่ง อัตราการละลายของแอสฟัลทีนจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สำหรับการศึกษาการละลายของแอสฟัลทีนที่ได้จากการตกตะกอน โดยใช้สารละลาย Methylene chloride และ n-pentane ในสัดส่วนต่างๆกัน พบว่าแอสฟัลทีนแต่ละส่วนมีความสามารถในการละลายแตกต่างกัน ทั้งนี้ ผลการทดลองสอดคล้องกับความเป็นจริงที่ว่า โครงสร้างของแอสฟัลทีน ประกอบด้วย อนุภาคที่มีน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) และความมีขั้ว (polarity) แตกต่างกัน

Acknowledgements

Out of a sense of gratefulness, the author would like to express her deepest gratitude to Prof. H. Scott. Fogler who stimulated her interest in asphaltene field, one of the most attractive fields in petroleum industry, and who took much care in guiding and assisting her enthusiastically from the beginning to the end of this work. The help provided and the valuable discussion with Dr. Pornpote Piumsomboon are gratefully acknowledged.

The author also owes an equal gratitude to staffs and the graduate students under Prof. H. Scott. Fogler's advisorship 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. Henry Browning, Dr. Eric Robertson, Dr. Karsten Thompson, Christopher Fred, Venkatchalaram, and Dong Kim. It is impossible for the author to express her thanks to all the people who made important contributions. Though they have gone unmentioned, they are all appreciated.

The author would like to thank the faculty, staff and all her friends at the Petroleum and Petrochemical College for their encouragement.

The author also acknowledges the Petroleum Authority of Thailand (PPT), The National Research Council of Thailand and USAID for providing her the continuing financial support of her thesis work through the University Development Linkages Project.

Lastly, but not the least, the author is deeply indebted to her father, mother and brother who deserve recognition for their moral support and thoughtfulness.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	ii
Acknowledgments	iv
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND	4
2.1 Asphaltenes	4
2.1.1 Asphaltene Structures	4
2.1.2 Asphaltene Flocculation and Deposition	6
2.2 Analysis of Rate Data	8
2.2.1 Integral Method	8
2.2.2 Arrhenius Equatiion	9
III EXPERIMENTAL SECTION	13
3.1 Kinetic Study of Asphaltene Dissolution by Amphiphile/Alkane Solutions	13
3.1.1 Materials	13
3.2.2 Experimental Method	14
3.2 Study of Stability of Different Asphaltene Fractions in Selected Amphiphile/Alkane Solutions	16
3.2.1 Materials	16
3.2.2 Experimental Method	17

CHAPTER	PAGE	
IV	RESULTS	21
4.1	Kinetic Study of Asphaltene Dissolution by Amphiphile/Alkane Solutions	21
4.1.1	Effect of Amphiphile Concentration	21
4.1.2	Effect of Amphiphiles	23
4.1.3	Effect of Alkane Solvent	24
4.1.4	Effect of Temperature	24
4.1.5	Effect of Flow Rate of Micellar Fluid	25
4.2	Study of Stability of Different Asphaltene Fractions in Selected Amphiphile/Alkane Solutions	26
V	DISCUSSION	34
5.1	Kinetic Study of Asphaltene Dissolution by Amphiphile/Alkane Solutions	34
5.2	Study of Stability of Different Asphaltene Fractions in Selected Amphiphile/Alkane Solutions	41
VI	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	53
	REFERENCES	55

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 List of alkylbenzene-derived amphiphiles used in this study	18
3.2 List of alkane solvents used in this study	18
3.3 List of the experimental conditions conducted in this study	19

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Fractionation and classification scheme of asphalt fractions.	11
2.2	Structure of asphaltenes.	11
2.3	Asphaltene Deposition Envelope (ADE).	12
3.1	A schematic illustration of the experimental setup for the kinetics study of asphaltene dissolution.	20
3.2	A detailed schematic drawing the differential reactor.	20
4.1	The profile of asphaltene dissolution by heptane-based fluids containing different concentration of NP amphiphile.	27
4.2	The profile of asphaltene dissolution by dodecane-based fluids containing different concentration of NP amphiphile.	27
4.3	The profile of asphaltene dissolution by heptane-based fluids containing different concentration of DBSA amphiphile.	28
4.4	The profile of asphaltene dissolution by dodecane-based fluids containing different concentration of DBSA amphiphile.	28
4.5	The profile of asphaltene dissolution by 5wt% DBSA amphiphile in different alkane media.	29
4.6	The profile of asphaltene dissolution by 20wt% NP amphiphile in different alkane media.	29
4.7	The profile of asphaltene dissolution at different temperature by dodecane-based fluids containing 20wt% NP amphiphile.	30

FIGURE		PAGE
4.8	The profile of asphaltene dissolution at different temperature by dodecane-based fluids containing 5wt% DBSA amphiphile.	30
4.9	The profile of asphaltene dissolution at different temperature by heptane-based fluids containing 20wt% NP amphiphile.	31
4.10	The profile of asphaltene dissolution at different temperature by heptane-based fluids containing 5wt% DBSA amphiphile.	31
4.11	The profile of asphaltene dissolution by heptane-based fluids containing 20wt% NP amphiphile at different flow rate.	32
4.12	Stability of asphaltene fraction in fluids containing 20wt% NP amphiphile.	33
4.12	Stability of asphaltene fraction in fluids containing 5wt% DBSA amphiphile.	33
5.1	Analysis plot of Figure 4.1 according to equation (5.1).	44
5.2	Analysis plot of Figure 4.2 according to equation (5.1).	44
5.3	Analysis plot of Figure 4.3 according to equation (5.1).	45
5.4	Analysis plot of Figure 4.4 according to equation (5.1).	45
5.5	Analysis plot of Figure 4.5 according to equation (5.1).	46
5.6	Analysis plot of Figure 4.6 according to equation (5.1).	46
5.7	Analysis plot of Figure 4.7 according to equation (5.1).	47
5.8	Analysis plot of Figure 4.8 according to equation (5.1).	47
5.9	Analysis plot of Figure 4.9 according to equation (5.1).	48
5.10	Analysis plot of Figure 4.10 according to equation (5.1).	48

FIGURE		PAGE
5.11	Arrhenius plot for asphaltene dissolution by dodecane-based fluids containing DBSA amphiphile.	49
5.12	Arrhenius plot for asphaltene dissolution by heptane-based fluids containing NP amphiphile.	49
5.13	Arrhenius plot for asphaltene dissolution by dodecane-based fluids containing NP amphiphile.	50
5.14	Reaction rate constant for asphaltene dissolution as function of DBSA concentration.	51
5.14	Reaction rate constant for asphaltene dissolution as function of NP concentration.	51
5.15	Replotted curve of figure 5.13 according to equation (5.4).	52
5.16	Replotted curve of figure 5.14 according to equation (5.4).	52