

**INFLUENCE OF SOLUBLE ASPHALTENES AND OXYGEN ON
ASPHALTENE AGGREGATION KINETICS AND EQUILIBRIUM
SOLUBILITY**

Kamol Kitpakapanit

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,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2015

I28369063

Thesis Title: Influence of Soluble Asphaltenes and Oxygen on Asphaltene Aggregation Kinetics and Equilibrium Solubility
By: Kamol Kitpakapanit
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler
Asst. Prof. Pomthong Malakul

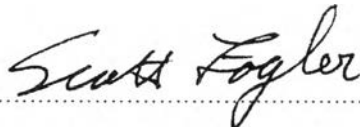
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.



College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:



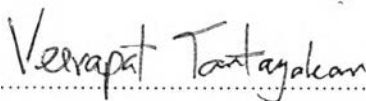
(Prof. H. Scott Fogler)



(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



(Prof. Sumaeth Chavadej)



(Dr. Veerapat Tantayakom)

ABSTRACT

5671008063: Petrochemical Technology Program

Kamol Kitpakapanit: Influence of Soluble Asphaltenes and Oxygen on Asphaltene Aggregation Kinetics and Equilibrium Solubility

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler, and Asst. Prof. Pomthong

Malakul 41 pp.

Keywords: Asphaltene/ Aggregation/ Soluble/ Oxygen

Asphaltenes are one of the most industrial problematic and least understood crude oil compounds. They have a high propensity to aggregate and deposit on surfaces which eventually clog pipelines and hinder the production capability. In this research, the influence of soluble asphaltenes and dissolved oxygen on asphaltene aggregation was investigated. To observe the influence of soluble asphaltenes, asphaltenes were fractionated into soluble and insoluble fractions, remixed at different proportions and dispersed in toluene. The model oil was investigated by Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) technique and then destabilized by heptane to study the aggregation kinetics using microscopy technique and the equilibrium solubility using centrifugation technique. To observe the influence of dissolved oxygen, asphaltenic crude oils were mixed with degassed heptane under nitrogen and air atmosphere. The equilibrium solubility was investigated using centrifugation technique and the aggregation kinetics was investigated using microscopy technique. For the soluble asphaltenes, the results suggest that they are molecular dispersed in the medium, increase the hospitality of the medium for insoluble asphaltenes and delay the aggregation. For the dissolved oxygen, there is no significant effect of them observed on both aggregation kinetics and equilibrium solubility. These observations verify the aggregation model observed beforehand.

บทคัดย่อ

กมล กิจภคพาณิชย์ : อิทธิพลของแอสฟัลทีนชนิดละลายได้และออกซิเจนต่อจลนพลศาสตร์การรวมตัวและสมดุลการละลายของแอสฟัลทีน (Influence of Soluble Asphaltene and Oxygen on Asphaltene Aggregation Kinetics and Equilibrium Solubility) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร. เอช สก๊อตต์ ฟอกเลอร์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 41 หน้า

แอสฟัลทีนเป็นหนึ่งในส่วนประกอบของน้ำมันดิบที่ก่อให้เกิดปัญหาามากที่สุดและเป็น ที่เข้าใจกันน้อยที่สุด แอสฟัลทีนมีแนวโน้มสูงที่จะรวมตัวกัน เกาะติดและพอกพูนอยู่ตามพื้นผิว ของท่อ ซึ่งในที่สุดท่อจะอุดตัน และเป็นอุปสรรคต่อการผลิต งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของแอสฟัล- ทีนชนิดละลายได้และออกซิเจนที่ละลายในตัวกลางต่อการรวมตัวกันของแอสฟัลทีน สำหรับ การศึกษาผลของแอสฟัลทีนชนิดละลายได้ แอสฟัลทีนถูกแยกออกเป็นส่วนที่ละลายได้และละลาย ไม่ได้ จากนั้นทำการผสมทั้งสองส่วนอีกครั้งด้วยอัตราส่วนต่างๆ กันและละลายในโทลูอีน จากนั้นทำการวิเคราะห์สารละลายน้ำมันจำลองที่ได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ที่ขนาดมุมต่ำ (SAXS) และทำลายเสถียรภาพของน้ำมันด้วยนอร์มัลเฮปเทน เพื่อวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การ รวมตัวด้วยเทคนิคทางจุลทรรศน์และสมดุลการละลายด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง สำหรับ การศึกษาผลของออกซิเจนที่ละลายในตัวกลาง น้ำมันดิบที่ประกอบด้วยแอสฟัลทีนถูกผสมกับ นอร์มัลเฮปเทนที่ผ่านการขจัดแก๊สแล้ว ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนและอากาศ จากนั้นทำ การวิเคราะห์สมดุลการละลายด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยงและจลนพลศาสตร์การรวมตัวด้วย เทคนิคทางจุลทรรศน์ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนและอากาศ ผลการศึกษาแอสฟัลทีนชนิด ละลายได้ แสดงให้เห็นว่าแอสฟัลทีนชนิดละลายได้มีการกระจายตัวในระดับโมเลกุลในสาร ตัวกลาง เพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างสารตัวกลางและแอสฟัลทีนชนิดละลายไม่ได้ และทำให้การ รวมตัวเกิดได้ช้าลง ผลการศึกษาอิทธิพลของออกซิเจน ไม่พบอิทธิพลที่มีนัยสำคัญต่อทั้ง จลนพลศาสตร์การรวมตัวและสมดุลการละลายของแอสฟัลทีน งานวิจัยนี้ยืนยันความถูกต้องของ แบบจำลองการรวมตัวของแอสฟัลทีนที่ค้นพบก่อนหน้านี้

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Prof. H. Scott Fogler, for providing me a great and memorable opportunity to do research at the University of Michigan. I also would like to thank my co-advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul for introducing me to this program and giving me helpful advices. Furthermore, I would like to thank Prof. Sumaeth Chavadej and Dr. Veerapat Tantayakom for invaluable constructive criticism.

Secondly, I would like to express my warm thanks to my mentor and co-worker, Cláudio Vilas Bôas Fávero, for carrying me toward the goal. Without his supervision and assistance, this work would not have been possible. I also would like to thank the research group members, Sheng Zheng, Fan Zhang, for their helpful suggestions and munificence.

I would like to thank Prof. Harvey Yarranton's research group from University of Calgary, Canada for their great collaboration.

I would like to thank the sponsors of the University of Michigan Industrial Affiliates Program for financial support. Program members include the following: Chevron, Shell, NALCO, Total, Wood Group Kenny, ConocoPhillips, Statoil, Multi-chem Halliburton and Phillips 66. I am also grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College. This research work was partially supported by The Ratchadapisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012). I also would like to acknowledge The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to acknowledge the University of Michigan staffs: Laura Bracken, Susan Hamlin, Shelly Fellers, Ying Qi, Harold Eberhart, Michael Africa, for technical support, departmental and visiting scholar business.

I would like to give special thanks to my seniors, Phitsanu Teeraphakul and Pongkhun Siriprasurtsilp, who brief me the basic skills for the research and give aspiring technical advices.

At the end, I would like to express appreciation to my family for their great support and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORITICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	16
3.1 Materials	16
3.1.1 Crude Oils and Bitumen	16
3.1.2 Chemicals and Gas	17
3.2 Equipment	17
3.2.1 Centrifuge	17
3.2.2 Microscope	18
3.2.3 Sonicator	18
3.2.4 Small-angle X-ray Scattering (SAXS)	18
3.2.5 Scale Calibration	18
3.2.6 Syringe Pump	18
3.2.7 Incubators	18
3.2.8 Inflatable Glove Chamber	19
3.2.9 Stirrer	19

CHAPTER	PAGE
3.3 Software	19
3.4 Methodology	19
3.4.1 Pretreatment of Crude Oils	19
3.4.2 Asphaltene Extraction	19
3.4.3 Model Oil Preparation	19
3.4.4 Solution Preparation	20
3.4.5 Microscopy Experiment	20
3.4.6 Asphaltene Fractionation	20
3.4.7 Centrifugation Experiment	21
3.4.8 Small-angle X-ray Scattering (SAXS) Experiment	21
3.4.9 Establishing Nitrogen Environment	21
3.4.10 Degassing of Crude Oils, Bitumen and n-Heptane	21
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 22
4.1 Effects of Soluble Asphaltenes on Aggregation Kinetics	22
4.2 Effects of Soluble Asphaltenes on Equilibrium Solubility	25
4.3 Molecular Nature of Soluble and Insoluble Asphaltenes Studied by SAXS	27
4.4 Effect of Oxygen from Air on Aggregation Kinetics and Equilibrium Solubility	30
 V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	 32
 REFERENCES	 33
 APPENDICES	 36
Appendix A Microscopy Analysis	36
Appendix B Viscosity and Diffusivity Calculation	38

CHAPTER

PAGE

CURRICULUM VITAE

41

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	SARA composition of GM; N2 crude oil and WC bitumen	16
3.2	Physical properties of crude oils and bitumen used	16
3.3	Physical properties and specifications of toluene and n-heptane used in this research	17

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic of SARA separation.	3
2.2	The Yen-Mullins model.	5
2.3	Micrographs show the growth of asphaltene particles after n-heptane addition.	6
2.4	The detection time of Alaskan crude oils (K-1 and N-2) at different heptane concentrations.	7
2.5	A unified model of asphaltenes precipitation for crude oils and model oils.	8
2.6	Plot of unified aggregation model for 1, 3, and 8 wt% Arab Medium (AM) asphaltenes in toluene with respect to the master curve.	9
2.7	Amount of asphaltenes precipitated as a function of time for N-2 crude oil at 60 vol% heptane.	10
2.8	Equilibrium solubility of asphaltenes in crude oil as a function of heptane concentrations for K-1 crude oil.	11
2.9	The scattering profile of different asphaltenes sample.	12
2.10	Yield of asphaltenes precipitation and dissolution for Athabasca bitumen and n-heptane solution at 23°C in air and nitrogen atmosphere.	15
4.1	Detection as a function of n-heptane concentration at different BR soluble/insoluble ratio for BR model oils.	22
4.2	Detection as a function of n-heptane concentration at different BR soluble/insoluble ratio.	23
4.3	Detection as a function of n-heptane concentration at different GM soluble/insoluble ratio.	23
4.4	Asphaltene solubility as a function of time for soluble, insoluble and 50:50 sol/insol asphaltenes.	25

FIGURE		PAGE
4.5	Schematic of insoluble and soluble asphaltenes in molecular level.	27
4.6	Scattering profile of 2wt% insoluble, 8wt% soluble and 10 wt% original asphaltenes.	28
4.7	Comparison between $I(q)$ of 10wt% original asphaltenes and summation of $I(q)$ of 8wt% soluble and 2 wt% insoluble asphaltene model mixture.	29
4.8	Detection time of asphaltenes in N2 crude oil under nitrogen and air environment.	30
4.9	Asphaltene yield of WC bitumen as a function of time at different environments.	31
A1	Images of mixture captured from microscope.	37
B1	Detection time of K1 asphaltenes at different concentration as a function of heptane concentration.	39
B2	Schematic of soluble and insoluble asphaltenes in mixture.	40