# INVESTIGATING PRECIPITATION KINETICS OF ASPHALTENES FROM CRUDE OIL

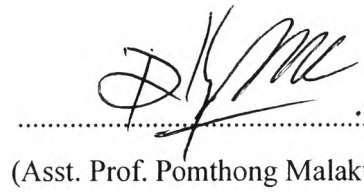
Pennapa Masirisuk

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
2012

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Investigating Precipitation Kinetics of Asphaltenes from Crude Oil |
| **By:** | Pennapa Masirisuk |
| **Program:** | Petrochemical Technology |
| **Thesis Advisors:** | Prof. H. Scott Fogler |
| | Asst. Prof. Pomthong Malakul |

---

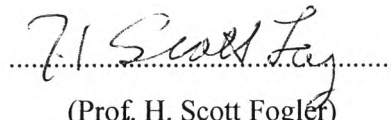
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean

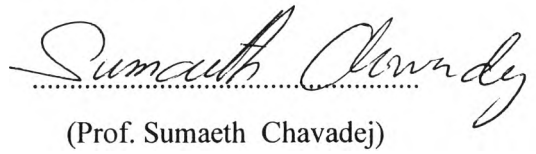
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

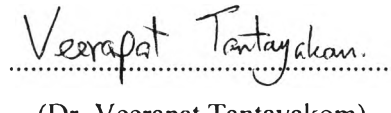


(Prof. H. Scott Fogler)

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



(Prof. Sumaeth Chavadej)



(Dr. Veerapat Tantayakom)

# ABSTRACT

5371016063: Petrochemical Technology Program
Pennapa Masirisuk: Investigating Precipitation Kinetics of Asphaltenes from Crude Oil
Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler and Asst. Prof. Pomthong Malakul, 70 pp.
Keywords: Asphaltenes/ Precipitation/ Kinetics

The precipitation of asphaltenes from crude oil can lead to serious problems in oil production and processing, such as plugged pipelines and process equipment. To better understand the properties responsible for asphaltene precipitation, this research focused on investigating precipitation behaviour of different crude oils. n-Heptane was used as a precipitant to induce asphaltene instability before fractionation. Several techniques of characterization were used to investigate the properties of precipitated asphaltenes precipitated at different times and precipitant concentrations. Small angle X-ray scattering (SAXS), nuclear magnetic resonance ($^{1}H$ and $^{13}C$ NMR), elemental analyzer (EA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were then used to assess the properties of asphaltenes for different cuts such as size of nanoaggregates, structural parameters (aromaticity and number of carbon per alkyl side chain), heteroatoms and metal contents, respectively. The results showed that the asphaltene precipitation rate for all crude oils investigated was controlled both by thermodynamics and diffusion process ($(\delta_{asph}-\delta_{solution})^2/\mu_{solution}$). Except cut 1, the asphaltenes precipitated firstly had higher heteroatoms and metal contents but less number of carbons per alkyl side chain because more polar fractions could induce asphaltenes to precipitate easily. The nanoaggregate sizes and aromaticity for different cuts were similar. This understanding may help better predict the instability of asphaltenes under different operational conditions and develop proper remediation techniques.

# บทคัดย่อ

เพ็ญนภา มาศิริสุข: การสังเกตการตกตะกอนของแอลฟัลทีนจากน้ำมันดิบ (Investigating Precipitation Kinetics of Asphaltenes from Crude Oil) อาจารย์ที่ปรึกษา: ศ. ดร. เอช สก๊อตต ฟอกเลอร์ และ ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา 70 หน้า

การตกตะกอนของแอลฟัลทีนจากน้ำมันดิบสามารถก่อให้เกิดปัญหาในกระบวนการผลิตน้ำมันดิบ เช่น การอุดตันของท่อและอุปกรณ์ในกระบวนการผลิต การวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการศึกษาพฤติกรรมการตกตะกอนของน้ำมันดิบชนิดต่างๆ เพื่อให้เข้าใจคุณสมบัติของแอลฟัลทีนที่มีผลต่อการตกตะกอน โดยใช้นอร์มัลเฮปเทนเป็นสารตกตะกอนที่ชักนำการเกิดความไม่เสถียรของแอลฟัลทีนขึ้นเพื่อให้แอลฟัลทีนตกตะกอน เทคนิคการวิเคราะห์หลายเทคนิคถูกใช้เพื่อศึกษาคุณสมบัติของแอลฟัลทีนที่ตกตะกอนที่เวลาและความเข้มข้นของสารตกตะกอนแตกต่างกัน อาทิ เช่น เทคนิคการกระเจิงแสงรังสีเอ็กซ์, นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์, การวิเคราะห์เคมีอินทรีย์และอินดักทีปลี่ คัปเปิลพลาสม่า-แมสส์สเปกโตรเมตทรี่ เพื่อศึกษาคุณสมบัติเช่น ขนาดของตะกอนแอลฟัลทีน, ความเป็นอะโรมาติก, จำนวนคาร์บอนในสายโซ่อัลคิล, ปริมาณเคมีอินทรีย์และปริมาณโลหะในตะกอนแอลฟัลทีนตามลำดับ จากการทดลองพบว่า อัตราเร็วในการตกตะกอนของแอลฟัลทีนของน้ำมันดิบทุกชนิดถูกควบคุมโดยอุณหพลศาตร์และกระบวนการแพร่ ($(\delta_{asph} - \delta_{solution})^2/\mu_{solution}$) ยกเว้นคัท 1 ตะกอนแอลฟัลทีนที่ตกตะกอนก่อนมีปริมาณเคมีอินทรีย์และโลหะสูงกว่า แต่มีจำนวนคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลต่ำกว่า เพราะว่าความมีขั้วที่สูงกว่าชักนำแอลฟัลทีนให้ตกตะกอนง่ายขึ้น และยังพบว่า ขนาดของตะกอนแอลฟัลทีนและความเป็นอะโรมาติกมีความคล้ายคลึงกันสำหรับแอลฟัลทีนที่ตกตะกอน ณ เวลาและความเข้มข้นของสารตกตะกอนแตกต่างกัน การวิจัยนี้อาจช่วยให้สามารถคาดการณ์เสถียรภาพของแอลฟัลทีนที่สภาวะที่แตกต่างกันได้ดีขึ้นและพัฒนาแนวทางการแก้ปัญหาได้ต่อไป

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Prof. H. Scott Fogler for providing me the great opportunity to do research at the University of Michigan. I also thank my co-advisor, Asst. Prof. Pomthong Malakul for being patient in helping me with my thesis. I appreciate the help of Prof. Sumaeth Chavadej and Dr.Veerapat Tantayakom for serving in my thesis committee.

I am very thankful to asphaltene colleague, Dr. Jason Haung, Shiv Shankar Kundu, Perapat Srikiratiwong. Moreover, I would like to thank Nasim Haji Akbari Balou and Michael Hoepfner for useful advices, the motivation, support and being patient for my challenging project and my English. I also would like to thank the kindness of my seniors: Ratchapum Charoenthaipanich and Varun Chuenmeechao for your suggestion and inspiration during this year especially for food.

I also thank staff in Chemical Engineering Department of the University of Michigan: Shelley Fellers, Susan Hamlin, Laura Bracken, Pablo Lavalle, Harold Eberhart and Michael Africa for technical support, departmental and visiting scholar business. I would like to thank Chris Kojiro, Eugenio Alvarado, Ananya Dutta and David M. Fouchard for your kind suggestion about NMR's experiment.

I acknowledge the funding support and suggestion for my project from members of Affiliates Program: Chevron, ConocoPhilips, MSi Kenny, NALCO, Schlumberger, Shell, Statoil, and Total.

I would also like to show my appreciated to all of my friends in Ann Arbor who make me the great memories between Thai people, Tanawan Pinnarat, Phapanin Charoenphol, Katawut Namdee. I would like to thank my best friend in North Campus COOP that look over the difference between culture and language. Especially thanks to Sandra Patricia Platas Avendaño, Kathy Lu, Evan Patrick Demilner, Maisie Tsang, Zhenfei Wang, Ivan Lin, Melissa Pollick, Katie Parzych and other members in my cooperative house.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology (PETRO-MAT), Thailand. I would like to

thank my classmates in PPC for a lot of fun activities while we were studying course work. In particular, thanks to Vipawee Limsakoune, who went to survive US life with me.

Eventually, I am very thankful to my lovely family for their support, patient understanding, inspiration and unconditional love.

## TABLE OF CONTENTS

**CHAPTER** **PAGE**

CHAPTER PAGE

**CHAPTER** **PAGE**

# LIST OF TABLES

## LIST OF FIGURES

**FIGURE** **PAGE**

**FIGURE** **PAGE**