ASPHALTENE PRECIPITATION STUDIES: MODELING, VALIDATION, AND PREVENTION

Mr. Kriangkrai Kraiwattanawong

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2008

Thesis Title: Asphaltene Precipitation Studies: Modeling, Validation, and Prevention
By: Kriangkrai Kraiwattanawong
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. H. Scott Fogler

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

.... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

Pramoch R
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Sumaeth Chavadej
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

H. Scott Fogler
(Prof. H. Scott Fogler)

....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Piyarat Wattana
(Dr. Piyarat Wattana)

ABSTRACT

4891001063: Petrochemical Technology
Kriangkrai Kraiwattanawong: Asphaltene Precipitation Studies: Modeling, Validation, and Prevention.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Prof. H. Scott Fogler 104 pp.

Keywords: Asphaltenes/ Dispersants/ Modeling/ Prediction/ Pressure Depletion/ Prevention/ Solubility Parameter/ Validation

Asphaltene precipitation and deposition caused by changes in composition, pressure, and temperature during oil production have a huge economic impact in the oil industry because of production losses and high remediation costs. To better understand and better predict asphaltene precipitation, different models for asphaltene precipitation were investigated and a thermodynamic model has been developed to predict asphaltene precipitation onset conditions from ambient titration data. The model predictions were validated using high pressure – high temperature titration and pressure depletion experiments.

When asphaltene precipitation can not be avoided during oil production, asphaltene dispersants are used to prevent asphaltenes from flocculating into large particles and depositing onto the pipe wall. Asphaltene dispersants were investigated using a variety of measurement techniques (automated flocculation titrimeter, optical microscope, turbidity measurement device, and particle size distribution measurement device). The results show that asphaltenes in stable crude oil are nanoaggregates (less than 20 nm). However, when destabilized, these nanoaggregates agglomerate and form larger particles of the size greater than 1 micron, which can settle and deposit. Asphaltene dispersants can stabilize asphaltenes by preventing them from growing larger than 1 micron and thus delay the settling.

บทคัดย่อ

เกรียงไกร ไกรวัฒนวงศ์ : การศึกษาการตกตะกอนของแอสฟัลทีน การออกแบบ รับรองผล และการป้องกัน (Asphaltene Precipitation Studies: Modeling, Validation, and Prevention) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช ศ. เอช สก๊อต ฟอกเลอร์ 104 หน้า

การตกตะกอนและการสะสมของแอสฟัลทีนเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของส่วนประกอบ ความดัน และอุณหภูมิ ระหว่างการผลิตน้ำมันมีผลกระทบอย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมน้ำมัน เพราะการสูญเสียทางการผลิต และรายจ่ายในการแก้ไขที่สูง เพื่อความเข้าใจและการทำนายการตกตะกอนของแอสฟัลทีนที่ดีขึ้น แบบจำลองต่างๆของการตกตะกอนของแอสฟัลทีนได้ถูกสำรวจ และแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อทำนายสภาวะตกตะกอนของแอสฟัลทีนจากของมูลที่สภาวะปกติ การทำนายของแบบจำลองได้ถูกรับรองโดยการทดลองไทเทรตที่ความดันสูง-อุณหภูมิสูงและการทดลองลดความดัน

เมื่อการตกตะกอนของแอสฟัลทีนไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ระหว่างการผลิตน้ำมัน สารที่ทำให้แอสฟัลทีนแพร่กระจายถูกใช้เพื่อป้องกันแอสฟัลทีนจากการรวมตัวเป็นอนุภาคใหญ่ และสะสมที่ผนังท่อ สารที่ทำให้แอสฟัลทีนแพร่กระจายถูกสำรวจโดยใช้การวิเคราะห์ต่างๆ (การไทเทรตอัตโนมัติ กล้องจุลภาคน์ อุปกรณ์วัดความขุ่น และอุปกรณ์วัดการกระจายตัวของอนุภาค) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแอสฟัลทีนในน้ำมันดิบที่มีเสถียรภาพเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็ก (เล็กกว่า ๒๐ นาโนมิเตอร์) อย่างไรก็ดีเมื่อถูกทำให้เสียเสถียรภาพกลุ่มก้อนขนาดเล็กเหล่านี้รวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นและมีขนาดใหญ่กว่า ๑ ไมครอนซึ่งสามารถนอนก้นและสะสมได้ สารที่ทำให้แอสฟัลทีนแพร่กระจายสามารถสร้างเสถียรภาพ โดยการป้องกันไม่ให้กลุ่มก้อนเหล่านี้รวมตัวกันใหญ่เกินกว่า ๑ ไมครอน และดังนั้นทำให้การนอนก้นช้าลง

ACKNOWLEDGMENTS

First of all, I would like to express my sincere gratitude to my advisors, Professor H. Scott Fogler and Associate Professor Sumaeth Chavadej for their support and providing me the opportunity to conduct my research at the University of Michigan. They have also given me useful recommendations, creative comments, and valuable guidance during my thesis research.

I would like to thank ConocoPhillips for allowing me to conduct all of my experimental work at the Bartlesville Technology Center in Bartlesville, Oklahoma, and for assisting with experimental and travel expenses. The expert guidance and useful recommendations provided by Dr. Probjot Singh (ConocoPhillips) in developing the mathematical modeling of the solubility parameter is gratefully acknowledged. I would like to thank Dr. Samir G. Gharfeh (ConocoPhillips) for providing me comments, suggestions and crude oil information and helping to develop my laboratory skills. I also would like to thank Dr. William H. Thomason (ConocoPhillips) for daily thoughtful discussion, useful comments, and his kindness. I would like to thank David P. Cope for helping me with the experimentation. Thanks also offered to everyone in the Production Assurance Technology (PAT) group at ConocoPhillips including Michael E. Scribner (manager), Amy T. Swindell, Heather Mackey, Mike Joosten, Gary Gennerman, David J. Blumer, Tom Baugh, Steve Appleyard, Nick O. Wolf, Hejian Sun, Scott A. Grubb, Jiyoung Lee, Mohsen H. Achour, Hernan Rincon, Wei Chu, K. David Cowan, Mike Johnston, Judy L. Waters, Jamie Kane, and Christina Maxey.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials. I also thank the Research Unit for Separation and Pollution Control under Ratchadapisak Somphot Fund, Chulalongkorn University for providing a partial research fund.

Furthermore, thanks are also offered to all of the graduate students in Prof. Fogler's Group; Dr. Piyarat Wattana, Dr. Veerapat Tantayakom, Dr. Nihat M. Gurmen, Dr. Ryan L. Hartman, Dr. Kris Paso, Dr. Hyunsu Lee, Prashant Singh, Michael J. Senra, Elizabeth Ann Gorrepati, Tabish Maqbool, Pornchai Sae-Lim, Ekarit Panacharoensawad, Abu Mukhtar, Iman Aden Hussein, Zhenyu Huang, Michael P. Hoepfner, Shanpeng Han, Pattanapong Wongtahan, and Arjames Balgoa for their useful comments, friendship, and kindness.

I also would like to thank all the Thai students in Ann Arbor, Michigan for their sincere friendship and kind assistance. I would like to thank all my friends at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their help and friendship. I would like to take this opportunity to thank all of my friends for their help, friendship, and encouragement.

Last, but not the least, I would like to express my special thanks to my lovely family for their love, support, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE PAGE

ABBREVIATIONS

AFT	Automated Flocculation Titrimeter
ASM	Asphaltene Solubility Model
DBSA	4-Dodecyl Benzene Sulfonic Acid
DG	Dissolved Gas
DP	4-Dodecyl Phenol
DR	4-Dodecyl Resorcinol
EOS	Equation of State
ESI-FT-ICR-MS	Electron Spray Ionization – Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy
FIMS	Field-Ionization Mass Spectroscopy
FWHM	Full-Width Half Maximum
H/C	Hydrogen/Carbon
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
MI	Miscible Injectant
mL	milliliter
NIR	Near Infrared
nm	nanometer
ppm	part-per-million
psi	pound per square inch
psia	pound per square inch absolute
psig	pound per square inch gauge
PSD	Particle Size Distribution
SARA	Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes
SFC	Supercritical Fluid Chromatography
SOP	Standard Operating Procedure
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STO	Stock Tank Oil
TRFD	Time-Resolved Fluorescence Depolarization
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium

LIST OF SYMBOLS

α	Temperature correction factor (-)
C_{pen}	Peneloux molar volume correction (cm^3/mol)
C_R	Resin concentration (g/mL)
$(C_R)_{crit}$	Critical resin concentration (g/mL)
D	Ratio of live oil volume to stock tank oil volume under reservoir conditions (-)
δ	Solubility parameter (MPa$^{1/2}$)
δ_a	Solubility parameter of asphaltenes (MPa$^{1/2}$)
δ_{DG}^{M}	Molar solubility parameter of the dissolved gas (MPa$^{1/2}$mL/mol)
δ_{DG}^{RC}	Solubility parameter of dissolved gases under reservoir conditions (MPa$^{1/2}$)
δ_i	Solubility parameter of component ith (MPa$^{1/2}$)
δ_i^M	Molar solubility parameter of ith component (MPa$^{1/2}$mL/mol)
δ_L	Solubility parameter of crude oil (MPa$^{1/2}$)
$\delta_{LiveOil}$	Solubility parameter of live oil (MPa$^{1/2}$)
δ_m	Solubility parameter of maltenes (MPa$^{1/2}$)
δ_{mix}^{M}	Molar solubility parameter of the mixture (MPa$^{1/2}$mL/mol)
$\delta_{mixture}$	Solubility parameter of a mixture (MPa$^{1/2}$)
δ_o	Solubility parameter of crude oil (MPa$^{1/2}$)
δ_{onset}	Onset solubility parameter (MPa$^{1/2}$)
δ_p	Solubility parameter of precipitant (MPa$^{1/2}$)
δ_s	Solubility parameter of solvent (MPa$^{1/2}$)
δ_{STO}	Solubility parameter of stock tank oil (MPa$^{1/2}$)
δ_{STO}^{RC}	Solubility parameter of stock tank oil under reservoir conditions (MPa$^{1/2}$)
ΔG_{mix}	Gibbs free energy of mixing (J)

ΔH^{vap}	Heat of vaporization of the liquid (J/mol)
ΔU^{vap}	Energy of vaporization to the gas at zero pressure (J/mol)
ϕ_a^*	Volume fraction of asphaltenes in the nucleating phase at the onset point (-)
$(\phi_a)_{\max}$	Maximum volume fraction of asphaltenes soluble in crude oil (-)
ϕ_{DG}^{RC}	Volume fraction of dissolved gases under reservoir condition (-)
ϕ_i	Volume fraction of i^{th} component (-)
ϕ_{STO}^{RC}	Volume fraction of stock tank oil under reservoir conditions (-)
P_c	Critical Pressure (psig)
v	Molar volume of the liquid (cm^3/mol)
v_a	Molar volumes of asphaltenes (cm^3/mol)
v_L	Molar volumes of crude oil (cm^3/mol)
v_m	Molar volumes of maltenes (cm^3/mol)
v_{mix}	Molar volumes of mixture (cm^3/mol)
v_p	Molar volumes of precipitant (cm^3/mol)
v_s	Molar volumes of solvent (cm^3/mol)
v_{STO}	Molar volume of stock tank oil under ambient conditions (mL/mol)
v_{STO}^{RC}	Molar volume of stock tank oil under reservoir conditions (mL/mol)
r	Moles of the dissolved gas per volume of stock tank oil under reservoir conditions (mol/mL)
R	Ideal gas constant (8.314 J/mol/K)
T	Temperature (K)
T_c	Critical temperature (°C)
V_c	Critical Volume (cm^3/mol)
V_o	Volume of crude oil (mL)
V_p	Volume of precipitant (mL)

V_s	Volume of solvent (mL)
x_i	Mole fraction of ith component (-)