STUDY OF TEMPERATURE DEPENDENCE ON MERCURY SOLUBILITY IN CONDENSATE/CRUDE OIL: PART II CYCLIC ALIPHATIC AND AROMATIC HYDROCARBONS

Piya Kittichaichana

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 Okiahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2006

ISBN 974-993-748-1

Thesis Title:

Study of Temperature Dependence on Mercury Solubility in

Condensate/Crude Oil: Part II Cyclic Aliphatic and Aromatic

Hydrocarbons

By:

Piya Kittichaichana

Program:

Petroleum Technology Program

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Chintana Saiwan

Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat

Dr. Siriporn Jongpatiwut

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

Nantage Janumes. College Director (Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

(Assoc.Prof. Chintana Saiwan)

Clinton Samin

K. Buryahint.

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

(Dr. Darrell L. Gallup)

plower Dollar

ABSTRACT

4773010063: Petroleum Technology Program

Piya Kittichaichana: Study of Temperature Dependence on Mercury

Solubility in Condensate and Crude Oil: Part II Cyclic Aliphatic and

Aromatic Hydrocarbons.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof.

Kunchana Bunyakiat and Dr. Siriporn Jongpatiwut, 75 pp. ISBN 947-

993-748-1

Keywords:

Mercury/ Solubility/ Hysteresis/ Cyclic/ Aromatic

Mercury is one of the contaminants in geological hydrocarbons and causes the serious problems in processing. Temperature is among the most important factors affecting the mercury solubility in petroleum. To better understand its behavior, this study focused on determining the mercury solubility of elemental mercury in each hydrocarbon categorized by cyclic aliphatic (cyclohexane and methylcyclohexane) and aromatic hydrocarbons (toluene, o-xylene and ethylbenzene) at increasing temperature in the range of 5 to 40 °C. The study also included decreasing the temperature within the same range to examine the hysteresis. Apart from single solvent systems, the actual crude oil simulated by mixtures of hydrocarbon types was also studied. The mercury analyzer (NIC, SP-3D) consisted of a two-step gold amalgamation and atomic absorption spectrometry was used to determine the mercury solubility. The detection limit of NIC is 5 ppb. For each hydrocarbon, it was found that the solubility varied from 180 to 2500 ppb, depending on types of hydrocarbons. The mercury solubility of simulated crude oil varied from 240 to 1500 ppb, and lied close to that of n-decane, and became high at higher temperature. For the hysteresis study, the mercury solubility showed the hysteresis in aromatic hydrocarbons and the simulated crude oil. Solubility of mercury in ethylbenzene showed an abnormal behavior, possibly due to formation of organomercury compound which requires further investigation.

บทคัดย่อ

ปียะ กิตติชัยชนะ : การศึกษาการละลายของปรอทในคอนเดนเซทและน้ำมันดิบที่ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ตอนที่ 2: สารไฮโดรคาร์บอนโครงสร้างแบบวงอะลิฟาติกส์และอะโรแมติกส์ (Study of Temperature Dependence on Mercury Solubility in Condensate and Crude Oil: Part II Cyclic Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ์, รศ. กัญจนา บุณยเกียรติ และคร. ศิริพร จงผาติวุฒิ 75 หน้า ISBN 974-993-748-1

ปรอทเป็น โลหะปนเปื้อนชนิดหนึ่งในปีโตรเลียมและก่อให้เกิดปัญหาในกระบวนการ ผลิตที่เกี่ยวข้องกับปีโตรเลียม โดยอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญต่อการละลายของปรอทในปีโตรเลียม ในการศึกษานี้ เน้นการศึกษาการละลายของชาตุปรอทในสารไฮโครคาร์บอน พฤติกรรมการละลายในจำพวกสารไฮโครคาร์บอนโครงสร้างแบบวงอะลิฟาติกส์ (ไซโคลเฮกเซน และเมทิลไซโคลเฮกเซน) และอะโรแมติกส์ (โทลูอื่น, ออโทไซลีนและเอทิลเบนซีน) ที่ช่วง อุณหภูมิ 5 ถึง 40 องศาเซลเซียส ทั้งการละลายคัวยการเพิ่มอุณหภูมิและลคอุณหภูมิในช่วงเคียวกัน ด้วยเพื่อที่จะตรวจสอบ ฮิสเทอริซิส นอกจากนี้ ได้ศึกษาการละลายของธาตุปรอทในสารผสม ไฮโครการ์บอนหรือน้ำมันคิบจำลองโดยใช้เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ปรอท เอ็นไอซี รุ่น เอสพี-3คี ซึ่งใช้เทคนิคการเกิดอะมัลกัมกับทอง 2 ขั้นตอนและเทคนิคอะตอมมิกแอบซอพชั่นสเปกโตรเมทรี วัคค่าการละลายของปรอท ที่ขีดจำกัดของการวัดคือ 5 ส่วนในพันล้านส่วน จากการศึกษาพบว่า การละลายของปรอทในสารไฮโครคาร์บอนนั้น อยู่ในช่วง 180 ถึง 2500 ส่วนในพันล้านส่วน ซึ่ง ขึ้นอยู่กับประเภทของสารไฮโครคาร์บอน และการละลายในน้ำมันคิบจำลองมีค่าการละลายอยู่ ในช่วง 240 ถึง 1500 ส่วนในพันถ้านส่วนและใกล้เคียงกับค่าการละลายในนอร์มัลเคเคนและมีค่า สูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง ส่วนการศึกษาฮิสเทอริซิสนั้น พบว่า การละลายในสารอะโรแมติกส์และ น้ำมันคืบจำลองเกิด ฮิสเทอริซิส ส่วนการละลายปรอทใน เอทิลเบนซีน แสดงพฤติกรรมการ ละลายที่ผิดปกติ มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดสารปรอทอินทรีย์ซึ่งต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไบ่

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very good experience for me and cannot be successfully done without contribution of following individuals and organization.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and Chevron Thailand Exploration and Production Limited (CTEP).

First of all, I would like to express my sincere thanks to my advisors, Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Dr. Siriporn Jongpatiwut for their several enlightened suggestions, discussions and encouragement through the entire course of my research work. My thankfulness also goes to Dr. Rapeepong Suwanwarangkul for his helping and suggestions throughout my work.

I would like to express my appreciation to Dr. Darrell L. Gallup, my thesis committee, for providing me creative comments, valuable suggestion and agreeing to serve on my thesis committee.

I would also like to thank Khun Tanapol Sasichay and his colleagues (CTEP) for helping as coordinator of this work. The members of CTEP labolatory, Songkhla – Khun Sakchai Suddevkrai, Khun Jirawat Kwankeaw, Khun Aurapun Angkasuwan, other chemists and staff members deserve special thanks for their critique and support during my research work and for making my stay in Songkhla a thoroughly enjoyable and valuable experience. I could not thank them enough.

This acknowledgement would be incomplete without expressing my gratitude to all The Petroleum and Petrochemical College's staff members who supported me throughout my thesis work My special thanks goes to my friends for their friendly help, cheerfulness and good relationship, especially Kiatisak Malikhow for his help throughout my research work and Panithita Rochana, my colleague at Songkhla.

Last but not least, I would like to express deep appreciation to my parents and my family for providing their love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

		PAGI
Title	e Page	i
Abs	tract (in English)	iii
Abs	tract (in Thai)	iv
Ack	nowledgements	v
Tabl	le of Contents	vi
List	of Tables	viii
List	of Figures	x
List	of Symbols	xiii
CHA DEE	n.	
СНАРТЕ		
I	INTRODUCTION	1
**	I IZED AZUDE DEVIENY	2
п	LITERATURE REVIEW	3
ш	EXPERIMENTAL	27
	3.1 Chemicals	27
	3.2 Sample Preparation	28
	3.3 Equilibrium Time Determination	28
	3.4 Mercury Solubility in Single Solvent	28
	3.5 Mercury Solubility in Simulated Crude Oil	29
	3.6 Hysteresis Study	30
	3.7 Mercury Measurement	30
IV	RESULTS AND DISCUSSION	31
170	4.1 Equilibrium Time Determination	31
	4.2 Mercury Solubility Study	33
	4.2.1 Solubility of Mercury in Single Solvents	33
		7.7

СНАРТЕ	CHAPTER	
	4.2.1.1 Effect of Mercury in Headspace and	
	Suspended Mercury	33
	4.2.1.2 Mercury Solubility	34
	4.2.2 Solubility of Mercury in Simulated Crude	
	Oil	45
	4.3 Hysteresis Study	48
	4.3.1 Hysteresis Study in Single Solvent System	48
	4.3.2 Hysteresis Study in Simulated Crude Oil	53
v	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	56
	REFERENCES	58
	APPENDICES	61
	Appendix A Equilibrium Time Determination	61
	Appendix B Solubility Study of Single Solvent and	
	Simulated Crude Oil	63
	Appendix C Hysteresis Study on Single Solvent and	
	Simulated Crude Oil	65
	Appendix D The Assumption of Hysteresis Manner	
	in PathwayII	67
	Appendix E Certificate of Analysis in Ethylbenzene	70
	Appendix F Calculation Note of Simulated Crude Oil	
	at Increasing Temperature	71
	Appendix G Calculation Note of Simulated Crude Oil	
	at Decreasing Temperature	74
	CURRICULUM VITAE	75

LIST OF TABLES

TABI	Æ	PAGE
2.1	Physical properties of elemental mercury	3
2.2	Solubility and volatility of mercury compounds	5
2.3	Approximated solubility of mercury compounds in liquids at	
	25 °C	8
2.4	Solubility of metallic mercury in water and the comparison	- 1,00
	of the results obtained from Beer's equation	12
2.5	The solubility of mercury in some organic solvents	13
2.6	Coefficients of logarithm equation giving the temperature	
	dependence of the mercury solubility	15
2.7	Experiment and calculated solubilities at 25 °C	16
3.1	Specification of hydrocarbons and mercury in this study	27
3.2	The composition of simulated crude oil	29
4.1	Mercury content in vapor and liquid phases in	
	cyclohexane at 40°C	33
4.2	The coefficients of least-squares equation of lnX=AlnT+B	
	at the temperature range of 5-40°C	37
4.3	Mercury solubility in hydrocarbons at 5 °C	38
4.4	Mercury solubility in hydrocarbons at 15 °C	38
4.5	Mercury solubility in hydrocarbons at 25 °C	39
4.6	Mercury solubility in hydrocarbons at 40°C	39
4.7	Solubility parameter of hydrocarbons at 25°C	41
4.8	Dipole Moment Value of Organic Solvents	44
4.9	Change in mercury drop from mercury-etylbenzene system	
	during the heating test at temperature range of 28-98°C	45
4.10	Comparison of mercury solubility at increasing temperature	47
4.11	The difference of mercury solubility between decreasing	
	and increasing temperatures	51

FABL	E	PAGE
4.12	Comparison of mercury solubility at decreasing	
	temperature	54

LIST OF FIGURES

FIGU	RE	PAGE
2.1	The solubility curves of mercury in water as the negative logarithm of molar solubility plotted against the reciprocal	
	of absolute temperature	12
2.2	Temperature dependence of the mercury solubility in	
	hydrocarbon C-5: Pentane, C-6: Hexane, C-7: Heptane, C-8:	
	Octane	17
2.3	Solubility of mercury in normal alkane	17
2.4	Step of solid dissociation	22
3.1	The experimental apparatus	28
4.1	Mercury concentration of methylcyclohexane as a function	
	of time at 5°C	31
4.2	Mercury concentration of toluene as a function of time at 5°C	32
4.3	Temperature dependence of mercury solubility in	
	hydrocarbons at the temperature range of 5-40°C	34
4.4	Temperature dependence of mercury solubility in	
	cyclohexane at the temperature range of 5-40°C	35
4.5	Temperature dependence of mercury solubility in	
	methylcyclohexane at the temperature range of 5-40°C	36
4.6	Temperature dependence of mercury solubility in toluene	
	at the temperature range of 5-40°C	36
4.7	Temperature dependence of mercury solubility in	
	o-xylene at the temperature range of 5-40°C	37
4.8	Mercury appearance in (a): other hydrocarbons and	
	(b) ethylbenzene at room temperature	41

FIGUI	RE	PAGE
4.9	Mercury drop appearance in mercury-ethylbenzene	
	system after dissolving in the solvents at room temperature	
	(a) toluene, (b) dichloromethane, (c) ethanol, (d) methanol,	
	(e) acetone	43
4.10	Black particle formation in ethylbenzene system (a) before	
	heating, (b) after heating to 80°C	44
4.11	Temperature dependence of mercury solubility in the	
	simulated crude oil at the temperature range of 5-40°C	46
4.12	Comparison of temperature dependence of mercury	
	solubility in the cyclic aliphatics, aromatics, normal-	
	and branch paraffin and simulated crude oil at the	
	temperature range of 5-40°C	46
4.13	Comparison of mercury solubility at increasing	
	temperature at the temperature range of 5-40°C	48
4.14	Hysteresis study in cyclohexane at the temperature	
	range of 5-40°C	49
4.15	Hysteresis study in methylcyclohexane at the temperature	
	range of 5-40°C	49
4.16	Hysteresis study in toluene at the temperature range	
	of 5-40°C	50
4.17	Hysteresis study in o-xylene at the temperature range	
	of 5-40°C	50
4.18	Flowchart of possible assumptions for hysteresis study	51
4.19	The solvation mechanism for mercury in hydrocarbon	52
4.20	Hysteresis study in the simulated crude oil at the	
	temperature range of 5-40°C	54
4.21	Comparison of solubility of mercury between increasing	
	and decreasing temperature at the temperature range	
	of 5-40°C	55

FIGUI	RE	PAGE
4.22	Comparison of mercury solubility at decreasing	
	temperature at the temperature range of 5-40°C	55

LIST OF SYMBOLS

0	The solubility parameter (MPa)
ΔU	The molar internal energy of vaporization (J/Mol)
V	The molar volume (cm³/mol)
δ_{ι}	The total solubility parameter
δ_d	The dispersive component solubility parameter
δ_p	The polar component solubility parameter
δ_h	The hydrogen bonding component parameter
$\bar{\delta}$	The effective solubility parameter
18	The solubility parameter of component i
$^{j}\delta$	The solubility parameter of solute j
ϕ	The molar volume fraction of component i in
	total j component
'V	The molar volume of component i (cm³/mol)
^{j}V	The molar volume of component j (cm³/mol)
'x	The mole fraction of component i
$^{j}x_{s}$	The mole fraction solubility of j in i
R	Gas constant (cm ³ MPa/mol K)
Γ	Absolute temperature (K)