

**STUDY OF TEMPERATURE DEPENDENCE ON MERCURY SOLUBILITY
IN CONDENSATE/CRUDE OIL: PART I NORMAL- AND BRANCHED-
PARAFFINS**

Panithita Rochana

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
2006
ISBN 974-993-746-5

Thesis Title: Study of Temperature Dependence on Mercury Solubility in
Condensate/Crude Oil: Part I Normal- and Branched-Paraffins
By: Panithita Rochana
Program: Petroleum Technology
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.

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

Thesis Committee:

Chintana Saiwan
.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

K. Bunyakiat.
.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

J. Siriporn
.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

Darrell L. Gallup
.....
(Dr. Darrell L. Gallup)

ABSTRACT

- 4773008063: Petroleum Technology Program
Panithita Rochana: Study of Temperature Dependence on Mercury Solubility in Condensate/ Crude Oil: *Part I* Normal- and Branched-Paraffins.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, and Dr. Siriporn Jongpatiwut 72 pp.
ISBN 974-993-746-5
- Keywords: Mercury solubility in hydrocarbons/ Mercury solubility in mixed solvent system / Simulated condensate/ Hysteresis study.

The solubility of elemental mercury was studied in single solvent system and simulated condensate. Normal- and branched- paraffins were selected in this research, namely; *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, *n*-decane, 3-methylpentane, and 2,2,4-trimethylpentane. Operating temperature was in the range of 5- 40°C, with reciprocal shaking at 55 rpm. Hysteresis study was also performed by decreasing the temperature. A mercury analyzer (NIC SP-3D) was used as an analytical instrument with the very low detection limit (5 ppb). In the single solvent system, mercury solubility was found to be within 100 to 1500 ppb(wt), depending on hydrocarbon types and increased exponentially with temperature. The mercury solubility in simulated condensate was located between mercury solubility in each hydrocarbon. The hysteresis in the single solvent systems did not show the large discrepancy as in simulated condensate and the existence of hysteresis in single solvent system could not be made conclusively, whereas in simulated condensate, the hysteresis existed. Three possible assumptions were made to describe hysteresis; kinetics of mercury precipitation, molecular association and organomercury formation. Unexpected transformation and high concentration of mercury in 3-methylpentane was observed. Further investigation is needed to clarify this observation.

บทคัดย่อ

ปณิธิดา รจนา : การศึกษาการละลายของปรอทในคอนเดนเซตและน้ำมันดิบที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ตอนที่ 1 : สารพาราฟินส์โครงสร้างแบบโซ่ตรงและโซ่กิ่ง (Study of Temperature Dependence on Mercury Solubility in Condensate and Crude Oil: Part I Normal- and Branched- Paraffins) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ, รศ. กัญญา บุญเกียรติ และ ดร. ศิริพร จงผาคิวฒิ 72 หน้า ISBN 974-993-746-5

การศึกษาการละลายของปรอทในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนชนิดเดียวและในคอนเดนเซตจำลอง โดยสารพาราฟินส์ชนิดโซ่ตรงและโซ่กิ่งที่นำมาใช้ในการทดลอง ได้แก่ นอร์มัลเพนเทน, นอร์มัลเฮกเซน, นอร์มัลเฮปเทน, นอร์มัลออกเทน, นอร์มัลเคเคน, 3-เมทิลเพนเทน และ 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน (ไอโซออกเทน) อุณหภูมิการทดลองอยู่ในช่วง 5-40 องศาเซลเซียส และเข้าในแวนนอนที่อัตรา 55 รอบต่อนาที การศึกษาปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิสทำโดยการลดอุณหภูมิ ใช้เครื่องวิเคราะห์ปรอท (NIC รุ่น SP-3D) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของปรอทที่ขีดจำกัดการวัดได้ต่ำถึง 5 ส่วนในพันล้านส่วน การละลายของปรอทในระบบที่เป็นตัวทำละลายชนิดเดียว พบว่า การละลายของปรอทอยู่ในช่วง 100- 1500 ส่วนในพันล้านส่วนและเพิ่มขึ้นแบบเอกซ์โพเนนเชียลกับอุณหภูมิ ส่วนการละลายของปรอทในคอนเดนเซตจำลอง พบว่า อยู่ในช่วงระหว่างค่าการละลายของปรอทในไฮโดรคาร์บอนเดี่ยวแต่ละชนิด การศึกษาปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิสในระบบตัวทำละลายชนิดเดียว พบว่า ไม่แสดงความแตกต่างมากเหมือนในคอนเดนเซตจำลอง จึงยังไม่สามารถสรุปฮิสเทอรีซิสในระบบตัวทำละลายชนิดเดียวได้อย่างชัดเจน ในขณะที่เกิดฮิสเทอรีซิสขึ้นในคอนเดนเซตจำลอง โดยตั้งสมมติฐานเพื่ออธิบายฮิสเทอรีซิสสามข้อ ได้แก่ จลนพลศาสตร์การตกตะกอนของปรอท, การรวมตัวในเชิงโมเลกุลของปรอท และการเกิดสารประกอบอินทรีย์ของปรอท นอกจากนี้ยังพบการละลายของปรอทมีค่าสูงมากใน 3-เมทิลเพนเทน เกิดจากการเปลี่ยนรูปของปรอท จึงควรมีการศึกษาอย่างละเอียด เพื่ออธิบายปรากฏการณ์นี้ต่อไป

ACKNOWLEDGEMENTS

I gained a lot of valuable experience from this research. This work would have been impossible without support and guidance from a number of persons and company.

First of all, I would like to thank Chevron Thailand Exploration and Production for providing me the research fund for the whole year. This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical College.

I am grateful to my thesis advisors – Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, and Dr. Siriporn Jongpatiwut for several useful suggestions, discussions, and encouragement throughout this work.

My thanks will also go to Dr. Rapeepong Suwanwarangkul for helping me at the first part of this research.

I deeply appreciate a lot of personal support, which is very valuable for my experiments, from Dr. Darrell L. Gallup – Process, Analytical & Catalysis Department from Chevron Energy Technology Company and also thank for agreeing to serve on my thesis committee.

I would like to thank Khun Thanapol Sasichay and his colleagues from Chevron Thailand Exploration and Production for their kind coordination.

My special thanks go to CTEP Laboratory (Songkhla base) and Khun Sakchai Suddevgrai for allowing me to conduct my research over there. I would say million thanks to Khun Jirawat Kwankaew, Khun Aurapan Angkasuwan, Khun Sarunya W. and all staff members at CTEP Laboratory for their willingly help not only in technical in experiments, but also my 7-month stay at Songkhla. My work will not be completed without this group of people.

I also thank PPC staff and friends for their friendship and also their interest about my life over there.

Finally, my greatest appreciation goes to my family who always supports me at every step of my life and their confidence on what I planned to do. My final thanks go to long-distance calls for morale support from my special friend whenever I was downhearted.

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 LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 25
3.1 Chemicals	25
3.2 Sample Preparation	26
3.3 Equilibration Time Determination	26
3.4 Effect of Mercury Concentration in Headspace and Suspended Mercury on Solubility Study	27
3.4.1 Effect of Mercury Concentration in Headspace on Mercury Solubility	27
3.4.2 Effect of Suspended Mercury on Solubility Study	27
3.5 Mercury Solubility Study	27
3.5.1 Single Solvent System	28
3.5.2 Mixed Solvent System : Simulated Condensate	28
3.6 Hysteresis Study on Mercury Solubility	28

CHAPTER	PAGE
3.7 Mercury Concentration Measurement	29
IV RESULTS AND DISCUSSION	30
4.1 Equilibration Time Determination	30
4.2 Effect of Mercury Concentration in Headspace and Suspended Mercury on Solubility Study	32
4.2.1 Effect of Mercury Concentration in Headspace on Solubility Study	32
4.2.2 Effect of Suspended Mercury on Solubility Study	33
4.3 Mercury Solubility Study	34
4.3.1 Single Solvent System	34
4.3.2 Mixed Solvent System : Simulated Condensate	45
4.4 Hysteresis Study on Mercury Solubility	47
4.4.1 Single Solvent System	47
4.4.2 Mixed Solvent System	54
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	55
REFERENCES	58
APPENDICES	60
Appendix A Mercury Solubility Result in Hydrocabons	60
Appendix B Hysteresis of Mercury Solubility in Hydrocarbons	63
Appendix C Least Square Equation for the Temperature Dependence of the Solubility of Mercury	65
Appendix D Certificate of Analysis of 3-methylpentane	66
Appendix E Hysteresis Curve with the 10% Acceptable Deviation Range	67

CHAPTER

PAGE

CURRICULUM VITAE

72

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of elemental mercury	9
2.2	Solubility and volatility of mercury compounds	10
2.3	Approximate solubility of mercury compounds in liquids at 25°C	12
2.4	The solubility of mercury in some organic solvents at 25°C	20
3.1	List of selected hydrocarbons in this experiment	25
3.2	Composition of simulated condensate	28
4.1	Comparison between mercury concentration in vapor phase and liquid phase of <i>n</i> -pentane and <i>n</i> -hexane at 40°C	33
4.2	Filtration test of <i>n</i> -heptane at 25°C	34
4.3	Dipole moment value of selected organic solvents	36
4.4	Change in mercury drop during the heating test	38
4.5	Mercury solubility in hydrocarbons at 5°C	39
4.6	Mercury solubility in hydrocarbons at 15°C	40
4.7	Mercury solubility in hydrocarbons at 25°C	40
4.8	Mercury solubility in hydrocarbons at 40°C	41
4.9	Hansen's parameters for liquids at 25°C	44
4.10	Differences on mercury solubility between increasing and decreasing temperature	53

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Steps of solute dissolves into solvent	4
2.2	Solubility of elemental mercury in normal alkanes as a function of temperature	13
3.1	Experimental apparatus for mercury solubility study	26
4.1	Mercury concentration as a function of time in <i>n</i> -octane at 5°C	30
4.2	Mercury concentration as a function of time in 2,2,4-trimethylpentane at 5°C	31
4.3	Mercury drop appearance presented in 3-methylpentane	35
4.4	Mercury drop appearance in 3-methylpentane after dissolving by solvents	37
4.5	Mercury drop appearance in 3-methylpentane	38
4.6	Temperature dependence of mercury solubility in hydrocarbons	41
4.7	Comparison between solubility of <i>n</i> -pentane at various temperatures from literature and this work	43
4.8	Mercury solubility in simulated condensate	46
4.9	Mercury solubility in simulated condensate and single solvent systems	46
4.10	Mercury solubility in simulated condensate from experimental result and empirical calculation	47
4.11	Hysteresis study on mercury solubility in <i>n</i> -pentane	48
4.12	Hysteresis study on mercury solubility in <i>n</i> -hexane	48
4.13	Hysteresis study on mercury solubility in <i>n</i> -heptane	49
4.14	Hysteresis study on mercury solubility in <i>n</i> -octane	49
4.15	Hysteresis study on mercury solubility in <i>n</i> -decane	50

FIGURE		PAGE
4.16	Hysteresis study on mercury solubility in 2,2,4-trimethylpentane	50
4.17	Flowchart to determine the hysteresis study on mercury solubility in hydrocarbons	51
4.18	Suggested dissolving process for mercury solubility in hydrocarbons	52
4.19	Hysteresis study on mercury solubility in simulated condensate	54