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.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Chintana Saiwan .....

(Assoc.Prof. Chintana Saiwan)

K. Bunyakiat .....

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

J. Siri .....

(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

Darrell L. Gallup .....

(Dr. Darrell L. Gallup)

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

ปิยะ กิตติชัยชนะ : การศึกษาการละลายของปรอทในคอนเดนเซทและน้ำมันดิบที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ 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 และดร. ศิริพร จงผาติวุฒิ 75 หน้า ISBN 974-993-748-1

ปรอทเป็นโลหะปนเปื้อนชนิดหนึ่งในปิโตรเลียมและก่อให้เกิดปัญหาในกระบวนการผลิตที่เกี่ยวข้องกับปิโตรเลียม โดยอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญต่อการละลายของปรอทในปิโตรเลียม ในการศึกษานี้ เน้นการศึกษาการละลายของธาตุปรอทในสารไฮโดรคาร์บอน เพื่อให้เข้าใจพฤติกรรมการละลายในจำพวกสารไฮโดรคาร์บอนโครงสร้างแบบวงอะลิฟาติกส์ (ไซโคลเฮกเซนและเมทิลไซโคลเฮกเซน) และอะโรแมติกส์ (โทลูอีน, ออโทไซลีนและเอทิลเบนซีน) ที่ช่วงอุณหภูมิ 5 ถึง 40 องศาเซลเซียส ทั้งการละลายด้วยการเพิ่มอุณหภูมิและลดอุณหภูมิในช่วงเดียวกันด้วยเพื่อที่จะตรวจสอบ ฮิสเทอริซิส นอกจากนี้ ได้ศึกษาการละลายของธาตุปรอทในสารผสมไฮโดรคาร์บอนหรือน้ำมันดิบจำลองโดยใช้เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ปรอท เอ็นไอซี รุ่น เอสพี-3ดี ซึ่งใช้เทคนิคการเกิดอะมัลกัมกับทอง 2 ขั้นตอนและเทคนิคอะตอมมิกแอบซอพชั่นสเปกโตรเมทรีวัดค่าการละลายของปรอท ที่ขีดจำกัดของการวัดคือ 5 ส่วนในพันล้านส่วน จากการศึกษาพบว่าการละลายของปรอทในสารไฮโดรคาร์บอนนั้น อยู่ในช่วง 180 ถึง 2500 ส่วนในพันล้านส่วน ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของสารไฮโดรคาร์บอน และการละลายในน้ำมันดิบจำลองมีค่าการละลายอยู่ในช่วง 240 ถึง 1500 ส่วนในพันล้านส่วนและใกล้เคียงกับค่าการละลายในนอร์มัลเดเคนและมีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง ส่วนการศึกษาฮิสเทอริซิสนั้น พบว่า การละลายในสารอะโรแมติกส์และน้ำมันดิบจำลองเกิด ฮิสเทอริซิส ส่วนการละลายปรอทใน เอทิลเบนซีน แสดงพฤติกรรมการละลายที่ผิดปกติ มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดสารปรอทอินทรีย์ซึ่งต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

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

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

LIST OF SYMBOLS

δ	The solubility parameter $(MPa)^{1/2}$
ΔU	The molar internal energy of vaporization (J/Mol)
V	The molar volume (cm^3/mol)
δ_t	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
$\overline{\delta}$	The effective solubility parameter
${}^i\delta$	The solubility parameter of component i
${}^j\delta$	The solubility parameter of solute j
${}^i\phi$	The molar volume fraction of component i in total j component
${}^iV$	The molar volume of component i (cm^3/mol)
${}^jV$	The molar volume of component j (cm^3/mol)
${}^ix$	The mole fraction of component i
${}^jx_s$	The mole fraction solubility of j in i
R	Gas constant (cm^3 MPa/mol K)
T	Absolute temperature (K)