

**MERCURY REMOVAL FROM SIMULATED GAS CONDENSATE:  
AN EXPERIMENTAL STUDY**

Fahim Ullah

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 937-993-754-6

**Thesis Title:** Mercury Removal from Simulated Gas Condensate:  
An Experimental Study  
**By:** Fahim Ullah  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Dr. Sophie Jullian  
Dr. Siriporn Jongpatiwut  
Dr. Rapeepong Suwanwarangkul

---

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)

*Sophie Jullian*  
.....  
(Dr. Sophie Jullian)

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

*Rapeepong Suwanwarangkul*  
.....  
(Dr. Rapeepong Suwanwarangkul)

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

*Kitipat Siemanond*  
.....  
(Dr. Kitipat Siemanond)

**ABSTRACT**

4773016063: Petroleum Technology Program

Fahim Ullah: Mercury Removal from Simulated Gas Condensate:  
An Experimental Study.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Sophie Jullian,  
Dr. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Rapeepong Suwanwarangkul 120  
pp. ISBN 937-9937-54-6

Keywords: Adsorption/ Metallic mercury/ Condensate/ Zeolite

Mercury is usually present in liquid hydrocarbons and is found to be a major cause behind several problems related to corrosion in processing equipments, poisoning of catalysts and atmospheric pollution due to disposal of mercury contaminated waste liquid, solid and gas streams. More than 90% metallic form of mercury has been reported in South Asian condensate. In this regard, the adsorption kinetics of metallic mercury in n-heptane was studied on various types of zeolites, *i.e.*, X, Y, L, Omega, Beta and CMG273 (commercial adsorbent: CuS impregnated on alumina) in a batch system at temperatures 30°C, 40°C and 50°C under atmospheric pressure conditions. Further, in adsorption isotherm study for the same adsorbents, Langmuir model was found suitable and used to correlate mercury concentration between solid and liquid phases. Batch experiments have shown very little adsorption capacity of mercury on omega, beta and L zeolites (an average 15% removal has been seen while it was even less than 10% in case of zeolite L). A maximum 30% removal was achieved for X and Y zeolites at 30°C, while it went below 20% at increased temperatures. On the contrary, more than 95% removal capacity have been achieved using CMG273 at temperature 50°C which tends to decrease at lower temperatures possibly due to impregnation of CuS. Adsorption isotherm studies have shown physical adsorption for X and Y zeolites while chemical adsorption for CMG273, however, kinetic study indicates physical adsorption for CMG273 too. In addition, the performance of CMG273 was tested in a continuous system in order to provide basis for predictive model for breakthrough time.

## บทคัดย่อ

ฟาสิม อุณลาห์ : การกำจัดสารปรอทจากก๊าซคอนเดนเสทจำลอง: การทดลอง (Mercury Removal from Simulated Gas Condensate: An Experimental Study) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ, ดร. ศิริพร จงผาคิวดี และ ดร. โซฟี จูเลียน 120 หน้า ISBN 937-993-754-6

สารปรอทที่พบในไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลวนี้เป็นสาเหตุหนึ่งของการสึกกร่อนของอุปกรณ์และทำลายตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม รวมทั้งของเสียที่เป็นก๊าซของเหลวและของแข็งที่ปนเปื้อนสารปรอทซึ่งก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม จากรายงานพบว่าร้อยละ 90 ของสารปรอทที่พบในคอนเดนเสททางเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของโลหะ งานวิจัยนี้ศึกษาการดูดซับปรอทโลหะในนอร์มัลเฮปเทนโดยใช้ตัวดูดซับซีโอไลด์ชนิดเอ็กซ์, วาย, แอล, โอเมกา, เบตา และซีเอ็มจี273 (ตัวดูดซับทางการค้าซึ่งเป็นคอปเปอร์ซัลไฟด์บนตัวรองรับอลูมินา) การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสารปรอทในรูปของโลหะในระบบแบบกะที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 50 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันปกติเพื่อหาอัตราเร็วในการดูดซับและปริมาณการดูดซับที่สมดุล จากผลการทดลองแบบกะพบว่า ค่าความจุของการดูดซับสารปรอทในรูปของโลหะบนซีโอไลด์ โอเมกา, เบตา และแอลมีค่าน้อยมาก (ค่าเฉลี่ย 15% แต่ต่ำกว่า 10% กรณีของซีโอไลด์แอล) สำหรับซีโอไลด์ชนิดเอ็กซ์และวาย ค่าการดูดซับที่ 30 องศาเซลเซียสคือร้อยละ 30 และลดลงเหลือร้อยละ 20 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแต่ในทางกลับกันตัวดูดซับซีเอ็มจี273 มีค่าการดูดซับสูงกว่าร้อยละ 95 ที่ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าการดูดซับลดลงเมื่ออุณหภูมิต่ำลงอาจเป็นผลมาจากตัวคอปเปอร์ซัลไฟด์ที่อยู่บนตัวรองรับอลูมินา ผลการศึกษาปริมาณการดูดซับที่สมดุลเป็นไปตามสมการของแลงเมียร์และพบว่าการดูดซับเป็นแบบกายภาพบนซีโอไลด์เอ็กซ์และวายและเป็นแบบเคมีบนซีเอ็มจี273 แต่จากการศึกษาอัตราการดูดซับซึ่งบ่งบอกการดูดซับแบบกายภาพก็เกิดขึ้นบนซีเอ็มจี273เช่นกัน นอกจากนี้ยังศึกษาราฟเบรคทรูจากระบบต่อเนื่องเพื่อใช้ในการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been made possible by the contributions of many more individuals than those mentioned here. During the course of my research the help and encouragement that have come from unexpected corners motivated me to keep going.

I am grateful to my thesis advisors – Assoc. Prof. Chintana Saiwan and Dr. Sophie Jullian – for their valuable suggestions, comments and guidance through the entire course of my research work. The opportunity to conduct my research at the Institut Français du Pétrole, Lyon, France, which they provided to me, has been a great learning experience for me. I would also like to thank Dr. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Rapeepong Suwanwarangkul for their useful guidance. I am also grateful to Asso. Prof. Kunchana Bunyakiat and Dr. Kitipat Siemanond for agreeing to serve on my thesis committee.

I would also like to thank Mr. Vincent COUPARD (Division Génie des procédés) and Mr. Charles-philippe LIENEMANN (Direction Physique et Analyse), IFP France, for providing me creative comments and valuable suggestions for my experiments. The Secretary to Direction Procédés (IFP France), Madam Annie DUBERIL, deserves special thanks for her constant support during my research work and for making my stay in Lyon a thoroughly enjoyable experience.

This acknowledgement would be incomplete without expressing my gratitude to all the faculty, staff and students of the Petroleum and Petrochemical College. I am indebted to the Director of the college, Assoc. Prof. Nantaya Yanumet, for her support throughout my stay as a graduate student of the college. I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Aromatics (Thailand) Co. Ltd., Thailand and Postgraduate Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology. At last but not least, I would like to say thank Mr. Morakot Pongboriboon (Aromatics (Thailand) Co. Ltd., Thailand) for managing facilities for my experiments during my 6 months stay there.

My grandest appreciation goes to my family members. They have always been there to support me and have demonstrated the confidence in my abilities at all times.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>2</b>
2.1 Background	2
2.1.1 Occurrence of Mercury	2
2.1.2 Existing Forms of Mercury	2
2.1.3 Effects of Mercury	5
2.1.4 Condensates	6
2.1.5 Mercury Removal Systems	8
2.1.5.1 Mercury in Gas	9
2.1.5.2 Mercury in Liquid Hydrocarbons	11
2.1.5.3 Mercury in Water	13
2.2 Literature Review and Developments	14
2.3 Zeolites	20
2.3.1 Zeolites X and Y	20
2.3.2 Zeolite L, Omega and Beta	21
2.4 Mathematical Model	22
2.4.1 Modeling Approach	23
2.4.2 Model Formulation	24
2.4.3 Numerical Algorithm	27

CHAPTER	PAGE
<b>III EXPERIMENTAL</b>	29
3.1 Materials	29
3.2 Experimental Equipments	29
3.2.1 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	29
3.2.2 Mercury Analyzer	30
3.3 Methodology	30
3.3.1 Preparation of Stock Solution	30
3.3.2 Adsorption of Metallic Mercury on Container Wall	31
3.3.3 Adsorption Kinetics of Hg <sup>0</sup> in n-Heptane Substitute Condensate	31
3.3.4 Adsorption of Hg <sup>0</sup> in n-Heptane Substitute Condensate	31
3.3.5 Sample Analysis	32
3.3.6 Pilot Operation	32
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	35
4.1 Water Content Analysis	35
4.2 Stability of Metallic Mercury in Container	36
4.3 Kinetic Study of Metallic Mercury	37
4.4 Adsorption Isotherms for Adsorbents	43
4.5 Mathematical Analysis	48
4.5.1 External Mass Transfer	48
4.5.2 Internal Mass Transfer	50
4.5.3 Surface Adsorption	52
4.6 Continuous System	53
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	54
5.1 Conclusions	54
5.2 Observations	55

5.2.1 Stability of Mercury	55
<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
5.2.2 Analytical	56
5.2 Recommendations	57
<b>REFERENCES</b>	58
<b>APPENDICES</b>	
<b>Appendix A</b> Kinetics Study of Metal Mercury on Zeolites X, Y, L, Omega, Beta and CMG273 (Batch)	62
<b>Appendix B</b> Adsorption Isotherms for Metallic Mercury on Zeolites X, Y, L, Beta, Omega and CMG273 at 30°C, 40°C and 50°C with Equilibration Time of 8 hrs (Batch)	86
<b>Appendix C</b> Data Sheets (Continuous Systems)	101
<b>Appendix D</b> Calculations for Overall Mass Transfer Coefficient	109
<b>Appendix E</b> Calculation for Void Space Between Particles	111
<b>Appendix F</b> Instability of Mercury in Continuous System	112
<b>CURRICULUM VITAE</b>	113



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of elemental mercury	3
2.2	Mercury found by Unocal, Thailand	7
2.3	Mercury removal systems for hydrocarbons	8
2.4	Solubility of sulphur in liquid hydrocarbons	11
2.5	Mercury removal systems for water	14
3.1	Physical properties of zeolites and adsorbent CMG273	29
3.2	Operating conditions of mercury analyzer	30
4.1	Moisture contents in adsorbents	36
4.2	Physical parameters for Langmuir Isotherms of adsorbents	46
4.3	Theoretical values of molecular diffusivity for $Hg^0$	49
4.4	$K_p$ values for CMG273 calculated from pore diffusion model	51

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Mercury Repartition in the steam cracker effluents	8
2.2 Framework of X and Y type zeolites	21
2.3 Framework of zeolites Omega, Beta and L	22
2.4 Various resistance during adsorption phenomena	23
2.5 Differential mass balance over the packed bed	24
2.6 General solution strategy for solving a mathematical model	28
3.1 Schematic representation of batch operation	32
3.2 Schematic representation of pilot plant U844	33
3.3 Loading diagram	34
4.1 Thermogram of commercial adsorbents	35
4.2 Variation in mercury concentration during storage	37
4.3 Kinetics study of metallic mercury on zeolite X	38
4.4 Kinetics study of metallic mercury on zeolite Y	39
4.5 Kinetics study of metallic mercury on CMG273	40
4.6 Kinetics study of metallic mercury on zeolites Omega, Beta and L	41
4.7 Average losses and analytical uncertainties in measurements	42
4.8 Fitting of experimental data into Langmuir model for Zeolite X, Y and CMG 273	44
4.9 Comparison between experimental results and the one site Langmuir model	47
4.10 Limitation of internal mass transfer resistance for CMG273	50
4.11 First order rate kinetics of zeolites X and Y	52
4.12 Study of continuous system for CMG273	54
5.1 Sampling techniques	56
5.2 Performance of regenerated additive B against fresh additive B	57