

**REMOVAL OF DIPHENYLMERCURY FROM SOUTH EAST ASIAN  
CONDENSATE**

Opas Namprai

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  
2005

ISBN 974-965-184-7

I22242879

**Thesis Title:** Removal of Diphenylmercury from South East Asian  
Condensate  
**By:** Mr. Opas Namprai  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat  
Dr. Sophie Jullian

---

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)

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

*Pramote Chaiyavech*  
.....  
(Prof. Pramote Chaiyavech)

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

## ABSTRACT

4673005063: Petroleum Technology Program  
Opas Namprai: Removal of Diphenylmercury from South East Asian Condensate.  
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Dr. Sophie Jullian 73 pp. ISBN 974-965-184-7  
Keywords: Condensate/ Organomercury/ Diphenylmercury/ Hydrocarbon Matrices/ Zeolite

Condensate feedstock from the South East Asian region contains high levels of mercury. Mercury in natural gas condensates occurs in three chemical forms: elemental, inorganic and organometallic compounds. Refiners and petrochemical producers have experienced serious problems caused by its presence, such as catalyst poisoning, corrosion of aluminum alloy and personal health. The aim of this research work was to develop new approach for organomercury removal by adsorption. Thus, diphenylmercury (DPM)-spiked (2000 ppb) in heavy naphtha and condensate obtained from The Aromatics (Thailand) Public Company Limited were tested with commercial zeolite X, Zeolite Y and CMG 273. The effects of water content in adsorbent masses, temperature, alicyclic and aromatics which were cyclohexane, ethylbenzene, *o*-xylene and toluene were also studied. The results show that the presence of water content in zeolite in the range of 0-7% (by wt.) did not effect adsorption capacity of NaX while the adsorption capacity of NaY was significantly affected. The adsorption of DPM molecules on the zeolites X and Y were by physisorption. The polar molecules in *n*-heptane simulated feed were competitively adsorbed in the adsorbents and resulted in the reduction of DPM adsorption as low as 20% from its original capacity. Moreover, the result in continuous system shows that NaX and NaY exhibited ability to adsorb organomercury and the adsorption capacity of NaX was higher than NaY.

## บทคัดย่อ

โอกาส นามไพร : การกำจัดไดเฟนิลเมอร์คิวรีออกจากคอนเดนเสทภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ (Removal of Diphenylmercury from South East Asian Condensate)  
 อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ รศ. กัญญา บุญเกียรติ และ ดร. โซฟี จูเลียน  
 73 หน้า ISBN 974-965-184-7

สารตั้งต้นประเภทคอนเดนเสทจากบริเวณภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้มีปรอทปะปนอยู่ในปริมาณสูง โดยอยู่ใน 3 รูปแบบด้วยกันคือ โลหะปรอท สารประกอบของปรอทอินทรีย์ และสารประกอบของปรอทอินทรีย์ ทั้งโรงกลั่นน้ำมันและโรงงานปิโตรเคมีต่างก็ประสบปัญหาอันเนื่องมาจากปรอท เช่น ปัญหาอายุการใช้งานของคะตะลิสต์ ปัญหาการกัดกร่อนโลหะผสมของอะลูมิเนียม และปัญหาทางด้านสุขอนามัย งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาและพัฒนาแนวทางใหม่ในการกำจัดปรอทอินทรีย์โดยวิธีดูดซับ โดยใช้ไดเฟนิลเมอร์คิวรี (ความเข้มข้น 2000 ส่วนในพันล้านส่วน) ผสมกับแนฟทาหนัก และคอนเดนเสทจากบริษัทอะโรมาติกส์ไทย (ATC) ทดสอบกับสารดูดซับเชิงพาณิชย์ประเภท ซีโอไลต์เอ็กซ์ ซีโอไลต์วาย เพื่อเปรียบเทียบกับ CMG 273 ปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่ ผลกระทบของปริมาณน้ำในสารดูดซับ อุณหภูมิ และสารไฮโดรคาร์บอนอื่นในคอนเดนเสท อาทิ ไฮโดรเจน เฮกเซน เอทิลเบนซีน อโทไซลีน และโทลูอีน จากผลการศึกษาพบว่าปริมาณน้ำในสารดูดซับในช่วง 0-7% (โดยน้ำหนัก) ไม่มีผลต่อความจุของการดูดซับของซีโอไลต์เอ็กซ์ แต่มีผลต่อความจุของการดูดซับของโซเดียมวาย การดูดซับของไดเฟนิลเมอร์คิวรีโดยซีโอไลต์เอ็กซ์และวายเป็นการดูดซับเชิงกายภาพ โมเลกุลของสารประกอบ อะโรมาติกในสารตั้งต้นจำลองนอร์มัลเฮพเทนถูกดูดซับแบบแข่งขันกับไดเฟนิลเมอร์คิวรีส่งผลให้ความจุในการดูดซับไดเฟนิลเมอร์คิวรีลดน้อยลงมาก 20 เปอร์เซ็นต์ของความจุเดิม นอกจากนี้ผลการทดสอบในระบบต่อเนื่องแสดงให้เห็นว่า ทั้งซีโอไลต์เอ็กซ์และซีโอไลต์วายสามารถดูดซับไดเฟนิลเมอร์คิวรีโดยที่ความจุในการดูดซับของซีโอไลต์เอ็กซ์สูงกว่าของซีโอไลต์วาย

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank all of the following for their contribution.

First of all, I would like to express my gratitude to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, my Thai advisor, for guidance and assistance through the period of thesis work. I would like to thank Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, my co-advisor, Dr. Pramote Chaiyavech and Dr. Siriporn Jongpatiwut for being my thesis committees.

Moreover, I greatly appreciate Dr. Sophie Jullian, my French thesis co-advisor for her precious advice and support during 3 months apprenticeship in IFP, Lyon, France. I would like to extend special thanks to IFP persons especially to Mr. Vincent Coupard for his excellent discussion, Mr. Charles-Philippe Lienemann for very nice help, Mr. Jean-Pierre Combr   and Mr. Frédéric Capuano for their technical suggestion on the pilot unit 844 and also all of my very nice foreign friends especially for Mr. Frédéric De-Meyer, Mr. Victor Costa, Mr. Marios Matsios, Miss Helena Gonzalez-Penas and Miss Noela Vazquez-Fernandez for their help, hospitality and invaluable friendship.

Appreciation goes to all staff of The Petroleum and Petrochemical College and my friends for warm support, help and suggestion throughout this research work.

I would like to extend special thanks to Institut Français du P  trole (IFP) for a great financial support that cover my research expenses and personal allowances. The Aromatics (Thailand) Public Company Limited for the research grant including their staffs for providing heavy naphtha, real condensate and partial funding.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, the sincerest appreciation goes to my parents and family for their love, encouragement and measureless support.

## **'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>i</b>
 <b>II LITERARURE REVIEW</b>	
2.1 Properties of Mercury and Mercury Compounds	3
2.2 Mercury in Hydrocarbons	4
2.3 Mercury in Crude Oil and Condensate	7
2.4 Effects of Mercury on Processing	9
2.4.1 Effects of Mercury on Gaseous Processing	9
2.4.2 Effects of Mercury on Liquid Processing	9
2.5 Mercury Removal Technology	10
2.6 Zeolite X and Y	14
2.7 Literature Reviews	16
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials	21
3.2 Experimental Equipments	22
3.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	22

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.2 Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy (CVAAS) Analysis	22
3.2.3 Mercury Analyzer	23
3.3 Adsorption Study	24
3.3.1 Quantity of Appropriate Zeolite Adsorbent	24
3.3.2 Adsorption of DPM in n-Heptane Substitute Condensate	24
3.3.3 Adsorption of DPM in Heavy Naphtha	24
3.3.4 Effect of Alicyclic and Aromatic Hydrocarbons on DPM Adsorption	24
3.3.5 Effect of Water Content in Zeolite to Adsorption of DPM	25
3.3.6 Pilot Operations	25
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>27</b>
4.1 Water Content Analysis	27
4.2 Quantity of Appropriate Zeolite Adsorbent	28
4.3 Effect of Water Content in the Zeolite on the Adsorption of DPM	29
4.4 Adsorption Isotherm of DPM in n-Heptane	31
4.5 Effect of Alicyclic and Aromatic Hydrocarbons on DPM Adsorption	33
4.6 Adsorption Isotherm of DPM in Heavy Naphtha	37
4.7 The Langmuir Adsorption Model	40
4.8 Removal of Diphenylmercury from Heavy Naphtha in Small Pilot Unit 844	43
4.9 Removal of Diphenylmercury from Condensate in Small Pilot Unit 844	45

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>49</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>51</b>
	<b>APPENDICES</b>	<b>55</b>
	<b>Appendix A</b> Detailed Analysis of Heavy Naphtha	<b>55</b>
	<b>Appendix B</b> Quantity of Appropriate Zeolite	<b>57</b>
	<b>Appendix C</b> The Effect of Water Content in Zeolite on the Adsorption of DPM (batch system)	<b>58</b>
	<b>Appendix D</b> The Adsorption Isotherm in n-Heptane (batch system)	<b>59</b>
	<b>Appendix E</b> The Effect of Alicyclic and Aromatic Hydrocarbons on DPM Adsorption (batch system)	<b>61</b>
	<b>Appendix F</b> The Adsorption Isotherm in Heavy Naphtha (batch system)	<b>65</b>
	<b>Appendix G</b> Removal of Diphenylmercury from Heavy Naphtha in Small Pilot Unit 844 (continuous system)	<b>67</b>
	<b>Appendix H</b> Removal of Diphenylmercury from Real Condensate in Small Pilot Unit 844 (continuous system)	<b>69</b>
	<b>Appendix I</b> Linear Correlations of Langmuir Adsorption Model	<b>72</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>73</b>



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of elemental mercury	3
2.2	Approximate natural abundance of mercury compounds in hydrocarbons	5
2.3	Approximate solubility of mercury compounds in liquids; 25°C	7
2.4	Total Hg in crude oil and gas condensates	8
2.5	Mercury found in Thailand	9
2.6	Mercury removal systems for hydrocarbons	11
3.1	Properties of commercial zeolites	21
4.1	Selectivity of diphenylmercury (2000 ppb in n-Heptane)	31
4.2	Summary of the effect of alicyclic and aromatic hydrocarbons on adsorption of diphenylmercury	36
4.3	The composition of heavy naphtha	38
4.4	Langmuir model parameters	41
4.5	Feed metals analysis	46

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Framework of X and Y type zeolites	15
3.1 Experimental setup	26
4.1 Thermogram of commercial zeolites	27
4.2 Adsorption efficiency of the zeolites at 30°C (2000 ppb of DPM in n-heptane)	28
4.3 Effect of water content in the zeolites	29
4.4 Adsorption of DPM in n-heptane at various temperatures with NaX	32
4.5 Adsorption of DPM in n-heptane at various temperatures with NaY	32
4.6 Effect of cyclohexane on adsorption of diphenylmercury (2000 ppb in n-heptane)	33
4.7 Effect of ethylbenzene on adsorption of diphenylmercury (2000 ppb in n-heptane)	34
4.8 Effect of <i>o</i> -xylene on adsorption of diphenylmercury (2000 ppb in n-heptane)	35
4.9 Effect of toluene on adsorption of diphenylmercury (2000 ppb in n-heptane)	35
4.10 Cross-section through the interconnecting cavities of the Y zeolite	37
4.11 Adsorption of Diphenylmercury in heavy naphtha at various temperatures with NaX	39
4.12 Adsorption of Diphenylmercury in heavy naphtha at various temperatures with NaY	39
4.13 Comparison between adsorption isotherms in n-heptane and heavy naphtha by NaX	42

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.14 Comparison between adsorption isotherms in n-heptane and heavy naphtha by NaY	43
4.15 Adsorption of 2000 ppb DPM in heavy naphtha	44
4.16 Desorption of 2000 ppb DPM in heavy naphtha	45
4.17 Adsorption of real condensate	47
4.18 Desorption of real condensate	48