

**STUDY OF DIPHENYLMERCURY REMOVAL FROM LIQUID  
HYDROCARBONS**

Udomsak Rakrood

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 937-993-753-8

**Thesis Title:** Study of Diphenylmercury Removal from Liquid  
Hydrocarbons  
**By:** Udomsak Rakrood  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Dr. Siriporn Jongpatiwut  
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)

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

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

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

**ABSTRACT**

4773015063: Petroleum Technology Program

Udomsak Rakrood: Study of Diphenylmercury from Liquid Hydrocarbons

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Sophie Jullian, 82 pp. ISBN 937-993-753-8

Keywords: Mercury/Organomercury/Diphenylmercury/Zeolite

The adsorption performance of Beta, Omega and L zeolites and commercial adsorbent CMG273 (or CuS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), alumina and alumina impregnated with copper sulfide (CMG273), for removing diphenylmercury (DPM) in liquid hydrocarbon was studied. N-heptane and heavy naphtha spiked with DPM were used for adsorption kinetics and isotherm study in a batch system at temperatures of 30, 40 and 50°C. The adsorption efficiency of Omega and Beta zeolites were also investigated in a batch system based on actual heavy naphtha feedstock. Zeolite Beta, alumina and CMG273 were further studied in a continuous system at 30 °C and 7 bars using heavy naphtha spiked with DPM as feedstock to determine a breakthrough curve. In kinetic studies, the rate of adsorption of DPM for all zeolites was rapid. The removal capacity of 90% was achieved for Beta zeolite and CMG273 while of only 70% and 60% for zeolites Omega and L respectively. Kinetic data fitted well with the pseudo 2<sup>nd</sup> order equation. Adsorption isotherms of all adsorbents were described by Langmuir model. However, when applied to heavy naphtha, the efficiency of DPM adsorption was reduced by 25% and 40% in zeolite Beta and Omega respectively. The adsorption capacity ( $q_{max}$ ) of zeolites slightly decreased with increasing temperature which indicates physical-adsorption. In contrast, for CMG273,  $q_{max}$  increased due to both chemical and physical adsorption. Breakthrough curves of continuous adsorption have shown that zeolite Beta and CMG273 (CuS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) had same efficiency in removing DPM and higher than alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by 50%. It is clear that CuS can improve the efficiency in DPM removal.

## บทคัดย่อ

อุคมศักดิ์ รักรอด : การกำจัดสารประกอบอินทรีย์ปรอทชนิด ไดเฟนิลเมอร์คิวรี จาก ไฮโดรคาร์บอน ที่เป็นของเหลว (Removal of Diphenylmercury from Liquid Hydrocarbons) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ, ดร. ศิริพร จงผาดิวฒิ และ ดร. โชฟี จูเลียน 82 หน้า ISBN 937-993-753-8

การศึกษาศารดูดซับคอปเปอร์บนตัวรองรับอลูมินา(ซีเอ็มจี273), ซีโอไลต์ โอเมกา, เบตา และ แอล เพื่อหาค่าประสิทธิภาพการดูดซับสารประกอบอินทรีย์ปรอทชนิด ไดเฟนิลเมอร์คิวรี(ดีพีเอ็ม) จาก ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลว การทดลองแบบกะใช้สารตั้งต้นคือ นอร์มัลเฮปเทน, แนฟทาหนัก ที่เจือปนด้วย ไดเฟนิลเมอร์คิวรี และแนฟทาหนักที่มีสารปรอทเจือปนอยู่แล้วตามธรรมชาติ เพื่อศึกษาจลพลศาสตร์และไอโซเทิร์มของสารดูดซับที่อุณหภูมิ 30, 40 และ 50 องศาเซลเซียสและในการทดลองแบบต่อเนื่องทดสอบสารดูดซับชนิด ซีโอไลต์ เบตา, อลูมินา และ ซีเอ็มจี273 เพื่อหากราฟ การเบรคทรูของการดูดซับสารดีพีเอ็มที่เจือปนในแนฟทาที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ความดัน 7 บาร์ ผลการทดลองหาอัตราเร็วในการดูดซับของสารดูดซับแต่ละตัว พบว่า การดูดซับของซีโอไลต์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วโดยประสิทธิภาพในการดูดซับคือ ร้อยละ 90 สำหรับ ซีโอไลต์ เบตา และ ซีเอ็มจี273 และร้อยละ 70 และ 60 สำหรับ ซีโอไลต์ โอเมกา และ แอล ตามลำดับ ข้อมูลอัตราการดูดซับเข้าได้ดีกับสมการชูลด์ลำดับที่สอง ไอโซเทิร์มของการดูดซับของสารดูดซับทุกตัวอธิบายได้ด้วยโมเดลของแลงมัวร์ ค่าความจุในการดูดซับ ไดเฟนิลเมอร์คิวรีผกผันตามอุณหภูมิซึ่งบ่งบอกถึงชนิดของการดูดซับที่แบบกายภาพ แต่ในกรณีของซีเอ็มจี273 ค่าความจุของการดูดซับเพิ่มขึ้นเนื่องจากการดูดซับแบบกายภาพและแบบเคมี กราฟเบรคทรูที่ได้จากการทดลองในระบบต่อเนื่องนั้นแสดงประสิทธิภาพในการดูดซับดีพีเอ็มบนซีโอไลต์เบตา และ ซีเอ็มจี 273 (คอปเปอร์บนตัวรองรับอลูมินา) มีความใกล้เคียงกันและสูงกว่าการดูดซับของตัวรองรับอลูมินาถึง 50% แสดงว่าคอปเปอร์ซัลไฟด์เพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับไดเฟนิลเมอร์คิวรี

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very good experience. It would not be successful without the assistance of the 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 Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium), The Institut Français de Pétrole (IFP), FRANCE and France Embassy (Thailand) for accepting me as a research trainee and partial funding.

First, I gratefully acknowledge Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Siriporn jongpatiwut and Dr. Sophie Jullian for several enlighten suggestions, discussions, and encouragement throughout the course of my work. This thesis would not be completed without their consistent help.

I also thank Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, my thesis committee for her well-intentioned suggestions and the comments, and Assoc. Prof. Kitipat Siemanond for kindly accepting to revise on my thesis committee.

I would like to take this opportunity to thank all the Petroleum and Petrochemical College's staff who supported me throughout my thesis work and my friends for their friendly help, cheerfulness, and good relationship.

Finally, I would like to express deep appreciation to my parents and my family for their endless support, love, and everything in my life.

## 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 BLACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>24</b>
3.1 Materials	24
3.2 Experimental Equipments	24
3.2.1 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	24
3.2.2 Mercury Analyzer	25
3.3 Methodology	25
3.3.1 Preparation Diphenylmercury in n-Heptane and Heavy Naphtha	25
3.3.2 Stability of Diphenylmercury in Short Periods on Borosilicate Glass Vial	26
3.3.2 Kinetic Study of DPM Adsorption in Batch	26
3.3.4 Isotherm Study of DPM Adsorption	26
3.3.5 Continuous System Studies	27

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>29</b>
	4.1 Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	29
	4.2 Stability of Diphenylmercury on Borosilicate Glass Vial Containers	30
	4.3 Kinetic Studies	31
	4.3.1 Kinetic study of Diphenylmercury Adsorption in n-Heptane	31
	4.3.2 Kinetic Studies of Diphenylmercury Adsorption in Treated Heavy Naphtha	39
	4.3.3 Adsorption Kinetics of Natural Mercury Species in Heavy Naphtha	41
	4.4 Isotherm of Adsorption Studies	44
	4.4.1 Isotherm of Diphenylmercury Adsorption in n-Heptane	44
	4.4.2 Isotherm of Diphenylmercury Adsorption in Heavy Naphtha	49
	4.4.3 Isotherm of Mercury Removal in Heavy Naphtha	51
	4.5 Continuous System Studies	53
	4.6 Effect of Si/Al ratio and Structure in Adsorption DPM of Zeolites	54
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION</b>	<b>56</b>
	5.1 Conclusions	56
	5.2 Recommendation	56
	<b>REFERENCES</b>	<b>58</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>60</b>
<b>Appendix A</b> Kinetic of adsorption data (batch)	<b>60</b>
<b>Appendix B</b> Adsorption Isotherm data (batch)	<b>70</b>
<b>Appendix C</b> Continuous system	<b>75</b>



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Physical properties of elemental mercury	3
2.2 Boiling point of volatile mercury compounds	6
2.3 Solubility of some mercury compounds in hexane	6
2.4 Mercury removal systems for hydrocarbons	11
3.1 Physical property properties of zeolites and CMG273 adsorbent	24
4.1 Correlation coefficients ( $R^2$ ) of three kinetic models for kinetics of adsorption of DPM at 2 ppm concentration	35
4.2 Correlation coefficients ( $R^2$ ) of three kinetic models for kinetics of adsorption of DPM at 5 ppm concentration	36
4.3 Pseudo 2 <sup>nd</sup> order parameters for kinetics of adsorption of DPM at 2 ppm concentration	36
4.4 Pseudo 2 <sup>nd</sup> order parameters for kinetics of adsorption of DPM at 5 ppm concentration	36
4.5 Experimental and computed $q_e$ and $k_e$ of DPM (2 ppm in n-heptane) kinetics adsorption on CMG273	38
4.6 Experimental and computed $q_e$ and $k_e$ of DPM (2 ppm in n-heptane) kinetics adsorption on CMG273	38
4.7 Pseudo 2 <sup>nd</sup> order parameters for kinetic of mercury removal in Heavy naphtha	41
4.8 Pseudo 2 <sup>nd</sup> order parameters for kinetics of mercury species adsorption in heavy naphtha	43
4.9 Physical parameters for Langmuir isotherm	48
4.10 Langmuir isotherm parameters for adsorption of mercury removal in heavy naphtha	51
4.11 Langmuir isotherm parameters for adsorption of mercury removal in heavy naphtha	53

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Distributions of mercury compounds in liquids	7
2.2 The structure type of zeolite, a) Cage-structure (Zeolite Y), b) Channal-structure (Zeolite L)	15
2.3 The channel structure of zeolite Omega viewed to [001]	16
2.4 The channel structure of L viewed to [001]	17
3.1 Process flow diagram of continuous system	27
4.1 TGA results for all adsorbents: Zeolite Omega, Beta, L and CMG273	30
4.2 Adsorption of diphenylmercury in n-heptane in borosilicate glass vials	31
4.3 Adsorption kinetics of DPM 2 ppm on Zeolite a) Omega, c) Beta, g) L and f) CMG273 and DPM 5 ppm on Zeolites b) Omega, d) Beta, f) L and h) CMG273	34
4.4 Adsorption kinetics of DPM in heavy naphtha on zeolite Beta and Omega	39
4.5 The pseudo 2 <sup>nd</sup> order coefficients for adsorption of DPM in heavy naphtha a) zeolite Beta and b) Omega	40
4.6 Kinetics of adsorption of natural mercury species heavy naphtha of zeolite Beta and Omega at 30°C and at atmospheric pressure	42
4.7 The pseudo 2 <sup>nd</sup> order coefficients for adsorption of DPM in heavy naphtha a) Zeolite Omega and b) Beta	43
4.8 Langmuir linearization model of zeolite a) Omega, c) Beta, e) L and g) CMG 273 and fittings of Langmuir Isotherm with data of zeolite b) Omega, d) Beta, f) L and h) CMG 273	47

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.9 Langmuir model linearization of zeolites a) Omega, c) Beta and fittings of Langmuir isotherm with data of zeolite b) Omega and d) Beta	50
4.10 Langmuir model linearization of zeolite a) Omega, c) Beta and fittings of Langmuir isotherm with data of zeolite b) Omega and d) Beta for adsorption natural mercury species in heavy naphtha at 30°C	52
4.11 Adsorption isotherm of DPM in heavy naphtha operated in continuous system at 30°C and 7 bar	54