

การกำจัสดรปรกอบอรเชนิกโดยใ้การดูดซ้บ
บนตัวดูดซ้บนิกเกิลไมลิปดีน้ม



นาย ญ้ฐวุฒินิ กานันท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาศึกษาศาสตร์

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-333-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

116448591

REMOVAL OF ARSENIC COMPOUNDS BY
ADSORPTION ON Ni-Mo ADSORBENTS

Mr. NATTAWUT NIPANAN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1995
ISBN 974-632-333-4

Thesis Title Removal of Arsenic Compounds by
 Adsorption on Ni-Mo Adsorbents
By Mr. Nattawut Nipanan
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn
University in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Master's Degree/

Santi Thoongsuwan
.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Piy- R-tel
.....Chairman
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)

Jirdsak Tscheik
.....Thesis Advisor
(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Sasithorn Boon-Long
.....Member
(Assistance Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3^e cycle)

Vichitra Chongvisal
.....Member
(Assistance Professor Vichitra Chongvisal, Ph.D.)



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ณัฐวุฒิ นิภานันท์ : การกำจัดสารประกอบอาร์เซนิกโดยใช้การดูดซับบนตัวดูดซับนิกเกิลโมลิบดีนัม
(REMOVAL OF ARSENIC COMPOUNDS BY ADSORPTION ON Ni-Mo ADSORBENTS) อ.ที่ปรึกษา :
ดร.เจตศักดิ์ ไชยคุณา, 160 หน้า. ISBN 974-632-333-4

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาการกำจัดสารประกอบของอาร์เซนิกบนตัวดูดซับ การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ความดันในช่วง 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ถึง 600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอุณหภูมิในช่วง 30 องศาเซลเซียส ถึง 75 องศาเซลเซียส ฟีนอลาร์ซีนออกไซด์และอาร์เซนิกออกไซด์ใช้เป็นตัวแทนสำหรับรูปแบบของสารประกอบอาร์เซนิกในรูปอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ปรากฏอยู่ในปิโตรเลียม ฟีนอลาร์ซีนออกไซด์และอาร์เซนิกออกไซด์เติมลงในโทลูอีนเพื่อทำให้สารละลายมีอาร์เซนิกในปริมาณ 20 และ 10 ส่วนในล้านส่วนตามลำดับ ตัวดูดซับที่ใช้คือ อะลูมินา นิกเกิลออกไซด์บนอะลูมินา โมลิบดีนัมออกไซด์บนอะลูมินา โมลิบดีนัมนิกเกิลบนอะลูมินา และนิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินา และเตรียมโดยใช้เทคนิคการเคลือบผงแบบแห้ง สารละลายนิกเกิลในเตรตใช้เคลือบผงอะลูมินาสำหรับการเตรียมนิกเกิลออกไซด์บนอะลูมินา และสารละลายแอมโมเนียมโมลิเบตเตรไซเตรตสำหรับการเตรียมนิกเกิลโมลิบดีนัมออกไซด์บนอะลูมินา ปริมาณนิกเกิลและโมลิบดีนัมที่เคลือบผงอยู่บนอะลูมินาคือ 2.5% 5% 7.5% และ 10% โดยน้ำหนักของโลหะแต่ละชนิด โมลิบดีนัมนิกเกิลบนอะลูมินาเตรียมจากการเคลือบผงของแอมโมเนียมโมลิเบตเตรไซเตรต แล้วตามด้วยนิกเกิลในเตรต ในทางกลับกันนิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินาเตรียมจากการเคลือบผงของนิกเกิลในเตรต ตามด้วยแอมโมเนียมโมลิเบตเตรไซเตรต ปริมาณโลหะทั้งหมดในโมลิบดีนัมนิกเกิลบนอะลูมินาและนิกเกิล โมลิบดีนัมบนอะลูมินาเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะทั้งหมด อัตราส่วนเขื่อนิกเกิลต่อโมลิบดีนัมเป็น 1:1 1:3 และ 3:1

ผลที่ได้แสดงว่าการกำจัดสารประกอบอาร์เซนิกไม่ขึ้นกับความดันแต่ขึ้นกับอุณหภูมิอย่างเห็นได้ชัด ประสิทธิภาพการดูดซับของอาร์เซนิกเพิ่มขึ้นเรียงตามลำดับดังนี้ ตัวดูดซับนิกเกิล > ตัวดูดซับอะลูมินา > ตัวดูดซับโมลิบดีนัม เมื่อปริมาณนิกเกิลในตัวดูดเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพของตัวดูดซับนิกเกิลในการกำจัดอาร์เซนิกไม่เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด ในทางกลับกันประสิทธิภาพการกำจัดอาร์เซนิกของตัวดูดซับโมลิบดีนัมลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้น สารประกอบอาร์เซนิกจะดูดซับบนเฟสของนิกเกิลและก่อตัวเป็นนิกเกิลอาร์เซไนด์ ($NiAs_2$) ในขณะที่การก่อตัวระหว่างโมลิบดีนัมและสารประกอบอาร์เซนิกไม่สามารถระบุได้ ประสิทธิภาพของการกำจัดอาร์เซนิกในโมลิบดีนัมนิกเกิลบนอะลูมินาและนิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินสูงขึ้นเมื่อปริมาณนิกเกิลเพิ่มขึ้นและต่ำลงเมื่อปริมาณโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้น ลำดับของการเคลือบผงมีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับอย่างเห็นได้ชัด

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม

C416451 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: PHENYLARSINE OXIDE/ ARSENIC OXIDE/ ADSORPTION

NATTAWUT NIPANAN : REMOVAL OF ARSENIC COMPOUNDS BY ADSORPTION ON Ni-Mo ADSORBENTS. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHAIKUNA, Ph.D. 160 pp. ISBN 974-632-333-4


Removal of arsenic compounds on several adsorbents was investigated in this study. The experiments were conducted in a batch reactor at a pressure range of 200 psig to 600 psig and a temperature range of 30°C to 75°C. Phenylarsine oxide and arsenic oxide were used as representatives for typical organic and inorganic arsenic compounds in petroleum. Phenylarsine oxide and arsenic oxide were added directly to toluene to obtain solutions containing 20 ppm and 10 ppm of arsenic, respectively. The adsorbents were alumina, NiO/Al₂O₃, MoO₃/Al₂O₃, Mo-Ni/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ and were prepared by dry impregnation technique. Aluminas were impregnated with nickel nitrate solution for NiO/Al₂O₃ preparation and with ammoniamolybdate tetrahydrate solution for MoO₃/Al₂O₃ preparation. Nickel and molybdenum loadings were 2.5%, 5%, 7.5% and 10% by weight of each metal. Mo-Ni/Al₂O₃ was prepared by impregnation of ammoniamolybdate tetrahydrate followed by nickel nitrate. On the other hand, Ni-Mo/Al₂O₃ was prepared by impregnation of nickel nitrate followed by ammoniamolybdate tetrahydrate. Total metal loading in Mo-Ni/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ was kept at 10% by weight of total metal. Loading ratios of Ni:Mo were 1:1, 1:3 and 3:1.

Results showed that the removal of arsenic compounds was independent of pressure but strongly dependent on temperature. Adsorption efficiency on arsenic increased in the following order: nickel adsorbent > alumina adsorbent > molybdenum adsorbent. The efficiency of nickel adsorbents on arsenic removal did not change significantly when nickel loading increased. On the other hand, the efficiency of molybdenum adsorbents on arsenic removal decreased when molybdenum loading increased. Arsenic compound was adsorbed on nickel phase and formed nickel arsenide (NiAs₂), while the formation of molybdenum and arsenic could not be identified. The efficiency of arsenic removal in Mo-Ni/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ was higher when nickel loading increased and was lower when molybdenum loading increased. Order of impregnation affected adsorption efficiency significantly.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา.....2537

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude and deep appreciation to his advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna for his guidance, valuable help and super-vision during this study. In addition, he is also grateful to Prof. Dr. Piyasan Praserttham Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long and Assist. Prof Vichitra Chongvisal for serving as thesis comittee. He is also thankful to the staffs in the Sciencetific and Technological Research Equiment Center Chulalongkorn University who assisted in analyzing the arsenic concentration. Finally, he would like to thank his parents for their encouragement and financial support throughout this study.



CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	IV
ABSTRACT (IN THAI)	V
ACKNOWLEDGEMENTS	VI
LIST OF TABLES	IX
LIST OF FIGURES	X
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. LITERATURE REVIEWS	7
Arsenic Compounds	7
Chraterization and Identification of Arsenic in Petroleum	8
Study of Catalyst Poisoning by Arsenic Compounds	11
Study of Arsenic Compounds Removing from Petroleum	14
Thermal Treatment	15
Chemical Treatment	16
Adsorption	19
III. Experimental Apparatus and Analysis Techniques	31
Experimental Apparatus	31
Adsorbent Preparation	32
Experimental Procedures	37
Analysis Technique	38

LIST OF CONTENTS (continue)

TABLE	PAGE
Product Characterization.....	38
Adsorbent Chracterization.....	40
IV. RESULTS AND DISCUSSIONS.....	53
Procedures.....	53
Results and Discussions.....	55
Effect of Amount of Adsorbent Contacting Time.....	55
Effect of Reactor.....	60
Experiment Errors.....	62
Effect of pressure and Temperature.....	65
Effect of Adsorbents.....	81
V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	127
Conclusions.....	127
Recommendations.....	128
REFERENCES.....	129
APPENDIX.....	133
VITA.....	162

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Commercial Uses of Arsenic Compounds in 1975.....	8
2.2 Arsenic Content in Petroleum.....	9
2.3 Catalytic metals most susceptible to poisoning.....	11
3.1 Nickel and Molybdenum content in Adsorbents.....	37
3.2 Properties of Toluene.....	42
3.3 Properties of Nitric Acid.....	43
3.4 Properties of Hydrogen Peroxide.....	44
3.5 Properties of Hydrofluoric Acid.....	45
3.6 Properties of Hydrochloric Acid.....	46
3.7 Properties of Sulfuric Acid.....	47
3.8 Properties of Phenylarsine oxide.....	48
3.9 Properties of Phenylarsonic Acid.....	49
3.10 Properties of Nickel nitrate Hexahydrate.....	50
3.11 Properties of Ammonium molybdenum Tetrahydrate.....	51
3.12 Properties of Aluminum oxide.....	52
4.1 Average and %Deviation of Remaining Arsenic Removal.....	64
4.2 Average and %Deviation of %Arsenic Removal.....	64

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Arsenic Distribution in Condensate.....	10
3.1 Experimental Apparatus.....	31
4.1 Remaining phenylarsine oxide in study the effect of the amount of adsorbent...	58
4.2 Remaining arsenic oxide in study the effect of the amount of adsorbent.....	58
4.3 Remaining phenylarsine oxide in study the effect of contacting time.....	59
4.4 Remaining arsenic oxide in study the effect of contacting time.....	59
4.5 Remaining phenylarsine oxide in each times that used alumina as the adsorbent.....	60
4.6 Remaining phenylarsine oxide which used alumina as the adsorbent in study the effect of reactor.....	61
4.7 Remaining arsenic oxide which used alumina as the adsorbent in study the effect of reactor.....	61
4.8 Repeatability of phenylarsine oxide removal.....	63

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.9 Repeatability of arsenic oxide removal.....	63
4.10 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of alumina adsorbent.....	66
4.11 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of alumina adsorbent.....	66
4.12 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5 Ni adsorbent.....	67
4.13 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5 Ni adsorbent.....	67
4.14 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5 Ni adsorbent.....	68
4.15 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5 Ni adsorbent.....	68
4.16 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5 Ni adsorbent.....	69

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.17 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5 Ni adsorbent.....	69
4.18 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 10 Ni adsorbent.....	70
4.19 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 10 Ni adsorbent.....	70
4.20 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5 Mo adsorbent.....	71
4.21 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5 Mo adsorbent.....	71
4.22 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5 Mo adsorbent.....	72
4.23 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5 Mo adsorbent.....	72
4.24 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5 Mo adsorbent.....	73

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.25 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5 Mo adsorbent.....	73
4.26 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 10 Mo adsorbent.....	74
4.27 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 10 Mo adsorbent.....	74
4.28 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5-7.5 MoNi adsorbent.	75
4.29 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5-7.5 MoNi adsorbent.	75
4.30 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5-5 MoNi adsorbent.....	76
4.31 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5-5 MoNi adsorbent.....	76
4.32 Remaining of phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5-7.5 NiMo adsorbent..	77

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.33 Remaining of arsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5-2.5 NiMo adsorbent..	77
4.34 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5-7.5 NiMo adsorbent..	78
4.35 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 2.5-7.5 NiMo adsorbent..	78
4.36 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5-5 NiMo adsorbent.....	79
4.37 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 5-5 NiMo adsorbent.....	79
4.38 Remaining of Phenylarsine oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5-2.5 NiMo adsorbent..	80
4.39 Remaining of arsenic oxide in study the effect of pressures and temperatures on efficiency of 7.5-2.5 NiMo adsorbent..	80

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.40 Comparison of surface area between alumina and nickel adsorbents.....	85
4.41 Comparison of pore volume between alumina and nickel adsorbents.....	85
4.42 Comparison of pore sizes distribution between alumina and nickel adsorbent....	86
4.43 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used alumina and 2.5Ni adsorbents.....	87
4.44 Comparison of remaining arsenic oxide which used alumina and 2.5Ni adsorbents.....	87
4.45 XRD pattern of spent nickel adsorbent...	89
4.46 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used alumina and 2.5Ni-10Ni adsorbents.....	90
4.47 Comparison of remaining arsenic oxide which used alumina and 2.5Ni-10Ni adsorbents.....	91
4.48 Comparison of surface area between fresh and spent alumina and nickel adsorbents.	92

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.49 Comparison of pore volume between fresh and spent alumina and nickel adsorbents..	95
4.50 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent alumina adsorbents.....	95
4.51 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent alumina(5 times) adsorbents.....	96
4.52 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 2.5 Ni adsorbents.....	96
4.53 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 5 Ni adsorbents.....	97
4.54 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 7.5 Ni adsorbents.....	97
4.55 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 10 Ni adsorbents.....	98
4.56 Comparison of surface area between alumina and molybdenum adsorbents.....	99
4.57 Comparison of pore volume between alumina and molybdenum adsorbents.....	99

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.58 Comparison of pore sizes distribution between alumina and molybdenum adsorbent..	100
4.59 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used alumina and 2.5Mo adsorbents.....	102
4.60 Comparison of remaining arsenic oxide which used alumina and 2.5Mo adsorbents.....	102
4.61 XRD pattern of spent molybdenum adsorbent.....	103
4.62 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used alumina and 2.5Mo-10Mo adsorbents.....	104
4.63 Comparison of remaining arsenic oxide which used alumina and 2.5Mo-10Mo adsorbents.....	104
4.64 Comparison of surface area between fresh and spent alumina and molybdenum adsorbents.....	105
4.65 Comparison of pore volume between fresh and spent alumina and molybdenum adsorbents.....	105

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.66 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 2.5Mo adsorbents.....	106
4.67 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 5 Mo adsorbents.....	106
4.68 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 7.5 Mo adsorbents.....	107
4.69 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 10 Mo adsorbents.....	107
4.70 Comparison of surface area between alumina and molybdenum-nickel adsorbents.....	109
4.71 Comparison of surface area between alumina and nickel-molybdenum adsorbents.....	109
4.72 Comparison of pore volume between alumina and molybdenum-nickel adsorbents.....	110
4.73 Comparison of pore volume between alumina and nickel-molybdenum adsorbents.....	110

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.74 Comparison of pore sizes distribution between alumina and molybdenum-nickel adsorbent.....	111
4.75 Comparison of pore sizes distribution between alumina and nickel-molybdenum adsorbent.....	111
4.76 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used alumina and molybdenum-nickel adsorbents.....	115
4.77 Comparison of remaining arsenic oxide which used alumina and molybdenum-nickel adsorbents.....	115
4.78 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used alumina and nickel-molybdenum adsorbents.....	116
4.79 Comparison of remaining arsenic oxide which used alumina and nickel-molybdenum adsorbents.....	116
4.80 Comparison of surface area between fresh and spent alumina and molybdenum-nickel adsorbents.....	117
4.81 Comparison of surface area between fresh and spent alumina and nickel-molybdenum adsorbents.....	117

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.82 Comparison of pore volume between fresh and spent molybdenum-nickel adsorbents.....	118
4.83 Comparison of pore volume between fresh and spent nickel-molybdenum adsorbents.....	118
4.84 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 2.5-7.5 MoNi adsorbents.....	119
4.85 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 5-5 MoNi adsorbents.....	119
4.86 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 7.5-2.5 MoNi adsorbents.....	120
4.87 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 2.5-7.5 NiMo adsorbents.....	120
4.88 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 5-5 NiMo adsorbents.....	121

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.89 Comparison of pore sizes distribution between fresh and spent 7.5-2.5 NiMo adsorbents.....	121
4.90 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used 7.5% nickel loading on MoNi and MoNi adsorbents.....	123
4.91 Comparison of remaining arsenic oxide which used 7.5% nickel loading on MoNi and MoNi adsorbents.....	124
4.92 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used 5% nickel loading on MoNi and MoNi adsorbents.....	124
4.93 Comparison of remaining arsenic oxide which used 5% nickel loading on MoNi and MoNi adsorbents.....	125
4.94 Comparison of remaining phenylarsine oxide which used 2.5% nickel loading on MoNi and MoNi adsorbents.....	125
4.95 Comparison of remaining arsenic oxide which used 2.5% nickel loading on MoNi and MoNi adsorbents.....	126