

**ADSORPTION OF MERCURY FROM HEAVY NAPHTHA
USING ZEOLITES**

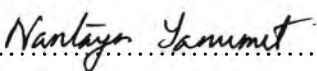
Mr. Atichart Thanapongpipat

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
2007

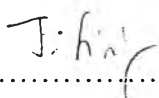
502024

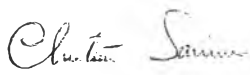
Thesis Title: Adsorption of Mercury from Heavy Naphtha Using Zeolites
By: Atichart Thanapongpipat
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut
Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Asst. Prof. Kitipat Siemanond
Dr. Sophie Jullian

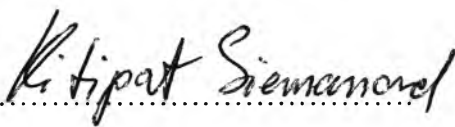
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

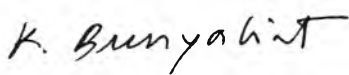
Thesis Committee:

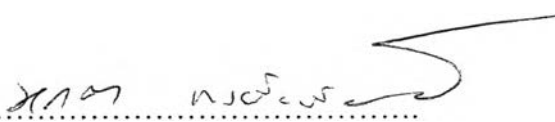

.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)


.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)


.....
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)


.....
(Dr. Sophie Jullian)


.....
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)


.....
(Mr. Morakot Pongboriboon)

ABSTRACT

4873001060: Petroleum Technology Program

Atichart Thanapongpipat: Adsorption of Mercury from Heavy Naphtha Using Zeolites

Thesis Advisors: Dr. Siriporn Jongpatiwut, Dr. Sophie Jullian, Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Asst. Prof. Kitipat Siemanond
63 pp.

Keywords: Zeolite/ Mercury/ Mercury adsorption / Mercury speciation / Breakthrough curve

Mercury and its compounds are hazardous contaminant which is usually present in crude oil, natural gas or gas condensate. The existence of mercury in feedstock contributes to bad effects to the processing including corrosion of cryogenic equipments or catalyst deactivation. The adsorption performance of Beta zeolites with Si/Al ratios of 10, 30, 100, X zeolite, Y zeolite and ZSM-5 zeolite for removing mercury in heavy naphtha was studied. The heavy naphtha containing 300 ppb of total mercury was used to study kinetic of adsorption and adsorption isotherm in a batch system at temperature of 50°C. From the speciation of mercury, the heavy naphtha contained both metallic mercury (Hg^0) and ionic mercury. For kinetic study, the mercury removal capacity of 30%, 20% and 15% was found for Beta zeolite with Si/Al ratios of 10, 30, and 100, respectively. This is due to the different quantity of their active sites. X zeolite, Y zeolite and ZSM-5 zeolite can remove mercury only 25%, 20% and 7%, respectively. Besides, kinetic experimental data fit well with the pseudo second order equation. In addition, adsorption isotherms of all zeolites were described by Langmuir model. It was found that Beta zeolite with Si/Al ratio of 10 gave the highest maximum adsorption capacity (q_{max}). Moreover, X zeolite and Beta zeolite with Si/Al ratio of 10 were selected to study their mercury adsorption in a continuous system in order to provide the predictive model for breakthrough curve. It was found that Beta zeolite with Si/Al ratio of 10 and X zeolite reached breakthrough time at 1 h in both cases and the maximum of mercury adsorption capacity at 20 and 15 h, respectively.

บทคัดย่อ

อติชาต ธนพงศ์พิพัฒน์ : การดูดซับสารปรอทจากแนฟทาหนักโดยใช้ซีโอไลต์ (Adsorption of Mercury from Heavy Naphtha Using Zeolites) อ. ที่ปรึกษา: ดร. ศิริพร จงผาคิวฒิ, ดร. โชพี จูเลียน, รศ. ดร.จินตนา สายวรรณ และ ผศ. ดร. กิติพัฒน์ สีมานนท์ 63 หน้า

ปรอทเป็นสารอันตรายซึ่งปนเปื้อนอยู่ในน้ำมันดิบ, ก๊าซธรรมชาติและคอนเดนเซท สามารถสร้างความเสียหายต่อกระบวนการผลิต ตัวอย่างเช่นทำให้เกิดการสึกกร่อนของอุปกรณ์ แลกเปลี่ยนความร้อนหรือทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ การศึกษานี้เป็นการทดสอบความสามารถในการดูดซับสารปรอทโดยใช้ซีโอไลต์เบต้าที่มีสัดส่วนระหว่างซิลิกาและอลูมินา 10, 30 และ 100, ซีโอไลต์เอ็กซ์, ซีโอไลต์วายและซีโอไลต์แซคเฮอไซด์เอ็มไพร์ จากแนฟทาหนักที่มีความเข้มข้นของสารปรอทประมาณ 300 พีพีบี โดยทำการศึกษาทั้งแบบกะและแบบต่อเนื่องที่ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นอกจากนี้จากการวิเคราะห์ชนิดของสารปรอทพบว่าในแนฟทาหนัก มีปรอททั้ง 2 ชนิดได้แก่สารปรอทโลหะและสารปรอทแบบไอออนิก การศึกษาจลนพลศาสตร์ ในการดูดซับสารปรอทพบว่า ซีโอไลต์เบต้าที่มีสัดส่วนระหว่างซิลิกาและอลูมินา 10, 30 และ 100 สามารถดูดซับสารปรอทได้ 30%, 20% และ 15% ตามลำดับ ในขณะที่ซีโอไลต์เอ็กซ์, ซีโอไลต์วายและซีโอไลต์แซคเฮอไซด์เอ็มไพร์สามารถดูดซับสารปรอทได้ 25%, 20% และ 7% ตามลำดับ ข้อมูลจากทดลองจลนพลศาสตร์ของดูดซับสอดคล้องกับสมการอันดับสองเทียม ดังนั้นจึงสามารถนำสมการนี้มาใช้ในทำนายปริมาณของสารปรอทที่ถูกดูดซับที่เวลาต่างๆได้ นอกจากนี้การศึกษาไอโซเทิร์มของการดูดซับสารดูดซับทุกตัวอธิบายได้ด้วยโมเดลของแลงมัวร์ และพบว่าซีโอไลต์เบต้าที่มีสัดส่วนระหว่างซิลิกาและอลูมินา 10 มีค่าความจุในการดูดซับสาร ปรอทสูงที่สุดเมื่อเทียบกับสารดูดซับอื่นๆ ในส่วนของการศึกษาการดูดซับแบบต่อเนื่องโดย เลือกใช้ซีโอไลต์เบต้าที่มีสัดส่วนระหว่างซิลิกาและอลูมินา 10 และซีโอไลต์เอ็กซ์พบว่าซีโอไลต์ เบต้ามีประสิทธิภาพในการดูดซับสารปรอทสูงกว่าซีโอไลต์เอ็กซ์

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very good experience for the author. It would not be successful without the assistance of the following individuals and organization.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemicals College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. I am also grateful for funding from the Institut Français de Pétrole (IFP), France while I stayed in France and also the airplane ticket from French Embassy in Thailand.

I would like to thank my thesis advisors – Dr. Siriporn Jongpatiwut, Dr. Sophie Jullian, Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Asst. Prof. Kitipat Siemanond – for their valuable suggestions, comments and guidance through the entire course of my research work. I am also grateful to Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat and Mr. Morakot Pongboriboon for serving as 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 valuable suggestions and comment for the experiments done at IFP.

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

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 27
3.1 Materials	27
3.2 Equipment	27
3.2.1 Mercury Analyzer	27
3.3 Methodology	27
3.3.1 Kinetic Study of Mercury Adsorption in Batch System	 27
3.3.2 Isotherm Study of Mercury Adsorption and Adsorption Study of Hg ⁰ in Heavy Naphtha in Batch System	 28
3.3.3 Continuous System	28

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	30
4.1 Blank Test	30
4.2 Kinetic Studies	31
4.2.1 Kinetic Studies of Mercury Adsorption in Heavy Naphtha on Zeolites	31
4.2.2 Correlation of Adsorption Kinetic of Mercury on Zeolites	34
4.3 Adsorption Study of Hg ⁰ in Heavy Naphtha	36
4.4 Adsorption Isotherm Studies	36
4.5 Speciation of Mercury in Heavy Naphtha	41
4.6 Continuous System Studies	42
4.7 Mathematical Model of Mercury Adsorption	43
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	45
5.1 Conclusions	45
5.2 Recommendations	45
REFERENCES	46
APPENDICES	48
Appendix A Kinetic of Adsorption Data (Batch System)	48
Appendix B Adsorption Isotherms Data (Batch System)	57
Appendix C Continuous System	60
CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of elemental mercury	3
2.2	Solubilities and volatilities of mercury compounds	4
2.3	Mercury removal systems for hydrocarbons	11
4.1	Correlation coefficient (R^2) of the kinetic adsorption models	35
4.2	Experimental q_e and computed q_e and Ke from pseudo 2 nd order equation	35
4.3	Hg ⁰ adsorption capacity of Beta zeolite with Si/Al ratios of 10, 30, and 100, X zeolite, Y zeolite and ZSM-5 zeolite	36
4.4	Physical parameters for Langmuir Isotherm of zeolite Beta with Si/Al ratio of 10, 30, 100, zeolite X, zeolite Y and ZSM-5	41
4.5	Speciation of mercury in heavy naphtha	42

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Various resistances during adsorption phenomena.	16
2.2 Differential mass balance over the packed bed.	17
3.1 Schematic of the batch system.	28
3.2 Process flow diagram of continuous system (Unit U844, IFP- LYON, FRANCE).	29
4.1 Blank test for mercury adsorption study at 50°C for 6 h.	30
4.2 Kinetics of adsorption of mercury 300 ppb in heavy naphtha on a) zeolite Beta Si/Al ratios of 10, b) zeolite Beta Si/Al ratios of 30, c) zeolite Beta Si/Al ratios of 100.	31
4.3 Kinetics of adsorption of mercury 300 ppb in heavy naphtha on a) zeolite X, c) zeolite Y and c) ZSM-5.	33
4.4 Langmuir linearization model of a) Beta zeolite with Si/Al ratios of 10, 30 and 100 b) X and Y zeolite and c) ZSM-5 zeolite.	37
4.5 Fitting of Langmuir Isotherm model with experimental data of a) Beta zeolite with Si/Al ratios of 10, 30 and 100 b) X and Y zeolite and c) ZSM-5 zeolite.	39
4.6 Breakthrough curve, plotting between the ratios of mercury concentration in effluent to feed versus time.	42
4.7 Breakthrough curve from mathematical model a) Beta zeolite with Si/Al ratio of 10 b) X zeolite.	44