การดูดซับสารประกอบของปรอทจากไฮโดรคาร์บอนเหลวบนตัวดูดซับโลหะทรานซิชันออกไซด์

นายศุภฤกษ์ รักสมบัติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0416-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 3 ก.ย. 2546
I20602510

ADSORPTION OF MERCURY COMPOUNDS FROM A LIQUID HYDROCARBON ON TRANSITION METAL OXIDE ADSORBENTS

Mr. SUPALERK RUGSOMBAT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-0416-8

Thesis Title	Adsorption of Mercury Compounds from a Liquid Hydrocarbon on Transition Metal Oxide Adsorbents
By	Mr. Supalerk Rugsombat
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Engineering

(Professor Somsak Panyakeow, D.Eng.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3^{e} cycle)

..... Member

(Sutha Khaodhiar, Ph.D.)

ศุภฤกษ์ รักสมบัติ: การดูดซับสารประกอบของปรอทจากไฮโดรคาร์บอนเหลวบนตัวดูดซับโลหะทรานซิชันออกไซด์ (ADSORPTION OF MERCURY COMPOUNDS FROM A LIQUID HYDROCARBON ON TRANSITION METAL OXIDE ADSORBENTS)
อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 84 หน้า ISBN 974-03-0416-8

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาการกำจัดสารประกอบของปรอทจากไฮโดรคาร์บอนบนตัวดูดซับ การทดลองทำในระบบแบบไม่ต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 30 50 และ 70 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ เมอคิวริกคลอไรด์และไดฟีนิลเมอร์คิวรีใช้เป็นตัวแทนสำหรับรูปแบบของสารประกอบปรอทในรูปอนินทรีย์และอินทรีย์ที่ปรากฏอยู่ในปิโตรเลียม เมอร์คิวริกคลอไรด์และไดฟีนิลเมอร์คิวรีถูกเติมลงในโทลูอีนเพื่อทำให้สารละลายมีปรอทในปริมาณ 1 ส่วนในล้านส่วน ตัวดูดซับที่ใช้คือซิลิกา นิกเกิลออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ เฟอริกออกไซด์ โมลิบดีนัมออกไซด์ และ แมงกานีสออกไซด์บนซิลิกา และรูปออกไซด์ของโลหะผสมบนซิลิกา และเตรียมโดยเทคนิคการเคลือบฝัง ปริมาณโลหะที่เคลือบฝังอยู่บนซิลิกาเป็นร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนักของตัวดูดซับ

การศึกษาการดูดซับแสดงว่าการกำจัดสารประกอบของปรอทสามารถใช้โลหะดังที่กล่าวเป็นโลหะว่องไวและความสามารถในการกำจัดขึ้นกับชนิดของโลหะ ตัวดูดซับโมลิบดีนัมออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์มีความสามารถในการกำจัดเมอร์คิวริกคลอไรด์สูงอย่างเห็นได้ชัด และตัวดูดซับโครเมียมออกไซด์และโมลิบดีนัมออกไซด์มีความสามารถในการกำจัดไดฟีนิลเมอร์คิวรีสูงอย่างเห็นได้ชัดเช่นกัน ผลของการกำจัดขึ้นกับอุณหภูมิโดยเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัดสูงขึ้นความสามรถในการกำจัดสารประกอบของปรอทจะสูงขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2544.....ลายมืออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4170547721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: MERCURY COMPOUNDS/ ADSORPTION/ TRANSITION METAL OXIDE/ NICKEL OXIDE/ CHROMIUM OXIDE/ FERRIC OXIDE/ MOLYBDENUM OXIDE/ MANGANESE OXIDE

SUPALERK RUGSOMBAT : ADSORPTION OF MERCURY COMPOUNDS FROM A LIQUID HYDROCARBON ON TRANSITION METAL OXIDE ADSORBENTS.
THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D., 84 pp.
ISBN 974-03-0416-8

Adsorption of mercury compounds from liquid hydrocarbon on transition metal oxide adsorbents was investigated in this study. The experiments were conducted in a batch system at ambient pressure and a temperature of 30°C, 50°C and 70°C. Mercuric chloride and diphenylmercury were used as representatives for typical inorganic and organic mercury compounds. Mercuric chloride and diphenylmercury were added directly to toluene to obtain solutions containing 1 ppm of mercury. The adsorbents were silica support, nickel oxide, chromium oxide, ferric oxide, molybdenum oxide, manganese oxide and mixed-metal oxide adsorbents and were prepared by impregnation technique. Total of metal loading in each type of adsorbent were 2.5% by weight of adsorbent.

Adsorption study showed that said metals could be used as active species for the removal of mercury compounds and removal of mercury compounds depended on type of metal. Molybdenum oxide and manganese oxide adsorbents can be used effectively in removal of mercuric chloride, and chromium oxide and molybdenum oxide adsorbents could be used effectively in removal of diphenylmercury. Removal of mercury compounds depended on temperature. In case of increasing temperature, removal ability increased by all adsorbent.

Department.....Chemical..Engineering.....Student's signature.....Supalerk Rugsombat
Field of study...Chemical..Engineering.....Advisor's signature.....Jirdsak Tscheikuna
Academic year.... 2001.... .....Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his gratitude and appreciation to his advisor, Dr.Jirdsak Tscheikuna, for his guidance, valuable help and supervision during this study. In addition, he is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, Assistant Professor Dr. Sasithorn Boon-Long and Dr. Sutha Khaodhiar for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively. Furthermore, he is also thankful to his friends and all those who encouraged him over the years of his study. Finally, he would like to thank his parents for their encouragement and financial support throughout this study.

CONTENTS

page

ABSTRACT (IN THAI).....iv

ABSTRACT (IN ENGLISH).....v

ACKNOWLEDGEMENT.....vi

LIST OF TABLES.....ix

LIST OF FIGURES.....x

CHAPTER

I. INTRODUCTION.....1

II. LITERATURE REVIEW.....4

2.1 Mercury Compounds in Petroleum.....4

2.2 Major effects of mercury on processing 5

2.2.1 Catalyst deactivation.....5

2.2.2 Equipment failure.....5

2.2.3 Health and safety risk.....6

2.3 Removal of Mercury 6

2.3.1 Chemical Treatment.....7

2.3.2 Adsorption.....8

Literature summary 11

III. EXPERIMENTS AND ANALYTICAL TECHNIQUES.....12

3.1 Experimental methods 12

3.1.1 Preparation of Adsorbents.....12

Procedure of preparation adsorbents.....12

Impregnation technique.....13

Calcination technique.....13

Characterization of adsorbent.....15

Form of metal oxide on support surface.....15

Metal Content in Adsorbents.....15

Surface Area and Pore Volume.....16

CONTENTS (continued)

page

3.1.2 Adsorption process....16

Experimental procedure....16

Analytical techniques....17

Liquid product characterization....17

Mercury content by cold vapor Technique....18

3.1.3 Adsorbent used characterization....19

3.2 Experimental and Instrumental error....19

3.2.1 Blank test experiment....19

Instrumental error....20

Error from repeatability....21

Error from digestion....23

Error from Analysis by AAs....24

IV. RESULTS AND DISSUSSIONS....26

4.1 Properties of silica support and adsorbents....26

4.2 Mercury removal by adsorption....34

4.2.1 Mercury removal by silica support....36

4.2.2 Mercury removal by adsorbents....37

V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS....54

5.1 Conclusions....54

5.2 Recommendations....54

REFERENCES....55

APPENDICES....57

APPENDIX A....58

APPENDIX B....63

APPENDIX C....64

VITA....84

LIST OF TABLES

page

3.1 Percent loss of mercury compounds from feedstock at various temperatures.....20

3.2 Average Value of Concentration and Percent of Deviation Range of Mercury Compounds in repeatability study 22

3.3 Average Value of Concentration and Percent of Deviation Range of Mercury Compounds in digestion study 23

3.2 Average Value of Concentration and Percent of Deviation Range of Mercury Compounds in digestion study 24

4.1 Comparison of surface area, pore volume and average pore diameter of the adsorbent.....27

4.2 Pore length by calculation Surface area.....28

4.3 Results of metal content deposit on surface of adsorbent 32

4.4 Percent of moisture in metal salts.....33

4.5 Experimental details.....35

LIST OF FIGURES

page

2.1 Distribution of mercury in Southeast Asia's natural gas condensate.....4

3.1 Apparatus for adsorbent preparation 14

3.2 Schematic diagram of experimental apparatus 17

3.3 Remaining Mercury in the Study on Blank test at various Temperature.....20

3.4 Remaining Mercury in study on Error from Repeatability of Mercuric Chloride at various Temperatures 21

3.5 Remaining Mercury in study on Error from Repeatability of Diphenylmercury at various Temperatures 22

3.6 Concentration of Mercury Compounds in study on Error from digestion.....23

3.7 Samples concentration in study on Error from Analysis by AAs 24

4.1 XRD-Pattern of Nickel oxide Adsorbent 29

4.2 XRD-Pattern of Chromium oxide Adsorbent 30

4.3 XRD-Pattern of Ferric oxide Adsorbent 30

4.4 XRD-Pattern of Molybdenum oxide Adsorbent 31

4.5 XRD-Pattern of Manganese oxide Adsorbent.....31

4.6 Percent removal of mercury compounds which used silica support at various temperature.....36

4.7 Comparison of percent removal on mercuric chloride between SiO and NiO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C 39

4.8 Comparison of percent removal on diphenylmercury between SiO and NiO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....39

4.9 Comparison of percent removal on mercuric chloride between SiO and CrO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....41

4.10 Comparison of percent removal on diphenylmercury between SiO and CrO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....41

4.11 XRD pattern of spent chromium adsorbent.....42

4.12 Comparison of percent removal on mercuric chloride between SiO and FeO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....44

LIST OF FIGURES (continued)

page

4.13 Comparison of percent removal on diphenylmercury between SiO and FeO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....44

4.14 Comparison of percent removal on mercuric chloride between SiO and MoO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C 46

4.15 Comparison of percent removal on diphenylmercury between SiO and MoO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....46

4.16 XRD pattern of spent molybdenum adsorbent.....47

4.17 Comparison of percent removal on mercuric chloride between SiO and MnO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C 49

4.18 Comparison of percent removal on diphenylmercury between SiO and MnO adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....49

4.19 Comparison of percent removal on mercuric chloride between SiO and Mixed adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....51

4.20 Comparison of percent removal on diphenylmercury between SiO and Mixed adsorbent at temperature ranging from 30°C to 70°C.....51

4.21 Comparison of adsorbents in study of mercuric chloride removal at various temperature.....53

4.22 Comparison of adsorbents in study of diphenylmercury removal at various temperature.....53