การกำจัดสารประกอบของปรอทโดยการดูดซับบนตัวดูดซับคอบเปอร์ซิงค์ไนเฟสของเหลว

นาย นรพล สุขโข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-334-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS BY ADSORPTION ON Cu-Zn ADSORBENTS IN LIQUID PHASE

Mr. NORAPHOL SOOKKHO

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-632-334-2

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Removal of Mercury Compounds by Adsorption on Cu-Zn Adsorbents in Liquid Phase
By	Mr. Noraphol Sookkho
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.

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

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

Thesis Committee

..... Chairman
(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

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

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

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

C416468 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: REMOVAL/ MERCURY COMPOUNDS/ ADSORPTION
NORAPHOL SOOKKHO : REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS BY ADSORPTION ON Cu-Zn ADSORBENTS IN LIQUID PHASE. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. 120 pp. ISBN 974-632-334-2

Removal of mercury compounds by adsorption was investigated in this study. The experiments were conducted in a batch reactor at a pressure of 200 psig and temperature ranging from 30°C to 75°C. Mercuric chloride, phenylmercuric acetate and diphenylmercury were used as representative compounds of mercury in petroleum. Mercuric chloride is an inorganic compound while phenylmercuric acetate and diphenylmercury represented organomercury compounds. These mercury compounds were added directly to toluene to obtain solutions containing 1000 µg/L of mercury. The adsorbents were alumina, Cu/Al_2O_3, Zn/Al_2O_3 and $CuZn/Al_2O_3$. These adsorbents were prepared by dry impregnation method. Alumina was impregnated with copper nitrate solution for Cu/Al_2O_3 preparation and with zinc nitrate solution for Zn/Al_2O_3 preparation. Copper and Zinc loading were 2.5% and 5.0% by weight of each metal. $CuZn/Al_2O_3$ was prepared by impregnation of zinc nitrate followed by copper nitrate. Total metal loading in $CuZn/Al_2O_3$ was fixed at 5.0% by weight and weight ratio of copper to zinc was 1:1

Experimental results showed that removal of mercury was significantly dependent of temperature but independent on pressure. In addition, it was also depended on the nature of mercury compound types. Efficiency of adsorbent on mercury removal was in the following order: copper adsorbent > copper-zinc adsorbent > zinc adsorbent > alumina adsorbent. Adsorption of mercuric chloride on alumina adsorbent was physical adsorption but that of phenylmercuric acetate and diphenylmercury was chemical adsorption. The efficiency of copper adsorbents increased with increasing of copper loading while the efficiency of zinc adsorbents varied according to types of mercury compound. The efficiency of $CuZn/Al_2O_3$ on mercury removal increased with increasing of temperature. Mercury compounds removal was in the order of: mercuric chloride > phenylmercuric acetate > diphenylmercury.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต Noraphol Sookkho

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tscheikuna

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

นรพล สุขโข : การกำจัดสารประกอบของปรอทโดยการดูดซับบนตัวดูดซับคอบเปอร์ซิงค์ในเฟสของเหลว (REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS BY ADSORPTION ON Cu-Zn ADSORBENTS IN LIQUID PHASE) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 120 หน้า. ISBN 974-632-334-2

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาการกำจัดสารประกอบของปรอทโดยการดูดซับ การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ ที่ความดัน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอุณหภูมิในช่วง 30 องศาเซลเซียสถึง 75 องศาเซลเซียส เมอร์คิวริคคลอไรด์ ฟีนิลเมอร์คิวริคอะซีเตท และไดฟีนิลเมอร์คิวรีเป็นสารประกอบตัวอย่างของปรอทที่ปรากฏอยู่ในปิโตรเลียม เมอร์คิวริคคลอไรด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ในขณะที่ฟีนิลเมอร์คิวริคอะซีเตทและไดฟีนิลเมอร์คิวรีเป็นตัวแทนของสารประกอบโลหะอินทรีย์ เติมสารประกอบของปรอทเหล่านี้ลงในโทลูอีนเพื่อให้ได้สารละลายที่มีปรอทในปริมาณ 1000 ไมโครกรัมต่อลิตร ตัวดูดซับคือ อะลูมินา คอบเปอร์บนอะลูมินา ซิงค์บนอะลูมินา และคอบเปอร์ซิงค์บนอะลูมินา ตัวดูดซับเหล่านี้เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบแห้ง อะลูมินาผ่านการเคลือบฝังด้วยสารละลายคอบเปอร์ไนเตรทเพื่อเตรียมเป็นคอบเปอร์บนอะลูมินาและด้วยสารละลายซิงค์ไนเตรทเพื่อเตรียมเป็นซิงค์บนอะลูมินา ปริมาณของคอบเปอร์และซิงค์เท่ากับ 2.5 เปอร์เซนต์ และ 5.0 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของโลหะแต่ละตัว คอบเปอร์ซิงค์บนอะลูมินาเตรียมโดยการเคลือบฝังซิงค์ไนเตรทแล้วตามด้วยคอบเปอร์ไนเตรท ปริมาณโลหะทั้งหมดในคอบเปอร์ซิงค์บนอะลูมินามีค่าคงที่เท่ากับ 5.0 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของคอบเปอร์ต่อซิงค์เท่ากับ 1 ต่อ 1

จากผลการทดลองพบว่า การกำจัดปรอทขึ้นกับอุณหภูมิอย่างเด่นชัดแต่ไม่ขึ้นกับความดัน ยิ่งไปกว่านั้นยังขึ้นอยู่กับธรรมชาติของชนิดของสารประกอบปรอทด้วย ประสิทธิภาพของตัวดูดซับต่อการกำจัดปรอทเรียงตามลำดับดังนี้ ตัวดูดซับคอบเปอร์ > ตัวดูดซับคอบเปอร์ซิงค์ > ตัวดูดซับซิงค์ > ตัวดูดซับอะลูมินา การดูดซับของเมอร์คิวริคคลอไรด์บนตัวดูดซับอะลูมินาเป็นการดูดซับทางกายภาพแต่การดูดซับของฟีนิลเมอร์คิวรีอะซีเตทและไดฟีนิลเมอร์คิวรเป็นการดูดซับทางเคมี ประสิทธิของตัวดูดซับคอบเปอร์เพิ่มขึ้นตามปริมาณคอบเปอร์ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ประสิทธิภาพของตัวดูดซับซิงค์เปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของสารประกอบของปรอท ประสิทธิภาพของคอบเปอร์ซิงค์บนอะลูมินาต่อการกำจัดปรอทเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น การกำจัดสารประกอบของปรอทเรียงตามลำดับดังนี้ เมอร์คิวริคคลอไรด์ > ฟีนิลเมอร์คิวริคอะซีเตท > ไดฟีนิลเมอร์คิวรี

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

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

ปีการศึกษา ...2537..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พระจุลจอมเกล้า สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

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. He is very grateful to Mrs. Sopa Kingthong and her staffs in the Scientific and Technological Research Equiment Center Chulalongkorn University who assisted in analyzing the arsenic concentration. He is also thankful to his friends Finally, he would very much 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..... 6

Catalyst Deactivation..... 7

Plant Corrison by Mercury..... 9

Removal of Mercury..... 9

Chemical treatment..... 11

Adsorption..... 14

III. EXPERIMENTS AND ANALYSIS TECHNIQUE..... 21

Preparation of Adsorbents..... 21

Experiment..... 23

Analysis Technique..... 25

Mercury by Cold Vapor Technique..... 25

Copper and Zinc Content in Adsorbent.... 27

Surface Area and Pore Volume..... 28

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS..... 45

Preliminary Experiment..... 47

Effect of Adsorbent Weight..... 47

Effect of Pressure..... 48

CONTENTS

PAGE

Effect of Contact Time..... 51
Blank Test..... 54
Experimental Error..... 55
Effect of Temperature..... 59
Effect of Adsorbent..... 65
Copper and Zinc Content..... 65
Effect of Alumina Adsorbent..... 70
Effect of Copper Adsorbent..... 75
Effect of Zinc Adsorbent..... 83
Effect of Copper-Zinc Adsorbent..... 92
V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 97
Conclusions..... 97
Recommendations..... 98
REFERENCES..... 99
APPENDIX.....103
VITA.....120

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Concentration and Types of Mercury..... 6

3.1 Properties of Toluene..... 30

3.2 Properties of Mercuric Chloride..... 31

3.3 Properties of Phenylmercuric Acetate.... 32

3.4 Properties of Diphenylmercury..... 33

3.5 Properties of Nitric Acid..... 34

3.6 Properties of Hydrogen Peroxide..... 35

3.7 Properties of Hydrofluoric Acid..... 36

3.8 Properties of Hydrochloric Acid..... 37

3.9 Properties of Sulfuric Acid..... 38

3.10 Properties of Copper Nitrate..... 39

3.11 Properties of Zinc Nitrate..... 40

3.12 Properties of Potassium Permanganate.... 41

3.13 Properties of Potassium Persulfate..... 42

3.14 Properties of Hydroxylamine-.....
Hydrochloride..... 43

3.15 Properties of Sodium Chloride..... 44

4.1 Average Concentration and Experimental..
Error in Study of Mercuric Chloride..... 56

4.2 Average Concentration and Experimental..
Error in Study of Phenylmercuric Acetate 57

4.3 Average Concentration and Experimental..
Error in Study of Diphenylmercury..... 58

4.4 Copper and Zince Content in Adsorbents.. 66

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Distribution of Mercury in Indonesian... Condensate..... 7

3.1 Apparatus for Adsorbent Preparation..... 21

3.2 Schematic Diagram of Experimental..... Apparatus..... 23

4.1 Remaining $HgCl_2$ in Study on Effect of... Adsorbent Weight..... 47

4.2 Remaining $HgCl_2$ in Study on Effect of... Pressure..... 49

4.3 Remaining $HgCl_2$ in Study on Effect of... Contact Time..... 52

4.4 Remaining Phenylmercuric Acetate in .... Study on Effect of Contact Time..... 52

4.5 Remaining Diphenylmercury in Study on... Effect of Contact Time..... 53

4.6 Remaining $HgCl_2$ in Study on Blank Test.. 55

4.7 Remaining $HgCl_2$ in Study of..... Experimental Error..... 56

4.8 Remaining Phenylmercuric Acetate in..... Study of Experimental Error..... 57

4.9 Remaining Diphenylmercury in Study of... Experimental Error..... 58

4.10 Effect of Temperature on Mercury..... Compounds Removal by Alumina Adsorbents. 60

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.11 Effect of Temperture on Mercury.....
Compounds Removal by 2.5Cu Adsorbent... 61

4.12 Effect of Temperture on Mercury.....
Compounds Removal by 5.0Cu Adsorbent... 61

4.13 Effect of Temperture on Mercury.....
Compounds Removal by 2.5Zn Adsorbent... 62

4.14 Effect of Temperture on Mercury.....
Compounds Removal by 5.0Zn Adsorbent... 62

4.15 Effect of Temperture on Mercury.....
Compounds Removal by CuZn Adsorbent.... 63

4.16 Comparison of Surface Area among.....
Fresh Adsorbents..... 67

4.17 Comparison of Pore Volume among.....
Fresh Adsorbents..... 67

4.18 Pore Size Distribution of Fresh.....
Alumina and Fresh Copper Adsorbents.... 68

4.19 Pore Size Distribution of Fresh.....
Alumina and Fresh Zinc Adsorbents..... 69

4.20 Pore Size Distribution of Fresh.....
Alumina and Fresh CuZn Adsorbent..... 69

4.21 Remaining Mercuric Chloride in Study...
on Effect of Alumina Adsorbent..... 70

4.22 Remaining Phenylmercuric Acetate in....
Study on Effect of Alumina Adsorbent... 71

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.23 Remaining Diphenylmercury in Study.....
on Effect of Alumina Adsorbent..... 71

4.24 Surface Area of Fresh and Spent.....
Alumina Adsorbent..... 73

4.25 Pore Volume of Fresh and Spent.....
Alumina Adsorbent..... 73

4.26 Pore Size Distribution between Fresh...
and Spent Alumina in Study of $HgCl_2$.... 74

4.27 Pore Size Distribution between Fresh...
and Spent Alumina in Study of.....
Phenylmercuric Acetate..... 74

4.28 Pore Size Distribution between Fresh...
and Spent Alumina in Study of.....
Diphenylmercury..... 75

4.29 Remaining Mercuric Chloride in Study...
on Effect of Copper Adsorbent..... 76

4.30 Remaining Phenylmercuric Acetate in....
Study on Effect of Copper Adsorbent.... 76

4.31 Remaining Diphenylmercury in Study on..
Effect of Copper Adsorbent..... 77

4.32 Surface Area of Fresh and Spent 2.5Cu..
Adsorbent..... 78

4.33 Surface Area of Fresh and Spent 5.0Cu..
Adsorbent..... 78

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.34 Pore Volume of Fresh and Spent 2.5Cu... Adsorbent..... 79

4.35 Pore Volume of Fresh and Spent 5.0Cu... Adsorbent..... 79

4.36 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 2.5Cu in Study of $HgCl_2$..... 80

4.37 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 5.0Cu in Study of $HgCl_2$..... 80

4.38 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 2.5Cu in Study of Phenylmercuric. Acetate..... 81

4.39 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 5.0Cu in Study of Phenylmercuric. Acetate..... 81

4.40 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 2.5Cu in Study of..... Diphenylmercury..... 82

4.41 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 5.0Cu in Study of..... Diphenylmercury..... 82

4.42 Remaining Mercuric Chloride in Study... on Effect Zinc Adsorbent..... 84

4.43 Remaining Phenylmercuric Acetate in.... Study on Effect of Zinc Adsorbent..... 85

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.44 Remaining Diphenylmercury in Study..... Effect of Zinc Adsorbent..... 85

4.45 Surface Area of Fresh and Spent 2.5Zn.. Adsorbent..... 86

4.46 Surface Area of Fresh and Spent 5.0Zn.. Adsorbent..... 86

4.47 Pore Volume of Fresh and Spent 2.5Zn... Adsorbent..... 87

4.48 Pore Volume of Fresh and Spent 5.0Zn... Adsorbent..... 87

4.49 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 2.5Zn in Study of $HgCl_2$..... 88

4.50 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 5.0Zn in Study of $HgCl_2$..... 89

4.51 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 2.5Zn in Study of Phenylmercuric. Acetate..... 89

4.52 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 5.0Zn in Study of Phenylmercuric. Acetate..... 90

4.53 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 2.5Zn in Study of..... Diphenylmercury..... 90

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE PAGE

4.54 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent 5.0Zn in Study of..... Diphenylmercury..... 91

4.55 Remaining Mercury in Study on Effect... of CuZn Adsorbent..... 92

4.56 Surface Area of Fresh and Spent CuZn... Adsorbent..... 94

4.57 Pore Volume of Fresh and Spent CuZn.... Adsorbent..... 94

4.58 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent CuZn Adsorbent in Study of $HgCl_2$. 95

4.59 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent CuZn Adsorbent in Study of..... Phenylmercuric Acetate..... 95

4.60 Pore Size Distribution of Fresh and.... Spent CuZn Adsorbent in Study of..... Diphenylmercury..... 96