

การกำจัดสารประกอบปรอทออกจากไฮโดรคาร์บอนเหลว
โดยวิธีไฮโดรตีเมทาเลชัน



นายกิตติศักดิ์ สุนทรานุรักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-721-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS FROM LIQUID
HYDROCARBON BY HYDRODEMETALLATION**

Mr. KITTISAK SOONTARANURAK

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering**

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-639-721-4

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University.

Thesis Title Removal of Mercury Compounds from
Liquid Hydrocarbon by Hydrodemetallation
By Mr. Kittisak Soontaranurak
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



..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

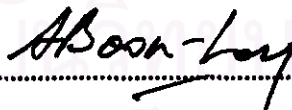
Thesis Committee



..... Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)



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



..... Member
(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3rd cycle)



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

3970112821 MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

KEY WORD: HYDRODEMETALLATION/ REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS

KITTISAK SOONTARANURAK: REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS FROM LIQUID HYDROCARBON BY HYDRODEMETALLATION.

THESIS ADVISOR: JIRDSAK TSCHAIKUNA, Ph.D. 91 pp. ISBN 974-639-721-4.

Removal of mercury compounds from liquid hydrocarbon by hydrodemetallation was investigated in this study. CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ were used as hydrodemetallation catalysts. The experiments were conducted in a fixed bed continuous-flow reactor. The pressure was maintained at 400 psig and the temperatures were varied at 150, 200 and 250°C. Mercuric chloride and diphenylmercury were used as model compounds to represent inorganic and organic mercury compounds in petroleum, respectively. Each mercury compound was added in toluene which was used as a liquid carrier. The mass flow rate of hydrogen per liquid hydrocarbon was 1:187.2 and LSHV was 5 h⁻¹.

The results showed that mercury compounds could deposit on the reactor wall and other parts of reactor system which were made of stainless steel. The deposition depended on types of mercury compound and operating temperature. It was also found that mercuric chloride deposition was high even at room temperature (approximately 35 °C). Hydrodemetallation reaction could be efficiently used to remove both mercury compounds from liquid hydrocarbon feed. The relation ship between removal efficiency and types of catalysts or operating temperatures could not be clearly concluded because of the loss of mercury compounds to the reactor system.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2541.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

กิตติศักดิ์ สุนทรานุรักษ์ : การกำจัดสารประกอบปรอทออกจากไฮโดรคาร์บอนเหลว
โดยวิธีไฮโดรดีเมทัลเลชัน (REMOVAL OF MERCURY COMPOUNDS FROM LIQUID
HYDROCARBON BY HYDRODEMETALLATION) อ. ที่ปรึกษา : ดร. เจตศักดิ์ ไซคุณา,
91 หน้า. ISBN 974-639-721-4.

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาการกำจัดสารประกอบปรอทจากไฮโดรคาร์บอนเหลว โดยวิธีไฮโดรดีเมทัลเลชัน โดยใช้โคบอลต์โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา และนิกเกิลโมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง ความดันของไฮโดรเจน 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิอยู่ในช่วง 150-250 องศาเซลเซียส ใช้ไดฟีนิลเมอร์คิวรีเป็นตัวแทนสารประกอบโลหะอินทรีย์ และ เมอร์คิวริกคลอไรด์ เป็นตัวแทนสารประกอบโลหะอนินทรีย์ของปรอท สารประกอบของปรอททั้งสองชนิดถูกละลายในโทลูอีน ซึ่งเป็นสารตั้งต้นเป็นตัวแทนของไฮโดรคาร์บอนเหลว อัตราการไหลโดยมวลของไฮโดรเจนเทียบกับไฮโดรคาร์บอนเหลวเป็น 1 ต่อ 187.2 และอัตราการไหลเชิงสเปซต่อชั่วโมงของของเหลว เป็น 5 ต่อ ชั่วโมง

จากผลการทดลองพบว่าสารประกอบปรอททั้งสองชนิดสามารถที่จะเกาะบนผนังของเครื่องปฏิกรณ์ และส่วนต่าง ๆ ของระบบซึ่งทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม การเกาะของสารประกอบปรอทนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบปรอทและอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่า การเกาะของเมอร์คิวริกคลอไรด์จะเกิดขึ้นได้ดีมากแม้ที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 35 องศาเซลเซียส) ปฏิกิริยาไฮโดรดีเมทัลเลชันมีประสิทธิภาพในการใช้กำจัดสารประกอบปรอททั้งสองชนิดจากสารป้อนไฮโดรคาร์บอนเหลว ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการกำจัด และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออุณหภูมิไม่สามารถที่จะสรุปได้อย่างชัดเจน เพราะว่าสารประกอบปรอทในสายป้อนมีการสลายในระบบของเครื่องปฏิกรณ์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



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 and grammar check for this report. In addition, he is also grateful to Prof. Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, Assist. Prof. Sasithorn Boon-Long, and Assist. Prof. Dr. Vichitra Chongvisal 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.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	IV
ABSTRACT (IN ENGLISH)	V
ACKNOWLEDGEMENTS	VI
LIST OF TABLES	VIII
LIST OF FIGURES	XI
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Mercury Compounds	4
2.2 Mercury in Petroleum	4
2.3 Disadvantages of Mercury compounds in Petroleum	6
2.4 Study of Removal of Mercury compounds from Petroleum	7
2.5 Hydrotreating	13
III. EXPERIMENTS AND ANALYSIS TECHNIQUE	24
3.1 Experimental Apparatus	24
3.2 Experimental Procedure	26
3.3 Analytical Technique	27
IV. RESULTS AND DISCUSSIONS	38
4.1 Analytical Errors	40
4.2 Blank Test	41
4.3 Experimental Errors	47
4.4 Removal of Mercury by Catalyst	50
V. CONCLUSIONS	70
REFERENCES	71
APPENDIX	76
VITA	91

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Properties of Toluene	29
3.2 Properties of Mercuric chloride.	30
3.3 Properties of Diphenylmercury	31
3.4 Properties of Nitric Acid	32
3.5 Properties of Sulfuric Acid	33
3.6 Properties of Potassium Permanganate	34
3.7 Properties of Potassium Persulfate	35
3.8 Properties of Sodium Chloride	36
3.9 Properties of Hydroxylamine Hydrochloride	37
4.1 Experimental Operating Conditions	38
4.2 Details of Types of Mercury Compounds, Catalysts, and Operating Temperatures of Each Experiment	39
4.3 The Average Value and Maximum Percentage of Error	41
4.4 Result of Blank Tests of Mercuric Chloride	44
4.5 Result of Blank of Diphenylmercury	44
4.6 Concentration of Mercury Remaining in Liquid Product, Average Values, and Percentage of Deviation	48
4.7 Quantity of Deposited Mercury on Catalyst/Weight of Catalyst, Average Values, and Percentage of Deviation	48
4.8 Surface Area of Catalyst, Average Value and Percentage of Deviation	49
4.9 Pore Volume of Catalyst, Average Value and Percentage of Deviation	49
4.10 Concentration of Mercury Remaining in Liquid Product of Blank Test	50
4.11 Material Balance of Mercuric Chloride.	55
4.12 Material Balance of Diphenylmercury	56

LIST OF TABLES (continue)

TABLE	PAGE
1A Remaining Mercury in Liquid Product of Blank Tests of Mercuric Chloride.	77
2A Remaining Mercury in Liquid Product of Blank Tests of Diphenylmercury.	77
3A Remaining Mercury in Liquid Product of CoMo/Al ₂ O ₃ in Study of Mercuric Chloride.	77
4A Remaining Mercury in Liquid Product of NiMo/Al ₂ O ₃ in Study of Mercuric Chloride.	78
5A Remaining Mercury in Liquid Product of CoMo/Al ₂ O ₃ in Study of Diphenylmercury	78
6A Remaining Mercury in Liquid Product of NiMo/Al ₂ O ₃ in Study of Diphenylmercury	78
7A Quantity of Deposited Mercury on Catalyst in Study of Mercuric Chloride	79
8A Quantity of Deposited Mercury on Catalyst in Study of Diphenylmercury	79
1B Material Balance of Blank Test	80
2B Material Balance of Mercuric Chloride. (Bassis : Concentration of Mercury in Feed 10 ppm).	81
3B Material Balance of Diphenylmercury (Bassis : Concentration of Mercury in Feed 7 ppm)	81
1C Concentration of Deposited Mercury in Reactor Tube.	82
1D BET Surface Area of CoMo/Al ₂ O ₃	83
2D Pore Volume of CoMo/Al ₂ O ₃	83
3D BET Surface Area of NiMo/Al ₂ O ₃	84
4D Pore Volume of NiMo/Al ₂ O ₃	84
5D Pore Size Distribution of Fresh and Reference CoMo/Al ₂ O ₃	85

LIST OF TABLES (continue)

TABLE	PAGE
6D Pore Size Distribution of Spent CoMo/Al ₂ O ₃ Catalyst in Study of Mercuric Chloride at Various Temperatures86
7D Pore Size Distribution of Spent CoMo/Al ₂ O ₃ in Study of Diphenylmercury at Various Temperatures	87
8D Pore Size Distribution of Fresh and Reference NiMo/Al ₂ O ₃ Catalyst	88
9D Pore Size Distribution of Spent NiMo/Al ₂ O ₃ in Study of Mercuric Chloride at Various Temperatures89
10D Pore Size Distribution of Spent NiMo/Al ₂ O ₃ in Study of Diphenylmercury at Various Temperatures90

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Distribution of mercury for South East Asian condensate.	5
2.2 Mechanisms for HDM of vanadyl petroporphyrin from model substrate and industrial feed studies	16
2.3 A scheme for the HDM reaction of Ni-TPP	17
3.1 Simplified schematic of experimental apparatus	25
4.1 Positions analyzed in the reactor tube	42
4.2 Distribution of deposited mercury on the reactor wall of mercuric chloride and diphenylmercury	43
4.3 Comparison of percentage of decrement of quantity of mercury in liquid product in study of blank tests between mercuric chloride and diphenylmercury	45
4.4 Comparison of quantity of mercury remaining in liquid product between blank tests and hydrodemetallation tests in study of mercuric chloride.	51
4.5 Comparison of quantity of mercury remaining in liquid product between blank tests and hydrodemetallation tests in study of diphenylmercury.. . . .	51
4.6 Comparison of quantity of deposited mercury on catalysts per weight of catalyst between CoMo/Al ₂ O ₃ and NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of mercuric chloride.	53
4.7 Comparison of quantity of deposited mercury on catalysts per weight of catalyst between CoMo/Al ₂ O ₃ and NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of diphenylmercury.	53
4.8 Comparison of quantity of deposited mercury on catalyst per surface area of catalyst between CoMo/Al ₂ O ₃ and NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of mercuric chloride.	54

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.9 Comparison of quantity of deposited mercury on catalyst per surface area of catalyst between CoMo/Al ₂ O ₃ and NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of diphenylmercury.	54
4.10 Comparison of surface area between fresh and reference CoMo/Al ₂ O ₃ catalyst	58
4.11 Comparison of pore volume between fresh and reference CoMo/Al ₂ O ₃ catalyst	58
4.12 Comparison of surface area between fresh and reference NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst	59
4.13 Comparison of the pore volume between fresh and reference NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts	60
4.14 Comparison of the pore size distribution between fresh and reference CoMo/Al ₂ O ₃ catalyst	61
4.15 Comparison of pore size distribution between fresh and reference NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst	62
4.16 Comparison of the surface area between fresh and spent CoMo/Al ₂ O ₃ catalyst in study of mercuric chloride and diphenylmercury	63
4.17 Comparison of pore volume between fresh and spent CoMo/Al ₂ O ₃ catalyst in study of mercuric chloride and diphenylmercury	64
4.18 Comparison of the surface area between fresh and spent NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst in study of mercuric chloride and diphenylmercury	64
4.19 Comparison of pore volume between fresh and spent NiMo/Al ₂ O ₃ catalyst in study of mercuric chloride and diphenylmercury	65

LIST OF FIGURES (continue)

FIGURE	PAGE
4.20 Comparisons of pore size distribution between fresh and spent CoMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of mercuric chloride.	66
4.21 Comparisons of pore size distribution between fresh and spent CoMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of diphenylmercury.	67
4.22 Comparisons of pore size distribution between fresh and spent NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of mercuric chloride.	68
4.23 Comparisons of pore size distribution between fresh and spent NiMo/Al ₂ O ₃ catalysts in study of diphenylmercury.	69