



دانشگاه صنعتی سهند  
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری

عنوان:

مدلسازی سینتیکی و بررسی آزمایشگاهی هیدروژناسیون دی اکسید گوگرد  
خروجی از واحد بازیافت سولفور یک پالایشگاه نفت

نگارش:

لیلا خازینی

اساتید راهنما:

دکتر اسماعیل فاتحی فر

دکتر محمدعلی کی نژاد

استاد مشاور:

دکتر رضا علیزاده

اسفند ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام خدا

## دانشگاه صنعتی سهند

### دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری

عنوان: مدلسازی سینتیکی و بررسی آزمایشگاهی هیدروژناسیون دی اکسید گوگرد خروجی از واحد بازیافت سولفور یک پالایشگاه نفت

نگارش: لیلا خازینی

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته ممتحنین با درجه: عالی

کمیته ممتحنین:

استاد راهنما: دکتر اسماعیل فاتحی فر، دانشیار مهندسی شیمی

استاد راهنما: دکتر محمد علی کی نژاد، استاد مهندسی محیط زیست

استاد مشاور: دکتر رضا علیزاده، استادیار مهندسی شیمی

استاد ممتحن خارجی: دکتر جعفر توفیقی، استاد مهندسی شیمی

استاد ممتحن خارجی: دکتر حسن هاشمی پور رفسنجانی، استادیار مهندسی شیمی

استاد ممتحن داخلی: دکتر محمد حقیقی، استادیار مهندسی شیمی

استاد ممتحن داخلی: دکتر امن... عبادی، استادیار مهندسی شیمی

تاریخ: ۱۴ اسفند ۱۳۸۹

# فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فهرست جدول ها ..... ی

فهرست شکل ها ..... م

## فصل اول: مقدمه

۱-۱ بیان موضوع..... Error! Bookmark not defined.

۲-۱ اهداف..... Error! Bookmark not defined.

۳-۱ نوآوری..... Error! Bookmark not defined.

۴-۱ روش پژوهش..... Error! Bookmark not defined.

۵-۱ ساختار پایان نامه..... Error! Bookmark not defined.

## فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته

۱-۲ فرآیندهای تصفیه..... Error! Bookmark not defined.

۱-۱-۲ فرآیند بستر خشک..... Error! Bookmark not defined.

۲-۱-۲ فرآیند زیر نقطه شبنم گوگرد..... Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۲ فرآیند پایه آمین..... Error! Bookmark not defined.

۴-۱-۲ فرآیند پایه احیا..... Error! Bookmark not defined.

۵-۱-۲ فرآیند اکسیداسیون..... Error! Bookmark not defined.

۶-۱-۲ مقایسه روش های حذف آلاینده ها..... Error! Bookmark not defined.

۲-۲ فرآیند بهینه..... Error! Bookmark not defined.

۳-۲ ترمودینامیک واکنش..... Error! Bookmark not defined.

۴-۲ سینتیک..... Error! Bookmark not defined.

## فهرست مطالب

Error! Bookmark not defined.	۱-۴-۲ نفوذ خارجی
Error! Bookmark not defined.	۲-۴-۲ نفوذ داخلی
Error! Bookmark not defined.	۳-۴-۲ جذب سطحی
Error! Bookmark not defined.	۴-۴-۲ واکنش سطحی
Error! Bookmark not defined.	۵-۴-۲ دفع سطحی
Error! Bookmark not defined.	۵-۲ روش امتحان مدل‌های سرعت
Error! Bookmark not defined.	۶-۲ تحلیل داده‌ها
Error! Bookmark not defined.	۷-۲ توسعه کاتالیست
Error! Bookmark not defined.	۸-۲ طراحی آزمایش
Error! Bookmark not defined.	۹-۲ خلاصه فصل

### فصل سوم: مواد و روش‌ها

Error! Bookmark not defined.	۱-۳ پیلوت، تجهیزات و مواد
Error! Bookmark not defined.	۲-۳ روش آزمایش

### فصل چهارم: بحث و نتایج

Error! Bookmark not defined.	۱-۴ مدل‌سازی ترمودینامیکی
Error! Bookmark not defined.	۲-۴ بررسی فرآیند هیدروژناسیون
Error! Bookmark not defined.	۱-۲-۴ مرحله اول (مدل جعبه‌ای)
Error! Bookmark not defined.	۲-۲-۴ مرحله دوم (مرحله سینتیک)
Error! Bookmark not defined.	۱-۲-۲-۴ نتایج کاتالیست HL
Error! Bookmark not defined.	۲-۲-۲-۴ نتایج کاتالیست SL

## فهرست مطالب

Error! Bookmark not defined. ....نتایج کاتالیست سنتزی	۳-۲-۲-۴
Error! Bookmark not defined. ....مقایسه نتایج سه کاتالیست SL، HL و سنتزی	۴-۲-۲-۴
Error! Bookmark not defined. ....شبه‌سازی بخش جذب	۳-۴
Error! Bookmark not defined. ....آرایه $L_{16}(2^{15})$	۱-۳-۴
Error! Bookmark not defined. ....آرایه $L_{18}(2^{1*3^7})$	۲-۳-۴
Error! Bookmark not defined. ....مدلسازی سینتیکی	۴-۴
Error! Bookmark not defined. ....نتایج کاتالیست HL	۱-۴-۴
Error! Bookmark not defined. ....نتایج کاتالیست SL	۲-۴-۴
Error! Bookmark not defined. ....نتایج کاتالیست سنتزی	۳-۴-۴
Error! Bookmark not defined. ....مقایسه نتایج مدلسازی سینتیکی	۴-۴-۴

### فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

Error! Bookmark not defined. ....نتیجه‌گیری	۱-۵
Error! Bookmark not defined. ....پیشنهادات	۲-۵
.....منابع و مراجع	۱۰۶
.....ضمائم	۱۱۶
.....چکیده انگلیسی	۱۲۰

## فهرست جدول‌ها

- عنوان.....صفحه
- جدول ۱-۱: بازده واحد کلاوس به ازای تعداد راکتورها و غلظت گاز ورودی .....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۱-۲: میزان سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد گازهای خروجی از واحد کلاوس.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۱-۳: بازده استاندارد واحد کلاوس به ازای ظرفیت واحد .....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۱-۲: مقایسه فرآیندهای پایه احیاء و پایه آمین.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۲: ترکیب درصد گازهای ورودی و خروجی واحد هیدروژناسیون پایه آمین ...  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۳: ضریب نفوذ در فازهای مختلف و با مکانیسم‌های مختلف.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۴: دسته‌بندی راکتورهای آزمایشگاهی.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۵: امتیازبندی راکتورهای آزمایشگاهی.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۶: پایه‌های کاتالیستی مختلف و کاربرد آن‌ها.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۱-۳: مشخصات دستگاه GC و روش تجزیه ترکیبات مختلف .....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۳: مشخصات گازهای استاندارد.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۳-۳: مواد شیمیایی مورد نیاز.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۳-۴: مشخصات کاتالیست‌های مورد استفاده.....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۱-۴: ثابت تعادل واکنش هیدروژناسیون دی‌اکسید گوگرد در دماهای مختلف ...  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۲-۴: فاکتورها و سطوح مورد استفاده در آرایه متعامد  $L_{16}(4^5)$ .....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۳-۴: چیدمان آرایه  $L_{16}(4^5)$ .....  
**Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۴: اثرات اصلی آرایه متعامد  $L_{16}(4^5)$ .....  
**Error! Bookmark not defined.**

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۴-۵: تحلیل واریانس آرایه متعامد  $L_{16}(4^5)$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۶: شرایط بهینه آرایه متعامد  $L_{16}(4^5)$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۷: فاکتورها و سطوح مورد استفاده در آرایه متعامد  $L_9(3^4)$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۸: چیدمان آرایه متعامد  $L_9(3^4)$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۹: نتایج آنالیز محصولات خروجی واکنش با کاتالیست HL مطابق آرایه متعامد  $L_9(3^4)$ . ..... **Error!**  
**Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۰: اثرات اصلی آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست HL. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۱: تحلیل واریانس آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست HL. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۲: شرایط بهینه آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست HL. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۳: نتایج آنالیز محصولات خروجی واکنش توسط کاتالیست SL مطابق آرایه متعامد  $L_9(3^4)$ . ..... **Error!**  
**Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۴: اثرات اصلی آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست SL. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۵: تحلیل واریانس آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست SL. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۶: شرایط بهینه آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست SL. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۷: نتایج آنالیز محصولات خروجی واکنش توسط کاتالیست سنتزی مطابق آرایه متعامد  $L_9(3^4)$ . .. **Error!**  
**Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۸: اثرات اصلی آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست سنتزی. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۱۹: تحلیل واریانس آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست سنتزی. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۲۰: شرایط بهینه آرایه متعامد  $L_9(3^4)$  کاتالیست سنتزی. .... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۲۱: فاکتورها و اثرات متقابل آرایه متعامد  $L_{16}$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۲۲: آرایه متعامد  $L_{16}$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**
- جدول ۴-۲۳: تحلیل واریانس آرایه متعامد  $L_{16}$ . ..... **Error! Bookmark not defined.**



## فهرست جدول‌ها

جدول ۴-۲۴: فاکتورهای آرایه متعامد  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۲۵: آرایه متعامد  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۲۶: تحلیل واریانس آرایه متعامد  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۲۷: شرایط بهینه آرایه متعامد  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۲۸: مکانیسم‌ها و مدل‌های مختلف پیش‌بینی شده ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۲۹: نتایج آنالیز محصولات خروجی واکنش با کاتالیست HL مطابق آرایه  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۰: مقایسه دقت مدل‌های انتخابی برای کاتالیست HL ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۱: نتایج آنالیز محصولات خروجی واکنش توسط کاتالیست SL مطابق آرایه  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۲: مقایسه دقت مدل‌های انتخابی برای کاتالیست SL ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۳: نتایج آنالیز محصولات خروجی واکنش توسط کاتالیست سنتزی مطابق آرایه  $L_{18}$  ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۴: مقایسه دقت مدل‌های انتخابی برای کاتالیست سنتزی ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۵: مقایسه معیارهای آماری معادله ۴-۱۷ برای هر سه کاتالیست مورد استفاده ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۶: مقادیر عددی پارامترهای مدل سینتیکی ارائه شده (معادله ۴-۱۷) ..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول ۴-۳۷: معادله نهایی سینتیک هیدروژناسیون دی‌اکسیدگوگرد با استفاده از دو کاتالیست HL و سنتزی ..... **Error! Bookmark not defined.**

# فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه
شکل ۱-۱: شمای کلی واحد کلاوس	Error! Bookmark not defined.
شکل ۱-۲: شمای کلی واحد تصفیه گازهای انتهایی پایه آمین	Error! Bookmark not defined.
شکل ۲-۲: فرآیند شبیه‌سازی	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۲: نمودار بهبود کیفیت با روش‌های طراحی آزمایش	Error! Bookmark not defined.
شکل ۴-۲: نمودار طراحی آزمایش تاگوچی	Error! Bookmark not defined.
شکل ۱-۳: شمای کلی پیلوت مورد استفاده	Error! Bookmark not defined.
شکل ۱-۴: حساسیت نتایج به سطح‌های مختلف فاکتورها در آرایه متعامد $L_{16}(4^5)$	Error! Bookmark not defined.
شکل ۲-۴: تاثیر فاکتورهای مهم در مقدار تبدیل دی‌اکسیدگوگرد در آرایه متعامد $L_{16}(4^5)$	Error! Bookmark not defined.
شکل ۳-۴: حساسیت نتایج به سطح‌های مختلف فاکتورها در آرایه متعامد $L_9(3^4)$ کاتالیست HL	Error! Bookmark not defined.
شکل ۴-۴: تاثیر فاکتورهای مهم در پاسخ برای آرایه متعامد $L_9(3^4)$ کاتالیست HL	Error! Bookmark not defined.
شکل ۵-۴: حساسیت نتایج به سطح‌های مختلف فاکتورها در آرایه متعامد $L_9(3^4)$ کاتالیست SL	Error! Bookmark not defined.
شکل ۶-۴: تاثیر فاکتورهای مهم در پاسخ برای آرایه متعامد $L_9(3^4)$ کاتالیست SL	Error! Bookmark not defined.
شکل ۷-۴: حساسیت نتایج به سطح‌های مختلف فاکتورها در آرایه متعامد $L_9(3^4)$ کاتالیست سنتزی	Error! Bookmark not defined.
شکل ۸-۴: تاثیر فاکتورهای مهم در پاسخ برای آرایه متعامد $L_9(3^4)$ کاتالیست سنتزی	Error! Bookmark not defined.
شکل ۹-۴: تاثیر تغییرات مقدار دی‌اکسیدگوگرد برای سه کاتالیست HL، SL و سنتزی با آرایه متعامد $L_9(3^4)$	Error! Bookmark not defined.

## فهرست جدول‌ها

- شکل ۴-۱۰: تاثیر تغییرات نسبت مولی هیدروژن به دی‌اکسیدگلوگرد برای سه کاتالیست HL، SL و سنتزی با آرایه متعامد  $Lg(3^4)$ ..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۱: تاثیر تغییرات شدت جریان خوراک برای سه کاتالیست HL، SL و سنتزی با آرایه متعامد  $Lg(3^4)$ ..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۲: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۱۷ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۳: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۳ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۴: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۵ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۵: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۷ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۶: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۸ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۷: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۳۳ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۸: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۳۹ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۱۹: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۴۰ (کاتالیست HL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۲۰: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۵ (کاتالیست SL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۲۱: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۴۵ (کاتالیست SL)..... **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۴-۲۲: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۱۷ (کاتالیست سنتزی)..... **Error! Bookmark not defined.**

## فهرست جدول‌ها

شکل ۴-۲۳: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۰ (کاتالیست سنتزی)..... **Error!**

**Bookmark not defined.**

شکل ۴-۲۴: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۲۳ (کاتالیست سنتزی)..... **Error!**

**Bookmark not defined.**

شکل ۴-۲۵: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۳۹ (کاتالیست سنتزی)..... **Error!**

**Bookmark not defined.**

شکل ۴-۲۶: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۴۰ (کاتالیست سنتزی)..... **Error!**

**Bookmark not defined.**

شکل ۴-۲۷: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۴۴ (کاتالیست سنتزی)..... **Error!**

**Bookmark not defined.**

شکل ۴-۲۸: مقایسه سرعت تجربی و سرعت محاسبه شده توسط معادله ۴-۴۵ (کاتالیست سنتزی)..... **Error!**

**Bookmark not defined.**