

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۴۲۹ھ



دانشگاه تهران

دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

رئیس هیأت مدیره  
انجمن علمی شیمی ایران

عنوان:

# بوزدائی از fuel oil

*Deodorization of fuel oil*

۱۳۸۱ / ۱۲ / ۱۹

**استاد راهنما:**

دکتر داریوش سالاری

**استاد مشاور:**

دکتر علی اکبر انتظامی

**پژوهشگر:**

کبری رستمی زاده سردرود

دی ماه ۸۱

۴۴۹۲۹

هوالمحمد الرحيم

سپاس خدائي را كه هر چه داريم همه حاصل لطفه اوست

### با تقدير و تشكر از:

جناب آقاي دكتور داريوش سالاري كه در انجام اين پروژه از مساعدت و راهنمائي ايشان بهره مند بودم.

جناب آقاي دكتور علي اكبر انتظامي كه مشاوره و جناب آقاي دكتور مير محسني و جناب آقاي دكتور دانشور كه داوري اين پروژه را تقبل فرمودند.  
رياست محترم واحد تحقيق و توسعه پتروشيمي تبريز كه امكان انجام اين پروژه را فراهم نمودند.

كلييه پرسنل واحد تحقيق و توسعه، بويژه جناب آقاي مهندس ابراهيم اسكندري كه در كلييه مراحل از را هنمائيها و همكاريهاي ايشان برخوردار بودم.  
كلييه پرسنل آزمايشگاه خط C پتروشيمي تبريز بويژه جناب آقاي احمد طهماسبی، جناب آقاي محمد خفافي و جناب آقاي حيدر رنجبر كه همكاريهاي ارزنده اي در جهت به ثمر رسيدن اين پروژه داشتند.

و

از كلييه دوستان و عزيزاني كه در مراحل مختلف از همراهي و همكاري ايشان بهره مند بودم.

این مجموعه را به

اسوه های ایمان و تلاش ،

پدر و مادر عزیزم

تقدیم می کنم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: بررسی منابع
۱	۱-۱-۱- مقدمه
۱	۱-۱-۱-۱- شرح فرآیند واحد بنزین پیرولیز
۶	۱-۲-۱- بو چیست؟
۶	۱-۲-۱-۱- مکانیسم عمل حس بویائی
۷	۱-۲-۱-۲- انواع بوها
۷	۱-۲-۱-۳- شدت بوها
۹	۱-۲-۱-۴- مواد بودار
۱۰	۱-۲-۱-۵- روشهای بوزدایی
۱۲	۱-۳-۱-۱- دسولفوراسیون اکسایشی
۱۳	۱-۳-۱-۲- اساس فرآیند ODS
۱۷	۱-۳-۱-۳- فرآیندهای ODS
۱۸	۱-۳-۱-۴- اکسیداسیون در فاز گازی
۲۰	۱-۳-۱-۵- اکسیداسیون در فاز مایع
۲۳	۱-۳-۱-۶- پراکسیدهای معدنی
۲۴	۱-۳-۱-۷- پراکسیدهای آلی
	فصل دوم: مواد و روشها
۳۰	۱-۲-۱- مواد مورد استفاده
۳۱	۱-۲-۲- دستگاههای مورد استفاده
۳۲	۱-۲-۳- تهیه محلولهای شیمیائی مورد نیاز
۳۴	۱-۲-۴- آنالیز fuel oil
۳۴	۱-۲-۴-۱- اندازه گیری دانسیته
۳۴	۱-۲-۴-۲- اندازه گیری گستره دمای تقطیر

۳۴	۲-۴-۳-اندازه گیری عدد برم
۳۴	۲-۴-۴-بررسی کیفی وجود $H_2S$ و مرکابتانها
۳۵	۲-۴-۵-بررسی کیفی وجود $H_2S$ و $SO_2$
۳۵	۲-۴-۶-تعیین بوی fuel oil
۳۵	۲-۴-۷-اندازه گیری مقدار سولفور
۳۶	۲-۴-۸-اندازه گیری کمی ترکیبات هیدروکربنی
۳۶	۲-۴-۹-اندازه گیری کمی ترکیبات سولفوردار
۳۶	۲-۵-۵-بوزدائی
۳۶	۲-۵-۱-بوزدائی بروش استخراج با حلال
۳۶	۲-۵-۲-بوزدائی بروش ماسکینگ
۳۷	۲-۵-۳-بوزدائی بروش رقیق کاری
۳۷	۲-۵-۴-بوزدائی بروش جذب سطحی
۳۷	۲-۶-۶-بوزدائی بروش اکسیداسیون شیمیائی
۳۷	۲-۶-۱-بهینه سازی مقدارپراکسید هیدروژن
۳۷	۲-۶-۲-بهینه سازی مقداراسید استیک
۳۸	۲-۶-۳-بهینه سازی نوع کاتالیزور
۳۸	۲-۶-۴-بهینه سازی مقدار کاتالیزور
۳۸	۲-۶-۵-بهینه سازی دمای انجام واکنش
۳۸	۲-۶-۶-بهینه سازی زمان انجام واکنش
۳۸	۲-۶-۷-بهینه سازی زمان ماندواکنش
۳۸	۲-۶-۸-بهینه سازی نوع پر اسید
۳۸	۲-۷-۱-اکسیداسیون با پر کلریک اسید
۳۹	۲-۸-بررسی کارائی حلال
	فصل سوم: نتایج
۴۰	۳-۱-نتایج آنالیز کیفی fuel oil
۴۰	۳-۱-۱-ویژگیهای فیزیکی
۴۰	۳-۱-۲-ویژگیهای شیمیائی

۴۱	۲-۳- نتایج آنالیز کمی fuel oil
۴۱	۱-۲-۳- آنالیز ترکیبات هیدروکربنی
۴۶	۲-۲-۳- آنالیز ترکیبات سولفوردار
۴۷	۳-۳- بوزدائی
۴۷	۱-۳-۳- نتایج بوزدائی به روش استخراج با حلال
۴۷	۲-۳-۳- نتایج بوزدائی به روش جذب سطحی
۴۷	۳-۳-۳- نتایج بوزدائی به روش رقیق کاری
۴۸	۴-۳-۳- نتایج بوزدائی به روش ماسکینگ
۴۸	۴-۳- نتایج بوزدائی بروش اکسایشی و بهینه سازی آن
	۳-۵- بررسی تاثیر پر اسید
	<b>فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری</b>
۵۵	۱-۴- آنالیز
۵۵	۲-۴- بوزدائی
۵۵	۱-۲-۴- بوزدائی به روش استخراج با حلال
۵۵	۲-۲-۴- بوزدائی به روش جذب سطحی
۵۵	۳-۲-۴- بوزدائی به روش رقیق کاری
۵۶	۴-۲-۴- بوزدائی به روش ماسکینگ
۵۶	۳-۴- بوزدائی بروش اکسایشی و بهینه سازی آن
۶۰	۴-۴- بررسی کارائی حلال
۶۱	۵-۴- بررسی کارائی پر اسید های مختلف
۶۲	۶-۴- مزایای روش دسولفوراسیون اکسایشی
۶۶	۷-۴- نتیجه گیری
۶۷	۸-۴- پیشنهاد برای کارهای آینده
۶۸	منابع
۷۰	ضمایم

# فصل اول

پررسي متابع

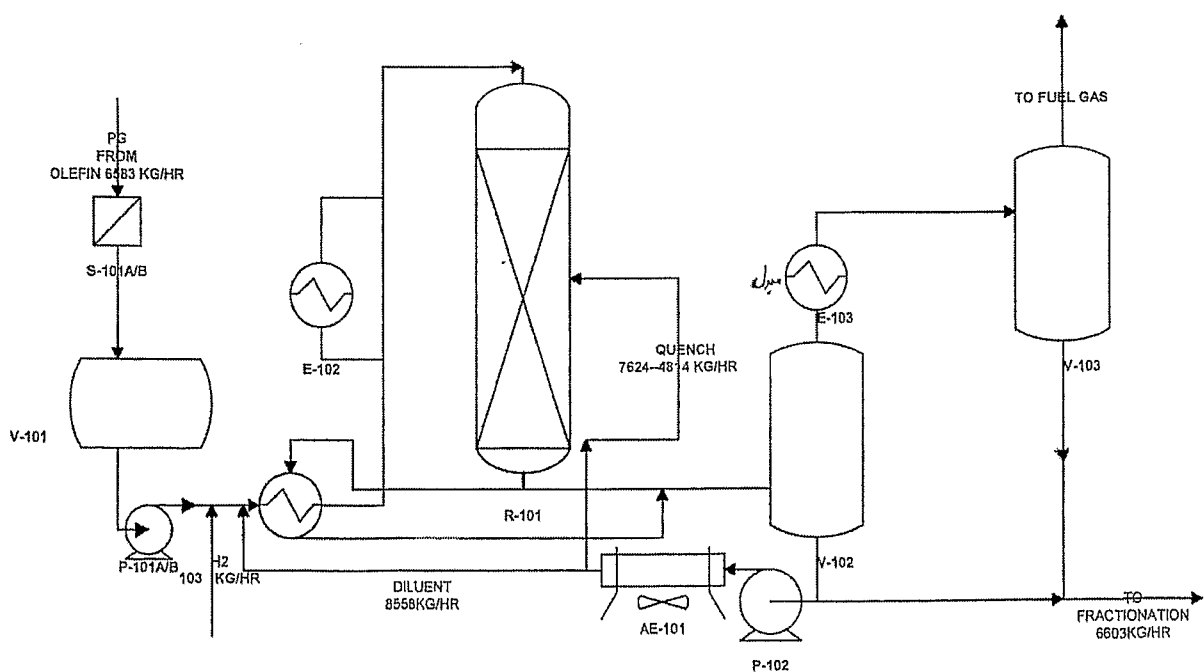


### ۱-۱-۱- مقدمه

بنزین پیرولیز<sup>۱</sup> - خوراک واحد بنزین پیرولیز پتروشیمی تبریز - از کراکینگ حرارتی نفتا در واحد الفین حاصل می شود به عبارتی بنزین پیرولیز یکی از محصولات جانبی این واحد بوده که مهمترین کاربرد آن استخراج بنزن و استفاده از آن در واحدهای دیگر مثل واحد تولید استایرن می باشد. ظرفیت تولید بنزین پیرولیز حدود ۷ تن در ساعت برآورد شده است. مشخصات بنزین پیرولیزو محصول هیدروژناسیون آن براساس طراحی واحداوقعی در جدول ۱-۱ ارائه شده است.<sup>۲</sup>

### ۱-۱-۱-۱- شرح فرایند واحد بنزین پیرولیز

بنزین پیرولیز واحد الفین پس از ذخیره سازی در تانک و عبور از نوسانگیر وارد راکتور هیدروژناسیون مرحله اول می گردد، در مسیر جریان به خوراک، گاز هیدروژن و مایع رقیق کننده خوراک اضافه شده و هیدروژناسیون در طی دو بستر کاتالیستی LD-265 صورت می گیرد. (شکل ۱-۱)، در طی این مرحله واکنشهای چندی که عمدتاً هیدروژناسیون دی الفین ها و استایرن ها می باشد صورت می گیرد. (مشخصات محصول حاصل در جدول ۱-۱ ارائه شده

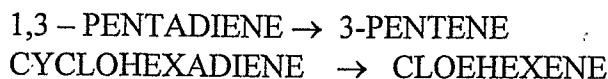


شکل ۱-۱-۱-۱- دیگرام جریان مرحله اول هیدروژناسیون

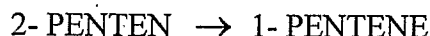
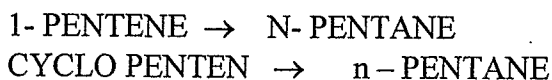
	( FEEDSTOCK )	( RAFFINATE )
DENSITY	0.814	0.813
ASTM BOILING CURVE		
INITIAL BOILING POINT, C	45	46
10% C	60	61
30% C	74	75
50% C	90	90
70% C	109	110
90% C	153	154
FINAL BOILING POINT, C	182	184
BROMINE NUMBER, g/100 g	80	60
DIENE NUMBER, g/100 g	47	1.5 *
TOTAL SULPHUR, PPM	55	50
THIOPHENIC SULPHUR, PPM	50	50
EXISTENT GUM, mg/100 ml	10	8
INDUCTION TIME, MINUTES ( INHIBITED )	-	720
RESEARCH OCTANE NUMBER	98.8	98.2
GAS-CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS ( % W/w )		
C3	0.05	0.05
BUTYLENES	0.12	0.42
BUTADIENES	0.41	-
n-PENTANE	4.34	4.27
ISO-PENTANE	2.18	2.15
PENT-1-ENE	0.52	0.52
TRANS-PENT-2-ENE	0.49	2.24
CIS-PENT-2-ENE	0.27	0.75
2- METHYLBUT-1-ENE	1.31	1.56
2- METHYLBUT-2-ENE	0.31	2.84
ISOPRENE	2.95	0.08
TRANS-1,3-PENTADIENE	1.32	0.05
CIS-1,3-PENTADIENE	0.79	-
1,4-PENTADIENE	0.20	-
CYCLOPENTANE	0.35	0.90
CYCLOPENTENE	0.69	3.54
CYCLOPENTADIENE	3.62	0.12
n-HEXANE	1.75	1.77
2-METHYLPENTANE	0.93	0.74
3-METHYLPENTANE	0.42	0.52
CYCLOHEXANE	0.23	0.31
CYCLOHEXENE	0.13	0.45
METHYLCYCLOPENTANE	0.78	0.89
METHYLCYCLOPENTENE	0.32	2.24
C6-OLEFINS	0.23	0.73
C6-DIOLEFINS	3.05	0.14
BENZENE	30.95	31.32
C7-Non-AROMATICS	1.45	1.40
TOLUENE	16.89	16.97
C8-Non-AROMATICS	1.16	1.22
ETHYLBENZENE	1.48	5.36
XYLENES	4.28	4.42
STYRENE	4.84	1.03
C9-Non-AROMATICS	0.66	0.70
DICYCLOPENTENE	0.09	2.96
DICYCLOPENTADIENE	3.40	0.27
CUMENE	0.07	0.24
n-PROPYLBENZENE	0.13	0.39
PROPENYLBENZENES	0.36	-
ETHYLMETHYLBENZENES	0.90	2.09
TRIMETHYLBENZENES	0.74	0.73
METHYLSTYRENES	1.50	0.39
INDANE	0.39	0.97
INDENE	1.30	0.73
NAPHTHALENE	0.30	0.30
UNIDENTIFIED HYDROCARBONS	1.35	1.58

است). به برخی از این واکنشها در زیر اشاره شده است:

۱. هیدروژناسیون دی الفین ها و الکیل آروماتیکیها مثل



۲. هیدروژناسیون الفین ها مثل



۳. ایزومریزاسیون الفین ها

۴. پلیمریزاسیون حرارتی ترکیبات ناپایدار

۵. پلیمریزاسیون کاتالیستی ترکیبات ناپایدار

اگزوترمیک بودن واکنشهای هیدروژناسیون باعث افزایش دما در بستر اول و دوم کاتالیستی می شود (جدول ۱-۲).

محصول هیدروژناسیون شامل دو فاز گازی و مایع می باشد که فاز گازی آن در جداساز جدا شده و فاز مایع وارد برج پنتان گیری می شود (شکل ۱-۲). این برج به دو منظور مورد استفاده قرار می گیرد:

الف - تثبیت محصول و جداسازی مواد سبک از آن

ب - جداسازی برش  $C_5$  از محصول

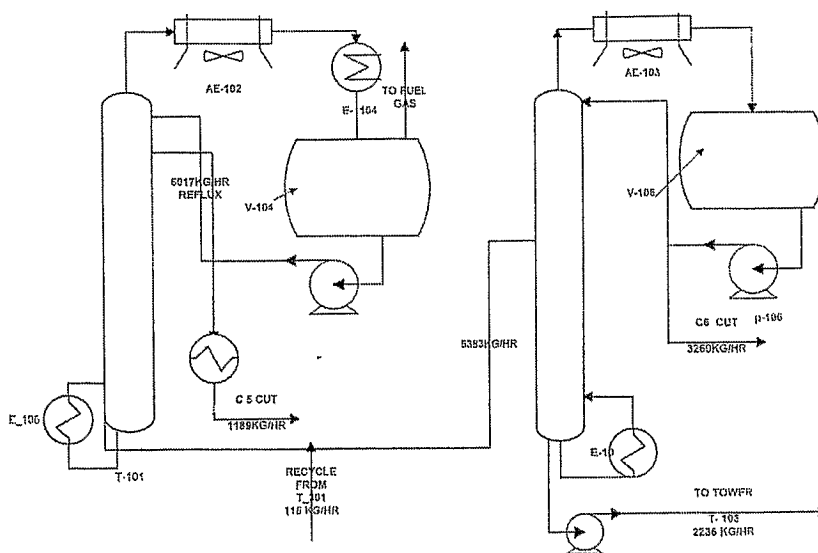
HYDROGENATION OF	TO	(KCAL/MOL)
ISOPRENE	2-METHYLSUT -2-ENE	-28.96
BUTADIENE	CIS-BUT -2-ENE	-28.69
1,4-PENTADIENE	ENTA-1-ENE	-30.81
STYRENE	ETHYLBENZENE	-28.60
METHYL STYRENE	CUMENE	-28.35
GCLO HEXENE	CYCLO HEXANE	-28.84
N-HEX-3-ENE	n-HEXANE	-28.08
2-METHYLPENTA-2-ENE	2-METHYL PENTANE	-27.06
CYCLOPENTENE	CYCLO PENTANE	-27.10
BUT-1-ENE	BUTANE	-30.81

جدول ۱-۲-آنتالپی واکنشهای هیدروژناسیون

کل محصول بالاسری برج پس از کندانسه شدن و ذخیره سازی بعنوان خوراک جانبی به واحد الفین ارسال می گردد. محصول پائینی برج پنتان گیری وارد برج هگزان گیری می شود، در طی این برج برش  $C_6$  جداسازی و از بالای برج جهت استخراج بنزن به مرحله دوم هیدروژناسیون فرستاده می شود (شکل ۱-۲) و محصول پائینی آن به برج RERUN COLUMN ارسال می گردد (شکل ۱-۲). هدف از نصب این برج جداسازی برش  $C_7-C_9$  از برش ۹ کربنه به بالاست.

جدول ۱-۳: مشخصات C7-C9 و Fuel oil طراحی شده

	CASOLINE TO STORAGE	FUEL
HYDROGEN	-	-
H2S	-	-
PROPANE	-	-
C4 S	-	-
C5 S	-	-
C6 S (o)	1.1	-
C6 S (p)	-	-
BENZENE	4/4	-
C7 S	40/40	-
TOLUENE	1033/1033	-
C8 S	734/733	88/89
OTHERS	50/50	287/287
TOTAL AMOUNT	1861/1861	3751/376
TEMP (°C)	37	37
PRESSURE (bar)	4.2	3.9
FLOW RATE (m3/hr)	2.2/2.2	0.4/0.4
DENSITY kg/m3	850	913
Mw (kg/kmol)	97.9	129.3

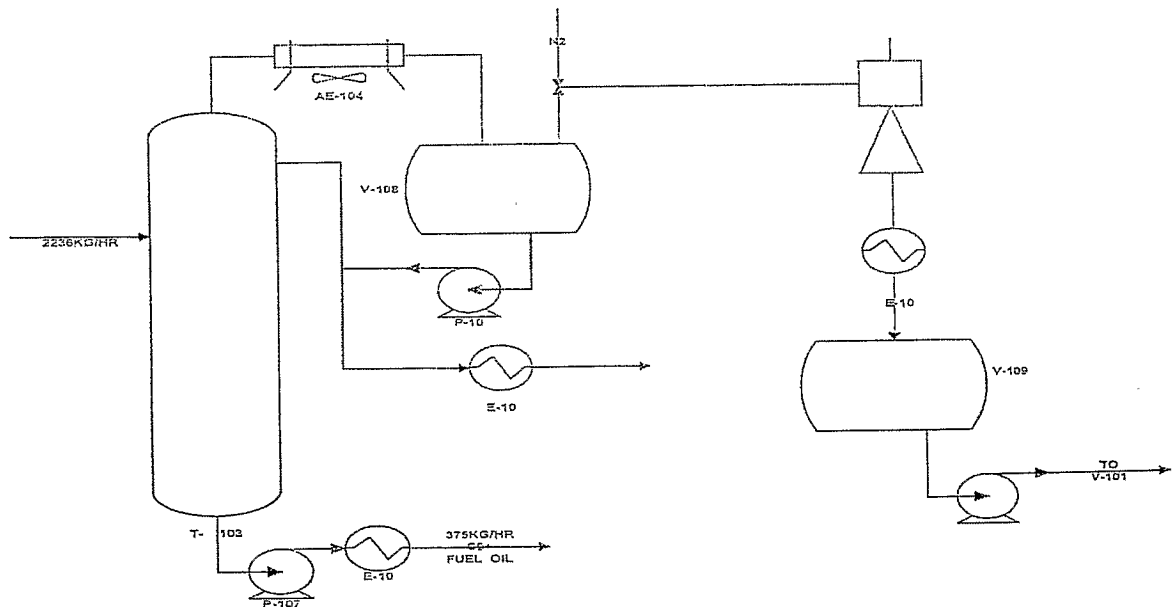


شکل ۱-۲- دیاگرام جریان مرحله اول هیدروژناسیون

فاز مطالعات آمار علی بن  
محمد علی

این برج شامل ۲۴ سینی و کندانسور و مخزن کندانس بوسیله اجکتور تحت خلاء بوده، فشار بوسیله تزریق نیتروژن کنترل می شود. بخارات بالاسری برج کندانس شده و بعنوان محصول C7-C9 پس از سرد شدن در مبدل بعلت ارزش حرارتی بالای آن بعنوان سوپر سوخت مورد استفاده قرار میگیرد. (شکل ۱-۳) (مشخصات برش و C7-C9 پس در جدول ۱-۳ آمده است).

محصول پائینی ترکیب سنگین fuel oil می باشد که توسط پمپ به مخزن فرستاده می شود که مشخصات این برش در جدول ۱-۳ ذکر شده است.



شکل ۱-۳- دیاگرام جریان مرحله اول هیدروژناسیون

## ۱-۲-۱- بو

## ۱-۲-۱- بو چیست؟

بوی هر ماده از ویژگیهای منحصر به فرد آن می باشد که بوسیله حس بویایی درک می شود. امروزه مشخص شده است که بوی هر ماده از ساختار مولکولی آن ناشی می شود، ولی نحوه ارتباط بین ساختار مولکولی ماده و نوع بوی ناشی از آن هنوز مبهم است. به تجربه ثابت شده است که مواد شیمیایی مختلف در یک گروه مثل مرکاپتانهای مختلف بوی مشخصی داشته و پیوند دو گانه و یا گروههای عاملی موجود در ساختمان مولکولی ماده در شدت بوی ناشی از آن موثر است. بعنوان مثال استرهای آلیفاتیک بوی شبیه بوی میوه ها و ایزوآمیل استات بوی شبیه به بوی گلابی و آمیل استات ها بوی شبیه بوی موز دارند ولی با وجود این، یک فرد نمی تواند با شناخت ساختار مولکولی ماده، بوی ناشی از آن را پیش بینی کند.

## ۱-۲-۲- مکانیسم عمل حس بویایی:

جهت استشمام یک بو توسط حس بویایی یکسری فرآیندها بایستی انجام گیرد. بدین ترتیب که ابتدا مولکولهای هوا، مولکولهای ماده را به داخل بینی منتقل کرده و پس از برخورد این مولکولها با گیرنده های موجود در بینی، سیگنال نهائی تولید شده به مغز فرستاده می شود که این فرآیند مستلزم انتقال انرژی است. هر چند چگونگی عملکرد این گیرنده ها و نیز عوامل موثر بر آن هنوز بطور کامل مشخص نشده است ولی بنظر میرسد عمدتاً عوامل زیر در این امر موثر باشند:

۱- فراریت: ماده مورد نظر باید فراریت کافی داشته باشد تا بوسیله تنفس امکان تماس آن با غشاء بویایی فراهم آید. زیرا تنها وسیله ای که بو را ممکن است به سقف بینی برساند هوایی است که به آن قسمتها می رسد. به همین دلیل یک ماده غیر فرار ممکن است در شرایط عادی به دلیل فراریت پائین بی بو بنظر برسد ولی زمانی که بوسیله اسپری، بخارات آن ایجاد می شود بوی آن احساس می شود.

۲- ساختمان مولکولی: مشخص شده است که ساختمان ماده در بوی آن نقش عمده ای دارد هر چند امکان پیشگوئی نوع و شدت بوی ماده براساس ساختار مولکول هنوز میسر نشده است ولی تجربه نشان می دهد که تغییر در ساختار فضائی مولکولی (ایزومریزاسیون) و اندازه مولکول (طول زنجیر) باعث تغییر بوی ماده می شود مثلاً آمیل استات ها بوی شبیه بوی موز و ایزوآمیل استات بوی شبیه به بوی گلابی دارند.

۳- اجزای سازنده مولکول: تجربه نشان داده است که ترکیبات هیدروکربنی شامل اتمهای کربن و هیدروژن بی بو هستند و یا در مقابل مولکولهای حاوی اتمهای همچون اکسیژن، نیتروژن و سولفور بی بو در نظر گرفته می شوند. بطوریکه گروههای عاملی مثل گروههای آلوئیدی، الکلی، آمینی استری، کتونی و ... اسموفا<sup>۱</sup> یا گروههای بودار نامیده می شوند. البته وجود فلزات مشخصی مثل آرسنیک و سلنیم نیز باعث ایجاد بوی شدیدی در ماده می شود.

۴- حلالیت: موادی که قابل انحلال در چربیها باشند به آسانی سلولهای بویایی را تحریک می کنند چرا که خود موهای بویایی از غشاء سلولهای بویایی بوجود آمده اند و تمام غشاءهای سلولی نیز از چربی ساخته شده اند به این جهت از قرار معلوم، مواد بودار در ماده غشا موهای بویایی حل می شوند و این امر پتانسیل غشائی را تغییر داده و در سلولهای بویایی امواج عصبی بوجود می آورد. البته با توجه به تنوع زیاد بوهای قابل احساس توسط یک فرد واضح است که احساس بو نمی تواند در اثر واکنش پاسخ یک گیرنده باشد بلکه استشمام بو در اثر پاسخ همزمان گیرنده های مختلفی که در نقاط مختلف بینی وجود داشته و نسبت به عوامل خاصی حساس هستند صورت می گیرد. در نهایت انتگرال پاسخ گیرنده های مختلف فشار بویایی توسط مغز امکان تمییز هزاران بو را برای فرد میسر می سازد.

### ۱-۲-۳- انواع بوها:

با توجه به اینکه احساس بویایی افراد مختلف است تقسیم بندی انواع بوها نیز نسبت به افراد مختلف متفاوت است در نتیجه هیچ روشی تاکنون برای تقسیم بندی دقیق و جامع انواع بوها ارائه نشده است. ولی بر پایه تجربیات خام عمومی بوهای زیر پیشنهاد شده است. (۱)

۱- بوی کافوری

۲- بوی مشک

۳- بوی میوه ای

۴- بوی نعنای

۵- بوی اتری

۶- بوی زننده

۷- بوی گندیده

### ۱-۲-۴- شدت بوها