جزوه کاتالیست

تهیه و تنظیم در باشگاه مهندسان ایران
تالار مهندسی شیمی

www.iran-eng.com

تهیه کننده:مهندس بشارتیان و گل یخ

زینت انسان در سه چیز است: علم، محبت و آزادی
افلاطون

Home work 11: For a feed charge of 150 bbl/hr (40°API). the weight of catalyst used is 5000 Lb. det the space velocity in the reactor?

space velocity:

- weight hour space velocity (WHSV) = $\frac{\text{feed rate}}{\text{mass catalyst}}$
- Liquid hour space velocity (LHSV) = $\frac{\text{feed rate}}{\text{volume catalyst}}$

$$150 \frac{bbl}{hr} \left| \frac{42 gall}{1 bbL} \right| \frac{1 ft^3}{7.48 gall} = 842.3 \frac{ft^3}{hr}$$

$$40 = \frac{141.5}{spgr} - 131.5 \rightarrow spgr = 0.825$$

$$\rho = (spgr)(\rho water) = (0.825)(62.4 \frac{Lb}{ft^3}) = 51.48 \frac{Lb}{ft^3}$$

$$\dot{m} = \rho \cdot Q \rightarrow \dot{m} = 51.48 \frac{Lb}{ft^3} \times 842.3 \frac{ft^3}{hr} = 43361.6 \frac{Lb}{hr}$$

$$WHSV = \frac{43361.6 \ Lb/hr}{5000 \ Lb} = 8.672 \ hr^{-1}$$

chapter 14: Heat & combustion (گرما و احتراق)

در تمام صنایع شیمیایی خواه هیدروکربنی یا خواه غیرهیدروکربنی نیاز به منبع گرمایی است. در صنایع شیمیایی گرما به منظور تولید بخار آب و یا تبخیر محلول‌ها و یا ذوب کردن جامدات و یا تجزیه‌های شیمیایی مصرف می‌گردد.

سوختها: (Fuels)

مواد سوختنی به دو دسته تقسیم بندی شده‌اند:

1) موادی که به طور طبیعی تولید شده‌اند که به سوخت های فسیلی معروفند (fossil fuels) مانند گاز (gas)، نفت (oil) زغال سنگ (coal)

2) سوختهای غیرفسیلی که عبارتند از: چوب (wood) و سوخت هسته‌ای (nuclear)

نکته: در صنایع شیمیایی از سه سوخت gas , oil , coal استفاده می‌شوند.

نکته: منابع تولید انرژی عبارتند از:

oil , Natural gas , wind , water , sun

نکته: عناصر موجود در کلیه سوختها عبارتند از: N , S , H , C که در بعضی از سوختها فقط یکی و یا دو و یا سه عنصر فوق وجود دارد

واکنش سوختن هرکدام به طور مجزا به صورت زیر است

$$\begin{tikzcd}[column sep=small] C + O_2 \arrow[r] \arrow[dr] & CO_2 & & \\ & CO + \frac{1}{2} O_2 \arrow[r] & CO_2 \end{tikzcd}$$

اگر کربن خالص (گرافیت) به طور ناقص بسوزد تولید CO می‌کند که خود قابل احتراق است

اگر سوخت فقط هیدروژن باشد

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O$$

اگر سوخت هیدروکربن باشد:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

نکته = واکنش احتراق پارافین‌ها با اکسیژن در حالت کلی به صورت زیر می‌باشد: (در حالت کامل سوزی)

$$C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right) O_2 + \left(\frac{3n+1}{2}\right) \frac{79}{21} N_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1) H_2O + \left(\frac{3n+1}{2}\right)\left(\frac{79}{21}\right) N_2$$

N_2 در شرایط معمولی احتراق سوخت‌ها، اکسید نمی‌شود و به طور خالص با گاز خروجی (flue gas) بیرون می‌آید.

ارزش‌های گرمایی (Heating values)

ارزش گرمایی سوخت‌ها به دو صورت بیان می‌شود:

1. Net heating value (NHV) ارزش گرمایی خالص
2. Gross heating value (GHV) ارزش گرمایی ناخالص

در سیستم‌های صنعتی گازی که از احتراق هیدروکربن‌ها حاصل می‌شود گاز دودکش است (flue gas) یکی از عناصر تشکیل دهنده‌ی این گاز آب است. که اگر آب به صورت مایع باشد ارزش گرمایی واکنش به صورت GHV بیان می‌شود و اما اگر آب به صورت گاز باشد ارزش گرمایی واکنش به صورت NHV بیان می‌شود. ارزش گرمایی ناخالص از ارزش گرمایی خالص بیشتر است (GHV > NHV) زیرا برای مایع کردن آب باید مقداری انرژی از آن دریافت کرد:

example: $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O(g)$ $\Delta H_1 \cong 57$ Kcal (NHV)

$\Delta H_2 \cong 68$ Kcal (GHV)

if $H_2O(v)$: NHV if $H_2O(L)$ = GHV

$$GHV - NHV = Q_{vap}\, H_2O \rightsquigarrow \text{گرمای تبخیر آب}$$

$$Q_{vap}\, H_2O = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{تعداد مول‌های آب}}}{n_{H_2O}} \cdot \Delta H_{vap} \rightsquigarrow \text{از جدول}$$

(15)

نکته ۱: Heating value معمولاً برحسب kJ/kg ، kJ/m^3 ، Btu/Lb ، Btu/ft^3 بیان می‌شود.

Home work 12: One kg C_3H_8 gas is burn with Air completly. Det Heating values? $GHv = 21690\ Btu/Lb$, $\Delta H_{vap.H_2O} = 44\ kJ/mole$, $NHv = ?$

Base: 1 kg C_3H_8 $\quad 1C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$

$$GHv = 21690\ \frac{Btu}{Lb}\Big|\frac{1055\,J}{1\,Btu}\Big|\frac{1\,Lb}{0.454\,kg} = 50402973.57\ J/kg$$

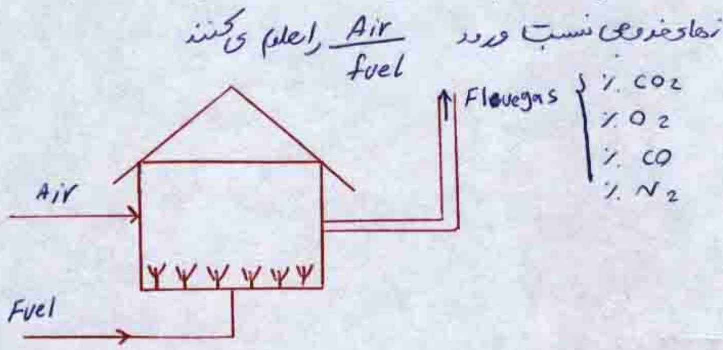
$$Q_{vap\,H_2O} = n.\Delta H_{vap} = 4 \times 44000\ J/mole = 176000\ J/mol$$

$$Q_{vap\,H_2O} = 176000\ \frac{J}{mole}\Big|\frac{1\,mole}{18\,gr}\Big|\frac{1000\,gr}{1\,kg} = 9777777\ J/kg$$

$$GHv - NHv = Q_{vap\,H_2O} \rightarrow -NHv = 9777777 - 50402973 \Rightarrow$$

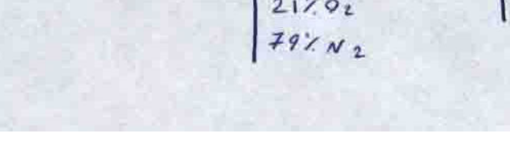
$$NHv = 40625195\ \frac{J}{kg}\Big|\frac{1\,Btu}{1055\,J}\Big|\frac{0.454\,kg}{1\,Btu} = 17482\ Btu/Lb$$

نکته: در صنعت در سیستمات بعضی از flue gas نمونه‌هایی (sample) را گرفته و آنها را آزمایش کرده و ترکیب درصد گاز دودکش را اندازه می‌گیرند و از روی درصد گازهای خروجی نسبت ورود $\frac{Air}{fuel}$ را اعلام می‌کنند



Home work 13: Det the composition of flue gas that produced by composition 1 Lbmol of C_3H_8

Base: 1 Lbmol C_3H_8 $\quad 1C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$



$CO_2 = 3$ Lb mol $\quad$ 11.62%

$N_2 = 5 \times \frac{79}{21} = 18.8$ Lbmol $\quad$ 72.84%

$H_2O = 4$ Lbmol $\quad$ 15.49%

25.8 Lbmol

Homework 14: A Fuel oil of 25% C6, 35% $(CH_2)_6$, 20% C_7, 20% C_8 is burnt by air Det flue gas composition and NHv ? (%vol) ⑯

Base = 1 ft^3

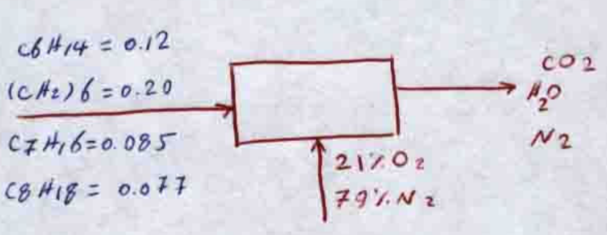
Vol (ft^3)	component	ρ Lb/ft^3	M_w $Lb/Lbmole$	NHv Btu/Lb	$n_i = \frac{v_i \rho_i}{M_{w_i}}$
0.25	C_6H_{14}	41.36	86.11	19420	0.12
0.35	$(CH_2)_6$	48.47	84.1	18930	0.20
0.20	C_7H_{16}	42.86	100.3	19340	0.085
0.20	C_8H_{18}	44.06	114.14	19270	0.077

مقادیر ρ ، Mw و NHv را از جداول ص 184 تا 187 کتاب Nelson بدست آورده و با توجه به این ارقام n هرکدام را بدست می آوریم

$$n_{C_6H_{14}} = \frac{(0.25\ ft^3)(41.36\ Lb/ft^3)}{86.11\ Lb/Lbmol} = 0.12\ Lbmol$$

$1C_6H_{14} + \overset{9.5}{O_2} \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$ $\qquad$ $1C_7H_{16} + 11O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O$

$1(CH_2)_6 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ $\qquad$ $1C_8H_{18} + \overset{12.5}{O_2} \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$



$Lbmol\ O_2 = (0.12 \times 9.5) + (0.2 \times 9) + (0.085 \times 11) + (0.077 \times 12.5) = 4.8375\ Lbmol$
ورودی

$N_2 = 4.8375 \times \frac{79}{21} = 18.198\ Lbmol$ (ورودی تئوری)

$Lbmol\ CO_2 = (0.12 \times 6) + (0.2 \times 6) + (0.085 \times 7) + (0.077 \times 8) = 3.131\ Lbmol$

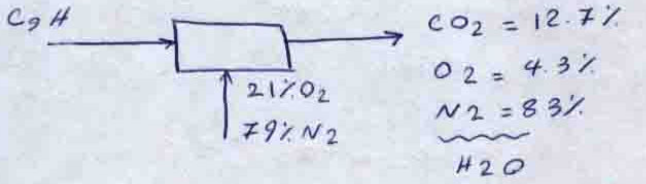
$Lbmol\ H_2O = (0.12 \times 7) + (0.2 \times 6) + (0.085 \times 8) + (0.077 \times 9) = 3.413\ Lbmol$

gases	CO_2	H_2O	N_2	Total
Lbmol	3.131	3.413	18.2	24.744
%	12.65%	13.8%	73.55%	100%

$$NH_V = \Sigma (v_i)(\rho_i)(NHv_i) = (0.25)(41.36)(19420) + (0.35)(48.47)(18930)$$
$$+ (0.2)(42.86)(19340) + (0.2)(44.06)(19270) = 857530.5 \ Btu/ft^3$$

Home work 15: A flue gas of analysis: 12.7% CO_2, 4.3% O_2, 83% N_2 is obtaned from a furnace using a fuel oil. Det $\frac{Air}{fuel}$ and percent of combosition air?

Baise: 1Lbmol flue gas:



$Air = 0.83 \times \frac{100}{79} = 1.05$ Lb mol Air input = 0.22 Lbmol O_2 input

$O_{2_{H_2O}} = 0.22 - (0.127 + 0.043) = 0.05$ Lbmol

$H = 4 \times 0.05 = 0.2$ Lb mol & $C = 0.127$ Lbmol

Lb fuel $= (0.2 \times 1.008) + (0.127 \times 12.011) = 1.727$ Lb

$$\frac{Air}{fuel} = \frac{30.45 \ Lb}{1.727 \ Lb} = 17.63$$

Home work 16: Det the heating values of a pet fuel containing 15% C6, 32% $(CH_2)_6$ 27% C7, 26% C8 at 60°F, 1atm

Volume ft^3	component	$\rho \ Lb/ft^3$	GHV Btu/Lb	NHV Btu/Lb	Mw
0.32	$(CH_2)_6$	48.81	20290	18930	84.1
0.15	C_6H_{14}	41.37	20970	19420	86.11
0.27	C_7H_{16}	42.88	20860	19340	100.11
0.26	C_8H_{18}	44.04	20780	19270	114.14

$NH_v = \sum \rho_i v_i \, NHv_i = (0.32)(48.81)(18930) + \cdots\cdots = 878032.36 \; Btu/ft^3$

$GH_v = \sum \rho_i v_i \, GHv_i = (0.32)(48.81)(20290) + \cdots\cdots = 936331.047 \; Btu/ft^3$

Home work 17: calc the theoretical Air for combusition of 1Lb fuel in above problem and analysis of flue gas?

Base: 1 Lb fuel $\longrightarrow \rho_{fuel} = \sum v_i \rho_i$

$\rho_{fuel} = (0.32)(48.81) + (0.15)(41.37) + (0.27)(42.88) + (0.26)(44.04) = 44.85 \; Lb/ft^3$

Base: 1Lb fuel $\times \frac{1 ft^3}{44.85 Lb} = 0.0223 \; ft^3$ fuel

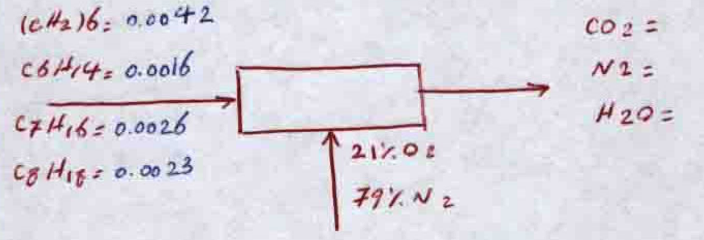
$n_i = \frac{v_i \rho_i}{M w_i} \Rightarrow n(CH_2)_6 = \frac{(0.32)(0.0223\, ft^3)(48.81\, Lb/ft^3)}{(84.1\, \frac{Lb}{Lbmole})} = 0.0042$ Lbmol

به همین ترتیب مقادیر مول دیگر component ها را بدست می‌آوریم:

$n\, C_6H_{14} = 0.0016$ Lbmole $\quad n\, C_7H_{16} = 0.0026$ Lbmole $\quad n_{C_8H_8} = 0.0023$ Lbmole

$1(CH_2)_6 + 9O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O \qquad 1C_7H_{16} + 11O_2 \rightarrow 7CO_2 + 8H_2O$

$1C_6H_{14} + 9.5O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 7H_2O \qquad 1C_8H_{18} + 12.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$



Lbmol CO_2 = 0.0714 $\quad$ Lbmol H_2O = 0.0779 $\quad$ Lbmol N_2 = 0.415

Lbmol total = 0.5643

% CO_2 = 12.65%

% H_2O = 13.80%

% N_2 = 73.55%

Home work 18: A flue gas is: 8.5% CO_2, 2% O_2, 17% H_2O, 72.5% N_2

Det $\frac{Air}{fuel}$ (w.t) = ? $\qquad$ Base: 1Lbmol flue gas

$Air = 0.725 \times \frac{100}{79} = 0.917$ Lbmol Air $\times 29 = 26.61$ Lb Air

$fuel = H + C = (0.17 \times 2 \times 1.008) + (0.085 \times 12.011) = 1.364$ Lb $\qquad \frac{Air}{fuel} = \frac{26.61}{1.364} = 19.51$

solution & mixtures: مخلوط‌ها و محلول‌ها

در هیدروکربن‌ها محلول و مخلوط‌ها هر دو یک معنی را دارا هستند. که مجموعه‌ای از تعدادی هیدروکربن را به نام مخلوط یا محلول می‌شناسند. و محلول‌های هیدروکربنی مانند گازها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

1) perfect (Ideal): کامل و ایده‌آل: محلول‌هایی که از قانون رائولت پیروی می‌کنند

2) Imperfect: غیرکامل

برای روشن شدن موضوع به مثال زیر توجه کنید:

فرض کنید مخلوطی از چند هیدروکربن A و B و C و D موجود باشد که هر کدام از آنها در هر دمایی دارای یک فشار بخار (فشاری که با مایع یا جامد در حال تعادل است) معین هستند پس داریم:

component	A	B	C	D
vapor pressure	P_A°	P_B°	P_C°	P_D°
mole fraction	x_A	x_B	x_C	x_D

قانون رائولت $\Longrightarrow$ $P_i = x_i\, P_i^{\circ} \rightarrow P_A = x_A\, P_A^{\circ} \quad P_C = x_C\, P_C^{\circ}$

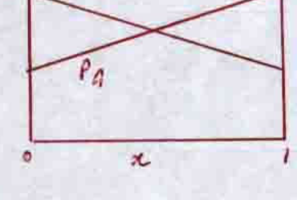
$$P_B = x_B\, P_B^{\circ} \qquad P_D = x_D\, P_D^{\circ}$$

Dalton Law $\Longrightarrow$ $P_{total} = P_A + P_B + P_C + P_D = x_A P_A^{\circ} + x_B P_B^{\circ} + x_C P_C^{\circ} + x_D P_D^{\circ} \rightarrow$

$$y_i = \frac{P_i^{\circ}\, x_i}{P_t} = \frac{P_i}{P_t} = \frac{\text{partial pressure}}{\text{Total pressure}}$$

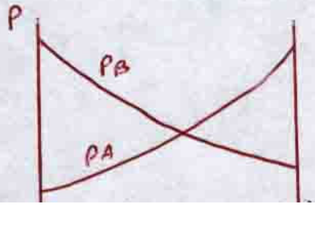
$$y_A = \frac{x_A P_A^{\circ}}{P_t}, \quad y_B = \frac{x_B P_B^{\circ}}{P_t}, \quad y_C = \frac{x_C P_C^{\circ}}{P_t}, \quad y_D = \frac{x_D P_D^{\circ}}{P_t}$$

تعبیر هندسی مسئله برای محلول ایده‌آل:

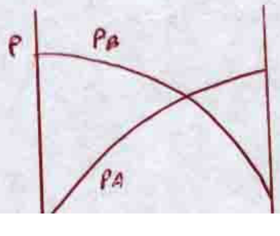


و اگر سیستم ایده‌آل نباشد داریم:

$$P_i = P_i^{\circ} \cdot x_i \cdot \gamma_i \xrightarrow{} \text{ضریب انحراف}$$



or



در صورتی که محلول غیره ایده‌ال باشد. برای تعیین ترکیب درصد بخار (vapor composition) یا y از روش کی (K) استفاده می‌کنیم. بدین نحو که داریم $k = \frac{y}{x}$

با داشتن مقدار mole fraction هرکدام از component ها در فاز مایع (x_i) و با در اختیار داشتن دو پارامتر دیگر (دما و فشار) و با استفاده از گراف می‌توان مقدار K را تعیین کرد و با توجه به رابطه فوق می‌توان y را به دست آورد. اگر در صورت مسئله دما یا فشار داده شده بود دیگری را حدس زده و برای به دست آوردن K و سپس y، اگر مجموع y_iها برابر 1 بود حدس ما (فشار یا دمای حدسی) درست بوده است. در غیر این صورت حدس دیگری می‌زنیم

نکته: تمام برش‌های نفتی یک سیستم مخلوط غیره ایده‌ال هستند.

نکته: برای محاسبه فشار بخار هیدروکربن‌ها در یک دمای خاص می‌توان به چند طریق آن را محاسبه کرد:

1) استفاده از معادله آنتوان: Antoine → $\ln p = A - \frac{B}{C+T}$

2) با استفاده از معادله کلازیوس-کلاپیرون و با استفاده از گرمای تبخیر $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

3) با استفاده از گراف‌های 5-25، 5-26، 5-27 در chap 5 کتاب Nelson

Home work 19: A hydrocarbon mixture contains 35% nC_7, 25% $(CH_2)_6$, 20% toloene, 20% Benzene (%mole). Boils at 180°F. Det the vapor composition?

Base: 1 Lbmol mixture

mole fraction x_i	component	T_b (°F)	P_i° (mmHg)	$P_i = x_i P_i^\circ$	$y_i = \frac{x_i P_i}{P_t}$
0.35	$n\text{-}C_7H_{16}$	209.2	480	168	0.232
0.25	$(CH_2)_6$	177.4	1090	272.5	0.377
0.20	Toloene	231.1	290	58	0.080
0.20	Benzene	176.2	1120	224	0.311

Table 5-3   Fig 5-27 $P_{total} = 722.5\ mmHg$

Home work 20: calc vapor pressure of $n\text{-}C_8$ and $n\text{-}C_9$ at 150°F According to table 5-2: $\left\{ \begin{array}{l} T_b\ \text{octane} = 258°F \\ T_b\ (\text{nonane}) = 302.9°F \end{array} \right.$ $\Longrightarrow$ Fig 5-27 at 150°F

$\overset{\circ}{P}_{n\text{-}C_8} = 115\ mmHg = 2.2\ Psia$

$\overset{\circ}{P}_{n\text{-}C_9} = 36\ mmHg = 0.7\ Psia$

Home work 21: det the total vapor pressure and vapor composition of a mix containing 15% nC_6, 20% $(CH_2)_6$, 25% nC_7, 40% tolone at 170°F

Base: 1 ft^3 mixture

	Vol ft^3	component	M_w	T_b (°F)	$\rho\ \frac{Lb}{ft^3}$	$m = \rho \cdot v$	$n = \frac{m}{M_w}$	$x_i = \frac{n_i}{n_t}$	$\overset{\circ}{P}_i$ (mmHg)	$P_i = x_i \overset{\circ}{P}_i$	$y_i = \frac{P_i}{P_t}$
	0.15	C_6H_{14}	86.11	155.7	41.36	6.204	0.072	0.136	785	106.76	0.245
	0.20	$(CH_2)_6$	84.1	177.4	48.47	9.694	0.115	0.217	635	137.76	0.317
	0.25	C_7H_{16}	100.13	209.2	42.86	10.715	0.107	0.202	387	78.17	0.180
	0.40	Tolune	92.1	231.1	54.38	21.752	0.236	0.445	252	112.14	0.258
Total	1 ft^3						0.53	1		434.83 mmHg	1

Home work 21: For a pet oil of 37°API, $k = 11.2$ cal the M_w & ΔH_{vap} & T_{mean}?

$sp\,gr = \frac{141.5}{37 + 131.5} = 0.840$ $\quad k = \frac{\sqrt[3]{T_b}}{sp\,gr} \Rightarrow T_b = T_{mean} = ((11.2)(0.840))^3 = 832.7R$

$T_{mean} = 832.7 - 460 = 372.7°F$

According to API = 37° & K = 11.2 by using fig 5-9 Nelson (page 178):

$M_w = 145\ \frac{Lb}{Lbmole}$

According to API = 37° & $M_w = 145$ by using Fig 5-5 Nelson (Page 173):

$\Delta H_{vap} = 127\ \frac{Btu}{Lb}$

Home work 22: cal density of a pet vapor at 200°F, 30 psia ($T_{molal} = 480°F$, $M_w = 190$)?

According to $T_{molal} = 480°F$ & $M_w = 190$ by using Fig 5-9 $\Rightarrow$ API = 44

$Sp_{gr} = 0.806$ $\rho_{pet} = 0.806 \times 62.4 = 50.31 \frac{Lb}{ft^3}$

همان طور که قبلاً اشاره شد در صورتی که محلول غیر ایده‌ال (imperfect) باشد باید برای تعیین y و یا بدست آوردن نقطه جوش محلول با روش حدس و خطا با استفاده از مقدار k مقادیر فوق را محاسبه نمود

به K نسبت تعادلی یا equilibrum ratio می‌گویند و در یک مخلوط هیدروکربنی در شرایط دما و فشار معین نسبت $\frac{y}{x}$ مقدار ثابتی است که این مقدار ثابت برابر است با $k = \frac{y}{x}$

Home work 23: A solution of 25% nC_6, 15% iC_5, 25% nC_7, 20% $n\text{-}C_8$, 15% $n\text{-}C_8$ boils at 30 psia. Det bubble point of solution? (%mol)

روش اول: اگر مخلوط را ایده‌ال در نظر بگیریم می‌توان با به دست آوردن نقاط جوش هر کدام از component ها از Table 5-3 و با استفاده از حدس یک دما و fig 5-27 فشار بخار هر کدام را به دست آورده و سپس فشار کل P_T را محاسبه کنیم اگر مقدار P_T محاسبه شده با فشار صورت مسئله یکی بود دمای حدس زده شده Bubble point مخلوط است و در غیر این صورت دمای دیگری را حدس می‌زنیم در این روش در واقع از قانون رائولت پیروی می‌کنیم:

Total	n-Pentane	n-octane	n-Heptane	i-Pentane	n-Hexane	property
1	0.15	0.20	0.25	0.15	0.25	mol fraction x_i
—	96.9	258	209.2	82.2	155.7	Tb (F°)
—	35	2	3.5	46	13 psia	vapor pressure at T = 150°F
16.075	5.25	0.4	0.875	6.9	3.25	partial pressure $P_i = x_i P_i^\circ$
—	78	5.5	12.5	99	32	P_i° (Psia) at T = 200
38.775	11.7	1.1	3.125	14.85	8	$P_i = x_i P_i^\circ$
—	59	3.75	8.5	74	25	P_i° (psia) at T = 175°F
29.075	8.85	0.75	2.125	11.1	6.25	$P_i = x_i P_i^\circ$

همان طوری که از جدول فوق پیداست در مرحله‌ی سوم ($T=175°F$) مقدار فشار کل تقریباً برابر با فشار مسئله یعنی 30psia می‌باشد پس Bubble point مخلوط تقریباً برابر است با $T_{Bubble\ mix}=176°F$ و برای به دست آوردن vapor composition هر کدام از ترکیبات داریم:

$$y_i = \frac{P_i}{P_t} = \frac{x_i P_i}{P_t}$$

component	$n-C_6H_{14}$	$i-C_5H_{12}$	$n-C_7H_{16}$	$n-C_8H_{18}$	$n-C_5H_{12}$	Total
y_i	0.22	0.38	0.07	0.129	0.201	1

توجه داشته باشید که در جدول فوق در هر سه مرحله مقادیر P_i° را از گراف 5-27 کتاب نلسون با استفاده از دمای Boiling Point هر کدام از اجزا و مقدار T حدس زده شده به دست آمده است.

روش دوم: اگر فرض کنیم که محلول غیر ایده‌آل باشد که در واقع نیز چنین است. دیگر نمی‌توان از قانون رائولت پیروی کرد. سپس باید برای به دست آوردن Bubble point محلول‌ها باید از روش K value استفاده کرد. در این روش نیز دمای حدس زده شده و سپس از روی گراف K value، برای هر کدام از component ها با استفاده از فشار مسئله و دمای حدس زده شده مقدار K را به دست آورده و سپس y هر کدام را ($y=kx$) حساب کرده و اگر $\sum y_i = 1.0$ شد حدس ما در مورد T درست بوده است. در غیر این صورت باید مقادیر دیگری را برای T حدس زد:

property	n-Hexane	i-pentane	n-Heptane	n-octane	n-pentane	total
x_i	0.25	0.15	0.25	0.2	0.15	1
k at T=150	0.48	1.6	0.2	0.085	1.2	—
$y=kx_i$	0.12	0.24	0.05	0.017	0.18	0.807
k at T=180	0.6	1.85	0.32	0.15	1.7	—
$y_i=k_ix_i$	0.15	0.278	0.08	0.03	0.255	0.793
k at T=115	0.90	2.4	0.4	0.2	2	—
$y=kx$	0.225	0.36	0.1	0.04	0.3	1.025

پس با توجه به جدول فوق باید که دمای Bubble point مخلوط تقریباً برابر با $T=193°F$ باشد

Thermal cracking (شکستن گرمایی)

کراکینگ در اصطلاح شیمی، به معنی شکستن مولکول‌های بزرگ به مولکول‌های کوچک و اجزا سبک‌تر است. اجزا کوچک دارای نقطه جوش پایین و فشار بخار بالا و شماره اکتان بالا هستند از این جهت برای تهیه gasoline مرغوب از فرآیند مذکور استفاده می‌شود.

عملیات کراکینگ گرمایی در پالایشگاه‌ها از سال‌ها پیش وجود داشته است و در حال حاضر کراکینگ کاتالیستی (cat cracking) نیز وجود دارد. به طوری که اکنون در اغلب پالایشگاه‌ها از کراکینگ کاتالیستی استفاده می‌شود. در واقع کراکینگ جدا شدن کربن از کربن است. برای مثال به واکنش زیر دقت کنید:

$$C_7H_{16}(L) \longrightarrow C_7H_{16}(v) \rightleftharpoons \begin{cases} C_3H_6 + C_4H_{10} & ① \\ C_3H_8 + C_4H_8 & ② \\ C_2H_4 + C_3H_6 + C_2H_6 & ③ \\ H_2 + C + CH_4 + C_5H_{10} \ \text{(Dehydrozation)} & ④ \end{cases}$$

هرگاه دما نیز بالا رود کراکینگ منجر به تشکیل گاز H_2 و کک (C) می‌شود که البته در پالایشگاه با کنترل شرایط ترمودینامیکی از تشکیل شدن کک جلوگیری می‌کنند و فاکتورهای موثر در فرآیند کراکینگ عبارت اند از:

1) دما 2) فشار 3) زمان توقف مولکول در راکتور

کراکینگ حرارتی ممکن است در شرایط زیر باشد:

vapor phase   coking
liquid phase   vis breaking
mixed phase   reforming
selective

در فاز بخار تمام سیستم بخار است و در فاز مایع همه سیستم مایع اند و سپس بخاری می‌شوند و در فاز مخلوط مواد سنگین به صورت مایع و مواد سبک به صورت گاز اند. و در حالت selective شرایط را طوری انتخاب می‌کنیم که محصولات مورد نظر به دست آید به عنوان مثال در مثال قبل اگر هدف تولید اولفین باشد شرایط را طوری تنظیم می‌کنند که سرعت واکنش شماره ③ بیشتر باشد. و در صورتی که فقط عدد (O.N) مورد نظر باشد واکنش‌های ① و ② انتخاب می‌گردند و چنانچه پیداست واکنش ④ برای تولید زغال کک است که در دما و فشار بالا صورت می‌گیرد

واحدهای کراکینگ حرارتی توسط شرکت‌های معتبر نفتی سال‌هاست که ساخته می‌شوند و مشغول به کارند و یک دیاگرام ساده از آن به شرح زیر است

جزوه کاتالیست

تهیه و تنظیم در باشگاه مهندسان ایران
تالار مهندسی شیمی

IRAN-Eng

www.iran-eng.com

IRAN-ENG

تهیه کننده: گل یخ