

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

فصل اول: ترکیبات نیتروژن دار

شش گاز صنعتی که از هوا بدست می آید در جدول زیر مشاهده می شوند.

Industrial gases from air

| gas | % Vol | درصد حجمی |
|----------------|----------|-----------|
| N ₂ | 78.08 | |
| O ₂ | 20.95 | |
| Ne | 0.0018 | |
| Ar | 0.934 | |
| Kr | 0.0001 | |
| Xe | 0.000009 | |

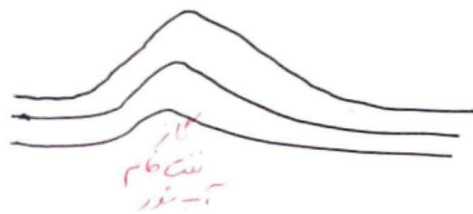
* این آنالیز یک اتمسفر خشک و تمیز است

dry and clean

هلیوم He از هوا بدست نمی آید. هلیوم از گازهای طبیعی موجود در تله های نفتی (oil traps) بدست می آید.

هلیوم اولین گازی است که با استفاده از آن تمام هواها شکر و علت آن He-escape می باشد.

oil trap



فراوان ترین گاز نجیب در هوا Ar می باشد. از آرگون ترکیب شیشه می توانیم.

چرا آرگون یک گاز صنعتی است؟ به علت استفاده در 1. جوشکاری آرگون 2. استفاده از آرگون

به عنوان اتمسفر بی اثر inert atmosphere

* در جوشکاری آرگون عمل جوشکاری در فضای بی اثر می دهد که اکسیژن وجود ندارد و در عوض آرگون وجود دارد

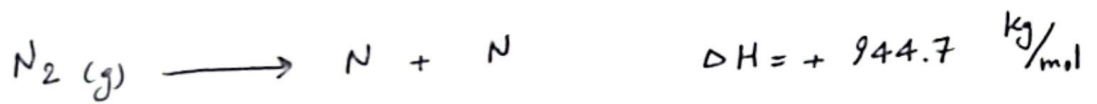
چون در جوشکاری معمول مقدار زیادی اکسیژن در محل جوش حل می شود که باعث خوردگی خواهد شد.
 * بسیاری از ترکیبات که به اکسیژن حس هستند در محیط شتر خواهند شد که اسفرا آن ها نیتروژن، آرگون و ...
 و بارتر.

ترکیبات = زنون: $XeOF_3$ ، XeO_3 ، XeF_4 ، XeF_2 ...

گازها و مایعات در زیر فشار هوا بدست نمی آید: CH_4 ، C_2H_2 ، F_2 ، SO_2 ، N_2O (نیترو اکسید)
 (Nitrous oxide) ، Cl_2 ، H_2 ، He ، LNG و
 (liquified natural gas)
 LPG ، (liquified petroleum gas) ، CNG
 (compress natural gas)
 ...

خواص نیتروژن: N_2

۱. نیتروژن غیرفعال (Inert) است. گرما را تلف نمی کند $N \equiv N$ بسیار زیاد است.



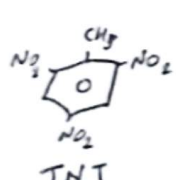
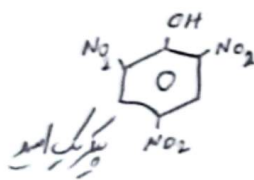
* چرا در ساخت مواد منفجره یکی از عناصر مهم N است؟

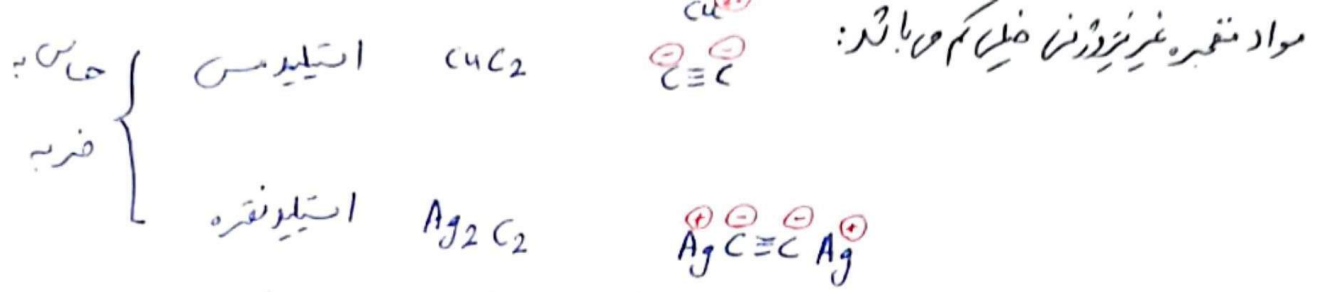
مواد منفجره دوست دارند تجزیه گردند و این تجزیه در اثر حرارت یا شوک ایجاد خواهد شد. نیتروژن یکی از عوامل

ایجاد موج است و می تواند اشیاء را از هم بپاشد و در اینجا چون نیتروژن به ذات و حالت پایدار خود بر می گردد و

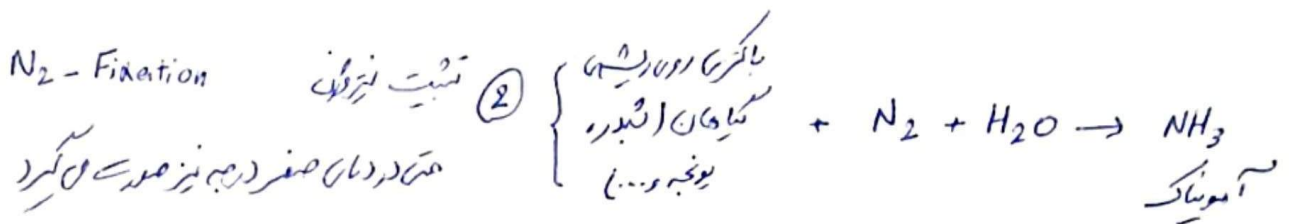
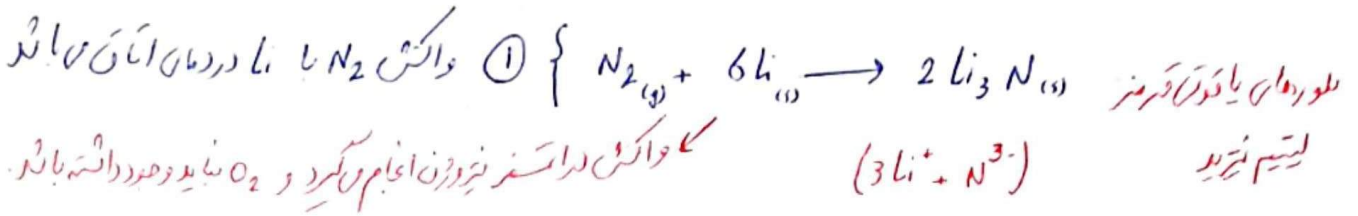
باعث می شود ماده منفجره تا حدودی پایدار گردد.

سازدها، فولمیات ها ، مرکب است ، نیترو گلیسرین ، TNT

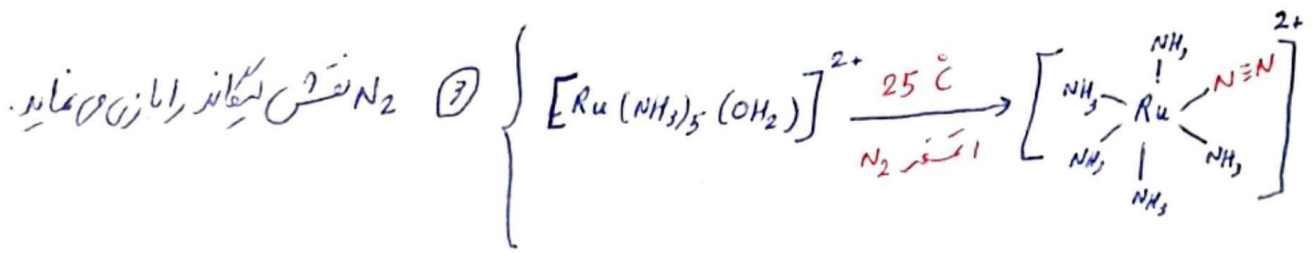




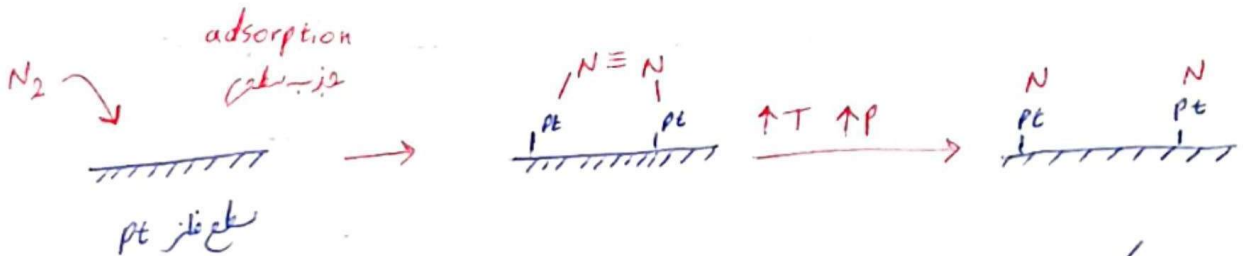
* آیا فرایندهای در دماهای اتاق وجود دارد که N_2 در گریز آن ها باشد؟ بله



* نیتروژن از مهمترین عناصر مورد نیاز برای خاک است و به عنوان کود استفاده می شود.

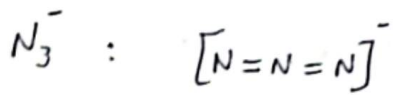


2. نیتروژن N_2 در شرایط دما و فشار خاص روی سطح کاتالیزور می تواند بشکند و N اتم تولید کند.

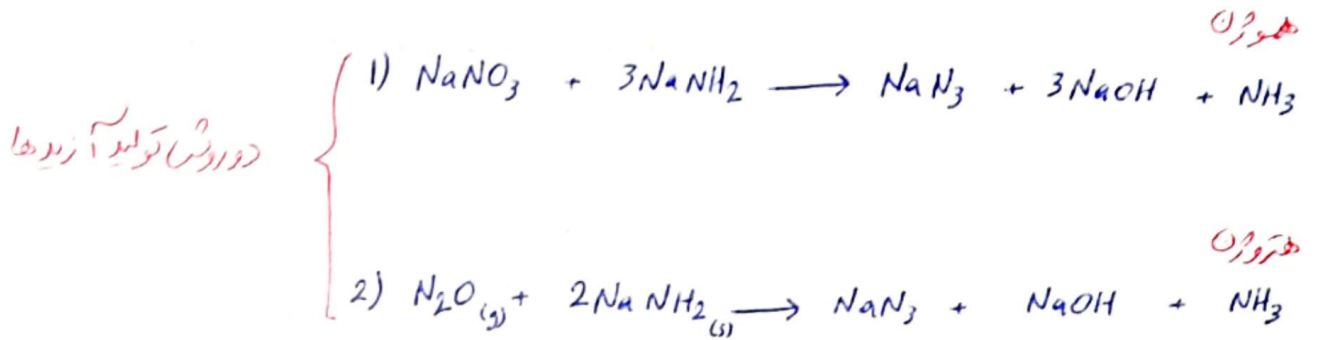


جذب با شکسته پیوند انجام می شود پس برای جذب شیمیایی (chemisorb) می گویند.

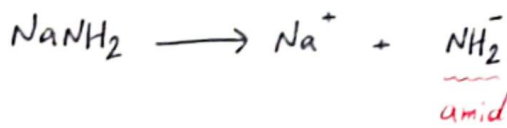
- | | | | |
|----------------|-------------|---------------------|-------------------------------|
| a) Ammonia | آمونیاک | d) Hydrogen Cyanide | HCN |
| b) Urea | اوره | e) Hydrazine | N ₂ H ₄ |
| c) Nitric Acid | نیتریک اسید | f) Azides | آزیدها |



مختصری از شیمیآزیدها:



* کنترل واکنش های هموزن راحت تر است.



* $NaNH_2$ یک قلیای قوی:



$Pb(N_3)_2$
سرب آزید

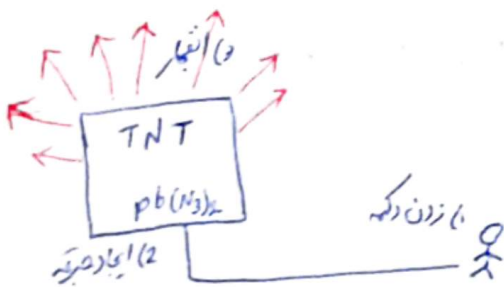
detonator

(1) چاشنی مواد منفجره

دو کاربرد مهم آزیدها

air-bag

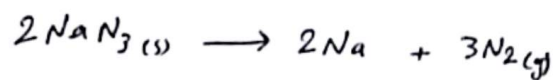
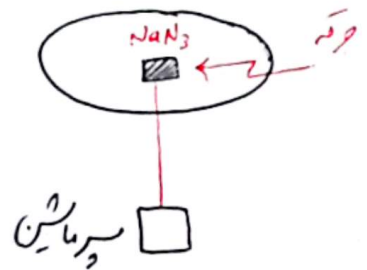
(2) کیسه هوا



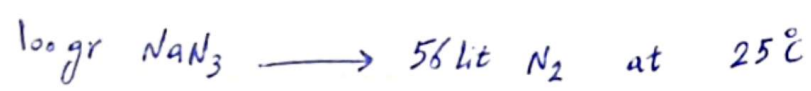
$Pb(N_3)_2$ چاشنی در شیرین های کنترل از راه دور:

air-bag

زمان پروردن کیسہ ہوا
 $t < 400 \text{ ms}$



* میزان تولید گاز نیتروژن حاصل از تجزیہ NaN_3 بہ قدری زیاد ہے کہ برای پرکردن کیسہ ہوا کافی ہے
و میزان سدیم تولیدی چلی کم ہے و خطرناک نہیں باقی رہتا۔



4. نیتروژن دارای $b.p = 77.2 \text{ K}$ و اکسیجن دارای $b.p = 90.1 \text{ K}$ ہے۔
نقطہ حرارتی

وقت کہ ہوا رابائع کردیم وہیں ان رائٹرم کینیم تا گازها را جدا کینیم ابتدا گاز نیتروژن آزاد ہوا۔

آمونیاک : Ammonia

خواص و نشانات سمع:

1) از لحاظ تاریخی، آمونیاک از آئینہ خاص در معبد یوپیتر اعتبار داشت۔

Temple of jupiter Ammon (معبد یوپیتر)

(NH_3) بونہ تندرناقت $\xrightarrow{\text{سوزاند}}$ فضولات شتر

2. آمونیاک گاز ہے کہ در آب بسیار محلول ہے۔



3) آمونیاک در برضا از حلال های آل مانند متانول، اتانول، گلیسرول، دی کلروسیان و کلروفرم و ... حل می شود (گاز)

4) مشخصات مهم فیزیکی:

$$b.p = -33.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$m.p = -77.7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$d \text{ (at } -79 \text{ } ^\circ\text{C)} = 0.817 \text{ g/cm}^3$$

$$d \text{ NH}_3 \text{ (g)} = \frac{1}{2} d \text{ air}$$

* گاز آمونیاک فرار است و به طبقات بالایی می رود چون دانسیته کمتری نسبت به آب دارد. به حای گاز هلیوم می توان

از گاز آمونیاک برای پر کردن بادکنک ها استفاده کرد.

* گاز کلر از هوا سنگین تر است پس به عمق نفوذ می کند.

15) آمونیاک مایع (بدون آب)، هم کار بردهای صنعتی دارد (anhydrous ammonia).

* برای داشتن آمونیاک مایع باید آن را در سلندرها تحت فشار نگهداری کنیم.

6) NH_3 بعد از H_2SO_4 (دومین ماده) صنایع شیمیایی معدنی از نظر تولید لیانه است.

* بزرگترین مصرف کننده NH_3 در صنایع بخش کشاورزی است.

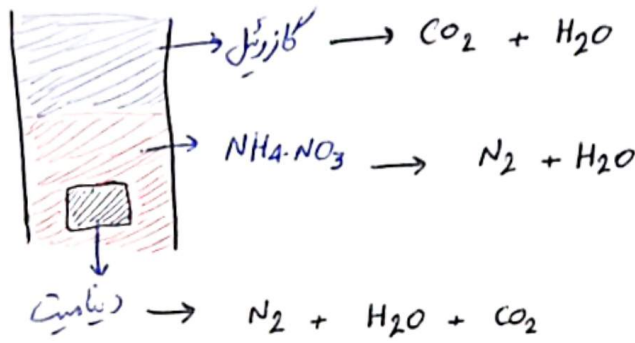
* آمونوم نیترات NH_4NO_3 به شکل گرانول است و می توان آن را به صورت کود استفاده کرد. (اول خطرناک

است).

* آمونوم نیترات به صورت یک چاشنی عمل می کند آمونوم نیترات از آن تر از TNT و دینامیت و بازر.

* دینامیت وقت منفجر شود چاله می گویند ایجاد می کند بنابراین درون دینامیت آمونوم نیترات می ریزند پس

به این مجموعه گاز وکیل هم اضافه می‌نماییم. وقتی دینامیت متفجر شود آمونیزم نیز از راه متفجر می‌گذرد و این
 در اثر باعث سوختن گاز وکیل می‌شود و همه گازها تولید می‌کند چنانچه تولید می‌کند که به اصطلاح به آن آستباز
 می‌گویند در جاده سازی و حفاری مورد استفاده قرار می‌گیرد.



آستباز

(7) آمونیاک (گاز) در دمای بالا در هوا می‌تواند مشتعل شود.
 ح دمای اشتعال = 651

(8) آمونیاک با نمک‌ها نقره و جیوه تولید ترکیب قابل انفجار می‌کند این ترکیب را فوگنیتا = (سیاناید $NC\bar{O}$)
 می‌نامند.

* ساخت آمین (در قدم): نمک‌های آمونیاک جیوه یا نقره را برداشته و پس از شستن یک محلول غلیظ از یک قند

(آلفون) را در آن ریخته و پس از آن محلول نمک آمونیاک را در آن شسته و ریخته، پس آمین تولید می‌شود. (سطح
 شسته کامل باید تمیز باشد)

* روش کلاسیک: تصفیه نمک‌ها فلز و نقره آن روغن شسته (عیب این روش آن است که اگر ناخالصی روغن
 شسته باشد اثرها نقطه آمین فراب خواهد بود)

(۱) نکات = ایمنی (safty) آمونیاک

TOL : Total Dose Level = $10000 \frac{\text{ppm}}{3h}$
 دوز کشنده

آمونیاک با غلظت 10000 ppm در مدت سه ساعت می تواند یک انسان را تلف نماید (از طریق تنفس).

dose = $\frac{\text{مادگی mg}}{\text{وزن بدن kg}}$
 $(\text{ppm} \text{ گاز} = \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3})$

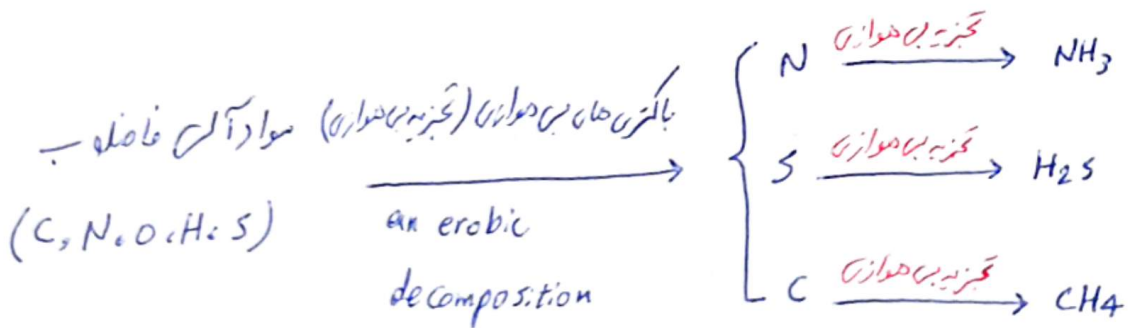
TLV : Thershold limit value = 50 ppm ارزش حد آستانه

غلظت ماده شیمیایی در هوای کارگاه یا کارخانه که تماس با آن موجب سمومیت کارگران می شود.

- * اثرات دیگر NH_3 : (۱) سوزش چشم (۲) تورم بافت تنفسی (۳) آب ریزش (۴) ناراحتی عروق چشم (۵) زخم تریه چشم (۶) اختلال بینایی (۷) تورم ریه (۸) سردرد ...

روشن های تولید NH_3 :

- (۱) روش تثبیت نیتروژن N_2 - Fixation
 (۲) روش آمونیاک کردن (Amonification)
 { روش های طبیعی که در طبیعت خودشان رخ میدهند



* بهترین بخش که در این مواد آلی (فاضله ها) وجود دارد آمینو اسیدها می باشند که دارای نیتروژن است و تولید NH_3

NH₃ as the by-product

(3) تولید آمونیاک به عنوان یک محصول جانبی

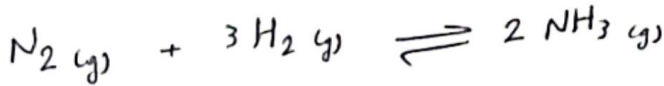


(1-15 % N)

در اثر قرار دادن زغال سنگ در محیط عاری از O₂، نیتروژن موجود در زغال سنگ به صورت NH₃ آزاد می شود

و مقدار آن به صورت آمونیوم سولفید (NH₄)₂S در زغال سنگ باقی می ماند.

(4) سنتز مستقیم آمونیاک (Direct synthesis of ammonia)



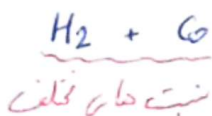
تاریخچه: در سال 1913 اولین بار توسط Feritz Haber در آلمان تولید شد.

- روش های سنتز مستقیم NH₃ در دنیا
- 1) Haber-Bosch process در ایران استفاده می شود
 - 2) Claude process
 - 3) Casale process در تبریز و شیراز
 - 4) Mont-Cenis process

تفاوت روش ها: (1) نوع کاتالیز (2) فشار فرایند (3) فشار فرایند

مواد اولیه تولید NH₃ به روش مستقیم: (1) گاز هیدروژن (2) گاز نیتروژن

* گاز سنتز (synthesis gas): به مخلوط گازها CO و H₂ گاز سنتز گوئیم.



* برای تولید هیدروژن خالص ابتدا از فرایند تولید گاز سنتز شروع می کنیم.

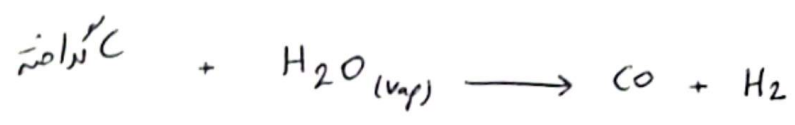
* در همه روش‌ها گاز سنتز تولید می‌شود ولی نسبت‌های این دو متفاوت است.

- (1) Coal gasification
- (2) ✓ Steam reforming
- (3) partial oxidation

روش‌ها با تولید گاز سنتز

(1) Coal gasification گاز شدن زغال سنگ: در این روش زغال را کدافت می‌کنند و

از روی آن بخار آب عبور می‌دهند.



* روش ارزان برای کشورهایی که زغال فراوان دارند.

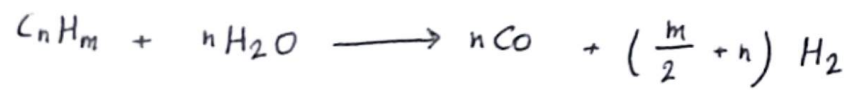
* مخلوط گاز سنتز که ۱۵٪ H_2 و ۱۵٪ CO دارد.

* در اینجا باید مراقب بود چون اگر میزان O_2 خیلی زیاد باشد، هیدروژن (H_2) با اکسیژن (O_2) متغیر می‌شود.

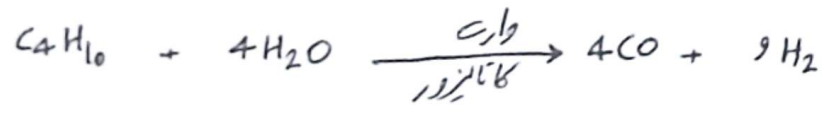
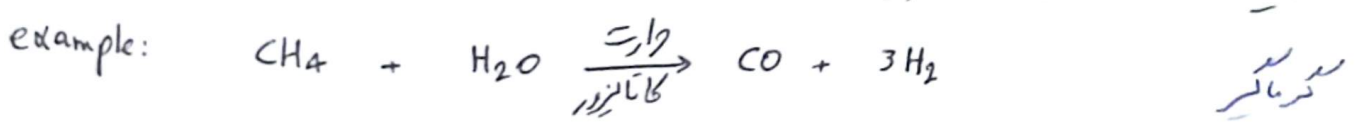
gasification مخلوط گاز → جامد

(2) Steam reforming رفرمیگ با بخار آب: در این فرایند یک هیدروکربن را با بخار آب وارد واکنش

می‌نماییم. (کاتالیزور نیاز داریم) در نتیجه گاز سنتز تولید می‌شود:



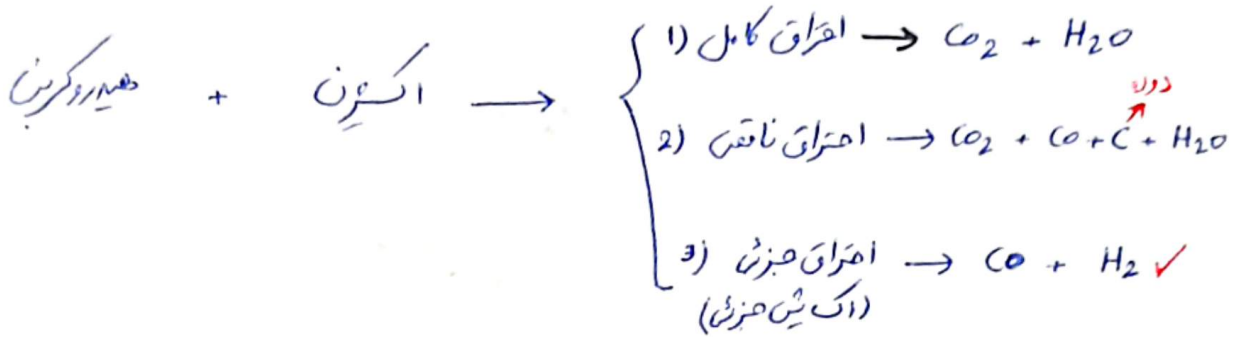
در این روش در هر مول H_2 بیشتر از هر مول CO است.



* پستان و گلستان استوار نماند چون حلال های گران می باشد.

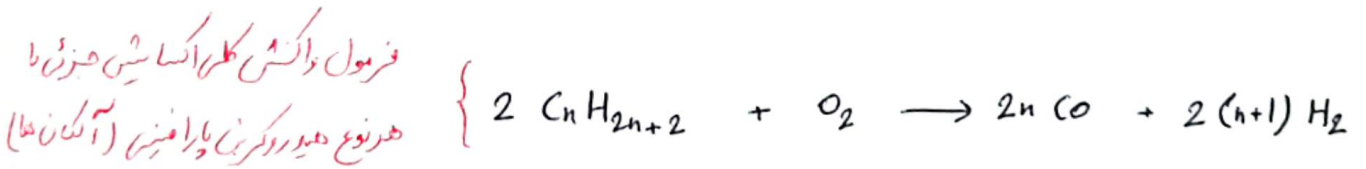
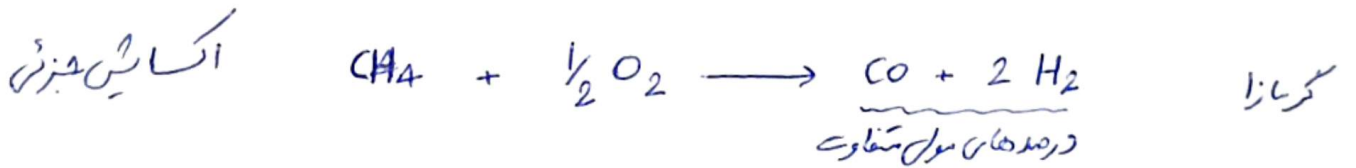
* هیدروکربن های با کربن بیشتر به صورت مایع می باشد که رانندگی کار با پیش خواهد آمد.

(3) partial oxidation اکسایش جزئی:



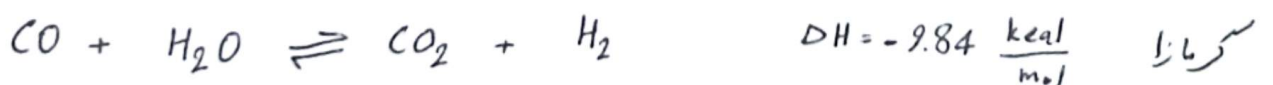
* در روش اکسایش جزئی بسته به نوع هیدروکربن مقدار مناسبی از اکسین را با هیدروکربن مخلوط کردن و در دما

منبعیم تا اکسایش جزئی رخ دهد. (بدون شعله - بدون راکتور را حرارت می دهیم)



* واکنش جابجایی آب و گاز: Water-gas shift reaction (WGSR): واکنشی که بر روی گاز

سازنده صورت می گیرد و با آن می توان: اولاً گاز سی CO را حذف نمائیم، ثانیاً هیدروژن بیشتر تولید



چپ این واکنش تعادل بودن آن است.

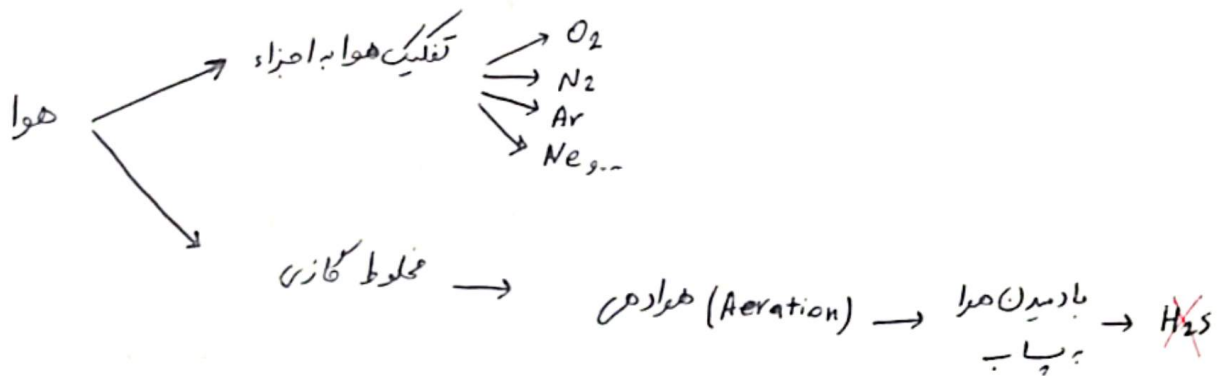
* چرا با آن که در واکنش (WGSR) گاز CO_2 تولید می شود و H_2 همپایان ناخالص است این واکنش

را انجام می دهیم؟ 1. چون هوا از CO_2 ساهتر است. (1. تبدیل به بخار خشک 2. جذب با MEA

مونداتانول آمین) کربن مونوکسید CO کاتالیزور را مسموم و کند می کند و کربن دی اکسید CO_2 همین کار را می کند.

2. میزان هیدروژن بیشتر تولید می شود.

* استفاد صنعتی از هوا : The Industrial Utilization of air



melting point = $-218.2^{\circ}C$

Solidification temperature = $-212.9^{\circ}C$

boiling point (at 1atm) = $-194.5^{\circ}C$

condensation temperature = $-191.5^{\circ}C$

Critical temperature = $-140.8^{\circ}C$

منظماً = فیزیکی هوا:

T_c (دمای بحرانی): دمای است که در بالاتر از آن گاز تحت هیچ فشاری مایع نمی شود.

$T_{gas} > T_c$ gas ~~→~~ liquid

P_c (فشار بحرانی): فشاری است که باید در T_c اعمال کنیم که گاز مایع شود.



انبار سلیندر \Rightarrow سلیندر گاز مایع شده

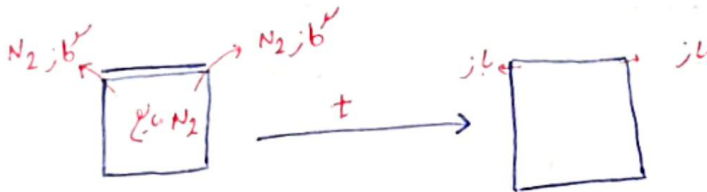
گاز $T_{معیار} > T_c$

$$T_c < 0^\circ \text{C}$$

* کسول گاز (لیندر گاز) CH_4 مایع نداریم!

* در لیندر گاز نیون C_4H_{10} داریم زیرا $T_c > 25^\circ \text{C}$ است.

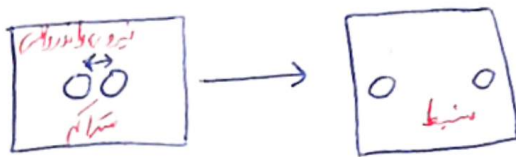
* گازهای مایع شدهای مانند N_2 و He و O_2 را که $T_c \ll 0^\circ \text{C}$ دارند در ظرفی مخصوصی که در ب آن مسدود نیست نگهداری می نمایند.



* اصول مایع کردن هوا:

اثر جول-تامسون (Joule-Tamson effect): گاز با متراکم شدن گرم می شود، گاز با منبسط شدن سرد می شود.

* چرا انبساط یک گاز باعث سرد شدن آن می شود؟



در هنگام انبساط باید در برابر نیروی جاذبه بین مولکول کار انجام دهیم و انرژی لازم برای انجام کار را از انرژی جنبشی

$$\text{جنبشی} \quad (K_E = \frac{3}{2} RT) \text{ می گیریم پس گاز سرد می شود.}$$

* ضریب جول-تامسون برای گازهای ایده آل صفر است. و برای گاز هیدروژن منفی می باشد.

روش های مایع کردن هوا:

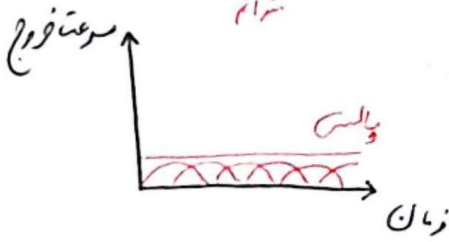
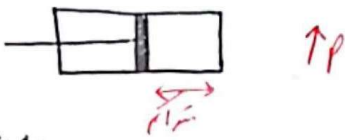
Lind method

روش اول: روش لیند (نیچال لیند)

دستگاه کمپرسور یا دمند (Compressor): کمپرسور دستگاهی است که می تواند فشار گاز را

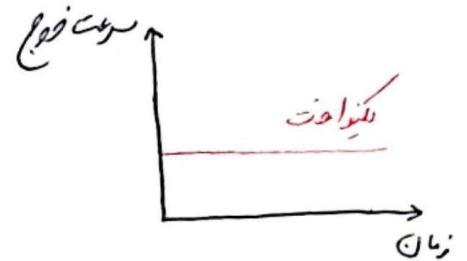
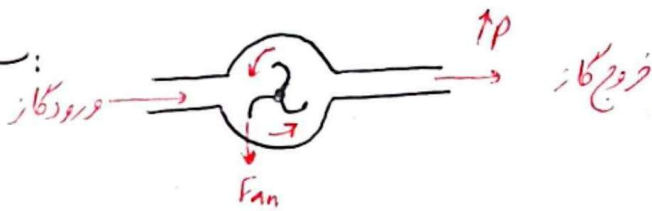
بالا میرد. برای تزریق گاز به یک سیستم از آن استفاده می شود و برای افرایش فشار داخل یک برج، راکتور، مخزن از آن استفاده می شود.

ویستون:



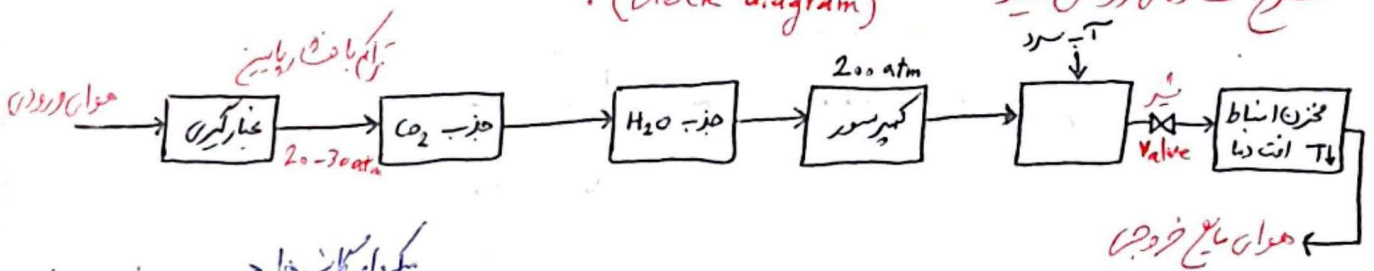
کمپرسور ← ویستون
 ← سانتریفیوژ (فن دار)

سانتریفیوژ:



(Block diagram):

شرح ساده روش لنیند



تازم بافت روایی
 میکروارگانیسم ها
 گرد و خاک
 dust

* اگر هوای حاوی CO₂ باشد در هنگام انجام عملیات اسباب گاز CO₂ به بیخ خشک تبدیل می شود در نتیجه سریع عبور هوا را مسدود می کند.

* آ. به هم باعث برکت و انسداد لوله ها می شود.

* در کمپرسور اصل فشار تا 200 atm افرایش می یابد.

* گاز متانکام داغ به وسیله آب سرد می شود و گاز سرد شده راه وسیله یک شیر به مخزن اسباب انتقال

می دهند.

Block diagram نمودار بلوک: به طراح که مراحل انجام یک فرایند را نشان می دهد

بیش تنوری روشن است:

$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar}$

* بعد از انجام هر مرحله (تراکم و انبساط) کاهش دما چه قدر است؟

$P_1 \gg P_2$
 انبساط → تراکم

$T_1 \xrightarrow{\Delta T_0} T_2$

$\Delta T = \alpha \left(\frac{273}{T} \right)^2 (P_2 - P_1) \Rightarrow \Delta T < 0$

↑ α (مقدار انبساط) k/atm
 ↓ $\left(\frac{273}{T} \right)^2$ ضریب پول-تامسون
 → $(P_2 - P_1)$ متغیر (درجه دما معقار عامه دارد)

T: دما در آستانه انبساط (دما قبل از انبساط) ← دمای بعد از تراکم

P_1 : فشار اولیه (فشار گاز متراکم شده)

P_2 : فشار ثانویه بعد از انبساط

| | | | | |
|-----------------------|------|------|-------|------|
| α_{air} | 0.14 | 0.18 | 0.214 | 0.28 |
| t_0 (°C) | 50 | 0 | -25 | -140 |

* اگر یک هوای متراکم سرد در دمای 12°C و فشار 200 atm منبسط شود و به فشار 1 atm برسد:

انف (افت) دمای حاصل چه قدر است؟ (-) دمای ثانویه گاز چه قدر است! (ع) این فرایند چه نام دارد؟ (د) محاسبه

انساط بدون انجام کار خارجی

تنوری ΔT چه کاربردی دارد؟

$(T = 285 \text{ K}) \quad \alpha \text{ at } 12^\circ\text{C for air} = 0.17 \text{ k/atm}$

$\Delta T = \alpha \left(\frac{273}{T} \right)^2 (P_2 - P_1) \Rightarrow \Delta T = 0.17 \left(\frac{273}{285} \right)^2 (1 - 200) \Rightarrow$

$\Delta T = -31.04^\circ\text{C}$

مقیاس کلوین و سانتیگراد از نظر درجه با هم برابر است.

$T_2 = -31.04 + 12 = -19.04^\circ\text{C}$

دمای ثانویه گاز

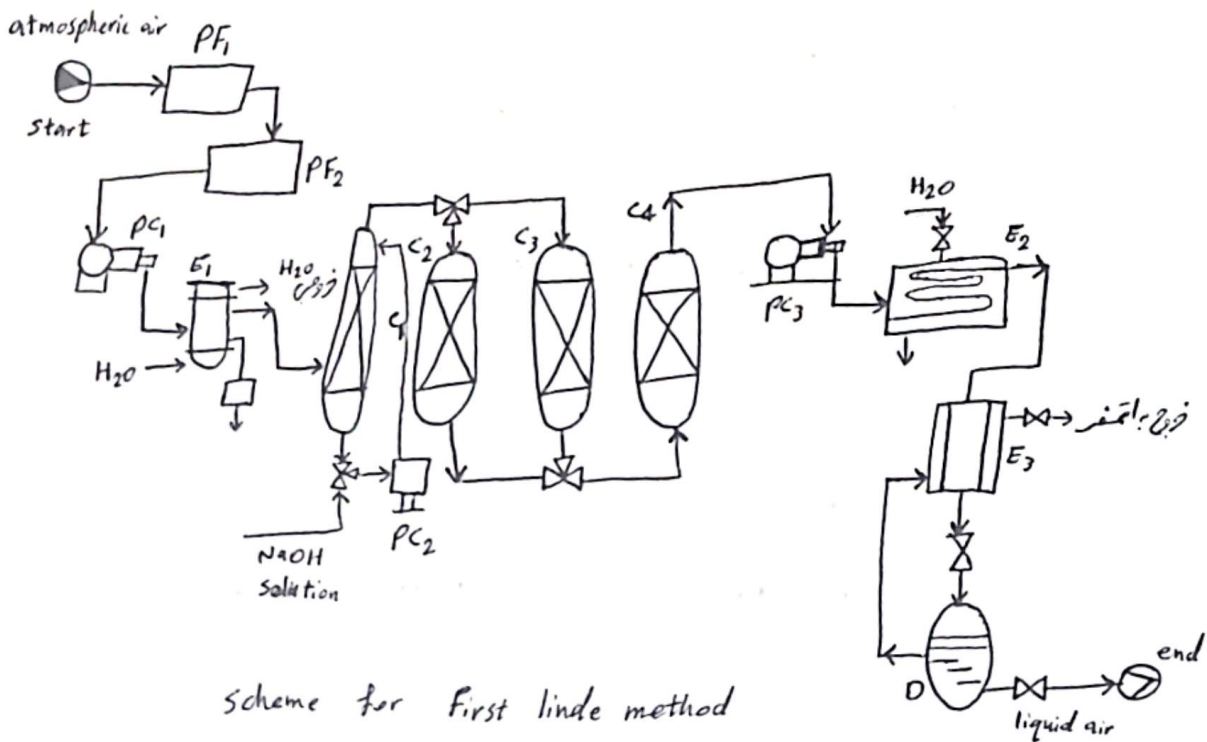
(2) نشان دهید چند مرحله باید پشت سر هم تراکم و اسباب انجام دسیم تا به افت دمای لازم برای مایع کردن هوا برسیم.

* چرا عملاً به افت دمای تنوری که مناسب کردیم نمی‌رسیم؟ چون در اثر تبادل حرارت به افت دمای تنوری نمی‌رسیم (عایق ایدیکال نداریم)

The First Linde Method

فلوجارت: نموداری است که علاوه بر نشان دادن توالی مراحل یک فرآیند نوع ماشین آلات و دستگاه‌های مورد

استفاده را نیز نشان می‌دهد.



scheme for First linde method

شرح دقیق: هوای ورودی از اتمسفر از روی دو فیلتر PF_1 و PF_2 عبور می‌کند تا عیار آن گرفته شود

فیلترها به گونه‌ای طراحی شده اند که حتی عیار ریز را جذب می‌کنند، هوای عاری از عیار وارد کمپرسور PC_1

می‌شود در این کمپرسور هوا تا فشار $3-4 \text{ atm}$ متراکم می‌شود. در اثر تراکم این هوا داغ می‌شود این هوا وارد

مبدل حرارتی E_1 می‌شود این مبدل از نوع سرد شده با آب است (water cooler) در این مبدل آب سرد وارد

و آب داغ و گام فیلو آب و بخار خارج می شود. این هوا را فروری از E_1 وارد برج می کنند C_1 می شود

در این برج محلول غلیظ سود تولید می شود P_2 به بالا می برود C_1 جمع می شود.



در برج C_2 و C_3 ذرات $NaOH$ یا KOH وجود دارد. این ذرات مابقی CO_2 و بخار

رطوبت هوا را جذب می کند. آن گاه این هوا وارد برج C_4 می شود. در برج C_4 محلول سیلیکات و فسفات وجود

دارد تا تمام رطوبت آن جذب شود. آن گاه وارد کمپرسور اول P_3 می شود. در این کمپرسور هوا به

فشار 200 atm می رسد. این هوا که بسیار داغ شده است در مبدل E_2 توسط پائین آب سرد

لوله های هوای داغ، سرد می شود. این هوا وارد مبدل E_3 می شود. طراح مبدل E_3 به گونه ای است

که هوای بسیار سرد خنوب از تانک D با هوای فروری از مبدل E_2 به صورت W مخالف همس می یابد تا

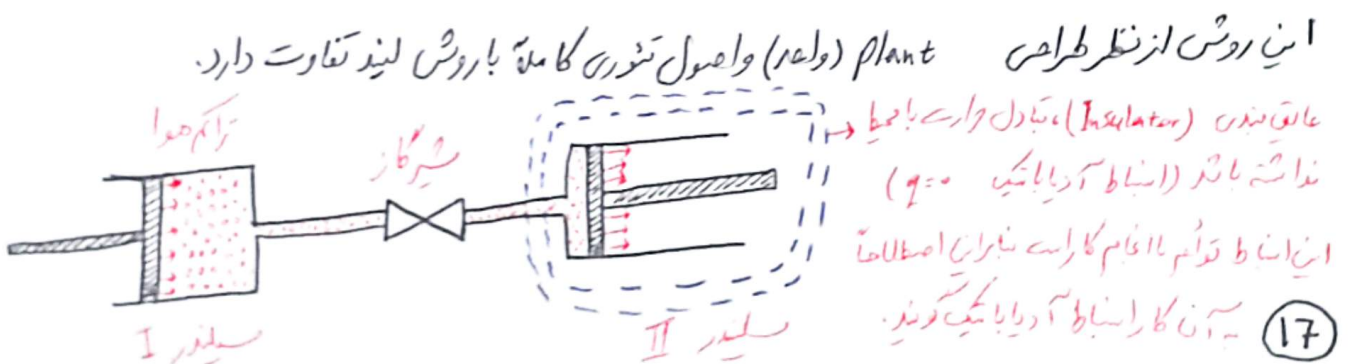
هوای که قرار است وارد تانک اسباب D شود تا حد امکان سرد شود. هوای که وارد تانک D می شود

تا گمان منبسط شده و به سرعت افت دما پیدا می کند و مایع می شود. هوای مایع از واحد خارج می شود.

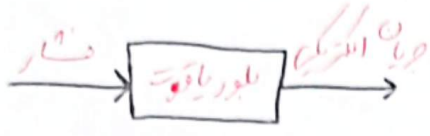
* ممکن است این مراحل بسته به نوع طراحی چند بار تکرار شود تا نهایتاً هوا مایع شود.

Claude method

* روش دوم مایع کردن هوا (روش کلود)



* وقتی که تراکم به یک حد مناسب رسید منورها با استفاده از اثر پیرو الکتریک فرمان باز شدن شیرها را می دهد.



* نوع دیگر این شیرها، شیرهای است که بر اساس فنر کار می کنند (دیگ بخار، آبیگین). اگر فنر زنگ بزند به خوبی در موقع نیاز عمل نخواهد کرد.

* وقتی که شیر باز شود گاز وارد سیستون II شده و آن را به سمت راست وگت می دهد. اگر تمام این ها را در یک سیستم قرار دهیم و سیلندر II را عایق بندی کنیم در نتیجه ما انبساط آدیاباتیکی خواهیم داشت.
(a) نکته مهم: این عمل باعث کاهش بیشتر دما (افت دما بیشتر) می شود.

$$\Delta T = T_2 - T_1 \Rightarrow T_2 \ll T_1 \Rightarrow \Delta T < 0$$

* کار انبساط آدیاباتیکی (کاری که بر روی محیط صورت می گیرد) همراه با کاهش انرژی داخل سیستم یعنی با کاهش دما همراه است.

$$\Delta u = w = n C_v \Delta T$$

* هر چه تفاوت دما بین دو نقطه بیشتر باشد سیستم تمایل بیشتری دارد که تبادل دما را انجام دهد.

(b) نکته مهم: در این روش برای مایع کردن گاز نیاز به اعمال فشار بالا نداریم.

دما بعد از انجام کار انبساط آدیاباتیکی

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

دما ثانویه گاز (مانند ثانویه) → فشار اولیه → ضریب آدیاباتیکی → دما ثانویه

* هر دو نکته فوق باعث صرفه جویی خواهد شد.

adiabatic index $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
ضریب آدیاباتیکی

(دما قبل از انجام کار انبساط آدیاباتیکی)

* یک نمونه هوا در فشار 30 atm و 273 k موجود است. هرگاه این هوا در یک ماشین به صورت

آدیاباتیک منبسط شود و به فشار 1 atm برسد، دمای نمونه گاز چقدر است؟

$\gamma = 1.4$

(ب) مهندسان تجربی نشان می دهند که در چنین حالتی دمای نمونه گاز بین (13- تا 15-) می باشد. این نتایج

تجربی را با نتایج تئوری مقایسه کرده و دلایل اختلاف را شرح دهید؟

a)
$$\frac{T_2}{273} = \left(\frac{30}{1}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} \Rightarrow \begin{cases} T_2 = 103 \text{ K} \\ T_2 = -170^\circ \text{C} \end{cases}$$

* اگر همیشه از روش کلود در سوال

نکده باشد اول اسم ماشین و

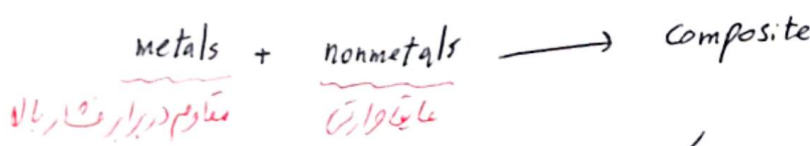
اسباط آدیاباتیکی داشته باشیم باید

از روش کلود استفاده کرد.

(ب) یک عایق ایرو آل نداریم بنابراین در عمل آدیاباتیکی واقعی نداریم همیشه مقداری تبادل حرارتی بین سیستم

و محیط داریم.

* امروزه از مواد کامپوزیتی (Composite) برای سیستم (هدراره آن) استفاده می شود.

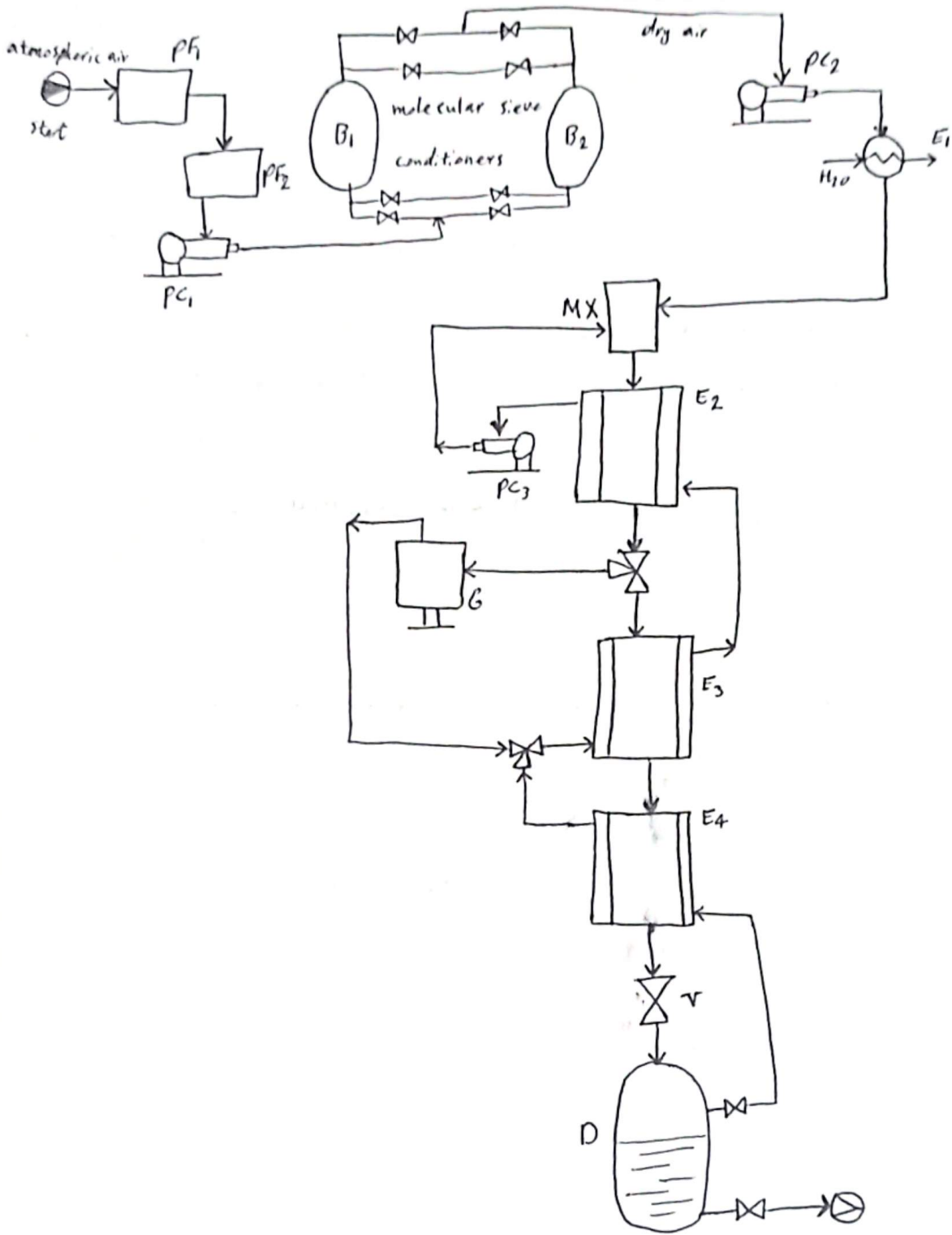


* کامپوزیت های هم داریم که فلز ندارند مثل ترکیب رزین و پلاستیک

* لاستیک ماشین باسیم های داخل آن حالتی از Composite می باشد.

نکته: محسوسترین بخش یک plant (واحد) که برای سبزی روستن کلود کار می کند طراحی ماشین است

که در آن کار اسباط آدیاباتیکی صورت می گیرد.



The Claude method for liquefaction of air

* ایک مولکول یا ذرہ یا مولکول (molecular sieve) : بر حسب نفع یعنی از نوبت ہوا را عبوری (نہ)



و بعضی ہوا را عبور نہیں دے (عزب بستر) (adsorption) کی صورت



* از جنس زئولیت یا آلومینوسلیکات (Al + O + Si) ہوا اثر

* این ها در حالت خشک کار می کنند و در محلول نمی باشند.

* می توان آن ها را هزاران بار استفاده کرد.

* یک جاذب جابج می باشد پس خوردگی ایجاد نمی کند.

* این ها H_2O و CO_2 را جذب می کنند و N_2 و O_2 را عبور می دهند.



* بعد از مدت معینی این ذرات که گران یا ستوانه می هستند

در کوره مناسب واری می دهیم آن چه جذب سطحی کرده است یعنی H_2O و CO_2 آزاد می شود پس دوباره

قابل استفاده می شود.

* اگر این مواد را خوب نگهداری کنیم سال ها می توان از آن ها استفاده کرد، تنها آسبیدگی که به این ها می رسد آسبیدگی مکانیکی است.

مکانیکی است.

* ساخت این مواد مهمان است. آلومینو سیلیکات که ما خواهیم سازیم، حفزه های یک اندازه ندارد و بعضی جاها حفره

ندارد!

* در صنایع پتروشیمی برای غزال کردن کولوش و نترن و - از آن ها استفاده می شود.

شرح فرآیند کلرد: در این روش هوای اتمسفری از روی فیلترهای PF_5 و PF_3 عبور می کند تا غبار آن

حذف شود آن گاه وارد کمپرسور PC_1 می شود و به مقدار اندکی متراکم می شود (4-5 atm) این هوای متراکم می شود.

وارد برج B_1 و B_2 می شود که شامل غزال سوکول می باشد در این دو برج CO_2 و بخار آب، هوا جذب

می شود، هوا هنوز هم از این بخش هوای خشک عاری از CO_2 است. این هوا وارد کمپرسور PC_2 می شود

و فشار آن به 4 atm می رسد هوا متراکم می شود، داغ توسط مبدل حرارتی E_1 توسط جریان آب سرد می شود.

این هوا وارد مخزن MX می شود و در آنجا با هوای برگشته از بخش پایین مخلوط می شود. جریان هوا برگشته

از پایین به دره سرد است پس به گامش دمای هوای متراکم کمک می کند این هوا متراکم و سرد وارد

مبدل حرارتی E_2 می شود که ساختار این مبدل همان حرارتی شامل دو کویل (مارپیچ) تو در تو است که

به شکل *Counter current* است یعنی ورودی و خروجی دو جریان مخالف کنار هم است. آن گاه هوای متراکم

سرد در مبدل حرارتی E_2 بیشتر سرد می شود، زیرا همان طوری که می بینیم جریان از هوای سرد از بخش پایین

یعنی از مبدل E_3 به مبدل E_2 وارد می شود. هوای سردی که از E_3 به E_2 وارد می شود آن گاه به کمپرسور

PC_3 وارد می شود و به میزان چیزی کمتر از متراکم شده به مخزن MX فرستاده می شود. هوای خنک شده از مبدل E_2

وارد شیر سه راهی می شود ($\frac{1}{4}$) بخش از این هوا متراکم سرد وارد ماشین G می شود. در این

ماشین که معمولاً به شکل یک توربینی طراحی می شود هوا به پرده های توربینی برخورد می کند و آن را می چرخاند و کار

اسباب آدیاباتیکی انجام می دهد. هوای خروجی از G به دره سرد است این هوا وارد شیر سه راهی

پایین شده با بخش های از هوای خروجی از E_4 مخلوط شده و این مخلوط از پایین وارد E_3 می شود

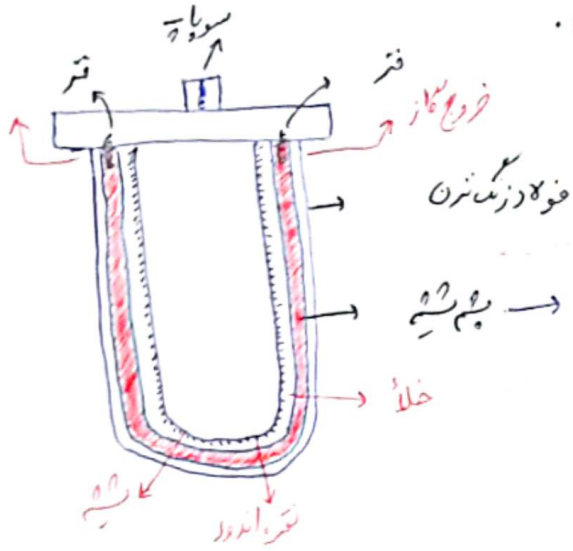
و مابقی هوای ورودی به مبدل E_3 راه دره سرد می کند. این هوا متراکم فوق العاده سرد وارد

مبدل E_4 شده و با هوای فوق العاده سردی که از تانک D خارج می شود تبادل حرارتی انجام می شود

آن گاه این هوا فوق العاده سرد از طریق شیر V وارد تانک اسباب D می شود و به سرعت مایع می شود

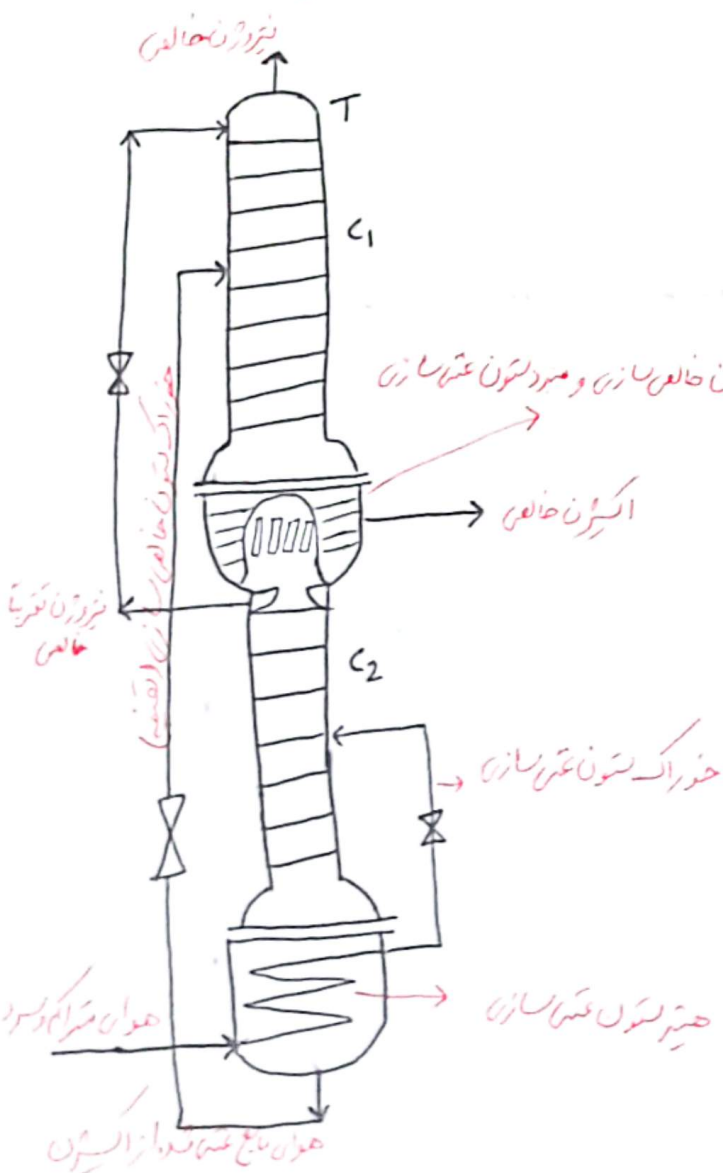
هوان مایع از پایین خارج شود. و مجسم از هوان فوق العاده سرد پایین این تانک به سبد جارتی E4 وارد می شود.

* هلیوم مایع، اکسیژن مایع و نیتروژن مایع را در ظرفی به نام دیوار (Dewar vessel) نگهداری می کنند. دمای این گازها بسیار پایین است ($T < 200^\circ C$).



از انتقال حرارت از طریق هدایت جلوگیری می کنند.

* برج مخصوص تقطیر هوان مایع



T → برج سفیدار برای تقطیر هوان مایع

C1 → متون خالص سازی (تصفیه)

C2 → ستون غنی سازی

* در هیتر وسط که نقش کندانسور را برای برج بازی می‌کند (نقش هیتر)

برای C_1 و کندانسور برای C_2 را بازی می‌کند) اکسین O_2 به مایع تبدیل شده و به صورت اکسین O_2 خالص

خارج می‌شود، هنگامی که اکسین مایع خارج می‌شود مقدار زیادی جریان گاز در سمت بالا برج تولید می‌کند

که عموماً حاوی N_2 است.

غذای ورودی به پایین این برج هوای متراکم و سرد است که ممکن است از روش لیز یا کلرد بدست آمده

باشد در این حالت خود برج نقش محافظه اسباط را بازی می‌کند به طوری که این هوای متراکم سرد بعد از عبور

از داخل هیتر ستون عتیق سازه سیمای در بخش میان برج C_2 وارد شده و اسباط رفی می‌دهد به طوری که

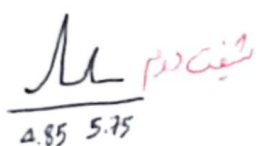
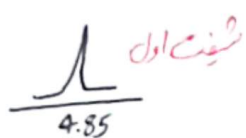
می‌توان ریزش هوای مایع را در این بخش از ستون متوقف کرد.

برای آنکه این که غذا ورودی به برج چه میزان باشد ارتفاع و قطر این برج متغیر است، همچنین برای کنترل

صحت عملکرد این برج، دائم باید نیروی خروجی و اکسین خروجی از آن را آنالیز کنیم تا مطمئن شویم که

به ناخالصی آلوده نیست

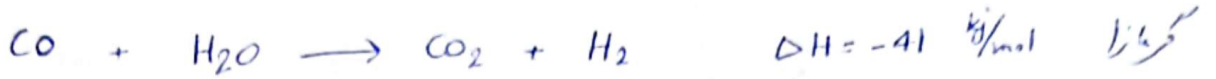
* خروجی نیروی از برج تقطیر هوای مایع در شیف اول و شیف دوم و شیف سوم شکل‌ها را زیر نشان داد است



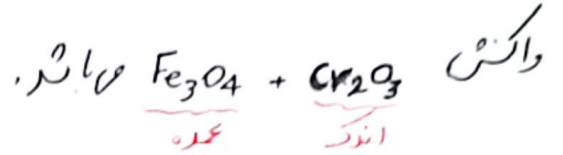
این به Gas Chromatogram چه موضوعی را نشان می‌دهند؟ شیف سوم
شیف دوم و سوم، نیروی ناخالصی است و در شیف اول خالص است.

Conversion of Carbon monoxide (CO)

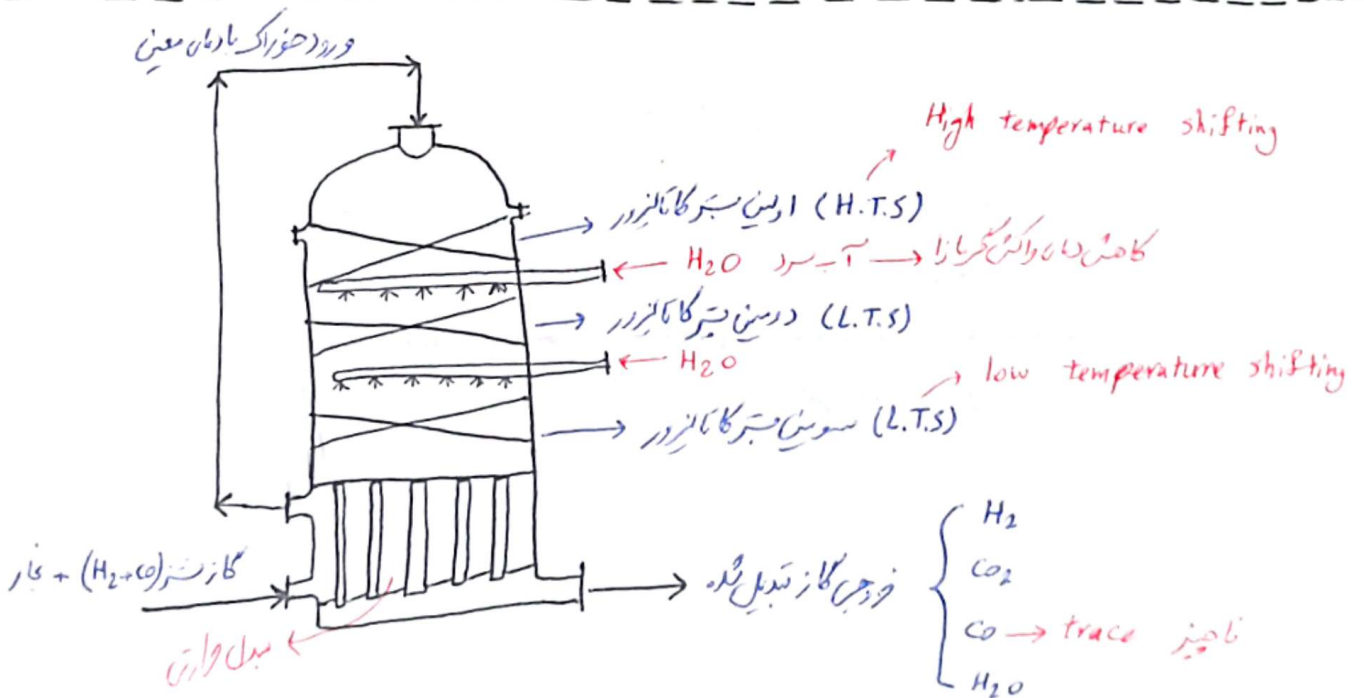
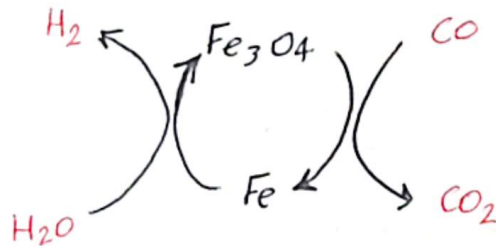
* Water-gas shift reaction



* هر چه دگرگرمی آزاد است و هر چه از لحاظ سینتیک کند و با آن در (در معنای معنی) پس نیاز به کاتالیزور دارد. کاتالیزور هم این



برای واکنش میکل کاتالیزور میگویند



Fixed bed reactor

* تویفیح: راکتور تبدیل گاز CO یک راکتور با بستر ثابت است. معمولاً در این راکتور سه بستر کاتالیزور

تعبیه شده است. اکسید آهن و کروم بر روی سایر سطوح قرار داده شده اند و یا خود به صورت گرانول درآمده اند

آرایش کاتالیزور به گونه ای است که جریان گاز دانه های کاتالیزور را احاطه می کند. خوراک از پایین راکتور وارد یک مبدل

حرارتی گاز-گاز می شود. در این مبدل حرارت خوراک با محصول داغ خروجی تبادل حرارت انجام داده و داغ می شود

این خوراک که به دور معینی داغ شده است از بالا به راکتور تزریق می شود ابتدا از روی بستر اول کاتالیزور عبور می کند

در اثر انجام واکنش گرمایی $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ دمای مخلوط گاز به سمت افزایش می یابد برای

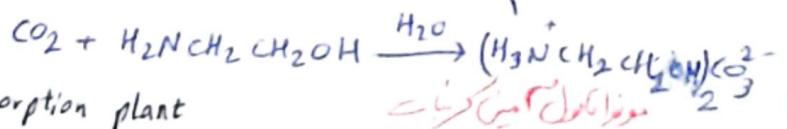
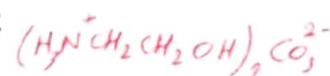
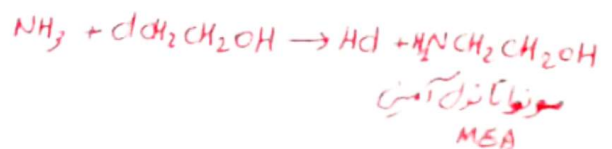
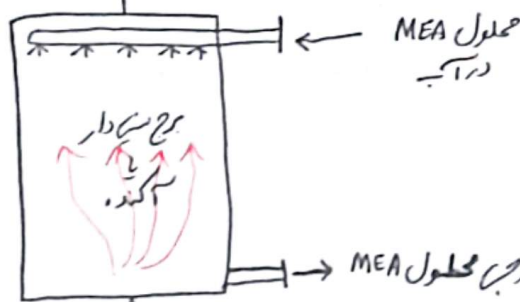
آن که این مخلوط را سرد کنیم تا واکنش مجدداً به سمت راست پیش رود جریان از آب بسیار سرد را روی آن

اسپری می کنیم با کاهش دما مجدداً CO_2 و H_2 بیشتر تولید می شود (دمای مخلوط گاز دوباره زیاد

می شود پس مجدداً با جریان از آب سرد آن را سرد می کنیم در نهایت مخلوط گاز پس از عبور از بستر سوم

وارد مبدل حرارتی می شود. محصول خروجی از این راکتور هنوز دارای مقدار ناچیزی CO می باشد که تبدیل بیشتر

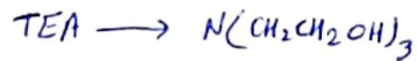
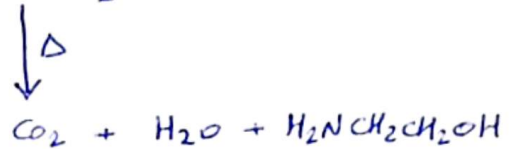
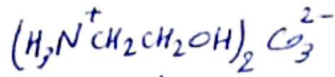
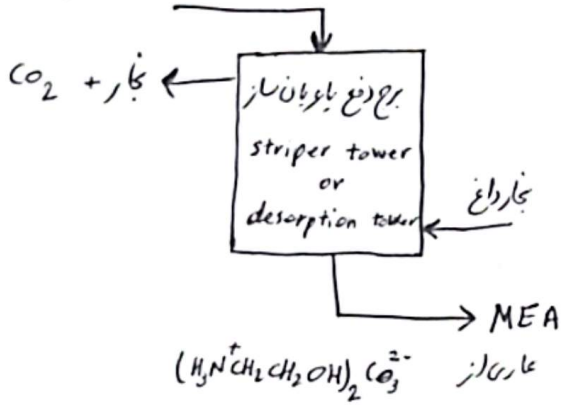
آن مقرون به صرفه نمی باشد. آن مقرون به صرفه نمی باشد. $\{ H_2 + CO + CO_2 + H_2O \}$ خروج مخلوط گاز حاوی مقدار اندکی CO_2



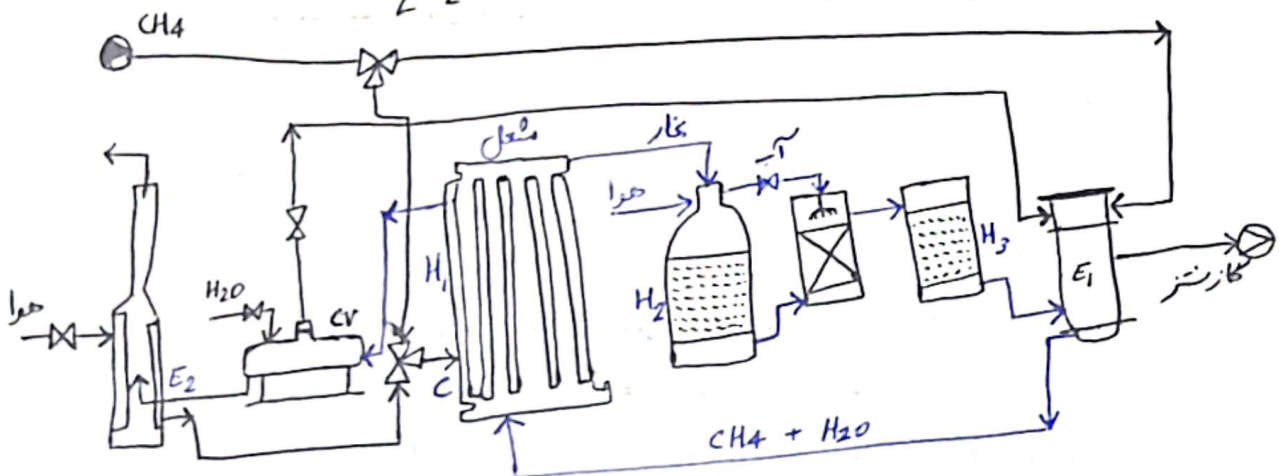
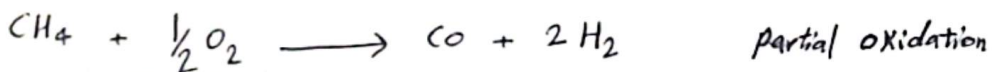
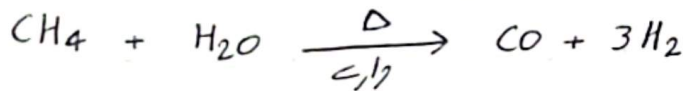
تبدیل CO
(حاوی مقدار زیادی CO_2)

\uparrow CO_2 adsorption plant

مخلوط MEA حاوی $(H_3N^+CH_2CH_2OH)_2CO_3^{2-}$



* تولید گاز سنتز از طریق steam reforming گاز CH_4 :



* توضیح: مکان ورودی به این واحد باید عاری از H_2S باشد (اگر عاری نباشد کاتالیزور آلوده می شود)

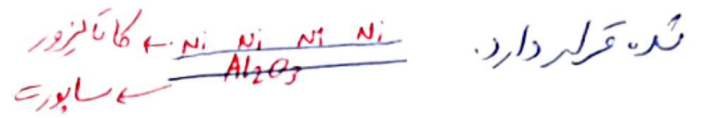
این مکان از طریق یک شیر سه راهی به دو قسمت می شود بخش از آن به مفاعل C وارد شود و بخش

به مبدل حرارت E_1 . هوای ورودی به سیستم از طریق تماس با گازهای احتراق خروجی از مفاعل C، پیش گرم

می شود. این هوای گرم وارد مفاعل C می شود تا با ممان سوزد. عمل پیش گرم برای این صورت می گردد که

دمان واقع شده به دمای شعری آن نزدیک شود. در مفاعل C گاز ممان می سوزد و ولوله های راکتور H_1

را به شدت داغ می کند در داخل این راکتور کاتالیزور شامل پودر Ni که روی بستری از Al_2O_3 نشاند



بخشی از ممان که وارد مبدل داری E_1 می شود با بخار آب فرجه از بویلر CV مخلوط می شود در بویلر CV

گازهای احتراق داغ فرجه از مفاعل C وارد به بویلر شده و آب ورودی به بویلر را بخار می کند این گازهای

احتراق بعداً وارد دودکش (chimney) می شود و پس از تبادل داری با هوا خارج می شود. مخلوط بخار آب

و ممان با محصول بسیار داغ فرجه از راکتور H_3 تبادل داری می کند و از پایین مبدل E_1 وارد راکتور H_1

می شود. در H_1 واکنش فوق صورت می گیرد $(CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{واکنش}} CO + 3H_2)$ از آنجا

که این واکنش کامل نیست بخشی از ممان واکنش نداده باقی می ماند این بخش همراه مخلوط گاز و وارد راکتور H_2

شده و در آنجا با مقداری هوا مخلوط می شود و واکنش اکسایش میزند $(CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2)$

ممان ریخته می دهد. آن گاه گازهای داغ فرجه از انتهای راکتور H_2 وارد برج آکنده می شود. در این برج آکنده،

کاتالیزورهای اکسید آهن و کروم حضور دارد پس مقداری از CO با بخار آب واکنش داده و واکنش

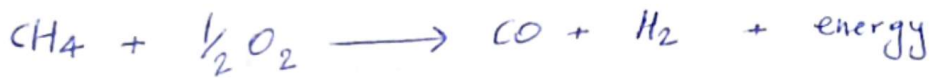
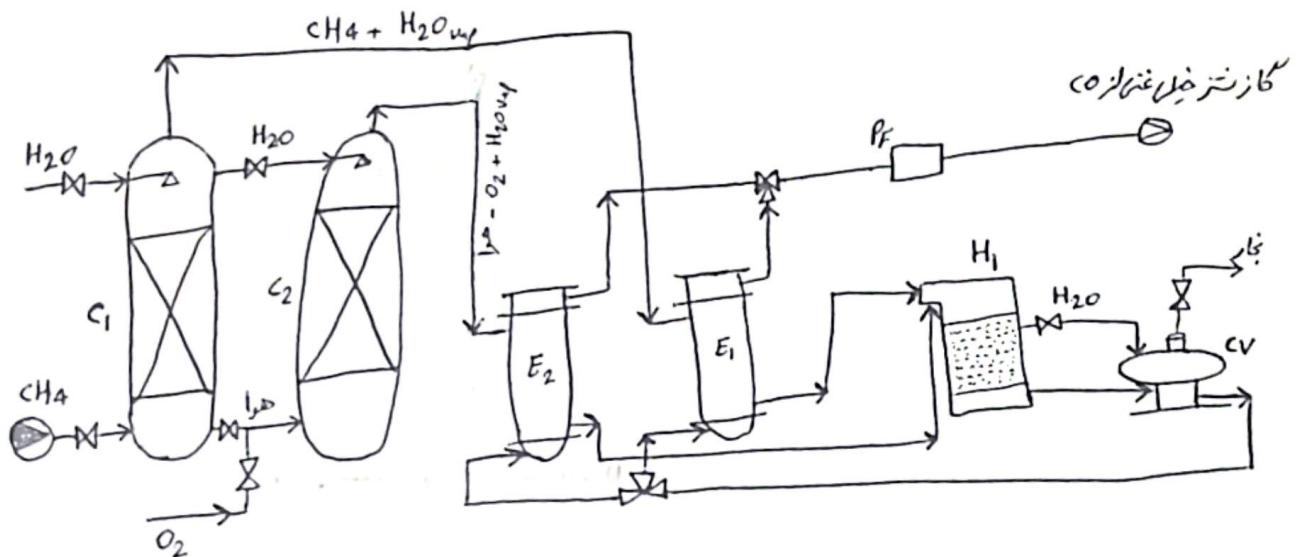
$(CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2)$ رخ می دهد. مخلوط بسیار داغ وارد راکتور H_3 شده تا واکنش به حد بیشتری

کامل شود محصوه = بسیار داغ دارد تبدیل واری E_1 شده و آن گاه واحد راکتور کند گاز سنتز خورج
 محصوه ترکیب زیر را دارد

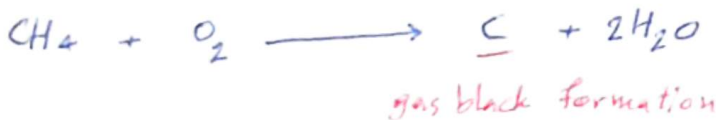
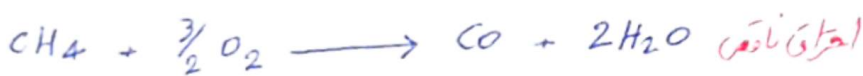
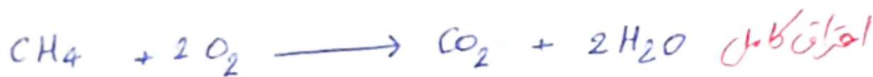
گاز سنتز خام
 Crude syothess
 gas

| | | |
|---|-----|---------------------------|
| } | 60% | H_2 |
| | 20% | N_2 |
| | 16% | CO_2 |
| | 3% | CO |
| | 1% | $CH_4 + \text{Noble gas}$ |

* بررسی روش تولید گاز سنتز از طریق اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی (CH_4) (partial oxidation):



* باید غلظت مولکول های CH_4 و O_2 در راکتور (فک رخنه) به گونه ای باشد که واکنش ها زیر صورت بگیرند:



* برای احتراق از O_2 استفاده نمیکنیم و از هوا استفاده میکنیم چون N_2 باعث می شود فشرده سازی اینها کم شود.

* براساس اصل لوشاتلیه اگر این واکنش ها در ظرف در بسته قرار گیرند می توانند به تعادل برسند.

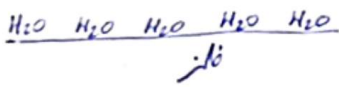
* اسروزه مخلوط CH_4 و $(air + O_2)$ را با بخار آب اشباع می کنند:

1. جلوگیری واکنش ها را نامطلوب او 2 و 3 به میزان زیاد گرفته می شود.

2. کاهش فشار میزبان O_2 به میزان مطلوب.

3. ظرفیت گرمایی بالا جهت تأمین شرایط دمایی مناسب برای واکنش ها.

4. جذب سطحی بخار آب روی سطوح فلزی را کمتر و ولوله های رابط و جلوگیری از تشکیل دوده روی آن ها.



* هرچه تعداد کربن سوزفته بیشتر شود $C_n H_{2n+2}$ سرعت تشکیل دوده روی سطوح داغ فلزی به

شدت افزایش می یابد.

* اگر در هر دو مایه گاز را با بخار آب تماس دهیم آن گاز با بخار آب اشباع خواهد شد.

سازش *sour gas*

تدریج شکل: گاز متان که عاری از H_2S باشد (گاز شیرین) *sweet gas* وارد برج C_1 شده

و در اثر پائین آمدن آب به داخل این برج آکنده در دمای عملیات، گاز متان اشباع از بخار آب می شود. هوای عمیق شود

با اکسیرن وارد برج آکنده C_2 شده و همانند متان از بخار آب اشباع می شود. جریان های خروجی از برج C_1

و C_2 وارد مبدل های وارن E_1 و E_2 می شوند. در مبدل E_1 و E_2 این دو جریان با گازهای داغ خروجی از راکتور

H₂ تبادل واره انجام داده و پس گرم (pre-heating) می‌شوند. آنگاه فرجه مبدل E₁ و E₂

از انتهای (بخش پایین) وارد راکتور H₂ می‌شوند. این راکتورها، راکتور مخلوطه (Reactor/Furnace)

می‌گویند (چون هم در آن واکنش شیمیایی انجام می‌شود و هم میزان زیادی واره تولید می‌شود). در این راکتور H₂

واکنش اکسیداسیون جزئی (CH₄ + 1/2 O₂ → CO + 2H₂ + energy) صورت می‌گیرد. فرجه این راکتور گازها

بسیار داغ است. این گازها ابتدا وارد بوئیر CV شده و بخار تولید می‌کنند که این بخار در واحدهای دیگر قابل استفاده

است پس وارد مبدل E₁ و E₂ می‌شود تا به نوارک ورودی تبادل واره انجام دهد. در این واحدها خروجی از

بالای مبدل‌های E₁ و E₂ به شیر سه راهی رسیده و مخلوط شده و پس از عبور از سه فیلتر PF از راه

خارج می‌شوند. وجود فیلتر PF باعث می‌شود ذرات بسیار ریز دوده‌ای که ممکن است از واکنش‌های جانبی

تولید شود را جذب کند. فرجه این فیلتر گاز ستر است. CO است که این گاز ستر را جهت تبدیل CO

به CO₂ می‌توان وارد Converter کرد که قبلاً توضیح داده شد.

Methanation operation

* عملیات متاناسیون یا متان دار کردن

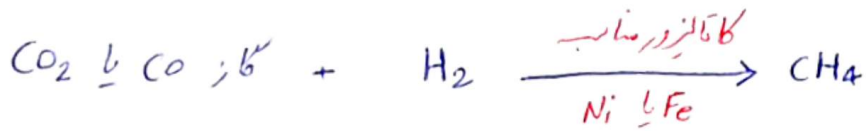
- (1) جمع کردن هوا
 - (2) تقطیر منزه ج
 - (3) تولید گاز ستر
 - (4) تبدیل CO به CO₂
 - (5) برج جذب CO₂ توسط MEA
 - (6) عملیات متان دار کردن
- عملیات قبل از
انجام گرفت

هدف: حذف CO و CO₂ و رساندن غلظت بخار آن ها در گاز شتر به حد مجاز:

$$\frac{[CO] + [CO_2]}{\text{هوا}} < 10 \text{ ppm}$$

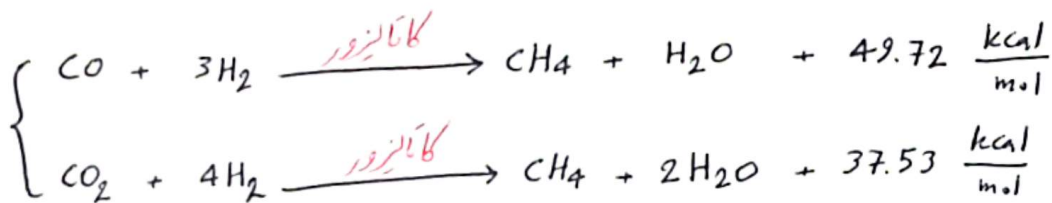
* CO و CO₂ (به ویژه CO) کاتالیزور را به شدت مسموم می کنند

عملیات سانداریژن

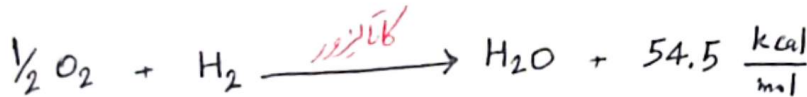


* میزان سمیت این دو ماده CO و CO₂ را ندارد.

* کنترل شرایط کاتالیزوری در آهن سخت تر است چون به راحتی اکسید می شود.



واکنش جانبی
مناسب و
مطلوب



* این واکنش جانبی برای ما مطلوب است چون O₂ می تواند در دماهای بالا کاتالیزورها را شتر آمونیاک را اکسید کند و فعالیت کاتالیزور را کاهش دهد.

* کاتالیزورها مورد استفاده در صنایع آمونیاک سازی:

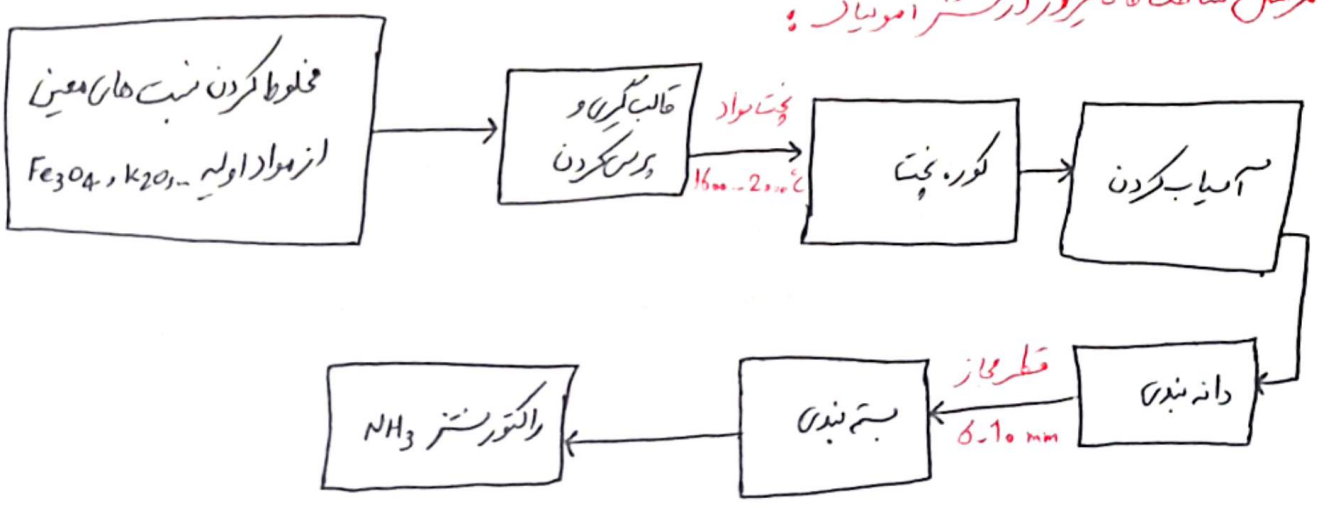
معمولاً شرکت های مختلف از ترکیب مختلفی از مواد جهت تولید کاتالیزور استفاده می کنند و ترکیب بخار تحت لیسانس

آن ها وارد دارد.

* انواع ترکیب های کاتالیز : NH_3

| ترکیب | درصد وزن | نوع عملکرد |
|-----------|----------|---|
| Fe_3O_4 | ٪ 94.3 | کاتالیز |
| K_2O | ٪ 0.8 | فعال ساز promoters |
| Al_2O_3 | ٪ 2.3 | افزایش طول عمر و افزایش پایداری و ارتز کاتالیز |
| CaO | ٪ 1.7 | باعث کاهش حساسیت کاتالیزور به سموم کاتالیزوری می شوند |
| MgO | ٪ 0.5 | |
| SiO_2 | ٪ 0.4 | |

* مراحل ساخت کاتالیزور در رستر آمونیاک :



* اگر دانه ها اندازه شان کمتر از حد (6-10 mm) باشد باعث افت تولید رگاز در رآکتور رستر NH_3 شود و مطلوب نمی باشد.

* اگر دانه ها اندازه شان بیشتر از حد (6-10 mm) باشد سطح موثر کاهش می یابد.

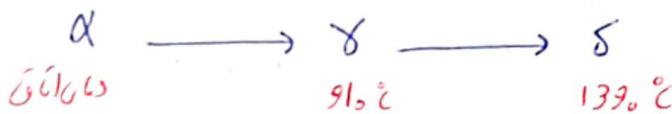
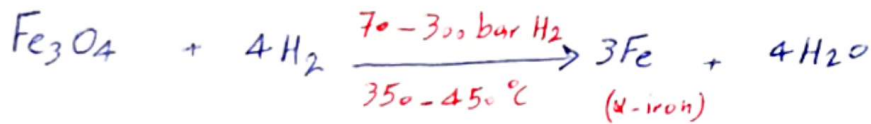
* اگر بدانیم که آهن به فرم های بلوری α -iron \leftarrow bcc (دانه اتاق) ، δ -iron \leftarrow fcc (91.2)

δ-iron ← bcc (1390 °C) وجود دارد و فقط فرم α برای کاتالیزور NH₃ مناسب است. چرا در

ترکیب کاتالیزور در آمونیاک به جای آهن از Fe₃O₄ (مگنتیت) استفاده شده است؟

در عمل هنگامی که کاتالیزور را در راکتور تولید NH₃ می‌کنیم کاتالیزور در داخل راکتور با گاز H₂ واکنش

دارد و مگنتیت به فرم (α-iron) احیاء می‌شود.



* چرا از همان ابتدا از پودر آهن به عنوان کاتالیزور استفاده نشده است؟

1) چون عملیات مخلوط کردن، پرس کردن، نجین، آسیاب کردن و انک کردن در آن فرم معمول صورت

می‌گیرد Fe می‌تواند اکسید شود و ترکیب‌های اکسید با استوکسید شده مختلف ایجاد کند که این برای ما مطلوب

نیست.

2) اگر از پودر آهن خالص در راکتور استفاده کنیم در هنگام پخت آهن ذوب شده و در آن طرف جمع

می‌شود پس از اجزای دیگر موجود در کاتالیزور جدا می‌شود.

3) هنگامی که مگنتیت به آهن احیاء می‌شود جای خالی آن‌ها را اکسید در دانه‌ها جایگزین می‌کند

حفره ظاهر می‌شود این باعث می‌شود ساختار کاتالیزور به صورت متخلخل درآید. تخلخل باعث افزایش

سطح مؤثر (effective area) می‌شود و فعالیت کاتالیزور در واحد سطح به شدت افزایش می‌یابد.

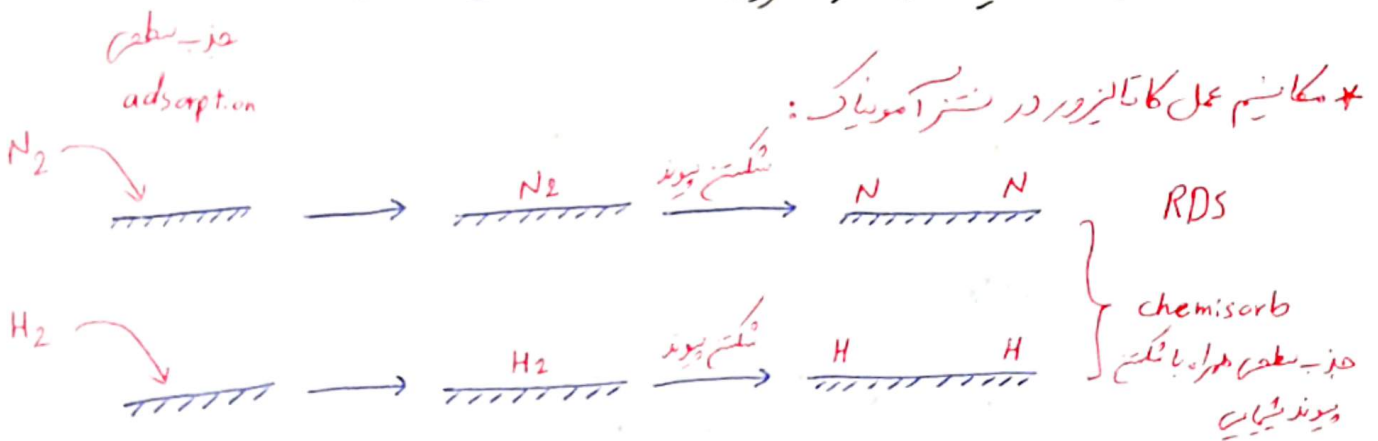
* نکات عمده کار با کاتالیزور در سنتز آمونیاک:

① وجود ترکیبات (O, S, P, As آرسینا) دارنده توانند به سرعت کاتالیزور سنتز آمونیاک را مسموم کند
 همچنین وجود میزان زیاد سمان و گاز نجیب (noble gas) در مواد اولیه می تواند باعث جذب سطحی روی کاتالیزور
 و کاهش رانندگی کاتالیزور شود.

② معمولا غلظت آب نیز بایستی پایین نگه داشته شود تا در دما بالا باعث اکسایش کاتالیزور نشود.

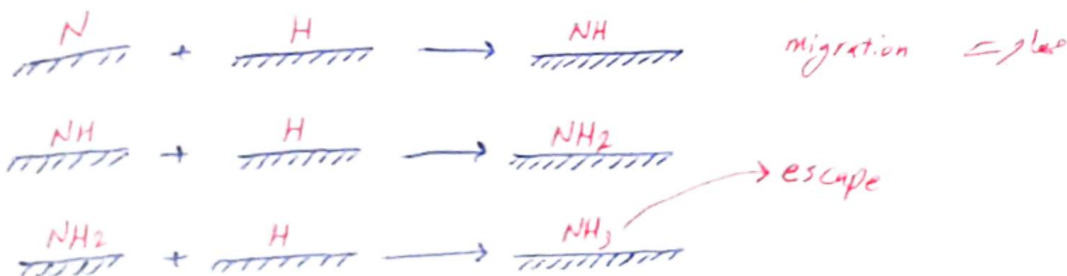
③ معمولا در هر راکتور تولید NH_3 ممکن است ۱۰۰ تن کاتالیزور موجود باشد بنابراین احیاء اولیه کاتالیزور ممکن است
 چندین روز طول بکشد.

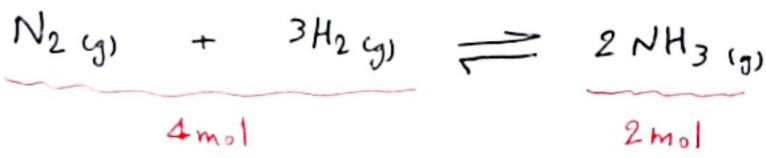
④ در صورت رعایت نکات اینها طول عمر کاتالیزورهای آمونیاک حداقل ۱۰ سال خواهد بود.



* در اثر برگشتش اوربیتال های d اتم های آهن با گاز N_2 و یا H_2 می توان پیوندهای کووالانسی این دو گاز را
 به راحتی شکست.

* همین شکسته پیوندها گانه نسبت تراکم پس مرحله RDS است.





$$\Delta G^\circ = -16.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{شود (مغزوری)}$$

$$\Delta H^\circ = -46.1 \text{ kJ/mol} \quad \text{سگرمازا}$$

$$\Delta S^\circ = -99.4 \text{ kJ/K} \quad \Delta n = 2 - 4 = -2 < 0$$

* تعادل گرمازا: افزایش دما ثابت تعادل را کم می کند. به و انت هوف

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} < 0$$

* برای واکنش های تعادل (که هم فشار و هم دما بر روی آن ها موثر است) دو مطالعه در صنعت صورت

می گیرد:

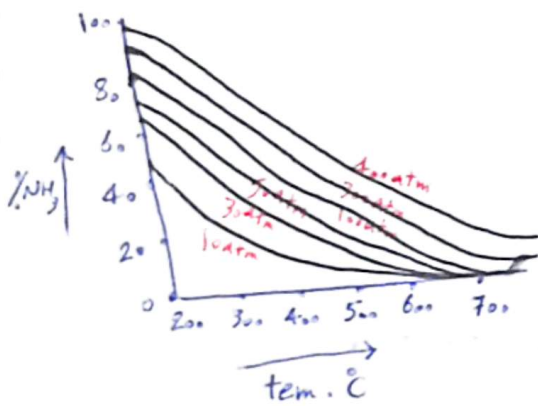
(1) رسم منحنی های انزوگرم (همدما)

(2) رسم منحنی های هم فشار (انزوبار)

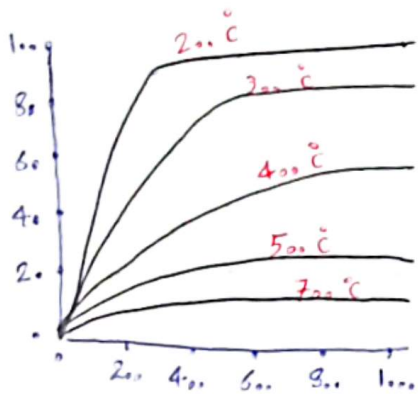
* نتایج رسم نمودارهای انزوگرم:

اگر این دما را خیلی زیاد در یک فشار معین برای

شتر NH_3 مناسب نمی باشد.



* نتیجه رسم نمودارهای اینو بار:



در یک دما، معین اقلترین فشار را بر راننده تولید NH_3 کمک می کند.

* چرا از فشار بالا در سنتز NH_3 استفاده نمی کنیم؟
 1. برای 1000 اتمسفر نیاز به کمپرسورهای داریم که هزینه آن بسیار بالاست.
 2. ظرفیتی که توان در آن این فشار را ایجاد کرد گران هستند.
 3. اگر زمان بیشتری داشته باشد تمام کارخانه متغیر می شود.

* پتروشیمی شیراز از قدیمی ترین مراکز است که آمونیاک تولید می کند.

پارامترهای عملی سنتز NH_3 در دنیا (هایبر) $\left\{ \begin{array}{l} T = 400 - 500 \text{ } ^\circ\text{C} \\ p = 140 - 320 \text{ atm} \end{array} \right.$ فشار به گونه ای انتخاب می شود که هزینه بر نباشد.

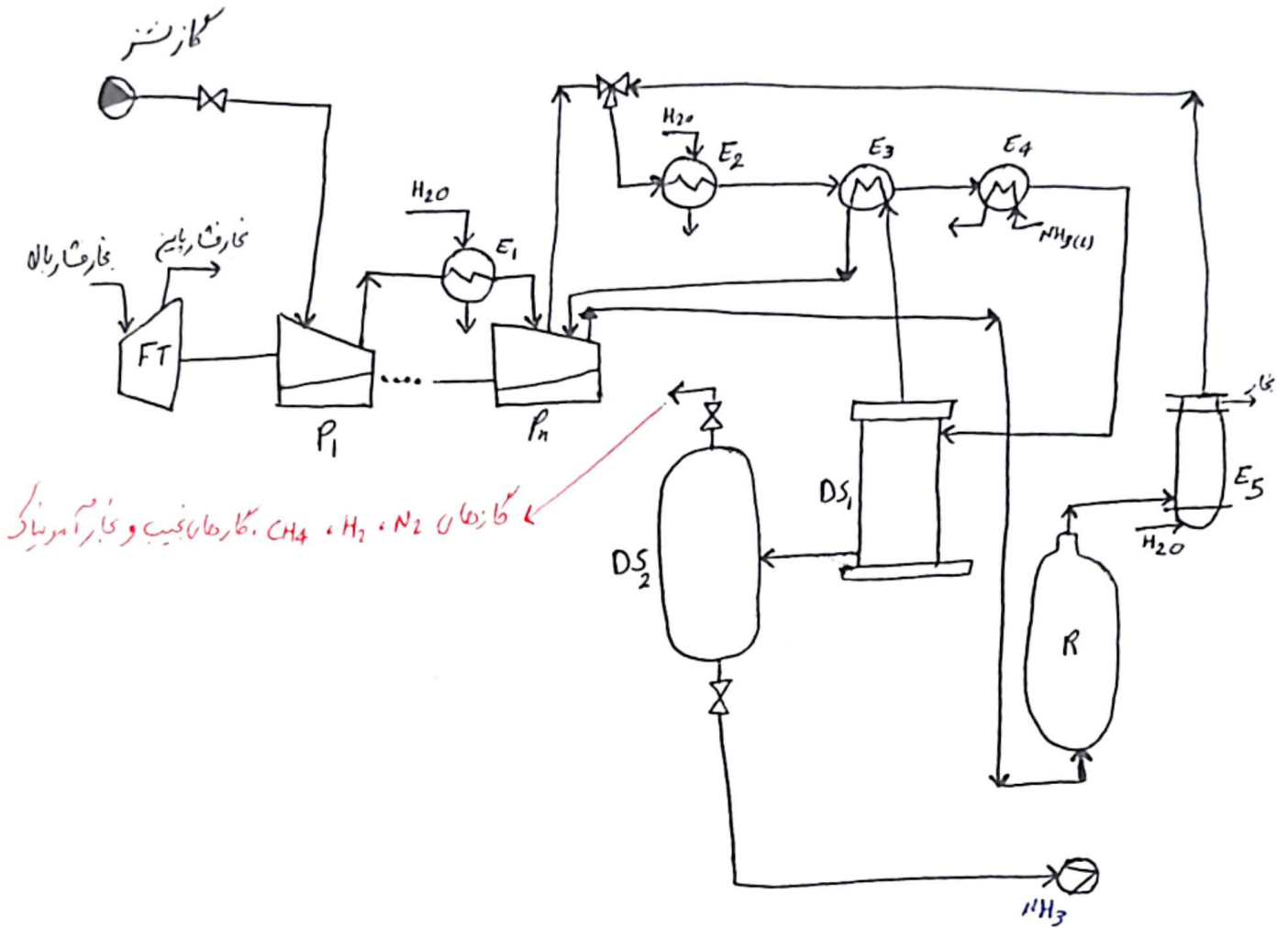
شیراز رویش کاتالیزور Fe $\left\{ \begin{array}{l} p = 600 \frac{kg}{cm^2} = 1000 \text{ atm} \\ T = 370 - 390 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{رانندگی تولید} = 85 - 88\% \end{array} \right.$ NH_3 تولید گران تر از حد جلال است!

* شرکت بایرن آلمان از فعالان میانی است که از حزون فریجینگ و سایر نرمستان بدست می آید برای ساخت NH_3

استفاده کرد که قیمت آن را به میزان 1/3 کاهش داد (خریجنگ به جای آهن در حزون آکس دارد) و این تحقیقات

به صورت patent یا چاپ شده است.

* فلوجرام متر NH₃ :



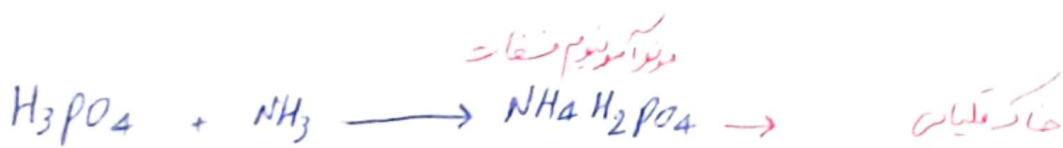
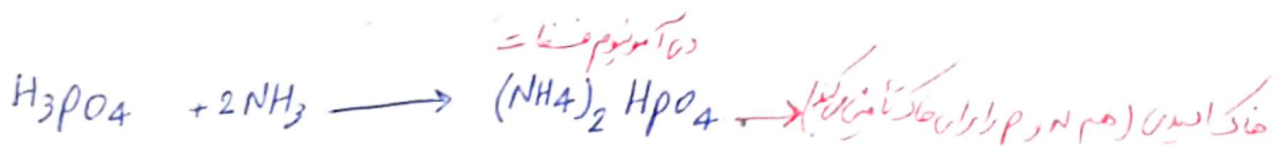
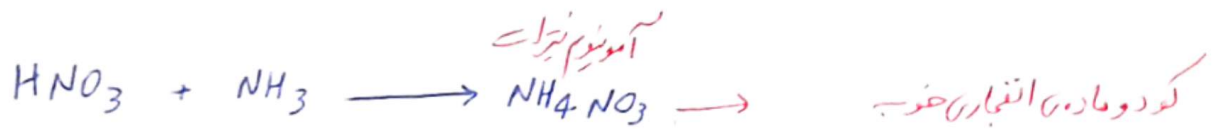
گازهای CH₄ ، H₂ ، N₂ ، گازهای نجیب و سایر آمونیاک

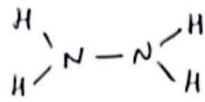
توضیح: گاز متر وارد اولین کمپرسور می شود که این ها از نوع کمپرسورهای سانتریفیوژ است که توسط توربین جبار کار می کند. بسته به این که از چه نوع کمپرسور استفاده کنیم تعداد آن ها متغیر است. برای آن که دمای گاز متر را کنترل کنیم در حد فاصل کمپرسورها از مبدل های وارنر مانند E1 استفاده می کنیم. در این مبدل ها گاز متر تا کم و خردی جریان از آب سرد می شود. هنگامی که گاز متر به فشار مناسب رسیده داخل راکتور R وارد می شود. خردی راکتور R محصول NH₃ و گازهای واکنش نداد است که ابتدا وارد مبدل وارنر E5 شود و به میزان زیاد سرد شده. آن گاه به ترتیب وارد مبدل های وارنر E2 و E3 و E4 می شود. در مبدل E2 با آب خنک

می شود در مدل E3 با گازهای واکنش ن داده فروری از تانک اسناب DS1 خنک می شود در E4
 با جریان از NH3 می خنک می شود. آن گاه این مخلوط سرد شده وارد تانک اسناب DS1 می شود.
 DS1 یک تانک اسناب فشارناست. در این تانک فشار به گونه ای تنظیم شده که آمونیاک به راحتی می بخشد.
 در نتیجه گازهای واکنش ن داده N2 و H2 به سرعت از آن جدا می شود. این گازها بعد از آن که وارد مدل
 E3 شدند به کپرسور بازگردانده می شوند. آمونیاک می خنک فروری از DS1 وارد DS2 می شود. تانک DS2
 یک تانک اسناب فشارناست. در این تانک عملیات پاک زنی (purging) صورت می گیرد یعنی میزان
 جزئی گازهای N2، H2، CH4 و گازهای نجیب به علاوه مقداری بخار آمونیاک از آمونیاک می خنک جدا می شوند.
 این مجموعه گازهای فروری ارزش اقتصادی ندارند و وارد اتمسفر می شوند. آمونیاک می خنک خالص از استیج طرف DS2
 خارج می شود.

* کاربردهای آمونیاک:

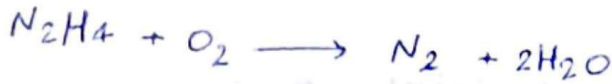
1. تهیه انواع کودهای شیمیایی (Fertilizer)





2. تهیه هیدرازین : N_2H_4

کاربردهای هیدرازین:



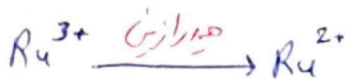
* عامل حذف اکسیژن در موتورهای موشک

* اگر O_2 در دینامیک خنک‌کننده حذف شود خوردگی از بین می‌رود بنابراین به آن O_2 -scavenger خنک‌کننده اکسیژن می‌گویند. (O_2 -scavenger)

* به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی

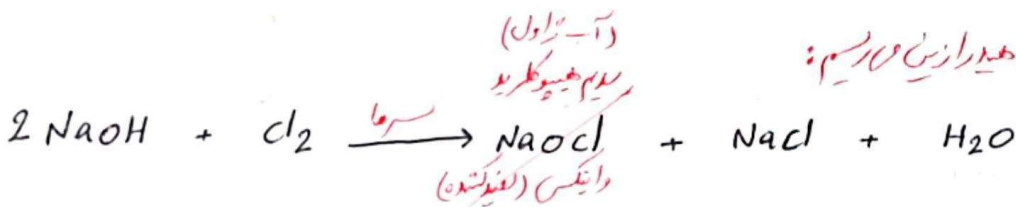
* به عنوان ماده اولیه برای ساخت علف‌کش‌ها و داروها

* به عنوان سوخت موشک در آنت (کمتر استفاده می‌شود)



* در شیمی، هیدرازین به عنوان کاهش‌دهنده عمل می‌کند.

* چگونه از آمونیاک به هیدرازین برسیم:



* سدیم هیپوکلرید در معرض نور خورشید خاصیت خود را از دست می‌دهد.

* وقتی سدیم هیپوکلرید را با NH_3 واکنش دهیم یک گاز سمی به نام کلرآمین تولید می‌شود که سمیت آن مانند HCN است.

* اگر کھنہ پیچ (حاور) (NH_3) را با واتیکس میجوئیم این گاز سمی NH_2Cl تولید می شود.

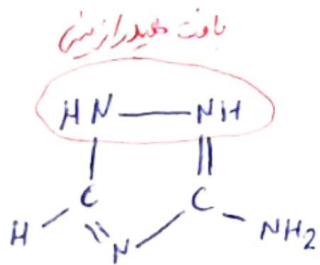
* چگونگی میزان هیدرازین مورد در واکنش مخلف را خالصت زن کرد!

هیدرازین در دمای اتاق مایع است پس با جفاف کردن از $NaCl$ جدا می شود، آب را هم با ستون تقطیر جدا می کنند.

* خود هیدرازین عوارضی دارد. تماس با پوست و تنفس بخار آن سرطان زا و کشنده است.

* اگر آب کف بریزد، هیدرازین بیافزائیم ساقه گیاه خراب نمی شود و شاداب می ماند. (کاربرد فاجعه!)

* از هیدرازین برای تولید علف کش ها (herbicides) هم استفاده می شود:



* علف کش بزرگ تمام علف ها، هرز را می ریزد.

* ایده علف کش از درخت گردو گرفته شده است. زردخت گردو چندان

علف ریشه نمی کشد چون از بزرگ آن یک ترکیب شبیه آن علف کش است بیرون می ریزد.

3. تهیه اوره (Urea):

کاربردها:

* به عنوان کود شیمیایی مهم

* در تهیه رزین ها، اوره - فرمالدهید - در صنایع چوب و عایق بندی لوله و استخراج

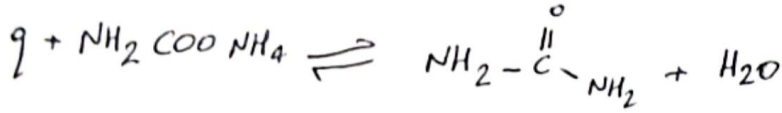
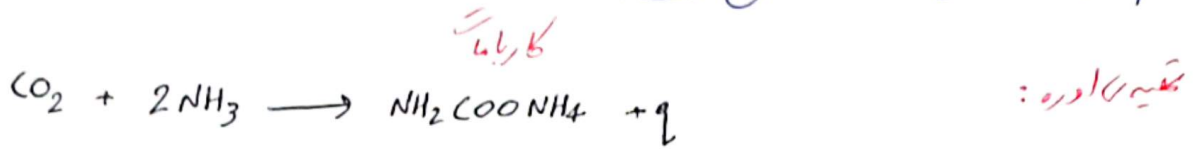
* در ساخت پلی اوریان: انواع تنگ (اتومیل، ابرو، ...)

عیب بزرگ پلی اوریان، به طور کلی چیزهایی که ابرو (فوم) است ساختار فکلی دارد پس حاوی گاز است

پف کرده است و ضربه گیر می باشد و میزان زیادی رطوبت جذب می کند پس اوریان وقتی در فضای بسته میوز گاز

HCN تولید می‌کند. چون O_2 داخل کابین تمام شد، وسوسه ناکس ایجاد می‌شود. نسل جدید هواپیمای از

نوم‌های استفاد می‌کنند که ضد آتش است.

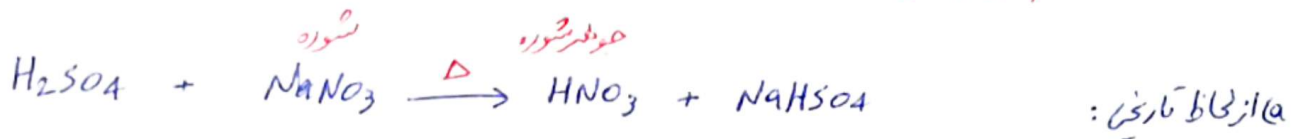


* بلورهای خالص آوره شفاف می‌باشد.

* کف وزان با انفاسخ آوره در آتش و ایجاد بزرگ زنده NH_3 می‌باشد.

4. تولید نیتريك اسيد:

خالص و شکات محکم نیتريك اسيد:



اسم این اسید جدید که می‌توانست بسیار از عناصر را در خود حل می‌کند را اسید مشوره گذاشتند.

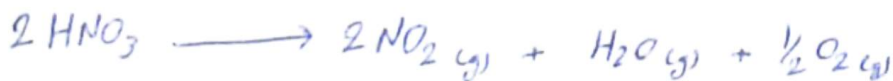
* تفاوت میان اسید مشوره و اسید نیتريك: اسید مشوره HCl



(b) تولید همان HNO_3 بسیار بالاست.

(c) نیتريك اسيد خالص در $-41.6^\circ C$ ذوب می‌شود.

* چرا ظروف محتوی HNO_3 غلیظ و یا خالص همیشه تحت فشار است؟



چون محصوۃ تجزیہ کی گماز میں بائڈر HNO_3 در اثر ماندگاری زیاد و داری تجزیہ میں شود.

(C) HNO_3 بہ میزان زیادہ در آب محلول است. محلول های HNO_3 ایجاد آزن تروپہ می کنند، یعنی با تقطیر هرات زنی انجام داد پس نمی توان با تقطیر HNO_3 خالص تهیه کرد.

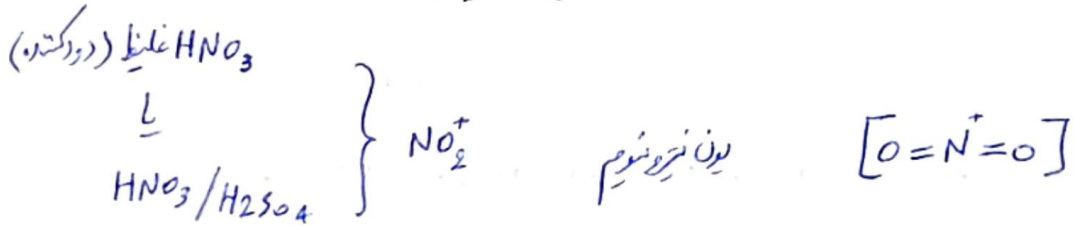
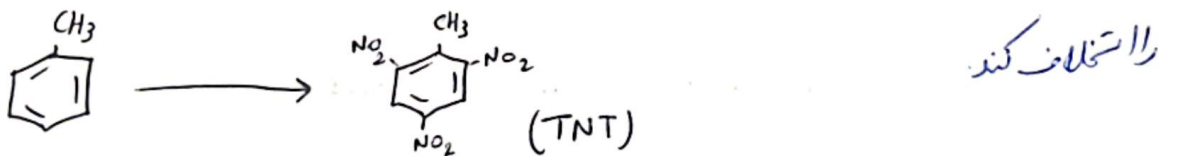
* معمولاً برای حذف آب از HNO_3 از مواد جاذب رطوبت مانند H_2SO_4 استفادہ می کنند

(D) HNO_3 در آب اسیدی قوی است.

(E) HNO_3 یک عامل اکسندہ (oxidizing agent) و بسیاری از فلزات را به جز Ir ، pt ، Au و Rh را در حود حل می کند.

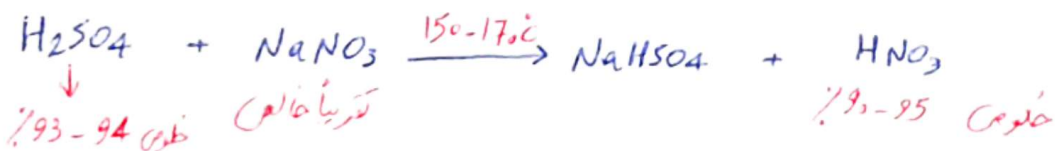
(F) HNO_3 یک عامل ایجاد کننده روئین $passivity$ در فلزات پائین تر است.

(G) HNO_3 یک عامل نتره کننده یا (nitrating agent) است. می تواند گروه NO_2 را تولید کند و آن



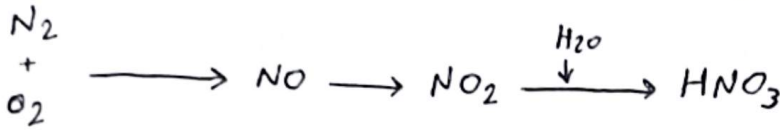
* روش های تولید صنعتی HNO_3 :

(1) روش کلاسیک: داری دادن مشوره با H_2SO_4 ← بزرگترین منابع مشوره در شیلی می باشد.

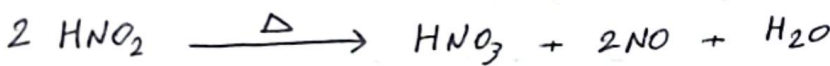
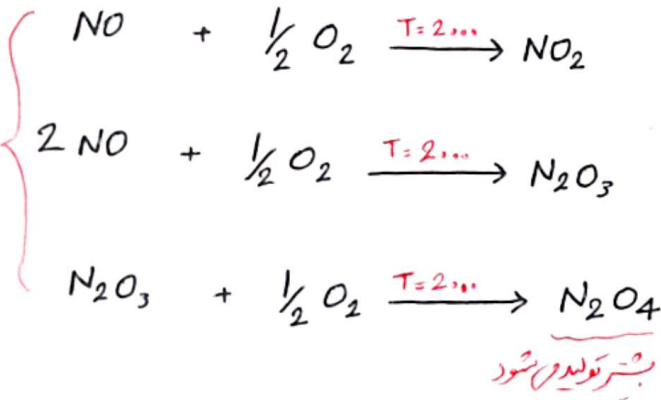
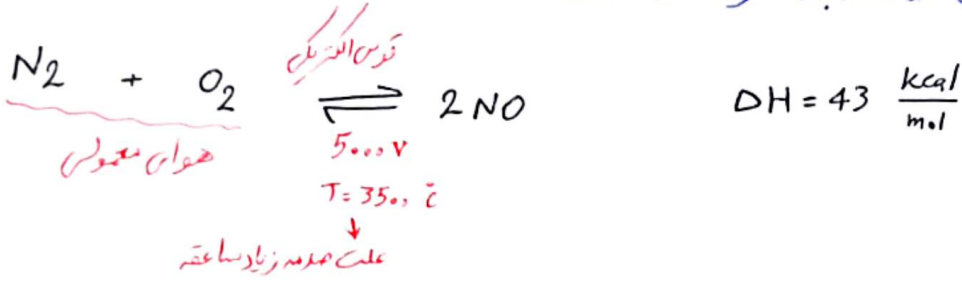


2. قوس الکتریک (Arc process)

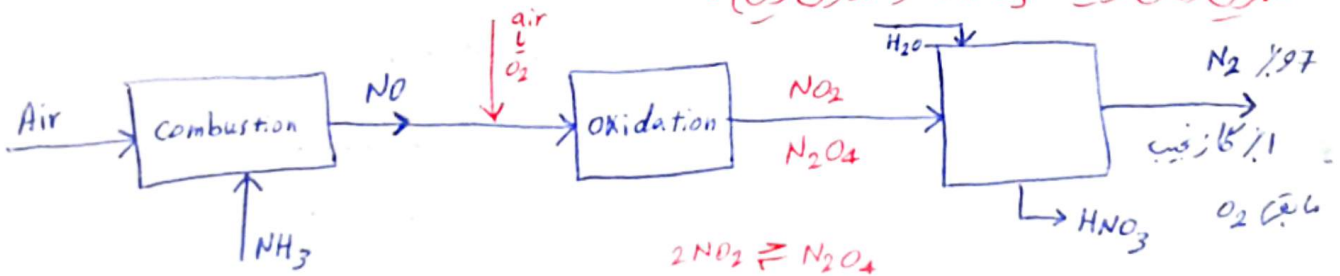
از روش سنتز مستقیم Direct synthesis استفاده می شود:



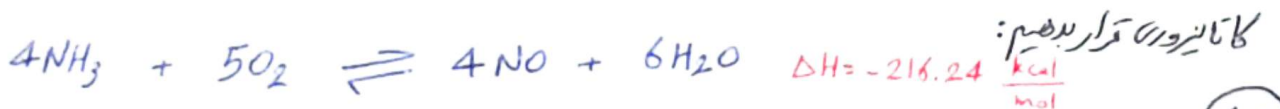
* ایده این واکنش از رعد و برق گرفته شده است.



مهمترین روش تولید HNO_3 (مداول کریز):



* برای تولید HNO_3 از آمونیاک ابتدا، مخلوط هوا + آمونیاک در یک راکتور مخصوص تحت یک واکنش احتراق



Safety ایمنی
 side reaction واکنش‌های جانبی

* دو مشکل وجود دارد

* مطالعات نشان می‌دهد که مخلوط‌های (هوا + NH_3) در دماهای خاص و (دماهای معین) می‌توانند از

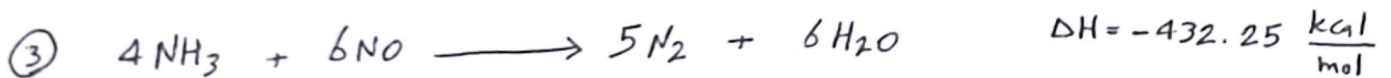
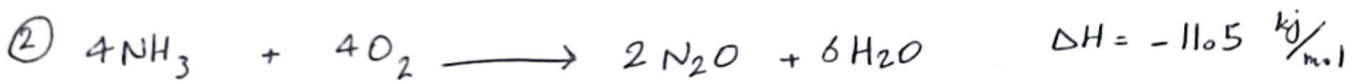
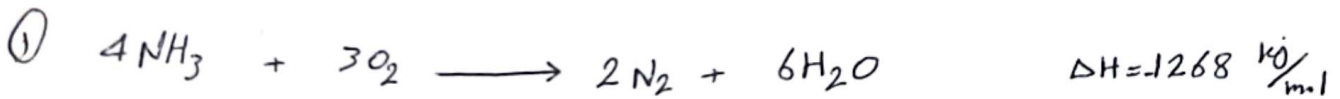
نوع انفجار باشند. این انفجار در دماهای خاص رخ می‌دهد.

$$\begin{cases} T = 25^\circ C \\ \rho = 1 \text{ atm} \end{cases} \Rightarrow \text{حد انفجار برای مخلوط} \\ NH_3 + Air = 15.6\% NH_3$$

$$\begin{cases} T = 600^\circ C \\ \rho = 1 \text{ atm} \end{cases} = \text{حد انفجار برابر مخلوط} \\ NH_3 + Air = 10.5\% NH_3$$

* مطالعات نشان می‌دهد که به همراه واکنش مطلوب تولید NO از احتراق آمونیاک، تعدادی واکنش جانبی

نامطلوب نیز رخ می‌دهد که به سه دلیل باعث کاهش راندمان واکنش اصلی می‌شود:



* اگر مراد مقیسه‌ها در ترکیب = نیز درون دار هستند چون در اثر انفجار N_2 که سرد و سریع بالایی ایجاد می‌کند

تولید می‌شود.

* راهکار کاهش واکنش جانبی در افتراق NH_3 :

1. تنظیم سرعت جریان (Flow rate) هوای آمونیاک

2. تنظیم فشار و دما: اگر فشار بالا رود واکنش به سمت چپ بر می گردد پس فشار پایین برای واکنش اصلی مناسب است.

3. جلوگیری از تماس محصور افتراق با خوراک (آمونیاک + هوا) **معمد**

4. استفاده از کاتالیزور مناسب: کاتالیزورهای هستند که واکنش اصلی را آفند سریع کاتالیت و کند کند

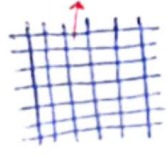
فرصت به واکنش جانبی نبرد. **پارامتر کلیدی (key parameter)**

* کاتالیزورهای افتراق آمونیاک :

- Pt/Rh (90 : 10)
- pt/Rh (95 : 5)
- $Pt/Rh/pd$ (90 : 5 : 5)

* آنچه نقش اصلی را دارد پلا تین است که کاتالیزور اصلی و باقی بقیه نقش افتراضی مقاومت کاتالیزور در برابر سایر مواد سم را بر عهده دارند.

هر مربع یک Stiches



توری فلزی
 $(1000 - 3000 \frac{Stiches}{1 cm^2})$

* این مجموعه کاتالیزور را به دو طریق استفاده می کنند:

این توری باید آفند ریز یا در تاسطح مورد آن بالا برود و همچنین مصرف فلز پایین آید. (توری را نازک

می بافند)

* pt, pd, Rh گران قیمت تر از طلا می باشند.

* راهکار کاهش واکنش جانبی در احتراق NH_3 :

1. تنظیم سرعت جریان (Flow rate) هوای آمونیاک

2. تنظیم فشار و دما: اگر فشار بالا رود واکنش به سمت چپ می‌گردد پس فشار پایین برای واکنش اصلی مناسب است.

3. جلوگیری از تماس محصول احتراق با جدار اک (آمونیاک + هوا) **معمد**

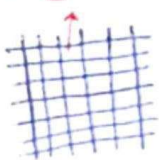
4. استفاده از کاتالیزور مناسب: کاتالیزورهای هستند که واکنش اصلی را آنقدر سریع‌تر می‌کنند که فرصت برای واکنش جانبی نیز (معمد) **یا (متر کلید) key parameter**

* کاتالیزورهای احتراق آمونیاک :

- Pt/Rh (90 : 10)
- Pt/Rh (95 : 5)
- $Pt/Rh/Pd$ (90 : 5 : 5)

* آنچه نقش اصلی را دارد پلاتین است که کاتالیزور اصلی و با بستر بقیه نقش اقرایش مقاومت کاتالیزور در برابر سایرین و مواد سمی را بر عهده دارند.

هر مربع یک Stiches



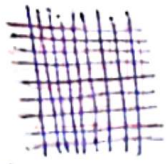
توری فلزی

بیمه
(1000 - 3000 $\frac{Stiches}{cm^2}$)

* این مجموعه کاتالیزوری را به دو طریق استفاده می‌کنند:

این توری باید آنقدر ریز باشد که تا سطح موثر آن بالا برود و در همین مصرف فلز پالادیوم (توری رانازک) **می‌بافند**

(46) * Pd, Pt, Rh گران قیمت تر از طلا می‌باشند.

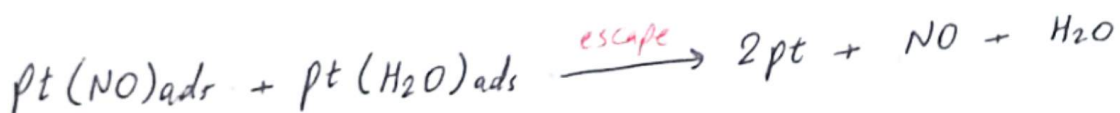
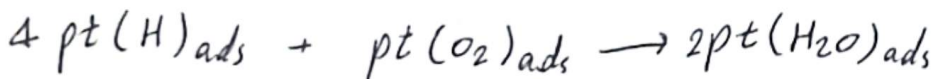
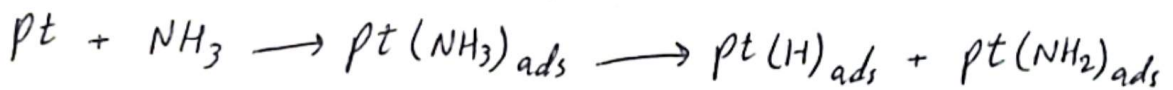


توری از جنس عموماً ذرات زنگ‌زد
نیاستند (support)

* این فلزات را مثل پودری روی این توری می‌پاشند و جاری می‌دهند
تا جسد و این باعث می‌شود، مصرف آن فلزات بسیار پایین آید.

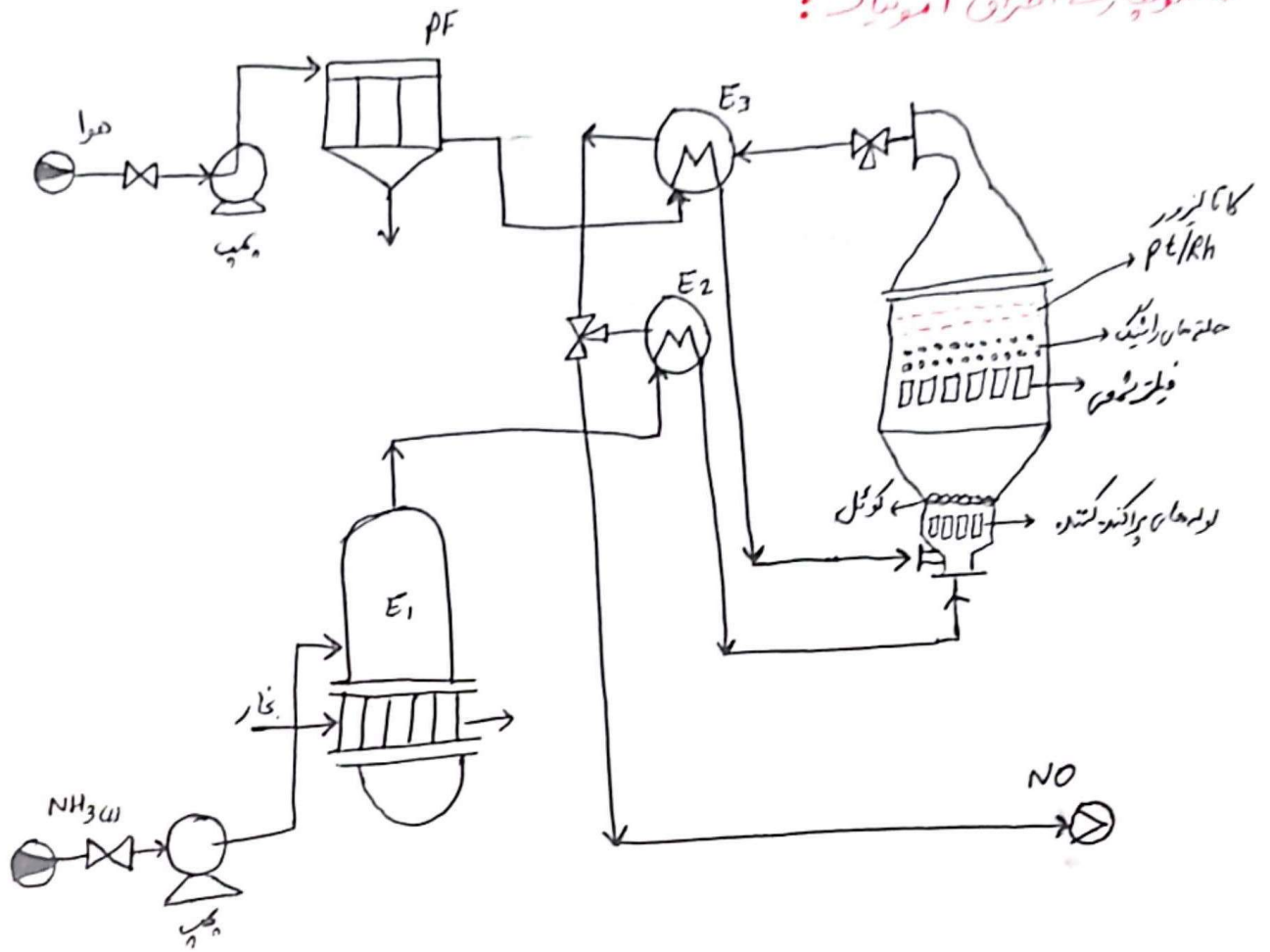
* در داخل کتوزهای بعضی از ماشین‌ها عموماً توری نصب شده که CO_2 ، SO_x ، NO_x و هیدروکربن‌ها را جذب
می‌کند تا آلودگی را کم کند.

مکانسیم اثر کاتالیزور بر واکنش احتراق آمونیاک:



* راننده می‌داند که جذب سطحی شده اند و اشتباه می‌کند.

فلو پارتی افرق آمونیاک:



Frank - Caro/Bonag burner

نوع آمونیاک بهای از طریق پمپ وارد مبدل حرارتی E_1 شد. و توسط مایه از غبار جاراتی می یابید تا به صورت گازی درآید پس خروج از مبدل E_1 غبار NH_3 است. هوا اول وارد یک کبیر سورتره و سپس وارد فیلتر کبیر ای PF می شود تا غبار آن حذف شود آنگاه هوا وارد مبدل حرارتی E_2 می شود تا توسط گازهای خروجی از مشعل، پیش گرم شود. همچنین غبار آمونیاک وارد مبدل حرارتی E_2 می شود. E_2 نیز NH_3 در درون توسط گازهای افرق خروجی از مشعل، پیش گرم می کند. NH_3 داغ خروجی از مبدل E_2 وارد انتهای مشعل (burner) می شود. هوای خروجی داغ از مبدل E_3 نیز به بخش جنبه این مشعل وارد می شود.

NH_3 از یک سری لوله های پراکنده کننده عبور می کند، پس بجز در هوا (mix) مخلوط می شود. پس

مخلوط $O_2 + NH_3$ از یک سری حلقه (کوئل) عبور می کند که مخلوط شدن (mixing) بیشتر صورت

گیرد. این مخلوط پس از طی یک مسافتی وارد یک مجموعه فیلترهای مسی می شود که در بالا این فیلترهای

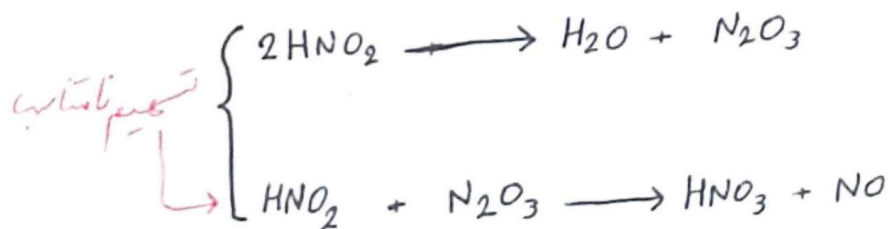
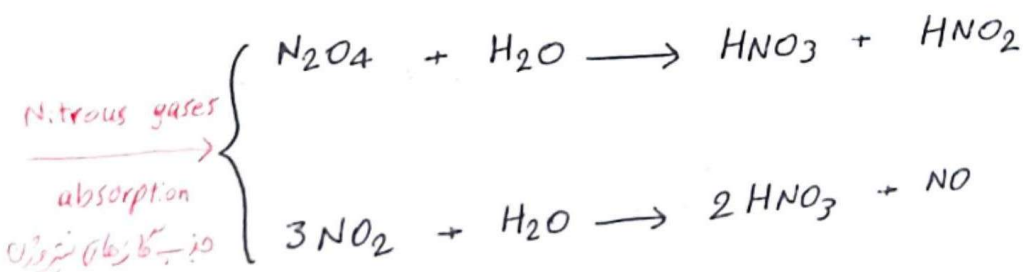
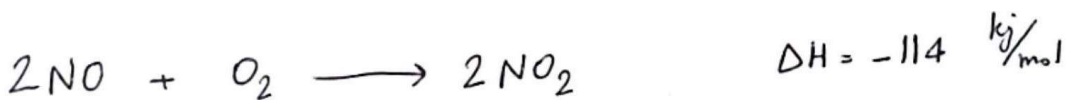
مسی، حلقه های راسینگ است. این حلقه ها و مجموعه فیلترهای مسی باعث می شود عمل مخلوط کردن

اکسیرن و اکسید نیک به شکل کامل صورت گیرد. سپس مخلوط گازها وارد بخش کاتالیزور می شود که

یک توری فولاد زنگ نزن حاوی ذرات ریز کاتالیزور Pt و Rh است. در سطح این کاتالیزور

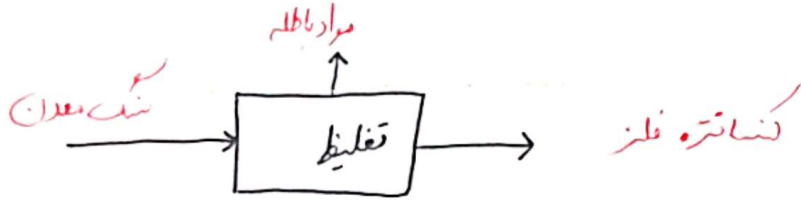
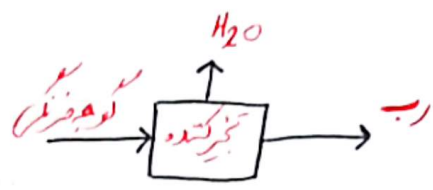
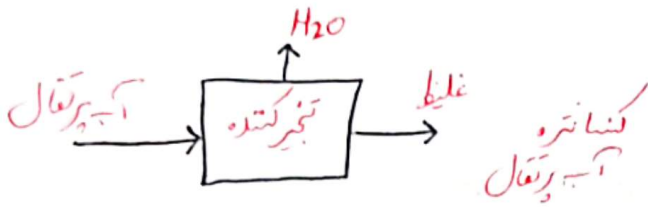
واکنش اقلق صورت گرفته و گازهای داغ اقلق از طریق یک شیر سراهی وارد دو مبدل حرارتی E_1

و E_2 می شوند و در نهایت گازهای NO تولید شده به واحد جذب فرستاده می شود.



CNA (Concentrated nitric acid)

* نریک اسید تغلیظ کرده (کنسانتره)



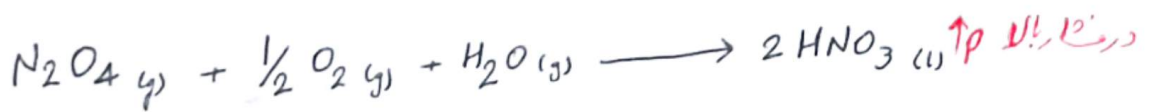
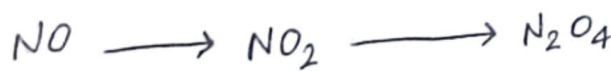
هدف: افزایش درصد وزن HNO_3 (گاهی درصد وزن آب)

CNA از لحاظ صادرات خیلی مهم است و این مربوط به درصد وزن HNO_3 است و تغلیظ به ما اجازه می دهد که مواد را در حجم کم جابه جا کرده که حمل و نقل آن ساده تر است و میزان قیمت آن از زمان تر است.

* در تیم مواد غذایی، کنسانتره از فاسد شدن مواد جلوگیری می کند.

* دوروش برای کنسانتره کردن و تولید CNA:

1) نتر مستقیم اسید غلیظ (Direct Strong nitric acid):



* باید اکسژن خالص استفاده کنیم و نمی توانیم از هوا استفاده کنیم این روش برای تولید اسید خالص است.

(روش بسیار خوب است)

* مشکل = این روش :

1. در فشار بالا بخار آب مایع خواهد شد

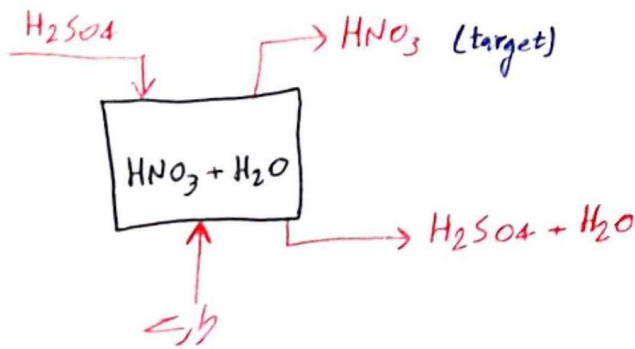
2. دما را از یک حد نمی توان بالا برد چون HNO_3 در اثر حرارت تجزیه می شود.

3. اثر راکتور را کنترل نکنیم N_2O_4 با بخار آب ترکیب شده و تولید HNO_2 و NO_2 خواهد کرد.

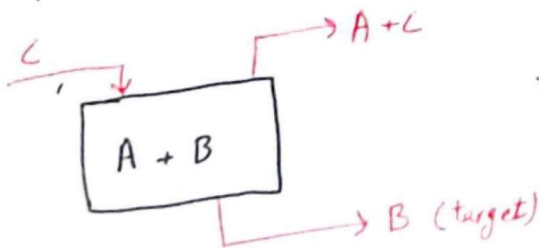
2. روش تقطیر استخراجی (extractive distillation)

این روش ساده است، مخلوط HNO_3 با آب 99٪ است.

* از ماده ای استفاده می کنیم که نقطه جوش آن از دو ماده داخل ظرف بالاتر باشد و آب را به خود بگیرد پس وقت وارسی در همین نقطه HNO_3 خارج خواهد شد.



* تقطیر آزنوتروپن : به مخلوط ماده ای اضافه می کنیم که با یکی از مواد مخلوط ترکیب آزنوتروپن - زود جوش برسد



* این روش عکس روش تقطیر استخراجی می باشد.