

## آنالیز ترمودینامیکی شکست حرارتی اتان به منظور تولید اولفین‌های سبک

رضا خوش‌بین<sup>۱</sup> و رامین کریم‌زاده<sup>۲</sup>

۱- دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، r.khoshbin@modares.ac.ir

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مخاطب)، ramini@modares.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۶/۶، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۵/۹/۱۳، پذیرش: ۹۵/۹/۲۱)

**چکیده:** در این مقاله، واکنش‌های فرایند شکست حرارتی اتان به منظور تولید اولفین‌های سبک از دیدگاه ترمودینامیکی تجزیه و تحلیل شد. میزان پیشرفت واکنش‌های فرایند شکست حرارتی اتان از طریق بررسی وابستگی انرژی آزاد گیبس آن‌ها به دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مدل‌سازی این فرایند، از روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس بهره گرفته شد. تأثیر نسبت بخار آب به اتان در جریان خوراک و دمای واکنش بر روی میزان بازده تولید اولفین‌های سبک و نیز توزیع محصولات جانبی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که با افزایش میزان بخار آب به اتان، از میزان بازده اولفین‌های سبک کاسته می‌شود. علاوه بر این، روند تغییرات بازده اولفین‌ها نسبت به افزایش دما غیرخطی بوده و در دمای ۹۵۰K به بیشترین میزان خود (۲۷ درصد) می‌رسد. در ادامه، با افزایش بیشتر دما، از میزان بازده اولفین‌ها کاسته شده و در دمای ۱۳۰۰K به ۱۱ درصد می‌رسد. با افزایش دما، میزان تولید اتیلن روند افزایشی داشت. از سوی دیگر، میزان تولید پروپیلن، در ابتدا، افزایش یافته و سپس، با افزایش بیشتر دما، کاهش می‌یابد. بررسی انتخاب‌پذیری هیدروژن در میان محصولات تولیدی نشان داد که با افزایش محتوای بخار آب در خوراک، به دلیل انجام واکنش ریفورمینگ اتان، میزان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد.

**کلیدواژگان:** اتان، شکست حرارتی، اولفین‌های سبک، ترمودینامیک، انرژی آزاد گیبس

### مقدمه

اولفین‌ها دسته‌ای از هیدروکربن‌های غیراشباع دارای پیوند دوگانه و فرمول مولکولی  $C_nH_{2n}$  هستند. این مواد نقش مهمی در صنایع پتروشیمی ایفا می‌کنند. نیاز به اتیلن در بازارهای جهانی رو به افزایش است، به طوری که در حال حاضر تقاضا برای تولید این محصول به ۱۵۵ میلیون تن در سال رسیده است [۱]. اولفین‌ها توسط فرایندهای شکست حرارتی و یا کاتالیستی هیدروکربن‌های گازی از قبیل اتان، پروپان و بوتان و یا هیدروکربن‌های مایع از قبیل نفتای سبک تولید می‌شوند [۲-۴]. انتخاب نوع خوراک به عواملی از قبیل سهولت دسترسی به آن‌ها بستگی دارد. به عنوان مثال، خوراک‌های گازی در خاورمیانه و همچنین آمریکا استفاده می‌شود، در حالی که خوراک‌های مایع در اروپا مورد استفاده قرار می‌گیرد.

گاز طبیعی یکی از منابع مهم انرژی به‌شمار می‌رود که می‌توان آن را به مواد شیمیایی و یا سوخت‌های مایع ارزشمندی تبدیل کرد و از این طریق، علاوه بر سهولت در انتقال گاز طبیعی، باعث ایجاد ارزش افزوده بالایی نیز شد. کشور ایران با داشتن ذخایر بسیار غنی گاز طبیعی، به خصوص منطقه پارس جنوبی در خلیج فارس، یکی از بزرگترین منابع گازی جهان را در اختیار دارد. نزدیکی به بازارهای جهانی، به‌ویژه کشورهای جنوب آسیا و اروپا، ایران را به یکی از امن‌ترین و اقتصادی‌ترین کشورهای صاحب گاز طبیعی تبدیل کرده است که نقش انکارناپذیری در منطقه خاورمیانه دارد. در حال حاضر، اتیلن عمدتاً از طریق شکست اتان با بخار آب تولید می‌شود و پروپیلن به‌عنوان محصول جانبی اصلی این فرایند است و ۹۰ درصد پروپیلن تولیدشده در جهان را شامل می‌شود. استفاده از گاز طبیعی نیز در دستور کار بسیاری از واحدهای پتروشیمی قرار گرفته است که به لحاظ اقتصادی قابل رقابت با سایر فناوری‌هاست [۵].

ترمودینامیک از مفاهیم اساسی در مسائل مربوط به طراحی راکتورهای شیمیایی است. با استفاده از نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی، می‌توان امکان‌پذیری و نیز میزان پیشرفت واکنش در شرایط مشخص را تعیین کرد. محاسبات ترمودینامیکی، معیاری از کارایی واکنش مورد نظر در صنعت است. به‌عنوان مثال، اگر واکنشی در یک شرایط مشخص (دما، فشار و ترکیب خوراک) از میزان تبدیل تعادلی پایینی برخوردار باشد، توجیهی برای صنعتی شدن نخواهد داشت. از سوی دیگر، به کمک محاسبات سینتیکی می‌توان مسیر واکنش و نیز مدت زمان لازم برای رسیدن به شرایط مورد نظر را تعیین کرد. لذا، در این مقاله، تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان پیشرفت تعادلی واکنش‌ها، انتخاب‌پذیری و نیز بازده تولید اولفین‌های سبک به کمک روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس ارزیابی شده و از نتایج آن برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه راکتور استفاده می‌شود.

## روش آنالیز

در فرایند شکست حرارتی اتان، واکنش‌های بسیار زیادی رخ می‌دهند. در این میان، واکنش‌هایی وجود دارند که سهم زیادی در تولید اولفین‌های سبک و نیز محصولات جانبی مهمی از قبیل متان و هیدروژن دارند. در این مقاله، ۹ واکنش اصلی در فرایند شکست حرارتی اتان در نظر گرفته شده و در جدول ۱ نشان داده شده است. در ادامه، میزان انرژی آزاد گیبس این واکنش‌ها در دماهای مختلف محاسبه شده و میزان پیشرفت هر یک از آن‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

جدول ۱- واکنش‌های کلی فرایند شکست حرارتی اتان

Table1- Overall reactions of thermal cracking of ethane

No.	Reaction	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
(1)	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	136.36
(2)	$2C_2H_6 \leftrightarrow C_3H_6 + CH_4 + H_2$	113.33
(3)	$C_3H_6 + H_2 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$	-42.92
(4)	$2C_2H_6 \leftrightarrow C_4H_8 + 2H_2$	141.83
(5)	$2C_2H_6 \leftrightarrow C_3H_8 + CH_4$	-11.02
(6)	$C_3H_6 + H_2 \leftrightarrow C_3H_8$	-1042.18
(7)	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + 2H_2$	310.73
(8)	$2C_2H_6 \leftrightarrow C_3H_4 + CH_4 + 2H_2$	273.77
(9)	$C_2H_6 + 2H_2O \leftrightarrow 2CO + 5H_2$	104.85
(10)	$C_3H_6 \leftrightarrow C_3H_4 + H_2$	160.44
(11)	$2C_3H_6 \leftrightarrow 3C_2H_4$	116.48

تعادل ترمودینامیکی در یک سامانه بسته زمانی حاصل می‌شود که انرژی آزاد گیبس آن سامانه حداقل باشد. زمانی که ترکیب تعادلی یک مخلوط توسط تعداد زیادی از واکنش‌های هم‌زمان تعیین می‌شود، محاسبات مربوط به تعیین ثابت تعادل پیچیده خواهد شد. محاسبات حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس توسط نرم‌افزار کمکین صورت گرفت. بخش ترمودینامیکی نرم‌افزار، ارزیابی تعادل شیمیایی براساس روش پتانسیل-عنصری نرم‌افزار STANJAN است. تئوری پایه این روش تعیین تعادل براساس حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس کل سیستم است. تابع گیبس یک سامانه به‌صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$G = \sum_{k=1}^K \bar{g}_k N_k \quad (1)$$

در این رابطه،  $\bar{g}_k$  تابع گیبس جزئی مولی و  $N_k$  تعداد مول‌های هر جزء  $k$  در سامانه است.  $K$  تعداد کل اجزاء است. برای یک مخلوط گازی ایدئال یا محلول ایدئال، تابع جزئی مولی گیبس به‌صورت زیر است.

$$\bar{g}_k = g_k(T, P) + RT \ln X_k \quad (2)$$

در این رابطه،  $g_k(T,P)$  تابع گیبس برای اجزاء خالص  $k$  است که در دما و فشار سامانه محاسبه می‌شود.  $R$  ثابت جهانی گازها و  $X_k$  تابع مولی  $k$  امین جزء است. حل این معادله در دما و فشار سامانه، با قید بیان شده در رابطه (۳) موجب یافتن حداقل تابع گیبس سامانه می‌شود.

$$\sum_{k=1}^K n_{jk} N_k = p_j \quad j=1, \dots, M \quad (3)$$

در این معادله  $n_{jk}$  تعداد  $j$  امین اتمی است که در  $k$  امین مولکول ظاهر می‌شود و  $M$  تعداد کل عناصر مختلف موجود در سامانه است. اطلاعات ترمودینامیکی براساس ضرایب چندجمله‌ای‌های ناسا بوده و نرم‌افزار براساس این ضرایب، ارزیابی ترمودینامیکی را ارائه می‌دهد. این بخش، شامل نام ترکیبات، ساختار عناصر یک ترکیب مشخص و محدوده‌های دمایی به کار رفته برای ضرایب است. این چندجمله‌ای‌ها، اولین بار، توسط لوئیس و رندال برای محاسبه برخی از خواص ترموشیمیایی ارائه شدند. پس از آن، گروه ترمودینامیکی آژانس دولتی ناسا، به تکمیل این ضرایب و کامل کردن داده‌های مورد نیاز پرداختند [۶]. چندجمله‌ای‌هایی که به منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد گیبس، ظرفیت گرمایی، آنتالپی و آنتروپی به کار می‌روند شامل ۱۵ ضریب برای محدوده‌های دمایی متفاوت اند که در بانک های اطلاعاتی مختلف قابل دسترسی اند. اولین دسته ثوابت مربوط به محدوده دمایی ۲۰۰ K تا ۱۰۰۰ K و دسته دوم مربوط به دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ K است. پانزدهمین ثابت، که در رابطه با آنتالپی تشکیل مواد است، در محاسبات مربوط به نرم‌افزار کمکین کاربرد ندارد [۶،۷].

$$\frac{C_P^\circ}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (4)$$

$$\frac{H_T^\circ}{RT} = \frac{\int C_P^\circ dT}{RT} = a_1 + \frac{a_2 T}{2} + \frac{a_3 T^2}{3} + \frac{a_4 T^3}{4} + \frac{a_5 T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (5)$$

$$\frac{S_T^\circ}{R} = \int \frac{C_P^\circ}{RT} dT = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \quad (6)$$

$$\frac{G_T^\circ}{RT} = \frac{H_T^\circ}{RT} - \frac{S_T^\circ}{R} = a_1(1 - \ln T) + \frac{a_2 T}{2} - \frac{a_3 T^2}{6} - \frac{a_4 T^3}{12} - \frac{a_5 T^4}{20} + \frac{a_6}{T} - a_7 \quad (7)$$

به منظور بررسی جامع تأثیر دما و ترکیب خوراک، محدوده دمایی ۱۳۰۰-۵۰۰ درجه کلون، نسبت مولی بخار آب به اتان ۰/۵-۰ و در فشار اتمسفریک مورد مطالعه قرار گرفت. براساس نتایج مدل سازی، روند تغییرات میزان تبدیل اتان، بازده اولفین ها و انتخاب پذیری متان، هیدروژن و آلکین ها مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا، به منظور محاسبه مقادیر بالا، از روابط زیر استفاده شد.

$$X_{Ethane} = \left( \frac{M_f - M_p}{M_f} \right) \times 100 \quad (8)$$

$$S_{E,P}(wt\%) = \left( \frac{M_{C_2H_4} + M_{C_3H_6}}{M_{CH_4} + M_{C_2H_6} + M_{C_3H_8} + M_{C_2H_4} + M_{C_2H_2} + M_{C_3H_4} + M_{C_3H_6} + M_{H_2} + M_{C_4H_8}} \right) \times 100 \quad (9)$$

$$Yield_{E,P}(wt\%) = \left( \frac{M_f - M_p}{M_f} \right) * (S_{E,P}) \quad (10)$$

$$S_{CH_4} = \left( \frac{M_{CH_4}}{M_{CH_4} + M_{C_2H_6} + M_{C_3H_8} + M_{C_2H_4} + M_{C_3H_4} + M_{C_2H_2} + M_{C_3H_6} + M_{H_2} + M_{C_4H_8}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$S_{H_2} = \left( \frac{M_{H_2}}{M_{CH_4} + M_{C_2H_6} + M_{C_3H_8} + M_{C_2H_4} + M_{C_2H_2} + M_{C_3H_4} + M_{C_3H_6} + M_{H_2} + M_{C_4H_8}} \right) \times 100 \quad (12)$$

$$S_{Ethylene\&propylene} = \left( \frac{M_{C_2H_2} + M_{C_3H_4}}{M_{CH_4} + M_{C_2H_6} + M_{C_3H_8} + M_{C_2H_4} + M_{C_3H_6} + M_{H_2} + M_{C_4H_8} + M_{C_2H_2} + M_{C_3H_4}} \right) \times 100 \quad (13)$$

در روابط بالا،  $M_f$  دبی جرمی اتان ورودی و  $M_p$  میزان اتان موجود در محصولات است. علاوه بر این،  $S_{E,P}$  و  $X_{Ethane}$  به ترتیب نشانگر میزان تبدیل اتان، انتخاب‌پذیری اولفین‌های سبک و انتخاب‌پذیری آلکین‌هاست.

## نتایج و بحث

### تحلیل ترمودینامیکی واکنش‌های شکست حرارتی اتان

در شکل ۱، تأثیر دما بر روی میزان پیشرفت واکنش‌های تولید اولفین‌های سبک نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، واکنش (۳) در تمامی محدوده دمایی مورد بررسی دارای انرژی آزاد گیبس منفی است. این امر بیانگر خودبه‌خودی بودن این واکنش در تمامی محدوده دمایی مورد مطالعه است. مقایسه نتایج حاصل از بررسی روند تغییرات انرژی آزاد گیبس دو واکنش (۱) و (۲) نشان‌دهنده سهولت تولید پروپیلن در مقایسه با اتیلن است. نتایج نشان می‌دهد که واکنش (۲) در دمای ۹۰۰ درجه کلوین آغاز می‌شود. این در حالی است که واکنش تولید اتیلن (واکنش (۱)) در دمای ۱۰۵۰ درجه کلوین خودبه‌خودی خواهد شد.

یکی از بیشترین محصولات جانبی که در حین فرایند شکست حرارتی اتان تولید می‌شود متان است. در شکل ۲، مسیرهای تولید این ماده ارزیابی شده است. همان‌طوری که مشاهده می‌شود، این ماده تقریباً از طریق همه واکنش‌ها در محدوده دمایی مورد مطالعه قابل تولید است. تولید متان از طریق واکنش (۲) در دماهای بالاتر از ۹۵۰ درجه کلوین خودبه‌خودی می‌شود. در میان واکنش‌های این گروه، به دلیل کمتر بودن میزان انرژی آزاد گیبس واکنش‌های هیدروژن‌دهی به پروپیلن، به لحاظ ترمودینامیکی تولید متان از طریق این واکنش‌ها محتمل‌تر است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که با افزایش دما، میزان انرژی آزاد گیبس واکنش‌های (۲) و نیز (۸) کمتر می‌شود. در نتیجه، در صورت افزایش دما، امکان تولید متان از مسیر این واکنش‌ها افزایش می‌یابد.

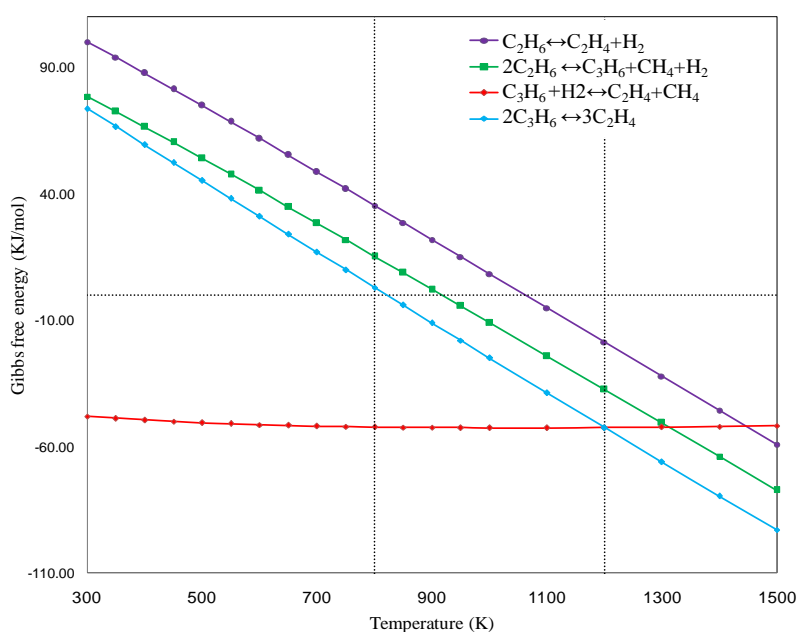


Figure 1- Effect of temperature on the Gibbs free energy of light olefins formation reactions

شکل ۱- تأثیر دما بر میزان انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تولید اولفین‌های سبک

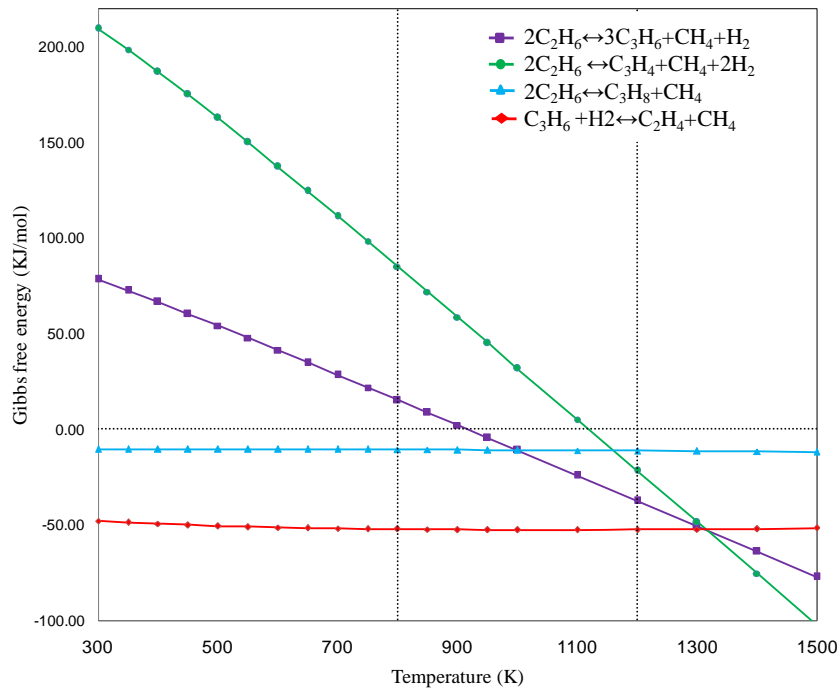


Figure 2- Effect of temperature on the Gibbs free energy of methane formation reactions

شکل ۲- تأثیر دما بر میزان انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تولید متان

یکی دیگر از محصولات جانبی مهم در فرایند شکست حرارتی اتان، هیدروژن است. در شکل ۳، وابستگی انرژی آزاد گیبس واکنش‌هایی که منجر به تولید هیدروژن می‌شوند نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که در محدوده دمایی بالاتر از ۱۲۰۰ درجه کلوین، واکنش تولید استیلن از اتان امکان‌پذیر می‌شود. علاوه بر این، تولید متیل استیلن نیز از مسیر تجزیه اتان در محدوده دمایی بالاتر از ۱۱۰۰ درجه کلوین خودبه‌خودی می‌شود.

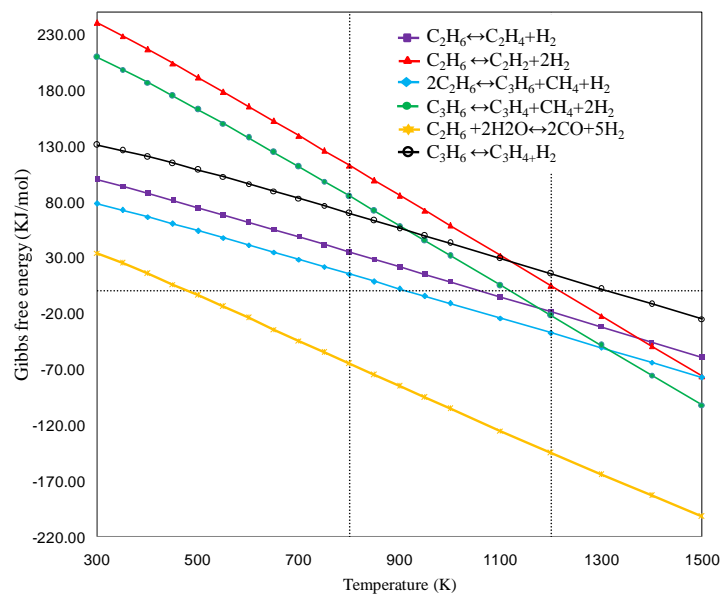


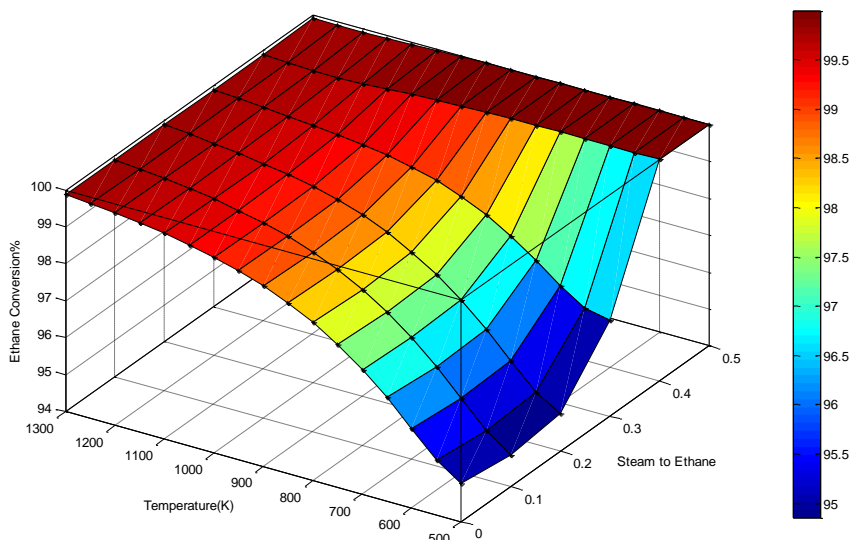
Figure 3- Effect of temperature on the Gibbs free energy of hydrogen formation reactions

شکل ۳- تأثیر دما بر میزان انرژی آزاد گیبس واکنش‌های تولید هیدروژن

همچنین، واکنش‌های تولید اتیلن و نیز پروپیلن از اتان در دماهای پایین‌تری انجام‌پذیر هستند. در میان واکنش‌های تولید هیدروژن، واکنش ریفرمینگ اتان توسط بخار آب (واکنش (۹)) دارای کمترین میزان انرژی آزاد گیبس است. این مسئله حاکی از خودبه‌خودی بودن پیشرفت این واکنش در محدوده دمایی بالاتر از ۵۰۰ درجه کلوین است.

### تأثیر دما و ترکیب خوراک بر روی توزیع محصولات

تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان تبدیل اتان بررسی شد و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در بازه نسبت بخار آب به اتان بالاتر از ۰/۴، میزان تبدیل اتان مستقل از دمای واکنش بوده و به مرز ۱۰۰ درصد می‌رسد، لکن در محدوده نسبت بخار آب به اتان پایین‌تر از ۰/۴، میزان تبدیل اتان تابع دمای واکنش بوده و با افزایش دما، میزان تبدیل اتان روند افزایشی دارد. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که میزان تبدیل اتان وابسته به محتوای بخار آب موجود در خوراک است. با افزایش نسبت بخار آب به اتان از صفر تا ۰/۴، میزان تبدیل اتان افزایش خواهد یافت. شایان ذکر است که در صورت افزایش بیشتر محتوای بخار آب، میزان تبدیل اتان تغییر محسوسی نمی‌کند. افزایش میزان تبدیل اتان در اثر افزایش دما را می‌توان به ماهیت گرماگیر واکنش شکست حرارتی اتان نسبت داد.



**Figure 4- Effect of operating condition on the ethane conversion**  
 شکل ۴- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان تبدیل اتان

در شکل ۵ تابعیت بازده تولید اولفین‌ها به شرایط عملیاتی فرایند شکست حرارتی اتان نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، میزان بازده تولید اولفین‌های سبک روند صعودی-نزولی طی می‌کند. در ابتدا، میزان بازده اولفین‌ها افزایش یافته و در دمای ۹۵۰ K به بیشترین میزان خود (۲۷ درصد) می‌رسد. در ادامه، با افزایش بیشتر دما، از میزان بازده اولفین‌ها کاسته شده و در دمای ۱۳۰۰ K به ۱۱ درصد می‌رسد. با بررسی تأثیر محتوای بخار آب بر روی میزان بازده اولفین‌ها، مشخص شد که افزایش محتوای بخار آب تأثیر منفی بر روی میزان بازده اولفین‌ها دارد، به‌گونه‌ای که با افزایش میزان نسبت بخار آب به اتان از صفر به ۰/۱، میزان حداکثر بازده حاصل از ۲۷ به ۲۲ درصد کاهش می‌یابد.

یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرایند شکست حرارتی اتان افزایش میزان تولید پروپیلن است. لذا، محاسبه میزان نسبت پروپیلن به اتیلن تولیدی در محصولات می‌تواند کمک شایانی در جهت شناسایی شرایط عملیاتی بهینه کند. در شکل ۶، تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان نسبت پروپیلن به اتیلن در میان محصولات تولیدی نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد

که در صورت افزایش دما، این نسبت روند کاهشی خواهد داشت. علاوه بر این، افزایش محتوای بخار آب نیز تأثیر منفی بر روی میزان نسبت پروپیلن به اتیلن خواهد داشت.

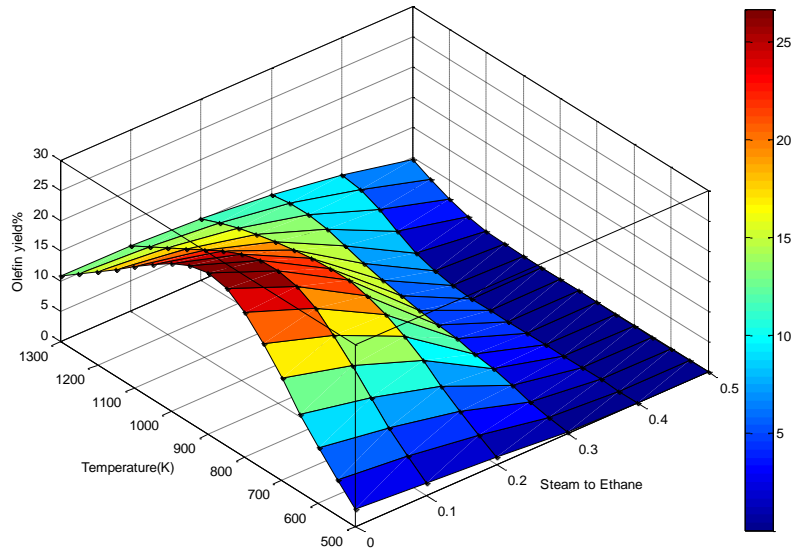


Figure 5- Effect of operating conditions on the olefin yield

شکل ۵- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان بازده اولفین‌های سبک

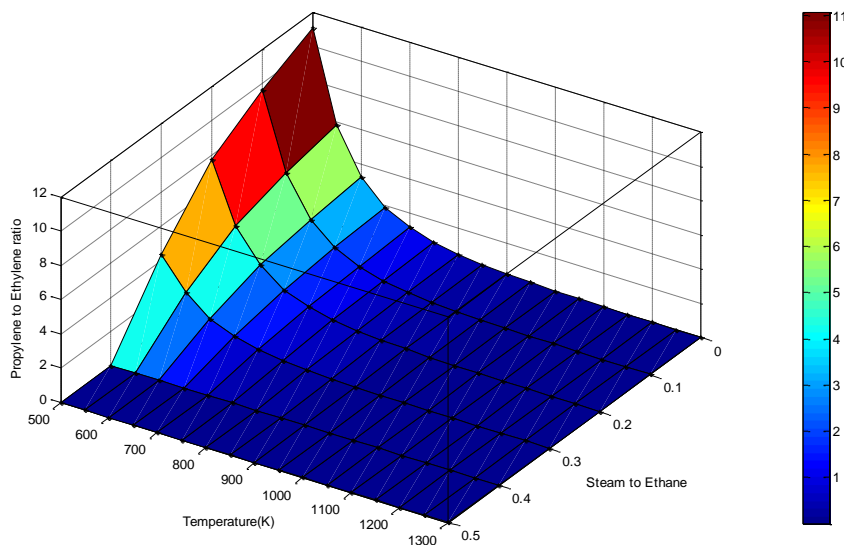
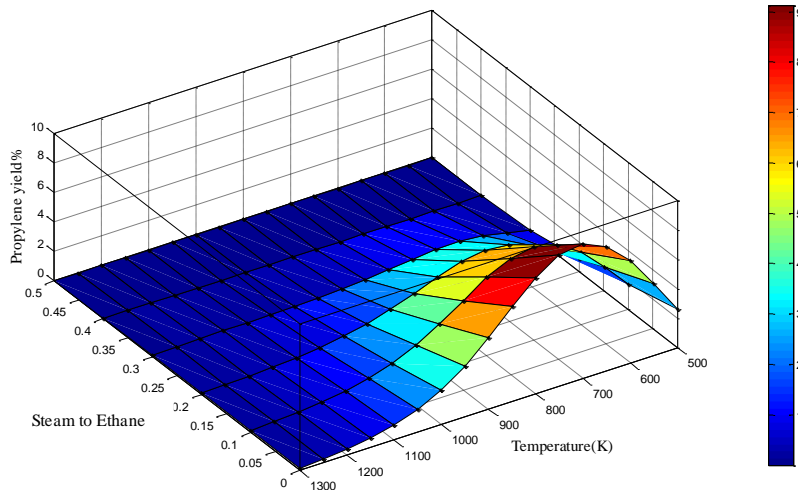


Figure 6- Effect of operating conditions on the propylene to ethylene ratio

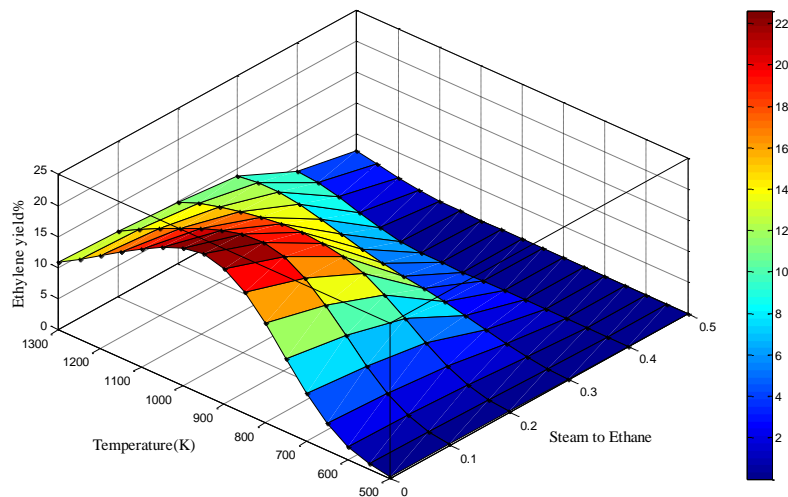
شکل ۶- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان نسبت پروپیلن به اتیلن در محصولات

بررسی دقیق‌تر در جهت درک بهتر این روند، با ارزیابی نحوه تغییرات تولید پروپیلن و اتیلن به صورت مجزا صورت گرفته و نتایج در شکل ۷ و شکل ۸ نشان شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان تولید پروپیلن، در ابتدا، افزایش یافته و سپس سیر کاهشی را طی می‌کند. در مقابل، میزان تولید اتیلن در دماهای پایین کم بوده و با افزایش دما، میزان تولید اتیلن افزایش یافته و در محدوده دمایی بالاتر ۱۱۰۰ K تا حدودی کاهش می‌یابد. در واقع، واکنش‌هایی که منجر به تولید اتیلن

می‌شود مستلزم تأمین دمای بالاتری جهت انجام واکنش است. به عنوان مثال، همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پروپیلن در دماهای بالاتر از ۸۲۵ K براساس واکنش (۱۱) به اتیلن تبدیل می‌شود. در نتیجه، با افزایش دما، میزان تولید اتیلن روند افزایشی خواهد داشت. کاهش میزان تولید پروپیلن را نیز می‌توان به واکنش‌های زنجیری نظیر واکنش (۱۱) و یا واکنش (۱۰) نسبت داد که در آن پروپیلن به سایر محصولات تبدیل می‌شود.



**Figure 7- Effect of operating conditions on the propylene yield**  
 شکل ۷- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان بازده پروپیلن



**Figure 8- Effect of operating conditions on the ethylene yield**  
 شکل ۸- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان بازده اتیلن

تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان تولید متان بررسی شده و نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش دمای واکنش، از میزان انتخاب‌پذیری متان کاسته می‌شود. این امر را می‌توان به تولید آلکین‌ها (استیلن و متیل استیلن) در دماهای بالا نسبت داد. به منظور بررسی صحت این فرضیه، وابستگی میزان انتخاب‌پذیری آلکین‌ها در میان محصولات نسبت به تغییرات دمای واکنش بررسی شده و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای



واکنش، میزان انتخاب پذیری آلکین ها روند صعودی طی می کند. این امر را می توان به ماهیت گرماگیر تولید این ترکیبات توسط واکنش های (۷) و (۱۰) نسبت داد.

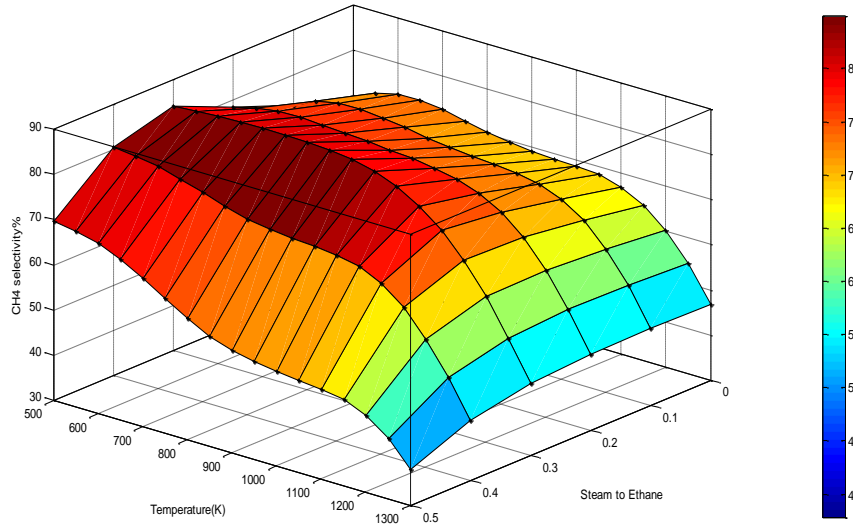


Figure 9- Effect of operating conditions on the methane selectivity  
 شکل ۹- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان انتخاب پذیری متان

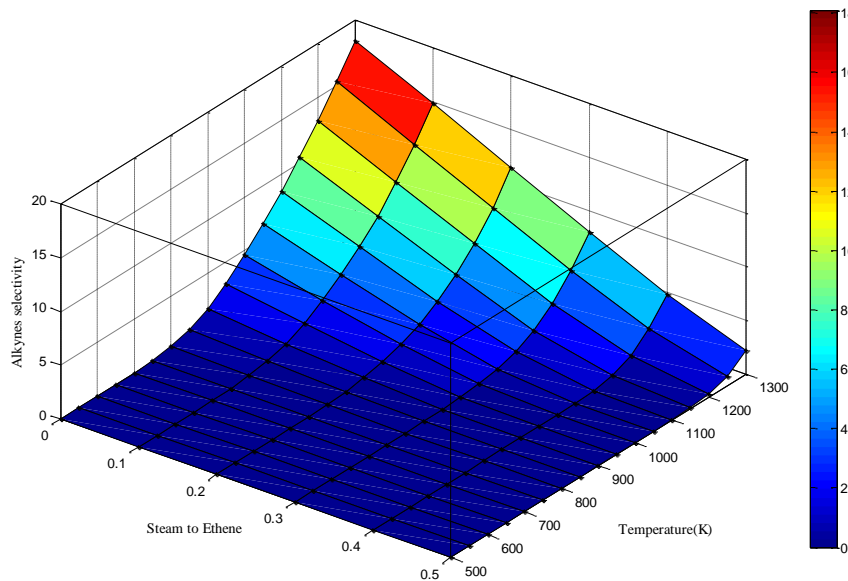


Figure 10- Effect of operating conditions on the alkynes selectivity  
 شکل ۱۰- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان انتخاب پذیری آلکین ها

در شکل ۱۱، روند تغییر میزان هیدروژن در میان محصولات نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش دما، میزان تولید هیدروژن افزایش چشمگیری یافته است. این امر را می توان به افزایش شدت واکنش های هیدروژن زدایی در دماهای بالاتر نسبت داد. علاوه بر این، با افزایش محتوای بخار آب، میزان تولید هیدروژن روند افزایشی را طی می کند. این امر را می توان به تسریع واکنش های ریفورمینگ هیدروکربن ها نسبت داد.

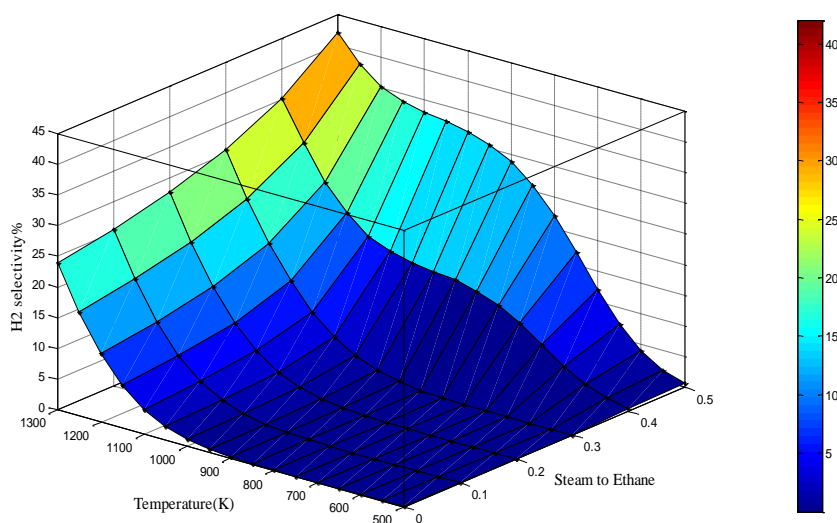


Figure 11- Effect of operating conditions on the hydrogen selectivity  
 شکل ۱۱- تأثیر شرایط عملیاتی واکنش بر روی میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن

### نتیجه‌گیری

میزان پیشرفت واکنش‌هایی که در خلال فرایند شکست حرارتی اتان صورت می‌گیرند، به کمک بررسی تغییرات انرژی آزاد گیبس آنها نسبت به دمای واکنش ارزیابی شد. فرایند از دیدگاه ترمودینامیکی و به کمک روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس مدل‌سازی شد و تأثیر شرایط عملیاتی از قبیل نسبت بخار آب به اتان و نیز دمای واکنش بر روی میزان بازده تولید اولفین‌های سبک و نیز توزیع محصولات جانبی بررسی شد. بررسی نتایج نشان داد که با افزایش میزان محتوای بخار آب، از میزان بازده اولفین‌های سبک کاسته می‌شود. علاوه بر این، بازده اولفین‌ها در دمای ۹۵۰ K به بیشترین میزان خود (۲۷ درصد) می‌رسد. با افزایش دما، میزان تولید اتیلن روند افزایشی داشت. از سوی دیگر، میزان تولید پروپیلن، در ابتدا، افزایش یافته و سپس، با افزایش بیشتر دما، کاهش می‌یابد. با افزایش محتوای بخار آب در خوراک، به دلیل انجام واکنش ریفرمینگ اتان، میزان انتخاب‌پذیری هیدروژن افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که محدوده دمایی ۸۰۰-۱۰۰۰ K و نسبت بخار آب به اتان ۰/۱-۰/۲ می‌تواند موجب افزایش بازده و نیز کاهش میزان تولید محصولات جانبی شود.

### منابع

1. S. M. Sadrameli, "Thermal/Catalytic Cracking of Hydrocarbons for the Production of Olefins: A State-of-the-Art Review I: Thermal Cracking Review," *Fuel*, 140, 2015, pp. 102-115.
2. F. Marias, et al., "Modeling of tar thermal Cracking in a plasma Reactor," *Fuel Processing Technology*, 149, 2016, pp. 139-152.
3. M. Alyani, J. Towfighi and S. Sadrameli, "Effect of Process Variables on product Yield Distribution in thermal Catalytic Cracking of Naphtha to Light Olefins Over Fe/HZSM-5," *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, No. 6, 2011, pp. 1351-1358.
4. L. Vafi and R. Karimzadeh, "LPG catalytic Cracking over the Modified ZSM-5 by Activated Carbon and Carbon Nanotube Templates: Synthesis, Morphology and Performance of Catalysts," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 32, 2016, pp. 1-9.
5. J. Lu, et al., "CrHZSM-5 Zeolites - Highly Efficient Catalysts for Catalytic Cracking of Isobutane to Produce Light Olefins," *Catalysis Letters*, 109, No. 1-2, 2006, pp. 65-70.
6. A. Burcat and B. Ruscic, "Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables," Argonne Natinaol Laboratory is managed by The University of Chicago for U. S. Department of Energy, ANL-05/20TAE960, 2005.
7. S. Gordon, B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis in ENERGY (ENGINEERING)," *NASA RP 1311*, 1994, p. 64.

## English Abstract

# Thermodynamic Analysis of Thermal Cracking of Ethane for Light Olefins Production

**Reza Khoshbin and Ramin Karimzadeh**

Chemical Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran  
(Received: 2016.7.28, Received in revised form: 2016.10.4, Accepted: 2016.10.12)

In this paper, the reactions of thermal cracking of ethane for light olefins production have been investigated thermodynamically. The process of thermal cracking of ethane has been evaluated by investigating the dependency of Gibbs free energy to the temperature. In order to model this process, Gibbs free energy minimization method has been used. Effects of steam to ethane ratio in feed stream and reaction temperature on the light olefins yield and product distribution have been investigated. Results showed that with increasing steam to ethane ratio, the light olefins yields decreased. Furthermore, light olefins variation in the investigated temperature range has a volcano shaped trend and the highest olefins yield can be obtained at 950K (27wt%). As temperature was increased, the ethylene production increased. On the other hand, propylene yield increased at first and then decreased for higher temperatures. Hydrogen selectivity increased with enhancement of steam content in the feed stream, which can be ascribed to ethane reforming reaction.

**Keywords:** Ethane, light olefins, thermodynamic, Gibbs free energy