

Thermodynamic Equilibrium Investigation of Sustainable Dimethyl Ether Green Fuel Production from Syngas by Gibbs Free Energy Minimization

Reza khoshbin^{1,2*}, Mohammad Haghighi^{3,4}

¹ **Corresponding author**, Department of Chemical, Polymer and Materials Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Qazvin, Iran. Email: R.khoshbin@bzte.ac.ir

² Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran. Email: R.khoshbin@irost.org

³ Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, P.O.Box 51335-1996, Sahand New Town, Tabriz, Iran. Email: Haghighi@sut.ac.ir

⁴ Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, P.O.Box 51335-1996, Sahand New Town, Tabriz, Iran. Email: <http://rcrc.sut.ac.ir>

ARTICLE INFO

Article type

Research Article
Review Article

Article history

Received 2025.11.11
Received in revised form 2025.12.06
Accepted 2026.01.15
Available online 2026.01.17

Keywords

Dimethyl ether
Syngas
Thermodynamic equilibrium
Gibbs energy minimization

ABSTRACT

Dimethyl ether (DME) is a clean fuel with a high cetane number and soot-free combustion, making it a suitable substitute for fossil fuels. However, optimizing the direct DME synthesis process from syngas (STD) requires a deep understanding of equilibrium limitations and the interaction of operating conditions. In this study, with the aim of determining the optimal thermodynamic conditions as well as evaluating the final product quality from a combustion perspective, the equilibrium of the STD process was analyzed using the Gibbs free energy minimization method. Calculations were performed using Aspen Plus software and the Peng Robinson equation of state over a temperature range of 100 to 500 °C, a pressure range of 1 to 50 bar, H₂/CO molar ratios from 0.5 to 4, and CO₂/CO ratios from 0 to 2. The effects of adding steam and inert gas (N₂) on conversion and selectivity were also evaluated. All calculations were based on the assumption of single-phase gas equilibrium. At 250 °C and 40 bar, CO conversion reached about 95% and DME selectivity exceeded 92%. Increasing the temperature to 500 °C reduced DME selectivity to below 70% and increased CO₂ selectivity to above 30%. Adding 20% steam to the feed increased hydrogen production by up to 20% but decreased DME selectivity by about 12%. In contrast, adding excess CO₂ reduced DME selectivity without significantly changing hydrogen conversion. Comparison of the direct and indirect routes showed that CO conversion in the direct route exceeds 95%, while in the indirect route it remains below 50%.

Introduction

Dimethyl ether (DME) is considered a promising clean alternative fuel because of its superior combustion characteristics, including a lower auto-ignition temperature and shorter ignition delay than natural gas (methane) [1]. DME can be produced via either indirect methanol dehydration or direct synthesis from syngas over a bifunctional catalyst. In the direct synthesis (STD) process, the simultaneous formation and dehydration of methanol shift the reaction equilibrium toward DME production, resulting in higher overall syngas conversion.

Thermodynamic equilibrium analysis is an effective tool for evaluating reaction feasibility and determining optimum operating conditions. The authors have previously applied this approach to the thermodynamic analysis of gasoline production from heavy hydrocarbon cracking [2] and ethane cracking for light olefin production [3]. For DME synthesis, Chen *et al.* identified 260 °C and 50 bar as the optimum conditions for single-step DME production from syngas [4] and subsequently compared the thermodynamic performance

Despite these valuable contributions, a comprehensive thermodynamic analysis simultaneously evaluating the effects of steam, CO₂, and inert gases on DME selectivity over a wide range of temperatures and pressures has not yet been reported. Therefore, in the present study, the Gibbs free energy minimization method was employed to investigate the effects of operating conditions on the equilibrium conversion of the reactions, DME selectivity, and DME yield. The simulation results were subsequently used to determine the optimum operating conditions for the DME synthesis reactor.

Cite This Paper

khoshbin, Reza., Haghighi, Mohammad. (2025). Thermodynamic Equilibrium Investigation of Sustainable Dimethyl Ether Green Fuel Production from Syngas by Gibbs Free Energy Minimization. Fuel and Combustion, 18 (4), 124-143. <http://doi.org/10.22034/jfnc.2026.545105.1454>. (In Persian)

ارجاع دهی به این مقاله



Analysis Procedure

The Gibbs free energy minimization calculations were performed using Aspen Plus® software, while the Peng–Robinson equation of state (PR-EOS) was employed to describe the thermodynamic properties of the system. The CO and H₂ conversions were calculated using the following equations.

$$x_{CO} = \frac{(n_{CO})_0 - n_{CO}}{(n_{CO})_0} \times 100 \quad (1)$$

$$x_{H_2} = \frac{(n_{H_2})_0 - n_{H_2}}{(n_{H_2})_0} \times 100 \quad (2)$$

In the above equations, $n_{CO,0}$ and $n_{H_2,0}$ denote the inlet molar flow rate of CO and H₂ to the reactor, whereas n_{CO} and n_{H_2} represent the outlet molar flow rate of CO and H₂ from the reactor.

The selectivity toward DME was calculated according to the following equation:

$$S_{DME} = \frac{2n_{DME}}{2n_{DME} + n_m + (n_{CO})_F + (n_{CO_2})_F} \times 100 \quad (3)$$

In this equation, n_{DME} and n_{MeOH} denote the molar flow rates of DME and methanol produced in the reactor, respectively. Furthermore, $(n_{CO})_F$ and $(n_{CO_2})_F$ represent the changes in the molar flow rates of CO and CO₂ during the reaction, which were calculated using the following equations.

$$(n_{CO})_F = n_{CO} - (n_{CO})_0 \quad (4)$$

$$(n_{CO_2})_F = n_{CO_2} - (n_{CO_2})_0 \quad (5)$$

The DME yield was calculated using the following equation:

$$Y_{DME} = \frac{2n_{DME}}{(n_{CO} + n_{CO_2})_0} \times 100 \quad (6)$$

where $(n_{CO} + n_{CO_2})_0$ is the total inlet molar flow rate of CO and CO₂ in the feed. It should be noted that, in the present study, the thermodynamic equilibrium calculations were performed under the assumption that all reactions occurred exclusively in the gas phase (single-phase system), with no formation of a separate liquid phase.

Results and Discussion

As illustrated in Figure 1, increasing the operating pressure at a constant temperature enhanced both CO and H₂ conversions. At 250 °C and 40 bar, the CO and H₂ conversions reached approximately 95% and 92%, respectively, compared with 60% and 58% at 10 bar. This improvement is attributed to the pressure-favoured methanol synthesis reaction, which shifts the equilibrium toward methanol formation and subsequently enhances DME production through methanol dehydration. Conversely, increasing the reaction temperature reduced the equilibrium conversions of CO and H₂ because all reactions involved in DME synthesis are exothermic. The predicted CO conversion of approximately 60% at 250 °C and 10 bar agrees well with the results reported by Wang *et al.* [6]. Likewise, the decline in DME selectivity with increasing temperature is consistent with previous thermodynamic studies [4].

Increasing the reaction temperature reduced the DME selectivity while increasing the CO₂ selectivity, whereas higher pressures favored DME formation by suppressing CO₂ production. At 250 °C and 40 bar, the DME and CO₂ selectivities were approximately 92% and 15%, respectively, while at 500 °C the DME selectivity decreased to below 70% and the CO₂ selectivity exceeded 30%. Although low temperatures are thermodynamically favorable for DME synthesis, previous studies have suggested that the STD process is kinetically limited under these conditions [7].

The H₂/CO feed ratio had a pronounced effect on process performance. Increasing the H₂/CO ratio from 1 to 4 enhanced the CO conversion from approximately 70% to 98% and increased the DME selectivity from 85% to 95%, while reducing the CO₂ selectivity. In contrast, the addition of 10 mol% nitrogen had only a marginal influence, decreasing the CO and H₂ conversions by less than 3% because of reactant dilution.

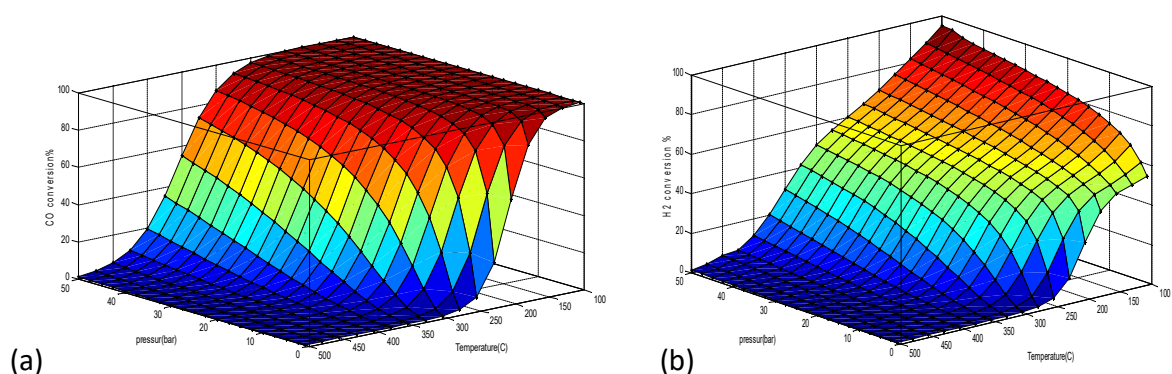


Figure 1- Effect of temperature and pressure on the equilibrium conversion of (a) CO and (b) H₂ at H₂/CO = 2.

Increasing the steam content in the feed reduced the DME selectivity but promoted hydrogen production through the water-gas shift reaction. Specifically, the addition of 20 mol% steam decreased the DME selectivity by approximately 12% while increasing hydrogen production by up to 20%. Conversely, CO₂ addition shifted the equilibrium toward the reactants via the reverse water-gas shift reaction, resulting in lower DME selectivity with little effect on hydrogen conversion.

A comparison of the direct and indirect synthesis routes showed that, at 250 °C and 40 bar, the direct synthesis (STD) process achieved a CO conversion exceeding 95%, whereas the indirect route yielded less than 50% conversion. This nearly twofold improvement confirms the thermodynamic superiority of the direct synthesis route and is consistent with previous studies [5,6]. The enhanced performance results from the *in situ* consumption of methanol, which continuously shifts the equilibrium toward DME formation according to Le Chatelier's principle.

Conclusions

Thermodynamic equilibrium analysis based on Gibbs free energy minimization demonstrated that high pressure (40–50 bar) and moderate temperature (approximately 250 °C) provide the optimum conditions for direct DME synthesis from syngas. Under these conditions, high CO conversion (>90%), DME selectivity (≈92%), and DME yield (≈50%) were achieved. Steam addition promoted hydrogen production but reduced DME selectivity, whereas the presence of an inert gas had only a minor influence on the process. Furthermore, the direct synthesis route exhibited significantly higher CO conversion than the indirect route, confirming its thermodynamic superiority.

Author Contributions

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Data Availability Statement

Data available on request from the authors.

Ethical Considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, and plagiarism, and any form of misconduct.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.



بررسی تعادل ترمودینامیکی تولید پایدار سوخت سبز دی متیل اتر از گاز سنتز به روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس

رضا خوش‌بین^{۱*}، محمد حقیقی^۲

۱- نویسنده مخاطب، گروه مهندسی شیمی، پلیمر و مواد، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، ایران، پست الکترونیکی:

r.khoshbin@bztc.ac.ir

۲- پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران، پست الکترونیکی: r.khoshbin@irost.ir

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران، پست الکترونیکی: Haghighi@sut.ac.ir

۴- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران، پست الکترونیکی: <http://rcrc.sut.ac.ir>

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله	دی‌متیل اتر (DME) به عنوان یک سوخت پاک با عدد ستان بالا و قابلیت احتراق بدون دوده، جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی است. با این حال، بهینه‌سازی فرایند تولید مستقیم DME از گاز سنتز (STD) مستلزم درک عمیق از محدودیت‌های تعادلی و اثر متقابل شرایط عملیاتی است. در این پژوهش، با هدف تعیین شرایط بهینه ترمودینامیکی و همچنین ارزیابی کیفیت محصول نهایی از دیدگاه احتراق، تعادل فرایند STD به روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس تحلیل شده است. محاسبات با نرم‌افزار Aspen Plus و معادله حالت Peng-Robinson در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس، فشاری ۱ تا ۵۰ بار، نسبت مولی H ₂ /CO از ۰/۵ تا ۴ و نسبت CO ₂ /CO از ۰ تا ۲ انجام شد. همچنین اثر افزودن بخار آب و گاز بی‌اثر (N ₂) بر تبدیل و انتخاب‌پذیری ارزیابی شد. کلیه محاسبات بر پایه فرض تعادل تک‌فاز گاز انجام شده است. در دمای ۲۵۰°C و فشار ۴۰ بار، تبدیل CO به حدود ۹۵٪ و انتخاب‌پذیری DME به بیش از ۹۲٪ رسید. افزایش دما به ۵۰۰°C، انتخاب‌پذیری DME را به کمتر از ۷۰٪ کاهش و انتخاب‌پذیری CO ₂ را به بیش از ۳۰٪ افزایش داد. افزودن ۲۰٪ بخار آب به خوراک، تولید هیدروژن را تا ۲۰٪ افزایش ولی انتخاب‌پذیری DME را حدود ۱۲٪ کاهش داد. در مقابل، افزودن CO ₂ اضافی بدون تغییر محسوس در تبدیل هیدروژن، انتخاب‌پذیری DME را کاهش داد. مقایسه مسیر مستقیم و غیرمستقیم نشان داد که تبدیل CO در مسیر مستقیم بیش از ۹۵٪ است در حالی که در مسیر غیرمستقیم کمتر از ۵۰٪ باقی می‌ماند.
کلیدواژه‌ها:	
دی متیل اتر	
گاز سنتز	
تعادل ترمودینامیکی	
انرژی آزاد گیبس	

مقدمه

امروزه بحران انرژی را می‌توان یکی از مهم‌ترین معضلات بشر دانست. گاز طبیعی یکی از منابع مهم انرژی به شمار می‌رود که می‌توان آن را به مواد شیمیایی و یا سوخت‌های مایع ارزشمندی تبدیل نمود و از این طریق علاوه بر سهولت در انتقال گاز طبیعی، باعث ایجاد ارزش افزوده‌ی بالایی نیز شد. کشور ایران با داشتن ذخایر بسیار غنی گاز طبیعی، بخصوص منطقه پارس جنوبی در خلیج فارس، یکی از بزرگ‌ترین منابع گازی جهان را در اختیار دارد. نزدیکی به بازارهای جهانی بویژه 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. تکنولوژی تولید متانول از گاز سنتز، فرآیندی شناخته شده است که چندین دهه مورد مطالعه قرار گرفته است. لکن در فرایند سنتز متانول بدلیل ماهیت برگشت‌پذیر واکنش تولید این ماده، حداکثر میزان تبدیل گاز سنتز در یک بار

Cite This Paper

khoshbin, Reza., Haghighi, Mohammad. (2025). Thermodynamic Equilibrium Investigation of Sustainable Dimethyl Ether Green Fuel Production from Syngas by Gibbs Free Energy Minimization. Fuel and Combustion, 18 (4), 124-143. <http://doi.org/10.22034/jfnc.2026.545105.1454>. (In Persian)

ارجاع‌دهی به این مقاله



گذر از راکتور محدود است. تبدیل در محل^۱ متانول به سایر مواد شیمیایی از قبیل اولفین‌ها، دی‌متیل اتر (DME)^۲ و ... می‌تواند راه حل مناسبی برای کاهش محدودیت تعادلی واکنش سنتز متانول باشد. دی‌متیل اتر یکی از مشتقات با ارزش گاز طبیعی است. این مولکول ساده‌ی اتر، اشتعالی مانند گاز طبیعی دارد و میزان نشر آلاینده‌های زیست محیطی آن به مراتب کمتر از گاز طبیعی است. از کاربردهای DME می‌توان به استفاده در نیروگاه‌ها به عنوان سوخت، جایگزینی در بازارهای LPG، نفت کوره، پیل‌های سوختی و ... اشاره نمود [۱]. همچنین، ارزیابی عملکرد احتراقی سوخت‌های جایگزین و افزودنی‌ها، یکی از ملزومات کلیدی برای جایگزینی موفق سوخت‌های فسیلی با حامل‌های انرژی پاک نظیر DME است. در پژوهش‌های متعددی تأثیر افزودنی‌های اکسیژنه و نیتروژنه بر خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد موتور گازوئیل مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده افزایش عدد ستان و کاهش تشکیل دوده است. این موضوع مزیت سوخت‌های اکسیژن‌دار را در کاهش آلودگی به اثبات می‌رساند [۲، ۳]. دی‌متیل اتر به عنوان یک سوخت پاک و جایگزین مناسب برای سوخت‌های فسیلی، دارای ویژگی‌های احتراقی برجسته‌ای است. در مقایسه با گاز طبیعی (متان)، DME دارای دمای خود اشتعالی پایین‌تری (حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس در مقابل ۶۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس برای متان) است که احتراق آن را تسهیل می‌کند و منجر به کاهش زمان تأخیر اشتعال می‌شود. همچنین سرعت شعله آرام DME به طور قابل توجهی بیشتر از متان است که نشان‌دهنده واکنش‌پذیری بالاتر و شدت احتراق بیشتر آن است. این ویژگی سبب شده است که DME دامنه پایداری شعله وسیع‌تری نسبت به متان داشته باشد. علاوه بر این، مزیت کلیدی DME در مقایسه با سوخت دیزل، احتراق بدون دوده (Soot-free) آن است که ناشی از نبود پیوندهای کربن-کربن (C-C) در ساختار مولکولی $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ و وجود اکسیژن مولکولی است. این ویژگی منحصربه‌فرد، معضل تولید NOx و نیز دوده در موتورهای دیزل را از بین برده و امکان بهینه‌سازی احتراق با نرخ بالای برگشت گازهای خروجی (EGR) را برای کاهش بیشتر NOx فراهم می‌آورد. نتایج پژوهش‌های مختلف نشان می‌دهد که مصرف DME در موتورهای احتراق تراکمی، انتشار آلاینده‌هایی نظیر NOx را تا حدود ۵۰ درصد، ذرات دوده را تا نزدیک صفر و هیدروکربن‌های نسوخته را تا حدود ۴۰ درصد در مقایسه با سوخت دیزل کاهش می‌دهد. این ویژگی‌ها، DME را به عنوان یک حامل انرژی پاک و گزینه‌ای بسیار مناسب برای جایگزینی با سوخت‌های فسیلی در صنایع مختلف، به‌ویژه در سیستم‌های احتراقی معرفی می‌کند [۴-۶]. همچنین، از این ماده می‌توان برای تولید سایر هیدروکربن‌های با ارزش به عنوان مثال اولفین‌ها و یا بنزین استفاده نمود [۷]. دی‌متیل اتر ساده‌ترین نوع اتر و از گروه هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار است. این ماده نخستین بار از طریق آگیری از متانول تولید شد و کاربردهای محدودی داشت ولی در دهه‌های پیش به تدریج وارد عرصه‌ی صنعت شد. DME از دیدگاه خواص فیزیکی و شیمیایی، گازی بی‌رنگ با نقطه جوش 25°C است که فشار بخار اشباع آن در دمای محیط ۶ bar است. لذا، به راحتی در این فشار تبدیل به مایع شده و همین امر منجر به سهولت در نقل و انتقال آن می‌شود [۸]. امروزه به علت نداشتن اثرات آلاینده زیست محیطی، از این ترکیب به عنوان عامل پیشران در اسپری‌ها استفاده می‌شود [۹]. همچنین، به علت داشتن عدد ستان بالا (حدود ۵۵-۶۰) در مقایسه با سوخت دیزل (حدود ۴۰-۵۵) و میزان انتشار بسیار اندک گازهای آلاینده بخصوص NOx به نظر می‌رسد که دی‌متیل اتر جایگزین بسیار مناسبی برای انواع سوخت‌های دیزلی باشد [۱۰].

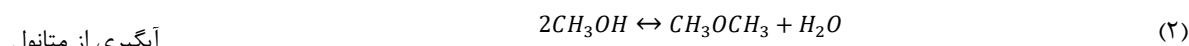
در فرایند سنتز DME واکنش‌های زیر رخ می‌دهند.



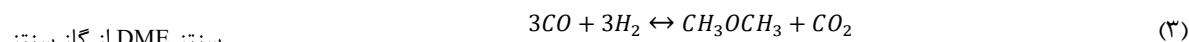
سنتز متانول

¹ In situ

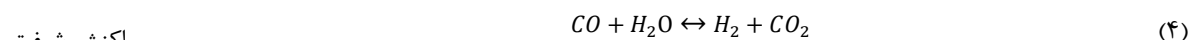
² Dimethyl ether



آبگیری از متانول



سنتز DME از گاز سنتز



واکنش شیفت

به طور کلی دی متیل اتر از دو مسیر غیر مستقیم و مستقیم تولید می‌شود. در روش غیر مستقیم، دی متیل اتر از طریق آبگیری از متانول تولید می‌شود. به این ترتیب که ابتدا متانول تولید و خالص‌سازی شده و در ادامه وارد مرحله سنتز DME می‌شود و در آنجا از هر دو مولکول متانول جذب شده روی سطح کاتالیست اسیدی، یک مولکول آب و یک مولکول DME تولید می‌شود. فناوری سنتز متانول تشکیل دهنده نیمی از این فرایند است. از آنجایی که فرایند تولید متانول در سطح جهانی به اندازه کافی شناخته شده است، تحقیقات بر روی تنها یک واکنش و یک کاتالیست جدید متمرکز می‌شود و این امر منجر به صرفه جویی در وقت و زمان می‌شود. لکن، این روش با مشکلاتی نظیر قیمت بالای متانول به عنوان خوراک و بزرگ بودن فرایند مواجه است که منجر به افزایش قیمت تمام شده DME می‌شود. در روش مدرن و جدید، تبدیل گاز سنتز به دی متیل اتر در یک راکتور و بر روی کاتالیست‌های دو عاملی^۱ شامل عامل متانول‌ساز و نیز عامل آبگیری از متانول انجام می‌گیرد. واکنش‌های سنتز متانول روی سایت‌های فعال تولید کننده متانول صورت گرفته و بلافاصله متانول تولید شده روی سایت اسیدی موجود در اطراف آن به DME تبدیل می‌شود. عموماً کاتالیست‌های حاوی اکسید مس، اکسید روی و آلومینوم به عنوان کاتالیست فرایند تولید متانول استفاده می‌شود که به روش‌های متنوعی از قبیل رسوبی، احتراقی، سل ژل و ... سنتز می‌شوند [۱۱، ۱۲]. در این روش تمام واکنش‌هایی که در فوق به آنها اشاره شده است به صورت همزمان انجام می‌شود و بنابر اصل لوشاتلیه انتظار می‌رود تا بواسطه انجام همزمان واکنش تولید و مصرف متانول، تبدیل کلی گاز سنتز افزایش داشته باشد [۱۳]. دلیل اصلی برتری روش STD^۲ در میزان تبدیل تعادلی آن است که به مراتب بیشتر از فرایند سنتز متانول است. بنابراین، می‌توان فرایند STD را در فشارهای پایین‌تر و از سایر منابع گاز سنتز مانند گاز سنتز ناشی از فرایند گازی سازی زغال سنگ^۳ بدون افزودن فشار آن استفاده نمود. همچنین از آن جایی که نسبت استوکیومتری H₂/CO در واکنش STD یک است، می‌توان از گاز سنتزی که نسبت به هیدروژن غنی نیست نیز بهره جست. بنابر این، هزینه تولید DME در روش STD خیلی کمتر از روش دو مرحله‌ای است. ارزیابی‌های اقتصادی نشان می‌دهد که هزینه تولید DME در روش STD، ۳۳٪ کمتر از روش دو مرحله‌ای می‌باشد [۱۴]. این مسأله باعث شده است تا فرایند STD در مسیر فرایند تولید بنزین از گاز سنتز به سرعت رشد نماید [۱۵]. این روش دارای مزایایی است که از آن دسته می‌توان به مواردی از قبیل افزایش چشمگیر تبدیل گاز سنتز در هر گذر از راکتور تا بیش از دو برابر، کوچک بودن اندازه و حجم کلی فرایند نسبت به روش سنتز غیرمستقیم، کمتر بودن قیمت گاز نسبت به متانول به عنوان خوراک فرایند، کاهش قیمت تمام شده DME نسبت به سایر روش‌ها اشاره نمود. از معایب این روش نیز می‌توان به عدم مطالعه‌ی کافی روی فرایند و جزئیات آن، عدم شناخت کافی از کاتالیست‌های مورد استفاده این فرایند، گرمازا بودن شدید فرایند ذکر کرد. در صورتی که انتقال حرارت از راکتور به خوبی صورت نگیرد، کاتالیست‌های فرایند آسیب دیده و طول عمر آن کاهش می‌یابد. ترمودینامیک از مفاهیم اساسی در مسایل 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 نمود. محاسبات ترمودینامیکی،

^۱ Bifunctional^۲ Syngas To DME^۳ Coal gasification

معیاری از کارایی واکنش مورد نظر در صنعت است. به عنوان 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 نمود. در پژوهش‌های گذشته، بررسی ترمودینامیکی بسیاری از واکنش‌ها از قبیل فرایند تولید بنزین از طریق واکنش شکست حرارتی هیدروکربن‌های سنگین [۱۶]، شکست حرارتی اتان به منظور تولید اولفین‌های سبک [۱۷] برای تخمین توزیع محصولات تعادلی به صورت تابعی از شرایط فرایند، توسط نویسندگان این مقاله مورد مطالعه قرار گرفته است. در حوزه واکنش تولید دی‌متیل اتر از گاز سنتز نیز مطالعاتی صورت گرفته است. به عنوان مثال چن^۱ و همکارانش فرایند تک‌مرحله‌ای تولید دی‌متیل اتر (DME) از گاز سنتز را به روش روش ثابت تعادل مورد بررسی قرار دادند. بر اساس این تحلیل‌ها، شرایط بهینه عملیاتی °C ۲۶۰ و ۵۰ بار تعیین شد [۱۸]. علاوه بر این، در یک تحقیق دیگر آنها دو روش تولید دی‌متیل اتر (DME) از گاز سنتز با محوریت استفاده از دی‌اکسید کربن مقایسه شد و اثر دما، نسبت H₂/CO و نسبت CO₂/CO بر تبدیل CO و CO₂، بازده و گزینش‌پذیری DME بررسی شد. آنها برای این منظور، از روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس و نرم‌افزار HSC Chemistry 7.0 استفاده کردند [۱۹]. با وجود مطالعات ارزشمند پیشین، تاکنون تحلیل ترمودینامیکی یکپارچه‌ای که به‌طور همزمان اثر بخار آب، CO₂ و گاز بی‌اثر را بر انتخاب‌پذیری DME در محدوده وسیع دما و فشار بررسی کرده باشد، ارائه نشده است. همچنین، مقایسه کمی دو مسیر مستقیم و غیرمستقیم در شرایط عملیاتی یکسان و با در نظر گرفتن پیامدهای کیفی محصول نهایی (از نظر احتراق) به عنوان یک سوخت سبز، تاکنون انجام نشده بود. این مقاله برای پر کردن این خلأها طراحی شده است. لذا در این مقاله، تأثیر شرایط عملیاتی بر روی میزان پیشرفت تعادلی واکنش‌ها، انتخاب‌پذیری و نیز بازده تولید دی‌متیل اتر به کمک روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس مورد ارزیابی قرار گرفته و از نتایج آن برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه‌ی راکتور استفاده می‌شود.

روش آنالیز

تعادل ترمودینامیکی در یک سیستم بسته زمانی حاصل می‌شود که انرژی آزاد گیبس آن سیستم 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. یک روش ساده و مناسب برای حل این‌گونه مسائل، استفاده از روش حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس است. اصول کلی این روش در حالتی که شرایط عملیاتی سیستم از قبیل دما، فشار و ترکیب خوراک مشخص باشد، به صورت زیر است:

معادلات بقای جرم برای تمامی اتم‌های عناصر حاضر در سیستم نوشته می‌شود. صورت کلی این معادلات به صورت زیر خواهد بود.

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (5)$$

در این رابطه زیر نویس k به عنوان شاخص یک اتم معین و A_k نشان دهنده تعداد کل اتم‌های k در میان عناصر موجود در خوراک است. a_{ik} نیز نشان دهنده تعداد اتم‌های k در عنصر i ام است. تمامی معادلات بقای جرم در ضریب لاگرانژ (λ) ضرب می‌شود.

^۱ Chen

$$\lambda \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (6)$$

با جمع نمودن رابطه فوق بر مبنای k خواهیم داشت:

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (7)$$

تابع F از جمع نمودن رابطه (۷) با انرژی گیبس کل سیستم تشکیل می‌شود.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (8)$$

با مشتق گرفتن از رابطه (۸) میزان حداقل F و G بدست می‌آید.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,w) \quad (9)$$

اولین جمله در طرف راست رابطه فوق نشان دهنده پتانسیل شیمیایی است. بنابراین

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (k=1,2,3,\dots,n) \quad (10)$$

و از آنجایی که

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0} \quad (11)$$

و

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^0 + RT \ln \frac{y_i \varphi_i P}{p^0} \quad (12)$$

با جایگذاری رابطه (۱۲) در رابطه (۱۰) خواهیم داشت:

$$\Delta G_{f_i}^0 + RT \ln \frac{y_i \varphi_i P}{p^0} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (13)$$

در روابط فوق $\Delta G_{f_i}^0$ انرژی گیبس تشکیل جزء i ، R ثابت گاز، T دمای فرایند، P فشار فرایند، y_i کسر مولی جزء i در فاز گاز و φ_i ضریب فوگاسیته جزء i است.

به ازای هر گونه‌ی شیمیایی موجود در سیستم، یک رابطه‌ی تعادلی نظیر رابطه (۹) وجود دارد. علاوه بر این به ازای هر عنصر حاضر درون سیستم، یک رابطه‌ی بقای جرم نیز وجود خواهد داشت که با حل همزمان این معادلات، مشخصات تعادلی سیستم تعیین می‌شود.

روش آنالیز در چهار مرحله انتخاب واکنشگرها و تعیین نسبت بین آن‌ها، انتخاب محصولات، انتخاب دما و فشار و نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن در خوراک و در نهایت انجام محاسبات حداقل سازی انرژی آزاد گیبس قابل تقسیم‌بندی است.

نرم‌افزار بکار رفته در آنالیز

محاسبات حداقل سازی انرژی آزاد گیبس توسط نرم‌افزار Aspen-plus صورت گرفت و در روابط ترمودینامیکی معادله‌ی حالت Peng-Robinson بکار برده شد. به منظور محاسبه میزان تبدیل CO و هیدروژن از روابط زیر استفاده شد.

$$x_{CO} = \frac{(n_{CO})_0 - n_{CO}}{(n_{CO})_0} \times 100 \quad (۱۴)$$

در رابطه فوق $(n_{CO})_0$ دبی CO ورودی به راکتور و n_{CO} دبی CO خروجی از راکتور است.

$$x_{H_2} = \frac{(n_{H_2})_0 - n_{H_2}}{(n_{H_2})_0} \times 100 \quad (۱۵)$$

میزان گزینش‌پذیری DME توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$S_{DME} = \frac{2n_{DME}}{2n_{DME} + n_m + (n_{CO})_F + (n_{CO_2})_F} \times 100 \quad (۱۶)$$

در این رابطه n_{DME} و n_m به ترتیب دبی مولی DME و متانول تولید شده در راکتور است. در نهایت $(n_{CO})_F$ و $(n_{CO_2})_F$ تغییر میزان دبی مولی CO و CO₂ در حین واکنش است که از روابط زیر محاسبه می‌شود.

$$(n_{CO})_F = n_{CO} - (n_{CO})_0 \quad (۱۷)$$

$$(n_{CO_2})_F = n_{CO_2} - (n_{CO_2})_0 \quad (۱۸)$$

میزان بازده تولید DME نیز از طریق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود.

$$Y_{DME} = \frac{2n_{DME}}{(n_{CO} + n_{CO_2})_0} \times 100 \quad (۱۹)$$

که در آن $(n_{CO} + n_{CO_2})_0$ مجموع دبی مولی CO و CO₂ در خوراک است.

لازم به ذکر است که در پژوهش حاضر، محاسبات تعادل ترمودینامیکی با فرض بروز واکنش‌ها صرفاً در فاز گاز (فاز واحد) و عدم تشکیل هر گونه فاز مایع جداگانه انجام شده است. با وجود اینکه واکنش آبیگری از متانول (واکنش ۲) و واکنش شیفت آب-گاز (واکنش ۴) منجر به تولید بخار آب در محصولات می‌شوند، در شرایط عملیاتی با دماهای پایین (معمولاً کمتر از ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سلسیوس، وابسته به فشار سیستم) امکان رسیدن به فشار بخار اشباع آب و در نتیجه تشکیل فاز مایع آب (میعانات) وجود دارد. از آنجایی که نرم‌افزار Aspen Plus در این مطالعه پیکربندی شده بود تا صرفاً محاسبات تعادل تک فاز گاز را انجام دهد، لذا پدیده میعان در مدل لحاظ نشده است. این فرض ساده‌سازی، برای محدوده دمایی بالا (بیش از ۲۰۰°C) که در این پژوهش عمدتاً مورد بررسی قرار گرفته است (دمای عملیاتی ۲۵۰°C تا ۵۰۰°C)، خطای قابل توجهی به همراه ندارد.

شرایط عملیاتی آنالیز

به منظور بررسی جامع تأثیر شرایط عملیاتی بر روی فرایند STD، محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه و محدوده تغییرات فشار از ۱ تا ۵۰ بار در نظر گرفته می‌شود. تأثیر نوع خوراک با تغییر نسبت H₂/CO از ۰/۵ تا ۴ مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر این رفتار ترمودینامیکی فرایند STD در اثر افزودن ترکیبات بی اثر CO₂ و نیز بخار آب به سیستم تجزیه و تحلیل می‌شود.

نتایج و بحث

در ابتدا، تأثیر عوامل دما و فشار بر روی فرایند مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه نتایج حاصل از تغییر شرایط خوراک تفسیر می‌شود. در نهایت به منظور درک بهتر تأثیر ادغام دو فرایند تولید متانول و آبیگری از آن در فرایند STD، دو روش مستقیم و غیرمستقیم تولید دی متیل اتر از دیدگاه ترمودینامیکی مورد مقایسه قرار می‌گیرند.

تأثیر دما و فشار بر تعادل واکنش

همانطوری که شکل ۱ و شکل ۲ در نشان داده شده است، با افزایش فشار در دمای ثابت، میزان تبدیل H_2 و CO افزایش می‌یابد. در فشار ۴۰ بار و دمای $250^\circ C$ ، تبدیل CO حدود ۹۵ درصد و تبدیل H_2 حدود ۹۲ درصد به دست آمد، در حالی که در فشار ۱۰ بار این مقادیر به ترتیب حدود ۶۰ و ۵۸ درصد بودند. از آنجایی که در واکنش سنتز متانول تعداد مول‌های طرف راست واکنش کمتر از طرف چپ است، لذا با افزایش فشار، میزان تبدیل گاز سنتز و نیز انتخاب‌پذیری متانول افزایش یافته و بر اساس اصل لوشاتلیه با بالا رفتن غلظت متانول، انتخاب‌پذیری DME نیز افزایش می‌یابد. از سوی دیگر هر سه واکنش (۱) تا (۳) که در تولید دی متیل اتر شرکت دارند، گرمازا هستند. بنابراین با افزایش دما تعادل به سمت چپ جابجا شده و تبدیل تعادلی مونوکسید کربن و هیدروژن کاهش می‌یابد.

بیان اینکه در فشار ۱۰ بار و دمای $250^\circ C$ ، تبدیل CO حدود ۶۰٪ است که با داده‌های تحقیقات پیشین کامل دارد [۲۰]. همچنین تطابق روند کاهش انتخاب‌پذیری DME با افزایش دما، با گزارش‌های پیشین و ارتباط آن با کاهش ثابت تعادل واکنش‌های گرمازا به صورت کمی اثبات شده است [۱۸].

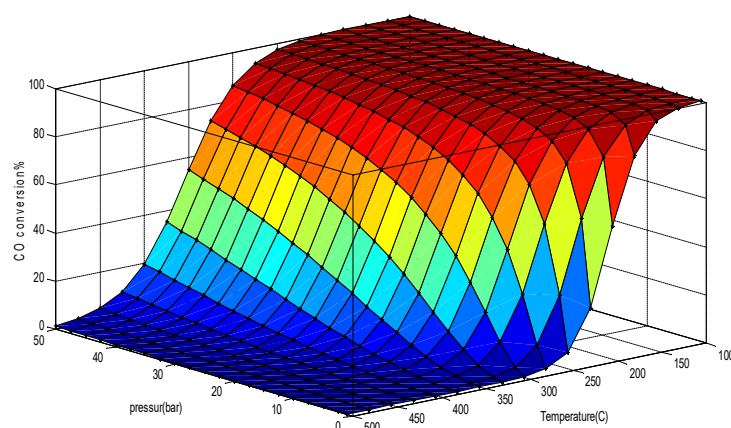


Figure 1- Effect of temperature and pressure on the equilibrium conversion of CO at $H_2/CO = 2$.

شکل ۱- تأثیر دما و فشار بر روی میزان تبدیل تعادلی CO در $H_2/CO = 2$.

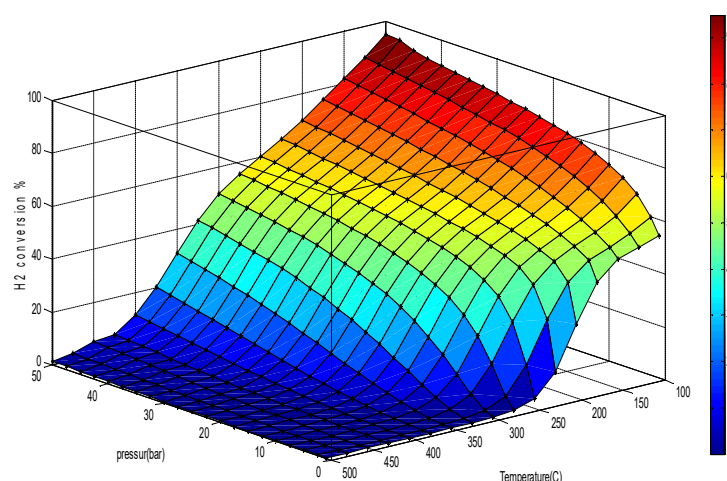


Figure 2- Effect of temperature and pressure on the equilibrium conversion of hydrogen at $H_2/CO = 2$.

شکل ۲- تأثیر دما و فشار بر روی میزان تبدیل تعادلی هیدروژن در $H_2/CO = 2$.

تغییر انتخاب‌پذیری محصولات فرایند STD با دما و فشار در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود با افزایش دما انتخاب‌پذیری دی‌متیل اتر کاهش یافته و در عین حال انتخاب‌پذیری CO_2 افزایش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش فشار، انتخاب‌پذیری CO_2 روندی نزولی خواهد داشت. در دمای 250°C و فشار ۴۰ بار، انتخاب‌پذیری DME حدود ۹۲ درصد و انتخاب‌پذیری CO_2 حدود ۱۵ درصد است، در حالی که در دمای 500°C ، انتخاب‌پذیری DME به کمتر از ۷۰ درصد و انتخاب‌پذیری CO_2 به بیش از ۳۰ درصد افزایش می‌یابد. از آنجایی که در فرایند STD، CO_2 به‌عنوان محصول جانبی موجب کاهش انتخاب‌پذیری DME می‌شود، لذا در مجموع افزایش فشار در دماهای پایین تأثیر مثبتی بر روی فرایند STD خواهد داشت.

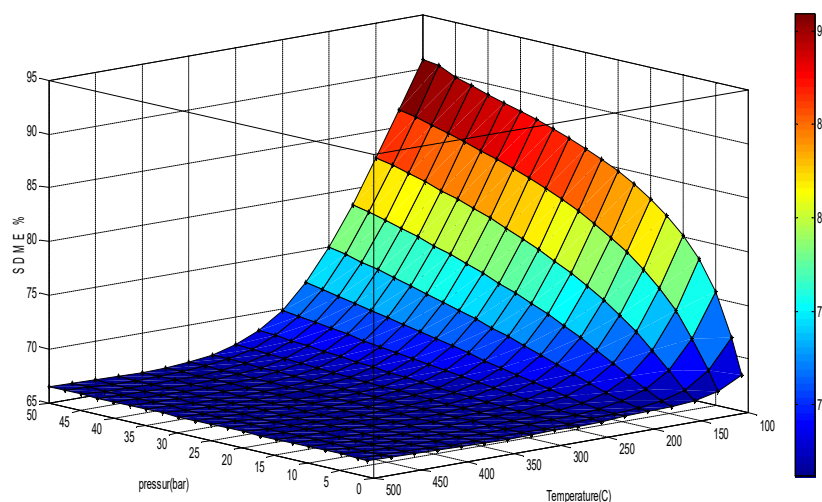


Figure 3- Effect of temperature and pressure on the equilibrium selectivity of DME at $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

شکل ۳- تأثیر دما و فشار بر روی انتخاب‌پذیری تعادلی DME در $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

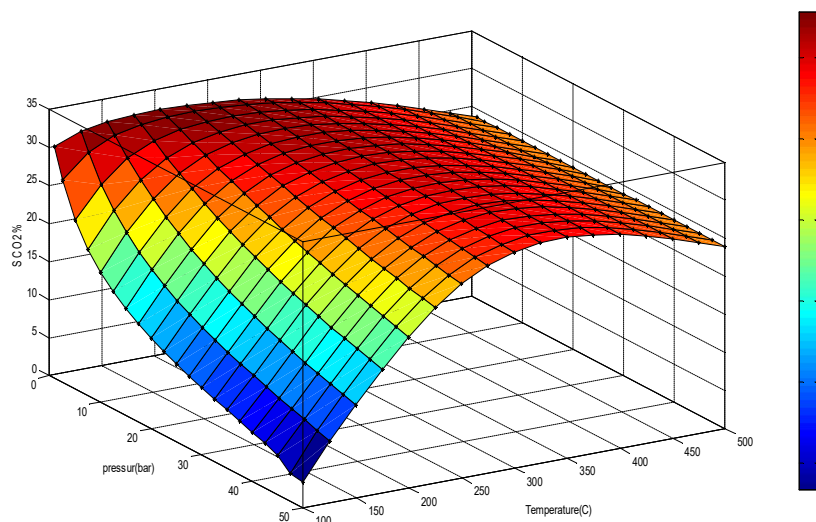


Figure 4- Effect of temperature and pressure on CO_2 equilibrium selectivity at $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

شکل ۴- تأثیر دما و فشار بر روی میزان انتخاب‌پذیری تعادلی CO_2 در $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

کاتالیست‌های فرایند تبدیل مستقیم گاز سنتز به دی‌متیل اتر در دماهای بالا کلوخه^۱ می‌شوند. از سوی دیگر هر چند محاسبات ترمودینامیکی نشان دهنده میزان بالای تبدیل خوراک و نیز انتخاب‌پذیری DME در دماهای پایین است، لکن نتایج مطالعات نشان می‌دهد که در این محدوده دماهی، از دیدگاه سینتیکی امکان انجام فرایند STD بعید به نظر می‌رسد [۲۱].

تأثیر نسبت H_2/CO خوراک

یکی از مهمترین عوامل تاثیرگذار در فرایند STD، نسبت H_2 به CO در خوراک ورودی است که تاثیر آن برای محدوده دماهی $500-1000^\circ C$ و در فشار ۴۰ بار مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طوری‌که در شکل ۵ و شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش محتوای هیدروژن در خوراک، میزان تبدیل CO افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت H_2/CO از ۱ به ۴، تبدیل CO از ۷۰ به حدود ۹۸ درصد افزایش یافت. افزایش محتوای هیدروژن در خوراک باعث جابجا شدن واکنش WGS در جهت مصرف هیدروژن و تولید H_2O و CO می‌شود. در نتیجه، انتخاب‌پذیری CO_2 کاهش می‌یابد (شکل ۷). همچنین، همان‌طوری‌که در شکل ۸ نشان داده شده است انتخاب‌پذیری DME با افزایش نسبت H_2/CO افزایش می‌یابد و با افزایش نسبت H_2/CO از ۱ به ۴، انتخاب‌پذیری DME از ۸۵ به حدود ۹۵ درصد رسید.

بر اساس نتایج گزارش‌های پیشین، حداکثر بازده DME در نسبت H_2/CO برابر با ۲ است [۱۹]. از سوی دیگر، پژوهشگران نشان دادند که با افزایش نسبت H_2/CO از ۱ به ۴، تبدیل CO از ۷۰٪ به ۹۸٪ افزایش می‌یابد [۲۰]. این یافته‌ها تأکید می‌کنند که نسبت H_2/CO بالاتر از ۲ منجر به افزایش مصرف هیدروژن اضافی بدون افزایش متناسب بازده DME می‌شود.

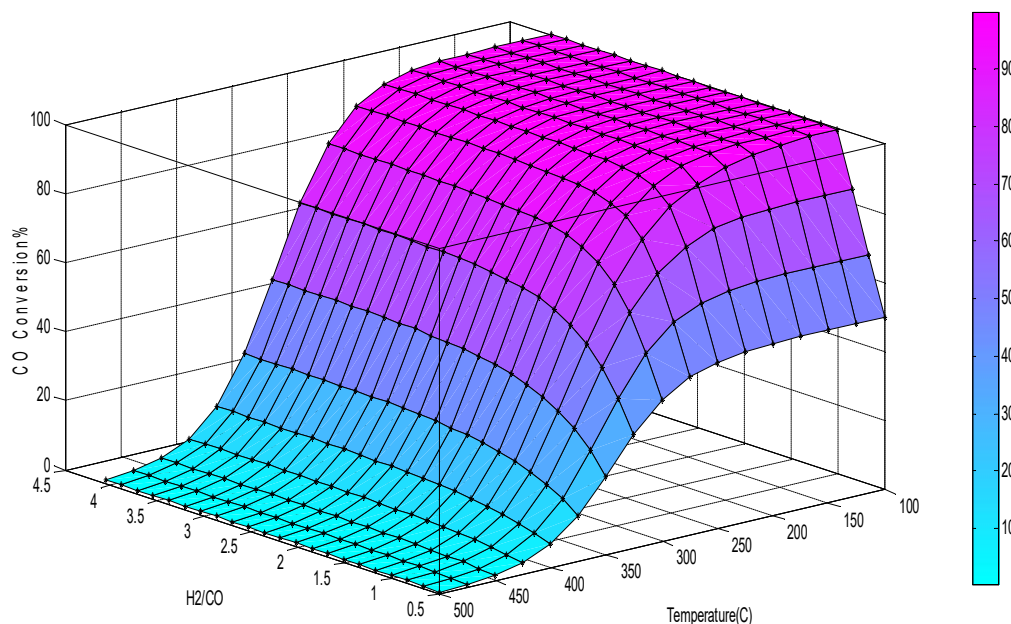


Figure 5- Influence of H_2/CO molar ratio on CO conversion at 40 bar.

شکل ۵- تأثیر نسبت مولی H_2/CO بر روی میزان تبدیل CO در فشار ۴۰ بار.

^۱ Sinter

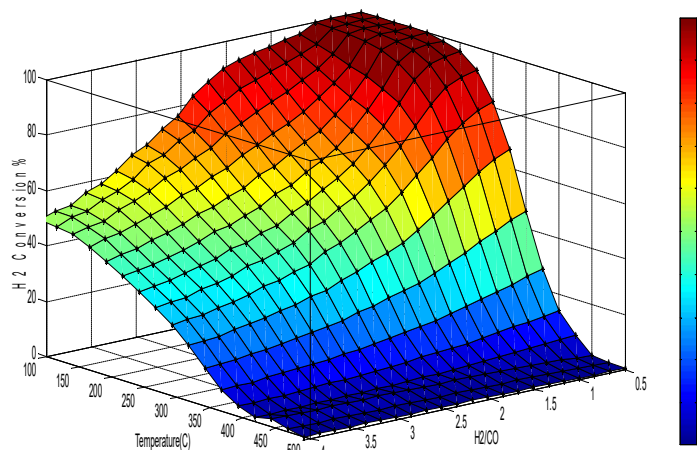


Figure 6- Influence of H_2/CO molar ratio on H_2 conversion at 40 bar

شکل ۶- تأثیر نسبت مولی H_2/CO بر روی میزان تبدیل هیدروژن در فشار ۴۰ بار

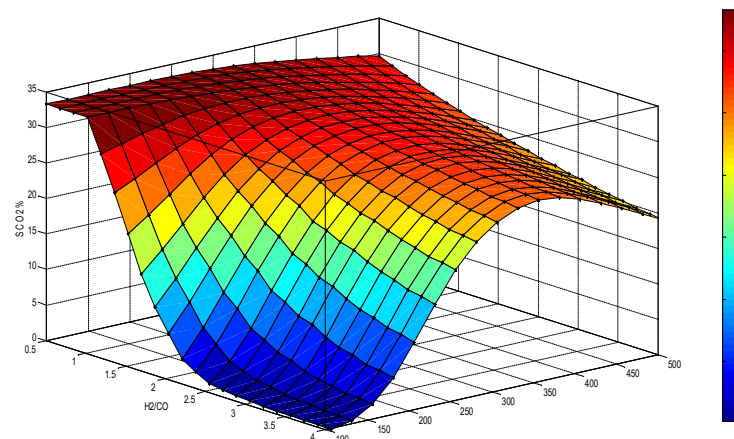


Figure 7- Influence of H_2/CO molar ratio on CO_2 selectivity at 40 bar.

شکل ۷- تأثیر نسبت مولی H_2/CO بر روی انتخاب پذیری دی‌اکسید کربن در فشار ۴۰ بار

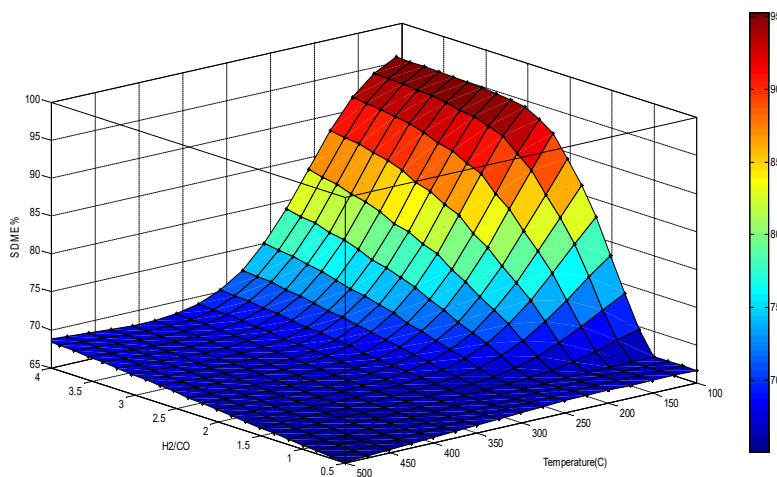


Figure 8- Influence of H_2/CO molar ratio on DME selectivity at 40 bar.

شکل ۸- تأثیر نسبت مولی H_2/CO بر روی انتخاب پذیری DME در فشار ۴۰ بار

به دلیل وابستگی درجه دوم سرعت سنتز متانول به غلظت هیدروژن، با افزایش نسبت H_2/CO ، میزان تولید متانول افزایش می‌یابد. با افزایش میزان متانول تولیدی، تولید دی متیل اتر نیز افزایش خواهد یافت. لکن، میزان افزایش تولید متانول بیشتر بوده و در نتیجه نسبت متانول تولید شده به دی متیل اتر افزایش یافته و یا از مقدار SODME کاسته می‌شود (شکل ۹).

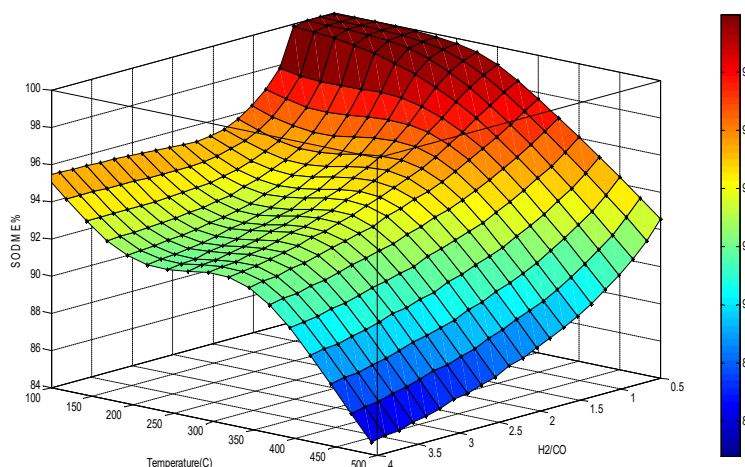


Figure 9- Influence of H_2/CO molar ratio on SODME at 40 bar.

شکل ۹- تأثیر نسبت مولی H_2/CO بر روی SODME در فشار ۴۰ بار

تأثیر اضافه کردن ماده ی بی اثر بر واکنش تعادلی

جهت کنترل بهتر دما و گرمای واکنش می‌توان از گاز بی اثر در خوراک استفاده کرد. در اینجا از گاز نیتروژن به عنوان گاز بی اثر در نسبت‌های مولی مختلف استفاده شده است. همانطوری که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، با افزایش غلظت گاز بی اثر از میزان تبدیل CO، هیدروژن و نیز انتخاب‌پذیری DME به میزان ناچیزی کاسته می‌شود. با افزودن ۱۰ درصد نیتروژن به خوراک ورودی، میزان تبدیل H_2 و CO کمتر از ۳ درصد کاهش یافت. کاهش میزان تبدیل CO را می‌توان به کاهش فشار جزئی واکنش‌دهنده‌ها ناشی از تزریق گاز بی اثر نسبت داد.

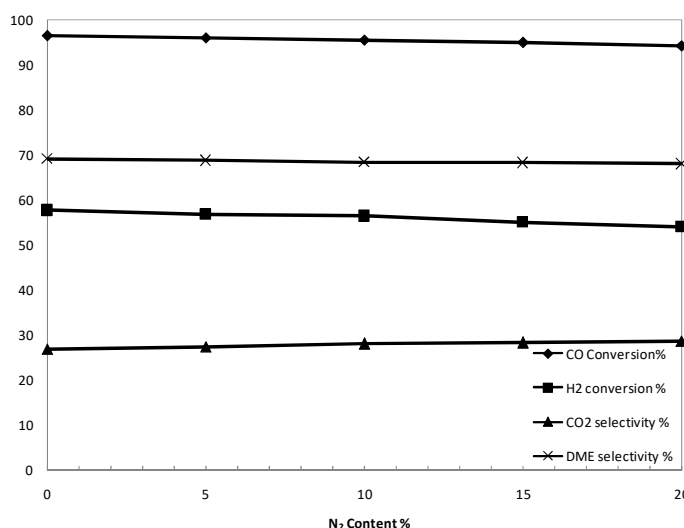


Figure 10- Influence of inert gas co-feed on the equilibrium behavior at 40 bar and 250 °C

شکل ۱۰- تأثیر افزودن گاز بی اثر بر روی واکنش تعادلی در شرایط عملیاتی فشار ۴۰ بار و دمای ۲۵۰°C

تأثیر افزودن بخار آب و CO₂ بر واکنش تعادلی

همانطوری که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، با افزایش کسر بخار آب موجود در خوراک، میزان تبدیل هیدروژن و نیز انتخاب پذیری DME کاهش می‌یابد و در مقابل میزان انتخاب‌پذیری CO₂ افزایش چشمگیری خواهد داشت. افزودن ۲۰ درصد بخار آب، انتخاب‌پذیری DME را حدود ۱۲ درصد کاهش داد ولی تولید H₂ را تا ۲۰ درصد افزایش داد. در واقع با افزایش غلظت بخار آب در سیستم، واکنش شیف آب-بخار به سمت راست پیشرفت کرده و منجر به افزایش تولید هیدروژن و CO₂ خواهد شد.

هیدروژن تولیدشده در این فرآیند، جدا از خروجی اصلی (محصولات حاوی DME)، یک حامل انرژی پاک و ارزشمند محسوب می‌شود. از دیدگاه احتراق، حضور هیدروژن در محصولات، مزایای قابل توجهی به همراه دارد؛ از جمله افزایش چشمگیر سرعت شعله (حدود ۲/۹ متر بر ثانیه برای هیدروژن در مقابل حدود ۰/۴ متر بر ثانیه برای متان و DME) و گسترش محدوده اشتعال‌پذیری (۴ تا ۷۵ درصد حجمی در هوا) که می‌تواند به عنوان یک افزودنی استراتژیک برای بهبود احتراق سوخت‌های با سرعت شعله پایین نظیر DME و متان عمل کرده و مشکلات ناشی از احتراق ناقص را مرتفع سازد. با این حال، استفاده از هیدروژن با چالش‌های عملی مهمی نیز همراه است. احتراق هیدروژن به دلیل دمای بالای شعله، به طور قابل توجهی باعث افزایش تولید آلاینده NO_x می‌شود، به‌طوری که در نسبت‌های هیدروژن بیش از ۳۰ درصد، انتشار NO_x می‌تواند تا ۵ برابر افزایش یابد که نیازمند راهکارهای کنترلی مانند EGR است. همچنین، انرژی پایین اشتعال هیدروژن (~۰/۰۲ میلی ژول) و نرخ پخش بالای آن (ضریب نفوذ ~۱۰ m²/s × ۸) خطر بازگشت شعله و اشتعال ناخواسته را در مشعل‌ها و موتورهای احتراق داخلی افزایش می‌دهد. از منظر سینتیک شیمیایی نیز، مطالعات نشان داده‌اند که افزایش هیدروژن در مخلوط با DME خالص می‌تواند به‌طور غیرخطی باعث تأخیر در زمان اشتعال DME شود که این موضوع پیچیدگی‌های بیشتری را در طراحی سیستم‌های احتراقی ایجاد می‌کند [۲۲-۲۴].

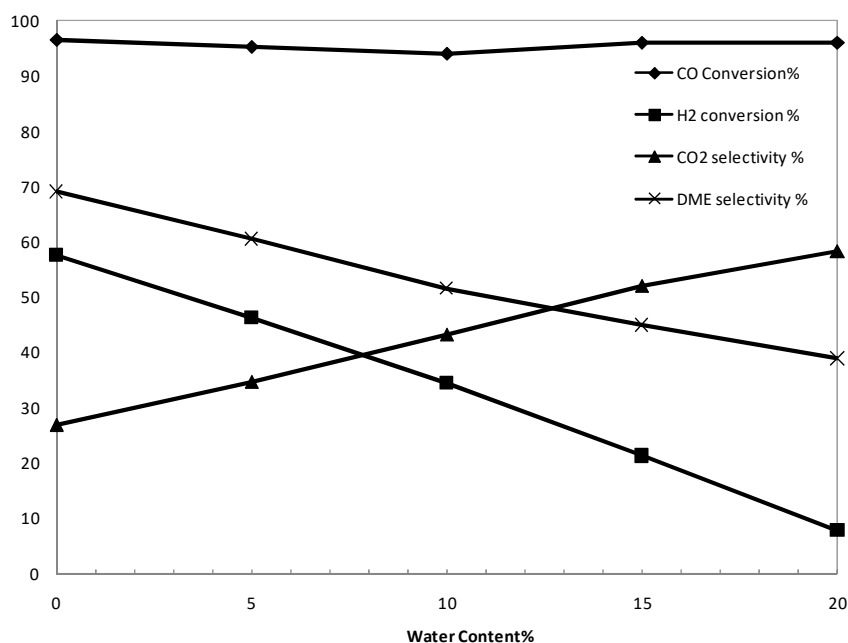


Figure 11- Impact of steam co-feed on equilibrium composition at 40 bar and 250 °C

شکل ۱۱- تأثیر افزودن بخار آب بر روی واکنش تعادلی در شرایط عملیاتی فشار ۴۰ بار و دمای ۲۵۰°C

در صورت افزودن CO_2 ، واکنش عکس WGS، واکنش غالب خواهد شد. با بررسی نتایج حاصل از شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که برخلاف شکل ۱۱، با افزودن CO_2 میزان تبدیل هیدروژن تغییر چندانی نمی‌یابد. لکن به دلیل تزریق یکی از محصولات جانبی به سیستم، از میزان انتخاب‌پذیری DME کاسته خواهد شد.

نکته قابل توجه در دو شکل اخیر، عدم تغییر میزان انتخاب‌پذیری CO در اثر افزودن بخار آب و CO_2 است. در صورت افزودن بخار آب به خوراک، پیشرفت واکنش (۱) محدود می‌شود، لکن، بخشی از CO در مسیر واکنش WGS مصرف می‌شود. در صورت افزودن CO_2 علی‌رغم تقویت واکنش عکس WGS و کاهش میزان مصرف CO از طریق مسیر واکنش (۳)، به دلیل افزایش میزان هیدروژن موجود در سیستم، میزان واکنش (۴) بیشتر پیشرفت نموده و بدین وسیله کاهش میزان تبدیل CO در واکنش WGS جبران می‌شود.

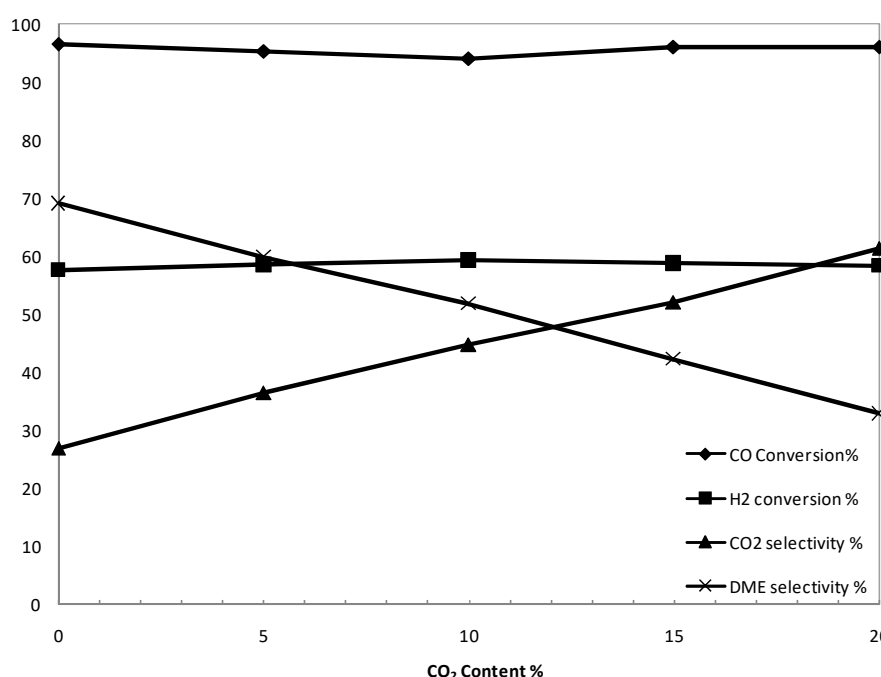


Figure 12- Influence of CO_2 co-feed on reaction equilibrium at 40 bar and 250 °C

شکل ۱۲- تأثیر افزودن CO_2 بر روی واکنش تعادلی در شرایط عملیاتی فشار ۴۰ بار و دمای ۲۵۰°C

مقایسه میزان تبدیل در روش مستقیم و غیرمستقیم

در شکل ۱۳ میزان تبدیل گاز سنتز در روش مستقیم و غیرمستقیم مقایسه شده است. در شرایط ۴۰ بار و ۲۵۰°C، در روش مستقیم (STD) تبدیل CO بیش از ۹۵ درصد و در روش غیرمستقیم کمتر از ۵۰ درصد است. این اختلاف دوبرابری نشان‌دهنده برتری ترمودینامیکی روش مستقیم است همانطوری که در این شکل مشاهده می‌شود در فرایند STD به دلیل انجام همزمان واکنش تولید متانول و آگیری از آن و در نتیجه حذف محدودیت تعادلی تولید متانول، میزان تبدیل گاز سنتز به صورت محسوسی افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که به دلیل وجود حضور H_2 و CO در نسبت استوکیومتری، میزان تبدیل این مواد در روش غیر مستقیم تقریباً برابر بوده و نمودار میزان تبدیل آنها بر روی هم قرار می‌گیرد. یافته جدید نشان می‌دهد که تبدیل CO در روش مستقیم (STD) به بیش از ۹۵٪ می‌رسد که ۱/۹ برابر روش غیرمستقیم (کمتر از ۵۰٪) است. این نتیجه با گزارش‌های پیشین مبنی بر برتری روش مستقیم (با تبدیل بیش از ۹۸٪) و حداکثر بازده DME برابر ۰/۵۲ مول بر مول CO در

نسبت $\text{CO}_2/\text{CO}=2$ در فشار ۵۰ بار، هماهنگ است. همچنین، با استناد به اصل لوشاتلیه و حذف in-situ محصول میانی (متانول)، این برتری تعادلی را تأیید شده است [۱۹، ۲۰].

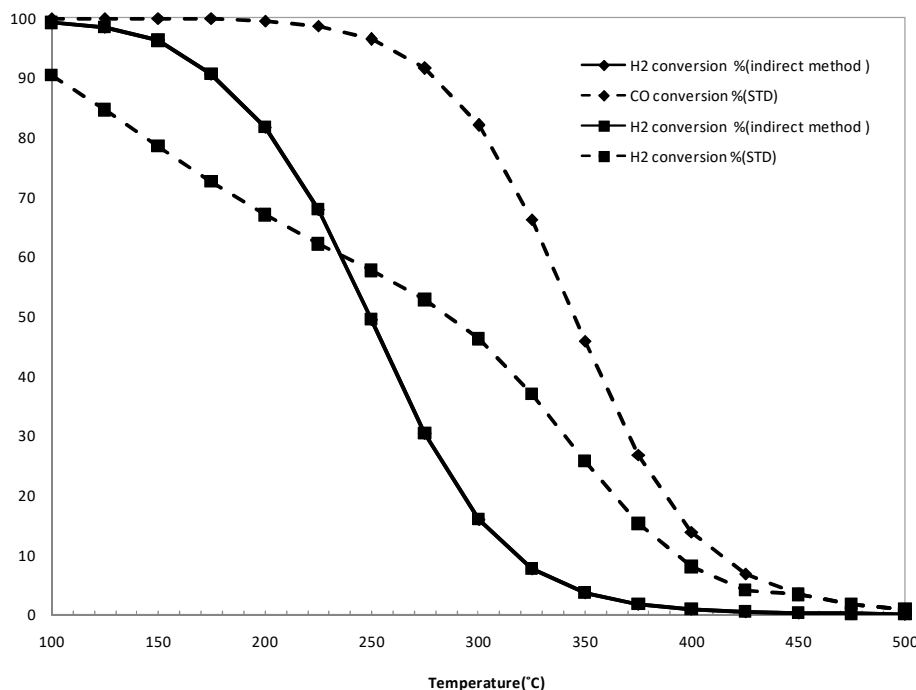


Figure 13- Comparison of conversion efficiencies between direct and indirect DME synthesis routes under operating conditions of 40 bar, 250 °C, and $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

شکل ۱۳- مقایسه میزان تبدیل در روش مستقیم و غیر مستقیم در شرایط عملیاتی فشار ۴۰ بار، دما 250°C و $\text{H}_2/\text{CO}=2$

اگرچه نتایج ترمودینامیکی نشان می‌دهند که در شرایط بهینه (فشار ۴۰-۵۰ بار، دمای 250°C درجه سلسیوس، نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=2$) می‌توان به تبدیل CO بالای ۹۰٪ و انتخاب‌پذیری DME بیش از ۹۰٪ دست یافت، اما در عمل، سینتیک واکنش و محدودیت‌های کاتالیستی مانع از دستیابی به این مقادیر تعادلی در شرایط واقعی عملیاتی می‌شوند. مطالعات نشان داده است که واکنش آگیری متانول بر روی سایت‌های اسیدی زئولیت بسیار سریع و در شرایط نزدیک به تعادل ترمودینامیکی انجام می‌شود، در حالی که سنتز متانول بر روی سایت‌های فلزی مس دارای سینتیک کندتر و شدیداً محدود به تعادل ترمودینامیکی است. این جفت‌شدن سینتیکی و ترمودینامیکی، پدیده هم‌افزایی شیمیایی^۱ را ایجاد می‌کند که طی آن با حذف در محل متانول تولیدشده از طریق واکنش سریع آگیری، محدودیت تعادلی سنتز متانول تا حدودی برطرف شده و در نتیجه تبدیل کلی گاز سنتز افزایش می‌یابد. با این حال، در یک مطالعه تجربی نشان داده شده است که ترکیب واکنش سنتز متانول و آگیری از متانول در یک راکتور می‌تواند اثر منفی بر سینتیک تولید متانول داشته باشد. علت این پدیده، آب تولیدشده در واکنش آگیری متانول است که سهم عمده‌ای در کاهش نرخ تولید متانول دارد (در حالی که خود DME بر روی کاتالیست متانول‌ساز عملاً بی‌اثر است). به عبارت دیگر، علی‌رغم مزیت ترمودینامیکی مسیر مستقیم، حضور آب اضافی ناشی از واکنش آگیری متانول به عنوان یک بازدارنده سینتیکی عمل کرده و مانع از دستیابی به تبدیل پیش‌بینی‌شده توسط ترمودینامیک می‌شود [۲۵].

^۱ Chemical synergy

کاتالیست‌های دو عاملی مورد استفاده در فرایند STD در طول زمان عملیاتی دچار غیرفعال شدن تدریجی می‌شوند. کلوخه شدن ذرات مس در کاتالیست $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ در دماهای بالا (معمولاً بالای ۳۰۰ درجه سلسیوس) مستعد کلوخه شدن هستند و این پدیده با افزایش رطوبت در محیط تشدید می‌شود. این امر منجر به کاهش سطح فعال فلزی و افت عملکرد کاتالیست می‌شود. بر همین اساس، استفاده از دماهای پایین‌تر (۲۷۰-۲۵۰ درجه سلسیوس) برای جلوگیری از کلوخه شدن مس توصیه شده است. همچنین، کک به عنوان یک محصول جانبی بر روی هر دو سایت فلزی و اسیدی کاتالیست رسوب کرده و با مسدود کردن سایت‌های فعال، باعث کاهش تدریجی فعالیت می‌شود. مدل‌های سینتیکی پیشرفته، رسوب کک را تابعی از غلظت متانول و DME در نظر گرفته و کاهش آن را با حضور CO_2 و H_2O در خوراک پیش‌بینی می‌کنند. جالب آنکه حضور آب در محیط واکنش می‌تواند به طور مؤثر رسوب کک را کاهش دهد، اما از سوی دیگر، با جذب سطحی بر روی سایت‌های اسیدی زئولیت، فعالیت آگیری کاتالیست را کاهش می‌دهد. مطالعات نشان داده است که $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به عنوان یکی از اجزای متداول کاتالیست آگیری، پایداری هیدروترمال مناسبی ندارد و در حضور بخار آب، ساختار آن تخریب می‌شود. در مقابل، زئولیت NaHZSM-5 عملکرد بسیار بهتری دارد و برای چرخه‌های واکنش-باززایی پیوسته مناسب است [۲۶].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تعادل ترمودینامیکی تولید DME به کمک روش حداقل سازی انرژی آزاد گیبس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش فشار تا ۴۰-۵۰ بار باعث شد که تبدیل CO از حدود ۶۰ درصد (در فشار پایین) به بیش از ۹۰ درصد برسد. همچنین، در شرایط بهینه 250°C و ۴۰ بار، انتخاب‌پذیری DME به حدود ۹۲ درصد و بازده آن به حدود ۵۰ درصد بر پایه خوراک CO و CO_2 رسید. افزایش دما از 250°C به 500°C سبب افت انتخاب‌پذیری DME به کمتر از ۷۰ درصد شد، در حالی که انتخاب‌پذیری CO_2 به بیش از ۳۰ درصد افزایش یافت. افزودن بخار آب به خوراک، تولید هیدروژن را تا ۲۰ درصد افزایش داد ولی انتخاب‌پذیری DME را حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد کاهش داد. افزودن گاز بی‌اثر (N_2) تنها اثر اندکی بر کاهش تبدیل CO و هیدروژن داشت. مقایسه دو روش نشان داد که در مسیر مستقیم (STD)، تبدیل CO به بیش از ۹۵ درصد می‌رسد، در حالی که در روش غیرمستقیم این مقدار کمتر از ۵۰ درصد باقی می‌ماند. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که بهترین شرایط برای دستیابی به بازده بالا و انتخاب‌پذیری مناسب DME، فشارهای بالا (۴۰-۵۰ بار) و دماهای متوسط (حدود 250°C) است. با این حال، کیفیت DME تولیدی به عنوان سوخت سبز، به شدت به شرایط عملیاتی فرایند وابسته است. در دمای 500°C ، محصول نهایی حاوی بیش از ۳۰ درصد CO_2 است که به مراتب فراتر از حداکثر مجاز تعیین‌شده در استانداردهای بین‌المللی سوخت DME (معمولاً کمتر از ۸ تا ۱۵ درصد حجمی) است. از دیدگاه احتراق، حضور چنین غلظت بالایی از CO_2 ، افزون بر کاهش مستقیم ارزش حرارتی حجمی سوخت (به نسبت کسر مولی CO_2)، از طریق اثرات شیمیایی (واکنش $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$) و حرارتی (ظرفیت گرمایی بالا) باعث کاهش شدید سرعت شعله آرام، افزایش زمان تأخیر اشتعال و احتراق ناپایدار می‌شود. اگرچه CO_2 می‌تواند به دلیل کاهش دمای شعله، انتشار NO_x را کاهش دهد، این مزیت به هیچ وجه جبران‌کننده افت شدید کیفیت احتراقی و عدم انطباق با استانداردهای سوخت تجاری نیست. بنابراین، برای دستیابی به DME با قابلیت کاربرد عملی به عنوان سوخت سبز، اجتناب از دماهای بالا (به ویژه بیش از 450°C) و رعایت محدودیت غلظت CO_2 در خروجی فرایند (زیر آستانه استاندارد) ضروری است.

فهرست علائم

ردیف	علامت اختصاری	توضیحات	ردیف	علامت اختصاری	توضیحات
۱	$a_{k,j}$	تعداد اتم‌های K امین عنصر در هر مولکول در جزء i	۱۴	R	ثابت جهانی گازها
۲	$a_1, \dots, a_7$	ضرایب چند جمله‌ای NASA	۱۵	Y_{DME}	بازده تولید DME
۳	b_j	میزان عنصر j ام در سیستم	۱۶	S_i°	آنتروپی استاندارد جزء i
۴	C_p°	ظرفیت گرمایی ویژه	۱۷	T	دما
۵	X_{CO}	میزان تبدیل CO	۱۸	y_i	کسر مولی جزء i
۶	X_{H_2}	میزان تبدیل H_2	۱۹	G_i°	انرژی آزاد گیبس جزء i
۷	$(n_{CO})_0$	دبی CO ورودی به راکتور	۲۰	$\Delta G_{f,i}^\circ$	تابع انرژی گیبس تشکیل جزء i
۸	n_{CO}	دبی CO خروجی از راکتور	۲۱	H_i°	آنتالپی استاندارد جزء i
۹	n_{DME}	دبی مولی DME تولید شده	۲۲	N	تعداد اجزاء در سیستم واکنش
۱۰	n_m	دبی مولی متانول تولید شده			نمادهای یونایی
۱۱	$(n_{CO})_F$	تغییر میزان دبی مولی CO در حین واکنش	۲۳	$\hat{\varphi}_i$	ضریب فوگاسیته جزء i
۱۲	$(n_{CO_2})_F$	تغییر میزان دبی مولی CO_2 در حین واکنش	۲۴	λ_k	ضریب لاگرانژ
۱۳	P°	فشار استاندارد (۱۰۱/۳ KPa)	۲۵	μ_i	پتانسیل شیمیایی جزء i

منابع

- [1] M. A. Adnan and N. I. F. Mukti, "Dimethyl ether as a future energy vector: Economic feasibility and environmental sustainability," *Renewable Energy*, p. 124043, 2025.
- [2] V. Pirouzfard, A. Zarringhalam Moghaddam, and B. Mirza, "Physicochemical properties and combustion performance of gas oil–fuel additives," *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 134, no. 4, p. 041101, 2012.
- [3] N. K. Abiyazani, V. Pirouzfard, and C.-H. Su, "Enhancing engine power and torque and reducing exhaust emissions of blended fuels derived from gasoline–propanol–nanoparticles," *Energy*, vol. 241, p. 122924, 2022.
- [4] G. Thomas, B. Feng, A. Veeraragavan, M. Cleary, and N. Drinnan, "Emissions from DME combustion in diesel engines and their implications on meeting future emission norms: A review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 119, pp. 286-304, 2014.
- [5] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, and E. Kinoshita, "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review," *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1014-1030, 2008.

- [6] D. Junfa, S. Yongsheng, Y. Zhenzhong, and S. Zhiqiang, "Combustion and emissions characteristics of diesel engine operating on composite combustion mode of DME and diesel," in Proc. 1st Int. Conf. Mechanical Engineering and Material Science (MEMS), 2012, pp. 290-293.
- [7] E. Kraleva, U. Armbruster, M. L. Saladino, F. Giacalone, T. Mizugaki, and I. S. Pieta, "From CO₂ to DME: Catalytic advances, challenges, and alternatives to conventional gas-phase routes," Catal. Sci. Technol., 2025.
- [8] I. M. Sivebaek and J. Jakobsen, "The effect of gasses on the viscosity of dimethyl ether," Tribol. Int., vol. 41, no. 9-10, pp. 839-843, Oct. 2008.
- [9] D. A. Rodriguez-Pastor, V. Soltero, and R. Chacartegui, "Methanol to dimethyl ether (DME) assessment toward thermochemical energy storage," Chem. Eng. J., vol. 509, p. 161286, 2025.
- [10] P. Styring, G. R. Dowson, and I. O. Tozer, "Synthetic fuels based on dimethyl ether as a future non-fossil fuel for road transport from sustainable feedstocks," Front. Energy Res., vol. 9, p. 663331, 2021.
- [11] M. Hashemzahi, V. Pirouzfard, H. Nayeibzadeh, and A. Alihosseini, "Application of response surface methodology to optimize high active Cu-Zn-Al mixed metal oxide fabricated via microwave-assisted solution combustion method," Adv. Powder Technol., vol. 31, no. 4, pp. 1470-1479, 2020.
- [12] M. Hashemzahi, V. Pirouzfard, H. Nayeibzadeh, and C.-H. Su, "Modelling and optimization of main independent parameters for biodiesel production over a Cu_{0.4}Zn_{0.6}Al₂O₄ catalyst using an RSM method," J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 97, no. 1, pp. 111-119, 2022.
- [13] R. Khoshbin, M. Haghighi, and S. Oruji, "Nanostructural evolution by applying various fuels in combustion design of CuZnAl mixed-oxides over HZSM-5 used in one-step production of CH₃-O-CH₃," Mater. Chem. Phys., vol. 329, p. 130063, 2025.
- [14] W. H. Zhihua Gao, L. Yin, L. Hao, and K. Xie, "The structure properties of CuZnAl slurry catalysts prepared by a complete liquid-phase method and its catalytic performance for DME synthesis from syngas," Catal. Lett., vol. 127, no. 3-4, pp. 354-359, 2009.
- [15] M. E-Moghaddam, N. Dahmen, U. Santo, and J. Sauer, "Gasoline synthesis from biomass-derived syngas comparing different methanol and dimethyl ether pathways by process simulation, based on the bioliq process," Energy Fuels, vol. 38, no. 5, pp. 4229-4243, 2024.
- [16] S. Oruji, R. Khoshbin, and R. Karimzadeh, "Thermodynamic modeling of gasoline production via thermal cracking of heavy hydrocarbons," Fuel Combust., vol. 10, no. 1, pp. 75-85, 2017.
- [17] R. Khoshbin and R. Karimzadeh, "Thermodynamic analysis of ethane thermal cracking for light olefin production," Fuel Combust., vol. 9, no. 2, pp. 59-69, 2017, (In Persian).
- [18] H.-J. Chen, C.-W. Fan, and C.-S. Yu, "Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach," Appl. Energy, vol. 101, pp. 449-456, 2013.
- [19] W.-H. Chen, C.-L. Hsu, and X.-D. Wang, "Thermodynamic approach and comparison of two-step and single-step DME syntheses with carbon dioxide utilization," Energy, vol. 109, pp. 326-340, 2016.
- [20] Z. Wang, J. Wang, F. Ren, M. Han, and Y. Jin, "Thermodynamics of the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas," Tsinghua Sci. Technol., vol. 9, no. 2, pp. 168-176, 2004.
- [21] R. Khoshbin and M. Haghighi, "Direct conversion of syngas to dimethyl ether as a green fuel over ultrasound-assisted synthesized CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst: Effect of active phase ratio on physicochemical and catalytic properties at different process conditions," Catal. Sci. Technol., vol. 4, no. 6, pp. 1779-1792, 2014, (In Persian).
- [22] A. Kakoei and A. Ghareghani, "Comparative study of hydrogen addition effects on the natural-gas/diesel and natural-gas/dimethyl-ether reactivity controlled compression ignition mode of operation," Energy Convers. Manage., vol. 196, pp. 92-104, 2019.
- [23] J. Jeon and C. Bae, "The effects of hydrogen addition on engine power and emission in DME premixed charge compression ignition engine," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 38, no. 1, pp. 265-273, 2013.
- [24] Xi, Zhongya, Tianyou Lian, Xiaoxiang Shi, Zundi Liu, Sibao Han, Xiaoyuan Yang, Jianguo Zhang, Wei Li, Bowen Mei, and Yuyang Li, "Co-firing hydrogen and dimethyl ether in a gas turbine model combustor: Influence of hydrogen content and comparison with methane," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 47, no. 90, pp. 38432-38444, 2022.
- [25] F. Dadgar, R. Myrstad, P. Pfeifer, A. Holmen, and H. J. Venvik, "Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction," Catal. Today, vol. 270, pp. 76-84, 2016.
- [26] A. T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, and J. Bilbao, "Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂," Catal. Today, vol. 106, no. 1-4, pp. 265-270, 2005.