

بررسی سینتیکی واکنش سنتز مستقیم دی متیل اتر از گاز سنتز

محبوبه کیانی، مرتضی سهرابی*، محمد رحمانی

ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد دانشگاهی ماهشهر، دانشکده مهندسی شیمی

پیام‌نگار: sohrabi@aut.ac.ir

چکیده

در مطالعه حاضر سینتیک و راکتور واکنش سنتز مستقیم دی متیل اتر از گاز سنتز بر کاتالیزگر دو عاملی (مخلوطی از اکسیدهای فلز مس، روی و آلومینیم با گاما-آلومین) مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از یک مجموعه داده های آزمایشگاهی و مدل سینتیکی ترکیبی از مدل گراف برای سنتز متانول و مدل برچیک برای آب‌زدایی متانول، پارامترهای مؤثر مدل برآورد شد و پس از آن، مدلسازی فرایند در یک راکتور ثابت بستر انجام گردید. مقایسه نتایج حاصل از مدلسازی با نتایج تجربی تطابق مناسبی را میان مدل و داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: دی متیل اتر، سنتز مستقیم، برآورد پارامترهای سینتیکی

۱- مقدمه

روغنهای سوختی و زغال سنگ و هزینه سرمایه گذاری بالای LNG و نیز عدم دسترسی آسان به منابع LPG سبب شده است تا DME به عنوان سوختی تمیز با هزینه سرمایه گذاری بسیار پایین در نیروگاههای تولید برق مورد توجه واقع گردد [۲]. سایر مصارف DME شامل جایگزینی به جای LPG، تولید هیدروژن جهت سلول های سوختی و تولید افشانه‌هاست. به طور کلی تا کنون دو روش مشخص در تولید DME از گاز سنتز شناخته شده است: روش اول به روش غیرمستقیم یا دومرحله ای معروف است که تا اوایل دهه ۹۰ میلادی به عنوان اصلی‌ترین روش تولید DME شناخته می‌شد. در این روش، ابتدا متانول از گاز سنتز تولید می‌شود و سپس در راکتور مجزای دیگر با آب‌زدایی از متانول، DME حاصل می‌شود. روش دوم، تولید مستقیم یا تک مرحله ای است و به اختصار STD^۱ نامیده می‌شود. در این روش که اولین بار توسط شرکت هالدور

سنتز متانول، مواد اکسیژن‌دار، سوختها و دیگر محصولات هیدروکربنی گاز سنتز، دامنه وسیعی از مطالعات و تحقیقات دانشگاهی و صنعتی را به خود اختصاص داده است. در این میان توجه ویژه ای به تولید مستقیم دی متیل اتر (DME) از گاز سنتز معطوف شده است. این ماده نه تنها پتانسیل بالایی به عنوان سوختی تمیز و بدون آلاینده های زیست محیطی در جهت جایگزینی به جای سوختهای دیزلی دارا می‌باشد، بلکه به عنوان ماده واسطه در تولید بسیاری از مواد ارزشمند در صنایع پتروشیمی از جمله اولفینهای سبک، متیل استات، دی متیل سولفات و موارد دیگر به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱ و ۲]. دی متیل اتر دارای عدد ستان مشابه یا بالاتری در مقایسه با سوخت دیزل است و بنابراین برای استفاده در موتورهای دیزلی مناسب می‌باشد [۳ و ۴]. از دیگر موارد مصرف این ماده، استفاده از آن به عنوان سوخت نیروگاههای گازی است. توجه به محدودیتهای زیست محیطی

1. Syngas-To-DME

و این امر، باعث افزایش چشمگیر درصد تبدیل در کل واکنش خواهد شد ضمن اینکه محدودیت های تعادلی ایجاد شده توسط ترمودینامیک واکنش سنتز متانول، به دلیل همین تأثیر هم افزایی، حذف می گردد. مطالعات اقتصادی نشان می دهند که فرایند سنتز مستقیم به مراتب اقتصادی تر و قابل رقابت تر از فرایند سنتز غیر مستقیم است [۸ و ۱۶].

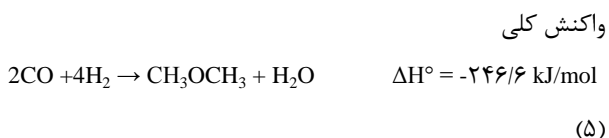
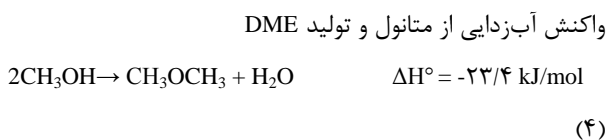
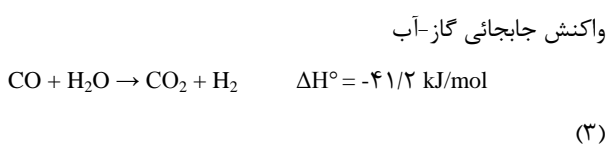
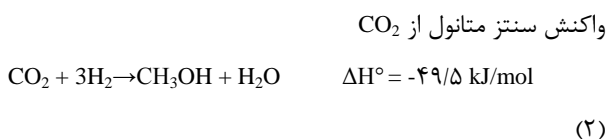
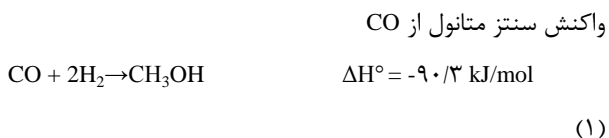
واکنش تولید DME از گاز سنتز بر روی یک سیستم کاتالیزگری دو عاملی شامل عامل سنتز متانول و عامل آب زدایی از متانول صورت می گیرد. متأسفانه تا کنون بیشتر تحقیقات و مطالعات در مورد سنتز مستقیم DME بر روی نوع کاتالیزگر و فرایند تولید آن متمرکز شده و توجه اندکی به سینتیک واکنش معطوف گردیده است. با وجود این که مدل های سینتیکی زیادی برای سنتز متانول از گاز سنتز و سنتز دی متیل اتر از متانول به شکل جداگانه پیشنهاد شده است، لیکن مدل های پیشنهادی چندانی برای سنتز مستقیم DME در دسترس نیست. از مدل های ارائه شده می توان به مدل پیشنهادی پنگ^۳ [۱۷]، انگ^۴ [۶]، لو^۵ [۱۸]، نای^۶ [۱۹]، سهرابی [۲۰] و آگوايو [۲۱] اشاره کرد.

در این مقاله، از یک مدل سینتیکی مرکب از مدل گراف^۷ [۲۲] برای سنتز متانول و مدل برچیک^۸ [۲۳] جهت آب زدایی از متانول استفاده شد. همچنین از یک کاتالیزگر دو عاملی (مخلوط فیزیکی) [۲۴] استفاده شد.

۲- داده برداری آزمایشگاهی

داده های تجربی مورد نیاز توسط یک راکتور آزمایشگاهی ثابت بستر تکدما به قطر خارجی ۲۴ mm، قطر داخلی ۶/۴ mm و طول ۶۰۰ mm اندازه گیری شده اند. بخشی از جریان خروجی راکتور به دو دستگاه طیف سنجی گازی^۹ وارد می شود. از دستگاه GDX-401 با مکانیزم آشکارساز یونش شعله ای^{۱۰} به منظور تجزیه دی متیل اتر و متانول و از دستگاه TDX-01 با مکانیزم آشکارساز رسانایی گرما

تاپسو^۱ مطرح گردید [۵]، واکنش های تولید متانول و آب زدایی از آن در یک راکتور و به طور همزمان صورت می گیرد [۱۵-۱۶]. چهار واکنش زیر به طور همزمان در تولید مستقیم DME از گاز سنتز تحقق می یابند:



متانول حاصل از سنتز CO، CO₂ و H₂ در واکنش (۱) و (۲) از طریق واکنش (۴) آب زدایی می شود و به DME تبدیل می گردد. آب تولید شده از واکنش (۴) در واکنش (۳) مصرف می شود تا هیدروژن و CO₂ تولید نماید. همانگونه که از واکنش (۱) و (۲) نیز مشخص است هیدروژن و CO₂ تولید شده سبب تقویت این دو واکنش می شوند. بدین صورت، یک واکنش چرخه ای به وجود می آید که در آن چهار واکنش مذکور، محصولات اصلی و جانبی در هر مرحله را به مصرف می رسانند. تأثیر ایجاد شده تحت عنوان اثر هم افزایی^۲ شناخته می شود. بدین ترتیب، محصولات جانبی تجمع پایینی دارند

3. Peng
4. Ng
5. Lu
6. Nie
7. Graaf
8. Berčić
9. Gas-Chromatograph (GC)
10. Flame Ionization Detector (FID)

1. Haldor Topsoe
2. Synergistic Effect

$$r_{4CH_3OH} = -k_4 \cdot K_{CH_3OH}^2 \frac{[f_{CH_3OH}^2 - f_{H_2O} \cdot f_{DME} / K_{f4}]}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} \cdot f_{CH_3OH}} + K_{H_2O} \cdot f_{H_2O})^4} \quad (9)$$

با توجه به این که معادلات سرعت مذکور مبتنی بر فوگاسیته می‌باشند، از معادله حالت SHBWR¹ جهت محاسبه فوگاسیته اجزاء استفاده شده است:

$$\begin{aligned} Z = & 1 + (B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} + \frac{D_0}{RT^4} - \frac{E_0}{RT^4}) \rho \\ & + (b - \frac{a}{RT} - \frac{d}{RT^2}) \rho^2 + (\frac{\alpha a}{RT} + \frac{\alpha d}{RT^2}) \rho^5 \\ & + \frac{c}{RT^3} \rho^2 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \\ \ln \hat{\phi}_i = & (B_0 + \bar{B}_{oi} - \frac{A_0 + \bar{A}_{oi}}{RT} - \frac{C_0 + \bar{C}_{oi}}{RT^3} \\ & + \frac{D_0 + \bar{D}_{oi}}{RT^4} - \frac{E_0 + \bar{E}_{oi}}{RT^4}) \rho \\ & + \frac{1}{2} (2b + \bar{b}_i - \frac{2a + \bar{a}_i}{RT} - \frac{2d + \bar{d}_i}{RT^2}) \rho^2 \\ & + (\frac{4a\alpha + a\bar{\alpha}_i + \alpha\bar{a}_i}{5RT} + \frac{4d\alpha + d\bar{\alpha}_i + \alpha\bar{d}_i}{5RT^2}) \rho^5 \\ & + \frac{c}{2\gamma RT^3} \left\{ \left[\left(1 + \frac{\bar{\gamma}_i}{\gamma} \right) \gamma^2 \rho^4 + \left(\frac{2\bar{\gamma}_i}{\gamma} - \frac{\bar{c}_i}{c} \right) \rho^2 \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 \left(1 + \frac{\bar{c}_i}{c} - \frac{\bar{\gamma}_i}{\gamma} \right) \right] \exp(-\gamma \rho^2) + 2 \left(1 + \frac{\bar{c}_i}{c} - \frac{\bar{\gamma}_i}{\gamma} \right) \right\} - \ln Z \quad (10) \end{aligned}$$

با توجه به واکنش‌های درگیر در فرایند، روابط زیر برای سرعت‌های خالص هریک از ۶ جزء موجود در فرایند به دست می‌آیند:

$$r_{CO, net} = r_{1CO} + r_{3CO} = -r_{1CH_3OH} + r_{3H_2O} \quad (11)$$

$$r_{CO_2, net} = r_{2CO_2} + r_{3CO_2} = -r_{2CH_3OH} - r_{3H_2O} \quad (12)$$

جهت تجزیه هیدروژن، نیتروژن، CO و CO₂ استفاده شده است. کاتالیزگر دوعاملی مورد استفاده در این پژوهش (CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃) به اندازه ۱۵۴ تا ۱۸۰ میکرون و به میزان ۱/۲۵۰۳ گرم است.

۳- برآورد پارامترهای سینتیکی

همانطور که در مقدمه اشاره گردید ۴ واکنش در سنتز مستقیم دی متیل اتر از گاز سنتز درگیر هستند که مدل سینتیکی انتخاب شده برای سنتز متانول (واکنش‌های ۱ تا ۳)، مدل پیشنهادی گراف است. آزمایش‌های گراف در یک راکتور سببی چرخان در محدوده دمای ۲۴۵-۲۱۰ °C و در محدوده فشار ۵۰-۱۵ bar و با استفاده از کاتالیزگر تجاری (Cu-Zn-Al) ساخت شرکت هالدور تاپسو انجام شده‌اند. ناچیز بودن انتقال جرم و گرمای خارجی و برقراری شرایط پایدار از جمله فرضیات گراف است و از مکانیزم (لانگمویر-هینشلود) استفاده شده است. روابط سرعت به شرح زیر می‌باشند:

$$r_{1CH_3OH} = \frac{k_1 \cdot K_{CO} [f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1/2} \cdot K_{f1})]}{(1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2}) [f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O}]} \quad (6)$$

$$r_{2CH_3OH} = \frac{k_2 \cdot K_{CO_2} [f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} \cdot f_{H_2O} / (f_{H_2}^{3/2} \cdot K_{f2})]}{(1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2}) [f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O}]} \quad (7)$$

$$r_{3H_2O} = \frac{k_3 \cdot K_{CO_2} [f_{CO_2} f_{H_2} - f_{H_2O} \cdot f_{CO} / K_{f3}]}{(1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2}) [f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O}]} \quad (8)$$

برای سنتز دی متیل اتر از گاز سنتز، از مدل پیشنهادی برچیک استفاده شده است. آزمایش‌های برچیک برای تبدیل متانول به DME در یک راکتور ثابت بستر دیفرانسیلی با کاتالیزگر (γ-Al₂O₃) در فشار ۱۴۶ kPa و محدوده دمای ۲۹۰-۳۶۰ °C انجام گرفت. مکانیزم مورد استفاده برچیک نیز (لانگمویر-هینشلود) است. رابطه سرعت به شرح زیر است:

1. Starling-Hans-Benedict-Webb-Robins

$$\frac{dF_{DME}}{dW} = r_{DME,net} \quad (22)$$

جهت حل معادلات دیفرانسیل مدل سینتیکی، از محیط برنامه‌نویسی MATLAB و کد ODE15S ویژه حل دستگاه معادلات سخت، استفاده شده است. پارامترهای سینتیکی مورد بحث شامل ثابت‌های سینتیکی سرعت‌ها، ثابت‌های جذب مواد، انرژی‌های فعال‌سازی و انرژی‌های جذب می‌باشند که در دمای مرجع 239°C بر اساس رابطه آرنیوس محاسبه شده‌اند.

$$k_i = k_{0i} \times \exp(-E_i/R(1/T-1/T_a)) \quad (23)$$

$$K_i = K_{0i} \times \exp(\Delta H_i/R(1/T-1/T_a)) \quad (24)$$

برای کمینه‌سازی مجموع مربعات خطا میان داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از مدل، تابع زیر به عنوان تابع هدف انتخاب شده است:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (25)$$

که در آن n تعداد آزمایشها، y_i کسر مولی داده‌های تجربی و \hat{y}_i کسر مولی حاصل از مدلسازی است. عمل کمینه‌سازی این تابع در محیط برنامه‌نویسی MATLAB با استفاده از روش خطی‌سازی توسط کد LSQNONLIN صورت گرفته است. جدول (1) نتایج حاصل از تخمین پارامترهای سینتیکی را نشان می‌دهد.

$$r_{H_2, net} = r_{1H_2} + r_{2H_2} + r_{3H_2} = -2r_{1CH_3OH} - 3r_{2CH_3OH} - r_{3H_2O} \quad (13)$$

$$r_{H_2O, net} = r_{2H_2O} + r_{3H_2O} + r_{4H_2O} = r_{2CH_3OH} + r_{3H_2O} - 0.5 r_{4CH_3OH} \quad (14)$$

$$r_{CH_3OH, net} = r_{1CH_3OH} + r_{2CH_3OH} + r_{4CH_3OH} = r_{1CH_3OH} + r_{2CH_3OH} + r_{4CH_3OH} \quad (15)$$

$$r_{DME, net} = -0.5 r_{4CH_3OH} \quad (16)$$

که در آنها روابط سرعت‌ها بر مبنای هریک از مدل‌های سینتیکی مورد نظر به دست می‌آیند. پس از تعیین سرعت‌های نهایی بر مبنای روابط موجود و با توجه به معادله عملکرد راکتور بستر پر شده با جریان قالبی، معادلات دیفرانسیل تغییرات جریان مولی هریک از اجزاء به دست می‌آیند:

$$\frac{dF_{CO}}{dW} = r_{CO,net} \quad (17)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW} = r_{CO_2,net} \quad (18)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW} = r_{H_2,net} \quad (19)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW} = r_{H_2O,net} \quad (20)$$

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dW} = r_{CH_3OH,net} \quad (21)$$

جدول 1- ثابت‌های سینتیکی و جذب تخمینی

k_{01}	k_{02}	k_{03}	k_{04}	$K_{0,CO}$	K_{0,CO_2}	K_{0,CH_3OH}	$K_{0,H_2O/H_2}$	K_{0,H_2O}
$1/32 \times 10^7$	3/27	$1/69 \times 10^8$	$1/51 \times 10^6$	$6/48 \times 10^{-1}$	$1/13 \times 10^3$	9/2	$1/37 \times 10^3$	$1/65 \times 10^1$

1. Objective Function

جدول (۲) نیز نتایج تخمین انرژی های فعال سازی و جذب اجزاء را نشان می دهد.

جدول ۲- انرژی های فعال سازی و جذب تخمینی

E_1^*	E_2	E_3	E_4	ΔH_{CO}	ΔH_{CO_2}	ΔH_{CH_3OH}	$\Delta H_{H_2O/H_2}$	ΔH_{H_2O}
۸۴,۰۰۰	۵۱,۰۰۰	۸۸,۰۰۰	۵۲,۵۰۰	۲۲,۰۰۰	۲۹,۰۰۰	۳۷,۰۰۰	۹,۶۰۰	۲۰,۰۰۰

*: مقادیر انرژی های موجود در جدول بر حسب (J/mol) می باشد.

۳-۱ بررسی صحت مدل

صحت مدل مورد بررسی از نظر آماری مورد تأیید است. با مقایسه مقدار F بدست آمده (۱۶۱/۶۴) با مقدار بحرانی $F_c(2/0.71)$ مشاهده می شود که مقدار F مدل از حد بحرانی بیشتر و در نتیجه مدل موجود از نظر آماری مورد قبول است.

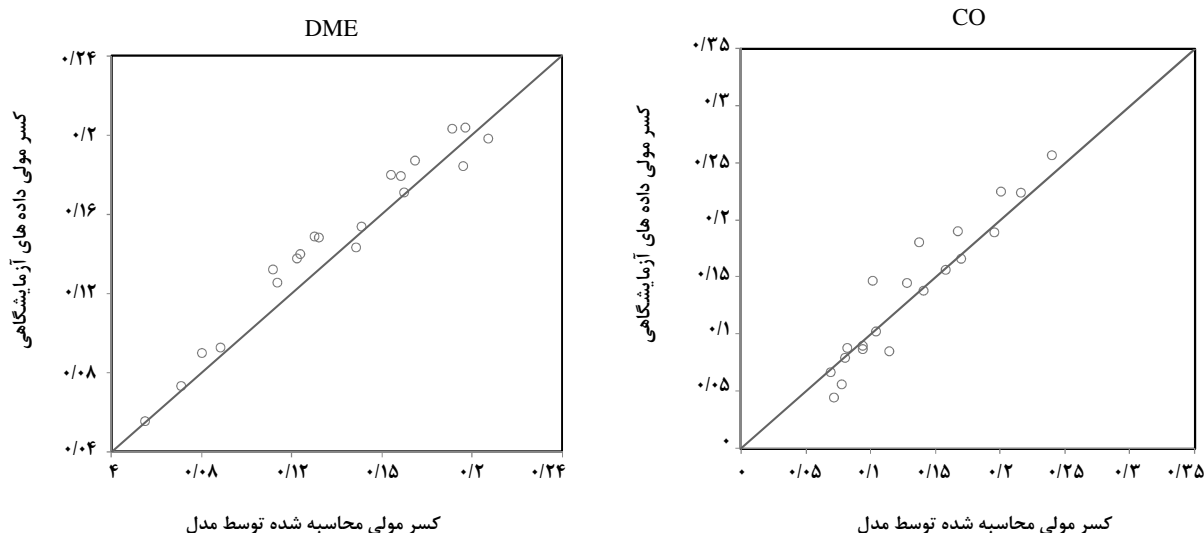
برای بررسی صحت مدل از نظر آماری، از آزمون فیشر یا F-test استفاده شد. براساس تعریف F:

$$F(p, n-p, \alpha) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\hat{y}_i}{p}}{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}} \quad (26)$$

۳-۲ بررسی دقت مدل

به منظور بررسی دقت مدل ارائه شده، نمودارهای انطباق مقادیر کسر مولی مدل با مقادیر کسر مولی تجربی در مورد CO و DME به عنوان اجزای اصلی خوراک و محصول ترسیم شده اند. شکل (۱) نشان می دهد که مقادیر به دست آمده از مدل با دقت خوبی قابل مقایسه با مقادیر آزمایشگاهی است.

که در آن p تعداد پارامترهای قابل تخمین، n تعداد آزمایش ها و α معرف سطح معناداری^۱ می باشد. برای F مقادیری بحرانی وجود دارد که در جداول آماری موجود می باشند. مطابق تعریف، هرگاه مقدار F حاصل از یک مدل از مقدار F بحرانی آن بزرگتر باشد،



شکل ۱- تطابق میان کسرهای مولی داده های آزمایشگاهی و کسرهای مولی حاصل از مدل سازی

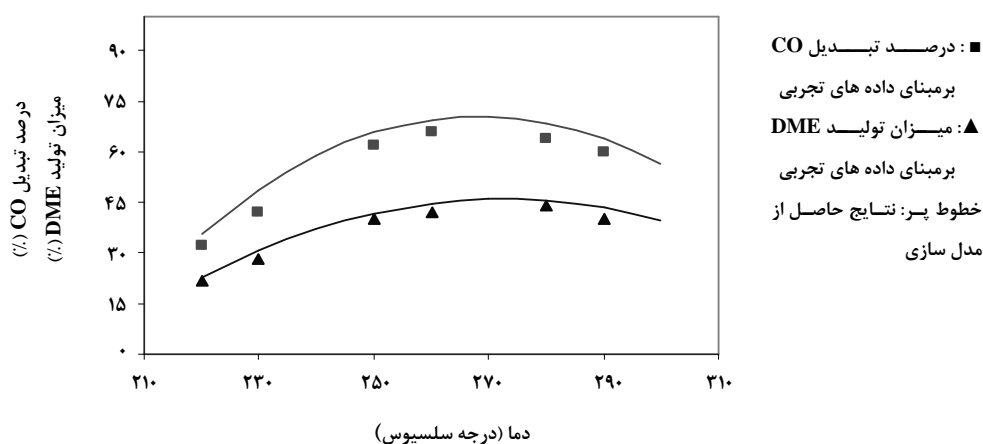
1. Significance Level

۴- بررسی اثر متغیرهای مهم فرایندی

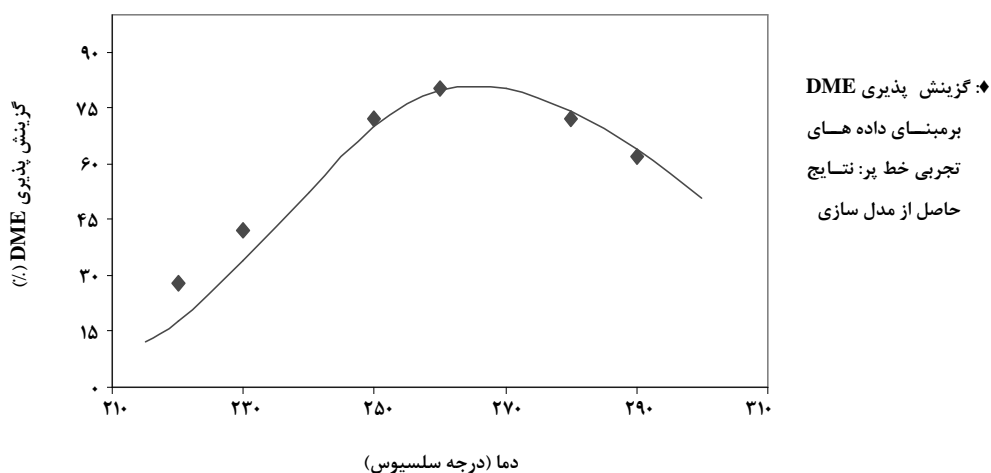
۱-۴ اثر دما

است. بنابراین تولید کلی دی متیل اتر تا یک دمای مشخص افزایش می یابد. اما با توجه به این نکته که با افزایش بیش از حد دما (بیش از 270°C)، کاتالیزگر سنتز متانول شدیداً و به سرعت غیرفعال می شود، لذا تولید دی متیل اتر کاهش می یابد (شکل (۲)). از طرف دیگر، همانطور که در شکل (۳) دیده می شود، با گذر از دمای 270°C میزان گزینش پذیری کمتر می شود. دلیل این امر، پیشرفت واکنش های جانبی از جمله واکنش جابه جایی گاز- آب (تولید CO_2) است.

واکنش تشکیل متانول از دیدگاه ترمودینامیکی دارای محدودیت دمایی است و افزایش بیش از حد دما هرچند سبب افزایش سرعت واکنش های تشکیل و تجزیه آن می گردد، ولی سرعت واکنش تجزیه بیش از سرعت واکنش سنتز، افزایش می یابد و در دماهای بالا عملاً سرعت واکنش برگشت بیشتر از سرعت واکنش رفت خواهد بود. از طرف دیگر، افزایش دما به نفع سرعت واکنش آب زدایی از متانول



شکل ۲- اثر دما بر درصد تبدیل CO و میزان تولید محصول DME در فشار ۳۰ بار



شکل ۳- اثر دما بر گزینش پذیری DME در فشار ۳۰ بار

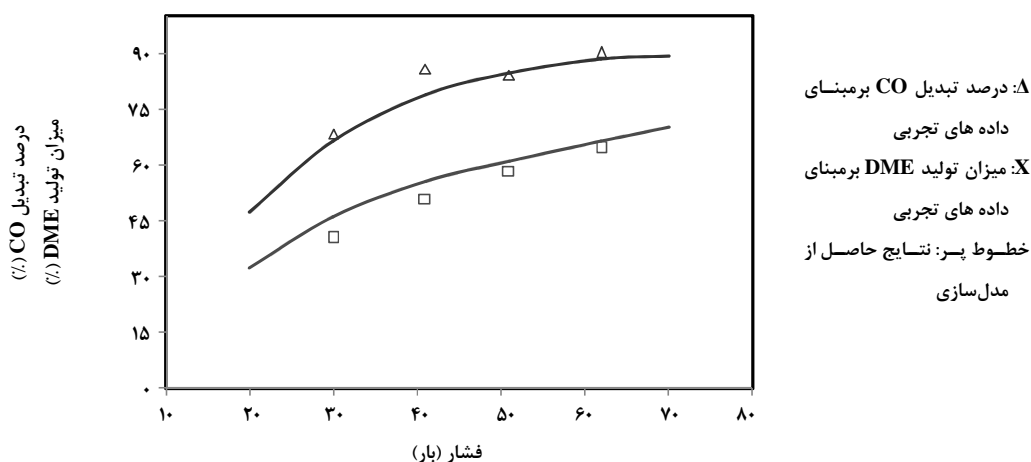
۲-۴ اثر فشار

بطور کلی افزایش فشار برای واکنش سنتز مستقیم DME مفید است. همانگونه که در واکنش (۵) نشان داده شد، با توجه به این که به ازای هر ۶ مولکول خوراک گازی، ۲ مولکول محصول تولید می‌شود، لذا افزایش فشار بر طبق اصل لوشاتلیه سبب افزایش تبدیل CO و در نتیجه افزایش محصول DME خواهد شد. اما با توجه به محدودیتهای تعادلی، این افزایش در فشارهای بالاتر از ۷۰ بار تقریباً بی تأثیر خواهد بود. شکل (۴) مؤید این مطلب است.

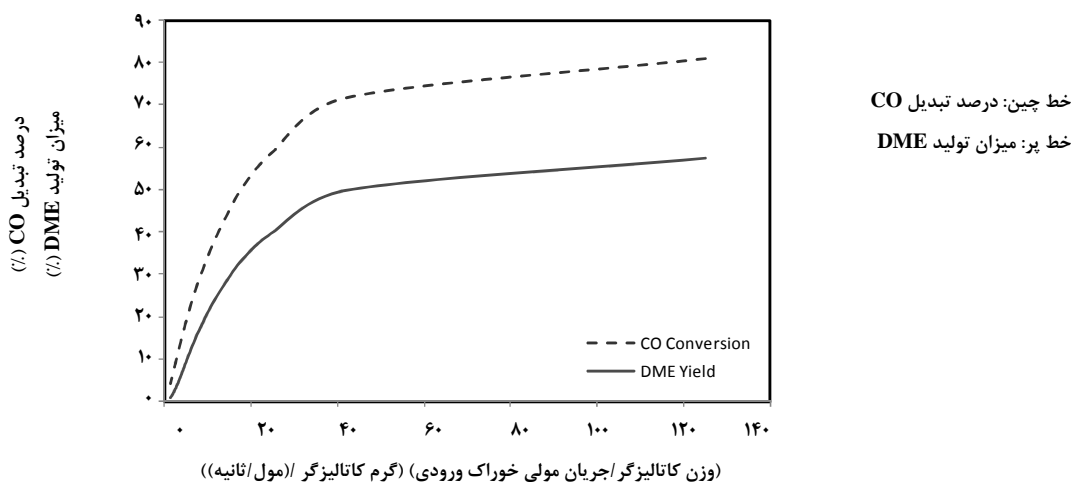
۳-۴ اثر مدت پر شدن^۱

تغییرات مدت پر شدن (تغییرات جریان مولی خوراک) به طور

مستقیم بر روی مدت ماند مواد واکنش دهنده و محصولات تأثیر می‌گذارد و در نتیجه عاملی اثر گذار بر میزان تبدیل خوراک و همچنین میزان تولید محصول می‌باشد. همانگونه که در شکل (۵) نیز ملاحظه می‌شود، افزایش مدت پر شدن (معادل با کاهش جریان مولی خوراک) به معنای افزایش مدت ماندگاری واکنش‌دهنده‌ها در تماس با کاتالیزگر است و این امر شانس تبدیل بیشتر خوراک به محصول مطلوب و در نتیجه میزان تولید محصول را افزایش می‌دهد. به نظر می‌رسد که دلیل افزایش سریع درصد تبدیل CO در ابتدا و سپس تقریباً ثابت ماندن آن، نزدیک شدن به مقدار تعادلی DME است.



شکل ۴- اثر فشار بر درصد تبدیل CO و میزان تولید محصول DME در دمای ۲۶۰ °C



شکل ۵- اثر مدت پر شدن بر درصد تبدیل CO و میزان تولید محصول DME در فشار ۳۰ بار و دمای ۲۶۰ °C

۴-۴ اثر ترکیب خوراک (نسبت اجزاء در خوراک)

مقدار هیدروژن موجود در گاز سنتز در گستره وسیعی متغیر است، به همین علت، تأثیر این عامل بر سنتز DME قابل بررسی است. بطور کلی میزان تولید DME در یک فرایند تک مرحله‌ای تابعی قوی از ترکیب خوراک گاز سنتز ورودی به راکتور است. سنتز متانول در محیطی غنی از H_2 با سرعت بیشینه و بواسطه هم ارزی واکنش در نسبت $(H_2/CO) = 2/1$ بسیار مطلوب به نظر می‌رسد. از طرف دیگر واکنش آب‌زدایی متانول در محیط غنی از CO بدلیل پایین بودن سطح آب، سریعترین حالت ممکن را خواهد داشت. واکنش WGS در بهترین شکل خود می‌تواند با دور کردن آب از واکنش آب‌زدایی متانول و با تولید هیدروژن برای واکنش سنتز متانول، به این هر دو واکنش کمک کند. اما این اثر مثبت بوسیله ترمودینامیک واکنش محدود می‌شود. ناهمخوانی موجود در بهترین ترکیب گاز بین واکنشهای سنتز متانول و آب‌زدایی از آن، موجب نوعی پیچیدگی در ایجاد شرایط بهینه می‌شود. بنابراین با وجود اینکه اثر هم‌افزایی در محدوده غنی از CO افزایش پیدا می‌کند، لیکن در این ناحیه، به دلیل دسترسی اندک به H_2 ، مقدار متانول قابل توجهی جهت آب‌زدایی وجود ندارد و بدین شکل، میزان کلی تولید بوسیله سنتز متانول محدود می‌گردد. تأثیر خالص این پایاپای‌کاری، جابجایی نسبت بهینه (H_2/CO) از ۲ به ۱ (در سنتز متانول) به نسبتی مابین ۲ به ۱ و ۱/۱ برای سنتز DME می‌باشد.

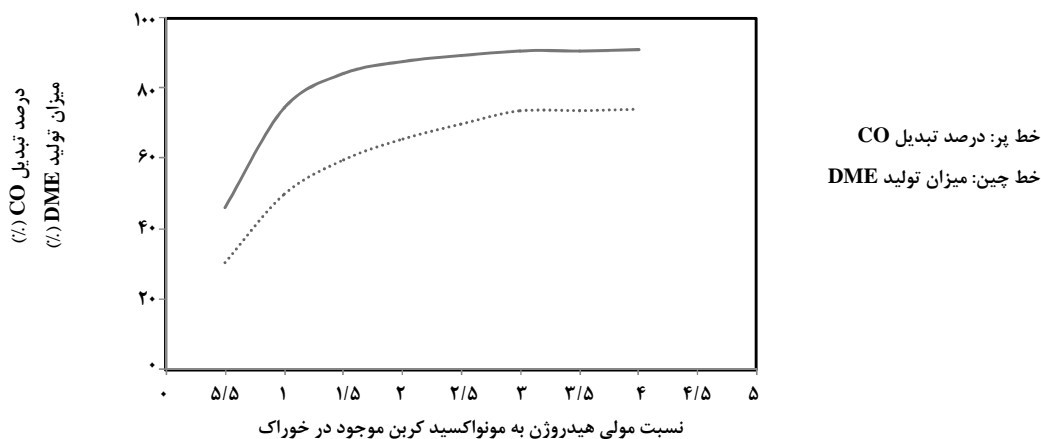
اثر هم‌افزایی قدرتمند حاصل از استفاده از خوراک با نسبت پایین‌تر (H_2/CO) را می‌توان به افزایش قابلیت خارج سازی آب توسط واکنش WGS نسبت داد. شکل (۶) تأثیر تغییر در نسبت اجزای خوراک بر میزان تبدیل CO و میزان تولید DME را نشان می‌دهد.

۵- بحث و نتیجه‌گیری

سنتز مستقیم DME از گاز سنتز، مزایای ترمودینامیکی مهمی در مقایسه با سنتز دو مرحله ای دارا می‌باشد. در واقع، سنتز تک مرحله ای راهی جهت دستیابی به تولید محصول بالاتر است. روش تک مرحله ای زمینه خوبی برای بهم پیوستگی CO_2 موجود در خوراک و محصول است و علاوه بر ایجاد یک اثر هم‌افزایی، سبب مصرف CO_2 می‌شود و از انتشار آن در محیط جلوگیری می‌کند.

برای دستیابی به درصد تبدیل بیشینه معادل ۶۹٪ از CO، تولید معادل ۴۹٪ از DME و گزینش پذیری معادل ۸۰٪، دمای $270^\circ C$ و فشار ۳۰ بار با نسبت خوراک حدود ۲ از (H_2/CO) مناسب‌ترین شرایط عملیاتی خواهد بود.

مدل سینتیکی بررسی شده، شامل معادلات سرعت سنتز متانول از CO و CO_2 ، واکنش جابجایی (گاز-آب) و واکنش آب‌زدایی از متانول، تطابق خوبی میان داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از مدل را نشان می‌دهد.



شکل ۶- اثر تغییر در نسبت (H_2/CO) بر درصد تبدیل CO و میزان تولید محصول DME در فشار ۳۰ بار و دمای $260^\circ C$

فهرست علائم و اختصارات

E_i: انرژی فعال‌سازی واکنش i امf_i: فوگاسیته جزء i ام

F: آزمون فیشر

ΔH_i: انرژی جذب جزء i امk_i: ثابت سینتیکی سرعت واکنش i امK_i: ثابت جذب جزء i امK_{fi}: ثابت تعادل واکنش i ام

n: تعداد آزمایش‌ها

P: تعداد پارامترها

r_i: سرعت واکنش i امy_i: کسر مولی جزء i ام حاصل از داده‌های تجربیȳ_i: کسر مولی جزء i ام حاصل از مدلسازی

ΔH°: گرمای تشکیل واکنش در دمای ۲۹۸ K

Φ: تابع هدف

مراجع

- REVIEW 85, (2001).
- [10] K.Sun, W.Lu, F.Qiu, "Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance", *Applied Catalysis A: General* 252, 243-249, (2003).
- [11] W.Lu, L.Teng, W.Xiao, "Theoretical Analysis of Fluidized-Bed Reactor for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas", *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 1, Note S2, (2003).
- [12] J.Kim, M.Park, S.Kim, "DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5", *Applied Catalysis A: General* 264, 37-41, (2004).
- [13] J.Xia, D.Mao, B.Zhang, Q.Chen, Y.Tang, "One-step synthesis of dimethyl ether from syngas with Fe-modified zeolite ZSM-5 as dehydration catalyst", *Catalysis Letters* 98, (2004).
- [14] G. Jia, Y. Tan, "Synthesis of Dimethyl Ether from CO Hydrogenation: a Thermodynamic Analysis of the Influence of Water Gas Shift Reaction", *Journal of Natural Gas Chemistry* 14, 47-53, (2005).
- [15] J.Erena, R.Garona, J.Arandes, A.Aguayo, J. Bilbao, "Conversion of syngas to liquid hydrocarbons over a two-component (Cr₂O₃-ZnO and ZSM-5 zeolite) catalyst: Kinetic modelling and catalyst deactivation", *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, (2005).
- [16] K.Sun, W.Lu, M.Wang, "Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 catalysts", *Catalysis Communications* 5, 367-370, (2004).
- [17] X.D.Peng, B.A.Toseland, P.J.A.Tijm, "Kinetic understanding of the chemical synergy under LPDMETM conditions-once-through applications", *Chemical Engineering Science* 54, 3587-3592, (1999).
- [18] W.Lu, L.Teng, W.Xiao, "Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor", *Chemical Engineering Science* 59, 5455-5464, (2004).
- [19] Z.Nie, H.Liu, D.Liu, "Intrinsic Kinetics of Dimethyl Ether Synthesis from Syngas", *Journal of Natural Gas Chemistry* 14, 22-28, (2005).
- [20] M.Sohrabi, A.Hadipour, "Synthesis of some bifunctional catalysts and determination of kinetic parameters for direct conversion of syngas to dimethyl ether", *Chemical Engineering Journal* 137, 294-301, (2008).
- [21] A.T.Aguayo, J.Erena, D.Mier, J.M.Arandes, M.Olazar, J.Bilbao, "Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5522-5530, (2007).
- [22] E.J.S. G.H.Graaf, "Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis", *Chemical Engineering Science* 43, 3185-3195, (1988).
- [23] G.Bercic, J.Levic, "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over 7-A1203 Pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1035-1040, (1992).
- [24] M.Sohrabi, A.Hadipour, "Bifunctional Catalysts Synthesis & Determination of Kinetic Parameters for Direct Conversion of Syngas to Dimethyl Ether", *AmirKabir J.Science & Technology*, 17(64D), 63-70, (2006).
- [1] T.Ogawa, N.Inoue, T.Shikada, Y.Ohno, "Direct Dimethyl Ether Synthesis", *Journal of Natural Gas Chemistry* 12, 219-227, (2003).
- [2] T.A.Semelsberger, R.L.Borup, H.L.Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *Power Sources*, (2005).
- [3] Y.Oda, S.Osafune, "Clean Combustion Technology in Diesel Engines Operated with Dimethyl Ether", *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review*, p. 6, (2004).
- [4] J. Fei, Z.Hou, "Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts", *Applied Catalysis A: General* 304, 49-54, (2006).
- [5] T.Takeguchi, K.Yanagisawa, "Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids", *Applied Catalysis A: General* 192, 201-209, (2000).
- [6] K.L.Ng, D.Chadwick, B.A.Toseland, "Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas", *Chemical Engineering Science* 54, 3587-3592, (1999).
- [7] X.D.Peng, A.W.Wang, B.A.Tosland, P.J.Tijm, "Kinetic understanding of the chemical synergy under LPDMETM conditions-once-through applications", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4381-4388, (1999).
- [8] G.Qi, J.Fei, X.Zheng, "DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Mo/HZSM-5", *Catalysis Letters* 72, (2001).
- [9] Y.Ohno, N. Inoue, T. Ogawa, "Slurry Phase Synthesis and Utilization of Dimethyl Ether", *NKK TECHNICAL*