

## دی‌متیل اتر: سوخت سبز تجدیدپذیر

محمد رضا جعفری نصر، سعید صاحب‌دل‌فر، پریسا مقیم‌پور بیژنی و فریدون یاری‌پور\*

تهران، شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، کد پستی ۱۴۳۵۸۸۴۷۱۱  
f.yaripour@npc-rt.ir

### چکیده

افزایش دی‌اکسید کربن اتمسفر بر اثر استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی برای تولید انرژی و اثر گلخانه‌ای این گاز پژوهش زیادی را برای یافتن سوخت‌های با انتشار کمتر و بر اساس منابع تجدیدپذیر برانگیخته است. دی‌متیل اتر به عنوان یک سوخت پاک و یک ماده میانی در صنایع شیمیایی در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این ماده را علاوه بر گاز سنتز حاصل از گاز طبیعی می‌توان از مواد تجدیدپذیر مانند دی‌اکسید کربن و زیست‌توده تهیه کرد. اگر چه دی‌متیل اتر نسبت به سایر سوخت‌ها ضریب انتشار دی‌اکسید کربن متوسطی دارد ولی می‌توان آن را از احیای دی‌اکسید کربن به دست آورد. بازچرخش و تثبیت شیمیایی دی‌اکسید کربن به دی‌متیل اتر با جداسازی و هیدروژن‌دار کردن را می‌توان به عنوان روشی برای کاهش انتشار این گاز دانست. دی‌متیل اتر همچنین سوخت مناسبی برای پیل‌های سوختی است که انرژی شیمیایی را با بازده بالایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند.

**واژه‌های کلیدی:** دی‌اکسید کربن، اثر گلخانه‌ای، دی‌متیل اتر، ضریب انتشار، بازچرخش شیمیایی و سوخت زیستی

### ۱- مقدمه

دی‌متیل اتر<sup>۱</sup> ( $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ) ساده‌ترین اتر آلیفاتیک است. این ماده بی‌رنگ، غیرسمی، غیرخورنده، غیرسرطان‌زا و یک ترکیب شیمیایی دوستدار محیط زیست است. دی‌متیل اتر در دما و فشار معمولی گازی بی‌رنگ با نقطه‌ی جوش نرمال  $25/1^\circ\text{C}$  است. نیم‌عمر دی‌متیل اتر در جو یک روز است و به لایه‌ی ازن آسیب نمی‌رساند. برخلاف اترهای همولوگ دیگر، DME در مجاورت هوا پراکسیدهای منفجره تولید نمی‌کند [۱]، که امکان ذخیره ایمن آن را می‌دهد.

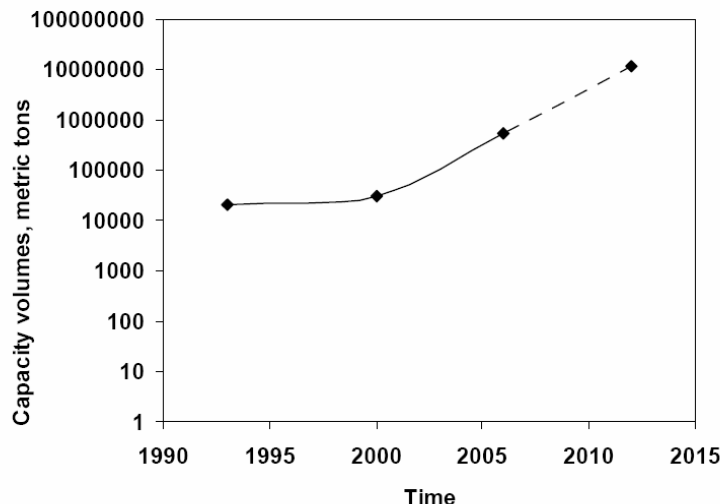
فشار بخار DME در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ ) برابر  $6/1\text{ atm}$  است؛ بنابراین به سادگی در اثر فشار مایع می‌شود و شبیه گاز مایع (LPG) عمل می‌کند، به‌طوری که با تغییر اندکی در جنس آب‌بندی واشرها می‌توان از همه تجهیزات استفاده شده در گاز مایع برای نگهداری و انتقال دی‌متیل اتر نیز استفاده کرد.

<sup>1</sup> Dimethyl ether (DME)

دی‌متیل اتر را می‌توان همانند محصولات نفتی پالایش شده به سادگی و با هزینه کم بارگیری و به نقاط دور حمل کرد. بنابراین، DME از نظر حمل و نقل و نگهداری بر گاز طبیعی برتری دارد و یکی از گزینه‌ها برای انتقال انرژی گاز به بازار مصرف دور دست است.

دی‌متیل اتر به دلیل داشتن عدد ستان بالا (۶۰ در مقایسه با ۳۸ تا ۵۳ نفت گاز) یک جایگزین مناسب برای نفت‌گاز به عنوان سوخت دیزل است. به دلیل عدم وجود پیوند کربن-کربن و نیز داشتن اکسیژن زیاد انتشار مونوکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، دوده و ذرات معلق آن بر اثر احتراق بسیار کم است. همچنین عدم وجود گوگرد و آروماتیک‌ها در آن عامل مهمی در پاکیزگی آن به عنوان یک سوخت است. دی‌متیل اتر حتی سخت‌ترین استانداردهای اروپا (EURO5)، ایالات متحده (US 2010) و ژاپن (2009 Japan) برای انتشار آلاینده‌ها از سوخت‌ها را برآورده می‌کند [۲].

به دلیل خواص مطلوب و کاربردهای جدید دی‌متیل اتر در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی، یکی از مباحث مطرح در میان شرکت‌های نفتی دستیابی به فرآیندهای تولید تجاری این ماده است. دی‌متیل اتر همچنین پتانسیل بالایی به عنوان خوراک برای سنتز مواد شیمیایی با ارزش مانند الفین‌ها دارد. با توجه به سهولت تبدیل این ماده به گاز سنتز با فرآیند ریفرمینگ، در برخی مراجع ترکیباتی مانند دی‌متیل اتر-گاز سنتز مایع [۳] خوانده می‌شوند و در بسیاری از سنتزهای شیمیایی می‌توان از آن‌ها به‌جای گاز سنتز استفاده کرد. بنابراین انتظار می‌رود ظرفیت جهانی تولید دی‌متیل اتر افزایش چشمگیری داشته باشد (شکل ۱).



شکل ۱- ظرفیت جهانی تولید DME [۴]

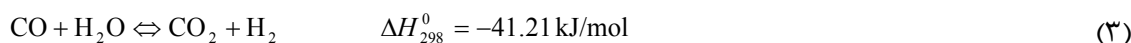
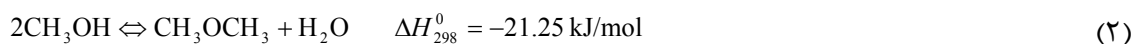
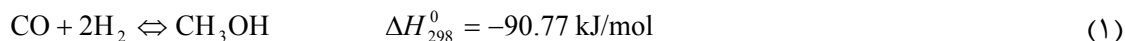
افزایش آلاینده‌ها و دی‌اکسید کربن ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی در اتمسفر باعث نگرانی‌های جدی در مورد اثر گلخانه‌ای این گاز و گرمایش زمین شده است. پژوهش در زمینه سوخت‌هایی با انتشار دی‌اکسید کربن کمتر، بویژه با درصد کربن پایین و یا از منابع تجدیدپذیر طبیعی، موضوع پژوهش‌های زیادی بوده است. در این میان دی‌متیل اتر به دلیل خواص زیست محیطی مطلوب خود توجه زیادی را جلب

کرده است. با این حال بحث بیشتر مربوط به پاکیزگی این سوخت از نظر انتشار آلاینده‌ها بوده و انتشار دی‌اکسید کربن از آن کمتر بررسی شده است.

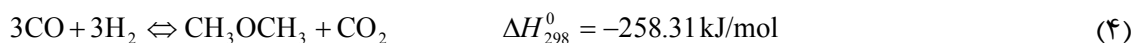
در کار حاضر پتانسیل کاهش انتشار دی‌اکسید کربن در صورت جایگزینی سوخت‌های کنونی با دی‌متیل اتر به عنوان یک سوخت پاک بررسی می‌شود. همچنین با توجه به ضریب انتشار دی‌اکسید کربن DME در مقایسه با دیگر سوخت‌ها، امکان استفاده از دی‌اکسید کربن و خوراک‌های تجدیدپذیر برای تولید آن به منظور کاهش انتشار دی‌اکسید کربن، حفاظت از منابع هیدروکربنی و پتانسیل کاربرد آن در پیل‌های سوختی نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- تولید دی‌متیل اتر

به طور کلی DME را می‌توان از سه روش سنتز غیرمستقیم با آبگیری از متانول، سنتز مستقیم با تبدیل گاز سنتز به DME و سنتز همزمان متانول و دی‌متیل اتر از گاز سنتز تولید کرد. در فرایند سنتز DME از گاز سنتز (مخلوط CO و H<sub>2</sub>) واکنش‌های مختلفی شامل سه واکنش اصلی سنتز متانول، آبگیری از متانول و جابه‌جایی آب-گاز رخ می‌دهند:

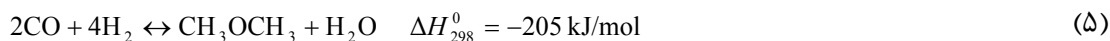


واکنش سنتز متانول (واکنش ۱) روی کاتالیست مس و آبگیری (واکنش ۲) روی کاتالیست‌های جامد-اسیدی رخ می‌دهد. کاتالیست سنتز متانول جابه‌جایی آب-گاز (واکنش ۳) را هم کاتالیز می‌کند. در سنتز مستقیم، واکنش‌ها در یک راکتور بر روی یک کاتالیست دوعملگر (دارای سایت‌های سنتز متانول و آبگیری) رخ می‌دهد. مصرف متانول در سنتز DME به جابه‌جایی تعادل به تبدیل بیشتر گاز سنتز کمک می‌کند. اگر خوراک غنی از CO باشد، آب حاصل از واکنش آبگیری با سرعت بالایی در واکنش جابه‌جایی آب-گاز مصرف می‌شود. در حالت هم‌افزایی کامل<sup>۱</sup>، سرعت خالص تشکیل آب و متانول صفر و معادله‌ی واکنش زیر حاصل می‌شود:

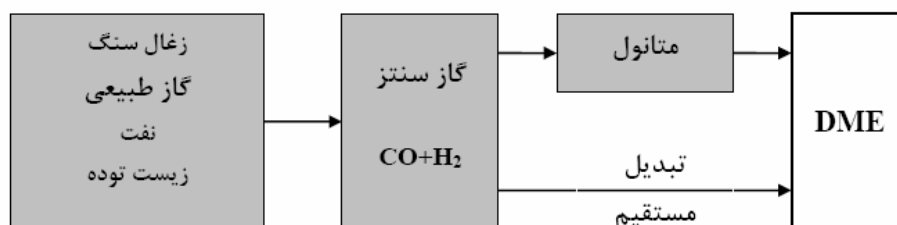


اگر سرعت نسبی واکنش جابه‌جایی بالا نباشد و یا واکنش جابه‌جایی انجام نشود، معادله‌ی واکنش کلی به صورت زیر خواهد بود که در واقع، ترکیب واکنش‌های (۱) و (۲) است:

<sup>1</sup>- Full synergy



از مقایسه مقادیر انرژی آزاد مربوط به دو واکنش کلی (۴) و (۵) می‌توان دریافت که در شرایط یکسان، واکنش کلی (۵) با محدودیت تعادلی کمتری مواجه است. در سنتز غیرمستقیم DME، واکنش‌های سنتز متانول و آگیری در راکتورهای جداگانه رخ می‌دهد. بنابراین، مزیت ترمودینامیکی سنتز مستقیم پیش نمی‌آید. در روش‌های اولیه‌ی تولید DME از آگیری متانول استفاده شده است. شکل ۲ مسیرهای تولید DME را بر اساس خوراک‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۲- مسیرهای تولید دی‌متیل اتر

### ۳- تولید از خوراک‌های تجدیدپذیر

استفاده از گاز طبیعی برای خوراک سنتز دی‌متیل اتر، به عنوان سوخت، منجر به انتشار دی‌اکسید کربن به جو می‌شود. از طرف دیگر عمر منابع گاز طبیعی محدود و بیشتر موارد دور از دسترس هستند. یکی از مزایای مهم DME امکان سنتز آن از منابع تجدیدپذیر مانند دی‌اکسید کربن و زیست توده است.

#### ۳-۱- تولید از دی‌اکسید کربن

استفاده از دی‌اکسید کربن برای سنتز مواد شیمیایی به عنوان روشی برای کاهش انتشار این گاز توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۵۱]. در این میان مواد پرمصرف مانند متانول نقش مهمتری در استفاده از دی‌اکسید کربن خواهند داشت.

اگر چه بر اساس پژوهش‌های مکانیزمی جدید، خاستگاه کربن متانول (و در نتیجه دی‌متیل اتر) تولیدی از گاز سنتز دی‌اکسید کربن است و مونواکسید کربن تنها نقش تأمین دی‌اکسید کربن را از راه جابه‌جایی آب-گاز دارد، کاتالیست‌های کنونی سنتز متانول کارایی ضعیفی در هیدروژن‌دار کردن دی‌اکسید کربن به متانول دارند [۶]. تلاش برای بهبود عملکرد این کاتالیست‌ها در هیدروژن‌دار کردن دی‌اکسید کربن ادامه دارد. از طرف دیگر پژوهش‌ها نشان داده‌اند که غنی‌سازی خوراک گاز سنتز با دی‌اکسید کربن به افزایش تولید متانول کمک می‌کند [۷]. در حال حاضر این روش تنها استفاده از با جریان‌های غلیظ دی‌اکسید کربن تولیدی واحدهای آمونیاک اجرا می‌شود؛ ولی با پیدایش فناوری‌های مؤثر در جداسازی دی‌اکسید کربن از

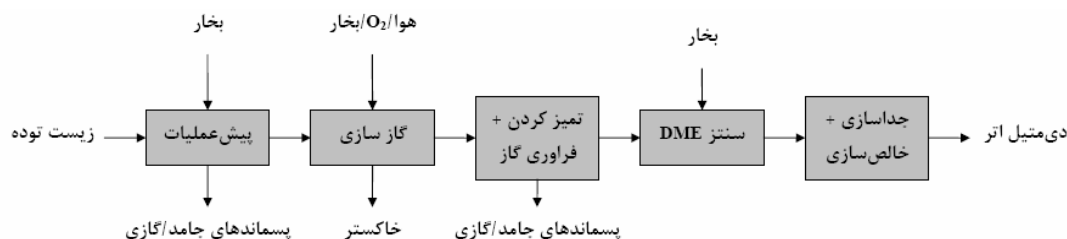
گازهای احتراقی امکان استفاده از آن در سنتز متانول و دی‌متیل اتر وجود خواهد داشت، که به بازپرخش و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای اتمسفر کمک می‌کند.

### ۳-۲- تولید از زیست‌توده (BioDME)

سوخت‌های زیستی به عنوان سوخت‌های سبز و دوستدار محیط زیست مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. خاستگاه بسیاری از این سوخت‌ها (سوخت‌های زیستی نسل اول) محصولات کشاورزی مانند روغن‌های گیاهی گوناگون است که استفاده وسیع از آنها به عنوان سوخت به دلیل ارزش غذایی و نیاز به جنگل‌زدایی برای تأمین زمین کشاورزی مورد انتقاد قرار گرفته است. برعکس برخی سوخت‌ها مانند دی‌متیل اتر را می‌توان از پسماندهای زیستی یا زیست‌توده (مانند لیگنوسلولز) تهیه کرد (سوخت‌های زیستی نسل دوم)، که به استفاده بهینه از منابع کربن کمک می‌کند.

بطور کلی، گاز سنتز را می‌توان از هر خوراک هیدروکربنی، شامل گاز طبیعی، نفتا، روغن ته‌مانده، کک نفت، زغال‌سنگ و زیست‌توده تهیه کرد و ارزان‌ترین مسیر تولید گاز سنتز ریفرمینگ گاز طبیعی است و مناسب‌ترین گزینه از میان منابع مختلف گاز طبیعی، منابع دورافتاده یا کنار ساحل، هستند. بنابر ملاحظات اقتصادی کنونی تولید سوخت‌های مایع از گاز سنتز به استفاده از گاز طبیعی به عنوان خاستگاه هیدروکربن تعبیر می‌شود. با این وجود، هزینه عملیات تولید گاز سنتز در عملیات تبدیل گاز به مایع بیش از نیمی از هزینه سرمایه‌ای واحد است [۸].

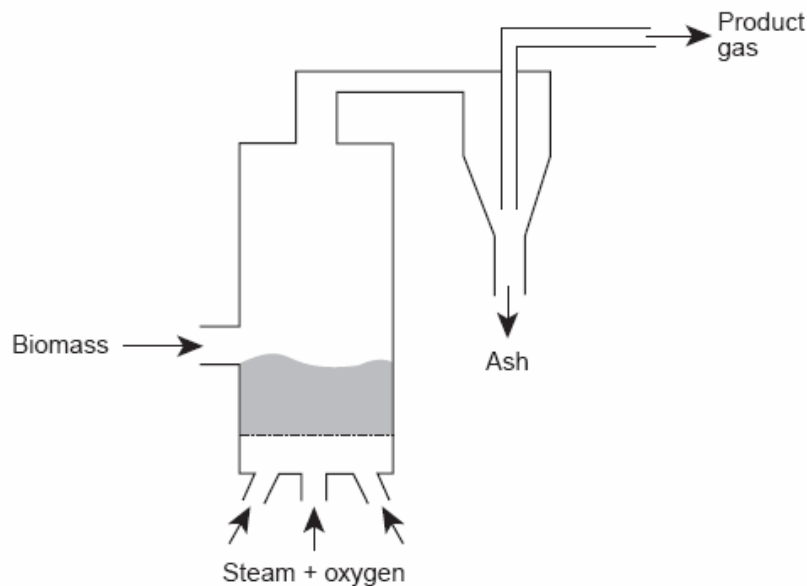
تبدیل زیست‌توده به گاز سنتز در یک رشته از فرایندها برای رسیدن به ترکیب مورد نیاز قبل از راکتور سنتز متانول/دی‌متیل اتر انجام می‌شود. این فرایندها شامل پیش‌عملیات، گازسازی، فراوری گاز، سنتز متانول/دی‌متیل اتر و خالص‌سازی محصول هستند (شکل ۳). پیش‌عملیات و فراوری گاز گرماگیر، و گازسازی و سنتز DME گرمازا هستند.



شکل ۳- اجزای اصلی تبدیل زیست‌توده به دی‌متیل اتر

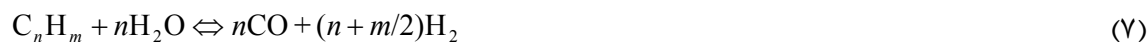
در گازسازی زیست‌توده جامد به گاز سنتز تبدیل می‌شود. مبانی این فرایند با جزئیات کامل در مرجع [۹] تشریح شده است. در اساس، زیست‌توده به مخلوطی از  $H_2$ ،  $H_2O$ ،  $CO_2$ ،  $CO$  و هیدروکربن‌های سبک تبدیل می‌شود که ترکیب حاصل به نوع زیست‌توده، نوع گازساز، دما، فشار، استفاده از هوا، اکسیژن و بخار بستگی دارد. روش‌های گازسازی زیادی برای تولید گاز سنتز وجود دارند که بر اساس ظرفیت، هزینه،

پیچیدگی و کارایی تنها گازسازهای بستر سیال چرخشی برای تولید گاز سنتز در مقیاس بالا مناسب هستند. شکل ۴ نمونه‌ای از راکتورهای گازسازی را نشان می‌دهد.



شکل ۴- گازساز بستر سیال حبابی گرم شده مستقیم [۹]

گاز سنتز خام تولید شده از گازی کردن زیست‌توده، ناخالصی‌هایی دارد که معمول‌ترین آنها ناخالصی‌های آلی مانند قطران قابل چگالش، BTX (بنزن، تولوئن و زایلین‌ها)، ناخالصی‌های معدنی ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{HCl}$ )، فلزهای فرار، غبار و دوده هستند [۱۰ و ۱۱]. این آلاینده‌ها ممکن است فعالیت کاتالیست را در ریفرمر و راکتور سنتز متانول/دی‌متیل اتر کاهش دهند و باعث خوردگی در کمپرسورها، مبدل‌های حرارتی و توربین گازی (در صورت وجود) شوند [۱۲]. ریفرمینگ با بخار مهمترین روش تولید گاز سنتز از گاز طبیعی یا گاز حاصل از گازسازی است. فرایند به شدت گرماگیر است و روی کاتالیست بر اساس نیکل رخ می‌دهد:



گاز سنتز حاصل از زغال‌سنگ یا زیست توده به دلیل نسبت هیدروژن به مونوکسید کربن پایین (کمتر از واحد) برای سنتز مواد اکسیژن‌دار مانند DME مناسب است.

## ۴- دی‌متیل اتر به عنوان یک سوخت جدید پاک حامل انرژی

دی‌متیل اتر از نظر احتراقی آلاینده‌های کمتری را از سوخت‌های رقیب منتشر می‌کند. با این حال در مقالات در مورد انتشار دی‌اکسید کربن حاصل از احتراق دی‌متیل اتر و مقایسه آن با سایر سوخت‌ها مطلبی به چشم نمی‌خورد.

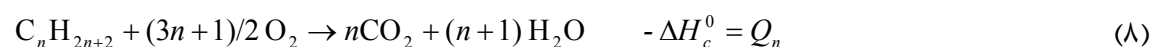
### ۴-۱- انتشار دی‌اکسید کربن

جدول ۱ ضریب انتشار<sup>۱</sup> دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) تولیدی به ازای گرمای آزاد شده) سوخت‌هایی که DME قابلیت جایگزینی آنها را دارد نشان می‌دهد. مقادیر برای برش‌های نفتی و زغال‌سنگ نمونه‌ای هستند. برای هیدروکربن‌های پارافینی با افزایش تعداد کربن (نسبت کربن به هیدروژن) ضریب انتشار افزایش می‌یابد (جدول ۱)، به عبارت دیگر سوخت‌های سنگین‌تر و مایع، دی‌اکسید کربن بیشتری به ازای گرمای تولیدی منتشر می‌کنند. از طرف دیگر سوخت‌های اکسیژن‌دار به نسبت هیدروکربن‌های با همان تعداد کربن ضریب انتشار بزرگتری دارند که به دلیل محتوای گرمایی پایین‌تر آنهاست. بنابراین الزام برای استفاده از آنها در بنزین تجدید فرمول شده برای کاهش هیدروکربن‌های نسوخته (VOC) و مونوکسید کربن در گازهای اگزوز است. نکته دیگر اینکه دی‌متیل اتر از نظر ضریب انتشار در میان سوخت‌ها در جایگاه متوسطی در حد LPG قرار دارد. با این حال وضعیت بهتری نسبت به سوخت رقیب خود دیزل دارد.

جدول ۱- دی‌اکسید کربن تولیدی به ازای انرژی آزاد شده از احتراق برخی سوخت‌ها

سوخت	فرمول شیمیایی/تجربی	گرمای احتراق (kJ/mol)	ضریب انتشار (M <sub>CO2/Q</sub> )×10 <sup>3</sup> , mol·kJ <sup>-1</sup>
متان	CH <sub>4</sub>	۸۰۰	۱/۲۵
گاز مایع (LPG)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	۲۳۰۰	۱/۴۹
دیزل	(C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> )	۷۴۰۰	۱/۶۲
زغال‌سنگ	(C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>0.6</sub> )	۳۵۰۰	۲/۰
متانول	CH <sub>3</sub> OH	۶۷۰	۱/۴۸
دی‌متیل اتر (DME)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	۱۳۲۰	۱/۵۰

نتایج جدول فوق را می‌توان بر اساس انرژی پیوندهای شیمیایی با تحلیل زیر تعمیم داد. با توجه به اینکه پارافین‌ها پاک‌ترین سوخت‌های هیدروکربنی هستند، تحلیل را به این هیدروکربن‌ها محدود می‌کنیم. برای احتراق کامل یک پارافین با  $n$  اتم کربن:



برای گرمای آزاد شده،  $Q_n$ ، می‌توان نوشت:

<sup>1</sup> Emission factor

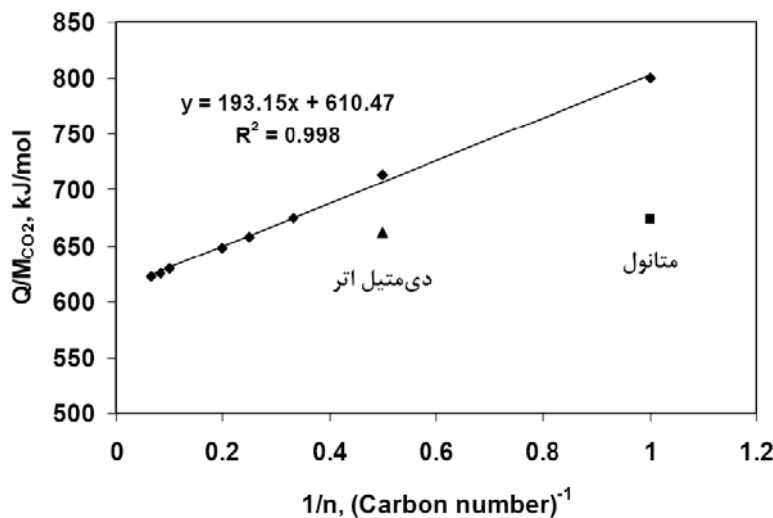
$$Q_n = n(2H_{C=O} + 2H_{O-H} - H_{C-C} - 2H_{C-H} - 3/2H_{O=O}) + (2H_{O-H} + H_{C-C} - 2H_{C-H} - 1/2H_{O=O})$$

$$= \alpha n + \beta \quad (9)$$

که  $H$  قدرت پیوند و اندیس آن پیوند مربوط را نشان می‌دهد. اگر مقدار  $CO_2$  تشکیل شده بر مول هیدروکربن  $M_{CO_2}$  باشد:

$$Q_n / M_{CO_2} = (\alpha n + \beta) / n = \alpha + \beta / n \quad (10)$$

بنابراین انتظار می‌رود وارون ضریب انتشار پارافین‌ها بر حسب وارون تعداد کربن یک خط راست را نتیجه بدهد. شکل ۵ نشان می‌دهد این مدل ساده با دقت خوبی می‌تواند اثر جرم مولکولی را بر ضریب انتشار دی‌اکسید کربن نشان دهد. همان گونه که در بالا توضیح داده شد متانول و دی‌متیل اتر انحراف زیادی از پارافین‌های با همان تعداد کربن نشان می‌دهند که این انحراف برای دی‌متیل اتر کمتر است (شکل ۵).



شکل ۵- وابستگی ضریب انتشار به تعداد کربن پارافین‌ها بر اساس معادله (۱۰) (خط پر معادله (۱۰)؛  $\blacklozenge$  پارافینها؛  $\blacksquare$  متانول و  $\blacktriangle$  دی‌متیل اتر).

## ۴-۲- ریفرمینگ و تولید هیدروژن

از دی‌متیل اتر می‌توان به‌عنوان منبع تولید هیدروژن از راه ریفرمینگ برای پیل‌های سوختی خودروها و نیروگاه‌ها نیز استفاده کرد. در واکنش ریفرمینگ، دی‌متیل اتر در حضور آب به هیدروژن و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود. واکنش کلی شامل سه بخش است:





واکنش آب‌دهی (۱۱) در حضور کاتالیست‌های جامد-اسیدی انجام می‌شود، در حالی که واکنش ریفرمینگ متانول (۱۲) و جابجایی آب-گاز روی کاتالیست‌های بر اساس مس بوقوع می‌پیوندند. در عمل از کاتالیست شامل مخلوط فیزیکی کاتالیست آب‌دهی DME و ریفرمینگ متانول یا کاتالیست دو عملگر شامل سایت‌های مورد نیاز برای دو واکنش (۱۱) و (۱۲) استفاده می‌شود. در اینجا در واقع وارون واکنش‌های سنتز مستقیم دی‌متیل اتر انجام می‌شود. بنابراین، با ریفرمینگ DME می‌توان، با جداسازی دی‌اکسید کربن از گاز حاصل، از روش‌های جداسازی پیش از احتراق برای کاهش انتشار دی‌اکسید کربن استفاده کرد. هیدروژن به عنوان سوخت سوزانده یا در پیل سوختی به عنوان خوراک مصرف می‌شود و تنها از آن بخار آب پدید می‌آید.

## ۵- استفاده در پیل‌های سوختی

پیل‌های سوختی به دلیل بازده بالا در تبدیل انرژی شیمیایی سوخت‌ها به الکتریسیته در آینده تأمین انرژی را برعهده خواهند داشت. دی‌متیل اتر در پیل‌های سوختی تبادل پروتون را به دوصورت مستقیم و غیرمستقیم قابل استفاده است.

### ۵-۱- پیل سوختی مستقیم دی‌متیل اتر

در پیل‌های سوختی مستقیم، سوخت DME بر خلاف پیل سوختی غیرمستقیم ریفرم نمی‌شود. چون DME و آب مستقیماً به پیل سوختی خورانده می‌شوند، به ریفرمینگ با بخار نیازی نیست. ذخیره DME به دلیل عدم نیاز به فشارهای بالا و دماهای پایین بسیار آسانتر از هیدروژن است. دی‌متیل اتر یکی از امیدوارکننده‌ترین سوخت‌ها برای پیل‌های سوختی مستقیم است. دی‌متیل اتر فاقد پیوند کربن-کربن است که امکان اکسایش تقریباً کامل را در پیل‌های سوختی PEM دما پایین می‌دهد. یک مزیت اصلی استفاده از DME این است که می‌توان آن را به صورت فاز مایع چگال در فشارهای متوسط تا ۵ atm ذخیره و به صورت سوخت گازی بدون نیاز به پمپ دریافت کرد. بنابراین، استفاده از DME به صورت بالقوه می‌تواند مزایای تحویل آسان سوخت تحت فشار و چگالی بالای انرژی سوخت‌های مایع را ترکیب کند. گزارش شده که پیل سوختی دی‌متیل اتر مستقیم همان کارایی پیل سوختی متانول مستقیم را دارد [۱۳]، در حالی که میزان سمی بودن DME از متانول کمتر است. مزایای استفاده از DME در پیل‌های سوختی مستقیم عبارتند از [۱۴]:

۱. عدد انتقال الکترون بزرگ ۱۲ برای اکسایش کامل (برای متانول ۶ و برای هیدروژن ۲) که به کاهش نظری نیاز به سوخت منجر می‌شود.
۲. عدم وجود پیوند C-C الکترو-اکسایش مستقیم کامل را با کمترین اتلاف سینتیکی، در مقایسه با ترکیبات پیچیده‌تر، ممکن می‌کند.
۳. سرعت تقاطع مورد انتظار به دلیل کاهش ممان دوقطبی DME نسبت به متانول کاهش می‌یابد.

## ۵-۲- پیل سوختی غیرمستقیم دی‌متیل اتر

سامانه‌های پیل سوختی دی‌متیل اتر ریفرم شده یا پیل سوختی دی‌متیل اتر غیر مستقیم گروهی از پیل‌های سوختی تبادل پروتون هستند که در آنها DME پیش از خوراندن به پیل سوختی ریفرم می‌شود. سامانه‌های ریفرم شده نسبت به پیل‌های سوختی مستقیم مزیت بازده بالاتر، تجهیزات کوچکتر، عدم مدیریت آب، عملیات بهتر در دمای پایین‌تر و انباشتن در دمای پایین‌تر را دارد.

## ۶- دی‌متیل اتر در ایران

با توجه به ذخایر گاز طبیعی بزرگ و دوری به بازارهای جهانی بویژه کشورهای جنوب آسیا و اروپا، یکی از ایمن‌ترین و اقتصادی‌ترین گزینه‌ها برای بهره‌برداری از منابع گازی کشور و صادر کردن DME تولیدی است. شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به عنوان یکی از زیرمجموعه‌های شرکت ملی صنایع پتروشیمی، با تشکیل تیم‌های تخصصی و با همکاری مراکز تحقیقاتی و دانشگاهی کشور، مطالعات گسترده‌ای را در زمینه انتقال دانش فنی، مهندسی و ساخت کاتالیست‌های مورد نیاز واحد سنتز دی‌متیل اتر انجام داده است. این شرکت با همکاری شرکت Haldor Topsoe A/S دانمارک در حال احداث واحد پیش‌تاز دی‌متیل اتر از متانول به روش غیرمستقیم با ظرفیت ۱ تن در روز می‌باشد. همچنین واحد توسعه مهندسی این شرکت با همکاری شرکت مذکور موفق به طراحی پایه واحد صنعتی ۸۰۰ هزار تنی شده‌اند.

## ۷- نتیجه‌گیری

- دی‌متیل اتر با توجه به خواص زیست محیطی و سوختی مناسب، سوخت قرن ۲۱ نام گرفته است. این نامگذاری با توجه به آنچه گذشت و در پایین خلاصه شده است منطقی به نظر می‌رسد:
۱. دی‌متیل اتر را افزون بر گاز طبیعی می‌توان از منابع تجدیدپذیر مانند دی‌اکسید کربن و زیست توده هم تهیه کرد. بنابراین با استفاده از آن می‌توان به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و حفظ ذخایر هیدروکربنی کمک کرد.
  ۲. از دی‌متیل اتر می‌توان در چرخه‌های با بازده بالا مانند پیل سوختی و دیزل برای تولید انرژی استفاده کرد. به این ترتیب اتلاف انرژی به صورت گرما کاهش می‌یابد. مزیت دی‌متیل اتر این است که از آن هم در پیل‌های سوختی مستقیم و هم خوراک ریفرم شده می‌توان استفاده کرد.

۳. احتراق دی‌متیل اتر نسبت به سوخت‌های رقیب آلاینده کمتری را منتشر می‌کند. دی‌اکسید کربن منتشر شده به انرژی تولیدی از سوخت‌های مایع مانند دیزل بهتر است.
۴. برای سنتز متانول، جای چندانی برای افزایش بازده وجود ندارد. در آینده ممکن است دی‌متیل اتر حامل انرژی جذاب‌تری از متانول در نظر گرفته شود، زیرا سنتز آن از نظر ترمودینامیکی مساعدتر است.
۵. در ایران با توجه به ذخایر گازی کنار ساحل، می‌توان به DME به عنوان یک حامل انرژی مناسب برای مصرف داخلی و صادرات توجه کرد.

## مراجع

1. G.A. Olah, A. Goeppert and K.S. Parkash, "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons", *J. Org. Chem.*, 74 (2009) 478-498.
2. [http://www.japantransport.com/conferences/2006/03/dme\\_detailed\\_information.pdf](http://www.japantransport.com/conferences/2006/03/dme_detailed_information.pdf), "Conference on the Development and Promotion of Environmentally Friendly Heavy Duty Vehicles such as DME Trucks", Washington DC, March 17, 2006.
3. Global Dimethyl Ether Emerging Markets, The Catalyst Group, April 20, 2007, [http://www.aboutdme.org/EFIClient/files/ccLibraryFiles/Filename/00000000424/2007\\_DME\\_Seminar\\_9\\_Payne\\_CatalystGroup.pdf](http://www.aboutdme.org/EFIClient/files/ccLibraryFiles/Filename/00000000424/2007_DME_Seminar_9_Payne_CatalystGroup.pdf), Accessed July, 1 2009.
4. B. Cornils, W.A. Herrmann, R. Schlöl and C.H. Wong, "Catalysis from A to Z, A Coinsize Encyclopedia", Wiley-VCH, 2003.
5. X. Xiaoding and J.A. Moulijn, "Mitigation of CO<sub>2</sub> by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products", *Energy & Fuels*, 10 (1996) 305-325.
6. G.A. Olah and Á. Monlár, *Hydrocarbon Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, 2003, Chapter 3.
7. A. Gunda, T. Tartamella, M. Gogate, and S. Lee, "Dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub>-rich syngas in the LPDME process" *Proceedings - Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 12th, 1995, 710-715.
8. K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S.E.L. Winter Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen, "Technologies for large-scale gas conversion", *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 379-387.
9. R.E. Katofsky, "The production of fluid fuels from biomass", Princeton University, Center for Energy and Environmental Studies, NJ, 1993.
10. M.J.A. Tijmensen, "The production of Fischer Tropsch liquids and power through biomass gasification (M.S. thesis)", Utrecht University, Department of Science, Technology and Society, The Netherlands, 2000.
11. R. Van Ree, A. Oudhuis, A. Faaij, and A. Curvers, "Modelling of a biomass integrated gasifier/combined cycle (BIG/CC) system with the flowsheet simulation programme ASPEN+", Energy Research Center of the Netherlands ECN and Utrecht University, Department of Science, Technology and Society, Petten, 1995.
12. Carlo N. Hamelinck and André P.C. Faaij, *Production of Methanol from Biomass*, in Shelley Minter, *Alcoholic Fuels*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006.
13. Y. Tsutsumi, T. Satou and A. Yoshizawa, *proc. Abstracts of Papers*, 12th, International Symposium on Alcohol Fuels. p403, Tsingh Univ. Press, Beijing, China (1998).

14. M.M. Mench, H.M. Chance, and C.Y. Wang, "Direct Dimethyl Ether Polymer Electrolyte Fuel Cells for Portable Applications", *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (1) (2004) A144-A150.

# Dimethyl ether: A green, renewable fuel

M.R. Jafari-Nasr, S. Sahebdehfar, P. Moghimpour Bigani, F. Yaripour\*

Petrochemical Research and Technology Co., Natinal Petrochemical Company,  
P.O. Box 14358, Tehran, Iran  
f.yaripour@npc-rt.ir

## Abstract

The increased level of atmospheric carbon dioxide due to the ever-increasing use of fossil fuels in the energy sector and the resulting greenhouse effect simulated extensive research efforts to find alternative fuels with lower emissions from renewable sources. Dimethyl ether as a clean fuel and intermediate product has received great attention in recent years. It can be manufactured from natural gas-derived syngas as well as renewable sources such as carbon dioxide and biomass. Although dimethyl ether has a modest carbon dioxide emission factor compared to conventional fuels, it could be produced by chemical reduction of carbon dioxide. Recycling and chemical fixation of carbon dioxide to dimethyl ether through capture and hydrogenation could be considered as a method to reduce carbon dioxide emission. Dimethyl ether also is a convenient fuel in fuel cell applications giving a high-yield conversion of chemical to electrical energy.

**Keywords:** Carbon dioxide, Greenhouse effects, Dimethyl ether, Emission factor, Chemical recycling, Biofuel