۱.۱ مقدمه

با توجه به رشد جمعیت جهان و تقاضا برای استانداردهای زندگی بالاتر و کیفیت هوای بهتر، انتظار می‌رود تقاضای انرژی در آینده به‌طور قابل‌توجهی افزایش یابد. پاسخگویی به این تقاضا چالش‌های بزرگی را به همراه دارد. در حال حاضر، بخش عمده‌ای از نیاز جهانی انرژی برای حمل‌ونقل و گرمایش (که دوسوم کل تقاضای انرژی اولیه را تشکیل می‌دهد) از نفت یا گاز طبیعی تأمین می‌شود. این دو سوخت به دلیل سهولت حمل‌ونقل در اشکال مایع یا گازی، معمولاً مورد ترجیح هستند. متأسفانه، احتراق سوخت‌های هیدروکربنی برای حمل‌ونقل و گرمایش، عامل بیش از نیمی از کل انتشار گازهای گلخانه‌ای و بخش بزرگی از انتشار آلاینده‌های هواست. از این رو، جهان امروز با ضرورتی فوری برای توسعه سوخت‌های جایگزین روبروست. در میان گزینه‌های مختلف، سوخت هیدروژن بیشترین پتانسیل را از نظر تنوع در منابع تأمین و کاهش انتشار آلاینده‌ها و گازهای گلخانه‌ای ارائه می‌دهد. طی ۴۰ سال گذشته، فعالان محیط‌زیست و چندین سازمان صنعتی، سوخت هیدروژن را به عنوان راهکاری برای مشکلات آلودگی هوا و گرمایش جهانی مطرح کرده‌اند. معیارهای کلیدی برای یک سوخت ایده‌آل عبارتند از: تمام‌نشدنی بودن، پاک بودن، سهولت استفاده و استقلال از کنترل خارجی. هیدروژن واجد تمام این ویژگی‌هاست و در سراسر جهان به عنوان جایگزینی سازگار با محیط‌زیست برای بنزین، سوخت گرمایشی، گاز طبیعی و سایر سوخت‌ها — چه در کاربردهای حمل‌ونقل و چه در کاربردهای غیرحمل‌ونقلی — در حال ارزیابی و ترویج است. هم‌اکنون گزارش‌های متعددی در مورد جنبه‌های گوناگون هیدروژن در دسترس است [۱-۲۵].

هیدروژن، همانند الکتریسیته، یک حامل انرژی باکیفیت است که می‌تواند با بازدهی بالا و با میزان انتشار صفر یا نزدیک به صفر در محل مصرف، مورد استفاده قرار گیرد. از نظر فنی اثبات شده است که هیدروژن می‌تواند برای حمل‌ونقل، گرمایش و تولید برق به کار رود و جایگزین سوخت‌های کنونی در تمامی کاربردهای فعلی آن‌ها شود [۲-۶]. هیدروژن را می‌توان با استفاده از مواد اولیه متنوعی که از منابع تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر به دست می‌آیند، و از طریق روش‌های فرآیندی گوناگون تولید کرد. در حال حاضر، دو فناوری فرآیندی اصلی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند: (۱) ریفورمینگ (اصلاح) گاز طبیعی و (۲) الکترولیز آب. با ظهور اقتصاد هیدروژنی، کانون اصلی فناوری هیدروژن به سمت بهره‌برداری ایمن و مقرون‌به‌صرفه از هیدروژن به عنوان سوختی جایگزین تغییر یافته است؛ رویکردی که بر یکپارچه‌سازی بی‌وقفه فناوری‌های تولید، توزیع و ذخیره‌سازی استوار است. در استدلال‌هایی که با هدف جلب نظر عموم مردم و سیاستمداران پیرامون مزایای هیدروژن مطرح می‌شوند و در نگاه نخست متقاعدکننده به نظر می‌رسند، نادرستی‌ها، ناهماهنگی‌ها و تناقض‌های بسیاری وجود دارد. این موارد نادرست، این تصور جهانی را ایجاد می‌کنند که هیدروژن به منبعی فعال برای تأمین نیازهای انرژی ما بدل خواهد شد و با جایگزینی ماشین‌آلات امروزی (که بازدهی نسبتاً

کمتری دارند) با پیل‌های سوختی پاک، انرژی مورد نیاز خودروها، کامیون‌ها، منازل و کسب‌وکارها را به شکلی کارآمد تأمین کرده و به معضل گرمایش جهانی و آلودگی هوا پایان خواهد داد. ادعاهای کلیدیِ طرح تولید و بهره‌برداری از هیدروژن بر این پیش‌فرض استوارند که پیل سوختی فناوری‌ای اثبات‌شده است و هیدروژن در کره زمین به وفور یافت می‌شود [۱۰–۱۲]؛ اما متأسفانه، بخش عمده هیدروژن موجود در زمین به شکل کاملاً اکسیدشده (یعنی H2O) است که هیچ‌گونه ارزش سوختی ندارد و هیچ منبع طبیعی برای هیدروژن مولکولی (H2) مطلوب وجود ندارد.

TABLE 1.1

United States and World Hydrogen Consumptions by End-Use Category

	United States		World Total		U.S. Share of
Captive Users	Billion m^3	Share (%)	Billion m^3	Share (%)	World Total (%)
Ammonia producers	33.7	38	273.7	61	12
Oil refiners	32.9	37	105.4	23	31
Methanol producers	8.5	10	40.5	9	21
Other	3.4	4	13.6	3	25
Merchant users	10.8	12	16.1	4	67
Total	89.3	100	449.3	100	20

Source: Adapted from SRI Consulting Inc., *Chemical Economics Handbook 2001*, Menlo Park, CA, July 2001; Wee, J.H., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11, 1720–1738, 2007.

در حال حاضر، تولید هیدروژن صنعتی بزرگ و رو به رشد است. در سطح جهانی، حدود ۵۰ میلیون تن هیدروژن — معادل تقریباً ۱۷۰ میلیون تن نفت — در سال ۲۰۰۴ تولید شد و میزان تولید آن سالانه حدود ۱۰ درصد افزایش می‌یابد. تا سال ۲۰۰۵، ارزش اقتصادی کل هیدروژن تولیدشده در جهان حدود ۱۳۵ میلیارد دلار در سال بود [۳]. ترکیب فعلی تولید جهانی هیدروژن بدین صورت است: ۴۸ درصد از گاز طبیعی، ۳۰ درصد از نفت، ۱۸ درصد از زغال‌سنگ و ۴ درصد از طریق الکترولیز [۴]. فهرست عمده‌ترین مصرف‌کنندگان نهایی هیدروژن در جدول ۱.۱ آمده است. هیدروژن عمدتاً در دو حوزه غیرسوختی مصرف می‌شود: (۱) حدود ۶۰ درصد برای تولید آمونیاک (NH3) به روش هابر جهت استفاده در تولید کود شیمیایی [۱۴] و (۲) حدود ۴۰ درصد در بخش‌های پالایشگاهی، شیمیایی و پتروشیمی. در صورت دسترسی به منابع غیرمتعارف — مانند انرژی باد، خورشید یا هسته‌ای — برای تولید هیدروژن، استفاده از آن جهت تولید سوخت‌های مصنوعی هیدروکربنی می‌تواند ۵ تا ۱۰ برابر افزایش یابد [۴]. برآورد می‌شود که تولید سالانه ۳۷.۷ میلیون تن هیدروژن برای تبدیل زغال‌سنگ داخلی به سوخت‌های مایع، به میزانی که وابستگی ایالات متحده به واردات نفت خارجی را پایان دهد، کافی باشد؛ همچنین برای پایان دادن به وابستگی به نفت خاورمیانه، به کمتر از نصف این مقدار نیاز است. شکل ۱.۱ حوزه‌های مختلف کاربرد انرژی هیدروژن را نشان می‌دهد که در میان آن‌ها، استفاده از انرژی هیدروژن در وسایل نقلیه کانون توجه کنونی است [۲۶].

۱.۲ خواص فیزیکی

اتم هیدروژن سبک‌ترین عنصر است و فراوان‌ترین ایزوتوپ آن تنها از یک پروتون و یک الکترون تشکیل شده است. اتم‌های هیدروژن به‌آسانی مولکول‌های H2 را تشکیل می‌دهند که در مقایسه با بیشتر مولکول‌های دیگر، ابعاد کوچک‌تری دارند. شکل مولکولی این عنصر — که به‌سادگی «هیدروژن» نامیده می‌شود — بی‌رنگ، بی‌بو و بی‌مزه است؛ حدود ۱۴ برابر از هوا سبک‌تر بوده و سرعت انتشار آن از هر گاز دیگری بیشتر است. هیدروژن با کاهش دما، در دمای ۲۵۳- درجهٔ سانتی‌گراد به مایع و در دمای ۲۵۹- درجهٔ سانتی‌گراد به جامد تبدیل می‌شود. خواص فیزیکی هیدروژن در جدول ۱.۲ خلاصه شده است. چگالی هیدروژن معمولی ۰/۰۹ کیلوگرم بر متر مکعب است؛ از این رو، این ماده سبک‌ترین مادهٔ شناخته‌شده محسوب می‌شود و نیروی شناوری آن در هوا ۱/۲ کیلوگرم بر متر مکعب است. هیدروژن فلزیِ جامد، رسانایی الکتریکی بالاتری نسبت به هر عنصر جامد دیگری دارد. همچنین، هیدروژن گازی یکی از بالاترین ظرفیت‌های گرمایی (۱۴/۴ کیلوژول بر کیلوگرم-کلوین) را داراست.

TABLE 1.2

Properties of Hydrogen

Property	Value
Molecular weight	2.01594
Density of gas at 0°C and 1 atm.	0.08987 kg/m^3
Density of solid at –259°C	858 kg/m^3
Density of liquid at –253°C	708 kg/m^3
Melting temperature	–259°C
Boiling temperature at 1 atm.	–253°C
Critical temperature	–240°C
Critical pressure	12.8 atm.
Critical density	31.2 kg/m^3
Heat of fusion at –259°C	58 kJ/kg
Heat of vaporization at –253°C	447 kJ/kg
Thermal conductivity at 25°C	0.019 kJ/(ms°C)
Viscosity at 25°C	0.00892 centipoise
Heat capacity (Cp) of gas at 25°C	14.3 kJ/(kg°C)
Heat capacity (Cp) of liquid at –256°C	8.1 kJ/(kg°C)
Heat capacity (Cp) of solid at –259.8°C	2.63 kJ/(kg°C)

Source: Adapted from *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel*. 3rd ed., Vol. 4, Wiley, New York, 1992, 631p.

اتم هیدروژن (H) از هسته‌ای با بار مثبت واحد و یک الکترون منفرد تشکیل شده است. عدد اتمی آن ۱ و وزن اتمی آن ۱/۰۰۷۹۷ است. این عنصر جزء اصلی آب و تمام مواد آلی محسوب می‌شود و نه تنها در زمین،

بلکه در سراسر کیهان به وفور یافت می‌شود. هیدروژن دارای سه ایزوتوپ است: (۱) پروتیوم — با جرم ۱، که ۹۹/۹۸ درصد از این عنصر طبیعی را تشکیل می‌دهد؛ (۲) دوتریوم — با جرم ۲، که حدود ۰/۰۲ درصد را شامل می‌شود؛ و (۳) تریتیوم — با جرم ۳، که در طبیعت به مقادیر بسیار ناچیز وجود دارد، اما می‌تواند به صورت مصنوعی از طریق واکنش‌های هسته‌ای گوناگون تولید شود. پتانسیل یونیزاسیون اتم هیدروژن ۱۳/۵۴ ولت [۷] است.

هیدروژن مخلوطی از ارتو-هیدروژن و پارا-هیدروژن در حالت تعادل است که تفاوت آن‌ها ناشی از جهت‌گیری نسبی چرخش (اسپین) هسته‌ای اتم‌های تشکیل‌دهنده مولکول می‌باشد. مولکول‌هایی که اسپین آن‌ها در یک جهت (موازی) است، ارتو-هیدروژن نامیده می‌شوند و آن‌هایی که اسپین مخالف دارند، پارا-هیدروژن نامیده می‌شوند. این دو شکل مولکولی خواص فیزیکی اندکی متفاوت، اما خواص شیمیایی یکسانی دارند. در دمای محیط، هیدروژن معمولی شامل ۷۵ درصد ارتو-هیدروژن و ۲۵ درصد پارا-هیدروژن است. فرآیند تبدیل ارتو به پارا با آزادسازی گرما همراه است؛ برای مثال، در دمای ۲۰ کلوین، برای تبدیل ارتو به پارا، گرمایی معادل ۷۰۳ کیلوژول بر کیلوگرم آزاد می‌شود. این تبدیل فرآیندی کند است اما با سرعتی مشخص (که تکمیل آن چندین روز طول می‌کشد) رخ می‌دهد و حتی در حالت جامد نیز ادامه می‌یابد. برای تسریع این تبدیل جهت تولید هیدروژن مایع — که بیش از ۹۵ درصد آن پارا-هیدروژن است — می‌توان از کاتالیزورها استفاده کرد. فشار بخار هیدروژن مایع معمولی با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$P\ (\mathrm{Pa}) = 10^{\left[-\frac{44.9569}{T\ (\mathrm{K})}+6.79177+0.0205377\ (\mathrm{K})\right]}$$

هیدروژن در حلال‌ها حلالیت کمی دارد؛ برای مثال، در شرایط محیطی، تنها ۰/۰۱۸ و ۰/۰۷۸ میلی‌لیتر از گاز H2 به ترتیب در هر میلی‌لیتر آب و اتانول حل می‌شود. با این حال، میزان حلالیت در فلزات بسیار بیشتر است. در این میان، پالادیم به‌ویژه قابل‌توجه است، چرا که می‌تواند حدود ۱۰۰۰ برابر حجم خود، این گاز را در خود حل کند. جذب هیدروژن در فولاد ممکن است موجب «تردی هیدروژنی» شود که گاهی به خرابی تجهیزات فرآوری شیمیایی می‌انجامد [۴].

۱.۳ خواص شیمیایی

در دماهای معمولی، هیدروژن (به شکل مولکولی) نسبتاً غیرفعال است، مگر آنکه به طریقی فعال شده باشد. در مقابل، اتم هیدروژن از نظر شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر است و به همین دلیل به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. در واقع، برای تجزیه هیدروژن مولکولی به هیدروژن اتمی، به دماهای بسیار بالایی نیاز است؛ برای مثال، حتی در دمای ۵۰۰۰ کلوین، حدود ۵ درصد از هیدروژن تجزیه‌نشده باقی می‌ماند. در طبیعت،

هیدروژن عمدتاً به اتم‌های اکسیژن یا کربن متصل است؛ از این‌رو، برای به دست آوردن هیدروژن از ترکیبات طبیعی، صرف انرژی لازم است. بنابراین، هیدروژن باید به عنوان یک حامل انرژی در نظر گرفته شود؛ یعنی وسیله‌ای برای ذخیره و انتقال انرژی که از یک منبع انرژی اولیه حاصل شده است.

هیدروژن اتمی حتی در دمای اتاق، یک عامل کاهنده قوی است. برای نمونه، این عنصر با اکسیدها و کلریدهای بسیاری از فلزات — از جمله نقره، مس، سرب، بیسموت و جیوه — واکنش داده و فلزات آزاد را تولید می‌کند. هیدروژن اتمی برخی نمک‌ها، مانند نیترات‌ها، نیتریت‌ها و سیانیدهای سدیم و پتاسیم را به حالت فلزی کاهش می‌دهد. همچنین با تعدادی از عناصر، اعم از فلزات و غیرفلزات، واکنش داده و هیدریدهایی نظیر NH3، NaH، KH و PH3 تشکیل می‌دهد. گوگرد نیز هیدریدهای متعددی تشکیل می‌دهد که ساده‌ترین آن‌ها H2S است. هیدروژن اتمی با ترکیب شدن با اکسیژن، هیدروژن پراکسید (H2O2) تولید می‌کند. واکنش هیدروژن اتمی با ترکیبات آلی منجر به تولید مخلوط پیچیده‌ای از محصولات می‌شود؛ برای مثال، واکنش آن با اتیلن، C2H6 و C4H10 را پدید می‌آورد. هیدروژن با اکسیدکننده‌هایی مانند نیتروس اکسید، هالوژن‌ها (به‌ویژه فلوئور و کلر) و هیدروکربن‌های غیراشباع (مانند استیلن) به شدت و همراه با آزادسازی گرمای زیاد (واکنش گرمازا) واکنش می‌دهد. هنگامی که هیدروژن برای تولید انرژی در فرآیند احتراق یا تبدیل الکتروشیمیایی با اکسیژن واکنش می‌دهد، محصول نهایی واکنش، بخار آب است. این واکنش در دمای اتاق بسیار کند (و عملاً غیرقابل اندازه‌گیری) پیش می‌رود، اما با استفاده از کاتالیزورهایی مانند پلاتین یا با ایجاد جرقه الکتریکی، سرعت آن افزایش می‌یابد. از منظر ایمنی، مهم‌ترین ویژگی‌های هیدروژن در مقایسه با سایر سوخت‌های متداول عبارت‌اند از:

نفوذپذیری. هیدروژن بسیار سریع‌تر از سایر سوخت‌های گازی در هوا منتشر می‌شود. با داشتن ضریب نفوذ ۰/۶۱ سانتی‌متر مربع بر ثانیه در هوا، سرعت بالای پخش هیدروژن، بزرگ‌ترین مزیت ایمنی آن محسوب می‌شود.

شناوری. هیدروژن سریع‌تر از متان (با چگالی ۱/۳۲ کیلوگرم بر متر مکعب در شرایط استاندارد)، پروپان (۴/۲۳ کیلوگرم بر متر مکعب) یا بخار بنزین (۵/۸۲ کیلوگرم بر متر مکعب) صعود می‌کند.

رنگ، بو، طعم و سمیت. هیدروژن بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌مزه و غیرسمی است؛ مشابه متان.

قابلیت اشتعال. قابلیت اشتعال هیدروژن تابع میزان غلظت آن است و بسیار بیشتر از متان یا سایر سوخت‌هاست. هیدروژن با شعله‌ای که دیدن آن دشوار است، می‌سوزد. حدود اشتعال مخلوط‌های هیدروژن با هوا، اکسیژن یا سایر اکسیدکننده‌ها به انرژی احتراق، دما، فشار، حضور رقیق‌کننده‌ها و همچنین اندازه و پیکربندی تجهیزات، تأسیسات یا دستگاه‌ها بستگی دارد. چنین مخلوطی را می‌توان با هر یک از اجزای

تشکیل‌دهنده‌اش رقیق کرد تا غلظت آن به زیر حد پایین اشتعال (LFL) یا بالای حد بالای اشتعال (UFL) برسد. محدوده اشتعال هیدروژن در هوا در شرایط محیطی ۴ تا ۷۵ درصد، متان در هوا ۴/۳ تا ۱۵ درصد (حجمی) و بنزین در هوا ۱/۴ تا ۷/۶ درصد (حجمی) است.

انرژی احتراق. هنگامی که غلظت هیدروژن در محدوده اشتعال قرار دارد، به دلیل انرژی احتراق پایین آن (۰/۰۲ میلی‌ژول در مقایسه با ۰/۲۴ میلی‌ژول برای بنزین و ۰/۲۸ میلی‌ژول برای متان در شرایط استوکیومتری)، می‌تواند با مقدار بسیار کمی انرژی مشتعل شود.

سطح انفجار (دتوناسیون). هیدروژن در صورت محصور بودن، در طیف وسیعی از غلظت‌ها قابلیت انفجار (دتوناسیون) دارد. با این حال، انفجار آن در حالت بدون محصورشدگی (آزاد)، مشابه سایر سوخت‌های متعارف، دشوار است.

سرعت شعله. سرعت شعله هیدروژن (۱/۸۵ متر بر ثانیه) بیشتر از سایر سوخت‌هاست (بخار بنزین: ۰/۴۲ متر بر ثانیه؛ متان: ۰/۳۸ متر بر ثانیه).

دمای شعله. شعله هیدروژن-هوا در شرایط استوکیومتری، داغ‌تر از شعله متان-هوا و خنک‌تر از شعله بنزین است (۲۲۰۷ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با ۱۹۱۷ درجه سانتی‌گراد برای متان و ۲۳۰۷ درجه سانتی‌گراد برای بنزین).

جنبه‌های ایمنی هیدروژن در فصل ۱۶ به تفصیل بررسی شده است.

۱.۴ خواص سوخت

هیدروژن در طیف وسیعی از دما و غلظت بسیار اشتعال‌پذیر است. اگرچه راندمان احتراق آن واقعاً برجسته است و به عنوان سوختی منتخب برای آینده مورد استقبال قرار می‌گیرد، اما ناگزیر چالش‌های تکنولوژیکی غیرمهم متعددی مانند ایمنی در تولید، ذخیره‌سازی و حمل و نقل را به همراه دارد. هیدروژن در واکنش با اکسیژن، انرژی را به صورت انفجاری در موتورهای احتراق یا به آرامی در سلول‌های سوختی آزاد می‌کند و آب را به عنوان تنها محصول جانبی خود تولید می‌کند. برخلاف زغال سنگ یا هیدروکربن‌های آماده برای سوخت، هیدروژن روی زمین موجود نیست. با این حال، به عنوان ترکیبات شیمیایی اکسیژن و کربن موجود است. به عنوان مثال، هیدروژن در آب، هیدروکربن‌های فسیلی مانند زغال سنگ، نفت، گاز طبیعی و زیست توده مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین و سلولز وجود دارد. هیدروژن در مقایسه با سوخت‌های مرسوم مانند متان (گاز طبیعی)، گازهای نفتی مایع (LPG) و سوخت‌های مایع مانند بنزین، شباهت‌ها و تفاوت‌هایی دارد. چالش‌های فنی و اقتصادی اجرای "اقتصاد هیدروژنی" نیاز به راه‌حلی برای مشکل اساسی تولید انرژی تجدیدپذیر دارد.

قبل از اینکه هیدروژن بتواند به عنوان یک واسطه انرژی جهانی مورد استفاده قرار گیرد، نگرانی‌های زیادی وجود دارد که باید به آنها پرداخته شود، از جمله مشکلاتی در تولید، حمل و نقل، ذخیره‌سازی، توزیع و استفاده نهایی از هیدروژن [۸-۲۲].

۱.۴.۱ محتوای انرژی

هیدروژن در مقایسه با سایر سوخت‌ها، بیشترین محتوای انرژی را به ازای واحد جرم دارد. برای مثال، از نظر وزنی، محتوای انرژی هیدروژن تقریباً سه برابر بنزین است (۱۴۰.۴ مگاژول بر کیلوگرم در برابر ۴۸.۶ مگاژول بر کیلوگرم). با این حال، از نظر حجمی وضعیت معکوس است: ۸۴۹۱ مگاژول بر متر مکعب برای هیدروژن مایع در برابر ۳۱۱۵۰ مگاژول بر متر مکعب برای بنزین. چگالی حجمی پایین هیدروژن منجر به مشکلاتی در ذخیره‌سازی آن می‌شود، به‌ویژه در کاربردهای خودرویی؛ چرا که برای ذخیره مقدار کافی هیدروژن جهت دستیابی به برد حرکتی مناسب، به مخزنی بزرگ نیاز است. چگالی انرژی هیدروژن همچنین تحت تأثیر ماهیت فیزیکی سوخت قرار دارد؛ یعنی اینکه سوخت به‌صورت مایع ذخیره شود یا گاز، و در صورت گازی بودن، تحت چه فشاری باشد. ویژگی‌های مرتبط با انرژی هیدروژن در جداول ۱.۳ تا ۱.۵ با سایر سوخت‌ها مقایسه شده‌اند.

یکی از ویژگی‌های مهم و جذاب هیدروژن، خاصیت الکتروشیمیایی آن است که می‌توان از آن در پیل‌های سوختی بهره برد. در حال حاضر، پیل‌های سوختی هیدروژن/اکسیژن (H_2/O_2) موجود هستند که با بازده ۵۰ تا ۶۰ درصد و طول عمر تا ۳۰۰۰ ساعت کار می‌کنند. خروجی جریان این پیل‌ها در محدوده ۴۴۰ تا ۱۷۲۰ آمپر بر متر مربعِ سطح الکترود قرار دارد که می‌تواند توان خروجی بین ۵۰ تا ۲۵۰۰ وات را فراهم کند.

۱.۴.۲ ویژگی‌های احتراقی

به‌دلیل ضریب نفوذ بالا، ویسکوزیته پایین و ماهیت شیمیایی منحصربه‌فرد، ویژگی‌های احتراقی هیدروژن تا حدی با سایر سوخت‌ها متفاوت است. در ادامه، به شرح ویژگی‌های مختلف احتراقی آن پرداخته شده است:

TABLE 1.3

Comparison of Hydrogen with Other Fuels

Fuel	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)	Stoichiometric Air/Fuel Ratio (kg)	Combustible Range (%)	Flame Temperature (°C)	Min. Ignition Energy (MJ)	AutoIgnition Temperature (°C)
Methane	50.0	55.5	17.2	5–15	1914	0.30	540–630
Propane	45.6	50.3	15.6	2.1–9.5	1925	0.30	450
Octane	47.9	15.1	0.31	0.95–6.0	1980	0.26	415
Methanol	18.0	22.7	6.5	6.7–36.0	1870	0.14	460
Hydrogen	119.9	141.6	34.3	4.0–75.0	2207	0.017	585
Gasoline	44.5	47.3	14.6	1.3–7.1	2307	0.29	260–460
Diesel	42.5	44.8	14.5	0.6–5.5	2327		180–320

Source: Adapted from *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*, College of the Desert, Palm Desert, CA, 2001.

TABLE 1.4

Properties of Conventional and Alternative Fuels

Property	Gasoline	No. 2 Diesel	Methanol	Ethanol	Propane	CNG	Hydrogen
Chemical formula	C_4–C_{12}	C_9–C_{25}	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_8	CH_4	H_2
Physical state	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Compressed gas	Compressed gas	Compressed gas or liquid
Molecular weight	100–105	200–300	32	46	44	16	2
Composition (wt%)							
Carbon	85–88	84–87	39.5	52.2	82	75	0
Hydrogen	12–15	13–16	12.6	13.1	18	25	100
Oxygen	0	0	49.9	34.7	NA	NA	0
Specific gravity (15.5°C/15.5°C)	0.72–0.78	0.81–0.89	0.796	0.796	0.504	0.424	0.07
Boiling temperature (°C)	27–225	190–345	68	78	−42	−161	−252
Freezing temperature (°C)	−40	−34	−97.5	−114	−187.5	−183	−260
Reid vapor pressure (psi)	8–15	0.2	4.6	2.3	208	2400	NA

Source: Adapted from Alternative Fuels Data Center, Properties of Fuel, DOE Report, August 2005, available at www.afdc.doe.gov/fuel_comp.html, April 2007.

TABLE 1.5

LHV Energy Densities of Fuels

Fuel	Energy Density (MJ/m^3 at 1 atm., 15°C)	Energy Density (MJ/m^3 at 200 atm., 15°C)	Energy Density (MJ/m^3 at 690 atm., 15°C)	Energy Density (MJ/m^3 of Liquid)	Gravimetric Energy Density (MJ/kg)
Hydrogen	10.0	1,825	4,500	8,491	140.4
Methane	32.6	6,860		20,920	43.6
Propane	86.7			23,488	28.3
Gasoline				31,150	48.6
Diesel				31,435	33.8
Methanol				15,800	20.1

Source: Adapted from *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*, College of the Desert, Palm Desert, CA, 2001.

۱.۴.۲.۱ دامنه وسیع اشتعال‌پذیری

در هوای محیط، هیدروژن در غلظت‌های ۴ تا ۷۵ درصد قابل اشتعال است (که بسیار وسیع‌تر از دامنه اشتعال بنزین، یعنی ۱ تا ۷.۶ درصد، می‌باشد) و در محدوده غلظتی ۱۵ تا ۵۹ درصد خاصیت انفجاری دارد [۹، ۱۳]. با این حال، برای موتورهای احتراق داخلی، تعریف دامنه اشتعال‌پذیری بر حسب «نسبت هم‌ارزی» (ϕ) معنادارتر است؛ نسبتی که به صورت نسبت جرم سوخت به هوای واقعی به جرم سوخت به هوای استوکیومتری تعریف می‌شود. در این صورت، دامنه اشتعال‌پذیری برای هیدروژن $۰.۱ < \phi < ۷.۱$ و برای بنزین $۰.۷ < \phi < ۴$ است که نشان می‌دهد موتور احتراق داخلی هیدروژنی حتی در شرایط بسیار رقیق نیز قابلیت عملکرد پایدار را دارد. در واقع، این دامنه وسیع‌تر، امکان کنترل بیشتر بر عملکرد موتور را از نظر آلایندگی و تنظیم میزان سوخت فراهم می‌سازد [۲۵]. عملکرد موتور با مخلوط کم‌هیدروژن (یعنی مقدار هیدروژن کمتر از مقدار نظری یا استوکیومتری مورد نیاز برای احتراق با مقدار مشخصی هوا)، استارت زدن را آسان می‌کند. همچنین، به دلیل احتراق کامل، بازده مصرف سوخت مطلوب است. به‌علاوه، دمای نهایی احتراق با سوخت هیدروژن عموماً پایین‌تر از بنزین است که این امر موجب کاهش میزان آلاینده‌هایی مانند اکسیدهای نیتروژن در گازهای خروجی می‌شود.

۱.۴.۲.۲ انرژی اشتعال پایین

مقدار انرژی مورد نیاز برای اشتعال هیدروژن ۰.۰۲ میلی‌ژول است که حدود ۱۰ برابر کمتر از انرژی مورد نیاز برای بنزین (۰.۲۴ میلی‌ژول) می‌باشد. این انرژی اشتعال پایین به موتورهای هیدروژنی امکان می‌دهد تا حتی در مخلوط‌های رقیق (با هوای زیاد)، اشتعال سریع و مطمئنی داشته باشند. متأسفانه، پایین بودن انرژی اشتعال بدین معناست که گازهای داغ و نقاط داغ روی بدنه سیلندر می‌توانند به عنوان منبع اشتعال عمل کرده و مشکلاتی نظیر اشتعال زودرس و پس‌زنی شعله (فلش‌بک) ایجاد کنند. جلوگیری از تشکیل نقاط داغ یکی از چالش‌های کارکرد موتور با هیدروژن است که به دلیل دامنه وسیع قابلیت اشتعال هیدروژن، تشدید می‌شود.

۱.۴.۲.۳ فاصله خاموشی (Quenching Distance) کم

هیدروژن دارای فاصله خاموشی کمتری (۰.۶۴ میلی‌متر) نسبت به بنزین (حدود ۲ میلی‌متر) است. در نتیجه، شعله هیدروژن پیش از خاموش شدن، نسبت به سایر سوخت‌ها به دیواره سیلندر نزدیک‌تر می‌شود؛ بنابراین، خاموش کردن (یا مهار) شعله هیدروژن دشوارتر از شعله بنزین است. کمتر بودن فاصله خاموشی می‌تواند تمایل به پس‌زنی شعله به سمت ورودی (بک‌فایر) را نیز افزایش دهد، زیرا شعله حاصل از مخلوط هیدروژن و هوا راحت‌تر از شعله مخلوط هیدروکربن و هوا می‌تواند از سوپاپ ورودی که تقریباً بسته است، عبور کند.

۱.۴.۲.۴ دمای خوداشتعالی

دمای خوداشتعالی، حداقل دمای مورد نیاز برای آغاز احتراق خودپایدار در یک مخلوط سوختی قابل‌اشتعال، بدون نیاز به منبع جرقه یا اشتعال خارجی است.

دمای خوداشتعالی هیدروژن نسبتاً بالا و برابر با ۵۸۵ درجه سانتی‌گراد است. این ویژگی باعث می‌شود که ایجاد اشتعال در مخلوط هیدروژن و هوا صرفاً بر پایه حرارت و بدون وجود منبع اشتعال کمکی، دشوار باشد. دمای خوداشتعالی سوخت‌های مختلف در جدول ۱.۳ نشان داده شده است. این دما هنگام فشرده‌سازی مخلوط هیدروژن و هوا، اهمیت ویژه‌ای دارد. در واقع، دمای خوداشتعالی عاملی کلیدی در تعیین حداکثر نسبت تراکم قابل استفاده در موتور است، زیرا میزان افزایش دما در حین تراکم با نسبت تراکم رابطه مستقیم دارد. برای جلوگیری از اشتعال زودرس، دما نباید از دمای خوداشتعالی هیدروژن فراتر رود. بنابراین، دمای نهاییِ مطلق، نسبت تراکم را محدود می‌کند. دمای بالای خوداشتعالی هیدروژن، دستیابی به نسبت‌های تراکم بالاتر را نسبت به موتورهای هیدروکربنی امکان‌پذیر می‌سازد. برخورداری از نسبت تراکم بالاتر حائز اهمیت است، زیرا این پارامتر با بازده حرارتی سیستم ارتباط مستقیم دارد. با این حال، نقطه ضعفِ دمای بالای خوداشتعالی این است که اشتعال هیدروژن در موتورهای احتراق تراکمی (دیزلی) دشوار است؛ چرا که دماهای مورد نیاز برای این نوع احتراق نسبتاً بالا هستند.

۱.۴.۲.۵ سرعت بالای شعله

در نسبت استوکیومتری، سرعت شعله هیدروژن (۳.۴۶ متر بر ثانیه) تقریباً یک مرتبه بزرگی بیشتر (سریع‌تر) از سرعت شعله بنزین (۰.۴۲ متر بر ثانیه) است. از این رو، به دلیل سرعت بالای شعله، موتورهای هیدروژنی می‌توانند عملکردی بسیار نزدیک‌تر به چرخه ترمودینامیکی ایده‌آل موتور داشته باشند. با این حال، در مخلوط‌های رقیق‌تر، سرعت شعله به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد.

۱.۴.۲. ۱.۴.۲.۶ تردی هیدروژنی

قرار گرفتن مداوم در معرض هیدروژن باعث بروز پدیده «تردی هیدروژنی» در بسیاری از مواد می‌شود؛ امری که می‌تواند منجر به نشت یا خرابی‌های فاجعه‌بار در قطعات فلزی و غیرفلزی گردد. عواملی که بر سرعت و شدت تردی هیدروژنی تأثیر می‌گذارند عبارت‌اند از:

غلظت، خلوص، فشار و دمای هیدروژن، نوع ناخالصی، سطح تنش، نرخ اعمال تنش، ترکیب شیمیایی فلز، استحکام کششی فلز، اندازه دانه، ریزساختار و سابقه عملیات حرارتی. علاوه بر این، رطوبت موجود در گاز هیدروژن می‌تواند با تسریع تشکیل ترک‌های خستگی، موجب تردی فلز شود. در فصل‌های ۱۰ و ۱۶، جنبه‌های گوناگون تردی به‌تفصیل بررسی شده‌اند.

۱.۴.۲.۷ نشت هیدروژن

به‌دلیل چگالی پایین و ضریب نفوذ بالا، سرعت پخش شدن هیدروژن در هوا به‌مراتب بیشتر از بنزین است که این ویژگی از دو جهت حائز اهمیت و مزیت است. نخست آنکه، قابلیت پخش بالای هیدروژن، تشکیل مخلوطی یکنواخت از سوخت و هوا را تسهیل می‌کند. دوم اینکه در صورت بروز نشت، هیدروژن به‌سرعت در فضا پراکنده می‌شود؛ بدین ترتیب، می‌توان از ایجاد شرایط ناایمن جلوگیری کرد یا احتمال وقوع آن‌ها را به حداقل رساند. با این حال، همین قابلیت بالای پخش‌شوندگی، مهار و نگهداری هیدروژن را در مقایسه با سایر گازها دشوارتر می‌سازد. هیدروژن مایع در صورت نشت، به‌سرعت تبخیر می‌شود، زیرا نقطه جوش آن بسیار پایین است. نشت هیدروژن خطرناک است، چرا که در محل اختلاط با هوا، خطر آتش‌سوزی ایجاد می‌کند. با این وجود، اندازه مولکولی کوچک هیدروژن که احتمال نشت را افزایش می‌دهد، موجب شناوری و ضریب نفوذ بسیار بالای آن نیز می‌شود؛ از این رو، هیدروژن نشت‌یافته به‌سرعت بالا رفته و رقیق می‌شود، به‌ویژه اگر نشت در فضای باز رخ دهد.

۱.۴.۲.۸ نسبت هوا به سوخت

نسبت جرمی استوکیومتری هوا به سوخت (A/F) برای احتراق کامل هیدروژن در هوا، حدود ۳۴ به ۱ است که بسیار بالاتر از نسبت ۱۵ به ۱ مورد نیاز برای بنزین می‌باشد. از آنجا که هیدروژن در شرایط محیطی به صورت گاز است، فضای بیشتری از محفظه احتراق را نسبت به سوخت مایع اشغال می‌کند؛ در نتیجه، فضای کمتری از محفظه احتراق برای هوا باقی می‌ماند. در شرایط استوکیومتری، هیدروژن حدود ۳۰ درصد از فضای محفظه احتراق را اشغال می‌کند، در حالی که این مقدار برای بنزین حدود ۱ تا ۲ درصد است. به دلیل دامنه وسیع اشتعال‌پذیری هیدروژن، موتورهای هیدروژنی می‌توانند با نسبت‌های هوا به سوخت (A/F) متغیر، از ۳۴:۱ (استوکیومتری) تا ۱۸۰:۱ کار کنند.

چگالی انرژی حجمی پایین‌ترِ سوخت هیدروژن گازی منجر به کاهش ۲۰ درصدی توان خروجی نسبت به بنزین می‌شود؛ زیرا یک مخلوط استوکیومتری هیدروژن-هوا، ۲۰ درصد انرژی کمتری نسبت به همان حجم از مخلوط بخار بنزین-هوا در خود دارد.

۱.۵ موتور احتراق داخلی هیدروژنی

هیدروژن می‌تواند مستقیماً به عنوان سوخت در موتور احتراق داخلی، تقریباً مشابه موتور بنزینی با اشتعال جرقه‌ای (SI)، مورد استفاده قرار گیرد. به دلیل نیاز به انرژی جرقه پایین و دامنه اشتعال‌پذیری وسیع، هیدروژن گزینه‌ای عالی برای استفاده در موتورهای SI است [۲۵,۲۷,۲۸]. به واسطه دمای بالای خوداشتعالی، تأخیر زمانی مشخص در احتراق و سرعت بالای شعله، وسایل نقلیه دارای موتور احتراق داخلی هیدروژنی (HICE)

در مقایسه با موتورهای بنزینی تمایل کمتری به پدیده کوبش (ناک) دارند. از این رو، موتورهای HICE دارای عدد اکتان تحقیقاتی بالاتری (>۱۲۰) نسبت به موتورهای بنزینی (۹۱–۹۹) هستند. همچنین موتورهای HICE احتراقی بدون تولید دی‌اکسید کربن (CO_2) و هیدروکربن ارائه می‌دهند و با مخلوط سوخت و هوای رقیق (lean) کار می‌کنند که منجر به کاهش انتشار اکسیدهای نیتروژن (NOx) می‌شود. هیدروژن را نمی‌توان مستقیماً در موتور دیزل یا موتور «اشتعال تراکمی» به کار برد، زیرا دمای خوداشتعالی هیدروژن بسیار بالاست. بنابراین، موتورهای دیزل باید به شمع مجهز شوند یا برای اشتعال گاز، از مقدار کمی سوخت دیزل استفاده کنند که به آن «اشتعال پایلوت» (pilot ignition) گفته می‌شود.

در موتورهای HICE، هیدروژن گازی به داخل موتور تزریق می‌شود و سپس موتور سوخت هیدروژن را مشابه موتور بنزینی می‌سوزاند؛ طراحی این موتورها عمدتاً به گونه‌ای است که با نسبت هوا به سوخت (A/F) رقیق، یعنی ۳۰ به ۱ یا بالاتر، کار کنند. گازی بودن هیدروژن باعث جابجایی اکسیژن در سیلندرها می‌شود و اغلب برای دستیابی به توان خروجی مورد نیاز، به استفاده از سوپرشارژر نیاز است. وسایل نقلیه HICE می‌توانند به صورت متعارف (مستقیم) یا به صورت هیبریدی مورد استفاده قرار گیرند. در وسایل نقلیه HICE با سیستم رانش متعارف، موتور هیدروژن‌سوز به صورت مکانیکی چرخ‌های خودرو را به حرکت درمی‌آورد (مشابه موتور بنزینی)، در حالی که در وسایل نقلیه HICE هیبریدی، از موتور هیدروژنی برای به کار انداختن یک ژنراتور الکتریکی استفاده می‌شود (مشابه سیستم‌های رانش هیبریدی سری که با سوخت‌های دیگر کار می‌کنند). توان حاصل از ژنراتور الکتریکی برای به حرکت درآوردن چرخ‌های خودرو به کار می‌رود و معمولاً با توان دریافتی از باتری یا مجموعه ابرخازن (ultracapacitor) تقویت می‌شود. به عنوان نمونه، یک موتور HICE دوگانه‌سوز در شکل ۱.۲ نشان داده شده است. این موتور ۶ لیتری ۱۲ سیلندر می‌تواند با سوخت هیدروژن یا بنزین کار کند و حداکثر توان ۲۶۰ اسب بخار (۱۹۱ کیلووات) را در دور موتور ۵۱۰۰ دور در دقیقه تولید می‌کند [۲۹].



شکل ۱.۲ موتور احتراقی «هیدروژن ۷» (Hydrogen 7) ساخت بی‌ام‌و که می‌تواند با هر دو سوخت بنزین و هیدروژن کار کند. (بازنشر با اجازه بی‌ام‌و؛ موتور احتراقی هیدروژن ۷ ساخت بی‌ام‌و، قابل‌کارکرد با بنزین و هیدروژن. Clean Energy BMW Group، بی‌ام‌و، ۲۲ مارس ۲۰۰۷، NHA 2007.)

۱.۵.۱ احتراق زودرس و کوبش (Knock)

به‌دلیل انرژی احتراق پایین‌تر، دامنه اشتعال‌پذیری وسیع‌تر و فاصله خاموشی (quenching distance) کوتاه‌ترِ هیدروژن، احتراق زودرس در مقایسه با موتورهای احتراق داخلی بنزینی، مشکل اصلی در موتورهای احتراق داخلی هیدروژنی (HICE) محسوب می‌شود. احتراق زودرس معمولاً ناشی از نقاط داغ در محفظه احتراق، مانند نقاط داغ روی شمع، سوپاپ دود یا رسوبات کربنی است [۳۰]. روشِ به‌خوبی بررسی‌شده‌ی اختلاط خارجی هیدروژن با هوای ورودی، به‌ویژه در بارهای بالای موتور، موجب پس‌زنی شعله (backfire) و کوبش می‌شود. علاوه بر این، پایین بودن ارزش حرارتی هیدروژن در واحد حجم، حداکثر توان خروجی را محدود می‌کند. به دلیل انرژی احتراق پایینِ مخلوط هیدروژن و هوا، وسایل نقلیه با موتور هیدروژنی مستعد اثر محدودکننده احتراق زودرس هستند. احتراق زودرس زمانی رخ می‌دهد که مخلوط سوخت در محفظه احتراق، پیش از جرقه زدن شمع مشتعل شود و این امر منجر به عملکرد ناکارآمد و خشن موتور می‌گردد. اثر

محدودکننده احتراق زودرس بدین صورت است که نرخ آزادسازی گرمای شیمیایی را افزایش می‌دهد و در نتیجه موجب افزایش سریع فشار، فشار حداکثر بالاتر در سیلندر، نوسانات صوتی و دفع حرارت بیشتر می‌شود [۳۰].

اگر احتراق زودرس در نزدیکی سوپاپ ورودی سوخت رخ دهد و شعله حاصل به سمت سیستم مکش (ورودی هوا) بازگردد، شرایط پس‌زنی شعله ایجاد می‌شود. کوبش (یا ناک) به عنوان خوداشتعالیِ گازِ انتهایی (end gas) مخلوط هیدروژن/هوا در جلوی جبهه شعله‌ای که از جرقه ناشی شده، تعریف می‌شود. به دلیل خواص برتر سوخت، وقوع کوبش در وسایل نقلیه با موتور هیدروژنی کمتر از وسایل نقلیه بنزینی است. احتراق زودرس را می‌توان با طراحی مناسب موتور برطرف کرد، اما کوبش محدودیتی ذاتی برای حداکثر نسبت تراکم قابل استفاده با یک سوخت ایجاد می‌کند. با شناسایی منابع احتراق زودرس—مانند نقاط داغ درون سیلندر، آلودگی‌های روغنی، احتراق در فضاهای مرده (crevice volumes) و انرژی باقی‌مانده در سیستم‌های جرقه‌زنی—می‌توان احتراق زودرس را به حداقل رساند. راهکارهای مقابله شامل استفاده از شمع‌های با درجه حرارتی سرد (cold-rated)، دمای پایین مایع خنک‌کننده و تزریق سوخت بهینه است [۲۵,۲۷,۳۰].

۱.۵.۲ سیستم‌های سوخت‌رسانی

با طراحی مجدد سیستم سوخت‌رسانی می‌توان احتراق زودرس را کاهش داد یا به‌طور کامل حذف کرد. این سیستم‌ها را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: تزریق مرکزی، تزریق در راهگاه (پورت) و تزریق مستقیم. در روش‌های تزریق مرکزی و تزریق در مجرا، مخلوط سوخت و هوا در طول کورس مکش تشکیل می‌شود. در تزریق مرکزی (یا کاربراتور)، سوخت در ورودی منیفولد هوا تزریق می‌شود، در حالی که در تزریق در مجرا، سوخت مستقیماً در مجرای ورودی (پورت ورودی) تزریق می‌گردد. تزریق مستقیم از نظر فناوری پیشرفته‌تر است و شامل تشکیل مخلوط سوخت و هوا در داخل سیلندر احتراق، پس از بسته شدن سوپاپ ورودی هوا، می‌شود [۲۷–۳۶].

۱.۵.۲.۱ تزریق مرکزی

ساده‌ترین روش رساندن هیدروژن به موتور احتراق داخلی هیدروژنی (HICE)، استفاده از کاربراتور یا سیستم تزریق مرکزی است. این روش مزایای متعددی دارد. نخست اینکه در تزریق مرکزی، فشار منبع هیدروژن نیازی نیست به اندازه سایر روش‌ها بالا باشد. دوم اینکه سیستم‌های تزریق مرکزی (یا کاربراتورها) هم‌اکنون در موتورهای بنزینی استفاده می‌شوند؛ بنابراین، تبدیل یک موتور بنزینی استاندارد به موتور هیدروژنی یا موتور دوگانه‌سوز بنزین/هیدروژن آسان است. عیب تزریق مرکزی این است که به دلیل احتمال وقوع احتراق

زودرس و پس‌زنی شعله (بک‌فایر)، بیشتر مستعد احتراق نامنظم است. همچنین، افزایش حجم مخلوط هیدروژن و هوا در داخل منیفولد ورودی می‌تواند منجر به احتراق زودرس شود [۳۱، ۳۲].

۱.۵.۲.۲ تزریق در مجرا (Port Injection)

در روش تزریق در مجرا، سوخت به‌جای اینکه از یک نقطه مرکزی مکیده شود، مستقیماً در منیفولد ورودی و در محل هر مجرای ورودی (پورت) تزریق می‌شود. معمولاً تزریق هیدروژن به داخل منیفولد پس از آغاز کورس مکش انجام می‌گیرد. در این مرحله، شرایط عملیاتی ملایم‌تر است و احتمال وقوع احتراق زودرس کاهش می‌یابد. در تزریق در مجرا، هوا به‌صورت جداگانه در ابتدای کورس مکش تزریق می‌شود تا گازهای داغ باقی‌مانده (از سیکل قبل) رقیق شوند؛ این کار باعث خنک شدن نقاط داغ احتمالی می‌گردد. از آنجا که در هر لحظه مقدار گاز (هیدروژن یا هوا) کمتری در منیفولد وجود دارد، شدت هرگونه احتراق زودرس احتمالی نیز کمتر خواهد بود. فشار تغذیه ورودی در روش تزریق در پورت (منیفولد)، معمولاً بالاتر از روش تزریق مرکزی، اما کمتر از روش تزریق مستقیم است.

۱.۵.۲.۳ تزریق مستقیم

موتورهای هیدروژنی پیشرفته‌تر از روش تزریق مستقیم به داخل سیلندر احتراق در طول کورس تراکم استفاده می‌کنند. در این روش، هنگام تزریق سوخت، سوپاپ ورودی بسته است؛ بنابراین از احتراق زودرس در طول کورس مکش کاملاً جلوگیری می‌شود. در نتیجه، پدیده پس‌زنی شعله (backfire) به داخل منیفولد ورودی رخ نمی‌دهد. به‌طور معمول، توان خروجی موتور احتراق داخلی هیدروژنی (HICE) با تزریق مستقیم، حدود ۴۲ درصد بیشتر از موتور هیدروژنی با تزریق مرکزی و حدود ۲۰ درصد بیشتر از موتور احتراق داخلی بنزینی است [۲۵،۳۴–۳۸]. اگرچه تزریق مستقیم مشکل احتراق زودرس در منیفولد ورودی را حل می‌کند، اما لزوماً مانع از احتراق زودرس در داخل محفظه احتراق نمی‌شود. علاوه بر این، به دلیل کاهش زمان اختلاط هوا و سوخت در موتورهای تزریق مستقیم، ممکن است مخلوط هوا و سوخت غیریکنواخت باشد. مطالعات نشان داده‌اند که این امر می‌تواند منجر به انتشار بیشتر اکسیدهای نیتروژن (NOx) نسبت به سیستم‌های غیرمستقیم شود. تزریق مستقیم نیازمند فشار بالاتر در ریل سوخت نسبت به سایر روش‌هاست. عملکرد موتور هیدروژنی با تزریق مستقیم مستلزم اختلاط هیدروژن و هوا در مدت‌زمانی بسیار کوتاه است؛ برای مثال، حداکثر زمان موجود برای اختلاط در محدوده دور موتور ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ دور در دقیقه، تنها بین ۴ تا ۲۰ میلی‌ثانیه متغیر است [۲۵].

۱.۵.۳ سیستم‌های جرقه‌زنی

به دلیل پایین بودن انرژی مورد نیاز برای اشتعال، هیدروژن به‌راحتی مشتعل می‌شود و می‌توان از سیستم‌های جرقه‌زنی موتورهای بنزینی استفاده کرد. با این حال، در نسبت‌های بسیار رقیق هوا به سوخت (۱:۱۳۰ تا ۱:۱۸۰)، سرعت شعله به‌طور قابل‌توجهی پایین است که این امر استفاده از سیستم دو شمعی را ضروری می‌سازد. شمع‌های مورد استفاده در موتور هیدروژنی باید دارای درجه حرارتی «سرد» (cold rating) و نوک غیرپلاتینی باشند تا احتمال اشتعال مخلوط هوا و سوخت توسط نوک شمع کاهش یابد. شمع با درجه حرارتی سرد، گرما را سریع‌تر از شمع با درجه حرارتی گرم، از نوک شمع به سرسیلندر منتقل می‌کند.

۱.۵.۴ تهویه محفظه میل‌لنگ

تهویه محفظه میل‌لنگ در موتورهای احتراق داخلی هیدروژنی (HICE) نسبت به موتورهای بنزینی اهمیت بیشتری دارد. همانند موتورهای بنزینی، سوخت نسوخته می‌تواند از کنار رینگ‌های پیستون نشت کرده و وارد محفظه میل‌لنگ (کارتر) شود. از آنجا که انرژی لازم برای اشتعال هیدروژن کمتر از بنزین است، احتمال اشتعال هیدروژن نسوخته‌ای که وارد محفظه میل‌لنگ می‌شود، بیشتر است. بنابراین، باید با استفاده از سیستم تهویه، از تجمع هیدروژن جلوگیری کرد. اشتعال درون محفظه میل‌لنگ ممکن است تنها منجر به ایجاد صدایی ناگهانی و دلهره‌آور شود یا به آتش‌سوزی موتور بینجامد. هنگامی که هیدروژن درون محفظه میل‌لنگ مشتعل می‌شود، فشار به طور ناگهانی افزایش می‌یابد که باید با استفاده از شیر اطمینان فشار، تخلیه و تعدیل شود.

۱.۵.۵ توان خروجی

حداکثر توان خروجی نظری یک موتور احتراق داخلی هیدروژنی (HICE) به نسبت هوا به سوخت (A/F) و روش تزریق سوخت بستگی دارد، اما تحت تأثیر عواملی همچون بازده حجمی، چگالی انرژی سوخت و پیش‌اشتعال نیز قرار می‌گیرد. نسبت استوکیومتری هوا به سوخت برای هیدروژن ۳۴ به ۱ است. در این نسبت، هیدروژن ۲۹ درصد از فضای محفظه احتراق را اشغال می‌کند و تنها ۷۱ درصد آن برای هوا باقی می‌ماند. در نتیجه، محتوای انرژی مخلوط حاصل کمتر از مخلوط بنزین و هواست. از آنجا که در روش‌های تزریق مرکزی و تزریق در مجرا (پورت)، سوخت و هوا پیش از ورود به محفظه احتراق با یکدیگر مخلوط می‌شوند، این سیستم‌ها حداکثر توان خروجی نظری را به حدود ۸۵ درصدِ توان موتورهای بنزینی محدود می‌کنند. با این حال، در سیستم‌های تزریق مستقیم که در آن‌ها سوخت پس از بسته شدن سوپاپ ورودی (و در حالی که محفظه احتراق کاملاً از هوا پر شده است) با هوا مخلوط می‌شود، حداکثر توان خروجی موتور می‌تواند حدود ۱۵ درصد بیشتر از موتورهای بنزینی باشد.

با این حال، در نسبت استوکیومتری هوا به سوخت (A/F)، دمای احتراق بسیار بالا است و منجر به تشکیل مقادیر زیادی اکسیدهای نیتروژن (NOx) می‌شود که از آلاینده‌های شاخص و کنترل‌شونده به شمار می‌روند. از آنجا که یکی از دلایل استفاده از هیدروژن، کاهش آلایندگی خروجی است، موتورهای احتراق داخلی هیدروژنی (HICE) معمولاً برای کارکرد در نسبت استوکیومتری هوا به سوخت طراحی نمی‌شوند. در عوض، از دو برابر مقدار هوای مورد نیاز استفاده می‌شود که این کار تشکیل NOx را به نزدیک صفر می‌رساند [۳۵]. متأسفانه، دو برابر کردن مقدار هوا باعث کاهش توان خروجی به حدود نصف توان یک موتور بنزینی با ابعاد مشابه می‌شود. از این رو، برای جبران افت توان، موتورهای هیدروژنی معمولاً بزرگ‌تر از موتورهای بنزینی ساخته می‌شوند یا به توربوشارژر یا سوپرشارژر مجهز می‌گردند. به طور کلی، بازده تقریبی خودروی هیدروژنی ۴۵ درصد است که بسیار بهتر از بازده ۲۵ درصدی خودروهای بنزینی استاندارد می‌باشد. همچنین به دلیل سرعت نسبتاً بالاتر شعله، هیدروژن این امکان را فراهم می‌کند که توان خروجی را با همان ابعاد موتور موجود، افزایش داد.

در روش تزریق مستقیم هیدروژن، چگالی توان تقریباً ۱۲۰ درصدِ یک موتور بنزینی معادل است. به دلیل ویژگی احتراق آسان هیدروژن، پژوهشگران در حال آزمایش روش تزریق چندمرحله‌ای هستند؛ در این روش، هیدروژن طی هر چرخه احتراق، یک یا دو بار مستقیماً به داخل سیلندر تزریق می‌شود [۲۵، ۲۸، ۳۶].

۱.۵.۶ مخلوط‌های گازی هیدروژن

هیدروژن را می‌توان به عنوان یک افزودنی به سوخت‌های هیدروکربنی در موتورهای احتراق داخلی (ICE) به کار برد که مزایایی به همراه دارد. برای مثال، هیدروژن و متان را می‌توان با هم مخلوط و در یک مخزن واحد ذخیره کرد. برای ترکیب با سوخت‌های مایع، هیدروژن به صورت جداگانه ذخیره شده و درست پیش از مرحله تزریق، به حالت گازی با سوخت دیگر مخلوط می‌شود. موتورهای احتراق داخلی که با مخلوط هیدروژن کار می‌کنند، مزایای عملیاتی متعددی دارند. این موتورها در تمامی شرایط آب‌وهوایی عملکرد خوبی دارند، نیازی به گرم کردن اولیه ندارند، حتی در دماهای زیر صفر با مشکل استارت سرد مواجه نمی‌شوند و از بازده بسیار بالایی برخوردارند (تا ۲۵ درصد بهتر از موتورهای متداول جرقه‌زن). یک مخلوط گازی تجاری موجود در بازار با نام «هایتان» (Hythane) شامل ۲۰ درصد هیدروژن و ۸۰ درصد گاز طبیعی است. در این نسبت، نیازی به اعمال تغییرات در موتور گازسوز طبیعی نیست و مطالعات نشان داده‌اند که میزان آلاینده‌های خروجی بیش از ۲۰ درصد کاهش می‌یابد. استفاده از مخلوط‌هایی با بیش از ۲۰ درصد هیدروژن در کنار گاز طبیعی می‌تواند آلاینده‌ها را بیش از پیش کاهش دهد، اما این کار مستلزم اعمال برخی تغییرات در موتور است. افزودن هیدروژن به متان باعث کاهش انتشار هیدروکربن‌ها، مونوکسید کربن (CO) و دی‌اکسید کربن (CO2) می‌شود، هرچند تمایل به افزایش انتشار اکسیدهای نیتروژن (NOx) نیز وجود دارد. با این حال، از آنجا که

غنی‌سازی با هیدروژن امکان کارکرد موتور با مخلوط‌های رقیق (lean mixture) را فراهم می‌آورد، این نوع عملکرد منجر به کاهش NOx بدون فدا کردن توان خروجی یا بازده حرارتی موتور می‌شود. علاوه بر این، به دلیل سرعت بالای شعله هیدروژن، امکان به تأخیر انداختن زمان جرقه‌زنی (retarded ignition timing) بدون کاهش بازده حرارتی وجود دارد که این امر به نوبه خود دمای شعله و در نتیجه سطح NOx را کاهش می‌دهد. بنابراین، با افزودن هیدروژن، کاهش قابل‌توجهی در انتشار NOx نیز حاصل می‌شود [۳۰]. در موتورهای بنزینی، کارکرد با مخلوط رقیق باعث کاهش انتشار CO و هیدروکربن‌های نسوخته می‌شود، زیرا اکسیژن اضافی برای احتراق سوخت و اکسیداسیون CO به CO2 در دسترس است. با این حال، نقطه ضعف این روش، کاهش توان خروجی است. با افزودن هیدروژن، نسبت هیدروژن به کربن افزایش می‌یابد که این امر موجب بهبود توان خروجی می‌شود. انرژی پایین مورد نیاز برای جرقه‌زنی و سرعت بالای احتراق هیدروژن، اشتعال مخلوط هیدروژن و هیدروکربن را آسان‌تر کرده و احتمال احتراق ناقص (misfire) را کاهش می‌دهد؛ در نتیجه، وضعیت آلایندگی، عملکرد و بازده مصرف سوخت بهبود می‌یابد [۲۵، ۲۷، ۲۸].

۱.۵.۷ وضعیت کنونی

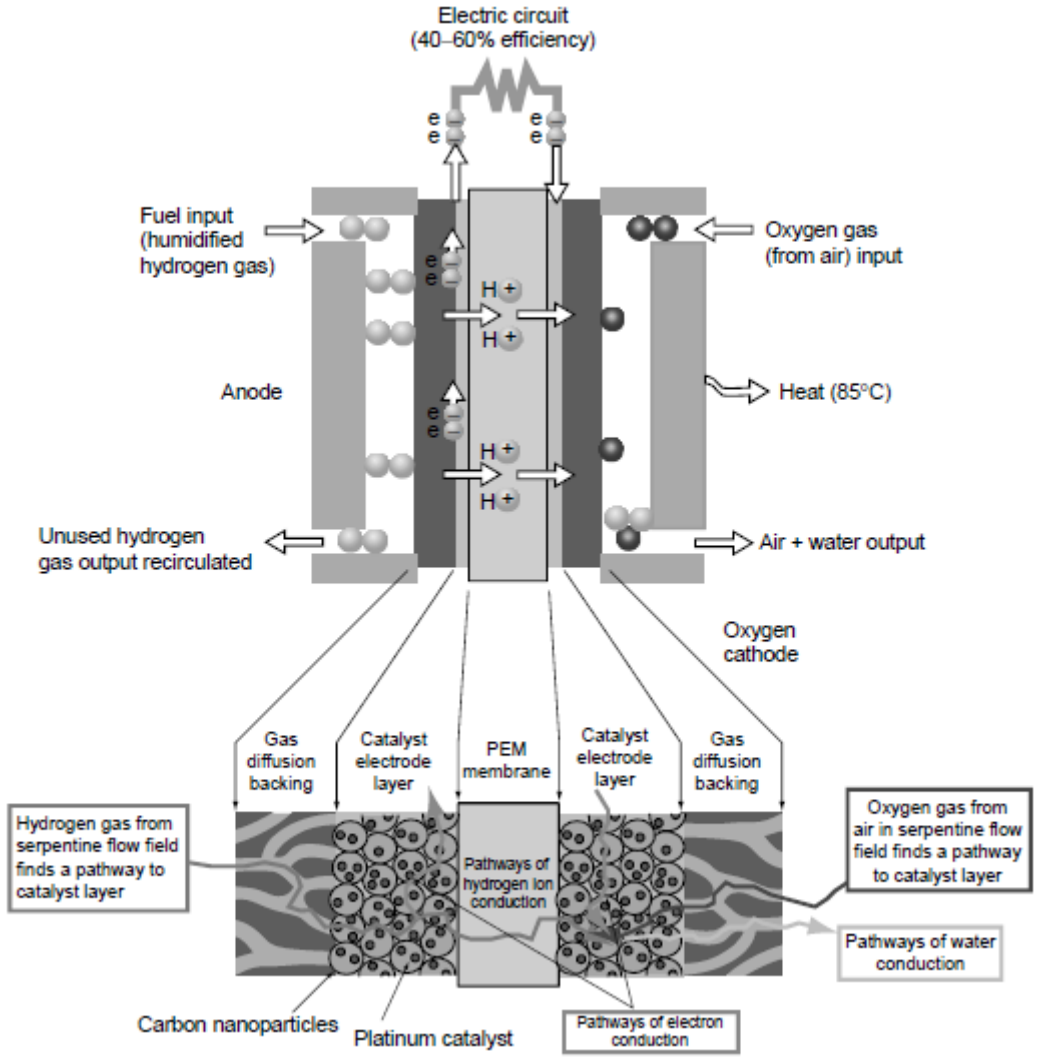
تاکنون چندین مدل از خودروهای مجهز به موتور احتراق داخلی هیدروژنی (HICE) معرفی شده‌اند و تعداد اندکی از آن‌ها به صورت تجاری در دسترس هستند [۲۵، ۲۸، ۳۳، ۳۸]. با این حال، تا زمانی که زیرساخت‌های مناسب برای سوخت‌گیری و تکنسین‌های آموزش‌دیده برای تعمیر و نگهداری این خودروها فراهم نشود، این وسایل نقلیه در اختیار عموم مردم قرار نخواهند گرفت. طراحی هر خودروی هیدروژنی ممکن است بسته به شرکت سازنده و مدل خودرو متفاوت باشد. برای مثال، یک مدل ممکن است از نظر طراحی و عملکرد ساده باشد؛ مانند استفاده از استراتژی تنظیم سوخت برای احتراق رقیق (lean-burning) بدون به‌کارگیری سیستم‌های کنترل آلایندگی نظیر مبدل کاتالیستی و کنیستر بخار سوخت. مدل دیگری ممکن است از نظر طراحی و عملکرد بسیار پیشرفته باشد؛ برای مثال، بهره‌گیری از راهبرد تنظیم دقیق سوخت (مترینگ سوخت) به همراه مبدل کاتالیستی و چندین شمع. یکی از چالش‌های استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت، اصلاح و طراحی مجدد موتورهای احتراق داخلی است. در میان عوامل متعدد مرتبط با کارکرد و عملکرد این موتورها، توجه ویژه‌ای به نحوه ورود هیدروژن به محفظه‌های احتراق معطوف شده است. تزریق مستقیم هیدروژن موجب بهبود بازده و افزایش توان خروجی می‌شود و نقش بسزایی در رفع پدیده‌های احتراق غیرعادی، نظیر پیش‌اشتعال و کوبش (ناک)، ایفا می‌کند [۲۵–۲۸]. از این رو، پژوهشگران معمولاً تکنیک‌های احتراق مستقیم را با استفاده از سوپاپ‌های فنردار که به صورت مکانیکی یا الکترومغناطیسی عمل می‌کنند، پیاده‌سازی کرده‌اند.

۱.۶ پیل‌های سوختی هیدروژنی

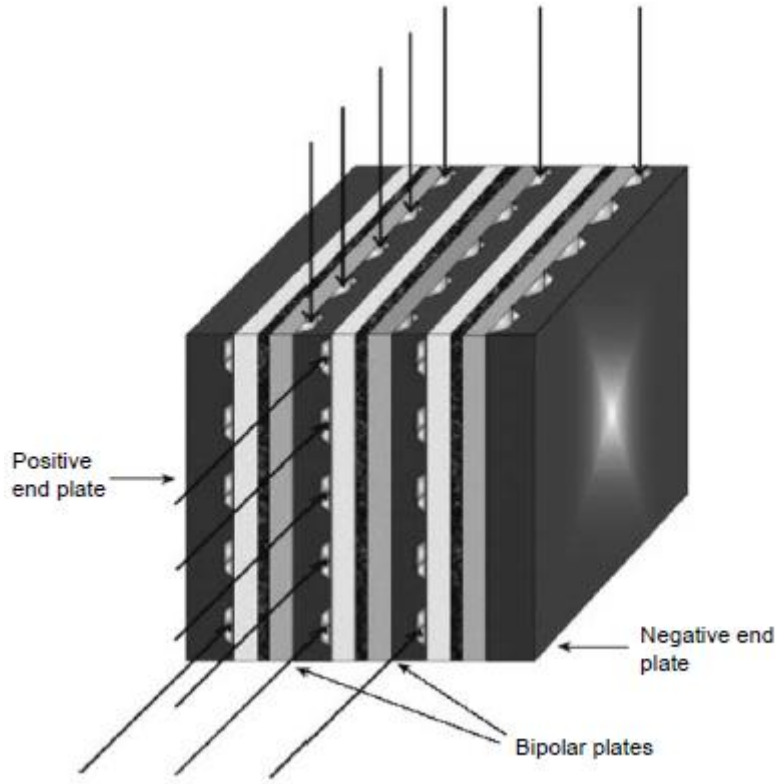
پیل‌های سوختی انرژی شیمیایی هیدروژن را مستقیماً به انرژی الکتریکی و گرمایی تبدیل می‌کنند. یک پیل سوختی از دو الکترود تشکیل شده است: کاتد (مثبت) و آند (منفی) که توسط یک الکترولیت به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۱.۳) [۳۹]. هیدروژن و اکسیژن به ترتیب به سمت آند و کاتد جریان می‌یابند و یک واکنش الکتروشیمیایی کلی را ایجاد می‌کنند.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

با پتانسیل الکتروشیمیایی نظری ۱/۲۳ ولت (۰/۴۰ ولت برای هیدروژن + ۰/۸۳ ولت برای اکسیژن). الکترودها دو نقش ایفا می‌کنند: (۱) فراهم‌سازی امکان هدایت الکترون و (۲) ایجاد سطح لازم برای تجزیه اولیه مولکول‌ها به گونه‌های اتمی (مانند الکتروکاتالیست‌هایی که انرژی فعال‌سازی را کاهش می‌دهند) پیش از انتقال الکترون. برای دستیابی به ولتاژ بالاتر، پیل‌های سوختیِ تکی با یکدیگر ترکیب شده و یک «پشته» (stack) پیل سوختی را تشکیل می‌دهند؛ این کار به شیوه‌ای کارآمد انجام می‌شود که در آن، هر پیل به پیل بعدی متصل می‌گردد، به‌طوری‌که جریان نه از لبه الکترود، بلکه از کل سطح آن گرفته شود. همان‌طور که در شکل ۱/۴ [۴۰] نشان داده شده است، برای اتصال پیل‌ها به یکدیگر از یک صفحه دوقطبی استفاده می‌شود. عملکرد پیوسته این پشته نیازمند مدیریت مؤثر حرارت، هوا، هیدروژن و آب است که به کمک تجهیزات جانبی نظیر پمپ‌ها، دمنده‌ها و سیستم‌های کنترلی میسر می‌شود.



شکل ۱.۳ نمای شماتیک عملکرد پیل سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC). (برگرفته از Jacobson, D.L., http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html، ۷ سپتامبر ۲۰۰۷.)



شکل ۱.۴ صفحات دوقطبی برای اتصال سری پیل‌های سوختی. (بازنشر با کسب اجازه از انتشارات وایلی؛ دایره‌المعارف فناوری شیمیایی کرک-اوثمر، جلد ۱۲، وایلی، نیویورک، ۲۰۰۲.)

۱.۶.۱ انواع پیل‌های سوختی

شش نوع مختلف پیل سوختی وجود دارد (جدول ۱.۶): (۱) پیل سوختی قلیایی (AFC)، (۲) پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC)، (۳) پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)، (۴) پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)، (۵) پیل سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC) و (۶) پیل سوختی اکسید جامد (SOFC). این پیل‌ها از نظر کاربرد، دمای کاری، هزینه و بازده با یکدیگر تفاوت دارند.

TABLE 1.6

Different Types of Fuel Cells

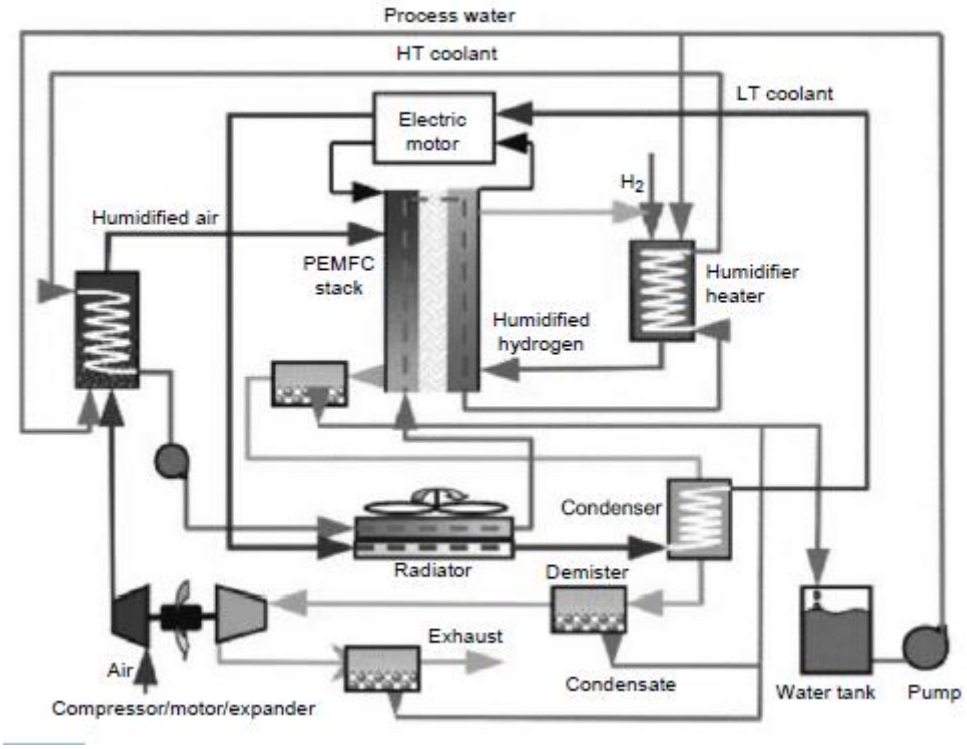
	AFC	DMFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
Electrolyte	Potassium hydroxide	Polymer membrane	Immobilized liquid molten carbonate	Immobilized liquid phos-phoric acid	Ion exchange membrane	Ceramic
Operating temperature (°C)	60–90	60–130	650	200	80	1000
Efficiency (%)	45–60	40	45–60	35–40	40–60	50–65
Typical electrical power	Up to 20 kW	<10 kW	>1 MW	>50 kW	Up to 250 kW	>200 kW
Possible applications	Submarines, spacecraft	Portable applications	Power stations	Power stations	Vehicles, small stationary	Power stations

Source: Adapted from *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 12, Wiley, New York, 2002.

پیل سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC) به دلیل عملکرد در دمای نسبتاً پایین (حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد)، چگالی توان بالا، قابلیت تغییر سریع توان بر حسب تقاضا و راه‌اندازی سریع، مناسب‌ترین گزینه برای تأمین نیروی خودروهاست. این ویژگی‌ها، PEMFCها را به امیدوارکننده‌ترین و جذاب‌ترین گزینه برای طیف وسیعی از کاربردهای انرژی، از سیستم‌های توان قابل‌حمل/میکرو و حمل‌ونقل گرفته تا سیستم‌های توان ثابت در مقیاس بزرگ برای ساختمان‌ها و تولید پراکنده، تبدیل کرده است [۲۲]. غشای این پیل از یک ورقه نازک پلی(پرفلوئوروسولفونیک اسید) ساخته شده است که به عنوان الکترولیت عمل کرده و تنها اجازه عبور یون‌های هیدروژن را می‌دهد. دو طرف این غشا با ذرات آلیاژ فلزی (عمدتاً پلاتین) که به صورت بسیار ریز توزیع شده‌اند و نقش کاتالیزور را ایفا می‌کنند، پوشش داده شده است. پیل DMFC نیز مانند پیل PEM از یک غشای پلیمری به عنوان الکترولیت استفاده می‌کند؛ با این حال، کاتالیزور موجود در آند DMFC، هیدروژن را از متانول مایع جدا می‌کند و بدین ترتیب نیاز به دستگاه اصلاح‌کننده سوخت (ریفرمر) را از بین می‌برد. بنابراین، می‌توان از متانول خالص به عنوان سوخت استفاده کرد. پیل MCFC از نمک کربنات مذاب به عنوان الکترولیت بهره می‌برد و قابلیت استفاده از گازهای سوختی حاصل از زغال‌سنگ، متان یا گاز طبیعی را دارد. بازده این پیل‌های سوختی می‌تواند تا ۶۰ درصد باشد و در صورت استفاده از گرمای اتلافی، این مقدار تا ۸۰ درصد قابل افزایش است. ساختار پیل PAFC شامل یک آند و یک کاتد است که از کاتالیزور پلاتینِ بسیار ریز توزیع‌شده بر روی بستر کربنی تشکیل شده‌اند، و همچنین دارای ساختاری از جنس کاربید سیلیسیم است که الکترولیت اسید فسفریک را در خود نگه می‌دارد. این نوع پیل سوختی از نظر تجاری بیش از سایر انواع توسعه یافته و برای تأمین انرژی بسیاری از اماکن تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. پیل‌های سوختی اسید فسفریک (PAFC) همچنین می‌توانند در وسایل نقلیه بزرگ مانند اتوبوس‌ها به کار گرفته شوند. پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC) در دماهایی حتی بالاتر (۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) نسبت به پیل‌های سوختی کربنات مذاب (MCFC) کار می‌کنند و به جای الکترولیت مایع، از یک الکترولیت سرامیکی جامد — مانند زیرکونیوم اکسید پایدارشده با ایتریم اکسید — بهره می‌برند. بازده این پیل‌ها می‌تواند به حدود ۶۰ درصد برسد و انتظار می‌رود که در آینده برای تولید برق و گرما در صنایع و به‌طور بالقوه برای تأمین نیروی کمکی در وسایل نقلیه مورد استفاده قرار گیرند.

یک سیستم پیل سوختی برای کاربرد در خودرو در شکل ۱.۵ [۴۱] نشان داده شده است. در توان نامی، پشته PEMFC در فشار ۲.۵ اتمسفر و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کند تا بازده کلی سیستم به ۵۰ درصد (بر اساس ارزش حرارتی پایین‌تر هیدروژن) برسد. هیدروژن و هوای فشرده، با استفاده از آب فرآیند و گرمای سیال خنک‌کننده پشته، تا رطوبت نسبی ۹۰ درصد (در دمای پشته) مرطوب‌سازی می‌شوند. فشار سیستم در حالت بار جزئی پایین‌تر است و توسط نمودار عملکردی ماژول کمپرسور-انبساط‌گر تعیین می‌شود. آب فرآیند

از هوای خروجی پشته، در یک جداکننده اینرسی (واقع در پایین‌دست پشته) و همچنین در یک کندانسور و قطره‌گیر (واقع در خروجی توربین) بازیافت می‌شود.



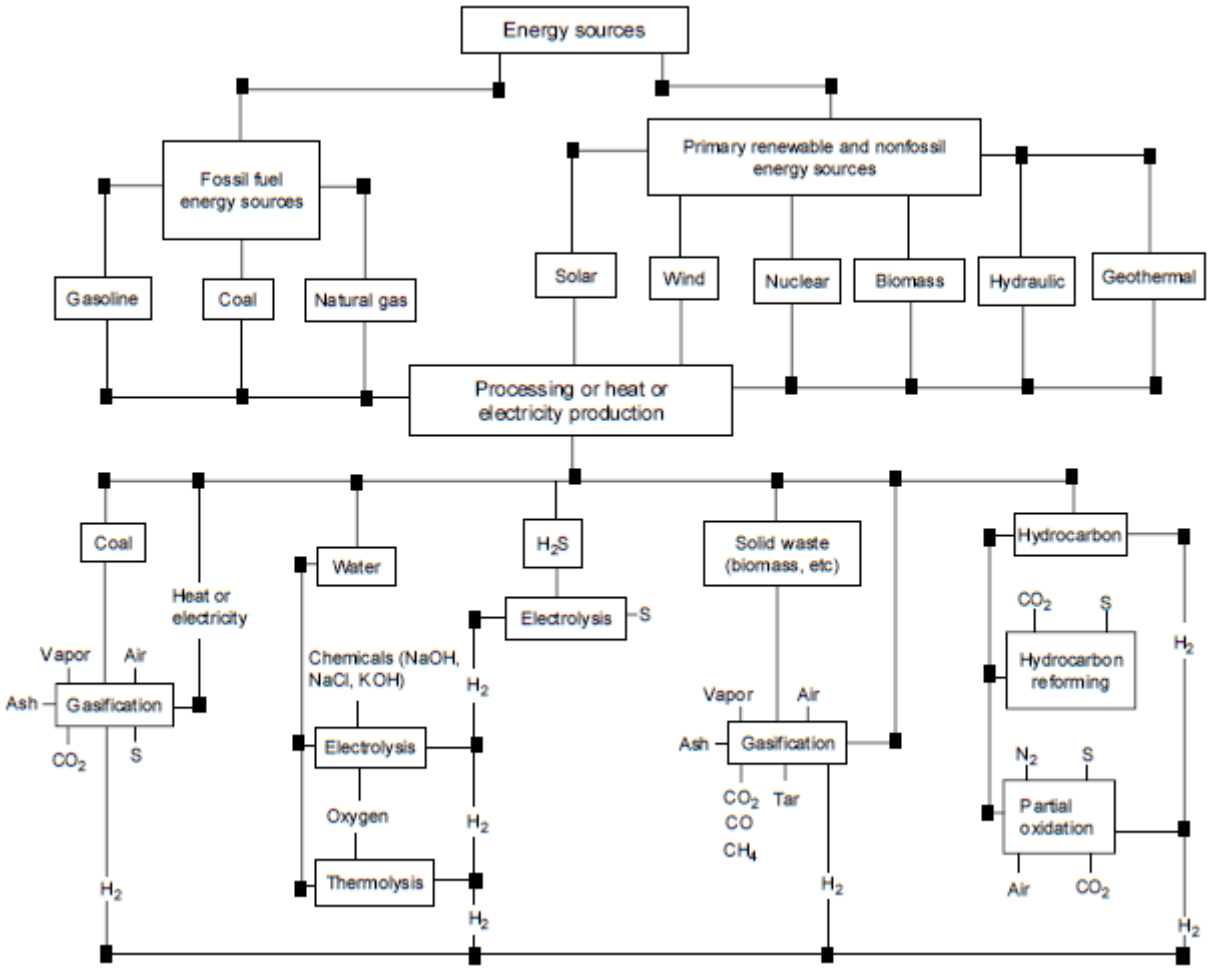
شکل ۱.۵ نمودار شماتیک یک سیستم پیل سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC) با سوخت هیدروژن برای کاربردهای خودرویی. (بازنشر با اجازه از انتشارات الزویر؛ Ahluwalia, R.K., and Wang, X., J. Power Sources, 139(1–2), 152–164, 2005.)

۱.۶.۲ چالش‌های عمده

دو چالش اصلی پیش روی پیل‌های سوختی، هزینه و دوام آن‌هاست. در مقایسه با هزینه موتورهای احتراق داخلی خودرو (حدود ۲۵ تا ۳۵ دلار به ازای هر کیلووات)، برآورد می‌شود که هزینه سیستم‌های فعلی پیل سوختی پنج برابر بیشتر باشد؛ حتی اگر صرفه‌جویی‌های ناشی از تولید انبوه نیز در نظر گرفته شود. عوامل اصلی مؤثر بر این هزینه عبارت‌اند از الکتروکاتالیست پلاتینی، غشا و صفحات دوقطبی. همچنین، سیستم‌های پیل سوختی خودرو باید تحت چرخه‌های کاری با بار سنگین، از نظر دوام و قابلیت اطمینان با موتورهای فعلی خودرو (طول عمر ۵۰۰۰ ساعت یا پیمایش ۱۵۰ هزار مایل) برابری کنند. نوسانات پتانسیل پیل و تغییرات رطوبت نسبی، فرآیند تخریب کاتالیست و غشا را تسریع می‌کنند. علاوه بر این، پیل‌های سوختی باید قادر باشند در تمام شرایط عملیاتی خودرو (از ۴۰- تا ۴۰+ درجه سانتی‌گراد) عملکرد مناسبی داشته باشند. تلاش‌هایی برای کاهش هزینه‌ها در جریان است؛ برای نمونه، نتایج اخیر حاکی از پیشرفت‌های قابل‌توجهی در زمینه کاهش میزان پلاتینِ به‌کاررفته در کاتالیست است.

۱.۷ تأمین هیدروژن

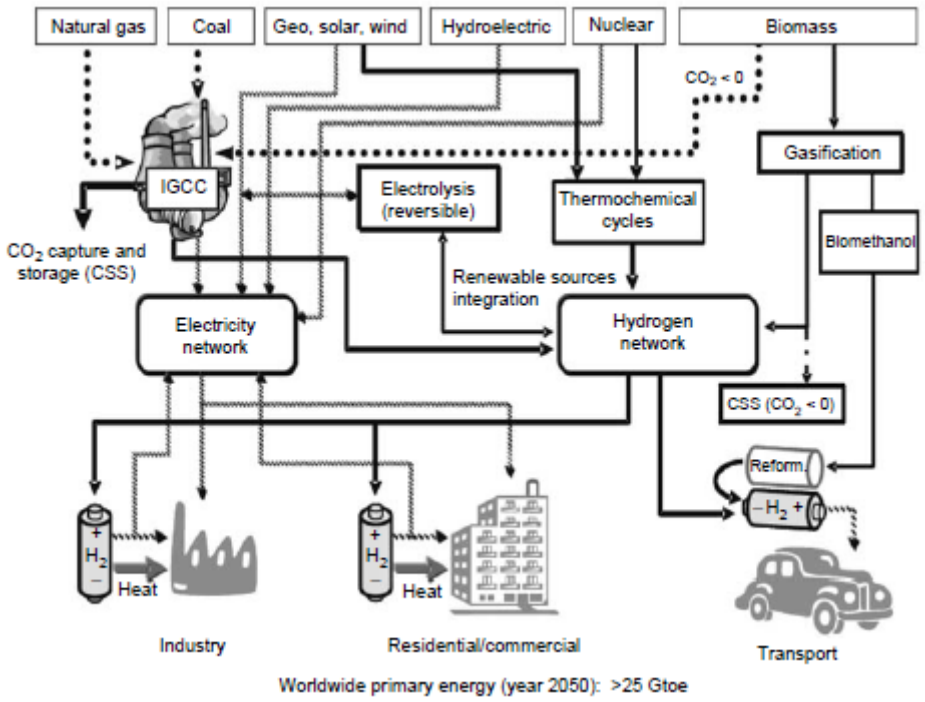
یکی از جنبه‌های مهم اقتصاد هیدروژن، تولید هیدروژن و همچنین کل انرژی مصرفی و دی‌اکسید کربن (CO_2) منتشرشده در این فرآیند است. میزان کنونی تولید جهانی هیدروژن تقریباً ۵۰ میلیون تن در سال است که تنها معادل ۲ درصد از تقاضای جهانی انرژی می‌باشد. هیدروژن را می‌توان با استفاده از طیف متنوعی از منابع انرژی و به کمک روش‌های فرآیندی گوناگون تولید کرد؛ موضوعی که در فصل‌های ۲ تا ۷ تشریح شده است. خلاصه کوتاهی از این موارد در شکل ۱.۶ ارائه شده است.



شکل ۱.۶ روش‌های تولید هیدروژن. (بازنشر با کسب اجازه از: Midilli, A., Dincer, I., and Rosen, M.A., Renewable Sustainable Energy Rev., 9(3), 255–271, 2005.)

مصرف جهانی انرژی به این صورت تقسیم می‌شود: ۳۸/۱ درصد برای برق، ۴۴/۳ درصد برای گرمایش و صنایع، و ۱۷/۶ درصد برای حمل‌ونقل (بدون احتساب وسایل نقلیه برقی). حدود ۱۰ درصد از برق تولیدشده در حین توزیع هدر می‌رود که این مقدار معادل ۴/۲ درصد اتلاف در کل انرژی اولیه است [۴۲]. میزان انرژی اولیه جهانی در سال ۲۰۰۴ برابر با ۱۱/۷ گیگاتن معادل نفت (Gtoe) یا ۱۲۵۰۰۰ تراوات-ساعت (TWh)

بود که معادل ۴۹۶ کواد (quad) است. پیش‌بینی می‌شود که این میزان مصرف تا سال ۲۰۵۰ به بیش از ۲۵ گیگاتن معادل نفت در سال (Gtoe/year) افزایش یابد. با در نظر گرفتن برون‌یابی‌های خطی از نرخ رشد مصرف نفت و نرخ افزایش ذخایر شناخته‌شده نفت، می‌توان نتیجه گرفت که پایان منابع تأمین نفت احتمالاً در حدود سال ۲۰۵۰ فرا خواهد رسید [۴۲]. برای پاسخگویی به این تقاضای مازاد، می‌توان تأمین انرژی مبتنی بر هیدروژن را مد نظر قرار داد. طرحی پیشنهادی برای مدیریت تأمین و تبدیل انرژی در شکل ۱.۷ نشان داده شده است. بر اساس این طرح که توسط ماربان (Marban) و والدس-سولیس (Valdes-Solis) ارائه شده است [۴۲]، شبکه سنتی برق همچنان تا حدی با گاز طبیعی و زغال‌سنگ تغذیه خواهد شد (مشابه وضعیت کنونی)، هرچند سهم درصدی این منابع کاهش خواهد یافت. این سوخت‌ها در نیروگاه‌های حرارتی تولید همزمان (CHP) به هیدروژن و برق تبدیل خواهند شد، به‌طوری که همزمان فرآیند جذب و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن (CO_2) نیز صورت گیرد؛ برای مثال، با استفاده از فناوری گازسازی یکپارچه در نیروگاه‌های سیکل ترکیبی (IGCC) که مجهز به سیستم‌های جداسازی CO2 (مانند جاذب‌ها، غشاها و غیره) هستند. مفهوم نیروگاه‌های زغال‌سنگ‌سوز با ظرفیت بالا همچنان حفظ خواهد شد، زیرا این سوخت برای تولید انرژی (برق یا هیدروژن) در مقیاس‌های کوچک مناسب نیست. این نیروگاه‌ها همچنین برای فرآوری زیست‌توده (بیومس) انرژی‌زا، چه به‌صورت مستقل و چه در ترکیب با زغال‌سنگ، مناسب خواهند بود. این زیست‌توده عمدتاً شامل محصولات کشاورزی با دوره چرخش کوتاه و پسماندهای آلی است که برای استفاده در واحدهای ریفورمر یا زیست-پالایشگاه‌ها جهت تولید هیدروژن و سوخت‌های زیستی در نظر گرفته نشده‌اند (شکل ۱.۷). برای تأمین هیدروژن در مناطق دور از شبکه سراسری، احداث ایستگاه‌های سوخت‌گیری ضروری خواهد بود. بخش عمده این تأمین از طریق شبکه‌ای از ایستگاه‌های سوخت‌گیری انجام می‌شود که در آن‌ها هیدروژن توسط سیستم لوله‌کشی متصل به واحدهای تولیدی در مقیاس بزرگ، فراهم می‌گردد. این واحدهای تولید هیدروژن از ترکیبی از منابع انرژی اولیه که متناسب با شرایط هر منطقه است، استفاده خواهند کرد [۴۲، ۴۳].



شکل ۱.۷پیش‌بینی انرژی اولیه جهانی در سال ۲۰۵۰ (بیش از ۲۵ گیگاتن معادل نفت). (بازنشر با کسب اجازه از Marban, G. و Valdes-Solis, T.، نشریه *Int. J. Hydrogen Energy*، شماره ۳۲(۱۲) ، صفحات ۱۶۲۵–۱۶۳۷، سال ۲۰۰۷.)

۱.۷.۱ هزینه تولید هیدروژن

همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، هیدروژن را می‌توان بسته به نوع ماده اولیه (خوراک) به روش‌های گوناگونی تولید کرد. علاوه بر این، طراحی سیستم انرژی هیدروژن به شرایط خاص محل بستگی دارد و تحت تأثیر عواملی همچون نوع تقاضا، قیمت‌های محلی انرژی (برای گاز طبیعی، زغال‌سنگ، برق و غیره) و در دسترس بودن منابع انرژی اولیه قرار دارد. یک تحلیل هزینه نمونه برای تولید و توزیع هیدروژن از مواد اولیه مختلف در جدول ۱.۷ ارائه شده است. مبنای این برآورد هزینه، برابری تقریبی محتوای انرژی یک گالن بنزین و یک کیلوگرم هیدروژن بر اساس «ارزش حرارتی پایین‌تر» (LHV) است. بنابراین، از نظر محتوای انرژی، یک کیلوگرم هیدروژن تقریباً معادل یک گالن بنزین (gge) در نظر گرفته می‌شود [۴۴، ۴۵]. هزینه تولید هیدروژن بسته به نوع فناوری و کانال توزیع مورد استفاده، به‌طور قابل‌توجهی متغیر است. بر اساس تحلیلی در سال ۲۰۰۴ [۴۵]، هزینه کل هیدروژن در بازه ۱/۹۱ تا ۶/۵۸ دلار به ازای هر کیلوگرم قرار داشت؛ این رقم شامل هیدروژن تولیدشده از زغال‌سنگ و منتقل‌شده از طریق خط لوله، و همچنین هیدروژن تولیدشده در محل از طریق الکترولیز می‌شد.

TABLE 1.7

Estimated Cost of Hydrogen Production Transportation and Distribution

Primary Energy Source	Production Cost ($/kg)($: Based on the Year 2003)	Distribution Cost via Pipeline ($/kg)[a]	Dispensing Cost ($/kg)[b]	Total Costs ($/kg H_2 or $/gge)
Natural gas reforming	1.03	0.42	0.54	1.99
Natural gas +CO_2 capture	1.22	0.42	0.54	2.17
Coal gasification	0.96	0.42	0.54	1.91
Coal +CO_2 capture	1.03	0.42	0.54	1.99
Wind electrolysis	6.64	0.42	0.54	7.60
Biomass gasification	4.63	1.80[a]	0.62[b]	7.04
Biomass pyrolysis	3.80	1.80[a]	0.62[b]	6.22
Nuclear thermal splitting of water	1.63	0.42	0.54	2.33
Gasoline (for reference)	$0.93/gal. refined	$0.19	—	$1.12/gal.

Note: Energy content of 1 kg hydrogen approximately equals the energy content of 1 gal. of gasoline.

[a] Liquid hydrogen via tanker.

[b] Liquid hydrogen fueling station.

Source: Adapted from Hydrogen Fuel cell, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/production.pdf, May 2000; U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Research Council, National Academies Press, Washington, 2004, available at http://www.nap.edu/catalog/10922.html, accessed May 2007.

هدف آتی، کاهش هزینه تولید توزیع‌شدهٔ هیدروژن از گاز طبیعی به ۲.۵۰ دلار به ازای هر «معادل گالن بنزین» (gge) در محل تحویل (پمپ) تا سال ۲۰۱۰ و به ۲.۰۰ دلار (در محل تحویل) تا سال ۲۰۱۵ است. در مورد تولید هیدروژن از طریق گازی‌سازی زیست‌توده (بیومس)، هدف کاهش هزینه تولید به ۱.۶۰ دلار به ازای هر gge در محل کارخانه (کمتر از ۳.۳۰ دلار در محل تحویل) تا سال ۲۰۱۲ و ۱.۱۰ دلار در محل کارخانه (۲.۱۰ دلار در محل تحویل) تا سال ۲۰۱۷ است [۴۴]. تولید هیدروژن به روش ترموشیمیایی با دمای بالا و با استفاده از انرژی خورشیدی و چرخه‌های شیمیایی تجزیه آب، در مراحل اولیهٔ تحقیقات قرار دارد. همچنین انجام تحقیقاتی برای تلفیق این چرخه‌های ترموشیمیایی با فناوری‌های پیشرفته انرژی خورشیدی ضروری است. در صورت موفقیت و مقرون‌به‌صرفه بودن این تلاش‌ها، فرآیندهای ترموشیمیایی با دمای بالا می‌توانند مسیری پاک، کارآمد و پایدار برای تولید هیدروژن از آب فراهم کنند. برای اینکه خودروهای هیدروژنی بتوانند با خودروهای بنزینی (دارای موتور احتراق داخلی) یا خودروهای هیبریدی رقابت کنند، هزینه هیدروژن در محل عرضه (بدون احتساب مالیات) باید در محدوده ۲ تا ۳ دلار به ازای هر gge باشد. هدف نهایی برای تمامی فناوری‌های تولیدی که در حال تحقیق و توسعه هستند، دستیابی به هزینه‌ای برای هیدروژن است که امکان رقابت در بخش حمل‌ونقل را بر مبنای چرخه کامل «از چاه تا چرخ» (well-to-wheels) فراهم سازد؛ فارغ از اینکه روش تولید چه باشد.

برآورد می‌شود که تا سال ۲۰۴۰، سالانه به حدود ۱۵۰ میلیون تن هیدروژن نیاز باشد. برای تأمین این تقاضا صرفاً از طریق گاز طبیعی، به حدود ۰.۴۳ میلیون متر مکعب گاز طبیعی در سال برای هر یک از ۷۷۷ هزار تأسیسات مورد نیاز است که هزینه‌ای در حدود ۱ تریلیون دلار در پی خواهد داشت. اگر این تقاضا صرفاً از

طریق انرژی هسته‌ای تأمین شود، به ۲۴۰ هزار تن اورانیوم غنی‌نشده و حدود ۲۰۰۰ نیروگاه ۶۰۰ مگاواتی نیاز خواهد بود که هزینه‌ای معادل ۸۴۰ میلیارد دلار خواهد داشت. در مورد انرژی خورشیدی، به ۱۱۳ میلیون سیستم ۴۰ کیلوواتی (با فرض دریافت ۲۵۰۰ کیلووات‌ساعت انرژی خورشیدی در هر متر مربع) نیاز خواهد بود که هزینه آن ۲۲ تریلیون دلار برآورد می‌شود. در مورد انرژی باد، به یک میلیون توربین ۲ مگاواتی (با فرض میانگین سرعت باد ۷ متر بر ثانیه) نیاز است که هزینه آن ۳ تریلیون دلار خواهد بود. در خصوص زیست‌توده (بیومس)، به ۱.۵ میلیارد تن زیست‌توده خشک نیاز است که مستلزم اختصاص ۱۱۳.۴ میلیون جریب زمین کشاورزی خواهد بود؛ سپس برای تولید هیدروژن، به حدود ۳۳۰۰ واحد تأسیساتی نیاز است که ساخت آن‌ها ۵۶۵ میلیارد دلار هزینه در بر خواهد داشت. به همین ترتیب، سناریوی زغال‌سنگ نیازمند یک میلیارد تن زغال‌سنگ در سال و حدود ۱۰۰۰ واحد نیروگاهی ۲۷۵ مگاواتی (با فناوری گازی‌سازی زغال‌سنگ/ریفورمینگ با بخار) است که هزینه آن حدود ۵۰۰ میلیارد دلار برآورد می‌شود [۴۴,۴۵].

بر اساس برآوردهای «اوگدن» [۱۱]، هزینه نهایی (تحویل‌شده) هیدروژن بسته به فناوری مورد استفاده، بین ۱۱ تا ۲۵ دلار به ازای هر گیگاژول (معادل ۱.۶ تا ۳.۸ دلار به ازای هر گالن معادل بنزین یا gge) متغیر است که از قیمت بنزینِ بدون مالیات بیشتر است. با این حال، از آنجا که هیدروژن در خودروهای پیل سوختی با کارایی بالاتری نسبت به بنزین مصرف می‌شود، هزینه سوخت به ازای هر کیلومتر قابل مقایسه است. در صورت موفقیت‌آمیز بودن تلاش‌های کنونی در زمینه تحقیق و توسعه، ممکن است هزینه‌های تأمین هیدروژن باز هم کاهش یابد. از منظر اقتصادی، تولید هیدروژن از زغال‌سنگ ارزان‌ترین روش است، اما مقادیر زیادی دی‌اکسید کربن (CO_2) به عنوان محصول جانبی تولید می‌کند (به فصل ۱۷ مراجعه کنید). از این رو، انجام فعالیت‌های تحقیق و توسعه با تمرکز بر جذب و ذخیره‌سازی CO_2 ضروری است [۴۵]. هزینه برآوردشده برای دفع CO_2، حدود ۱۰ دلار به ازای هر تن CO_2 است.

۱.۷.۲ جنبه‌های زیست‌محیطی

احتراق سوخت‌های فسیلی عامل بخش عمده‌ای از انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از فعالیت‌های انسانی است. در حال حاضر، احتراق سوخت‌های فسیلی سالانه ۷ گیگاتن (Gtn) کربن منتشر می‌کند [۶] و در سناریوی «عدم تغییر» (سناریوی پایه آژانس بین‌المللی انرژی یا IEA)، پیش‌بینی می‌شود که میزان انتشار CO_2 در سال ۲۰۵۰ به ۱۴ گیگاتن کربن در سال برسد. این آگاهی به‌طور فزاینده‌ای در حال شکل‌گیری است که اقداماتی برای کاهش گازهای گلخانه‌ای ضروری است و بسیاری از کشورها در حال اتخاذ سیاست‌هایی برای محدود کردن انتشار CO_2 هستند. شرکت‌های حوزه انرژی و حمل‌ونقل، که بسیاری از آن‌ها فعالیت‌های چندملیتی دارند، به‌طور فعال در حال ارزیابی منابع جایگزین انرژی هستند.

تولید هیدروژن از طریق فرآیندهای ریفورمینگ (اصلاح) گاز طبیعی، نفت یا زغال‌سنگ، منجر به تولید CO_2 به عنوان محصول جانبی می‌شود. در فرآیندهای کنونی، CO_2 در جو رها می‌شود. به ازای هر تن هیدروژن تولیدشده از هیدروکربن‌ها، تقریباً ۲.۵ تن کربن در جو منتشر می‌شود [۴۴–۴۷]؛ با این حال، برای هر تن هیدروژن تولیدشده با استفاده از فناوری‌های فعلی زغال‌سنگ، حدود ۵ تن کربن در جو انتشار می‌یابد. اصولاً، جذب و ذخیره‌سازی CO_2 پیش‌شرطی برای استفاده از این سوخت‌های فسیلی محسوب می‌شود. البته ضرورت ذخیره‌سازی متغیر است، زیرا نسبت اتمی هیدروژن به کربن برای زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی به ترتیب ۱، ۲ و ۴ است. دو رویکرد اساسی برای ذخیره‌سازی CO_2 وجود دارد: جذب در محل انتشار (جذب درجا) یا جذب از هوا (جذب مستقیم). در هر دو حالت، CO_2 باید به‌صورت ایمن و دائمی دفع شود. با بهره‌گیری از فناوری‌های جذب و ذخیره‌سازی CO_2، تولید هیدروژن مسیری را فراهم می‌کند تا زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی همچنان به عنوان منابع انرژی کارآمد و قابل‌دوام باقی بمانند [۴۶]. فناوری‌های ذخیره‌سازی کربن در فصل ۱۷ به‌تفصیل مورد بحث قرار گرفته‌اند.

اخیراً نگرانی‌هایی نیز در مورد مشکلات احتمالی ناشی از نشت گاز هیدروژن مطرح شده است، زیرا مولکول‌های هیدروژن از اکثر مخازن نگهدارنده نشت می‌کنند. این فرضیه مطرح شده است که اگر مقادیر قابل‌توجهی از هیدروژن (H_2) به استراتوسفر نشت کند، ممکن است در اثر تابش فرابنفش، رادیکال‌های آزاد هیدروژن (H^*) تشکیل شوند که به نوبه خود می‌توانند موجب تشدید تخریب لایه اوزون گردند. با این حال، ممکن است تأثیر این نشت‌ها چندان قابل‌توجه نباشد، زیرا میزان فعلی نشت هیدروژن بسیار کمتر (در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ برابر کمتر) از آن ۱۰ تا ۲۰ درصدی است که در فرضیات مطرح شده بود.

۱.۷.۳ ذخیره‌سازی هیدروژن

یکی از حیاتی‌ترین عوامل در تحقق اقتصاد هیدروژن، حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی هیدروژن در داخل وسیله نقلیه است [۴۸–۶۱]. ذخیره‌سازی هیدروژن که پیوندی منعطف میان تولید و مصرف نهایی آن برقرار می‌کند، عنصری کلیدی در بهره‌برداری از سوخت هیدروژن محسوب می‌شود. چالش اصلی در این زمینه، چگالی پایین گاز هیدروژن است. برای مثال، جهت ذخیره‌سازی انرژی معادل یک باک بنزین، حجم مخزن گاز هیدروژن (در فشار محیط) باید بیش از ۳۰۰۰ برابر حجم آن باک بنزین باشد. گزینه‌های مختلف ذخیره‌سازی در فصل‌های ۹ تا ۱۳ مورد بحث قرار گرفته و در ادامه به‌طور مختصر شرح داده شده‌اند. جدول ۱.۸ الزامات وزنی مربوط به روش‌های گوناگون ذخیره‌سازی هیدروژن در وسیله نقلیه را خلاصه می‌کند؛ در اینجا، ۵ گالن بنزین به عنوان معیار (مرجع) در نظر گرفته شده است که برای پیمودن مسافتی تا ۳۰۰ مایل توسط یک وسیله نقلیه کفایت می‌کند.

TABLE 1.8

Comparison of On-Board Hydrogen Storage

Fuel	Total Energy (MJ)	Fuel Weight (kg)	Tank Weight (kg)	Total Fuel System Weight (kg)	Volume (gal.)
5 gal. gasoline	662	14	6.4	20.4	5
Liquid hydrogen (20 K)	662	4.7	18.6	23.3	47
1.2 wt% H_2 stored in FeTi metal hydride	662	4.7	549.3	554	50
Compressed hydrogen (207–690 bar)	662	4.7	63.6–86.3	68.3–91	108–60

Source: Adapted from Kukkone, C.A. and Shelef, M., *Alternate Fuels*, National Research Council and National Academy of Engineering, National Academies Press, Washington, DC, 1992.

۱.۷.۳.۱ هیدروژن فشرده

با در نظر گرفتن فناوری‌های ذخیره‌سازی و سوخت‌گیری، احتمالاً امیدوارکننده‌ترین جایگزین کوتاه‌مدت، ذخیره‌سازی به صورت گاز فشرده است [۵۳، ۵۵]. در نمونه‌های اولیه خودروهای هیدروژنی، از مخازن کامپوزیتی پلیمری تقویت‌شده با الیاف کربن برای نگهداری هیدروژن فشرده با فشار ۳۵۰ و ۷۰۰ بار استفاده می‌شود (فصل ۱۰).

۱.۷.۳.۲ هیدروژن مایع

ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت مایع در شرایط برودتی (کرایوژنیک) به این دلیل جذاب است که در مقایسه با هیدروژن فشرده، وزن و حجم کمتری به ازای هر واحد انرژی دارد.

مسائل اصلی مربوط به مخازن ذخیره‌سازی هیدروژن مایع عبارتند از تبخیر هیدروژن (Boil-off)، انرژی مورد نیاز برای مایع‌سازی هیدروژن و هزینه مخزن. نرخ تبخیر هیدروژن عمدتاً به کارایی عایق حرارتی، شرایط محیطی، هندسه مخزن و مدت زمان عدم استفاده از خودرو (زمان توقف) بستگی دارد [۵۶]. برای مثال، تمام هیدروژن موجود در مخزن برودتی مدل Hydrogen 7 شرکت بی‌ام‌و (BMW) در مدت زمانی کمتر از ۲ هفته تبخیر می‌شود. هیدروژن مایع باید در دمای ۲۰ کلوین (۲۵۳- درجه سانتی‌گراد) ذخیره شود: مخزن ذخیره‌سازی باید برای حفظ دما عایق‌بندی شده و برای نگهداری هیدروژن مایع تحت فشار، تقویت گردد (فصل ۱۰). بازده انرژی کل چرخه سوخت برای هیدروژن مایع به‌طور قابل‌توجهی کمتر از هیدروژن گازی است، زیرا انرژی زیادی برای فرآیند مایع‌سازی مورد نیاز است [۵۷،۶۲]. کل انرژی تئوری مورد نیاز برای مایع‌سازی تقریباً ۳.۴ مگاژول بر کیلوگرم است، در حالی که مقدار واقعی انرژی مورد نیاز بسیار بیشتر و حدود ۵۰.۴ مگاژول بر کیلوگرم (با بازده تبرید ۷.۲ درصد) می‌باشد [۶۲]. در مجموع، فرآیند مایع‌سازی منجر به اتلاف حدود ۳۰ درصد از انرژی ذخیره‌شده در هیدروژن مایع می‌شود.

۱.۷.۳.۳ هیدریدهای فلزی

هیدریدهای فلزی ترکیبات خاصی از آلیاژهای فلزی هستند که از قابلیت منحصربه‌فرد جذب هیدروژن و آزادسازی آن در مراحل بعدی — چه در دمای اتاق و چه با اعمال حرارت — برخوردارند (فصل ۱۱). مقدار کل هیدروژن جذب‌شده معمولاً بین ۱ تا ۲ درصدِ وزنیِ کلِ وزنِ مخزن است؛ با این حال، برخی از هیدریدهای فلزی قادر به ذخیره‌سازی ۵ تا ۷ درصد وزنی هستند [۶۳]. اگرچه نسبت حجم گاز جذب‌شده به حجم فلز همچنان نسبتاً پایین است، اما هیدریدها راهکاری ارزشمند برای ذخیره‌سازی هیدروژن ارائه می‌دهند [۱۶]. حجم این دستگاه ذخیره‌سازی تنها دو برابر بیشتر از مخزن بنزین معادل است، اما متأسفانه ۲۰ برابر سنگین‌تر است.

عمر یک مخزن ذخیره‌سازی هیدرید فلزی مستقیماً به خلوص هیدروژنی که ذخیره می‌کند مربوط می‌شود. آلیاژها مانند اسفنج عمل می‌کنند که هیدروژن را جذب می‌کنند، اما هرگونه ناخالصی وارد شده به مخزن توسط هیدروژن را نیز جذب می‌کنند. بنابراین، هیدروژن آزاد شده از مخزن بسیار خالص است، اما طول عمر مخزن و توانایی آن برای ذخیره هیدروژن کاهش می‌یابد زیرا ناخالصی‌ها در منافذ فلزی رسوب می‌کنند.

۱.۷.۳.۴ هیدریدهای شیمیایی آلی

با استفاده از چرخه‌های هیدروژن و دهیدروژناسیون ترکیبات آلی، می‌توان به ذخیره هیدروژن دست یافت. مثال‌ها شامل هیدریدهای شیمیایی آلی هستند که از جفت‌های کاتالیزوری برگشت‌پذیر مانند دهیدروژناسیون دکالین/هیدروژناسیون نفتالین، دهیدروژناسیون متیل سیکلوهگزان/هیدروژناسیون تولوئن و دهیدروژناسیون تترالین/هیدروژناسیون نفتالین تشکیل شده‌اند. برای مثال، دکالین می‌تواند هیدروژن را با ظرفیت‌های بالا (۷.۳ درصد وزنی، ۶۴.۸ کیلوگرم H2/m3) ذخیره کند. دکالین و نفتالین از نظر اجتماعی به عنوان مواد شیمیایی کالایی ایمن پذیرفته شده‌اند، زیرا به ترتیب به عنوان حلال و حشره‌کش در خانه برای مدت طولانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، انرژی و تجهیزات مورد نیاز برای واکنش دهیدروژناسیون برای استفاده در کشتی بسیار گران است. هیدریدهای شیمیایی آلی برای تولید هیدروژن در ایستگاه سوخت‌گیری مناسب‌تر هستند (فصل ۱۳).

۱.۷.۳.۵ مواد کربنی

انواع مختلفی از مواد کربنی، نظیر گرافیت، فولرن، نانولوله‌ها و کربن فعال با سطح ویژه بالا، می‌توانند برای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گیرند. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره قادر به ذخیره‌سازی ۲/۵ تا ۳ درصد وزنی هیدروژن هستند [۵۰، ۵۱، ۶۳]. با حرکت نانولوله‌های کربنی به سمت تجاری‌سازی، پژوهش‌ها در این حوزه بر بهبود روش‌های تولید و کاهش هزینه‌ها متمرکز شده است [۵۱]. همچنین روش‌های دیگری

برای ذخیره‌سازی هیدروژن در فولرن‌ها [۶۴] یا در کربن فعال در دماهای پایین [۶۴-۶۸] پیشنهاد شده است. جزئیات مربوط به مواد کربنی در فصل ۱۲ ارائه شده است.

۱.۷.۳.۶ ریزکره‌های سیلیسی

هیدروژن را می‌توان در ریزکره‌های (میکروسفر) توخالی سیلیسی ذخیره کرد. در دماهای بالا (برای مثال ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد)، دیواره این ریزکره‌ها نسبت به هیدروژن نفوذپذیر است، در حالی که در دمای محیط، دیواره نسبت به هیدروژن نفوذناپذیر می‌باشد. می‌توان هیدروژن را در دمای بالا و تحت فشار زیاد وارد این ریزکره‌ها کرد و سپس با سرد کردن، آن را درون آن‌ها محبوس نمود. در صورت نیاز، هیدروژن محبوس‌شده را می‌توان به‌سادگی با گرم کردن آزاد کرد. ریزکره‌های سیلیسی از پتانسیل ایمنی بالا و مقاومت در برابر آلودگی برخوردارند. پژوهشگران متعددی ذخیره‌سازی هیدروژن با فشار بالا در ریزکره‌های سیلیسی را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۶۹-۷۱]؛ این ریزکره‌ها را می‌توان به‌راحتی و به‌صورت عمده، بدون نیاز به مخزن فشار خارجی، حمل‌ونقل کرد.

۱.۸ چالش‌های کنونی

مانع اصلی در استفاده از سوخت هیدروژن در خودروها، چگالی پایین آن است. حتی زمانی که سوخت به صورت مایع در مخزنی برودتی (کرایوژنیک) یا به صورت گاز در مخزنی تحت فشار ذخیره می‌شود، مقدار انرژی قابل ذخیره‌سازی در فضای موجود محدود است؛ از این رو، خودروهای هیدروژنی در مقایسه با همتایان متعارف خود، برد حرکتی کمتری دارند. بنابراین، ذخیره‌سازی هیدروژن در خودرو برای دستیابی به برد ۵۰۰ کیلومتر، چالشی بزرگ محسوب می‌شود؛ به‌ویژه آنکه باید الزامات مربوط به عملکرد (وزن، حجم، سینتیک و غیره)، ایمنی و هزینه نیز بدون کاستن از فضای سرنشین یا بار رعایت گردد. سیستم‌های ذخیره‌سازی سوخت در خودروهای بنزینی امروزی، دارای چگالی انرژی حدود ۶ کیلووات‌ساعت بر لیتر (kWh/L) هستند. با در نظر گرفتن بهبود بهره‌وری سوخت در خودروهای هیدروژنی و استفاده از سیستم ذخیره‌سازی هیدروژن با قابلیت انطباق مناسب، نیاز انرژی برای یک خودروی پیل سوختی معادل ۲.۷ کیلووات‌ساعت بر لیتر است که این مقدار از چگالی انرژی هیدروژن مایع (در دمای ۲۰ کلوین و فشار ۱ بار) بیشتر می‌باشد. دومین مشکل عمده، هزینه بالای ساخت پیل‌های سوختی قابل‌اطمینان است. ترکیب این دو مشکل مانع توسعه خودروهای هیدروژنی شده است. همچنین، جایگاه‌های سوخت‌رسانی هیدروژن موجود برای پشتیبانی از سوخت‌رسانی تجاری کافی نیستند. برای امکان‌پذیر ساختن سوخت‌رسانی تجاری، شاخص‌های هزینه، قابلیت اطمینان و ایمنی باید به‌طور قابل‌توجهی بهبود یابند.

پیل‌های سوختی هم در کاربردهای ثابت و هم در کاربردهای سیار (متحرک) دارای مزایای عملیاتی هستند؛ زیرا بی‌صدا بوده و معمولاً در بارهای جزئی بازدهی بالایی دارند. تبدیل مستقیم انرژی ذخیره‌شده در سوخت به الکتریسیته در پیل سوختی می‌تواند با بازدهی بالا انجام شود و بدین ترتیب از محدودیت‌های چرخه‌های معمول تبدیل گرما به توان که در موتورهای احتراقی و توربین‌ها به کار می‌روند، اجتناب گردد. بازدهی بالاتر پیل‌های سوختی (حدود ۶۰ درصد) در مقایسه با موتورهای احتراق داخلی بنزینی (۲۲ درصد) و دیزلی (۴۵ درصد)، کمک شایانی به تأمین نیازهای انرژی در آینده خواهد کرد. با این حال، پیش از آنکه پیل‌های سوختی هیدروژنی بتوانند با موتورهای بنزینی رقابت کنند، باید مشکلات عملکردی بنیادینی حل شوند. یکی از عوامل اصلی محدودکننده عملکرد پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC)، سینتیک کند واکنش کاهش اکسیژن در کاتد است. حتی با استفاده از مؤثرترین کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین، کندی این واکنش باعث می‌شود که هنگام دریافت جریان‌های عملیاتی، ولتاژ خروجی پیل سوختی از مقدار ایده‌آل (۱/۲۳ تا ۰/۸ ولت یا کمتر) کاهش یابد [۵۲، ۷۲]. راهکارهای افزایش سرعت این واکنش در مسیرهای پیچیده واکنش و مراحل میانیِ واکنش کاهش اکسیژن نهفته است. نقش ویژگی‌های کلیدی مختلفی همچون آرایش اتمی کاتالیزورها و بسترهای آن‌ها، و همچنین ساختار الکترونی اتم‌های بازآرایی‌شده در سطح و گونه‌های میانیِ جذب‌شده، موضوعاتی هستند که دستیابی به درکی بنیادین از آن‌ها امکان‌پذیر است.

پیل‌های PEMFC نیازمند غشاهای پلیمری گران‌قیمت (مانند Nafion®) هستند و در دمای پایین (مثلاً ۸۰ درجه سانتی‌گراد) کار می‌کنند. اگرچه دمای پایین هزینه مواد را کاهش می‌دهد، اما دفع گرمای تولیدشده در این دماهای پایین دشوارتر است. از این رو، به غشاهای جایگزینِ رسانای پروتون (مانند کامپوزیت‌های پلیمری معدنی) نیاز است که بتوانند در دماهای بالا (مثلاً ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) کار کنند. کاتالیزور گران‌قیمت پلاتین که برای واکنش‌های الکتروشیمیایی به کار می‌رود، ممکن است حتی با مقادیر ناچیز مونوکسید کربن موجود در جریان سوخت هیدروژنی مسموم شود؛ بنابراین، توسعه ماده کاتالیزوری با مقاومت بیشتر ضروری است.

۱.۹ چشم‌انداز آینده

اقتصاد هیدروژن به عنوان راهکاری بالقوه برای تأمین فراوان انرژی با حداقل اثرات زیست‌محیطی، هم از جنبه اجتماعی و هم از جنبه فنی جذابیت دارد. موفقیت اقتصاد هیدروژن به دستیابی به راهکارهای فناورانه برای حل چالش‌های باقی‌مانده در زمینه ذخیره‌سازی و تولید بستگی خواهد داشت. نیاز به سرمایه‌گذاری در بخش تحقیق و توسعه بسیار زیاد است و نتیجه‌بخش بودنِ رویکردهای خاص و امیدوارکننده، نامشخص است. پذیرش سوخت هیدروژن نه تنها به جذابیت‌های عملی و تجاری آن، بلکه به سابقه ایمنی آن در کاربردهای گسترده نیز وابسته است. ویژگی‌هایی نظیر اشتعال‌پذیری، خاصیت شناوری (سبک‌تر بودن از هوا) و نفوذپذیری

هیدروژن ممکن است چالش‌هایی را در ایمنیِ جابه‌جایی و کار با آن ایجاد کند؛ چالش‌هایی که با موارد مربوط به سایر حامل‌های انرژی متفاوت‌اند، اما لزوماً دشوارتر از آن‌ها نیستند. همچنین، یکی از عوامل کلیدی در پذیرش عمومی هیدروژن، تدوین و به‌کارگیریِ استانداردها و رویه‌های ایمنی شناخته‌شده و رایج است [۷۳–۷۶]. موفقیت اقتصاد هیدروژن قطعاً به منابع انرژی جدید و مبدل‌های انرژی نوین وابسته خواهد بود. ارتقای جایگاه هیدروژن و فناوری‌های مکمل آن (مانند پیل‌های سوختی) به سطحی هم‌تراز با سیستم انرژی مبتنی بر هیدروکربن‌ها، به‌ویژه با در نظر گرفتن الزامات توسعه زیرساخت، چالشی بسیار جذاب و مهم است.

امروزه فناوری‌های تولید، ذخیره‌سازی و توزیع هیدروژن کاملاً شناخته‌شده هستند و به‌طور گسترده در صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین، مبانی فنی و اجزای سازنده سیستم‌های آینده سوخت هیدروژن به‌خوبی مستندسازی شده‌اند. فناوری‌های مربوط به مصرف نهایی هیدروژن، نظیر پیل‌های سوختی، وسایل نقلیه هیدروژنی و تجهیزات تولید برق و گرما، با شتابی زیاد در حال توسعه هستند. با این حال، هزینه‌ها و ملاحظات زمانیِ ذاتیِ تغییر سیستم انرژی فعلی بدین معناست که ایجاد زیرساخت‌های سوخت هیدروژن در مقیاس بزرگ، فرآیندی زمان‌بر خواهد بود. توسعه سیستم‌های مصرف نهایی هیدروژن (مانند پیل‌های سوختی) و میزان نفوذ آن‌ها به بازارهای حمل‌ونقل یا انرژی، تعیین‌کننده سرعتِ ورود سوخت هیدروژن به چرخه مصرف خواهد بود. از آنجا که هیدروژن قابلیت تولید از منابع گوناگون را دارد، زیرساخت‌های آینده سوخت هیدروژن می‌توانند به شیوه‌های متنوعی شکل بگیرند و تکامل یابند. با افزایش تقاضا و تمرکز جغرافیایی آن، تولید متمرکز همراه با توزیع محلی از طریق خطوط لوله، از نظر اقتصادی جذاب‌تر خواهد شد. پس از شکل‌گیری تقاضای کلان و متمرکز از نظر جغرافیایی، امکان به‌کارگیری فناوری‌های جذب و ذخیره‌سازی کربن نیز فراهم خواهد شد. در حال حاضر می‌توان از منابع متنوعی برای تولید هیدروژن با آلایندگی کربنی خالصِ ناچیز یا صفر استفاده کرد [۷۷]. توسعه چنین بازاری به اراده سیاسی برای گذار به سوی یک سیستم انرژی با آلایندگی صفر و همچنین به صرفه اقتصادی نسبی هیدروژن در مقایسه با سایر سوخت‌های جایگزینِ کم‌آلاینده بستگی خواهد داشت.

۱.۱۰ نتیجه‌گیری

هیدروژن پتانسیل آن را دارد که به عنوان یک حامل انرژی جایگزین و جذاب برای تأمین نیازهای سوختی آینده مطرح شود. استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت، نیازمند توسعه در بخش‌های مختلف صنعتی از جمله تولید، توزیع، ذخیره‌سازی و مصرف نهایی است. لازمه‌ی اصلی شکل‌گیری اقتصاد هیدروژن، وجود یک سیستم انرژی هیدروژنی کارآمد، ایمن و مقرون‌به‌صرفه است. کاربردهای نهایی هیدروژن شامل مصارف ثابت (مانند نیروگاه‌ها)، حمل‌ونقل و تجهیزات قابل‌حمل می‌شود. هیدروژن را می‌توان از منابع و مواد اولیه‌ی گوناگونی همچون گاز طبیعی، زغال‌سنگ، زیست‌توده (بیومس)، پسماندها، و انرژی‌های خورشیدی، بادی یا هسته‌ای

تولید کرد. از این رو، مشارکت در اقتصاد هیدروژن بسیار فراگیرتر از صنعت انرژی کنونی خواهد بود که عمدتاً به کشورهای دارای ذخایر نفت یا زغال‌سنگ محدود است. افزون بر این، تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر یا از سوخت‌های فسیلی همراه با فناوری جذب و ذخیره‌سازی کربن، هیچ‌گونه گاز گلخانه‌ای منتشر نمی‌کند.

به دلیل تفاوت در خواص فیزیکی و شیمیایی، خطرات مرتبط با هیدروژن با سوخت‌های متداول تفاوت دارد. هیدروژن گازی بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌مزه و غیرسمی است. این گاز در مقایسه با بنزین، قابلیت اشتعال و انفجار بیشتری دارد و همچنین از خاصیت شناوری و نفوذپذیری بالاتری برخوردار است. هیدروژن سبک‌ترین عنصر است و چگالی آن در واحد حجم بسیار پایین و تقریباً یک‌چهاردهمِ چگالی هواست. همین سبکی موجب بروز چالش‌هایی در زمینه ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل هیدروژن شده است. در حال حاضر، روش‌های گوناگونی برای ذخیره‌سازی هیدروژن در حال توسعه است که شامل استفاده از ترکیبات هیدریدی، مواد کربنی و مخازن گاز فشرده برای کاربردهای خودرویی می‌شود.

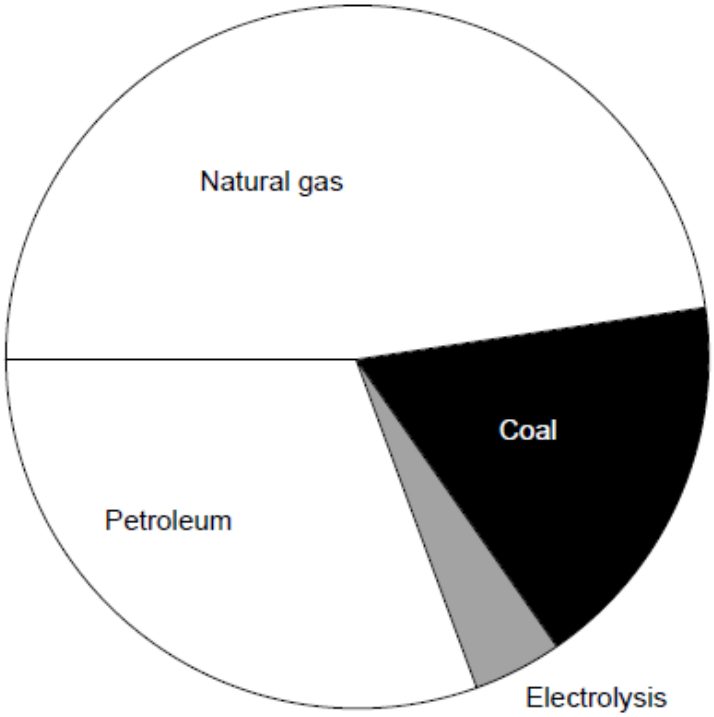
۲.۱ مقدمه

۲.۱.۱ پیش‌زمینه

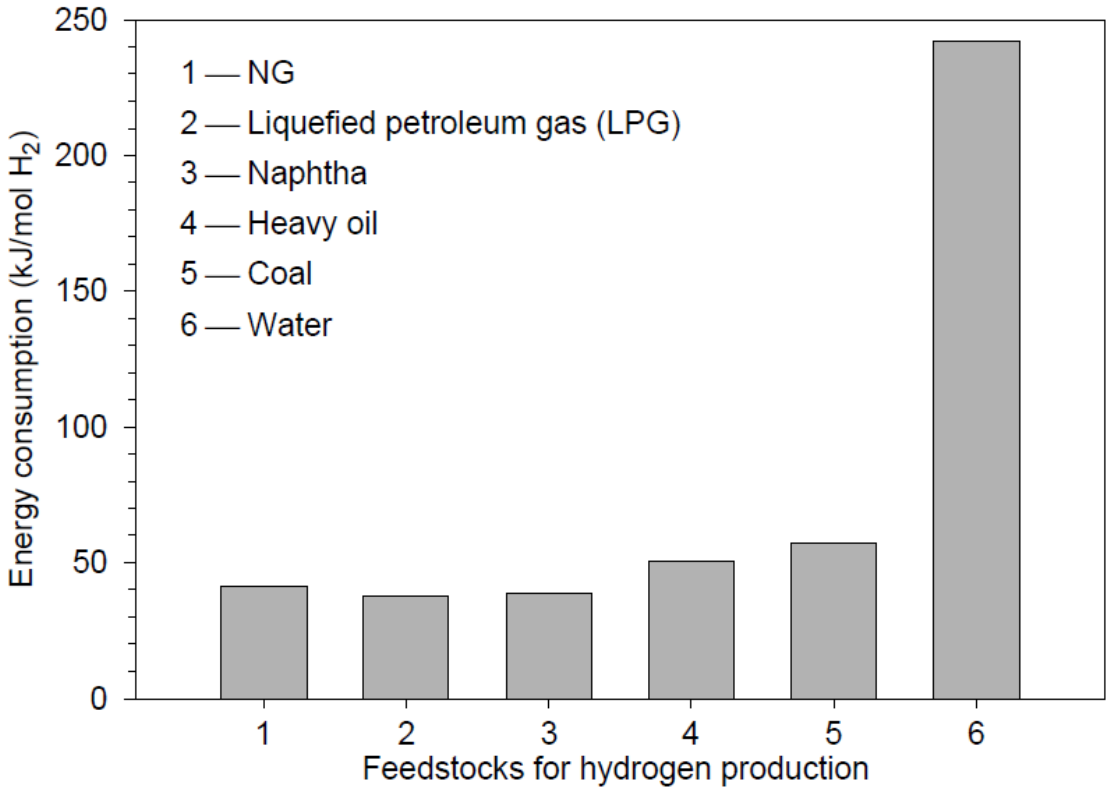
هیدروژن ماده اولیه‌ای مهم در صنایع شیمیایی، نفت، متالورژی، داروسازی، الکترونیک و غذایی است. در حال حاضر، بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان هیدروژن صنعتی در ایالات متحده عبارت‌اند از: تأسیسات سنتز آمونیاک (۴۰/۳٪)، پالایشگاه‌های نفت (۳۷/۳٪) و واحدهای تولید متانول (۱۰/۰٪) (در سطح جهان: به ترتیب ۶۲/۴٪، ۲۴/۳٪ و ۸/۷٪) [۱]. میزان مصرف هیدروژن در ایالات متحده (به‌جز در بخش پالایشگاهی) به شرح زیر گزارش شده است (بر حسب درصد): فرآوری شیمیایی ۷۳/۹٪، الکترونیک ۸/۱٪، فرآوری مواد غذایی ۳/۶٪، تولید فلزات ۲/۷٪ و سایر بازارها ۱۱/۷٪ [۲]. در حوزه صنعت نفت، طی دو تا سه دهه گذشته تغییرات چشمگیری در عرضه و تقاضای هیدروژن در پالایشگاه‌ها رخ داده است [۳]. پیش‌تر، پالایشگاه‌ها به عنوان تولیدکنندگان خالص هیدروژن شناخته می‌شدند، زیرا مقادیر زیادی هیدروژن به عنوان محصول جانبی در آن‌ها تولید می‌شد و بخشی از آن در فرآیندهای مختلف هیدروفرآوری (hydrotreatment) به مصرف داخلی می‌رسید. امروزه، با وضع مقررات سخت‌گیرانه‌تر در مورد آلاینده‌های خروجی خودروها (به‌ویژه انتشار ترکیبات گوگرد و نیتروژن) و افزایش حجم نفت‌خام‌های سنگین و پرگوگردِ نیازمندِ فرآوری، پالایشگاه‌ها ظرفیت فرآیندهای هیدرو-گوگردزدایی (hydrodesulfurization) و هیدرو-نیتروژن‌زدایی (hydrodenitrogenation) را به‌طور قابل‌توجهی افزایش داده‌اند. علاوه بر این، در گذشته مقادیر زیادی هیدروژن در پالایشگاه‌ها به عنوان محصول جانبی فرآیند آروماتیزاسیون (یا ریفورمینگ کاتالیستی) — که منجر به تولید بنزن می‌شد — به دست می‌آمد. اقدامات کنترلیِ انتشار آلاینده‌ها، کاهش محتوای ترکیبات آروماتیک در بنزین «بازفرموله‌شده» (reformulated gasoline) را الزامی کرده است که این امر منجر به کاهش تولید هیدروژن در پالایشگاه‌ها شده است. این مسئله، همراه با افزایش شدید تقاضا برای هیدروژن در فرآیندهای هیدروفرآوری، باعث شده است که پالایشگاه‌های مدرن به مصرف‌کنندگان خالص و عمده هیدروژن تبدیل شوند و واحدهای مستقل تولید هیدروژن را در محوطه پیرامونی خود احداث کنند. پیش‌بینی می‌شود که وضعیت عرضه و تقاضای هیدروژن در پالایشگاه‌ها در میان‌مدت و بلندمدت بسیار فشرده (با محدودیت شدید) باشد. همچنین برای سایر بخش‌ها، افزایش تقاضای هیدروژن پیش‌بینی شده است که برآوردها حاکی از رشد سالانه ۱۰ تا ۱۵ درصدی آن است [۲].

۲ تولید هیدروژن از هیدروکربن‌ها

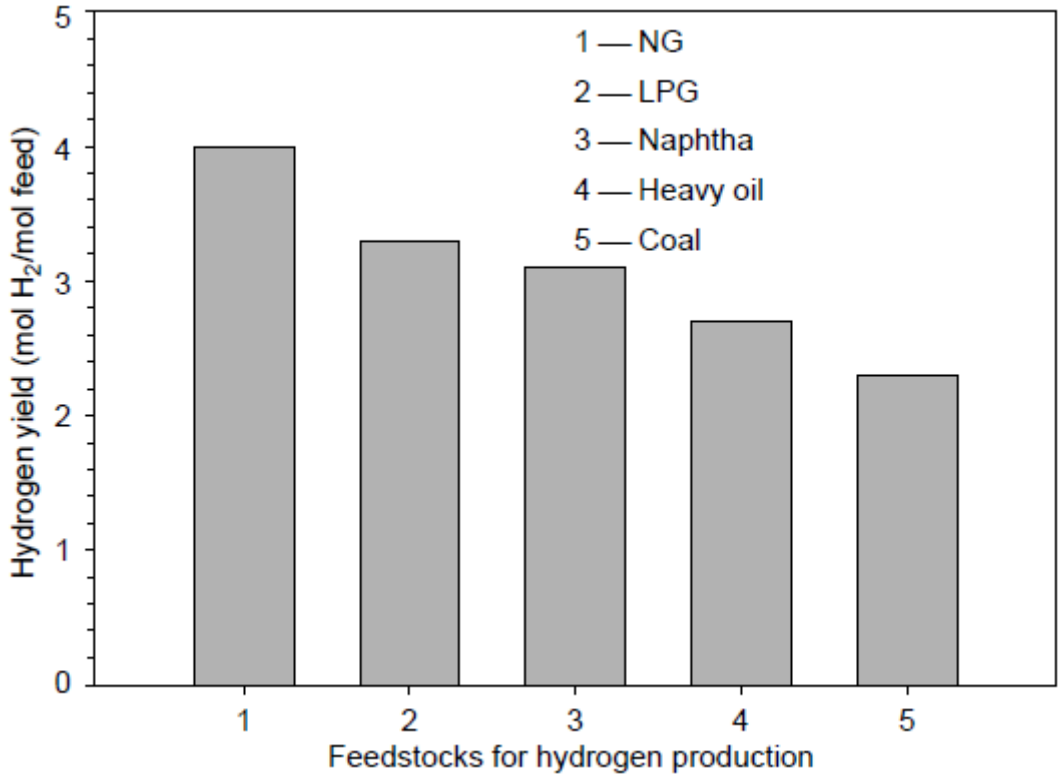
با گذار به سوی سیستم‌های انرژی سازگار با محیط زیست و با توجه به پتانسیل هیدروژن برای تبدیل شدن به یکی از دو حامل اصلی انرژی در آینده (در کنار برق)، تقاضا برای هیدروژن ممکن است در چند دهه آینده به شدت افزایش یابد. با در نظر گرفتن مزایای ذاتی سوخت‌های هیدروکربنی، از جمله در دسترس بودن، قیمت رقابتی، سهولت ذخیره‌سازی و توزیع، و نسبت نسبتاً بالای هیدروژن به کربن (H/C)، این سوخت‌ها احتمالاً نقش عمده‌ای در تولید هیدروژن در آینده نزدیک تا میان‌مدت ایفا خواهند کرد. عوامل متعددی بر انتخاب فرآیند تولید هیدروژن تأثیرگذارند، از جمله در دسترس بودن و هزینه خوراک، الزامات ظرفیت، خلوص محصول، نیازهای فشاری، محصولات جانبی احتمالی و تولید همزمان بخار یا برق [۳]. شکل ۲.۱ توزیع فعلی منابع جهانی برای تولید هیدروژن را نشان می‌دهد (بر اساس داده‌های ارائه‌شده در [۴ و ۵]). مشاهده می‌شود که هیدروکربن‌ها (گاز طبیعی و نفت) ۷۸ درصد (به‌ترتیب ۴۸ درصد و ۳۰ درصد) از تولید جهانی هیدروژن را به خود اختصاص می‌دهند. با این حال، باید توجه داشت که تقریباً تمام هیدروژن تولیدشده از خوراک‌های با پایه نفتی (مانند گازهای مازاد پالایشگاهی و نفت‌های سنگین باقی‌مانده) در داخل خود پالایشگاه‌ها مصرف می‌شود. درصد کمی از هیدروژن (حدود ۴ درصد) از طریق الکترولیز آب تولید می‌شود (شایان ذکر است که بخش قابل‌توجهی از برق مورد نیاز نیز از منابع انرژی اولیه هیدروکربنی تأمین می‌شود). شکل ۲.۲ مقایسه‌ای از میزان مصرف تئوری انرژی برای تولید هیدروژن از هیدروکربن‌های مختلف، زغال‌سنگ و آب (به روش الکترولیز) ارائه می‌دهد. مشاهده می‌شود که تولید هیدروژن از هیدروکربن‌های سبک به کمترین میزان انرژی نیاز دارد، در حالی که تولید هیدروژن از طریق الکترولیز آب، انرژی‌برترین گزینه است. شکل ۲.۳ ارزیابی مقایسه‌ای بازده تئوری هیدروژن تولیدشده از طریق گازی‌سازی با بخارِ خوراک‌های هیدروکربنی مختلف و زغال‌سنگ را نشان می‌دهد. می‌توان به همبستگی زیر اشاره کرد: با افزایش نسبت هیدروژن به کربن (H/C) در خوراک، بازده هیدروژن نیز افزایش می‌یابد؛ ...و بازده محصول جانبی CO2 (که در شکل ۲.۳ نشان داده نشده است) از ترتیب معکوسی پیروی می‌کند. بنابراین، ترجیح تولید هیدروژن از هیدروکربن‌های سبک را می‌توان تا حد زیادی به این واقعیت نسبت داد که فرآیندهای مربوطه، در مقایسه با خوراک‌های جایگزین (مانند زغال‌سنگ)، انرژی کمتری مصرف می‌کنند و بازده هیدروژن بالاتر و انتشار CO2 کمتری دارند.



شکل ۲.۱ ساختار جهانی تولید هیدروژن. (بر اساس داده‌های گزارش «اقتصاد هیدروژن: فرصت‌ها، هزینه‌ها، موانع و نیازهای تحقیق و توسعه»، انتشارات آکادمی‌های ملی، واشنگتن، ۲۰۰۴.)



شکل ۲.۲ مصرف انرژی نظری برای تولید هیدروژن از مواد اولیه مختلف.



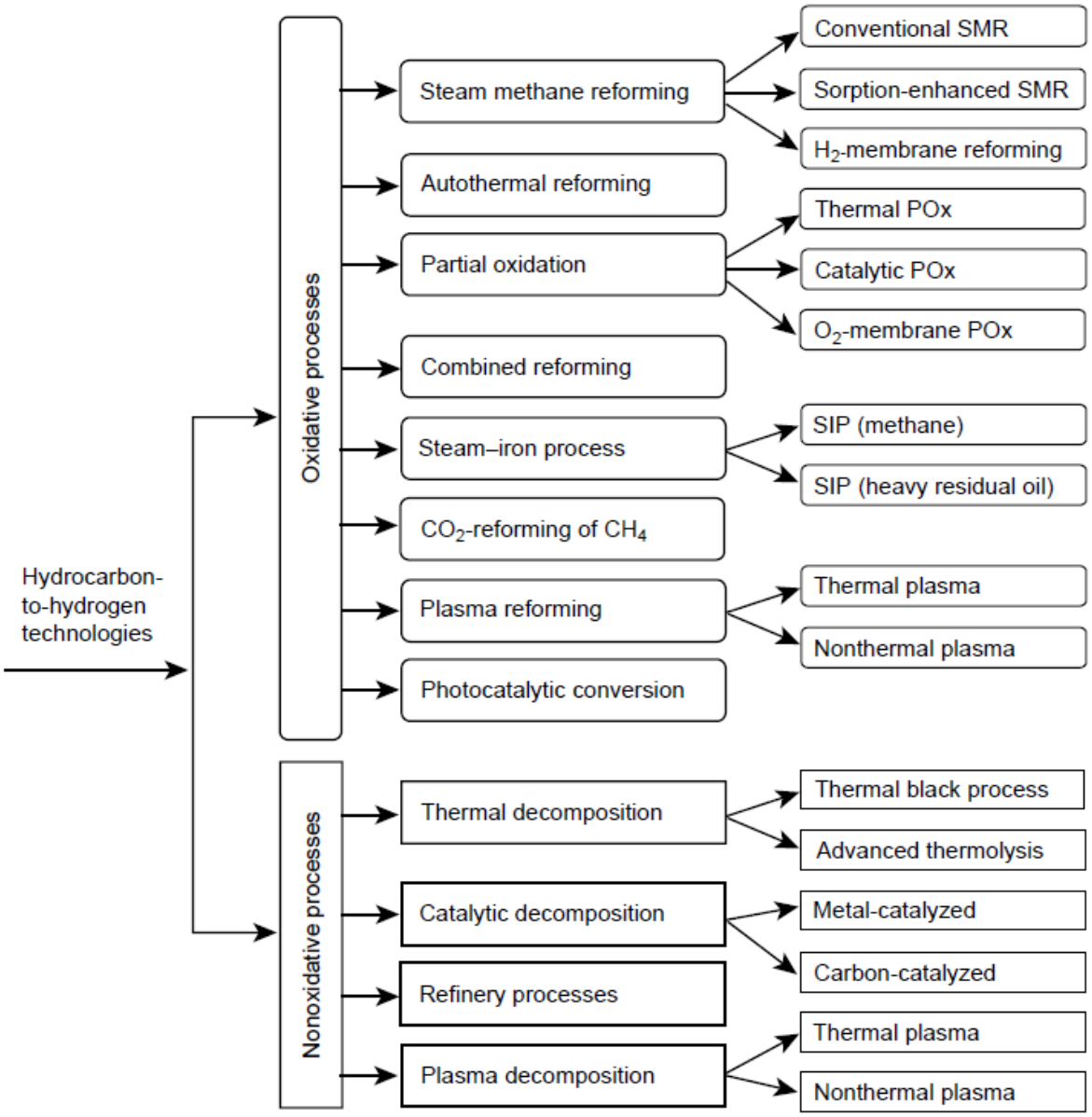
شکل ۲.۳ حداکثر بازده نظری هیدروژن تولیدشده از طریق ریفرمینگ با بخار (گازی‌سازی) خوراک‌های مختلف.

در این مقاله مروری، نویسنده قصد دارد نمایی کلی از فناوری‌های کنونی تبدیل هیدروکربن به هیدروژن ارائه دهد؛ فناوری‌هایی که شامل فرآیندهای صنعتی تثبیت‌شده و همچنین جدیدترین تحولات فناورانه‌ای است که هنوز در مرحله تحقیق و توسعه (R&D) قرار دارند. اگرچه تولید هیدروژن از کک نفتی، زغال‌سنگ و سوخت‌های اکسیژن‌دار (مانند متانول و اتانول) ارتباط نزدیکی با موضوع بحث دارد، اما در این فصل به آن پرداخته نخواهد شد (موضوع تولید از زغال‌سنگ در فصل ۳ بررسی شده است). هدف از این مقاله، ارائه مقدمه‌ای موجز در این حوزه به خواننده و فراهم کردن بینشی نسبت به برخی جنبه‌های علمی، فناورانه و زیست‌محیطی فناوری‌های تبدیل هیدروکربن به هیدروژن است که اغلب در متون علمی کمتر مورد بحث قرار می‌گیرند. برای کسب اطلاعات پیش‌زمینه‌ای و عمیق‌تر درباره فناوری‌های صنعتی تولید هیدروژن، نویسنده مطالعه چندین مقاله مروری ممتاز، از جمله مقالات «راستروپ-نیلسن» [۶]، «آرمور» [۳] و یک مقاله مروری جامع و دایره‌المعارف‌گونه [۷] را توصیه می‌کند.

۲.۱.۲ مروری اجمالی بر فناوری‌های تبدیل هیدروکربن به هیدروژن

پیش از پرداختن به بحثی مشروح درباره فرآیندهای تبدیل هیدروکربن به هیدروژن، ارائه یک طبقه‌بندی کلی از فناوری‌های مربوطه مفید خواهد بود. روش‌های متعددی برای دسته‌بندی این فناوری‌ها وجود دارد؛ برای

مثال، از دیدگاه ترمودینامیکی (گرماگیر در برابر گرماده)، بر اساس استفاده از کاتالیزور (کاتالیزوری در برابر غیرکاتالیزوری) یا بر مبنای نقش اکسیدکننده‌ها (اکسایشی در برابر غیراکسایشی). در این بررسی، از طبقه‌بندی اخیر (یعنی فرآیندهای اکسایشی در برابر غیراکسایشیِ تبدیل هیدروکربن به هیدروژن) استفاده شده است، زیرا این روش به بهترین شکل تفاوت‌های موجود در شیمی فرآیند، نوع انرژی ورودی، نقش کاتالیزورها و پیامدهای زیست‌محیطی این فناوری‌ها را آشکار می‌سازد. شکل ۲.۴ طبقه‌بندی کلی تمام فناوری‌ها و روش‌های اصلی تولید هیدروژن از خوراک‌های پایه هیدروکربنی را نشان می‌دهد.



شکل ۲.۴ طبقه‌بندی کلی فناوری‌های تبدیل هیدروکربن به هیدروژن.

فرآوری اکسایشی هیدروکربن‌ها برای تولید هیدروژن در دماهای بالا (معمولاً بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در حضور اکسیدکننده‌هایی نظیر اکسیژن (هوا)، بخار آب، دی‌اکسید کربن (CO_2) یا ترکیبی از آن‌ها انجام می‌شود. به‌طور کلی، فرآیندهای تبدیل اکسایشی هیدروکربن به هیدروژن فناوری‌هایی تثبیت‌شده محسوب می‌شوند و بخش عمده‌ای از فرآیندهای صنعتی تولید هیدروژن (مانند ریفرمینگ بخار-متان [SMR]، اکسیداسیون جزئی [POx]، ریفرمینگ خودگرمایی [ATR] و فرآیند بخار-آهن [SIP]) در این دسته قرار می‌گیرند. تبدیل اکسایشی هیدروکربن به هیدروژن را می‌توان با معادله شیمیایی کلی زیر نمایش داد:

$$C_nH_m + [Ox] \rightarrow xH_2 + yCO + zCO_2 \quad (۲.۱)$$

که در آن C_nH_m نشان‌دهنده یک هیدروکربن (با شرایط $n \geq 1$ و $m \geq n$) و [Ox] نشان‌دهنده یک اکسیدکننده مانند O_2، H_2O یا CO_2 است.

که در آن C_nH_m یک هیدروکربن ($n \geq 1, m \geq n$) و [Ox] یک اکسیدکننده مانند O_2، H_2O و CO_2 است.

بسته به ماهیت اکسیدکننده [Ox]، فرآیند اکسایشی می‌تواند گرمازا (مثلاً زمانی که O_2 = [Ox] باشد)، گرماگیر (زمانی که H_2O = [Ox]، CO_2 یا مخلوط H_2O-CO_2 باشد)، یا تقریباً خنثی از نظر حرارتی (زمانی که O_2-H_2O = [Ox] یا O_2-CO_2، یا مخلوط O_2-H_2O-CO_2 با نسبت مولی مناسب واکنش‌دهنده‌ها باشد) باشد. دماهای عملیاتی بالا در فرآیندهای تبدیل اکسایشی ناشی از «بی‌اثری» (واکنش‌ناپذیری) نسبی متان و سایر هیدروکربن‌های اشباع (یا آلکان‌ها) است که بخش عمده‌ای از خوراک هیدروکربنی برای تولید هیدروژن را تشکیل می‌دهند. با این حال، آب و CO_2 نیز ترکیباتی بسیار بی‌اثر هستند که برای فعال‌سازی و واکنش با سایر ترکیبات شیمیایی به دماهای بالا نیاز دارند. بنابراین، واکنش حرارتی مستقیم (یعنی غیرکاتالیستی) متان با بخار آب یا CO_2 مستلزم دماهای بسیار بالا (بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) است؛ از این رو، برای انجام این فرآیندها در محدوده دمایی عملی (۷۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد) به‌طور گسترده از کاتالیست‌ها استفاده می‌شود. تبدیل غیراکسایشی خوراک‌های هیدروکربنی به هیدروژن عموماً از طریق شکستن پیوندهای C–H در هیدروکربن‌ها در اثر دریافت انرژی (گرما، پلاسما، تابش و غیره) صورت می‌گیرد و نیازی به حضور عوامل اکسیدکننده ندارد. از جمله فرآیندهای غیراکسایشی تبدیل هیدروکربن به H_2، می‌توان به فرآیندهای تجزیه حرارتی، کاتالیستی و پلاسمایی هیدروکربن‌ها اشاره کرد. واکنش شیمیایی کلی زیر، تبدیل غیراکسایشی هیدروکربن‌ها به هیدروژن را توصیف می‌کند:

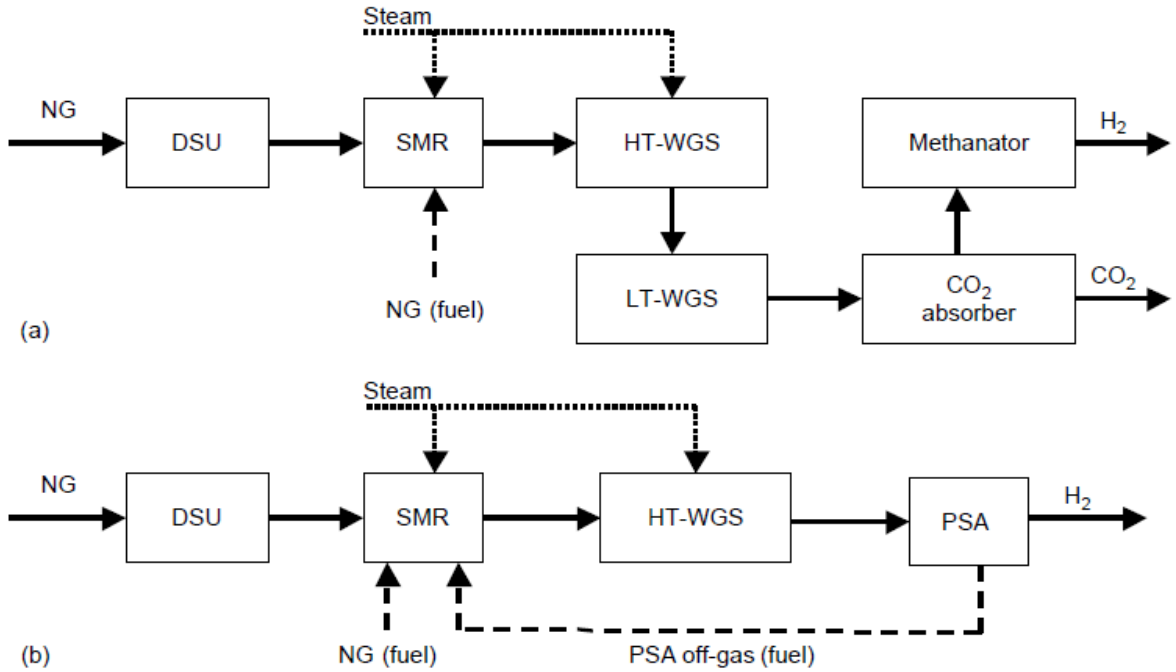
$$C_nH_m + [\text{انرژی}] \longrightarrow xH_2 + yC + zC_pH_q \quad (۲.۲)$$

که در آن CnHm ماده اولیه هیدروکربنی ($n \geq 1, m \geq n$) است، CpHq نشان‌دهنده محصولات نسبتاً پایدار حاصل از شکست (کراکینگ) ماده اولیه ($z \geq 0, p \geq 1, q \geq p$؛ که در بیشتر موارد CH4 یا C2H2 است) می‌باشد، و [انرژی] بیانگر ورودی انرژی، برای مثال انرژی گرمایی، انرژی الکتریکی (مانند پلاسما) یا انرژی تابشی است.

در بیشتر موارد، فرآیندهای تبدیل غیراکسایشی گرماگیر (اندوترمیک) هستند و برای انجام واکنش تجزیه، به نوعی ورودی انرژی نیاز دارند. به‌طور کلی، این فرآیندها نیازمند دماهای بالا (بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) هستند، به‌ویژه زمانی که از متان و سایر آلکان‌های سبک به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. بخش‌های ۲.۲ و ۲.۳ به ترتیب به بررسی فناوری‌های اکسایشی و غیراکسایشی تبدیل هیدروکربن به هیدروژن می‌پردازند. فرآیندهای تجاری تولید هیدروژن در مقایسه با فناوری‌هایی که هنوز در مرحله تحقیق و توسعه (R&D) قرار دارند، با جزئیات بیشتری بررسی خواهند شد. ریفورمرهای هیدروکربنی در مقیاس کوچک برای کاربردهای خودرویی (نصب‌شده روی وسیله نقلیه) و تولید غیرمتمرکز هیدروژن نیز در بخش ۲.۲ گنجانده خواهند شد. در نهایت، برخی جنبه‌های زیست‌محیطی تولید هیدروژن از مواد اولیه هیدروکربنی در بخش ۲.۴ مورد بحث قرار می‌گیرد و پس از آن، نکات پایانی ارائه خواهد شد.

۲.۲ فرآورش اکسایشی هیدروکربن‌ها

بخش عمده هیدروژن صنعتی از طریق فرآیندهای اکسایشیِ مبتنی بر هیدروکربن زیر تولید می‌شود: ریفرمینگ با بخار آبِ هیدروکربن‌های سبک (مانند گاز طبیعی و نفتا)، اکسیداسیون جزئی (POx) برش‌های نفتی سنگین، و ریفرمینگ خودگرمایی (ATR). هر یک از این روش‌های فناورانه، بسته به نوع خوراک، طراحی راکتور، گزینه‌های تأمین حرارت و نحوه مدیریت محصولات جانبی، دارای اصلاحات و تغییرات متعددی هستند.



شکل ۲.۵. شماتیک‌های ساده‌سازی‌شده از تولید هیدروژن به روش SMR. (الف) SMR همراه با واحد حذف CO2 به روش حلال و واحد متان‌سازی. (ب) SMR همراه با واحد PSA. عبارت‌های HT-WGS و LT-WGS به ترتیب نشان‌دهنده راکتورهای WGS با دمای بالا و دمای پایین هستند.

فرایند DSU® رویکردی تحول‌آفرین برای حذف گوگرد و فلزات از نفت سنگین است. این فرایند در عین سادگی، قابلیت مقیاس‌پذیری دارد و میزان انتشار مستقیم اکسیدهای گوگرد (SOx) یا گازهای گلخانه‌ای (GHG) در آن بسیار ناچیز است. همچنین، این روش منجر به انباشت مقادیر زیادی کک یا آسفالتین نمی‌شود. عنصر کلیدی در این فرایند، سدیم است؛ یک عامل کاهنده قدرتمند که تمایل شدیدی به پیوند با اتم‌های گوگرد و فلزاتِ پراکنده در ساختار مولکول‌های پیچیده نفت سنگین دارد.

ریفرمینگ با بخار یا ریفرمینگ متان با بخار (SMR)، روشی برای تولید گاز سنتز (هیدروژن و کربن مونوکسید) از طریق واکنش هیدروکربن‌ها با آب است.

The **water–gas shift reaction** (**WGSR**) describes the reaction of carbon monoxide and water vapor to form carbon dioxide and hydrogen:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

۲.۲ فرآوری اکسیداتیو هیدروکربن‌ها

بیشتر هیدروژن صنعتی توسط فرآیندهای اکسیداتیو مبتنی بر هیدروکربن زیر تولید می‌شود: اصلاح بخار هیدروکربن‌های سبک (مانند گاز طبیعی و نفتا)، POx بخش‌های سنگین نفت و ATR. هر یک از این

رویکردهای فناوری بسته به نوع خوراک، طراحی راکتور، گزینه‌های ورودی گرما، تصفیه محصول جانبی، خلوص هیدروژن و غیره، اصلاحات متعددی دارند. در این بررسی، رایج‌ترین پیکربندی‌های فرآیند مورد بحث قرار خواهد گرفت و در صورت امکان، مرجع سایر اصلاحات فرآیند ارائه خواهد شد.

۲.۲.۱ ریفرمینگ بخار-متان (SMR): فرآیند SMR بی‌شک مهم‌ترین و پرکاربردترین روش برای تولید صنعتی هیدروژن است که حدود ۴۰ درصد از کل تولید جهانی را به خود اختصاص می‌دهد [۷]. این فناوری کاملاً توسعه‌یافته است و در طیف وسیعی از ظرفیت‌ها به‌صورت تجاری در دسترس می‌باشد؛ از واحدهای کوچک و غیرمتمرکز با ظرفیت کمتر از ۱ تن هیدروژن در ساعت گرفته تا کارخانه‌های بزرگ تولید آمونیاک با ظرفیت حدود ۱۰۰ تن هیدروژن در ساعت [۸].

۲.۲.۱.۱ شرح فرآیند ریفرمینگ بخار-متان

شکل ۲.۵ نمودار بلوکی ساده‌سازی‌شده‌ی یک واحد SMR را در دو پیکربندی فناورانه‌ی اصلی نشان می‌دهد که تفاوت عمده آن‌ها در مرحله‌ی نهاییِ تصفیه‌ی گازِ محصول است: SMR (i) شامل حذف دی‌اکسید کربن (CO_2) با استفاده از حلال و یک واحد متان‌ساز (شکل ۲.۵a) و SMR (ii) مجهز به سیستم جذب نوسانی فشار یا PSA (شکل ۲.۵b). مراحل (یا واحدهای عملیاتی) اصلی یک واحد SMR عبارت‌اند از: گوگردزدایی از خوراک گاز طبیعی (NG)، ریفرمینگ کاتالیستی، تبدیل CO (یا واکنش شیفت آب-گاز [WGS]) و جداسازی گاز/خالص‌سازی هیدروژن. با توجه به حساسیت بالای کاتالیست‌های ریفرمینگ و WGS نسبت به مسمومیت با گوگرد، انجام گوگردزدایی از خوراک با درجه‌ی بالا ضروری است که این کار در واحد گوگردزدایی (DSU) صورت می‌گیرد. ترکیبات آلی گوگرددار (مانند تیول‌ها) ابتدا طی یک واکنش هیدروژناسیون کاتالیستی (با استفاده از کاتالیست کبالت-مولیبدن [Co-Mo] در دمای ۲۹۰ تا ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد [۳]) به H_2S تبدیل می‌شوند. در این مرحله، جریان فرعی کوچکی از هیدروژنِ تولیدی به‌عنوان عامل هیدروژناسیون به کار می‌رود. سپس H_2S با عبور از بستر اکسید روی (ZnO) در دمای ۳۴۰ تا ۳۹۰ درجه سانتی‌گراد و بر اساس واکنش زیر، جذب و حذف می‌شود:

$$H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O \quad (۲.۳)$$

در برخی موارد، مقادیر ناچیزی از هالیدها (مانند کلریدها) نیز در خوراک گاز طبیعی (NG) وجود دارد که توسط یک بستر محافظ آلومینایی حذف می‌شوند. پس از واحد DSU، گاز طبیعی به واحد ریفرمینگ کاتالیستی شماره ۲ فرستاده می‌شود؛ جایی که با بخار آب واکنش داده و گاز سنتز تولید می‌کند. بسته به میزان هیدروکربن‌های سنگین‌تر (C_{2+}) موجود در گاز طبیعی، ممکن است مرحله‌ای اضافی به نام «پیش‌ریفرمینگ» (prereforming) نیز وجود داشته باشد که برای حذف این هیدروکربن‌های نامطلوب

طراحی شده است. (هیدروکربن‌های سنگین‌تر نسبت به متان واکنش‌پذیری بیشتری دارند و به‌راحتی روی کاتالیست ریفرمینگ تجزیه می‌شوند که این امر منجر به تشکیل رسوب کک روی سطح کاتالیست و در نتیجه غیرفعال شدن آن می‌گردد.) میزان هیدروکربن‌های C2+ در گاز طبیعی می‌تواند به ۱۰ درصد حجمی یا بیشتر برسد [۹]. فرآیند پیش‌ریفرمینگ، هیدروکربن‌های C2+ موجود در خوراک را در یک راکتور آدیاباتیک و در دمای ۳۰۰ تا ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از کاتالیست نیکل بالا (High-Ni) بر پایه آلومینا و همراه با پروموترها، به CH4، COx و H2 تبدیل می‌کند [۳]. مزایای استفاده از واحدهای پیش‌ریفرمینگ در مجتمع‌های SMR دوگانه است: (۱) این فرآیند به تولیدکنندگان هیدروژن امکان می‌دهد تا با طیف متنوعی از خوراک‌ها کار کنند (یعنی انعطاف‌پذیری در نوع خوراک) و (۲) حذف هیدروکربن‌های C2+ امکان کاهش نسبت کلی بخار به کربن در واحد SMR را فراهم می‌سازد (به دلیل تشکیل کمتر کک) و در نتیجه، بازدهی واحد را افزایش می‌دهد.

خوراک گاز طبیعیِ پیش‌تیمار شده با بخار آب (با فشار ۲/۶ مگاپاسکال) مخلوط می‌شود؛ سپس مخلوط حاصل تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم شده و به راکتور ریفرمینگ کاتالیستی وارد می‌گردد. در راکتور ریفرمینگ، مخلوط بخار و متان از درون لوله‌های ریفرمر که از بیرون حرارت می‌بینند و با کاتالیست نیکل پر شده‌اند، عبور داده می‌شود؛ در آنجا این مخلوط در دمای ۸۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و طبق معادله زیر به CO و H2 تبدیل می‌شود:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \qquad \Delta H^\circ = 206\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (2.4)$$

این واکنش به‌شدت گرماگیر است و در فشارهای پایین پیش می‌رود (زیرا از ۲ مول گاز، ۴ مول گاز تولید می‌شود). با این حال، در بیشتر کاربردهای صنعتی، هیدروژن با فشاری حداقل برابر با ۲.۰ مگاپاسکال مورد نیاز است؛ از این رو، واحدهای ریفرمینگ در فشارهای بالا (معمولاً ۲.۰ تا ۲.۶ مگاپاسکال) بهره‌برداری می‌شوند. فشارهای بالا امکان طراحی راکتورهایی فشرده‌تر را فراهم می‌کنند که موجب افزایش ظرفیت عملیاتی راکتور و کاهش هزینه‌های مواد اولیه می‌شود. بر اساس استوکیومتری واکنش ۲.۴، نسبت مولی بخار به متان برابر با ۱:۱ (H2O:CH4 = 1:1) است؛ اما در عمل، از بخار اضافی (معمولاً با نسبت بخار به متانِ ۲.۵ تا ۳) استفاده می‌شود تا از رسوب کربن (کک) بر سطح کاتالیست جلوگیری گردد. دو واکنشی که موجب رسوب کربن بر سطح کاتالیستِ ریفرمینگ می‌شوند عبارتند از: (۱) تجزیه متان به هیدروژن (H2) و کربن، و (۲) واکنش نامتناسب‌شدن (disproportionation) مونوکسید کربن (CO).

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2 \qquad \Delta H^\circ = -172\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (2.5)$$

افزودن بخار تکمیلی، تعادل واکنش ریفرمینگ را به سمتی سوق می‌دهد که از تشکیل کربن جلوگیری شود.

به‌منظور تأمین گرمای مورد نیاز برای واکنش گرماگیرِ «ریفرمینگ با بخار» (SMR)، کاتالیست درون دسته‌ای از لوله‌های راکتور (به طول حدود ۱۵ متر و قطر داخلی ۱۲ سانتی‌متر) که از آلیاژ نیکلِ مقاوم در برابر حرارت ساخته شده‌اند، بارگذاری می‌شود. این لوله‌های حاوی کاتالیست در یک کوره مستطیلی‌شکل قرار می‌گیرند که در آن، مشعل‌های متعددی روی دیواره‌های داخلی نصب شده‌اند. دمای ورودی معمولاً بین ۴۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد است و گاز محصول بسته به نوع کاربرد، با دمایی بین ۷۰۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد از ریفرمر خارج می‌شود [۶]. در یک کوره ریفرمر لوله‌ای، حدود ۵۰ درصد از گرمای حاصل از احتراق در مشعل‌ها، از طریق دیواره‌های لوله‌های ریفرمر منتقل شده و در فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد. نیم دیگرِ گرمای تولیدشده در کوره، بازیافت شده و برای پیش‌گرمایش و تولید بخار به کار می‌رود.

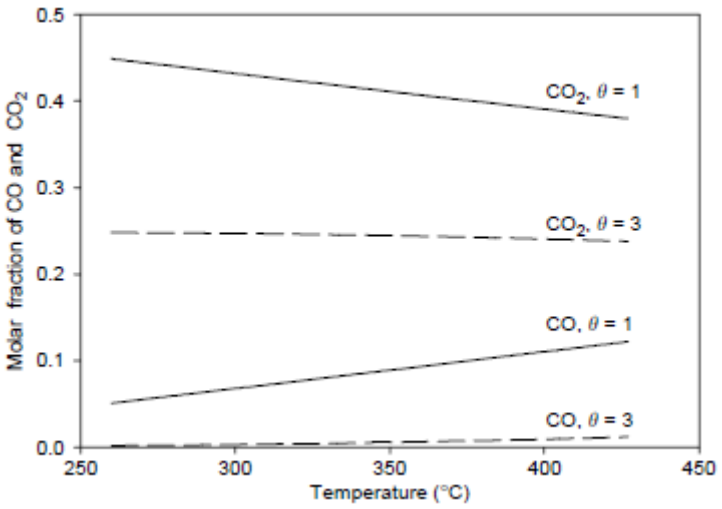
با توجه به ماهیت به‌شدت گرماگیرِ واکنش ریفرمینگ، این فرآیند ممکن است با محدودیت‌های انتقال حرارت مواجه شود. از این رو، تلاش‌های بسیاری صرفِ بهینه‌سازیِ شار حرارتیِ وارده به کاتالیست، ضخامت لوله‌ها، میزان بارگذاری کاتالیست و سایر پارامترها می‌شود تا عملکرد مطلوب راکتور تضمین گردد.

مخلوط گازی شامل H2، CO و بخار آب (و معمولاً حدود ۴ درصد متانِ واکنش‌نیافته) با دمایی در حدود ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد از واحد ریفرمر خارج می‌شود. این مخلوط به‌سرعت تا دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد سرد می‌شود (که طی این فرآیند بخار آب تولید می‌گردد) و سپس به راکتورهای WGS (واکنش آب-گاز) وارد می‌شود؛ در آنجا CO بر روی بستر کاتالیست با بخار آب واکنش داده و H2 و CO2 تولید می‌کند:

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad \Delta H^\circ = -41.2\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (2.6)$$

واکنش ۲.۶ نشان می‌دهد که این یک واکنش نسبتاً گرمازا (اگزوترمیک) است. شکل ۲.۶ غلظت‌های تعادلی CO و CO2 را در مخلوط CO–H2O–H2–CO2 به عنوان تابعی از دما و در نسبت‌های مختلف H2O/CO نشان می‌دهد (بر اساس داده‌های ارائه‌شده در مرجع ۱۰). افزایش دمای کاتالیست، اگرچه موجب افزایش مطلوب سرعت واکنش می‌شود، اما تمایل دارد تعادل ترمودینامیکی را به سمت چپ (سمت واکنش‌دهنده‌ها) جابه‌جا کند. در سیستم‌های عملیاتی، میانِ داشتنِ سرعت بالا (اما تعادل نامطلوب) و سرعت پایین‌تر (اما تعادل مطلوب‌تر)، یک مصالحه یا تعادل برقرار می‌شود [۱۰]. برای دستیابی به میزان تبدیل بالای CO، معمولاً از دو راکتور به صورت سری استفاده می‌شود: راکتورهای WGS در دمای بالا (HT-WGS) و دمای پایین (LT-WGS) (به شکل a۲.۵ مراجعه کنید). راکتور HT-WGS در دمای ورودی ۳۴۰ تا ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد کار

می‌کند و از کاتالیستی بر پایه آهن-کروم (شامل ۹۰ تا ۹۵ درصد اکسید آهن مگنتیتی که با ۵ تا ۱۰ درصد اکسید کروم، Cr2O3، تثبیت شده است) بهره می‌برد [۳]. یک کاتالیست معمول برای راکتور LT-WGS شامل ۱۵ تا ۳۰ درصد CuO، ۳۰ تا ۶۰ درصد ZnO و مابقی Al2O3 است و سرعت واکنش مناسبی را در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد فراهم می‌کند [۱۰]. ترکیب راکتورهای HT-WGS و LT-WGS امکان تبدیل ۹۲ درصد از CO موجود در گازِ حاصل از فرآیند ریفرمینگ (reformate gas) به H2 [۱۱] و کاهش غلظت CO در جریان گاز به حدود ۰.۱ درصد حجمی را فراهم می‌سازد.



شکل ۲.۶ کسر مولی تعادلی CO و CO2 در مخلوط CO–H2O–H2–CO2 بر حسب دما. در اینجا θ نشان‌دهنده نسبت مولی اولیه H2O به CO است.

در مرحله نهایی فرآیند، H2 از CO2 جدا و خالص‌سازی می‌شود. در نسخه‌های قدیمی‌تر فرآیند SMR (شکل ۲.۵a)، پس از راکتورهای WGS، از حلال‌هایی برای حذف گاز اسیدی (CO2) از جریان گازی استفاده می‌شد. حلال‌هایی که به صورت تجاری برای حذف CO2 در واحد جداسازی گاز به کار می‌روند، عبارتند از: مونو اتانول آمین (که پرکاربردترین و محبوب‌ترین حلال است)، آب، محلول‌های آمونیاک، محلول‌های کربنات پتاسیم و متانول. این عملیات امکان کاهش غلظت دی‌اکسید کربن (CO2) در گاز فرآیند را تا حدود ۱۰۰ پی‌پی‌ام (ppm) فراهم می‌کند. باقی‌مانده‌ی CO2 و همچنین مونوکسید کربن (CO) در راکتور متان‌سازی (Methanation reactor) حذف می‌شوند؛ در این راکتور، این ترکیبات در حضور هیدروژن (H2) و در دمای ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد (با استفاده از کاتالیزور نیکل یا روتنیوم بر روی یک بستر اکسیدی) به متان (CH4) تبدیل می‌گردند.

واحدهای مدرن SMR (شکل ۲.۵ب) مجهز به یک واحد PSA (جذب نوسانی فشار) هستند تا هیدروژن را از ناخالصی‌هایی نظیر CO2، CO و CH4 پاک‌سازی کنند (رطوبت نیز پیش از این مرحله از گاز فرآیند حذف

می‌شود). واحد PSA شامل چندین بستر جذب (به‌صورت موازی) است که عمدتاً با غربال‌های مولکولی (Molecular sieves) دارای اندازه حفره مناسب پر شده‌اند؛ این واحد در فشاری در حدود ۲۰ اتمسفر عمل می‌کند. جریان خروجی از واحد PSA (گاز زائد) شامل ۵۵ درصد مولی CO2، ۲۷ درصد H2، ۱۴ درصد CH4، ۳ درصد CO، ۰.۴ درصد N2 و مقداری بخار آب است [۱۱] که به‌عنوان سوخت در کوره ریفرمر اولیه (Primary reformer) سوزانده می‌شود. به‌طور کلی، واحدهای SMR که از سیستم PSA بهره می‌برند، تنها به یک مرحله واکنش جابجایی آب-گاز در دمای بالا (HT-WGS) نیاز دارند که این امر می‌تواند فرآیند را تا حدی ساده‌تر کند.

بازده واحد تولید هیدروژن به‌صورت نسبت کل انرژی تولیدشده توسط واحد به کل انرژی مصرف‌شده در آن تعریف می‌شود و از طریق فرمول زیر محاسبه می‌گردد [۱۱]:

$$\eta = \frac{E_{H_2} + E_{\text{steam, 4.8 MPa}}}{E_{NG} + \text{electricity} + E_{\text{steam, 2.6 MPa}}} \qquad (2.7)$$

در اینجا $eta\$ نشان‌دهنده بازده انرژی، E_{H_2} انرژی موجود در محصول هیدروژن، $E_{steam, 4.8 MPa}$ انرژی بخار ۴.۸ مگاپاسکالی (صادرشده)، E_{NG} انرژی گاز طبیعی، و $E_{steam, 2.6 MPa}$ انرژی بخار ۲.۶ مگاپاسکالی (مورد نیاز) است. نویسندگان برآورد کرده‌اند که برای یک واحد تولید هیدروژن با ظرفیت ۱.۵×10^6 متر مکعب نرمال در روز، بازده انرژی برابر با ۸۹ درصد (بر مبنای ارزش حرارتی بالا یا HHV) بوده است. اگر بخار در معادله لحاظ نشود (برای مثال، اگر بخار ۴.۸ مگاپاسکالی توسط منبع دیگری قابل استفاده نباشد)، بازده انرژی به ۷۹.۲ درصد کاهش می‌یابد. چنانچه بخار ۲.۶ مگاپاسکالی به عنوان ورودی انرژی در نظر گرفته شود (یعنی در داخل واحد تولید نشود)، بازده واحد تولید هیدروژن به ۶۹.۱ درصد افت می‌کند. شولتز [۴] بازده انرژی یک واحد SMR (واحد ریفرمینگ با بخار) را ۸۱.۲ درصد برآورد کرده است.

۲.۲.۱.۲ کاتالیزورهای فرآیند ریفرمینگ بخار متان

با توجه به اهمیت عملیِ بسیار زیادِ فرآیند ریفرمینگ بخار متان (SMR) به عنوان یک فرآیند صنعتیِ عمده برای تولید هیدروژن (H2)، توسعه کاتالیزورهای کارآمد برای این فرآیند، حوزه‌ای بسیار فعال در زمینه پژوهش محسوب می‌شود. نیکل و فلزات نجیب، به عنوان فلزاتی شناخته می‌شوند که در فرآیند SMR دارای فعالیت کاتالیزوری هستند. فعالیت کاتالیزوری نسبی فلزات در واکنش SMR (در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۰.۱ مگاپاسکال و نسبت بخار به کربنِ ۴) به شرح زیر است [۱۲]:

$$Ru > Rh > Ir > Ni > Pt > Pd$$

اگرچه نیکل (Ni) نسبت به برخی فلزات نجیب فعالیت کمتری دارد و بیشتر در معرض غیرفعال شدن (برای مثال از طریق تشکیل کک) قرار می‌گیرد، اما به دلیل هزینه نسبتاً پایین، پرکاربردترین کاتالیزور در فرآیند رفورمینگ با بخار (SMR) محسوب می‌شود. فعالیت یک کاتالیزور با غلظت سطحیِ «سایت‌های فعال» مرتبط است؛ بدین معنا که به‌طور کلی، با افزایش میزان پراکندگی ذرات فلزی بر روی سطحِ بستر (ساپورت)، فعالیت کاتالیزوری نیز افزایش می‌یابد. اندازه معمول ذرات فلزی در کاتالیزورهای فرآیند SMR در محدوده ۲۰ تا ۵۰ نانومتر قرار دارد [۱۳]. اگرچه با افزایش مقدار بارگذاری فلز، سطح در دسترس نیکل بیشتر می‌شود، اما یک مقدار بهینه (حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی) وجود دارد که فراتر از آن، افزایش مقدار نیکل دیگر منجر به افزایش فعالیت کاتالیزوری نخواهد شد.

کاتالیزوری که بیش از همه در واکنش رفورمینگ مورد استفاده قرار می‌گیرد، کاتالیزورِ حاوی مقدار زیادی نیکل (حدود ۱۲ تا ۲۰ درصد نیکل به صورت NiO) است که بر روی یک ماده دیرگداز (مانند α-Al2O3) قرار گرفته و شامل افزودنی‌های بهبوددهنده (پروموترها) متنوعی است [۳]. پروموترهای کلیدی شامل یون‌های قلیایی مانند پتاسیم یا کلسیم هستند که به منظور جلوگیری از رسوب کربن (کک) بر روی سطح کاتالیزور به کار می‌روند. کاتالیزورهای نیکلی در اشکال متنوعی تولید می‌شوند تا ویژگی‌هایی نظیر نسبت سطح به حجم بالا، انتقال حرارت و جرم بهینه، افت فشار کم، استحکام بالا و غیره را تضمین کنند (برای مثال، این کاتالیزورها اغلب به روش اکستروژن و به شکل قطعاتی چرخ‌مانند با کانال‌های متعدد ساخته می‌شوند). عملکرد کاتالیزور رفورمینگ باید پاسخگوی الزامات سخت‌گیرانه‌ای باشد؛ از جمله: پایداری طولانی‌مدت و تحمل بالا در برابر شرایط عملیاتی شدید (مانند دماهای بسیار بالا)؛ استحکام کافی برای تحمل تنش‌های ناشی از مرحله راه‌اندازی و شرایط عملیاتی گذرا؛ مقاومت در برابر ناخالصی‌های موجود در خوراک (که ممکن است شامل سموم کاتالیزور مانند گوگرد باشند)؛ و همچنین مقاومت در برابر تشکیل بیش از حد کک. کاتالیزورهای صنعتی رفورمینگ باید بتوانند پیش از آنکه نیاز به تعویض داشته باشند، بیش از ۵۰,۰۰۰ ساعت (یا ۵ سال) به صورت پیوسته کار کنند [۳].

نقش بستر (یا حامل)، فراهم کردن تکیه‌گاهی برای فلز فعالِ کاتالیزوری است تا به پایداری و سطح ویژه (مساحت سطح) بالایی دست یابد. اهمیت تأثیر بستر بر فعالیت کاتالیزورها در واکنش SMR (ریفورمینگ متان با بخار آب) را نمی‌توان نادیده گرفت یا دست‌کم شمرد. بستر نه‌تنها میزان پراکندگی ذرات فلزیِ فعال را تعیین می‌کند، بلکه بر واکنش‌پذیری کاتالیزور، مقاومت در برابر کلوخه شدن (سینترینگ) و تشکیل رسوب کربن (کک) نیز تأثیر می‌گذارد و حتی ممکن است خود در فرآیند کاتالیزوری مشارکت داشته باشد [۱۴]. از این دیدگاه، بستر جزء جدایی‌ناپذیر کاتالیزور محسوب می‌شود و نمی‌توان آن را به‌صورت مجزا در نظر گرفت.

از جمله رایج‌ترین بسترهای مورد استفاده برای کاتالیزورهای SMR می‌توان به α-Al2O3، γ-Al2O3، MgO، MgAl2O4، SiO2، ZrO2 و TiO2 اشاره کرد. این بسترها دارای سطح ویژه و تخلخل نسبتاً بالا، و همچنین ساختار حفره‌ای و مورفولوژی سطحی مناسبی هستند که موجب تماس بهتر میان مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور می‌شود. علاوه بر این، به دلیل ماهیت پیوندهای شیمیاییِ تشکیل‌شده بین بستر و ذرات فلزی، خواص الکترونی فلز — و در نتیجه فعالیت‌های کاتالیزوری آن — تحت تأثیر قرار می‌گیرند. برای نمونه، بسترهایی که دارای خواص اسیدی بارزی هستند، به تسهیل تجزیه متان کمک می‌کنند. به‌طور کلی، وجود برهم‌کنش قوی میان فلز و بستر باعث می‌شود کاتالیزور در برابر کلوخه شدن و تشکیل کک مقاوم‌تر شود که این امر به افزایش پایداری بلندمدت کاتالیزورها می‌انجامد [۱۵].

۲.۲.۱.۳ سینتیک و مکانیسم واکنش

مکانیسم واکنش SMR (ریفورمینگ با بخار) به‌شدت به ماهیت فلز فعالِ کاتالیزوری و ماده‌ی پشتیبان (ساپورت) وابسته است (بحث مفصل‌تر در مقاله مروری [۱۴] ارائه شده است). سینتیک و مکانیسم واکنش SMR بر روی کاتالیزورهای بر پایه نیکل، به‌طور گسترده‌ای توسط گروه‌های پژوهشی متعددی در سراسر جهان مورد مطالعه قرار گرفته است. برای نمونه، «شو» (Xu) و «فرومنت» (Froment) [۱۶] سینتیک ذاتی واکنش ریفورمینگ را بر روی کاتالیزور Ni/MgAl2O4 بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از مکانیسم واکنش «لانگمویر-هینشل‌وود» (Langmuir–Hinshelwood)، به مدلی برای این واکنش دست یافتند که شامل چندین مرحله‌ی واکنشی به شرح زیر است:

$$H_2O + * \leftrightarrows O{-}* + H_2$$

$$CH_4 + * \leftrightarrows CH_4{-}*$$

$$CH_4{-}* + * \leftrightarrows CH_3{-}* + H{-}*$$

$$CH_3{-}* + * \leftrightarrows CH_2{-}* + H{-}*$$

$$CH_2{-}* + O{-}* \leftrightarrows CH_2O{-}* + *$$

$$CH_2O{-}* + * \leftrightarrows CHO{-}* + H{-}*$$

$$CHO{-}* + * \leftrightarrows CO{-}* + H{-}*$$

$$CO{-}* + O{-}* \leftrightarrows CO_2{-}* + *$$

$$CHO{-}* + O{-}* \leftrightarrows CO_2{-}* + H{-}*$$

$$CO{-}* \leftrightarrows CO + *$$

$$CO_2{-}* \leftrightarrows CO_2 + *$$

$$2H{-}* \leftrightarrows H_2{-}* + *$$

$$H_2{-}* \leftrightarrows H_2 + *$$

که در آن * نشان‌دهنده یک مکان فعال سطحی است. معادلات سرعت واکنش بین بخار و متان (واکنش ۲.۴) را می‌توان به صورت زیر نوشت.

$$r_1 = k_1\left(\frac{P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} - \frac{P_{H_2}^{0.5}P_{CO}}{K_1}\right)\Big/Z^2 \qquad (2.21)$$

که در آن r_1 سرعت واکنش، k_1 ثابت سرعت، P_i فشار جزئی و K_1 ثابت تعادل است. Z تابعی از P_i و ثابت‌های جذب C_i به صورت زیر می‌باشد:

$$Z = 1 + C_{CO}P_{CO} + C_{H_2}P_{H_2} + C_{CH_4}P_{CH_4} + C_{H_2O}\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \qquad (2.22)$$

راستروپ-نیلسن در تعدادی از انتشارات، به بررسی مکانیسم‌های مختلف واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب بر روی کاتالیزورهای نیکل (Ni) می‌پردازد [۱۷]. توالی واکنش ساده‌سازی‌شده‌ی پیشنهادی برای ریفرمینگ متان به شرح زیر است:

$$CH_4 + * \xrightarrow{k_1} CH_x* \qquad (2.23)$$

$$CH_x* \xrightarrow{k_2} C* \longleftrightarrow [C, Ni]_{bulk} \longrightarrow carbon \qquad (2.24)$$

$$CH_x* + OH_y* \xrightarrow{k_3} gas \qquad (2.25)$$

$$C* + OH_y* \xrightarrow{k_4} gas \qquad (2.26)$$

که در آن * نشان‌دهنده یک سایت فعال نیکل است.

بر روی سطح کاتالیزور نیکل، کربن معمولاً به شکل رشته‌ای (یا فیلامنتی) تولید می‌شود. به گفته روستروپ-نیلسن، هنگامی که غلظت کربنِ حل‌شده در کریستال نیکل کمتر از غلظت آن در حالت تعادل باشد، از تشکیل کربن جلوگیری می‌شود. فعالیت در حالت پایدار متناسب با [C*] است که می‌توان آن را با معادله زیر بیان کرد:

$$a_c^s \sim [C*] \sim \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \cdot \frac{1}{[OH_y*]^2} \qquad (2.27)$$

که در آن a_c^s فعالیت حالت پایدار برای ویسکر کربنی است.

سازوکار تشکیل تارهای کربنی را می‌توان با استفاده از کاتالیزورهای فلزات نجیب متوقف کرد، زیرا این فلزات کربن را در خود حل نمی‌کنند.

۲.۲.۱.۴ ریفرمینگ با بخارِ نفتا

در اوایل دهه ۱۹۶۰، نفتا سبک به مقدار زیاد برای تولید گاز سنتز، گاز شهری، آمونیاک و متانول در دسترس بود. به‌طور کلی، ریفرمینگ مستقیم نفتا تفاوت چندانی با ریفرمینگ گاز طبیعی (NG) ندارد. همانند گاز طبیعی، ریفرمینگ نفتا نیز در لوله‌هایی که از بیرون حرارت می‌بینند و حاوی کاتالیست نیکل (Ni) هستند انجام می‌شود و مخلوطی شامل H2، CO، CO2، CH4 و بخار آب تولید می‌کند. به دلیل محتوای کربن بالاتر در خوراکِ این فرآیند، ریفرمینگ نفتا گازی تولید می‌کند که در مقایسه با خوراکِ گاز طبیعی، دارای مقدار بیشتری CO و CO2 است. واحدهای ریفرمینگ نفتا با ویژگی‌های زیر از واحدهای مبتنی بر گاز طبیعی متمایز می‌شوند [۷]:

۱. سیستم گوگردزدایی (Desulfurization) پیچیده‌تر

۲. استفاده از کاتالیست خاص در ریفورمر لوله‌ای و سیستم راه‌اندازی (Start-up) ویژه

۳. تعداد کمتر لوله‌های ریفورمر به ازای مقدار مشخصی از هیدروژن و CO تولیدشده (با فرض بار حرارتی یکسان در واحد سطح)

۴. سیستم بزرگ‌تر برای جداسازی (شستشوی) CO2

در حال حاضر، ریفرمینگ نفتا اهمیت چندانی ندارد. تولید مقداری هیدروژن و گاز سنتز بر پایه نفتا، همچنان در معدود مکان‌هایی که به گاز طبیعی دسترسی ندارند، انجام می‌شود.

۲.۲.۱.۵ سیستم‌های پیشرفته ریفرمینگ با بخار

اگرچه فرآیند ریفرمینگ با بخار (SMR) یک فناوری کاملاً توسعه‌یافته است، اما همچنان پتانسیل بهبودهای فنی بیشتر، به‌ویژه در زمینه‌های بهره‌وری انرژی، جداسازی گازها و مراحل خالص‌سازی هیدروژن (H2) وجود دارد.

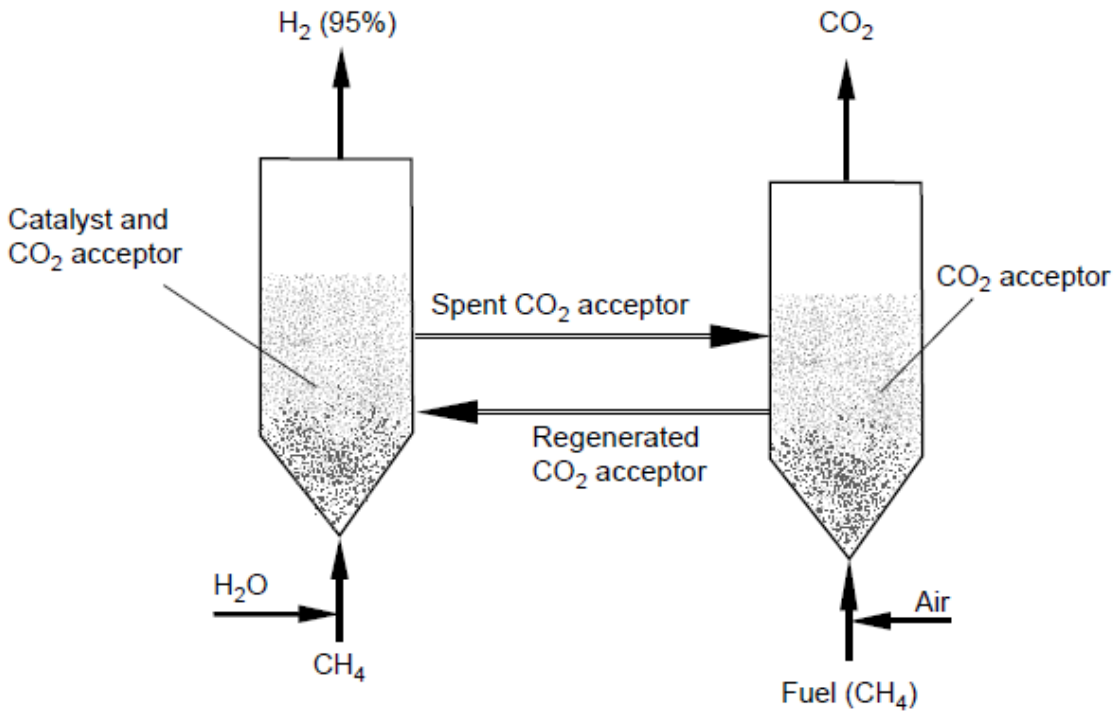
۲.۲.۱.۵.۱ ریفرمینگ با جذب (Sorption-Enhanced Reforming)

در فرآیند ریفرمینگ با جذب (SER)، یکی از محصولات گازیِ واکنشِ ریفرمینگِ کاتالیستی (یعنی CO2)، از طریق فرآیند جذب (Sorption) از منطقه واکنش جدا می‌شود. در نتیجه، طبق اصل لوشاتلیه (Le Chatelier's principle)، تعادل واکنش به سمت محصولات جابه‌جا می‌شود. بالاسوبرامانیان و همکاران [۱۸] واکنش SMR را در حضور اکسید کلسیم (CaO) به عنوان جاذب CO2 مورد مطالعه قرار دادند. بنابراین، علاوه بر واکنش‌های ۲.۴ و ۲.۶، واکنش CO2 با پذیرنده CO2 (یعنی CaO) در منطقه واکنش رخ می‌دهد:

$$CaO\,(s) + CO_2\,(g) \rightarrow CaCO_3\,(s) \qquad (2.28)$$

مزایای این روش چهار مورد است: (۱) کاهش مراحل فرآیندی، (۲) بهبود بهره‌وری انرژی، (۳) حذف نیاز به کاتالیزورهای واکنش شیفت (shift catalysts)، و (۴) کاهش دمای راکتور ریفرمینگ اولیه به میزان ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد. شکل ۲.۷ نمودار ساده‌شده‌ای از فرآیند ریفرمینگ متان با جذب دی‌اکسید کربن (SER) را نشان می‌دهد (بر اساس شرح فرآیند ارائه‌شده در مرجع ۱۸). در این فرآیند، سه واکنش همزمان (یعنی واکنش‌های ۲.۴، ۲.۶ و ۲.۲۸) در یک راکتور بستر سیال (FBR) آدیاباتیک رخ می‌دهند که حاوی مخلوطی از کاتالیزور ریفرمینگ و ماده جاذب CO2 است و در دمای ۷۲۵ درجه سانتی‌گراد عمل می‌کند. گرمای آزادشده از واکنش‌های گرمازا (اگزوترمیک) نظیر واکنش شیفت و کربناته‌شدن (معادله ۲.۲۸)، گرمای مورد نیاز برای واکنش گرماگیر (اندوترمیک) ریفرمینگ را تأمین می‌کند (در نتیجه، نیازی به سوخت اضافی در راکتور ریفرمینگ نیست). از نظر ترمودینامیکی، دستیابی به حدود ۸۸ درصد تبدیل متان امکان‌پذیر است و گاز محصول حاوی ۹۵ درصد حجمی هیدروژن (H2) می‌باشد. احیای ماده جاذب مصرف‌شده (CaCO3) در یک راکتور بستر سیال (FBR) آدیاباتیکِ دیگر (احیاکننده) و در دمای حدود ۹۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود؛ به طوری که ماده جاذب CO_2 به‌طور پیوسته میان راکتور ریفرمینگ و راکتور احیاکننده در گردش است. از جمله پرسش‌های کلیدی و بی‌پاسخ در مورد این فناوری می‌توان به جداسازی مداوم کاتالیزور ریفرمینگ از ماده جاذب CO2، و همچنین دوام ماده جاذب در چرخه‌های عملیاتی متعدد اشاره کرد. در نسخه‌ای از فرآیند SER که توسط شرکت «Air Products and Chemicals, Inc» توسعه یافته است، CO2 با استفاده از هیدروتالسیت‌های تقویت‌شده با پتاسیم (که نوعی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای هستند) از ناحیه واکنش خارج می‌شود [۱۹]. در نتیجه، دستیابی به میزان تبدیل بالای متان (بیش از ۹۰ درصد) در دماهای نسبتاً پایین (۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) امکان‌پذیر می‌گردد.

جذب (Sorption) فرآیندی فیزیکی و شیمیایی است که طی آن یک ماده به ماده‌ای دیگر متصل می‌شود. موارد خاصی از جذب در مقالات زیر بررسی شده‌اند.



شکل ۲.۷ طرح‌واره‌های ساده‌شده از SER متان

۲.۲.۱.۵.۲ رآکتور غشایی هیدروژنی

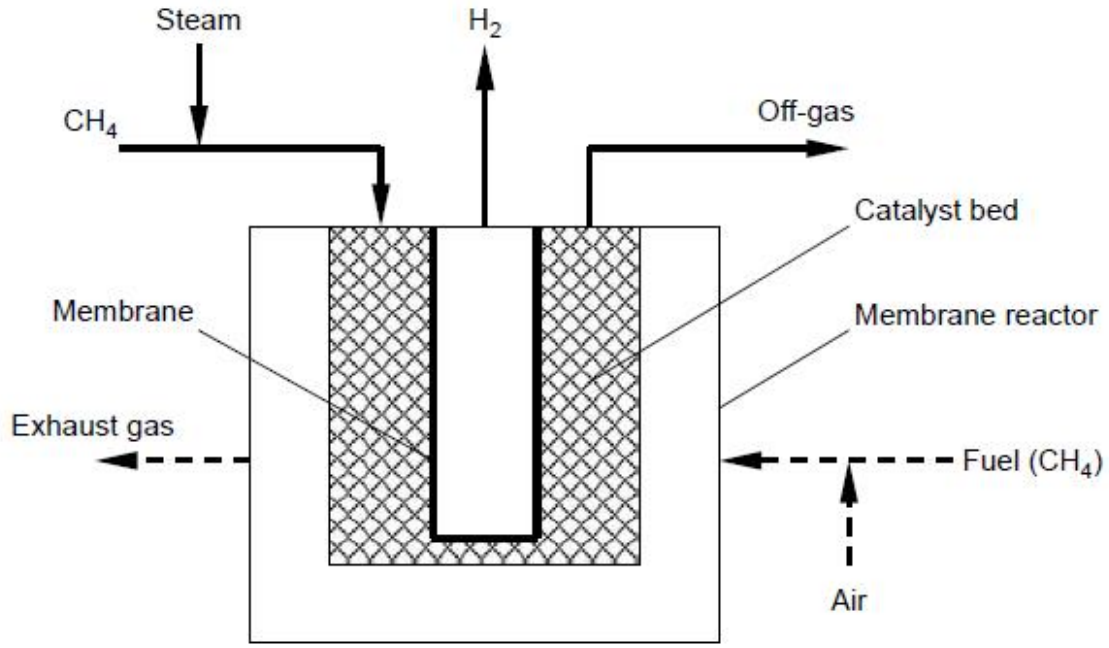
مفهوم رآکتور غشایی هیدروژنی (HMR) بر اساس کاربرد مشابهی از اصل لوشاتلیه است، به این صورت که هیدروژن تولید شده در واکنش اصلاح به صورت انتخابی از طریق یک غشاء نفوذ کرده و از منطقه واکنش خارج می‌شود. معمولاً غشاءها از Pd یا Pd/Ag یا سایر آلیاژهای مبتنی بر Pd با ضخامت چند میکرون ساخته می‌شوند. شکل ۲.۸ یکی از طرح‌های مفهومی HMR را نشان می‌دهد که شامل یک بستر کاتالیزور اصلاح و یک غشاء نفوذپذیر به H2 است. مزایای اصلی یک رآکتور هیدروژنی (HMR) به شرح زیر است: (الف) واکنش‌های تولیدکننده H2 از محدودیت‌های تعادل شیمیایی آزاد هستند (یعنی تعادل به سمت محصولات تغییر می‌کند)، (ب) تبدیل‌های بالای متان در دماهای پایین‌تر (در مقایسه با یک رآکتور معمولی) حاصل می‌شوند، (ج) این فرآیند جریان‌های جداگانه H2 و CO2 تولید می‌کند، (د) نیازی به مبدل‌های اضافی برای تغییر CO نیست، (ه) رآکتور پیکربندی ساده‌تر و فشرده‌تری دارد، و (و) راندمان کلی بالاتر است. به دلیل مقاومت نسبتاً پایین غشاهای مبتنی بر Pd در دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد (در مقایسه با ۸۰۰ تا ۹۵۰ درجه سانتیگراد معمول در رآکتورهای معمولی) HMRها در دماهای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند. در نتیجه، کاتالیزورهای یک رآکتور هیدروژنی باید در محدوده دمای پایین بسیار فعال باشند.

یاسودا و همکاران. [۲۰] در مورد توسعه و آزمایش یک HMR مجهز به ماژول‌های آلیاژی مبتنی بر Pd با ظرفیت کل Nm3/h ۲۰گزارش داد. این واحد در دمای ۵۴۰-۵۶۰ درجه سانتیگراد کار می‌کرد و هیدروژن

با خلوص ۹۹.۹۹۹٪ با میانگین بازده بازیابی هیدروژن ۹۳٪ و راندمان انرژی ۷۰٪ تولید می‌کرد. راندمان سیستم (η) به شرح زیر تعریف شد:

$$\eta\,(\%) = \frac{F(\mathrm{H_2}) \times Q(\mathrm{H_2})}{F(\mathrm{NG}) \times Q(\mathrm{NG}) + W(\mathrm{Aux})} \times 100 \qquad (2.29)$$

که در آن $F(H_2)$ و $Q(H_2)$ به ترتیب نرخ تولید و ارزش حرارتی هیدروژن ($H_2)، $$F(NG) و $Q(NG)$ نرخ مصرف و ارزش حرارتی گاز طبیعی (NG)، و $W(Aux)$ توان الکتریکی مصرف‌شده توسط تجهیزات کمکی هستند.



شکل ۲.۸ طراحی مفهومی یک راکتور غشایی هیبریدی (HMR) برای فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب.

در این مطالعه، آزمون عملکرد بلندمدت ریفرمر (reformer) که شامل ۳۵ چرخه راه‌اندازی و خاموش‌سازی بود، پس از ۲۰۷۱ ساعت به دلیل خرابی ماژول‌های جداسازی هیدروژن متوقف شد. تانگ و همکاران [۲۱] مطالعات تجربی پیرامون ریفرمینگ متان با بخار آب (SMR) را در یک راکتور غشایی نازک بر پایه پالادیوم (Pd) گزارش کردند. با استفاده از یک لایه نازک (۶ میکرومتر) و بدون نقص از جنس پالادیوم که بر روی یک لوله غشایی از جنس فولاد ضدزنگ با تخلخل درشت (MPSS) قرار گرفته بود، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و اختلاف فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال، شار نفوذ هیدروژن بالا (۰.۲۶ مول بر متر مربع در ثانیه) و گزینش‌پذیری کامل نسبت به هیدروژن حاصل شد. راکتور غشایی کاتالیستی برای فرآیند SMR، از یک غشای کامپوزیتی Pd/MPSS و یک کاتالیست تجاری ریفرمینگ از نوع نیکل/آلومینا (Ni/Al_2O_3) تشکیل شده بود.

نویسندگان نشان دادند که عملکرد این ریفرمر غشایی در مقایسه با ریفرمر ساخته‌شده از لوله فولاد ضدزنگ متراکم (غیرمتخلخل)، بهبود چشمگیری داشته است. باربیری و همکاران [۲۲] یک راکتور غشایی SMR را برای تولید هیدروژن خالص مورد مطالعه قرار دادند. این راکتور غشایی شامل دو غشای لوله‌ای بود: یکی بر پایه پالادیوم و دیگری ساخته‌شده از آلومینای متخلخل. راکتور در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و بدون استفاده از گاز جاروب‌کننده (sweep gas) کار می‌کرد و نسبت مولی بخار به متان در بازه ۳.۵ تا ۵.۹ متغیر بود. استفاده از این غشا موجب شد تا میزان تبدیل متان ۷ درصد فراتر از مقدار تعادل ترمودینامیکی آن افزایش یابد.

۲.۲.۱.۶ ریفرمینگ متان با بخار آب با استفاده از منابع انرژی جایگزین

از آنجا که فرایند SMR (ریفورمینگ با بخار) یک فرایند به‌شدت گرماگیر است، استفاده از منابع انرژی جایگزین (غیرفسیلی) منجر به صرفه‌جویی چشمگیری در مصرف گاز طبیعی یا سایر سوخت‌های هیدروکربنی خواهد شد. از این منظر، امکان به‌کارگیری منابع حرارتی هسته‌ای و خورشیدیِ با دمای بالا، مدت‌هاست که توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است.

۲.۲.۱.۶.۱ ریفرمینگ متان با بخار آب با استفاده از گرمای هسته‌ای

ریفرمینگ گاز طبیعی (NG) با بخار آب، بیشترین پتانسیل را برای توسعه در کوتاه‌مدت به عنوان یک سیستم تأمین گرمای فرآیندیِ هسته‌ای دارد [۲۳]. بر اساس مطالعه‌ای که توسط پژوهشگران شرکت «جنرال اتمیک» (General Atomic Co.) انجام شده است، بازده سیستم ریفرمرِ گرم‌شونده با انرژی هسته‌ای، به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از سیستم‌های متداول است (۸۵٪ در برابر ۷۴٪) [۲۴]. در رآکتورهای هسته‌ای با دمای بالا و خنک‌شونده با گاز (HTGR)، هلیومِ در گردش تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود که برای انجام واکنش ریفرمینگ متان با بخار آب (SMR) مناسب است. هلیوم داغ در مبدل‌های حرارتی (با گرمایش غیرمستقیم) و در جهت مخالفِ جریانِ متان و بخار آب (که از درون لوله ریفرمر عبور می‌کنند) به گردش در می‌آید؛ در این فرآیند، هلیوم گرمای محسوس خود را آزاد کرده و دمای آن از ۹۵۰ درجه به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. در طراحیِ ترجیحیِ لوله ریفرمر، یک لوله مارپیچ داخلی تعبیه شده است که گازِ ریفرم‌شده از میان آن عبور می‌کند تا لوله حاوی کاتالیست را گرم کند. انرژی حرارتی در قلبِ یک رآکتور هسته‌ای با دمای بالا به هلیوم (به عنوان حامل گرما) منتقل می‌شود. چنین رآکتورهایی از سال ۱۹۷۱ تحت آزمایش و بهره‌برداری در مقیاس پایلوت (آزمایشی) بوده‌اند و برای تولید تجاری گاز سنتز (syngas) مناسب تلقی می‌شوند [۷]. گازِ ریفرم‌شده می‌تواند برای تولید مواد شیمیایی پایه (مانند H2، NH3 و CH3OH) مورد استفاده قرار گیرد، یا در ترکیب با فرآیند متان‌سازی (methanation)، برای انتقال گرما در مسافت‌های

طولانی به کار رود (به گزینه دوم، سیستم ADAM-EVA گفته می‌شود). هیروشی [۲۵] یک مدل شبیه‌سازی برای نوعی ریفرمرِ بخارِ مبتنی بر مبدل حرارتی ارائه کرده است. هدف از این ریفرمرِ بخار، تولید گاز احیاکننده برای فرآیند تولید مستقیم فولاد است، که در آن گرمای مورد نیاز توسط هلیومِ با دمای بالا (تأمین‌شده از رآکتور هسته‌ای) فراهم می‌شود. داده‌های اساسی واکنشِ ریفرمینگ با بخار آب، از طریق آزمایش‌هایی با استفاده از یک «میکرورآکتور» به دست آمده‌اند. مدل شبیه‌سازیِ توسعه‌یافته، به‌طور گسترده‌ای در طراحی و توسعه‌ی ریفرمرِ بخار در مقیاس پایلوت و سیستم کنترل آن مورد استفاده قرار گرفته است.

۲.۲.۱.۶.۲ ریفرمینگ متان با بخار آب با استفاده از گرمای خورشیدی

متمرکزکننده‌های خورشیدی پیشرفته، بسته به نوع آن‌ها، می‌توانند شار خورشیدی را در محدوده‌های زیر متمرکز کنند [۲۶]:

- متمرکزکننده‌های سهموی‌خطی (Trough): ۳۰ تا ۱۰۰ برابر شدت تابش خورشید
- سیستم‌های برجی (Tower): ۵۰۰ تا ۵۰۰۰ برابر شدت تابش خورشید
- سیستم‌های بشقابی (Dish): ۱۰۰۰ تا ۱۰,۰۰۰ برابر شدت تابش خورشید

برای یک ضریب تمرکز خورشیدی برابر با ۵۰۰۰، دمای بهینه دریافت‌کننده خورشیدی حدود ۱۲۷۰ درجه سانتی‌گراد است که حداکثر بازده نظری ۷۵ درصد را فراهم می‌کند (یعنی بخشی از انرژی خورشیدی که می‌تواند به انرژی شیمیایی سوخت‌ها تبدیل شود). این دما برای انجام فرآیندهای گرماگیر (اندوترمیک) در دمای بالا، نظیر ریفرمینگ متان با بخار آب (SMR) یا ریفرمینگ متان با دی‌اکسید کربن (CO_2)، مناسب است. راکتورهای شیمیایی خورشیدی که در سیستم‌های با تمرکز بالا به کار می‌روند، معمولاً از نوع «دریافت‌کننده حفره‌ای» (Cavity Receiver) هستند؛ یعنی محفظه‌ای با عایق‌بندی قوی که دهانه کوچکی (روزنه) برای ورود تابش خورشیدی متمرکز دارد.

ریفرمینگ خورشیدی متان (NG) به طور گسترده در کوره‌های خورشیدی و همچنین در شبیه‌سازهای خورشیدی با استفاده از پیکربندی‌ها و کاتالیزورهای مختلف راکتور مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۷-۲۹]. استاینفلد در مقاله مروری خود، یک راکتور ریفرمینگ خورشیدی با تابش غیرمستقیم متشکل از یک گیرنده حفره‌ای پنج ضلعی عایق‌بندی شده با الیاف سرامیکی و حاوی مجموعه‌ای از لوله‌های اینکونل (راکتور خورشیدی در موسسه علوم وایزمن، اسرائیل توسعه داده شد) را مورد بحث قرار داد. لوله‌ها با یک بستر فشرده از کاتالیزور $Rh(2\%)/Al_2O_3$ پر شده بودند [۲۶]. برمن و همکارانش [۳۰] نتایج تجربی توسعه یک کاتالیزور ریفرمینگ بخار با دمای بالا برای ریفرمینگ حجمی "DIAPR-Kippod" را گزارش کردند. جاذب در این

ریفرمینگ شامل مجموعه‌ای از پین‌های سرامیکی بود. نویسندگان کاتالیزورهای Ru با پایه آلومینا را که با اکسیدهای La(**Lanthanum**) و Mn ارتقا یافته بودند، توسعه داده و آزمایش کرده‌اند. فعالیت کاتالیزورها در واکنش‌های SMR و ریفرمینگ CO2-متان در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد اندازه‌گیری شد. کاتالیزورها در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰۰ ساعت عملکرد پایداری نشان دادند.

مجموعه‌ای از مطالعات پیرامون فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب (SMR) که با انرژی خورشیدی هدایت می‌شود، در «موسسه کاتالیز بورسکوف» (Boreskov Institute of Catalysis) در روسیه انجام شده است. در این پژوهش، فرآیند SMR درون یک راکتور-دریافت‌کننده (reactor–receiver) با دیواره شفاف صورت گرفت، به طوری که کاتالیزور مستقیماً در معرض تابش نور متمرکز خورشید قرار داشت [۳۱]. در این راکتور، نرخ ویژه تولید هیدروژن و بارگذاری توان ویژه در سامانه تبدیل انرژی خورشیدی، در مقایسه با راکتورهای متداول از جنس فولاد ضدزنگ، افزایش چشمگیری نشان دادند؛ به طوری که به ترتیب به مقادیر ۱۳۰ دسی‌متر مکعب استاندارد (Ndm^3) بر ساعت به ازای هر گرم کاتالیزور، و ۵۰ تا ۱۰۰ وات بر سانتی‌متر مکعب رسیدند. مطرح شده است که این افزایش در نرخ واکنش، ناشی از تشدید قابل‌توجه ورود انرژی به بستر کاتالیزور است که خود حاصل جذب مستقیم نور توسط ذرات کاتالیزور می‌باشد. یوکوتا و همکاران [۳۲] فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب را با استفاده از کاتالیزور Ni/Al2O3 و به کمک یک شبیه‌ساز خورشیدی (لامپ زنون) بررسی کردند. این واکنش با نسبت مولی H2O/CH4 برابر با ۱/۱ و در محدوده دمایی ۶۵۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت مولی H2O/CH4 برابر با ۱/۱، میزان تبدیل متان در فشار اتمسفریک به بیش از ۸۵ درصد رسید.

۲.۲.۲ اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها

فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) هیدروکربن‌ها، یکی دیگر از روش‌های اصلی تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی است. در فرآیند POx، سوخت و اکسیژن (یا هوا) با نسبت‌های مشخصی با یکدیگر ترکیب می‌شوند، به گونه‌ای که سوخت به مخلوطی از هیدروژن (H2) و مونوکسید کربن (CO) تبدیل می‌گردد. بسته به ترکیب خوراک ورودی و نوع راکتور مورد استفاده، گونه‌های مختلفی از فرآیند POx وجود دارد. از آنجا که مقدار کافی اکسیژن به جریان واکنش‌دهنده‌ها افزوده می‌شود، کل فرآیند ماهیتی گرمازا (اگزوترمیک) دارد. فرآیند POx می‌تواند به صورت کاتالیزوری یا غیرکاتالیزوری انجام شود. فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) غیرکاتالیستی در دماهای بالا (۱۱۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود و می‌تواند از هر نوع خوراک کربن‌داری، از جمله نفت‌های باقی‌مانده سنگین (HROs) و زغال‌سنگ، استفاده کند. فرآیند کاتالیستی در محدوده دمایی به‌مراتب پایین‌تری (۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) صورت می‌گیرد و معمولاً از سوخت‌های هیدروکربنی سبک، نظیر گاز طبیعی (NG) و نفتا، به‌عنوان خوراک بهره می‌برد. اگر در این فرآیند از اکسیژن

خالص استفاده شود، باید اکسیژن تولید و ذخیره‌سازی گردد که این امر هزینه سیستم را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. در مقابل، اگر در فرآیند POx از هوا به‌عنوان اکسیدکننده استفاده شود، گاز خروجی به‌شدت با نیتروژن رقیق خواهد شد؛ که این مسئله منجر به نیاز به راکتورهای واکنش جابجایی آب-گاز (WGS) و واحدهای خالص‌سازی گاز با ابعاد بزرگ‌تر می‌شود.

۲.۲.۲.۱ اکسیداسیون جزئی (غیرکاتالیستی) نفت‌های باقی‌مانده سنگین

یکی از مزایای کلیدی فرآیند POx غیرکاتالیستی، قابلیت استفاده از انواع خوراک‌های نفتی، از هیدروکربن‌های سبک گرفته تا نفت‌های باقی‌مانده سنگین (HROs) و حتی کک نفتی است. باقی‌مانده‌های سنگین پالایشگاهی، به دو دلیل زیر، خوراک‌های ترجیحی برای تولید هیدروژن محسوب می‌شوند: (۱) ارتقای کیفیت (مثلاً از طریق هیدروژناسیون) نفت‌های باقی‌مانده‌ای که حاوی مقادیر زیادی گوگرد و فلزات سنگین (مانند نیکل و وانادیوم) هستند، بسیار دشوار و پرهزینه است؛ و (۲) محدودیت‌های زیست‌محیطی برای استفاده از آن‌ها به‌عنوان سوخت وجود دارد (به‌دلیل انتشار مقادیر زیاد اکسیدهای گوگرد (SOx) و اکسیدهای نیتروژن (NOx)). تولید هیدروژن از طریق اکسیداسیون جزئی (POx) باقی‌مانده‌های سنگین، فرآیندی از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر است و دهه‌هاست که توسط شرکت‌های «تگزاکو» (Texaco) و «شل» (Shell) به‌صورت تجاری اجرا می‌شود [۷]. اگرچه مراحل اصلی در فرآیندهای POx شرکت‌های تگزاکو و شل مشابه یکدیگرند، اما تفاوت‌هایی در ساختار مشعل، نحوه خنک‌سازی راکتور، بویلر بازیاب حرارت (waste heat boiler) و سیستم بازگردانی دوده (soot recycle) وجود دارد. گاهی اوقات، هیدروکربن‌های گازی نیز در فرآیندهای POx به هیدروژن تبدیل می‌شوند. معمولاً این کار در صورتی انجام می‌شود که این گازها به دلیل داشتن مقادیر زیادی الفین و ترکیبات گوگردی، قابل استفاده به عنوان خوراک در فرآیند «ریفرمینگ با بخار آب کاتالیستی» نباشند، یا اگر فرآیند باید با خوراک‌های متنوعی — از گاز طبیعی (NG) گرفته تا برش‌های نفتی — کار کند.

واکنش اصلی در فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) برش‌های نفتی سنگینِ حاوی گوگرد را می‌توان با معادله شیمیایی کلی زیر نشان داد:

$$C_mH_nS_p + m/2O_2 \rightarrow mCO + (n/2 - p)H_2 + pH_2S \quad \text{(exothermic)} \qquad (2.30)$$

علاوه بر این واکنش گرمازا، تعدادی واکنش دیگر (اعم از گرمازا و گرماگیر) نیز در راکتور POx رخ می‌دهند، از جمله واکنش شکست (کراکینگ):

$$C_mH_nS_p \rightarrow (m - x)C + (n - y)H_2 + (m - z)CH_4 + C_kH_l + pH_2S \quad \text{(endothermic)} \quad (2.31)$$

احتراق ناقص کربن (کک):

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \qquad \text{(exothermic)} \qquad (2.32)$$

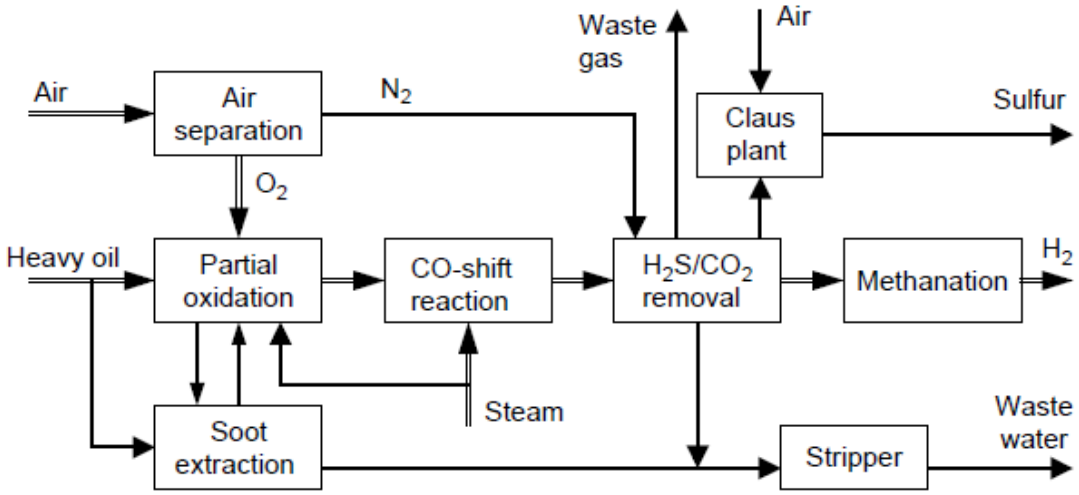
و گازی‌سازی کک:

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \qquad \text{(endothermic)} \qquad (2.33)$$

و همچنین واکنش‌های جابجایی آب-گاز (WGS) (واکنش ۲.۶) و ریفرمینگ متان (واکنش ۲.۴).

یک واحد معمولی اکسیداسیون جزئی (POx)، حدود ۴۴ تن در ساعت «باقی‌مانده خلأ» (vacuum residue) با محتوای گوگرد تا ۵ درصد وزنی را پردازش می‌کند که حاصل آن تولید ۱۱۶,۰۰۰ متر مکعب در ساعت هیدروژن با خلوص ۹۶ درصد حجمی است [۷]. شکل ۲.۹ نمودار بلوکی ساده‌شده‌ای از فرآیند POx برای باقی‌مانده‌های خلأ با محتوای گوگرد بالا را نشان می‌دهد. خوراک نفتی ابتدا پیش‌گرم شده، توسط بخار آب به ذرات ریز (اتمیزه) تبدیل می‌شود و سپس در یک مشعل مخصوص، تحت واکنش احتراق ناقص با اکسیژن قرار می‌گیرد. در فرآیند POx از اکسیژن تحت فشار (با خلوص بیش از ۹۵ درصد حجمی) استفاده می‌شود که توسط واحد جداسازی هوا (ASU) تأمین می‌گردد؛ این واکنش عمدتاً در ناحیه شعله و درون یک راکتور خالی که با آجر نسوز پوشیده شده است، رخ می‌دهد. محدوده معمول دما و فشار در این فرآیند به ترتیب ۱۲۵۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۳ تا ۱۲ مگاپاسکال است (فشار اغلب به‌گونه‌ای تنظیم می‌شود که با فرآیندهای بعدی سازگار باشد) [۷]. در این شرایط عملیاتی، سینتیک واکنش‌ها بسیار سریع است؛ از این رو، در این فرآیند از هیچ‌گونه کاتالیزوری استفاده نمی‌شود. حدود ۲ درصد از کربن موجود در خوراک، به صورت دوده (soot) از راکتور خارج می‌شود. این دوده از جریان‌های آبِ شستشو و خنک‌سازی (quench water) جدا شده و مجدداً به همراه خوراک نفتی به راکتور بازگردانده می‌شود. پس از مراحل خنک‌سازی سریع (quenching) و شستشو (scrubbing)، گاز فرآیندی حاوی مقدار کافی بخار آب است که امکان تبدیل کاتالیزوری مونوکسید کربن (CO) به هیدروژن (H2) و دی‌اکسید کربن (CO2) را بر روی یک کاتالیزور کبالت-مولیبدن (Co–Mo) مقاوم در برابر گوگرد فراهم می‌کند. آبِ واکنش‌نداده عمدتاً در یک کندانسور از جریان جدا شده و مایع حاصل (condensate) به چرخه فرآیند بازگردانده می‌شود. در این مرحله، گاز فرآیندی شامل ۳۰ درصد حجمی CO2، حدود ۱ درصد حجمی H2S و تا ۰.۵ درصد حجمی CO است (باقی‌مانده آن هیدروژن است). (به دلیل شرایط کلی احیایی در داخل راکتور، بخش عمده‌ای از گوگرد موجود در خوراک به H2S تبدیل می‌شود.) گازهای اسیدی، یعنی CO2 و H2S، از طریق یک فرآیند جذب انتخابی

(شستشو) از جریان حذف می‌شوند؛ در بیشتر موارد از فرآیند «رکتیسول» (Rectisol) استفاده می‌شود که در آن متانولِ سردشده نقش حلال را ایفا می‌کند. گازهای اسیدی طی دو مرحله حذف می‌شوند: ابتدا H2S و سپس CO2 از جریان گاز شسته و جدا می‌گردند. حلال نیز با استفاده از نیتروژن (تأمین‌شده از واحد جداسازی هوا یا ASU) به عنوان گاز دفع‌کننده (stripping gas)، احیا می‌شود. گازِ حاوی H2S در واحد «کلاوس» (Claus plant) فرآوری شده تا گوگرد عنصری تولید شود. در مرحله نهایی خالص‌سازی، CO باقی‌مانده (به میزان چند دهم درصد) در حضور H2 و از طریق واکنش «متان‌سازی» (که عکس واکنش رفورمینگ متان است) به صورت کاتالیستی به CH4 تبدیل می‌شود:



شکل ۲.۹ نمودار جریان ساده‌شده‌ی تولید هیدروژن از طریق اکسیداسیون جزئی (POx) نفت‌باقی‌مانده‌ی سنگین (HRO) گوگرددار.

آبِ حاصل از طریق فرآیند جذب (adsorption) حذف می‌شود و محصول نهایی، هیدروژنی خشک با خلوص حدود ۹۸.۶ درصد حجمی (و باقی‌مانده شامل CH4، N2 و Ar) در فشار ۵.۰ مگاپاسکال است. بازده حرارتی این فرآیند ۶۹.۵ درصد می‌باشد [۴]. از معایب اصلی فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx)، نیاز به مقادیر زیادی اکسیژن خالص (که مستلزم وجود یک واحد گران‌قیمت جداسازی هوا است) و تولید حجم بالایی از دی‌اکسید کربن (۰.۵۳ تا ۰.۶۳ متر مکعب استاندارد CO2 به ازای هر متر مکعب استاندارد هیدروژن تولیدی) می‌باشد.

۲.۲.۲.۲ اکسیداسیون جزئی کاتالیستی

تولید گاز سنتز بر پایه واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن با استفاده از اکسیژن (هوا) به عنوان اکسیدکننده، «اکسیداسیون جزئی کاتالیستی» (CPO) نامیده می‌شود. اگرچه این فرایند به‌طور بالقوه قادر به پردازش طیف وسیعی از خوراک‌های هیدروکربنی، از جمله هیدروکربن‌های سنگین است، اما بیشتر اطلاعات موجود در متون

علمی به فرایند CPO متان (یا گاز طبیعی) اختصاص دارد. فرایند CPO متان را می‌توان با معادله زیر نشان داد:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H^\circ = -38\ \text{kJ/mol} \qquad (2.35)$$

شکل ۲.۱۰ کسر مولی محصولات حاصل از اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPO) متان را در حالت تعادل ترمودینامیکی، به عنوان تابعی از دما نشان می‌دهد. مشخص است که در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، هیدروژن و مونوکسید کربن (با نسبت مولی ۲ به ۱) دو محصول اصلی این واکنش هستند. اکسیدکننده (اکسیژن یا هوا) و خوراک هیدروکربنی (برای مثال متان) پیش از ورود به بستر کاتالیست، در یک مخلوط‌کن با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در بخش کاتالیستی، هیدروکربن‌ها از طریق چندین واکنش ناهمگن — شامل احتراق جزئی و کامل، ریفرمینگ با بخار آب، و واکنش جابجایی آب-گاز (WGS) — اکسید می‌شوند. این واکنش‌ها در خروجی راکتور معمولاً در حالت تعادل (یا نزدیک به آن) قرار دارند. ممکن است به دلیل احتراق بیش‌ازحد خوراک، در لایه ابتدایی بستر کاتالیست مشکل گرم‌شدن بیش‌ازحد (overheating) رخ دهد (دمای کاتالیست ممکن است تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد یا بالاتر افزایش یابد). واکنش ۲.۳۵ باید خارج از محدوده انفجاری مخلوط متان و اکسیژن (CH4–O2) انجام شود. به دلایل ایمنی، دمای ورودی هیدروکربن و اکسیژن باید پایین نگه داشته شود؛ هرچند این کار موجب افزایش مصرف اکسیژن می‌گردد [۳۳]. در واکنش CPO می‌توان هم از هوا و هم از اکسیژن خالص استفاده کرد؛ با این حال، پیاده‌سازی عملیِ فرآیند CPO با استفاده از هوا، نیازمند واحدی پیچیده برای جداسازی و خالص‌سازی هیدروژن خواهد بود.

۲.۲.۲.۲.۱ کاتالیزورها

اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPO) متان و سایر هیدروکربن‌های سبک، طی چندین دهه به‌طور گسترده‌ای مورد تحقیق قرار گرفته است. کاتالیزورهایی که بیش از همه در واکنش CPO به کار می‌روند، شامل نیکل (Ni) و فلزات نجیب (مانند Rh، Pt، Pd، Iridium Ir، Ru و Re) هستند که بر روی بسترهای دیرگداز (نسوز) قرار گرفته‌اند و به اشکال مختلفی نظیر پلت‌ها، مونولیت‌ها و فوم‌ها عرضه می‌شوند [۳۴]. برای نمونه، دیسانایاکه و همکاران [۳۵] کاتالیزورهای نیکل با بارگذاری ۲۵ درصد وزنی بر پایه آلومینا (Ni/Al2O3) را در محدوده دمایی ۴۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند. این پژوهشگران مشاهده کردند که در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، ضمن دستیابی به تبدیل تقریباً کامل متان، گزینش‌پذیری نسبت به مونوکسید کربن (CO) به حدود ۹۵ درصد می‌رسد. هیکمن و اشمیت [۳۶] با استفاده از اکسیداسیون کاتالیستی مستقیم متان بر روی سطوح کاتالیزوری پلاتین (Pt) یا رودیوم (Rh) در یک راکتور مونولیتی، و با به‌کارگیری اکسیژن

یا هوا، گاز سنتزی (syngas) با نسبت مولی H2:CO برابر با ۲:۱ تولید کردند. در این فرآیند، زمان ماند بسیار کوتاه (۱۰ میلی‌ثانیه) بود. دمای حالت پایدار سیستم بین ۸۵۰ تا ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داشت (که متناظر با دمای ورودی بین ۲۵ تا ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد بود). نتایج نشان داد که کاتالیزورهای رودیوم (Rh) در مقایسه با کاتالیزورهای پلاتین (Pt)، گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به هیدروژن (H2) و میزان تبدیل (کسری) بالاتری برای متان (CH4) از خود نشان می‌دهند. این پژوهشگران مدل کاملی را توسعه داده‌اند که شامل مراحل جذب، واجذب و واکنش سطحی است. به‌طور مشخص، فرض بر این بوده است که نخستین مرحله، جذب تفکیکی (dissociative adsorption) متان بر روی سطح کاتالیزور است:

$$CH_4 \rightarrow C_s + 4H_s \qquad (2.36)$$

تفاوت در موانع انرژی واکنش H + O → OH بر روی سطوح پلاتین (Pt) و رودیم (Rh)، همبستگی خوبی با تفاوت در میزان گزینش‌پذیری نسبت به هیدروژن (H2) دارد.

اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPO) متان به گاز سنتز با بازدهی بالا، با استفاده از پروسکایت‌های ترکیبی با فرمول کلی LaNi1–xFexO3 در دماهایی به پایینی ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد قابل دستیابی است [۳۷]. پژوهشگران نشان دادند که در مقدار x برابر با ۰.۳ و دمای واکنش ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان تبدیل متان (CH4) و گزینش‌پذیری نسبت به مونوکسید کربن (CO) می‌تواند به ترتیب به ۹۷.۰ درصد و ۹۸.۷ درصد برسد. در پژوهشی دیگر، اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در یک راکتور بستر فواره‌ای (spouted-bed reactor) و در محدوده دمایی ۸۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، با استفاده از کاتالیستِ (۰.۱۵ درصد وزنی ۱.۷Ni / La / Al2O3 درصد وزنی) که دارای میانگین قطر ذرات ۱۵۰ و ۶۷۰ میکرومتر بود، انجام شد [۳۸]. در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، میزان تبدیل متان ۸۰ تا ۹۰ درصد و گزینش‌پذیری نسبت به CO بین ۹۰ تا ۹۵ درصد به دست آمد. یک مدل ریاضی برای بررسی پروفیل دما در طول بستر کاتالیست در راکتورِ مربوط به اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان توسعه یافته است [۳۹]. بر اساس موازنه جرم مقدماتی و استوکیومتری، پیشرفت هر یک از واکنش‌ها در مجموعه واکنش‌های اکسیداسیون متانِ انتخاب‌شده محاسبه گردید و برای پیش‌بینی آنتالپی کلی واکنش در یک المان حجمی از راکتور، طبق معادله زیر مورد استفاده قرار گرفت:

$$Q = \sum_{i-1}^{N} \Delta H_r \frac{dF_i}{dz} = \sum_{i-1}^{N} \Delta H_r \Delta F_i \qquad (2.37)$$

که در آن Q گرمای تولیدشده در یک جزء محوری مشخص از راکتور، ΔHr گرمای استاندارد واکنش برای واکنش r، و ΔFi تعداد مول‌های جزء i است که در واکنش r شرکت کرده‌اند. گرادیان دما در راکتور CPO در مختصات محوریِ انتخاب‌شده، طبق معادله زیر محاسبه شد:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{Q}{\sum_{i-1}^{N} F_i C_p^i} \qquad (2.38)$$

که در آن dT تغییر دما، dz طول المان دیفرانسیلی راکتور، F_i شار مولی جزء i، و $C_{p,i}$ ظرفیت گرمایی آن در جریان است. نویسندگان نتیجه گرفتند که نتایج شبیه‌سازی و تجربی برای اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPO) متان، همخوانی خوبی با یکدیگر دارند. این مدل امکان انجام مطالعات حساسیت را برای انواع طراحی‌های راکتور، در محدوده ظرفیتی ۱ تا ۲۰۰ متر مکعب نرمال (Nm^3) گاز سنتز در ساعت، فراهم می‌سازد.

اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPO) هیدروکربن‌ها فرآیندی بسیار پیچیده است و بررسی‌های مکانیکی (مکانیسم‌محور) این واکنش همچنان چالش‌برانگیز هستند. پیچیدگی این فناوری با این واقعیت تشدید می‌شود که اگرچه فرآیند کلی اساساً بی‌دررو (آدیاباتیک) است، اما با دماهای بالا در سطح کاتالیست (نقاط داغ) همراه است؛ موضوعی که منجر به عدم تعادل حرارتی میان فازهای جامد و گازی می‌شود [۴۰]. از آنجا که این فرآیند در دماهای بالا و با زمان‌های تماس بسیار کوتاه (یعنی در محدوده کنترل سینتیکی) انجام می‌شود، بدیهی است که انتقال حرارت و جرم نقشی تعیین‌کننده در مشخصه‌های فرآیند، دما، و پروفیل‌های غلظت محصولات ایفا می‌کنند؛ عاملی که می‌تواند توزیع محصولات واکنش را به‌کلی تغییر دهد. به دلیل وجود گرادیان‌های دمایی بزرگ در راکتورها (نقاط داغ)، کنترل این فرآیند در عملیات‌های صنعتیِ مقیاس‌بزرگ ممکن است دشوار باشد. این مشکل می‌تواند با استفاده از راکتورهای بستر سیال (FBR) که توزیع دمایی یکنواخت‌تری در بستر کاتالیست ایجاد می‌کنند، حل شود. برای بحثی دقیق‌تر پیرامون فرآیند CPO، به پژوهش «هو» (Hu) و «راکنستاین» (Ruckenstein) [۳۴] مراجعه کنید.

۲.۲.۲.۲.۲ ریفرمینگ با استفاده از غشای اکسیژن

اگرچه اکسیداسیون جزئی (POx) هیدروکربن‌ها با استفاده از هوا به عنوان اکسیدکننده، در مقایسه با فرآیندی که از اکسیژن خالص بهره می‌برد، از نظر اقتصادی مزیت دارد (زیرا از هزینه‌های سرمایه‌ای بسیار بالای واحد جداسازی هوا یا ASU جلوگیری می‌کند)، اما الزامات فرآیندهای پایین‌دستی، مزایای استفاده از هوا را خنثی می‌سازند. دلیل این امر آن است که در فرآیند POx با استفاده از هوا، گاز سنتز (syngas) به شدت با نیتروژن رقیق می‌شود؛ موضوعی که نیازمند یک واحد جداسازی گاز پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر است. علاوه بر این، هزینه فشرده‌سازی گاز سنتزِ رقیق‌شده با نیتروژن تا فشارهای بیش از ۲.۰ مگاپاسکال (که معمولاً برای اکثر فرآیندهای صنعتی پایین‌دستی مورد نیاز است)، بسیار بالا می‌باشد [۳۴]. از این رو، تمرکز اصلی پژوهش‌های

اخیر بر توسعه سیستم‌های POx معطوف شده است که بتوانند از هوا استفاده کنند، اما منجر به رقیق شدن گاز سنتز با نیتروژن نشوند.

اخیراً پیشرفت‌های چشمگیری در فناوری تولید گاز سنتز با استفاده از غشاهای نفوذپذیر نسبت به اکسیژن (OPM) حاصل شده است. به‌کارگیری OPM امکان ادغام فرآیندهای جداسازی اکسیژن و POx را در یک راکتور واحد فراهم می‌کند (که بدین ترتیب از نیاز به یک واحد تولید اکسیژنِ پرهزینه اجتناب می‌شود؛ امری که می‌تواند هزینه تولید گاز سنتز را ۲۵ تا ۴۰ درصد کاهش دهد [۳۴]). برای اینکه یک ماده غشایی جهت فرآیند POx مناسب و کارآمد باشد، باید الزامات سخت‌گیرانه‌ای را برآورده سازد؛ به‌ویژه، غشا باید در دماهای بالا (تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر) از نظر شیمیایی و مکانیکی پایدار باشد، در حالی که یک سمت آن در معرض محیط اکسیدکننده (هوا) و سمت دیگر آن در معرض عوامل کاهنده (مانند H2، CH4 و CO) قرار دارد.

به خوبی شناخته شده است که غشاهای سرامیکی متراکم، متشکل از مخلوطی از رساناهای یونی و الکترونی، در دماهای بالا نسبت به اکسیژن نفوذپذیر هستند. برای نمونه، اکسیدهایی با ساختار پروسکایت CaTiO3 (مانند سیستم‌های اکسیدی ترکیبی بر پایه La–Sr–Fe–Co، Sr–Fe–Co و Ba–Sr–Co–Fe) سرامیک‌های مناسبی هستند که اجازه عبور اکسیژن را می‌دهند. شکل ۲.۱۱ طرحی مفهومی از یک راکتور غشایی اکسیژن مجهز به OPM را نشان می‌دهد. جزئیاتی از دیواره غشای سرامیکی که مکانیسم نفوذ اکسیژن از میان غشا را نشان می‌دهد، در سمت چپ شکل ۲.۱۱ آمده است. گرادیان فشار اکسیژن (یا پتانسیل شیمیایی آن، μ) نیروی محرکه برای انتقال اکسیژن از عرض غشای سرامیکی است. هوا از سمت راست غشا وارد می‌شود و اکسیژن از طریق آن به صورت یون‌های $ ^{O-2}$ به سمت دیگر غشای سرامیکی منتقل می‌گردد. در سمت چپ غشا، اکسیژن در حضور یک کاتالیزور (که می‌تواند به صورت پودر، گرانول/پلت، یا تثبیت‌شده بر روی سطح غشا باشد)، متان را اکسید کرده و به گاز سنتز (syngas) تبدیل می‌کند. از مزایای این سیستم آن است که غشاهای سرامیکیِ نفوذپذیر نسبت به اکسیژن، در همان محدوده دمایی فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) — یعنی ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد — با بازدهی بالا عمل می‌کنند.

تحقیقات گسترده‌ای در زمینه کاربرد غشاهای سرامیکیِ نفوذپذیر نسبت به اکسیژن (OPM) در فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) و سایر فرآیندهایی که به اکسیژن خالص نیاز دارند، انجام شده است. برای نمونه، بالاچادران و همکاران [۴۱] فرآیند اکسیداسیون جزئی متان را در یک راکتور غشایی لوله‌ای، با استفاده از یک غشای سرامیکی (از نوع La–Sr–Fe–Co–O) و یک کاتالیزور ریفرمینگ بر پایه رودیوم (Rh) مطالعه کردند. آن‌ها گزارش دادند که در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، میزان تبدیل متان بیش از ۹۹ درصد بوده و لوله‌ها برای بیش از ۱۰۰۰ ساعت کارکرد داشته‌اند. همچنین، یک راکتور غشایی حاوی غشای سرامیکیِ نفوذپذیر

نسبت به اکسیژن، با ترکیب شیمیایی $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$، با موفقیت در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به کار گرفته شده است [۴۲].

با وجود تحقیقات گسترده و پیشرفت‌های چشمگیری که در حوزه استفاده از غشاهای اکسیژن-نفوذپذیر در فرآیند POx حاصل شده است، هنوز چالش‌های فنی قابل‌توجهی وجود دارد که باید بر آن‌ها غلبه کرد [۳۴]. اگرچه غشاهایی که دارای رسانایی ترکیبی (یونی-الکترونی) هستند، شار اکسیژن نسبتاً بالایی را نشان می‌دهند، اما برای بهبود پایداری مکانیکی و شیمیایی آن‌ها به تحقیقات بیشتری نیاز است. علاوه بر این، به‌کارگیری غشاهای سرامیکی در واحدهای تجاریِ مقیاس‌بزرگ با چالش‌هایی همراه خواهد بود؛ زیرا این غشاها به‌آسانی می‌شکنند و اتصال آن‌ها به سایر مواد — برای مثال لوله‌های فولادی — بسیار دشوار است. به‌علاوه، تولید و فرآوری این مواد به‌گونه‌ای که در آن‌ها ترک‌های ریز، حفره‌ها و شکستگی‌ها ایجاد نشود، بسیار دشوار است.

$$M^{n+}O_x + CH_4 \rightarrow M^{(n-a)+}O_y + CO + 2H_2 \qquad (2.39)$$

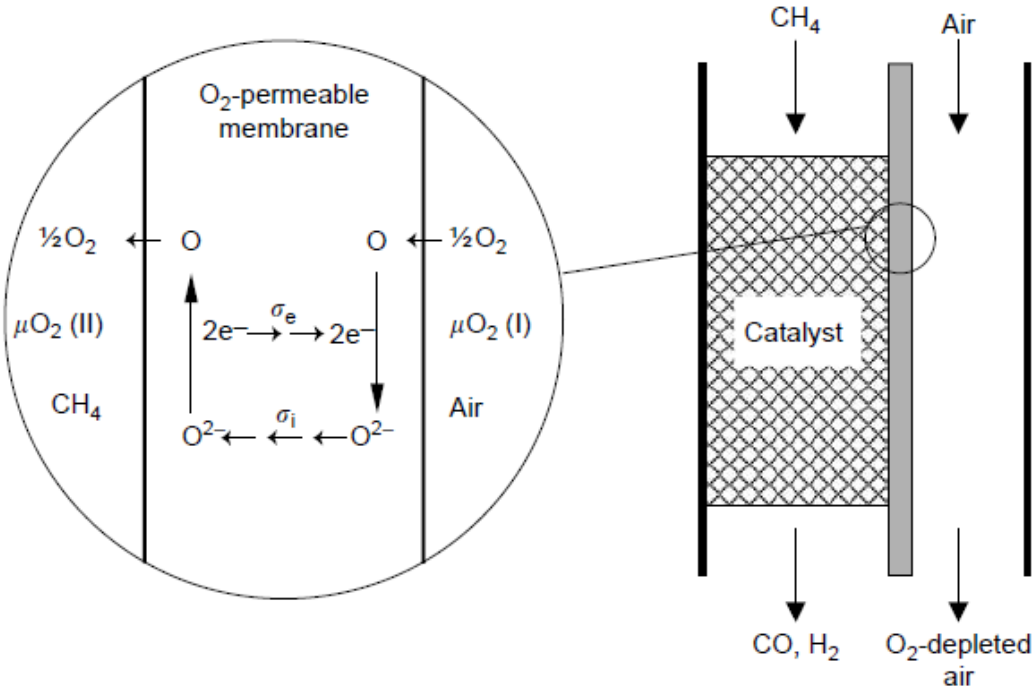
که در آن $x, a \geq 1$ و y هستند.

در مرحله دوم این فرایند، اکسید فلزی که در حالت اکسایش پایین قرار دارد، توسط هوا مجدداً اکسید شده و به اکسید فلزی اولیه با حالت اکسایش بالا تبدیل می‌شود:

$$M^{(n-a)+}O_y + O_2/N_2 \rightarrow M^{n+}O_x + N_2 \qquad (2.40)$$

از آنجا که هر دو مرحله در راکتورهای جداگانه‌ای انجام می‌شوند، گاز سنتز حاصل با نیتروژن (N2) رقیق نمی‌شود. برای انجام اکسیداسیون جزئی (POx) متان طبق معادله ۲.۳۹، می‌توان از اکسیدهای فلزات واسطه، به‌ویژه اکسید مس، استفاده کرد. لوئیس (Lewis) فرآیندی را برای تولید گاز سنتز از طریق واکنش کنترل‌شده میان هیدروکربن‌ها و اکسیدهای فلزی به ثبت رساند [۴۳]. نشان داده شده است که اکسید مس (CuO) در دمای حدود ۱۰۹۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، متان را با گزینش‌پذیری و میزان تبدیل بالا (بیش از ۹۰ درصد) به گاز سنتز اکسید می‌کند؛ شکل احیاشده‌ی این اکسید (Cu2O) نیز می‌تواند به‌طور کارآمد توسط هوا مجدداً اکسید شده و به حالت اکسیدی اولیه بازگردد. در این فرآیند از CuO (با غلظت ۳ تا ۳۰ درصد وزنی) که بر روی بستر سیلیکاژل قرار گرفته، استفاده می‌شود. طبق این فرآیند ثبت‌شده، اکسیداسیون جزئی پیوسته‌ی متان می‌تواند در دو راکتور بستر سیال (FBR) انجام شود: یک راکتور اکسیداسیون (که در آن متان به گاز سنتز اکسید می‌شود) و یک واحد احیاکننده یا بازساز (که در آن، شکل احیاشده‌ی اکسید مجدداً اکسید می‌شود). ذرات CuO به‌صورت سیال‌شده میان این دو دستگاه در گردش هستند. ترکیب گاز خروجی از واحد ریفرمر به شرح زیر است (بر حسب درصد حجمی، در حالت خشک): ۵۸.۳ درصد H2، ۲۹.۹ درصد CO، ۳.۵

درصد CO2 و ۸.۳ درصد CH4. با وجود برخی ویژگی‌های جذاب، این فرآیند هنوز در مقیاس بزرگ پیاده‌سازی نشده است.



۲.۲.۳ ریفرمینگ خودگرمایی (Autothermal Reforming)

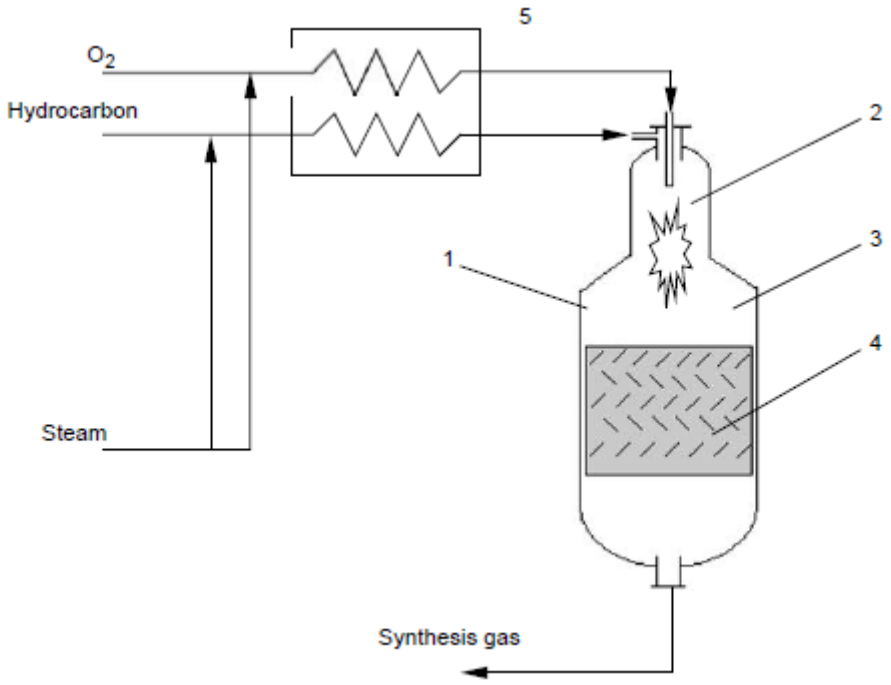
۲.۲.۳.۱ راکتور ریفرمینگ خودگرمایی

فرایند ATR ترکیبی از فناوری‌های SMR (ریفرمینگ با بخار) و POx (اکسیداسیون جزئی) است؛ بدین‌صورت که انرژی حرارتی مورد نیاز برای تولید گاز سنتز، از طریق اکسیداسیون جزئی (احتراق) خوراک هیدروکربنی در یک راکتور بی‌دررو (آدیاباتیک) تأمین می‌شود. فرایند ATR دهه‌هاست که برای تولید هیدروژن و گاز سنتزِ غنی از مونوکسید کربن (CO) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در دهه‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰، از ریفورمرهای خودگرمایی برای تولید گاز سنتز جهت ساخت آمونیاک و متانول استفاده می‌شد [۳۳]. ریفورمر خودگرمایی که در شکل ۲.۱۲ نشان داده شده است، از سه ناحیه تشکیل می‌شود: ناحیه احتراق، ناحیه حرارتی و ناحیه کاتالیستی (طرح شماتیک این ریفورمر بر اساس توضیحات ارائه‌شده در مرجع ۳۳ ترسیم شده است). خوراک وارد ناحیه احتراق می‌شود (که در واقع یک شعله نفوذی متلاطم است و دمای هسته آن به ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد) و در آنجا به‌طور کامل با بخار آب و مقدار اکسیژن یا هوایی کمتر از مقدار استوکیومتری (مقدار نظری لازم برای احتراق کامل) مخلوط می‌گردد. واکنش احتراق حاصل را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \quad \Delta H^\circ = -519\ \text{kJ/mol} \qquad (2.41)$$

در ناحیه حرارتی، که در بالای بستر کاتالیست قرار دارد، تبدیل‌های بیشتری از طریق واکنش‌های همگن فاز گازی رخ می‌دهد. واکنش‌های اصلی در این ناحیه شامل واکنش‌های همگن فاز گازیِ «ریفورمینگ با بخار» (SMR - واکنش ۲.۴) و «واکنش جابجایی» (Shift - واکنش ۲.۶) هستند. همچنین، واکنش‌هایی میان نیتروژن (N2) و رادیکال‌های هیدروکربنی می‌تواند در ناحیه حرارتی صورت گیرد که منجر به تشکیل محصولات جانبی نظیر آمونیاک (NH3) و هیدروژن سیانید (HCN) می‌شود. با تنظیم دقیق نسبت‌های O2/CH4 و H2O/CH4، احتراق جزئی در ناحیه حرارتی، گرمای مورد نیاز برای واکنش گرماگیرِ ریفورمینگ با بخار را — که در مرحله بعد و در ناحیه کاتالیستی انجام می‌شود — تأمین می‌کند [۴۰]. بدین ترتیب، به زبان ساده، فرآیند ریفورمینگ خودگرمایی (ATR) متان در دمای T را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$CH_4 + xO_2 + yH_2O \rightarrow \text{syngas} \qquad \Delta H_T \approx 0 \qquad (2.42)$$



شکل ۲.۱۲ نمودار شماتیک راکتور برای فرآیند ریفرمینگ خودگرمایی (ATR) هیدروکربن‌ها. ۱ = ریفرمر خودگرمایی، ۲ = بخش مشعل، ۳ = محفظه احتراق، ۴ = کاتالیست و ۵ = گرم‌کن.

در ناحیه کاتالیزوری، یک بستر کاتالیزوری اصلاح‌کننده ۴ (معمولاً کاتالیزور نیکل با پایه آلومینا) اصلاح بخار هیدروکربن‌ها را در فشار عملیاتی در محدوده ۱.۸ تا ۶.۷ مگاپاسکال انجام می‌دهد. به دلیل گرماگیر بودن بالای واکنش اصلاح بخار، دما از ۱۲۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد در ورودی بستر کاتالیزور به حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در خروجی بستر کاتالیزور کاهش می‌یابد. بنابراین، ترکیب گاز محصول از نظر ترمودینامیکی

از طریق فشار، دمای خروجی و نسبت‌های O2/CH4 و H2O/CH4 ثابت می‌شود. این فرآیند دارای فعالیت بالای انتقال CO است که منجر به مقدار قابل توجهی CO2 در گاز محصول می‌شود. مصرف اکسیژن به دلیل واکنش همزمان اصلاح بخار آدیاباتیک زیاد است (معمولاً نسبت O2 به کربن در حدود ۰.۶۰ تا ۰.۶۵ است [۴۴]). از آنجا که ATR اکسیژن کمتری نسبت به POx (به ازای هر واحد H2 تولید شده) مصرف می‌کند، اقتصاد آن حساسیت کمتری به قیمت اکسیژن دارد [۳]. اگر هیدروژن تولیدی برای تولید آمونیاک (NH3) در نظر گرفته شده باشد، می‌توان از یک منبع تغذیه هوا به جای اکسیژن خالص استفاده کرد. ATR به سوخت خارجی نیاز ندارد و در عین حال مقداری انعطاف‌پذیری در خوراک ارائه می‌دهد (اگرچه ATR برای خوراک‌های هیدروکربنی سنگین مناسب نیست). یکی از مزایای فرآیند ATR این است که فشار در مقایسه با ریفرمینگ بخار معمولی قابل افزایش است و در نتیجه به انرژی کمتری برای فشرده‌سازی گاز سنتز نیاز است.

اجزای کلیدی فناوری ATR، مشعل و کاتالیست هستند. مشعل وظیفه اختلاط مناسب جریان‌های خوراک را بر عهده دارد و احتراقِ غنی از سوخت (fuel-rich combustion) به صورت یک شعله نفوذی متلاطم (turbulent diffusion flame) رخ می‌دهد. اختلاط شدید برای جلوگیری از تشکیل دوده (که توسط رادیکال‌های C2 و ترکیبات پلی‌آروماتیک به عنوان پیش‌سازهای دوده ایجاد می‌شود) ضروری است [۳۳]. کاتالیست، گاز سنتز را به حالت تعادل می‌رساند و پیش‌سازهای دوده را از بین می‌برد. اندازه و شکل ذرات کاتالیست به گونه‌ای بهینه‌سازی شده‌اند که ضمن دستیابی به فعالیت بالا و افت فشار کم، ابعاد راکتور به حداقل برسد. به طور کلی، کاتالیست ATR ساختاری مستحکم با پایداری حرارتی بالا دارد؛ با این حال، ممکن است به دلایلی همچون سینترینگ (به‌هم‌چسبیدگی ذرات)، مسمومیت با گوگرد یا رسوب‌گذاری (fouling)، غیرفعال شود. طراحی دقیق مشعل، محفظه احتراق و بستر کاتالیست برای تضمین عملکرد کارآمد و ایمن واحد ATR از اهمیت بسزایی برخوردار است. طراحی این واحد با استفاده از مدل‌سازی راکتور به کمک نرم‌افزارهای شبیه‌سازی فرآیندهای شیمیایی و ابزارهای دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) تسهیل می‌شود.

۲.۲.۳.۲ ریفرمینگ ترکیبی (Combined Reforming)

اگر هدف از فرآیند، کنترل نسبت H2/CO در گاز سنتز، یا افزایش فشار و هم‌زمان کاهش مصرف اکسیژن باشد، استفاده از ترکیبی از راکتورهای ریفرمینگ با بخار آب (Steam Reforming) و ATR می‌تواند سودمند باشد. در این حالت، راکتور اول یک واحد ریفرمینگ با بخار آب نسبتاً کوچک است که گاز خروجی آن به یک راکتور ATR ثانویه هدایت می‌شود. ریفرمینگ ترکیبی (که «ریفرمینگ ثانویه» نیز نامیده می‌شود) فرآیند غالب برای تولید گاز سنتزِ مورد نیاز جهت ساخت آمونیاک (NH3) از گاز طبیعی (NG) و نفتا است. بخش ریفرمینگ این فرآیند در شکل ۲.۱۳ نشان داده شده است. در این فرآیند، گاز طبیعی ابتدا گوگردزدایی شده، با بخار آب مخلوط می‌شود (نسبت بخار به کربن بین ۲.۵ تا ۳.۵ است) و سپس وارد یک ریفورمر لوله‌ایِ

حرارت‌دیده (موسوم به «ریفورمر اولیه») می‌شود. گاز خروجی از ریفورمر اولیه در ریفورمر ثانویه با هوا واکنش می‌دهد تا گاز سنتز خام تولید شود؛ این گاز سپس تحت فرآیند تبدیل CO (یا واکنش شیفت) قرار می‌گیرد. حذف دی‌اکسید کربن (CO_2) و انجام واکنش متان‌سازی، منجر به تولید مخلوطی از نیتروژن (N_2) و هیدروژن (H_2) می‌شود (که حاوی مقادیر اندکی آرگون و متان نیز هست) [۳۳]. مقدار هوای ورودی به ریفرمر ثانویه به‌گونه‌ای تنظیم می‌شود که نسبت H_2/N_2 مطلوب (که برای سنتز آمونیاک نزدیک به ۳ است) حاصل گردد. ریفرمر ثانویه مشابه ریفرمر اتوترمال (خودگرمایی) است که در بخش پیشین توصیف شد. فشار در خروجی ریفرمر ثانویه در محدوده ۲.۵ تا ۳.۵ مگاپاسکال (MPa) قرار دارد. دمای خروجی از ریفرمرهای اولیه و ثانویه به‌ترتیب ۷۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۹۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد است.

در مواردی که هیدروژن تولیدی برای سنتز آمونیاک در نظر گرفته نشده باشد (یعنی نیتروژن جزء مطلوبِ گاز سنتز نباشد)، می‌توان در ریفرمر ثانویه از اکسیژن خالص استفاده کرد. این حالت زمانی رخ می‌دهد که گاز سنتز برای تولید متانول، دی‌متیل‌اتر، یا در فرآیند سنتز فیشر-تروپش (FT) به کار رود. یکی از مزایای اصلی روش ریفرمینگ ترکیبی (Combined Reforming) این است که به دلیل دمای نسبتاً پایین خروجی از ریفرمر اولیه، می‌توان فشار عملیاتی را تا محدوده ۳.۵ تا ۴.۵ مگاپاسکال افزایش داد. این امر موجب می‌شود که ابعاد کمپرسور در مقایسه با فرآیند متداول ریفرمینگ با بخار آب (Steam Reforming)، تقریباً به نصف کاهش یابد. همچنین، میزان انتشار اکسیدهای نیتروژن (NOx) در فرآیند ریفرمینگ ترکیبی به‌مراتب کمتر از فرآیند متداول ریفرمینگ با بخار آب (SMR) است؛ زیرا در این حالت، هیدروژن بخشی از سوختِ سوزانده‌شده در کوره را تشکیل نمی‌دهد [۴۴].

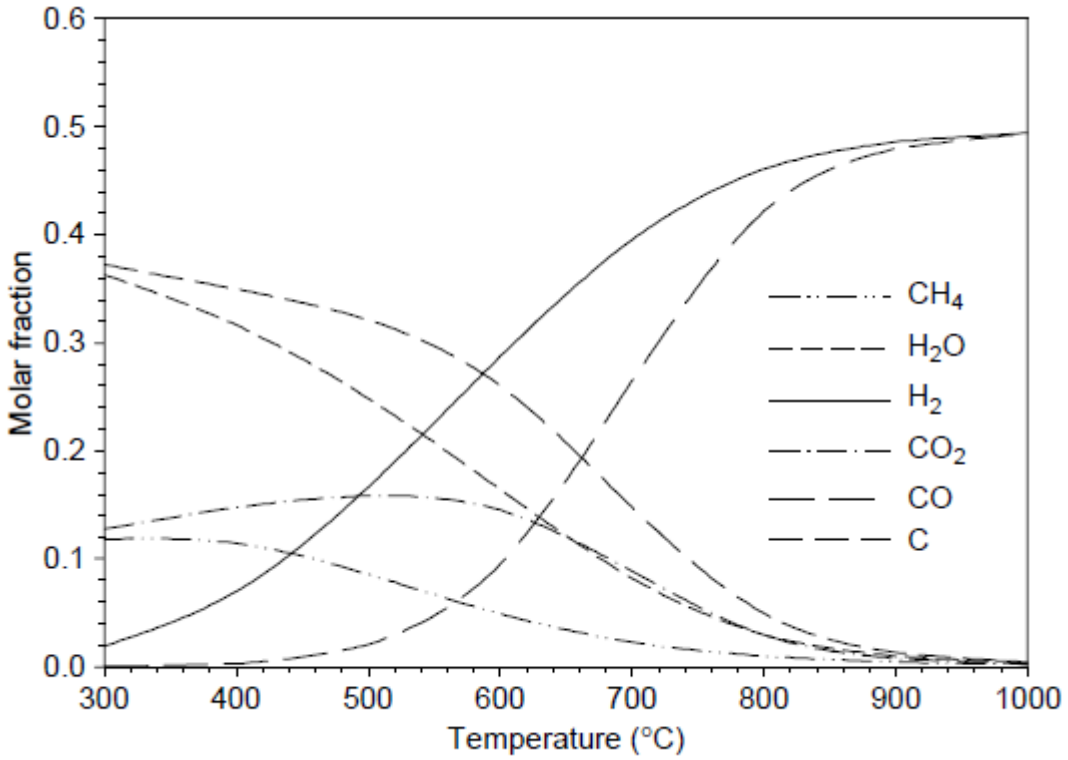
۲.۲.۴ ریفرمینگ متان با دی‌اکسید کربن

ریفرمینگ متان با دی‌اکسید کربن (CO_2) جایگزینی برای فرآیندهای SMR (ریفرمینگ با بخار) و POx (اکسیداسیون جزئی) است که در آن CO_2 نقش اکسیدکننده را ایفا می‌کند. گاهی به این فرآیند «ریفرمینگ استوکیومتری» نیز گفته می‌شود، اما بیشتر با نام «ریفرمینگ خشک» (Dry Reforming) شناخته می‌شود. همانند فرآیند SMR، این فرآیند نیز به‌شدت گرماگیر (اندوترمیک) است و به دماهای عملیاتی بالا، در محدوده ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، نیاز دارد. به دلیل حضور CO_2 در خوراک ورودی، این فرآیند گاز سنتزی با نسبت بالای CO به H_2 (برابر با ۱:۱) تولید می‌کند که مطابق معادله زیر است:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^\circ = 247\ \text{kJ/mol} \qquad (2.43)$$

شکل ۲.۱۴ داده‌های تعادل ترمودینامیکی مربوط به ریفرمینگ متان با دی‌اکسید کربن (CO_2) را در فشار اتمسفری نشان می‌دهد. شایان ذکر است که در دماهای کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، کربن عنصری یکی

از اجزای اصلی مخلوط تعادلی است. در دماهای بالاتر (بیش از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد)، کسر مولی کربن در مخلوط به‌شدت کاهش می‌یابد و کسرهای مولی H2 و CO به اجزای غالب تبدیل شده و به یک سطح ثابت (پلاتو) می‌رسند.



شکل ۲.۱۴ وابستگی دماییِ ترکیب تعادلی ترمودینامیکیِ محصولاتِ حاصل از مخلوطی با نسبت مولی CH4:CO2 = 1:1 در فشار اتمسفری.

با افزایش نگرانی‌ها پیرامون اثرات زیست‌محیطی منفی دی‌اکسید کربن (یعنی گرمایش جهانی)، فناوری ریفرمینگ با استفاده از CO2 (CO2 reforming) به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، باید توجه داشت که اگر هدف تنها تولید هیدروژن (H2) باشد، این فرایند در مقایسه با روش «ریفرمینگ با بخار متان» (SMR)، منجر به کاهش کلی انتشار CO2 نخواهد شد (زیرا در مرحله «واکنش آب-گاز» یا WGS در این فرایند، CO2 تولید می‌شود). اما اگر هدف از این فرایند تولید گاز سنتز (syngas) با محتوای نسبتاً بالای مونوکسید کربن (CO) باشد (برای مثال جهت استفاده در سنتز فیشر-تروپش یا FT)، آنگاه این رویکرد می‌تواند به افزایش نسبت CO/H2 در گاز سنتز کمک کند. در این حالت، CO2 موجود در خوراک ورودی، در قالب سوخت‌های مصنوعی (مانند بنزین یا دیزلِ حاصل از فرایند فیشر-تروپش) یا ترکیبات اکسیژن‌دار (مانند الکل‌ها، استرها و غیره) تثبیت می‌شود. مزیت دیگر این رویکرد آن است که در فرایند ریفرمینگ متان، CO2 خالص به‌عنوان یک محصول جانبی تولید می‌گردد [۳].

پیاده‌سازی عملیِ فرایند ریفرمینگ متان با استفاده از CO2، با چالش‌های کلیدی متعددی از جنبه‌های فنی و اقتصادی روبروست. در فشارِ کاریِ مطلوب (از دیدگاه اقتصادی) برای واحدهای تولید گاز سنتز (یعنی ۲.۰ تا ۴.۰ مگاپاسکال)، به دلیل محدودیت‌های ترمودینامیکی، تبدیل متان در فرایند ریفرمینگ با CO2 به‌صورت کامل انجام نمی‌شود [۱۷]. علاوه بر این، صرفه اقتصادی این فرایند به‌شدت به فشار عملیاتی و هزینه CO2 در دسترس بستگی دارد. با این حال، جدی‌ترین مانع در برابر کاربرد عملیِ این فناوری، غیرفعال شدن کاتالیزورهای فلزی بر اثر رسوب کربن (یا کُک) است. تشکیل کربن می‌تواند ناشی از دو واکنش باشد: تجزیه متان و واکنش نامتناسب‌شدنِ مونوکسید کربن (معادله ۲.۵). واکنش نامتناسب‌شدن CO، واکنشی گرمازا (اگزوترمیک) است که در دماهای زیر ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشارهای بالا، پیشروی آن مساعد می‌شود. از دیدگاه عملیاتی، ترجیح بر این است که فرایند ریفرمینگ متان با CO2 در دماهای متوسط و با نسبت CH4 به CO2 نزدیک به یک (واحد) انجام شود؛ این امر مستلزم استفاده از کاتالیزوری است که بتواند از نظر سینتیکی، تشکیل کربن را در شرایطی که از نظر ترمودینامیکی برای رسوب کربن مساعد هستند، مهار کند [۳۴]. کاتالیزورهای بر پایه آهن، کبالت و نیکل در واکنش‌های تجزیه متان و نامتناسب‌شدن (disproportionation) مونوکسید کربن (CO) بسیار فعال هستند و در دماهایی به پایینی ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، رسوب قابل‌توجهی از کربن بر سطح آن‌ها رخ می‌دهد. شکل کربنِ رسوب‌کرده بر سطوح فلزی، تحت تأثیر دمای واکنش تعیین می‌شود: در محدوده دمایی پایین‌تر (۳۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد)، کربن‌های آمورف (بی‌شکل) و رشته‌ای (فیلامنتی) فرم‌های غالب هستند؛ در حالی که در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار گرافیتیِ منظم حاکم است [۳۴].

بیشتر پژوهش‌های گزارش‌شده در زمینه ریفرمینگ متان با دی‌اکسید کربن (CO2)، بر کاتالیزورهای بر پایه نیکل (Ni) متمرکز هستند؛ زیرا نیکل ضمن داشتن هزینه‌ای کمتر، فعالیت کاتالیزوری بالایی (قابل مقایسه با فلزات نجیب) از خود نشان می‌دهد. با این حال، همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، کاتالیزورهای نیکلی مستعد رسوب کربن و غیرفعال شدن هستند. از این رو، تحقیقات بسیاری با هدف افزایش مقاومت کاتالیزورهای نیکلی در برابر غیرفعال شدن و حذف رسوب کربن در طول فرآیند انجام شده است. بررسی‌های جامعی در مورد ریفرمینگ متان با CO2 با استفاده از کاتالیزورهای بر پایه نیکل و سایر فلزات غیرنجیب، اخیراً توسط «هو و راکنشتاین» [۳۴] و همچنین «برادفورد و وانیس» [۴۵] منتشر شده است. ساختار کریستالوگرافی سطح و اسیدیته سطح، دو عامل اصلی مؤثر بر رسوب کربن هستند. برای نمونه، مشخص شده است که سطوح Ni(۱۰۰) و Ni(۱۱۰) در مقایسه با سطح Ni(۱۱۱)، فعالیت کاتالیزوری بیشتری در تجزیه متان دارند و در نتیجه، بیشتر مستعد رسوب کربن هستند [۴۶]. با کنترل اندازه مجموعه‌های (ensembles) اتم‌های فلزی بر سطح کاتالیزور — از آنجا که مجموعه‌های بزرگ‌تر تشکیل کربن را تسهیل می‌کنند — می‌توان از رسوب

کربن جلوگیری کرد. رسوب کک (کربن) بر روی کاتالیزورهای تجاری نیکل (که در فرآیند ریفرمینگ با بخار آب یا SMR استفاده می‌شوند) را می‌توان از طریق غیرفعال‌سازی (passivation) گزینشیِ سایت‌های فعال کاتالیزوری (مثلاً با سولفیده کردن کاتالیزور) به حداقل رساند. مهار رسوب کربن از طریق غیرفعال‌سازی با گوگرد، ناشی از جذب قوی گوگرد است که اندازه مجموعه‌های فلزی فعال را کنترل می‌کند (به این معنا که مجموعه‌های بزرگ‌تری را که موجب رسوب کربن می‌شوند، از بین می‌برد). شرکت هالدور تاپسو فرآیند SPARG خود را که از یک کاتالیزور نیکل سولفید شده جزئی استفاده می‌کرد، راه‌اندازی کرده است [۱۲]. با این حال، افزودن گوگرد به کاتالیزور، فعالیت کاتالیزور و توان عملیاتی کلی فرآیند را کاهش می‌دهد [۳]. یکی دیگر از عوامل مهم مؤثر بر رسوب کربن، بازیسیته سطح کاتالیزور است. به طور خاص، نشان داده شده است که تشکیل کربن می‌تواند کاهش یابد یا حتی سرکوب شود، زمانی که فلز روی یک حامل اکسید فلزی با بازیسیته لوئیس قوی قرار می‌گیرد [۴۷]. این اثر را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که بازیسیته لوئیس بالای پایه، جذب شیمیایی CO2 را روی سطح کاتالیزور افزایش می‌دهد و در نتیجه کربن (از طریق واکنش‌های گازسازی سطحی) حذف می‌شود. طبق گفته روستروپ-نیلسن و هانسن [۱۲]، مقدار کربن رسوب شده روی کاتالیزورهای فلزی به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

$$Ni \gg Rh > Ir \approx Ru > Pt \approx Pd \qquad (at\ 500°C)$$

$$Ni > Pd \approx Rh > Ir > Pt \gg Ru \qquad (at\ 650°C)$$

Rhodium Rh Ruthenium Ru

پایه‌ها و ترویج‌دهنده‌های کاتالیست‌ها تأثیر قابل‌توجهی بر نرخ رسوب‌گذاری کربن دارند.به‌ویژه، ZrO2 به دلیل نرخ پایین‌تر رسوب‌گذاری کربن در مقایسه با سایر پایه‌ها، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان پایه‌ای برای پلاتین (Pt) مورد استفاده قرار گرفته است [۴۸]. نویسندگان، ترتیب زیر را برای نرخ تشکیل کربن نشان دادند:

$$Pt/Al_2O_3 \gg Pt/TiO_2 > Pt/ZrO_2$$

نشان داده شده است که اکسید وانادیم با کاهش سرعت رسوب‌گذاری کربن و در عین حال افزایش فعالیت کاتالیزوری، تأثیری تقویت‌کننده بر کاتالیزور Rh/SiO2 دارد [۴۵]. این اثر به تشکیل یک لایه سطحی از VOx بر روی سطح Rh نسبت داده شده است که موجب کاهش اندازه خوشه‌های اتم‌های Rh و در نتیجه، ممانعت از تشکیل کک می‌شود. همچنین مشخص شده است که کاتالیزورهای دو-فلزی Pt–Au و Pt–Sn (پشتیبانی‌شده بر روی SiO2 و ZrO2) در مقایسه با کاتالیزورهای تک‌فلزی Pt، در فرآیند ریفرمینگ متان با CO2 کمتر مستعد رسوب‌گذاری کربن هستند [۴۹]. اگرچه کاتالیزورهای مبتنی بر فلزات نجیب در مقایسه با کاتالیزورهای غیرنجیب، حساسیت کمتری نسبت به غیرفعال شدن بر اثر رسوب‌گذاری کربن دارند، اما

هزینه بالای آن‌ها مانعی برای به‌کارگیری‌شان در مقیاس وسیع محسوب می‌شود. مکانیسمی نسبتاً ساده برای فرآیند ریفرمینگ متان با CO2 توسط لرچر (Lercher) و همکاران پیشنهاد شده است [۵۰]:

$$CH_4 + * \rightarrow C* + 2H_2 \quad (2.44)$$

$$CO_2 + 2* = CO* + O* \quad (2.45)$$

$$C* + O* = CO* + * \quad (2.46)$$

$$2CO* = 2CO + 2* \quad (2.47)$$

که در آن * نشان‌دهنده یک سایت فعال است.

این توالی مراحل از مجموعه‌ای از آزمایش‌های جذب پالسی (pulsed adsorption) استخراج شده است؛ در این آزمایش‌ها، CH4 به‌صورت استوکیومتری به کربن و H2 تجزیه شد، در حالی که مشخص گردید CO2 به‌صورت استوکیومتری با کربنِ موجود بر روی سطح واکنش داده و CO تولید می‌کند.

افزودن بخار آب به خوراکِ CH4/CO2 برای جلوگیری از تشکیل بیش‌ازحد کربن، روشی است که به‌طور گسترده در سیستم‌های عملیاتی به کار گرفته می‌شود [۳]. فرآیند حاصل، یعنی گازی‌سازی متان با استفاده از CO2 و بخار آب، را می‌توان با معادله شیمیایی زیر توصیف کرد:

$$2CH_4 + CO_2 + H_2O \rightarrow 3CO + 5H_2 \quad (2.48)$$

نسبت H2:CO در گاز سنتز حاصل حدود ۱.۷ است. با این حال، به دلیل مقدار نسبتاً زیاد CO در گاز سنتز، رسوب‌گذاری کربن همچنان می‌تواند یک مشکل باشد؛ به‌ویژه در مورد کاتالیزورهای بر پایه نیکل که به‌طور گسترده در فرآیند ریفرمینگ با بخار آب مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۲.۲.۵ فرآیند بخار-آهن (Steam–Iron Process)

تولید هیدروژن به روش «بخار-آهن» (SIP)، یکی از قدیمی‌ترین روش‌های تجاری تولید هیدروژن (H2) محسوب می‌شود. این فرآیند از اوایل دهه ۱۹۰۰ تا دهه ۱۹۳۰ برای تأمین مقادیر اندکی (کمتر از حدود ۱۰۰۰ متر مکعب در ساعت) هیدروژن خالص در برخی صنایع (مانند هیدروژناسیون روغن‌ها) مورد استفاده قرار می‌گرفت [۱۰]. بعدها، فرآیند «ریفورمینگ با بخار متان» (SMR) که کارآمدتر و اقتصادی‌تر بود و امکان تولید هیدروژن در حجم‌های بیشتر و فشار بالاتر را فراهم می‌کرد، جایگزین روش SIP شد. فرآیند SIP با بهره‌گیری از یک سیستم احیا-اکسیداسیونِ اکسید آهن (که به صورت چرخه‌ای عمل می‌کند)، مراحل تولید هیدروژن و اکسیداسیون خوراک را از یکدیگر تفکیک کرده و بدین ترتیب هیدروژنی با خلوص بالا تولید

می‌کند. از آنجا که در این روش نیازی به مراحل «واکنش آب-گاز» (WGS) و جداسازی دی‌اکسید کربن (CO2) نیست، فرآیند به طور قابل‌توجهی ساده‌تر می‌شود. اخیراً، به دلیل سادگی، خلوص بالای هیدروژن تولیدی، انعطاف‌پذیری در نوع خوراک و سایر عوامل، توجه دوباره‌ای به این فرآیند، به‌ویژه برای کاربردهای در مقیاس کوچک، معطوف شده است. به زبان ساده، فرآیند SIP بر پایه دو واکنش متوالی استوار است: در مرحله نخست، اکسید آهن (مگنتیت، Fe3O4) توسط یک گاز احیاکننده (مانند هیدروکربن‌ها یا گاز سنتز) به «ووستیت» (FeO) یا حتی آهن فلزی احیا می‌شود؛ در مرحله دوم، ووستیت (یا آهن فلزی) با بخار آب واکنش داده و گاز هیدروژن و شکل اولیه اکسید آهن (مگنتیت) را تولید می‌کند. در واقعیت، این فرآیند به مراتب پیچیده‌تر است؛ زیرا اشکال احیاشده‌ی متنوعی از اکسیدهای آهن وجود دارند و هم‌زمان واکنش‌های متعددی شامل تجزیه و اکسیداسیون خوراک رخ می‌دهند.

۲.۲.۵.۱ فرآیند بخار-آهن با استفاده از متان به عنوان خوراک

تولید هیدروژن به روش SIP می‌تواند از طریق به‌کارگیری مستقیم یا غیرمستقیم خوراک‌های هیدروکربنی (مانند گاز طبیعی) انجام شود. در روش به‌کارگیری مستقیم، اکسید آهن مستقیماً با متان یا سایر هیدروکربن‌ها واکنش می‌دهد تا شکل احیاشده‌ی اکسید آهن و محصولات حاصل از اکسیداسیون متان تولید شوند؛ این فرآیند مطابق با واکنش کلی زیر صورت می‌گیرد:

$$Fe_3O_4 + CH_4 \rightarrow 3/(1-y)Fe_{1-y}O\ (3Fe) + CO_x, H_2O \qquad (2.49)$$

که در آن "y" مربوط به جای خالی کاتیون در وستیت است و از ۰.۰۵ تا ۰.۱۷ متغیر است [۱۰]. کاهش مستقیم مگنتیت با متان در تعدادی از مقالات گزارش شده است [۵۱،۵۲]. واکنش ۲.۴۹ با این واقعیت پیچیده است که تفکیک CH4 به کربن و هیدروژن از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی در دماهای بالاتر از حدود ۶۰۰ درجه سانتیگراد مطلوب است (زیرا Fe تجزیه متان را کاتالیز می‌کند). کربن رسوب شده روی سطح اکسید آهن می‌تواند به عنوان یک عامل کاهنده عمل کند یا مستقیماً با اکسید آهن واکنش داده و کاربید آهن (سمنتیت، Fe3C) تشکیل دهد. علاوه بر این، عوارض ناشی از احتمال تشکیل هیدروکربن‌های C2 (از طریق واکنش جفت شدن اکسیداتیو) و وقوع همزمان تعدادی از واکنش‌های رقابتی شامل CO2، متان، کربن و هیدروژن است. اخیراً، تاکناکا و همکارانش [۵۳] تولید هیدروژن را از طریق واکنش مستقیم متان با اکسیدهای آهن آلاییده شده با فلزات واسطه به عنوان راهی برای تولید هیدروژن خالص توسط SIP بررسی کردند. نویسندگان نشان دادند که کاهش Fe3O4 آلاییده شده با فلز با متان در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل آهن فلزی و مخلوط گازی متشکل از H2، CO و CO2 می‌شود. گزارش شده است که اکسیدهای آهن آلاییده شده با Ni-Cr مقاومت بسیار خوبی در برابر تفجوشی نشان می‌دهند و

عملکرد بهتری در واکنش با متان نشان می‌دهند. سیستم اکسایش-کاهش Ni-Cr-FeOx به طور مکرر H2 خالص را با تکرارپذیری بالا از طریق کاهش با متان و اکسیداسیون بعدی با بخار تولید می‌کند. جالب آنکه، گونه‌های نیکل در ترکیب Ni–Cr–FeOx، پس از احیا با متان به صورت آلیاژهای نیکل-آهن، و پس از اکسیداسیون با بخار آب به صورت بلورک‌های فلز نیکل حضور داشتند. کوداما و همکاران [۵۴] تولید گاز سنتز را از طریق اکسیداسیون متان با استفاده از کاتالیزور Ni0.39Fe2.61O4/ZrO2 در دمای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، به شرح زیر نشان دادند:

$$CH_4 + Ni_{0.39}Fe_{2.61}O_4 \rightarrow 1.2H_2 + 0.6CO + 0.4CO_2 + 0.8H_2O + (\text{reduced Ni–Fe alloy}) \quad (2.50)$$

آلیاژ نیکل-آهنِ احیاشده، در حضور بخار آب مجدداً اکسید شده و به فریت اولیه بازگشت. به‌کارگیری غیرمستقیم هیدروکربن‌ها شامل تبدیل اولیه آن‌ها (برای مثال از طریق ریفرمینگ با بخار آب) به گاز سنتز است؛ که در ادامه، اکسیدهای آهن توسط اجزای موجود در گاز سنتز، یعنی H2 و CO، احیا می‌شوند. واکنش‌های زیر در جریان احیای مگنتیت توسط H2 و CO رخ می‌دهند (گرمای واکنش‌ها مربوط به یک مول اکسید آهن است):

$$Fe_3O_4 + 0.83CO = 3.17Fe_{0.95}O + 0.83CO_2 \qquad \Delta H_{1100\,K} = -22.4\ \text{kJ/mol} \quad (2.51)$$

$$Fe_{0.95}O + CO = 0.95Fe + CO_2 \qquad \Delta H_{1100\,K} = -17.4\ \text{kJ/mol} \quad (2.52)$$

$$Fe_3O_4 + 0.83H_2 = 3.17Fe_{0.95}O + 0.83(H_2O)_g \qquad \Delta H_{1100\,K} = 46.1\ \text{kJ/mol} \quad (2.53)$$

$$Fe_{0.95}O + H_2 = 0.95Fe + (H_2O)_g \qquad \Delta H_{1100\,K} = 16.3\ \text{kJ/mol} \quad (2.54)$$

واکنش بعدیِ اکسید آهنِ احیاشده با بخار آب، شکل اکسیدشده‌ی اولیه‌ی اکسید آهن (یعنی مگنتیت) را بازسازی می‌کند و هیدروژن خالص (مخلوط با بخار آبِ واکنش‌نداده) را به صورت زیر تولید می‌نماید:

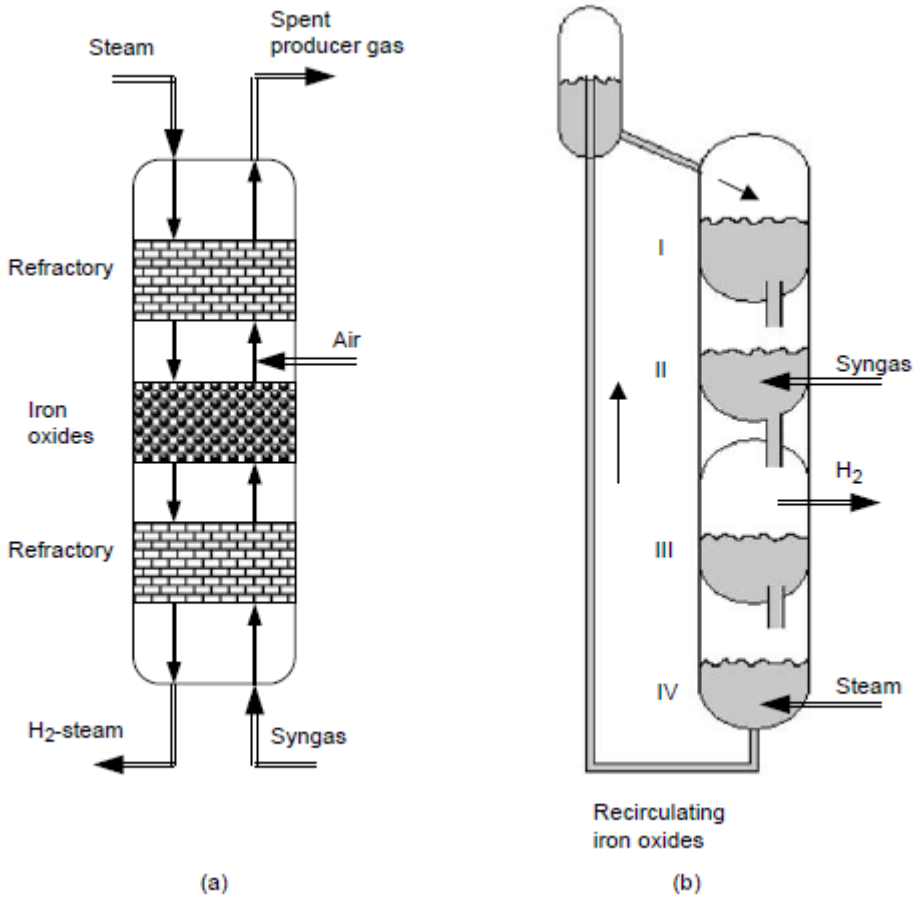
$$0.95Fe + (H_2O)_g = Fe_{0.95}O + H_2 \qquad \Delta H_{1100\,K} = -16.3\ \text{kJ/mol} \quad (2.55)$$

$$3.17Fe_{0.95}O + 0.83(H_2O)_g = Fe_3O_4 + 0.83H_2 \qquad \Delta H_{1100\,K} = -46.1\ \text{kJ/mol} \quad (2.56)$$

لازم به ذکر است که انتخاب Fe0.95O (ووستیت) به جای FeO در واکنش‌های پیش‌گفته، تصادفی نیست [۱۰]. اگر مگنتیت به جای Fe0.95O به FeO احیا می‌شد، واکنش بخار-آهن در این دماها مقدار بسیار ناچیزی هیدروژن تولید می‌کرد. هکر و همکاران [۵۵] تعیین کردند که انرژی فعال‌سازی احیای مگنتیت با H2 و CO به ترتیب برابر با ۹۵ و ۹۸ کیلوژول بر مول است. انرژی فعال‌سازی اکسیداسیون ووستیت با بخار نیز ۲۹ کیلوژول بر مول برآورد شده است.

شکل‌های ۲.۱۵a و ۲.۱۵b به ترتیب راکتورهای چرخه‌ای (تناوبی) و پیوسته را برای تولید هیدروژن به روش SIP (فرآیند بخار-آهن) از طریق به‌کارگیری غیرمستقیم خوراک هیدروکربنی نشان می‌دهند (این طرح‌ها بر اساس توصیف فرآیند ارائه‌شده در مرجع ۱۰ ترسیم شده‌اند). در راکتور چرخه‌ای (شکل ۲.۱۵a)، گاز سنتز وارد بخش پایینی راکتور می‌شود؛ در آنجا با تماس با یک ماده نسوزِ داغ، گرمای بیشتری جذب می‌کند و سپس این انرژی حرارتی را آزاد می‌سازد تا گرمای مورد نیاز برای واکنش‌های احیای مگنتیت تأمین شود. سپس هوا با H2 و CO باقی‌مانده مخلوط می‌شود که این امر موجب افزایش دمای گاز هنگام خروج از بستر اکسید آهن و گرم شدن ماده نسوز در بخش بالایی می‌گردد. پس از آن، جریان گاز سنتز قطع شده و پس از پاکسازی (تخلیه) بستر، بخار آب به بخش بالایی راکتور وارد می‌شود. ماده نسوزِ بالایی (که داغ است) بخار را به دمای بسیار بالا (سوپرهیت) می‌رساند؛ سپس این بخار، Fe0.95O و Fe را اکسید می‌کند (واکنش‌های ۲.۵۵ و ۲.۵۶). مخلوط داغِ بخار و H2، مجدداً ماده نسوزِ بخش پایینی را گرم می‌کند. استفاده از چندین بستر که با یک مخزن ذخیره گاز (گازهولدر) مرتبط هستند، امکان ایجاد جریان پیوسته هیدروژن را فراهم می‌سازد.

شکل ۲.۱۵b یک راکتور جریان پیوسته (طراحی‌شده توسط «مؤسسه فناوری گاز») را نشان می‌دهد که شامل چهار بستر سیال‌شونده از ذرات اکسید آهن در یک مخزن تحت فشار واحد است. این راکتور در فشار ۶.۷ مگاپاسکال و دمای حدود ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کند [۱۰]. بسترهای I و II به ترتیب واحدهای احیاکننده بالایی و پایینی هستند که در آن‌ها واکنش‌های احیای ۲.۵۱ تا ۲.۵۴ رخ می‌دهند. بسترهای III و IV دو واحد اکسیدکننده هستند که در آن‌ها هیدروژن (H2) از طریق واکنش بخار آب با اکسیدهای آهنِ احیاشده تولید می‌شود (معادلات ۲.۵۵ و ۲.۵۶). در شرایط عملیاتی مذکور، می‌توان مخلوطی از بخار آب و هیدروژن با نسبت ۶۰ به ۴۰ تولید کرد. مزایای فرآیند SIP عبارتند از: (الف) پس از میعان بخار آب، هیدروژنی با خلوص بیش از ۹۹ درصد به دست می‌آید؛ (ب) از آنجا که گاز سنتزِ رقیق‌شده با نیتروژن (N2) می‌تواند به عنوان عامل احیاکننده برای اکسیدهای آهن به کار رود، می‌توان به جای اکسیژن خالص از هوا استفاده کرد (که بدین ترتیب نیاز به تأسیسات گران‌قیمت تولید اکسیژن حذف می‌شود)؛ (ج) مخلوط هیدروژن و بخار آب حاوی انرژی حرارتی قابل‌توجهی است، بنابراین می‌توان از آن برای تولید انرژی الکتریکی (مثلاً از طریق یک توربین) استفاده کرد؛ و (د) انعطاف‌پذیری در انتخاب خوراک (زیرا عملاً هر نوع خوراکِ حاوی کربن قابل استفاده است).

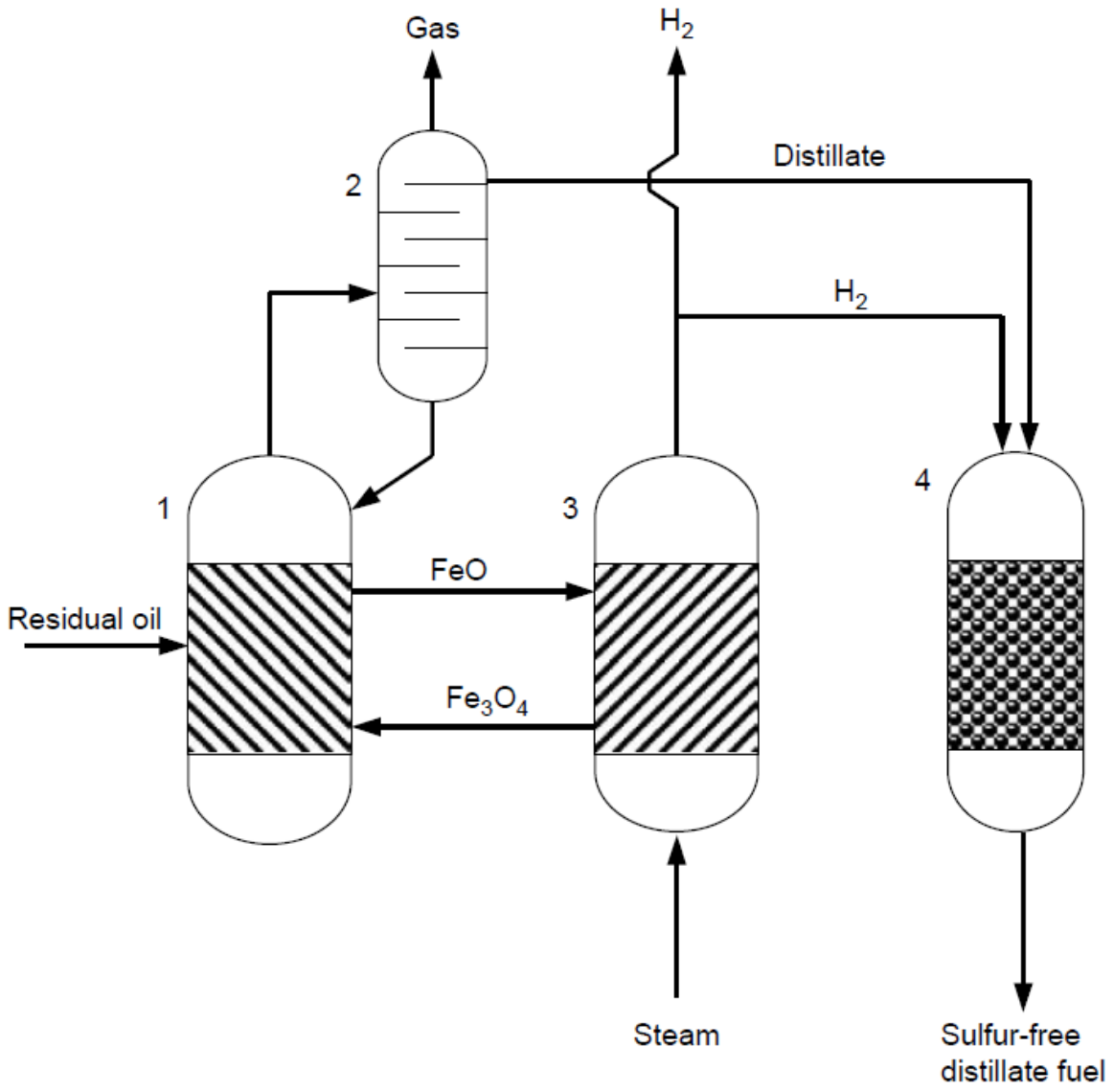


شکل ۲.۱۵ طرح‌واره‌های راکتور چرخه‌ای (الف) و پیوسته (ب) برای تولید هیدروژن به روش بخار-آهن. نمادهای I تا IV نشان‌دهنده مناطق مختلف راکتور هستند.

شکل ۲.۱۵ب، راکتور جریان پیوسته (طراحی‌شده توسط «مؤسسه فناوری گاز») را نشان می‌دهد که شامل چهار بستر سیال‌شونده از ذرات اکسید آهن در یک مخزن تحت فشار واحد است. این راکتور در فشار ۶.۷ مگاپاسکال و دمای حدود ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کند [۱۰]. بسترهای I و II به ترتیب احیاکننده‌های بالایی و پایینی هستند که در آن‌ها واکنش‌های احیای ۲.۵۱ تا ۲.۵۴ رخ می‌دهند. بسترهای III و IV دو اکسیدکننده هستند که در آن‌ها هیدروژن (H2) از طریق واکنش بخار آب با اکسیدهای آهنِ احیاشده تولید می‌شود (معادلات ۲.۵۵ و ۲.۵۶). در شرایط عملیاتی مذکور، می‌توان مخلوطی از بخار آب و هیدروژن با نسبت ۶۰ به ۴۰ تولید کرد. مزایای فرآیند SIP عبارتند از: (الف) پس از میعان بخار آب، هیدروژنی با خلوص بیش از ۹۹ درصد به دست می‌آید؛ (ب) از آنجا که گاز سنتزِ رقیق‌شده با نیتروژن (N2) می‌تواند به عنوان عامل احیاکننده برای اکسیدهای آهن به کار رود، می‌توان به جای اکسیژن خالص از هوا استفاده کرد (که این امر نیاز به تأسیسات گران‌قیمت تولید اکسیژن را از بین می‌برد)؛ (ج) مخلوط هیدروژن و بخار آب حاوی انرژی

حرارتی قابل‌توجهی است، بنابراین می‌توان از آن برای تولید انرژی الکتریکی (مثلاً از طریق توربین) استفاده کرد؛ و (د) انعطاف‌پذیری در خوراک ورودی (زیرا عملاً هر نوع ماده اولیه حاوی کربن قابل استفاده است).

اخیراً، فرآیند SIP steam–iron process برای کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن و پیل‌های سوختی (FC) اصلاح شده است [۵۱]. نویسندگان [۵۵] پیشنهاد کردند که انرژی گاز سنتز به صورت آهن اسفنجی ذخیره شود و در صورت نیاز، با واکنش دادن آهن اسفنجی با بخار آب، هیدروژن تولید گردد. چگالی انرژی این سیستم ۵۷۵ کیلوژول هیدروژن به ازای هر کیلوگرم (گلوله آهن اسفنجی) برآورد شده است. در این فرآیند، آهن اسفنجی درون یک راکتور اکسید می‌شود تا هیدروژن با خلوص بالا برای پیل سوختی تأمین گردد؛ هم‌زمان، بسترهایی که ظرفیت آن‌ها تخلیه شده است، با استفاده از گاز سنتز احیا (بازیابی) می‌شوند. اوتسوکا و همکاران... [۵۶] روشی را برای ذخیره‌سازی و تولید هیدروژن از متان، با میانجی‌گری اکسیدهای ایندیم و آهن، پیشنهاد کردند. در ابتدا، متان بر روی کاتالیزورهای نیکل به هیدروژن (H_2) و کربن تجزیه می‌شود و هیدروژن حاصل، اکسیدهای فلزی را به اکسیدهای احیاشده تبدیل می‌کند. سپس، در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، از طریق واکنش اکسیدهای احیاشده‌ی ایندیم و آهن با بخار آب، هیدروژن تولید می‌شود.



شکل ۲.۱۶نمودار جریان فرآیند تولید هیدروژن و سوخت تقطیری از نفت باقی‌مانده (ته‌مانده نفتی) با استفاده از اکسیدهای آهن و بخار آب. ۱ = راکتور کراکینگ، ۲ = برج تقطیر، ۳ = تولیدکننده هیدروژن، و ۴ = راکتور هیدروگوگردزدایی.

۲.۲.۵.۲ تولید هیدروژن از نفت باقی‌مانده با استفاده از سیستم بخار-آهن

یکی از مزایای اصلی فرآیند بخار-آهن (Steam–Iron Process - SIP)، انعطاف‌پذیری بالای آن در پذیرش خوراک است؛ به طوری که نه تنها برای خوراک‌های گازی، بلکه برای خوراک‌های هیدروکربنی جامد (مانند زغال‌سنگ و زیست‌توده) و مایع نیز قابل استفاده می‌باشد. در این بخش، به بررسی کاربرد سیستم بخار-آهن (SIP) برای نفت باقی‌مانده (HRO) می‌پردازیم. اگرچه نفت باقی‌مانده می‌تواند از طریق فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) غیرکاتالیستی به هیدروژن تبدیل شود (همان‌طور که در بخش ۲.۲.۲.۱ بحث شد)، اما

به‌کارگیری مفهوم SIP برای فرآوری نفت باقی‌مانده، مزایایی نسبت به فناوری POx دارد؛ از جمله اینکه در کنار تولید هیدروژن (H2)، سوخت‌های تقطیری نیز تولید می‌کند. شکل ۲.۱۶ با ارائه طرحی ساده‌سازی‌شده از فرآیند کراکینگ نفت باقی‌مانده (HRO) همراه با تولید همزمان هیدروژن به روش SIP، این مفهوم را نشان می‌دهد. نفت باقی‌مانده وارد راکتور کراکینگ (راکتور ۱) می‌شود؛ در آنجا، بر روی کاتالیست در فرم مگنتیت (Magnetite) دچار شکست (کراکینگ) شده و ضمن تولید محصولات گازی و مایع، مقداری کک نیز بر روی سطح کاتالیست رسوب می‌کند. همزمان، فرم مگنتیت کاتالیست توسط محصولات گازی حاصل از کراکینگ و همچنین ککِ تشکیل‌شده، به فرم ووستیت (Wustite) — و احتمالاً آهن فلزی — احیا می‌شود؛ این واکنش به شرح زیر است:

$$Fe_3O_4 + C_nH_m \rightarrow 3FeO\,(Fe) + xH_2 + yCO + (HC)_{gas} + (HC)_{liquid} + C_{coke} \qquad (2.57)$$

$$Fe_3O_4 + C_{coke} \rightarrow 3FeO\,(Fe) + CO\,(CO_2) \qquad (2.58)$$

که در آن C_nH_m نشان‌دهنده HRO (باقی‌مانده سنگین نفتی)، HC مخلوطی از هیدروکربن‌ها (به‌صورت گازی یا مایع) و C_{coke} همان کک نفتی است.

شکل احیاشده‌ی کاتالیزور به یک مولد هیدروژن (واحد ۳) هدایت می‌شود؛ در آنجا، کاتالیزور توسط بخار آب اکسید شده و هیدروژن خالص و همچنین شکل اولیه کاتالیزور (مگنتیت) تولید می‌شود. مگنتیتِ حاصل مجدداً به راکتور کراکینگ بازگردانده می‌شود. محصولات مایع حاصل از فرآیند کراکینگ وارد برج تقطیر (واحد ۲) می‌شوند؛ در این مرحله، سوخت‌های تقطیری سبک و میان‌تقطیر از محصولات مایعِ کراکینگِ HRO جداسازی و بازیابی می‌شوند. از آنجا که HRO معمولاً حاوی مقادیر زیادی ترکیبات گوگردی (تا ۵ درصد وزنی یا حتی بیشتر) است، بخشی از این گوگرد وارد سوخت‌های تقطیری می‌شود. فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (هیدرودی‌سولفوریزاسیون) این سوخت‌ها در راکتور هیدروژناسیون (واحد ۴) انجام می‌گیرد که از هیدروژن تولیدشده در مولد هیدروژن (واحد ۳) استفاده می‌کند.

در عمل، این سیستم بسیار پیچیده است، زیرا اکسیدهای آهن در حضور HROیِ حاوی گوگرد، به سولفید تبدیل می‌شوند. علاوه بر این، هنگامی که کاتالیزور وارد مولد هیدروژن می‌شود، مقداری کک بر روی سطح آن باقی مانده است که موجب آلوده شدن هیدروژن به اکسیدهای کربن می‌گردد.

در اوایل دهه ۱۹۸۰، گروه‌های تحقیقاتی در ژاپن و اتحاد جماهیر شوروی این فرآیند را به عنوان روشی برای افزایش بازده سوخت‌های تقطیری از خوراک‌های نفتی سنگین مورد مطالعه قرار دادند [۵۷, ۵۸]. به‌طور مشخص، نویسندگان [۵۸] توسعه فرآیندی را گزارش کردند که شامل مراحل زیر است: (۱) کراکینگ HRO (باقی‌مانده تقطیر در خلأ) در دمای ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از کاتالیزور بر پایه مگنتیت، که

منجر به تشکیل محصولات کراکینگ (گاز، مایع و کک) می‌شود؛ (۲) احتراق ناقص کک و تبدیل آن به مونوکسید کربن (CO) که موجب احیای مگنتیت به شکل «ووستیت» (wustite) در دمای ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌گردد (این مرحله همچنین گرمای مورد نیاز فرآیند را تأمین می‌کند)؛ و (۳) تولید هیدروژن از طریق واکنش بخار آب با شکل ووستیتِ کاتالیزور در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد [۵۹]. در طی فرآیند کراکینگ HRO، ترکیبات گوگردی بخشی از کاتالیزور اکسید آهن را به FeS (سولفید آهن) تبدیل می‌کنند. در حضور بخار آب در مولد هیدروژن، FeS به مگنتیت تبدیل شده و H2 و H2S را مطابق واکنش زیر آزاد می‌کند:

$$3FeS + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2 \qquad (2.59)$$

H2S را می‌توان با استفاده از فناوری‌های موجود در بازار، از جریان گاز هیدروژن حذف کرد. توزیع محصولات حاصل از کراکینگ HRO در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به شرح زیر (بر حسب درصد وزنی) بود: گاز ۲۵.۶٪، برش ۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد ۸.۱٪، برش ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ۶.۱٪، برش بالای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ۴۱.۵٪ و کک ۱۸.۷٪. بازده گاز هیدروژن با خلوص ۹۸٪، به ۴۰۰ لیتر به ازای هر کیلوگرم HRO رسید.

فوکاسه و سوزوکا [۶۰] توسعه فرآیندی را گزارش کردند که شامل کراکینگ HRO همراه با تولید H2 در حضور اکسیدهای آهن است. این فرآیند از سه مرحله اصلی تشکیل شده که در راکتورهای بستر سیال (FBR) انجام می‌شوند:

۱. در واحد کراکر (شکست)، HRO بر روی کاتالیست اکسید آهن در دمای ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور بخار آب شکسته می‌شود که منجر به تولید گاز، محصولات مایع، کک (۱۲ تا ۱۶ درصد) و هیدروژن (از طریق واکنش ووستیت با بخار آب) می‌گردد.

۲. در واحد احیاکننده (۸۳۰ درجه سانتی‌گراد)، ککِ ته‌نشین‌شده روی کاتالیست تا حدی به CO اکسید می‌شود که این فرآیند موجب احیای مگنتیت به ووستیت می‌گردد. دی‌اکسید گوگرد حاصل از اکسیداسیون جزئیِ ککِ حاوی گوگرد، به صورت زیر در ساختار کاتالیست تثبیت می‌شود:

$$FeO + SO_2 + 3CO \rightarrow FeS + 3CO_2 \qquad (2.60)$$

۳. در گوگردزدا، FeS از طریق برشته‌کاری با هوا به مگنتیت تبدیل می‌شود:

$$3FeS + 5O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3SO_2 \qquad (2.61)$$

مشاهده شد که فعالیتِ تولیدِ هیدروژنِ کاتالیزورها در طی چرخه‌های متوالی احیا و اکسیداسیون کاهش می‌یابد. نویسندگان نتیجه گرفتند که با ایجاد تعادلی دقیق در استوکیومتری واکنش‌های احیا و اکسیداسیون، می‌توان از غیرفعال شدن کاتالیزور جلوگیری کرد. مقدار H2 تولیدشده، ۲۱۰ متر مکعب نرمال (Nm3) به ازای هر کیلو لیتر (kL) از HROیِ حاصل از تقطیر در خلأ (vacuum HRO) برآورد شد [۵۷].

این مقدار هیدروژن تقریباً دو برابرِ مقدار مورد نیاز برای گوگردزدایی از نفتِ کرک‌شده‌ای است که در مرحله کراکینگِ این فرآیند به دست می‌آید.

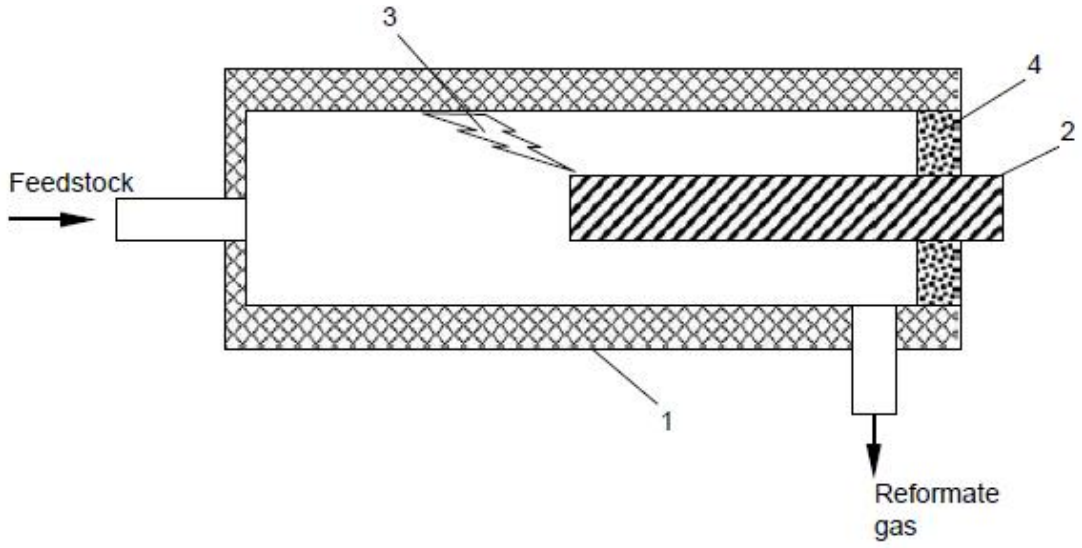
۲.۲.۶ ریفرمینگ (تبدیل) با استفاده از پلاسما

امروزه علاقه فزاینده‌ای به تولید گاز سنتز (syngas) و هیدروژن با کمک انرژی الکتریکی وجود دارد. در این فرآیندها، می‌توان از انرژی الکتریکی به تنهایی یا ترکیبی از منابع انرژی (یعنی انرژی الکتریکی و شیمیایی) برای تأمین انرژی مورد نیاز جهت تولید گاز سنتز استفاده کرد. به‌کارگیری انرژی الکتریکی امکان کنترل دقیق‌تر و ایجاد قابلیت‌های ماژولار (پیمانه‌ای) مفید در تجهیزات تولید گاز سنتز را فراهم می‌سازد [۶۱]. آزمایشگاه تحقیقات فناوری شرکت «هیدرو کبک» (LTE) روشی را توسعه داده است که بر پایه استفاده هم‌زمان از انتقال الکترون و کاتالیز استوار است. در این راستا، یک مدل سینتیکی برای تحلیل سیستم‌های واکنش‌دهنده پیچیده (شامل فاز گازی، همگن و ناهمگن) تدوین شده است. این مدل امکان محاسبه نرخ واکنش‌ها را فراهم می‌کند و در فرآیند یافتن ماده‌ای با خواص کاتالیزوری مطلوب برای تولید گاز سنتز به کمک انرژی الکتریکی، کاربرد دارد. بسته به نوع قوس الکتریکی مورد استفاده و محیط شیمیایی درون راکتورِ ریفرمینگ، سیستم‌های تولید هیدروژن با کمک انرژی الکتریکی را می‌توان به دسته‌های زیر تقسیم‌بندی کرد: پلاسمای حرارتی در برابر پلاسمای غیرحرارتی، و سیستم‌های پلاسمایی اکسیداتیو (اکسیدکننده) در برابر سیستم‌های بدون اکسیدکننده. در این بخش، تنها به بررسی سیستم‌های پلاسمای اکسیداتیو (اعم از حرارتی و غیرحرارتی) می‌پردازیم و بحث پیرامون سیستم‌های پلاسمایی بدون اکسیدکننده را به بخش ۲.۳.۳ موکول می‌کنیم.

۲.۲.۶.۱ ریفرمینگ با پلاسمای حرارتی

پلاسمای حرارتی شامل یک قوس الکتریکی (با دمایی فراتر از ۵۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) است که خوراک گازی با سرعت بالا از میان آن عبور کرده و منجر به تولید گونه‌های یونیزه می‌شود. شکل ۲.۱۷ طرح ساده‌ای از یک راکتور ریفرمینگ با پلاسمای حرارتی را نشان می‌دهد. این سیستم از دو الکترود (آند و کاتد) تشکیل شده که

درون دستگاهی موسوم به «پلاسماترون» (plasmatron) قرار گرفته‌اند. پلاسماهای حرارتی در چگالی‌های توان بسیار بالا عمل می‌کنند و می‌توانند از طریق تشکیل واسطه‌هایی نظیر رادیکال‌های فعال و گونه‌های یونیزه، واکنش‌های شیمیایی را کاتالیز کنند. بدین ترتیب، در راکتورهای ریفرمینگ با پلاسمای حرارتی، مصرف سوخت هیدروکربنی کاهش می‌یابد؛ زیرا گرمایش مواد واکنش‌دهنده توسط مشعل پلاسمای الکتریکی تأمین می‌شود. از دیگر مزایای راکتورهای ریفرمینگ با پلاسمای حرارتی می‌توان به بازده تبدیل بالا، پاسخ‌دهی سریع، ابعاد جمع‌وجور، انعطاف‌پذیری در نوع سوخت، و عدم نیاز به کاتالیزور (و در نتیجه، نبود مشکل غیرفعال شدن کاتالیزور) اشاره کرد. تولید گرما مستقل از شیمی واکنش است و می‌توان شرایط عملیاتی بهینه را در طیف وسیعی از نرخ‌های خوراک و ترکیبات گازی حفظ کرد [۶۲]. معایب ریفورمرهای پلاسما عبارتند از: دشواری عملیات در فشار بالا، نیاز به خنک‌سازی الکترودها (برای کاهش فرسایش حرارتی آن‌ها)، مصرف انرژی بالا و وابستگی به انرژی الکتریکی. به دلیل شدت انرژی بالا، جنبه‌های انرژی این فرآیند ممکن است در مقایسه با فرآیندهای صرفاً حرارتی — به‌ویژه در واکنش‌های گرماگیر (اندوترمیک) نظیر ریفورمینگ با بخار — کمتر مطلوب باشد.



شکل ۲.۱۷ طرح‌واره ساده‌شده‌ای از یک ریفورمر پلاسمای حرارتی برای تولید گاز سنتز از هیدروکربن‌ها. ۱ = آند، ۲ = کاتد، ۳ = تخلیه الکتریکی، و ۴ = عایق.

برومبرگ و همکاران [۶۲، ۶۳] فرآیندهای اکسیداسیون جزئی (POx) و ریفورمینگ متان با بخار را که به کمک پلاسمای حرارتی انجام می‌شوند، مورد مطالعه قرار دادند. در این فرآیند از ترکیبی از هوا و بخار به عنوان اکسیدکننده استفاده شد. نویسندگان نشان دادند که می‌توان گاز غنی از هیدروژن (شامل ۵۰ تا ۷۵ درصد H2 و ۲۵ تا ۵۰ درصد CO در حالت ریفورمینگ با بخار) را به شکلی کارآمد در ریفورمرهای پلاسمای جمع‌وجور (با توان ۲ تا ۳ کیلووات) تولید کرد. در مورد حالت اکسیداسیون جزئی (POx)، مشخص شد که

مصرف انرژی ویژه در این ریفورمرهای پلاسما برابر با ۴۰ مگاژول بر کیلوگرم هیدروژن (۴۰ MJ/kg H2) است. همچنین، فرآیند ریفورمینگ متان به روش پلاسما-کاتالیستی با استفاده از مخلوط هوا و آب نیز اجرا شد. در این حالت، راکتور با کاتالیست NiO/Al2O3 پر شده بود و ترکیب گاز خروجی (بر حسب درصد حجمی) عبارت بود از: ۴۰٪ H2، ۳۸٪ N2، ۳.۴٪ CH4، ۳.۴٪ CO و ۱۳.۵٪ CO2. مقایسه میان حالت‌های پلاسمای همگن و پلاسما-کاتالیستی، مزیت قابل‌توجه حالت دوم را آشکار ساخت؛ به طوری که بازده هیدروژن دو تا سه برابر افزایش یافت، در حالی که مصرف توان ویژه به میزان قابل‌توجهی (یک‌سوم) کمتر بود.

۲.۲.۶.۲ ریفورمینگ با پلاسمای غیرحرارتی

سیستم‌های پلاسمای غیرحرارتی (که به آن‌ها پلاسمای «سرد» یا غیرتعادلی نیز گفته می‌شود) تحت شرایط حرارتی غیرتعادلی عمل می‌کنند (بدین معنا که دمای الکترون‌ها بسیار بالاتر از دمای یون‌ها، رادیکال‌ها و مولکول‌های خنثی است؛ به طوری که دمای دسته دوم نزدیک به دمای اتاق می‌باشد). تخلیه الکتریکی منجر به تولید گونه‌های فعال شیمیایی—از جمله الکترون‌ها، یون‌ها، اتم‌ها، رادیکال‌های آزاد، مولکول‌های برانگیخته و فوتون‌ها—می‌شود که می‌توانند واکنش‌های شیمیایی میان هیدروکربن‌ها و اکسیدکننده‌ها (مانند اکسیژن، بخار آب و دی‌اکسید کربن) را کاتالیز کنند. در مقایسه با سیستم‌های پلاسمای حرارتی، ریفورمرهای مبتنی بر پلاسمای غیرحرارتی در جریان‌های الکتریکی بسیار پایین‌تری کار می‌کنند و انرژی الکتریکی کمتری مصرف می‌نمایند (زیرا انرژی صرفِ گرم کردنِ حجم اصلی گاز نمی‌شود). از دیگر مزایای استفاده از راکتورهای پلاسمای غیرحرارتی می‌توان به دمای پایین‌تر، فرسایش ناچیز الکترودها (که در نتیجه نیازی به خنک‌سازی الکترودها نیست) و ابعاد جمع‌وجور آن‌ها اشاره کرد.

در متون علمی، انواع مختلفی از سیستم‌های پلاسمای غیرحرارتی برای تبدیل (ریفورمینگ) هیدروکربن‌ها به گاز غنی از هیدروژن معرفی شده‌اند:

۱. فناوری قوس لغزان [۶۴,۶۵]

۲. تخلیه کرونا [۶۶,۶۷]

۳. پلاسمای مایکروویو [۶۸]

۴. تخلیه سد دی‌الکتریک [۶۹]

شکل ۲.۱۸ نمایشی ساده‌شده از راکتور پلاسمای قوس لغزان (Gliding Arc) را نشان می‌دهد. در این راکتور، یک خوراک گازی (برای مثال، مخلوطی از متان و هوا یا بخار آب) به ناحیه پلاسما تزریق شده و با سرعت بالا میان الکترودها جریان می‌یابد. تخلیه الکتریکی در امتداد دو الکترودِ واگرا (که از هم فاصله می‌گیرند) می‌لغزد؛

این فرآیند از نقطه‌ای آغاز می‌شود که فاصله میان الکترودها در کمترین مقدار خود است و سپس در جهت جریان، به سمت موقعیتی پیش می‌رود که فاصله در بیشترین مقدار خود قرار دارد. هنگامی که قوس به دورترین نقطه می‌رسد، خاموش می‌شود و قوس جدیدی در انتهای مقابل شکل می‌گیرد. پژوهشگران موسسه فناوری ماساچوست (MIT) فرآیند اکسیداسیون جزئی (POx) متان و سوخت‌های مایع را با کمک پلاسمای غیرحرارتی مورد بررسی قرار دادند [۷۰]. مشخصات این پلاسماترون (دستگاه تولید پلاسما) عبارت بود از: توان ۵۰ تا ۳۰۰ وات، جریان ۱۵ تا ۱۲۰ میلی‌آمپر، حجم ۲ لیتر، وزن ۳ کیلوگرم و نرخ جریان هیدروژن ۳۰ تا ۵۰ لیتر در دقیقه. بخش عمده گرمای مورد نیاز از طریق ماهیت گرمازای (اگزوترمیک) واکنش اکسیداسیون جزئی تأمین می‌شد. این پلاسماترون همچنین قادر بود بنزین و سوخت دیزل را به گازی غنی از هیدروژن تبدیل (ریفرمینگ) کند. بازده تبدیل انرژی در حالت اکسیداسیون جزئی، به‌طور معمول بین ۶۰ تا ۸۵ درصد بود.

پالمیر و فولچری [۶۴] در مورد به‌کارگیری فناوری «قوس لغزان» (Gliding Arc) برای ریفرمینگ بنزین در داخل خودرو (onboard) گزارش دادند. این ریفورمر پلاسمایی به‌گونه‌ای طراحی شده بود که در رژیم‌های ریفرمینگ خودگرمایی (autothermal) یا ریفرمینگ با بخار آب، در فشارهایی تا ۳.۱۰۵ پاسکال و دماهایی تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد عمل کند. خوراک مورد استفاده، یک بنزین مصنوعی بدون گوگرد با فرمول میانگین C7H15.2 بود. بازده این ریفورمر پلاسمایی به شرح زیر تعریف شد:

$$\eta_{\text{ref}} = \frac{(n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2})\Delta H_{\text{H}_2}}{n_{\text{fuel}}\Delta H_{\text{fuel}} + P_{\text{elec}}} \qquad (2.62)$$

که در آن n_{CO} شار مولی CO، n_{H_2} شار مولی H_2، ΔH_{H_2} ارزش حرارتی پایین H_2، ΔH_{fuel} ارزش حرارتی پایین بنزین، و P_{elec} توان الکتریکی تأمین‌شده برای واکنش‌دهنده‌ها از طریق تخلیه پلاسما است.

بازده ریفورمر پلاسما در رژیم‌های ریفورمینگ اتوترمال (خودگرمایی) و ریفورمینگ با بخارِ بنزین، به ترتیب به ۱۲.۳٪ و ۲۶٪ رسید. ترکیب معمول گاز خروجی از ریفورمر در حالت ریفورمینگ با بخار عبارت بود از (بر حسب درصد حجمی): ۲۸.۷٪ H_2، ۱۵٪ CO، ۳٪ CO_2 و ۴۰٪ CH_4.

سوباکی و همکاران [۶۶] از یک راکتور تخلیه کرونای پالسی به عنوان منبع پلاسمای غیرحرارتی برای انجام فرآیند ریفورمینگ اتوترمال (ATR) هیدروکربن‌ها (مانند ایزوکتان) استفاده کردند. اعمال ولتاژ به صورت پالس‌هایی با زمان صعود سریع، امکان ایجاد یک تخلیه به‌شدت غیرتعادلی را با توان کلِ تخلیه پایین فراهم کرد. توان مورد نیاز منبع پلاسما (۱ تا ۲۰ وات) توسط یک منبع تغذیه مبتنی بر تایراترون (تایترون نوعی

لامپ پر از گاز است که به عنوان یک سوئیچ الکتریکی پرقدرت و یکسوکننده کنترل‌شده استفاده می‌شود.) تأمین می‌شد که پالس‌هایی با مدت‌زمان حدود ۱۰۰ نانوثانیه و زمان صعود ۱۰ نانوثانیه تولید می‌کرد. بخش مرکزی راکتورِ «سیم-استوانه» درون یک کوره با دمای بالا قرار گرفت و دمای آن در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حفظ شد. در حالت ریفورمینگ ترکیبیِ پلاسما-کاتالیستی، گاز خروجی از راکتور پلاسما وارد یک راکتور کاتالیستی می‌شد که در دمای ۶۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کار می‌کرد. مشخص شد که با به‌کارگیری فرآیند پلاسما در کنار سیستم کاتالیستی، میزان تبدیل به هیدروژن ۲.۵ برابر افزایش می‌یابد. هوانگ و همکاران [۷۱] فرآیند ریفورمینگ متان با CO_2 را با استفاده از پلاسمای تخلیه جریان متناوب (AC) در فشار اتمسفری مطالعه کردند. آزمایش‌ها در یک راکتور پلاسمای Y-شکل انجام شدند. پلاسماها بین الکترودهای داخلی (میله‌های فولاد ضدزنگ) و الکترودهای خارجی (فویل آلومینیومی پیچیده شده به دور دیواره‌های لوله‌های کوارتز) ایجاد می‌شدند. نویسندگان دریافتند که پلاسمای تخلیه درخشان (glow discharge plasma) در تبدیل CH_4 و CO_2 به گاز سنتز (syngas) مؤثر است. محصولات این واکنش‌ها شامل H_2، CO و مقادیر اندکی از هیدروکربن‌های C_{2+} بودند. با افزایش نسبت CO_2/CH_4، گزینش‌پذیری (selectivity) نسبت به CO افزایش یافت و مقدار کمتری کک (coke) تشکیل شد. مکانیسم پیشنهادی برای این سامانه شامل گونه‌های برانگیخته به شرح زیر است:

$$CH_4 + * \rightarrow CH_4* \rightarrow CH_3* \rightarrow CH_2* \rightarrow CH* \rightarrow C* \quad (2.63)$$

$$CO_2 + * \rightarrow CO_2* \rightarrow CO + O* \quad (2.64)$$

$$CH_x* + O* \rightarrow CO + H_2 + 2* \quad (2.65)$$

$$C* + O* \rightarrow CO + 2* \quad (2.66)$$

$$CH_x* \rightarrow C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6 \quad (2.67)$$

$$CH_x* + CO_2 \rightarrow CO + x/2H_2 + * \quad (2.68)$$

$$CH_4 + O* \rightarrow CO + 2H_2 + * \quad (2.69)$$

که در آن * نشان‌دهنده گونه‌های برانگیخته است.

تشکیل میکرو-قوس (micro-arc) میان متان برانگیخته و دی‌اکسید کربن برانگیخته، میزان تبدیل CH_4 و CO_2 را افزایش داد و تولید CO را تسهیل کرد. بازده انرژی واکنش در نسبت $CH_4/CO_2 = 1$ به حداکثر رسید.

۲.۲.۷ تبدیل هیدروکربن‌ها به هیدروژن در داخل وسیله نقلیه

هدف از فرآیند تبدیل (ریفرمینگ) در داخل وسیله نقلیه، تبدیل سوخت‌های مایع به گازی غنی از هیدروژن است تا بتوان از آن در موتورهای احتراق داخلی (ICE) یا پیل‌های سوختی (FC) استفاده کرد. از بسیاری جهات، سوخت‌های مایع (مانند بنزین، گازوئیل و سوخت جت) در مقایسه با خودِ هیدروژنِ فشرده، روشی جذاب‌تر برای حمل هیدروژن محسوب می‌شوند؛ چرا که نویدبخشِ افزایش بُرد حرکتی خودرو، کاهش زمان سوخت‌گیری، ایمنی بیشتر و - شاید مهم‌تر از همه - امکان بهره‌برداری از زیرساخت‌های موجودِ توزیع سوخت هستند [۷۲]. از معایب سیستم‌های تبدیلِ درون‌خودرویی می‌توان به پیچیدگی ذاتی، وزن بالا، هزینه زیاد، و نیاز به خالص‌سازی دقیق هیدروژن از ناخالصی‌هایی (مانند CO و H2S) اشاره کرد که می‌توانند موجب افت عملکرد پیل سوختی شوند. الزامات مربوط به خلوص هیدروژن در کاربردهای موتور احتراق داخلی، بسیار کمتر از الزامات مورد نیاز برای پیل‌های سوختی است. بر اساس استاندارد کیفیت هیدروژنِ وزارت انرژی ایالات متحده (مربوط به ژانویه ۲۰۰۶)، حداکثر مجاز برای برخی ناخالصی‌های موجود در گاز هیدروژنِ مورد استفاده در پیل‌های سوختی با غشای تبادل پروتون (PEM FC) به شرح زیر است (بر حسب میکرومول بر مول - µmol/mol): مونوکسید کربن (CO) برابر با ۰.۲، کل گوگرد ۰.۰۰۴، آمونیاک (NH3) برابر با ۰.۱، فرمالدهید ۰.۰۱، و مجموع ترکیبات هالوژنه ۰.۰۵ [۷۳].

تبدیل سوخت‌های مایع به هیدروژن در داخل وسیله نقلیه، جهت استفاده در خودروهای الکتریکی مجهز به پیل سوختی PEM، یکی از حوزه‌های پژوهشی بسیار فعال است [۷۴–۷۶]. سه راهبرد اصلی برای تبدیل سوخت‌های مایع به منظور تولید هیدروژن در داخل خودرو عبارتند از: ریفرمینگ با بخار (SMR)، اکسیداسیون جزئی (POx) و ریفرمینگ خودگرمایی (ATR). روش‌های POx و ATR در مقایسه با SMR مزایایی دارند، از جمله: زمان راه‌اندازی کوتاه‌تر، عملکرد بهتر در شرایط گذرا (تغییرات بار) و وزن کمتر؛ همچنین این روش‌ها قادرند طیف وسیعی از سوخت‌ها، از جمله بنزین و گازوئیل را به هیدروژن تبدیل کنند [۷۲]. با این حال، واحدهای ریفرمینگ POx و ATR در مقایسه با SMR دارای معایبی هستند: (۱) گازهای حاصل از فرآیندهای POx و ATR با نیتروژن (N2) رقیق می‌شوند (زیرا در این فرآیندها از هوا استفاده می‌شود)، که این امر منجر به عملکرد پایین‌تر پیل سوختی (FC) در مقایسه با روش SMR می‌گردد؛ (۲) هیدروژن (H2) موجود در جریان خروجی از آند پیل سوختی به سادگی قابل بازگرداندن به سیستم‌های POx یا ATR نیست؛ و (۳) به دلیل ماهیت به‌شدت گرمازای فرآیند POx، ممکن است این واحدها دچار تلفات حرارتی بیشتری شوند. برآورد شده است که بازده انرژی (بر مبنای ارزش حرارتی بالا یا HHV) در راکتورهای POx می‌تواند برای بنزین تا ۹۷ درصد و برای سوخت‌های دیزل و سوخت جت تا ۷۴ درصد برسد.

سوخت‌های مختلف، محدودیت‌های متفاوتی را بر طراحی ریفورمر (واحد تبدیل سوخت)، کاتالیست‌ها و شرایط عملیاتی تحمیل می‌کنند. برای نمونه، فرآیند ریفورم کردن سوخت دیزل در مقایسه با بنزین به دلایل متعددی بسیار دشوارتر است؛ از جمله اینکه سوخت دیزل نسبت هیدروژن به کربن (H/C) پایین‌تری دارد (که منجر به تشکیل دوده می‌شود)، تبخیر آن مستلزم مصرف انرژی بیشتری است، به دماهای بالاتری در ریفورمر نیاز دارد و حاوی مقدار بیشتری گوگرد است. چالش‌های مرتبط با توسعه ریفورمرهای چندسوخته (multifuel reformers) در یک مقاله مروری بسیار خوب توسط پترسون و وسترهولم [۷۷] مورد بحث قرار گرفته است. نویسندگان به این نتیجه رسیده‌اند که در حال حاضر، ساخت یک ریفورمر چندسوخته‌ی کارآمد و قابل‌اطمینان برای کاربردهای خودرویی، عملی به نظر نمی‌رسد. بنابراین باید از ریفورمرهای مختصِ یک سوختِ خاص استفاده کرد و سوخت‌های نفتی نیز باید به‌گونه‌ای ویژه برای استفاده احتمالی در خودروهای پیل سوختی (FC) طراحی شوند. تأثیر ترکیب سوخت بر عملکرد واحد پردازش سوخت توسط بوراپ و همکاران [۷۸] بررسی شده است. نتایج نشان داد که هیدروکربن‌های آلیفاتیک با زنجیره کوتاه، در مقایسه با ترکیبات دارای زنجیره بلندتر یا ترکیبات آروماتیک، ویژگی‌های مناسب‌تری برای فرآیند ریفورم کاتالیستی خودگرمایی (ATR) دارند.

پژوهشگران «آزمایشگاه ملی آرگون» ویژگی‌های راکتور و بازدهی یک ریفورمر کاتالیستی خودگرمایی (ATR) در مقیاس کیلووات را با استفاده از ترکیبات جایگزینِ سوخت دیزل (دودکان و هگزادکان) به عنوان خوراک، مورد مطالعه قرار دادند [۷۹]. کاتالیست به‌کاررفته شامل ۱ درصد وزنی پلاتین (Pt) بر پایه اکسیدهای سریم و گادولینیوم بود. فرآیند ریفورم این هیدروکربن‌ها در نسبت‌های مختلف اکسیژن به کربن و بخار آب به کربن، و در سرعت‌های فضایی گازی بین ۱۰,۰۰۰ تا ۱۰۰,۰۰۰ بر ساعت بررسی شد. در این شرایط، گزینش‌پذیری (selectivity) نسبت به هیدروژن (H2) به ۸۶ درصد رسید. همچنین، کاربرد روش ریفورم سوخت با کمک گازهای خروجی اگزوز در موتورهای دیزلی توسط سولاکیس و همکاران [۸۰] بررسی شده است. این فرآیند شامل تولید هیدروژن از طریق واکنش کاتالیستی مستقیم سوخت دیزل با گازهای خروجی موتور است. ریفورم سوخت با استفاده از گازهای اگزوز، ترکیبی از چندین واکنش پایه ریفورم، شامل ریفورم با بخار آب، اکسیداسیون جزئی (POx)، ریفورم خودگرمایی (ATR) و ریفورم با دی‌اکسید کربن (CO2) می‌باشد. دو معادله شیمیایی نمونه برای فرآیندهای ATR و ریفرمینگ با دی‌اکسید کربن (CO2) برای سوخت دیزل — با فرمول میانگین C12.31H22.17 — به شرح زیر نشان داده شده‌اند:

$$C_{12.31}H_{22.17} + 5.65O_2 + H_2O \rightarrow 12.31CO + 12.08H_2 \qquad (2.70)$$

$$C_{12.31}H_{22.17} + 12.31CO_2 \rightarrow 24.62CO + 11.08H_2 \qquad (2.71)$$

نویسندگان به این نتیجه رسیدند که برای تولید گاز غنی از هیدروژن، می‌توان سوخت دیزل را با استفاده از گازهای خروجی، در دماهایی که معمولاً برای این گازها وجود دارد (از ۲۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد)، تحت فرآیند ریفرمینگ قرار داد.

۲.۲.۸ تولید هیدروژن از هیدروکربن‌ها به روش نوری (فتوتولید)

تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن، رویکردی بالقوه جذاب برای تبدیل انرژی فوتون‌های خورشیدی به انرژی شیمیایی هیدروژن است. به دلیل انرژی تفکیک بالای پیوند CH3–H (۴.۴۸ الکترون‌ولت)، متان تابش را در ناحیه فرابنفش خلأ (VUV) جذب می‌کند. طیف جذبی متان در محدوده ۱۱۰۰ تا ۱۶۰۰ آنگستروم (با ضریب جذب k = 500/atm/cm) پیوسته است [۸۱]. متأسفانه، طول‌موج‌های کوتاه‌تر از ۱۶۰ نانومتر (λ < 160 nm) نه در طیف خورشیدی وجود دارند و نه در خروجی اکثر لامپ‌های فرابنفش (UV). بنابراین، تولید هیدروژن و سایر محصولات از طریق فوتولیز (تجزیه نوری) مستقیم متان، عملی به نظر نمی‌رسد. با این حال، استفاده از فوتوکاتالیست‌های ویژه امکان فعال‌سازی و تبدیل هیدروکربن‌ها به H2 را تحت تابش طول‌موج‌هایی فراهم می‌کند که تا ناحیه فرابنفش نزدیک (۳۰۰ تا ۳۶۰ نانومتر) گسترش می‌یابند؛ طول‌موج‌هایی که در طیف خورشیدی (حدود ۴ تا ۵ درصد از کل طیف) موجود هستند.

هاشیموتو و همکاران [۸۲] تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک را با استفاده از یک فوتوکاتالیست پودری Pt/TiO2 (پلاتین/دی‌اکسید تیتانیوم) که در آبِ فاقد هوا (deaerated water) معلق شده بود، گزارش کردند. سامانه شامل هیدروکربن، آب و فوتوکاتالیست در معرض تابش فرابنفش (UV) قرار گرفت.

۲.۲.۸ تولید هیدروژن از هیدروکربن‌ها به روش نوری (فتوتولید)

تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن، رویکردی بالقوه جذاب برای تبدیل انرژی فوتون‌های خورشیدی به انرژی شیمیاییِ هیدروژن است. به دلیل انرژی تفکیک بالای پیوند CH3–H (۴.۴۸ الکترون‌ولت)، متان تابش را در ناحیه فرابنفش خلأ (VUV) جذب می‌کند. طیف جذبی متان در محدوده ۱۱۰۰ تا ۱۶۰۰ آنگستروم (با ضریب جذب k = 500/atm/cm) به صورت پیوسته است [۸۱]. متأسفانه، طول‌موج‌های کوتاه‌تر از ۱۶۰ نانومتر (λ < 160 nm) نه در طیف خورشیدی وجود دارند و نه در خروجیِ بیشترِ لامپ‌های فرابنفش (UV) یافت می‌شوند. بنابراین، تولید هیدروژن و سایر محصولات از طریق فوتولیز (تجزیه نوری) مستقیم متان، عملی به نظر نمی‌رسد. با این حال، استفاده از فوتوکاتالیست‌های ویژه امکان فعال‌سازی و تبدیل هیدروکربن‌ها به H2 را تحت تابش طول‌موج‌هایی فراهم می‌کند که تا ناحیه فرابنفش نزدیک (۳۰۰ تا ۳۶۰ نانومتر) گسترش می‌یابند؛ طول‌موج‌هایی که در طیف خورشیدی (حدود ۴ تا ۵ درصد از کل طیف) موجود هستند.

هاشیموتو و همکاران [۸۲] تولید فوتوکاتالیستی هیدروژن از هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک را با استفاده از یک فوتوکاتالیست پودریِ Pt/TiO2 (پلاتین/دی‌اکسید تیتانیوم) که در آبِ بدون هوا (deaerated water) معلق شده بود، گزارش کردند. این سامانه شامل هیدروکربن، آب و فوتوکاتالیست، در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد در معرض تابش فرابنفش (با طول‌موج $\lambda > 320$ nm) حاصل از یک لامپ زنون ۵۰۰ واتی قرار گرفت. تحت این شرایط، n-هگزادکان (C16H34) به مخلوطی از H2 و CO2 به شرح زیر تبدیل شد:

$$C_{16}H_{34} + 32H_2O + \text{light} \rightarrow 49H_2 + 16CO_2 \qquad \Delta G^\circ = 1232\ \text{kJ/mol} \qquad (2.72)$$

هیچ محصول دیگری در فاز گازی شناسایی نشد. مقدار H2 تولیدشده از ۸۵ میکرومول n-C16H34 برابر با ۴.۱۴ میلی‌مول بود که به مقدار استوکیومتری نزدیک است. می‌توان اشاره کرد که استوکیومتری واکنش ۲.۷۲ به واکنش ریفرمینگ با بخارِ هگزادکان شباهت دارد. نویسندگان مکانیسم زیر را پیشنهاد کردند که شامل تولید اولیه گونه‌های فعال است: حفره‌ها (p+) در نوار ظرفیت و الکترون‌ها (e−) در نوار رسانشِ نیمه‌رسانای TiO2، به شرح زیر:

$$H_2O + p^+ \rightarrow {}^\bullet OH + H^+ \qquad (2.73)$$

$$H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2 \qquad (2.74)$$

$$RCH_2CH_3 + 2{}^\bullet OH \rightarrow RCH_2CH_2OH + H_2O \qquad (2.75)$$

$$RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2CHO + H_2 \qquad (2.76)$$

$$RCH_2CHO + H_2O \rightarrow RCH_2COOH + 3H_2 \qquad (2.77)$$

$$RCH_2COOH \rightarrow RCH_3 + CO_2 \qquad (2.78)$$

$$\text{Overall: } RCH_2CH_3 + 2H_2O + \text{light} \rightarrow RCH_3 + 3H_2 + CO_2 \qquad (2.79)$$

که در آن R یک گروه آلکیل در یک هیدروکربن آلیفاتیک است.

رنکه و هیل [۸۳] سامانه جدیدی را برای فعال‌سازی فوتوشیمیایی همگن و عامل‌دار کردن آلکان‌ها، همراه با تولید هم‌زمان هیدروژن در حضور پلی‌اکسومتالات‌ها، گزارش کردند. این فرایند شیمیایی شامل تابش‌دهی (λ < 260 نانومتر) به هتروپلی‌تنگستیک‌اسیدها (برای مثال، H3PW12O40 · 6H2O) و آلکان‌ها در محلول استونیتریل است.

برای نمونه، در مورد سیکلوهگزان، این واکنش منجر به تولید سیکلوهگزیل‌متیل‌کتون و هیدروژن با گزینش‌پذیری بیش از ۹۰ درصد می‌شود. هیدروژن از فرم کاهش‌یافته‌ی هتروپلی‌اسید، طی فرایندی که از نظر ترمودینامیکی مساعد است و توسط Pt(۰) کاتالیز می‌شود، به دست می‌آید.

سامانه‌ی فوتوکاتالیستی مبتنی بر زیررده‌های دیگری از پلی‌اکسومتالات‌ها، یعنی ایزوپلی‌تنگستات‌ها (IPT) و آلکان‌های سبک (C1–C6) که در محلول‌های آبی حل شده‌اند، توسط مرادوف و رستم‌اف [۸۴] گزارش شده است. ترکیبات IPT از طریق خودآرایی آنیون‌های تنگستات 2(WO4)– در محلول‌های آبی اسیدی تشکیل می‌شوند که می‌توان آن را با معادله کلی زیر توصیف کرد:

$$pH^+ + qWO_4^{2-} \rightarrow [W_qO_y]^{n-} + (4q - y)\,H_2O \qquad (2.80)$$

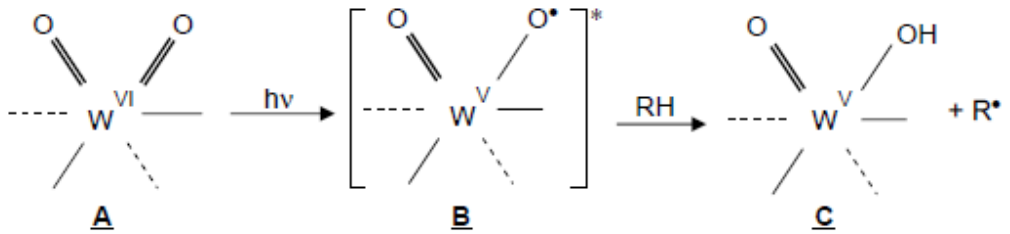
که در آن p = 8q – 2y است.

در محلول‌های آبی، IPT به صورت مخلوطی در حال تعادل از چندین آنیون پلیمری، برای مثال [W7O24]6–، [W10O32]4– و [W6O19]2–، وجود دارد. میزان پلیمریزاسیون تابعی از نسبت H+/(WO4)2–، قدرت یونی و دما است. مشخص شده است که سرعت تولید هیدروژن از محلول‌های آبی حاوی IPT و مواد آلی، تابعی از چندین پارامتر است:

شدت نور، pH، غلظت‌های تنگستات و مواد آلی، دما و افزودنی‌های کاتالیزوری. هیدروژن جزء اصلی محصولات گازی حاصل از این واکنش نوری (فتواکنش) است.

آلکان‌ها منجر به تولید الکل‌ها و کتون‌های متناظر، و در برخی موارد، محصولات دیمریزاسیون (به‌عنوان مثال، پروپان منجر به تولید n-پروپانول، ایزوپروپانول، استون و هگزان شد) گردیدند.

مکانیسم تبدیل آلکان‌ها (RH) که توسط IPT کاتالیز می‌شود، شامل انتقال بارِ القاشده با نور در گروه فوتواکتیو WVI=O (موجود در بخش هشت‌وجهی A) است. این فرآیند منجر به تشکیل یک گونه‌ی واکنش‌پذیرِ شبه‌رادیکالی و کمبودِ الکترون (B) می‌شود که قادر است اتم هیدروژن را از بسترهای آلی جدا کند (علامت * نشان‌دهنده‌ی حالت برانگیخته است):



(2.81)

رادیکال آلکیلِ تشکیل‌شده به عنوان واسطه، می‌تواند در حضور IPT و مولکول‌های آب بیشتر اکسید شده و الکل‌های مربوطه را تولید کند، یا اینکه با رادیکال دیگری ترکیب شود (واکنش دیمری‌شدن):

$$\underline{B} + R^{\bullet} + H_2O \rightarrow \underline{C} + ROH \qquad (2.82)$$

$$2R^{\bullet} \rightarrow R\text{–}R \qquad (2.83)$$

گونه‌های فوتوکاهش‌یافته (C) دستخوش تعدادی واکنش‌های اکسایش-کاهش در تاریکی می‌شوند (از جمله واکنش نامتناسب‌شدن: WV → WVI + WIV۲) که منجر به بازگشت آن‌ها به شکل اکسیدشده‌ی اولیه‌شان (A) همراه با آزادسازی هیدروژن می‌گردد. به بیانی ساده‌تر، تولید هیدروژن را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$2\underline{C} \rightarrow 2\underline{A} + H_2 \qquad (2.84)$$

حضور پلاتین کلوئیدی (Pt(0)) این فرایند را به‌طور چشمگیری تسریع می‌کند. یک حق‌اختراع آلمانیِ اخیر از گونتر (Guemter) و همکاران [۸۵]، یک عنصر کامپوزیتی فوتوکاتالیستی را برای شکستن ترکیبات حاوی هیدروژن، به‌ویژه برای تجزیه هیدروکربن‌ها، توصیف می‌کند. این کامپوزیت شامل یک بستر متخلخل است که روی آن یک ماده نیمه‌رسانای فوتواکتیو (مانند Al2O3 و SiO2) قرار گرفته است. مواد فوتواکتیو از تعدادی فلز یا اکسیدهای آن‌ها، برای مثال کادمیم (Cd)، مس (Cu)، تیتانیوم (Ti) و روی (Zn)، تهیه می‌شوند. نویسندگان ادعا می‌کنند که چنین سامانه فوتوکاتالیستی می‌تواند متان را از طریق فرایند فوتولیتیک به هیدروژن و کربن تجزیه کند و برای تجزیه آلاینده‌های آلی در پساب‌ها نیز قابل استفاده است.

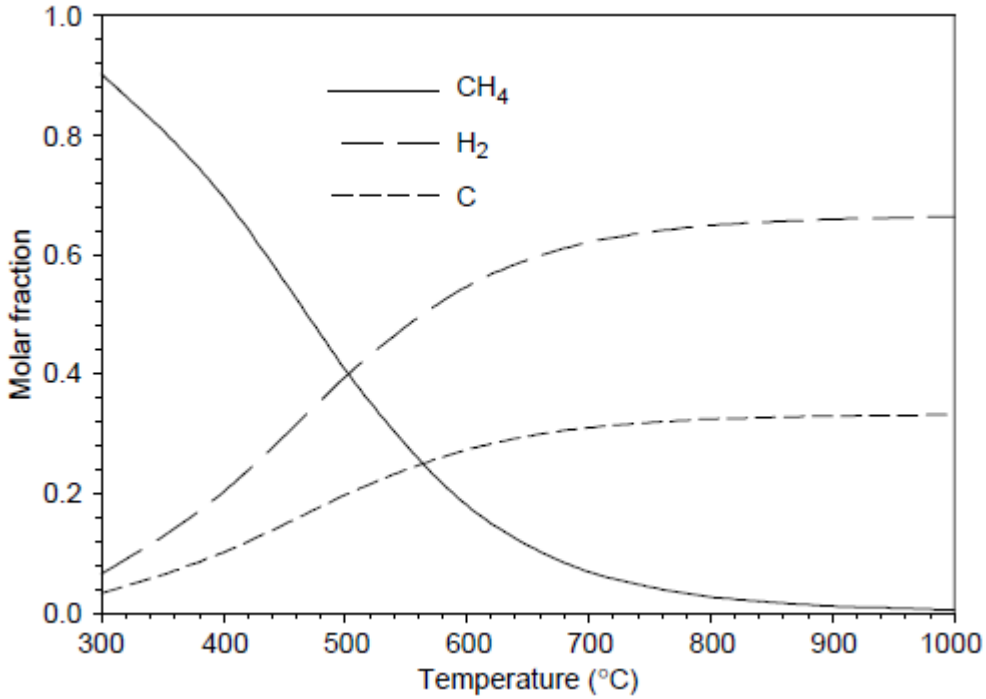
۲.۳ فرآوری غیراکسیداتیو هیدروکربن‌ها

۲.۳.۱ تجزیه حرارتی متان

هنگامی که هیدروکربن‌ها تا دمای بالا گرم می‌شوند، به صورت حرارتی به عناصر تشکیل‌دهنده خود تجزیه می‌شوند: هیدروژن و کربن،

$$C_nH_m \rightarrow nC + m/2H_2 \qquad (2.85)$$

مقدار انرژی مورد نیاز برای انجام این فرایند به ماهیت هیدروکربن بستگی دارد: این مقدار برای هیدروکربن‌های اشباع (آلکان‌ها، سیکلوآلکان‌ها) بیشترین و برای هیدروکربن‌های غیراشباع و آروماتیک، کم است (در واقع، تجزیه استیلن و بنزن واکنش‌هایی گرماده هستند). متان یکی از پایدارترین مولکول‌های آلی از نظر حرارتی است.



شکل ۲.۱۹ داده‌های تعادل ترمودینامیکی برای واکنش تجزیه متان در فشار اتمسفری.

انرژی تفکیک پیوند C–H در متان (۴۳۶ کیلوژول بر مول = E)، یکی از بالاترین مقادیر در میان تمام ترکیبات آلی است. ساختار الکترونی آن (یعنی فقدان الکترون‌های π و n)، عدم قطبیت و نبودِ هرگونه گروه عاملی، تجزیه گرمایی مولکول متان به عناصر تشکیل‌دهنده‌اش را بسیار دشوار می‌سازد.

واکنش تجزیه متان، فرآیندی نسبتاً گرماگیر است:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H^\circ = 75.6\ \text{kJ/mol} \qquad (2.86)$$

شکل ۲.۱۹ داده‌های تعادل ترمودینامیکی را برای واکنش تجزیه متان ارائه می‌دهد. در دماهای بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، کسر مولی محصولات هیدروژن و کربن به حداکثر مقدار تعادلی خود نزدیک می‌شوند. تأثیر فشار بر کسر مولی هیدروژن (H2) در دماهای مختلف، در شکل ۲.۲۰ نشان داده شده است. بدیهی است که فشار پایین، بازده تولید هیدروژن را افزایش می‌دهد. میزان انرژی مورد نیاز به ازای هر مول هیدروژن تولیدی (۳۷.۸ کیلوژول بر مول H2)، به‌طور قابل‌توجهی کمتر از مقدار انرژی مورد نیاز برای واکنش اصلاح با بخار متان (SMR) (۶۸.۷ کیلوژول بر مول H2) است. به دلیل گرماگیر بودنِ نسبتاً اندکِ این فرایند، کمتر از ۱۰ درصد از گرمای حاصل از احتراق متان برای پیشبرد فرایند کفایت می‌کند. علاوه بر هیدروژن که محصول اصلی است، این فرایند یک محصول جانبی بسیار مهم نیز تولید می‌کند: کربن خالص. از آنجا که در این

واکنش مونوکسید کربن (CO) تشکیل نمی‌شود، نیازی به واکنش «جابجایی آب-گاز» (WGS) و مراحل جداسازی گاز که انرژی‌بر هستند، وجود ندارد.

از دهه ۱۹۵۰، تجزیه حرارتی گاز طبیعی (NG) برای تولید دوده صنعتی (Carbon Black - CB) به کار گرفته شده است؛ در این فرایند، هیدروژن به عنوان محصول جانبی و سوخت کمکی برای خودِ فرایند عمل می‌کند [۸۶]. این فرایند (که به نام فرایند «دوده حرارتی» یا Thermal Black شناخته می‌شود) به صورت نیمه‌پیوسته و با استفاده از دو راکتور متوالی که در دماهای عملیاتی بالا کار می‌کنند، انجام می‌شد. در این روش، ابتدا یکی از راکتورها توسط شعله سوخت و هوا تا دمای پیرولیز (حدود ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) گرم می‌شد؛ سپس جریان هوا قطع شده و هیدروکربن بر روی سطح داغ (آجر نسوز) تحت پیرولیز قرار می‌گرفت تا به هیدروژن و ذرات دوده (CB) تبدیل شود. هم‌زمان، راکتور دیگر تا دمای پیرولیز گرم می‌شد و پس از آن، جریان خوراک هیدروکربنی از راکتور اول به راکتور دوم تغییر مسیر می‌داد؛ بدین ترتیب، فرایند به صورت چرخه‌ای ادامه می‌یافت. دوده تولیدی عمدتاً در صنایع لاستیک‌سازی و تولید رنگ‌دانه‌ها کاربرد داشته است. امروزه، فرایند دوده حرارتی به عنوان منبعی برای تولید دوده، کاربرد بسیار محدودی دارد؛ چرا که جای خود را به فرایند کارآمدترِ «کوره نفتی» (Oil Furnace Process) داده است؛ فرایندی پیوسته که بر پایه اکسیداسیون جزئی (POx) خوراک‌های نفتی سنگین استوار است.

اخیراً، چندین فرآیند جدید برای تجزیه حرارتی متان در متون علمی گزارش شده است. استاینبرگ [۸۷] راکتوری را برای تجزیه متان پیشنهاد کرد که شامل حمامی از فلز مذاب است. در این روش، متان به صورت حباب از میان حمامی از قلع یا مس مذاب در دماهای بالا (۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر) عبور داده می‌شود. مزایای این سیستم عبارتند از انتقال حرارت کارآمد به جریان گاز متان و سهولت جداسازی کربن از سطح فلز مایع به دلیل تفاوت چگالی. در پژوهشی دیگر [۸۸]، تجزیه متان در یک فرآیند پیوسته و با استفاده از یک راکتور لوله‌ای فلزی، در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲.۸ تا ۵.۶ مگاپاسکال انجام شد. نشان داده شد که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، فشار ۵.۶ مگاپاسکال و زمان ماندِ به‌اندازه کافی طولانی (بیش از ۱۰۰ ثانیه)، غلظت متان در گاز خروجی به مقادیر تعادلی نزدیک می‌شود. انرژی فعال‌سازی واکنش (Ea) برابر با ۱۳۱.۱ کیلوژول بر مول تعیین شد که به مراتب کمتر از مقدار گزارش‌شده در متون علمی برای تجزیه همگن متان (۲۷۲.۴ کیلوژول بر مول) است؛ این امر نشان‌دهنده سهم قابل‌توجه فرآیندهای ناهمگن ناشی از ذرات کربنِ در ابعاد زیرمیکرون است که به سطح راکتور چسبیده‌اند. در روسیه، نوعی راکتورِ «گرم‌کننده گازِ احیاکننده با دمای بالا» (HTRGH) برای تولید هیدروژن و کربن از گاز طبیعی (NG) توسعه یافته است [۸۹]. در این فرآیند، تجزیه حرارتی گاز طبیعی به گازی غنی از هیدروژن و کربن سیاه (CB)، در «فضای آزادِ» راکتور HTRGH و با استفاده از یک گاز حامل (نیتروژن یا هیدروژن) انجام می‌شود؛ این گاز

حامل پیش از ورود به واکنش، در بسترِ گرم‌کننده گازِ احیاکننده تا دمای ۱۶۲۷ تا ۱۷۲۷ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود. این راکتور به منظور افزایش بازده کلی سیستم، با یک توربین بخار ترکیب شده است.

مکانیسم تجزیه حرارتی (پیرولیز) متان به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۹۰، ۹۱]. از آنجا که پیوندهای C–H در مولکول متان به‌مراتب قوی‌تر از پیوندهای C–H و C–C در محصولات هستند، واکنش‌های ثانویه و ثالثیه در همان مراحل بسیار اولیه‌ی واکنش رخ می‌دهند و فرآیندهای اولیه را تحت‌الشعاع قرار می‌دهند. به گفته‌ی هولمن و همکاران [۹۲]، واکنش کلی تجزیه‌ی گرمایی متان در دماهای بالا را می‌توان به صورت یک فرآیند هیدروژن‌زدایی مرحله‌به‌مرحله، بدین‌شرح توصیف کرد:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow 2C \qquad (2.87)$$

تشکیل محصولات با استفاده از مکانیسم رادیکال آزاد توضیح داده می‌شود؛ به‌طوری که مرحله آغازین و تشکیل اولیه اتان توسط معادلات زیر توصیف می‌شوند:

$$CH_4 \rightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad (2.88)$$

$$CH_4 + H^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2 \qquad (2.89)$$

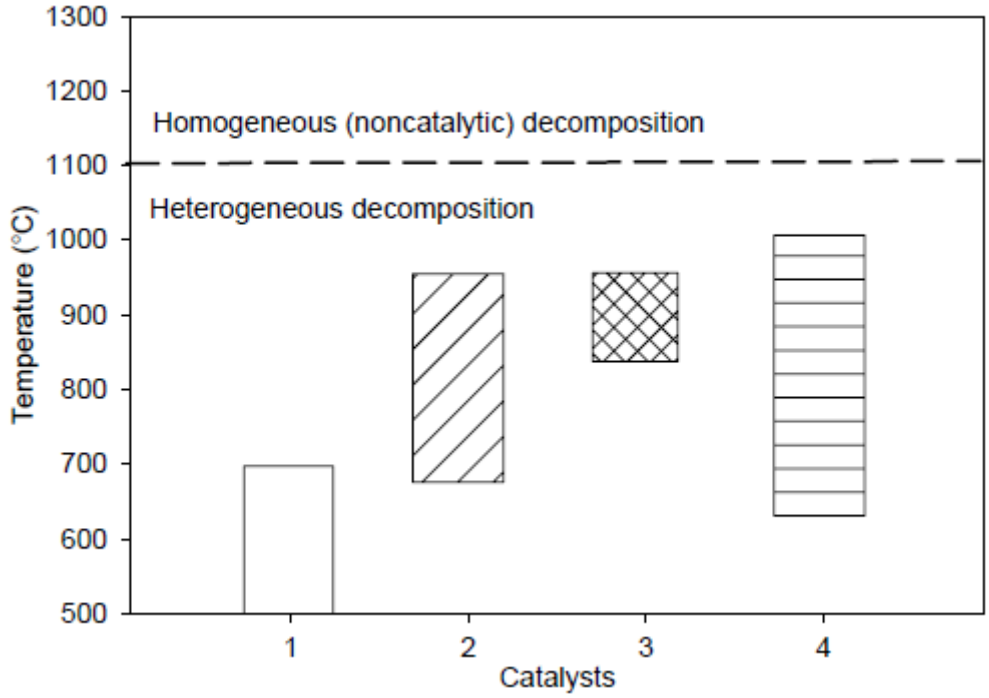
$$2CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 \qquad (2.90)$$

نشان داده شده است [۹۰] که تفکیک همگن متان تنها منبع اصلی رادیکال‌های آزاد است و سرعت فرآیند کلی را کنترل می‌کند. پس از این واکنش، مجموعه‌ای از واکنش‌های متوالی و موازی با انرژی‌های فعال‌سازی بسیار پایین‌تر رخ می‌دهد.

پس از تشکیل استیلن (C2H2)، توالی واکنش‌های بسیار سریع رخ می‌دهد که منجر به تولید هیدروکربن‌های غیراشباع و آروماتیک بالاتر و در نهایت کربن می‌شود:

$$C_2H_2 \rightarrow \text{unsaturated hydrocarbons} \rightarrow \text{aromatics} \rightarrow \text{polynuclear aromatics} \rightarrow \text{carbon} \qquad (2.91)$$

این فرایند شامل تجزیه و پلیمریزاسیون هم‌زمان و همچنین تغییر فاز از گاز به مایع و سپس به جامد است. سازوکار دقیقِ دگرگونی‌های نهایی که به تشکیل کربن می‌انجامند، نسبتاً پیچیده است و به‌خوبی شناخته نشده است.



شکل ۲.۲۱ خلاصه‌ای از داده‌های موجود در متون علمی پیرامون کاتالیزورهای تجزیه متان و محدوده دمایی مطلوب برای آن‌ها. کاتالیزورها:

۱ = نیکل، ۲ = آهن، ۳ = کربن، و ۴ = سایر فلزات واسطه (Co، Pd، Pt، Cr، Ru، Mo، W). خط‌چین، به‌طور قراردادی، رژیم‌های دمایی ناهمگن (کاتالیزوری) و همگن (غیرکاتالیزوری، فاز گازی) را در واکنش تجزیه متان از یکدیگر تفکیک می‌کند.