

## مروری بر فرایند مایع سازی هیدروژن: چالش ها و راه حل ها

علی صابری مقدم<sup>۱\*</sup>، محمدمهدی بحری رشت آبادی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشیار دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

<sup>۲</sup>دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: ۹۲/۱۱/۸ پذیرش: ۹۳/۹/۱۲

### چکیده

فرایند مایع سازی هیدروژن به دلیل شرایط خاص عملیاتی و تجهیزات مورد استفاده بسیار سخت است. مشکلات موجود به سه بخش هزینه زیاد، بازده کم و عدم توسعه‌ی روش‌های جدید برای تولید هیدروژن مایع طبقه‌بندی می‌شوند. ماهیت خاص مولکول هیدروژن، شرایط ویژه‌ی عملیاتی برای مایع سازی آن و استفاده از تجهیزات و موادی که در این شرایط ویژه از کارایی لازم برخوردار باشند، سبب ایجاد چالش‌های فراوان در مسیر تولید هیدروژن مایع شده است. در این مقاله مروری بر چالش‌های موجود بر سر راه تولید هیدروژن مایع ارائه می‌گردد و در هر مورد، به راه حل‌های مناسب جهت رفع آن اشاره می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** مایع سازی هیدروژن، هیدروژن مایع، تجهیزات مایع سازی، چالش‌ها، راه حل‌ها

### مقدمه

هیدروژن در بسیاری از فرایندهای صنعتی از جمله صنایع پتروشیمی، صنایع هوافضا، پیل‌های سوختی، سوخت خودروها و ... کاربرد دارد. به همین منظور احداث واحد تولید هیدروژن در برخی از واحدهای صنعتی لازم است. در بسیاری از واحدهای مرتبط با صنایع نفت، واحدهای تولید هیدروژن با روش ریفرمینگ گاز طبیعی احداث می‌گردد. این واحدها با استفاده از واکنش بین بخار آب و هیدروکربن‌های موجود در گاز طبیعی مثل متان و پروپان به تولید هیدروژن در مقیاس بزرگ می‌پردازند. هیدروژن تولیدی از این واحدها برای بخش‌های مختلف این صنایع مثل واحدهای بهبود هیدروتريتینگ نفتا<sup>۱</sup> و هیدروکراکر<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱، ۲]. هزینه‌ی احداث واحدهای تولید هیدروژن بسیار بالاست و گاهی ساخت آن‌ها در محل مورد نیاز امکان‌پذیر نیست. به همین دلیل، انتقال هیدروژن از محلی دیگر (واحد تولید هیدروژن) به واحدهای نیازمند به هیدروژن توجیه‌پذیر می‌شود. از آن‌جا که ذخیره‌سازی گاز هیدروژن نیاز

\* ali\_saberimoghaddam@yahoo.com

<sup>۱</sup>NaphthaHydrotreator Unit

<sup>۲</sup>Hydrocracker Unit

به حجم بسیار زیادی دارد و حمل و نقل آن دشوار است، لذا در صورت ذخیره‌ی هیدروژن به صورت مایع، این مشکل برای واحدهای صنعتی رفع خواهد شد. مقادیر زیادی از هیدروژن مایع ذخیره شده در مخازن خاص نگهداری آن، مشکلات مربوط به حمل و نقل و ذخیره‌ی هیدروژن گازی پر فشار را بر طرف می‌سازد. علاوه بر این، تامین و تهیه‌ی انرژی مورد نیاز بشر و نگرانی در مورد تداوم تامین انرژی از اهمیت خاصی برخوردار است. افزایش نیاز بشر به انرژی از یک سو و محدود بودن انرژی سوخت‌های فسیلی از سوی دیگر ایجاب می‌کند که توجه زیادی به جایگزین نمودن انرژی‌های نو (تجدیدپذیر) به جای انرژی‌های سوخت‌های فسیلی (تجدیدناپذیر) معطوف شود. یکی از مهم‌ترین انرژی‌های نو، انرژی هیدروژنی است. جایگزینی هیدروژن به جای سوخت‌های فسیلی وظیفه‌ی میان‌مدت جامعه‌ی بشری است. گاز هیدروژن از ویژگی‌های مطلوبی برخوردار است که آن را به یک حامل انرژی جذاب مبدل ساخته است. هیدروژن یکی از فراوان‌ترین عناصر طبیعت به حساب می‌آید. احتراق آن پاک است و محصولات اصلی آن آب و گرماست [۳]. ارزش حرارتی بالای<sup>۱</sup> آن برابر با ۱۴۲ kJ/g بوده و نسبت به سایر سوخت‌ها از انرژی به ازای واحد جرم بالاتری برخوردار است [۴]. اگر چه هیدروژن بالاترین مقدار انرژی را به ازای واحد جرم در بین سوخت‌ها داراست، اما دارای دانسیته‌ی انرژی (انرژی به ازای واحد حجم) بسیار کمی است، لذا جهت رفع این نقیصه لازم است که به مایع تبدیل گردد [۵].

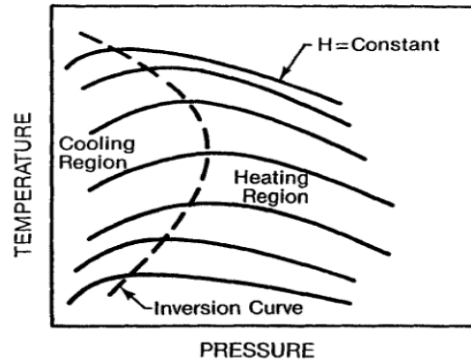
با توجه به دانسیته‌ی پایین گاز هیدروژن و همچنین حجم زیاد و فشار بالایی که برای حمل و نقل هیدروژن و ذخیره‌سازی آن به صورت گازی مورد نیاز است، برای استفاده‌ی مطلوب‌تر و ایمن‌تر هیدروژن، به ویژه در مسافت‌های زیاد، لزوم مایع‌سازی هیدروژن آشکار می‌گردد و مشکل انتقال هیدروژن تولیدی از محل تولید به نقاط دیگر در یک شبکه‌ی جهانی، با مایع‌سازی آن از بین می‌رود. در سال ۱۸۹۸ هیدروژن مایع برای اولین بار تولید گردید [۶، ۷] و از آن پس تلاش‌های فراوانی به منظور بهبود فرایند و کاهش هزینه‌های تولید آن انجام گرفت [۸-۱۰]. مایع‌سازی هیدروژن نسبت به بسیاری از گازها سخت‌تر است، زیرا مقدار انرژی بسیار زیادی برای مایع‌سازی آن لازم است [۱۰] و مولکول هیدروژن نیز از ویژگی‌های خاصی برخوردار است که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت. علاوه بر آن چه بیان شد، هیدروژن دارای ضریب ژول-تامسون منفی در دمای محیط است. شکل ۱ منحنی تغییرات ضریب ژول-تامسون را در دماها و فشار-های مختلف نشان می‌دهد. برای مایع‌سازی هیدروژن، دما و فشار گاز باید در محدوده‌ای قرار بگیرد که ضریب ژول-تامسون آن مثبت باشد [۱۱].

گازهای با ضریب ژول-تامسون منفی در دمای محیط، در اثر انبساط آنتالپی ثابت دچار کاهش دما نمی‌شوند [۱۲]؛ بنابراین از روش‌های مختلفی همچون استفاده از حمام نیتروژن مایع یا سیکل سردسازی هلیوم، برای پیش‌سردسازی گاز هیدروژن و رساندن دمای آن به محدوده ضریب ژول-تامسون مثبت، استفاده می‌شود که انرژی بسیار زیادی را طلب می‌کند [۱۳]. مایع‌سازی هیدروژن عموماً به سه طریق انجام می‌گیرد که عبارتند از: فرایند لیند-هامپسون همراه با پیش‌سردسازی<sup>۲</sup>، فرایند کلاود و فرایند سردسازی

<sup>1</sup>Higher Heating Value (HHV)

<sup>2</sup>Precooling

توسط سیکل هلیوم [۱۵، ۱۴]. در این فرایندها، هیدروژن ابتدا به وسیله‌ی کمپرسورهای خنک‌شونده‌ی داخلی<sup>۱</sup> به صورت هم‌دما فشرده‌سازی شده و سپس وارد مرحله‌ی پیش‌سردسازی می‌شود و دمایش به پایین‌تر از دمای وارونگی<sup>۲</sup> کاهش می‌یابد.



شکل ۱. تغییرات ضریب ژول-تامسون در دما و فشارهای مختلف [۶]

هیدروژن پیش‌سرد شده وارد مرحله سردسازی کرایوژنیک<sup>۳</sup> می‌شود و دمای آن تا حد ممکن کاهش می‌یابد. هیدروژن پس از مرحله‌ی سردسازی وارد مرحله‌ی نهایی (بخش مایع‌سازی) می‌شود. مایع‌سازی هیدروژن از طریق انبساط آنتالپی ثابت (شیر ژول-تامسون) انجام می‌گیرد و هیدروژن مایع تولید شده، ذخیره‌سازی می‌گردد. در ادامه چالش‌های موجود در مسیر مایع‌سازی هیدروژن مطرح می‌شود و در هر مورد، راه حل مناسب جهت رفع آن مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

### چالش‌های موجود در مسیر فرایند تولید هیدروژن مایع

فرایند مایع‌سازی هیدروژن بسیار دشوار است و چالش‌های فراوانی در مسیر تولید آن قرار دارد [۱۶]. دلیل این امر را می‌توان در بخش‌های مختلف این صنعت جستجو نمود. با نگاهی به مطالعات انجام گرفته و همچنین فعالیت‌های صورت پذیرفته در نقاط مختلف جهان، مشکلات موجود بر سر راه این فن‌آوری را می‌توان به سه گروه عمده تقسیم نمود:

- هزینه اقتصادی بالا [۱۷]
- بازده کم و اتلافات زیاد [۱۶]
- عدم توسعه فن‌آوری‌های جدید [۱۹، ۱۸]

مایع‌سازی هیدروژن از لحاظ اقتصادی بسیار هزینه‌بر است [۲۰] و تولید آن به دلیل بازده پایین تجهیزات موجود، نیازمند مصرف فراوان انرژی است [۲۱]. در تمام واحدهای تولید هیدروژن مایع این مشکلات مشاهده می‌گردد و محققان به دنبال راه‌حل‌های مناسب جهت رفع آن هستند [۱۳]. علاوه بر این‌ها، عدم

<sup>۱</sup>Intercooling

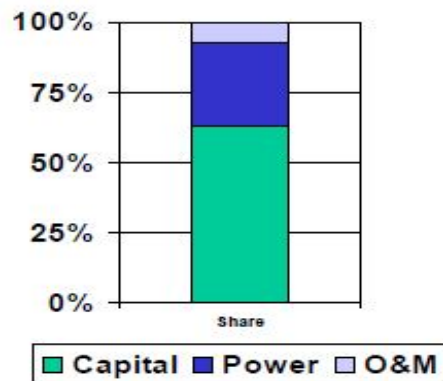
<sup>۲</sup>Inversion Temperature

<sup>۳</sup>Cryogenic refrigeration

توسعه‌ی فن‌آوری‌های جدید که از تجهیزات و امکانات موجود، بالاترین میزان بهره‌وری را داشته باشند، از دیگر چالش‌های موجود است [۲۲]. در ادامه، این مشکلات مورد بررسی قرار می‌گیرد و راه‌حل‌های مناسب جهت رفع آن‌ها مطرح می‌شود.

### هزینه‌ی اقتصادی بالا

هزینه‌هایی که در فرایند مایع‌سازی هیدروژن صرف می‌شود به سه بخش عمده تقسیم می‌گردد که عبارتند از: هزینه‌ی سرمایه‌گذاری، هزینه‌ی تامین انرژی و هزینه‌ی نگهداری [۱۹]. هزینه‌ی سرمایه‌گذاری برای واحد تولید هیدروژن مایع بسیار زیاد است. با وجود این‌که واحدهای بزرگ‌تر از کارایی بیش‌تری برخوردارند، اما خطر سرمایه‌گذاری برای ساخت واحدهای خیلی بزرگ صنعتی نیز به دلیل عدم وجود تقاضا، یکی از چالش‌های موجود است [۱۹]. بر اساس آنچه بیان شد، تا زمانی که تقاضای مطلوب برای هیدروژن مایع در یک کشور وجود نداشته باشد، امکان سرمایه‌گذاری در این بخش مشکل خواهد بود. شکل ۲ درصد هزینه‌های بخش‌های مختلف یک واحد تولید هیدروژن مایع را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، حدود ۶۲٪ از هزینه‌ها مربوط به سرمایه‌گذاری، حدود ۳۰٪ مربوط به توان لازم جهت تولید هیدروژن مایع و ۸٪ نیز صرف بخش نگهداری و مدیریت واحد می‌گردد [۱۹]. بنابراین، بخش سرمایه‌گذاری بیش‌ترین مقدار هزینه را به همراه دارد.



شکل ۲. درصد هزینه‌ی مربوط به بخش‌های مختلف یک واحد مایع‌سازی هیدروژن [۱۴]

برای غلبه بر مشکلات اقتصادی در مسیر تولید هیدروژن مایع باید به دو نکته‌ی مهم توجه نمود؛ الف) واحدهای صنعتی تولید هیدروژن مایع در مقیاس بزرگ ساخته شوند و ب) به دلیل هزینه‌های بالقوه‌ی بعدی، به تولید پیوسته و مداوم آن توجه شود، چرا که فرایند مایع‌سازی در شرایط دمایی و فشاری خاص انجام می‌شود و در نتیجه هزینه‌های تعمیر، تعویض تجهیزات و ایمنی محیط را به همراه خواهد داشت [۲۰]. به دلیل هزینه‌ی بالای سرمایه‌گذاری، توجیهی برای وجود وقفه و عدم تولید پس از سرمایه‌گذاری اولیه و ساخت واحد وجود نخواهد داشت.

## بازده کم و اتلافات زیاد

در این بخش مشکلات مربوط به تولید هیدروژن مایع به سه گروه اصلی تقسیم می‌شود؛ بازده کم تجهیزات مورد استفاده، نیاز به افزایش بازده در فرایند سردسازی [۲۲] و کاهش اتلاف در ذخیره‌سازی هیدروژن مایع تولید شده [۳].

## بازده کم تجهیزات مورد استفاده

در یک واحد تولید هیدروژن مایع از تجهیزات مختلفی استفاده می‌شود. بازده هر یک از تجهیزات مورد استفاده در بازده کلی فرایند موثر است [۲۲]. در هر فرایند مایع‌سازی هیدروژن، صرف نظر از روش تولید، تجهیزاتی همچون کمپرسور، مبدل‌های حرارتی، خنک‌کننده‌ها، شیر ژول-تامپسون یا منبسط‌کننده و خطوط لوله مورد استفاده قرار می‌گیرد. هر یک از این تجهیزات با توجه به ماهیت خود و فن‌آوری به کار رفته در آن، از بازده خاصی برخوردار می‌باشد. با انتخاب و استفاده مناسب از تجهیزات می‌توان به حداکثر بازده ممکن در شرایط عملیاتی دست یافت [۲۳].

در فشرده‌سازی هیدروژن معمولاً از کمپرسورهای جابه‌جایی<sup>۱</sup> استفاده می‌شود که خود شامل کمپرسورهای رفت و برگشتی<sup>۲</sup> و کمپرسورهای چرخشی<sup>۳</sup> می‌گردد [۲۰]. کمپرسورهای رفت و برگشتی معمولاً از نوع پیستونی و دیافراگمی هستند که در سرعت‌های rpm بالا عمل می‌کنند و استفاده از آن‌ها مشکلاتی مانند قابلیت اعتماد کم (به دلیل اجزا متحرک خیلی زیاد به کار رفته در آن‌ها)، نیاز به روغن کاری و در نتیجه خالص‌سازی احتمالی هیدروژن در مراحل بعدی، میزان آلودگی صدای بالا و همچنین هزینه سرمایه‌گذاری را به دنبال خواهد داشت [۲۰]. بنابراین انتخاب نوع تجهیزات و توجه به بازده آن‌ها نقش مهمی در بهبود بازده کلی فرایند خواهد داشت. یکی از مشکلاتی که در فرایند تولید هیدروژن مایع وجود دارد، فشرده‌سازی یک گاز سبک است [۲۴]. این گاز سبک یا هیدروژن است که هم به عنوان محصول و هم به عنوان سیال سردکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد و یا گاز هلیوم، نئون یا مخلوطی از این دو است که به عنوان سیال سردکننده در مبدل حرارتی استفاده می‌شوند [۱۷، ۲۴، ۲۵]. فشرده‌سازی گازهای سبک مثل هیدروژن سخت است و توان زیادی برای فشرده‌سازی جرم مشخصی از آن‌ها صرف می‌گردد [۲۱]. به دلیل چگالی کم این گازها، برای فشرده‌سازی جرم مشخصی از آن‌ها نسبت به گازهای با چگالی بیش‌تر، توان زیادی نیاز است. همچنین به دلیل کوچک بودن مولکول‌های این گازها، امکان نشت آن‌ها بسیار زیاد است. در عملیات فشرده‌سازی گاز هیدروژن، در دماهای بالا امکان نفوذ گاز به درون فلز و تخریب تجهیزات وجود خواهد داشت [۲۴]. عموماً در فشرده‌سازی هیدروژن از کمپرسورهای جابه‌جایی استفاده می‌شود و ساخت این نوع کمپرسورها به دلیل استفاده از مواد خاص، اندازه‌ی بزرگ و قابلیت اعتمادی که باید فراهم آورند، بسیار هزینه‌بر است [۲۰]. علاوه بر بحث هزینه و نگهداری، کمپرسورها معمولاً از بازده کمی برخوردارند و

<sup>1</sup>Displacement compressor

<sup>2</sup>Reciprocating compressor

<sup>3</sup>Rotary compressor

بازده آن‌ها به فن‌آوری موجود ساخت مربوط می‌شود. برای کاهش توان مورد نیاز و مشکلات ناشی از افزایش دمای زیاد گاز، معمولاً کمپرسورها به صورت چند مرحله‌ای و همراه با خنک‌کننده‌های داخلی ساخته می‌شوند [۱۴]. بر اساس استانداردهای موجود، برای کمپرسورهای هیدروژن، دمای خروجی گاز هیدروژن نباید بیش‌تر از  $135^{\circ}\text{C}$  باشد [۲۶]. این محدودیت به دلیل جلوگیری از نشستی گاز و همچنین جلوگیری از کاهش گرانشی روغن در کمپرسورهای همراه با روغن کاری می‌باشد [۲۶]. تعداد مراحل مورد استفاده به میزان فشردگی گاز بستگی دارد [۱۴].

مبدل‌های حرارتی یکی دیگر از بخش‌های مهم فرایندهای مایع‌سازی گاز هیدروژن به حساب می‌آیند و به دلیل این‌که مستقیماً در معرض هیدروژن قرار می‌گیرند، نیازمند توجه ویژه‌ای هستند. در این بخش جلوگیری از نشستی، استفاده از فلزات مقاوم در برابر نفوذ هیدروژن و با خاصیت انتقال حرارت بالا، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در واحدهای جداسازی هوا و مایع‌سازی گاز طبیعی، این مبدل‌های حرارتی بین  $20$  تا  $30\%$  هزینه‌ی سرمایه‌گذاری را سبب می‌شوند [۲۷]. علاوه بر این، کارایی آن‌ها بر اندازه و طراحی سایر تجهیزات اصلی مثل کمپرسورها موثر است. به طور کلی، اگر مبدل حرارتی از کارایی مناسبی برخوردار نباشد، تولید محصول کاهش یافته و مقدار زیادی از توان ورودی تلف خواهد شد [۲۲]. در بسیاری از فرایندهای مایع‌سازی هیدروژن، از مبدل‌های صفحه‌پره<sup>۱</sup> یا لوله مارپیچ<sup>۲</sup> استفاده می‌شود [۲۷]. گاهی به دلیل در نظر گرفتن شرایط اقتصادی، از مبدل‌های با چند جریان هم‌زمان استفاده می‌شود. معمولاً سیال کرایوژنیک باید از دمای محیط تا دمای پایینی مثل  $110\text{ K}$  (گاز طبیعی)،  $77\text{ K}$  (نیتروژن)،  $20\text{ K}$  (هیدروژن) و  $4\text{ K}$  (هلیوم) سرد شود تا به حالت مایع تبدیل شود. در بعضی سیکل‌های سردسازی این فرایند به صورت متوالی<sup>۳</sup> انجام می‌گیرد و در بعضی دیگر، محدوده‌ی وسیعی از کاهش دما در یک مبدل تامین می‌گردد که این روش، مشکلاتی همچون محدوده‌ی تغییرات دمایی بزرگ در درون مبدل حرارتی و در نتیجه تغییر در خواص سیال را به دنبال دارد [۲۷]. یکی دیگر از فن‌آوری‌های نوین در بخش مبدل‌های حرارتی استفاده از کاتالیست تبدیل هیدروژن اورتو<sup>۴</sup> به هیدروژن پارا<sup>۵</sup> است که در مسیر هیدروژن مبدل حرارتی قرار می‌گیرد تا از این طریق بازده فرایند افزایش یابد [۲۲]. توضیحات بیش‌تر در این زمینه در بخش‌های بعد ارائه می‌شود.

تجهیزات مورد استفاده در فرایند مایع‌سازی هیدروژن صرف نظر از نوع آن‌ها، همواره در معرض چرخه‌های تکرارشونده‌ی بار فشاری و اختلاف دمای زیاد بین محیط و دمای کرایوژنیک قرار دارند، لذا انتخاب نوع ماده سازنده‌ی تجهیزات از اهمیت بالایی برخوردار است. تماس مداوم تجهیزات با هیدروژن، سبب شروع و انتشار ترک‌های ناشی از خستگی شده و شکستگی در تجهیزات را شتاب می‌بخشد [۲۰]؛ لذا مواد مورد استفاده در ساخت تجهیزات فرایند باید همواره توانایی تحمل اختلاف دمای بسیار بالا و همچنین

<sup>1</sup>Fin-plate heat exchanger

<sup>2</sup>Coil-wound

<sup>3</sup>Cascade

<sup>4</sup>Ortho

<sup>5</sup>Para

مقاومت در مقابل ترک‌های ناشی از خستگی را برای چند سال دارا باشند.

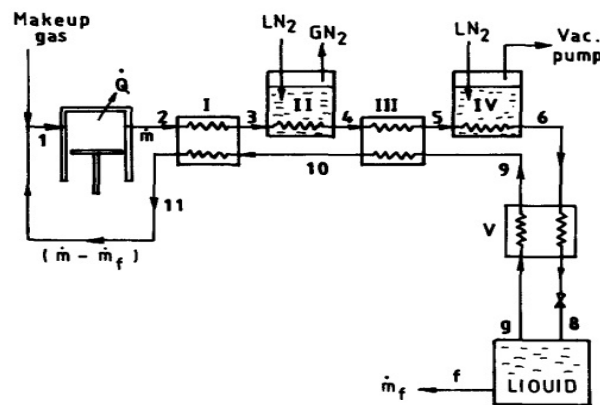
در زمینه خطوط لوله در واحد عملیاتی، همچون سایر بخش‌ها، هزینه‌ی سرمایه‌گذاری به دلیل شرایط خاص عملیاتی مورد نیاز از چالش‌های موجود به حساب می‌آید. علاوه بر این، فقدان اطلاعات کافی درباره‌ی علم مواد در شرایط دمایی کرایوژنیک، اطلاع در زمینه‌ی شکست، تخریب در برابر هیدروژن، انتشار ترک، نفوذ هیدروژن در شرایطی که تجهیزات در معرض هیدروژن قرار دارند، از مشکلاتی است که باید بدان‌ها توجه نمود. در این بخش، مواد در شرایط فشاری بالاتری نسبت به آنچه در گذشته مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، استفاده می‌شوند [۲۰]. نکته‌ی بعدی به تهیه‌ی مواد ارزان‌تر و تکنیک‌های ساخت آن‌ها مربوط می‌گردد. تجهیزات مورد استفاده در شرایط فعلی گران قیمت بوده و در زمینه‌ی اتصال و جوشکاری هزینه‌بر هستند و به صورت بالقوه در مقابل هیدروژن نفوذپذیر، شکننده و دارای نشت می‌باشند [۲۰]. نکته آخر در زمینه‌ی خطوط لوله، توجه به آب‌بندی‌ها، شیرها و تجهیزات مرتبط می‌باشد. در این بخش تهیه‌ی تجهیزات جدیدی که ایمن و کارا بوده و برای انتقال بدون نشت هیدروژن گازی مفید باشند، از چالش‌های موجود به حساب می‌آید.

### نیاز به افزایش بازده در فرایند سردسازی

در مایع‌سازی هیدروژن، معمولاً یکی از سیکل‌های لیند-هامپسون همراه با پیش‌سردسازی، سیکل کلاود و یا سیکل هلیوم ژول-برایتون، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۲]. نمایی از سیکل لیند-هامپسون در شکل ۳ نشان داده شده است. در این سیکل بخش فشرده‌سازی هیدروژن و دو مرحله پیش‌سردسازی (نیتروژن مایع اتمسفری و تحت خلاء) قابل مشاهده است. این بخش‌ها انرژی زیادی را مصرف می‌کنند و در کاهش بازده فرایند نقش دارند. صرف نظر از سیکل مورد استفاده، حداکثر بازدهی که سیکل‌های مایع‌سازی در واحدهای مایع‌سازی به همراه دارند در حدود ۲۰ تا ۳۰٪ می‌باشد [۱۷، ۲۸]. اگر بازده تجهیزات در حداکثر مقدار خود باشد، باز هم امکان دستیابی به بازده فرایندی بالا وجود نخواهد داشت [۲۳]، لذا محققین همواره به دنبال طراحی فرایندی با بازده بالاتر بوده‌اند. این طراحی‌ها معمولاً بر اساس ترکیبی از سه سیکل مذکور و یا اصلاحی در یکی از این سیکل‌هاست. هر چند بسیاری از این سیکل‌ها تنها در مرحله‌ی طراحی باقی مانده و عملیاتی نشده‌اند، اما برای آنها بازدهی بالای ۳۰٪ و یا در بعضی موارد بالای ۵۰٪ نیز تخمین زده شده است [۱۷، ۲۵، ۲۹]. فرایند کلی تولید هیدروژن مایع تقریباً مشخص است، اما توجه به نکاتی در این زمینه حائز اهمیت است که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

ضریب ژول-تامسون برای گاز هیدروژن در دمای اتاق منفی است، لذا انبساط آن در آنتالپی ثابت سبب افزایش دمای گاز می‌گردد. از این رو، برای مایع‌سازی هیدروژن، نیاز به پیش‌سردسازی توسط یک مبرد ثانویه می‌باشد تا دمای هیدروژن به حدی برسد (حداقل  $202\text{ K}$ ) که ضریب ژول-تامسون آن مثبت شود [۳۰]. این سردسازی اولیه معمولاً توسط نیتروژن مایع انجام می‌گیرد که در واحدهای بزرگ، نیاز به واحد تامین نیتروژن را در کنار واحد تولید هیدروژن مایع ضروری می‌سازد. استفاده از نیتروژن مایع، نیاز به کمپرسورهای نیتروژن و در نتیجه نیاز به توان الکتریکی و هزینه را به دنبال خواهد داشت. تولید نیتروژن

مایع معمولاً در واحد مایع‌سازی هیدروژن انجام نمی‌گیرد، اما توان مصرفی برای تولید آن در محاسبات مربوط به بازدهی کلی فرایند مایع‌سازی هیدروژن لحاظ می‌گردد [۲۲]. بنابراین، کاهش توان مصرفی در واحد تولید نیتروژن مایع یکی از اقداماتی است که در این بخش می‌توان انجام داد. اقدام دیگر، تغییر روش پیش‌سردسازی است که جدیداً به منظور کاهش توان مصرفی مورد توجه قرار گرفته است. کمپرسورها، یکی از مهم‌ترین و پرهزینه‌ترین بخش‌های یک واحد عملیاتی تولید هیدروژن مایع به حساب می‌آیند، لذا هر اقدامی که سبب کاهش هزینه‌ی مصرفی و افزایش بازده این بخش شود، بازده کلی فرایند را به شکل قابل‌توجهی بهبود خواهد بخشید. در این زمینه معمولاً استفاده از کمپرسورهای چند مرحله‌ای همراه با خنک‌کننده‌های داخلی از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد [۱۴]. در طرح‌های جدید ارائه شده، برای کاهش بار فشاری مربوط به کمپرسور، از مبردهای چند جزئی استفاده می‌شود که این مبردها به دلیل نیاز کم‌تر به فشرده‌سازی، سبب افزایش بازده فرایند می‌شوند [۲۵، ۲۸، ۳۱]. همچنین این مبردها نقش مثبتی در بازده مبدل‌های حرارتی به کار رفته در فرایند دارند. در صورت استفاده از مبردهای چند جزئی، واحدهای عملیاتی دیگری همچون جداکننده‌های فاز به فرایند کلی تولید هیدروژن مایع افزوده می‌شوند. علاوه بر این، پیچیدگی طراحی فرایند و نصب تجهیزات جدید در این زمینه از چالش‌های موجود می‌باشد. لازم به ذکر است که تاکنون هیچ واحد عملیاتی فعالی در جهان، از این فن‌آوری نوین در پیش‌سردسازی استفاده نکرده است.

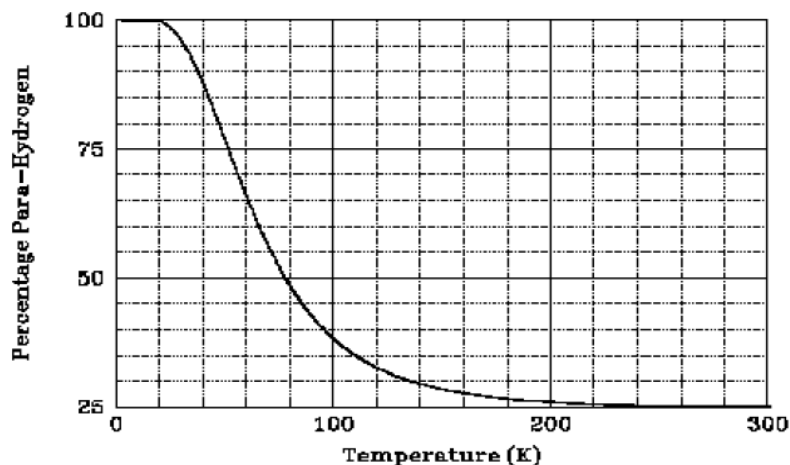


شکل ۳. سیکل مایع‌سازی هیدروژن به روش لیند-هامپسون [۱۶]

هیدروژن در حالت عادی از نسبت مشخصی هیدروژن اورتو و هیدروژن پارا تشکیل شده است. این دو گونه به وسیله‌ی دو گروه مختلف از حالت‌های هسته (چرخشی و اسپین) متمایز می‌گردند [۳۲]. این نسبت در دمای اتاق به صورت ۳ (اورتو) به ۱ (پارا) می‌باشد [۳۳]. این نسبت تعادلی در دماهای پایین متفاوت است. شکل ۴ نمودار مربوط به درصد تعادلی هیدروژن پارا را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. یکی از مشکلاتی که در این زمینه وجود دارد، سرعت پایین تبدیل هیدروژن اورتو به هیدروژن پارا است. به همین دلیل پس از عملیات مایع‌سازی، امکان این‌که هیدروژن در حالت تعادلی نباشد، وجود دارد. تبدیل هیدروژن



اورتو به هیدروژن پارا گرماده بوده و سبب تبخیر هیدروژن مایع تولیدی می‌شود. برای حل این مشکل از کاتالیست‌های تبدیل هیدروژن اورتو به هیدروژن پارا استفاده می‌شود. این کاتالیست‌ها سبب افزایش سرعت تبدیل در حین انجام عملیات مایع‌سازی می‌گردد. کاتالیست‌های مورد استفاده عبارتند از هیدروکسیدهای  $Cr(III)$ ،  $Ni(II)$ ،  $Co(III)$ ،  $Fe(III)$  و  $Mn(IV)$  [۱۶].



شکل ۴. درصد تعادلی هیدروژن پارا در دماهای مختلف [۲۵]

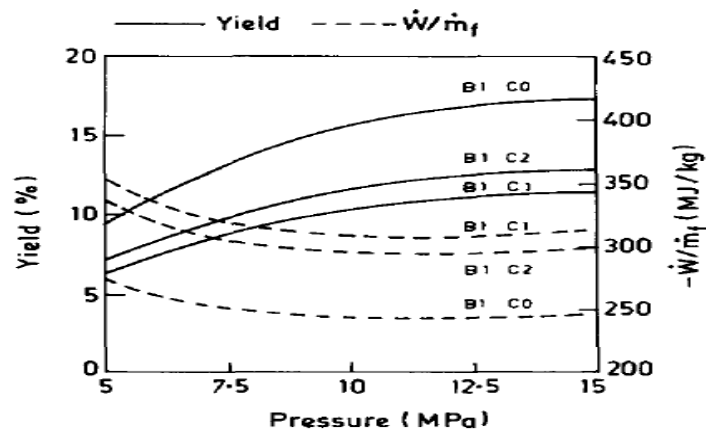
در سیستم‌های مایع‌سازی هیدروژن، اکسید آهن و نیکل-سیلیکا ترجیح داده می‌شوند. این کاتالیست‌ها می‌توانند به صورت واحدهای مجزا یا همراه با مبدل‌های حرارتی در مسیر عملیات مایع‌سازی هیدروژن قرار گیرند. تحقیقات مختلف، کاهش توان مصرفی و افزایش بازده مایع‌سازی را در استفاده‌ی از این کاتالیست‌ها درون مبدل حرارتی نشان داده است [۲۲]. شکل ۵ تاثیر استفاده از کاتالیست‌های تبدیل هیدروژن اورتو به پارا را درون مبدل‌های حرارتی نشان می‌دهد.

بر اساس شکل ۵ استفاده از کاتالیست‌ها در چند مبدل حرارتی (منحنی خط چین با عنوان B1C2) نسبت به استفاده از آن‌ها در تنها یک مبدل حرارتی (منحنی خط چین با عنوان B1C1)، کار کم‌تری (بازده بیش‌تری) را به همراه دارد، زیرا در این شرایط، گرمای آزاد شده از این تبدیل در مبدل‌های مختلف توزیع می‌گردد، میزان اتلاف حرارت کاهش یافته و بازده انتقال حرارت در مبدل‌ها افزایش می‌یابد که سبب بهبود عملیات مایع‌سازی می‌گردد.

#### کاهش اتلاف در ذخیره‌سازی هیدروژن مایع

هیدروژن مایع پس از تولید نیاز به ذخیره‌سازی دارد. به دلیل دمای جوش بسیار پایین هیدروژن مایع، نشت حرارت از محیط به داخل مخزن همواره وجود دارد. در زمینه‌ی نشت حرارت به درون مخزن باید به

اثر اندازه و شکل مخزن، جلوگیری از ایجاد لایه‌های دمایی<sup>۱</sup> در سیال، عایق‌سازی، رسانش و تابش توجه ویژه‌ای نمود [۳۴]. میزان هدر رفت هیدروژن با نسبت سطح به حجم متناسب است، لذا بهترین حالت استفاده از مخازن کروی شکل می‌باشد، زیرا از کم‌ترین مقدار نسبت سطح به حجم برخوردار می‌باشند [۳۴].



شکل ۵. تاثیر استفاده از چند مرحله کاتالیست تبدیل هیدروژن اورتو به پارا بر کار ویژه مصرفی و جزء مایع شده هیدروژن. B نشانگر حمام نیتروژن مایع، C نشانگر تبدیل کننده و عددها نشانگر تعداد تبدیل کننده‌هاست [۱۶]

در اثر نشت حرارت بسیار کم به درون مخزن، دمای بخشی از سیال که در کنار دیواره قرار دارد، افزایش می‌یابد و سبب کاهش دانسیته‌ی آن می‌گردد، لذا سیال گرم به سمت بالای مخزن منتقل می‌شود. در این شرایط مایع به اصطلاح دارای لایه‌های دمایی مختلف می‌گردد [۳۵]. در حالت تشکیل لایه‌های دمایی، فشار بخار در بالای مایع بیش‌تر از فشار بخار در پایین آن است؛ از این رو فشار بخار سیال درون مخزن، همواره باید با فشار سطح سنجیده شود و این سبب کاهش طول مدت ذخیره‌سازی هیدروژن مایع نسبت به آنچه قابل انتظار است، می‌گردد [۳۴، ۳۵]. یک روش برای جلوگیری از لایه‌ای شدن دمایی استفاده از صفحات با رسانایی بالای نصب شده بر دیواره می‌باشد که این صفحات یک مسیر حرارتی با مقاومت کم بین کف و بالای مخزن ایجاد می‌کنند. از روش‌های دیگر می‌توان به دفع گرما و فوق سرد نگه‌داشتن هیدروژن مایع یا استفاده از مخلوط‌کننده در مخزن ذخیره‌سازی اشاره نمود [۳۶]. استفاده از عایق‌های حرارتی ویژه، ایجاد خلا بین دیواره‌ی داخلی و خارجی و همچنین توجه به نحوه‌ی نصب نگهدارنده‌ها (بین مخزن داخلی و خارجی) و مواد سازنده‌ی آن در کاهش انتقال حرارت به هیدروژن مایع از اهمیت برخوردار می‌باشد [۳۴، ۳۷].

گرمای تبدیل هیدروژن اورتو به پارا برابر با  $703 \text{ J/g}$  در  $20 \text{ K}$  بوده و گرمای مایع‌سازی برابر با  $445 \text{ J/g}$  می‌باشد [۳۵]. لذا تبدیل هیدروژن اورتو به پارا می‌تواند سبب تبخیر بخشی از هیدروژن مایع شود، این تبدیل با سرعت کمی انجام می‌گیرد [۳۸]. معمولاً برای جلوگیری از این میزان تبخیر هیدروژن مایع، تبدیل

<sup>1</sup>Stratification

هیدروژن اورتو به هیدروژن پارا در بخش‌های قبل از واحد ذخیره‌سازی توسط کاتالیست مناسب انجام می‌گیرد [۳۴، ۲۵]. درصد تعادلی هیدروژن پارا در دماهای مختلف در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، هر چه دما به سمت دمای جوش نرمال هیدروژن کاهش یابد، درصد تعادلی هیدروژن پارا افزایش می‌یابد. افزایش درصد هیدروژن پارا به معنی گرمای آزاد شده‌ی بیش‌تر می‌باشد و در صورتی که این گرما قبل از واحد ذخیره‌سازی دفع نگردد، بخش زیادی از هیدروژن مایع را تبخیر خواهد نمود.

ذخیره‌سازی طولانی مدت هیدروژن مایع از اهمیت فراوانی در کاربردهای فضایی برخوردار است، زیرا هیدروژن مایع در این بخش قبل از استفاده به مدت طولانی نیاز به ذخیره‌سازی دارد [۳۹]. از این رو محققان همواره به دنبال راهی برای حداقل نمودن میزان اتلاف هیدروژن مایع ذخیره شده در مخازن بوده‌اند. برای جلوگیری از اتلاف هیدروژن در مخازن ذخیره‌سازی، روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. معمولاً بخارات حاصل از جوشش به سیستم سردساز کرایوژنیک منتقل شده و مجدداً به مایع تبدیل می‌گردد. در برخی از طرح‌های جدید، از بخارات حاصل از جوشش هیدروژن در مخزن به عنوان مبرد استفاده می‌گردد [۳۶]. از دیگر روش‌های جدید می‌توان به ذخیره‌سازی چگال‌شده‌ی کرایوژنیک<sup>۱</sup> اشاره نمود [۴۰]. مایعات چگالیده شده<sup>۲</sup> فشار بخار کم‌تری نسبت به دمای نقطه‌ی جوش نرمال خود دارند. این روش برای پرتابه‌ها به دلیل فشار عملیاتی کم‌تر، جرم کم‌تر سیستم و حجم کم‌تر مخازن مزیت محسوب می‌گردد. با کاهش دمای هیدروژن به کم‌تر از دمای جوش نرمال، عملاً میزان اتلاف هیدروژن تا حد قابل توجهی کاهش خواهد یافت. در این روش نشت حرارت از محیط ابتدا باید صرف گرمای محسوس هیدروژن مایع شود و این باعث ذخیره‌سازی طولانی مدت هیدروژن مایع نسبت به شرایط اشباع می‌گردد. طراحی یک فرایند مناسب برای حصول هیدروژن مایع فوق‌سرد که هم از لحاظ اقتصادی و هم بازده عملیاتی مطلوب باشد از مشکلات این روش به حساب می‌آید.

### عدم توسعه فن‌آوری‌های جدید

همان‌طور که در بخش‌های قبل مطرح شد، تولید هیدروژن مایع اساساً توسط سیکل‌های تراکم بخار انجام می‌گیرد. سیکل‌های سردسازی تراکم بخار معمولاً از بازده مشخصی برخوردار می‌باشند. مایع‌سازهای بزرگ موجود در جهان بازدهی در حدود ۲۰٪ تا ۳۰٪ دارند. طرح‌هایی از سوی محققین ارائه شده است که بازده در حدود ۵۰٪ برای آن تخمین زده شده است [۱۳]. افزایش بازده در این روش مستلزم ایجاد واحدهای خیلی بزرگ و استفاده از تجهیزات با بازده بالا می‌باشد. برخی از روش‌های نوین همچون سردسازی مغناطیسی و سردسازی آکوستیک<sup>۳</sup> می‌توانند کلید حل این مشکل باشند. این روش‌ها با رویکردی متفاوت به سردسازی هیدروژن می‌پردازند و با حذف کمپرسورها تأثیر قابل توجهی در بازده نهایی مایع‌سازی ایجاد می‌کنند. روش‌های مذکور تاکنون در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار نگرفته‌اند و مطالعه و پژوهش در این بخش مورد توجه برخی از محققین می‌باشد [۴۱-۴۵].

<sup>1</sup>Densified cryogenic fluid

<sup>2</sup>Densified liquid

<sup>3</sup>Acoustic refrigerators

## جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

با توجه به این که سوخت هیدروژن یکی از حامل‌های مهم انرژی محسوب می‌شود و توجه به این نکته که گاز هیدروژن در هنگام احتراق کم‌ترین میزان آلودگی را به همراه دارد، لذا توجه به نحوه تولید و ذخیره‌سازی این گاز از اهمیت فراوانی برخوردار می‌باشد. یکی از مناسب‌ترین روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن، تبدیل آن به مایع و توزیع وسیع آن در مناطق مورد استفاده مثل محل سوخت‌گیری خودروها یا صنایع نیازمند هیدروژن است. چالش‌های موجود در مسیر تولید هیدروژن مایع و ذخیره‌سازی آن فراوان است. در بخش مربوط به تجهیزات و مواد مورد استفاده، رفع این مشکلات محدود به فن‌آوری‌های موجود است. در بخش فرایندی، تحقیق و توسعه‌ی روش‌های جدید و استفاده‌ی بهینه از تجهیزات موجود در واحد تولیدی سبب افزایش بازده و کاهش هزینه می‌گردد. استفاده از روش‌های غیر متعارف برای مایع‌سازی هیدروژن مثل سردسازی مغناطیسی و آکوستیک در صورت عملیاتی بودن در مقیاس بزرگ می‌تواند راه‌حل جدیدی برای رفع این چالش‌ها باشد. با توجه به نکاتی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، با بهبود بازده انرژی در تجهیزات مورد استفاده و چینش صحیح تجهیزات در فرایند مایع‌سازی، امکان بهبود فرایند مایع‌سازی تا حد قابل قبولی وجود خواهد داشت. با توجه به انرژی‌بر بودن فرایند مایع‌سازی هیدروژن، توجه به نکاتی که تا حد ممکن انرژی مورد نیاز فرایند را کاهش دهد، اولین گام در توسعه مسیر پیشرفت کاربرد هیدروژن مایع به عنوان یک حامل انرژی مناسب و پاک است.

## مراجع

1. Pearlson, M.N., A techno-economic and environmental assessment of hydroprocessed renewable distillate fuels. 2011, Massachusetts Institute of Technology.
2. Stangeland, B.E., A kinetic model for the prediction of hydrocracker yields, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1), 1974, pp. 71-76.
3. Notardonato, W.U., Analysis and Testing of an Integrated Refrigeration and Storage System for Liquid Hydrogen Zero Boil-Off, Liquefaction, and Densification. 2006, University of Florida.
4. Trevisani, L., et al., Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen, *Energy conversion and management*, 48(1), 2007, pp. 146-154.
5. Staats, W.L., Analysis of a supercritical hydrogen liquefaction cycle. 2008, Massachusetts Institute of Technology.
6. McIntosh, G. Hydrogen liquefiers since 1950. in *AIP Conference Proceedings*. 2004.
7. Hands, B.A. The First Hydrogen Liquefier in the USA. in *AIP Conference Proceedings*. 2004.
8. Demirbas, A., Nano-catalytic liquefaction of hydrogen, *Energy Sources, Part A*, 30(16), 2008, pp. 1540-1547.
9. Green, M.A., Re-condensation and Liquefaction of Helium and Hydrogen using Coolers, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2010.
10. Belyakov, V., et al., Low-capacity hydrogen liquefier with a helium cycle, *Chemical and petroleum engineering*, 38(3), 2002, pp. 150-153.
11. Chorowski, M. Comparative Exergetic Analysis of Joule-Thomson Liquefiers. in *ADVANCES IN CRYOGENIC ENGINEERING: Transactions of the Cryogenic Engineering Conference-CEC*. 2004. AIP Publishing.
12. Zhang, J., et al., A review of heat transfer issues in hydrogen storage technologies, *Transactions of the ASME-C-Journal of Heat Transfer*, 127(12), 2005, pp. 1391-1399.
13. Krasae-in, S., J.H. Stang, and P. Neksa, Development of large-scale hydrogen liquefaction



- processes from 1898 to 2009, *International journal of hydrogen energy*, 35(10), 2010, pp. 4524-4533.
14. Flynn, T.M., *Cryogenic engineering*. Vol. 1. 2005.
  15. Barron, R.F. and T. Jackson, *Cryogenic systems*. Vol. 129. 1985: Oxford University Press New York.
  16. Sherif, S., N. Zeytinoglu, and T. Veziroglu, Liquid hydrogen: potential, problems, and a proposed research program, *International journal of hydrogen energy*, 22(7), 1997, pp. 683-688.
  17. Valenti, G. and E. Macchi, Proposal of an innovative, high-efficiency, large-scale hydrogen liquefier, *International journal of hydrogen energy*, 33(12), 2008, pp. 3116-3121.
  18. Riis, T., et al., *Hydrogen Storage—Gaps and Priorities*, International Energy Agency—Hydrogen Implementing Agreement, 2005.
  19. Dnevich, R. *Hydrogen Delivery: Liquefaction & Compression*. in *Strategic initiatives for hydrogen delivery workshop*. 2003.
  20. Eran, S., *Hydrogen Delivery Technologies Roadmap*. 2005: USA.
  21. Bossel, P.D., Ulf, P.D. Eliasson, Baldur, and G. Taylor, The future of the hydrogen economy: Bright or bleak?, *Cogeneration and Distributed Generation Journal*, 18(3), 2003, pp. 29-70.
  22. Nandi, T. and S. Sarangi, Performance and optimization of hydrogen liquefaction cycles, *International journal of hydrogen energy*, 18(2), 1993, pp. 131-139.
  23. Quack, H. Conceptual design of a high efficiency large capacity hydrogen liquefier. in *AIP Conference Proceedings*. 2002.
  24. Walnum, H.T., et al., Principles for the liquefaction of hydrogen with emphasis on precooling processes, *12th Cryogenics 2012 - IIR Conference*, 2012.
  25. Berstad, D.O., J.H. Stang, and P. Neksa, Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 2010, pp. 4512-4523.
  26. API standard 5th Edition. 2007.
  27. Pacio, J.C. and C.A. Dorao, A review on heat exchanger thermal hydraulic models for cryogenic applications, *Cryogenics*, 51(7), 2011, pp. 366-379.
  28. Krasae-In, S., J.H. Stang, and P. Neksa, Exergy analysis on the simulation of a small-scale hydrogen liquefaction test rig with a multi-component refrigerant refrigeration system, *International journal of hydrogen energy*, 35(15), 2010, pp. 8030-8042.
  29. Berstad, D.O., J.H. Stang, and P. Neksa, Comparison criteria for large-scale hydrogen liquefaction processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 2009, pp. 1560-1568.
  30. Valenti, G., E. Macchi, and S. Brioschi, The influence of the thermodynamic model of equilibrium-hydrogen on the simulation of its liquefaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(14), 2012, pp. 10779-10788.
  31. Venkatarathnam, G., *Cryogenic mixed refrigerant processes*. 2008: Springer.
  32. Jankowiak, J.T., J.M. Schwartz, and P.A. Barrett, Advanced adsorbents for the separation of the ortho-and para-hydrogen spin isomers at cryogenic temperatures, *Adsorption*, 20(1), 2014, pp. 173-188.
  33. Stang, J., P. Neksa, and E. Brendeng, On the design of an efficient hydrogen liquefaction process, *WHEC 16*. Lyon France, 2006, pp. 1-6.
  34. Sherif, S.A., N. Zeytinoglu, and T.N. Veziroglu, Liquid Hydrogen: Potential, Problems, and a Proposed Research Program, *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, 1997, pp. 683-688.
  35. MAHMOUD, A.M., *Transient Analysis of Pressure-induced Transfer of Cryogenic and Gaseous Hydrogen in Storage Systems*. 2004, University of Florida.
  36. Kittel, P., Propellant preservation using re-liquefiers, *Cryogenics*, 41(11), 2001, pp. 841-844.
  37. Plachta, D.W., et al., Passive ZBO storage of liquid hydrogen and liquid oxygen applied to space science mission concepts, *Cryogenics*, 46(2), 2006, pp. 89-97.
  38. Stang, J., P. Neksa, and E. Brendeng, On the design of an efficient hydrogen liquefaction process, in *WHEC 16*. 2006: Lyon France. p. 1-6.
  39. Hastings, L.J., et al., *Large-Scale Demonstration of Liquid Hydrogen Storage With Zero Boil-off for In-Space Applications*. 2010, NASA/TP: USA.



40. Notardonato, W.U., Analysis and Testing of an Integrated Refrigeration and Storage System for Liquid Hydrogen Zero Boil-Off, Liquefaction, and Densification. 2005, University of Florida: USA.
41. Utaki, T., et al. Research on a magnetic refrigeration cycle for hydrogen liquefaction. in Cryocooler. 2007.
42. Matsumoto, K., et al. Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction. in Journal of Physics: Conference Series. 2009. IOP Publishing.
43. Dikeos, J., Development and Validation of an Active Magnetic Regenerator Refrigeration Cycle Simulation. 2006, University of Victoria.
44. Burdyny, T. and A. Rowe, Simplified modeling of active magnetic regenerators, International Journal of Refrigeration, 2012.
45. Yu, B., et al., Review on research of room temperature magnetic refrigeration, International Journal of Refrigeration, 26(6), 2003, pp. 622-636.